

# Universidad de Valladolid Facultad de Ciencias Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica

## **TESIS DOCTORAL:**

Determinación de las propiedades de absorción de los aerosoles atmosféricos: Aplicación en la zona Sub-Ártica de Noruega

Presentada por Elena Montilla Rosero para optar al grado de Doctora por la Universidad de Valladolid

> Dirigida por: Victoria E. Cachorro Revilla Sandra Mogo

Este trabajo ha sido realizado en el Grupo de Óptica Atmosférica de la Universidad de Valladolid



# Agradecimientos

El más profundo agradecimiento a todas las personas que han colaborado de una u otra forma para la culminación de este trabajo, que pone un nuevo fin a un largo camino.

De manera especial a mis directoras de tesis, Dra. Victoria E. Cachorro y Dra. Sandra Mogo, quienes con su valioso conocimiento me han guiado en la realización de esta tesis. Por su paciencia y oportunos comentarios. A mi tutor Dr. Ángel M. de Frutos, por su respaldo en esta etapa de mi camino.

A mis compañeros del Grupo de Óptica Atmosférica, por cada idea, cada día y cada café en los últimos cuatro años.

Finalmente, mis sinceros agradecimientos al Programa Alβan, programa de becas de alto nivel de la Unión Europea para América Latina, por la concesión de la beca No. E06D101060CO.

# **INDICE**

RESUMEN	VI
OBJETIVOS	VIII
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1	8
<ol> <li>ATENUACIÓN DE LA LUZ EN LA ATMÓSFERA</li></ol>	9 10 11
CAPITULO 2	21
1. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA CAMPAÑA DE MEDIDA 2. MEDIDAS IN SITU DEL SCATTERING Y DE LA ABSORCIÓN DE LUZ 2.1 Medición de los coeficientes de scattering 2.2 Medición de los coeficientes de absorción 3. DETERMINACIÓN TEÓRICO – EXPERIMENTAL DEL SSA 3.1 Medidas de irradiancia solar 3.2 Modelo de transferencia radiativa UVa-GOA	22 23 32 34
CAPITULO 3	40
COEFICIENTE DE ABSORCIÓN Y PARÁMETRO ÅNGSTRÖM DE ABSORCIÓN      COMPARACIÓN DE LOS DATOS MEDIDOS POR EL PSAP Y EL FEI      COEFICIENTE DE SCATTERING Y PARÁMETRO ÅNGSTRÖM DE SCATTERING      CLASIFICACIÓN DE LAS RETROTRAYECTORIAS	48 52
CAPITULO 4	
1. SSA OBTENIDO POR MEDIDAS IN SITU	59 63 65 66
CONCLUSIONES	83
PERSPECTIVAS DE TRABAJO	83
ANEXO: ENGLISH SUMMARY	84

APENDICE A:COEFICIENTES DE ABSORCIÓN DE LA LUZ PARA DI LUGARES	
APENDICE B: ALBEDO DE SCATTERING SIMPLE PARA DIFERENTI	
APENDICE C: COEFICIENTES DE SCATTERING DE LA LUZ PARA I LUGARES	
BIBLIOGRAFIA	119
LISTA DE ACRÓNIMOS	132
ÍNDICE DE FIGURAS	133
ÍNDICE DE TABLAS	136

#### Resumen

El estudio de las propiedades ópticas de los aerosoles y específicamente, las relacionadas con la absorción de la radiación solar, es de vital importancia en la determinación del impacto de estas partículas en la evolución climática del planeta. Adicionalmente, la determinación de estas propiedades en las regiones polares tiene una importancia científica adicional si se tiene en cuenta su susceptibilidad a los cambios climáticos del planeta.

El presente trabajo de investigación se ha desarrollado en función de la medición, evaluación y análisis de las propiedades de absorción de los aerosoles en la estación sub-Ártica de ALOMAR (63°N, 16°E), en Noruega. Se han utilizando dos técnicas diferentes de medidas *in situ* para la determinación del coeficiente de absorción, derivando en ambos casos el albedo de *scattering* simple (SSA) de los aerosoles. Adicionalmente, se ha determinado este parámetro en columna, utilizando las medidas de irradiancia solar espectral.

Este trabajo se presenta como una contribución del Grupo de Óptica Atmosférica al estudio, caracterización y construcción de la climatología basada en las propiedades físicas y radiativas de los aerosoles en esta zona sub-Ártica del norte de Noruega, y como parte de las actividades del GOA en el Año Polar Internacional.

La memoria se ha distribuido en diferentes capítulos que describen en detalle la realización de este trabajo de investigación. En la introducción se presenta la definición y descripción general de las principales características de los aerosoles, como también la definición e importancia del estudio de las características ópticas relacionadas con la absorción. Al final de la misma se enuncia la justificación del trabajo y el contexto en el que se ha desarrollado.

En el capitulo 1 se presentan las definiciones teóricas en las que se fundamenta el trabajo, así como la descripción y clasificación de las técnicas de medida. Para terminar el capítulo se presenta el fundamento teórico de la ecuación de transferencia radiativa en la que se basa el segundo de los métodos utilizados.

En el capitulo 2 se hace la descripción de la campaña y del lugar de medida, las técnicas e instrumentación utilizada, así como los procedimientos y resultados en la caracterización del fotómetro de esfera integrante. Se termina con la descripción de la base teórico experimental, del método para la determinación del albedo de *scattering* simple en columna de los aerosoles.

En el capitulo 3 se presentan las series temporales y análisis estadístico de los coeficientes de absorción y scattering medidos en la estación, así como de los

parámetros de Ångström para las dos propiedades. La comparación de los dos métodos *in situ* de medida del coeficiente de absorción y la clasificación de las trayectorias de masa de aire que arribaron a la estación en el periodo de medida.

Finalmente, en el capitulo 4 se presentan los resultados obtenidos del albedo de *scattering* simple por los dos métodos de determinación utilizados, *in situ* y columna, junto con la estadística y análisis en relación con las retrotrayectorias. Para terminar se analizan varios días representativos de la campaña.

# **Objetivos**

#### General

Determinar el albedo de *scattering* simple, utilizando dos metodologías distintas: la primera, a través de la medición *in situ* de los coeficientes de absorción y *scattering*, y la segunda, a través del método columnar que utiliza las medidas de irradiancia global solar en el modelo de transferencia radiativa UVa-GOA.

## Específicos

- Implementar y caracterizar el fotómetro de esfera integrante (FEI) para la medida de espectros continuos (del UV al cercano infrarrojo) del coeficiente de absorción de los aerosoles.
- Analizar los coeficientes de absorción debido a los aerosoles, medidos tanto con el sistema comercial PSAP como con el FEI.
- Derivar a partir de los dos tipos de medidas en superficie, el albedo de *scattering* simple para el periodo de campaña.
- Obtener el SSA en columna utilizando el método teórico experimental de medidas de irradiancia solar espectral.
- Analizar los valores del SSA en el contexto de los métodos utilizados y de la zona de estudio.

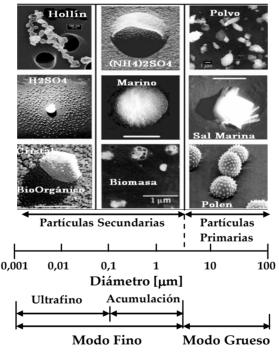
#### Introducción

La radiación solar es la principal fuente de energía para el sistema tierra-atmósfera y, directa o indirectamente, es la responsable de todos los fenómenos que afectan su meteorología y climatología. La variación de cualquiera de los elementos que componen el sistema, provoca la ruptura del equilibrio radiativo y el consiguiente desplazamiento de éste hacia nuevas condiciones, que en último término se traduce en cambios en su temperatura (IPCC, 2001; IPCC, 2007). Actualmente, gran cantidad de trabajos científicos están encaminados a estudiar algunas de las situaciones señaladas como responsables de las variaciones en el equilibrio de este sistema, entre éstas, el denominado agujero de ozono, el incremento en las concentraciones de CO2 y las variaciones en la cantidad de partículas sólidas o líquidas que se encuentran suspendidas en la atmósfera, conocidas como aerosoles.

Las variaciones generadas por los aerosoles son el producto de la interacción con la radiación solar y terrestre, presentándose en diferentes formas; la primera, el efecto directo, dispersando y absorbiendo directamente la radiación solar (Coakley *et al.*, 1983). La segunda, el efecto indirecto, actuando como núcleos de condensación de las nubes y provocando la modificación de las propiedades físicas y químicas de las mismas, lo que puede alterar a su vez, los procesos de precipitación e indirectamente la interacción de las partículas de las nubes con la radiación solar y terrestre. Y la tercera, el efecto semi-directo, cuando la absorción directa de la energía radiante debida a los aerosoles puede influenciar la estructura atmosférica de la temperatura y el porcentaje de evaporación de las gotas de las nubes (Hansen *et al.*, 1997). El resultado neto de estos efectos se evidencia en el incremento del albedo del planeta, afectando el balance radiativo de la Tierra y su clima, como también, la redistribución de la energía calórica radiante y latente en la atmósfera, con efectos sobre la circulación atmosférica y los patrones de precipitación en una gran variedad de escalas (CCSP, 2009).

Los aerosoles se distinguen por un amplio rango de composición y forma, dependiendo de su fuente (natural o antropogénica) y de los procesos atmosféricos. En la Figura 1 se presenta la clasificación de las partículas en función de su tamaño. Los aerosoles primarios son emitidos directamente a la atmósfera, mientras que, los aerosoles secundarios, son formados por precursores gaseosos a través de la producción fotoquímica. Los aerosoles atmosféricos son eliminados principalmente por deposición húmeda (la eliminación por precipitación) y en menor medida, por eliminación seca (deposición gravitacional de las partículas grandes, impactación de las partículas de tamaño intermedio y difusión de las

partículas pequeñas). El tiempo de residencia típico de los aerosoles troposféricos es aproximadamente de una semana, pero como consecuencia de la distribución no uniforme de las fuentes y el corto tiempo de residencia en la atmósfera (de días a semanas en la troposfera y de semanas en la estratosfera), la distribución espacial de los aerosoles en la atmósfera es bastante diversa. De igual manera, en cualquier ubicación, la cantidad y naturaleza de estas partículas puede variar sustancialmente como consecuencia de la variabilidad en el transporte atmosférico y de los procesos de formación del aerosol, que determinan su composición química y su morfología. Respecto de esta última característica, los aerosoles se pueden encontrar mezclados, externamente (población homogénea de partículas internamente homogéneas) o internamente (población y composición de partículas heterogéneas); las propiedades radiativas de un conjunto de aerosoles dependen en gran medida de este estado de mezcla (Schwartz, 1995; Schwartz, 1998; Ghan and Schwartz, 2007).



**Figura 1**. Representación de la clasificación de aerosoles según la distribución de tamaños. Adaptado de Whitby and Cantrell (1976).

La adición de los aerosoles a la atmósfera cambia los flujos radiativos en el límite superior de la atmósfera, en la superficie y dentro de la columna atmosférica contenida en estos límites; esta perturbación se denomina forzamiento radiativo climático debido a los aerosoles, que se caracteriza por una gran heterogeneidad espacial y temporal, gracias a la amplia variedad e intermitencia de las fuentes, el corto tiempo de residencia de los aerosoles en la atmósfera

(relativo al de los gases) y los procesos tanto químicos como microfísicos que ocurren en la atmósfera. La monitorización continua de las propiedades de los aerosoles es crucial en la determinación del papel de estas partículas en el clima del planeta, en los cambios en la calidad regional del aire y en el establecimiento de bases científicas para tomar decisiones políticas en cuanto a estrategias de control del medio ambiente (EPA, 1996; EC, 2001; WMO 2003).

Una correcta simulación o evaluación de la propagación de la luz en la atmósfera requiere conocer el tipo de aerosol, sus propiedades microfísicas y ópticas. Para satisfacer estos requerimientos se han propuesto diferentes modelos que permiten una caracterización promedio de las propiedades microfísicas, dependiendo de la localización y de la proporción de los diferentes tipos de partículas (Shettle and Fenn, 1979; D'Almeida *et al.*, 1991; Gueymard, 1995; Hess *et al.*, 1998). La descripción de los modelos existentes está ampliamente difundida en la literatura (Vergaz, 2001; Toledano, 2005; Kokhanovsky, 2007), y en ellos se consideran generalmente los siguientes tipos de aerosoles: marino, ártico, desértico, continental limpio y continental contaminado, los producidos en la combustión de biomasa y las partículas troposféricas libres.

En mediciones atmosféricas, la importancia de los aerosoles en el clima está claramente definida, ahora, el gran desafío es caracterizar adecuadamente su naturaleza y su incidencia, así como la inclusión de sus efectos en los modelos existentes para reducir las incertidumbres en la predicción del clima (Schwartz, 1998; Haywood and Boucher, 2000; Anderson et al, 2005). Una fracción substancialmente importante dentro de estas incertidumbres ha sido asociada a la determinación de las propiedades físicas y ópticas de los aerosoles, es decir, a conocer en cada punto de la atmósfera o en capas homogéneas de la misma, su distribución de tamaños, su composición química y su forma (propiedades históricamente relacionadas con los estudios de contaminación atmosférica y calidad de aire), como también, los coeficientes de scattering<sup>1</sup>( $\sigma_s$ ), absorción ( $\sigma_n$ ), y extinción ( $\sigma_e = \sigma_a + \sigma_s$ ), el albedo de scattering simple (SSA<sup>2</sup>), el parámetro de asimetría (g) y el espesor óptico (AOD); propiedades directamente relacionadas con los estudios de transferencia radiativa y que han sido tradicionalmente determinadas mediante medidas radiométricas de la radiancia e irradiancia del Sol (Pace *et al.*, 2006; Tsigaridis *et al.*, 2008).

El SSA, definido como la razón entre  $\sigma_s/\sigma_e$ , determina la cantidad de extinción total de luz debida al *scattering*, y por tanto, proporciona el grado de absorción de la luz por las partículas. Este parámetro varía entre 0 (aerosol completamente

-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Se ha aceptado el término en inglés *scattering* para denotar el fenómeno de la redistribución de energía electromagnética incidente en una partícula.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> SSA, acrónimo del nombre en inglés *Single Scattering Albedo*.

absorbente), y 1 (aerosol completamente dispersor). El efecto radiativo directo de los aerosoles es muy sensible al SSA, por ejemplo, un cambio de 0,9 a 0,8 en su valor puede cambiar el signo del forzamiento radiativo de negativo a positivo, o lo que es lo mismo, de calentamiento a enfriamiento de la atmósfera, dependiendo del albedo de la superficie y la altitud de los aerosoles (Hansen *et al.*, 1997; Hu *et al.*, 2007). Además, este parámetro permite identificar aerosoles fuertemente absorbentes que podrían tener un gran impacto en el clima regional y en el ciclo hidrológico debido al calentamiento de la atmósfera (Ramanathan *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2007).

Es por tanto fundamental en los estudios climáticos, una estimación precisa del albedo de *scattering* simple para obtener cálculos realistas de la transferencia radiativa. Entre los diferentes métodos propuestos para la determinación indirecta del SSA se encuentran por ejemplo, el uso de medidas del flujo radiativo solar (Anikin *et al.*, 2002), medidas espectrales de la radiancia del Sol y del cielo (Dubovik *et al.*, 2000), medidas de radiación solar espectral directa y total en todo el ancho de banda ( Zhao and Li, 2007), mediciones de radiación UV (Petters *et al.*, 2003), medidas satelitales (Hu *et al.*, 2007), medidas *in situ* de la absorción y *scattering* de la luz (Chaudhry *et al.*, 2007), y a través de los cálculos de la teoría de Mie usando datos de análisis químicos de la composición del aerosol y su distribución de tamaños (Tomasi *et al.*, 2007). Todos estos métodos requieren una calibración precisa de las medidas radiativas y cuidadosos tratamientos de los datos de las propiedades ópticas de los aerosoles, la reflectividad de la superficie y la absorción de los gases (Lee *et al.*, 2007).

En cuanto a los coeficientes  $\sigma_s$  y  $\sigma_a$ , se debe anotar que para las longitudes de onda solares, el *scattering* de la luz debido a las partículas de aerosol es el componente dominante de la extinción en la superficie de la Tierra y en la columna atmosférica en condiciones de cielo claro, convirtiéndose en un parámetro determinante, tanto en los estudios de visibilidad como de cambio climático, que además, presenta la ventaja de una obtención relativamente fácil (Anderson *et al.*, 1998); revirtiendo las dificultades de la evaluación del efecto radiativo neto de los aerosoles, en la deficiente evaluación de  $\sigma_a$ , usualmente más pequeño que  $\sigma_s$  (Mogo *et al.*, 2005), pero con un fuerte impacto en la estimación del SSA (Petzold *et al.*, 2002; Sheridan *et al.*, 2005).

Diversos factores dificultan la determinación de la absorción debida a los aerosoles, incluso a escala local; además de la gran variabilidad espacio temporal de las partículas, se incluye la dificultad técnica de la medida. Mientras que, confiables técnicas de medida *in situ* para el *scattering* de la luz han estado disponibles desde hace varias décadas (Fitzgerald *et al.*, 1982; Heintzenberg and Charlson 1996; Sciare *et al.*, 2005), la absorción de la luz es por naturaleza una propiedad mucho más evasiva, puesto que durante el proceso de absorción los

fotones se transforman en energía térmica dificultando su medida directa (Schmid *et al.*, 2006).

La absorción de la luz visible en la atmósfera se debe predominantemente a las partículas de aerosol, siendo el *black carbon*<sup>3</sup> (BC) (Mogo, 2006), o las partículas que contienen BC, las responsables de más del 90% de esta absorción (Horvarth, 1997). Este material es un conductor, los electrones pueden absorber casi cualquier porción de energía, por lo que la absorción tiene lugar en una amplia banda de longitudes de onda (Horvath, 1993). El BC es el subproducto del proceso de combustión, en los centros urbanos es generado principalmente por emisiones diesel y sistemas calefactores; en los trópicos, las principales fuentes son los incendios forestales y la combustión de biomasa. Las sustancias derivadas del carbón han sido encontradas en diferentes regiones: polución urbana (Bergstrom, 1972; Carrico *et al.*, 2003), zonas rurales (Japar *et al.*, 1986) y en zonas remotas (Clarke, 1989), incluidos los polos terrestres (Patterson *et al.*, 1982; Hagler *et al.*, 2007).

Las elevadas incertidumbres en los valores de  $\sigma_a$  y SSA, hacen indispensable una determinación fiable de estos parámetros, para ello, se realizan frecuentes medidas en diversos lugares para obtener datos globales, necesarios para los modelos climáticos, utilizando diferentes técnicas e instrumentos (Petzold et~al., 2005; Virkkula et~al., 2005; Lack et~al., 2006; Schmid et~al., 2006; Sedlacek and Lee, 2007). Una de las regiones que más interés ha suscitado en las últimas décadas para realizar este tipo de mediciones debido a su alta sensibilidad a las variaciones introducidas por los aerosoles y a su impacto medioambiental, es la región Ártica (Patterson et~al., 1982; Law and Stohl 2007). La existencia de una capa de bruma difusa (artic~haze) sobre el océano Ártico es estudiada desde los años 50 (Mitchell Jr. 1957; Rosen et~al., 1981). Este fenómeno indica la presencia de partículas dispersoras (como los sulfatos y los nitratos) y en menor medida, de partículas absorbentes.

El estudio de las propiedades microfísicas, ópticas y radiativas de los aerosoles en esta región, podría ser una alarma temprana del cambio climático global, puesto que en esta región las interacciones entre la radiación solar, los aerosoles y las nubes magnifican el impacto radiativo de los aerosoles atmosféricos (Engvall *et al.*, 2008). Bajo estas consideraciones y con el objetivo de

La nomenclatura en la absorción de la luz no está claramente establecida (Andreae, 2006, Bond, 2006). Las substancias carbonáceas se suelen clasificar de acuerdo a los diferentes métodos de medición más que a los tipos de substancias en: BC, carbono elemental (EC) y hollín (soot). El término black carbon (BC), se usa en conexión con las propiedades de absorción de luz de los aerosoles. La palabra hollín representa una combinación de BC con otros componentes que pueden estar mezclados con el BC, tal como el carbono orgánico (CO), mientras que el término EC es usado cuando se consideran las propiedades térmicas.

cuantificar y mejorar el conocimiento de la evolución natural, medioambiental y social de las regiones polares, y para una mejor comprensión de los procesos polares y el desarrollo o mejoramiento de los sistemas de observación, se ha realizado una gran campaña, intensiva e interdisciplinar de investigación, coordinada internacionalmente, conocida como el Año Polar Internacional (IPY4, http://www.ipy.org), entre marzo de 2007 y marzo de 2009. Esta campaña constituye el Cuarto Año Polar Internacional, los anteriores fueron celebrados en los años: 1882 a 1883 (Primer Año Polar Internacional), 1932 a 1933 (Segundo Año Polar Internacional) y de 1957 a 1958 (Año Geofísico Internacional). El primer IPY, surgió de la idea del oficial Teniente Karl Weyprecht, co-comandante de la expedición polar Austro-Húngara de 1872-1874, quien sugirió que las soluciones a las principales cuestiones meteorológicas y geofísicas del planeta, deberían buscarse cerca de los polos terrestres. Esta idea, avalada desde sus inicios por la Organización Meteorológica Mundial (http://www.wmo.int), ha aportado a la comunidad científica no sólo información fundamental en las áreas de geomagnetismo, meteorología y ciencias de la atmósfera, sino que además se ha convertido en un modelo de cooperación y coordinación científica internacional. El cuarto IPY ha contado con el respaldo de 60 países y miles de investigadores, agrupados en más de 200 proyectos en los campos de la investigación física, biológica y social.

Uno de estos proyectos es el POLAR-CAT<sup>5</sup>, liderado por el NILU<sup>6</sup> y del cual ha formado parte el Grupo de Óptica Atmosférica de la Universidad de Valladolid (GOA UVa), aportando su conocimiento y experiencia en el estudio de componentes atmosféricos, especialmente de los aerosoles, a través de métodos ópticos como la fotometría o la espectroradiometría en las medidas de detección remota, o con las medidas *in situ*. La participación del GOA UVa en este programa del IPY, es el resultado de su intervención en siete proyectos, desde el año 2002, en la estación sub-Ártica de ALOMAR<sup>7</sup> en Andenes (Noruega). A través de los programas ARI (*ALOMAR Research Infrastructure*) y eARI (*enhanced ALOMAR Research Infrastructure*) ofrecidos por la estación, dentro del VI programa marco de la Unión Europea.

Estos proyectos han permitido la ejecución de importantes e intensivas campañas de medida, que han tenido como objetivo la caracterización de los aerosoles atmosféricos, enfocada especialmente a las propiedades ópticas en columna. Como consecuencia de ésto, se ha establecido una estación fotométrica

\_

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> IPY, acrónimo del nombre inglés *International Polar Year* 

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> POLAR-CAT, acrónimo de *Polar Study using Aircraft, Remote Sensing, Surface Measurements and Models, of Climate, Chemistry, Aerosols, and Transport.* 

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> NILU, acrónimo para el nombre noruego *Norwegian Institute for Air Research*.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>ALOMAR, acrónimo del nombre inglés *Arctic Lidar Observatory for Middle Atmosphere Research* (<a href="http://alomar.rocketrange.no/">http://alomar.rocketrange.no/</a>).

permanente en ALOMAR de la red RIMA-AERONET (<a href="http://www.rima.uva.es">http://www.rima.uva.es</a>; <a href="http://aeronet.gsfc.nasa.gov">http://aeronet.gsfc.nasa.gov</a>). Esta colaboración se ha oficializado a través de un convenio de soporte entre el Andøya *Rocket-Range* (<a href="http://www.rocketrange.no/">http://www.rocketrange.no/</a>), el NILU y el GOA-UVA

En el contexto de esta actividad científica, se realizó la campaña de verano ALOMAR 2008, entre el 1 de junio y el 30 de agosto, en colaboración con la ESAt-El Arenosillo del INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial). Desplegando una gran cantidad de instrumentación para la realización de medidas tanto *in situ* (distribución de tamaños en el rango micrométrico y submicrométrico, coeficientes de absorción y de *scattering*), como también, de las propiedades en columna de los aerosoles.

A partir de los datos obtenidos durante esta campaña, este trabajo tiene como objetivo principal la determinación del albedo de *scattering* simple (SSA), utilizando dos metodologías distintas: la primera, a través de la medición *in situ* de los coeficientes de *scattering* y absorción, incluyendo este último, el uso de dos instrumentos distintos de medida. La segunda metodología incluye el uso de las medidas de irradiancia global solar espectral y el modelo de transferencia radiativa UVa-GOA (Cachorro *et al*, 1985). En la primera técnica se determina el SSA puntual y en la segunda el SSA en columna.

### **CAPITULO 1**

# Propiedades ópticas de los aerosoles atmosféricos

#### 1. Atenuación de la luz en la atmósfera

La radiación solar es atenuada al cruzar la atmósfera debido principalmente a dos procesos: el primero, el *scattering* de la luz producido por los aerosoles y el producido por las moléculas de aire. El segundo proceso es la absorción, parte de la radiación incidente es transferida a la molécula o partícula absorbente incrementando su energía interna y retransmitiéndose finalmente al medio circundante en forma de calor (Horvarth, 1993). El *scattering* puede ocasionar que parte de la luz sea reflejada hacia el espacio exterior, disminuyendo la energía de entrada a la atmósfera y a la superficie de la tierra, mientras que la absorción de la luz la incrementa. La suma de estos dos procesos se conoce como extinción.

Para cuantificar el proceso de extinción de la radiación solar se utiliza la conocida ley de *Beer-Lambert-Bouguer*, que en su enunciado básico expresa que la disminución relativa de un flujo direccional que cruza por una capa de atmósfera homogénea y sin fuentes, como proporcional a la longitud del trayecto recorrido (Chiron de la Casinière and Cachorro, 2008). Esta ley en su forma diferencial viene expresada por:

$$dI_{\lambda} = -\sigma_e(\lambda)I_{\lambda}dx \tag{1.1}$$

donde  $I_{\lambda}$  es la intensidad de la radiación solar,  $\sigma e(\lambda)$  el coeficiente volúmico de extinción [m-1] por longitud de onda  $\lambda$  y dx es la longitud del trayecto. En el

sistema tierra-atmósfera, las contribuciones por emisión y radiación difusa producida por *scattering* múltiple pueden ser ignoradas. Así, considerando la atmósfera como una única capa homogénea, e integrando la ecuación (1.1), esta ley se reescribe en su forma integral como:

$$I_{\lambda} = I_{0\lambda} \exp(-\tau_{\lambda} m) \tag{1.2}$$

donde  $I_{0\lambda}$  es la intensidad solar espectral a nivel de suelo [W/m²],  $I_{0\lambda}$  es la intensidad de la radiación fuera de la atmósfera, m la masa óptica de la atmósfera y  $\tau_{\lambda}$  el espesor óptico total a la longitud de onda  $\lambda$  (Liou, 1980).

## 2. Absorción y scattering de la luz por las partículas atmosféricas

La descripción teórica completa de la absorción y el *scattering* de la luz por partículas se conoce como teoría *Lorenz-Mie*, que es una solución analítica completa de las ecuaciones de *Maxwell* para el *scattering* de la radiación electromagnética (Hansen and Travis, 1974). Los parámetros más relevantes de la aplicación de esta teoría al estudio de la interacción entre la radiación solar y los aerosoles en la atmósfera son, la forma de la partícula, su índice de refracción complejo, su parámetro de tamaño, la longitud de onda de la luz incidente, el tipo de mezcla en el que se encuentra el aerosol y la distribución de tamaños de las partículas. En la Tabla 1.1 se presentan las principales definiciones matemáticas de los parámetros utilizados en este trabajo.

Tabla 1.1. Parámetros ópticos de los aerosoles

Tabla 1.1. I arametros opticos de los aerosoles		
Nombre	Expresión	
Factores de eficiencia de <i>scattering,</i> absorción y extinción	$Q_s(\lambda, r) = \frac{\sigma_s}{\pi r^2}$ $Q_a(\lambda, r) = \frac{\sigma_a}{\pi r^2}$ $Q_e(\lambda, r) = \frac{\sigma_e}{\pi r^2}$	
Coeficiente de scattering, absorción y extinción	$\sigma_{s}(\lambda, r) = N \int_{0}^{\infty} \pi r^{2} Q_{s}(\lambda, r) n(r) dr$ $\sigma_{a} = (\lambda, r) = N \int_{0}^{\infty} \pi r^{2} Q_{a}(\lambda, r) n(r) dr$ $\sigma_{e} = (\lambda, r) = \sigma_{s}(\lambda, r) + \sigma_{a}(\lambda, r)$	
Albedo de scattering simple	$\omega(\lambda, r) = \frac{\sigma_s(\lambda, r)}{\sigma_e(\lambda, r)} = 1 - \frac{\sigma_a(\lambda, r)}{\sigma_e(\lambda, r)}$	

La evaluación de la forma espectral de los coeficientes de scattering y absorción se puede hacer utilizando una expresión empírica (Fialho *et al*, 2005; Virkkula *et al*, 2005; Bergstrom *et al*, 2007) similar a la utilizada para la atenuación al trabajar con el espesor óptico de aerosoles (Cachorro *et al*, 1987; Cachorro and Frutos, 1995):

$$\sigma_a = K \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^{-\alpha_a} \tag{1.3}$$

$$\sigma_{S} = K \left( \frac{\lambda}{\lambda_{0}} \right)^{-\alpha_{S}} \tag{1.4}$$

donde K es una constante [m<sup>-1</sup>],  $\lambda_0$  es una longitud de onda arbitraria (generalmente igual a 1 µm) y  $\alpha_a$ ,  $\alpha_s$  son los exponentes de Ångström para la absorción y el *scattering*, respectivamente. Los parámetros de Ångström representan la influencia del tamaño de los aerosoles y su índice de refracción en la dependencia espectral de los coeficientes  $\sigma_a$  y  $\sigma_s$ . Las expresiones (1.3) y (1.4), caracterizan la forma de la inclinación de las curvas  $\sigma_a$  y  $\sigma_s$  en función de la longitud de onda, cuando se consideran medios exclusivamente absorbentes o exclusivamente dispersores.

## 3. Técnicas de medida de scattering y absorción

Medir la atenuación de la intensidad de la luz a través de un medio es una práctica de laboratorio ampliamente conocida y desarrollada durante décadas. Sin embargo, esta medición en la atmósfera impone un severo problema debido principalmente a los típicos pequeños valores de la extinción (Kokhanovsky, 2008). La solución a este problema se ha encontrado en el desarrollo de diferentes instrumentos y métodos de medida, alternando medidas equivalentes, como medir las propiedades ópticas de las partículas de aerosol, entre las que se encuentra el SSA; la determinación de este parámetro se puede hacer a través de la medición de los coeficientes  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$ .

El aerosol atmosférico es el mayor contribuyente a la absorción de la luz en el visible, en el ultravioleta cercano y en el infrarrojo cercano, se compone principalmente de partículas finas con diámetros menores a unas pocas décimas de micrómetro. El coeficiente de absorción de luz de una mezcla de carbón elemental y material transparente es más alta para una mezcla interna que para una externa. Cuando se incorporan partículas transparentes, las propiedades de absorción del carbón elemental pueden multiplicarse y el albedo de *scattering* simple, puede disminuir en comparación con una mezcla externa del mismo material (Horvarth, 1997).

La medida del *scattering* de la luz en la atmósfera debido a los aerosoles es particularmente útil en los estudios de visibilidad (Waggoner *et al*,1981), como también en la caracterización de las partículas responsables de este fenómeno, es decir, en la determinación por ejemplo, de la forma molecular de los compuestos de sulfato, en la detección de la presencia de nitratos y relativa volatilidad térmica del aerosol y en la exploración de la interrelación de la química atmosférica y los rápidos cambios meteorológicos (Rood *et al*,1985).

Se presentan a continuación las principales técnicas de medida de los coeficientes  $\sigma_a$  y  $\sigma_s$ .

#### 3.1 Medida del scattering de aerosoles

El scattering de la luz por aerosoles en la atmósfera, se mide usando la nefelometría (Charlson et~al, 1967). El nefelómetro (Heintzenberg and Charlson, 1996) es un instrumento diseñado para medir los coeficientes de scattering total y de retrodifusión debido a los aerosoles. Ha sido desarrollado, comercializado y usado para estudios de la calidad visual del aire desde hace décadas (Fitzgerald et~al, 1982; Kus et~al, 2004). Existen dos tipos de nefelómetros disponibles, el integrante y el polar. Como su nombre sugiere, el nefelómetro integrante abarca todos los ángulos de scattering dando un coeficiente total de scattering  $\sigma_s$ , mientras que el nefelómetro polar mide la radiación dispersada en una dirección específica definida por un ángulo de scattering.

