

# Anàlisi observacional i modelització de la sensibilitat de la irradiància solar espectral UV a l'espectre solar extraterrestre i a la columna total d'ozó

Yolanda Sola Salvatierra

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tesisenred.net](http://www.tesisenred.net)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

UNIVERSITAT DE BARCELONA

DEPARTAMENT D'ASTRONOMIA I METEOROLOGIA



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Anàlisi observacional i modelització de la  
sensibilitat de la irradiància solar espectral  
UV a l'espectre solar extraterrestre i a la  
columna total d'ozó

Memòria presentada per  
**Yolanda Sola Salvatierra**  
per optar al grau de  
Doctora en Ciències Físiques

Barcelona, novembre 2008

## 2 Radiació UV: conceptes i implicacions biològiques

*L'objectiu del present capítol és mostrar alguns conceptes generals sobre la radiació solar UV i els efectes biològics que impliquen especialment els humans. A més s'introduirà el concepte d'índex ultraviolat.*

### 2.1 Radiació UV: conceptes bàsics

La radiació UV és la part de l'espectre electromagnètic compresa entre els 100 nm i els 400 nm (entre els raigs X i la radiació visible) com mostra la Figura 2.1.

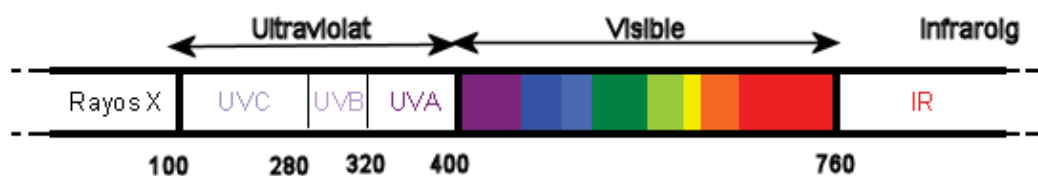


Figura 2.1: Esquema de l'espectre electromagnètic al voltant de la radiació UV

Típicament la radiació UV es divideix en tres regions: UVC (100–280 nm), UVB<sup>1</sup> (280–320 nm) i UVA (320–400 nm).

<sup>1</sup>Al llarg d'aquesta tesi s'han considerat els 320 nm com a límit divisor entre la radiació UVB i l'UVA. No obstant a la literatura es troben autors que fan servir una altra convenció i desplacen aquesta separació a 315 nm

La radiació solar UV constitueix només un 8% de tota l'energia electromagnètica que emet el Sol; no obstant, el paper que juga és molt rellevant tant per l'atmosfera com per la vida a la terra. Després del seu pas per les diferents capes atmosfèriques, la irradiància UV representa només un 5% de la radiació solar total que arriba a la superfície i d'aquest percentatge, menys del 0,5% correspon a radiació de longituds d'ona a la regió UVB. En el seu recorregut per l'atmosfera la radiació solar UV pateix processos d'absorció i dispersió selectiva que no afecten per igual totes les longituds d'ona. El resultat és la completa absorció de l'UVC i de gairebé el 90% de l'UVB, fonamentalment per l'ozó. Per contra, la radiació UVA es veu menys afectada per l'atmosfera i la seva transmissió és gairebé total (Figura 2.2).

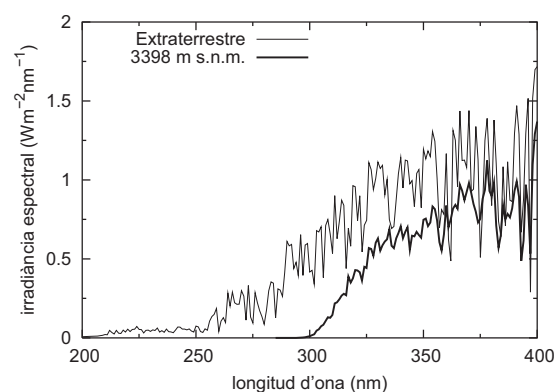


Figura 2.2: Espectre solar extraterrestre al cim de l'atmosfera abans de patir processos d'atenuació comparat amb els valors mesurats al pic Veleta (3398 m s.n.m.)

La radiació solar UV que arriba a qualsevol punt de la superfície terrestre depèn principalment de l'elevació del Sol a la volta celest. Com més alt estigui el Sol al cel, majors seran els nivells de radiació degut al menor recorregut dels raigs fins a arribar a la Terra. L'angle zenital solar (SZA), complementari amb l'altura solar, ve marcat per la latitud, el dia de l'any i l'hora del dia. Aquest fet implica una variabilitat anual i diària de la radiació solar amb màxims al voltant del solstici d'estiu i del migdia, respectivament. A latituds tropicals, es donen dos màxims anuals al voltant dels equinoccis que tenen a veure, com ja es detallarà posteriorment, amb el transport d'ozó a l'estratosfera. El camí que recorre la radiació abans d'arribar a la superfície terrestre a més de dependre de la latitud vindrà condicionat per l'altitud. Com més elevat està un punt menys triga la radiació solar en arribar i menys processos d'absorció/dispersió es poden produir. Com ja s'exposarà al Capítol 6, el factor d'increment de la radiació amb l'altitud depèn de molts factors i no resulta senzill

representar-ho amb un únic número.

A més dels factors astronòmics i geogràfics, certs factors atmosfèrics / meteorològics afecten la irradiància solar UV que arriba a la superfície terrestre.

- Ozó: la radiació UVC és absorbida completament a l'alta estratosfera per les molècules d'ozó, el rang UVB és absorbit a la seva pràctica totalitat arribant només un petit percentatge a la superfície terrestre. La concentració d'ozó a l'estratosfera presenta variabilitat a diferents escales que van des de les poques hores fins a l'any. La distribució d'ozó és latitudinal amb anomalies puntuals i característiques com ara el forat d'ozó antàrtic. Els nivells de radiació solar UV que arriben a la superfície no depenen només de la columna total d'ozó (TOC) sinó també de la distribució vertical de la concentració d'ozó.
- Nuvolositat: els núvols són els principals atenuadors de la radiació solar, tot i que la presència de nuvolositat no impedeix que arribi radiació UV a la superfície terrestre i fins i tot, és possible que s'incrementin els nivells de radiació degut a la reflexió sobre la superfície blanca dels núvols. La transmissió de radiació a través dels núvols depèn del contingut aquós, de la distribució de grandàries de les gotes i cristalls, etc., tots ells en constant evolució. Per aquest motiu resulta un factor de gran dificultat a l'hora de quantificar i modelitzar.
- Albedo: l'albedo indica el quocient entre la radiació reflectida i la incident. Els diferents tipus de superfície i d'usos del sòl condicionen la seva reflectivitat. La quantitat de radiació reflectida també dependrà de la longitud d'ona considerada. *Blumthaler and Ambach* (1988) mostren diferències en l'albedo per radiació UVB i radiació total segons la superfície que es tracti. L'albedo total és superior a l'albedo del rang UVB, tret del cas de la neu on és a l'inrevés independentment del tipus de neu considerada. En terme mig, les superfícies lliures de neu tenen un albedo del 17% per la radiació total i d'un 5% per la UVB, en canvi, una coberta de neu presenta reflectivitats del 85% i el 90% per radiació total i UVB, respectivament. A l'aigua, el 95% de la radiació penetra i fins al 50% arriba als 3 m de profunditat.
- Gasos i aerosols atmosfèrics: els gasos atmosfèrics (a més de l'ozó ja descrit) i els aerosols a l'atmosfera són responsables de l'absorció i la dispersió de part de la radiació solar UV. Depenent de la mida de les partícules en suspensió es produeixen dos tipus de dispersió: la de Rayleigh o molecular s'observa

típicament per molècules de gasos atmosfèrics ( $r \leq 0,1\lambda$ ) i, en canvi, la de Mie per aerosols, gotes de núvols o cristalls de gel ( $r > 0,1\lambda$ ).

## 2.2 Atenuació de la radiació solar

L'atenuació de la irradiància solar directa monocromàtica amb l'aproximació d'atmosfera plano-paral·lela es pot escriure segons la llei de Beer-Bouguer-Lambert (equació 2.1).

$$dE_\lambda = -E_\lambda k_\lambda \rho m dz, \quad (2.1)$$

on  $k_\lambda$  és el coeficient màssic d'extinció (absorció més dispersió) per a una longitud d'ona  $\lambda$ ,  $\rho$  és la densitat del medi i  $m$  la massa òptica relativa. En primera aproximació la massa òptica relativa es pot definir com la secant del SZA, tot i que és més adequat fer servir una expressió pròpia per cada component (aerosols, molècules, ozó i gasos absorbents) donat que els seus perfils de concentració són diferents. Les masses resultants són especialment diferents per l'UV.

Integrant la llei de Beer s'arriba a l'equació 2.2

$$E_\lambda = E_{\lambda_0} \exp(-m\tau_\lambda), \quad (2.2)$$

on  $\tau_\lambda$  és l'espessor òptic o opacitat monocromàtica zenital que representa la proporció d'energia perduda per dispersió i absorció en travessar l'atmosfera zenitalment. L'espessor òptic es pot expressar com la suma de les contribucions de l'absorció de l'ozó i del vapor d'aigua,  $\tau_{\lambda O_3}$  i  $\tau_{\lambda w}$ , de l'absorció dels altres gasos atmosfèrics,  $\tau_{\lambda g}$ , la dispersió de Rayleigh,  $\tau_{\lambda R}$  i l'absorció i difusió d'aerosols,  $\tau_{\lambda a}$  (equació 2.3).

$$\tau_\lambda = \tau_{\lambda O_3} + \tau_{\lambda w} + \tau_{\lambda g} + \tau_{\lambda R} + \tau_{\lambda a}. \quad (2.3)$$

A la literatura existeixen diferents expressions per determinar les transmissivitats,  $T_\lambda = \exp(-m\tau_\lambda)$  per les contribucions de Rayleigh, d'ozó, de vapor d'aigua i

dels altres gasos absorbents.

