

COLUMNA TOTAL DE OZONO MEDIDA EN BUENOS AIRES ENTRE MARZO Y NOVIEMBRE DE 2017, EMPLEANDO UN SISTEMA ESPECTROMÉTRICO PANDORA

TOTAL COLUMN OZONE MEASURED IN BUENOS AIRES BETWEEN MARCH AND NOVEMBER 2017, USING A PANDORA SPECTROMETER SYSTEM

M. M. Raponi ^{a,b,c*}, A. Cede ^{d,e}, D. Santana Diaz ^d, R. Sánchez ^f, L. A. Otero ^a, J. O. Salvador ^{a,b}, P. R. Ristori ^{a,b}, E. J. Quel ^b.

a. CEILAP-UNIDEF (MINDEF-CONICET) – CITEDEF, San Juan Bautista de La Salle 4397 (B1063ALO), Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina

b. Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Buenos Aires, Medrano 951 (C1179AAQ), CABA, Argentina

c. Universidad Nacional de General San Martín, Escuela de Ciencia y Tecnología (ECyT-UNSAM). Campus Miguelete, Irigoyen 3100 (1650), San Martín, Buenos Aires, Argentina

d. LuftBlick, Innsbruck, Austria.

e. NASA Goddard Space Flight Center, MD, USA.

f. Servicio Meteorológico Nacional (SMN), CABA, Argentina.

Recibido: 05/03/18; aceptado: 31/05/18

Los sistemas de monitoreo remoto atmosférico son vitales para comprender los fenómenos dinámicos que ocurren en nuestra atmósfera. En diciembre de 2016 se instaló en el Centro de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones (CEILAP), Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF-MINDEF), Villa Martelli, provincia de Buenos Aires, un instrumento MAX-DOAS (Multi-AXis DOAS) - denominado Pandora - que permite cuantificar la concentración en columna total del ozono (O_3), entre otros parámetros atmosféricos. El sistema se basa en la técnica DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) y brinda información sobre la evolución diaria y estacional del gas en estudio. Se presentan mediciones efectuadas por dicho instrumento, e intercomparaciones con datos obtenidos por un espectrofotómetro Dobson del Servicio Meteorológico Nacional (SMN) - localizado en Villa Ortúzar, CABA - y datos satelitales.

Palabras clave: MAX-DOAS, Pandora, Dobson, columna total de ozono, Buenos Aires.

The atmospheric remote monitoring systems are essentials to understand the dynamic phenomena that occur in our atmosphere. In December 2016 a MAX-DOAS (Multi-AXis DOAS) instrument - called Pandora - that allows to quantify the ozone total column concentration among other atmospheric parameters, was installed in the Laser and Applications Research Center (CEILAP), Institute of Scientific and Technical Research for Defense (CITEDEF-MINDEF), Villa Martelli, Buenos Aires province. The system is based on the DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) technique and provides information about the daily and seasonal evolution of the gas under study. Measurements carry out by this instrument and inter-comparisons with data retrieved by a Dobson spectrophotometer of the National Meteorological Service (SMN) - located in Villa Ortúzar, CABA - and satellite data are presented.

Keywords: MAX-DOAS, Pandora, Dobson, ozone total column, Buenos Aires.

I. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de sensores remotos que permitan cuantificar la concentración de diferentes gases en la atmósfera, es vital para comprender los procesos fotoquímicos que ocurren en ella y que involucran especies tales como el ozono O_3 y el dióxido de nitrógeno NO_2 , entre otras. Es sabido que el ozono estratosférico absorbe radiación solar - en el rango ultravioleta - que es biológicamente dañina (UV-B parcialmente y UV-C completamente). La distribución

vertical del O_3 en nuestra atmósfera presenta un máximo a unos 25 km de altitud (la altura depende de la época del año y de la latitud del lugar, entre otros factores), donde la relación producción/destrucción de dicho gas es máxima¹. El contenido de ozono en la tropósfera no representa más de un 10 % de la columna vertical total (valor integrado en altura). Por este motivo, a la hora de efectuar un estudio sobre los fenómenos asociados a la capa de ozono estratosférico, se emplean mediciones de la concentración en columna total de dicho gas. En CITEDEF se han realizado entre los años 2009 y 2011