Este instrumento deriva las propiedades de *scattering* midiendo la luz dispersada por el aerosol y substrayendo de esta señal la luz dispersada por el gas, por las paredes del instrumento y el ruido de fondo en el detector. El nefelómetro tiene como principio básico de operación, medir la extinción de la luz causada por el *scattering* y la absorción de las partículas en el volumen analizado, utilizando la medida de la intensidad de la luz de referencia y la intensidad de la luz después de cruzar la cavidad del instrumento. La ecuación que gobierna el instrumento, obtenida por Middleton (1958), es:

$$B = \frac{I_0}{y} * \frac{\sigma_s}{2\pi} \tag{1.5}$$

donde *y*, es la distancia vertical desde la fuente de luz hasta el sensor y *B* es el flujo de luz detectado por el sensor. La calibración de este instrumento se hace utilizando dos gases con diferentes, pero conocidas propiedades de *scattering*, como el aire y el CO<sub>2</sub>.

Comercialmente se encuentran nefelómetros como los siguientes: el modelo TSI 3563, idóneo por su buena estabilidad, mide simultáneamente dos

importantes parámetros con alta sensibilidad y probada precisión en tres longitudes de onda, 450, 550 y 700 nm (Anderson and Ogren, 1996): el coeficiente de *scattering* total (7°–170°) [m¹] y el coeficiente de retrodispersión hemisférica (90°-170°) [m¹]. Este modelo es el utilizado en el presente trabajo. El nefelómetro de *Radiance Research*, trabaja en una sola longitud de onda y mide la luz dispersada hacia delante sólo a 550 nm. El nefelómetro *Optec* (Malm *et al*, 1996) es de diseño "abierto al aire"; minimiza los errores asociados con las pérdidas de la entrada y la calefacción. Mide el *scattering* entre 5° y 175° para una radiación de iluminación centrada en 550 nm.

#### 3.2 Medida de la absorción de los aerosoles

Usualmente la absorción de la luz es una pequeña fracción de la extinción total, y la razón entre los coeficientes  $\sigma_0$  y  $\sigma_0$  es más pequeña que 0,1 o incluso que 0,01 para áreas remotas limpias, sólo si el hollín está presente en gran cantidad como es el caso de las áreas urbanas, esta razón difiere substancialmente de cero. Como se ha mencionado anteriormente, el valor de  $\sigma_a$  es de gran importancia para los problemas de cambio climático, puesto que determina el efecto de calentamiento o enfriamiento del aerosol sobre un área donde el albedo de suelo es conocido. Por ello, se realizan considerables esfuerzos para caracterizar la distribución espacial de  $\sigma_a$  y por tanto del SSA (Dubovik et al, 2002). Hay un número diverso de técnicas descritas en la literatura para obtener la absorción de los aerosoles en la atmósfera (Clarke et al, 1987; Horvarth, 1993; Bond and Bergstrom, 2006; Mogo, 2006) y que se pueden separar en dos grupos, las medidas in situ y las medidas remotas; las primeras, se definen así porque miden los cambios en la transmisión de un haz de luz que cruza un volumen de aire con aerosoles, o los cambios en la temperatura de un volumen de aire con partículas causados por la absorción. Los métodos remotos son aquellos que miden la retrodifusión o el scattering hacia delante y usan conceptos teóricos para inferir las propiedades de absorción de los aerosoles.

#### 3.2.1 Métodos de medidas in situ

Estos métodos se han desarrollado con diferentes técnicas y algunos incluyen la ventaja de la disponibilidad comercial.

#### a) Medidas basadas en filtros

Están basadas en estudios de absorción de la luz midiendo la atenuación óptica a través de un filtro en el que las partículas han sido depositadas. Las medidas pueden hacerse en tiempo real durante el proceso de muestreo, o después de que la recolección de la muestra ha terminado. Entre los principales instrumentos de laboratorio que determinan la absorción por aerosoles

recolectados sobre filtros, se encuentran, la placa, esfera y sandwich integradores, así como, el método de transmisión láser. El término integrador se refiere al hecho de que en estos métodos se recoge o integra la luz dispersada, de tal forma que sólo la absorción debe reducir la luz transmitida. Los métodos basados en medidas sobre filtros calculan el coeficiente de absorción  $\sigma_a$ , en unidades de m<sup>-1</sup>, utilizando la siguiente ecuación:

$$\sigma_a = -\frac{A}{V} ln \left[ \frac{I}{I_0} \right] \tag{1.6}$$

donde A es el área de la muestra depositada [m²], V es el volumen de aire [m³] que pasa a través del filtro durante un periodo de tiempo dado y las cantidades  $I_0$  e I son las intensidades promedio de la luz que pasa a través del filtro limpio y del filtro con partículas, respectivamente. A continuación se describe brevemente cada uno de estos métodos.

*Método de la placa integradora*: Desarrollado por Lin *et al* (1973), consiste en comparar dos filtros: uno con partículas y otro sin partículas. La diferencia entre ellos permite obtener la cantidad de luz absorbida por las partículas. Se mide la intensidad de la luz transmitida a través de un vidrio opal utilizado como difusor, después de haber atravesado el filtro, sin partículas ( $I_0$ ) y con partículas ( $I_0$ ). El coeficiente de absorción,  $\sigma_a$ , queda determinado por  $I/I_0 = e^{x \sigma_a}$ , donde x es la altura de la columna de aire cuya área es igual al área depositada del filtro.

Método de la esfera integradora: Desarrollado por Fischer (1973) y adaptado para partículas suspendidas en líquidos por Heintzenberg (1982). Las partículas son depositadas en una placa de vidrio que después es colocada dentro de una esfera integradora. La señal que llega al detector es proporcional a la luz transmitida más la luz difundida. La diferencia entre un sustrato con partículas y otro sin ellas, permite obtener la luz absorbida por las mismas. Las esferas integrantes han sido usadas para diferentes propósitos radiométricos desde su primera publicación, cuando Fischer (1973) las introdujo en mediciones sobre muestras de aerosol. Andre *et al.*, (1981) y Heintzenberg (1982) midieron propiedades de absorción y concentración del *black carbon* con un fotómetro de esfera integrante.

Método de la placa integradora modificado (sandwich): Sugerido por Clarke (1982), este método surgió por la necesidad de reducir el tiempo de medida, que hasta ese momento se hacia en tiempos de muestreo largos, entre días y semanas. La medida se realiza por amplificación de la absorción y no es afectada por las propiedades difusoras de la partícula absorbente. El filtro se coloca entre dos placas de vidrio opal formando el sandwich, que se ubica sobre un disco de soporte. Por la alta reflectividad de las placas de vidrio, la luz es reflejada varias

veces entre las superficies, aumentando la probabilidad de ser absorbida y por lo tanto, de ser detectada por el sistema de medición constituido por una lente enfocada hacia el centro del *sandwich*, seguida por un filtro de 550 nm y un fotodiodo de GaAs.

Método del fotómetro polar: Desarrollado por Hänel (1994). En este método el filtro es iluminado por una lámpara de espectro conocido (semejante al espectro solar), produciendo en éste una mancha circular de 20 mm de diámetro aproximadamente. Un obturador que se abre sólo durante unos segundos para evitar el sobrecalentamiento del detector, se mueve en círculo alrededor del centro del filtro (que coincide con el centro del haz de luz). El coeficiente de absorción se obtiene por inversión de los datos de SSA y parámetro de asimetría. Más adelante, Kopp et al (1999), alteraron un poco el método sustituyendo la lámpara por un láser de 670 nm; en este caso las partículas se depositan en la cara del filtro que da hacia el láser.

Método de transmisión láser: Técnica desarrollada por Rosen et al, (1978). En ella se compara la transmitancia de un haz láser de HeNe a través de un filtro con partículas con la transmitancia de un filtro sin partículas. La luz es recolectada por una lente y enfocada sobre un tubo fotomultiplicador, la luz retrodifundida por las partículas es reflejada por el filtro, volviendo a incidir en las partículas. Este proceso continúa hasta que prácticamente toda la luz retrodifundida sea recolectada por la óptica del sistema.

Método por comparación visual: Desarrollado por Twomey (1980). Las partículas absorbentes son recolectadas sólo en una parte del filtro. El filtro es colocado sobre un espejo fino con dos orificios que permiten el paso de la luz difusa, uno de los orificios se coloca bajo la porción de filtro donde no hay partículas y el otro en la porción con partículas. Se utiliza un filtro variable y se modifica la iluminación hasta que se observa igual en los dos orificios. La absorción se obtiene relacionando las transmitancias y las reflectancias en las zonas del filtro con y sin aerosol.

Existen además, instrumentos comerciales basados en los métodos de medida sobre filtros, a continuación se hace una breve descripción de algunos de ellos.

El aetalómetro: Comercializado por Magee Scientific Company. Es un instrumento de medida en tiempo aproximadamente real de la concentración de aerosol absorbente. El principio de operación del aetalómetro, consiste en medir la atenuación de un haz de luz transmitido directamente sobre un filtro, mientras que éste recoge continuamente muestra de aerosol. Esta medida es hecha en intervalos regulares sucesivos de un período pre-determinado (Hansen et al, 1984; Fialho et al, 2006).

El PSAP (Particle Soot Absorption Photometer): Este fotómetro (Radiance Research, Seattle, WA), hace medidas continuas y en tiempo aproximadamente real del coeficiente de absorción. La descripción del PSAP de una sola longitud de onda se encuentra en Bond et al. (1999). Una de las principales modificaciones que ha sufrido este instrumento ha sido el reemplazo del LED original de 567 nm utilizado inicialmente como fuente de luz, con tres diodos emisores de luz: azul (470 nm), verde (522 nm) y rojo (660 nm) (Virkkula et al, 2005).

El MAAP (Multiangle Absorption Photometer): THERMO Electron Corporation, comercializa este dispositivo, del que se encuentra una detallada descripción en la literatura (Petzold and Schönlinner, 2004). En este instrumento, las partículas son depositadas en un filtro de fibra de cuarzo, a través del cuál, pasa perpendicularmente el haz de un láser continuo de 670 nm para medir el cambio en la transmitancia producido por las partículas depositadas en el filtro. La disminución en la transmitancia de la luz se debe a dos factores: a la absorción por las partículas en el filtro y al scattering por las partículas y la matriz del filtro. Detectores adicionales ubicados a ángulos seleccionados, permiten una caracterización completa de la luz difundida para determinar la absorbancia de la capa de partículas en la cara superior del filtro. El coeficiente de absorción se calcula a partir de esta absorbancia y de la geometría del instrumento.

Las técnicas que utilizan filtros tienen algunas deficiencias, entre las que se encuentran, los procesos de muestreado sobre el filtro, el cambio en la forma de las partículas y la interacción del *scattering* y la absorción en un agregado denso de aerosoles, que debe entenderse y tenerse en cuenta para obtener el coeficiente de absorción. Otro problema importante surge por la transmisión en el filtro, que no es completa ni apropiadamente descrita por la ley de *Beer* (1.1); además, los métodos basados en filtros no tienen en cuenta la influencia de la humedad en la absorción de la luz por aerosoles. Como consecuencia de esto, medidas del tipo de la esfera y la placa integradora necesitan de un factor de calibración empírico, cuya precisión depende generalmente del lugar de medida (Bond and Bergstrom, 2006).

## b) Medidas de divergencia del flujo

Este tipo de medidas están incluidas en una variedad de técnicas ópticas in situ usadas para obtener la absorción (DeLuisi et al, 1976). Se basan en la medida de la radiación transmitida y dispersada de una capa de aerosoles en la atmósfera; la absorción de la capa se determina midiendo el flujo solar neto por encima y por debajo de la capa (Pilewskie et al, 2003). La absorción total en la atmósfera se obtiene con las medidas del flujo, pero el cálculo del coeficiente de absorción requiere de un modelo de transferencia radiativa (Bergstrom et al, 2004). Este método requiere condiciones de cielo claro, capas de aerosol estables

temporal y espacialmente, espesores de aerosol grandes y un albedo de superficie uniforme.

### c) Medidas fotoacústicas, calorimétricas y fototérmicas

Los instrumentos que realizan este tipo de medidas, se basan en la medida del cambio en la temperatura, provocado por la absorción de la luz y la redistribución de energía.

Espectrometría fotoacústica: Se basa en las medidas de la energía de una onda de sonido, generada por la expansión del aire debido a la absorción por los aerosoles, de una fuente de luz modulada (Terhune and Anderson, 1977; Arnott *et al*, 1997). Esta absorción causa calentamiento periódico y la consiguiente expansión del aire circundante a la frecuencia de modulación.

En la literatura se puede encontrar una descripción detallada del fotómetro fotoacústico (PAS, photoacoustic spectrometer) utilizado actualmente (Arnott et al, 1997). En este instrumento las partículas son irradiadas con luz láser (870 nm) modulada a 1500 Hz. El calor producido dentro de las partículas por la luz láser absorbida, es rápidamente transferido al gas circundante produciendo un incremento en la presión, que es detectado como una onda acústica con un micrófono. Esta presión acústica se usa en conjunto con los parámetros del instrumento para calcular el coeficiente de absorción de aerosoles (Lack et al, 2006). El modelo de una sola longitud de onda no se ha impuesto en el mercado probablemente por su alto precio. Actualmente se encuentra en estado de prototipo el modelo de fotómetro fotoacústico a varias longitudes de onda.

*Método calorimétrico*: Se basa en la comparación de la tasa de calentamiento de un volumen de aire conteniendo partículas absorbentes con la misma tasa de un volumen de control sin partículas (Hänel and Hillenbrand, 1989).

Interferometría fototérmica: Con esta técnica se mide la absorción de la luz a través del cambio en el índice de refracción que acompaña la disipación de la energía absorbida hacia el aire circundante (Sedlacek and Lee, 2007). Entre las principales ventajas de este método se cuenta, su insensibilidad al *scattering*, su independencia de la deposición de las partículas sobre un filtro y su inherente alta sensibilidad, que permiten obtener medidas en tiempo aproximadamente real.

En el pasado, estos instrumentos no han sido ampliamente utilizados, en parte porque son más complejos que los métodos basados en las medidas sobre filtros y en parte, por sus altos límites de detección. Recientes avances han permitido que estos instrumentos midan la absorción a diferentes concentraciones atmosféricas, revelando grandes ventajas en cuanto a que la perturbación en los aerosoles es

mucho menor que la producida por los métodos de filtros. Además, responden a la absorción de gases, de hecho, la factibilidad de ser calibrados con gases es una de sus ventajas.

#### d) Medidas diferenciales

Son las técnicas basadas en el cálculo de la diferencia entre el coeficiente de scattering y el coeficiente de extinción de la luz, medidos para un volumen atmosférico dado. Son válidas sólo para el caso de fuerte absorción, de lo contrario, el valor del coeficiente de absorción sería muy cercano al nivel de ruido y se introducirían grandes errores en la medida. Generalmente para la medida del coeficiente de scattering se utiliza un nefelómetro (como se ha descrito en la sección 3.1) y para medir el coeficiente de extinción se utiliza, por ejemplo, una celda de extinción (OEC, optical extinction cell) que proporciona la relación entre la intensidad de luz transmitida a través de la muestra (Virkkula et al, 2005), y la intensidad de la luz de referencia. Otra técnica es la CDR (cavity ring down), recientemente aplicada con éxito, a la medida de la extinción de aerosoles atmosféricos (Moosmüller et al, 2005), en este instrumento se usa un haz de láser pulsado que viaja muchas veces entre dos espejos ubicados a los dos lados del volumen de interés, para determinar con amplia precisión tanto la extinción como el scattering de la muestra.

La desventaja de este método en la determinación de la absorción de aerosoles, es la pequeña diferencia existente entre los dos grandes valores de los coeficientes de *scattering* y extinción, provocando que una pequeña incertidumbre en cualquiera de esos valores se transforme en un elevado error en la absorción de referencia.

#### 3.2.2 Métodos de medida remota

Las medidas remotas infieren la absorción a partir del *scattering* atmosférico de la radiación solar, a través de observaciones con sensores radiométricos en satélites como con sensores a nivel de suelo (King and Herman, 1979; Li and Fu, 2000). Los instrumentos en satélites miden la reflexión en la atmósfera y en la superficie, mientras que la radiación transmitida y dispersada hacia abajo, se mide en sitios sobre la superficie terrestre.

#### a) Medidas de satélite

Las primeras medidas de radiancia solar con instrumentos acoplados a satélites se hicieron en una única banda de longitudes de onda, para obtener una única variable desconocida: el espesor óptico. Recientemente, las medidas satelitales en múltiples longitudes de onda, intentan identificar la localización y la

cantidad de partículas absorbentes usando datos del TOMS<sup>8</sup> (Torres *et al*, 1998), instrumento diseñado para medir ozono en la zona ultravioleta, pero que ha permitido también, identificar la presencia de aerosoles absorbentes. La cuantificación de la absorción de aerosoles por esta técnica presenta diversas dificultades aún, y su precisión no ha sido establecida (Halthore *et al*, 2008).

La dependencia del espesor óptico con la longitud de onda se ha utilizado para determinar si el aerosol está compuesto de partículas, pequeñas (BC), muy pequeñas (sulfatos), grandes (polvo) o muy grandes (sal marina).

## b) Medidas en superficie

Se basan en las medidas del AOD, del *scattering* a ángulos pequeños y de la transmisión de luz difusa con un fotómetro solar. Este método se utiliza rutinariamente por redes como AERONET<sup>9</sup>, CARSNET<sup>10</sup>, SKYNET<sup>11</sup>, RIMA<sup>12</sup>, o AEROCAN<sup>13</sup>. El SSA se obtiene de las medidas simultáneas de *scattering* de ángulo pequeño, de AOD, y de la intensidad de luz difusa en el almucantar, ajustando las medidas a un modelo de transferencia radiativa que calcula el efecto de los aerosoles atmosféricos. Dubovik *et al.* (2002) ha usado esta técnica para determinar los valores típicos del SSA espectral en varios lugares del planeta.

La gran variedad de técnicas existentes para la obtención de  $\sigma_a$  y SSA, sugiere que no hay una técnica simple y efectiva para la medida de la absorción de los aerosoles atmosféricos, ésto conduce a grandes incertidumbres en las estimaciones del forzamiento radiativo debido a aerosoles.

18

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> TOMS, acrónimo del nombre inglés *Total Ozone Mapping Spectrometer*.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> AERONET, (*AErosol RObotic NETwork*), red de medidas remotas en superficie que utiliza los fotómetros solares CIMEL para medir las propiedades ópticas de los aerosoles atmosféricos (*http://aeronet.gsfc.nasa.gov/*).

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> CARSNET (*China Aerosol Remote Sensing NETwork*), red de medidas en superficie que utiliza los fotómetros solares CE-318 en el continente asiático (Che *et al*, 2009).

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> SKYNET, red de observación para entender la interacción entre aerosoles y nubes con la radiación solar. Los sitios de observación se encuentran en el este de Asia y Japón (http://atmos.cr.chiba-u.ac.jp/).

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> RIMA, acrónimo de Red Ibérica de Medida fotométrica de Aerosoles (http://www.rima.uva.es).

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> AEROCAN, red canadiense de fotómetros CIMEL (http://pages.usherbrooke.ca/aerocan/index.html).

#### 3.3 Obtención de parámetros radiativos de los aerosoles a través de la ETR

El tamaño promedio de la mayoría de aerosoles es del orden de la longitud de onda visible, esto significa que los métodos ópticos son bastante apropiados para el estudio de los aerosoles atmosféricos. Sin embargo, además de la no esfericidad e inhomogeneidad de las partículas, se tiene un problema adicional: hay que tener en cuenta el múltiple *scattering* para caracterizar los procesos de la transmisión, reflexión y *scattering* de la luz en las capas de aerosoles; este es un problema de una gran complejidad matemática (Mishchenko, 2002), y se enmarca dentro de la teoría de la transferencia radiativa en la atmósfera.

A continuación, se considera la ecuación de transferencia radiativa escalar (ETR) para la intensidad de la luz, ignorando los efectos de la polarización y asumiendo que, el medio dispersor es isótropo, los efectos de emisión estimulada son despreciables, los dispersores están separados una gran distancia uno de otro y que no hay efectos no lineales, efectos dependientes del tiempo o cambios de frecuencia en los procesos dispersores (Kokhanovsky, 2008). La ETR tiene la siguiente forma:

$$\nabla I_t = -\sigma_e I_t + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_{4\pi} p(\phi) I_t d\phi + B_0$$
(1.7)

donde  $I_t$  es la intensidad de la luz,  $\sigma_t$  y  $\sigma_t$  son los coeficientes de extinción y de scattering, respectivamente;  $p(\phi)$  es la función de fase que describe la fracción de radiación dispersada que aparece por unidad de ángulo sólido en la dirección  $\phi$ , y la correspondiente integral tiene en cuenta la contribución total de la luz dispersada en todas las direcciones;  $B_0$  es la función fuente interna que describe la fuente de radiación. El método de resolución de la ETR es la base de los modelos de transferencia radiativa, éstos hacen una caracterización media de las propiedades microfísicas de los aerosoles, dependiendo de la localización y de la proporción de los diferentes tipos de partículas (Shettle and Fenn 1979; D'Almeida et al, 1991; Gueymard, 1995; Hess et al, 1998), para simular con buena aproximación, la propagación de la luz en la atmósfera.

Al resolver la ETR se debe elegir entre evaluar la radiancia o la irradiancia solar. En el primer caso se dispone de un amplio conjunto de métodos, analíticos o computacionales, por ejemplo: el método Monte Carlo, el método de ordenadas discretas (DOM), o el método de los sucesivos órdenes de *scattering* (OS). Para evaluar la irradiancia existen métodos más simples, como el método de dos flujos y sus variantes (Lenoble, 1993). Además de estas consideraciones, los modelos de transferencia radiativa se deben definir como multicapa o monocapa. Multicapa, cuando evalúa las variables radiométricas en cualquier nivel de la atmósfera, y monocapa, cuando sólo se dispone de datos en los límites de la capa atmosférica.

La solución de la ETR y por lo tanto, de los modelos de transferencia radiativa, permiten conocer los cambios introducidos en la radiación solar por los componentes atmosféricos, entre ellos los aerosoles, convirtiéndose en otro método de obtención de propiedades ópticas de estas partículas.

Una aplicación práctica de los modelos de transferencia radiativa se encuentra en la comparación y/o complementación de sus resultados con medidas espectrales, que suelen ser de difícil obtención debido a dificultades técnicas particulares. Los modelos de tipo paramétrico, en el que la irradiancia solar o cualquier otra magnitud vinculada a ésta, se relaciona algebraica y explícitamente con parámetros que definen las propiedades ópticas de los aerosoles permiten una fácil determinación de los mismos. La atmósfera es considerada como un todo y generalmente requiere de hipótesis de simplificación para relacionar las magnitudes radiativas representativas de las partículas.

El método columnar que se utiliza en este trabajo para la obtención del SSA, usa el modelo UVa-GOA, que tiene como base de simplificación la transmitancia de la irradiancia global solar,  $T(\lambda)$ , definida como la relación de la irradiancia solar global espectral a nivel de suelo y fuera de la atmósfera, que se puede escribir como sigue:

$$G_{\lambda} = I_{0\lambda} T(\lambda) = T_{sca}(\lambda) T_{abs}(\lambda) \tag{1.8}$$

Esta transmitancia global viene dada por el producto de la transmitancia de absorción selectiva de los gases atmosféricos y la transmitancia debida al *scattering* de aerosoles y Rayleigh, que viene dada, según Sobolev (1963), para una atmósfera dispersora plano-paralela con aerosoles absorbentes, por:

$$T_{sca}(\lambda) = \frac{\left(1 - r_0^2\right) \exp\left(-K\tau/\mu_0\right)}{1 - r_0^2 \exp\left(-K\tau/\mu_0\right)} \quad \text{para} \quad \omega_0 \neq 1$$

$$(1.9)$$

donde 
$$r_0 = \frac{K - 1 + \omega_0}{K + 1 - \omega_0}$$
  $K = \sqrt{(1 - \omega_0)(1 - \omega_0 g)}$  (1.10)

A partir de estas expresiones y conociendo algunos de los parámetros radiativos de los aerosoles como g, el espesor óptico total de moléculas y aerosoles  $(\tau)$ , y el SSA (dado aquí por  $(\omega)$ ), se pueden determinar los valores de irradiancia solar espectral, o de manera inversa, deducir cualquiera de estos parámetros conociendo otros y la radiación medida. El modelo es descrito en detalle en Cachorro  $(\omega)$  et al. (1994; 1997; 2000).

### **CAPITULO 2**

## Métodos de medida e instrumentación utilizada

Ya que el SSA permite conocer el efecto radiativo directo de los aerosoles atmosféricos, una acertada determinación de su magnitud es fundamental en los estudios de la óptica atmosférica. Se describen a continuación los procedimientos e instrumentos utilizados durante la campaña de medida realizada durante el verano de 2008, y de la cual se han obtenido los datos para el presente trabajo.

#### 1. Descripción general de la campaña de medida

La campaña se realizó entre el 1 de junio y el 25 de agosto de 2008, en el observatorio ALOMAR (http://alomar.rocketrange.no/), ubicado a 69° 16′ 42″ norte, 16° 00′ 31″ este y a una altura de 380 m, en la isla de Andøya (la más septentrional del archipiélago de Vesterålen) perteneciente al municipio de Andøy al norte de Noruega. Esta estación de medidas sub-ártica, en operación desde 1994, cuenta con un importante conjunto de instrumentos para la investigación atmosférica como lidares, radares e instrumentos de detección remota pasiva instalados y operados por diferentes instituciones Europeas, Canadienses, Estado Unidenses y Japonesas (Figura 2.1). Hace parte de la red de estaciones para las observaciones de la atmósfera en el Ártico (IASOA¹⁴, http://iasoa.org) ofreciendo condiciones ideales para la investigación relacionada con fenómenos atmosféricos árticos como las nubes noctilucentes, la capa de ozono y la llegada de aerosol desde Europa y Asia a las zonas árticas y sus efectos.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> IASOA, Acrónimo de Internacional Arctic Systems for Observing the Atmosphere.



Figura 2.1. La estación de ALOMAR y su ubicación geográfica.

Como se ha mencionado anteriormente, esta campaña ha estado enmarcada dentro de las actividades realizadas por el Grupo de Óptica Atmosférica durante la ejecución del proyecto POLARCAT incluido en el desarrollo del Año Polar Internacional, y se cuenta además, dentro de la serie de campañas que el GOA ha realizado desde el año 2002 para el estudio de las propiedades físicas y radiativas de los aerosoles árticos. El objetivo principal de la campaña ha sido la caracterización física y química de los aerosoles locales. Para ello se ha dispuesto de diferentes instrumentos midiendo simultáneamente: un contador de partículas ultrafinas (UCPC), medidores de partículas SMPS y APS para rangos sub- y super-micrométrico, un impactador en cascada con cuatro etapas para la determinación del coeficiente de absorción con la técnica de la esfera integrante y un fotómetro CIMEL para la medida en columna de las propiedades ópticas de los aerosoles. Adicionalmente, se ha utilizado un espectroradiómetro de rejilla ASD para la medida de la irradiancia solar global. Las propiedades radiativas de los aerosoles han sido examinadas usando un fotómetro PSAP y un nefelómetro.

En este trabajo se han utilizado los datos obtenidos con el impactador en cascada, el fotómetro PSAP, el nefelómetro y espectroradiómetro ASD. A continuación se presenta una descripción detallada de estos instrumentos.

#### 2. Medidas in situ del scattering y de la absorción de luz

Las partículas de aerosol para estas medidas se han obtenido usando una entrada en cañón de chimenea de acero inoxidable, a una altura de 2 m por encima del suelo de la terraza de la estación de medida, que se encuentra a 7 m sobre el nivel del suelo. La chimenea se protege de la lluvia y de la entrada de insectos con una capa y una pantalla metálicas, como se muestra en la Figura 2.2. El diámetro de corte de la boquilla de entrada y de la línea de transporte es de 10 µm. La muestra de aire es calentada, cuando se necesita, para mantener una

humedad relativa igual o menor al 40%, utilizando una cinta calefactora. El flujo de aire es dividido entre los instrumentos que miden simultáneamente, usando el sistema de distribución que se muestra en la Figura 2.3, y se ha controlado diariamente usando un caudalímetro electrónico de burbuja Gilibrator Gilian®.



**Figura 2.2.** Sistema de entrada de la muestra de aire.



**Figura 2.3.** Sistema distribuidor de aire con cinta calefactora.

## 2.1 Medición de los coeficientes de scattering

Se ha utilizado el nefelómetro TSI 3563 trabajando a un flujo de 46 l/min para medir los coeficientes de *scattering* total a 450, 550 y 700 nm entre 7° – 170°. La calibración se ha revisado cada 15 días llenando la cavidad del instrumento con aire y CO<sub>2</sub>, gases cuyos coeficientes de *scattering* son perfectamente conocidos. Por causa de los efectos angulares no ideales que limitan la sensitividad del nefelómetro, como el bloqueo geométrico de la luz cercana dispersada hacia delante para ángulos menores a 7°, es preciso aplicar factores de corrección basados en el exponente de Ångström, en este caso se han utilizado los propuestos por Anderson and Ogren (1998).

El ancho de banda para cada una de las longitudes de onda es de 40 nm. Los límites de detección para  $\sigma_s$  son 0,65, 0,25, 0,38 Mm<sup>-1</sup> en 450, 550 y 700 nm, respectivamente; la resolución temporal de las medidas es de 1 minuto.

#### 2.2 Medición de los coeficientes de absorción

Para medir la absorción de la luz por los aerosoles atmosféricos se han utilizado dos métodos de medida basados en filtros: el PSAP y el fotómetro de esfera integrante.

#### 2.2.1 PSAP

El PSAP Radiance Research S/N 96, Seattle WA (Figura 2.4), es un instrumento que mide el  $\sigma_a$  en tiempo aproximadamente real, con una resolución temporal de 1 segundo en tres longitudes de onda: 470, 522 y 660 nm. Usa el método basado en filtros descrito en el Capitulo 1, sección 3.2.1.a, para medir la atenuación de la luz debida a las partículas de aerosol que se van depositando continuamente sobre un filtro. En este caso, la transmitancia límite se ha fijado en 75% y el flujo de operación en 1,5 l/min. El múltiple scattering y la presencia de partículas dispersoras en la superficie del filtro hacen necesario aplicar correcciones a los datos obtenidos; en este trabajo se ha utilizado la corrección empírica propuesta por Bond et al. (1999), que incluye el ajuste de  $\sigma_a$  para 550 nm y que se resume en la siguiente ecuación:

$$\sigma_{ap} = \frac{\sigma_{adj} - K_1 \sigma_{sp} + \varepsilon_{slope} + \varepsilon_{noise}}{K_2}$$
 (2.1)

siendo,

$$\varepsilon_{\text{slope}} \left( \text{Mm}^{-1} \right) = 0.06 \ \sigma_{ap,meas}$$
 (2.2)

$$\varepsilon_{\text{noise}} \left( Mm^{-1} \right) = 0.18 \sqrt{\tau_0 / \tau} \tag{2.3}$$

donde  $K_1 = 0.02 \pm 0.02$ ,  $K_2 = 1.22 \pm 0.20$ ,  $\sigma_{adj}$  es el valor reportado después de las correcciones de flujo y tamaño de muestra,  $\sigma_{sp}$  es el coeficiente de *scattering* a 550 nm medido con el nefelometro TSI 3563,  $\sigma_{ap,meas}$  es el coeficiente de absorción medido por el PSAP,  $\tau_0 = 24$  min y  $\tau$  es el tiempo entre las medidas.



Figura 2.4. Fotómetro PSAP.

#### 2.2.2 Recolección sobre filtros de muestras de aerosol

Las partículas de aerosol se han recolectado usando un impactador en cascada de flujo axial DEKATI PM10 con 4 etapas (Figura 2.5), con un caudal de succión de 15 l/min. El rango de tamaño de partículas del impactador es de 0 a 10  $\mu$ m, clasificándolas en cuatro tamaños diferentes: 1, 2,5, 10  $\mu$ m y TSP15. Se han utilizado filtros *Millipore* de membrana de policarbonato con distribución homogénea de poros de 0,2  $\mu$ m y de 47 mm de diámetro. El tiempo de recolección de las muestras ha sido de 24 horas en ausencia de precipitación. En la Figura 2.6 se muestra el diagrama de conexión y funcionamiento del impactador, siendo la bomba de vacío la responsable del caudal de succión. El medidor de flujo se usa como controlador del flujo y el medidor de gas, para evaluar el volumen de aire muestreado.



Figura 2.5. Impactador DEKATI.

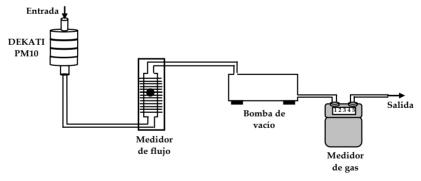


Figura 2.6. Montaje del impactador DEKATI.

#### 2.2.3 Fotómetro de esfera integrante

Para la implementación de este método se utilizaron filtros de policarbonato (descritos en la sección 2.2.2), disueltos en cloroformo (CHCl<sub>3</sub>), para obtener una

 $<sup>^{15}\,</sup>$  TSP: Acrónimo para Total Suspended Particles, término utilizado para referir el total de las partículas que pueden recolectarse en el impactador en un rango de tamaños de 1 a 100  $\mu m$ .

suspensión líquida uniforme de las partículas depositadas en el filtro, y que se aproxima a las condiciones naturales de los aerosoles en la atmósfera. La cubeta de cuarzo que contiene esta suspensión se coloca en el centro de una esfera integrante, como se muestra en la Figura 2.7, representada por el rectángulo de línea punteada.