## 2.3 La química de l'ozó estratosfèric

La fotoquímica de l'ozó estratosfèric ve marcada per la relació existent entre la radiació solar incident i els gasos presents a l'atmosfera, especialment l'oxigen. El conjunt de reaccions que defineixen aquesta fotoquímica es coneix amb el nom de *Cicle de Chapman* (*Chapman*, 1930). La radiació solar UV és la responsable de la producció d'ozó estratosfèric a partir de la successió de certes reaccions químiques. Així, fotons molt energètics amb longituds d'ona inferiors a 242 nm són absorbits dissociant molècules d'oxigen donant com a resultat la formació d'oxigen monoatòmic. Aquest procés es resumeix a la reacció 2.4.



on  $h$  és la constant de Planck i  $\nu$  és la freqüència del fotó ( $c/\lambda$ ,  $c$  és la velocitat de la llum i  $\lambda$ , la longitud d'ona). La probabilitat de dissociar una molècula d'oxigen augmenta com més curta és la longitud d'ona del fotó (més energètic). Donada l'alta reactivitat de l'oxigen, els àtoms formats reaccionen ràpidament amb altres molècules d'oxigen formant ozó (reacció 2.5):



on  $M$  és una altra molècula (probablement  $N_2$  o  $O_2$  donada la seva elevada concentració). La presència d'aquesta tercera molècula permet la conservació del balanç energètic de la reacció.

L'ozó absorbeix ràpidament la radiació UV més energètica de longituds d'ona inferiors als 250 nm. L'alta efectivitat de l'ozó per absorbir aquests fotons fa que a la superfície terrestre no n'arribi cap. El resultat és la dissociació de l'ozó donant lloc a oxigen molecular i atòmic (reacció 2.6)



A més de seguint la reacció abans descrita, l'ozó estratosfèric també es destrueix a través de la recombinació amb els àtoms d'oxigen presents a l'estratosfera (reacció 2.7). Es tracta d'una reacció lenta donat el baix nombre de molècules d'ozó.



Tot i que el cicle de Chapman forma part de les bases de la química de l'estratosfera, no és capaç d'explicar els valors d'ozó presents a l'atmosfera. Tenint en compte només aquest balanç, els valors haurien de ser superiors als observats a l'estratosfera. La columna total d'ozó mesurada des de satèl·lit als tròpics és de 300 UD<sup>2</sup>, en canvi segons les reaccions descrites anteriorment hauria de ser de 790 UD. Això és perquè existeixen reaccions químiques addicionals que modifiquen aquesta fotoquímica més simple, a més dels processos de transport que s'explicaran detalladament al Capítol 7. A les altres reaccions de destrucció d'ozó intervenen “famílies” químiques que contenen elements com ara clor, brom, nitrogen i hidrogen. Aquests compostos donen lloc a noves vies de conversió d'ozó (i àtoms d'oxigen) en molècules d'oxigen. La destrucció de les molècules d'ozó mitjançant aquestes espècies químiques es fa a través de processos catalítics (reaccions 2.8 i 2.9). Aquesta és l'única via possible donada la baixa quantitat d'aquests compostos que aconsegueix arribar a l'estratosfera.



on X representa l'espècie catalítica (molècules que contenen Cl, N, Br o H). El balanç net de les reaccions 2.8 i 2.9 és el mateix que la 2.7, la destrucció d'una molècula d'ozó per donar lloc a dues d'oxigen. Durant aquest procés, el catalitzador resta inalterat amb la qual cosa pot participar en repetides reaccions idèntiques

---

<sup>2</sup>UD = Unitats Dobson, definides com el gruix en mil·límetres que l'ozó ocuparia si fos comprimit a 1013 hPa i 0°C (condicions normals) i així igual a  $2,69 \cdot 10^{16} \text{ molec/cm}^2$



destruint un gran nombre de molècules d'ozó. La font d'aquestes espècies químiques que actuen com a catalitzadors es troba a altres components menors, per exemple, el metà i el vapor d'aigua són la principal font de  $HO_x$  i d'òxid nitrós, d' $NO_x$ .

En el cas del  $ClO_x$ , prové de fonts naturals com ara els oceans i la crema de biomassa; tot i que la principal font són els clorofluorocarbonis (CFC), d'origen antropogènic. L'ús dels CFC arreu del món estava tan extés fins a la regulació al Protocol de Montreal de 1987, que pràcticament tres quartes parts del clor present a l'estratosfera prové d'aquests compostos. La diferència amb els compostos de clor d'origen natural és que són difícilment solubles, fet que impedeix una ràpida eliminació per acció de la pluja. Els CFC són molècules molt estables que aconsegueixen arribar a l'estratosfera on són fotolitzades per l'acció de la radiació solar alliberant els àtoms de clor. Aquests àtoms destrueixen ozó a través de les reaccions 2.10 i 2.11.



El resultat net d'aquestes dues reaccions és la reacció 2.7 amb l'àtom de Cl lliure per destruir noves molècules d'ozó. Els reservoris de Cl a l'estratosfera acostumen a ser HCl i HOCl formats per la presència de molècules de metà i de  $HO_2$ . Quan el Cl està en aquesta molècula inert és quan existeix la possibilitat de que passi a la troposfera on és eliminada per l'acció de la pluja.

La fotoquímica que es dona durant el període en que existeix el forat de la capa d'ozó a l'Antàrtida és considerablement més complicada ja que es donen reaccions heterogènies caracteritzades per la intervenció de partícules en fase sòlida, líquida o gasosa sobre les quals es produeixen les reaccions. Un cas específic d'aquestes partícules són els núvols estratosfèrics polars (PSC, Polar Stratospheric Cloud) formats sota condicions de temperatura extremadament baixa que únicament s'assoleixen a la regió del vòrtex polar durant l'hivern. Tot i que es poden donar als dos pols, el vòrtex antàrtic —molt més fred i aïllat— n'afavoreix la seva formació.

## 2.4 Efectes biològics de la radiació UV

La radiació solar UV és responsable d'un gran nombre d'efectes biològics sobre els éssers vius; dosis excessives de radiació poden afectar no només als humans sinó que tota planta, animal o microbi és susceptible a la radiació UVB especialment. No obstant, les implicacions d'aquesta sensibilitat dependran en gran mesura de les espècies individuals i el seu ecosistema (*Vincent and Roy, 1993*).

### 2.4.1 Éssers vius

La radiació que arriba a una determinada profunditat de la pell depèn de la longitud d'ona, així en general les longituds d'ona llargues penetren a major profunditat degut a les propietat òptiques de la pell. Un dels efectes negatius més coneguts i estudiats dels produïts per la radiació solar UV sobre els humans és la cremada o eritema. Quan se sobrepassa una determinada dosi de radiació, l'efecte més visible és la inflamació de la capa més superficial de la pell que apareix unes hores després de l'exposició amb un color vermellós característic. La dosi necessària per produir un eritema es coneix com Dosi Eritemàtica Mínima (MED en el seu acrònim en anglès, Minimal Erythematol Dose) i varia dependent del fototipus de pell. El fototipus es defineix com la capacitat d'assimilació de la radiació UV i es classifica entre I i VI segons mostra la Taula 2.1. Altres fenotips que influeixen en la susceptibilitat a la cremada són el color de la pell i dels ulls i les pigues.

Taula 2.1: Classificació dels fototipus de pell (adaptada de *Fitzpatrick (1975)*)

Fototipus	Bronzejat	Cremada	1 MED
I	Mai	Sempre	200 $Jm^{-2}$
II	A vegades	Normalment	250 $Jm^{-2}$
III	Normalment	A vegades	350 $Jm^{-2}$
IV	Sempre	Rarament	450 $Jm^{-2}$
V	Pell naturalment morena		
VI	Pell naturalment negra		

MED no és una mesura estàndard de radiació eritemàtica sinó que només considera sensibilitat individual a la radiació UV. Per evitar utilitzar erròniament el terme

MED, la Comissió Internacional per a la Il·luminació (CIE) va proposar un nou terme per a fer servir com a mesura estandaritzada de la radiació UV eritemàtica, el SED (Standard Erythema Dose) que equival a una exposició eritemàtica efectiva de  $100 \text{ Jm}^{-2}$  (ISO, 1999).

El càncer de pell és també un dels efectes negatius de la radiació UV. Dels tres tipus de càncer de pell coneguts, el carcinoma de cèl·lules escamoses és el que està més estretament relacionat amb l'exposició solar acumulada. En canvi, el carcinoma basocel·lular i el melanoma maligne tenen més a veure amb sobreexposicions (episodis de cremades) i amb l'exposició solar durant la infància. Resulta complicat determinar la tendència en l'ocurrència d'aquests càncers però, segons l'Organització Meteorològica Mundial (OMM) en el seu programa INTERSUN<sup>3</sup>, estudis específics duts a terme a Austràlia, Canadà i Estats Units indiquen que entre els anys 60 i 80 la prevalença dels càncers no-melanoma es va doblar. A la possible incidència degut a l'exposició solar cal afegir la tendència actual en l'ús de bronzejat artificial. Segons un treball recopilatori d'estudis previs de *International Agency for Research on Cancer* (2007) l'exposició a bronzejat artificial abans dels 35 anys incrementa significativament el risc de melanoma i no es troben evidències que afirmin el seu efecte protector quan es fa previ a l'exposició solar. La radiació UV també accelera l'envelliment de la pell i la pèrdua gradual d'elasticitat. Els signes del fotoenvelliment de la pell són la sequedat, les arrugues profundes i la pèrdua d'elasticitat entre d'altres. Existeixen, a més, evidències de la immunosupressió moderada de la resistència a les infeccions degut a la radiació UV i estaria també relacionada indirectament amb el desenvolupament d'alguns tumors a la pell degut a les esmentades variacions al sistema immunològic.

