

VNIVERSITAT (ò _) Facultat de Física
E VALÈNCIA

Departament de Física de la Terra i Termodinàmica



TESIS DOCTORAL

Doctorado en Teledetección

CARACTERIZACIÓN IN-SITU DE LAS
PROPIEDADES ESPECTRALES DE ABSORCIÓN
DE LOS AEROSOLES ATMOSFÉRICOS
EN VALENCIA



Memoria dirigida por

Dr. José A. Martínez Lozano

Dr. Víctor Estellés Leal

Memoria presentada por

Sara Segura Redón

Burjassot, 2015

VNIVERSITAT (ò) VALÈNCIA (ò) Facultat de Física

Departament de Física de la Terra
i Termodinàmica



TESIS DOCTORAL
Doctorado en Teledetección

**CARACTERIZACIÓN IN-SITU DE LAS
PROPIEDADES ESPECTRALES DE ABSORCIÓN
DE LOS AEROSOLES ATMOSFÉRICOS
EN VALENCIA**

Memoria presentada por
SARA SEGURA REDÓN
para optar al grado de Doctora en Teledetección
Burjassot, 2015

El Dr. José Antonio Martínez Lozano, catedrático de universidad adscrito al Departament de Física de la Terra i Termodinàmica de la Facultat de Física de la Universitat de València, y el Dr. Víctor Estellés Leal, profesor del área de Termodinámica e investigador del Grupo de Radiación Solar de la Universitat de València

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada "*Caracterización in-situ de las propiedades espectrales de absorción de los aerosoles atmosféricos en Valencia*", presentada por Dña. Sara Segura Redón para optar al grado de Doctora en Teledetección, ha sido realizada bajo su dirección en el Departament de Física de la Terra i Termodinàmica de esta Facultad.

Y para que así conste, en cumplimiento de la legislación vigente, firman el presente certificado en Burjassot, a 30 de enero de 2015.



Fdo. José Antonio Martínez Lozano



Fdo. Víctor Estellés Leal

A mi abuela Juana.

Agradecimientos

*Quan surts per fer el viatge cap a Ítaca,
has de pregar que el camí sigui llarg,
ple d'aventures, ple de coneixences...*
(Ítaca, Lluís Llach)

Con este trabajo pongo un punto y aparte en mi particular viaje a Ítaca. Un viaje que, como dice la canción, ha sido largo y ha estado lleno de aventuras y aprendizaje. Pero sobre todo, ha estado lleno de gente a la que agradecer su compañía y ayuda a lo largo del camino. Como suceden la mayoría de las cosas, mi camino en investigación empezó de la forma más simple, por casualidad. En el último año de carrera, gracias a Fernando Tena empecé en el Grupo de Radiación Solar con una beca de colaboración. Un año más tarde empezaría con el doctorado. Así que, muchas gracias, Fernando, por haber marcado el primer paso en mi viaje.

Trabajar en el Grupo de Radiación Solar no habría sido posible sin la aprobación de Pilar Utrillas y José Antonio Martínez Lozano, a los que tengo que dar las gracias además de por acogerme, por todas las oportunidades que me han dado a lo largo estos años para seguir formándome. Tampoco quiero olvidarme de todos mis compañeros del grupo de investigación. En primer lugar quería dar las gracias a Víctor, porque siempre está disponible para echarme una mano y aconsejarte cuando vas perdida. Y porque seguramente sin sus plazos y sus ánimos, todo este trabajo habría sido mucho más difícil. A Anna por toda su ayuda y también por sus consejos que, sobre todo en este último año, me han sido de gran ayuda. A David por haber compartido también la recta final de la tesis conmigo, así no estábamos tan solos frente a la hoja en blanco (¡ánimo con las nubes!). Tampoco puedo olvidarme del resto del grupo: Carlos, José Luís, María José, Lola y Roberto, gracias por el buen ambiente que aportáis siempre al grupo.

También quiero agradecer a otras personas del Departamento por hacer de este un lugar tan agradable: a Carol, Vicente García Santos, Sole, Vicente Marín, Quique y Amparo.

Tengo dar las gracias también a mucha gente externa al grupo de Valencia. En primer lugar, al grupo de Física de la Atmósfera de la Universidad de Granada

por la campaña de julio 2012 que tanto me ha servido para este trabajo. A André Prévôt y Peter Zotter del Paul Scherrer Institute (PSI) y a Grisa Mocnik de Aerosol d.o.o, por haberme ayudado a desarrollar la metodología y por la estancia en el PSI. A Eva, Nano, María, Laura y Caro porque la estancia en Suiza fue mejor con vosotros. También a Aki Virkkula y Heikki Lihavainen por acogerme en el Finnish Meteorological Institute. A Teresa, Carlos, Tobi, Timo y Dimitra por los buenos momentos vividos en Helsinki.

Además, quiero dar las gracias a todos mis amigos, que tanta tesis han aguantado. A Pilarín, porque siempre estás ahí y por las horas y horas de charlas. A Ana, por todo lo vivido y porque después de tantos años, creo que ya empieza a saber qué es lo que hace un físico. A Elenita, María, Lucía, Bolu y Diana por aguantar mis momentos buenos y no tan buenos en este camino, y porque son ya muchos años (y los que nos quedan). A mis *Físicos por el mundo*, cada vez más desperdigados pero siempre cerca, que también han sufrido el proceso. Gracias por tantos años de amistad y de buenos momentos (¡Berlín nos espera!). A las del equipo, porque durante todo el tiempo que ha durado el doctorado no ha habido mejor manera de desconectar del día a día que entrenando (o simplemente quedando) con vosotras. Al grupo de Beni, por las reuniones entre semana para salir de la rutina. A Jorge, perquè no importa quant de temps estem sense veure'ns que sempre podem parlar de qualsevol cosa i per tots els ànims que m'has donat al llarg de la tesi. A Isme y a Carmen que, aunque la vida real nos imponga cada vez más obligaciones, siempre conseguimos vernos.

A mis padres, mi abuelo Veremundo, mi hermano, mis tíos y mis primos porque siempre estáis ahí y me apoyáis haga lo que haga. Haber llegado hasta aquí es en gran parte gracias a vosotros. Tampoco puedo olvidarme de mis otros queridísimos abuelos: Victorina, Juana y Frutos. Aunque ya no estáis tengo que daros las gracias por haber sido personas tan importantes para mí y por haberme guiado tanto en mi otro camino, el de la vida. Y en especial a mi abuela Juana, que decías que no podías irte porque te faltaba la llave y quien te la dio podría haberse esperado a que tu nieta se doctorara (y unos cuantos años más). Sé que te habría hecho muchísima ilusión ver este trabajo completado.

Y por último, no puedo olvidarme de Carlos, que a estas alturas y sin querer, ya se sabe esta tesis casi tan bien como yo. Porque convivir con una *doctoranda* en su recta final no parecía tarea fácil, pero tú has hecho que lo fuera. Por todas las aventuras que nos quedan por vivir y porque ya sabes que *yo siempre un poquito más que el mundo*.

La realización de este trabajo ha sido posible gracias a la beca para la Formación de Personal Investigador (FPI, BES-2010-031626), asociada al proyecto de investigación CGL2009-07790 del Ministerio de Ciencia e Innovación.

Índice general

Introducción	XIII
1. Aerosoles atmosféricos	1
1.1. Introducción	3
1.2. Tipos de aerosoles	5
1.2.1. Black Carbon	9
1.3. Propiedades ópticas o radiativas de los aerosoles	10
1.3.1. Espesor óptico de los aerosoles	11
1.3.2. Exponente de Ångström	12
1.3.3. Albedo de dispersión simple	13
1.3.4. Función de fase	13
2. Instrumentación	15
2.1. Generalidades	17
2.2. Estación de medida	18
2.3. Instrumentación	21
2.3.1. Etalómetro AE31	21
2.3.2. Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP)	25
2.3.3. Nefelómetro TSI 3563	29
2.4. Algoritmos para la corrección de b_{atn} del etalómetro	31
3. Metodología	41
3.1. Metodología	43
3.1.1. Preprocesado de los datos	43
3.1.2. Cálculo de los parámetros de corrección	44
3.2. Calibración en Granada	49
3.3. Calibración en Burjassot	55
4. Climatología local de aerosoles	63
4.1. Coeficiente de absorción	65
4.1.1. Variabilidad interanual	65

4.1.2.	Variabilidad anual	68
4.1.3.	Dependencia estacional	73
4.1.4.	Variabilidad a lo largo del día	73
4.2.	Exponente de Ångström de absorción	75
4.2.1.	Variabilidad interanual	78
4.2.2.	Variabilidad anual	80
4.2.3.	Dependencia estacional	83
4.2.4.	Variabilidad a lo largo del día	84
4.3.	Albedo de dispersión simple	84
4.3.1.	Variabilidad anual	85
4.3.2.	Dependencia estacional	86
4.3.3.	Variabilidad a lo largo del día	89
4.4.	Correlaciones entre los parámetros	89
4.5.	Influencia del tráfico en las propiedades de los aerosoles	93
5.	Caracterización de las masas de aire	99
5.1.	Definición de las masas de aire	101
5.2.	Modelo HYSPLIT	103
5.3.	Clasificación	105
5.4.	Caracterización temporal de las masas de aire	108
5.5.	Aerosoles y masas de aire	110
5.5.1.	Coefficiente de absorción	110
5.5.2.	Exponente de Ångström de absorción	111
5.5.3.	Albedo de dispersión simple	113
6.	Concentración local de BC	117
6.1.	Black Carbon	119
6.1.1.	Evolución temporal de los valores mensuales de BC	119
6.1.2.	Variabilidad a lo largo de un año	121
6.1.3.	Dependencia estacional	123
6.1.4.	Variabilidad a lo largo del día. Influencia del tráfico	125
6.2.	Análisis de un episodio de contaminación	129
6.2.1.	Motivación	129
6.2.2.	Instrumentación	131
6.2.3.	Situación meteorológica	132
6.2.4.	Resultados	136
6.2.5.	Estudio de la dirección del viento	138
	Conclusiones	143
	Perspectivas futuras	151

<i>Índice general</i>	XI
A. Tablas. Caracterización de los aerosoles	155
B. Tablas. Caracterización de las masas de aire	169
Referencias	179

Introducción

Según el último informe del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC, 2013) cada una de las tres últimas décadas ha sido más cálida que la anterior a nivel de superficie y, en conjunto, más cálidas que ninguna de las precedentes desde 1850. En la atmósfera, las causas de este aumento de temperatura están relacionadas directamente con la presencia de gases de efecto invernadero y también de aerosoles. En la última década, el estudio de los aerosoles atmosféricos ha cobrado gran interés debido al papel que estos desempeñan en el clima a través del forzamiento radiativo, siendo su interacción mayor que la de algunos gases de efecto invernadero de vida corta (p.e., CO o NO_x).

Mientras que los gases de efecto invernadero absorben la radiación emitida por la superficie terrestre favoreciendo así el calentamiento atmosférico, los aerosoles actúan directamente sobre la radiación solar de dos formas. Por un lado, dispersan parte de la radiación que les llega, lo que contribuye al enfriamiento terrestre; por el otro, también absorben parte de esta, favoreciendo el calentamiento de la atmósfera. Además, también afectan de forma *indirecta* actuando como núcleos de condensación de nubes y modificando sus propiedades ópticas. Es por ello que su caracterización resulta de gran importancia, especialmente a la hora de elaborar diferentes modelos en los que incluir el efecto que estos tienen en el clima. Sin embargo, el estudio de sus propiedades a escala global resulta de gran complejidad debido a su corta vida media (entre 5 y 10 días), la diversidad de fuentes existentes (naturales y antropogénicas) y su heterogénea distribución espacial.

Existen diversas metodologías de medida para caracterizar las propiedades de los aerosoles. De esta manera, su estudio puede abordarse de tres formas diferentes: a través de medidas *in-situ*, realizando medidas de la columna atmosférica desde el suelo o mediante el empleo de sensores a bordo de satélites (teledetección pasiva o activa). Dentro del primer tipo tenemos contadores de partículas u otros instrumentos automáticos como nefelómetros o etalómetros. Estos instrumentos permiten obtener medidas de algunas propiedades físicas y radiativas de los aerosoles con una gran resolución temporal. Sin embargo, están muy limitadas espacialmente ya que aportan información únicamente de las capas más bajas de la atmósfera y en un solo punto geográfico. En el segundo grupo tenemos la *foto-*

metría solar y la técnica *Light Detection And Ranging* (LIDAR), que permiten obtener medidas *in-situ* representativas de toda la columna atmosférica, aunque estas medidas están limitadas únicamente a un punto en concreto y, en el primer caso, a cielos despejados. Por último, las técnicas de teledetección, al contrario de lo que ocurría con las anteriores, tienen una buena cobertura espacial aunque la resolución temporal está limitada a la hora de paso del satélite por cada punto. Ejemplos de diferentes misiones de satélites para el estudio de los aerosoles son los sensores *MODerate-resolution Imaging Spectroradiometer* (MODIS), *Multi-angle Imaging Spectroradiometer* (MISR) o *Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observation* (CALIPSO), entre otros.

En definitiva, la mejor forma de caracterizar las propiedades de los aerosoles consiste en combinar los diferentes métodos para poder obtener medidas de alta resolución espacial y temporal. Una forma de ampliar la resolución espacial de medidas *in-situ* consiste en la instalación de redes de medida que conectan estaciones situadas en diferentes lugares del planeta. Actualmente, la red de medida más extendida es la *Aerosol RObotic NETwork* (AERONET) (Holben et al., 1998) coordinada por la *National Aeronautic and Space Agency* (NASA). AERONET surge en 1998 para complementar las medidas de satélite de diferentes agencias internacionales. Hoy en día constituye una red internacional formada por más de 450 estaciones con la función de coordinar y mejorar las medidas de aerosoles desde suelo, empleando para ello fotómetros solares CIMEL CE318. A través de medidas de esta red se pueden obtener también datos de la extinción y absorción de los aerosoles en columna.

La absorción de la luz por parte de los aerosoles contribuye directamente al forzamiento radiativo, provocando un aumento de la temperatura en la capa de la atmósfera donde se produce. Además de este efecto directo, el aumento de temperatura puede provocar también la evaporación de las nubes y así influir en la dinámica atmosférica (Moosmüller et al., 2009). En la atmósfera, la absorción de la radiación solar es debida principalmente a aerosoles de tipo urbano procedentes de procesos de combustión o a los procedentes de la quema de biomasa, todos ellos agrupados bajo el nombre de *Black Carbon* (BC), y al polvo mineral. Además, a diferencia de la dispersión, la absorción por parte de los aerosoles atmosféricos influye en el forzamiento radiativo no solo cuando ocurre en la atmósfera sino también, cuando estos se depositan sobre superficies de nieve o hielo. Al depositarse, siguen absorbiendo la radiación que les llega, lo que provoca un aumento de temperatura en el medio que les rodea, generando un derretimiento de nieve y hielo y de esta manera, una disminución del albedo en la superficie.

Es la absorción, por tanto, una propiedad de los aerosoles de gran importancia a nivel climático. A día de hoy, la caracterización de este parámetro es crucial para poder desarrollar modelos fiables capaces de detectar y predecir el efecto

directo de los aerosoles en el forzamiento radiativo. Sin embargo, su medida no resulta fácil, ya que durante el proceso de absorción los fotones son convertidos en energía térmica, lo que imposibilita que puedan ser detectados directamente. Experimentalmente, existen diversas metodologías de medida. Entre los métodos *in-situ* para caracterizar esta propiedad destacan los basados en técnicas de *filtro* y los fotoacústicos. Los primeros, que serán los que se empleen en este trabajo, se basan en la medida de la atenuación que experimenta un haz de luz al atravesar un filtro sobre el que van depositándose partículas. Utilizando este principio se pueden obtener medidas del coeficiente de absorción. Sin embargo, el hecho de emplear un filtro, hace que aparezcan efectos que afectan al haz y que introducen sobrestimaciones en la determinación final de la absorción. La corrección de estos efectos no es sencilla y, para ello, existen diferentes algoritmos que se presentarán y analizarán a lo largo de este trabajo.

Además de sus efectos climáticos, los aerosoles atmosféricos pueden afectar también a la salud de los seres vivos. Por ello son considerados como contaminantes en las guías de calidad del aire que se establecen con el fin de regular y normalizar la emisión de partículas contaminantes a la atmósfera (WHO, 1999). En las ciudades, como consecuencia principal de los procesos de combustión interna en los motores de los vehículos, el BC constituye uno de los principales aerosoles contaminantes, afectando de forma directa a la calidad de aire. Este tipo de aerosol se caracteriza por ser muy absorbente por lo que a partir de las medidas del coeficiente de absorción de los aerosoles se ha podido obtener también la concentración de este contaminante en la atmósfera urbana de nuestra estación.

Resumiendo, el primer objetivo específico de esta tesis ha sido el de elaborar una metodología de trabajo para la obtención de las propiedades de absorción de los aerosoles a nivel de suelo utilizando técnicas de medida de filtro. El segundo objetivo, que surge a partir del primero, ha sido el de la caracterización climatológica de las propiedades ópticas de los aerosoles que dominan la zona metropolitana de Valencia (representada por la estación de Burjassot). El tercer objetivo, ha sido el de relacionar los procesos de transporte atmosférico con las propiedades de los aerosoles medidas en nuestra estación. Por último, se ha introducido también el concepto de *Black Carbon* muy relacionado con las propiedades de absorción de los aerosoles en zonas urbanas, y se ha realizado un estudio de la evolución de su concentración a lo largo del periodo de medida en la estación de Burjassot.

La memoria se ha estructurado de la siguiente forma:

En el *Capítulo 1* se definen qué son los aerosoles atmosféricos y las diferentes formas de clasificarlos. También se analiza la interacción de estos con la radiación solar, describiendo sus principales propiedades radiativas.

En el *Capítulo 2* se presenta la instrumentación empleada para el estudio de la absorción de los aerosoles atmosféricos en el área metropolitana de Valencia. También se introducen los diferentes algoritmos de corrección propuestos para compensar los efectos de las medidas de absorción obtenidas utilizando un filtro.

En el *Capítulo 3* se describe la metodología desarrollada para corregir los efectos que actúan sobre las medidas de absorción. Además, se incluyen las calibraciones del etalómetro llevadas a cabo en Granada y en Burjassot (Valencia).

Respecto a los resultados de este trabajo, estos se han dividido en tres partes que se exponen en los capítulos 4, 5 y 6. En el *Capítulo 4* se describe la caracterización climatológica de las diferentes propiedades de absorción de los aerosoles atmosféricos de Burjassot. En ella se incluye el estudio de su variabilidad anual, estacional y diaria, y la influencia del tráfico en estas propiedades.

En el *Capítulo 5* se ha relacionado las propiedades de los aerosoles con la trayectoria de las masas de aire que llegan a la estación.

En el *Capítulo 6* se muestra la caracterización climatológica de la concentración de *Black Carbon* (BC) obtenida en la estación de Burjassot, incluyendo el estudio de su variabilidad anual, estacional y diaria. También se presenta el análisis de un fuerte episodio de contaminación que tuvo lugar en febrero de 2011, produciendo un aumento considerable en los niveles de BC y material particulado a nivel de suelo.

Por último, se muestran las conclusiones más relevantes del trabajo y perspectivas futuras.

En los anexos A y B se pueden consultar las tablas con los resultados estadísticos presentados en los capítulos 4 y 5.

Capítulo 1

Aerosoles atmosféricos

En este capítulo definimos el concepto de aerosol atmosférico, así como su influencia en el balance radiativo terrestre. También se describen los diferentes tipos de aerosoles y cómo pueden ser clasificados en función de su origen o de su tamaño. Se dedica un apartado especial al Black Carbon (BC) debido a su papel en la absorción de la radiación solar. Por último, se dedica una pequeña introducción a las propiedades ópticas y radiativas de los aerosoles.

1.1. Introducción

Los aerosoles atmosféricos son partículas en estado sólido o líquido que se encuentran suspendidas en la atmósfera y cuyo tamaño puede oscilar entre 0.001 – 100 μm . El término *aerosol* engloba una gran cantidad de partículas con diferente tamaño, forma, composición y propiedades ópticas (Collaud-Coen et al., 2013), aunque no incluye las nubes, cuyas gotas están formadas casi completamente por agua.

La vida de los aerosoles en la atmósfera varía del orden de días a semanas. Esto, unido a las diferentes fuentes que los originan, los dota de una alta variabilidad espacial y temporal. Su estudio es importante ya que, debido a esta variabilidad, constituyen una de las mayores fuentes de incertidumbre en diferentes procesos que ocurren en la atmósfera y que afectan tanto al clima (Moosmüller et al., 2009) como a la visibilidad (Santese et al., 2007; Samet et al., 2000), calidad del aire (Torres et al., 2002) o a la salud humana (Pope and Dockery, 2006).

Dentro de su influencia sobre el clima, cabe destacar el papel que juegan en el forzamiento radiativo (Moosmüller et al., 2009), donde intervienen de dos formas diferentes, directa e indirectamente. De manera *directa*, influyen en el balance energético ya que absorben y dispersan la radiación solar, contribuyendo al enfriamiento o al calentamiento de la atmósfera. De forma *indirecta*, actúan como núcleos de condensación en la formación de nubes, modificando sus propiedades microfísicas y afectando tanto a las precipitaciones como al albedo. Cabe indicar que el *forzamiento radiativo* sirve para caracterizar el efecto de los aerosoles en el balance energético de la Tierra, es decir, la cantidad de radiación solar que es absorbida o dispersada en la atmósfera.

En un principio, se consideraba que los cambios en el balance radiativo eran debidos únicamente a los gases de efecto invernadero, despreciando el efecto causado por los aerosoles atmosféricos. Sin embargo, desde los años 70 los aerosoles son considerados como un agente climático importante con efectos en el balance radiativo terrestre (Charlson et al., 1992). Los últimos informes del *Panel Intergubernamental del Cambio Climático* (IPCC, 2013) señalan que el forzamiento radiativo debido a los aerosoles es similar al ocasionado por los gases de efecto invernadero pero de sentido contrario.

En la Figura 1.1 se muestran las últimas estimaciones del forzamiento radiativo producido por los diferentes compuestos emitidos a la atmósfera respecto a 1750, incluyendo gases de efecto invernadero y aerosoles. Basándonos en esta figura, se puede observar que el valor del forzamiento radiativo neto en la atmósfera es positivo y ha ido en aumento desde 1750. Esto implica que procesos de absorción de la radiación son los que dominan en la atmósfera. Como se ve, el principal

responsable de este forzamiento radiativo positivo es el CO₂, sin embargo, es interesante destacar el papel que juegan los aerosoles en este resultado.

En el caso de los aerosoles, se puede observar que dependiendo del tipo ejercen un forzamiento radiativo positivo o negativo neto. Por ejemplo, el *carbono negro*, también conocido como hollín o *Black Carbon*, ejerce un forzamiento radiativo positivo, es decir, contribuye al calentamiento atmosférico, mientras que el efecto producido por los otros tipos de aerosoles (polvo mineral, sulfatos, etc.) es el contrario, contribuyendo al enfriamiento de la atmósfera. El *Black Carbon* (BC), como se explicará más adelante, constituye un tipo de aerosol de gran importancia en este trabajo y con importantes efectos de absorción en la radiación solar.

Como hemos dicho, la absorción de los aerosoles contribuye de forma directa al forzamiento radiativo. Sin embargo, se trata de una propiedad difícil de caracterizar, a pesar de su gran importancia a la hora de desarrollar modelos climáticos. Por tanto, el objetivo de este trabajo se ha centrado en la obtención y la caracterización de esta propiedad para los aerosoles atmosféricos presentes a nivel de suelo en la estación de medida de Burjassot (Valencia), utilizando para ello un etalómetro, modelo AE31. Valencia es una ciudad de la costa mediterránea que se encuentra bajo la influencia directa de la contaminación urbana e industrial típica de zonas metropolitanas. Sin embargo, su proximidad al mar hace que este influya también en el tipo de aerosoles y la dinámica de la región.

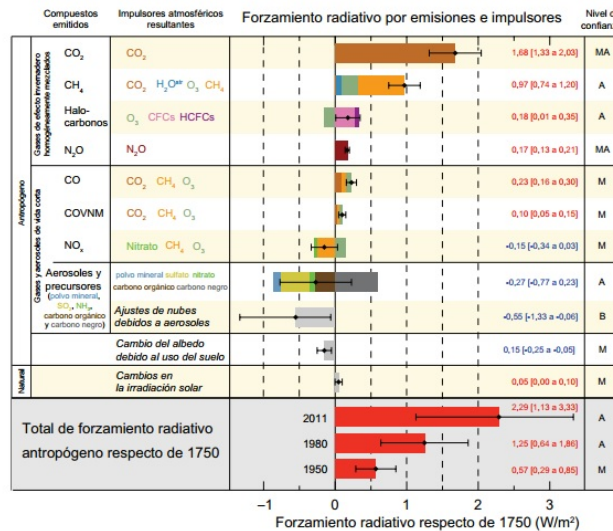


Figura 1.1: Estimación del forzamiento radiativo causado por los diferentes compuestos presentes en la atmósfera respecto de 1750. Fuente: IPCC 2013.

1.2. Tipos de aerosoles

Existen diferentes tipos de aerosoles que afectan, también de forma diferente, a la radiación solar. En la literatura se pueden encontrar diversas formas de clasificarlos en función de sus propiedades. Una de ellas es la que se realiza atendiendo a su *origen*, es decir, a las fuentes que los generan. De esta manera, podemos distinguir entre aerosoles de origen *natural* o *antropogénico*. El primer tipo, como su nombre indica, hace referencia a los que se incorporan de forma natural en la atmósfera (p.e. polvo mineral); mientras que el segundo, hace referencia a los que se incorporan como consecuencia de la actividad humana (p.e., las partículas de hollín resultantes de los motores de los vehículos o las actividades industriales).

Otra manera de clasificar los aerosoles es teniendo en cuenta su mecanismo de producción. De esta forma, podemos distinguir entre aerosoles de origen *primario* o *secundario*. Los primeros, corresponden a aquellos que se incorporan directamente a la atmósfera a través de emisiones naturales o actividades antropogénicas; mientras que los segundos, son los que se originan en la atmósfera como consecuencia de diferentes procesos químicos que tienen lugar en ella.

Una tercera forma de clasificar los tipos de aerosoles es a través de su distribución de tamaños. Según la clasificación de Whitby (1980), atendiendo al tamaño y a la densidad de las partículas, se pueden identificar tres modos: *nucleación*, *acumulación* y *grueso*.

El *modo de nucleación* o *partículas Aitken* lo forman los aerosoles más pequeños, cuyo radio varía desde 0.001 hasta 0.1 μm . Radiativamente estos aerosoles son poco importantes. Su tiempo de vida en la atmósfera es muy breve y su eliminación se produce porque actúan como núcleos de condensación, o bien por agregación, formando aerosoles mayores en mezcla heterogénea.

El *modo de acumulación* está formado por aerosoles cuyo rango de tamaños varía entre 0.1 y 1 μm . Este modo está compuesto por aerosoles creados por agregación de partículas más pequeñas, como las que comentábamos en el modo anterior, o también por aerosoles primarios de origen antropogénico (hollín o sulfatos). Desde el punto de vista radiativo, es el modo que más efectos tiene sobre la radiación solar. Su tiempo de residencia en la atmósfera es mayor que en el caso anterior, y también actúan como núcleos de condensación, siendo eliminados a través de la precipitación de las gotas de lluvia.

Por último, el *modo grueso* o las *partículas gruesas*, lo forman aerosoles con un tamaño entre 1 y 100 μm . Este modo lo componen generalmente aerosoles formados a partir de procesos mecánicos de origen natural, como por ejemplo, polvo desértico o erupciones volcánicas. Debido a su masa y tamaño, son eliminados por sedimentación.

Además de las clasificaciones comentadas, existen otras dos más que serán las que más se emplearán en este trabajo. Se trata de la clasificación por componentes y la clasificación climática. La primera considera la fuente material que compone el aerosol y está basada en la que recogieron d'Almeida et al. (1991). La segunda, también basada en la de d'Almeida et al. (1991), pretende describir el carácter climático de las mezclas existentes.

Clasificación por componentes

Esta clasificación distingue entre *sales marinas*, *minerales*, *sulfatos*, *nitratos*, *compuestos orgánicos*, *sustancias carbonáceas*, *aerosoles volcánicos* y *fuentes extraterrestres*. Este último tipo representa una proporción despreciable y, por tanto, no serán tratadas en este apartado.

- **Sales marinas.** Este tipo de aerosol se genera a partir de las partículas de sal marina en los mares y océanos, debido a la acción mecánica del viento o la lluvia en su superficie. Estas gotas de agua, bajo determinadas condiciones de humedad, pueden quedar suspensas en la atmósfera y, cuando la humedad disminuye, evaporarse el agua y obtener partículas salinas sólidas que constituirán los aerosoles. Los tamaños típicos de este tipo varían entre 0.1 y 100 μm . Además, puesto que dos tercios de la superficie terrestre está cubierta por océanos, constituyen el componente más frecuente a nivel global. Radiativamente, se trata de partículas poco absorbentes y, dado su carácter higroscópico, pueden afectar a la formación de brumas, nieblas y nubes.
- **Minerales.** Este tipo lo componen las partículas originadas a través de la interacción del aire con la superficie terrestre, incluyendo partículas de suelo y de polvo desértico. Se incorporan a la atmósfera principalmente a través de la interacción del viento mediante mecanismos de convección, llegando a alcanzar las capas altas de la atmósfera, y de esta forma son transportadas a largas distancias desde su origen. Estos aerosoles se forman especialmente en zonas desérticas o áridas y tienen un tamaño que comprende desde 0.02 μm hasta 100 μm , aunque generalmente se trata de partículas de modo grueso. Constituye además un componente muy importante a nivel global dada la extensión de sus fuentes (desierto del Sáhara y desierto de Gobi). Aunque su composición es variable, en general se trata de aerosoles absorbentes y dispersores.
- **Sulfatos.** Este tipo está compuesto por aquellas partículas que contienen sulfatos o compuestos con azufre y pueden ser tanto de origen natural (p.e. erupciones volcánicas) o antropogénico (p.e. procesos relacionados por combustibles fósiles). La mayor parte de su presencia en la atmósfera es debida

a la aportación antropogénica. Se trata de partículas de pequeño tamaño que actúan como núcleos de condensación, interviniendo en la formación de nubes y dando lugar a la lluvia ácida.