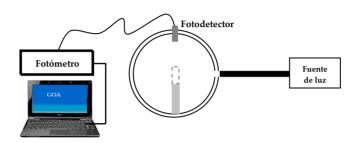


Figura 2.7. Esquema del fotómetro de esfera integrante.

El montaje del fotómetro de esfera integrante (FEI), utilizado en este trabajo se muestra en la Figura 2.8. El sistema se compone de una esfera integrante *Gigahertz-Optik* de 150 mm de diámetro, recubierta internamente con material OP.DI.MA¹6 que se aproxima a un reflector lambertiano perfecto, asegurando la mejor distribución de la luz dentro de la esfera; la reflectancia espectral de este material cubre un amplio rango espectral desde el ultravioleta hasta el infrarrojo (250 nm a 2500 nm) con una reflectancia del 98 %.



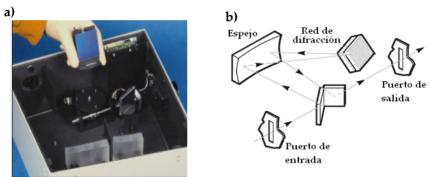
Figura 2.8. Montaje del fotómetro de esfera integrante.

La fuente de luz es una lámpara de Xenón de 150 W, integrada en un sistema iluminador *Apex* ORIEL®, que tiene un filtro de transmisión de amplio rango espectral (320 - 2700 nm). Se ha utilizado un monocromador automatizado *Cornerstone*™ 130 que permite un paso mínimo de 1 nm. Para las medidas aquí descritas se ha utilizado un paso de muestreo de 10 nm. Este monocromador tiene

-

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> OP.DI.MA: Acrónimo del nombre inglés Optically Diffuse Material

una red de difracción de 1200 l/mm y una rendija de 10 µm x 2 mm. Su exactitud es de 0,50 nm, la precisión de 0,11 nm, el cono de aceptancia de 7,7° y el número f de 3,7; además, el diseño óptico está basado en la configuración de *Fastie-Ebert* (Figura 2.9). Un fotómetro P-9710-1 *Gigahertz Optik* con fotodiodo de Silicio se ha usado para medir la intensidad de la luz transmitida y dispersada en la cubeta de cuarzo, con una resolución de 0,1 pA. Los errores instrumentales de esta técnica se cancelan al utilizar las razones de la señal con y sin muestra de aerosol, por lo que la incertidumbre en estas medidas se atribuye a los errores en la recolección de la muestra, es decir a la medida tanto del volumen de aire muestreado como del área del filtro en el que se ha depositado la muestra y que en este caso es del 0,1%. El barrido espectral del monocromador y los datos del fotómetro son registrados vía RS-232 en un ordenador.



**Figura 2.9.** a) Monocromador Cornerstone 130. b) Configuración óptica del monocromador.

La muestra diluida es iluminada entonces, por la luz que proviene del monocromador a través de la fibra óptica y que se distribuye uniformemente dentro de la esfera. Si la muestra contiene partículas absorbentes la intensidad de la señal que llega al fotodiodo disminuye y esta disminución se puede convertir a masa de aerosol absorbente obteniendo una curva de calibración con material absorbente estándar, en este caso se ha utilizado *nigrosin Sigma-Aldrich*. A continuación se presenta la caracterización y calibración del FEI implementado.

## 2.2.4 Calibración y caracterización del fotómetro de esfera integrante

La curva de calibración se ha obtenido produciendo aerosoles en el laboratorio a partir de soluciones de nigrosin y sulfato de amonio, pulverizadas con un TOPAS ATM220. El montaje utilizado para la pulverización se muestra en la Figura 2.10. Empíricamente se ha encontrado que el tiempo de pulverización adecuado para obtener datos fiables con el FEI es de 20 minutos.

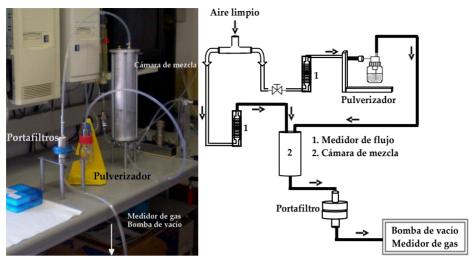


Figura 2.10. Producción de aerosoles en el laboratorio.

Se prepararon soluciones de nigrosin (C48N9H51) y de sulfato de amonio (NH4)2SO4 en diferentes proporciones, utilizando las cantidades indicadas en la Tabla 2.1, para estudiar la respuesta del FEI a cantidades extremas de las dos soluciones. El resultado se presenta en las Figuras 2.11 y 2.12. La curva para el sulfato de amonio presenta una relación satisfactoriamente lineal hasta 400 mg, mientras que para el nigrosin esta linealidad se mantiene hasta 500 mg. Para cantidades mayores a los límites superiores del rango de masa el sistema adquiere un comportamiento no lineal, definiendo por lo tanto el límite superior de detección del sistema en 500 mg por medida, lo que corresponde a 21 mg/m³ en muestreos de 24 h. La respuesta lineal del sistema proporciona un rango adecuado de trabajo para medidas con aerosoles atmosféricos cuya concentración, incluso en atmósferas muy contaminadas, es del orden de los cientos de microgramos.

Tabla 2.1. Soluciones utilizadas en la calibración del FEI

	Porcentaje de concentración		σa [Mm <sup>-1</sup> ]		Límite de detección
	en masa %	320 nm	520 nm	780 nm	en masa [mg]
	0,84	710,507	333,308	882,770	
sulfato	0,57	388,506	517,447	453,884	
de	0,42	206,905	190,602	114,927	400
amonio	0,014	84,809	325,017	232,552	400
anionio	0,009	189,623	517,576	142,868	
	0,004	378,806	313,022	71,490	
	1,01	3611,007	8112,604	7140,080	
	0,84	4631,529	9751,385	9732,504	
	0,63	3333,466	7334,661	7753,710	
	0,42	3565,299	8021,028	6555,753	
	0,09	2316,851	5160,693	4792,763	
nigrosin	0,04	1576,292	3509,814	2999,668	500
	0,009	378,468	856,686	395,321	
	0,007	258,027	658,311	292,909	
	0,002	360,841	224,037	166,983	
	0,0015	52,537	74,159	76,731	
	0,001	195,238	27,085	171,498	

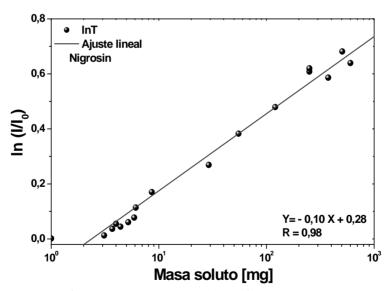


Figura 2.11. Curva de calibración con nigrosin.

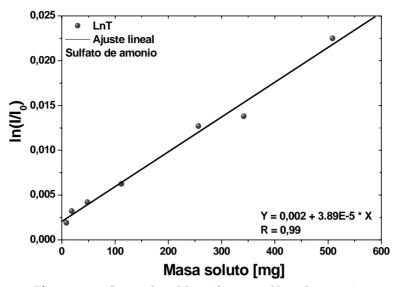


Figura 2.12. Curva de calibración con sulfato de amonio.

En las Figuras 2.13 y 2.14 se presentan la correlación y comparación, respectivamente, de la respuesta del FEI y del fotómetro PSAP a la misma cantidad de nigrosin pulverizado; en la Tabla 2.1 se muestran los valores utilizados. Se ha encontrado que la correlación de los dos fotómetros está alrededor del 99% y que las principales diferencias aparecen para las cantidades de masa cercanas al límite de saturación del PSAP.

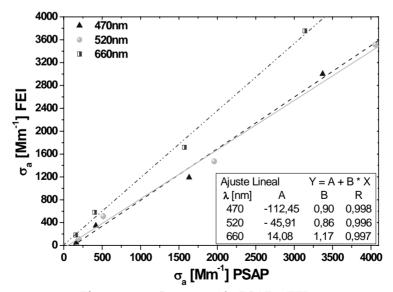
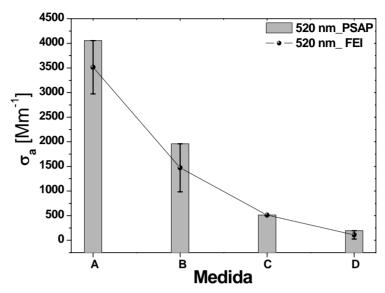


Figura 2.13. Comparación PSAP y FEI.



**Figura 2.14.**  $\sigma_{ap}$  del nigrosin medido por los dos fotómetros a 520 nm.

No. de medida	Nigrosin [g]
A	0,0291
В	0,0061
С	0,0037
D	0,0015

Tabla 2.2. Datos de pulverización del nigrosin

En la Figura 2.14 se observa que para las medidas con más baja cantidad de nigrosin (medidas C y D), la respuesta de los dos fotómetros sólo difiere en un 1%, mientras que para las medidas en las que la cantidad de nigrosin aumenta (medidas A y B), los valores del coeficiente de absorción reportados por cada instrumento difieren hasta en un 12,5 %.

Se han evaluado también las principales características de operación del sistema, entre ellas, el tiempo de estabilización de la intensidad lumínica de la lámpara de xenón y de la corriente oscura del fotodetector (Figura 2.15), encontrándose que es igual a 1 h 30 min en 0,8  $\mu$ A. La respuesta espectral del recubrimiento reflectante de la esfera integrante se muestra en la Figura 2.16. Además, utilizando las medidas hechas con filtros limpios se ha encontrado que la repetibilidad de las medidas del sistema es del 96,2%.

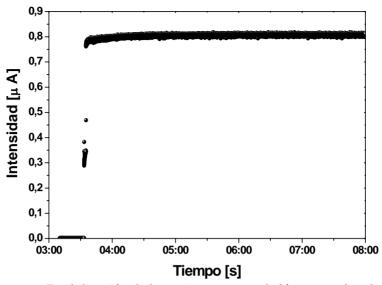


Figura 2.15. Estabilización de la corriente oscura de lámpara y fotodetector.

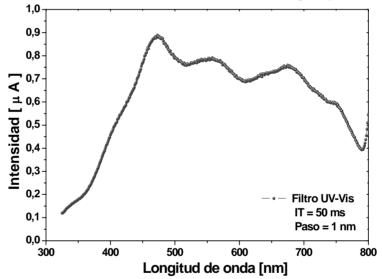


Figura 2.16. Respuesta espectral del recubrimiento OP.DI.MA.

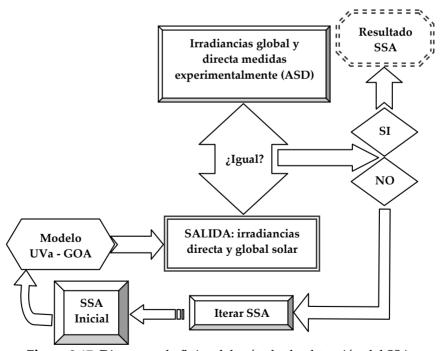
## 3. Determinación teórico - experimental del SSA

Como se ha mencionado, entre los métodos de determinación indirecta del SSA se encuentran los que utilizan medidas radiométricas a nivel de suelo de la irradiancia solar (global, directa, difusa) y de radiancia del cielo o de una combinación de ellas, integrada o espectral. Los primeros trabajos donde se aplicó esta técnica fueron realizados por King and Herman (1979) y King (1979), quienes propusieron un algoritmo estadístico para inferir la parte imaginaria del índice de refracción y el SSA utilizando medidas de radiación solar directa y difusa. En

estudios posteriores donde se combinan diversos tipos de medidas de radiación solar (Dubovik, 2002; Petters, 2003; Bais, 2005; Krotkov *et al.*, 2005; Kassianov, 2005) se ha comprobado la validez del método cuando se garantiza que las medidas experimentales han sido realizadas en condiciones de cielo claro.

En este trabajo se han empleado las medidas experimentales de irradiancia espectral global solar hechas con el espectroradiómetro ASD, y las medidas del espesor óptico del fotómetro Cimel. Este dato se usa como elemento base de entrada en el modelo de transferencia radiativa UVa-GOA, que estima la radiación global medida para determinar el SSA.

La técnica consiste en un método iterativo que permite inferir valores de SSA por minimización de las medidas experimentales con los datos teóricos del modelo de TR. Como entrada al modelo se utiliza un valor de SSA inicial dentro de un intervalo o rango físico de valores prefijado, para obtener un primer valor de irradiancia global solar, que se compara directamente con la medida del ASD; a partir de aquí el modelo repite los cálculos variando el valor de SSA hasta conseguir que la salida del modelo y la medida del ASD sean iguales o se alcance un valor mínimo de la diferencia de 0.5%, como se muestra en el esquema de la Figura 2.17. La determinación se hace para cada longitud de onda de forma independiente.



**Figura 2.17.** Diagrama de flujos del método de obtención del SSA.

### 3.1 Medidas de irradiancia solar

Se ha usado el espectroradiómetro ASD FieldSpec®Pro para medir la irradiancia global solar espectral. Este instrumento radiométricamente estable fue diseñado originalmente para la medición de reflectancia espectral de superficie. Actualmente, es usado en medidas espectrales continuas de irradiancia directa e irradiancia global solar en el rango de 350 a 2500 nm, con una resolución espectral de 3 nm a 10 nm. Se ha seleccionado este espectroradiómetro por su alta velocidad en la toma de espectros y la simultaneidad en la medida de varias longitudes de onda, lo que permite hablar de medidas prácticamente instantáneas de radiación solar.

El espectrorradiómetro ASD utiliza un haz de fibras ópticas para recoger la luz que ha sido recibida por un receptor coseno (en el caso de la irradiancia global) o por un tubo colimador (en el caso de la irradiancia directa). Dentro del instrumento, la luz es proyectada desde las fibras ópticas hacia una rejilla holográfica de difracción, donde sus longitudes de onda son separadas y reflejadas para ser medidas independientemente por tres detectores, uno para cada intervalo de longitudes de onda en los que se divide el rango espectral total de medición. Cada detector convierte los fotones incidentes en electrones que son almacenados, hasta que el detector es leído. En el tiempo de lectura, la corriente fotoeléctrica de cada detector es convertida a voltaje y digitalizada por un conversor A/D de 16 bits, para ser enviada al ordenador a través del puerto paralelo. En la Figura 2.18 se muestra un esquema básico con los elementos que constituyen el espectrorradiómetro: un bloque óptico, un bloque electrónico y una interfaz de usuario.

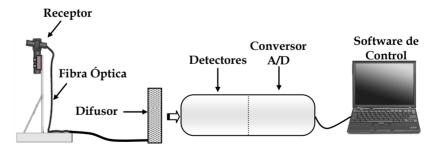


Figura 2.18. Componentes básicos del espectroradiómetro ASD FieldSpec®Pro.

El bloque óptico se encarga de recolectar la luz, usando la fibra óptica desnuda o un dispositivo de óptica primaria, como un tubo de reducción para medir radiancia cenital, un tubo limitador para la medición de irradiancia directa, o un receptor coseno remoto (RCR) para medir la irradiancia global solar. En el software de control del ASD se selecciona el tipo de óptica primaria de recolección utilizada para aplicar el correspondiente archivo de calibración.

Los tres detectores del instrumento consisten en tres espectrómetros separados: en la porción del espectro del visible al infrarrojo cercano (VNIR: 350 a 1050 nm), se mide con un vector de fotodiodos de Silicio superpuestos con filtros de separación como se muestra en la Figura 2.19a. Cada canal, que es un detector individual en sí mismo, recibe luz dentro de un estrecho ancho de banda (1.4 nm), con una resolución espectral de aproximadamente 3 nm. La porción del espectro del infrarrojo cercano (NIR) es adquirida con dos espectrómetros de barrido, que miden las longitudes de onda secuencialmente más que simultáneamente. Cada espectrómetro está compuesto de una rejilla holográfica cóncava y un detector simple de InGaAs enfriado termoeléctricamente, que está expuesto a las diferentes longitudes de onda a medida que las rejillas oscilan, como se muestra en la Figura 2.19b. El primer espectrómetro (SWIR1) mide luz entre 900 y 1850 nm; el segundo (SWIR2) entre 1700 v 2500 nm. El software de control del ASD corrige automáticamente, por empalme, el solapamiento entre intervalos de longitudes de onda. El intervalo de muestreo para cada región de SWIR es aproximadamente de 2 nm, y la resolución espectral varía entre 10 nm y 12 nm, dependiendo del ángulo de barrido en cada longitud de onda.

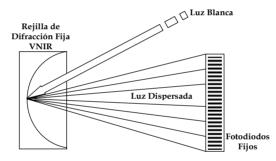


Figura 2.19a. Espectrómetro VNIR del ASD.

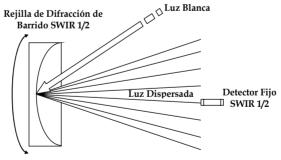


Figura 2.19b. Espectrómetros de barrido en el ASD.

En la interfaz de usuario se controlan las variables de medida a través del software *High Contrast* RS³, tales como intervalos de medida, ganancias y tiempos de integración de los detectores, además se pueden visualizar y procesar los datos medidos a través del software ASD *ViewSpecPro*. En la Figura 2.20 se muestra un espectro de irradiancia solar global, que se mide colocando el RCR en un plano

tangente a la superficie terrestre en el punto de medida, para ello se acopla el RCR (Figura 2.21), a la fibra óptica de entrada al ASD.

El receptor coseno RCR integra todos los haces del flujo radiante incidente sobre su superficie, tanto el tubo como el disco están diseñados para optimizar la respuesta coseno. El fotosensor del espectroradiómetro detecta la energía radiante transmitida a través del disco difusor.

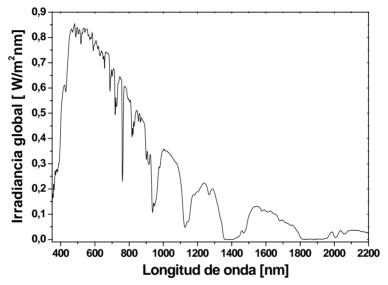


Figura 2.20. Irradiancia global solar, estación de ALOMAR, día 30 de junio de 2008.



**Figura 2.21**. Receptor coseno.

La irradiancia global se mide en un plano horizontal, lo que hace necesario nivelar el receptor RCR. Si esta alineación no se hace correctamente puede suponer un error en la medida no despreciable. Además, es necesario que el horizonte esté despejado, es decir que no existan edificios, árboles, etc., por encima del nivel del RCR. Para la nivelación, el RCR está provisto de un nivel de burbuja circular en la parte superior y para garantizar un horizonte despejado en la medida se coloca sobre un trípode de 2 m de altura, como se muestra en la Figura 2.22.

En general, los métodos que existen para realizar calibraciones en instrumentos radiométricos son los siguientes: en irradiancia directa y/o global se utilizan, la calibración en laboratorio con una fuente radiométrica de valores perfectamente conocidos y la calibración por intercomparación con instrumentos radiométricos de referencia. El espectroradiómetro ASD está precisamente calibrado en longitud de onda para cada rango y detector, y también radiométricamente para cada elemento de óptica primaria, por lo tanto, para la medición de la irradiancia global solar, el ASD está provisto de una calibración de fábrica que ha sido utilizada en este trabajo, y que se ha realizado en un laboratorio de calibración utilizando una lámpara calibrada NIST. Para evitar la influencia de la temperatura en la corriente oscura, el ASD se coloca dentro de una nevera que se mantiene a una temperatura constante de 23°C (±2°C), y para reducir el ruido óptico y electrónico, el registro de datos se hace promediando un total de 10 espectros por minuto.



Figura 2.22. Montaje del espectroradiómetro ASD.

### 3.2 Modelo de transferencia radiativa UVa-GOA

Este modelo ha sido desarrollado por el Grupo de Óptica Atmosférica de la Universidad de Valladolid (UVa-GOA) (Cachorro, 1985; Durán, 1997; Cachorro *et al*, 2000) con el objetivo principal de estimar la irradiancia solar espectral a nivel de suelo en dos rangos diferentes, en el ultravioleta de 280 a 400 nm y en el visible-infrarrojo de 300 a 1000 nm. La solución de la ETR se basa en el método propuesto por Ambartsumian (Sobolev, 1963) que proporciona expresiones analíticas simples y de bajo costo computacional.

En la Figura 2.23 se presenta un diagrama en bloques de la estructura del modelo UVa-GOA. Éste, considera la atmósfera como una monocapa y requiere como parámetros de entrada, datos empíricos como la irradiancia extraterrestre,

los coeficientes de absorción de los gases relevantes en el rango espectral seleccionado (p.ej. ozono y nitrógeno), el albedo del suelo, el AOD y el parámetro de asimetría (g). En este caso, se han utilizado la irradiancia extraterrestre suavizada de Gueymard (1995) con resolución de 1 nm y el factor de asimetría espectral g de D'Almeida et al. (1991), igual a 0,70 para 450 nm, 0,69 para 550 nm y 0,68 para 700 nm. El AOD se ha obtenido de los datos del fotómetro CIMEL y las cantidades de ozono de las medidas del espectrofotómetro BREWER, como datos experimentales.

El parametro más sensible es el AOD, pero éste es dado por el fotómetro CIMEL con buena precisión. Mientras que el parámetro g, aunque es mucho menos sensible, debe asumirse como un valor promedio obtenido de los modelos de aerosoles y datos derivados de otros valores experimentales, puesto que es deconocido para la zona de estudio (Fiebig *et al.*, 2007).

En la Figura 2.24 se presenta la variación de la salida del modelo en irradiancia global, en función del SSA y del AOD, considerando fijos g,  $\lambda$  y el ángulo solar zenital. La irradiancia global para una longitud de onda fija aumenta con el incremento del valor del SSA, por lo tanto, se espera que para las longitudes de onda de trabajo, el modelo presente una respuesta adecuada para la comparación con las medidas experimentales del ASD, al observar en la salida del modelo, que los cambios en la irradiancia global para valores altos del SSA son bastante evidentes incluso para bajos valores del AOD.

A pesar de que la irradiancia difusa es la medida radiativa más afectada y sensible al SSA, es también la más incierta y la de mayor porcentaje de error experimental, por lo tanto, de acuerdo a la sensibilidad presentada por el modelo y la estabilidad en las medidas, en este trabajo se utilizan los resultados de irradiancia global solar para el método de obtención del SSA. En Krotkov *et al.* (2005), se describe el buen acuerdo de los resultados obtenidos utilizando este método con la irradiancia global, en comparación con las irradiancias directa y difusa.

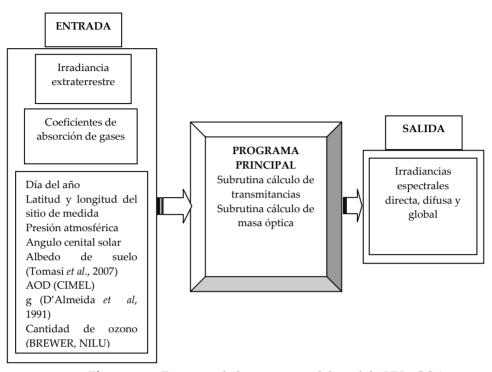
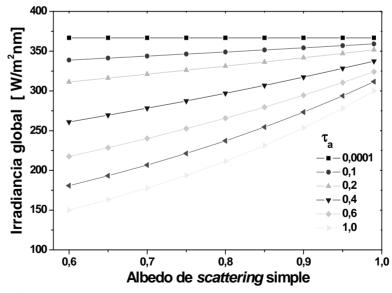


Figura 2.23. Esquema de la estructura del modelo UVa-GOA



**Figura 2.24.** Irradiancia global solar modelada con el UVa-GOA para  $\lambda$  = 400 nm y SZA=60°

### CAPITULO 3

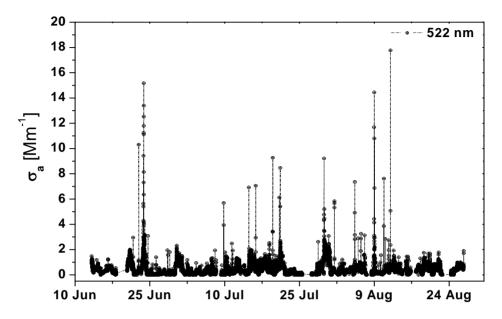
## Propiedades ópticas de los aerosoles en ALOMAR

Los datos del coeficiente de absorción y de *scattering*, con sus respectivos parámetros de Ångström, obtenidos usando los métodos e instrumentos descritos en el Capitulo 2, se presentan y describen a continuación. Las medidas de absorción realizadas durante esta campaña y los parámetros derivados de las mismas, constituyen los primeros datos de absorción debida a aerosoles reportados para la estación sub-Ártica de ALOMAR. Encontrándose que tanto el coeficiente de absorción como de *scattering* tienen valores extraordinariamente bajos, como corresponde a una zona remota y de baja contaminación atmosférica.

# 1. Coeficiente de absorción y parámetro Ångström de absorción

El PSAP mide el coeficiente de absorción con una resolución temporal de un segundo; para la presentación de los datos en este trabajo se han utilizado los promedios cinco minutales, horarios y diarios. En la Figura 3.1 se presenta la serie temporal de σ<sub>a</sub> durante el periodo de medida para una de las longitudes de onda del fotómetro, estos datos, promediados cada cinco minutos son los obtenidos directamente por el instrumento. La dispersión provocada por los valores más grandes, se elimina al encontrar que la mayoría de los datos se concentra en valores menores que 2 Mm<sup>-1</sup>, como se muestra en el histograma de frecuencias de la Figura 3.2., obtenido utilizando el rango completo de valores (desde 0 hasta 17,95 Mm<sup>-1</sup>) y con un paso de conteo de 0,02 Mm<sup>-1</sup>. El límite diario de detección del instrumento se ha fijado en 0,02 Mm<sup>-1</sup>, y utilizando una campana de gauss

como función de ajuste en el histograma, se encontró que el 95,4% de los datos de  $\sigma_a$  se encuentran en el rango de 0,05 a 1,2  $Mm^{-1}$ .



**Figura 3.1.** Serie temporal de  $\sigma_a$  a partir del promedio cincominutal de los datos medidos directamente por el PSAP.

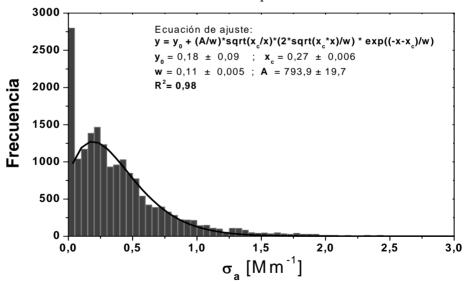
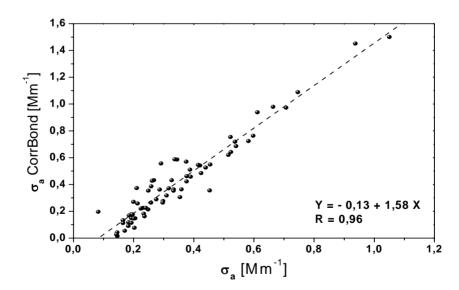


Figura 3.2. Histograma de los datos de  $\sigma_a$ .

Las correcciones para los efectos del múltiple *scattering*, la presencia de partículas dispersoras en la superficie del filtro y las calibraciones de flujo de aire, se han hecho usando el método empírico descrito en el Capitulo 2, sección 2.2.1 propuesto por Bond *et al.* (1999). Los datos del coeficiente de *scattering* medidos

con el nefelómetro TSI con una resolución temporal de un minuto, se han utilizado para corregir cada dato medido por el PSAP. La relación de los datos de  $\sigma_a$  corregidos y los no corregidos, para todas las longitudes de onda del PSAP, es lineal dentro del rango de valores medidos (R=0,96). En la Figura 3.3 se muestra esta relación para 522 nm, con los promedios diarios. Se debe precisar que, a partir de esta sección se utilizarán los valores promedios diarios de  $\sigma_a$ , por dos razones: la primera, disminuir la dispersión estadística de los datos originada por los valores bajos del parámetro. La segunda, por comparación con los datos obtenidos con el fotómetro de esfera integrante, que provee sólo un valor por día. Los promedios cincominutales y horarios se utilizarán específicamente para mostrar la precisión de los datos en la evaluación del parámetro de Ångström de absorción.

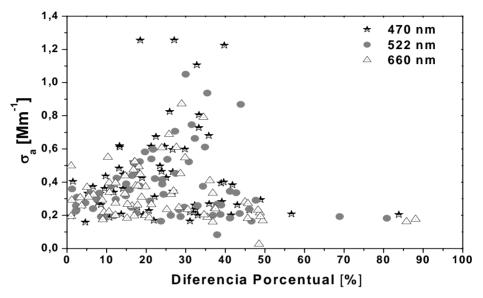
Las diferencias porcentuales más altas entre los datos corregidos y los no corregidos de  $\sigma_a$ , aparecen para los valores más bajos medidos por el PSAP; mientras que, para el 70% de los datos las diferencias oscilan entre el 15% y el 30%, como se muestra en la Figura 3.4. De acuerdo a Bond *et al.* (1999) los valores corregidos pueden variar hasta en un 23%, en este caso, el rango de variación es un poco más amplio debido a que la corrección se hace sobre valores pequeños de los coeficientes tanto de absorción como de *scattering*, condición que reduce la certeza del procedimiento de corrección empírica utilizado.



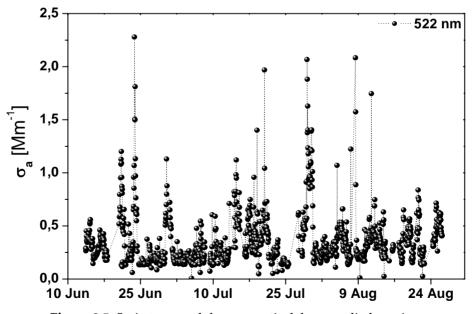
**Figura 3.3**. Correlación entre σa diarios corregidos y sin corregir a 522 nm.

Una vez corregidos los datos, se presentan las series temporales para los promedios horarios y diarios en las Figuras 3.5 y 3.6, respectivamente. El análisis estadístico se ha realizado a partir de los promedios horarios (Tabla 3.1), para éstos, el valor más alto de  $\sigma_a$  durante la campaña para 522 nm se obtuvo en el mes

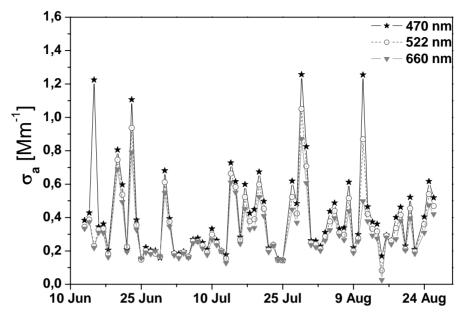
de junio (2,28 Mm<sup>-1</sup>), mientras que el más bajo se midió en el mes de julio (0,01 Mm<sup>-1</sup>). Tal y como se presenta en las estadísticas mensuales y de campaña (Figuras 3.7 y 3.8), el comportamiento espectral del coeficiente de absorción indica una disminución en función de la longitud de onda de medida, como se ha observado en trabajos anteriores (Sheridan *et al*, 2005; Bergstrom *et al*, 2002).



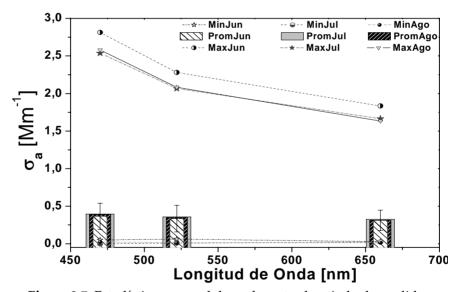
**Figura 3.4.** Variación de σ<sub>a</sub> respecto de la corrección de datos.



**Figura 3.5.** Serie temporal de  $\sigma_a$  a partir del promedio horario.



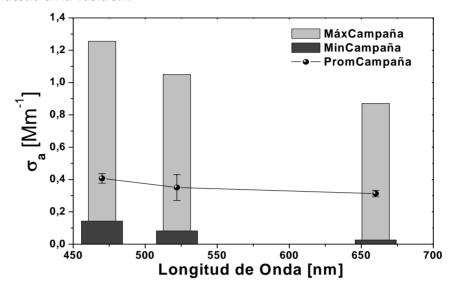
**Figura 3.6.** Serie temporal de  $\sigma_a$  a partir del promedio diario.



**Figura 3.7.** Estadística mensual de  $\sigma_a$  durante el periodo de medida.

Los valores de  $\sigma_a$  medidos se encuentran en los rangos: 0,01 a 2,81 Mm<sup>-1</sup>, 0,01 a 2,28 Mm<sup>-1</sup> y 0,01 a 1,83 Mm<sup>-1</sup> para 470, 522 y 660 nm, respectivamente. Mientras que los valores medios para estas longitudes de onda han sido 0,39, 0,35 y 0,32 Mm<sup>-1</sup>. Se ha encontrado también que, el 10% de las medidas para cada una de las longitudes de onda, se encuentran por debajo de 0,15 Mm<sup>-1</sup>, mientras que el 90% de los valores son menores que 0,69 Mm<sup>-1</sup> para 470 nm, que 0,61 Mm<sup>-1</sup> para

522 nm y que 0,54 Mm<sup>-1</sup> para 660nm, durante toda la campaña de medida, como se muestra en la Tabla 3.1.