De la mateixa manera que produeix dany a la pell, la radiació UV també influeix en la salut dels ulls amb malalties com, per exemple, la fotoconjuntivitis i la fotoqueratitis que donen lloc a doloroses inflamacions de la conjuntiva i de la còrnia, respectivament. Una de les altres malalties en les que està involucrada la radiació solar UV són les cataractes que consisteixen en una opacitat del cristal·lí i que és la major causa de ceguera a nivell mundial. Les cataractes estan relacionades amb l'edat i són més comunes en gent gran, per aquest motiu resulta complicat trobar una relació unívoca amb la radiació solar UV. Dels diferents tipus de cataractes, les que es donen al còrtex són les que semblen més relacionades amb l'exposició solar crònica i les cataractes al nucli del cristal·lí les que menys clarament ho es-

---

<sup>3</sup><http://www.who.int/uv/intersunprogramme>

tan (potser tindrien a veure amb exposicions primerenques a radiació solar UVB) (*de Gruijl et al.*, 2003).

Un dels pocs efectes positius de la radiació solar UV és la síntesi de la vitamina D que tot i trobar-se en certs aliments, són els raigs solars la seva principal font. Els efectes beneficiosos d'aquesta vitamina es relacionen amb la bona salut dels ossos i amb la prevenció d'alguns tipus de càncer com ara els de pit, pròstata i còlon; a més pot inhibir algunes malalties autoimmunes com l'esclerosi múltiple o la diabetis tipus 1. Els efectes de la síntesi de la vitamina D per part de la radiació solar UV depenen de l'estat inicial de la vitamina D que ve condicionat per la dieta. Així, per exemple, a latituds altes l'alimentació esdevé una font important ja que els nivells de radiació solar són més baixos i els individus van més coberts de roba degut a les baixes temperatures hivernals.

### 2.4.2 Ecosistemes terrestres i marins

La resposta de les plantes a la irradiància UV inclou canvis fisiològics, bioquímics, morfològics i anatòmics (*Teramura*, 1986). La radiació UV afecta el creixement de la planta, es produeix una disminució en l'àrea de les fulles i en la capacitat fotosintètica. No obstant, la majoria d'aquests estudis s'han realitzat amb llum artificial controlada i no sempre resulta senzill extrapolar-ho als cultius que reben llum natural i on estan involucrats directa o indirectament altres factors. Variacions en la radiació UVB poden reduir la qualitat de les plantes per als herbívors (*Caldwell et al.*, 2007) degut a modificacions químiques a les fulles.

Als ecosistemes aquàtics, l'efecte de la radiació UV és significatiu per al fitoplàncton situat a les capes marines més superficials (fins a uns 100 m de profunditat). El fitoplàncton exposat a elevats nivells de radiació solar UV presentaria un descens a la mobilitat i inhibició a les respostes fototàctiques i fotofòbiques (*Worrest*, 1986). A la vegada es reduiria la seva productivitat ja que com a resposta a un excés de radiació solar UVB enfonsaria la seva posició amb la conseqüent reducció de radiació per a la fotosíntesi (*Smith*, 1989). Al zooplàncton s'ha observat una forta disminució a la capacitat reproductora dels organismes i la disminució global de les poblacions degut a les lesions ocasionades per la radiació o a la desaparició del fitoplàncton. El fet que el fitoplàncton sigui primari a la cadena tròfica pot afectar a organismes superiors. Així estudis amb models estimen que una reducció del 5%

a la producció primària implicaria una reducció equivalent o fins i tot superior a la pesca (*Kelfkens et al.*, 2002).

### 2.4.3 Radiació solar i ozó troposfèric

La radiació solar UV està també estretament relacionada amb la formació d'ozó troposfèric que, indirectament, es pot considerar un efecte biològic per les conseqüències que pot tenir sobre la salut humana la superació de certs nivells. L'ozó troposfèric pot provocar irritació de les vies respiratòries i dels ulls, disminució del rendiment físic, cansament i fatiga, atacs d'asma i alteracions al sistema immunològic, entre d'altres. També pot afectar les plantes amb pèrdua de pigmentació i de nutrients, necrosi i alteracions al metabolisme.

L'acció de la radiació UV ( $\lambda < 410 \text{ nm}$ ) sobre compostos de  $\text{NO}_2$  produeix la seva fotodissociació segons la reacció 2.12:



L'oxigen atòmic resultant és altament reactiu i es combina ràpidament amb molècules d'oxigen donant lloc a la formació d'ozó via la reacció termolecular 2.5 que també es dona a l'estratosfera però actuant en aquest cas el vapor d'aigua com a catalitzador.

L'ozó a les capes més baixes de l'atmosfera es pot destruir seguint dos processos: la recombinació i la fotodissociació. En el primer cas, l'ozó reacciona amb molècules de NO donant lloc novament a  $\text{NO}_2$  i  $\text{O}_2$  (reacció 2.13)



El resultat seria un balanç zero d'ozó però la intervenció dels hidrocarburs i els radicals hidroxils (OH) fa que existeixi una producció neta en ambients molt contaminats. La fotodissociació de l'ozó amb radiació solar UV de longitud d'ona inferior a 310 nm és el primer pas en la formació del radical OH i la segona via de destrucció d'ozó troposfèric.



A partir d'aquí es donen tota una sèrie de complexes reaccions amb presència de compostos com el metà, l'età i el formaldehid entre d'altres que no es detallaran a la present tesi però que són consultables a *Jacobson* (2002). Degut al risc que suposa per a la salut humana es va establir el Real Decreto 1796/2003 a partir de la Directiva Europea 2002/3/CEE, sobre els nivells d'ozó a l'aire i sistemes d'alerta de superació de certs llindars.

Tot i suposar al voltant del 10% de l'ozó atmosfèric, l'ozó troposfèric és també un efectiu absorbent de la radiació solar UVB. Un estudi comparatiu entre mesures espectrals a Alemanya i Nova Zelanda va suggerir que els nivells més baixos observats a Alemanya podrien ser deguts parcialment als elevats nivells d'ozó a la troposfera (*Seckmeyer and McKenzie*, 1992). A més, diferents treballs basats en models mostren que a les ciutats industrialitzades de l'hemisferi nord, l'increment en les concentracions d'ozó troposfèric ha reduït la capacitat de dany a l'ADN de la radiació solar UV entre un 3–15% (*Madronich et al.*, 1998).

## 2.5 Els espectres d'acció

Un espectre d'acció caracteritza l'efectivitat relativa de la radiació UV per produir una certa resposta biològica i que pot referir-se a efectes sobre persones, animals o plantes. Els espectres d'acció  $S_{\lambda}$  es fan servir com a factor ponderant de la radiació espectral a determinades longituds d'ona per tal de definir irradiàncies biològicament efectives. La majoria dels efectes biològics produïts per la radiació UV estan centrats a la regió UVB, no és el cas del fotoenvelliment que únicament és degut a les longituds d'ona UVA amb un màxim a 340 nm (Figura 2.3).

L'efectivitat relativa de la radiació UV per produir dany a l'ADN als humans decreix uns quatre ordres de magnitud entre 280 nm i 320 nm. Encara no existeix un espectre d'acció per al melanoma en humans i les sensibilitats espectrals es determinen a partir d'estudis de laboratori, en la majoria dels casos amb animals. Només uns quants espectres d'acció estan caracteritzats directament sobre humans. A la Figura 2.3 es presenten alguns dels espectres d'acció disponibles a la literatura sobre efectes sobre la pell, concretament s'ha escollit el dany a l'ADN (*Setlow*, 1974), la carcinogènesi (*de Gruijl and Van der Leun*, 1994), l'elastosi (*Kligman and Sayre*, 1991) i el fotoenvelliment (*Bissett et al.*, 1989).

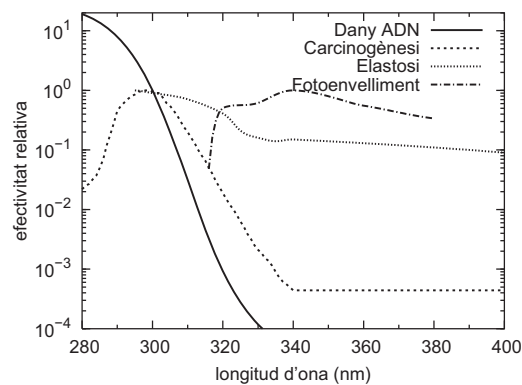


Figura 2.3: Representació dels espectres d'acció corresponents a alteracions a la pell: dany a l'ADN (*Setlow, 1974*), carcinogènesi (*de Gruijl and Van der Leun, 1994*), elastosi (*Kligman and Sayre, 1991*) i fotoenvelliment (*Bissett et al., 1989*)

A la Figura 2.4 s'han representat alguns espectres d'acció relacionats amb els trastorns als ulls descrits anteriorment: la fotoconjuntivitis (*CIE, 1986a*), la fotoqueratitis (*CIE, 1986b*) i les cataractes (*Pitts et al., 1977*). Únicament aquest últim presenta sensibilitat a la radiació UVA d'ona més curta, en canvi infeccions com la fotoconjuntivitis decauen ràpidament amb la longitud d'ona a l'UVB.