* mraponi@citedef.gob.ar

monitoreos remotos de la atmósfera para estudiar la variabilidad estacional del O₃ y NO₂ estratosférico, empleando un sistema DOAS cenital de desarrollo propio², un espectrofotómetro Dobson del SMN y dos instrumentos satelitales (SCIAMACHY/Envisat y OMI/AURA).

A continuación, se presentará un estudio sobre la variación estacional del contenido de ozono en columna total, realizado en Buenos Aires entre marzo y noviembre de 2017, empleando un instrumento MAX-DOAS comercial.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

En el trabajo se utilizaron datos registrados por tres instrumentos: a) un sistema MAX-DOAS denominado Pandora, b) un espectrofotómetro Dobson y c) un instrumento satelital (OMI/AURA). El equipo Pandora (Figura 1) se encuentra localizado en el predio de CITEDEF en Villa Martelli, provincia de Buenos Aires (34,56° S; 58,51° O, 20 m s. n. m.). Dicho instrumento emplea la técnica DOAS³ para determinar la concentración en columna total de O₃ a partir de la radiación solar registrada ya sea apuntando hacia el Sol, hacia la Luna o proveniente del cielo en diferentes ángulos.



Figura 1. Componentes (cabezal, trackeador y tripode) del instrumento Pandora #114 localizado en CITEDEF.

A través de un mini-espectrómetro (marca Avantes, configuración Czerny-Turner simétrico, con sensor CCD Hamamatsu de 2048 x 64 pixeles, ranura de entrada de 50 µm y red de difracción de 1200 líneas por mm), el instrumento sensa radiación electromagnética en el rango 280-530 nm, con una resolución aproximada de 0,6 nm. El haz de fotones ingresa al espectrómetro a través de una fibra óptica resistente a la solarización de 10 m de longitud y 400 µm de diámetro de núcleo. El cabezal del instrumento posee dos ruedas de filtros y un tubo colimador que limita el campo de visión (Field Of View, FOV) a 2,2°. Las ruedas de filtros tienen 9

posiciones donde se colocan diferentes filtros de densidad neutra (DN1 – DN4), filtros pasa banda (U340 y BP300 con transmitancia máxima en 340 nm y 300 nm, respectivamente), difusores de sílica fundida y un bloqueador de luz para medir la corriente de oscuridad del detector. El tiempo de exposición de la CCD puede variarse de 2,4 ms a 4 s, rango suficiente para adquirir espectros con buena relación señal/ruido. El software de control del equipo Pandora determina automáticamente el tiempo de exposición, buscando maximizar la señal hasta un cierto límite de saturación (97,658 % de las cuentas máximas que es capaz de detectar, esto es aprox. unas 64.000 cuentas). De no conseguir esta cantidad variando el tiempo de integración, intenta lograrlo cambiando los filtros de densidad neutra.

Cabe destacar que el sistema se encuentra estabilizado en temperatura (combinando Peltier, disipador y ventilador) y fue calibrado en longitud de onda empleando diferentes lámparas patrones. El equipo envía datos a la red internacional Pandonia (live.pandonia.net) desde diciembre de 2016, donde son monitorizados, procesados y visualizados. El objetivo de la red Pandonia es el despliegue de instrumentos Pandora en múltiples sitios para proporcionar información sobre la variabilidad a corto plazo y a pequeña escala de diferentes gases traza, que es fundamental para validar datos satelitales producidos por las misiones Sentinel 5 Precursor Mission (S5P) y ESA's Cloud, Aerosol and Radiation Mission (EarthCARE)⁴.

El espectrofotómetro Dobson (Figura 2) es administrado por el SMN y se encuentra localizado en Villa Ortúzar, CABA (34,59° S; 58,48° O; 25 m s. n. m.), a unos 5 km de distancia del instrumento Pandora.