**Figura 3.8.** Estadística de  $\sigma_a$  durante la campaña de medida.

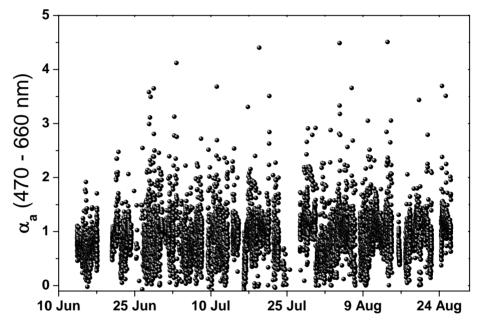
A pesar de que, hasta este momento la estación de ALOMAR no cuenta con medidas in-situ de absorción que puedan usarse como referencia o punto de comparación, los valores medios obtenidos se pueden comparar con datos proporcionados para estaciones con características similares, como la estación Barrow en Alaska (71°17′ N, 156°45′ O), donde los valores medios de  $\sigma_a$  se encuentran entre 0,05 y 0,3 Mm<sup>-1</sup> para el verano (Delene and Ogren, 2002); este mismo rango de valores es el que se ha obtenido para el sur de Groenlandia  $(64^{\circ}10' \text{ N}, 51^{\circ}44' \text{ O})$  (ver apéndice A). A pesar la gran cantidad de datos de  $\sigma_a$  que se encuentran en la bibliografía, no es posible una comparación directa con los datos medidos en esta campaña. Además de que cada estación o lugar de medida, tiene características geográficas y meteorológicas específicas, las medidas se realizan con diferentes instrumentos que tienen longitudes de onda de trabajo distintas, los datos son reportados para diferentes periodos de medida y sobre diferentes promedios temporales. Todas estas condiciones limitan la comparación directa, por ello, la comparativa hecha en este trabajo es de tipo general y sólo sobre el rango total de valores medidos durante la campaña.

Esta memoria constituye también, el primer trabajo completo realizado en el GOA utilizando el PSAP. Anteriormente, este instrumento fue utilizado por el grupo en una intercomparación realizada en la ciudad de Granada (España). Las medidas reportaron que  $\sigma_a$  se encontraba en el rango de 1,7 a 135 Mm<sup>-1</sup> para 660 nm, valores propios de una atmósfera urbana (Lyamani *et al*, 2008).

Tabla 3.1. Estadística de los parámetros de absorción obtenidos durante la campaña de verano Alomar 2008.

				•							•					
		m(	Junio			n(	Julio			Age	Agosto			Campaña	aña	
$\lambda_1 = 470 \text{ nm}$		σa [Mm <sup>-1</sup> ]	-	ප්	υ L	σa [Mm <sup>-1</sup> ]	Į.	ප්	<b>و</b>	σa [Mm <sup>-1</sup> ]	1	<b>G</b> a	0	σa [Mm <sup>-1</sup> ]		<b>Q</b>
λ2= 522 nm λ3= 660 nm	$\lambda_1$	λ2	λ³	470-660	λ1	λ2	λ³	470-660	$\lambda_1$	$\lambda_2$	تې	470-660	γ,	γ2	ಸ	470-660
Media	96'0	0,33	0,31	0,71	0,40	96'0	0,32	0,84	66'0	0,35	0,31	0,92	66'0	0,35	0,32	0,84
SD	0,33	0,28	0,23	0,25	0,34	0,28	0,23	0,28	0,24	0,19	0,15	0,33	0,30	0,25	0,21	0,31
Máximo	2,81	2,28	1,83	1,83	2,54	2,07	1,66	2,04	2,58	2,08	1,63	3,03	2,81	2,28	1,83	3,03
Mínimo	20′0	90′0	£0′0	0,03	10'0	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01	0,03
Mediana	0,25	0,23	6,23	0,70	97′0	0,25	0,24	98′0	0,34	0,31	0,29	66'0	0,29	0,274	0,25	0,84
P10	0,14	0,14	0,14	0,45	0,15	0,14	0,14	0,50	0,20	0,18	0,17	0,53	0,15	0,15	0,15	0,50
P90	69'0	0,64	85'0	86′0	22'0	89′0	69'0	1,08	79'0	0,54	0,48	1,23	69'0	0,61	0,54	1,14

La dependencia espectral del coeficiente de absorción medido por el PSAP se estudia a través del exponente Ångström de absorción ( $\alpha_a$ ), obtenido a través del ajuste lineal en la gráfica log-log de  $\sigma_a$  versus  $\lambda$ , para el rango de longitudes de onda del fotómetro (470-660 nm). En la Figura 3.9 se presenta la variación temporal del parámetro  $\alpha_a$  a partir de los datos cinco minutales, durante el periodo de campaña. Se observa que sólo un 1,24% de los datos son mayores que 3, indicando que los valores medidos del coeficiente de absorción, aunque bajos, tienen una gran precisión, es decir, el error asociado a su medida es pequeño. Mientras que, como se verá en la sección 3 de este capitulo, los datos del coeficiente de *scattering* medidos por el nefelómetro muestran una gran cantidad de valores mucho mayores que 3, siendo  $\alpha$  = 4 el límite impuesto por la teoría de Rayleigh.



**Figura 3.9.** Evolución temporal del parámetro  $\alpha_n$  en el rango 470-660 nm, obtenido a partir de los promedios cincominutales.

El exponente de Ångström para la absorción proporciona una indicación de la contribución de otras partículas absorbentes además del BC. Para valores de  $\alpha$ a aproximadamente iguales a 1, se tiene la presencia predominante de BC; mientras que para valores mayores que 1, la presencia de materia orgánica o polvo absorbente en las longitudes de onda UV y visible cercano, es determinante (Lack *et al*, 2009; Bergstrom *et al*, 2007; Kirchstetter *et al*, 2004). Los valores de  $\alpha$ a calculados se encuentran en el rango de 0,03 a 3,03, con un valor medio de 0,84 y una desviación estándar de 0,31, como se muestra en la Tabla 3.1. El amplio rango obtenido, es el producto de la recolección de diferentes tipos de aerosol

absorbente durante el periodo de medida. También se debe resaltar que el parámetro  $\alpha_a$  tiene una alta sensibilidad a la variación espectral de  $\sigma_a$ , por lo que, teniendo en cuenta la incertidumbre en su determinación los altos valores de este parámetro deben usarse con extremo cuidado. Por ejemplo, para el máximo valor calculado ( $\alpha_a$  = 3,03) registrado el día 13 de agosto, se debe tener en cuenta su poca fiabilidad, por cuanto corresponde a valores muy pequeños del coeficiente de absorción (menores a 0,1 Mm<sup>-1</sup>), aumentando la incertidumbre en la determinación de  $\alpha_a$ .

A partir del análisis estadístico, se encontró que el 90% de los datos están por debajo de 1,14, mostrando entonces, que durante el período de medida se recolectaron aerosoles con alto contenido en BC y también, aerosoles provenientes de la materia orgánica. El valor medio obtenido es una característica de atmósferas que se pueden catalogar como limpias o muy limpias, en las cuales el BC aparece apenas en contadas situaciones y en bajas concentraciones.

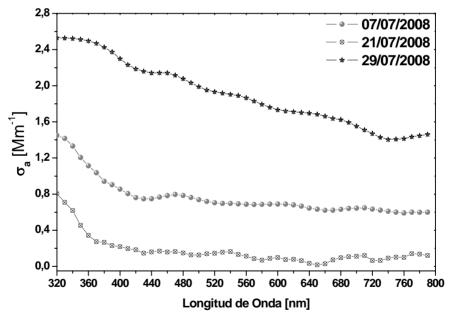
## 2. Comparación de los datos medidos por el PSAP y el FEI

Como se describió en el Capitulo 2, se han utilizado dos métodos basados en filtros para la medida del coeficiente de absorción, el PSAP y el fotómetro de esfera integrante (FEI). Este último, proporciona medidas espectralmente continuas en el rango de 320 a 800 nm, con una incertidumbre del 1%, atribuida a la recolección y medida del tamaño de la muestra en el filtro utilizado en el impactador DEKATI. A este valor se le debe agregar el adjudicado al efecto de medir parte de la dispersión como absorción, y que se ha fijado en aproximadamente 9% (Bond *et al*, 1999) para todos los instrumentos basados en este método. Es importante mencionar que la aparición de espectros continuos del coeficiente de absorción sigue siendo escasa en la bibliografía, pero además, para el lugar de medida bajo estudio, se presentan en esta sección, los primeros y únicos espectros medidos hasta el momento.

A pesar de las dificultades técnicas de la medida, relacionadas con la baja carga de aerosoles depositada en los filtros recolectados con el impactador, la obtención de espectros continuos del coeficiente de absorción es primordial en la identificación del tipo de aerosoles que arriban al sitio de medida (Müller et~al, 2009). Por ello, como continuación de trabajos anteriores desarrollados en el GOA (Mogo, 2006: Mogo et~al. 2005), se ha mejorado la técnica para su posterior aplicación en otras zonas de estudio y que junto con datos de concentración y tamaño de partículas, permitirá una caracterización completa de las propiedades físicas y radiativas de los aerosoles. La Figura 3.10 muestra la evolución espectral de  $\sigma_a$  para tres días representativos de la campaña, uno con

valores extremadamente bajos (21 de julio), otro con valores medios (07 de julio) y otro con valores altos (29 de julio).

Como se esperaba, el coeficiente  $\sigma_a$  disminuye con el incremento de la longitud de onda, comportamiento conocido como absorción gris y que es característico del carbón absorbente (Bergstrom, 1972; Foot and Kilsby, 1989); pero además de la absorción gris, se nota como entre 320 y 400 nm, el coeficiente disminuye de manera más pronunciada en los dos espectros de menor valor del coeficiente de absorción, sugiriendo que para determinados tipos de partículas o composición de aerosoles, la absorción en el ultravioleta cercano es mucho mayor que en el visible. Identificar la composición de las partículas presentes en la muestra recogida, para explicar este comportamiento, requeriría el estudio y análisis a través de métodos espectroscópicos y químicos, que quedan por fuera del objetivo de esta investigación. La importancia de los resultados obtenidos en el análisis de la evolución espectral de  $\sigma_a$ , recae en el hecho de que son directamente aplicables en cálculos de transferencia radiativa que permiten determinar el forzamiento radiativo debido a los aerosoles.

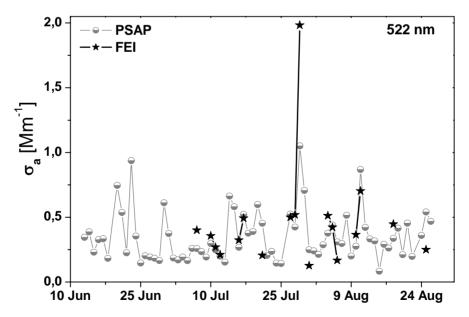


**Figura 3.10.** Variación espectral de  $\sigma_0$  para tres días representativos de la campaña (7, 21 y 29 de Julio de 2008)

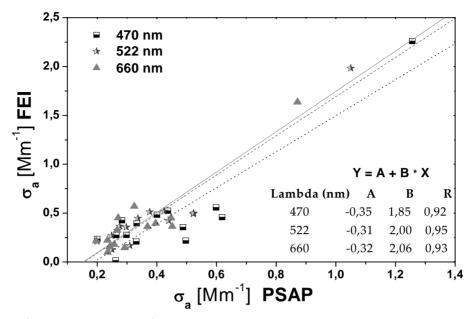
A continuación, se presenta la comparación y correlación de los datos proporcionados por este fotómetro con los datos en promedio diario de  $\sigma_0$  medidos por el PSAP. Se han seleccionando del FEI las longitudes de onda de 470, 520 y 660 nm, como se muestra en las Figuras 3.11 y 3.12. En este punto se

debe recordar que la resolución del FEI es de 10 nm, por lo tanto se ha seleccionado la longitud de onda de 520 nm como la más cercana a la de 522 nm del PSAP. Estas dos figuras muestran el buen acuerdo de los valores obtenidos a través de las dos técnicas, que aunque comparten la misma base física tienen características técnicas diferentes.

El mejor factor de correlación se ha obtenido para 520 nm (R=0,95) y el más bajo para 470 nm (R=0,92), indicando no sólo el buen acuerdo de los instrumentos respecto de la medida de  $\sigma_a$ , sino también la buena respuesta obtenida con el fotómetro caracterizado en este trabajo. El rango de valores del coeficiente de absorción medido por este instrumento cubre desde 0,13 a 1,98 Mm<sup>-1</sup>, con una media de 0,45 Mm<sup>-1</sup> para 520 nm, mientras que el rango de los datos proporcionados por el PSAP en la estadística diaria es de 0,08 a 1,05 Mm<sup>-1</sup>, con una media de 0,35 Mm<sup>-1</sup> para 522 nm. Esta diferencia del 28,5% surge específicamente por el alto valor registrado el día 29 de julio y que tiene un alto impacto sobre el conjunto de datos obtenidos con el FEI, si se considera que, debido a las cambiantes condiciones meteorológicas del lugar de medida, la recolección de muestras de aerosol con los filtros en el impactador DEKATI se hizo sólo durante 18 de los 72 días de campaña. El valor de  $\sigma_a$  proporcionado por el FEI para este día, es bastante más alto que el medido por el PSAP y aunque indica igualmente la presencia de partículas absorbentes durante la jornada, se debe notar que la respuesta del FEI a la absorción debida a aerosoles es más elevada.



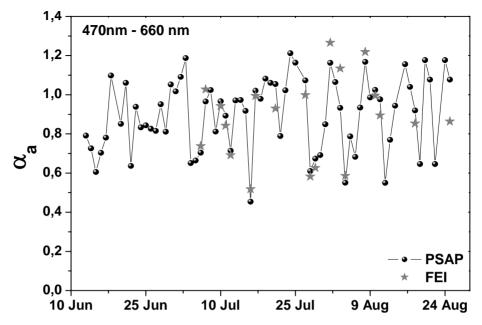
**Figura 3.11.** Comparación de los valores diarios de los coeficientes  $\sigma_{\alpha}$  medidos por el PSAP y el FEI.



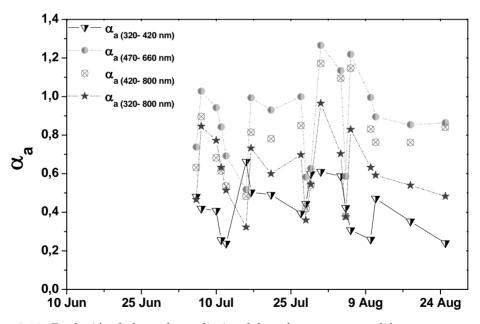
**Figura 3.12.** Correlación entre el PSAP y el FEI, para los valores diarios de  $\sigma_n$ .

Después de comprobar la buena respuesta del FEI, se ha calculado el parámetro  $\alpha_n$  para el rango de longitudes de onda del PSAP (Figura 3.13). A pesar de que los días aptos para la recolección de muestra con el impactador DEKATI han sido pocos, el número de medidas tanto para el coeficiente de absorción como para el parámetro alfa de absorción por parte del FEI es aceptable. Mientras la media diaria de  $\alpha_n$  calculada a partir de los datos del PSAP es de 0,90, la media a partir de los datos obtenidos con el FEI es de 0,88.

En la Figura 3.14 se observa el comportamiento y evolución temporal del parámetro  $\alpha_a$  para cuatro rangos espectrales distintos: el de la región UV-A (320 - 420 nm), el rango impuesto por las longitudes de onda del nefelómetro (450 – 700 nm), utilizadas en el cálculo del albedo de *scattering* simple (Capitulo 4), el rango de longitudes de onda del visible (420 – 800 nm) y finalmente, el rango de medida del FEI. Se observa que los valores del parámetro alfa de absorción para el rango espectral del UV-A, son los más bajos y se encuentran en el rango de 0,23 a 0,66 con una media de 0,42, indicando que durante el período de medida no hubo presencia de polvo absorbente ni materia orgánica. Para el rango de longitudes de onda del PSAP los valores oscilan entre 0,51 y 1,26. En el rango del visible se tiene el valor medio más alto (0,74) y para el rango completo de longitudes de onda del FEI, los valores se encuentran entre 0,32 y 0,96.



**Figura 3.13.** Parámetro  $\alpha_a$  calculado para los datos diarios del PSAP y del FEI.

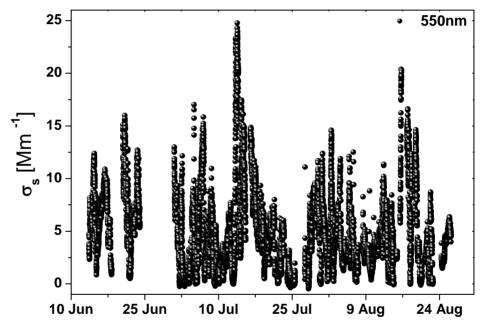


**Figura 3.14.** Evolución de los valores diarios del parámetro  $\alpha_n$  para diferentes rangos espectrales obtenidos con el FEI.

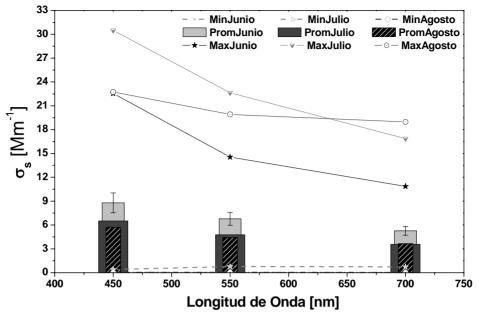
# 3. Coeficiente de scattering y parámetro Ångström de scattering

En la Figura 3.15 se presenta la serie temporal de los promedios cincominutales, de las medidas del coeficiente de *scattering* realizadas con el nefelómetro TSI, para

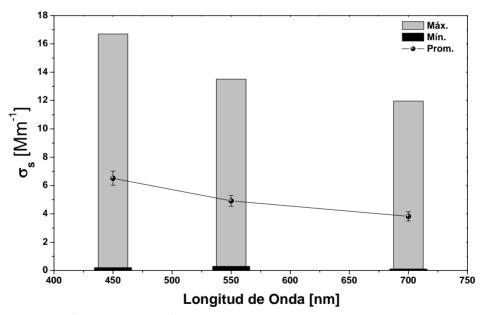
el periodo comprendido entre el 13 de junio y el 25 de agosto de 2008. Este instrumento mide en las longitudes de onda de 450, 550 y 700 nm, pero en la figura se presentan sólo los datos medidos a 550 nm. Se ha observado que el rango más amplio de valores se ha registrado en el mes de julio, mientras que, los valores medios más altos se registraron en el mes de junio, como se muestra en la Figura 3.16 de la estadística mensual, en la Figura 3.17 correspondiente a la estadística de la campaña, y en la Tabla 3.2. Los valores medios calculados para  $\sigma_8$  han sido, 6,52, 4,91 y 3,82 Mm<sup>-1</sup> para 450, 550 y 700 nm, respectivamente. El análisis de los percentiles muestra que el 90% de los datos medidos se encuentran por debajo de 9,66 Mm<sup>-1</sup>, mientras que sólo el 10% del total de datos registrados son menores que 1,79 Mm<sup>-1</sup> para 550 nm.



**Figura 3.15.** Serie temporal de  $\sigma_s$  para la estación de ALOMAR, a partir de los promedios cinco minutales.



**Figura 3.16.** Estadística de  $\sigma_s$  mensual durante el periodo de medida.

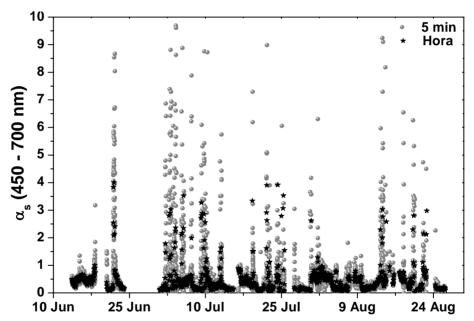


**Figura 3.17.** Estadística de  $\sigma_s$  durante la campaña de medida.

Al igual que el coeficiente de absorción, el coeficiente de *scattering* disminuye con el incremento en la longitud de onda. Para estudiar más en detalle la dependencia de este coeficiente con la longitud de onda se ha calculado el parámetro de Ångström para el *scattering*. En la Figura 3.18 se muestra la evolución temporal de este parámetro durante el periodo de medida. La

estadística mensual y de campaña correspondiente a este parámetro se presenta en la Tabla 3.2. Si el *scattering* es dominado por partículas de diámetro menor que  $1 \mu m$  (partículas en modo fino)  $\alpha_s$  tiene valores cercanos a 2, pero tiene valores cercanos a cero, cuando es dominado por partículas de unos pocos micrones de diámetro, es decir, por partículas en modo grueso (Seinfeld and Pandis, 1998; Lyamani *et al.*, 2008).

El rango de valores registrado en el caso bajo estudio, cubre desde 0,07 a 2,27, este amplio rango de valores se mantiene durante los tres meses de campaña, sugiriendo la presencia de partículas de diferentes diámetros y diferente composición. El valor medio de campaña es de 1,23. Los valores mucho mayores que 2 en los promedios horarios y cincominutales, generados por los extraordinariamente bajos valores del coeficiente  $\sigma_s$ , no se han tenido en cuenta en el análisis estadístico, por su falta de sentido físico.



**Figura 3.18.** Evolución temporal del parámetro αs en el rango 450-700 nm.

Tabla 3.2. Estadística de los parámetros de scattering obtenidos durante la campaña de verano, Alomar 2008.

		Junio	и́о			Julio	io			Agosto	sto			Campaña	oaña	
$\lambda_1 = 450 \text{nm}$		σs [Mm <sup>-1</sup> ]		ຮ້	<b>D</b>	σs [Mm <sup>-1</sup> ]		ຮ້	b	σ <sub>s</sub> [Mm <sup>-1</sup> ]	_	ಕೆ		σ <sub>s</sub> [Mm <sup>-1</sup> ]	_	<b>క</b>
λ2= 550nm λ3= 700nm	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	450-700	λ1	$\lambda_2$	$\lambda_3$	450-700	کئ	$\lambda_2$	አ³	470-700	λ1	$\lambda_2$	$\lambda_3$	450-700
Media	8,79	6,78	5,26	1,35	6,47	4,72	3,52	1,13	5,49	4,21	3,38	1,14	6,52	4,91	3,82	1,23
SD	4,35	2,94	2,13	0,62	5,43	3,99	3,10	0,59	4,00	3,22	2,96	0,62	4,02	3,05	2,56	0,61
Máximo	22,56	14,55	10,85	2,27	30,50	22,64	16,87	1,97	22,74	19,91	18,97	2,09	16,70	13,51	11,97	2,27
Mínimo	66'0	92'0	0,73	20'0	0,01	0,01	0,01	0,37	0,01	0,03	0,01	0,12	0,21	0,29	0,11	0,07
Mediana	8,37	6,41	4,95	1,40	5,95	4,15	2,89	0,88	4,54	3,41	2,59	0,94	5,70	4,23	3,31	1,34
P10	3,50	2,96	2,75	0,47	0,28	0,36	0,43	0,37	1,45	1,12	0,82	0,35	2,08	1,79	1,38	0,37
06d	14,11	10,34	8,07	2,04	13,20	9,53	06'2	1,86	10,84	8,51	6,87	1,96	12,44	99'6	28′9	2,00

## 4. Clasificación de las retrotrayectorias

Complementando el estudio de las propiedades ópticas de los aerosoles, se ha evaluado su relación con las masas de aire presentes en la estación de medida durante los días de campaña. Las retrotrayectorias se han calculado a tres alturas de llegada diferentes (500, 1500 y 3000 m) con un tiempo de cálculo de 120 horas, utilizando el modelo HYSPLIT<sup>17</sup> desarrollado por el NOAA<sup>18</sup> (Draxler and Rolph, 2003) y que utiliza la base de datos meteorológica GDAS<sup>19</sup>. La clasificación de las trayectorias seguidas por las parcelas de aire que arribaron a la estación ALOMAR, se ha hecho considerado las tres alturas mencionadas y asignando cada trayectoria al sector en el que tiene mayor tiempo de permanencia (Figura 3.19). La metodología de clasificación está descrita en detalle en trabajos anteriores del Grupo de Óptica Atmosférica (Toledano, 2005; Toledano *et al.*, 2009). Específicamente para la estación de ALOMAR, se ha realizado la clasificación para el período comprendido entre el 1 de enero de 2002 y el 31 de diciembre de 2007 (Rodríguez, 2009), en este trabajo se han clasificado las masas de aire para los tres meses de campaña, junio, julio y agosto de 2008, como se muestra en la Tabla 3.3.

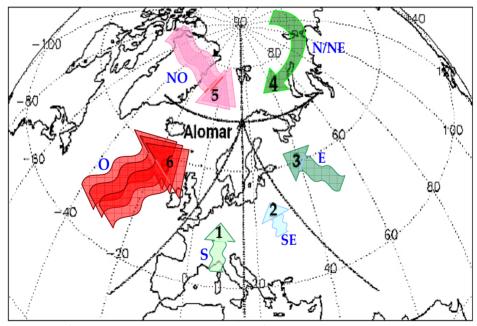


Figura 3.19. Sectores de clasificación de las retrotrayectorias.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> HYSPLIT: Acrónimo del nombre inglés *Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> NOAA: Acrónimo para National Oceanic and Atmospheric Administration.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> GDAS: Acrónimo de *Global Data Assimilation System*.

**Tabla 3.3**. Clasificación de las masas de aire.

Sectores	Número de días	Frecuencia %
6	21	28,4
5	18	24,3
4	15	20,3
3	8	10,9
2	3	4,1
1	10	12,2

La mayor afluencia de masas de aire procede del océano Atlántico (Sectores 5 y 6), con el 53% de los días de campaña. Estas parcelas de aire se han relacionado con sistemas de bajas presiones y por tanto, con precipitaciones. Por ello, y aunque sólo 13 de los 72 días de campaña se presentaron con lluvia (18% de los días), éstos representan el 62% de los días clasificados en este sector. Por otra parte, la mayoría de las masas de aire procedentes del continente europeo, ubicadas en los sectores 1,2 y 3 alcanzan sólo el 27% de los días analizados. Finalmente, las masas de aire clasificadas en el sector 4 representan el 20% de los días en estudio, estas masas proceden especialmente del océano Ártico.

A pesar del corto periodo de medidas, el análisis de las retrotrayectorias permite destacar la baja influencia que durante el verano, pueden tener las fuentes de aerosol natural y/o antropogénico ubicadas en el continente europeo, mientras que los aerosoles marinos tienen alta presencia en el lugar de medida, como se ha comprobado en el detallado análisis presentado por Rodríguez (2009) para la estación de ALOMAR entre los años 2001 y 2007. En el capítulo siguiente (Capitulo 4, sección 1), se examinará la relación de los sectores de clasificación de las masas de aire con los parámetros ópticos de los aerosoles.

## **CAPITULO 4**

## Determinación del albedo de scattering simple (SSA)

Se presentan a continuación los primeros resultados de este importante parámetro radiativo en la estación de ALOMAR, aplicando el método de obtención directa a través de la medida in-situ de los coeficientes de *scattering* y absorción, como también, a través de la aplicación del método teórico experimental basado en medidas de irradiancia solar global. Los dos métodos muestran una concordancia razonable, aunque se debe resaltar que las dos formas de determinación de este parámetro adimensional tienen un significado físico diferente, puesto que el primero representa un valor in-situ o puntual, mientras que el segundo tiene un carácter columnar. Al final del capítulo, se analizan los días más relevantes de la campaña respecto de los parámetros de absorción de los aerosoles.

## 1. SSA obtenido por medidas in situ

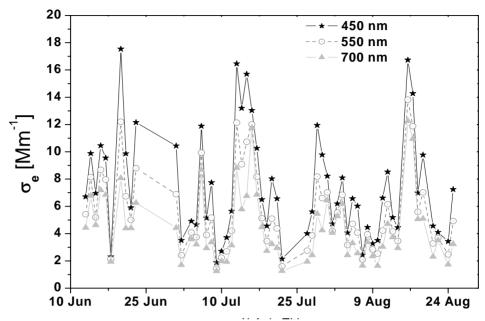
# 1.1 Coeficiente de extinción y parámetro Ångström de extinción

Antes de calcular el albedo de *scattering* simple, se han obtenido los valores del coeficiente de extinción ( $\sigma_e = \sigma_a + \sigma_s$ ), y del parámetro Ångström de extinción  $\alpha_e$ , para las longitudes de onda de 450, 550 y 700 nm. Puesto que el PSAP mide a 470, 522 y 660 nm, los valores de  $\sigma_a$  a estas longitudes de onda, se obtuvieron a partir del ajuste lineal de la gráfica log-log de  $\sigma_a$  vs  $\lambda$ (nm), conociendo la pendiente  $\alpha_a$  (470-600), que como se mostró en la sección 1 del capitulo 3, tiene un muy buen comportamiento que indica la fiabilidad de las medidas de  $\sigma_a$ . En las Figuras 4.1 y 4.2 se presentan las series temporales de cada uno de estos

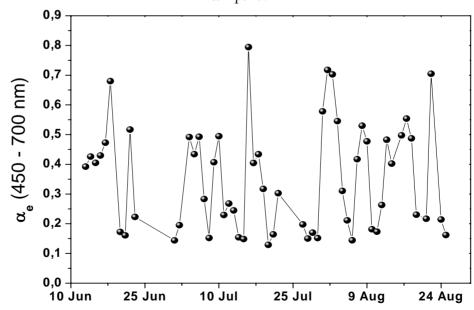
59

parámetros para los promedios diarios. Se ha encontrado que los valores de  $\sigma_{e}$  se encuentran en los rangos: 1,88 a 17,54 Mm<sup>-1</sup>, 1,42 a 13,81 Mm<sup>-1</sup> y 1,25 a 12,26 Mm<sup>-1</sup> para 450, 550 y 700 nm, respectivamente. Mientras que los valores medios para estas longitudes de onda han sido 7,42, 5,65 y 4,44 Mm<sup>-1</sup>. El rango de variación de  $\alpha_{e}$  en este caso cubre desde 0,13 a 0,79, y su valor medio es de 0,35 para el período de campaña.

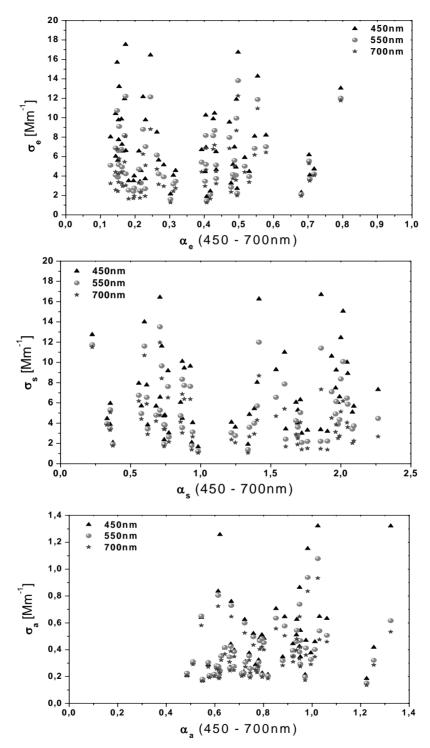
Para corroborar la fiabilidad de los datos de SSA que se estudiarán en la siguiente sección, se ha evaluado el comportamiento de los coeficientes  $\sigma_e$ ,  $\sigma_s$  y  $\sigma_a$  en función de sus respectivos parámetros alfa. Como se muestra en la Figura 4.3, todos los coeficientes varían a lo largo de todo el rango de valores cubierto por cada uno de sus parámetros  $\alpha_e$ ,  $\alpha_s$  y  $\alpha_a$ , sin mostrar una tendencia clara. Esta situación impide determinar a través de estos diagramas, el tipo de aerosol presente en el lugar de medida durante el período de campaña. Sin embargo, se puede notar la gran estabilidad de los valores de cada parámetro, que además, al ser tan bajos confirma las condiciones de atmósfera limpia de una zona sub-Ártica.



**Figura 4.1**. Evolución temporal de los promedios diarios de  $\sigma_e$  durante la campaña.



**Figura 4.2**. Variación de los promedios diarios de  $\alpha$ e durante el período de campaña.

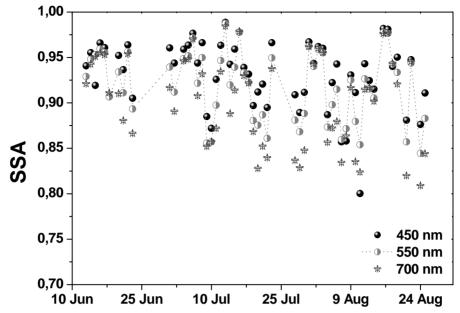


**Figura 4.3.** Diagramas de dispersión para los valores diarios de (a)  $\sigma_0$  en función de  $\alpha_0$ , (b)  $\sigma_0$  en función de  $\alpha_0$ , (c)  $\sigma_0$  en función de  $\alpha_0$ .