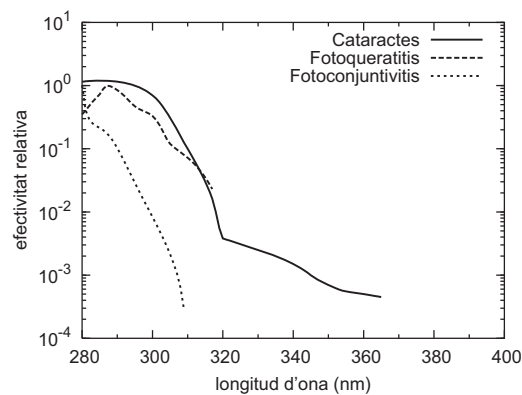


Figura 2.4: Representació dels espectres d'acció corresponents a trastorns oculars: cataractes (*Pitts et al., 1977*), fotoqueratitis (*CIE, 1986b*) i fotoconjuntivitis (*CIE, 1986a*)

Com ja s'ha comentat, la síntesi de la vitamina D és un dels pocs efectes beneficiosos de la radiació UV. No obstant, els espectres d'acció eritemàtic (*McKinlay and Diffey, 1987*) i de síntesi de vitamina D (*MacLaughlin et al., 1982*) tenen una efec-

tivitat similar a la regió UVB com mostra la Figura 2.5. A les latituds més elevades resulta complicat trobar un balanç entre ambdós efectes a l'hora d'exposar-se a la radiació solar. La síntesi de la vitamina D a la pell humana es produeix només quan la radiació UV incident sobrepassa un cert llindar (*Webb et al.*, 1988). El temps necessari per a sintetitzar l'equivalent a 400 IU<sup>4</sup> (dosi recomanada per a nens i gent gran) exposant mans, cara, coll, braços i cames pot ser molt elevat a latituds altes durant l'hivern, donant-se fins i tot mesos d'absència total de síntesi de vitamina D degut a la impossibilitat d'assolir el llindar horari previst (superior a 10 hores en alguns casos). En canvi, a latituds mitges i tropicals els temps d'exposició es redueixen a uns quants minuts al migdia a qualsevol època de l'any (*Engelsen and Webb*, 2007).

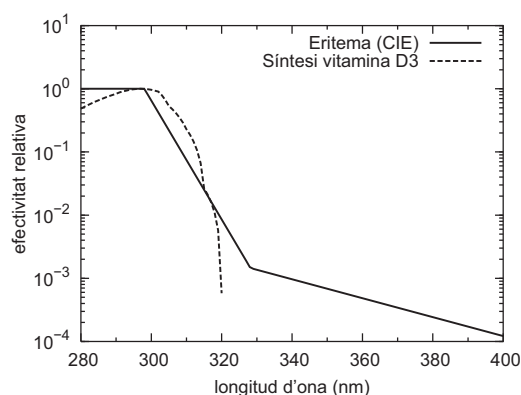


Figura 2.5: Espectres d'acció corresponents a l'eritema (CIE) i a la síntesi de la vitamina D3

A més d'aquesta petita selecció d'espectres, a la literatura existeix un gran nombre d'efectes biològics descrits a través de l'efectivitat de la radiació per produir-los. Tot i això, pel seu ús habitual els més coneguts serien l'eritemàtic, el de l'absorció per l'ADN i el del càncer de pell no-melanoma.

## 2.6 Irradiància biològicament efectiva

La irradiància biològicament efectiva espectral  $E_{be}$  es defineix com la ponderació de la irradiància espectral amb qualsevol dels espectres d'acció per cada longitud d'ona.

<sup>4</sup>Equivalència IU:  $1\mu = 40IU$  (Unitats Internacionals)



El resultat es pot integrar sobre l'interval UV desitjat obtenint la  $E_{be}$  com es mostra a l'equació 2.15.

$$E_{be} = \int_{280nm}^{400nm} E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} d\lambda, \quad (2.15)$$

on  $E_{\lambda}$  és la irradiància espectral en  $Wm^{-2}nm^{-1}$ ,  $S_{\lambda}$  és l'espectre d'acció i  $d\lambda$  és l'interval de longitud d'ona d'integració.

La Figura 2.6 mostra les irradiàncies biològiques corresponents a eritema i carcinogènesi (multiplicades per 20) determinades a partir d'una mesura de l'espectre solar i els corresponents espectres d'acció, també representats. Es pot observar com ambdós efectes estan centrats a la regió UVB i d'aquí que la irradiància biològicament efectiva a la regió UVA sigui pràcticament nul·la però, en cap cas, negligible. El major solapament entre espectres d'acció i espectre solar, en aquest cas, es dona entre 300 i 320 nm, regió molt sensible a les variacions d'ozó estratosfèric. El fet que l'espectre d'acció per a la carcinogènesi estigui centrat a longituds d'ona més curtes fa que sigui molt més sensible a aquestes variacions d'ozó com es veurà més endavant.

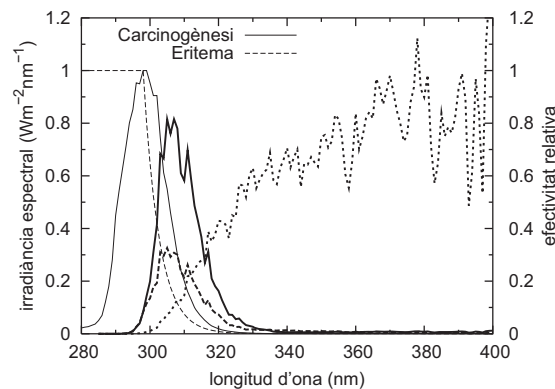


Figura 2.6: Irradiància espectral biològicament efectiva per carcinogènesi i eritema juntament amb els espectres d'acció corresponents. Les irradiàncies biològicament efectives es presenten multiplicades per 20 per poder-les apreciar més clarament.

Les irradiàncies biològicament efectives no es poden considerar mesures del dany absolut a un organisme en particular amb la qual cosa els valors no són comparables entre sí. Increments a la irradiància biològicament efectiva no impliquen un canvi

proporcional en la incidència de l'efecte considerat ja que no és lineal la relació. A més tots els espectres porten una incertesa inherent en el mètode de determinació i en l'extrapolació que en molts casos es fa quan es tracta d'estudis amb animals.

Quan es treballa amb espectres d'acció centrats a la regió UVB s'ha de tenir en compte que es veuran fortament afectats per la concentració d'ozó atmosfèric. A la Figura 2.7 es mostra com varia la irradiància biològicament efectiva per produir eritema amb una variació de 100 UD en la columna total d'ozó. La representació s'ha realitzat a partir de la determinació de la irradiància solar espectral amb un model de transferència radiativa on s'han variat les concentracions d'ozó. Posteriorment s'ha determinat la irradiància eritemàtica corresponent. Les diferències més importants es donarien entre 300 i 315 nm, sent mínimes a l'UVB de longitud d'ona més llarga i, en canvi, nul·la a la regió UVA.

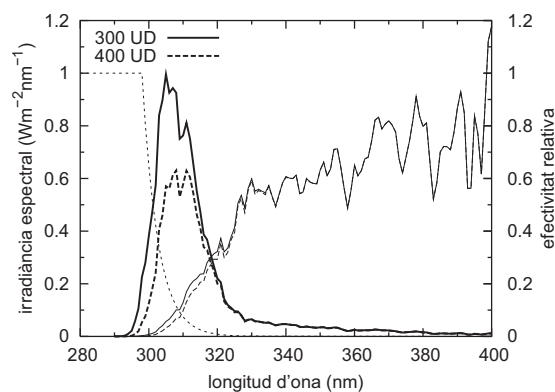


Figura 2.7: Irradiància espectral biològicament efectiva per l'eritema determinada a partir de espectres modelitzats per 300 i 400 UD. Les irradiàncies biològiques han estat canviades d'escala per a que siguin més visibles les variacions.

Dins del grup d'espectres d'acció centrats majoritàriament a l'UVB es podrien distingir diferents classes depenent de la sensibilitat a l'ozó que presenten. Dins dels extremadament sensibles es troben la fotoconjuntivitis i el dany generalitzat a les plantes (*Caldwell et al.*, 1986), seguidament es trobaria el dany a l'ADN i finalment es trobarien els espectres d'acció com el de l'eritema amb una sensibilitat elevada a l'ozó però inferior als anteriorment citats.

La sensibilitat de la irradiància biològicament efectiva a l'ozó atmosfèric acostuma a presentar-se a través del Factor d'Amplificació de la Radiació (RAF en les seves sigles en anglès, Radiation Amplification Factor). El RAF es defineix com l'in-

crement de radiació biològica que resultaria d'una disminució de l'1% en la columna total d'ozó (*McKenzie et al.*, 1991). El RAF sempre s'ha de donar per variacions petites d'ozó ja que per canvis més grans la relació no és lineal i llavors és necessari aplicar una llei potencial per relacionar ozó i radiació (*Madronich*, 1993). El RAF per l'eritema i l'elastosi és d'1,1–1,2, pel dany a l'ADN és de 2,2–2,1 i per les cataractes, de 0,8–0,7 (els dos valors mostrats corresponen a 30° N a gener i juliol, respectivament) (*Madronich et al.*, 1998). El RAF és un bon indicador de la sensibilitat d'un efecte a canvis a l'ozó atmosfèric. Com més alt sigui el valor del RAF, més sensible és a canvis en l'ozó i valors propers a zero impliquen no dependència degut a que l'espectre d'acció està més centrat a la regió UVA.

## 2.7 L'índex ultraviolat

L'augment en el nombre de casos de càncer de pell des dels anys 70 va portar a la necessitat de dissenyar i desenvolupar programes específics per tal d'educar a la població sobre la necessitat de protecció envers la radiació UV. Amb aquest objectiu es va definir l'Índex Ultraviolat (UVI) a partir de la col·laboració de l'Organització Mundial de la Salut (OMS), el Programa de les Nacions Unides pel Medi Ambient (PNUMA), l'Organització Meteorològica Mundial (OMM) i la Comissió Internacional sobre la Protecció contra la Radiació No-ionitzant (ICNIRP). Des del seu inici s'han unit esforços per estandarditzar els criteris tant en la presentació com en la difusió de l'UVI.