- **Nitratos.** Los nitratos se forman como consecuencia de una larga serie de reacciones químicas que involucran gases de origen tanto natural como antropogénico. Debido a su pequeño tamaño y su tendencia a unirse a partículas de mayor tamaño, estos aerosoles no suelen considerarse por separado en las clasificaciones climáticas.
- **Compuestos orgánicos.** En general, estos compuestos son poco importantes y su mecanismo de producción suele estar relacionado con un origen antropogénico (quema de biomasa) aunque también pueden ser de origen natural (aerosoles generados por la conversión de los gases emitidos por la cobertura vegetal de los bosques). Debido a su poca importancia en nuestra región, no serán considerados en este trabajo.
- **Sustancias carbonáceas.** Se trata de partículas de carbón que surgen a partir de procesos de combustión tanto de las industrias como de los motores de combustión interna de los vehículos. A nivel global, son de gran importancia tanto los generados de esta forma, como los producidos a través de la quema de la biomasa forestal. Son muy diversos, pudiendo ser muy absorbentes, como por ejemplo el hollín, o con poca absorción, como los derivados orgánicos. En este trabajo, al tratar del estudio de la absorción, cobrarán mucha importancia este tipo de aerosoles presentes principalmente en zonas urbanas.
- **Aerosoles volcánicos.** Como su nombre indica, estos aerosoles se generan como consecuencia de las erupciones volcánicas. De esta manera, son inyectados directamente en la estratosfera, lo que hace que sus efectos radiativos adquieran gran importancia desde el punto de vista climático. Están compuestos de cenizas volcánicas y su tamaño varía entre los 0.001 y 1 μm de radio.

Clasificación climática

Los tipos de aerosoles descritos en la sección anterior, una vez se incorporan a la atmósfera interactúan con la radiación solar, el agua u otras partículas, llegando a modificar sus propiedades microfísicas y radiativas o formando mezclas homogéneas o heterogéneas entre ellos. Esto hace que una forma más práctica de clasificar los aerosoles a nivel global sea a través de modelos climáticos. A continuación se presentan los diferentes tipos resultantes de la clasificación propuesta

por d'Almeida et al. (1991), cuya nomenclatura está relacionada directamente con la composición y región donde se generan.

- **Aerosoles marítimos.** Este tipo lo componen sustancias solubles en agua y partículas salinas. Igual que las sales marinas, es de gran importancia, ya que dos tercios de la superficie terrestre la forman los océanos. Debido a su interacción con otros aerosoles se pueden definir tres subtipos:
 - *Marítimo limpio o puro.* Este tipo está presente en regiones oceánicas muy alejadas de la costa. Está formada por sulfatos biogénicos y sales marinas de varios tamaños. En general, las masas de aire que los contienen son bastante limpias (Smirnov et al., 2002).
 - *Marítimo mineral.* Este aerosol se forma en aquellas regiones donde las partículas marinas se mezclan con aerosoles de origen desértico o polvo mineral. Estos últimos puede estar presentes por proximidad a las fuentes que los originan o porque han sido transportados desde largas distancias. En concreto, este tipo de mezcla es bastante característica en el Mediterráneo y el oeste de África, donde las partículas de polvo sahariano se mezclan con masas de aire marítimas del Atlántico.
 - *Marítimo contaminado.* Este último tipo de aerosol marítimo surge de la mezcla entre las partículas marinas y aerosoles procedentes de zonas muy contaminadas (contaminación urbana, industrial o resultante de la quema de biomasa). Tiene gran importancia debido al papel que desempeña en la creación y modificación de nubes.
- **Aerosoles continentales.** Este grupo presenta mucha variabilidad geográfica, por lo que se definen cuatro subtipos:
 - *Continental puro o rural.* Está compuesto por sustancias solubles en agua y partículas minerales. Se forma principalmente en zonas continentales alejadas de las fuentes de contaminación, es decir, de ciudades o zonas industriales.
 - *Forestal puro.* Este tipo es el que se puede encontrar en regiones forestales densas y muy extensas, como por ejemplo en el Amazonas o en la selva centroafricana. Estas zonas son fuentes muy intensas de gases que derivan en sulfatos, nitratos y aerosoles orgánicos. Actúan también como núcleos de condensación.
 - *Continental promedio.* Este aerosol se genera a partir de la mezcla del continental puro con el que proviene de las zonas urbanas e industrializadas. Está compuesto por una mezcla de hollín, polvo y aerosoles solubles en agua. Este tipo de aerosol es muy característico del continente europeo, con muchas ciudades fuertemente industrializadas.

- *Urbano*. Por último, este tipo de aerosol es de origen antropogénico, ya que se genera a causa de actividades industriales, agrícolas o como consecuencia del tráfico de vehículos. Su composición es muy variable incluyendo principalmente hollín o *Black Carbon*, pero también polvo, sulfatos, nitratos y material orgánico.
- **Aerosoles desérticos**. Este tipo de aerosol es el resultante del que antes habíamos clasificado como *polvo mineral*. Está compuesto por partículas minerales de diferentes tamaños y como decíamos antes, puede transportarse a largas distancias. La proximidad del desierto del Sáhara hace que sea de gran importancia en nuestra región.
- **Aerosoles árticos**. Se forman en las plataformas continentales del norte de Europa y Asia, incluyendo los océanos que las rodean. Están compuestos principalmente por partículas marinas y minerales.
- **Aerosoles antárticos**. Sus características son similares a los aerosoles desérticos, sin embargo, presentan una menor variabilidad, ya que su origen se encuentra más alejado de las fuentes de contaminación. Están compuestos principalmente por partículas minerales, sulfatos y sales marinas.

1.2.1. Black Carbon

Antes de pasar a hablar de las propiedades ópticas de los aerosoles, hemos querido dedicar un subapartado especial al *Black Carbon* (BC), muy importante en este trabajo. Este aerosol se incluye dentro de los que habíamos clasificado como sustancias carbonáceas (en la clasificación por componentes) o de tipo urbano (en la clasificación climática). Se trata de un tipo de material carbonáceo que absorbe la radiación solar, lo que hace que juegue un papel muy importante en el sistema climático terrestre (Bond and Bergstrom, 2005). Las características que lo diferencian de otros componentes o formas del carbono presentes en la atmósfera son, entre otras, su fuerte absorción en el espectro visible de la radiación solar y su indisolubilidad en agua y en disolventes orgánicos comunes.

Su presencia en la atmósfera tiene un origen tanto natural como antropogénico aunque, en general, domine más el segundo caso. Normalmente, este tipo de aerosol es el resultado de diversos procesos de combustión incompleta de los motores de combustión interna de los vehículos (en especial motores diésel). Sin embargo, también es resultado de las emisiones de la industria, las emisiones domésticas (p. e. quema de carbón o de leña) y la quema de biomasa. Tiene un tiempo de vida en la atmósfera muy corto y es eliminado rápidamente por deposición. Además, presenta importantes efectos en las nubes, la radiación solar y en las superficies de hielo o nieve.

Además de tratarse de un fuerte absorbente en la atmósfera, sus efectos son también importantes cuando se deposita sobre la superficie, especialmente cuando se trata de hielo o nieve. Al depositarse sigue manteniendo sus propiedades radiativas y por tanto, sigue absorbiendo parte de la radiación solar que alcanza la superficie. Esto provoca un aumento de la temperatura en la superficie, contribuyendo al derretimiento de la nieve o el hielo y de esta forma, a la pérdida de albedo en la superficie terrestre. Para una explicación más detallada de los efectos del BC en la superficie o en las nubes se recomienda acudir a Bond et al. (2013).

Dentro de las sustancias carbonáceas podemos diferenciar también un grupo de compuestos, similar al BC pero que recibe el nombre de *Brown Carbon* (BrC). Sus características espectrales son muy similares al BC, ya que se trata de un tipo de aerosol muy absorbente. Sin embargo, a diferencia de este es mucho más sensible a longitudes de onda cortas (UV) y decae en el visible (Mallet et al., 2013). Los procesos de combustión de carburantes, la quema de biomasa y, especialmente, los aerosoles orgánicos secundarios contribuyen a su formación (Mallet et al., 2013).

1.3. Propiedades ópticas o radiativas de los aerosoles

En la atmósfera pueden encontrarse tanto aerosoles como gases moleculares o gotas de agua que afectan a la radiación incidente de diferentes maneras. Para resolver esto existen varias teorías y aproximaciones.

La dispersión de la radiación producida por las gotas de agua puede explicarse de manera sencilla a través de la óptica geométrica, sin embargo, para los aerosoles y los gases es necesario acudir a teorías más desarrolladas. Así, la dispersión producida por los gases se explica utilizando la teoría de Rayleigh, publicada en 1899, que parte de la teoría electromagnética de Maxwell. Este tipo de dispersión ocurre cuando el tamaño de las partículas es inferior al de la longitud de onda de la radiación incidente.

Las solución proporcionada por esta teoría para la dispersión implica una dependencia de la intensidad de la radiación dispersada directamente proporcional a λ^{-4} y poco dependiente del ángulo de dispersión. Esto se traduce en una mayor selectividad cromática para los rangos azul y violeta del espectro visible, ya que su longitud de onda es menor que la del resto de colores.

Para los aerosoles, tanto la teoría de Rayleigh como la óptica geométrica resultan insuficientes para poder cuantificar sus efectos en la radiación, ya que en este caso, el tamaño de las partículas sobre las que incide la radiación solar suele ser del orden de la longitud de onda de esta. Se recurre a la teoría de Mie, publicada en 1908 (Van de Hulst, 1981), que resuelve el problema de la interacción

de una onda plana electromagnética con una esfera dieléctrica, suponiendo que esta es homogénea e isotrópica, y se comporta como un conjunto de multipolos eléctricos y magnéticos frente a la radiación incidente.

La teoría de Mie se utiliza entonces para calcular la absorción y la dispersión, así como la dependencia angular de la dispersión, para partículas esféricas de tamaño arbitrario y diferente índice de refracción. Estas propiedades dependen del llamado *parámetro de tamaño* (x) que se define a través de la relación entre el radio de la partícula y la longitud de onda de la radiación incidente ($2\pi r/\lambda$). La dependencia angular de la dispersión viene dada a través del ángulo de dispersión, θ , y la función adimensional que describe su distribución angular se denomina *función de fase*. Además, la teoría de Mie depende también del índice de refracción de las partículas.

Aunque basada en los mismos principios que la teoría de Rayleigh, la teoría de Mie resulta mucho más compleja. El tamaño de las partículas en este caso, hace que se produzcan patrones de interferencia entre las ondas parciales emitidas por los multipolos de la partícula, que poseen diferencias de fase. En general, las tres características principales de la teoría de Mie, respecto a la de Rayleigh son:

- Solución más compleja con una fuerte dependencia angular.
- Aumento de la radiación dispersada hacia delante, en comparación con la dispersión obtenida a través de Rayleigh.
- Menor dependencia con la longitud de onda, además esta dependencia disminuye a medida que aumenta el tamaño de las partículas.

Por último, cabe señalar que cuando el tamaño de las partículas disminuye lo suficiente, la teoría de Mie converge con la teoría de Rayleigh.

El cálculo del efecto radiativo de los aerosoles en la atmósfera se realiza a través de la resolución de la ecuación de transferencia radiativa, empleando el método de ordenadas discretas (Thomas and Stammes, 1999). Para ello es necesario conocer ciertas propiedades ópticas de los aerosoles como: el espesor óptico, el albedo de dispersión simple o la función de fase.

1.3.1. Espesor óptico de los aerosoles

Se trata de una de las magnitudes más simples que se emplean para caracterizar la carga de aerosoles presente en la atmósfera (Holben et al., 1998). Representa la extinción de la radiación como consecuencia de la dispersión y de la absorción espectral de los aerosoles, normalizada en la columna atmosférica.

Siguiendo la teoría de Mie, el espesor óptico de la extinción de los aerosoles en la columna atmosférica se puede obtener como la suma de la extinción causada por las partículas de todos los tamaños:

$$AOD(\lambda, m) = \int_{r_{min}}^{r_{max}} \pi r^2 Q_{ext}[x, m] \frac{n(r)}{r} dr \quad (1.1)$$

donde Q_{ext} es el *factor de eficiencia de extinción de Mie* de una partícula de radio r e índice de refracción m que interactúa con una onda de longitud, λ , tal que $x = 2\pi r/\lambda$ y $n(r)$ es la función de *distribución de tamaño* de los aerosoles. La sección eficaz de extinción de una partícula aislada será:

$$b_{ext}[x, m] = \pi r^2 Q_{ext}[x, m] \quad (1.2)$$

que representa la extinción de la radiación incidente λ por una partícula de radio r e índice de refracción m , para un parámetro de tamaño x .

1.3.2. Exponente de Ångström

Como hemos visto en el apartado anterior, el espesor óptico es una magnitud espectral que depende de la longitud de onda. Caracterizar esta dependencia espectral es de gran importancia, entre otras cosas, para poder abordar los efectos radiativos de los aerosoles, el cálculo de otros parámetros atmosféricos o la identificación de fuentes de aerosoles y su evolución temporal (Eck et al., 1999). La dependencia espectral del AOD puede expresarse a través de la sencilla ley de Ångström (Angstrom, 1929), que relaciona el espesor óptico de los aerosoles con la longitud de onda (en μm) a través de la siguiente expresión:

$$AOD(\lambda) = \beta \cdot \lambda^{-\alpha} \quad (1.3)$$

donde β es el coeficiente de turbiedad de Ångström y α el *exponente de Ångström*. El primero se relaciona directamente con la cantidad de aerosoles en la columna atmosférica y representa el espesor óptico de aerosoles a una longitud de onda de 1 μm , mientras que el segundo está relacionado con el tamaño de los aerosoles presentes. Su límite teórico es de 4, valor dado por la teoría de Rayleigh.

De esta forma, α aporta también información acerca del tamaño de las partículas. Los valores típicos van desde 0, para casos en los que dominan las partículas gruesas (p.e., polvo mineral, partículas higroscópicas o agregados) hasta valores por encima de 2, en distribuciones donde dominan las partículas finas (Eck et al., 1999).

1.3.3. Albedo de dispersión simple

El espesor óptico de los aerosoles considera la extinción total de la radiación en columna sin tener en cuenta si esta se produce por absorción o por dispersión. La teoría de Mie describe también un factor de eficiencia para la dispersión, Q_{scat} , a partir de la cual se puede obtener la relación entre la extinción producida por la dispersión y la total. Esta relación recibe el nombre de *albedo de dispersión simple* (ω_0) y se puede expresar a través de la siguiente ecuación:

$$\omega_0(x, m) = \frac{Q_{scat}(x, m)}{Q_{ext}(x, m)} = \frac{b_{scat}}{b_{ext}} \quad (1.4)$$

donde b_{scat} y b_{ext} son los coeficientes de dispersión y extinción, respectivamente. Además, b_{ext} también puede escribirse como:

$$b_{ext} = b_{abs} + b_{scat} \quad (1.5)$$

De esta forma, el albedo de dispersión simple nos sirve como indicador de la capacidad absorbente de los aerosoles en la atmósfera. Este parámetro adopta valores entre 0, cuando está dominado por partículas completamente absorbentes, y 1 cuando lo que domina es la dispersión.

De igual modo que se definía Q_{ext} , utilizando Q_{scat} se puede obtener el coeficiente de dispersión (b_{scat}) de los aerosoles a través de:

$$b_{scat}(\lambda, m) = \int_{r_{min}}^{r_{max}} \pi r^2 Q_{scat}[x, m] \frac{n(r)}{r} dr \quad (1.6)$$

Y dado que sólo existen dos tipos de interacción directa de la radiación solar con los aerosoles, toda la extinción que no es causada por la dispersión es debida a la absorción. De esta forma, siguiendo con la teoría de Mie puede describirse también un factor de eficiencia para la absorción Q_{abs} , y por tanto, un coeficiente de absorción de los aerosoles, b_{abs} :

$$b_{abs}(\lambda, m) = \int_{r_{min}}^{r_{max}} \pi r^2 Q_{abs}[x, m] \frac{n(r)}{r} dr \quad (1.7)$$

Esta forma de obtener b_{abs} , se basa en la modelización y resolución de la teoría de Mie. El método empleado en este trabajo está basado en técnicas instrumentales de medida *in-situ*, por lo que su obtención se realizará de forma diferente, como se explicará en el Capítulo 3.

1.3.4. Función de fase

Esta función es de gran importancia a la hora de resolver la ecuación de transferencia radiativa que permite evaluar el forzamiento causado por los aerosoles.

Viene dada por la siguiente ecuación:

$$P_a(\lambda, \Theta, m) = \frac{1}{b_{scat}(\lambda, m)} \int_{r_{min}}^{r_{max}} \pi r^2 p(x, m, \Theta) \frac{n(r)}{r} dr \quad (1.8)$$

y representa la distribución angular de la radiación dispersada. La función $p(x, m, \Theta)$ representa la función de fase de una partícula aislada calculada con la teoría Mie y Θ es el ángulo de dispersión descrito con coordenadas polares (θ, ϕ) con origen de coordenadas en el centro de la partícula.

Como las funciones de fase están normalizadas en el espacio, la suma de la energía dispersada en todas las direcciones es el ángulo sólido 4π . De esta forma tenemos:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi P_a(\lambda, \Theta, m) \text{sen}\theta d\theta d\phi = 4\pi \quad (1.9)$$

Y como esta función es simétrica respecto al ángulo azimutal de dispersión, ϕ , la expresión anterior queda como:

$$\int_0^\pi P_a(\lambda, \theta, m) \text{sen}\theta d\theta = 2 \quad (1.10)$$

Una forma más sencilla para describir la distribución angular de la dispersión consiste en utilizar el llamado *parámetro de asimetría* (g), que viene dado por la siguiente fórmula:

$$g(\lambda, m) = \frac{1}{2} \int_0^\pi P_a(\lambda, \Theta, m) \cos\Theta \text{sen}\Theta d\Theta \quad (1.11)$$

Este parámetro proporciona una estimación de la asimetría de la radiación dispersada. Puede tomar valores entre -1 y 1. Cuando esta función es igual a 0, la función de fase es simétrica a $\Theta = 90^\circ$; cuando $g > 0$, indica que la dispersión se produce principalmente hacia delante; y, cuando $g < 0$, domina la dispersión hacia atrás, también conocida como *retrodispersión* o *backscattering*.

Capítulo 2

Instrumentación

En el capítulo anterior se ha descrito qué es un aerosol y cómo estos influyen en el balance radiativo terrestre absorbiendo y dispersando la radiación incidente. Debido a que este trabajo se centra en la absorción por parte de los aerosoles, en este segundo capítulo se incluye una descripción detallada de la instrumentación empleada para caracterizar esta propiedad (etalómetro AE31, Multi Angle-Absorption Photometer, Nefelómetro TSI 3563). Por último, también se describen los diferentes algoritmos existentes para la corrección de las medidas obtenidas con el etalómetro.

2.1. Generalidades

El estudio de la absorción y de la dispersión por parte de los aerosoles y el desarrollo de la instrumentación para medir estas propiedades está motivado principalmente por los efectos que tienen en el cambio climático (Moosmüller et al., 2009) y en la calidad del aire, afectando tanto a la salud (Pope and Dockery, 2006) como a la visibilidad (Watson, 2002). En concreto, la absorción resulta de particular interés por tratarse de una propiedad difícil de cuantificar, con grandes incertidumbres y, sin embargo, con un efecto directo en el forzamiento radiativo en la atmósfera (Moosmüller et al., 2009).

Uno de los primeros métodos registrados para medir la absorción de manera puntual es el 'British Smoke Shade' (BSS), utilizado por primera vez en Londres en 1920 (Brimblecombe, 1987). Sin embargo, es durante la década de los 70 cuando se empiezan a realizar medidas sistemáticas y continuadas de la absorción de los aerosoles atmosféricos de forma integrada. Este desarrollo vino impulsado por dos crisis en el precio del petróleo: la de 1973 - 1974, causada por la guerra de Yom Kipur, y la de 1979 debida a la revolución iraní. Como consecuencia de ellas aumentó el uso de vehículos diésel y, por tanto, la cantidad de partículas de hollín emitidas a la atmósfera caracterizadas por ser altamente absorbentes. Todo esto provocó el interés de la industria automovilística de EE.UU. en el estudio de la cantidad de partículas de hollín emitidas por los automóviles y, también, de sus propiedades de absorción.

Sin embargo, no es hasta la década de los 80 cuando comienzan a desarrollarse instrumentos para realizar medidas en tiempo real de la absorción de los aerosoles. En verano de 1980 tiene lugar el *First International Workshop on Light Absorption by Aerosol Particles*, en Fort Collins, Colorado. En él, se evaluaron los resultados obtenidos por instrumentos presentados por 17 grupos de investigación diferentes (Gerber and Hindman, 1982).

El creciente interés, a partir de los 90, por el estudio del efecto de la absorción de los aerosoles en el forzamiento radiativo y la incertidumbre que este genera, ha hecho que el desarrollo de instrumentos para conseguir una mayor precisión en la medida de esta propiedad siga siendo un tema de gran actualidad. Los diferentes instrumentos que existen pueden ser clasificados según la técnica que emplean para caracterizar la absorción. Actualmente, entre las técnicas más utilizadas para medir *in-situ* podemos distinguir: de filtro (Hansen et al., 1982) o fotoacústicos (Moosmüller et al., 1998).

Los instrumentos de *filtro* basan su principio de operación en que cuando un haz de luz atraviesa un medio absorbente, experimenta un proceso de atenuación. En este caso, el medio absorbente lo componen aerosoles atmosféricos acumulados en un filtro. La atenuación que sufre el haz viene descrita por la *ley de Beer* -

Lambert:

$$I = I_0 \cdot e^{-b_{atn} \cdot x} \quad (2.1)$$

donde I es la intensidad de la radiación transmitida, I_0 la intensidad de la radiación incidente, x el grosor del medio absorbente y b_{atn} el *coeficiente de atenuación*, que representa la atenuación de la radiación por unidad de longitud. La mayoría de estos instrumentos presentan errores sistemáticos que pueden corregirse aplicando algunos factores de corrección en b_{atn} para obtener el *coeficiente de absorción* (b_{abs}). Estos errores se explican con más detalle en la sección 2.4. Según el instrumento empleado, b_{abs} puede ser obtenido de manera *instantánea*, es decir, midiendo de forma continuada a medida que los aerosoles se van acumulando en el filtro, o *integrada*, tomando muestras de aerosoles en el filtro que serán analizadas posteriormente en laboratorio. En este trabajo, los instrumentos empleados corresponden a los del primer tipo, es decir, de *filtro* y con medidas *instantáneas*.

Los llamados *fotoacústicos* se basan, como su nombre indica, en el *efecto fotoacústico*. La energía electromagnética procedente de la radiación solar es transformada en térmica al ser absorbida por los aerosoles atmosféricos. Este aumento de temperatura provoca una expansión en el medio en que se encuentra (en el caso de los aerosoles atmosféricos, el aire), generando una onda acústica que puede ser medida (Marín, 2008). En estos instrumentos se recogen muestras de aire en una cavidad que son iluminadas con una señal modulada. La absorción del haz genera una onda acústica que es amplificada por resonancia y detectada por micrófonos situados en las paredes de la cavidad. A partir de estas medidas se obtiene directamente b_{abs} . Para una explicación más detallada de este tipo de instrumentación se recomienda acudir a Lack et al. (2006).

En este trabajo, para la obtención de b_{abs} se ha utilizado el etalómetro AE31, de Magee Scientific que, como ya hemos dicho, se basa en la técnica de recoger aerosoles en un filtro. Puesto que el etalómetro presenta errores sistemáticos, ha sido necesario el empleo de dos instrumentos más para corregir las medidas y así caracterizar b_{abs} . Estos instrumentos son: un Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP), también de filtro, que proporciona medidas de b_{abs} ya compensadas; y un nefelómetro de integración TSI 3563, que proporciona medidas de la dispersión de los aerosoles. En las siguientes secciones se presentará una descripción más detallada del funcionamiento de cada uno de estos tres instrumentos.

2.2. Estación de medida

Los instrumentos empleados en este trabajo se encuentran en el Campus de Burjassot de la Universitat de València. En la Figura 2.1 puede verse la localización del Campus de Burjassot, al noroeste de la ciudad de Valencia, junto a la autovía de Ademuz (CV-35).



Figura 2.1: Localización de la estación del Campus de Burjassot.

Burjassot es una ciudad de 38.200 habitantes situada en la zona metropolitana de Valencia, cuya población total es de 1.557.000, de los cuales 796.000 pertenecen a la ciudad de Valencia (según el censo del año 2012). Su proximidad al núcleo central de la población (5 km en dirección sureste) hace que la estación se encuentre bajo la influencia directa de la contaminación urbana e industrial típica del área metropolitana. Su cercanía a la costa occidental del mar Mediterráneo (10 km en dirección este) también influye en el tipo de aerosoles y su dinámica en esta región.

El etalómetro AE31 se encuentra funcionando en esta estación de forma continuada desde febrero de 2011. Durante julio de 2012, las medidas se vieron interrumpidas puesto que el etalómetro se trasladó a Granada para realizar una campaña de medida, cuyos resultados se mostrarán más adelante.

El nefelómetro de integración TSI 3563 se encuentra funcionando en esta estación desde marzo de 2006. En coincidencia con el etalómetro hay dos periodos sin medidas debido a problemas del instrumento, de enero a mayo 2012 y de septiembre 2012 a mayo 2013. Por último, el MAAP se instaló en la estación en febrero de 2013, y lleva funcionando desde entonces de forma ininterrumpida.

Los tres instrumentos se encuentran situados en el interior de una habitación,

en la terraza del edificio C de la Facultat de Física. Los instrumentos toman muestras de aire a través de diferentes tubos que salen por la misma apertura. Los extremos de los tubos están cubiertos por una mosquitera para evitar que los insectos entren en ellos y puedan afectar a su funcionamiento o a las medidas. La entrada de aire está situada a 1.5 m de altura sobre la terraza y a 15 m sobre el nivel del suelo. En la Figura 2.2 se pueden ver el etalómetro, el nefelómetro y el MAAP.



Figura 2.2: Instrumentación empleada para obtener y corregir las medidas de absorción: a) etalómetro AE31, b) MAAP 5012 y c) nefelómetro de integración TSI 3563.

El Grupo de Radiación Solar de la Universitat de València posee otros instrumentos en la estación del Campus de Burjassot para medidas de aerosoles, radiación o parámetros meteorológicos. A continuación nombramos algunos de ellos:

- **Aerodynamic Particle Sizer 3321 (APS)**: espectrómetro diseñado para la medida de la distribución del tamaño de los aerosoles. Proporciona medidas en tiempo real del diámetro aerodinámico de diferentes partículas con un tamaño entre 0.5 y 20 μm y también de la intensidad de la dispersión de la luz producida por partículas de tamaño entre 0.37 y 20 μm .
- **Fotómetro solar CIMEL CE318**: fotómetro diseñado para la medida autónoma y automática de la radiancia solar directa y de cielo, tanto en plano almucántar como principal. Dispone de 8 canales básicos (340, 380, 440, 500, 670, 870, 940 y 1020 nm) con un ancho de banda nominal de 10 nm. Se utiliza principalmente para obtener el espesor óptico de los aerosoles y el contenido de vapor de agua precipitable, aunque también pueden obtenerse distribuciones de tamaño así como otras propiedades de los aerosoles más elaboradas como los coeficientes de absorción o el albedo de dispersión simple.
- **Fotómetro Microtops II**: fotómetro manual, empleado para medir el contenido de ozono en la columna atmosférica (tres canales: 305, 312 y 320 nm),

el vapor de agua también en columna (canal en 940 nm) y el espesor óptico de aerosoles (canal en 1020 nm).

- **Radiómetro PREDE POM-01L**: radiómetro que mide de forma autónoma y automática la radiación solar directa y difusa. Dispone de 7 canales (315, 443, 500, 675, 870, 940 y 1020 nm), con un campo de visión (FOV) de 1°. Se utiliza principalmente para medir el espesor óptico de aerosoles aunque también pueden obtenerse medidas de otras propiedades ópticas.
- **Micro-LIDAR CIMEL CAML CE370-2**: se trata de un LIDAR, que se utiliza para obtener la distribución vertical de aerosoles y nubes en la atmósfera. Dispone de una fuente láser que emite luz a una longitud de onda de de 532 nm y está diseñado para detectar perfiles de aerosoles entre 50 m y 30 km.
- **LIDAR R-MAN de Leosphere**: sistema LIDAR que dispone de una fuente láser que emite luz linealmente polarizada a una longitud de onda de 355 nm. Dispone de tres canales receptores que permiten diferenciar ciertos tipos de aerosoles y detectar presencia de cristales de hielo en las nubes. Combinando las medidas de los canales receptores se pueden obtener perfiles de retrodispersión y extinción de los aerosoles.
- **Ceilómetro VAISALA CL51**: instrumento basado en la tecnología láser de diodo pulsado LIDAR empleado para medir la base de las nubes y la visibilidad vertical. Realiza medidas en el canal de 910 nm y tiene un alcance de hasta 7.5 km, aunque su precisión es menor que la del Micro-LIDAR CIMEL CAML CE370-2.
- **Estación meteorológica**: estación de medida de las magnitudes meteorológicas básicas: temperatura, humedad relativa o velocidad y dirección del viento.

2.3. Instrumentación

Como se ha indicado en la sección 2.1, el instrumento principal con el que se obtienen las medidas de absorción en este trabajo es el etalómetro. El MAAP y el nefelómetro son utilizados para realizar medidas complementarias, ya que resultan imprescindibles para obtener los parámetros de calibración necesarios para corregir los efectos en las medidas del etalómetro.

2.3.1. Etalómetro AE31

El etalómetro (Figura 2.2a) es uno de los instrumentos para medidas de absorción en tiempo real más utilizados en todo el mundo. Estos instrumentos han sido

empleados para monitorizar medidas en zonas urbanas, rurales y remotas desde 1986. Desde sus inicios, se han ido desarrollando diferentes modelos que iban variando el tamaño o las longitudes de onda empleadas para medir el coeficiente de absorción. Como hemos comentado en el apartado anterior, en este trabajo se ha utilizado un etalómetro modelo AE31, de Magee Scientific (Hansen et al., 1982).

Las características principales de este instrumento son:

- Se trata de un instrumento compacto, sin más elementos externos que la fuente de alimentación. Sus dimensiones son de 25 cm x 50 cm x 30 cm y pesa, aproximadamente, 18 kg.
- Realiza medidas simultáneas en siete longitudes de onda diferentes: 370 nm (UV), 470 nm (azul), 520 nm (verde), 590 nm (amarillo), 660 nm (rojo), 880 nm (IR) y 950 nm (IR). Cada canal posee un ancho de banda de 40 nm.
- Posee una bomba de aire interna que proporciona de 2 a 5 l · min⁻¹, monitorizada por un medidor de flujo másico. En el panel exterior hay un conector opcional para una bomba de aire externa.
- Posee un filtro de fibra de cuarzo, donde se recogen las muestras de aerosoles. Cuando la carga de aerosoles es suficientemente alta, el filtro avanza de forma automática 1 cm, dejando una nueva porción disponible para que se depositen los aerosoles. Este límite puede ser modificado de forma manual por el usuario.
- Tiene la opción de acoplar captadores para la selección de determinado tamaño de aerosoles en la entrada, aunque en nuestro caso no hemos empleado ninguno.
- Todas las funciones pueden ser controladas a través de un ordenador integrado en el instrumento.
- Los datos son copiados directamente en una tarjeta de memoria extraíble cada vez que se realiza la medida.
- Funciona de manera automática.