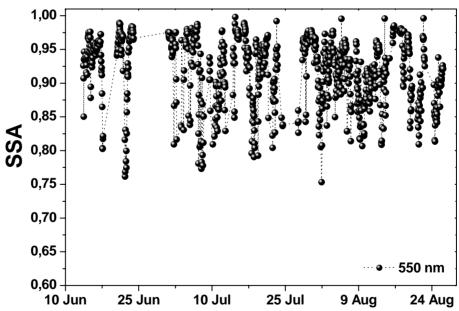
## 1.2 SSA derivado a partir de las medidas del PSAP y el nefelómetro TSI

A partir de los promedios diarios y horarios de los coeficientes  $\sigma_a$  y  $\sigma_s$  medidos con el PSAP y el nefelómetro, se ha determinado el SSA para 450, 550 y 700 nm. En la Figura 4.4 se presentan los valores promedios diarios del SSA para las tres longitudes de onda mencionadas, y en la Figura 4.5, los valores promedios horarios para la longitud de onda representativa de 550 nm. Como se muestra en la estadística de la Tabla 4.1, los valores promedios de este parámetro son 0,93, 0,92 y 0,90 para 450, 550 y 700 nm, respectivamente. El mínimo valor de este parámetro fue de 0,80 y se obtuvo en el mes de agosto para 450 nm. El máximo valor, de 0,99, se obtuvo para el mes de julio, en las longitudes de onda de 450 nm y 550 nm.

Se ha encontrado también que sólo el 10% de los datos obtenidos son menores que 0,86, mientras que el 90% de los valores son menores que 0,96 para 550 nm. Mientras que el rango de valores de SSA a esta longitud de onda, para toda campaña de medida cubre desde 0,84 hasta 0,99. Este resultado es el primero que se obtiene para la estación de medida sub-Ártica de ALOMAR, mostrando una gran variabilidad de este parámetro en todo el período de medida, puesto que el rango de datos cubre desde valores de relativa alta absorción, a valores con absorción prácticamente nula. Al comparar estos valores con los obtenidos para estaciones ubicadas en latitudes similares, aunque ubicadas en zonas más alejadas de fuentes de aerosol antropogénico, como la estación estadounidense Barrow en Alaska (71° N, 156° E) o la estación Zeppelin en Ny Ålesund (Noruega) (78° N, 11° E), se observa que bajo condiciones meteorológicas normales los valores se encuentran en completo acuerdo con los obtenidos para estas estaciones árticas (ver Apéndice B), por ejemplo en la estación Zeppelin, el SSA varía principalmente entre 0,94 y 0,98 entre la primavera y el verano (Tomasi et al., 2007).



**Figura 4.4.** Evolución temporal de los promedios diarios de SSA durante la campaña.



**Figura 4.5.** Evolución del promedio horario de SSA durante la campaña de medida.

## 1.3 SSA derivado de las medidas del FEI y del nefelómetro TSI

El albedo de *scattering* simple, se ha obtenido también con los datos de absorción medidos con el fotómetro de esfera integrante, sobre los filtros recolectados por el impactador DEKATI. En la Figura 4.6 se presenta la comparación de los valores SSA, calculados con los coeficientes  $\sigma_a$  medidos con cada uno de los métodos presentados en el capítulo 2. La correlación de estos datos es del 89% para 450 nm, del 92% para 550nm y del 91% para 750nm (Figura 4.7), mostrando la fiabilidad del FEI en la determinación de un parámetro radiativo tan sensible como el SSA.

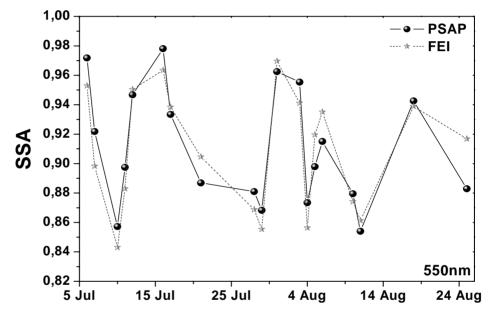
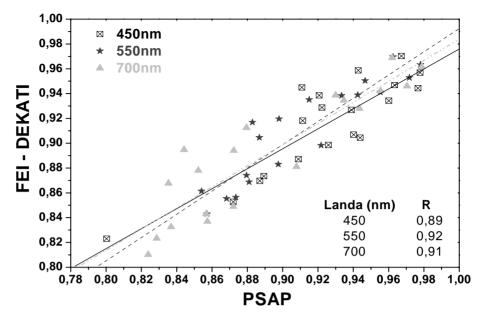


Figura 4.6. Comparación de los valores de SSA medidos con el PSAP y el FEI.



**Figura 4.7.** Correlación del PSAP y el sistema FEI-DEKATI en función de los valores de SSA para las tres longitudes de onda de trabajo.

#### 1.4 Relación de los valores de SSA con las masas de aire

Utilizando la clasificación de las retrotrayectorias de la sección anterior, se ha encontrado que no hay una evidencia clara de la correlación entre los sectores de clasificación de las masas de aire y el parámetro SSA, en ninguna de las longitudes de onda, como se muestra en la Figura 4.8 y en la estadística por sectores de la Tabla 4.2. Esta situación se podría explicar debido al corto período de medida y al hecho de que, en un mismo día se cubre todo el rango de variación de valores del SSA. Además se debe considerar, como ha ocurrido en otros estudios (Lin *et al*, 2007), que el rango de variación de valores de SSA y la baja correlación con las masas de aire se puede explicar por el paso frecuente de frentes fríos, el frecuente cambio de dirección y de velocidad del viento en el lugar de medida.

A pesar de que no se ha encontrado una correlación general del SSA respecto de los sectores de masas de aire para este corto período de medidas, se ha observado que los valores más bajos de este parámetro se han obtenido dentro del Sector 2. Es decir, cuando las masas de aire provienen desde el este del continente europeo, donde se produjeron diferentes incendios forestales durante el período de campaña y que pueden explicar los valores bajos del SSA, relacionados con la presencia de BC. La desviación estándar del valor medio de SSA, calculado para cada longitud de onda en cada sector, se representa en la Figura 4.8 por medio de las barras de incertidumbre, indicando una mayor dispersión de los datos en 700 nm.

Tabla 4.1. Estadística del albedo de scattering simple para la campaña de verano, Alomar 2008.

					$\omega_0$	0						
$\lambda_1$ = 450nm		Junio			Julio			Agosto			Campaña	
$\lambda^2 = 350 \text{ nm}$ $\lambda^3 = 700 \text{ nm}$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	λ1	$\lambda_2$	$\lambda_3$	λ1	$\lambda_2$	$\lambda_3$	λ.	$\lambda_2$	દ્ય
Media	0,93	0,93	0,92	0,94	0,92	06'0	0,92	0,91	06'0	0,93	0,92	06'0
SD	0,04	0,02	0,03	0,03	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05
Máximo	26'0	96′0	96′0	66'0	66'0	86′0	86′0	86′0	86′0	66'0	66'0	86′0
Mínimo	0,82	68'0	0,87	0,87	98′0	0,83	08′0	0,84	0,81	08'0	0,84	0,81
Mediana	0,95	0,94	66'0	0,94	0,92	0,91	66'0	0,92	0,91	0,94	0,92	0,91
P10	0,82	68'0	0,87	68'0	98′0	0,84	98′0	98′0	0,82	88′0	98′0	0,83
P90	96′0	96′0	0,95	86'0	26'0	26'0	96′0	96'0	96'0	26'0	96′0	96'0

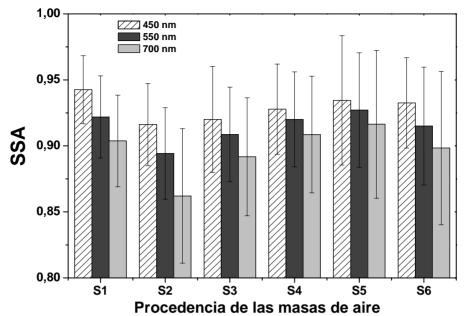


Figura 4.8. SSA en función del sector de masas de aire.

**Tabla 4.2.** SSA en función de los sectores de procedencia de las retrotrayectorias.

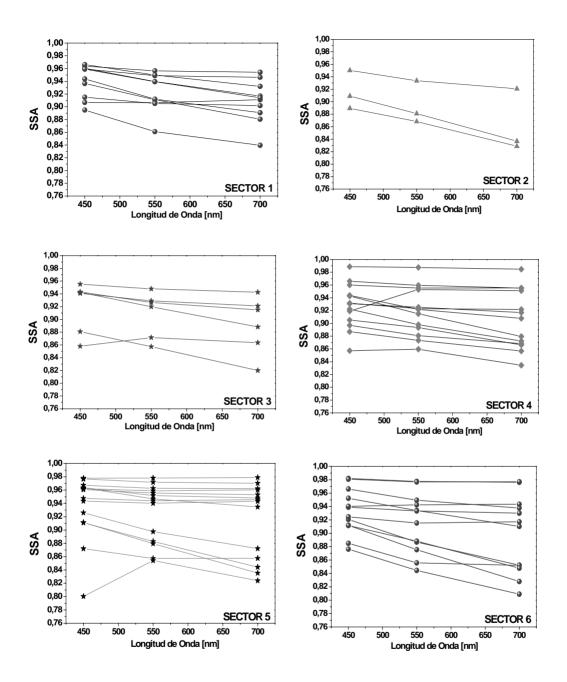
Sectores	450nm	SD	550nm	SD	700nm	SD
		(450nm)		(550nm)		(700nm)
1	0,94	0,03	0,92	0,03	0,90	0,03
2	0,92	0,03	0,89	0,03	0,86	0,05
3	0,92	0,04	0,91	0,04	0,89	0,04
4	0,93	0,03	0,92	0,04	0,91	0,04
5	0,93	0,05	0,93	0,04	0,92	0,06
6	0,93	0,03	0,92	0,04	0,90	0,06

La dependencia espectral del SSA, permite identificar el sector de origen y el tipo general de aerosoles presentes en la estación de ALOMAR durante el período de medida. Teniendo en cuenta que los valores de este parámetro tienden a incrementarse para grandes partículas o partículas en modo grueso, como el polvo desértico o las sales marinas, mientras que su valor tiende a disminuir para partículas más pequeñas o en modo fino, como las que provienen de la polución urbana o la quema de biomasa (Bergstrom *et al.*, 2002; Dubovik *et al.*, 2002; Bergstrom *et al.*, 2007). En la Figura 4.9 se presenta la variación espectral del SSA para cada día de medida, en cada uno de los sectores de procedencia de las masas de aire. En todos los sectores identificados, se presentan días en los que el valor

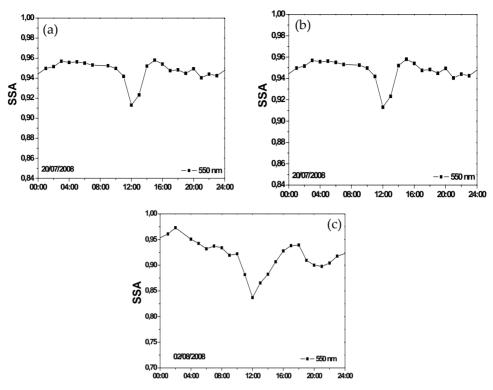
de SSA disminuye con la longitud de onda, de manera que la máxima diferencia registrada entre los valores, 450 y 700 nm es de 0,07. A pesar de que es una diferencia considerable en el valor de SSA, no es posible relacionar estos sectores con la presencia de partículas específicas para tan pocos días de medida. Además, en todos los sectores se presentan también, días en los que las máximas diferencias oscilan sólo entre 0,01 y 0,04.

Como casos particulares, se observa que en los sectores 3, 4 y 5, se presenta un día en el que el SSA tiende a incrementarse con la longitud de onda. De acuerdo a Dubovik *et al.* (2002), cuando el SSA presenta los valores más bajos para las longitudes de onda menores, como 450 nm, se habla de aerosoles eminentemente desérticos. Este comportamiento ha sido corroborado en la estación El Arenosillo ubicada al suroeste de la península ibérica por Prats (2009). Durante la campaña bajo estudio, los días que presentan este comportamiento son: 15 de junio, 8 y 11 de agosto. Y aunque las retroyectorias para los días 15 de junio y 8 de agosto proceden del este asiático, no se dispone de información adecuada para identificar la presencia de partículas desérticas, para el 11 de agosto la retrotrayectoria muestra que las masas de aire provienen del océano Ártico.

Ahora, como parte del estudio detallado de la evolución del SSA durante cada uno de los días, se ha encontrado que a pesar de que las cambiantes condiciones meteorológicas del lugar de medida no han permitido observar el ciclo de variación diurna de los coeficientes de absorción y de *scattering*, observado en otros lugares de medida (Horvarth, 1997; Sheridan *et al*, 2001; Man and Shih, 2001), el albedo de *scattering* simple presenta un comportamiento especial que se considera importante resaltar. En la Figura 4.10 se presentan tres días diferentes a lo largo del período de campaña, en los que se observa cómo el valor de SSA desciende alrededor de las 10 UTC. Este valor mínimo se presenta durante el 75% de los días de medida y puede atribuirse o relacionarse con el hecho de que a esta hora, tanto el personal técnico de la estación de ALOMAR como los habitantes del cercano municipio de Andenes, se desplazan desde sus lugares de trabajo hasta sus casas, además esta hora coincide con la salida de uno de los vuelos de avión diarios entre la isla y la península escandinava.



**Figura 4.9.** Dependencia espectral del SSA para cada día de medida, en cada uno de los sectores de procedencia de las masas de aire.



**Figura 4.10.** Variación diurna del SSA para tres días a lo largo del período de campaña, que representan el 75% de los días de ocurrencia de este comportamiento. (a) 21/06/2008 (b) 20/07/2008 (c) 02/08/2008.

### 2. Determinación del SSA columnar

Se ha determinado también el SSA en la columna atmosférica, utilizando las irradiancia espectral global solar, realizadas espectroradiómetro ASD con una resolución temporal de un minuto, y el modelo UVa-GOA, con las entradas especificadas en el capitulo 2, sección 3.2. Entre las variables de entrada, se debe recordar que son el AOD y el parámetro de asimetría, los parámetros determinantes. Por otro lado, se debe mencionar que este método puede aplicarse a longitudes de onda concretas, o sobre bandas espectrales. En cualquier caso, es preferible elegir canales o bandas con muy baja o ninguna absorción debida a los constituyentes atmosféricos. Esta condición se cumple a satisfacción con los instrumentos utilizados por el GOA. Las longitudes de onda en las que se ha determinado el SSA, son las mismas en las que mide el nefelómetro: 450, 550, y 700 nm. Puesto que el fotómetro CIMEL no mide exactamente es estos canales, se ha utilizado el parámetro  $\alpha_e$  en la expresión de Ångström, para obtener los espesores ópticos en las nuevas longitudes de onda.

Antes de presentar los resultados obtenidos con este método teórico experimental, es pertinente recordar que la más mínima aparición de nubes en la medida de radiación solar global, es un enorme condicionante para la aplicación de este método y por tanto, para la obtención de resultados correctos. Estas restricciones hacen referencia a la variabilidad de las condiciones meteorológicas que redujeron a 21, los días aptos para medir con el espectroradiómetro ASD, dentro de un período total de 72 días de campaña. Además, la cantidad de días potencialmente útiles de medida (sin lluvia o nubosidad), se ha reducido aún más, después de aplicar el algoritmo de limpieza de nubes altas y de verificar, que durante las horas en las que se tienen medidas adecuadas de irradiancia global también se dispone de datos de AOD. Este último e importante ítem, ha sido uno de los más restrictivos en la aplicación de la técnica, si se tiene en cuenta que los días con valores de AOD aplicables son sólo 16 durante el período de campaña. Además, el método aumenta su fiabilidad si los valores del AOD son altos, pero en este lugar de medida relativamente limpio, los valores del AOD son bajos. Así, los valores máximos obtenidos para esta época del año en la estación ALOMAR son de 0,23, 0,20 y 0,18 para los meses de junio, julio y agosto (Rodríguez, 2009), reduciendo la sensibilidad del modelo en cuanto a la respuesta de la irradiancia global calculada en función del albedo de scattering simple.

A través del método de minimización de las diferencias entre la irradiancia global solar calculada y la medida, que proporciona los valores de SSA, se ha obtenido que los datos se encuentran en un rango de 0,73 a 0,99 para 450 nm, de 0,72 a 0,99 para 550 nm y de 0,71 a 0,99 para 700 nm. En la Figura 4.11 se muestra la serie horaria del SSA y en la Figura 4.12, los valores diarios del mismo parámetro obtenidos con las medidas *in situ* y con el método descrito en esta sección. Es evidente que los valores obtenidos del SSA en columna no parecen fiables, por cuanto se encuentran por fuera del rango físico establecido para una zona con atmósfera limpia. Pero la concordancia con los valores obtenidos a través de las metodologías *in situ* no es una característica determinante, puesto que representan realidades físicas diferentes.

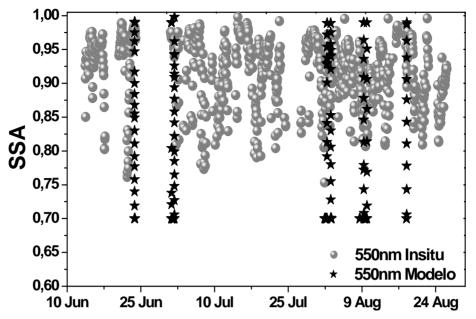


Figura 4.11. Serie horaria del SSA obtenido a través de dos métodos distintos.

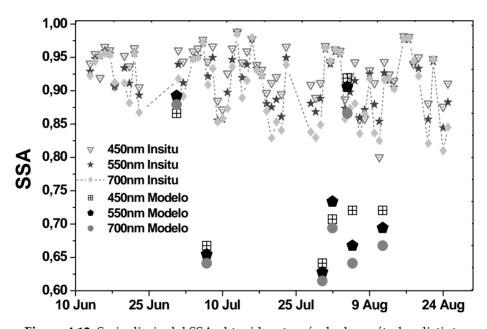
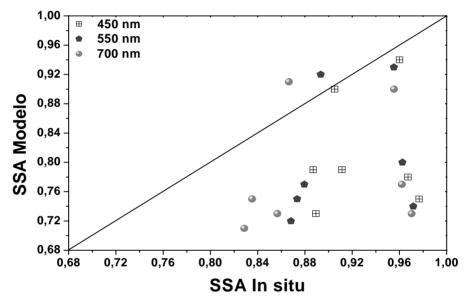


Figura 4.12. Serie diaria del SSA obtenido a través de dos métodos distintos.

Sin embargo, se debe resaltar que los datos obtenidos para los días 30 de junio y 3 de agosto se diferencian en sólo un 2,10% de los valores medidos en superficie, confirmando la baja presencia de partículas absorbentes en las diferentes capas de la atmósfera sobre la estación ALOMAR durante estas jornadas. Además, para el

29 de julio se obtuvieron los valores más bajos para el SSA, coincidiendo con la información obtenida de las medidas *in situ*.

En la Figura 4.13 se presenta la comparación entre los valores SSA obtenidos mediante las medidas experimentales y los obtenidos utilizando el método columnar. Siguiendo la hipótesis planteada por Chaudhry *et al.* (2007) y Tomasi *et al.* (2007) al comparar las medidas *in situ* con medidas en columna, esta gráfica muestra que los valores cercanos o sobre la línea de ajuste son indicadores de que los datos en superficie podrían representar el valor de SSA sobre toda la columna, como sucede para los días antes mencionados, el 30 de junio y el 3 de agosto. Mientras que los datos más alejados de la línea son evidentemente no comparables, como sucede en la mayoría de los casos.



**Figura 4.13.** Comparación de los métodos de obtención del SSA.

Los resultados aquí obtenidos parecen indicar la poca viabilidad de este método, sin embargo, al aplicar esta metodología con datos de radiación solar global medidos en mejores condiciones atmosféricas, como los de las campañas de medida en Palencia y Granada (España), los resultados son más correctos. Además, esta primera experiencia sobre los datos obtenidos en la estación sub-Ártica de ALOMAR, deja claro que se debe analizar en mayor detalle y profundidad los datos de radiación y AOD.

#### 3. Análisis de días representativos de la campaña

En la Figura 4.14 se presenta el promedio diario de las propiedades ópticas de los aerosoles, para la campaña de medida ALOMAR 2008, y en la Tabla 4.3 se

presenta la estadística general de los parámetros medidos y calculados, durante este período. En la figura, se resaltan los días de medida seleccionados para un estudio más detallado. El criterio de selección ha sido determinado por el objetivo de este trabajo, es decir, se han seleccionado días en los que el coeficiente de absorción tiene valores altos, por encima del promedio. Como se observa en la figura, estos valores no corresponden necesariamente con los valores más bajos del SSA, aunque si, a valores por debajo del promedio. Esta situación se explica por el hecho de que el valor de SSA puede ser muy bajo, pero como producto de valores tanto de  $\sigma_a$  como de  $\sigma_s$ , muy pequeños. Para analizar las características de los días seleccionados se han utilizado elementos auxiliares como las retrotrayectorias de cinco días estudiadas en la Sección 4, las imágenes del satélite MODIS²0 que identifican los focos de incendios forestales y las predicciones del modelo NAAPS²1 que determinan la concentración de partículas tanto absorbentes como dispersoras.

En la Figura 4.15 se presenta el diagrama de dispersión del SSA a 550 nm en función del parámetro de Ångström de absorción. Esta figura proporciona mayor información que los diagramas  $\sigma_{a, \, s, \, e}$  -  $\alpha_{a, \, s, \, e}$ , antes analizados, puesto que permite observar que los valores más bajos del albedo de *scattering* simple se relacionan con partículas absorbentes o lo que es lo mismo, con alto contenido en BC, reflejado en los valores más altos del parámetro alfa de absorción. Además, sugiere la posibilidad de descartar la presencia de partículas con alto contenido de carbono elemental, BC u hollín para los días con valores de SSA mayores que 0,90. Por lo tanto y como se esperaba, el SSA tiende a disminuir con el aumento del parámetro de Ångström para la absorción, esta clara tendencia se representa en la figura con la curva descendente.

En cuanto a los días seleccionados, el primero fue el 19 de junio. Para este día, tanto el coeficiente de absorción como el de *scattering* presentan valores bastante más altos respecto de su promedio mensual, 0,85 Mm<sup>-1</sup> y 11,56 Mm<sup>-1</sup>, respectivamente. El parámetro Ångström de *scattering* indica una clara presencia de partículas en el modo fino, mientras que el parámetro alfa de absorción está por debajo de 1, lo que no permite asegurar la presencia de BC. Esto da lugar a un valor moderado del SSA, o poco absorbente de 0,93, que coincide con el valor medio de este mes de junio. Estos valores se justifican al considerar que las trayectorias para el día en mención, provienen tanto del norte de Holanda, donde se registró una considerable concentración de sulfato como muestra la imagen NAAPS y que contribuye a un elevado σ<sub>s</sub>, como también, provienen del este de

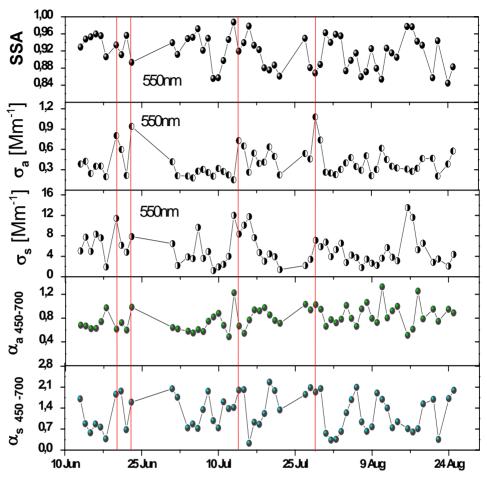
<sup>21</sup> NAAPS: Acrónimo de Navy Aerosol Analysis and Prediction System.

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> MODIS: Acrónimo del nombre inglés *The Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer*.

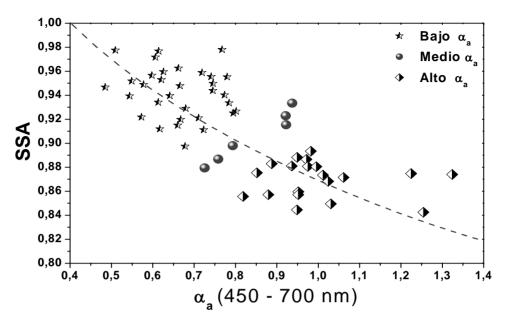
Suecia, donde la imagen MODIS muestra un incendio forestal, como se presenta en la Figura 4.16.

El siguiente día seleccionado ha sido el 14 de julio, día de características similares al anteriormente analizado. Este día con un SSA de 0,92, presenta una vez más, unos coeficientes  $\sigma_a$  y  $\sigma_s$  por encima del promedio mensual registrado en julio de 2008 (0,74 Mm<sup>-1</sup> y 8,36 Mm<sup>-1</sup>, respectivamente), mientras que  $\alpha$ s indica alta presencia de partículas en fracción fina, pero con un bajo contenido de BC, de acuerdo a  $\alpha$ a. Las masas de aire en este caso se han originado en diferentes puntos del océano Atlántico y de la península escandinava, pero que al pasar por Suecia pasan a través de un incendio forestal, dejando abierta la posibilidad de que sustancias carbonáceas como el hollín, sean transportadas hasta la estación de ALOMAR durante este día (Figura 4.17).

Se presenta también el análisis del día con más alto  $\sigma_a$  registrado durante la campaña, el 29 de julio. Este día el SSA descendió hasta el valor de 0,85, y se registraron los valores de 1,1 Mm<sup>-1</sup> para  $\sigma_a$  y de 7,52 Mm<sup>-1</sup> para  $\sigma_s$ . El parámetro  $\alpha_a$ , con un valor de 1,05, indica la presencia de BC, mientras que  $\alpha_s$  sugiere la presencia de partículas en modo fino. Las trayectorias de las masas de aire para este día se han calculado para un tiempo de 240 horas, con el propósito de estudiar con más detalle el origen de las partículas recolectadas durante este día. Aunque las masas se originan en el océano atlántico el día 20 de julio, su trayectoria continúa hacia el norte de Polonia y posteriormente hacia el sur de Dinamarca, norte de Alemania y Holanda, pasando por diferentes incendios forestales, registrados en la imagen MODIS y en el aumento de concentración por humo de la imagen NAAPS (Figura 4.18). De acuerdo a Bergstrom *et al.* (2007), la presencia de partículas en el modo fino con un alto contenido de BC, confirma la medida de partículas absorbentes provenientes de la quema de biomasa.



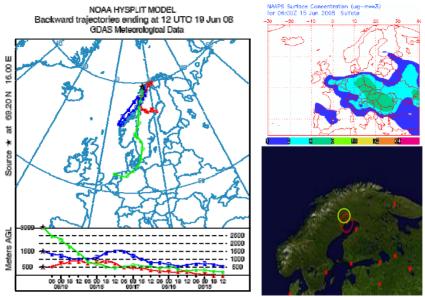
**Figura 4.14.** Propiedades ópticas de los aerosoles durante la campaña de verano ALOMAR 2008.



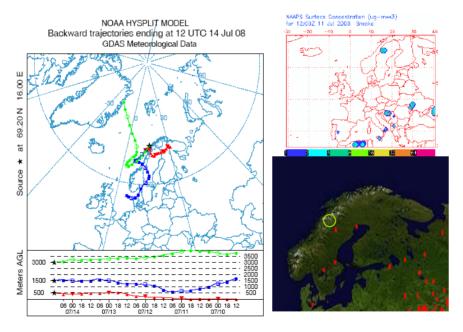
**Figura 4.15.** Diagrama de dispersión del SSA en función de  $\alpha_a$ .

Tabla 4.3. Estadística de las propiedades ópticas de los aerosoles, medidas y calculadas durante la campaña de verano, Alomar 2008.

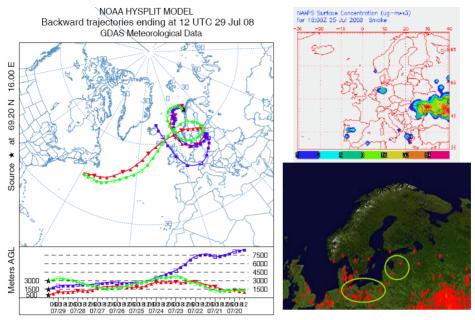
	_ 6	[Mm-1]		<u> </u>	c. [Mm-1]			<b>Q</b> a			αs			ę	
[""]	l eO	<b>[</b> _111141]		11 50	VIIII - J		45	450-700		4	450-700			<b>8</b> 0	
[mm] v	Rango Media	Media	SD	SD Rango	Media	SD	MediaSDRangoMediaSDRangoMediaSDRangoMediaSD	Media	SD	Rango	Media	SD	Rango	Media	SD
450	<b>450</b> 0,14 – 1,32 0,43	0,43	0,27	0,27 0,21 – 16,70 6,52 4,02	6,52	4,02							0,80 - 0,99 0,93 0,04	0,93	0,04
550	<b>550</b> 0,13 – 1,10 0,37	0,37	0,19	0,19 0,29 - 13,51 4,91 3,05 0,34 - 4,21 0,83 0,49 0,07 - 2,27 1,23 0,61 0,84 - 0,99 0,02 0,04	4,91	3,05	0,34 - 4,21	0,83	0,49	0.07 - 2.27	1,23	0,61	0.84 - 0.99	0,92	0,04
200	<b>700</b>   0,13 – 0,93   0,33	0,33	0,17	0,17   0,11 - 11,97   3,82   2,56	3,82	2,56							0,81 – 0,98 0,90 0,05	06'0	0,05



**Figura 4.16.** Origen y composición de las masas de aire transportadas hacia ALOMAR durante el 19 de junio de 2008.

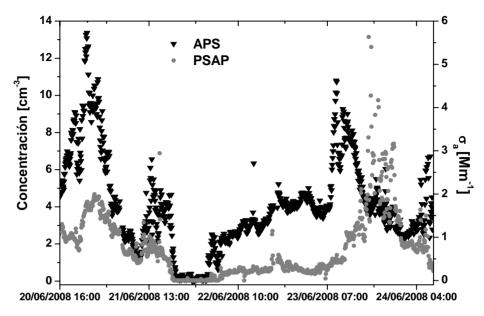


**Figura 4.17.** Origen y composición de las masas de aire transportadas hacia ALOMAR durante el 14 de julio de 2008.



**Figura 4.18.** Origen y composición de las masas de aire transportadas hacia ALOMAR durante el 29 de julio de 2008.

Otro de los días resaltados en la Figura 4.14, es el 23 de Junio. Durante este día se registró un  $\sigma_a$  de 0,98 Mm<sup>-1</sup> y un SSA de 0,89, que muestra una absorción moderada pero considerable, pero donde tanto el coeficiente de *scattering* como los parámetros de Ångström para el *scattering* y la absorción no registraron valores destacables. Se encontró que los altos valores de absorción para este día se midieron entre 14:40 y las 23:40 horas, y aunque ni el análisis de las retrotrayectorias, ni las imágenes de satélite MODIS o del modelo NAAPS dan una indicación del origen de este incremento en los valores medidos, la concentración de partículas medida por el espectrómetro APS en el rango micrométrico muestra un considerable incremento en esta ventana temporal, como se presenta en la Figura 4.19. Reflejando un incremento local de la concentración de partículas, que podría relacionarse con la presencia de algún tipo de aerosol absorbente, aunque la falta de información química detallada no permite esta identificación.



**Figura 4.19.** Aumento de concentración de partículas registrado al final del día 23 de junio de 2008 por el espectrómetro APS.

## **Conclusiones**

En el verano de 2008 se realizó una campaña intensiva de estudio de los aerosoles atmosféricos en la estación sub-ártica de ALOMAR, en Noruega, como resultado de la participación del Grupo de Óptica Atmosférica en el Año Polar Internacional. El objetivo ha sido medir las propiedades ópticas *in situ* y en columna de los aerosoles atmosféricos. En este trabajo se han presentado los primeros resultados de estas medidas con énfasis en la absorción de la luz, a través de los datos del coeficiente de absorción y del albedo de *scattering* simple.

Se utilizaron dos instrumentos distintos para la medida del coeficiente de absorción de los aerosoles ( $\sigma_a$ ), pero basadas en el mismo principio físico, medir la atenuación de la luz producida por filtros que contienen partículas atmosféricas. Estos instrumentos han sido, el fotómetro comercial PSAP, utilizado por primera vez por el GOA y el fotómetro de esfera integrante (FEI). Éste último, que permite medir espectros continuos con una buena resolución espectral, desde el UV hasta el infrarrojo cercano se ha implementado y calibrado durante la realización de este trabajo. La medida de espectros continuos de absorción es muy escasa en la bibliografía y este trabajo se presenta como una aportación a la misma.

Se ha encontrado que los valores medidos de  $\sigma_a$  están en los rangos: 0,01 a 2,81 Mm<sup>-1</sup>, 0,01 a 2,28 Mm<sup>-1</sup> y 0,01 a 1,83 Mm<sup>-1</sup> para 470, 522 y 660 nm, respectivamente. Y con valores medios de 0,39, 0,35 y 0,32 Mm<sup>-1</sup> para esas longitudes de onda. Ello muestra unos niveles mínimos de este parámetro para esta zona de estudio, muchos de estos valores están en el limite de precisión de la instrumentación.