Figura 2. Espectrofotómetro Dobson #070 del SMN localizado en Villa Ortúzar, CABA.

Las mediciones de columna total de ozono realizadas por ambos instrumentos requieren de una corrección debido a la variabilidad de la temperatura efectiva del ozono⁵, la cual no fue contemplada en este trabajo. Dicha corrección es necesaria para remover la diferencia estacional causada por emplear una temperatura fija en el algoritmo de inversión. Cabe mencionar que en 2018 la red Pandonia incorporará en sus algoritmos la

derivación de la temperatura efectiva del ozono, lo cual proveerá una precisión mucho mayor en las columnas determinadas. Los datos determinados por ambos equipos son contrastados con los obtenidos por el instrumento OMI (Ozone Monitoring Instrument) a bordo del satélite AURA del Sistema de Observación Terrestre de la NASA (Earth Observing System, EOS). OMI mide radiación solar retrodispersada por la atmósfera y la superficie terrestre en el rango 270-500 nm, con una resolución espectral de 0,5 nm.

III. RESULTADOS

Para realizar el análisis se emplearon datos de ozono provistos por el instrumento OMI (OMDOAO3 Level-3) y por los instrumentos Pandora y Dobson, entre el 14 de marzo y el 4 de noviembre de 2017. En el caso del instrumento OMI se promediaron las columnas totales de ozono medidas a lo largo de cada día (el satélite realiza entre uno y dos sobrevuelos diarios sobre nuestra ubicación). Los datos obtenidos por el instrumento Pandora (lev3b) fueron procesados por la red Pandonia empleando el software Pandora Suite⁶ versión 1.6, el cual determina la concentración en columna vertical de ozono a partir de los espectros medidos, utilizando un espectro extraterrestre teórico de referencia (XThoullier)⁷ y secciones eficaces de absorción de diferentes gases, entre ellos: O₃ (Daumont4TGOME 225,0K)^{8,9}, NO₂ (Vandaele 254,5K)¹⁰, HCHO (Meller 256,9K)¹¹ y SO₂ (Vandaele 259,2K)¹².

El instrumento Dobson, por su lado, emplea una sección eficaz de absorción de O₃ diferente¹³ a la del Pandora, y no tiene en cuenta la dependencia con la temperatura, es decir, asume que la temperatura estratosférica es -46,3 °C (equivalente a 226,85K), para todas las latitudes y todas las estaciones del año. Al cambiar la temperatura, la absorción de la radiación solar por el ozono también cambia. Por lo tanto, ignorar este efecto produce un offset en los datos de concentración de ozono^{14,15}.

Los datos provistos por el instrumento Pandora fueron filtrados según lo sugerido por los administradores de la red, con el fin de descartar aquellas mediciones donde la masa de aire sea mayor a 5 o el ángulo cenital solar mayor a 79° (estos parámetros están vinculados al stray light o luz parásita presente en los espectros solares registrados por el espectrómetro). También se descartaron aquellas mediciones donde la incerteza en las columnas verticales de ozono era mayor a 1 DU. Para descartar las mediciones afectadas por la cobertura nubosa (cloud screening) se utilizó una combinación de filtros: valor absoluto del corrimiento (shift) en longitud de onda mayor a 0,2 nm + RMS (root mean square) de los residuos del ajuste espectral pesado mayor a 0,007 + incerteza en las columnas de ozono mayor a 1 DU).

Una vez aplicados los filtros recomendados, se calculó la cantidad de días en los cuales se tuvieron datos de calidad para realizar el estudio. Se determinó que aproximadamente el 80 % de los datos cumplían con los requisitos para ser tenidos en cuenta en el

análisis (Figura 3). Cabe destacar que la tasa de operación (cantidad de días que el sistema estuvo operativo) fue del 98 %, es decir, el instrumento prácticamente funcionó ininterrumpidamente, salvo unos pocos días.