La parte principal del etalómetro es el cabezal óptico, cuyo esquema se presenta en la Figura 2.3. En ella, se han destacado las partes más importantes para explicar mejor su funcionamiento. Las muestras de aire son tomadas del exterior de manera continua y a un flujo constante a través la bomba de aire interna del aparato. El aire es guiado hasta una cámara separada por cristales de cuarzo del resto de las partes del cabezal óptico, encontrándose entre los LEDS (arriba) y el

filtro (abajo). El cristal que la separa del filtro tiene un hueco por el cual pasa la corriente de aire, permitiendo que los aerosoles puedan depositarse en el filtro. De esta forma, el área ocupada por estos y que se iluminará para realizar las medidas, se mantiene constante, en este caso 1.67 cm^{-3} . Como veremos mas adelante, conocer el área donde se realizan las medidas es importante para la obtención de b_{atn} . Una vez el aire ha atravesado el filtro y por tanto, depositado los aerosoles, es expulsado de nuevo al exterior.

La porción del filtro en la que se depositan los aerosoles se ilumina de forma secuencial con cada uno de los LEDS que hay en la placa situada en la parte superior de la cámara de aire, tras el cristal transparente de cuarzo. Cada LED corresponde a una longitud de onda diferente.

Debajo del filtro se encuentran dos fotodetectores: uno de referencia y otro para medir la atenuación de la señal. El sensor de referencia está situado debajo de una porción del filtro que permanece siempre limpia, por la que no circula el aire del exterior. Este sensor permite controlar variaciones de tensión o filtraciones de luz del exterior, para tener una intensidad de referencia (I_0) con la que comparar las medidas de atenuación de la señal medidas por el otro sensor. El fotodetector situado en la parte donde se acumulan los aerosoles, se encarga de medir la intensidad del haz a través del filtro a medida que los aerosoles se van depositando (I) para cada una de las siete longitudes de onda. La resolución temporal de las medidas puede programarse a 1, 2 o 5 minutos. En nuestro caso, al tratarse de monitorización continua en zona urbana, el intervalo de medidas fue establecido según se aconseja en el manual, es decir, a 5 minutos.

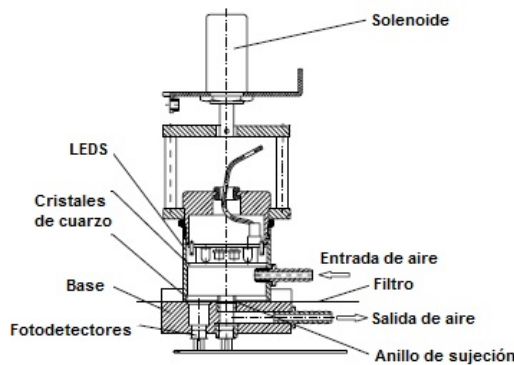


Figura 2.3: Corte transversal del cabezal óptico del etalómetro y sus componentes.

Algoritmos para la obtención de b_{atn} y BC

Basándose en el análisis óptico de las propiedades de los aerosoles que se quedan en el filtro, el etalómetro proporciona valores de b_{atn} y de la concentración de BC. Mediante las medidas de los fotodetectores, se puede obtener la atenuación del haz (ATN) en un momento determinado y para cada longitud de onda. Para ello se utiliza la siguiente expresión, basada en la *ley de Beer-Lambert* mencionada en la sección 2.1:

$$ATN(\lambda, t) = -\ln \left(\frac{I(\lambda, t)}{I_0(\lambda, t)} \right) \quad (2.2)$$

A partir de la ecuación 2.2, se calcula b_{atn} a través del cambio en la atenuación que experimenta el haz a través del filtro durante un intervalo de tiempo Δt :

$$b_{atn} = \left(\frac{ATN(\lambda, t + \Delta t) - ATN(\lambda, t)}{\Delta t} \right) \cdot \frac{A}{V} \quad (2.3)$$

donde A es el área del filtro donde se depositan los aerosoles (1.67 cm^{-3}) y V es el flujo de aire del instrumento ($4 \text{ l} \cdot \text{m}^{-1}$). El coeficiente de atenuación, b_{atn} , difiere del de absorción, b_{abs} , debido a unos errores sistemáticos que afectan a las medidas de atenuación del haz. Estos efectos son tres: *efecto de carga*, *multidispersión* y *dispersión simple*. En la sección 2.4. se presentará una explicación detallada de ellos así como una descripción de los diferentes algoritmos propuestos en literatura para su corrección (Weingartner et al. (2003); Arnott et al. (2005); Schmid et al. (2006); Virkkula et al. (2007); Collaud-Coen et al. (2010)).

El etalómetro, mediante un algoritmo interno, convierte b_{atn} en concentración equivalente de BC basándose en la siguiente expresión:

$$BC = \frac{b_{atn}}{\sigma_{atn}} \quad (2.4)$$

donde σ_{atn} es la sección eficaz espectral de atenuación, que se obtiene utilizando la siguiente ecuación:

$$\sigma_{atn} = \frac{14625}{\lambda[nm]} \quad (2.5)$$

La ecuación 2.5 surge de una calibración a 880 nm utilizando el método de Malissa-Novakov, que está basado en la desorción térmica (calentamiento de la muestra para evaporar y separar los compuestos orgánicos volátiles) para el análisis del carbono elemental (Gundel et al., 1984).

Dentro de los distintos tipos de aerosoles, los compuestos más absorbentes son las sustancias carbonáceas y el polvo mineral. Sin embargo, la dependencia

espectral de b_{abs} varía en función de sus propiedades químicas y físicas. La absorción del BC, generalmente, varía poco con la longitud de onda (Bergstrom et al., 2007). Por otro lado, compuestos como los aerosoles desérticos (Dubovik et al., 2002), compuestos orgánicos (Jacobson, 1998) o los procedentes de la quema de biomasa (Mukai and Ambe, 1986), muestran una dependencia espectral mucho más fuerte. En definitiva, medir esta dependencia es de gran importancia para poder diferenciar a través de la absorción diferentes compuestos (Collaud-Coen et al., 2004).

El hecho de que el modelo empleado en este trabajo mida en 7 canales distintos ofrece la ventaja de poder analizar esta dependencia y así dar más información acerca del tipo de aerosol medido. Dependiendo de los compuestos, cada uno afecta de forma diferente a la respuesta de cada canal, por ejemplo:

- **Polvo mineral/hematita:** sensible en el rojo y, por tanto, puede cambiar la respuesta del canal de 660 nm.
- **Compuestos inorgánicos:** pueden ocasionar cambios en el infrarrojo, obteniéndose un aumento en la atenuación medida en los canales de 880 nm y 950 nm.
- **Tabaco:** se puede detectar a través de cambios en las medidas a 590 nm (amarillo) respecto al resto de canales.
- **Compuestos orgánicos aromáticos:** en este caso son más sensibles al ultravioleta, apreciándose un aumento en torno a los 370 nm, que también puede apreciarse en el canal de 470 nm (azul).

El parámetro que se empleará para estudiar la dependencia espectral de la absorción es el exponente de Ångström de absorción (α_{abs}), cuya obtención se explicará en detalle en el siguiente capítulo.

2.3.2. Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP)

El MAAP es un instrumento que permite realizar medidas de concentración de BC y, de esta forma, obtener el coeficiente de absorción de los aerosoles. Su técnica de medida se basa, igual que ocurre con el etalómetro, en el empleo de un filtro como medio donde se recogen los aerosoles. Sin embargo, al contrario que el etalómetro, posee varios sensores internos que miden simultáneamente la reflexión del haz y, de esta manera, permiten compensar los efectos de dispersión de forma que los resultados finales no se vean afectados por ellos.

Sus características principales son:

- Instrumento compacto, con una fuente de alimentación y una bomba de aire externas. Sus dimensiones son de 48 x 31 x 33 cm, con un peso aproximado de 22.5 kg.
- Dispone de múltiples fotodetectores para realizar medidas simultáneas de la luz transmitida y dispersada por los aerosoles que son depositados en el filtro.
- Corrección automática de presión y temperatura con sensores situados en el interior y en el exterior del instrumento.
- Posibilidad de seleccionar de forma manual diferentes intervalos de tiempo para realizar las medidas.
- El avance del filtro se realiza de forma automática cuando la transmisividad del haz se ve reducida a un 20 %, lo que equivale a una masa de aproximadamente 30 μg de BC en el filtro.
- Realiza las medidas para una única longitud de onda. Los fabricantes establecen esta longitud de onda en 670 nm. Sin embargo, algunos estudios han demostrado que la verdadera longitud de onda a la que mide es 637 nm (Müller et al., 2011), y será esta la que empleemos a lo largo de este trabajo.

El esquema de funcionamiento del MAAP es muy similar al del etalómetro. Al igual que en el caso anterior, la parte más importante del instrumento la constituye su cabezal óptico (Figura 2.4).

El aire del exterior se toma de forma continua a través de la bomba de aire externa y es guiado hasta el cabezal óptico, donde se le hace pasar a través del filtro. Así, los aerosoles se depositan en él. Las flechas de la Figura 2.4b representan el sentido de la corriente de aire, por dónde entra y por dónde sale tras atravesar el filtro. Los aerosoles incrustados en él son iluminados por el LED a una longitud de onda de 637 nm. Y, por último, la intensidad del haz que atraviesa el filtro es medida por un sensor situado debajo de la porción donde están los aerosoles y comparada con la de referencia.

Hasta este momento, el funcionamiento del MAAP no difiere del etalómetro. Sin embargo, como hemos dicho antes, el MAAP dispone de tres fotodetectores cuya posición se muestra en la Figura 2.4a. Los ángulos θ_0 , θ_1 y θ_2 corresponden a los sensores colocados 0° , 130° y 165° respecto del haz incidente. Estos sensores se emplean para medir no solo la intensidad del haz que se transmite sino también la que se dispersa. Los sensores en θ_1 y θ_2 miden la intensidad de la luz dispersada por los aerosoles y el filtro, mientras que el sensor colocado en θ_0 mide la intensidad de la luz transmitida. Todo esto permite que los efectos de dispersión que

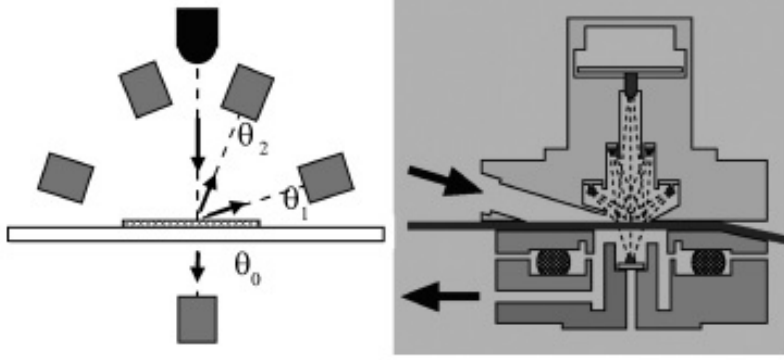


Figura 2.4: Cabezal óptico del MAAP: a) Posición de los fotodetectores a diferentes ángulos de detección en relación con el haz incidente ($\theta_0 = 0^\circ$, 130° y 165°), b) esquema del cabezal óptico, donde las flechas indican el sentido del flujo de aire (Petzold et al., 2005).

considerábamos en el etalómetro sean compensados internamente por el propio instrumento, sin la necesidad de calcular parámetros externos de calibración.

La clave del funcionamiento del MAAP se basa, además de en el empleo de tres sensores, en la consideración del sistema filtro-aerosoles como dos capas separadas a la hora de estudiar y modelar los procesos radiativos que ocurren en él. Se aplica un código de transferencia radiativa interno en el que se consideran, de forma separada, la capa de aerosoles y la del filtro sin los aerosoles (Hänel, 1987). Este código se utiliza para obtener el albedo de dispersión simple (ω_{filtro}) y el espesor óptico (τ_{filtro}) del sistema filtro-aerosoles. La contribución de estos parámetros compensa únicamente efectos relacionados con la dispersión. A partir de ellos, el MAAP proporciona un coeficiente de atenuación, $b_{atn,MAAP}$, relacionado con la absorción. Este coeficiente se obtiene a través de la siguiente ecuación (Petzold and Schönlinner, 2004):

$$b_{atn,MAAP} = -\frac{A}{V} (1 - \omega_{filtro}) \cdot \tau_{filtro} \quad (2.6)$$

donde A corresponde al área del filtro sobre la que se depositan los aerosoles (2 cm^{-3}), y V al flujo de aire ($16.7 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$).

Además del $b_{atn,MAAP}$ proporcionado por el MAAP utilizando los parámetros descritos en la ecuación anterior, el coeficiente de atenuación también puede ser obtenido a través de la señal medida directamente por los fotodetectores. De esta forma, el coeficiente de atenuación puede obtenerse a través de la señal medida a

0° ($b_{atn,TRANS}$) y a 165° ($b_{atn,REFL}$) empleando las siguientes ecuaciones:

$$b_{atn,TRANS} = \frac{A}{V} \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) \quad (2.7)$$

$$b_{atn,REFL} = \frac{1}{2} \cdot \frac{A}{V} \ln \left(\frac{R_0}{R} \right) \quad (2.8)$$

donde (T_0/T) y (R_0/R) son los cocientes de las señales medidas por los fotodetectores a 0° y 165° para el filtro limpio y con aerosoles, respectivamente. Además, los valores obtenidos a través de las ecuaciones 2.7 y 2.8 han de ser corregidos para el efecto de carga. Petzold et al. (2005), utilizando medidas con aerosoles en laboratorio, obtuvieron los siguientes algoritmos para compensar este efecto en las medidas:

$$b_{abs,TRANS} = b_{atn,TRANS} \cdot \left(0.654 + 3.314 \frac{T}{T_0} \right)^{-1} \cdot \left(1.0 + 0.0015 e^{\frac{\omega_0}{0.17}} \right)^{-1} \quad (2.9)$$

$$b_{abs,REFL} = b_{atn,REFL} \cdot \left(0.226 + 1.415 \frac{R}{R_0} \right)^{-1} \quad (2.10)$$

donde, en este caso, ω_0 corresponde al albedo de dispersión simple por parte de los aerosoles.

Hyvärinen et al. (2013) comprobaron que, en lugares con altas concentraciones de BC (p. e., Pekín), el MAAP también sufría un efecto de carga similar al del etalómetro. Una forma de evitar este efecto en las medidas consiste en utilizar directamente los valores de $b_{abs,REFL}$ que, como pudieron comprobar, no son sensibles a este efecto. En base a esto, y para evitar posibles efectos sobre nuestras medidas de referencia, los valores empleados en este trabajo han sido los obtenidos mediante la ecuación 2.10. La incertidumbre total asociada al método de obtención del coeficiente de absorción del MAAP es de aproximadamente el 12% (Petzold and Schönlinner, 2004).

Por otro lado, los coeficientes $b_{atn,MAAP}$, $b_{atn,TRANS}$ y $b_{atn,REFL}$ son directamente proporcionales a la concentración de BC por un factor $1/\sigma_{BC}$, donde σ_{BC} es la sección eficaz del BC a 637 nm y es igual a $6.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Hyvärinen et al., 2013). El valor de σ_{BC} fue determinado por Petzold and Schönlinner (2004) empleando medidas de campo y realizadas en laboratorio. Basado en esto la concentración de BC se puede obtener empleando la siguiente expresión:

$$\Delta BC(t_i) = \frac{b_{abs,MAAP}(t_i) - b_{abs,MAAP}(t_{i-1})}{\sigma_{BC}} \quad (2.11)$$

2.3.3. Nefelómetro TSI 3563

El nefelómetro de integración TSI 3563 (Figura 2.5) es un instrumento muy sensible, capaz de medir las propiedades dispersoras de los aerosoles en tres longitudes de onda (450, 550 y 700 nm) (Anderson et al. (1996), Esteve et al. (2012b)). Está diseñado para realizar medidas de larga y corta duración tanto de aerosoles atmosféricos como de laboratorio. La determinación del coeficiente de dispersión, b_{scat} , se basa en la medida de la luz dispersada por los aerosoles, a la que se sustrae la luz dispersada por las paredes del volumen de medida y por las moléculas de aire, así como el ruido inherente de los detectores electrónicos.

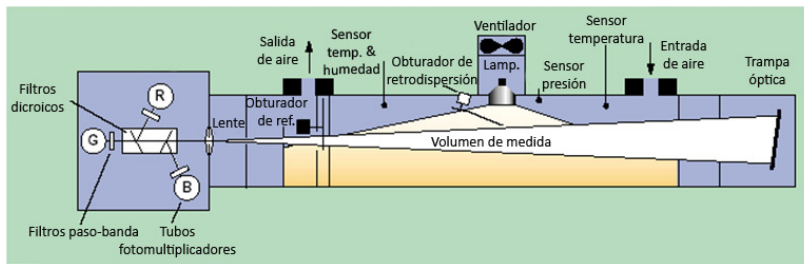


Figura 2.5: Esquema del nefelómetro de integración TSI 3563.

Las características principales de este instrumento son:

- Instrumento compacto, sin más elementos externos que la fuente de alimentación. Sus dimensiones son 110 cm x 30 cm x 25 cm, con un peso inferior a 18 kg.
- Volumen de medida con alta integridad de vacío para asegurar medidas muy precisas, sin fugas.
- Medida de la dispersión (de 7 a 170°) o retrodispersión (90 a 170°) mediante un obturador de retrodispersión que bloquea la muestra iluminada de 7 a 90°, cambiando la integración angular y posibilitando la medida del coeficiente de retrodispersión.
- Detección simultánea en tres longitudes de onda para medidas con dependencia espectral: 450 nm (azul), 550 nm (verde) y 700 nm (rojo). Cada una tiene un ancho de banda de 40 nm.
- Sustracción en tiempo real de la dispersión de fondo debida a las moléculas gaseosas del aire de la muestra a partir de la medida de su temperatura y presión.

- Sensores internos de humedad relativa, temperatura y presión.
- Todas las funciones pueden ser controladas a través de un ordenador integrado en el instrumento.
- Compensación en tiempo real por la corriente de oscuridad de los tubos fotomultiplicadores (PMT) y la fuente de luz mediante el uso de un obturador de referencia.
- Calentador incorporado para minimizar la condensación en las paredes del instrumento debida a humedades relativas altas. El calentamiento es mínimo y preserva la humedad de la muestra.
- Microprocesadores acoplados para recoger y procesar los datos, controlar las funciones del instrumento y comunicarse con un ordenador externo.
- Ciclo de filtrado automático para purgar el volumen y obtener la señal de aire limpio.
- Funciona de manera automática.

El nefelómetro, a través de la bomba de aire, absorbe muestras del exterior, de manera continua y las lleva hasta la cámara, donde son iluminadas en un rango de 7 a 170° por una fuente de luz halógena. La luz dispersada es medida por tres fotomultiplicadores repartidos a lo largo del eje del cuerpo principal del instrumento. Esta medida se integra en un rango angular que puede ajustarse a $7 - 170^\circ$ o $90 - 170^\circ$ para medir la señal dispersada o retrodispersada, respectivamente. La temperatura y presión se miden en el interior del nefelómetro, lo que permite calcular la dispersión de los aerosoles como la diferencia entre la dispersión total y la causada por las moléculas de aire.

Las resolución temporal del instrumento está fijada a 1 minuto y el caudal de aire que toma es de 30 l min^{-1} . La calibración del nefelómetro se realiza introduciendo en el interior gases de calibrado libres de partículas y de coeficientes de dispersión diferentes y conocidos. Se lleva a cabo dos o tres veces al año (cada 4 o 6 meses) utilizando CO_2 como gas de calibrado de alta dispersión y aire como gas de calibrado de baja dispersión. La incertidumbre en las medidas una vez calibrado el instrumento es de aproximadamente el 7% (Anderson et al., 1996).

Debido a limitaciones de diseño, las medidas no cubren el rango angular completo ($0 - 180^\circ$) y, por tanto, hay un error de truncamiento que necesita ser corregido. El método de corrección aplicado a estos datos es el seguido por (Anderson and Ogren, 1998). En este trabajo, los datos utilizados del nefelómetro han sido filtrados (picos anormales, calibraciones, fallos en el instrumento, etc.) y están ya corregidos, por lo que no entraremos a detallar la corrección.

2.4. Algoritmos para la corrección de b_{atn} del etalómetro

La diferencia entre el valor de b_{atn} , obtenido a partir de las medidas de atenuación del etalómetro (ATN), y el de b_{abs} es debida a errores sistemáticos causados por el uso del filtro como medio para retener los aerosoles. Estos errores están muy documentados en la literatura, existiendo hasta cinco propuestas de algoritmos diferentes para su corrección (Weingartner et al., 2003; Arnott et al., 2005; Schmid et al., 2006; Virkkula et al., 2007; Collaud-Coen et al., 2010). Básicamente, son tres los efectos que afectan de forma directa a las medidas de atenuación:

- **Efecto de multidispersión.** Se produce como consecuencia de la dispersión causada por las fibras del filtro (Figura 2.6a). Esto hace que aumente el camino óptico recorrido por el haz hasta atravesar el filtro y, por tanto, que se produzca un aumento en la atenuación medida por el fotodetector. Todo esto lleva a una interpretación errónea de las propiedades absorptivas de los aerosoles (Liousse et al., 1993). Normalmente, este efecto se representa con la letra C_{ref} .
- **Efecto de carga.** Causado por la deposición de partículas en el filtro (Figura 2.6b). A medida que se aumenta la carga de aerosoles, estos comienzan a “hacerse sombra” unos a otros, lo que afecta también a la señal del haz medida por el fotodetector. Este efecto aparece en literatura representado como R .
- **Efecto de dispersión simple.** Este efecto está causado por los propios aerosoles atmosféricos ya que, además de absorber, también dispersan parte de la radiación que les llega (Figura 2.6c). Esto, referido a los aerosoles que se quedan en el filtro, afecta al haz y por tanto, a la medida final. Para representar este efecto utilizaremos m_s .

Los diferentes algoritmos propuestos para corregir estos efectos difieren entre sí en la forma de obtener cada parámetro de calibración, así como en los efectos que consideran que afectan a las medidas. La mayoría de ellos se basan principalmente en la continuidad de los datos. A continuación, se dará una explicación más detallada de cada algoritmo.

Antes de empezar cabe destacar que en la literatura, cada parámetro se representa con una letra que varía según el algoritmo, aunque se refiera al mismo efecto. En este trabajo, para unificar, hemos representado los parámetros con la misma letra, independientemente del método, añadiendo únicamente el subíndice con la inicial del apellido del autor principal de la corrección para poder identificar de forma sencilla cada valor.

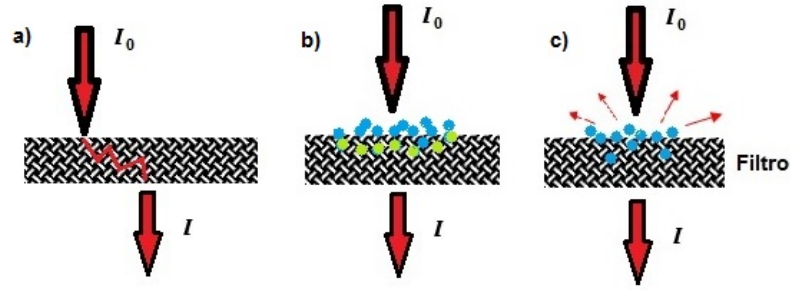


Figura 2.6: Esquemas que representan los diferentes efectos que tienen lugar sobre el haz de luz incidente en el etalómetro: a) multidispersión, b) efecto de carga y c) dispersión simple. Los puntos azules representan los aerosoles depositados en el filtro y los verdes, los que están a la sombra de otros y, por tanto, influyen en el efecto de carga.

Corrección de Weingartner

Weingartner et al. (2003) propusieron un algoritmo para la corrección de las medidas de b_{atn} basándose en medidas realizadas en laboratorio utilizando emisiones de diferentes tipos de carburantes (diésel, gasolina, etc). Para ello utilizaron dos modelos de etalómetro: el AE10 y el AE30. El AE10 emplea una lámpara incandescente con una distribución espectral de banda ancha para iluminar los aerosoles. El uso de este tipo de iluminación hace que la sensibilidad espectral sea baja y, por tanto, que resulte complicado obtener buenos resultados. El modelo AE30 corrige esto mediante el empleo de LEDs para cada canal de iluminación (con un ancho de banda de 40 nm, igual que el AE31). Cubre un rango espectral de medida menor que el del AE31, ya que los canales se encuentran entre 450 y 950 nm.

De los tres efectos que inducen errores en la medida de la absorción de los aerosoles, Weingartner et al. (2003) consideraron despreciable el de la *dispersión simple*. Por lo tanto, con su método obtienen de forma empírica los valores de los parámetros para corregir el efecto de carga (R_W) y el de multidispersión ($C_{ref,W}$).

La determinación de R_W se basa en la dependencia que aparece entre b_{atn} y ATN, que en ausencia del efecto de carga deberían ser independientes. Para ello, basándose en las medidas realizadas con diferentes compuestos y tomando el valor de $ATN = 10\%$ como punto de referencia por debajo del cual no se aprecia el efecto de carga, Weingartner et al. (2003) proponen la siguiente expresión:

$$R_W(ATN, \lambda) = \left(\frac{1}{f(\lambda)} - 1 \right) \cdot \frac{\ln(ATN(\lambda)) - \ln(10\%)}{\ln(50\%) - \ln(10\%)} + 1 \quad (2.12)$$

donde $ATN(\lambda)$ es el porcentaje de la atenuación del haz en % medido para cada longitud de onda y f es un nuevo parámetro que se introduce para corregir el error instrumental que aparece al hacerse sombra los aerosoles en el filtro y que se conoce como *factor de sombra*. Este parámetro sirve para corregir la pendiente entre b_{ATN} y $\ln(ATN)$ que, en ausencia de este efecto, debería ser nula.

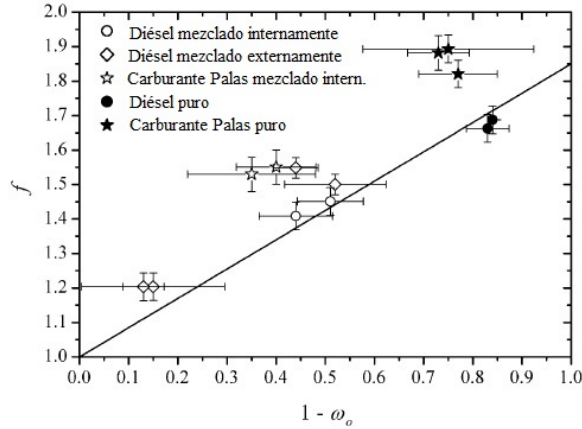


Figura 2.7: Valores de f para $\lambda = 660$ nm frente a $(1 - \omega_0)$. Se han utilizado símbolos diferentes para distinguir entre los tipos de aerosoles empleados. La línea continua muestra el ajuste de los datos (Weingartner et al., 2003).

Weingartner et al. (2003) encontraron, para medidas realizadas con partículas diésel puras e interna o externamente mixtas, una relación entre f y $(1 - \omega_0)$, donde ω_0 es el albedo de dispersión simple obtenido con medidas complementarias de extinción y dispersión (Figura 2.7). En esta figura, se puede observar la relación casi lineal existente entre ambos parámetros. De esta forma, f se puede calcular a través de la siguiente ecuación:

$$f = a \cdot (1 - \omega_0) + 1 \quad (2.13)$$

donde a es la pendiente. En sus experimentos, Weingartner et al. (2003) obtuvieron que este valor se mantenía prácticamente constante (0.87 - 0.85) para valores de λ entre 470 y 660 nm.

Por otro lado, $C_{ref,W}$ se obtiene comparando medidas del etalómetro con el filtro poco cargado ($ATN \leq 10$ %) con medidas de referencia obtenidas por otro instrumento libre de los errores sistemáticos del etalómetro, en nuestro caso estas medidas vendrán dadas por el MAAP. La ecuación propuesta por Weingartner et al. (2003) es:

$$C_{ref,W} = \frac{b_{abs,Aeth}(ATN < 10)}{b_{abs,ref}} \quad (2.14)$$

donde $b_{abs,Aeth}$ es el coeficiente de atenuación medido por el etalómetro y sin efecto de carga, para valores de ATN por debajo del 10 %; y $b_{abs,ref}$ son las medidas del coeficiente de absorción de referencia, tomadas con otro instrumento y libres los errores del etalómetro. Weingartner et al. (2003) asumieron que este parámetro era independiente de la longitud de onda, puesto que la diferencia entre los valores que obtuvieron entre 450 y 660 nm no superaba el 10 %.

En resumen, la fórmula empleada para corregir ambos efectos en las medidas de b_{atn} y obtener b_{abs} , queda según la siguiente expresión:

$$b_{abs,W}(\lambda) = \frac{b_{atn}(\lambda)}{R_W(ATN, \lambda) \cdot C_{ref,W}} \quad (2.15)$$

donde $b_{abs,W}$ corresponde al coeficiente de absorción obtenido al aplicar la corrección de Weingartner et al. (2003).

Corrección de Arnott

Si la corrección de Weingartner et al. (2003) basaba la obtención de los diferentes parámetros de calibración en relaciones comprobadas de forma empírica, la que presentan Arnott et al. (2005) tiene un corte más teórico. Algunos valores han sido medidos en laboratorio, al igual que en el caso anterior, y para ello se han utilizado dos compuestos con propiedades ópticas opuestas, siendo uno puramente dispersor (*white aerosol*) y el otro puramente absorbente (*dark aerosol*).

La corrección de b_{atn} planteada por Arnott et al. (2005) incluye los tres efectos que afectan a las medidas y adopta la siguiente forma:

$$b_{abs,A}(\lambda) = \frac{b_{atn}(\lambda) - m_{s,A}(\lambda) \cdot b_{scat}(\lambda)}{C_{ref,A} \cdot R_A(\lambda)} \quad (2.16)$$

donde el término $-m_{s,A} \cdot b_{scat}$ corrige el efecto de dispersión simple de los aerosoles, $C_{ref,A}$ corrige el de multidispersión y R_A se encarga del efecto de carga. El subíndice A se ha añadido identificar los parámetros obtenidos con el método de Arnott et al. (2005) e indicar que la forma de obtenerlos difiere de la de Weingartner et al. (2003) explicada anteriormente.