En la comparación de los dos instrumentos se encontró que, para los niveles bajos y moderados de absorción, estos presentan un excelente acuerdo con diferencias de sólo un 5-6% para las tres longitudes de onda de trabajo del PSAP, mientras que las diferencias se incrementan, alrededor de un 15%, para los niveles de mayor absorción.

El estudio de la dependencia espectral de  $\sigma_a$ , obtenida a partir de las medidas proporcionadas por el FEI que mide desde el ultravioleta cercano hasta el visible, ha mostrado en la mayoría de los días de medida una dependencia cercana a  $\lambda^{-1}$ . Pero para los días de mayor absorción se encontró una dependencia variable en la región espectral del UV-A, lo que podría estar relacionado con la forma y composición de los aerosoles. Estudios más detallados que incluyan medidas de composición química y distribución de tamaño, contribuirían a clarificar este comportamiento.

La comparación directa de los resultados aquí reportados, con datos de otras estaciones árticas o de otras campañas intensivas de medida de coeficientes de

absorción, no es posible por la variabilidad de instrumentos, longitudes de onda de trabajo, la meteorología de cada sitio de medida y los tipos de aerosoles estudiados. Sin embargo, se puede decir que los datos medidos son característicos de atmósferas limpias y con baja influencia de polución, como es el caso de la estación sub-ártica de ALOMAR.

El buen comportamiento de los datos de  $\sigma_a$ , se ha comprobado con la obtención del parámetro alfa de Ångström para la absorción ( $\alpha_a$ ), tanto para el rango del PSAP (470 a 660 nm) como para los rangos UV y visible, proporcionados por el FEI. Estos datos, que presentan una baja variabilidad, muestran la escasa presencia de BC en el lugar de medida durante el periodo de campaña, puesto que el valor medio diario para el rango UV-A ha sido de 0,42 mientras que para los rangos visibles, la media diaria durante la campaña ha sido de 0,84.

El albedo de *scattering* simple (SSA) se ha determinado mediante medidas tanto *in situ* como columnares. El método *in situ* ha usado el coeficiente de absorción medido con el PSAP y el FEI, y el coeficiente de *scattering* medido con el nefelómetro TSI. Los resultados obtenidos con este método indican que se han medido partículas que presentan desde muy baja o nula absorción hasta partículas con absorción moderadamente alta, puesto que el rango de valores ha sido de 0,80 a 0,99 para 450 nm, 0,84 a 0,99 para 550 y de 0,81 a 0,98 para 700 nm, con medias de 0,93, 0,92 y 0,90 respectivamente.

Se ha obtenido también el SSA en columna a partir de las medidas en superficie de la irradiancia global solar espectral y el modelo de transferencia radiativa UVa-GOA, a través de un método que compara iterativamente la irradiancia global modelada con la medida. Se ha obtenido que los datos se encuentran en un rango de 0,73 a 0,99 para 450 nm, de 0,72 a 0,99 para 550 nm y de 0,71 a 0,99 para 700 nm. Estos valores son muy bajos para la zona bajo estudio y por ello, poco fiables. Se ha observado que, con una metodología de determinación diferente como la usada por la red AERONET, los valores reportados para la estación de ALOMAR son aún más bajos (0,52 para 441 nm y 0,38 para 678 nm). Por lo tanto, queda claro que, aunque la metodología utilizada en este trabajo es correcta y fiable para otros lugares, este tópico debe ser estudiado y analizado con mayor detalle en estaciones con estas caracteristicas.

Aunque los datos del coeficiente de absorción y parámetro de Ångström de absorción, indican niveles bajos de los componentes que absorben la radiación, los datos del SSA muestran una absorción moderadamente alta en muchos de los días medidos. Sugiriendo como una posible causa de esta situación, la alta incertidumbre que conlleva la derivación de este parámetro. Pero también, podría indicar que la absorción observada es debida a componentes diferentes al black carbon.

# Perspectivas de trabajo

Este trabajo es el primero dentro del GOA en el que se ha hecho uso intensivo del fotómetro PSAP, por lo que se prevée continuar con medidas de mayor duración temporal en diferentes zonas, para ampliar el estudio de los coeficientes de absorción. Al mismo tiempo se harán medidas con el nefelómetro, recientemente adquirido por el GOA, el cual se esta poniendo en estación, no sólo para el estudio del *scattering* de la luz producido por los aerosoles, sino también, para hacer una evaluación más detallada y homogénea del SSA.

Queremos resaltar que las medidas realizadas en esta estación, representativas de la zona sub-ártica y de gran valor debido a la escasez de las mismas, presentan unos valores muy bajos como era de esperar, donde la instrumentación ha trabajado en condiciones casi límites. A pesar de ello, los datos muestran una total congruencia, aunque también se muestra la necesidad de continuar realizando este tipo de estudios.

A partir del uso del FEI, sería interesante ampliar y profundizar el estudio de  $\sigma_a$  en la región UV que posibilita este instrumento dada la escasez de este tipo de datos, complementando la información proporcionada por este instrumento con estudios paralelos sobre la química de las partículas recolectadas, que permitan asociar el comportamiento espectral con los diferentes tipos de aerosoles y de componentes carbonáceos. Para continuar con el aprovechamiento y desarrollo de este instrumento, se podría profundizar en la determinación del error y las correcciones necesarias, para la obtención de datos más completos.

Por otro lado, la aplicación del método columnar para la determinación del SSA haciendo uso del modelo UVa-GOA, requiere entre otras, de la utilización de medidas hechas en sitios con una mayor turbiedad, condición que mejora ampliamente el método iterativo de comparación de los datos en superficie y el resultado del modelo. Y por supuesto, de la utilización de valores para el parámetro de asimetría y el albedo de suelo, más precisos. Esta metodología aunque de amplio uso en la comunidad de estudio de los aerosoles muestra una gran debilidad, pues intrínsecamente la dependencia del SSA con la irradiancia solar es muy pequeña, y cualquier otro parámetro influye de manera decisiva en su determinación. Para que el método sea más robusto se necesita hacer uso de medidas complementarias de radiancia de cielo y algoritmos de inversión más sofisticados. En este sentido se esta trabajando dentro del GOA-UVA. Precisamente la dificultad de la medida y determinación de este parámetro en esta zona de estudio se muestra también por el hecho de que no existen datos congruentes en AERONET sobre el mismo.

La metodología desarrollada en este trabajo para el cálculo y obtención, tanto de los coeficientes de absorción como del SSA, puede complementarse con el estudio detallado en laboratorio de diferentes muestras de aerosol. Conociendo con mayor detalle las características ópticas y radiativas de estas partículas, se podría determinar el aporte de los aerosoles al forzamiento radiativo.

Finalmente, bajo mi condición de becaria Alβan de la comunidad europea pretendo, al regresar a Colombia, crear un grupo de investigación que me permita aplicar los conocimientos adquiridos durante el desarrollo de este trabajo. Específicamente en la obtención del coeficiente de absorción de aerosoles a través de medidas *in-situ*, con una técnica sencilla, barata y de muy buena fiabilidad como el FEI, que se puede aplicar en diferentes zonas tanto urbanas como rurales. La implementación de esta técnica constituiría el inicio de la conformación de una base de datos hasta ahora inexistente en el país.

ANEXO: English summary

Absorption properties of atmospheric aerosols: application to the subarctic region of Norway

Elena Montilla-Rosero

### **Abstract**

In situ measurements of aerosol optical properties were made in summer 2008, between 1 June and 25 August at ALOMAR, a rural site about 300 km north of the Artic Circle. This work is the result of the participation of the Atmospheric Optics Group (GOA) to the POLARCAT project, lead by the Norwegian Institute for Air Research, and included in the International Polar Year. Several instruments for aerosol characterization were put together simultaneously. The absorption coefficients measured with the PSAP (Radiance Research) and with the integrating sphere photometer, as well as the scattering coefficients measured with the integrating nephelometer (model 3563, TSI), were studied and analyzed. The aerosol single scattering albedo (SSA), defined as  $\sigma s / (\sigma s + \sigma a)$ , is derived from a combination of filter-based absorption measurements and nephelometer measurements at three wavelengths (450, 550 and 700 nm). In addition, the SSA is retrieved from a method that compares and matches global irradiance results from the UVa-GOA radiative transfer model, with the global irradiance data measured with the spectroradiometer Analitycal Spectral device (ASD). Finally, analysis of all these optical parameters together with HYSPLIT backtrajectories and satellite images from MODIS, was conducted as an attempt to determine the sources of particles that influence the measurements carried out at the station during the campaign period.

## 1. Introduction

An aerosol is defined as a suspension of solid or liquid particles in a gas (Seinfeld and Pandis, 1998). Atmospheric aerosols are known to affect the radiative balance of the Earth, either directly through scattering and absorption of solar radiation (Coakley et al., 1983; Schwartz, 1995) or indirectly by modifying the microphysical properties of clouds (Russell et al., 1999; Haywood and Boucher, 2000). Aerosol absorption of solar radiation may also affect cloud formation and cloud amount (Hansen et al., 1997). However, significant uncertainties remain in the estimation of the magnitud of aerosol forcing which can be explained by an incomplete knowledge of aerosol properties and their strong temporal and spatial variations (IPCC, 2007). Reduction of uncertainties in both the direct and the indirect aerosol effects require an accurate determination of the aerosol physical, chemical and radiative properties at a wide range of locations, in order to build up a comprehensive dataset of aerosols and their environmental impacts (Sheridan et al., 2001). To quantify the influence of aerosols on climate, visibility and photochemistry, several key aerosol optical properties are required. Among these properties are the aerosol light extinction coefficient ( $\sigma_e$ ), that is the sum of the aerosol light scattering ( $\sigma_s$ ) and absorption ( $\sigma_a$ ) coefficients, the aerosol single scattering albedo (SSA =  $\sigma_s/\sigma_e$ ), the aerosol upscatter fraction (the fraction of the incident solar radiation that is scattered upward to space), the aerosol size distribution, and the aerosol optical depth (AOD) (Waggoner et al., 1981).

The SSA determines the light extinction quantity due to scattering, and therefore provides the degree of light absorption due to particles. The SSA vary between 0 (completely absorbing aerosol) and 1 (completely scattering aerosol). The direct radiative effect of aerosols is very sensitive to the SSA. For example, a change in SSA from 0,9 to 0,8 can modify the sign of the direct effect, depending on the albedo of the underlying surface and the aerosol backscattering fraction. Due to technical difficulties, few instruments can measure this key aerosol variable directly. Various methods have been proposed to obtain SSA indirectly, by using broadband solar radiative flux measurements (Anikin et al., 2002), spectral Sun/sky measurements (Dubovik et al., 2000), spectral direct and total broadband solar radiation measurements (Zhao and Li, 2007), UV radiation measurements (Petters et al., 2003), spaceborne measurements (Hu et al., 2007), direct measurements of light absorption and scattering (Chaudhry et al., 2007), and calculation from the Mie theory (Tomasi et al., 2007). All these methods require an accurate calibration of the radiation measurements, and a sound treatment of assumptions on optical properties of aerosols, surface reflectivity and gaseous absorption (Lee et al., 2007).

At visible wavelengths, the aerosol light scattering is a predominant component into light extinction at ground surface as well as for atmospheric integrated column under clear sky conditions. This parameter is fundamental in visibility and climate change studies. Aerosol light scattering measurements are widely used (Anderson and Ogren, 1998). The term absorption coefficient is commonly used to describe the absolute magnitud of atmospheric absorption. This quantity has the dimension of inverse length, or cross section per volume of air. Aerosol light absorption transforms the electromagnetic energy into thermal energy, thereby heating the absorbing particles and their surroundings and reducing the solar energy transmitted below the absorbing aerosols (Schwartz et al., 2000). This phenomenon is distinct from other forcing mechanisms such as aerosol scattering because absorbing aerosols may also contribute strongly to radiative forcing after deposition on high albedo surfaces such as snow and ice. Aerosol light absorption measurements are important for quantiying the role of black carbon (BC22) aerosol, which is the dominant atmospheric aerosol light absorbing species. To improve the ability to measure light absorption by atmospheric aerosols should reduce the uncertainty in our estimates of the SSA.

The Arctic's vulnerable eco- and climate system has become a focus of the international scientific community during the past decades. Recent studies on the Arctic climate showed that, due to its high sensitivity to external perturbations, the Arctic could be seen as possible early warning of global climate change. In particular, to address topics related to the radiative forcing by polar aerosols, a program referred to as POLAR-CAT has been approved as a project included in the International Polar Year (IPY). The primay goal of the IPY is to study the variability and trends of the climate-forcing properties of aerosols in Polar Regions. As a part of this project, the GOA carried out an intensive campaign at the subarctic station of ALOMAR in the north of Norway, between 1 June and 25 August of summer 2008.

As a result of this campaign, this work presents the first results about light absorption coefficients and SSA obtained for the ALOMAR station. The principal aim is to present two different methods for retrieving the SSA. The first method is an experimental method that combines absorption and scattering measurements, including the comparison of two types of measurements of the absorption

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> In light absorption studies the nomenclature is not very clear (Bond *et al.*, 2006). The carbonaceous substances are classified according to measurement method more than substances type. This clasification is BC, elemental carbon (EC) and soot. The term Black carbon implies carbonaceous aerosols that have strong absorption across a wide spectrum of visible wavelengths. The term soot is used to denote any light-absorbing, combustion-generated aerosols. And EC, as used in atmospheric chemistry, usually identifies carbon that does not volatilize below 550 °C.

coefficient: a measurement provided by the available commercial PSAP, and a measurement provided by the integrating sphere photometer. The second method is a semi-empirical method that uses both experimental measurements and global irradiance results from the UVa-GOA radiative transfer model. The main scope of this work is directed to absorption measurements.

This thesis is written in four chapters. The first chapter provides an introduction on the main aerosol properties and absorption and scattering. It also includes a brief description of the measurement methods of aerosol light absorption and scattering. At the end of this chapter, the radiative transfer equation is briefly described.

The second chapter starts with a description of the ALOMAR station and followed by a description about the instruments that have beed used to carry out the measurements i.e. nephelometer TSI, PSAP and integrating sphere photometer (FEI). In this chapter, the calibration process of FEI is extensively detailed, and the solar global irradiance measurements protocol and the radiative tranfer model are presented.

In chapter three, the results for the scattering coefficient ( $\sigma_s$ ), the absorption coefficient ( $\sigma_a$ ) and their Ångström exponents (i.e wavelengths dependence of  $\sigma_s$ ,  $\sigma_a$ ) are shown. At the end of this chapter, the classification of the backtrajectories associated to the campaign period is described.

Chapter four shows the first SSA retrievals for the ALOMAR station obtained from both in-situ and columnar methods. Finally, these results are analysed together with the aforementioned backtrajectories classification, as an attempt to identify the most representative days with regards to the absorption properties.

All these chapters are described in details in the Spanish version of this PhD thesis. The most important results of the work are sumed up hereafter in an extented summary.

# 2. Experimental methods

# 2.1 Site Description

Since 2002, the Atmospheric Optics Group (GOA) has participated in several intensive campaings taking place at the ALOMAR<sup>23</sup> station. As part of the POLAR-CAT project lead by the Norwegian Institute for Air Research and included in the International Polar Year, the GOA has carried out measurements at this station during the summer 2008, between 1 June and 25 August. The sub-Arctic station of ALOMAR (69° 16′ 42″ N, 16° 00′ 31″ E, 380 m a.s.l) is located about 300 km at the north of the Arctic circle, on the Andøya island in the Vesterålen archipelago (Figure 2.1). The ALOMAR facility, which is in operation since 1994, includes a large collection of lidars, radars, and passive remote sensing instruments installed and operated by European, Canadian, U.S., and Japanese institutions for atmospheric research. In addition, ALOMAR is responsible for all ground based instrumentation of the Andøya Rocket Range (ARR). The measurement site is well suited for tropospheric measurements due to the absence of important local and regional pollution sources. Further information about the ALOMAR facility can be found at <a href="http://alomar.rocketrange.no/">http://alomar.rocketrange.no/</a>.



**Figure 2.1.** Location and summer view of the ALOMAR station.

The aim of summer 2008 campaign was to address physical and chemical characterization of local aerosols. Several instruments for aerosol characterization were used. Particle-counting was performed by the Ultrafine Condensation Particle Counters (UCPC), and particle-sizing by the Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) and the Aerodynamic Particle Sizer (APS) used in submicrometer and supermicrometer range. Columnar aerosol properties were determined using a CIMEL sun photometer. Particle scattering and backscattering coefficients were measured with an integrating nephelometer. Particle absorption coefficient was

 $<sup>^{\</sup>rm 23}$  ALOMAR, acronym for Arctic Lidar Observatory for Middle Atmosphere Research

measured using a Particle Soot Absorption Photometer (PSAP). The global surface solar irradiance was measured with an analytical spectral device spectroradiometer (ASD). The spectral absorption coefficient was measured using an integrating sphere photometer (FEI), as described hereafter. To collect aerosol samples on Millipore filters, the cascade impactor DEKATI was used. For this work, the data obtained with an impactor DEKATI, a PSAP, an integrating nephelometer and ASD spectroradiometer were used.

# 2.2 Measurement setup and instrumentation

The in situ measurements for characterizing optical properties at the field station of ALOMAR were performed at low relative humidity (RH < 40%), which was controlled using a heater tape. An aerosol inlet system was mounted above the roof of the building (about 7 meters above ground level). Aerosol samples were collected at the top of a stainless steel intake stack with a cut-off diameter of  $10~\mu m$  and a height of 2 meter above roof level. The stack was fitted with a rain cap, and sampling occurs from the underside of the cap through a metal screen designed to prevent insects from entering the system (Figure 2.1). Inside of the building, the aerosol flow was divided into several flows using a distribution system (Figure 2.2), and the flow rate was calibrated every day with a Gilibrator Gilian®.



**Figure 2.1.** Air inlet system.



**Figure 2.2.** Air distribution system with heater tape.

In the following, the summary of the instruments used to measure scattering and absorption coefficients and the method used to retrieve SSA are presented.

The scattering coefficient was measured with an integrating nephelometer (model 3563, TSI Inc.) at the wavelengths of 450, 550 and 700 nm. The measurements were made every 1 minute. The nephelometer measures the scattering in a limited angular range from  $7^{\circ}$  to  $170^{\circ}$ . The values of the total

particle scattering coefficient were corrected for the so-called truncation error, using by a method proposed by Anderson *et al.* (1996). This method is based on a calibration technique making use of air and CO<sub>2</sub> gases.

The absorption coefficients were measured with two different instruments that determine absorption by the aerosols collected on the filters.

## a. PSAP

The Particle Soot Absorption Photometer (PSAP, *Radiance Research S/N 96, Seattle WA*) is a commercially available, filter-based light-absorption instrument (Figure 2.3). This device realizes measurements at the wavelengths of 470, 522 and 660 nm with a temporal resolution of 1 second. The PSAP measures the temporal change of the transmittance, while a fibre filter (Pallflex) is being loaded. In this case, the limit transmittance was set to 75%, and the sample flow rate was set to 1,5 l/min. The PSAP data had to be corrected for particles scattering. This correction was applied based on the method of Bond *et al.* (1999). The latter accounts for the enhancement effect due to multiple scattering in the particle-filter system. The correction depends on the actual filter loading, estimated using the transmission measurements. A further correction introduced by Bond *et al.* (1999) accounts for the cross sensitivity to particles scattering, by using

$$\sigma_{ap} = \frac{\sigma_{adj} - K_1 \sigma_{sp} + \varepsilon_{slope} + \varepsilon_{noise}}{K_2}$$
 (A.1)

where,

$$\varepsilon_{\text{slope}} \left( \text{Mm}^{-1} \right) = 0.06 \ \sigma_{ap,meas}$$
 (A.2)

$$\varepsilon_{\text{noise}} \left( Mm^{-1} \right) = 0.18 \sqrt{\tau_0 / \tau} \tag{A.3}$$

And,  $K_1 = 0.02 \pm 0.02$ ,  $K_2 = 1.22 \pm 0.20$ ,  $\sigma_{adj}$  is the reported value after the flow and spot size corrections,  $\sigma_{sp}$  is the scattering coefficient at 550 nm measured with an integrating nephelometer,  $\sigma_{ap,meas}$  is a value actually reported by the PSAP,  $\tau_0 = 24$  min and  $\tau$  is the average time.

## b. DEKATI impactor

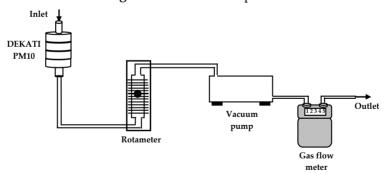
The three stage cascade impactor (Dekati® PM10) was installed to collect particles on  $\emptyset$ 47 mm Millipore filters with homogeneous size distribution pores of 0,2 µm. The impactor cutpoints are 10, 2.5, 1 µm and TSP. The sample flow rate was 15 l/min. The size-resolved filters were collected once daily during the campaing period, except on rainy days. The filters were changed between 06 and 07 LT. The impactor DEKATI and it setup are shown respectively in Figure 2.4 and Figure 2.5.



Figura 2.3. PSAP photometer.



Figure 2.4. DEKATI Impactor

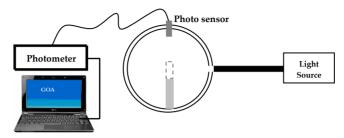


**Figure 2.5.** DEKATI impactor setup.

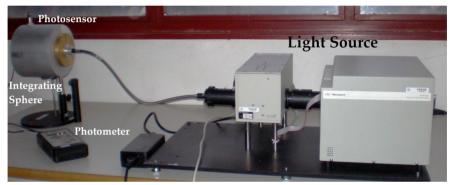
# c. Integrating sphere photometer (FEI)

The FEI was developed for measuring the spectral absorption coefficient from the UV to the visible wavelengths with a spectral resolution of 10 nm. The system uses a filter-based method. The integrating sphere collects or integrates the scattered light, so that the absorption alone reduces transmitted light. The light absorption is determined by measuring and comparing the intensity over filters with and without particles deposited. These filters are dissolved totally to produce

liquid suspensions of the deposited particles. Figure 2.6 shows schematic diagram of the FEI and Figure 2.7 shows the FEI setup.



**Figure 2.6.** Schematic diagram of the FEI. The dashed line is the mounting for a liquid sample



**Figure 2.7.** FEI setup.

Key components of the FEI are: (1) A 6 inch integrating sphere manufactured by Gigahertz-Optik® with a spectral reflectance of 98% that cover the wavelength range from 250 to 2500 nm. (2) The light source contains a 150 W xenon lamp integrated in APEX illuminator (ORIEL®) equipped with a transmission filter, and an automated scanning monochromator (ORIEL® *Cornerstone*™ 130). (3) The signal is detected by P-9710-1 *Gigahertz Optik* photometer. Since only ratios of the signals with and without samples are used, instrument errors cancel.

The response of the integrating sphere to the presence of absorbing material was calibrated using suspensions of different amount of industrially produced soot (nigrosin Sigma-Aldrich). Prior to this, the response to nonabsorbing aerosol deposits was checked using ammonium sulfate. Aerosols were produced with an aerosol generator (TOPAS ATM 210), by nebulizing solutions of nigrosin-water mixture and ammonium sulfate-water mixture in different proportions (Table 1). The aerosols produced were colleted by a filter sampling-unit and subsequently dissolved and analyzed in the integrating sphere.

Table 1. Characteristics of the solutions used for the calibration of the FEI

	Mass concentration			Limit detection	
	%	320 nm	520 nm	780 nm	[mg]
	0,84	710,507	333,308	882,770	
	0,57	388,506	517,447	453,884	
ammonium	0,42	206,905	190,602	114,927	400
sulfate	0,014	84,809	325,017	232,552	400
	0,009	189,623	517,576	142,868	
	0,004	378,806	313,022	71,490	
	1,01	3611,007	8112,604	7140,080	
	0,84	4631,529	9751,385	9732,504	
	0,63	3333,466	7334,661	7753,710	
	0,42	3565,299	8021,028	6555,753	
	0,09	2316,851	5160,693	4792,763	
nigrosin	0,04	1576,292	3509,814	2999,668	500
	0,009	378,468	856,686	395,321	
	0,007	258,027	658,311	292,909	
	0,002	360,841	224,037	166,983	
	0,0015	52,537	74,159	76,731	
	0,001	195,238	27,085	171,498	

Figure 2.8 and Figure 2.9 show the calibration curve for the liquid samples of nigrosin and ammonium sulfate. The calibration curve for ammonium sulfate is satisfactorily linear below 400 mg. For nigrosin, this curve is linear for concentrations below 500 mg, above this value, the data points are more scattered. Due to the range of aerosol concentrations in the atmosphere, this calibration allows to provide absorption measurements with a reasonable accuracy.

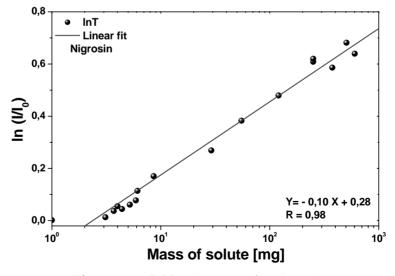


Figura 2.11. Calibration curve for nigrosin.

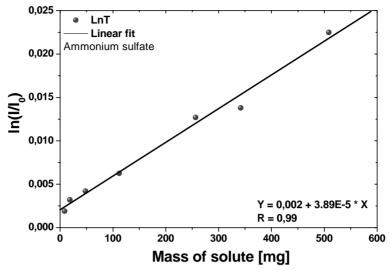


Figura 2.12. Calibration curve for ammonium sulfate.

## d. ASD spectroradiometer

In this work the ASD field-portable FieldSpec®Pro spectroradiometer was used to measure the solar global irradiance between 350 to 2500 nm with a spectral resolution of 1 nm. Measurements were recorded every 10 seconds, and stored as 1 minute average. The cosine response and global irradiance calibration of the spectroradiometer were conducted by the manufacturer, ASD Inc. For evoiding the temperature effect, the ASD was placed in a refrigerator maintaining the temperature at 23°C.

#### 2.3. Semi-empiral method to retrieve SSA

The SSA retrieval procedure employed the data collected by the ASD and the UVa-GOA radiative transfer model described below. The initial output of the model was compared with instantaneous measurements taken by the ASD. The model was iterated by varying the SSA until the UVa-GOA model output matched that of the ASD, ultimately yielding the SSA for each wavelength. Figure 2.13 outlines the inversion process of the SSA retrieval in a flowchart.

The UVa-GOA radiative transfer model was developed by the GOA (Cachorro, 1985; Durán, 1997; Cachorro *et al*, 2000). It uses a parametric method proposed by Ambartsumian (Sobolev, 1963) for determining the solar surface spectral irradiance in two ranges, namely: the UV range (280 to 400 nm) and the Visible-NIR range (300 to 1000 nm). The model required different input parameters which were derived from measurements or based on values from different databases of the literature. The AOD was inferred from CIMEL measurements extrapolated at 450, 550 and 700 nm. The total ozone column was obtained from BEWER

measurements. The asymmetry parameter is based on D'Almeida *et al.* (1991) data, and the extraterrestrial irradiance is based on Gueymard (1995). The ground albedo, was set to fixed value of 0,02 for all wavelengths.

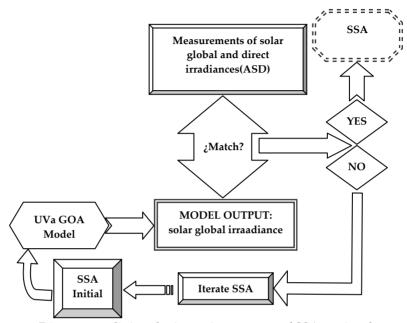


Figura 2.13. Diagram outlining the inversion process of SSA retrieval.

#### 3. Results and Discussion

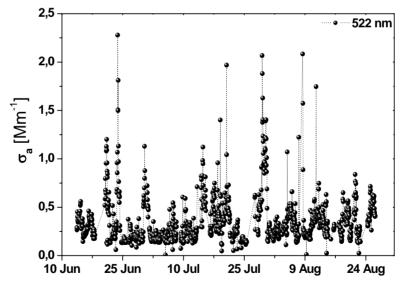
#### 3.1. Absorption data from PSAP

Figure 3.1 and Figure 3.2 show the time series respectively of hourly average and daily average of the absorption coefficient for the campaign period. Table 3.1 presents a statistical summary of these data, and Figure 3.3 provides the range of values of the  $\sigma_a$  as a function of the wavelength. The statistical data are calculated based on the hourly average. The hourly average values of  $\sigma_a$  range between 0,01 and 2,81 Mm<sup>-1</sup> at 470 nm, 0,01 and 2,28 Mm<sup>-1</sup> at 522 nm, and 0,01 and 1,83 Mm<sup>-1</sup> at 660 nm. The mean values at these wavelengths are 0,39, 0,35 and 0,32 Mm<sup>-1</sup>. These are the first absorption values measured at the ALOMAR station.

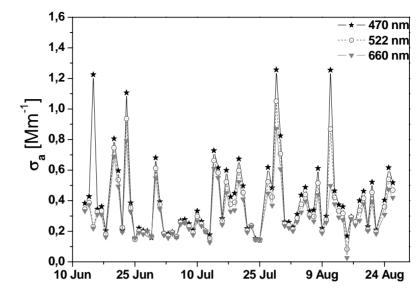
Optical properties of particle populations can be given as a function of the Ångström absorption exponent ( $\alpha$ ), defined as

$$\alpha_a = -\frac{\ln(\sigma_a(\lambda_1)/\sigma_a(\lambda_2))}{\ln(\lambda_1/\lambda_2)} \tag{A.4}$$

where  $\lambda_1$  = 470 nm and  $\lambda_2$  = 660nm. Figure 3.9 shows the time series of the 5 minute average of the Ångström absorption exponent.



**Figure 3.1.** Hourly mean values of  $\sigma_a$  at 522 nm during the campaign period.



**Figure 3.2.** Daily mean values of  $\sigma_a$  during the campaign period.

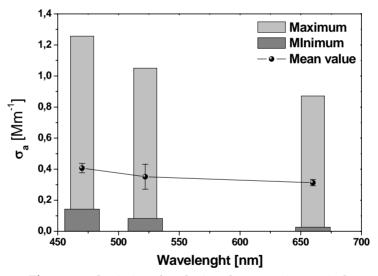
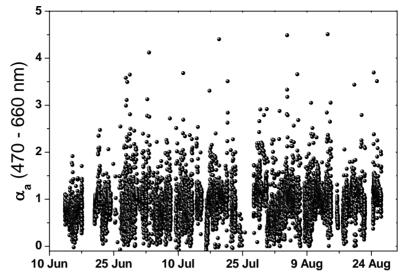


Figure 3.3. Statistics of  $\sigma_{\!\scriptscriptstyle B}$  during the campaign period.

Table 3.1. Statistics of the absorption parameters obtained during the summer 2008 campaign at ALOMAR.

		nſ	June			nſ	July			Aug	August			Campaign	aign	
$\lambda_1 = 470 \text{ nm}$		σa [Mm <sup>-1</sup> ]		ర	ь	σ <sub>a</sub> [Mm <sup>-1</sup> ]		<b>g</b>	ь	σ <sub>a</sub> [Mm <sup>-1</sup> ]		<b>G</b>	O	σ <sub>a</sub> [Mm <sup>-1</sup> ]		<b>Q</b>
λ2= 522 nm λ3= 660 nm	$\lambda_1$	λ2	స	470-660	λ1	$\lambda_2$	స	470-660	λ1	$\lambda_2$	تې	470-660	γ1	λ2	જ	470-660
Mean	96'0	0,33	0,31	0,71	0,40	98′0	0,32	0,84	62'0	0,35	0,31	0,92	66'0	0,35	0,32	0,84
SD	0,33	0,28	0,23	0,25	0,34	0,28	0,23	0,28	0,24	0,19	0,15	0,33	0,30	0,25	0,21	0,31
Maximum	2,81	2,28	1,83	1,83	2,54	2,07	1,66	2,04	2,58	2,08	1,63	3,03	2,81	2,28	1,83	3,03
Minimum	90'0	90'0	0,03	0,03	10'0	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01	10'0	0,03
Median	0,25	0,23	0,23	0,70	0,26	0,25	0,24	98′0	0,34	0,31	0,29	0,93	0,29	0,274	0,25	0,84
P10	0,14	0,14	0,14	0,45	0,15	0,14	0,14	0,50	0,20	0,18	0,17	0,53	0,15	0,15	0,15	0,50
P90	69'0	0,64	0,58	86'0	22'0	89'0	65'0	1,08	0,62	0,54	0,48	1,23	69'0	0,61	0,54	1,14

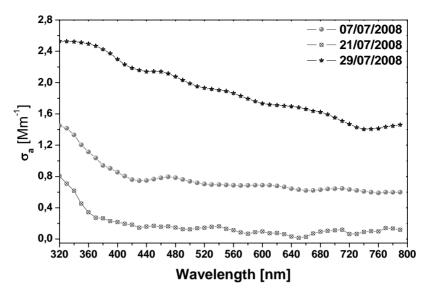


**Figure 3.4.** Time series of the 5 minute average of  $\alpha_a$  in the 470-660 nm spectral range.

On average, during the whole period of the campaign,  $\alpha_0$  has a value of 0,84, and ranges between 0,03 and 3,03. Only 1,24% of the data are higher than 3, showing a reasonable accuracy of  $\sigma_0$  data. The statistics of this parameter is shown in Table 3.1. According to Bergstrom *et al.* (2007), in general values for carbonaceus particles are greater than 1 (close to 1 for urban pollution, and close to 2 for biomass smoke). In this case, the results reveal an atmosphere with a low content in carbonaceous particles.