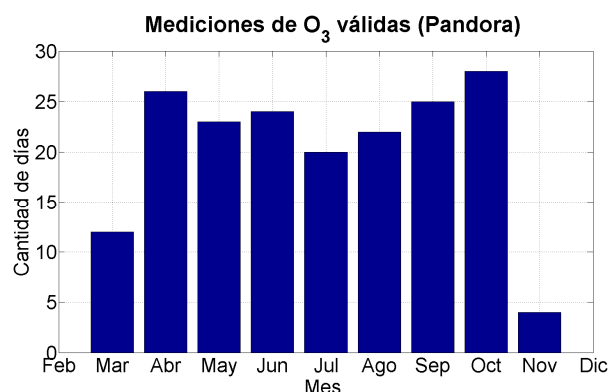


Figura 3. Cantidad de días con mediciones de columna total de O₃ válidas, en el período analizado.

El instrumento Pandora diariamente realiza una serie de mediciones de la columna total de ozono. Para efectuar el análisis sobre la variabilidad estacional de dicho gas, se determinaron las concentraciones promedio de cada día. En la Figura 4 se puede observar la variabilidad de la concentración de ozono a lo largo del período analizado. El valor promedio (desvío) de las columnas de O₃ medidas en dicho período fue de 282,2 DU (2,9 DU). Se observa una tendencia creciente de la concentración promedio diario de ozono, a medida que avanzan los meses del año.

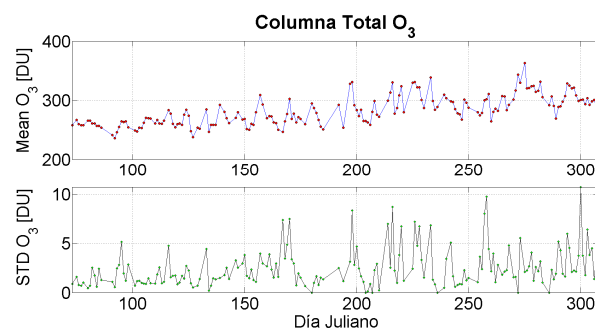


Figura 4. Variabilidad observada en la columna total promedio de ozono durante el período analizado.

En la Figura 5 se presentan los resultados del análisis comparativo entre las columnas totales de O₃ medidas por Pandora y por Dobson. Se observa que las columnas medidas por el espectrofotómetro Dobson son de mayor magnitud que las obtenidas por el instrumento Pandora; esto puede deberse a que ambos sistemas emplean una temperatura efectiva de ozono diferente, además de utilizar distintas secciones eficaces de absorción y un proceso de filtrado de datos posterior (en el caso del equipo Pandora).

La distancia entre ambos equipos es escasa, por lo que no debería haber diferencias significativas en las columnas de ozono observadas por los instrumentos.

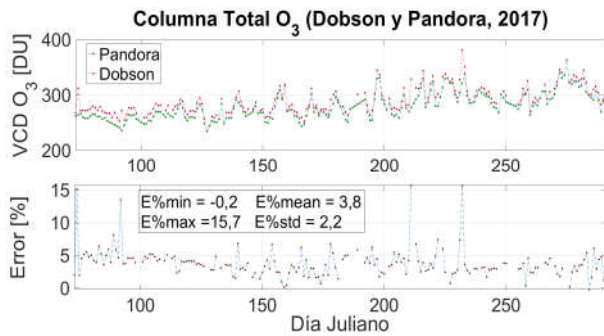


Figura 5. Error relativo porcentual entre las columnas totales de ozono medidas por el instrumento Pandora y las obtenidas por el espectrofotómetro Dobson.

A partir de las columnas totales de ozono medidas por los instrumentos Dobson y Pandora, se calcula el error relativo porcentual aplicando la ecuación 1:

$$E_{\%} = 100 * \frac{(Dobson - Pandora)}{Dobson} \quad (1)$$

El valor medio y el desvío estándar encontrado fue de $3,8 \pm 2,2$ %, lo cual nos demuestra una muy buena correspondencia entre los equipos. La diferencia absoluta entre las columnas totales de O_3 medidas por Dobson y Pandora fue de $11,2 \pm 7,2$ DU.