L'UVI es calcula a partir de la irradiància biològicament efectiva per produir eritema o irradiància eritemàtica  $E_{er}$  segons l'espectre d'acció abans esmentat i que va ser adoptat com a referència per la Comissió Internacional per a la Il·luminació (CIE). Per tal de presentar els nivells de radiació UV d'una manera més simple i entenedora per a la població es fa un canvi d'escala a partir de l'equació 2.16.

$$UVI = k_{er} \int_{280nm}^{400nm} E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} d\lambda, \quad (2.16)$$

on  $k_{er}$  és una constant que equival a  $40 \text{ m}^2\text{W}^{-1}$  i  $S_{\lambda}$  és l'espectre d'acció eritemàtic definit segons l'Equació 2.17.

$$S_{\lambda} = \begin{cases} 1,0 & 250 < \lambda \leq 298nm \\ 10^{0,094(298-\lambda)} & 298 < \lambda \leq 328nm \\ 10^{0,015(139-\lambda)} & 328 < \lambda \leq 400nm \\ 0,0 & \lambda > 400nm. \end{cases} \quad (2.17)$$

L'UVI és un número adimensional que s'arrodoneix a l'enter més proper. Així s'aconsegueix que els valors estiguin compresos en una escala des de 0 fins a 14. Per fer-ho encara més entenedor, els valors porten associada una escala de 5 colors (Figura 2.8).

Llegenda de colors del mapa	
BAIX	< 2
MODERAT	3-5
ALT	6-7
MOLT ALT	8-10
EXTREM	11+

Figura 2.8: Categories d'exposició a la radiació UV i rang d'UVI (adaptada de WHO (2002))

L'objectiu quan es va definir l'UVI era poder arribar a la població amb un llenguatge i una nomenclatura senzilla. L'UVI es va dissenyar amb una funció educativa per tal de conscienciar dels efectes negatius per a la salut de la sobreexposició a la radiació UV i poder canviar o modificar els hàbits de moltes persones, en especial nens i població de pell molt clara. Per aquest motiu es recomana presentar a les prediccions, l'UVI i/o la categoria màxima. En canvi, no es aconsellable mostrar temps de cremada ja que donen un missatge confús que la població pot interpretar erròniament com un temps d'exposició segura envers els raigs solars (WHO, 2002). Des de fa anys, la major part dels centres meteorològics nacionals ofereixen prediccions de l'UVI màxim diari, coincident en molts casos amb les 12 UTC (hora solar) ja que segons un estudi de Martínez-Lozano *et al.* (2002) a partir d'estacions a la Península Ibèrica, en un 90–96% dels casos les diferències eren d'una unitat o inferior. Els formats de presentació són variats però la majoria han adoptat els criteris internacionals. A la Figura 2.9 es mostren alguns exemples de prediccions.

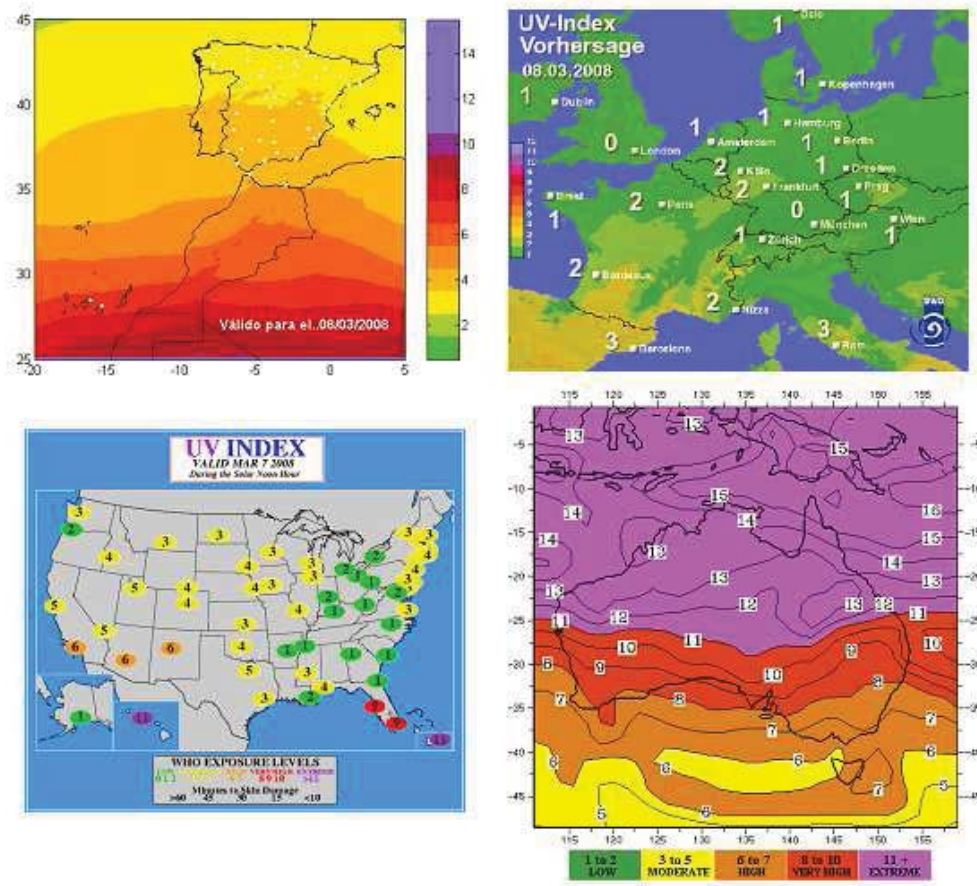


Figura 2.9: Exemples de prediccions de l'UVI ofertes per 4 centres meteorològics: Agencia Estatal de Meteorología (Espanya), Deutscher Wetterdienst (Alemanya), NOAA-EPA Climate Prediction Center (USA) i Bureau of Meteorology (Austràlia)

Des de 1999, el Servei Meteorològic de Catalunya en col·laboració amb el Departament d'Astronomia i Meteorologia de la Universitat de Barcelona també ofereix la predicció de l'UVI màxim a Catalunya (Figura 2.10).



Figura 2.10: Predicció de l'UVI màxim a Catalunya (Servei Meteorològic de Catalunya, <http://www.meteocat.com>)

# Bibliografia

- Bissett, D., D. P. Hannon, and T. Orr (1989), Wavelength dependence of histological, physical and visible changes in chronically UV-irradiated hairless mouse skin, *Photochem. Photobiol.*, 50(6), 763–769.
- Blumthaler, M., and W. Ambach (1988), Solar UVB-albedo of various surface, *Photochem. Photobiol.*, 48(1), 85–88.
- Caldwell, M., L. Camp, C. Warner, and S. Flint (1986), *Action spectra and their key role in assessing biological consequences of solar UV-B radiation change*, pp. 87–111, Stratospheric ozone reduction, solar ultraviolet radiation and plant life, edited by Worrest, R.C. and Caldwell, M.M., Springer Verlag, Berlin, Germany.
- Caldwell, M., J. Bornman, C. Ballaré, S. Flint, and G. Kulandaivelu (2007), Terrestrial ecosystems, increased solar ultraviolet radiation, and interactions with other climate change factors, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 6(3), 252–266, doi: 10.1039/b700019g.
- Chapman, S. (1930), A theory of upper atmospheric ozone, *Mem. Roy. Meteorol. Soc*, 3, 103.
- CIE (1986a), Photoconjunctivitis, *CIE J.*, 5(1), 24–28.
- CIE (1986b), Photokeratitis, *CIE J.*, 5(1), 19–23.
- de Gruijl, F., and J. Van der Leun (1994), Estimate of the wavelength dependency of ultraviolet carcinogenesis in humans and its relevance to the risk assessment of a stratospheric ozone depletion., *Health Physics*, 67(4), 319–325.
- de Gruijl, F. R., J. Longstreth, M. Norval, A. P. Cullen, H. Slaper, M. L. Kripke, Y. Takizawa, and J. C. Leun (2003), Health effects from stratospheric ozone depletion and interactions with climate change, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2(1), 16–28.

- Engelsen, O., and A. Webb (2007), Review: The relationship between UV exposure and vitamin D status, in *Proc. UV Conference "One Century of UV Radiation Research"*.
- Fitzpatrick, T. (1975), Soleil et peau, *J. Med. Esthet.*, 2, 33–34.
- ISO, J. (1999), 17166: 1999/CIE S007–1998, Erythema reference action spectrum and standard erythema dose.
- Jacobson, M. (2002), *Atmospheric pollution. History, Science and Regulation*, Cambridge University Press.
- Kelfkens, G., A. Bregman, F. De Gruijl, J. van der Leun, A. Piquet, T. van Oijen, W. Gieskes, H. van Loveren, G. Velders, P. Martens, and H. Slaper (2002), *Ozone Layer-Climate Change Interactions: Influence on UV Levels and UV Related Effects.*, vol. 41, 0–200 pp., Dutch National Research Program on Global Air Pollution and Climate Change, OCCUR-project (950303), Report.
- Kligman, L., and R. Sayre (1991), An action spectrum for ultraviolet induced elastosis in hairless mice: Quantification of elastosis by image analysis, *Photochem. Photobiol.*, 53(2), 237–242.
- MacLaughlin, J., R. Anderson, and M. Holick (1982), Spectral character of sunlight modulates photosynthesis of previtamin D3 and its photoisomers in human skin, *Science*, 216(4549), 1001–1003.
- Madronich, S. (1993), *The atmosphere and UV-B radiation at ground level*, pp. 1–39, Young, A.R. and Björn, L.O. (Eds.), Plenum, New York.
- Madronich, S., R. McKenzie, L. Björn, and M. Caldwell (1998), Changes in biologically active ultraviolet radiation reaching the Earth's surface, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 46(1-3), 5–19, doi:10.1016/S1011-1344(98)00182-1.
- Martínez-Lozano, J., M. Marín, F. Tena, M. Utrillas, L. Sánchez-Muniosguren, C. González-Frías, E. Cuevas, A. Redondas, J. Lorente, X. de Cabo, V. Cachorro, R. Vergaz, A. de Frutos, J. Díaz, F. Expósito, B. de la Morena, and J. Vilaplana (2002), UV Index Experimental Values During the Years 2000 and 2001 from the Spanish Broadband UV-B Radiometric Network, *Photochem. Photobiol.*, 76(2), 181–187, doi:10.1562/0031-8655(2002)0760181UIEVDT2.0.CO2.