El término $m_{s,A}$ modula el valor de b_{scat} referido a la dispersión simple de los aerosoles. Puesto que está relacionado directamente con la dispersión de los aerosoles, su determinación se realizó utilizando un tipo de aerosol puramente dispersor para las medidas del etalómetro. De esta forma se consigue que b_{abs} sea nulo y, por tanto, despejando en la ecuación 2.16 se obtiene:

$$b_{atn}(\lambda) = m_{s,A}(\lambda) \cdot b_{scat}(\lambda) \quad (2.17)$$

En concreto, Arnott et al. (2005) emplearon sulfato de amonio (muy dispersor y poco absorbente) para calcular este parámetro de forma empírica. El coeficiente de dispersión (b_{scat}) fue obtenido utilizando nefelómetros de integración DRI y TSI (Anderson et al., 1996) para las siguientes longitudes de onda: 532 nm (DRI) y 450, 550 y 700 nm (TSI). A partir de la relación entre b_{scat} vs λ y de b_{atn} vs b_{scat} , Figuras 2.8a y 2.8b respectivamente, y sustituyendo en la ecuación 2.17 se obtiene la siguiente expresión:

$$m_{s,A}(\lambda) = 1.472 \cdot 10^5 \cdot \lambda^{1.307} \quad (2.18)$$

donde $m_{s,A}$ es adimensional y λ viene expresada en nm.

La corrección del efecto de carga (R_A) la obtuvieron de forma teórica aplicando la teoría de multidispersión. Así, aplicaron un modelo de transferencia radiativa con el que simular la respuesta del etalómetro a medida que el filtro va cargándose de aerosoles (Arnott et al., 2005). De esta forma, R_A puede ser calculado utilizando la siguiente expresión:

$$R_A = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{(V \cdot \Delta t) \cdot \sum_{i=1}^{n-1} b_{abs,i}}{\tau_{a,fx}}}} \quad (2.19)$$

donde V es el caudal de aire del etalómetro; Δt el intervalo de tiempo entre una medida y otra; A el área de la zona donde se recoge la muestra en el filtro; $b_{abs,i}$ el coeficiente de absorción corregido de las medidas anteriores; y $\tau_{a,fx}$ el espesor óptico de absorción del filtro para la parte donde se depositan los aerosoles. El índice n indica el número de medidas realizadas sobre la nueva porción limpia del filtro.

Por último, $C_{ref,A}$ fue obtenido de forma empírica a partir de medidas de laboratorio. La expresión que se utiliza es la misma que la de la ecuación 2.14. Sin embargo, este caso difiere del anterior en que $b_{abs,A}$ está corregido para el efecto de carga y de dispersión simple con los parámetros R_A y $-m_s \cdot b_{scat}$, respectivamente, en lugar de R_W . Al ser la manera de determinar estos términos diferente de la propuesta por Weingartner et al. (2003), $C_{ref,A}$ dará valores diferentes.

En este caso, todos los parámetros de calibración tienen dependencia espectral y, por tanto, fueron calculados para las diferentes longitudes de onda del etalómetro. Para una explicación más detallada sobre este algoritmo se recomienda acudir a Arnott et al. (2005).

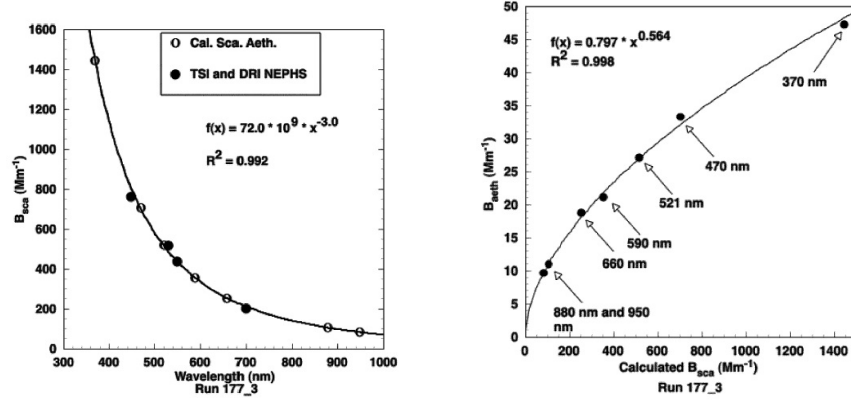


Figura 2.8: a) Coeficiente de dispersión (b_{scat}) en función de la longitud de onda (λ). Los círculos oscuros representan los coeficientes obtenidos con los nefelómetros DRI y RSI. Los círculos vacíos corresponden a los valores obtenidos interpolando utilizando los coeficientes obtenidos a partir de la ley de Ångström para las siete longitudes de onda del etalómetro. b) Coeficiente de atenuación (b_{atn}) vs coeficiente de dispersión (b_{scat}) en las longitudes de onda del etalómetro (Arnott et al., 2005).

Corrección de Schmid

La nueva corrección propuesta por Schmid et al. (2006) surge a partir de combinar las correcciones presentadas anteriormente. En este caso consideran que, de todos los efectos que afectan a las medidas del etalómetro, el de la multidispersión es el más importante. Por tanto, basándose en las correcciones de Weingartner et al. (2003) y Arnott et al. (2005) obtienen una nueva expresión con la que calcular la dependencia espectral de la dispersión (simple y multidispersión) combinando $C_{ref,W}$ y $C_{ref,A}$. Por otro lado, para el efecto de carga mantienen la corrección propuesta en Weingartner et al. (2003) (ecuación 2.12).

Visualmente, la forma con la que presentan este algoritmo es similar a la de Weingartner et al. (2003), la única novedad es que el término para compensar el efecto de la dispersión simple ($C_{scat,S}$) aparece incluido en el denominador dentro de $C_{ref,S}$. Así, la corrección propuesta queda de la siguiente forma:

$$b_{abs,S}(\lambda) = \frac{b_{atn}(\lambda)}{C_{ref,S}(\lambda) \cdot R_W(ATN, \lambda)} = \frac{b_{atn}(\lambda)}{(C_{ref,A}(\lambda) + C_{scat,S}(\lambda)) \cdot R_W(ATN, \lambda)} \quad (2.20)$$

donde $C_{scat,S}$ es el nuevo término introducido por Schmid et al. (2006) para corregir el efecto de dispersión simple de aerosoles.

Como hemos dicho antes, a partir de las correcciones anteriores, Schmid et al.

(2006) obtienen una relación entre $C_{ref,W}$ y $C_{ref,A}$ combinando las ecuaciones 2.15 y 2.16. De esta forma, la expresión resultante queda como:

$$C_{ref,A}(\lambda) = C_{ref,W} \cdot \left(1 - m_s \cdot \frac{b_{scat}}{b_{atn}} \right) \quad (2.21)$$

Esta ecuación nos indica que $C_{ref,A}$ equivale al factor de corrección de la multidispersión de Weingartner, $C_{ref,W}$, pero corregido para la dispersión simple de los aerosoles. Esto implica que, como es de esperar, en ausencia de efecto de dispersión por parte de los aerosoles ambos parámetros son iguales ($C_{ref,W} = C_{ref,A}$).

La expresión 2.21 aún puede simplificarse más, utilizando la definición del albedo de dispersión simple, es decir:

$$\omega_0(\lambda) = \frac{b_{scat}(\lambda)}{b_{scat}(\lambda) + b_{abs}(\lambda)} \quad (2.22)$$

De donde, despejando b_{scat} se obtiene:

$$b_{scat}(\lambda) = \frac{\omega_0(\lambda)}{1 - \omega_0(\lambda)} \cdot b_{abs} \quad (2.23)$$

Y sustituyendo esta expresión en la ecuación 2.21 y aproximando $b_{atn}/b_{abs} \approx C_{ref,W}$ se obtiene:

$$C_{ref,W}(\lambda) = C_{ref,A}(\lambda) + m_{s,A}(\lambda) \frac{\omega_0(\lambda)}{1 - \omega_0(\lambda)} \quad (2.24)$$

de donde sale el nuevo término de corrección de la dispersión simple que proponen Schmid et al. (2006):

$$C_{scat,S}(\lambda) = m_{s,A}(\lambda) \frac{\omega_0(\lambda)}{1 - \omega_0(\lambda)} \quad (2.25)$$

que es la forma que se adopta a la hora de calcular $C_{scat,S}$.

En conclusión, la gran ventaja que presenta esta corrección, como se explicará más adelante, es que permite calcular la dependencia espectral de $C_{ref,W}$ de manera más sencilla, puesto que ya no se requieren medidas de referencia de $b_{abs,ref}$ a las mismas longitudes de onda que las del etalómetro. Esto es importante ya que permitirá calcular b_{abs} para todos los canales del etalómetro utilizando como referencia la medida de $b_{abs,MAAP}$ a 637 nm, como es el caso de este trabajo. Conocer la dependencia espectral de este parámetro es importante ya que a su vez, nos ayudará a diferenciar e identificar episodios especiales de aerosoles como, por ejemplo, intensas intrusiones saharianas.

Corrección de Virkkula

Cronológicamente, la siguiente corrección que aparece en la literatura es la de Virkkula et al. (2007). Si nos fijamos en los algoritmos descritos hasta ahora (Weingartner et al., 2003; Arnott et al., 2005; Schmid et al., 2006) podemos observar que, en todos los casos, se hace necesario el uso de instrumentos complementarios de absorción y dispersión para la obtención de los parámetros de calibración. Virkkula et al. (2007) se plantearon cómo se podrían compensar los efectos del etalómetro en caso de no disponer de medidas complementarias. De esta forma, la corrección que propusieron solo serviría para compensar el efecto de carga (R_V) de los aerosoles y no para los otros dos que, como hemos visto antes, no pueden ser despreciados. En definitiva, se trata de una corrección parcial y no total.

La forma que adopta este algoritmo es la siguiente:

$$b_{atn,R_V}(\lambda) = \frac{b_{atn}(\lambda)}{R_V(\lambda)} = (1 + k_i(\lambda) \cdot ATN(\lambda)) \cdot b_{atn}(\lambda) \quad (2.26)$$

donde b_{atn,R_V} es el coeficiente de atenuación que se obtiene al aplicar la corrección de Virkkula et al. (2007) para el efecto de carga (R_V) y k_i son valores que se definen para cada nueva porción de filtro y se aplican sobre todas las medidas que se realizan sobre esa misma porción. Cada k , surge de igualar los tres últimos valores de BC medidos antes del avance de la porción saturada de aerosoles con los tres primeros medidos sobre la porción limpia.

$$k_i = \frac{BC_0(t_{i+1,first}) - BC_0(t_{i,last})}{ATN(t_{i,last}) \cdot BC_0(t_{i,last}) - ATN(t_{i+1,first}) \cdot BC_0(t_{i+1,first})} \quad (2.27)$$

donde el subíndice i hace referencia al valor de ATN o BC sobre la porción de filtro saturada e $i+1$ lo hace a los valores obtenidos sobre la nueva porción; *first* y *last* se refieren a la primera y última medida en cada porción sucia y limpia, respectivamente.

Corrección de Collaud-Coen

Por último, Collaud-Coen et al. (2010) proponen una nueva modificación basándose en tres de las correcciones presentadas anteriormente (Weingartner et al., 2003; Arnott et al., 2005; Schmid et al., 2006). Uno de los principales cambios que introduce este algoritmo se encuentra en la definición del parámetro de corrección del efecto de carga, que designaremos como R_{CC} .

En relación a este parámetro, Weingartner et al. (2003) consideraban que para valores de ATN por debajo del 10 %, $1/R_W$ era menor que 1 de ahí que

apareciera $-\ln(10\%)$ en la ecuación 2.12. Collaud-Coen et al. (2010) consideran que $1/R_W$ debería ser igual a 1 cuando $ATN = 0$, es decir, que cuando no hay carga de aerosoles no hay efecto de carga. De esta forma, el término $-\ln(10\%)$ que aparece en la ecuación 2.12 se elimina en esta nueva corrección.

Por otro lado, Weingartner et al. (2003) consideraban además que existía una relación lineal entre b_{ATN} y $\ln(ATN)$. Collaud-Coen et al. (2010), analizando la relación estadística entre b_{ATN} y ATN , observaron que la relación lineal entre ambos daba mejores resultados sin utilizar logaritmos. Por tanto, volvieron a calcular la pendiente de esta relación sin logaritmos y obtuvieron un nuevo valor para a de 0.74 (menor que el obtenido por Weingartner et al. (2003)). De esta forma, el nuevo parámetro de calibración del efecto de carga se define como:

$$R_{CC,n}(\lambda) = \left(\frac{1}{m(\lambda) \cdot (1 - \bar{\omega}_{0,r,n}(\lambda)) + 1} - 1 \right) \cdot \frac{ATN(\lambda)}{50\%} + 1 \quad (2.28)$$

donde el subíndice n indica el número de medida y r que el valor empleado es la media de las medidas desde que se cambió la porción de filtro hasta la medida actual (n). Aquí reside otra de las novedades de este método, la utilización de valores medios en vez de instantáneos.

De esta manera introdujeron el parámetro R_{CC} y el empleo de valores medios en las expresiones obtenidas anteriormente por Arnott et al. (2005) y Schmid et al. (2006). Así, propusieron dos correcciones aplicables. Una consiste en una nueva versión de la corrección de Arnott et al. (2005):

$$b_{abs,CC,n}(\lambda) = \frac{b_{ATN,n}(\lambda) - m_{s,r,n}(\lambda) \cdot \bar{b}_{scat,r,n}(\lambda)}{C_{ref,W}(\lambda) \cdot R_{CC,r,n}(\lambda)} \quad (2.29)$$

Y otra, en una nueva versión de la de Schmid et al. (2006):

$$b_{abs,CC,n}(\lambda) = \frac{b_{ATN,n}(\lambda)}{\left(C_{ref,W}(\lambda) + m_{s,r,n}(\lambda) \cdot \frac{\bar{\omega}_{0,r,n}(\lambda)}{1 - \bar{\omega}_{0,r,n}(\lambda)} \right) \cdot R_{CC,r,n}(\lambda)} \quad (2.30)$$

Ya para concluir este capítulo, cabe destacar que de los cinco algoritmos que se han explicado en esta última sección, será necesario escoger y adaptar algunos de ellos para aplicarlos sobre nuestra base de datos. En el siguiente capítulo se explicará de forma detallada la metodología empleada para obtener los parámetros de calibración *in-situ* necesarios para corregir b_{atn} para los siete canales del etalómetro.

Capítulo 3

Metodología

En este capítulo se presenta la metodología desarrollada para corregir los efectos que actúan sobre las medidas de cada uno de los siete canales del etalómetro. También se incluyen las calibraciones del etalómetro realizadas en Granada (julio 2012) y en Burjassot (febrero 2013 - mayo 2014) así como el análisis de los parámetros de calibración obtenidos in-situ. Estos parámetros serán los que se emplearán posteriormente para corregir y caracterizar b_{abs} en la estación de Burjassot.

3.1. Metodología

La novedad del método empleado en este trabajo respecto a los algoritmos explicados en la sección 2.4 del capítulo anterior, radica en la introducción de algunas modificaciones que permiten la obtención de los parámetros de calibración *in-situ* y, lo más importante, que se puedan corregir las medidas de los siete canales del etalómetro. De esta forma, además de caracterizar el coeficiente de absorción de los aerosoles (uno de los objetivos principales de este trabajo), podremos también estudiar su dependencia espectral.

3.1.1. Preprocesado de los datos

El filtrado de los datos del etalómetro empleados en este trabajo se ha realizado siguiendo tres criterios:

- **Límite inferior.** Su existencia está relacionada directamente con el límite de detección del instrumento. De acuerdo con el manual del etalómetro, este límite corresponde a una variación de 5 ng en la masa de aerosoles en el filtro, y puede ser expresado en unidades del coeficiente de absorción (Mm^{-1}) empleando la siguiente fórmula:

$$\min(b_{abs}) = \frac{m \cdot \sigma_{atn}}{\Delta t \cdot V} \quad (3.1)$$

donde $m = 5 \text{ ng}$, $\sigma_{atn}(\lambda)$ es la sección eficaz de la atenuación en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Δt es el periodo de medida (establecido en 5 minutos), y V es el flujo en $\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ (fijado en $4 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ en nuestro instrumento). La sección eficaz de la atenuación se obtiene a partir de la ecuación 2.5, que aparece por primera vez en la sección 2.3.1.

- **Límite superior.** Aparece como consecuencia de fluctuaciones en el voltaje y de las discontinuidades que se producen tras el avance de la porción del filtro saturada de aerosoles. Para identificar estos datos de mala calidad, se impone un límite superior. De esta forma, todos aquellos valores del coeficiente de atenuación que queden por encima del valor asignado al percentil 99 no serán tenidos en cuenta (De Castro et al., 2008).
- **Ruido.** La relación entre las medidas de atenuación obtenidas a través de los diferentes canales del etalómetro debe seguir una ley potencial (Angstrom, 1929). El ruido se manifiesta en grandes diferencias entre los valores obtenidos por los diferentes canales y afecta a la determinación de la dependencia espectral del coeficiente de absorción. Para evitarlo, ha sido necesario establecer un criterio para filtrar estas medidas. El criterio seguido es el siguiente: cada medida espectral ha sido evaluada a través de un ajuste

potencial y de esta forma, se han desestimado aquellas donde el coeficiente de determinación (R^2) estaba por debajo de 0.85 (Rizzo et al., 2011).

3.1.2. Cálculo de los parámetros de corrección

En el capítulo anterior explicábamos en detalle los cinco algoritmos existentes para corregir las medidas de atenuación del etalómetro (Weingartner et al., 2003; Arnott et al., 2005; Schmid et al., 2006; Virkkula et al., 2007; Collaud-Coen et al., 2010). Debido a que los parámetros de calibración varían según la localización del instrumento, en este trabajo ha sido necesario calcular los valores específicos para la estación de Burjassot. Para ello, basándonos en los algoritmos anteriores, se desarrolló un método para poder adaptarlos a la instrumentación disponible. El método empleado surge a partir de una combinación de los algoritmos propuestos por Weingartner et al. (2003), Arnott et al. (2005) y Schmid et al. (2006), y nos permitirá obtener los valores de $C_{ref}(\lambda)$ y $f(\lambda)$ *in-situ*, necesarios para corregir los efectos que afectan a $b_{atn}(\lambda)$.

En los siguientes puntos se explica cómo se ha realizado el cálculo de estos parámetros paso a paso.

Cálculo de $f(\lambda)$

La corrección del efecto de carga se ha llevado a cabo a través de R_W , que definíamos en la ecuación 2.12 (Weingartner et al., 2003). En el capítulo anterior explicábamos que para calcular este parámetro, era necesario conocer el llamado *factor de sombra* (f) que, a su vez, tenía una relación lineal con $(1 - \omega_0)$, ecuación 2.13. De esta forma, la corrección de este efecto no debería resultar difícil conociendo ω_0 . Sin embargo, la instrumentación disponible en la estación de Burjassot no permitía obtener la dependencia espectral de ω_0 (ya que el MAAP únicamente proporciona valores para una longitud de onda, 637 nm). Esto hizo necesario el empleo de un método diferente al propuesto en Weingartner et al. (2003).

Si recordamos, el efecto de carga se manifiesta especialmente cuando la cantidad de aerosoles depositados en el filtro es elevada, provocando una dependencia entre la atenuación (ATN) y el coeficiente de atenuación obtenido. Para compensarlo, el método empleado se basa en la continuidad de las medidas del etalómetro cuando se produce el avance del filtro como consecuencia de la excesiva carga de aerosoles. Se parte de que los valores de b_{atn} obtenidos inmediatamente antes del avance de la porción del filtro saturada de aerosoles, han de coincidir con las medidas realizadas inmediatamente después del cambio, esto es, sobre la nueva porción de filtro. De esta forma, se elimina cualquier dependencia entre las medidas y los valores de la atenuación ya que, en ausencia de este efecto, las primeras deberían ser independientes de la cantidad de aerosoles acumulados en el filtro.

En la práctica, esto se traduce en que, para cada avance del filtro, se calculará el cociente del b_{atn} corregido para el efecto de carga antes y después del cambio a través de la siguiente expresión:

$$c = \frac{\sum_{j=i-4}^{i-1} \frac{b_{atn,j}}{R_w(ATN_j,f)}}{\sum_{j=i}^{i+3} \frac{b_{atn,j}}{R_w(ATN_j,f)}} \quad (3.2)$$

donde i corresponde a la primera medida realizada sobre la nueva porción del filtro. En el cociente (c), el numerador corresponde al promedio de los cuatro últimos valores obtenidos antes del avance de la porción del filtro y el denominador, al promedio de las cuatro primeras medidas realizadas sobre la nueva porción. Para cada caso se obtendrán diferentes valores de c variando el valor de f de forma que, al final, se escogerá aquella f que haga que c se aproxime más a la unidad.

Por último, de entre todas las f obtenidas, se calculará la mediana de todos los valores para cada canal por separado y una vez calculadas, se representarán en función de la longitud de onda (λ). Del ajuste lineal de los datos se obtienen los valores definitivos de $f(\lambda)$ que se emplearán para calcular R_W y así, corregir el *efecto de carga* (Sandradewi et al., 2008).

Cálculo de $C_{ref,W}(\lambda)$

Como introducíamos en el capítulo 2, el parámetro de calibración $C_{ref,W}$ sirve para corregir el *efecto de la multidispersión* que provocan las fibras del filtro sobre el haz. Utilizando la ecuación 2.14, y considerando el MAAP como instrumento de referencia para las medidas del coeficiente de absorción ($b_{abs,MAAP}$), podemos calcular el valor de este parámetro en cualquier estación.

Debido a que las medidas del MAAP se realizan a 637 nm, canal que no coincide con ninguno de los siete del etalómetro, ha sido necesario calcular expresamente b_{atn} a 637 nm, $b_{atn}(637)$, a partir de las medidas de los diferentes canales del instrumento. Para ello, se aproxima la dependencia de b_{atn} con λ a una ley potencial. Esta relación puede expresarse como:

$$b_{atn}(\lambda) = a \cdot \lambda^{-\alpha_{atn}} \quad (3.3)$$

donde a es un parámetro de ajuste y α_{atn} es el exponente de Ångström de atenuación.

Tomando logaritmos en la ecuación 3.3, podemos realizar un ajuste lineal en la expresión que quedará de la siguiente forma:

$$\ln(b_{atn}(\lambda)) = \ln a - \alpha_{atn} \ln \lambda \quad (3.4)$$

A partir del ajuste, conociendo a y α_{atn} , y sustituyendo en la ecuación 3.3 para $\lambda = 637$ nm, podemos obtener $b_{atn}(637)$ y así calcular $C_{ref,W}(637)$.

En nuestro caso particular, debido a que el instrumento de referencia proporciona medidas en solo una longitud de onda, el método de Weingartner et al. (2003) resulta insuficiente a la hora de calcular la dependencia espectral de $C_{ref,W}$. Schmid et al. (2006), basándose en Arnott et al. (2005), parametrizaron esta dependencia a través de la ecuación 2.24 que, por ser de gran importancia para la metodología desarrollada, se reescribirá a continuación:

$$C_{ref,W}(\lambda) = C_{ref,A}(\lambda) + m_{s,A}(\lambda) \frac{\omega_0(\lambda)}{1 - \omega_0(\lambda)} \quad (3.5)$$

Los parámetros $C_{ref,A}$ y $m_{s,A}$, como ya se explicó anteriormente, fueron calculados por Arnott et al. (2005) utilizando medidas de laboratorio (Tabla 3.1). Ellos mismos se dieron cuenta, al aplicar los parámetros de corrección sobre medidas realizadas en el exterior, que los valores obtenidos para $C_{ref,A}$ resultaban insuficientes para compensar los efectos de dispersión.

Tabla 3.1: Valores de los parámetros de calibración $C_{ref,A}$ y $100m_{s,A}$ calculados por Arnott et al. (2005) para cada canal del etalómetro (λ).

$\lambda(nm)$	$C_{ref,A}$	$100m_{s,A}$
370	1.813	3.35
470	2.073	4.57
520	2.076	5.23
590	2.104	6.16
660	2.182	7.13
880	2.226	10.38
950	2.199	11.48

Es por ello que para calcular la dependencia espectral de $C_{ref,W}$ se necesitan conocer los valores específicos de $C_{ref,A}$ para nuestra estación. Como en nuestro caso no disponemos de los medios necesarios para el cálculo de $m_{s,A}$, los valores que se utilizaron fueron los de Arnott et al. (2005) ya que, según ellos, este parámetro no varía en función de dónde se realicen las medidas. Así, estos valores servirán para obtener los de $C_{ref,A}$ en nuestra estación.

El proceso es como sigue: conociendo $C_{ref,W}(637)$ podemos obtener $C_{ref,A}(637)$ simplemente sustituyendo los diferentes parámetros en la ecuación 3.5. Para ello, únicamente necesitamos conocer el albedo de dispersión simple a 637 nm, $\omega_0(637)$, que calculábamos utilizando la siguiente ecuación:

$$\omega_0(637) = \frac{b_{scat}(637)}{b_{scat}(637) + b_{abs,MAAP}(637)} \quad (3.6)$$

donde $b_{abs,MAAP}(637)$ es el coeficiente de absorción obtenido con el MAAP a 637 nm y $b_{scat}(637)$ es el coeficiente de dispersión obtenido con el nefelómetro a la misma longitud de onda. Como el nefelómetro mide a 450, 550 y 700 nm, se aplicaron las ecuaciones 3.3 y 3.4 para obtener $b_{scat}(637)$.

Una vez calculado $C_{ref,A}(637)$ y comparado con los valores propuestos en Arnott et al. (2005), en ausencia de más canales de referencia, el valor para las otras longitudes de onda del etalómetro se calculará asumiendo la misma dependencia espectral que la obtenida en Arnott et al. (2005) (Tabla 3.1).

Conocida la dependencia espectral de $C_{ref,A}(\lambda)$, ya únicamente queda por conocer $\omega_0(\lambda)$ para poder obtener $C_{ref,W}(\lambda)$. Sin embargo, igual que ocurría con $C_{ref,W}$, la ecuación 3.6 y la instrumentación disponible nos sirven únicamente para calcular ω_0 a 637 nm. Para solucionar este problema, Schmid et al. (2006) propusieron la siguiente ecuación:

$$\omega_0(\lambda) = \frac{\omega_{0,ref} \left(\frac{\lambda}{\lambda_{ref}} \right)^{-\alpha_{scat}}}{\omega_{0,ref} \left(\frac{\lambda}{\lambda_{ref}} \right)^{-\alpha_{scat}} + (1 - \omega_{0,ref}) \left(\frac{\lambda}{\lambda_{ref}} \right)^{-\alpha_{abs}}} \quad (3.7)$$

donde $\omega_{0,ref}$ es el albedo de dispersión simple de referencia, en nuestro caso, el obtenido a 637 nm (λ_{ref}) a través de la ecuación 3.6; α_{scat} es el exponente de Ångström de dispersión y α_{abs} el exponente de Ångström de absorción. Como ocurría con α_{atn} , α_{scat} depende de la relación de los b_{scat} medidos para diferentes longitudes de onda (450, 550 y 700 nm) y puede obtenerse a partir del ajuste potencial de los datos del nefelómetro (ecuación 3.4). A su vez, α_{abs} depende de la relación espectral de b_{abs} obtenido para los diferentes canales de medida del etalómetro. Esto último supone un problema a la hora realizar los cálculos, ya que precisamente lo que queremos calcular con esta ecuación es el parámetro de corrección necesario para obtener b_{abs} en las siete longitudes de onda y, en consecuencia, también α_{abs} .

En su artículo, Schmid et al. (2006) aplicaron este método en la selva amazónica con valores promedios de α_{scat} entre 450 y 700 nm y de ω_0 a 545 nm, obtenidos por Chand et al. (2006). Para α_{abs} utilizaron un rango de diferentes valores basado en lo obtenido por Kirchstetter et al. (2004). De esta forma, consiguieron obtener una función parametrizada de C_{ref} y α_{abs} que les sirviera para corregir sus medidas. La función que obtuvieron es la siguiente:

$$C(\lambda) = C_{ref} \cdot \frac{\lambda^{A \cdot \ln \lambda + B}}{\lambda_{ref}^{A \cdot \ln \lambda_{ref} + B}} \quad (3.8)$$

donde $C_{ref} = C_{532}$ y $\lambda_{ref} = 532$ nm, ya que emplearon un *Photoacoustic Spectrometer* (PAS) como instrumento de referencia. A y B son coeficientes obtenidos a partir del ajuste cuadrático del $\ln(C)$ frente a $\ln(\lambda)$ para diferentes valores de α_{abs} , y pueden representarse en función de este último parámetro como:

$$A = 0.102 \cdot \alpha_{abs}^2 - 0.187 \cdot \alpha_{abs} - 0.141 \quad (3.9)$$

$$B = -1.275 \cdot \alpha_{abs}^2 + 2.564 \cdot \alpha_{abs} - 1.827 \quad (3.10)$$

Para llegar a esta parametrización los valores que emplearon fueron $\alpha_{scat} = 2.0 \pm 0.4$ y ω_0 (545) = 0.92 ± 0.02 que, como se mostrará más adelante, difieren considerablemente de los valores obtenidos en nuestras estaciones. Estas diferencias entre ambos lugares son significativas y hacen que las ecuaciones 3.8, 3.9 y 3.10 obtenidas por Schmid et al. (2006) no puedan ser aplicadas en nuestras medidas. Por tanto, basándonos en su trabajo, se empleó un método iterativo con el que es posible calcular α_{abs} y a partir de ahí, obtener $C_{ref,W}(\lambda)$ y $b_{abs}(\lambda)$ sin necesidad de estas ecuaciones. Los pasos seguidos fueron:

1. Calculamos α_{atn} a través de la dependencia espectral de b_{atn} del etalómetro tomando logaritmos y ajustando la ecuación 3.4.
2. El valor obtenido para α_{atn} se sustituye en la ecuación 3.7 para calcular $\omega_0(\lambda)$ y este a su vez se sustituye en la ecuación 3.5 para obtener $C_{ref,W}(\lambda)$.
3. Calculado $C_{ref,W}(\lambda)$ se sustituye en la ecuación 2.15 y de esta forma obtenemos $b_{abs}(\lambda)$.
4. Sobre el $b_{abs}(\lambda)$ calculado se vuelve a aplicar el paso 1 para obtener una mejor estimación de α_{abs} .
5. Se repiten los pasos del 2 al 4 hasta conseguir que α_{abs} converja con una precisión de 0.005.

Rizzo et al. (2011) realizaron diferentes pruebas de precisión de este método y obtuvieron que la mayor fuente de error en la determinación de b_{abs} y α_{abs} se basaba en la elección de α_{scat} . Como hemos dicho antes, en su artículo, emplearon valores medios de α_{scat} y ω_0 para todo el periodo de medidas al igual que Schmid et al. (2006). Sus pruebas consistieron en ver cómo variar estos valores afectaba a los resultados finales. Obtuvieron unas desviaciones máximas de $\pm 10\%$ y $\pm 40\%$ para b_{abs} y α_{abs} , respectivamente, y mínimas del $\pm 1\%$ y $\pm 2\%$ para ambos. Esta disminución en la desviación es el resultado de emplear medidas simultáneas de absorción y dispersión en el cálculo de b_{abs} y α_{abs} en lugar de valores medios, y es lo que se ha realizado en este trabajo.