En el gráfico de dispersión de la Figura 6 se puede observar una muy buena correlación entre los datos de ambos instrumentos, obteniéndose un coeficiente de correlación (R^2) de 0,91.

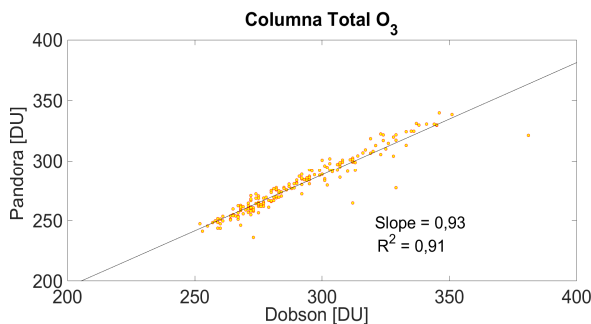


Figura 6. Diagrama de dispersión de las columnas totales observadas por Pandora y Dobson, sin corrección de temperatura efectiva.

Al comparar las columnas totales (Figura 7) medidas por el instrumento Pandora con las obtenidas por el equipo OMI/AURA aplicando la ecuación 2:

$$E_{\%} = 100 * \frac{(Pandora - OMI)}{Pandora} \quad (2)$$

obtenemos un error relativo porcentual del orden de $-3,4 \pm 3,6$ %.

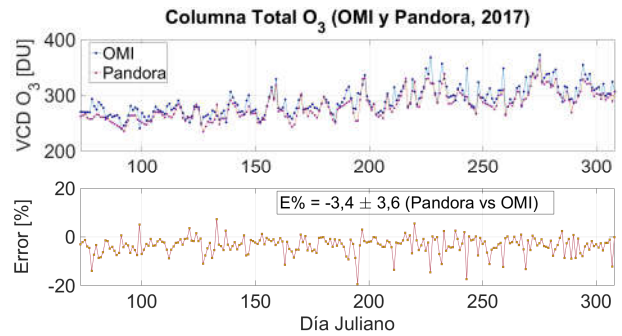


Figura 7. Comparación de las columnas totales de ozono medidas por los instrumentos Pandora y OMI/AURA.

El promedio y desvío estándar de la diferencia entre las columnas total medidas por OMI y Pandora fue de 9,6 DU y 10,3 DU, respectivamente. En el gráfico de dispersión de la Figura 8 podemos observar la correlación entre las columnas verticales medidas por ambos equipos, obteniéndose un coeficiente de correlación (R^2) de 0,84.

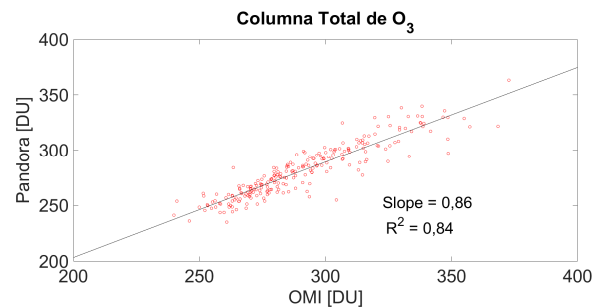


Figura 8. Gráfico de dispersión de las columnas totales de O_3 observadas por Pandora y OMI/AURA.