- McKenzie, R. L., W. A. Matthews, and P. V. Johnston (1991), The relationship between erythemal UV and ozone, derived from spectral irradiance measurements, *Geophys. Res. Lett.*, 18, 2269–2272.
- McKinlay, A., and B. Diffey (1987), A reference action spectrum for ultraviolet induced erythema in human skin, *CIE J*, 6(1), 17–22.
- Pitts, D., A. Cullen, and P. Hacker (1977), Ocular effects of ultraviolet radiation from 295 to 365 nm., *Invest Ophthalmol. Vis. Sci*, 16(10), 932–9.
- Seckmeyer, G., and R. McKenzie (1992), Elevated ultraviolet radiation in New Zealand (45° S) contrasted with Germany (45° N), *Nature*, 359, 135–137.
- Setlow, R. (1974), The wavelengths in sunlight effective in producing skin cancer: A theoretical analysis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 71(9), 3363–3366.
- Smith, R. C. (1989), Ozone, middle ultraviolet radiation and the aquatic environment, *Photochem. Photobiol.*, 50(4), 459–468.
- Teramura, A. (1986), Overview of our current state of knowledge of UV effects on plants, in *Effects of Changes in Stratospheric Ozone and Global Climate*, vol. 1, pp. 165–173, EPA and UNEP.
- Vincent, W. F., and S. Roy (1993), Solar ultraviolet-B radiation and aquatic primary production: damage, protection and recovery, *Environ. Rev.*, 1, 1–12.
- Webb, A., L. Kline, and M. Holick (1988), Influence of season and latitude on the cutaneous synthesis of vitamin D<sub>3</sub>: exposure to winter sunlight in Boston and Edmonton will not promote vitamin D<sub>3</sub> synthesis in human skin, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 67(2), 373–378.
- WHO (2002), *Global Solar UV Index, A Practical Guide*, 1–28 pp., World Health Organization.
- Worrest, R. (1986), The Effect of Solar UV-B Radiation on Aquatic Systems: An overview, in *Effects of Changes in Stratospheric Ozone and Global Climate*, vol. 1, pp. 175–191, EPA and UNEP.



# 3 Instrumentació

*L'objectiu del present capítol és la descripció dels instruments utilitzats per a desenvolupar els diferents treballs tractats a la memòria.*

## 3.1 Introducció al capítol

Al llarg d'aquesta tesi s'han fet servir diversos tipus d'instruments per tal de caracteritzar tant la radiació solar UV com altres variables atmosfèriques que directa o indirectament la influeixen. El seu ús vindrà condicionat per les necessitats de cada estudi i per això en aquest capítol es farà una breu ressenya de cadascun d'ells.

Existeixen dos grans tipus de mesures de radiació solar, les espectrals i les totals i conseqüentment dos grans grups d'instruments. D'una banda els espectroradiòmetres que mesuren la radiació solar incident a cada longitud d'ona i d'altra, els piranòmetres de banda ampla que mesuren la radiació integrada sobre un determinat rang espectral. Dins d'aquest segon tipus, existeixen uns també anomenats biòmetres que disposen d'un material amb una resposta semblant a determinats processos biològics com ara l'eritema.

Un dels factors que més modifiquen la radiació solar incident, i alhora més complexos de determinar, són els aerosols atmosfèrics. La caracterització de les seves propietats òptiques no és una tasca trivial i requereix mesures de gran precisió. Per aquest motiu es fan servir fotòmetres solars que a partir de mesures d'irradiància directa a diferents longituds d'ona poden determinar la mida i la concentració de partícules en suspensió.

La disponibilitat de radiòmetres a bord de satèl·lits que cobreixen la terra glo-

balment ha permès l'estudi de la columna total d'ozó des de finals dels anys setanta, relacionant la dependència de la irradiància UVB amb la concentració d'ozó atmosfèric. En alguns casos ha estat també necessària la caracterització vertical de l'atmosfera o d'algun nivell en altura determinat. Per a poder aconseguir aquesta informació s'han fet servir radiosondatges atmosfèrics que permeten l'exploració meteorològica de l'atmosfera.

## 3.2 Instruments de mesura espectral

Els espectroradiòmetres mesuren la irradiància solar monocromàtica global, directa o difusa en un rang de longituds d'ona determinat. Depenent de l'instrument considerat, les mesures es poden fer sobre superfície horitzontal o perpendicularment al feix de llum. Dins dels espectroradiòmetres, hi ha diferents tipus atenent a la portabilitat de l'instrument i a la precisió de les seves mesures degut a l'òptica i a la mecànica disponible en cadascun d'ells. En aquest apartat es descriuran les característiques dels espectroradiòmetres Brewer i Bentham utilitzats en diferents treballs de la tesi. Tot i que no es detalla també s'han fet servir espectroradiòmetres LICOR-1800 (LI-COR, <http://www.licor.com>) que mesuren irradiància solar global i directa (mitjançant l'ús d'un col·limador) entre 300 i 1100 nm amb una resolució espectral d'1 nm. A partir de les seves mesures es van determinar propietats òptiques dels aerosols.

### 3.2.1 Espectroradiòmetre Brewer

L'espectroradiòmetre Brewer està dissenyat per a mesurar la irradiància UV espectral entre 280 i 363 nm amb una resolució de 0,5 nm. A més pot estimar el contingut d'ozó i diòxid de nitrogen, entre altres gasos, a partir de mesures de radiació. De fet es considera un dels instruments de mesura més precisos en aquesta banda i es fa servir com a referència en la determinació de l'ozó des de superfície (*Kerr et al.*, 1985).

Aquest instrument disposa d'un doble monocromador, a més de dues làmpades internes amb les quals pot fer automàticament calibratges diaris en irradiància i longitud d'ona. A la Figura 3.2.1 es mostra l'espectroradiòmetre Brewer MK-III (Kipp

& Zonen) utilitzat com a instrument de referència durant la campanya experimental VELETA-2002 descrita al Capítol 6 d'aquesta tesi.



Figura 3.1: Espectroradiòmetre Brewer MK-III

Un espectroradiòmetre Brewer MKIII es fa servir al Instituto Nacional de Técnicas Aeroespaciales (INTA) a El Arenosillo (Huelva) per al calibratge de radiòmetres UV de banda ampla (*Hülse et al.*, 2008). L'ús d'aquest instrument en concret es basa en la gran fiabilitat i estabilitat de les mesures, fet que ha estat comprovat en diverses campanyes d'intercomparació amb altres instruments de referència a nivell internacional.

Les característiques tècniques dels espectroradiòmetres Brewer són consultables a la web del fabricant Kipp & Zonen (<http://www.kippzonen.com>).

### 3.2.2 Espectroradiòmetre Bentham

L'espectroradiòmetre Bentham DTMc300F situat al Departament d'Astronomia i Meteorologia mesura la irradiància espectral global i difusa (mitjançant una banda parasol) cada 15 minuts a la regió UV (280–400 nm) amb una resolució de 0,5 nm. Les mesures van iniciar-se l'any 1999 quan es va instal·lar l'instrument i s'estenen diàriament entre la sortida i la posta del sol.

L'instrument disposa d'una esletxa d'entrada per on arriba la llum a una reixeta hologràfica de 2400 línies/mm on es descompon espectralment per finalment arribar a un doble monocromador. Tot i el rang en el que treballa operativament, els espectraloradiòmetres poden mesurar entre 200 i 1100 nm amb una resolució de 0,5 nm. Periòdicament l'instrument es calibra en irradiància mitjançant una làmpada distribuïda pel propi fabricant (Bentham CL6-4375). A partir de la comparació entre la mesura de la làmpada i l'espectre conegut de la mateixa es determina el factor de calibratge de l'instrument.

L'espectroradiòmetre Bentham DMc150 no està instal·lat operativament al departament sinó que es fa servir en campanyes com VELETA-2002. A diferència de l'altre espectraloradiòmetre Bentham aquest s'ha de calibrar tant en irradiància com en longitud d'ona per tal de garantir la qualitat de les mesures.

Les característiques tècniques dels espectraloradiòmetres Bentham es poden consultar a la web del fabricant Bentham Instruments (<http://www.bentham.co.uk>).

### 3.3 Instruments de mesura de banda ampla

Els piranòmetres de banda ampla mesuren la irradiància solar total, global o difusa, a incidència horitzontal. El sensor disposa d'una doble cúpula de vidre per eliminar efectes tèrmics. Dins dels piranòmetres hi han dos grans grups, els que mesuren irradiància solar i els que mesuren irradiància biològicament efectiva; aquests últims disposen d'un material de resposta espectral semblant a la d'alguns dels espectres d'acció existents, com ara l'eritemàtic (CIE) i que són dels més utilitzats arreu del món. Els tres models més coneguts de radiòmetres de tipus Robertson-Berger amb resposta eritemàtica són el UV-S-E-T de Kipp & Zonen, el UVB-1 de Yankee Environmental Systems (YES) i el UV-Biometer 501 de Solar Light, tot i que en aquesta tesi només es fan servir els dos últims.