3.2. Calibración en Granada

Debido a que en nuestra estación no dispusimos de medidas de referencia de b_{abs} hasta febrero de 2013, en julio de 2012 se realizó una campaña en Granada donde sí se disponía de un MAAP. El objetivo de la campaña fue desarrollar un método de corrección para obtener los valores de b_{abs} a partir de las medidas de los siete canales del etalómetro y comprobar que la calibración fuese correcta para después poder aplicarlo en la estación de Burjassot. La instrumentación empleada en Granada coincide con la que se utilizará, posteriormente, en la estación de Burjassot: etalómetro AE31, MAAP y nefelómetro TSI 3563. Los resultados de esta campaña han sido ya publicados en Segura et al. (2014).

Situación de la estación

Las medidas que se presentan en este apartado fueron tomadas en Granada entre el 29 de junio y el 29 de julio de 2012. Granada (37.18°N, 3.58°W, 680 m a.s.l.) es una ciudad industrializada de 500.000 habitantes (considerando el área metropolitana) situada en el sureste de España. Las condiciones continentales predominan en esta zona y son responsables de las altas diferencias de temperatura, provocando inviernos fríos y veranos calurosos (Lyamani et al., 2010).



Figura 3.1: Localización de la estación del CEAMA en Granada.

Los instrumentos fueron colocados en el Centro Andaluz de Medio Ambiente (CEAMA) situado al sur de Granada (Figura 3.1), a menos de 500 m de la autovía que rodea la ciudad. Esto provoca que, a pequeña escala, las medidas estén fuertemente influenciadas por el tráfico presente en la autovía, dominado principalmente por motores diésel. A mayor escala, debido a su situación dentro de la

cuenca mediterránea, las medidas van a estar afectadas por dos fuentes principales de aerosoles: Europa, como fuente de aerosoles antropogénicos y contaminantes, y el Norte de África, como fuente de aerosoles desérticos o, lo que es lo mismo, polvo mineral (Lyamani et al., 2010).

Corrección de los datos a 637 nm

Los valores obtenidos antes, b_{atn} , y después de aplicar la corrección de Weingartner, $b_{abs,W}$, han sido comparados con los de referencia, $b_{abs,MAAP}$. Un total de 7898 medidas tomadas cada 5 minutos durante el mes que duró la campaña pasaron el filtrado de los datos. En la Figura 3.2a se puede observar cómo los valores de b_{atn} sobrestiman considerablemente los de referencia. Del ajuste realizado se obtiene una pendiente de 3.66 y una buena correlación, ya que r es de 0.917.

Para compensar esta sobrestimación, b_{atn} se corrigió utilizando la ecuación 2.15 con los datos de calibración obtenidos expresamente para la estación de Granada. La comparación de los valores corregidos con $b_{abs,MAAP}$ se muestra en la Figura 3.2b. En este caso, la pendiente se reduce a 1.005, lo que indica que los datos del etalómetro se ajustan mucho mejor a los de referencia. Por otro lado, también la correlación entre los parámetros mejora, aunque lo hace ligeramente, pasando de 0.917 a 0.926.

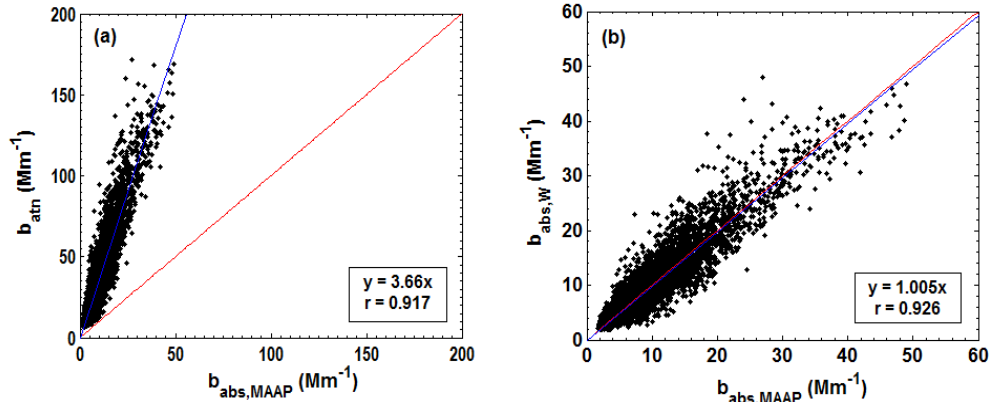


Figura 3.2: Comparación de los coeficientes de absorción del etalómetro vs los del MAAP, $b_{abs,MAAP}$, a 637 nm: a) sin corregir, b_{atn} , b) corregidos aplicando el algoritmo de Weingartner et al. (2003), $b_{abs,W}$. Fuente: Segura et al. (2014).

Para aplicar la corrección fue necesario conocer los parámetros de calibración C_{ref} y f . El primero fue obtenido a 637 nm, $C_{ref,W}(637)$, a través de la ecuación

2.14 tras interpolar las medidas del etalómetro a esta longitud de onda. El valor medio obtenido en Granada fue de 4.22 ± 0.06 , donde el 0.06 indica el intervalo de confianza de la media. Collaud-Coen et al. (2010) obtuvieron diferentes valores para C_{ref} que variaban de 2.8 a 4.6 según la localización de la estación. En particular, de los diferentes lugares que utilizaron en su artículo, nuestro valor es similar al obtenido en Cabauw (Holanda) donde $C_{ref} = 4.12 \pm 0.06$ a 660 nm. Cabauw constituye un lugar de referencia donde predominan aerosoles de origen urbano e industrial. Por lo tanto, puede considerarse como un lugar con características similares a Granada en cuanto al tipo de aerosol presente en la atmósfera, sirviéndonos para validar el valor obtenido con nuestras medidas.

Algunas publicaciones (Lack et al., 2009; Nakayama et al., 2010) sugieren que existe cierta relación entre C_{ref} y el tamaño de los aerosoles. Esta dependencia está basada en que, en función del tamaño, los aerosoles pueden penetrar más o menos dentro del filtro que los retiene. Debido a que este efecto aún es difícil de cuantificar con precisión (Rizzo et al., 2011), es complicado predecir si el no considerarlo conllevará una sobrestimación o subestimación en los valores de absorción obtenidos. Por otro lado, es importante destacar que una parte significativa de los aerosoles en nuestra zona proviene de las partículas emitidas por motores diésel de los vehículos que circulan en la autovía, lo que hace que nuestra muestra sea, en general, bastante homogénea. Es por ello, y por la dificultad de determinar esta relación, que la posible influencia del tamaño de los aerosoles no se ha tenido en cuenta en este trabajo.

Respecto al *factor de sombra*, fue calculado tal y como se explica en la sección 3.1.2, obteniéndose un valor a 660 nm de $f(660) = 1.084$, que hemos aproximado a $f(637)$ para realizar la corrección con el MAAP. Una forma de evaluar la corrección de este efecto consiste en comparar la pendiente del coeficiente de absorción con la concentración de aerosoles en el filtro (Segura et al., 2014). Este criterio es independiente de datos externos y se basa únicamente en las medidas del etalómetro. Parte de la suposición de que, para periodos largos de medidas homogéneas en lo referente a la meteorología, el valor del coeficiente de absorción debería ser independiente de la cantidad de aerosoles depositados en el filtro. Cualquier dependencia que pueda aparecer es consecuencia de algún efecto no compensado. Así, el parámetro que mejor nos describe esta relación es la pendiente entre el coeficiente de absorción o la atenuación frente a la concentración de aerosoles o BC.

En la Figura 3.3 se muestra esta comparación antes y después de la corrección. Las medidas que aparecen corresponden a valores medios que se han ido agrupando en intervalos de $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ de ancho. Se observa cómo la pendiente varía antes y después de corregir el efecto de carga. Antes de aplicar la corrección se obtiene una pendiente de $-0.21 \text{ Mm}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ y, tras corregirlo, de -0.01

$\text{Mm}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, mucho más próxima a 0. Esto permite concluir que el factor de corrección obtenido, compensa el efecto de carga en las medidas del etalómetro suavizando la dependencia de estas con la concentración. Además, un criterio extra añadido a la evaluación de esta corrección consiste en comprobar que la diferencia entre el valor de la ordenada en el origen y el valor medio de la campana no exceda el 5%. En este caso, la ordenada en el origen tras la corrección es de 7.14 Mm^{-1} mientras que el valor medio para toda la campaña de medida fue de 7.10 Mm^{-1} . Esto satisface el criterio del 5% y, en conjunto, permite considerar que la corrección del efecto de carga con nuestros datos *in-situ* es satisfactoria.

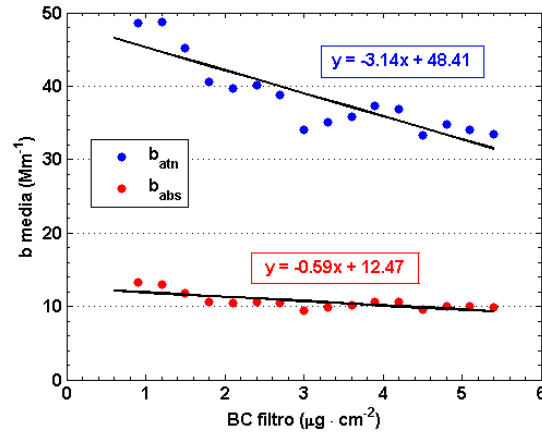


Figura 3.3: Evaluación de la corrección del efecto de sombra en Granada. Los puntos azules corresponden a b_{atn} vs. BC y los puntos rojos a b_{abs} vs. BC, ambos con sus respectivos ajustes lineales. Fuente: Segura et al. (2014).

A pesar del filtrado previo de los datos, en la Figura 3.2 siguen observándose puntos muy dispersos que se relacionan con ruido en las medidas. Esta dispersión puede disminuirse ampliando el tiempo de promediado de los datos. En este caso, los datos representados son los que se han medido con una resolución temporal de 5 minutos.

En la Tabla 3.2 se presentan datos estadísticos de toda la base de datos del MAAP, del coeficiente de atenuación del etalómetro (b_{atn}) y de b_{abs} obtenido con las correcciones de Weingartner et al. (2003) ($b_{abs,W}$) y Arnott et al. (2005) ($b_{abs,A}$). En promedio, los valores de $b_{abs,W}$ son un 73% más bajos que los de b_{atn} y difieren de los de $b_{abs,MAAP}$ en tan solo un 2%. En concreto, las estadísticas que se han obtenido para $b_{abs,W}$ y $b_{abs,MAAP}$ son muy parecidas, lo que indica que la distribución de los datos es similar. De esta manera, a partir del análisis de datos mostrado en esta sección se concluyó que la corrección de Weingartner con los

Tabla 3.2: Estadísticas de los datos del MAAP y del etalómetro con y sin corrección a 637 nm (b_{637}). La tabla muestra el valor medio de los coeficientes (\bar{b}_{637}) y su error estándar (ϵ), la desviación estándar (σ), la mediana ($\langle b_{637} \rangle$), el mínimo ($b_{637,min}$), el máximo ($b_{637,max}$) y los percentiles 25 (P25) y 95 (P95).

$b_{637}(Mm^{-1})$	$\bar{b}_{637} \pm \epsilon$	σ	$\langle b_{637} \rangle$	b_{min}	b_{max}	P25	P95
b_{atn}	34.0 ± 0.2	21.5	28.7	6.4	171.5	19.7	76.0
$b_{abs,MAAP}$	9.15 ± 0.07	5.81	7.72	1.76	49.01	5.32	20.23
$b_{abs,W}$	9.35 ± 0.07	6.12	7.79	1.87	48.04	5.32	21.31
$b_{abs,A}$	17.84 ± 0.13	11.61	14.78	3.56	91.52	10.09	40.61

parámetros de calibración calculados *in-situ* compensaba de forma satisfactoria las medidas del etalómetro y por tanto, estos se podían considerar válidos como punto de partida para obtener $b_{abs}(\lambda)$ y analizar su dependencia espectral.

Cálculo a otras longitudes de onda

La dependencia espectral de $C_{ref,W}$ se obtiene, recordemos, a partir de la expresión 3.5. En un primer momento, se utilizaron los valores $C_{ref,A}$ a 660 nm (Tabla 3.1) propuestos por Arnott et al. (2005) para comprobar su validez en nuestra estación, por ser el canal más próximo al MAAP. Para ello, se sustituyó $C_{ref,A}(660)$ en dicha ecuación y se obtuvo $C_{ref,W}(660) = 2.21$, que es un 50 % menor que el calculado a través de la ecuación 2.14. En la Tabla 3.2 se muestran las estadísticas obtenidas de la corrección de los datos del etalómetro a 637 nm utilizando los parámetros de Arnott a 660 nm, $b_{abs,A}$. Se puede observar cómo los valores corregidos siguen sobrestimando considerablemente los datos de referencia (del ajuste de los datos se obtuvo una pendiente de 1.92). Esto confirmaba que los valores proporcionados por Arnott et al. (2005) no servían para nuestra localización y por tanto, era necesario calcular unos nuevos.

Para ello se partió del valor de $C_{ref,W}(637)$ y, sustituyendo en la ecuación 3.5 y asumiendo $m_s(637) \approx m_s(660) = 0.0713$ (Tabla 3.1), se obtuvo $C_{ref,A}(637) = 3.93$. Este valor, difiere considerablemente del que obtuvieron Arnott et al. (2005) en laboratorio, $C_{ref,A}(660) = 2.182$. Por otro lado, este resultado es consistente con lo que ellos observaron al realizar medidas de campo y ver que la corrección obtenida utilizando los parámetros de laboratorio no era suficiente. El valor que ellos propusieron era de $C_{ref,A}(521) = 3.69$ para medidas de campo.

A partir de este resultado y, manteniendo la misma dependencia espectral de Arnott et al. (2005) para $C_{ref,A}$ normalizada a 660 nm, se obtiene $C_{ref,A}(\lambda)$. Estos

Tabla 3.3: Valores de los parámetros de calibración $C_{ref,A}$, $C_{ref,W}$ y f calculados in-situ para cada λ del etalómetro.

$\lambda(nm)$	$C_{ref,A}$	$C_{ref,W}$	f
370	3.26	3.42	1.204
470	3.72	3.87	1.141
520	3.73	3.90	1.120
590	3.78	3.98	1.093
660	3.92	4.19	1.084
880	3.99	4.35	1.044
950	3.95	4.59	1.041

valores (Tabla 3.3), comparados con los de laboratorio, son considerablemente mayores.

Al aplicar el método iterativo explicado en la sección 3.1.2, se observó que prácticamente el 93 % de los datos convergían en la cuarta iteración, mientras que el 7 % restante lo hacía en la quinta. Los valores que se obtuvieron para $C_{ref,W}(\lambda)$ se muestran en la Tabla 3.3. Es evidente que $C_{ref,W}$ aumenta con λ , ya que pasa de 3.42 en el UV (370 nm) a 4.59 en el infrarrojo (950 nm). Comparando estos valores con el de referencia obtenido a 637 nm, se observa una mayor dependencia espectral para longitudes de ondas bajas (diferencia de $\approx 23\%$ con $C_{ref,W}(370)$) que para altas (diferencia de $\approx 4\%$ con $C_{ref,W}(950)$). Weingartner et al. (2003) asumieron que no había dependencia espectral en $C_{ref,W}$ debido a que, en sus experimentos, obtuvieron una diferencia menor del 10 % entre 470 - 660 nm. Esto es consistente con los resultados que hemos obtenido, ya que en nuestro caso, la diferencia de $C_{ref,W}$ entre estos canales es de, aproximadamente, el 8 %, siendo el único valor que difiere más, el obtenido a 370 nm. Además, esta diferencia en los valores obtenidos es consistente también con la observada por Schmid et al. (2006) para un valor de $\alpha_{abs} \approx 1$ (en nuestro caso, obtuvimos $\alpha_{abs} = 1.09 \pm 0.25$).

Con los parámetros de calibración ya calculados para los diferentes canales, el siguiente paso fue hallar $b_{abs}(\lambda)$. En este apartado no se hará un análisis de estos resultados, ya que está centrado únicamente en el cálculo y la validación de los parámetros de corrección. Tan solo presentaremos los valores de b_{abs} con el fin de validar el método para poder aplicarlo después sobre las medidas de Burjassot. Los valores de b_{abs} que se obtuvieron eran, en promedio, un 72 % y un 79 % menores que b_{atn} a 370 y 950 nm, respectivamente. Esto es similar a lo publicado en Rizzo et al. (2011), que obtuvieron una diferencia del 75 % con $b_{atn}(450)$.

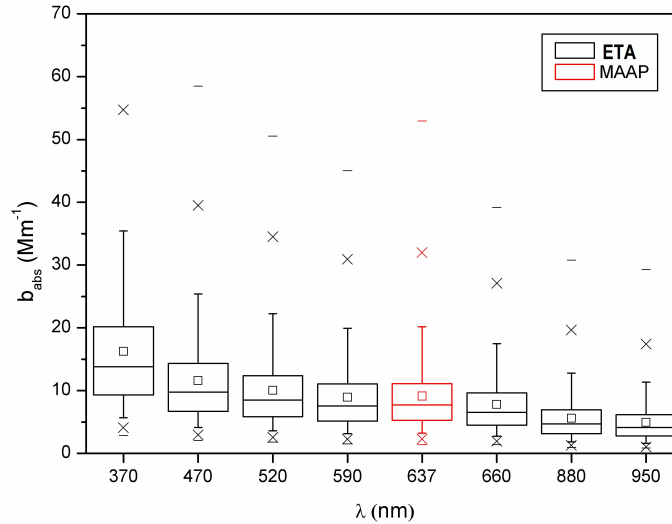


Figura 3.4: Diagrama de cajas con los valores de b_{abs} del etalómetro (negro) y del MAAP (rojo). El cuadrado dentro de cada caja indica el valor medio; la línea central que parte la caja en dos corresponde a la mediana; los límites de cada caja a los valores de los percentiles 25 y 75; las líneas verticales a la desviación estándar; las cruces a los percentiles 5 y 95 y, por último, las líneas horizontales fuera de las cajas representan los máximos y los mínimos. Fuente: Segura et al. (2014).

En la Figura 3.4 se muestra un diagrama de cajas con los b_{abs} obtenidos a partir de los datos del etalómetro y el proporcionado por el MAAP. Esta gráfica se ha empleado para ver cómo las medidas de referencia encajan en la estadística obtenida para cada canal, ya que la dependencia espectral de b_{abs} sigue una ley potencial. Como se puede observar, las estadísticas del canal de referencia (637 nm) se sitúan aproximadamente entre las obtenidas para 590 y 660 nm.

3.3. Calibración en Burjassot

La calibración en Granada sirvió para desarrollar y validar un método con el que poder calcular los valores de b_{abs} para las siete longitudes de onda del etalómetro (Segura et al., 2014). Debido a que la base de datos disponible en Burjassot es mucho más amplia, en este apartado, además del cálculo de los parámetros de calibración, se estudiará la variación estacional de estos.

Corrección de los datos a 637 nm

La corrección aplicada sobre b_{atn} a 637 nm, al igual que en el apartado anterior, es la de Weingartner et al. (2003). En la Figura 3.5 se muestran los resultados

obtenidos antes y después de aplicar la corrección sobre toda la base de datos a 637 nm. Antes de aplicar la corrección, b_{atn} es considerablemente mayor que el de referencia, resultando una pendiente de 3.39 del ajuste de los datos (Figura 3.5a). Tras aplicarla, la pendiente del ajuste se reduce a 0.95, aproximándose más a la bisectriz y por tanto, reduciendo las diferencias entre b_{atn} y $b_{abs,MAAP}$ (Figura 3.5b). Debido a la gran cantidad de datos empleados ($N = 111101$), la Figura 3.5b se ha representado con una escala de color logarítmica que indica la densidad de puntos en cada región con el fin de ver mejor el efecto de la corrección. De esta forma, vemos que los puntos más dispersos que se corresponden con los valores más altos de los coeficientes de absorción ($> 60 \text{ Mm}^{-1}$), son también donde la densidad de puntos es menor, por tanto, tienen menos peso en el ajuste. La región donde la densidad de puntos es mayor se encuentra por debajo de 60 Mm^{-1} y estos datos serán los que influyan más en la estadística final de b_{abs} . La correlación entre los datos es buena en los dos ajustes, aunque mejora tras la corrección de las medidas, pasando de 0.918 a 0.970.

Los parámetros de corrección del etalómetro, como hemos recalado a lo largo de este trabajo, dependen del lugar donde se realizan las medidas a través del tipo de aerosol existente en la atmósfera y más concretamente, de sus propiedades ópticas. De esta forma, variaciones en las propiedades ópticas de los aerosoles pueden traducirse en variaciones de los parámetros $C_{ref,W}$ y f (Sandra-dewi et al., 2008; Collaud-Coen et al., 2010). Basándonos en trabajos anteriores sobre las propiedades ópticas de los aerosoles en Burjassot donde han resaltado diferencias estacionales (Estellés et al., 2007; Esteve et al., 2012b) se ha procedido a calcular los parámetros de corrección teniendo en cuenta la época del año a la que corresponden.

Para corregir el efecto de la multidispersión se calculó $C_{ref,W}$ a 637 nm de la misma manera que en Granada y utilizando el MAAP como instrumento de referencia. Debido a las variaciones estacionales de los aerosoles en nuestra zona, el cálculo se realizó agrupando los datos en invierno, primavera, verano y otoño. Los valores de $C_{ref,W}$ obtenidos son: 3.76 ± 0.03 (invierno), 3.87 ± 0.03 (primavera), 4.32 ± 0.04 (verano) y 4.22 ± 0.03 (otoño). Si comparamos el valor $C_{ref,W}$ de verano en Burjassot con el obtenido en Granada durante el mes de julio (4.22 ± 0.06) vemos que la diferencia es pequeña. Esta similitud, a pesar de las diferencias meteorológicas entre las dos estaciones, puede estar relacionada con que ambas estén situadas cerca de una autovía con mucho tráfico, lo que produce que ambas medidas se encuentren fuertemente influenciadas por las emisiones de los coches y, por tanto, por el mismo tipo de aerosol predominante. De ahí que el valor de este parámetro en ambas estaciones de medida no difiera demasiado.

El *factor de sombra* se calculó tal y como se explica en la sección 3.1.2. Los valores obtenidos a 660 nm para las diferentes estaciones están entre 1.069 (ve-

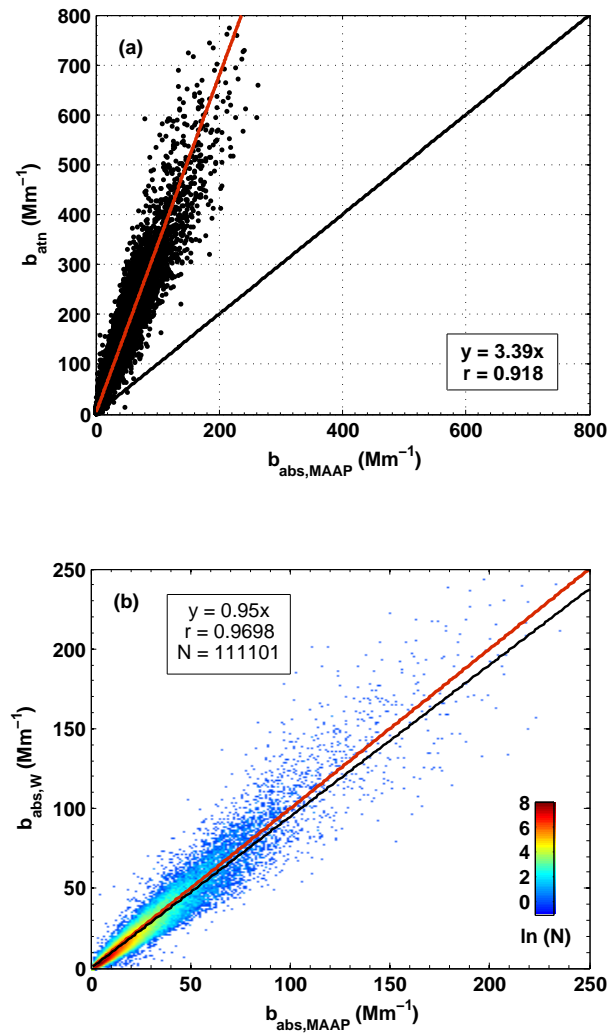


Figura 3.5: Comparación de los coeficientes de absorción del etalómetro frente a los del MAAP a 637 nm en Burjassot: (a) sin corregir, b_{atn} y (b) corregidos aplicando el algoritmo de Weingartner et al. (2003), $b_{abs,W}$.

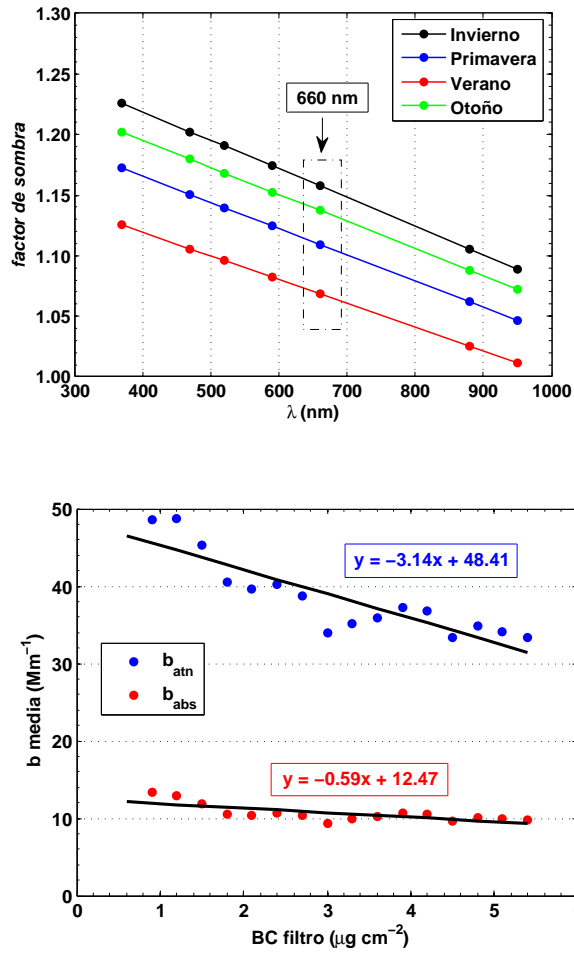


Figura 3.6: (a) Valores obtenidos para el *factor de sombra* en Burjassot para las siete longitudes de onda. Los valores representados corresponden a cada estación del año: invierno (negro), primavera (azul), verano (rojo) y otoño (verde). (b) Evaluación de la corrección del efecto de sombra en Burjassot. Los puntos azules corresponden a b_{atn} vs. BC y los puntos rojos a b_{abs} vs. BC, ambos con sus respectivos ajustes lineales.

rano) y 1.158 (otoño). En la Figura 3.6 se han representado los valores para cada canal del etalómetro durante las diferentes estaciones del año. El rango de las diferentes f obtenidas se encuentra entre 1 y 1.25, valores que concuerdan con lo presentado en otros trabajos (Weingartner et al., 2003; Sandradewi et al., 2008; Collaud-Coen et al., 2010). Espectralmente, se observa que los valores de f presentan el mismo comportamiento en todas las estaciones del año, siendo mayores en el UV (370 nm), y decrecen a medida que aumenta λ , alcanzando su valor mínimo en el infrarrojo (950 nm). Estacionalmente, también se aprecian ciertas diferencias. Los valores máximos para este factor de corrección se obtienen en invierno, mientras que los mínimos son alcanzados en verano. Dado que el cálculo de este factor está relacionado con la carga de aerosoles en el filtro y, por tanto, con la concentración y las propiedades ópticas de los aerosoles, las diferencias obtenidas entre las diferentes estaciones del año entran dentro de lo esperado.

Para evaluar la corrección del efecto de carga se ha aplicado el método propuesto en la sección 3.1.2 a los datos de Burjassot. El resultado antes y después de la corrección se presenta en la Figura 3.6. Los datos representados corresponden a los disponibles desde febrero de 2013 a mayo de 2014 y han sido corregidos atendiendo a los valores específicos de los parámetros de corrección según la estación del año. En la gráfica se puede ver cómo antes de aplicar la corrección, existe una fuerte dependencia de los valores de b_{atn} con la concentración de BC en el filtro. La elección del rango de valores de BC se ha realizado para evitar los datos con mucha dispersión estableciendo como límite el percentil 95 y tomando los valores por debajo de este. Esto se manifiesta en un valor para la pendiente de $-3.14 \text{ Mm}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Tras la corrección, se comprueba cómo la dependencia de los valores de b_{abs} con la concentración de BC decrece considerablemente, resultando una pendiente de $-0.59 \text{ Mm}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ en el ajuste. El valor obtenido indica que los parámetros de corrección compensan considerablemente bien el efecto de carga reduciendo la dependencia con la concentración. Además, se cumple también el criterio del 5 % de diferencia máxima, ya que la diferencia entre la ordenada en el origen tras la corrección (12.47 Mm^{-1}) y el valor medio obtenido para toda la base de datos (12.59 Mm^{-1}) no supera el 1%.

Para entender mejor el efecto de la corrección de las medidas, en la Tabla 3.4 se muestran las estadísticas de b_{atn} , $b_{abs,W}$ y $b_{abs,MAAP}$. En promedio, los valores corregidos son un 73 % más bajos que los de b_{atn} y difieren de los del MAAP en, aproximadamente, un 1%. Se observa también que las estadísticas de b_{MAAP} y $b_{abs,W}$ son similares, lo que indica que no hay grandes diferencias en la distribución de los datos. Con todo esto, se puede concluir este punto con que la corrección aplicada atendiendo a las diferencias estacionales en los parámetros calculados corrige de forma satisfactoria los efectos en las medidas del etalómetro y por tanto, nos sirve como punto de partida para calcular los valores de $C_{ref,W}$ y f para el resto de longitudes de onda del instrumento.

Tabla 3.4: Estadísticas de los datos del MAAP y del etalómetro con y sin corrección a 637 nm (b_{637}). La tabla muestra el valor medio de los coeficientes (\bar{b}_{637}) y su error estándar (ϵ), la desviación estándar (σ), la mediana ($\langle b_{637} \rangle$), el mínimo ($b_{637,min}$), el máximo ($b_{637,max}$) y los percentiles 25 (P25) y 95 (P95).

$b_{637}(Mm^{-1})$	$\bar{b}_{637} \pm \epsilon$	σ	$\langle b_{637} \rangle$	b_{min}	b_{max}	P25	P95
b_{atn}	46.50 ± 0.12	40.32	33.70	0.39	331.11	19.20	131.90
$b_{abs,MAAP}$	12.70 ± 0.03	11.20	8.97	0.04	64.90	5.16	37.20
$b_{abs,W}$	12.59 ± 0.03	11.11	8.98	0.12	79.40	5.13	36.40

Cálculo a otras longitudes de onda

El cálculo de la dependencia espectral de $C_{ref,W}$ se obtiene de la misma forma que en Granada (a través de la ecuación 3.5), pero teniendo en cuenta que los parámetros de los que partimos ahora varían según la estación del año y serán agrupados de esta manera. Dado que en Granada se comprobó que los valores propuestos por Arnott et al. (2005) no eran suficientes para corregir el efecto de la multidispersión del etalómetro, tampoco se emplearán para corregir los datos de la estación de Burjassot.