III. CONCLUSIONES

El instrumento Pandora instalado en Buenos Aires, es uno de cuatro equipos que hay en Argentina, los cuales son administrados por CITEDEF en coordinación con el SMN y la red Pandonia. Los equipos Pandoras brindan información sobre la variabilidad diaria y estacional de la concentración de diferentes gases atmosféricos (O_3 , NO_2 y SO_2 principalmente). En este trabajo se utilizaron solamente los datos de O_3 para realizar el análisis. Se pudo observar que las columnas totales de O_3 medidas por el instrumento Dobson era mayores que las obtenidas por el equipo Pandora. Esto podría deberse a que ambos instrumentos utilizan en sus algoritmos de inversión diferentes temperaturas efectivas de ozono. A pesar de esta diferencia, la correlación entre ambos instrumentos fue muy buena ($R^2 = 0,91$), con un error relativo del orden de $3,8 \pm 2,2$ % y una diferencia absoluta de $11,2 \pm 7,2$ DU. Para disminuir el error relativo porcentual debería realizarse una corrección previa de la temperatura efectiva del ozono. Otra posible fuente de error que hay que tener en cuenta es el empleo de diferentes secciones eficaces de absorción a la hora de realizar el análisis DOAS en los instrumentos⁵. En el análisis comparativo Pandora vs. OMI/AURA se observó un coeficiente de correlación de 0,84 (menor que el obtenido en el análisis Dobson vs.

Pandora), un error relativo de $-3,4 \pm 3,6$ % y una diferencia entre ambos instrumentos de $9,6 \pm 10,3$ DU. También se observó una tendencia creciente en la concentración de ozono a lo largo del año, como era de esperar.

III. REFERENCIAS

- 1 - Schott J. R.: Remote Sensing, Oxford University Press (2007).
- 2 - Raponi M. Tesis Doctoral: Medición y procesamiento de señales espectrales provenientes del Sol, mediante Espectroscopía de Absorción Óptica Diferencial. Determinación de la abundancia de ozono y dióxido de nitrógeno atmosférico. UTN-FRBA (2013).
- 3 - Platt U. and Stutz J. Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications, Springer, Berlin (2008).
- 4 - LuftBlick Report 2014003: ESA Ground-Based Air-Quality Spectrometer Validation Network and Uncertainties Study (2014).
- 5 - Herman J., Evans R., Cede A., Abuhassan N., Petropavlovskikh I. and McConville G. *Atmos. Meas. Tech.*, **8**, 3407–3418 (2015).
- 6 - Cede A. Manual for Pandora Software Suite Version 1.6, 2013. <https://avdc.gsfc.nasa.gov/pub/tools/Pandora/install/>
- 7 - Thuillier, G., Floyd L., Woods T.N., Cebula R., Hilsenrath E., Herse M. and Labs D. *Adv. Space Res.*, **34**, 256-261 (2004).
- 8 - Damon D., Brion J., Charbonnier J. and Malicet J. *Journal of Atmos. Chem.*, **15**, 145-155 (1992).
- 9 - Burrows J.P., Richter A., Dehn A., Deters B., Himmelmann S., Voigt S. and Orphal J. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **61** (4), 509-517 (1999).
- 10 - Vandaele A.C., Hermans C., Simon P.C., Carleer M., Colin R., Fally S., Mérienne M.F., Jenouvrier A. and Coquart B. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **59** (3-5), 171-184 (1998).
- 11 - Meller R. and Moortgat G. K. *J. Geophys. Res.*, **105** (D6), 7089-7101 (2000).
- 12 - Vandaele A.C., Simon P.C., Guilmot J.M., Carleer M. and Colin R. *J. Geophys. Res.*, **99** (D12), 25599-25606 (1994).
- 13 - Bass A. M. and Paur R. J. The ultraviolet cross-sections of ozone – II: Results and temperature dependence: Atmospheric Ozone, Quadrennial Ozone Symposium, Halkidiki, Greece, 3–7 September 1984, edited by: Zerefos, C. S. and Ghazi, A., Springer Netherlands, **1**, 611-616 (1985).
- 14 - Fioletov V. E. *Atmosphere-Ocean*, **46**, 1, 39–67 (2008).
- 15 - van der A R.J., Allaart M.A.F. and Eskes H. J. *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 11277–11294 (2010).

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la red PANDONIA, al proyecto SAVER.Net, al Ministerio de Defensa y al SMN, por la colaboración prestada para que este trabajo pueda realizarse.