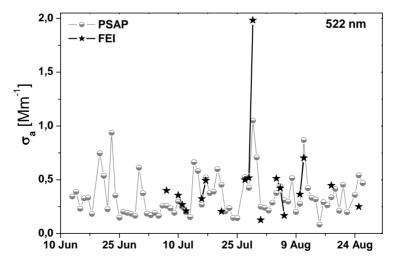
#### 3.2. Absorption data from FEI

This absorption measurement technique was employed in past works of the GOA (Mogo, 2006: Mogo *et al.* 2005). This work proposes and improvement of this technique. Due to the meteorological conditions during the campaign, the particles were collected only for on a few dates. Spectral absorption coefficients measured by FEI are shown in Figure 3.5 for three representative days. These three days correspond to the highest values, the medium values and the lowest values of  $\sigma_a$ , observed during the campaign period. The absorption coefficient decreases with increasing wavelength, this behavior is known as the gray absorption and this is a typical characteristic of absorbing carbon (Bergstrom, 1972). Between 320 and 400 nm the  $\sigma_a$  values decrease more sharply in the two lower spectra, showing that for certain aerosol compositions, the absorption in the near ultraviolet is greater than in the visible. To explain this behavior, the composition of the particles present in the sample collection should be identified. This can be achieved through spectroscopic and chemical methods, which are outside the scope of this study.

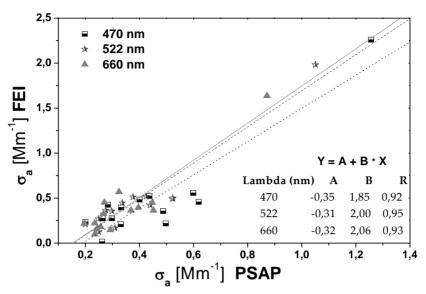


**Figure 3.5.** Spectra of  $\sigma_a$  for three representative days (7, 21 and 29 July 2008)

In the following, the comparison and correlation of PSAP and FEI absorption data at 470, 520 and 660 nm, are presented (Figure 3.6 and Figure 3.7). The best correlation was obtained at 520 nm (R=0,95), and the correlation is the lowest at 470 nm (R=0,92). These results reflect the good agreement between the PSAP and the FEI instruments. Moreover, this agreement confirms the good response of the FEI instrument. The main difference between both instruments was registered 29 July. This day, the PSAP measured a high value of  $\sigma_a$ , which was even higher according to the FEI measurement. Therefore, these days (i.e. with high absorption) should be studied in more details.

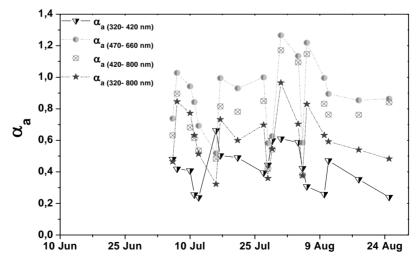


**Figure 3.6.** Time serie comparison of the daily average of  $\sigma_n$  as measured by the PSAP and the FEI.



**Figure 3.7.** Scatter plot comparison of  $\sigma_n$  daily average measured by the PSAP and the FEI.

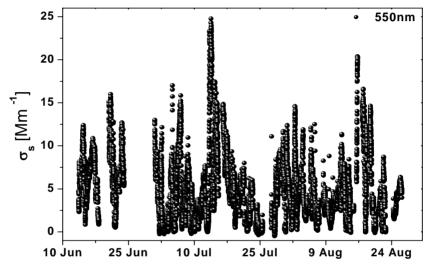
Figure 3.8 shows the Ångström absorption exponent obtained from FEI measurements for four spectral ranges. The  $\alpha_a$  values are the lowest in the UV-A. In this spectral domain,  $\alpha_a$  values range between 0,23 and 0,66. This suggests an absence of dust absorption particles. In the 470-600 nm range, the values are between 0,51 and 1,26. The highest mean value of  $\alpha_a$  is found in the visible range (420-800 nm), and is of 0,74. For the entire FEI spectral range, the values ranged between 0,32 and 0,96.



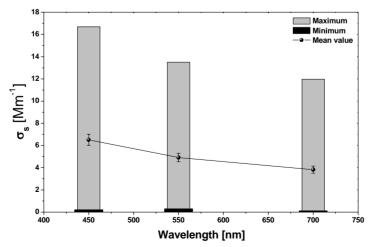
**Figure 3.8.** Time serie of the daily average of  $\alpha_n$  for 4 different spectral ranges as obtained from the FEI measurements.

#### 3.3. Scattering coefficient

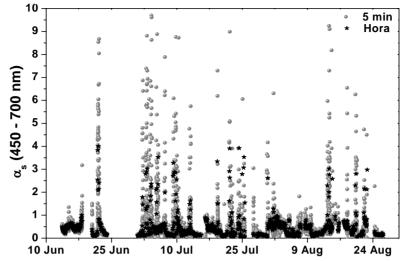
Figure 3.9 shows the time series of the 5 minutes average of the scattering coefficient during the campaign period. Figure 3.10 provides the range of values of the  $\sigma_s$  as a function of the wavelength. The statistical data are calculated based on the hourly averages. The mean values of  $\sigma_s$  are of 6,52, 4,91 and 3,82 Mm<sup>-1</sup> at 450, 550 and 700 nm, respectively. The wavelength dependence of  $\sigma_s$  is calculated through Ångström scattering exponent ( $\alpha_s$ ), the time series of this parameter is shown in Figure 3.11. The  $\alpha_s$  ranges from 0,07 to 2,27, suggesting the presence of different particles sizes and composition at ALOMAR during the campaign period.



**Figure 3.9.** Time series of the 5 minute average of  $\sigma_s$  at 550 nm during the campaign period.



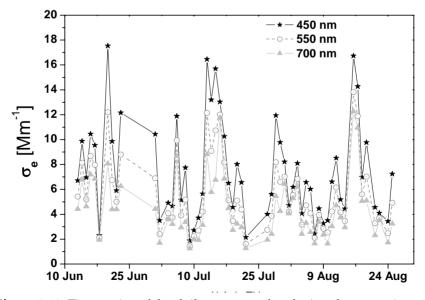
**Figure 3.10.** Statistics of  $\sigma_s$  during the campaign period.



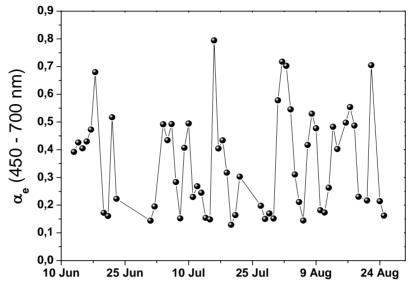
**Figure 3.11.** Time series of the 5 minute and the hourly average of  $\alpha_a$  in the 450-700 nm spectral range.

#### 3.4. SSA retrived from *in situ* measurements

In this work, the first data of the single scattering albedo at ALOMAR station are reported. To calculate this radiative parameter, the extinction coefficient  $\sigma_e$  and the Ångström extinction exponent ( $\alpha_e$ ) were calculated. Using the log-log plot of  $\sigma_a$  versus wavelength, the PSAP measurements (470, 522 and 660 nm) were interpolated to the wavelengths of the nephelometer (450, 550 and 700 nm). Figure 3.12 and Figure 3.13 show the time series of these extinction parameters.



**Figure 3.12**. Time series of the daily average of  $\sigma_e$  during the campaign period.

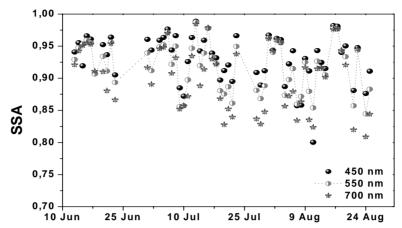


**Figure 3.13**. Time series of the daily average of  $\alpha_e$  during the campaign period.

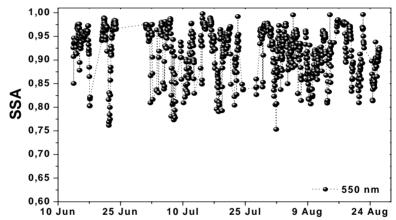
To investigate the stability of the SSA during the campaign period, the scatter plots of  $\sigma_e$  versus  $\alpha_e$ ,  $\sigma_s$  versus  $\alpha_s$ , and  $\sigma_a$  versus  $\alpha_a$  were studied. The variation of each coefficient in function of its respective Ångström exponent does not show a specific behavior, therefore, the aerosol type present at ALOMAR cannot be determined during the campaign period.

Based on the measurements of  $\sigma_8$  and  $\sigma_8$  (from PSAP and FEI), the single scattering albedo was calculated at 450, 550 and 700 nm. Purely scattering aerosols (e.g. sulfate) exhibit values of SSA of 1, while very strong absorbing aerosols (e.g. black carbon) exhibit values of SSA of 0.3. In Figure 3.14, the time series of the SSA daily average is presented for three different wavelengths. The Figure 3.15 shows the hourly average of SSA at 550 nm. Table 3.2 presents a statistical summary of these data. The statistics was calculated based on the hourly average. The average value and 10th and 90th percentiles (see in parentheses) of SSA were 0,93 (0,88 – 0,97) at 450 nm, 0,92 (0,86 -0,96) at 550 nm, and 0,90 (0,83 – 0,96) at 700 nm. The range of the SSA values at 550 nm (0,84 - 0,99), reveals the presence of relatively high absorbing and almost purely scattering particles at the measurement site.

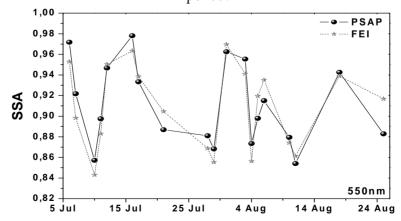
Likewise, the SSA daily values were retrieved from the FEI and the nephelometer measurements. The SSA results obtained with the PSAP and with the FEI are in the same range of values, and the comparison between the two datasets are in good agreement (Figure 3.16).



**Figure 3.14.** Time series of the daily average of SSA during the campaign period.



**Figure 3.15.** Time series of the hourly average of SSA during the campaign period.



**Figure 3.16.** Time serie comparison of the daily average of SSA measured by the PSAP and the FEI.

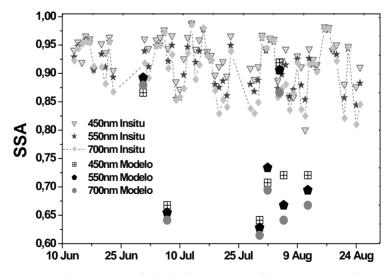
Table 4.1. Statistics of the single scattering albedo obtained during the summer 2008 campaign at ALOMAR.

					°S	0						
$\lambda_1 = 450 \text{nm}$		June			July			August			Campaign	
λ2= 550nm λ3= 700nm	$\lambda_1$	λ2	$\lambda_3$	λ1	$\lambda_2$	λ³	λ1	$\lambda_2$	$\lambda_3$	λ1	$\lambda_2$	$\lambda_3$
Mean	0,93	0,93	0,92	0,94	0,92	06'0	0,92	0,91	06'0	0,93	0,92	06'0
SD	0,04	0,02	0,03	0,03	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05
Maximum	26'0	96′0	96'0	66′0	66′0	86′0	86′0	86′0	86′0	66'0	66'0	86'0
Minimum	0,82	0,89	0,87	0,87	98'0	0,83	08'0	0,84	0,81	08'0	0,84	0,81
Median	0,95	0,94	0,93	0,94	0,92	0,91	66'0	0,92	0,91	0,94	0,92	0,91
P10	0,82	68'0	0,87	68'0	98′0	0,84	98′0	98′0	0,82	0,88	98′0	0,83
P90	96'0	96'0	0,95	86′0	26'0	76'0	96′0	96'0	96'0	26'0	96'0	96'0

#### 3.5. Columnar SSA

It should be noted that the application of the semi-empirical method presented in this work, require measurements under clear-sky conditions. Due to this restriction and to the high variability of meteorological conditions, the appropriate days to measure with ASD spectroradiometer were reduced to 21 days. Furthermore, the process works best for more turbid atmospheres (i.e high AOD). However, previous works have shown that in the ALOMAR station the maximum AOD values at 440, 500 and 675 nm are respectively, 0.23, 0.20 and 0.18, during summer months (Rodriguez, 2009). This condition reduced to 16 suitable days the application of the semi-empirical method.

The procedure applied to retrieve SSA from ASD measurements coupled with the UVa-GOA radiative transfer model, has allowed to obtain values ranging between 0,73 and 0,99 at 450 nm, 0,72 and 0,99 at 550 nm, and between 0,71 and 0,99 at 700 nm. Figure 3.17 shows the daily variation of SSA values retrieved from both methods. It is important to remember that the semi-empirical method allows to derive the columnar SSA, whereas the *in situ* measurements provides the SSA at the surface level. The range of the columnar values of SSA is larger than the range of values expected for a clean atmosphere. This can be attributed to the wide variability in aerosol size, composition, to the different air masses influencing the site (as shown hereafter), and to errors from both the instrument and the model. This is the first work which applies the semi-empirical method to the data from ALOMAR station. This experience is expected to lead to further developments of the radiative transfer model, and to lessen the error in the estimation of the surface irradiances and AOD.



**Figure 3.17.** Time series of the daily average of SSA obtained from the two different methods.

#### 3.6. Analysis of SSA values and air mass correlation

Figure 3.18 shows the demarcation of 6 geographical sectors of different air mass types influencing the measurement site: 1(S), 2(SE), 3(E), 4(N/NE), 5(NW) and 6(W). The air mass sector classification is based on the longest residence time of the trajectories in each geographical sector. This is described in details in previous works of GOA (Rodriguez, 2009; Toledano *et al.*, 2009). The 5-days backtrajectories were computed for ALOMAR using the HYSPLIT model of NOAA at three altitudes (500, 1500 and 3000 m) during the campaign period.

As it can be seen in Figure 3.19, there is no evidence of correlation between the air mass type and *in situ* SSA at these wavelengths. This could be attibuted to the large variety of aerosol types present in each air mass, and to the limited time period of the campaign.

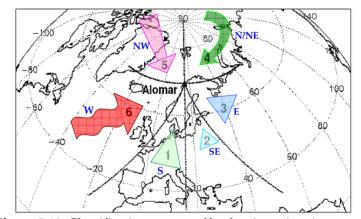
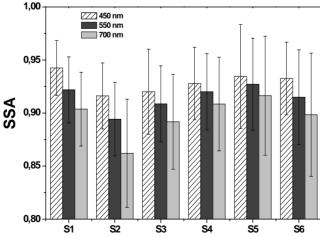
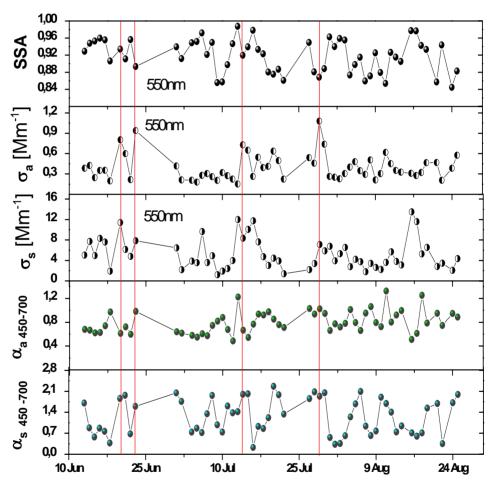


Figure 3.18. Classification sectors of backtrajectories air masses.

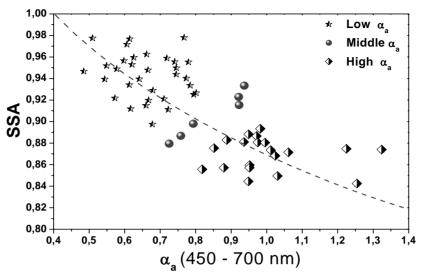


**Figure 3.19.** Mean values of SSA for each air mass sector. The range bars indicate the standard deviation of SSA.

Figure 3. 20 shows the variation of the daily average values of the aerosol optical properties at 550 nm, as obtained at the ALOMAR station during the summer 2008 campaign. The points highlighted with the color line are the days with high absorption properties. Figure 3.21 shows the scatter plot of daily mean values of SSA as a function of the corresponding daily mean values of Ångström absorption exponent ( $\alpha_a$ ) at 550 nm. This plot shows that there is a clear SSA decreasing tendency with increasing  $\alpha_a$ , suggesting the presence of carbonaceous particles when SSA is low.

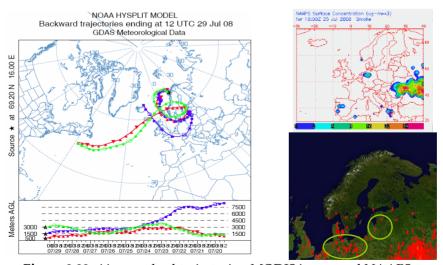


**Figure 3.20.** Time series of the daily average values of the aerosol optical properties at 550 nm, as obtained at the ALOMAR station during the summer 2008 campaign.



**Figure 3.21.** Scatter plot of SSA versus  $\alpha_a$ .

During the campaign period, the largest absorption coefficient was registered on 29 July with different measurements devices. For this day, the daily average value of  $\sigma_a$  was of 1,1 Mm<sup>-1</sup>, as measured by PSAP. In addition, for the same day SSA was of 0,85, and  $\sigma_s$  was of 7,52 Mm<sup>-1</sup>. The value of  $\alpha_a$  parameter of 1,05 indicated the presence of BC particles, and the value of  $\alpha_s$  of 1,9 suggested the presence of fine mode particles. According to Bergstrom *et al.* (2007) and to the analysis of HYSPLIT backtrajectories together with satellite images from MODIS and NAAPS aerosol map (Figure 3.22), the presence of fine mode particles with high content of BC originated in biomass burning can be confirmed.



**Figura 3.22.** Air mass backtrajectories, MODIS image and NAAPS map for the ALOMAR station at 29 July 2008.

#### Conclusions

As a result of the involvement of the Atmospheric Optics Group in the International Polar Year, an intensive campaign to study atmospheric aerosols in the sub-Arctic station ALOMAR in Norway was conducted in the summer of 2008. The aim was to measure the *in situ* and columnar optical properties of atmospheric aerosols. In this work, the first results of these measurements with emphasis on light absorption are presented. For this purpose, data of the absorption coefficient and single scattering albedo are used.

Two different filter-based instruments were used to measure the aerosol absorption coefficient ( $\sigma_a$ ). These instruments are the commercial photometer PSAP, and the integrating sphere photometer (FEI). For this work, the FEI, which measures continuous spectra in the UV and the NIR with a good spectral resolution, has been implemented and calibrated. In the literature, the measurement of continuous spectra of absorption is very scarce, and this work aims at investigating to this topic.

It is found that the measured values of  $\sigma_a$  are in the ranges of: 0,01 to 2,81 Mm-1, 0,01 to 2,28 Mm-1 and 0,01 to 1,83 Mm-1 at 470, 522 and 660 nm, respectively. For the same wavelengths, the daily means values of  $\sigma_a$  are 0.39, 0.35 and 0.32 Mm-1. These values are particularly low, and close to the lower detection limit.

In the comparison between the two instruments, it was shown that for low and moderate levels of absorption, there was a good agreement. For these levels of absorption, the differences for the three wavelengths of PSAP were between 5 and 6%, while the differences increase up to 15% for higher absorption levels.

From FEI measurements in the near ultraviolet to the visible, the spectral dependence ( $\alpha_a$ ) of  $\sigma_a$  was derived. For most of the days  $\alpha_a$  is an inverse function of wavelength ( $\lambda^{-1}$ ). For the days with high absorption, the spectral dependence in the UV-A domain is highly variable. This could be explained by the high variability of the aerosol shape and composition. More detailed studies that include measurements of chemical composition and size distribution, could help to clarify this behavior.

The comparison of the results obtained here with data from other Arctic stations or with data from other intensive campaigns measuring similar absorption properties, is not possible due to the variety of instruments, the different spectral range of the measurements and the different meteorological conditions. Meanwhile, the measured data are characteristic of clean air and low pollution conditions, as expected for a sub-Arctic station such as ALOMAR.

The study of the Ångström absorption exponent ( $\sigma_a$ ) claims the consistency of the behavior of  $\sigma_a$  for the PSAP range (470 to 660 nm), and the UV and the visible ranges of the FEI. The low variability of  $\sigma_a$  (0,42 in UV-A, 0,84 in visible) indicates low levels of BC at the location of ALOMAR during the campaign period.

The single scattering albedo (SSA) has been determined using two methods, *in situ* and columnar. The *in situ* method uses the absorption coefficient measured with the PSAP and the FEI, and the scattering coefficient measured with the TSI nephelometer. The results obtained with this method indicate that measurements were carried out under very low or almost no absorption conditions as well as under moderately high absorption conditions (0,80 to 0,99 at 450 nm, 0,84 to 0,99 at 550, 0,81 to 0,98 at 700 nm).

The columnar method to retrieve SSA couples surface measurements of solar global irradiance and the UVa-GOA radiative transfer model. These SSA results show a wide range of values (0,73 to 0,99 at 450 nm, 0,72 to 0,99 at 550 nm, 0,71 to 0,99 at 700 nm). These values are very low for the area of study and therefore seem of little reliability. The SSA values reported by AERONET for ALOMAR, which are determined using a different methodology, are also very low and even lower than the values previously mentioned (0,52 at 441 nm, 0,38 at 678 nm). Thus, it is clear that although the methodology used in this work is accurate and reliable in other areas, it should be further applied and discussed at other stations with the same characteristics prior to draw any solid conclusions.

Although the data of the absorption coefficient and Ångström absorption parameter indicate low levels of light absorbing components, SSA data show a moderately high absorption for many days. This could be explained by the large numbers of uncertainties that affect the retrieval of this parameter.

#### Outlooks

This work is the first carried out by the GOA which makes an intensive use of the photometer PSAP. It should be continued by providing long term measurements in different areas in order to further investigate aerosol absorption coefficients. Thanks to the new nephelometer, recently acquired by the GOA, light scattering by aerosols and SSA could be studied in more details.

Making use of the FEI measurements would be interesting to extend the investigation of  $\sigma_a$  in the UV spectra. To complement such study parallel spectroscopic measurements could provide information on the different types of aerosols and carbonaceous components. To pursue the use and the development of this instrument, the estimation of the error and the data corrections could be improved as well.

Moreover, the method for determining the columnar SSA using the UVa-GOA model, requires among other things, the use of measurements made at sites with high turbidity. The use of asymmetry parameter and ground albedo values of higher accuracy are also needed. Despite the common use of this methodology it is known for its limitations, due to the small dependence of SSA with solar irradiance and due to the critical influence of all other parameters in the determination of the SSA. A more robust method should use additional measurements of sky radiance and more sophisticated inversion algorithms. This is an ongoing work of the GOA.

Finally, the results of the methodology developed in this work could help to improve our knowledge on aerosol radiative properties, in order to provide a better estimates of aerosol radiative forcing.

The Alβan scholarship of European Community gave me the opportunity to explore a new field of research and to gain an experience from which could benefit Colombia. Thus, when I return to my home country, I wish to be able to create a research group which will be dedicated to the application of the knowledge acquired during this research experience. In particular, this group could carry out in-situ measurements with a simple, low cost and very reliable instrument such as the FEI, which can be used in different urban and rural areas. The implementation of this technique could initiate the development of a database which so far does not exist in this country.

APENDICE A:Coeficientes de absorción de la luz para diferentes lugares

Longitud de onda [nm]	Rango de valores [Mm <sup>-1</sup> ]	Situación/ Lugar de medida	Referencia
550	0,015 - 0,7	Olympic Península	Clarke (1982)
550	4 - 130	Frankfurt, Alemania	Hänel (1988), Busen <i>et al</i> , (1987)
550	30 - 280	Viena, Austria	Horvath <i>et al.</i> (1989)
550	3,5	Artic Haze	Heintzenberg et al. (1982).
538	80 - 500	Combustión de biomasa, Brasil	Virkkula et al. (2005)
660	0,5 - 5	RAOS 2002 Reno, Nevada USA	Petzold <i>et al</i> . (2005), Virkkula <i>et al</i> , (2005)
320	1,22	El Arenosillo-	
500	0,93	Huelva, España.	S. Mogo (2005)
800	0,78	Verano 2004	
500	48 – 430	New York, USA	Lin <i>et al</i> . (1973)
550	1,5	Oklahoma y Kansas, USA	Sheridan <i>et al.</i> (2001)
550	0,36	Barrow, Alaska	Delene and Ogren (2002)
550	1,51	Isla Sable, Canadá	Delene and Ogren (2002)
500 - 550	4	Barrow, Alaska	Shaw and Stamnes (1980)
633	3,36 - otoño 0,3 verano	Barrow, Alaska	Patterson <i>et al</i> . (1982)
550	0,39 invierno 0,3 verano	Barrow, Alaska	Patterson <i>et al</i> . (1982)
530	0,63	Estación Zeppelin (Ny Ålesund) Svalvard (Noruega) Incendio forestal	Stohl et al. (2006)
565	0,05 -0,30	Groenlandia	Hagler et al. (2007)

APENDICE B: Albedo de scattering simple para diferentes lugares

Longitud de onda [nm]	Rango de valores [Mm <sup>-1</sup> ]	Situación / Lugar de medida	Referencia
550	0,83- 0,96	Frankfurt, Alemania	Hänel (1988), Busen and Hänel (1987)
550	0,96	Artic Haze	Heintzenberg et al. (1982)
550	0,986 - 0,993	RAOS 2002	Sheridan (2005)
300	0,67-0,78		Barnard et al. (2008)
500	0,88-0,95	México D. F.	Dairiaid et ut. (2000)
870	0,81-0,92		
415.6 868.7	0,87 BU 0,81 DD 0,96 UN 0,82 BB 0,82 BU 0,94 DD 0,87 UN 0,80 BB	Isla Lampedusa, Italia	Meloni <i>et al</i> . (2006)
440 870	0,94 0,92	Paris	Dubovik et al. (2002)
440 870	0,90 0,85	México D.F.	Dubovik et al. (2002)
440	0,8 - 0,9	Europa Central y Sur	Horvarth et al. (2002)
440	0,88 - 0,93	INDOEX - India	Léon <i>et al</i> . (2002)
300 368	0,65-0,91 0,80-0,99	Black Mountain, Carolina del Norte, USA	Petters et al. (2003)
550	0,65 - 0,95	Masaka, Japón	Höller et al. (2003)
550	0,70 - 0,94	Beijing, China	Chaudhry et al. (2007)
550	0,95	Oklahoma y Kansas, USA	Sheridan et al. (2001)
550	0,73	Barrow, Alaska	Cess. 1983
550	0,93 Primavera 0,97 Verano	Artic Haze	Bodhaine et al. (1993)
550	0,954	Barrow, Alaska	Delene and Ogren (2002)
550	0,897	Isla Sable, Canadá	Delene and Ogren (2002)
	0,94 Primavera	Estación Zeppelin	
550	0,98 Verano	(Ny Ålesund)	Tomasi <i>et al.</i> (2007)
	0,84 - 0,91 Invierno	Svalvard (Noruega)	
500 - 550	0,8	Barrow, Alaska	Shaw and Stamnes (1980)
550	0,93 -1,00	Tennessee, USA	Sheridan (1999)
550	0,88 - 0,95	Colorado, USA	Sheridan (1999)
550	0,77	Barrow, Alaska	Patterson, et al. (1982)
550	0,88	Beijing, China	Lee, et al (2007)

BB = Biomass burning; DD = desert dust; UN =urban industrial

APENDICE C: Coeficientes de scattering de la luz para diferentes lugares

Longitud de onda [nm]	Rango de valores [Mm <sup>-1</sup> ]	Situación/ Lugar de medida	Referencia
550	6,17	Barrow (Alaska)	Delene and Ogren (2002)
550	7,1	Pallas (Finlandia)	Aaltoneen <i>et al.</i> (2005)
550	13,6	Isla Sable	Tomasi <i>et al.</i> (2007)
550	0,2 a 0,6	Verano en el Polo Sur	Bodhaine (1995)

#### **BIBLIOGRAFIA**

Anderson, T., and, Ogren J. A. (1998). "Determining aerosol radiative properties using the TSI 3563 integrating nephelometer." Aerosol Science & Technology 29(1): 57-69.

Anderson, T., Charlson R., Bellouin N., Boucher O., Chin M., Christopher S., Haywood J., Kaufman Y., Kinne S., Ogren J., Remer L., Takemura T., Tanré D., Torres O., Trepte C., Wielicki B., Winker D., and Yu H. (2005). "An "A-Train" strategy for quantifying direct aerosol forcing of climate." Bull. Am. Met. Soc. 86(12): 1795-1809.

Anderson, T. L., Covert D.S. Marshall S. F., Laucks M. L., Charlson R. J., Waggoner A. P., Ogren J. A., Caldow R., Holm R. L., Quant F. R., Sem G. J., Wiedensohler A., Ahlquist N.A., and, Bates T. S. (1996). "Performance characteristics of a high-sensitivity three-wavelength, total scattere/backscatter nephelometer." J. Atmos. Oceanic Technol. 13(No.5): 967-986.

Andre, K., Dlugi R., and Schnatz G. (1981). "Absorption of visible radiation by atmospheric aerosol particles, fog and cloud water residues." J. Atmos. Sci. 38: 141 - 155.

Andreae, M. O., and Gelencsér A. (2006). "Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols." Atmos. Chem. Phys 6: 3131-3148.

Angstrom, A. (1929). "On the Atmospheric Transmission of Sun Radiation and on Dust in the Air." Geogr. Ann. 11: 156.

Anikin, P., Sviridenkov M. A., and Romashova E. V. (2002). Estimation of Aerosol Single-Scattering Albedo Over ZSS from MFRSR Data. Twelfth ARM Science Team Meeting Proceedings, , St. Petersburg, Florida.

Arnott, W. P., Moosmuller H., and, Rogers, C. F. (1997). "Photoacoustic spectrometer for measuring light absorption by aerosol: instrument description." Atmos. Environ. 33(17): 2845-2852.

Bais, A. F., Kazantzidis A., Kazadzis S., Balis D. S., Zerefos C. S., Meleti C. (2005). "Deriving an effective aerosol single scattering albedo from spectral surface UV irradiance measurements." Atmospheric Environment 39: 1093-1102.

Bergstrom, R. W. (1972). "Predictions of the spectral absorption and extinction coefficients of an urban air pollution aerosol model." Atmos. Environ. 6: 247-258.

Bergstrom, R. W., Russel P. B., and Hignett P. (2002). "Wavelength dependence of the absorption of black carbon particles: predictions and results from the TARFOX experiment and implications for the aerosol single albedo." J. Atmos. Sci. 59: 567 - 577.

Bergstrom, R. W., Pilewskie P., Pommier P., Rabbette M., Russell M., Schmid B., Redemann J., Higurashi A., Nakajima T., and, Quinn P. K. (2004). "Spectral absorption of solar radiation by aerosols during ACE-Asia." J. Geophys. Res 109(D19S15, doi: 10.1029/2003JD004467).

Bergstrom, R. W., Pilewskie P., Russell P. B., Redemann J., Bond T. C., Quinn P. K., and, Sierau B. (2007). "Spectral absorption properties of atmospheric aerosols." Atmos. Chem. Phys 7: 5937-5943.

Bond, T. C., and, Bergstrom R. W. (2006). "Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review." Aerosol Science & Technology 40: 27-67.

Bond, T. C., Anderson T. L., and, Campbell D. (1999). "Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols." Aerosol Science and Technology 30: 582-600.

Cachorro, V. E., Durán, P., Vergaz, R. and De Frutos, A. M. (2000). "Columnar physical and radiative properties of atmosphreic aerosols in north central Spain." J. Geophys. Res 105(No. D6): 7161-7175.

Cachorro, V. E., Utrillas M. P., Martínez-Lozano J. A. and De Frutos A.M (1997). "A preliminary assessment of a detailed two stream-wave narrow-band model using spectral radiation measurements." Solar Energy 61: 265-273.

Cachorro, V. E., De Frutos A. M. (1995). "A revised study of the validity of the general Junge relationship at solar wavelengths: Application to vertical atmospheric aerosol layer studies." Atmospheric Research 39: 113-123.

Cachorro, V. E., A. M. De Frutos (1994). "Retrieval of the atmospheric aerosol characteristics from visible extinction data at Valladolid (Spain)." Atmospheric Environment 28: 963-971.

Cachorro, V. E., De Frutos A. M., and Casanova, J. L. (1987). "Determination of the Angstrom turbidity parameters." Applied Optics 26(No.15): 3069-3076.