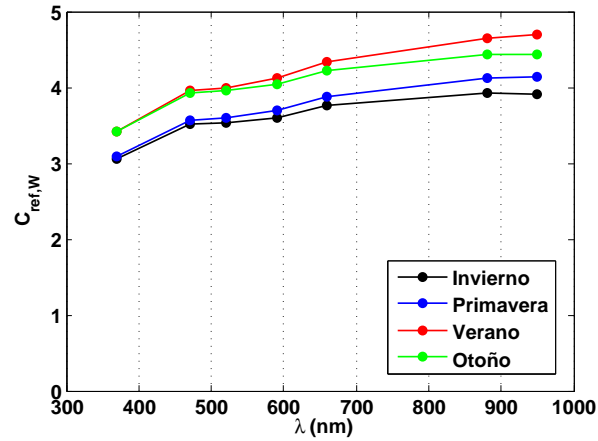


Figura 3.7: Dependencia espectral del parámetro de corrección $C_{ref,W}$ para las cuatro estaciones del año: invierno (negro), primavera (azul), verano (rojo) y otoño (verde).

En primer lugar, se calculó $C_{ref,A}$ sustituyendo los valores de $C_{ref,W}$ a 637 nm en la ecuación 3.5 y utilizando los valores de $m_s(637) \approx m_s(660) = 0.0173$

de la Tabla 3.1. De esta forma, se obtuvieron cuatro valores de $C_{ref,A}$ entre 3.54 (primavera) y 3.99 (otoño). El valor obtenido en Granada en julio de 2012 ($C_{ref,A}(637) = 3.93$) se encuentra dentro de este rango de valores, lo que indica, otra vez, cierta similitud entre una estación y otra. A partir de estos resultados, y asumiendo la misma relación espectral en este parámetro que la publicada en Arnott et al. (2005), se obtienen los valores de $C_{ref,A}$ para los otros canales del etalómetro.

De esta forma, ya estamos en condiciones de poder aplicar el método iterativo explicado en la sección 3.1.2. Al hacerlo, se comprobó que el 95 % de las medidas utilizadas convergían a la tercera iteración. Los resultados obtenidos para las diferentes longitudes de onda se presentan en la Figura 3.7, diferenciados por estaciones. Como se puede ver, el rango de valores de $C_{ref,W}$ se encuentra entre 3.06 y 4.70. Espectralmente, se observa que los valores mínimos se alcanzan a 370 nm (UV) y los máximos a 950 nm (NIR). Estacionalmente, los valores son similares en invierno - primavera y verano - otoño, aunque en cada caso, las diferencias aumentan con la longitud de onda. Comparando estos datos con los de referencia obtenidos a 637 nm se obtiene una diferencia de ~ 20 % en el UV y entre el 4 y el 9 % las longitudes de onda del NIR, 880 y 950 nm, respectivamente.

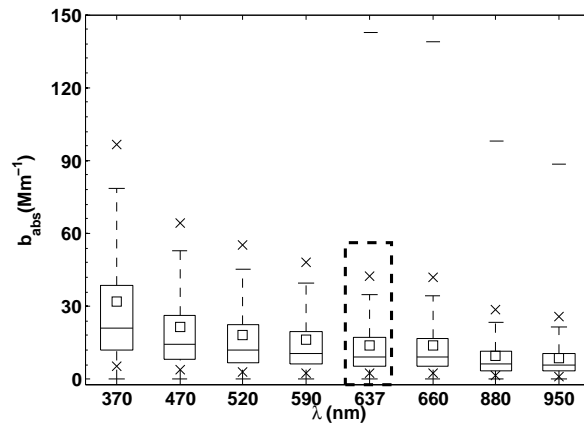


Figura 3.8: Diagrama de cajas con los valores de b_{abs} del etalómetro y del MAAp (637 nm). El cuadrado dentro de cada caja indica el valor medio; la línea central que parte la caja en dos corresponde a la mediana; los límites de cada caja a los valores de los percentiles 25 y 75; las líneas verticales indican los valores máximo y mínimo que se encuentran dentro de 1.5 veces la diferencia entre P75 y P25; las cruces, los percentiles 5 y 95; y, por último, las líneas horizontales fuera de las cajas representan los máximos y los mínimos, que para $\lambda < 637$ se encuentran fuera de escala.

Por último, para estudiar cualitativamente la consistencia de los valores co-

rregidos con los de referencia, se ha representado, igual que se hizo con los datos de Granada, un diagrama de cajas con la base de datos de b_{abs} empleada para la corrección (Figura 3.8). Se observa que los datos de referencia a 637 nm se encuentran entre los valores estadísticos obtenidos para los canales 590 y 660 nm, como era de esperar debido al comportamiento potencial de b_{abs} . De esta manera, se puede concluir este capítulo considerando que los parámetros de calibración obtenidos *in-situ* corrigen de manera satisfactoria los efectos en las medidas del etalómetro y pueden ser aplicados en toda la base de datos considerando las diferencias estacionales. Un análisis detallado del b_{abs} y de otras propiedades ópticas de los aerosoles en la estación de Burjassot se presentará en el siguiente capítulo.

Capítulo 4

Climatología local de aerosoles

En este capítulo se presenta la caracterización de las propiedades de absorción de los aerosoles en Burjassot obtenidas a través de las medidas realizadas entre febrero de 2011 y junio de 2014. Para ello se realizará un análisis temporal del coeficiente de absorción, del exponente de Ångström de absorción y del albedo de dispersión simple. También se estudiarán las correlaciones existentes entre los parámetros y, por último, la influencia del tráfico en nuestras medidas. Las tablas con las estadísticas de este análisis se incluirán en el Anexo A.

4.1. Coeficiente de absorción

A lo largo de este trabajo hemos querido transmitir la importancia de la absorción de los aerosoles en la atmósfera, ya que afectan al balance de energía en la Tierra y contribuyen al calentamiento de la atmósfera (Moosmüller et al., 2009). Aún hoy, la caracterización de este parámetro es crucial para poder desarrollar modelos fiables capaces de detectar y predecir el efecto directo de los aerosoles en el forzamiento radiativo. En este apartado se presentarán los resultados obtenidos para la caracterización de b_{abs} a nivel del suelo en Burjassot entre 2011 y 2014.

La metodología explicada en el capítulo anterior se ha aplicado con el fin de obtener los valores de b_{abs} para los siete canales del etalómetro (370, 470, 520, 590, 660, 880 y 950 nm) durante todo el periodo de medida. A continuación, procederemos a analizar los resultados obtenidos tras la corrección y a estudiar su variación temporal. Las unidades en las que se expresa generalmente el coeficiente de absorción, y que aparecerán de ahora en adelante, son Mm^{-1} .

4.1.1. Variabilidad interanual

En la Figura 4.1 se presenta la evolución del coeficiente de absorción para las siete longitudes de onda del etalómetro. Su valor ha sido obtenido tras aplicar los parámetros de calibración calculados en el capítulo anterior utilizando las medidas del MAAP y del nefelómetro (Anexo A). En total, la base de datos disponible corresponde a 1150 días válidos, empezando en febrero de 2011 y terminando en junio de 2014. En la gráfica pueden apreciarse las interrupciones que sufrieron las medidas. La primera, que corresponde a noviembre de 2011, fue debida a obras en la estación de medida; la segunda, en julio de 2012, corresponde a la campaña que se realizó con el instrumento en Granada y cuyos resultados han sido publicados en Segura et al. (2014).

De la representación de los valores de b_{abs} obtenidos a partir de los canales del etalómetro se puede comprobar cómo la relación espectral entre los coeficientes es siempre muy similar, los valores máximos del coeficiente de absorción se obtienen en el canal de 370 nm (UV) y los mínimos en el de 950 nm (IR). Año a año, la evolución de b_{abs} no parece variar su comportamiento, los valores más altos se alcanzan entre octubre y abril y los más bajos entre mayo y septiembre. Además, también se observa variabilidad en las medidas diarias, lo que nos indica una gran dispersión en el coeficiente de absorción.

Esteve et al. (2012b) también observaron variación en los valores de b_{scat} a lo largo del año, aunque el comportamiento de este parámetro difiere del obtenido para el coeficiente de absorción, ya que los mínimos se obtienen en noviembre - diciembre y los máximos en mayo - junio. Ambos coeficientes están relacionados por los efectos directos que producen en la radiación solar que alcanza la Tierra,

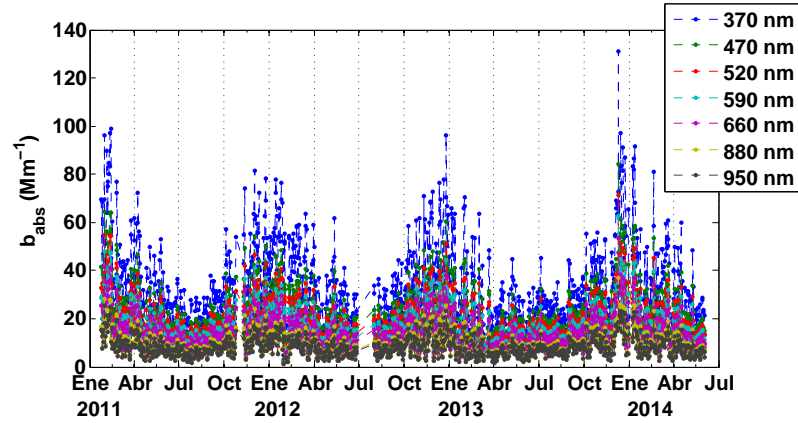


Figura 4.1: Evolución del promedio diario del coeficiente de absorción b_{abs} en las siete longitudes de onda del etalómetro (370, 470, 520, 590, 660, 880 y 950 nm) a lo largo del periodo de medida en la estación de Burjassot.

y que afectan al balance radiativo de esta. Sin embargo, cabe destacar que los valores de b_{scat} obtenidos en la estación de Burjassot, son mucho mayores que los de b_{abs} , con valores medios mensuales que varían entre 59 Mm^{-1} y 99 Mm^{-1} a 550 nm .

La ventaja de disponer de siete canales de medida para determinar b_{abs} es la posibilidad de estudiar la dependencia espectral de este parámetro. Esto resulta de gran importancia puesto que cada canal es sensible a diferentes compuestos, como explicábamos en la sección 2.3.2, lo que nos puede ayudar a identificar episodios puntuales de cierto tipo de aerosoles. Sin embargo, para el análisis estadístico que estamos tratando en esta sección, mostrar gráficamente cada canal puede llegar a ser redundante y aportar poca información nueva. Por lo tanto, en este capítulo se ha optado por representar únicamente gráficas correspondientes a tres de los siete canales de medida: los dos extremos (370 y 950 nm) y uno intermedio, el de 660 nm, por su proximidad al canal de medida del MAAP, con el que realizaremos algunas comparaciones. Los valores estadísticos obtenidos para el resto de los canales de medida se muestran en el Anexo A.

En la Figura 4.2 se ha representado un diagrama de cajas con la estadística mensual de toda la base de datos. Toda la información contenida en los diagramas de cajas que aparecen a partir de este capítulo se presenta de la misma forma: el punto sólido dentro de la caja corresponderá a la media; la horizontal que divide cada caja en dos, a la mediana; los límites superior e inferior de cada caja representarán los percentiles P25 y P75; las líneas horizontales fuera de las cajas indicarán los valores máximos y mínimos que se encuentran a 1.5 veces la

diferencia entre P75 y P25 y, por último, las aspas corresponderán a los máximos y mínimos de la estadística.

A través de esta agrupación de los datos, se va un paso más allá en el análisis mostrado en la Figura 4.1 ya que podemos analizar mes a mes, durante los tres años y medio de medidas, la evolución del b_{abs} . Los datos utilizados para realizar la estadística proceden de las medias diarias del apartado anterior. Aunque el comportamiento de b_{abs} es prácticamente igual en los tres casos, los valores obtenidos son mucho más altos a 370 nm, donde se llegan a alcanzar los 60 Mm^{-1} de media en algunos meses, que a 950 nm, donde los valores medios máximos apenas llegan a 15 Mm^{-1} . Esta diferencia espectral será analizada de forma más detallada con el exponente de Ångström de absorción en la siguiente sección.

Por otro lado, el comportamiento que ya intuíamos en la Figura 4.1 se hace patente al agrupar los datos mensualmente. En la Figura 4.2 vemos que en los tres canales de medida representados, la evolución de b_{abs} sigue un comportamiento similar que se repite año a año. Diciembre y enero son los meses donde se alcanzan los valores máximos de b_{abs} , mientras que los mínimos se obtienen en pleno verano (julio y agosto). La evolución observada es que b_{abs} comienza el año con valores máximos que descienden hasta alcanzar un mínimo en verano. En todo el periodo de medidas, el mes con el valor medio de b_{abs} máximo, es diciembre de 2013 y el de b_{abs} mínimo, julio de 2011.

También se observan diferencias en la dispersión de los datos, que es mayor en los meses donde los valores de b_{abs} son más altos, especialmente en diciembre y enero, que cuando son más bajos, p.e. meses de verano. Esta diferencia encuentra su explicación en la meteorología, ya que las condiciones en la región de estudio son mucho más variables en los meses de invierno que en los de verano. En invierno se alternan situaciones anticiclónicas, que favorecen la acumulación de partículas en la superficie (Segura et al., 2013a), con sistemas procedentes del Atlántico que provocan la eliminación de estas partículas mediante procesos de advección o deposición húmeda. Además, una fuente local que afecta de forma directa a las medidas, provocando grandes variaciones según la hora, es el tráfico de la autovía de entrada a Valencia, menor en los meses de verano. La influencia del tráfico en los datos la analizaremos en la sección 4.5, a través del estudio de las diferencias entre medidas realizadas entre semana y los fines de semana.

Para concluir este punto, en el anexo A se muestran las tablas con las estadísticas obtenidas para cada año completo por separado (2011, 2012 y 2013), para cada canal del etalómetro. Los valores medios obtenidos son muy próximos, con apenas una diferencia de 1 o 2 Mm^{-1} . Para las medianas, las diferencias son algo mayores, obteniéndose un valor máximo en 2012 y un mínimo en 2013 en los siete canales de medida. En cuanto a los máximos de la estadística, se observa que en 2013 estos son mucho más altos que en los años anteriores. Sin embargo, tres años

de medida no son suficientes para poder afirmar con seguridad ninguna tendencia en el b_{abs} . Por último, existe otra diferencia que no nos permite comparar los tres años en las mismas condiciones y es que, mientras en 2013 se disponen de datos de todos los meses (350 días), en 2011 y 2012 faltan enero y julio, respectivamente, lo que hace que el número total de días analizados sea menor, 323 para 2011 y 329 para 2012.

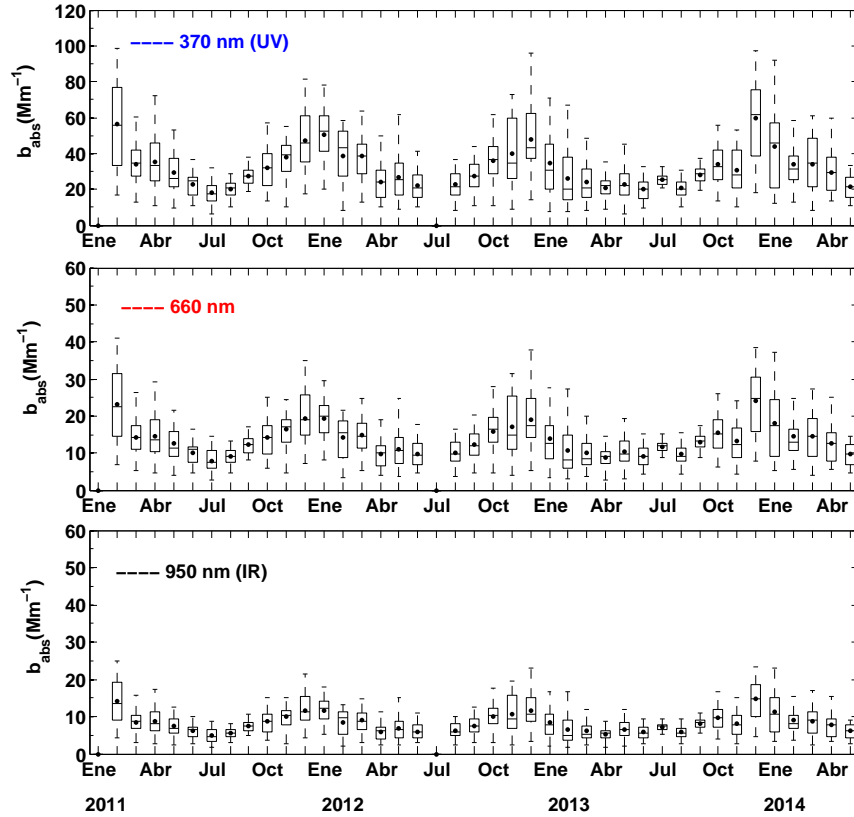


Figura 4.2: Evolución interanual de b_{abs} para tres longitudes de onda diferentes (370, 660 y 950 nm) en la estación de Burjassot con los datos agrupados mes a mes.

4.1.2. Variabilidad anual

En este apartado, se analiza la evolución anual del b_{abs} agrupando el promedio de todos los datos por meses. En la Figura 4.3 se pone de manifiesto para los tres casos el mismo comportamiento observado en el apartado anterior durante los tres años de medida. Los meses donde b_{abs} es mayor coinciden también con los

de más dispersión y son los que van de octubre a marzo (otoño e invierno). Entre abril y septiembre los valores de b_{abs} , así como la dispersión, son menores. Agosto es el mes donde tanto la media como la dispersión son mínimas, y diciembre y enero donde son máximas.

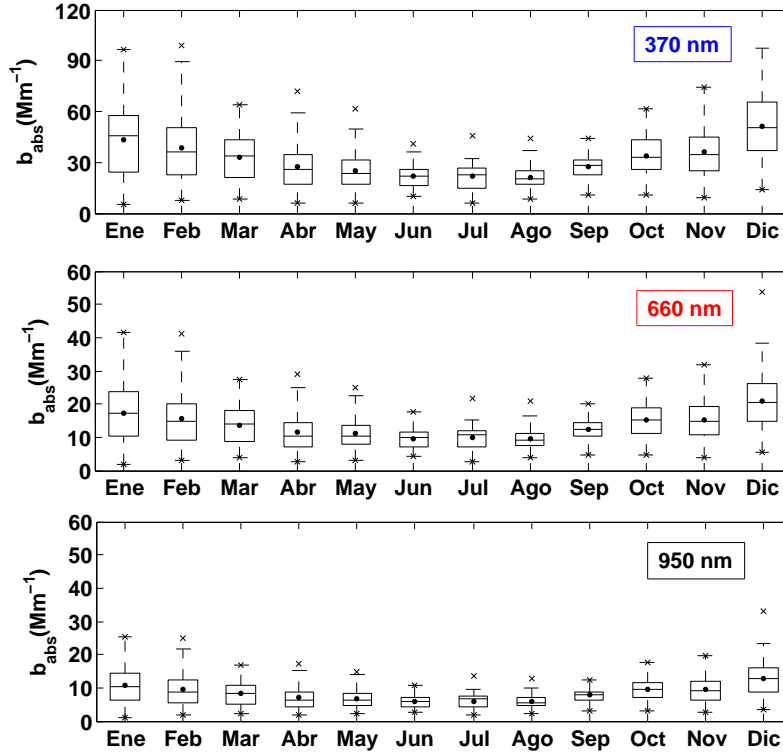


Figura 4.3: Estadística por meses de la evolución de b_{abs} para tres longitudes de onda diferentes (370, 660 y 950 nm) en la estación de Burjassot.

En la Figura 4.4 se muestra el histograma de frecuencias para el b_{abs} en intervalos de 5 Mm^{-1} para los tres canales anteriores (370, 660 y 950 nm). Para el canal del ultravioleta solo un 30 % de las medidas se encuentra por debajo de 20 Mm^{-1} , situándose la mayor cantidad de datos entre $20 - 30 \text{ Mm}^{-1}$. En general, los datos están muy distribuidos, ya que a partir de los 30 Mm^{-1} desciende suavemente con una cola que llega hasta 100 Mm^{-1} . Para los otros dos canales más del 50 % de los datos se encuentra por debajo de 20 Mm^{-1} . Es especialmente notable lo obtenido en el canal del infrarrojo, ya que, prácticamente el 80 % de los datos, se encuentran por debajo de 10 Mm^{-1} . En ambos casos la cola desciende suavemente hasta alcanzar valores de 55 Mm^{-1} (660 nm) y 35 Mm^{-1} (950 nm), valores

mucho menores que a 370 nm. Este diagrama muestra las diferencias existentes en la distribución de datos de cada canal. En el anexo A se presentan las tablas con las estadísticas para cada mes y la anual. El número de meses computados para la estadística mensual varía entre 2 y 4 meses, siendo el mes de julio el menos representado debido a la campaña de Granada en 2012.

Normalmente, b_{abs} suele proporcionarse entre 500 y 700 nm dependiendo del instrumento empleado. El valor medio mensual de b_{abs} a 660 nm en la estación de Burjassot, varía entre 9.6 Mm^{-1} (agosto) y 20.8 Mm^{-1} (diciembre), obteniéndose un promedio anual de $13.5 \pm 0.2 \text{ Mm}^{-1}$ y una desviación estándar y una mediana de 6.8 Mm^{-1} y 12.3 Mm^{-1} , respectivamente. En la Tabla 4.1 se muestran valores del coeficiente de absorción que han sido medidos en distintos puntos del mundo. En la Península Ibérica, los valores de Burjassot han sido comparados con los observados en otras zonas: en Évora se obtuvo un valor anual de 9 Mm^{-1} a 637 nm (Pereira et al., 2014), en Covilha, de 12 Mm^{-1} a 522 nm (Mogo et al., 2012), y en Granada, el valor obtenido entre diciembre de 2005 y noviembre de 2007, fue de 21 Mm^{-1} a 637 nm (Lyamani et al., 2010). El valor obtenido en Burjassot se encuentra entre los de estos tres lugares. Analizando la estadística mensual, en Burjassot vemos que la evolución es muy similar a las que se obtuvo en dichas estaciones, con mínimos marcados en los meses de verano y máximos en invierno.

Durante la campaña en Granada, se obtuvo un valor de $8 \pm 5 \text{ Mm}^{-1}$ a 660 nm (Segura et al., 2014), menor que el obtenido en Burjassot de $10 \pm 4 \text{ Mm}^{-1}$, en julio. El valor medio obtenido también está por debajo del que se obtuvo en Toulon (Francia), entre 2005 - 2006, de 22 Mm^{-1} (Saha et al., 2008). Greenwald et al. (2007) obtuvieron valores de 8 Mm^{-1} a 660 nm en Atlanta (EE. UU.) durante el verano. En México, durante la campaña MILAGRO en marzo de 2006, se obtuvo un valor de 37 Mm^{-1} a 550 nm, muy superior al de 18.5 Mm^{-1} a 520 nm obtenido en Burjassot en ese mismo mes. Como se puede ver en la Tabla 4.1, hay mucha variabilidad en los valores de b_{abs} dependiendo de la localización. De esta manera, se ve claramente que en las zonas rurales o alejadas de la actividad antropogénica los valores son bastante bajos (p.e., Barrow (EE.UU.) o Finokalia (Grecia)). Sin embargo, en las zonas urbanas los resultados registrados son muy dispersos, aunque normalmente tienen en común que son superiores a los de las zonas rurales. El rango de los valores obtenidos en la literatura varía desde 8 Mm^{-1} en pequeñas ciudades como Évora hasta los 56 Mm^{-1} en grandes urbes como Pekín (China).

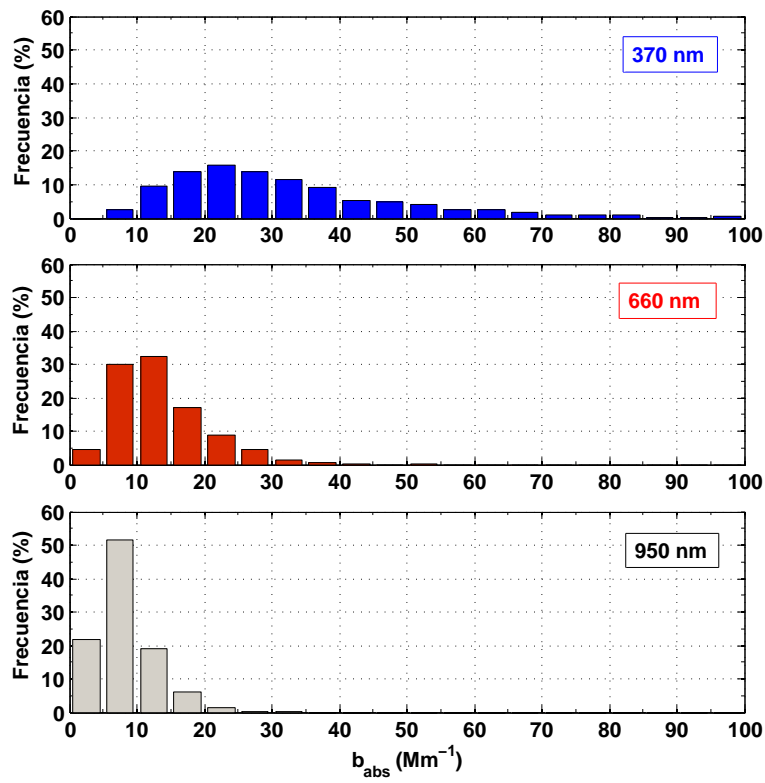


Figura 4.4: Histograma con la distribución anual de frecuencias de b_{abs} para tres longitudes de onda diferentes (370, 660 y 950 nm) en la estación de Burjassot.

Tabla 4.1: Valores registrados para el coeficiente de absorción en distintas partes del mundo.

Lugar	$b_{obs} \pm \sigma$ (Mm^{-1})	λ (nm)	Periodo	Instrumento	Tipo	Referencias
Burjassot	16 ± 8	520	Feb. 2011 - Jun. 2014	Etalómetro	Urbano	-
	14 ± 7	660	Feb. 2011 - Jun. 2014	Etalómetro	Urbano	-
<i>Europa</i>						
Évora (Portugal)	9 ± 10	637	2007 - 2013	MAAP	Urbano	Pereira et al. (2014)
Covilha (Portugal)	12 ± 7	522	Oct. 2009 - Jul. 2010	PSAP	Urbano	Mogo et al. (2012)
Granada (España)	21 ± 10	637	Dic. 2005 - Nov. 2007	MAAP	Urbano	Lyamani et al. (2010)
Montseny (España)	2.8 ± 2.2	637	Nov. 2009 - Oct. 2010	MAAP	Rural	Pandolfi et al. (2011)
Toulon (Francia)	22	550	2005 - 2006	Etalómetro	Urbano	Saha et al. (2008)
Viena (Austria)	8 - 30	637	Verano 2002	MAAP	Urbano	Hitzenberger et al. (2006)
Finokalia (Grecia)	6 ± 4	565	Mar. 01 - Jun. 02	PSAP	Rural	Vrekoussis et al. (2005)
<i>Asia</i>						
Hong Kong (China)	20 ± 10	565	Sep. 1997 - Abr. 1999	PSAP	Urbano	Man and Shih (2001)
Pekín (China)	56 ± 50	525	2005 - 2006	Etalómetro	Urbano	He et al. (2009)
Tongyu (China)	8 ± 6	520	Primavera 2010	Etalómetro	Rural	Wu et al. (2012)
<i>América</i>						
Atlanta (EE.UU.)	8 ± 6	567	Agos. 2004	PSAP	Urbano	Greenwald et al. (2007)
México D. F. (México)	37	637	Marzo 2006	MAAP	Urbano	Marley et al. (2009)
Barrow (EE.UU.)	0.4 ± 0.4	550	Oct. 1997 - Sep. 2000	PSAP	Rural	Delene and Ogren (2002)
Bondville (EE.UU.)	4.7 ± 2.3	550	Sep. 1996 - Sep. 2000	PSAP	Urbano	Delene and Ogren (2002)

4.1.3. Dependencia estacional

En la Figura 4.5 se ha representado la distribución estacional de frecuencias a 660 nm, ya que las de los canales restantes son muy similares dentro de sus rangos de valores correspondientes. En esta gráfica puede verse el diferente comportamiento estacional, ya que la amplitud de la distribución varía según la estación del año.

En invierno los valores están más distribuidos que para el resto de las estaciones, con casi un 80 % de los datos entre 5 Mm^{-1} y 25 Mm^{-1} . Esto está relacionado con la dispersión que se ha observado en el análisis anterior, y que era mayor para estos meses. En primavera, aunque sigue habiendo dispersión, los valores se acumulan en un rango más pequeño. De esta manera, se observa que ~ 90 % de los datos se encuentran entre 5 Mm^{-1} y 20 Mm^{-1} . En verano, se obtiene que más del 80 % de los datos están entre 5 Mm^{-1} y 15 Mm^{-1} , lo que concuerda con que la dispersión sea aún menor. Por último, en otoño el rango de medidas vuelve a crecer y más del 80 % de los datos vuelve a situarse entre 5 Mm^{-1} y 20 Mm^{-1} .

4.1.4. Variabilidad a lo largo del día

A lo largo de este trabajo se ha mencionado cómo determinadas fuentes locales (p.e., tráfico) tienen una influencia directa en las medidas registradas por el etalómetro. Esto se ha analizado a través del estudio de la evolución diaria estacional de b_{abs} (Figura 4.6). Igual que en el caso anterior, no se observaron variaciones en la evolución diaria de b_{abs} para los diferentes canales de medida, por lo que únicamente se ha representado gráficamente la correspondiente al canal de 660 nm.

Para todas las estaciones del año se observan claros patrones diarios. Excepto en verano, para las otras tres estaciones se observan dos máximos en la evolución, uno por la mañana, entre las 5:00 y las 7:00 GMT, que es alcanzado a diferente hora dependiendo de la estación del año, y otro por la tarde, entre las 18:00 y las 21:00 GMT. Este segundo pico, decrece de invierno a primavera, hasta desaparecer por completo en verano. También se observa un mínimo: a las 3:00 GMT en otoño e invierno, y sobre las 14:00 GMT en primavera y verano. El pico de la mañana es el más alto del día en primavera, otoño y verano, pero no en invierno, cuando es superado por el de la tarde. La hora en la que el pico alcanza su máximo va desplazándose según las estaciones del año, desde las 5:00 - 6:00 GMT en verano a las 7:00 - 8:00 GMT en invierno. Este desplazamiento es debido a la hora local, concretamente al cambio horario estacional que se produce por motivos de ahorro energético. Tras el pico matutino, los valores decrecen hasta un mínimo relativo alrededor de las 14:00 GMT y vuelven a ascender por la tarde.

