

DESARROLLO DE UN SISTEMA DOAS CENITAL PORTÁTIL PARA SENSADO REMOTO DE GASES TRAZAESTRATOSFÉRICOS

DEVELOPMENT OF A PORTABLE ZENITH-SKY DOAS SYSTEM TO REMOTE SENSING OF STRATOSPHERIC TRACE GASES

M. RAPONI^{1*}, E. WOLFRAM¹, R. JIMÉNEZ², J. TOCHO³, E. QUEL¹

1. CEILAP, UNIDEF (MINDEF-CONICET), UMI-IFAECI-CNRS 3351, Juan Bautista de La Salle 4397, (B1603ALO) Villa Martelli, Argentina.
2. Grupo de Investigación en Calidad del Aire (GICA), Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, DC 111321, Colombia.
3. Centro de Investigaciones Ópticas, CIOP (CONICET-CIC), La Plata, Buenos Aires, Argentina.
e-mail: mraponi@citedef.gob.ar

Recibido 30/03/2012; aprobado 17/09/2012

El desarrollo de sistemas de sensado remoto de moléculas y radicales químicos claves, como los compuestos halogenados (OCIO, BrO, etc.), el dióxido de nitrógeno (NO₂) y otros gases traza, es vital para comprender los fenómenos dinámicos que ocurren en nuestra atmósfera, especialmente los procesos de destrucción y formación del ozono (O₃) estratosférico. En este trabajo se presentan mediciones de la concentración en columna vertical de O₃ efectuadas entre septiembre de 2009 y febrero de 2010, en Río Gallegos, provincia de Santa Cruz (51° 36' S, 69° 19' O, 15 m snm), Argentina, empleando un sistema DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) cenital portátil. Dicho dispositivo consiste en un analizador espectral (espectrómetro HR4000 de Ocean Optics), dos fibras ópticas, un obturador mecánico y una notebook. El control del sistema lo efectúa una interfaz visual desarrollada en Labview y el algoritmo de inversión de las señales espectrales fue implementado en Matlab. Los datos obtenidos por nuestro sistema son comparados con los provenientes de un espectrómetro SAOZ (Système d'Analyse par Observation Zenithale) perteneciente al Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales (LATMOS), France. Ambos instrumentos se encuentran emplazados en el laboratorio científico CEILAP-RG, ubicado en la Base Aérea Militar de la ciudad de Río Gallegos. Adicionalmente se comparan las mediciones realizadas desde tierra con aquellas obtenidas por el instrumento OMI (Ozone Monitoring Instrument) a bordo del satélite AURA.

Palabras Claves: DOAS, SAOZ, O₃, OMI

The development of remote sensing systems for monitoring of molecules and key chemical species, such as halogen compounds (OCIO, BrO, etc.), nitrogen dioxide (NO₂) and other trace gases, is fundamental to understand the dynamic processes that occur in our atmosphere, specially the ozone (O₃) destruction and formation processes. In this work we present measurements of O₃ vertical column concentration, carry out in Río Gallegos, Santa Cruz province, Argentine (51° 36' S; 69° 19' W, 15 m asl), from September 2009 to February 2010, using a portable zenith-sky DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) system. It consist of a spectral analyzer (spectrometer HR4000, Ocean Optics), two optical fibers, a home-made automatic external shutter and a notebook. All system is controlled by a visual interface developed using Labview and a data processing software Matlab based. The data retrieved with our system are compared with those coming from a SAOZ spectrometer (Système d'Analyse par Observation Zenithale), Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales (LATMOS) France. Both instruments are located at the CEILAP-RG scientific laboratory (Military Air Base of Río Gallegos). In addition, we compare the ground-based measurements with those obtained by the OMI instrument (Ozone Monitoring Instrument, AURA satellite).

Key Word: DOAS, SAOZ, O₃, OMI

I. INTRODUCCIÓN

A nivel de la estratósfera existen especies químicas en muy bajas concentraciones (gases traza) que participan en reacciones - tanto homogéneas como heterogéneas - asociadas a la formación y destrucción de la capa de ozono (O_3). Dicha capa cumple un rol clave en nuestro planeta, que es el de proteger a los organismos vivientes de la radiación solar ultravioleta (filtrando completamente los rayos UV-C y parcialmente los UV-B). La distribución vertical del O_3 presenta un máximo alrededor de los 25 km de altitud (dependiendo de la latitud, época del año, entre otros factores), donde la relación producción/destrucción es máxima. El contenido de O_3 en la tropósfera no representa más de un 10% de la columna vertical total (valor integrado en altura). Por este motivo, para efectuar análisis de los fenómenos asociados al O_3 estratosférico se emplean generalmente mediciones de la concentración en columna vertical total (Vertical Column Density, VCD en inglés).