Cachorro, V. E., De Frutos A. M. y Casanova J. L. (1985). "Comparison between various models of solar spectral irradiance and experimental data." Applied Optics 24(19): 3249-3253.

Carrico, C. M., Bergin, M. H., Xu, J., Baumann, K., and Maring, H. (2003). "Urban Aerosol Radiative Properties: Measurements During the 1999 Atlanta Supersite Experiment." J. Geophys. Res 108(D7).

CCSP (2009). Aerosol Properties and Impacts on Climate, A report by the U.S Climate Change Science Program and the Subcomité on Global Change Research. [Chin M., Kahn R. A., and Schwartz E. (eds.)]. SAP-2.3. National Aeronautics and Space Administration, NASA. Washington, D. C., USA.

Charlson, R. J., Horvarth H., and, Pueschel R. (1967). "The direct measurement of atmospheric light scattering coefficient for studies of visibility and pollution " Atmos. Environ. 1: 469-478.

Chaudhry, Z., Martins J. V., Li Z., Tsay S.-C., Chen H., Wang P., Wen T., Li C., and Dickerson R. R. (2007). "In situ measurements of aerosol mass concentration and radiative properties in Xianghe, southeast of Beijing." J. Geophys. Res. 112(doi:10.1029/2007JD009055): D23S90.

Che, H., et al. (2009). "Instrument calibration and aerosol optical depth validation of the China Aerosol Remote Sensing Network." J. Geophys. Res 114(D03206, doi:10.1029/2008JD011030).

Chiron de la Casinière, A., and, Cachorro Revilla, Victoria E. (2008). La radiación solar en el sistema Tierra - Atmósfera. Valladolid, Secretariado de publicaciones e intercambio editorial, Universidad de Valladolid.

Clarke, A. D. (1982). "Integrating sandwich: a new method of measurement of the light absorption coefficient for atmospheric particles." Applied Optics 21(16): 3011-3020.

Clarke, A. D. (1989). "Aerosol Light Absorption by Soot in Remote Environments." Aerosol Science & Technology 10: 161-171

Clarke, A. D., Noone, K. J., Heintzenberg J., Warren S. G., and, Covert D. S. (1987). "Aerosol light absorption measurement techniques: Analysis and Intercomparisons." Atmos. Environ. 21(No.6): 1455-1465.

Coakley, J. J., Cess R., and, Yurevich F. (1983). "The effect of tropospheric aerosols on the earth's radiation budget: A parameterization for climate models." J. Atmos. Sci 40: 116-138.

D'Almeida, G. A., Koepke P., and Shetlle E. P. (1991). Atmospheric Aerosols: Global climatology and radiative characteristics. Hampton, Virgina USA, A. Deepak Publishing.

DeLuisi, J. J., Furukawa P. M., Gillette D. A., Schuster B. G., Charlson R. J., Prch W. M., Fegley R. W., Herman B. M., Rabinoff R. A., Twitty J. T, and, Weinman J. A. (1976). "Results of a comprehensive atmospheric aerosol-radiation experiment in the southwestern United States. Part II: Radiation flux measurements and theorical interpretation." J. Appl. Met. 15(No.5): 455-463.

Delene, D., and , Ogren J. A (2002). "Variability of Aerosol Optical Properties at Four North American Surface Monitoring Sites." Jour. Atmos. Sci. 59: 1135-1150.

Dubovik, O., Holben B., Eck T. F., Smirnov A., Kaufman Y. J., King M. D., Tanré D. and Slutsker I. (2002). "Variability of absorption and optical properties of key aerosol types observed in worldwide locations." J. Atmos. Sci. 59: 590-608.

Dubovik, O., S. Smirnov, B. N. Holben, M. D. King, Y. J. Kaufman, T. F. Eck, and I. Slutsker (2000). "Accuracy assessment of aerosol optical properties retrieved from AERONET Sun and sky radiance measurements." J. Geophys. Res 105(D8): 9791-9806.

Durán, P. (1997). Medidas espectroradiométricas para la determinación de componentes atmosféricos (ozono, vapor de agua y aerosoles) y modelización del intercambio radiativo en la atmósfera. Departamento de Física. Valladolid, Universidad de Valladolid. Tesis de Doctor en Ciencias Físicas.

Draxler, R.R., Rolph, G.D. (2003). HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

Engvall, A.-C., Krejci R., Ström J., Treffeisen R., Scheele R., Hermansen O., and Paatero J. (2008). "Changes in aerosol properties during spring-summer period in the Arctic troposphere." Atmos. Chem. Phys 8: 445-462.

- EC. (2001). "Guidance to member states on PM10 monitoring and intercomparisons of the reference method, final report". Technical report, European Commission Working Group on PM. Air Quality Steering Group, D. G. Environmental.
- EPA (1996)." Air quality criteria for particulate matter EPA/600/P95/001F, NTIS PM87-176575". Technical report.
- Fialho, P., Freitas M. C., Barata F., Vieira B., Hansen A. D. A., Honrath R. E (2006). "The Aethalometer calibration and determination of iron concentration in dust aerosols." Aerosol Sci. 37: 1497-1506.
- Fialho, P., Hansen A. D. A., Honrath R. E (2005). "Absorption coefficients by aerosols in remote areas: a new approach to decouple dust and black carbon absorption coefficients using seven-wavelength Aethalometer data." Aerosol Sci. 36: 267-282.
- Fiebig, M., and, Ogren, John A. (2006). "Retrieval and climatology of the aerosol asymmetry parameter in the NOAA aerosol monitoring network." J. Geophys. Res. 111( D21204, doi:10.1029/2005JD006545).
- Fischer, K. (1973). "Mass absorption coefficients of natural aerosol particles in the 0,4 to 2,400m wavelenght interval." Contrib. Atmos. Phys. 46(89).
- Fitzgerald, J. W., Hoppel W. A., and, Vietti M.A (1982). "The size and scattering coefficient of urban aerosol particles at Washington D.C., as a function of relative humidity." J. Atmos. Sci. 39: 1838 1852.
- Foot, J. S., and Kilsby, C. G. (1989). "Absorption of light by aerosol particles: an Intercomparison of techniques and spectral Observations." Atmos. Environm. 23(2): 489-495.
- Ghan, S.J., and S.E. Schwartz, 2007: Aerosol Properties and Processes: A Path from Field and Laboratory Measurements to Global Climate Models. Bull. Amer. Meteor. Soc., 88, 1059–1083, doi: 10.1175/BAMS-88-7-1059.
- Gueymard, C. A. (1995). SMARTS2, A simple model of the atmospheric radiative transfer of sunshine: Algorithms and performance assessment. FSEC-PF-270-95. Cocoa, Florida, University of Central Florida.
- Hagler, G., Bergin, M., Smith, E., Dibb, J. (2007). "A summer time series of particulate carbon in the air and snow at Summit, Greenland." J. Geophys. Res. 112(doi:10.1029/2007JD008993): D21309.

Halthore, R. N., Shettle E. P., Markham B. L. and Mango S. A. (2008). "Role of Aerosol Absorption in Satellite Sensor Calibration." Geoscience and Remote Sensing Letters, IEEE 5(2): 157-161.

Hänel, G. (1994). "Optical properties of atmospheric particles: complete parameter sets obtained through polar photometry and an improved inversion technique." Applied Optics 33(30): 7187-7199.

Hänel, G., and., Hillenbrand C. (1989). "Calorimetric measurement of optical absorption." Applied Optics 28(3): 510-516.

Hansen, A. D. A., Rosen H., and Novakov T. (1984). "The aethalometer-an instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particles." The Science of the Total Environment 36: 191-196.

Hansen, J., Sato M., and Ruedy R. (1997). "Radiative forcing and climate response." J. Geophys. Res. 102: 6831-6864.

Hansen, J. E., and, Travis L. D. (1974). "Light scattering in planetary atmospheres" Space Science Review 16: 527-610.

Haywood, J., and Boucher, O. (2000). "Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review." Reviews of Geophysics 38: 513-543.

Heintzenberg, J. (1982). "Size-segregated measurements of particulate elemental carbon and aerosol light absorption at remote arctic locations." Atmos. Environ. 16(No.10): 2461-2469.

Heintzenberg, J., and, Charlson R. J. (1996). "Design and applications of the integrating nephelometer: A review." J. Atmos. Ocenic Technol. 13(5): 987-1000.

Hess, M., Koepke P., and Schult I. (1998). "Optical Properties of aerosols and clouds: The software package OPAC." Bull. Amer. Meteor. Soc. 79: 831-844.

Horvarth, H. (1993). "Atmospheric light absorption - A review." Atmospheric Environment 27A(3): 293-317.

Horvarth, H. (1997). "Experimental calibration for aerosol light absorption measurements using the integrating plate method - summary of the data." Aerosol Sci. 28(7): 1149-1161.

- Hu, R.-M., Martin R.V., and Fairlie T.D. (2007). "Global Retrieval of columnar aerosol single scattering albedo from space-based observations." J. Geophys. Res. 112(doi:10.1029/2005JD006832).
- IPCC (2001). "Climate Change 2001: The Scientific Basis.Houghton, J.T.,Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds.)." Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change 881pp.
- IPCC (2007). Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. O. F. C. M.L. Parry, J.P. Palutikof, P.J. van der Linden and C.E. Hanson. Cambridge, UK, 7-22., Cambridge University Press.
- Japar, S. M., Brachaczek, W.W., Gorse, R. A., Jr., Norbeck, J. M., and Pierson, W. R. (1986). "The Contribution of Elemental Carbon to the Optical Properties of Rural Atmospheric Aerosols." Atmos. Environ. 20(6): 1281-1289.
- Kassianov, E. I., Barnard J. C., and Ackerman T. P. (2005). "Retrieval of aerosol microphysical properties using surface multifilter rotating shadowband radiometer(MFRSR) data: Modeling and pbservations." J. Geophys. Res 110(doi: 10.1029/2004JD005337): D090201.
- King, M. D. (1979). "Determination of the ground albedo and the index of absorption of atmospheric particulates by remote sensing: Part II: Application." J. Atmos. Sci 36(6): 1072-1083.
- King, M. D., and, Herman, B. M. (1979). "Determination of the ground albedo and the index of absorption of atmospheric particulates by remote sensing: Part I: Theory." J. Atmos. Sci 36(1): 164-173.
- Kirchstetter, T. W., T. Novakov, and P. V. Hobbs (2004). "Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon." J. Geophys. Res 109 D21208, doi: 0.1029/2004JD004999.).
- Kokhanovsky, A. A. (2008). Aerosol Optics, Light absorption and scattering by particles in the atmosphere. Bremen, Germany, Springer-Praxis.
- Kopp, C., Petzold A., and Niessner R. (1999). "Investigation of the specific attenuation cross-section of aerosols deposited on fiber filters with a polar photometer to determine black carbon." J. Aerosol Sci. 30(9): 1153-1163.

- Krotkov, N., Bhartia, P. K., Herman, J., Slusser, J., Scott, G., Labow, G., Vasilkov, A. P., Eck, T. F., Dubovik, O., and Holben, B. N. (2005). "Aerosol ultraviolet absorption experiment (2002 to 2004), part 2: Absorption optical thickness, refractive index, and single scattering albedo." Opt. Eng. 44(4): 1-17.
- Kus, P., Carrico C. M., Rood M. J., and, Williams A. (2004). "Measured and Modeled Light Scattering Values for Dry and Hydrated Laboratory Aerosols." J. Atmos. Oceanic Technol. 21(7): 981-994.
- Lack, D. A., Lovejoy E. R., Baynard T., Pettersson A., and A. R. Ravishankara (2006). "Aerosol Absorption Measurement using Photoacoustic Spectroscopy: Sensitivity, Calibration, and Uncertainty Developments." Aerosol Sci. and Tech. 40: 697-708.
- Lack, D. A., Corbett J. J., Onasch T., Lerner B., Massoli P., Quinn p. K., Bates T. S., Covert D. S., Coffman D., Sierau B., Herndon S., Allan J., Baynard T., Lovejoy E., Ravishankara A. R. and Williams E. (2009). "Particulate emissions from commercial shipping: chemical, physical and optical properties.". J. Geophys. Res 114 (D00F04, doi: 10.1029/2008JD011300): 1-16.
- Law, K. S., and, Stohl A. (2007). "Arctic air pollution: Origins and Impacts." Science 315: 1537-1540.
- Lee, K. H., Li Z., Sing W. M., Xin J., Wang Y., Hao W-M., and Zhao F. (2007). "Aerosol single scattering albedo estimated across China from a combination of ground and satellite measurements." J. Geophys. Res 112, D22S15,doi:10.1029/2007JD009077.
- Lenoble, J. (1993). Atmospheric radiative transfer. Hampton, Virginia, Deepak Publising.
- Li, J., and, Fu, Q. (2000). "Absorption Approximation with Scattering Effect for Infrared Radiation." American Meteorological Society 57: 2905-2914.
- Lin, C.-I., Baker M., and Charlson R. J. (1973). "Absorption coefficient of atmospheric aerosol: a method for measurement." Applied Optics 12(6): 1356-1368.
- Liou, K. N. (1980). An introduction to atmospheric radiation. San Diego, California, Academic Press.

Lyamani, H., Olmo F. J. and Alados-Arboledas L. (2008). "Light scattering and absorption properties of aerosol particles in the urban environment of Granada, Spain " Atmospheric Environment 42 (doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.070): 2630-2642.

Lyamani, H., Mogo S., Olmo F. J., Prats N., Cachorro V. and Alados-Arboledas L. (2008). "Inter-comparison of two optical measurement methods for aerosol absorption coefficient in the urban environment" European Aerosol Conference 2008, Thessaloniki, Abstract T06A132P.

Malm, W. C., Molenar J. V., Eldred R. A., Sisler J.F. (1996). "Examining the relationship among atmospheric aerosoles and light scattering and extinction in the Grand Canyon area." J. Geophys. Res - Atmospheres 101(D14): 19521-19265.

Man, C. K., and Shih M. Y. (2001). "Light scattering and absorption properties of aerosol particles in Hong Kong" J. Aerosol Sci. 32(6): 795-804.

Mendrok, J. (2006). Fundamentals of radiative transfer. The SARTre model for radiative transfer in spherical atmospheres and its application to the derivation of cirrus cloud properties. Berlin, June 2006: 5-21.

Middleton, W. E. K. (1958). Vision through the Atmosphere, University of Toronto Press, Toronto, p.20.

Mishchenko, M. I. (2002). "Vector radiative transfer equation for arbitrarily shaped and arbitrarily oriented particles: a microphysical derivation from statistical electromagnetics." Applied Optics 41: 7114-7135.

Mitchell Jr., J. M. (1957). "Visual range in the polar regions with particular reference to the Alaskan Arctic." J. Atmos. terr. Phys Special Supplement: 195-211.

Mogo, S. (2006). Técnicas ópticas para la medida de la absorción por aerosoles atmosféricos. Ejemplos de aplicación. Departamento de Física. Colvilhã, Universidade da Beira Interior. Tesis de Doctor en Física.

Mogo, S., Cachorro V.E., Sorribas M., De Frutos A., and Fernández R. (2005). "Measurements of continuos spectra of atmospheric absorption coefficients from UV to NIR via optical method." Geophys. Res. Lett. 32 (doi:10.1029/2005GL022938): L13811.

Moosmüller, H., Varma R., and, Arnott W. P. (2005). "Cavity ring-down and cavity-enhanced detection techniques for the measurement of aerosol extinction." Aerosol Science & Technology 39: 30-39.

- T. Müller, A. S., A. Massling, N. Kaaden, K. Kandler, A. Wiedensohler (2009). "Spectral absorption coefficients and imaginary parts of refractive indices of Saharan dust during SAMUM-1." Tellus B 61(1): 79-95.
- Pace, G., Di Sarra A., Meloni D., Piacentino S. and Chamard P. (2006). "Aerosol optical properties at Lampedusa (Central Mediterranean). 1. Influence of transport and identification of different aerosol types." Atmos. Chem. Phys 6: 697-716.
- Patterson, E. M., Marshall B. T. and Rahn K. A. (1982). "Radiative properties of the artic aerosol." Atmospheric Environment 16(12): 2967-2977.
- Petters, J. L., Saxena V. K., Slusser J. R., Wenny B. N., and Madronich S. (2003). "Aerosol single scattering albedo retrieved from measurements of surface UV irradiance and a radiative transfer model." J. Geophys. Res 108(D9)(doi:10.1029/2002JD002360,2003).
- Petzold, A., and, Schönlinner M. (2004). "Multi-angle absorption photometry a new method for the measurement of aerosol light absorption and atmospheric black carbon." Aerosol Sci. 35: 421-441.
- Petzold, A., Fiebig M., Flentje H., Keil A., Leiterer U., Schröder F., Stifter A., Wendisch M., and Wendling P. (2002). "Vertical variability of aerosol properties observed at a continental site during the Lindenberg Aerosol Characterization Experiment (LACE 98)." J. Geophys. Res 107(D21): 8128, doi:10.1029/2001JD001043.
- Petzold, A., Schloesser H., Sheridan P. J., Arnott W. P., Ogren J. A., and, Virkkula A. (2005). "Evaluation of multiangle absorption photometry for measuring aerosol light absorption" Aerosol Science & Technology 39: 40-51.
- Pilewskie, P., Pommier J., Bergstrom R., Gore W., Howard S., Rabbette M., Schmid B., Hobbs P., and, Tsay S. C. (2003). "Solar spectral radiative forcing during the southern African regional sciencie initiative." J. Geophys. Res 108(D13).
- Prats, N. (2009). Utilización del fotómetro Cimel (AERONET) para el análisis de parámetros microfísicos y radiativos del aerosol atmosférico en el suroeste de la Península Ibérica. Física teórica, atómica y óptica. Valladolid, Universidad de Valladolid. Tesis de Doctor en Física.
- Ramanathan, V., Crutzen P. J., Kiehl J. T, Rosenfeld D. (2001). "Aerosols, Climate, and the Hydrological cycle." Science 294 2119-2124, DOI: 10.1126/science.1064034.

Rodríguez, E. (2009). Caracterización de los aerosoles en la estación sub-ártica ALOMAR (69ºN, 16ºE) mediante el análisis de propiedades ópticas. Física teórica, atómica y óptica. Valladolid, Universidad de Valladolid. Tesis de Doctor en Física.

Rood, M. J., Larson T., Covert D., and Ahlquist N. (1985). "Measurement of laboratory and ambient aerosols with temperature and humidity controlled nephelometry" Atmospheric Environment 19(7): 1181-1190.

Rosen, H., Hansen A., Gundel L., and, Novakov, T. (1978). "Identification of the optically absorbing component in urban aerosols." Applied Optics 17(No. 21): 3859-3861.

Rosen, H., Novakov, T., and, Bodhaine, B. A. (1981). "Soot in the Arctic." Atmos. Environ. 15(No.8): 1371-1374.

Sciare, J., Oikonomou K., Cachier H., Mihalopoulos N., Andreae M. O., Maenhaut W. and Sarda-Estève R. (2005). "Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign." Atmos. Chem. Phys. Discuss. 5: 2427-2461.

Schmid, O., Artaxo P., Arnott W. P., Chand D., Gatti L. V., Frank G. P., Hoffer A., Schnaiter M. and Andreae M. O. (2006). "Spectral light absorption by ambient aerosols influenced by biomass burning in the Amazon Basin. I: Comparison and field calibration of absorption measurements techniques." Atmos. Chem. Phys 6: 3443-3462.

Schwartz, S. E. (1995). Connections between aerosol properties and forcing of climate Aerosol Forcing of Climate. E. Charlson R. J. and Heintzenberg J. New York, Wiley: 251-280.

Schwartz, S. E. (1998). Role of aerosols in radiative forcing of climate change: Global mean and uncertainties. Global Atmosphere Watch Conference on Ozone, Radiation and Aerosols in the Atmosphere, Zurich.

Sedlacek, A., and, Lee, J. (2007). "Photothermal Interferometric Aerosol Absorption Spectrometry." Aerosol Sci.& Techn. 41: 1089 -1101.

Seinfeld, J. H., and Pandis, S.N. (1998). Atmospheric Chemistry and Physics. Wiley-Interscience, New-York,1326 pp.

Sheridan, P., Arnott W., Ogren J., Andrews E., Atkinson D., Covert D., Moosmüller H., Petzold A., Schmid B., Strawa A., Varma R., and Virkkula A. (2005). "The Reno aerosol optics study: an evaluation of aerosol absorption measurement methods." Aerosol Science & Technology 39: 1-16.

Sheridan, P. J., Delene D. J. and Ogren J. A (2001). "Four years of continuos surface aerosol measurements from the Department of Energy's Atmospheric Radiation Measurement Program southern great plains cloud and radiation testbed site." J. Geophys. Res 106(D18): 20735 - 20747.

Shettle and Fenn (1979). Models for the aerosols of the lower atmosphere and the effects of humidity variations on their optical properties. Environmental Research Papers. O. P. D. A. F. G. Laboratory. Hanscom AFB, Massachusetts USA, Air Force Systems Command, USAF: 1-93.

Sobolev, V. V. (1963). A treatise on radiative transfer, D. Van Nostrand Company, Inc.

Terhune, R. W., and, Anderson, J. E. (1977). "Spectrophone measurements of the absorption of visible light by aerosols in the atmosphere." Opt. Lett. 1(No.2): 70-72.

Toledano, C. (2005). Climatología de los aerosoles mediante la caracterización de propiedades ópticas y masas de aire en la estación "El Arenosillo" de la red AERONET. Departamento de Física Teórica, Atómica y Óptica. Valladolid, Universidad de Valladolid. Tesis de Doctor en Ciencias Físicas.

Toledano, C., V.E. Cachorro, A.M. de Frutos, B. Torres, M. Sorribas, B. de la Morena. (2009). "Air mass classification and analysis of aerosol types at El Arenosillo (Spain)." J. Appl. Met. Climat. In press.

Tomasi, C., Vitale V., Lupi A., Di Carmine C., Campanelli M., Herber A., Treffeisen R., Stone R. S., Andrews E., Sharma S., Radionov V., Von Hoyningen-Huene W., Stebel K., Hansen G. H., Myhre C. L., Wehrli C., Aaltonen V., Lihavainen H., Virkkula A., Hillamo R., Ström J., Toledano C., Cachorro V., Ortiz P., de Frutos A., Blindheim S., Frioud M., Gausa M., Zielinski T., Petelski T. and Yamanouchi T. (2007). "Aerosols in Polar Regions: A historical overview based on optical depth and in situ observations." J. Geophys. Res., 112(doi:10.1029/2007JD008432).

Torres, O., Bhartia P. K., Herman J. R., Ahmad Z., and, Gleason J. (1998). "Derivation of aerosol properties from satellite measurements of backscattering ultraviolet radiation: Theorical basis." J. Geophys. Res 103(D14): 17,099-17,110.

Tsigaridis, K., Balkanski, Y., Schulz, M., and, Benedetti, A. (2008). "Global error maps of aerosol optical properties: an error propagation analysis." Atmos. Chem. Phys. Discuss. 8: 16027-16059.

Twomey, S. (1980). "Direct visual photometric technique for estimating absorption collected aerosol samples." Applied Optics 19(No.11): 1740-1741.

Vergaz, B., Ricardo (2001). Propiedades Ópticas de los aerosles atmosféricos. Caracterización del área del Golfo de Cádiz. Departamento de Óptica y Física Aplicada. Valladolid (España), Universidad de Valladolid. Tesis de Doctor en Ciencias Físicas.

Virkkula, A., Ahlquist N. C., Covert D. S., Sheridan P. J., Arnott W. P., and, Ogren J.A (2005). "A three-wavelength optical extinction cell for measuring aerosol light extinction and its application to determining light absorption coefficient." Aerosol Science & Technology 39: 52-67.

Virkkula, A., Ahlquist N. C., Covert D. S., Arnott W. P., Sheridan P. J., Quinn P. K., and Coffman D. J. (2005). "Modification, calibration and field test of an instrument for measuring light absorption by particles." Aerosol Science and Technology 39: 68-83, doi: 10.1080/027868290901963.

Waggoner, A. P., Weiss R., Ahlquist N.C., Covert D. S, Will S., and Charlson R. (1981). "Optical characteristics of atmospheric aerosols" Atmos. Environ. 15(10/11): 1891-1909.

Whitby, K. T. and B. K. Cantrell. (1976). "Atmospheric Aerosols: Characteristics and Measurement". International Conference on Environmental Sensing and Assessment (ICESA), Institute of Electrical and Electronic Engineers (IEEE). Las Vegas, NV. September 14-19, 1975.

WMO (2003). Aerosol measurement procedures, guidelines and recommendations. WMO. N. 153. Geneva, World Meteorological Organization.

Zhao, F. M., and Z. Li (2007). "Estimation of aerosol single scattering albedo from solar direct spectral radiance and total broadband irradiances measured in China." J. Geophys. Res 112(doi:10.1029/2006JD007384).

### Lista de acrónimos

Lista de acronimos
AEROCAN:Red de fotómetros solares canadiense
AERONET:AErosol RObotic NETwork
AOD:Aerosol Óptical Depth; Espesor óptico de aerosoles
ALOMAR:Arctic Lidar Observatory for the Middle Atmosphere Research
ASD:Analytical Spectral Device
APS:Aerodynamic Particle Sizer
BC:Black Carbon
EPA:Environmental Protection Agency
ETR:Ecuación de Transferencia Radiativa
CARSNET:China Aerosol Remote Sensing NETwork
CCSP:Climate Change Science Program
CIMEL:Fotómetro solar automático CE-318
DEKATI:Impactador de la empresa Dekati
FEI:Fotómetro de Esfera Integrante
GDAS:Global Data Assimilation System
GOA:Grupo de Óptica Atmosférica
HYSPLIT:HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory model
IASOA:International Arctic Systems for Observing the Atmosphere
IPCC:Intergovernmental Panel on Climate Change
IPY:Internacional Polar Year
MODIS:Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer
NAAPS:Navy Aerosol Analysis and Prediction System
NILU:Norweigian Institute for Air Research
NOAA:Nacional Oceanic and Atmospheric Administration
OEC:Optical Extinction Cell
OP.DI.MA:Optically Diffuse Material
POLAR-CAT: Polar Study using Aircraft, Remote Sensing, Surface Measurements
and Models of Climate, Chemistry, Aerosols and Transport
PSAP:Particle Soot Absorption Photometer
RCR:Receptor Cosine Remote
RIMA:Red Ibérica de Medida fotométrica de Aerosoles
<b>SKYNET</b> :Skyradiometer Network
SSA:Single Scattering Albedo
TOMS:Total Ozone Mapping Spectrometer
TOPAS ATM:.Technologie-Orientierte Partikel-,Analicen- und Sensortechnik,
AToMizer aerosol generator
TSP:Total Suspended Particles
UV-A:Ultravioleta A
UVa-GOA:Modelo de transferencia radiativa desarrollado por el GOA de la
UVa
UVa:Universidad de Valladolid
WMO:World Meteorological Organization

# Índice de figuras

Representación de la clasificación de aerosoles según la distribución de tamaños. Adaptado de Whitby and Cantrell (1976)	
2.1 La estación Alomar y su ubicación geográfica	2
2.2 Sistema de entrada de la muestra de aire	23
2.3 Sistema distribuidor de aire con cinta calefactora	23
2.4 Fotómetro PSAP	4
2.5 Impactador DEKATI	25
2.6 Montaje del impactador DEKATI	25
2.7 Esquema del fotómetro de esfera integrante	6
2.8 Montaje del fotómetro de esfera integrante	6
2.9 a) Monocromador Cornerstone 130, b) Configuración óptica de monocromador	
2.10 Producción de aerosoles en el laboratorio	28
2.11 Curva de calibración con nigrosin	<u> 1</u> 9
2.12 Curva de calibración con sulfato de amonio	30
2.13 Comparación PSAP y FEI	0
2.14 $\sigma_{ap}$ del nigrosin medido por los dos fotómetros a 520 nm	1
2.15 Estabilización de la corriente oscura de la lámpara y fotodetector 3.	2
2.16 Respuesta espectral del recubrimiento OP.DI.MA 3:	2
2.17 Diagrama de flujos del método de obtención del SSA 3	3
2.18 Componentes básicos del espectrorradiómetro ASD FieldSpec®Pro 3	4
2.19 a) Espectrómetro VNIR del ASD, b) Espectrómetros de barrido en a ASD	
2.20 Irradiancia global solar, estación de ALOMAR, día 30 de junio de 2008 3	6
2.21 Receptor coseno	36
2.22 Montaje del espectroradiómetro ASD	37
2.23 Esquema de la estructura del modelo UVa-GOA 3	9
2.24 Irradiancia global solar modelada con el UVa-GOA para $\lambda$ = 400 nm SZA=60º	-

3.1 med	Serie temporal de $\sigma_a$ a partir del promedio cincominutal de los da didos directamente por el PSAP	
3.2	Histograma de los datos de σa	41
3.3	Correlación entre $\sigma_a$ diarios corregidos y sin corregir a 522 nm	42
3.4	Variación de $\sigma_{\scriptscriptstyle a}$ respecto de la corrección de datos	43
3.5	Serie temporal de $\sigma_a$ a partir del promedio horario	43
3.6	Serie temporal de $\sigma_a$ a partir del promedio diario	44
3.7	Estadística mensual de $\sigma_a$ durante el periodo de medida	44
3.8	Estadística de $\sigma_a$ durante la campaña de medida	45
	Evolución temporal del parámetro $\alpha_a$ en el rango 470-660 nm, obtenido tir de los promedios cincominutales	
	Variación espectral de $\sigma_a$ para tres días representativos de la campaña $\sigma_a$ 29 de Julio de 2008)	
	Comparación de los valores diarios de los coeficientes $\sigma_{ii}$ medidos por AP y el FEI	
3.12	$2$ Correlación entre el PSAP y el FEI para los valores diarios de $\sigma_a$	51
3.13	B Parámetro $lpha_a$ calculado para los datos diarios del PSAP y del FEI	52
	l Evolución de los valores diarios del parámetro $\alpha_a$ para diferentes range ectrales obtenidos con el FEI	
	$\sigma_{\rm S}$ Serie temporal de $\sigma_{\rm S}$ para la estación de ALOMAR, a partir de medios cinco minutales	
3.16	$\delta$ Estadística de $\sigma_8$ mensual durante el periodo de medida	54
3.17	$^{7}$ Estadística de $\sigma_{s}$ durante la campaña de medida	54
3.18	B Evolución temporal del parámetro $lpha_{\!\scriptscriptstyle S}$ en el rango 450-700 nm	55
3.19	Sectores de clasificación de las retrotrayectorias	57
4.1	Evolución temporal de los promedios diarios de $\sigma_{\!\scriptscriptstyle e}$ durante la campaña	61
4.2	Variación de los promedios diarios de α durante el período de campaña	61
	Diagramas de dispersión para los valores diarios de (a) $\sigma_e$ en función de $\sigma_e$ en	

4.4 Evolución temporal de los promedios diarios de SSA durante la campaña
4.5 Evolución del promedio horario de SSA durante la campaña de medida 64
4.6 Comparación de los valores de SSA medidos con el PSAP y el FEI 65
4.7 Correlación del PSAP y el sistema FEI-DEKATI en función de los valores de SSA para las tres longitudes de onda de trabajo
4.8 SSA en función del sector de masas de aire
4.9 Dependencia espectral del SSA para cada día de medida, en cada uno de los sectores de procedencia de las masas de aire
4.10 Variación diurna del SSA para tres días a lo largo del período de campaña que representan el 75% de los días de ocurrencia de este comportamiento (a) 21/06/2008, (b) 20/07/2008, (c) 02/08/2008
4.11 Serie horaria del SSA obtenido a través de dos métodos distintos
4.12 Serie diaria del SSA obtenido a través de dos métodos distintos
4.13 Comparación de los métodos de obtención del SSA
4.14 Propiedades ópticas de los aerosoles durante la campaña de verance ALOMAR 2008
4.15 Diagrama de dispersión del SSA en función de $lpha_a$
4.16 Origen y composición de las masas de aire transportadas hacia ALOMAR durante el 19 de junio de 2008
4.17 Origen y composición de las masas de aire transportadas hacia ALOMAR durante el 14 de julio de 2008
4.18 Origen y composición de las masas de aire transportadas hacia ALOMAR durante el 29 de julio de 2008
4.19 Aumento de concentración de partículas registrado al final del día 23 de junio de 2008 por el espectrómetro APS

## Índice de tablas

1.1 Parámetros ópticos de los aerosoles
2.1 Soluciones utilizadas en la calibración de FEI
2.2 Datos de pulverización del nigrosin
3.1 Estadística de los parámetros de absorción obtenidos durante la campaña de verano, Alomar 2008
3.2 Estadística de los parámetros de <i>scattering</i> obtenidos durante la campaña de verano, Alomar 2008
3.3 Clasificación de las masas de aire 58
4.1 Estadística del albedo de <i>scattering</i> simple para la campaña de verano Alomar 2008
4.2 SSA en función de los sectores de procedencia de la retrotrayectorias
4.3 Estadística de las propiedades ópticas de los aerosoles, medidas y calculadas durante la campaña de verano, Alomar 2008