En la campaña de Granada, se obtuvo un patrón muy similar (Lyamani et al.,

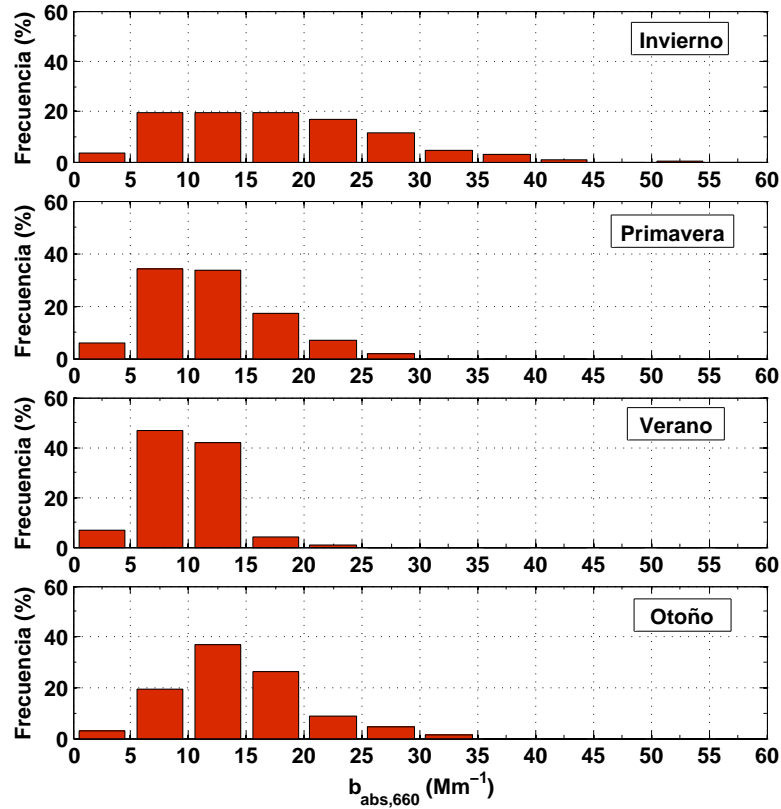


Figura 4.5: Histograma con la distribución estacional de frecuencias del coeficiente de absorción a 660 nm, $b_{abs,660}$, en la estación de Burjassot.

2010; Segura et al., 2014). Estos ciclos diarios que se observan en las medidas son típicos de zonas urbanas (Horvath et al., 1997). Esteve et al. (2012b) obtuvieron, en la evolución diaria del coeficiente de dispersión, el mismo pico de la tarde que se observa en la Figura 4.6, pero no el de la mañana. Esta diferencia entre ambos coeficientes puede tener su relación con la humedad que afecta de forma directa a las medidas del nefelómetro y, no tanto, a las del etalómetro. Los valores medios estacionales de humedad relativa para el pico observado durante la mañana se encuentran entre el 70 % y el 80 % según la estación del año, mientras que cuando comienzan a aumentar los valores de b_{abs} y b_{scat} alrededor de las 16:00 GMT, la humedad relativa está entre el 55 % y el 60 % (Esteve et al., 2012b).

Para complementar y explicar de forma *cualitativa* la evolución diaria de b_{abs} ,

en la Figura 4.6 se han incluido también gráficas con la evolución diaria estacional de la altura de la capa de mezcla (h) y del número de vehículos por hora ($N_{\text{vehículos}}$). La evolución de la capa de mezcla ha sido obtenida a través del modelo de HYSPLIT (Draxler and Hess, 1998). El modelo obtiene la altura de la capa límite a través de la temperatura potencial, siendo la altura de esta aquella en la que la temperatura potencial excede la de la superficie en 2 K. De esta forma, analizando el perfil de la temperatura se determina la altura de la capa de mezcla. Los resultados son obtenidos a partir de datos meteorológicos con una resolución de 6 horas e interpolados a 3 horas, aunque en este trabajo, para hacerlos coincidir con nuestras medidas los hemos interpolado a cada hora. De los datos obtenidos con HYSPLIT, García et al. (2007) proponen utilizar los que se obtienen a partir de mediodía, cuando la altura de la capa de mezcla está desarrollada al máximo. Los datos de tráfico de la autovía CV-35 han sido proporcionados por el Ayuntamiento de Valencia con una resolución de una hora.

Estacionalmente, existen grandes diferencias en la altura alcanzada por la capa de mezcla, siendo mayor en verano que en invierno. La altura de la capa de mezcla hace que se dispersen los aerosoles concentrados en la capa más cercana a la superficie y esto puede verse reflejado en el descenso que se produce en b_{abs} en las horas centrales del día. Respecto al tráfico, en la gráfica se observa cómo entre las 21:00 y las 03:00 GMT el número de vehículos por hora alcanza valores muy bajos mientras que a partir de las 5:00 GMT y hasta las 18:00 GMT se mantiene en valores elevados. A simple vista no se observa relación entre el descenso de b_{abs} durante las horas centrales del día y el tráfico. Esto indica que el efecto de la variación de la altura de la capa de mezcla tiene una influencia mayor en las medidas de b_{abs} que el tráfico. Estacionalmente, no se observan grandes diferencias en el tráfico, a excepción del desfase horario entre invierno y el resto de estaciones y una ligera disminución en $N_{\text{vehículos}}$ durante verano.

Este análisis se ha hecho de manera cualitativa para comprender cómo podía estar relacionada la evolución de b_{abs} con los diferentes factores meteorológicos y el tráfico. Como perspectiva futura, queda pendiente la inclusión de más parámetros meteorológicos y su estudio estadístico para encontrar relaciones entre estos y b_{abs} .

4.2. Exponente de Ångström de absorción

Como se ha visto en el apartado anterior, en general, el coeficiente de absorción decrece con la longitud de onda, y este comportamiento puede ser descrito a través de un ajuste potencial, como se observa en la siguiente ecuación:

$$b_{abs}(\lambda) = K \cdot \lambda^{-\alpha_{abs}} \quad (4.1)$$

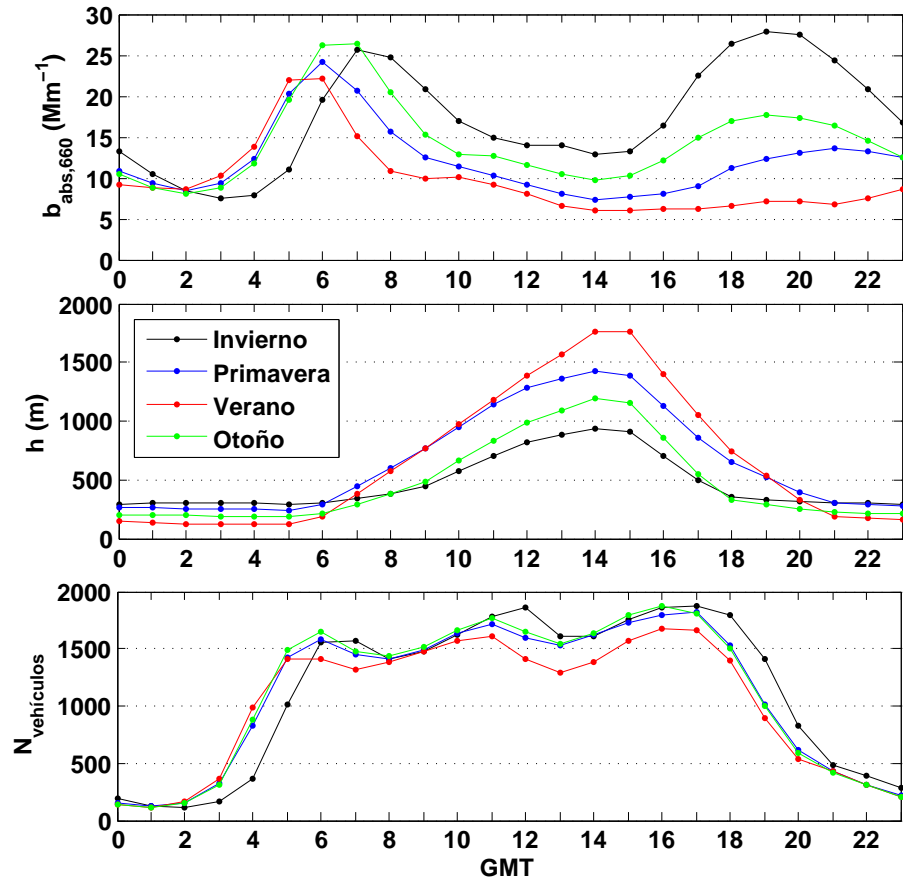


Figura 4.6: Evolución diaria estacional de: el coeficiente de absorción a 660 nm en la estación de Burjassot ($b_{abs,660}$), la altura de la capa de mezcla (h) y del tráfico en la autovía CV-35 ($N_{vehiculos}$).

donde K es una constante del ajuste, λ es la longitud de onda y α_{abs} es el exponente de Ångström de absorción. El valor adoptado por este parámetro se relaciona con el tipo de aerosol presente en la atmósfera. El valor mínimo que suele adoptar este parámetro es 1, e indica una dependencia de λ^{-1} en el coeficiente de absorción. Este valor es típico de zonas urbanas donde predomina el BC, resultado de procesos incompletos de combustión, p. e., vehículos a motor de combustión interna (Bergstrom et al., 2007). Valores cercanos o por encima de 2 están relacionados con polvo mineral, ya que la dependencia espectral en este caso aumenta (Bergstrom et al., 2007). Sin embargo, al tratarse de un valor indicativo, existen muchos matices a tener en cuenta dentro de ese intervalo, como se verá en los siguientes apartados.

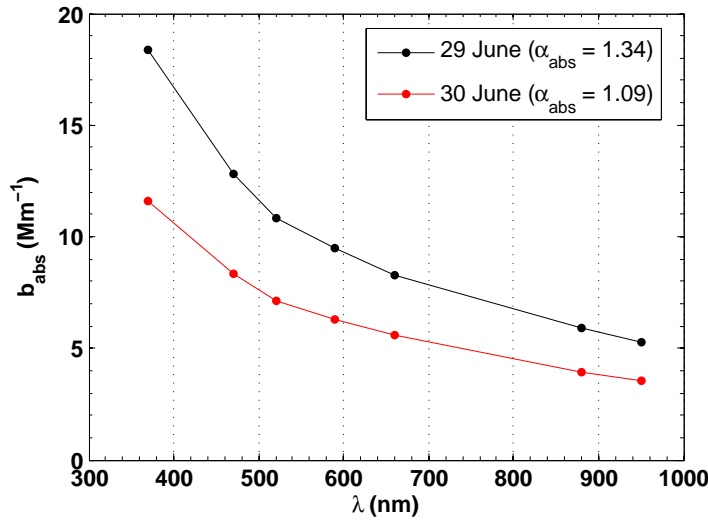


Figura 4.7: Coeficiente de absorción (b_{abs}) en función de la longitud de onda (λ) de cada uno de los siete canales del etalómetro obtenido en Granada para el 29 (negro) y 30 (rojo) de junio de 2012. La leyenda incluye el valor de α_{abs} calculado a partir del espectro de b_{abs} .

Como ejemplo de lo que comentábamos sobre los diferentes valores que puede adoptar α_{abs} , en la Figura 4.7 se muestra la variación espectral de la media diaria de b_{abs} obtenida en Granada los días 29 y 30 de junio de 2012, junto con el valor de α_{abs} en cada caso (Segura et al., 2014). La elección de estos dos días se debe a que durante el 29 de junio de 2012 las medidas de suelo se vieron afectadas por una fuerte intrusión de polvo sahariano mientras que el 30 de junio la intrusión ya había finalizado. A primera vista, podemos ver que los espectros obtenidos uno y otro día son diferentes, alcanzando valores más altos el coeficiente de absorción

medido durante la intrusión (día 29) que tras esta (día 30). Además, la diferencia entre los valores medidos los dos días es mayor en el UV que en el IR. Esto hace que α_{abs} alcance valores más altos durante la intrusión ($\alpha_{abs} = 1.34$) que una vez finalizada esta ($\alpha_{abs} = 1.09$). De esta forma α_{abs} puede servir como indicador del tipo de aerosol presente en la atmósfera. Sin embargo, cabe destacar que estos valores quedan lejos de lo explicado en el párrafo anterior para aerosoles de polvo mineral. Esto es debido a que a nivel de suelo hay mucha mezcla de aerosoles debido a las diferentes fuentes (tráfico, intrusión sahariana, etc.) y por tanto, es difícil aislar un único tipo.

En este trabajo, α_{abs} se ha obtenido a partir del ajuste de todo el espectro proporcionado por los siete canales de medida del etalómetro, esto es, de 370 a 950 nm. A continuación, se presenta el análisis temporal realizado sobre α_{abs} , igual que se ha hecho en la sección anterior con b_{abs} .

4.2.1. Variabilidad interanual

En la Figura 4.8 se muestra la evolución de α_{abs} durante todo el periodo de medida. Se observa cierta tendencia anual, aunque con más variabilidad que para el coeficiente de absorción. Los valores mínimos son obtenidos cada año en octubre y los máximos entre febrero y marzo. Existen algunos mínimos en días aislados, que pueden ser debidos a episodios puntuales. Los valores obtenidos se encuentran alrededor de 1.3 y 1.5, exceptuando dichos casos particulares. Los valores más altos fueron obtenidos entre enero y abril de 2012, llegando a superar 1.6.

En la Figura 4.9 se han agrupado los datos anteriores por meses y se han representado a través de un diagrama de cajas, para poder estudiar mejor la evolución interanual. Año a año, los valores máximos son alcanzados entre enero y abril, y los mínimos entre septiembre y noviembre. Aunque la dispersión de los datos no es demasiado grande, se observa que esta es mayor en los meses donde α_{abs} es mayor. En mayo de 2013 también se observa una dispersión de los datos bastante grande debido a unos valores mínimos cercanos a 1.2 que se obtuvieron algunos días. Los valores medios obtenidos año a año (con su desviación estándar) van desde 1.40 ± 0.07 , en 2013, a 1.45 ± 0.09 , en 2012. En general, la diferencia entre valores medios y mediana para todos los meses no es muy elevada, lo que indica que la distribución está poco sesgada.

Febrero de 2012 es el mes con valores más altos de toda la distribución, llegando a tener una diferencia de 0.2 con el valor medio. Estos valores suelen estar asociados a intrusiones de polvo sahariano, aunque estas no suelen ser propias de los meses de invierno debido a la posición del Cinturón Intertropical (Esteve et al., 2012b). Si recordamos de la Figura 4.2, los valores de b_{abs} obtenidos para este mes

no son excesivamente altos si los comparamos con los obtenidos para otros años. Sin embargo, observando las medidas de espesor óptico de aerosoles (AOD) proporcionadas por AERONET en nuestra estación, sí que existe cierta diferencia con los valores de febrero de 2011 y 2013. AERONET es una red federada de fotómetros solares CIMEL que realizan medidas atmosféricas desde suelo con el fin de poder caracterizar las propiedades ópticas de los aerosoles en columna. Es importante tener en cuenta que en este trabajo se están midiendo propiedades *in-situ* y no en columna, por lo que los resultados publicados utilizando AERONET no han de coincidir, necesariamente, con los obtenidos en suelo.

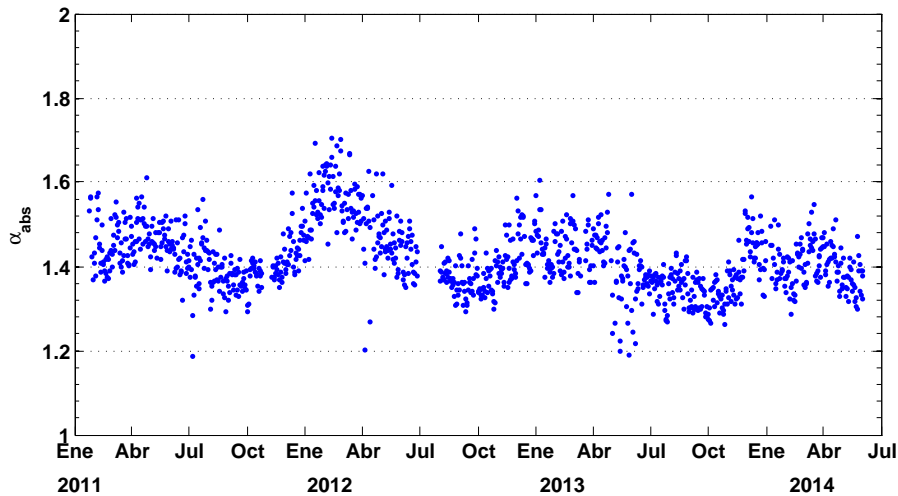


Figura 4.8: Evolución del promedio diario del exponente de Ångström de absorción α_{abs} de 370 - 950 nm en la estación de Burjassot.

Utilizando estos datos se observa que en febrero de 2012 se obtienen valores medios diarios de AOD para el canal de 550 nm por encima de 0.1 prácticamente todos los días del mes (llegando en ocasiones a superar 0.2) mientras que para los otros años, exceptuando episodios puntuales, estos no suelen alcanzar el valor de 0.1. El hecho de que los valores de AOD sean más altos está relacionado directamente con una mayor presencia de aerosoles en la columna atmosférica y, si estos se encuentran a nivel de suelo, pueden influir en los valores de α_{abs} obtenidos con el etalómetro. Como veremos en el siguiente apartado, estos valores altos de α_{abs} pueden ser debidos a situaciones de mezcla a nivel de superficie cuya composición podría averiguarse complementando las medidas con análisis químicos si estuvieran disponibles en la estación.

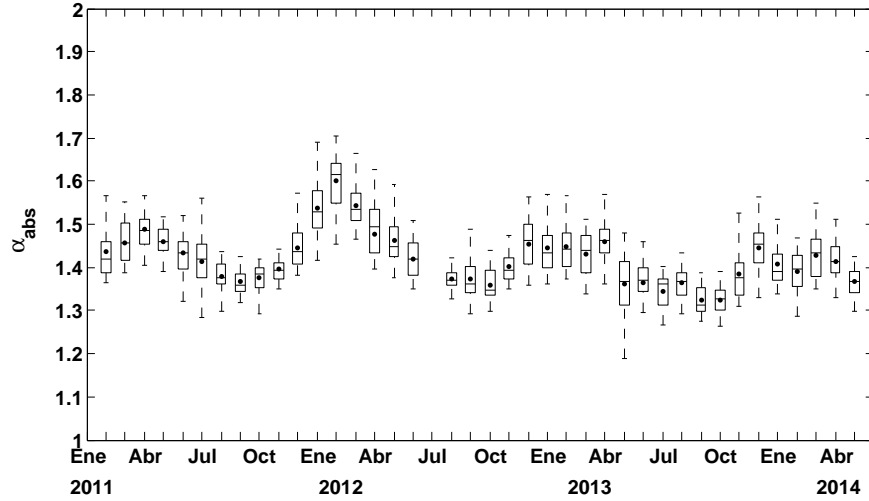


Figura 4.9: Evolución interanual de α_{abs} en la estación de Burjassot agrupada por meses durante todo el periodo de medidas, desde febrero de 2011 a mayo de 2014.

4.2.2. Variabilidad anual

En la Figura 4.10 se muestra la estadística por meses de α_{abs} en un diagrama de cajas. La coincidencia en la mayoría de casos de la media y la mediana nos indica, otra vez, una distribución de datos poco sesgada. Se puede observar que tanto los valores máximos como los mínimos son muy variables. Los máximos oscilan entre 1.704 en febrero y 1.439 en octubre, y los mínimos entre 1.339 en enero y 1.187 en julio. En general, la dispersión es mayor de enero a julio y menor de agosto a diciembre, sin embargo, la desviación estándar de los datos no llega a superar 0.15, lo que indica que la dispersión de los datos, aun con sus diferencias, no es muy grande.

El valor medio mensual de α_{abs} varía entre 1.352 ± 0.004 en octubre y 1.470 ± 0.009 en febrero, con un promedio anual de 1.420 ± 0.002 (y una mediana y una desviación estándar de 1.409 y 0.078, respectivamente). En la campaña de Granada, se obtuvo un valor medio (con su desviación estándar) de 1.1 ± 0.3 en julio de 2012 (Segura et al., 2014). Este valor es ligeramente menor que el obtenido en la estación de Burjassot (1.38 ± 0.07). Al principio de la sección, hemos comentado que en las zonas urbanas dominadas por BC el valor de este parámetro suele estar en torno a 1. Esto concuerda bastante bien con lo que obtuvimos en Granada, pero no lo hace tanto con lo obtenido en Valencia. Desde hace unos años, se empieza a hablar de un tipo de aerosol urbano similar al BC

pero con algunas diferencias espectrales. Se trata de un grupo de compuestos al que se le ha asignado el nombre de *Brown Carbon* (BrC) y que, espectralmente, se diferencia del BC porque ser más sensible a longitudes de onda cortas (UV) lo que resulta en valores de α_{abs} más altos que para el BC (Mallet et al., 2013). Moosmüller et al. (2009) describen este tipo de compuesto como uno formado por carbón orgánico soluble en agua (WSOC) o por sustancias húmicas procedentes de emisiones del suelo o biogénicas (Limbeck et al., 1996). Por lo tanto, basándonos en esto y sin olvidar que nuestro clima es mucho más húmedo que el de Granada, podemos relacionar los resultados obtenidos de α_{abs} en la estación de Burjassot con la posible presencia de BrC. Sin embargo, sería necesario un análisis químico para poder ser concluyentes en este aspecto, y solo se apunta aquí a modo de hipótesis.

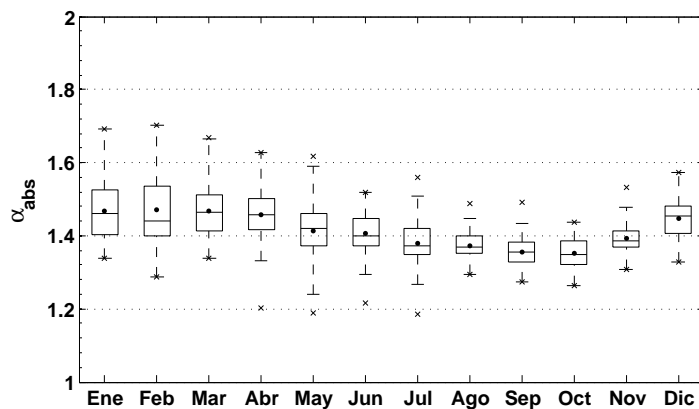


Figura 4.10: Diagrama de cajas con la distribución anual de α_{abs} en la estación de Burjassot.

Giles et al. (2012) analizaron los diferentes valores de $\alpha_{abs,440-870}$ obtenidos en otros trabajos en función del tipo de aerosol predominante utilizando medidas de AERONET. Siguiendo con el artículo de Giles et al. (2012), para polvo desértico obtuvieron α_{abs} entre 1.7 ± 0.6 en Banizoumbou (Nigeria) y 2.0 ± 0.6 en Cabo Verde; para aerosol urbano o industrial obtuvieron valores entre 1.1 ± 0.2 en Shirahama (Japón) y 1.4 ± 0.4 en Ispra (Italia); para mezcla de diferentes tipos de aerosoles (p.e., urbano y polvo desértico) los valores que obtuvieron están entre 1.2 ± 0.5 en Sede Boker (Israel) y 1.8 ± 0.4 en Xianghe (China) y por último, para los aerosoles procedentes de la quema de biomasa los valores obtenidos se encuentran entre 1.2 ± 0.2 en Mongu (Zambia) y 1.8 ± 0.5 en Bonanza Creek (Canadá).

En otro artículo, Mallet et al. (2013) analizaron la absorción de los aerosoles en

el Mediterráneo también a través de las estaciones de AERONET. Para zonas con contaminación urbana como Lecce, Toulon, Barcelona, Roma, Atenas o Burjassot, obtuvieron valores entre 1 y 1.5. En el caso concreto de Burjassot obtuvieron un α_{abs} medio con su desviación estándar de 1.18 ± 0.43 , ligeramente menor del medido *in-situ* de 1.42 ± 0.08 (desviación estándar).

En la Figura 4.11 se muestra la distribución total de frecuencias de α_{abs} . Como se puede ver, más del 75 % de los datos se encuentran por debajo de 1.5, valores característicos de zonas urbanas e industriales que pueden ser resultado, en algunos casos, de la mezcla de aerosoles de origen antropogénico con los resultantes de la quema de biomasa o con restos de polvo desértico o, como decíamos antes, de la presencia de BrC. El hecho de que menos del 20 % de las medidas supere el valor de 1.5, indica que se trata de episodios puntuales, como por ejemplo, los debidos a intrusiones de polvo sahariano.

Por tanto, se puede decir que nuestra región está caracterizada por una mezcla de aerosoles donde dominan los tipo urbano o industrial (BC o BrC) con algunos de origen agrícola (quema de biomasa) y con episodios puntuales de intrusiones de polvo desértico. La proximidad de la ciudad de Valencia, así como de la autovía, resulta determinante en el tipo de aerosol que domina la distribución.

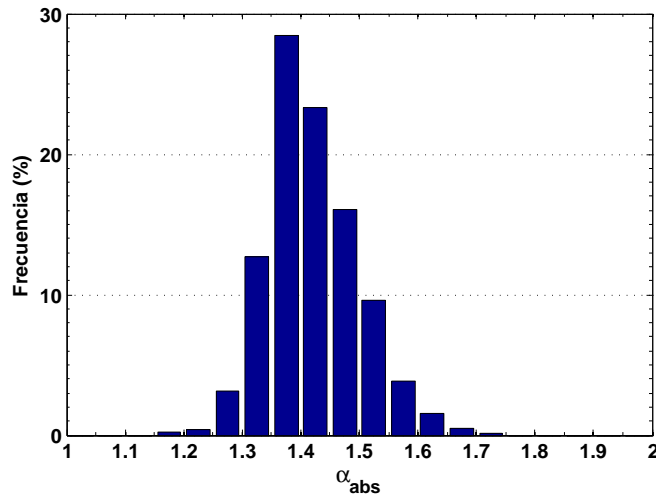


Figura 4.11: Histograma con la distribución anual de frecuencias de α_{abs} en la estación de Burjassot.

4.2.3. Dependencia estacional

En la Figura 4.12 se muestran los histogramas con la distribución estacional de frecuencias de α_{abs} . Se pueden apreciar ciertas diferencias estacionales entre verano-otoño e invierno-primavera. En invierno, la distribución de los datos es más ancha (1.25 - 1.75), con el 60 % de las medidas entre 1.35 y 1.50; en primavera, la distribución se estrecha, aunque la mayor parte de los datos siguen estando entre 1.35 y 1.50; en verano, se observa cómo el rango 1.35 - 1.40 domina la distribución, conteniendo cerca del 50 % de los datos; por último, en otoño la distribución se estrecha al máximo (valores entre 1.25 y 1.55), y más del 70 % de las medidas se encuentra entre 1.30 y 1.40.

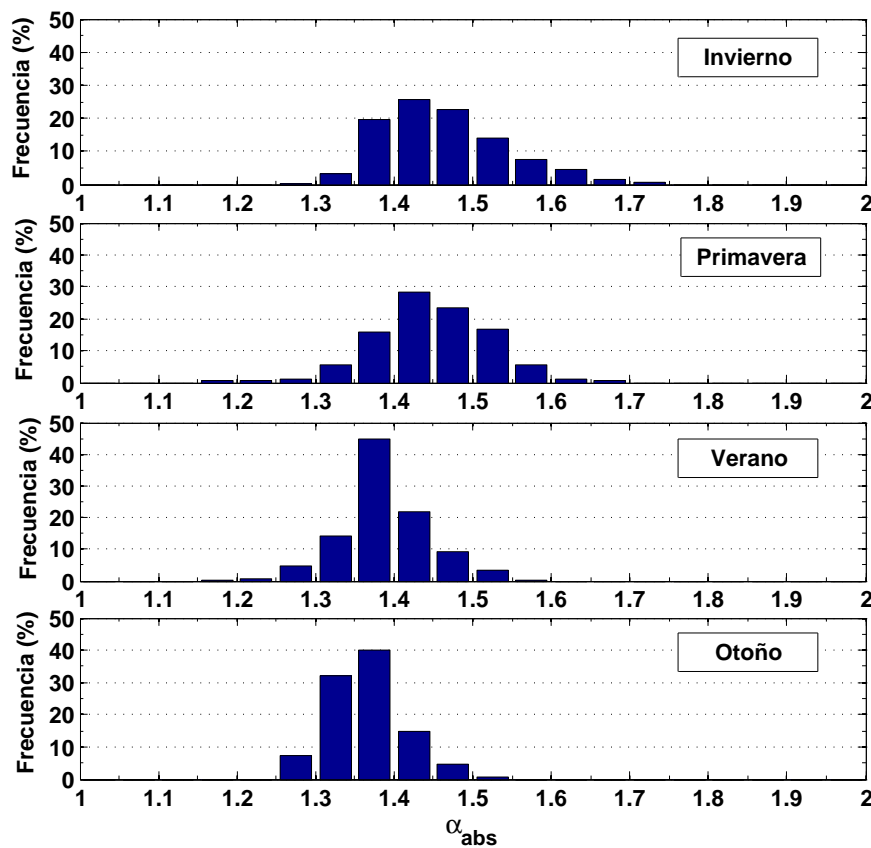


Figura 4.12: Histograma con la distribución estacional de frecuencias de α_{abs} en la estación de Burjassot.

4.2.4. Variabilidad a lo largo del día

En la Figura 4.13 se muestra la evolución del promedio horario estacional del exponente de Ångström de absorción a lo largo de un día, obtenido a partir de las medidas correspondientes a todo el periodo de medida diferenciando para cada estación del año. En todas las estaciones la evolución observada de α_{abs} es la misma, aunque con diferencias en los valores alcanzados. En general, los valores máximos se obtienen durante la noche, entre las 22:00 GMT y las 02:00 GMT. A partir de esa hora, el valor de este parámetro decrece hasta alcanzar un mínimo entre las 05:00 GMT y las 07:00 GMT, dependiendo de la estación del año. Esta disminución coincide con el inicio de los desplazamientos de los vehículos por la autovía, lo que hace que el tráfico aumente y el coeficiente de absorción también (Figura 4.6). Tras alcanzar el valor mínimo α_{abs} vuelve a ascender, manteniéndose con valores más o menos constantes, entre 1.35 - 1.40 en invierno y primavera y entre 1.30 - 1.35 en verano y otoño, hasta alrededor de las 21:00 GMT cuando vuelve a aumentar.