Durante el invierno, las condiciones meteorológicas de la estratósfera Antártica, establecen el escenario propicio para la formación del agujero de ozono. Una de las condiciones necesarias para que dicho fenómeno ocurra, es la presencia de nubes estratosféricas polares (NEPs), que se forman cuando la temperatura desciende por debajo de los -78°C (NEPs tipo I, compuestas de una mezcla de agua y ácido nítrico). En estas condiciones se desencadenan sobre las partículas de dichas nubes, reacciones químicas heterogéneas que transforman compuestos halogenados pasivos (como el ácido clorhídrico HCl y el ácido bromhídrico HBr) en especies que poseen cloro o bromo (como el monóxido de cloro ClO y monóxido de bromo BrO). Estas últimas causan una importante disminución del contenido de O_3 en presencia de luz solar a través de ciclos catalíticos, en los cuales una molécula de ClO puede destruir miles de moléculas de O_3 antes de ser desactivada mediante reacciones con óxidos de nitrógeno. Cuando la temperatura desciende hasta los -85°C , se forman nubes de hielo puro (NEPs tipo II). Sus partículas pueden crecer hasta adquirir suficiente tamaño y peso como para descender y arrastrar consigo moléculas de ácido nítrico (reservorio de NO_2 que es liberado bajo condiciones de luz solar)⁽¹⁾. Si el dióxido de nitrógeno es removido de la estratósfera (desnitrificación), las clorinas y brominas activas pueden destruir muchas más moléculas de O_3 antes de ser desactivadas⁽²⁾.

El vórtice polar es una corriente de aire muy frío que circula alrededor del Polo Sur, impidiendo la entrada de aire caliente ricas en ozono provenientes de regiones tropicales. Dentro del vórtice polar las temperaturas permanecen suficientemente bajas para mantener los procesos químicos que consumen el O_3 . En la primavera, al incrementarse las temperaturas, el vórtice polar comienza a desintegrarse y la capa de ozono inicia su recuperación. A partir de mediciones satelitales se pudo observar que durante la primavera polar, la acción de las ondas planetarias desplazan el agujero de ozono

hacia regiones pobladas del hemisferio Sur, incrementando en dichos lugares la intensidad de los rayos solares UV. La ciudad de Río Gallegos se ve afectada cada primavera por una disminución significativa del contenido de O_3 estratosférico, lo cual genera un incremento de la radiación solar UV a nivel de la superficie respecto a la esperada para esa época del año, de ahí la importancia de su estudio.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

La División Lidar perteneciente al Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones, CEILAP-CITEDEF posee en Río Gallegos, provincia de Santa Cruz ($51^\circ 36' \text{ S}$, $69^\circ 19' \text{ O}$, 15 m snm), una estación de sensado remoto denominada CEILAP-RG, donde se realizan mediciones sistemáticas de diversos parámetros atmosféricos, entre los cuales podemos mencionar: la concentración en columna vertical de O_3 , la concentración de O_3 discriminada en altura (sistema LIDAR, perfiles obtenidos desde 15 km a 45 km, aproximadamente), el espesor óptico de aerosoles (fotómetro solar CIMEL perteneciente a la red AERONET/NASA), la irradiancia solar (rangos UVB, UVA, NIR), etc. (ver sitio web www.division-lidar.com.ar)

En este trabajo se presenta un estudio sobre la variación estacional del contenido de O_3 en columna vertical sobre Río Gallegos, empleando un espectrómetro SAOZ (Systeme d'Analyse par Observation Zenithale) perteneciente al Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales (LATMOS), France (<http://saoz.obs.uvsq.fr/>), y un sistema DOAS cenital desarrollado por nuestro grupo. Ambos instrumentos adquieren luz solar dispersa (apuntando al cenit del lugar) durante el ocaso y el amanecer. Luego de la adquisición, los espectros solares son procesados por un algoritmo de inversión que implementa la técnica DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy).

Instrumento ERO-DOAS

El sistema DOAS cenital (que denominamos ERO-DOAS) está compuesto por un mini-espectrómetro (HR4000 de Ocean Optics), dos fibras ópticas (una de 6 m de longitud - que atraviesa el techo y queda apuntando al cenit del lugar - y otra de 25 cm - que se conecta por sus extremos al espectrómetro y a un obturador mecánico -, ambas con un núcleo de $400 \mu\text{m}$ de diámetro), y una notebook. El obturador permite el pasaje o no de la luz solar al interior del analizador espectral. Mediante una interfaz especialmente diseñada en Labview, se controla el funcionamiento de todo el sistema. La fibra que apunta al cenit se encuentra al descubierto, sin ningún componente óptico acoplado a su extremo⁽³⁻⁴⁾ (Figura 1).