Des de 1999 l'Agència Estatal de Meteorologia té instal·lat al terrat de la Facultat de Física un piranòmetre YES UVB-1 que mesura mitjanes de l'UVI cada deu minuts. Durant el juny de 2000, el Servei Meteorològic de Catalunya va instal·lar tres piranòmetres UV-Biometer Solar Light a Catalunya per tal de mesurar dins del territori català l'UVI a la costa i a punts de l'interior en altura. Els emplaçaments escollits van ser Roses, Molló i El Perelló. Per qüestions logístiques i d'adequació

per a obtenir una bona cobertura de tot el territori, l'any 2006 la xarxa es va ampliar i traslladar estant actualment instal·lats els sensors a Núria, Castell d'Aro, Torredembarra i St. Salvador de Guardiola.

Els piranòmetres porten un calibratge de fàbrica, tot i que es recomana realitzar-ne un anualment per garantir la qualitat de les mesures. Fins l'any 2006 el calibratge dels piranòmetres que formen la xarxa a Catalunya es feien a partir de la comparació amb un espectroradiòmetre de gran precisió. Les mesures espectrals eren ponderades amb l'espectre CIE i integrades per tal de poder comparar amb les mesures dels piranòmetres. Des de llavors es realitza un calibratge molt més acurat que contempla la dependència dels factors de conversió del voltatge mesurat amb la columna total d'ozó i l'angle zenital solar (*Bodhaine et al.*, 1998; *Webb et al.*, 2006) donat que la resposta espectral de l'instrument és lleugerament diferent a l'espectre d'acció eritemàtic.

L'equació 3.1 resumeix el mètode de determinació de la irradiància eritemàtica a partir de les mesures de voltatge:

$$E_{er} = (U - U_{offset}) \cdot C \cdot f_n(SZA, TOC) \cdot C_{oscor}, \quad (3.1)$$

on  $U$  i  $U_{offset}$  són la lectura i l'offset en volts del sensor en qüestió, respectivament i  $C$  és el factor de calibratge absolut.  $C_{oscor}$  es correspon amb l'error de cosinus. En alguns casos també és possible afegir un terme corrector de la temperatura, en cas de que l'instrument no estigui correctament estabilitzat (el més recomanat). L'offset és el senyal mesurat durant les hores de foscor i es determina a partir de la mitjana i la desviació estàndard durant el període en el qual el sol està per sota els  $10^\circ$  de l'horitzó.

$f(SZA, TOC)$  és una funció de l'angle zenital solar i la columna total d'ozó i es pot expressar com una matriu de calibratge. Aquesta taula es normalitza a un SZA de  $40^\circ$  i una columna d'ozó de 300 UD.

$$f(SZA, TOC) = \frac{\int CIE(\lambda) E_{rad}(SZA, TOC, \lambda) d\lambda}{\int SRF(\lambda) E_{rad}(SZA, TOC, \lambda) d\lambda}, \quad (3.2)$$

on  $E_{rad}$  és un conjunt d'espectres solars calculats amb un model de transferència radiativa per diferents SZA i TOC. La resposta espectral (SRF, spectral response

function) s'obté a partir de mesures de laboratori i CIE representa l'espectre d'acció eritemàtic. D'aquesta manera es té en compte com s'aparta de la idealitat la resposta espectral eritemàtica de cada instrument individual (*Gröbner et al.*, 2007; *Hülse et al.*, 2008).

## 3.4 Mesura de les propietats dels aerosols i la columna total d'ozó

### 3.4.1 Fotòmetre Cimel

L'any 2003 es va instal·lar al terrat de la Facultat de Física un fotòmetre Cimel CE318N VB S7 (Figura 3.2) que, de forma automàtica, realitza mesures de la radiància solar directa i de cel en els plans principal i almucantarats<sup>1</sup> a través de dos col·limadors amb 1,2° de FOV (Field Of Vision). L'instrument disposa de 7 canals de mesura<sup>2</sup>: 340, 380, 440, 675, 870, 936 i 1020 nm. Els canals a l'UVB tenen un FWHM (Full Width at Half Maximum) de 2 nm i la resta, de 10 nm.

A partir de les mesures d'irradiància directa es poden determinar els espessors òptics d'aerosols per cada longitud d'ona, els coeficients d'Angström i la massa d'aigua precipitable. Amb les mesures de cel es poden també calcular les distribucions de mida dels aerosols, el paràmetre d'asimetria i l'albedo de dispersió simple, entre d'altres.

L'instrument no disposa d'un calibratge inicial i per això s'ha de realitzar a partir del mètode Langley que consisteix en fer mesures per una varietat d'angles zenitals solars en un dia de poca variabilitat en l'espessor òptic d'aerosols. Per cada canal s'obté una constant de calibratge,  $V_{0\lambda}$  segons la llei de Beer-Bouguer (Equació 3.3).

$$\ln V_\lambda = \ln V_{0\lambda} - m\tau_\lambda, \quad (3.3)$$

on  $V_\lambda$  és la senyal mesurada al canal de longitud d'ona  $\lambda$ ,  $m$  és la massa òptica

---

<sup>1</sup>Almucantarats manté constant SZA variant l'angle azimutal i el principal fa exactament al contrari

<sup>2</sup>Des de 2008, disposa a més d'un canal a 500 nm





Figura 3.2: (esquerra) Cimel CE318 i la caixa amb la placa fotovoltaica on es guarda l'electrònica de l'instrument. (dreta) Detall del capçal òptic durant una mesura

i  $\tau_\lambda$ , l'espessor òptic d'aerosols a la longitud d'ona indicada.

En el cas del canal de 936 nm on hi ha la contribució de l'absorció per vapor d'aigua és necessari incloure aquest terme a l'equació 3.3 obtenint el mètode de Langley modificat (*Reagan et al.*, 1987):

$$\ln V_{936nm} = \ln V_{0936nm} - m\tau_{disp} - k(wm)^b, \quad (3.4)$$

on  $\tau_{disp}$  és la contribució de la dispersió molecular i de l'espessor òptic d'aerosols,  $w$  és la massa d'aigua precipitable i  $k$  i  $b$  són dues constants que depenen de la longitud d'ona, l'amplada de banda del filtre del fotòmetre, la pressió, la temperatura i la distribució vertical de vapor d'aigua.

### 3.4.2 Mesures de la columna d'ozó des de satèl·lit

La mesura de la columna total d'ozó es pot realitzar tant des de satèl·lit com des de superfície. Cadascuna de les tècniques té els seus avantatges i els seus inconvenients. Així la mesura des de superfície representa un lloc en concret i en canvi, les mesures des de l'espai donen el valor sobre una regió de l'atmosfera continguda dins del píxel que marca la resolució espacial de l'instrument.

A la teledetecció existeixen diferents tècniques de mesura que principalment s'englobarien en dos grans grups: l'activa, quan l'instrument envia una senyal i mesura la retrodispersió i la passiva, quan l'instrument capta les ones electromagnètiques emeses pel Sol i/o reflectides per la Terra. Dins de la tècnica passiva existeixen quatre subgrups:

- retrodispersió en l'UV,
- ocultació,
- emissió del limbe,
- dispersió del limbe.

En el present treball únicament es faran servir dades mesurades amb el sensor TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer) de la NASA<sup>3</sup> que fa servir la tècnica passiva de retrodispersió en UV. En aquesta tècnica es fan servir dos parells de mesures. Un consisteix en una mesura de la radiació UV incident (irradiància) i una altra de la radiació UV dispersada (radiància) per una longitud d'ona fortament influenciada per l'absorció de l'ozó. L'altre parell consisteix en la irradiància i la radiància a una longitud d'ona feblement absorbida per l'ozó. Aquesta última servirà com a patró, com a cas control. Diferències entre ambdós parells de mesures permeten determinar la quantitat d'ozó present a l'atmosfera. Així doncs la columna total d'ozó es determina a partir dels quocients entre radiància i irradiància a les longituds d'ona escollides. Però els sensors que fan servir aquesta tècnica també poden determinar els perfils verticals partint del fet que com més penetri a l'atmosfera la irradiància d'una determinada longitud d'ona, menor és l'absorció deguda a l'ozó. Això depèn fortament de la longitud d'ona tractada de forma inversament proporcional, com més curta és la longitud d'ona major és l'absorció, donat que és absorbida a major altitud. Altres instruments que fan servir aquesta tècnica són: SBUV (Solar Backscatter Ultraviolet) i GOME (Global Ozone Monitoring Experiment).

Informació detallada sobre les altres tècniques pot ser trobada a *Hilsenrath* (2000).

---

<sup>3</sup>National Aeronautics and Space Administration

El sensor TOMS ha estat inclòs en diferents missions satel·litals des de 1979. La seva cobertura és global realitzant una mesura diària a cadascun dels píxels de  $1.0^\circ \times 1.25^\circ$  (latitud  $\times$  longitud). A la Figura 3.3 es mostra un organigrama temporal de les diferents missions TOMS. Entre 1979 i 1992 va estar al satèl·lit Nimbus 7, coexistint els últims anys amb la missió Meteor 3 (1991–1994). Fins a 1996, no hi ha van haver mesures amb el TOMS; és llavors, quan es llança l'Earth Probe que ha estat operatiu fins a finals de 2006. Aquesta ha estat, sense dubtes, la sèrie més utilitzada i estudiada de columna total d'ozó. Des de 2005 i fins al dia d'avui ha estat substituït pel sensor OMI (Ozone Monitoring Instrument) que opera a bord de la missió AURA.

Les mesures de la columna total d'ozó mesurada pel TOMS han estat comparades amb dades de superfície amb molt bons resultats (*Masserot et al.*, 2002). *McPeters et al.* (1998) van establir que les mesures del TOMS són en valor mig un 1% més elevades a les registrades per estacions en superfície a latituds mitges.

Per al present treball, s'ha fet una composició de dades per tal de cobrir el període 1979–2006. Els anys compresos entre 1995 i mitjans de 1996 s'han deixat sense dades, tot i que es contempla en un futur el completar aquest buit amb dades d'altres satèl·lits. Durant els períodes de solapament, s'ha escollit el sensor més nou per evitar l'envelliment de l'instrument més antic. Les dades del sensor TOMS són consultables des del seu web, <http://jwocky.gsfc.nasa.gov> essent possible disposar d'imatges o fitxers de dades. Es pot també consultar la columna total d'ozó per qualsevol punt de planeta i qualsevol dia, sempre que hi hagin dades.