Un algoritmo basado en MATLAB® efectúa la inversión de la señal, convirtiendo los espectros solares crepusculares a concentraciones en columna vertical total. El HR4000 es un espectrómetro equipado con una red de difracción fija (de 600 líneas/mm y un blaze de 400 nm), un sensor CCD (arreglo lineal de 3648 píxeles)

y una ranura de entrada de 25 μm de ancho. El instrumento es capaz de sensar irradiancia espectral solar en el rango 290-650 nm con una resolución de 1 nm aprox.

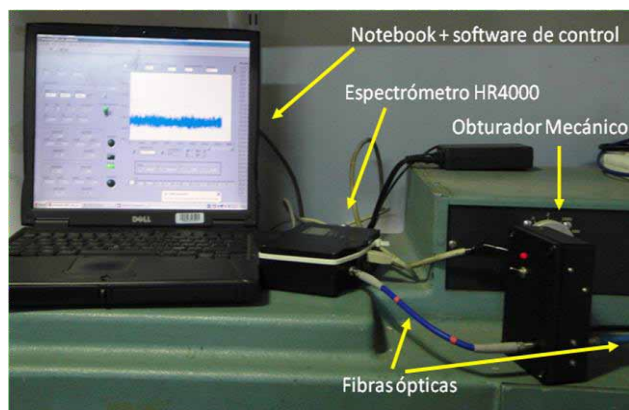


Figura 1. Componentes del sistema DOAS cenital: notebook, espectrómetro (HR4000), obturador mecánico automático y fibras ópticas.

La interfaz de control de todo el sistema determina en cada instante de medición, el tiempo de integración o exposición de la CCD, con el fin de maximizar la relación señal/ruido de los espectros medidos. Se construyó un sistema de refrigeración para mantener constante la temperatura del espectrómetro durante las mediciones, evitando derivas térmicas que afectarían el cálculo de las concentraciones gaseosas. Para ello se utilizaron dos celdas cerámicas Peltier en configuración paralela, en contacto con la carcasa del instrumento a través de una pieza de aluminio. El HR4000 fue colocado en una caja de poliestireno expandido a la que se le agregó silica gel para disminuir la humedad dentro del recinto y evitar que se genere la indeseada condensación. La temperatura del conjunto se pudo determinar empleando el sensor LM 35, el cual fue localizado próximo a las celdas Peltier, en contacto con la carcasa del espectrómetro. Se fijó la temperatura de control a $15 \pm 0.5^\circ\text{C}$, para impedir derivas térmicas y a su vez impedir que se genere condensación de gotas de agua sobre el instrumento. Con esta configuración se logró disminuir el ruido electrónico de la CCD (que es proporcional a la temperatura) respecto al sistema sin refrigerar (temperatura ambiente).

Espectrómetro UV-Visible SAOZ

El instrumento SAOZ consiste en un espectrómetro comercial Jobin-Yvon CP200 de campo plano, equipado con una red de difracción cóncava holográfica (360 líneas/mm), un detector Hamamatsu (array de 1024 diodos, no refrigerados) y una ranura de entrada de 50 μm de ancho, logrando una resolución espectral del orden de 1 nm (FWMH) en el rango 300-600 nm. El campo de visión del instrumento es de 20° . Fue desarrollado en la década del 80' por el Service d'Aéronomie (actualmente administrado por el LATMOS) para monitorear el contenido de O_3 estratosférico en regiones polares y subpolares. De todas

las estaciones pertenecientes a la red SAOZ sólo unas pocas se encuentran ubicadas en el hemisferio Sur. Uno de dichos instrumentos se encuentra localizado en la estación de sensado CEILAP-RG junto a otros sistemas nacionales e internacionales de sensado remoto atmosférico pasivos y activos (Figura 2). El instrumento se encuentra aislado de las inclemencias del tiempo por medio de un recipiente estanco, el cual posee una ventana de cuarzo por donde ingresa la luz proveniente del cenit. El tiempo de exposición de los detectores se ajusta automáticamente entre 0,1 seg a 60 seg con el objetivo de optimizar la señal y sumar los espectros durante un ciclo útil de 60 seg. Utilizando un GPS calcula la hora y los ángulos cenitales.



Figura 2. Instrumento SAOZ localizado en la estación de sensado remoto atmosférica CEILAP-RG, junto a otros instrumentos pasivos.

III. RESULTADOS

La concentración en columna vertical de O_3 se puede determinar a partir de espectros solares cenitales (en el rango visible) adquiridos durante los crepúsculos (ángulos cenitales entre 87° y 91°) aplicando la técnica DOAS. Para nuestro análisis se seleccionó la ventana espectral 410-590 nm en la cual existen varias moléculas que poseen secciones eficaces de absorción con estructuras muy fuertes (NO_2 , O_3 , O_4 , vapor de agua). El algoritmo por lo tanto, debe tener en cuenta todas las contribuciones a las absorciones observadas además de los fenómenos de dispersión Rayleigh, Mie y Raman. Los espectros crepusculares se dividen por un espectro de referencia (adquirido al medio día solar de un día de cielo despejado y limpio) para eliminar las estructuras propias del sol (líneas de Fraunhofer) que son un orden de magnitud superior a las absorciones gaseosas en estudio. El algoritmo de inversión resuelve la ley de Beer-Lambert-Bouguer y mediante un ajuste de mínimos cuadrados se determina la densidad en columna inclinada (SCD, Slant Column Density) de O_3 , que luego es convertida a VCD usando los AMFs (Air Mass Factor).

A continuación se presentan las mediciones realizadas en Río Gallegos durante el período septiembre 2009 - febrero 2010. En la figura 3 se puede observar la evolución estacional de la concentración en columna vertical de O_3 determinada por los instrumentos ERO-DOAS y SAOZ, al amanecer y al atardecer. Así mismo se calcularon los errores relativos % entre los datos obtenidos por los diferentes instrumentos. Además, se incluye la información proveniente del instrumento OMI localizado en el satélite AURA, administrado por NASA.

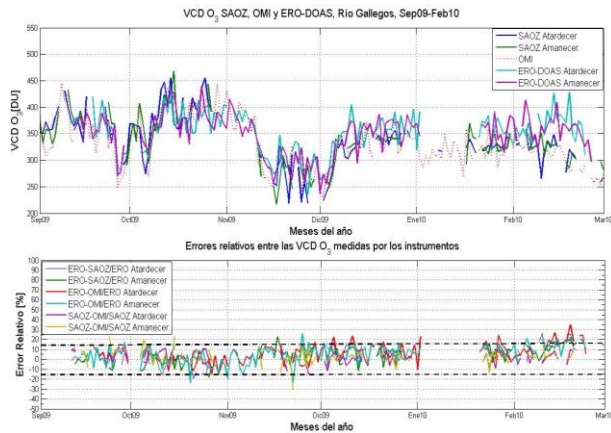


Figura 3: Variación estacional de la VCD de O_3 en Río Gallegos, determinada por los instrumentos ERO-DOAS, SAOZ y OMI/AURA, durante el período septiembre de 2009 a febrero de 2010. Error relativo porcentual entre los datos con base en tierra y los satelitales.

Se observa una muy buena correspondencia entre los datos obtenidos por los diferentes instrumentos, con errores relativos porcentuales de orden de $\pm 13\%$. El O_3 , es una molécula muy estable con poca variabilidad diaria salvo que ocurra algún episodio de agujero de ozono afectando el sitio de medición.

IV. CONCLUSIONES

El ERO-DOAS fue capaz de realizar mediciones sistemáticas y de manera automática, de la concentración en columna vertical total de O_3 estratosférico. El sistema es portable y de bajo costo, lo cual lo diferencia de los demás instrumentos comerciales (sistemas Lidar, espectrofotómetro Dobson, instrumento Brewer, espectrómetro SAOZ, etc). El ERO-DOAS nos permitió estudiar la evolución diaria y estacional de la VCD de O_3 sobre Río Gallegos, en el período de septiembre de 2009 a febrero de 2010. Se observó una muy buena correspondencia entre los datos satelitales y los superficiales (errores relativos de $\pm 13\%$), como era de esperar.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a JICA (Japanese International Collaboration Agency) por la adquisición de los componentes que conforman el ERO-DOAS, a los administradores de la red SAOZ y del satélite AURA, por los datos suministrados de Río Gallegos.

Referencias

- 1- Gil M., M. Yela, L.N. Gunn, A. Richter, I. Alonso, M.P. Chipperfield, E. Cuevas, J. Iglesias, M. Navarro, O. Puentedura and S. Rodríguez. NO_2 climatology in the northern subtropical region: diurnal, seasonal and interannual variability. *Atmos. Chem. Phys.* **8**, 1635-48 (2008).
- 2- Seinfeld J. H., S. N. Pandis. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. Ed. John Wiley & Sons, Inc. 2nd Edition (2006).
- 3- Raponi M., F. González, E. Wolfram, J. Tocho and E. Quel. Determinación de NO_2 estratosférico en columna vertical, utilizando un sistema portátil de sensado remoto pasivo. *Las Fronteras de la Física y Química Ambiental en IberoAmérica* ISBN 978-987-1435-09-8, Ed., Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires, 446-51 (2008a).
- 4- Raponi M., E. Wolfram, E. Quel, J. Pedroni, A. Rosales and J.O. Tocho. Stratospheric NO_2 concentration determined by DOAS using compact spectrographs. ISBN 978-0-7354-0511-0 Ed., Niklaus Ursus Wetter and Jaime Frejlich AIP Conf. Proc., 992, 9-14 (2008b).