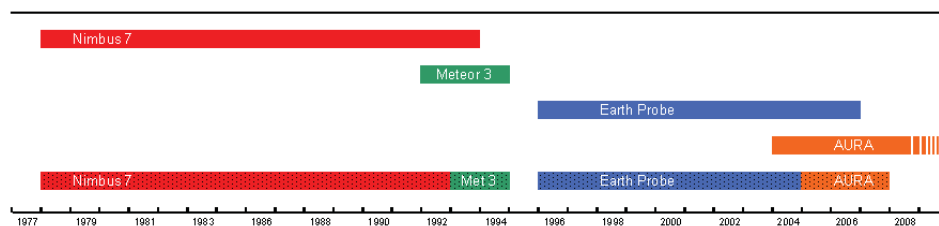


Figura 3.3: Organigrama temporal dels diferents satèl·lits que van tenir a bord el sensors TOMS i OMI per a la mesura, entre d'altres, de la columna total d'ozó

Per a realitzar la climatologia i l'estudi dels episodis extrems d'ozó s'han fet servir totes les dades disponibles al web i que corresponen a la versió 8 de processat, en canvi per a fer l'anàlisi de tendències únicament fins a l'any 2002. Segons la pròpia pàgina web de l'instrument, canvis en les propietats òptiques del mirall

frontal produeixen un error dependent de la latitud que no és possible corregir amb una simple constant de calibratge. A prop de l'equador, la correcció era bastant estable però augmentava amb la latitud, sent a l'hemisferi nord més elevada que a l'hemisferi sud. Com que les tendències són petites, aquest problema pot donar lloc a conclusions errònies.

### 3.5 Radiosondatges atmosfèrics

L'exploració de l'atmosfera es pot realitzar a partir de radiosondatges consistents en una sonda que es lliga a un globus inflat amb heli. El conjunt s'enlaira a l'atmosfera amb una velocitat ascencional d'uns  $5 \text{ ms}^{-1}$  enviant informació cada 10 s. La comunicació entre la sonda i l'estació receptora de dades situada a terra es realitza via ràdio (a uns 400 MHz). L'altura màxima a la que arriba el radiosondatge és d'uns 20–30 km dependent de les condicions atmosfèriques, trigant de l'ordre d'una hora i mitja.

Les radiosondes disposen de sensors de temperatura, humitat i pressió per mesurar les quantitats meteorològiques pertinents. Alguns models, com els utilitzats en aquest cas, disposen a més d'un GPS (Global Positioning System) que posiciona en tot moment la sonda en un sistema de coordenades i d'on es pot derivar la direcció i el mòdul del vent a cada nivell. Tot i que les sondes poden tenir un desplaçament horitzontal d'uns 40–90 km dependent del vent a les capes altes es consideren representatives de la vertical.

Les sèries de radiosondatges es fan servir per aplicacions i estudis de caire molt divers. Primer de tot formen part de la inicialització operativa del model meteorològic de predicció MASS<sup>4</sup> que corre el Servei Meteorològic de Catalunya. Els estudis van des d'anàlisi de situacions concretes com la calamarsa (*Groenemeijer and van Delden*, 2007) fins a treballs sobre canvi climàtic (*Thompson and Solomon*, 2002; *Luers and Eskridge*, 1998). A més resulten de gran utilitat en la caracterització de la propagació anòmala per a les dades de radar (*Bech et al.*, 2000).

Des de finals de 1997 al Departament d'Astronomia i Meteorologia de la Universitat de Barcelona es realitzen dos radiosondatges diaris finançats pel Servei Meteorològic de Catalunya. Fins a l'abril de 1999 només es feia el radiosondatge de les

---

<sup>4</sup>Mesoscale Atmospheric Simulation System

1200 UTC però a partir de llavors es va començar la rutina dels dos llançaments (0000 i 1200 UTC). Les sondes que es fan servir són de l'empresa finesa Vaisala i, des de que es van iniciar, s'han fet servir dos models: RS80-15G (1997–2004) i la RS92-SGP (2004–actualitat) degut a les millores evolutives de les sondes. La Figura 3.4 mostra un recull d'imatges dels dos models de radiosondes i del procés de llançament.

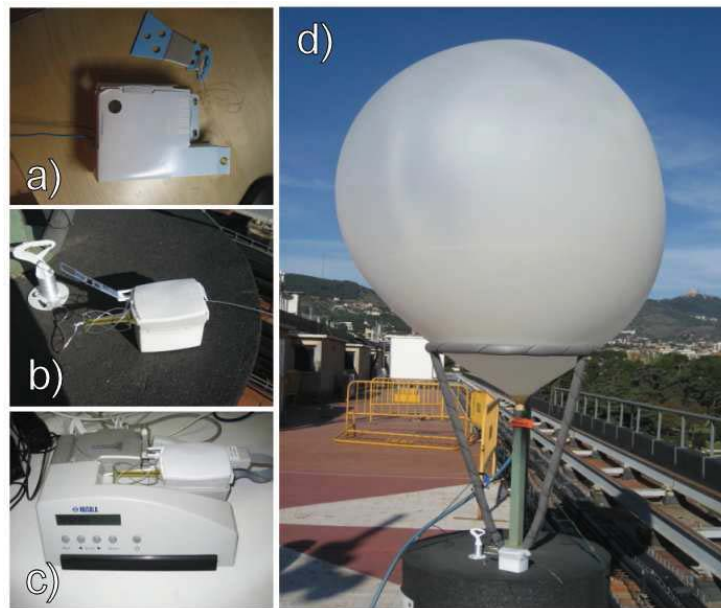


Figura 3.4: Detalls del procés de radiosondatge: a) Radiosonda Vaisala RS80; b) Radiosonda Vaisala RS92; c) Estació de preparació i recepció de dades; d) Inflat del globus amb heli

Les dades obtingudes en cada radiosondatge són, d'una banda, el perfil vertical complet de l'atmosfera amb dades de velocitat d'ascens, temperatura, temperatura de rosada, humitat, pressió, altura geopotencial, direcció i mòdul del vent cada 10 s i per una altra, les dades codificades segons el format TEMP. Aquest codi enregistra les dades de dos tipus de nivells, els estàndard (1000, 925, 850, 700, 500, 400, 300, 250, 100, 70, 50, 30, 20 i 10 hPa) i els significatius (aquells en els que hi han certs gradients de les variables).



# Bibliografia

- Bech, J., A. Sairouni, B. Codina, J. Lorente, and D. Bebbington (2000), Weather radar anaprop conditions at a mediterranean coastal site, *Phys. Chem. Earth, Part B*, 25(10-12), 829–832.
- Bodhaine, B. A., E. G. Dutton, R. L. McKenzie, and P. V. Johnston (1998), Calibrating Broadband UV Instruments: Ozone and Solar Zenith Angle Dependence, *J. Atmos. Ocean. Tech.*, 15(4), 916–926.
- Gröbner, J., G. Hülsen, L. Vuilleumier, M. Blumthaler, J. M. Vilaplana, D. Draxler, and J. E. Gil (2007), Report of the PMOD/WRC-COST Calibration and Inter-comparison of Erythemal Radiometers, <http://www.cost726.org>.
- Groenemeijer, P. H., and A. van Delden (2007), Sounding-derived parameters associated with large hail and tornadoes in the Netherlands, *Atmos. Res.*, 83(2-4), 473–487.
- Hilsenrath, E. (2000), *Ozone and atmospheric chemistry measurements*, chap. 7, NASA’s Goddard Space Flight Center.
- Hülsen, G., J. Gröbner, A. Bais, M. Blumthaler, P. Disterhoft, B. Johnsen, K. O. Lantz, C. Meleti, J. Schreder, J. M. Vilaplana Guerrero, and L. Ylianttila (2008), Intercomparison of erythemal broadband radiometers calibrated by seven UV calibration facilities in Europe and the USA, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4865–4875.
- Kerr, J. B., C. T. McElroy, D. I. Wardle, R. A. Olafson, and W. F. J. Evans (1985), The automated Brewer spectrophotometer, in *Proc. Quadrennial Ozone Symp*, edited by C. S. Zerefos and A. Ghazi, pp. 396–401.
- Luers, J. K., and R. E. Eskridge (1998), Use of Radiosonde Temperature Data in Climate Studies, *J. Climate*, 11(5), 1002–1019.

- Masserot, D., J. Lenoble, C. Brogniez, M. Houet, N. Krotkov, and R. McPeters (2002), Retrieval of ozone column from global irradiance measurements and comparison with TOMS data. A year of data in the Alps, *Geophys. Res. Lett.*, *29*(9), doi:10.1029/2002GL014823.
- McPeters, R. D., P. K. Bhartia, A. J. Krueger, J. R. Herman, C. G. Wellemeyer, C. J. Seftor, G. Jaross, O. Torres, L. Moy, G. Labow, et al. (1998), *Earth Probe Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) Data Products User's Guide*, vol. 206895, 200 pp., NASA Technical Publication.
- Reagan, A. J., K. Thome, B. Herman, and R. Gall (1987), Water vapor measurements in the 0.94 micron absorption band: Calibration measurements and data application, in *Proc. Intern. Geoscience Remote Sensing Symp.*
- Thompson, D. W. J., and S. Solomon (2002), Interpretation of Recent Southern Hemisphere Climate Change, *Science*, *296*(5569), 895–899.
- Webb, A., J. Gröbner, and M. Blumthaler (2006), A practical guide to operating broadband instruments measuring erythemally weighted irradiance, *Tech. rep.*, EUR 22595, ISBN 92-898-0032-1 (Office for Official Publication of the European Communities).