Esta evolución diaria está relacionada con el tráfico, que afecta de forma directa al tipo de aerosol en la atmósfera. Además, las diferencias observadas entre los valores registrados durante la noche y los obtenidos a primeras horas de la mañana pueden estar también relacionados con la humedad. Esta es más alta a primeras horas del día, luego desciende durante el resto del día siendo mínima en las horas centrales, y vuelve a aumentar durante la noche. Utilizando las tablas con valores de b_{abs} para aerosoles urbanos de d'Almeida et al. (1991), se observó que el exponente de Ångström de absorción variaba ligeramente con la humedad, pasando de 0.76 a 0% de humedad, a 0.79 para una humedad relativa de 90%. Estos valores fueron simulados a través del código Mie para diferentes tipos de aerosoles y de humedades relativas y muestran la posibilidad de que exista cierta dependencia en α_{abs} , y por tanto, en el tipo de aerosol con la humedad. Un análisis más detallado sobre los efectos de la humedad en este parámetro queda abierto para futuros trabajos.

4.3. Albedo de dispersión simple

El albedo de dispersión simple, ω_0 , es un parámetro que relaciona la extinción de la radiación solar causada por la dispersión de los aerosoles con la radiación total extinguida en la atmósfera. Los valores que adopta se encuentran entre 0 y 1. Cuando ω_0 tiene valores cercanos a 1, significa que la dispersión domina sobre la absorción, mientras que cuando los valores de ω_0 tienden a 0, indica lo contrario, que la absorción domina sobre la dispersión.

Si recordamos, en el capítulo 3 explicábamos cómo calcular este parámetro a partir de los coeficientes de absorción y dispersión. Debido a que el nefelómetro de

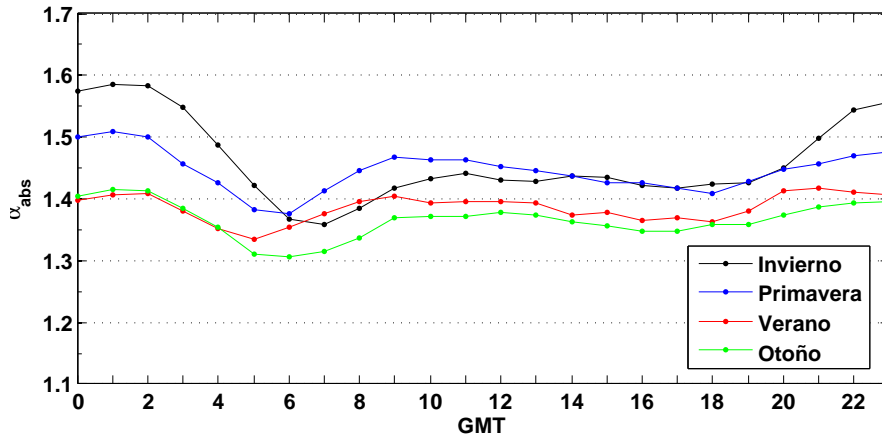


Figura 4.13: Evolución diaria estacional del exponente de Ångström de absorción, α_{abs} .

la estación de Burjassot tuvo problemas de funcionamiento, para este parámetro únicamente disponemos de 378 días de medidas, desde mayo 2013 a junio 2014. A continuación presentamos el análisis del año de medidas de ω_0 para las siete longitudes de onda del etalómetro (370, 470, 520, 590, 660, 880 y 950 nm).

4.3.1. Variabilidad anual

En la Figura 4.14 se ha representado la evolución de ω_0 para las siete longitudes de onda del etalómetro. En la gráfica no se observan grandes diferencias entre las medidas de los diferentes canales. Los valores que adopta ω_0 a lo largo del año se encuentran entre 0.42 y 0.97, lo que constituye un rango de valores similar al obtenido en México por Marley et al. (2009) en marzo de 2006.

En la Figura 4.15 se ha representado el diagrama de cajas con las estadísticas mensuales de los valores obtenidos a 370, 660 y 950 nm. Se observa que, aunque la evolución de este parámetro es similar en los tres casos, los valores son ligeramente menores a 370 nm que a 950 nm, aunque esta diferencia no es tan pronunciada como la que se apreciaba en el caso de b_{abs} . En los tres canales, los valores máximos se obtienen entre marzo y octubre, mientras que los mínimos aparecen entre noviembre y febrero. En la Figura 4.16 se ha representado la distribución de frecuencias de toda la base de datos. Como se puede ver, no existen diferencias muy significativas entre las medidas de los diferentes canales. En los tres casos, prácticamente el 80 % de los datos se encuentran entre 0.55 y 0.85.

En el anexo A, igual que hicimos con b_{abs} , se muestran las estadísticas mensuales y anuales, calculadas para los siete canales en los que se obtiene ω_0 . El

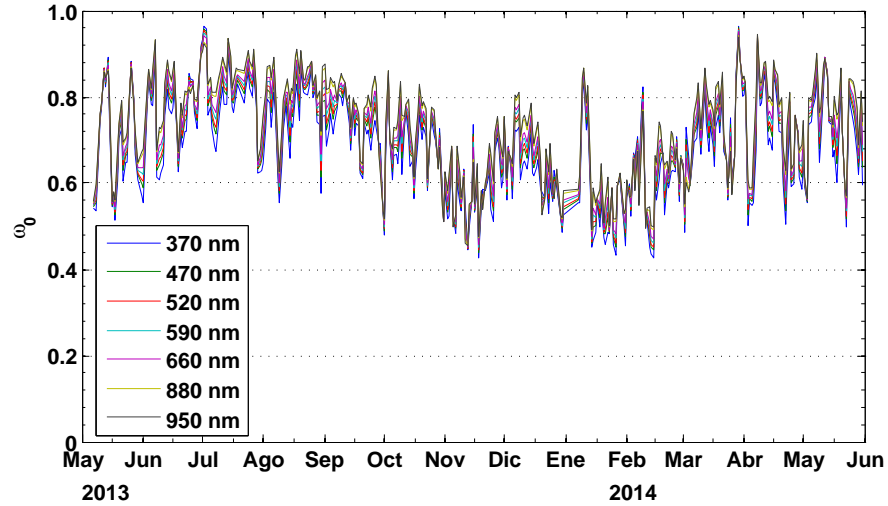


Figura 4.14: Evolución del promedio diario del albedo de dispersión simple, ω_0 , para siete longitudes de onda entre mayo 2013 y mayo 2014 en la estación de Burjassot.

valor medio (con su desviación estándar) obtenido a 660 nm en la estación de Burjassot es de 0.72 ± 0.11 . Nuestro valor es similar a los obtenidos en otras ciudades, como por ejemplo, en verano en Granada, 0.73 ± 0.06 (Lyamani et al., 2010) o en Toulon (Francia) entre $0.73-0.79 \pm 0.07$ (Saha et al., 2008). Sin embargo, es menor al obtenido en Atlanta, de 0.87 ± 0.08 (Carrico et al., 2003) o Pekín, 0.80 ± 0.09 a 550 nm (He et al., 2009). En zonas rurales como Montseny (Barcelona) el valor obtenido es de 0.90 ± 0.05 a 635 nm (Pandolfi et al., 2011). Los valores para la estación de Burjassot reflejan la importancia de la absorción en la extinción total de la radiación solar en nuestra estación y también, señalan la presencia de una parte considerable de aerosoles absorbentes a tener en cuenta. Como hemos expuesto anteriormente en este trabajo, en general este tipo de aerosoles suelen tener origen antropogénico (quema de combustibles fósiles, coches, industria, etc.), por lo que suelen estar muy presentes en zonas urbanas. De ahí que el valor obtenido en nuestra estación sea tan bajo en relación con el del Montseny (Barcelona) que representa un medio rural donde la presencia de aerosoles absorbentes de origen antropogénico es mucho menor.

4.3.2. Dependencia estacional

En la Figura 4.17 se representan los histogramas con la distribución de frecuencias de ω_0 a 660 nm para las diferentes estaciones del año. En este caso, sí

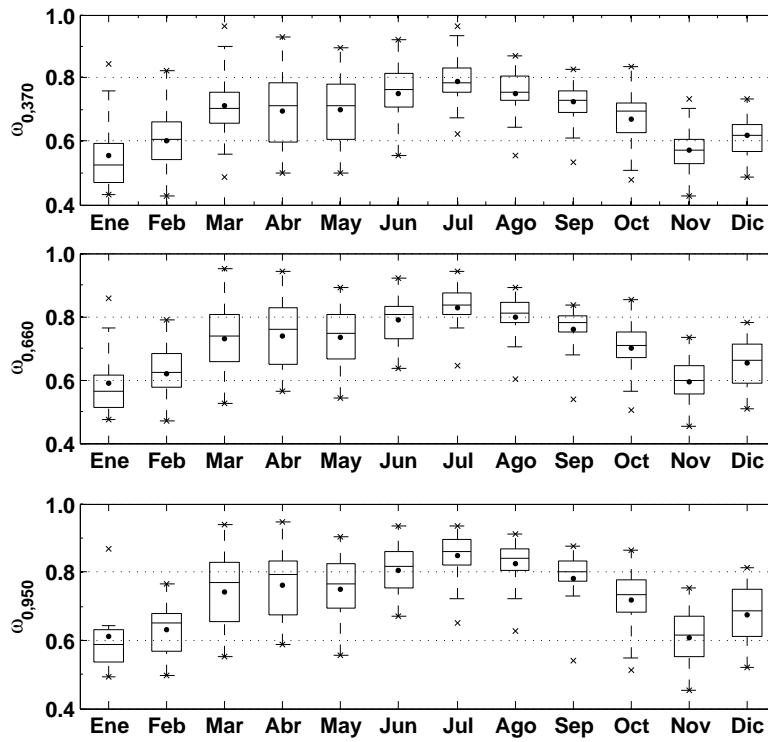


Figura 4.15: Diagrama de cajas con la distribución anual de ω_0 en la estación de Burjassot.

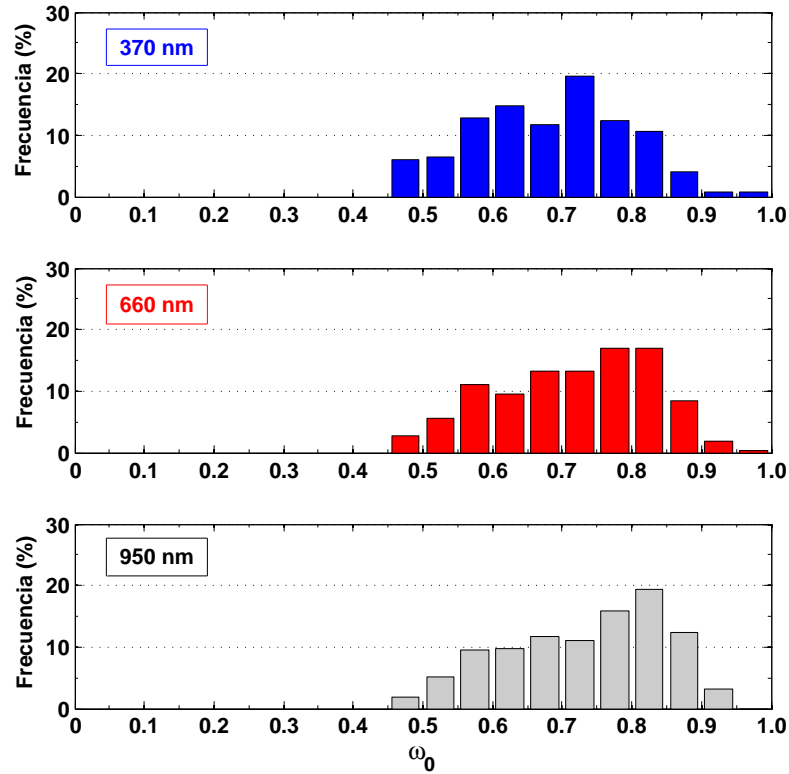


Figura 4.16: Histograma con la distribución anual de frecuencias de ω_0 para tres longitudes de onda diferentes (370, 660 y 950 nm) en la estación de Burjassot.

que se observan variaciones estación a estación. En invierno, la distribución de los datos abarca de 0.45 a 0.90, aunque más del 60 % se encuentra entre 0.50 y 0.70; en primavera, la distribución se ensancha un poco más, 0.45 - 1.00, y más del 50 % de los datos pasan a estar entre 0.65 y 0.90; en verano, la distribución se estrecha a un rango de 0.60 a 0.95, y casi el 60 % de los datos pasan a estar entre 0.8 y 0.9; por último, en otoño, la distribución vuelve ser muy similar a la observada en invierno, con valores entre 0.45 - 0.90, y el 60 % de los datos entre 0.65 y 0.85.

Estas variaciones que se observan estación a estación concuerdan con lo obtenido para b_{abs} . Las estaciones donde los valores de ω_0 son menores concuerdan con aquellas donde se obtenían valores más altos de b_{abs} e indica dominio de la absorción. En verano, los valores de b_{abs} decrecían y, además, aumentaban los episodios de polvo desértico (Estellés et al., 2004), lo que concuerda con la obtención de valores más altos de ω_0 . En invierno, por el contrario, teníamos más

dispersión debido a los fenómenos meteorológicos, lo que se observa también en los valores de ω_0 . No hay que olvidar el papel que juega la capa de mezcla en la dispersión de contaminantes. Como vimos en la Figura 4.6, la altura que alcanza esta es menor en invierno, lo que favorece la acumulación de contaminantes y, por tanto, que se alcancen valores mayores de b_{abs} y en consecuencia, provocando una disminución de ω_0 . En verano, la altura de la capa de mezcla asciende, provocando la dispersión de los contaminantes y de esta forma, influyendo también en el aumento de ω_0 .

4.3.3. Variabilidad a lo largo del día

Para acabar esta sección, en la Figura 4.18 se presenta la evolución diaria estacional de ω_0 a 660 nm. En ella, se puede ver cómo su valor es menor en invierno y mayor en verano, con una diferencia máxima de ~ 0.2 . El mínimo diario se produce entre las 05:00 GMT y las 07:00 GMT dependiendo de la estación y coincide con la hora punta en la autovía, debida al desplazamiento de vehículos que entran y salen de Valencia. Este pico es normal, ya que a esas horas aumenta la cantidad de aerosoles absorbentes y, en consecuencia, también lo hace b_{abs} produciéndose una disminución en el valor de ω_0 . Pasadas esas horas, ω_0 asciende un poco ya que aumenta la altura de la capa de mezcla y los aerosoles se diluyen. El valor que toma ω_0 en este intervalo de tiempo varía considerablemente dependiendo de la estación del año de la que se trate. De esta manera, nos encontramos con valores medios mínimos de 0.6 en invierno y valores medios máximos de 0.8 en verano. Además, en invierno sobre todo, ω_0 vuelve a experimentar un descenso entre las 18:00 - 20:00 GMT, debido en parte al aumento del tráfico y a la disminución de altura de la capa de mezcla. Esta disminución de última hora se va apreciando mucho menos en otoño y primavera, hasta desaparecer por completo en verano.

En definitiva, los datos obtenidos de ω_0 se corresponden con los de una atmósfera de una zona urbana con episodios puntuales de intrusiones de polvo mineral o quema de biomasa. Todo esto concuerda con lo que se ha ido observando hasta ahora a partir del análisis de la evolución de b_{abs} y α_{abs} .

4.4. Correlaciones entre los parámetros

Tras analizar el comportamiento anual, estacional y diario de b_{abs} , α_{abs} y ω_0 , es interesante estudiar las correlaciones que puedan existir entre los diferentes parámetros. Para ello, se han utilizado los valores medios diarios calculados en los apartados anteriores.

En la Figura 4.19 se muestra el diagrama para estudiar la correlación entre b_{abs} a 660 nm y α_{abs} . En la gráfica no se observa ninguna correlación entre los

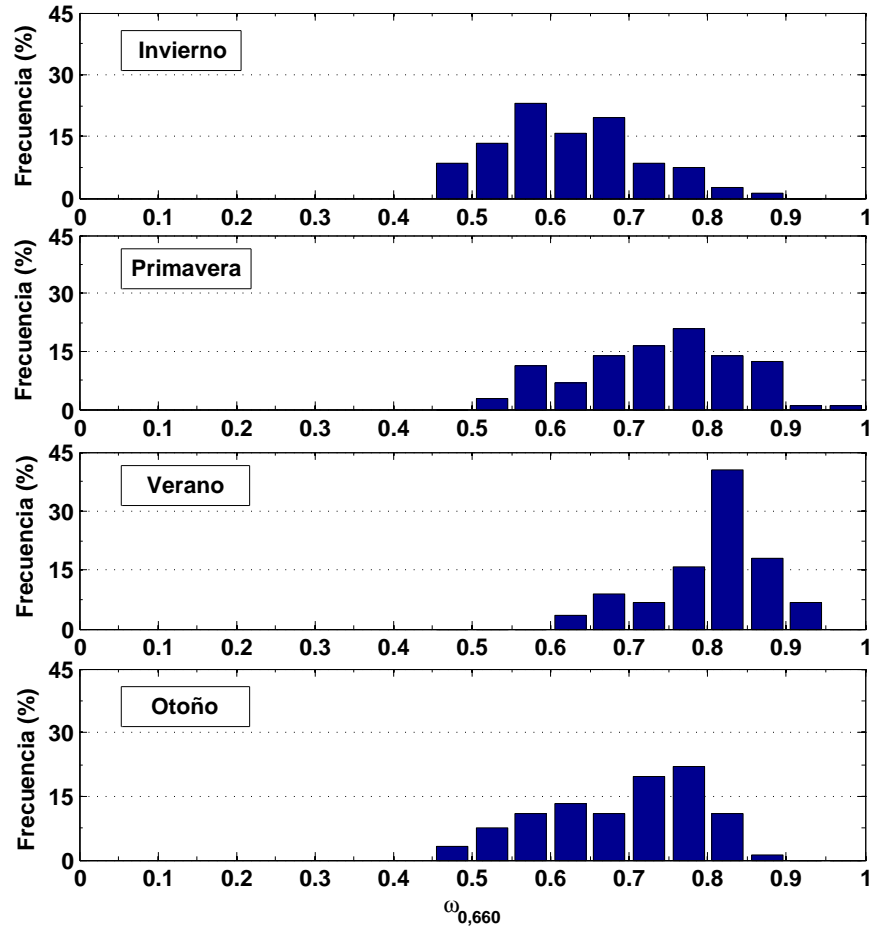


Figura 4.17: Histograma con la distribución estacional de frecuencias del albedo de dispersión simple a 660 nm, $\omega_{0,660}$, en la estación de Burjassot a lo largo del periodo completo de medidas.

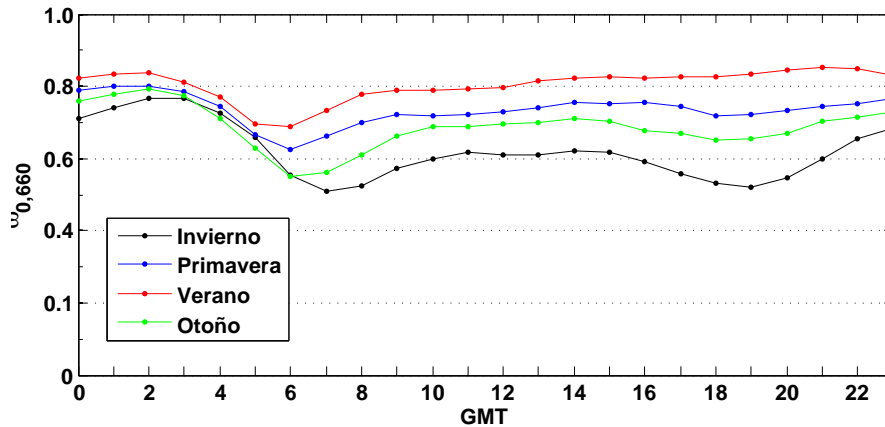


Figura 4.18: Evolucion diaria estacional del albedo de dispersión simple a 660 nm, $\omega_{0,660}$.

datos, aunque sí que se aprecian diferencias estacionales. Los valores representados de α_{abs} se encuentran en su mayoría entre 1.3 - 1.6, siendo b_{abs} más variable. En invierno, los valores de b_{abs} son, aunque con mucha variabilidad, más altos que para las otras estaciones, y α_{abs} tiene valores entre 1.4 - 1.7. En primavera, el rango en α_{abs} es similar al de invierno, pero con algunos puntos por debajo de 1.4, y con valores de b_{abs} más bajos. En verano, tanto b_{abs} como α_{abs} disminuyen, encontrándose la mayoría de los valores por debajo de 20 Mm^{-1} y entre 1.3 - 1.5, respectivamente. Por último, en otoño, los valores de b_{abs} aumentan, aunque los de α_{abs} siguen estando, en su mayoría por debajo de 1.4. Esto indica lo que ya veníamos viendo antes y, es que, α_{abs} no está relacionado tanto con b_{abs} sino con el tipo de aerosol dominante. Además, es importante señalar que, al tratarse de medidas ambientales, no se puede controlar el tipo de aerosol medido, por lo que α_{abs} , mientras no se trate de un episodio claro de un aerosol dominante o se dispongan de medidas de análisis químico del filtro, no puede aportar información exacta del tipo de aerosol.

En la Figura 4.20 se muestra el diagrama de correlación entre b_{abs} y ω_0 a 660 nm agrupados según la estación del año. En la gráfica se puede ver que, aunque no exista correlación entre los datos, sí que se distinguen ciertos comportamientos estacionales. En invierno, los valores de ω_0 están en su mayoría por debajo de 0.7 y b_{abs} alcanza valores más altos que para el resto de estaciones. En primavera, los valores de ω_0 están más distribuidos, 0.50 - 0.85, mientras que los de b_{abs} han disminuido, encontrándose la mayoría por debajo de 20 Mm^{-1} . Verano, tiene valores de b_{abs} también bajos pero altos de ω_0 , ya que la mayoría se encuentran

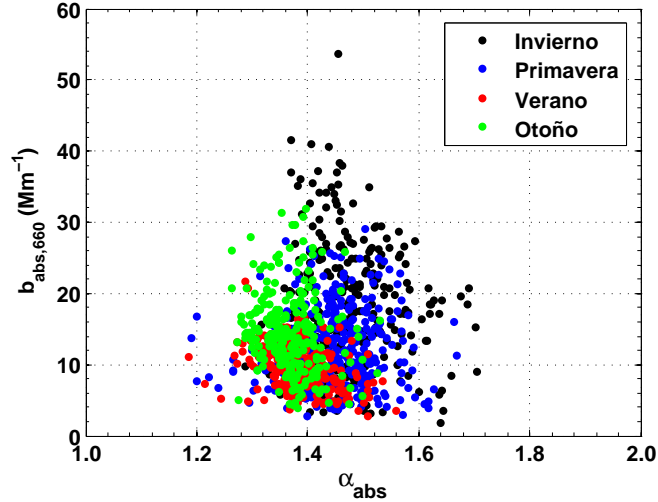


Figura 4.19: Relación entre el coeficiente de absorción a 660 nm, $b_{abs,660}$, y el exponente de Ångström de absorción, α_{abs} , para las diferentes estaciones del año.

por encima de 0.70. Otoño, vuelve a adoptar valores similares a los que ya se observaban en primavera en cuanto al b_{abs} , pero con ω_0 más bajos (0.5 - 0.8), lo que puede relacionarse con los cambios en la altura de la capa de mezcla. En definitiva, aunque es difícil establecer cierta correlación entre ambos parámetros se puede ver que, en general, la relación entre ambos concuerda con lo que se ha analizado hasta ahora. Las estaciones del año donde los valores obtenidos de b_{abs} son más altos (otoño e invierno) corresponden también a aquellas en las que los valores de ω_0 son, generalmente menores. Y lo mismo ocurre para primavera y verano, estaciones donde se registran valores más bajos de b_{abs} y, por contra, más altos de ω_0 .

Por último, se ha representado también el diagrama para estudiar la posible correlación entre α_{abs} y ω_0 a 660 nm agrupados según la estación del año. Igual que en los casos anteriores, no se ve ninguna correlación entre los datos, pero sí cierta estacionalidad. En general, las diferencias estacionales se manifiestan sobre todo en ω_0 , ya que se distinguen valores más bajos para invierno, más altos para verano, y más distribuidos para primavera y otoño. En el caso de α_{abs} , es difícil ver la estacionalidad y su relación con ω_0 ya que el rango de valores para las diferentes estaciones suele ser muy similar. Esto puede deberse, como decíamos antes, a que en nuestra estación el tipo de aerosol dominante no es muy variable a lo largo del año, una combinación de BC o BrC, mezclado con otros tipos que se deben a episodios puntuales de intrusión de polvo sahariano, de transporte a

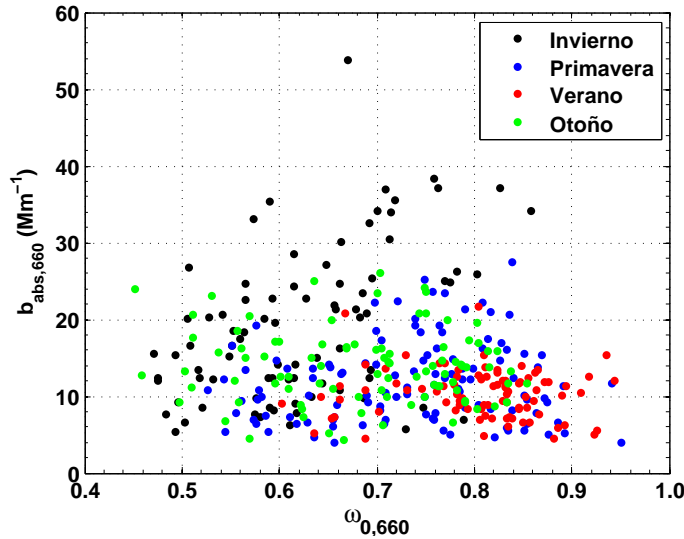


Figura 4.20: Relación entre el coeficiente de absorción a 660 nm, $b_{abs,660}$, y el albedo de dispersión simple a 660 nm, $\omega_{0,660}$, para las diferentes estaciones del año.

larga distancia o de quemas de biomasa.

4.5. Influencia del tráfico en las propiedades de los aerosoles

Como hemos ido comentando a lo largo de este trabajo, el tráfico es una de las principales fuentes de aerosoles que afectan a las medidas a nivel de suelo en la estación de Burjassot y en general, en cualquier zona urbana. Además, este experimenta variaciones según la hora del día o la época del año (Figura 4.6c) aunque la mayor diferencia que puede observarse en cuanto a su comportamiento, es que es el número de vehículos es mucho mayor en los días laborales que en los fines de semana. En la Figura 4.22 se ha representado el valor medio diario del tráfico según se trate de días laborales, sábados o domingos. Lo primero que se observa es que existe una clara diferencia entre el patrón diario obtenido para los días laborales y el del fin de semana, considerando sábados y domingos por igual. Durante los días laborales se puede ver cómo el tráfico comienza a aumentar a partir de las 3:00 GMT hasta alcanzar un máximo alrededor de las 6:00 GMT (recordemos que la hora exacta variará según la estación del año) cuyo valor experimenta ligeras variaciones hasta las 18:00 GMT, cuando desciende bruscamente. Los fines de semana ese máximo desaparece por completo observándose única-

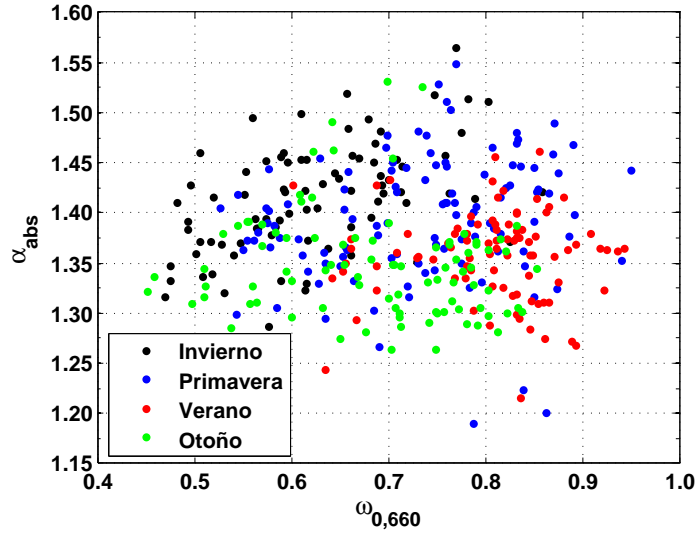


Figura 4.21: Relación entre el albedo de dispersión simple a 660 nm, $\omega_{0,660}$, y el exponente de Ångström de absorción, α_{abs} , para las diferentes estaciones del año.

mente dos picos en la evolución diaria, uno alrededor de las 10:00 GMT y otro alrededor de las 16:00 - 17:00 GMT. Además, avanzando un paso más podemos ver que entre semana el número medio de vehículos por hora ($N_{vehículos}$) durante el día se encuentra entre 1500 y 2000, mientras que los fines de semana apenas supera los 1500. Es en este punto donde se observan las mayores diferencias entre los sábados y los domingos, ya para el segundo caso el valor de $N_{vehículos}$ es aún menor.

Como el objetivo de este apartado es el de estudiar la influencia del tráfico en las propiedades de los aerosoles medidas en la estación, se han escogido los casos más extremos. Por tanto, los datos correspondientes a los días laborales serán días afectados por mucho tráfico y para el caso de días con poca influencia de esta fuente local se emplearán únicamente los valores obtenidos el domingo. Dado que disponemos de una amplia base de datos (más de 3 años de medidas), se puede considerar que existen suficientes medidas realizadas en domingo para poder aplicar esta diferenciación.

En resumen, para poder ver cómo la influencia del tráfico puede afectar a las propiedades ópticas de los aerosoles, se han promediado b_{abs} , α_{abs} y ω_0 para los días laborales y los domingos. Por otro lado, dadas las diferencias que hay en el tráfico a lo largo del año, se ha tenido en cuenta también el carácter estacional en el estudio de su influencia en las propiedades ópticas de los aerosoles. Esteve et al.

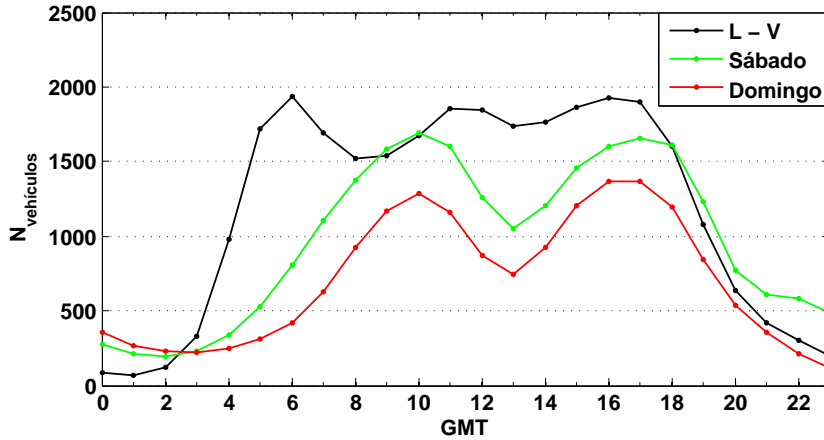


Figura 4.22: Evolución diaria del numero de vehículos por hora ($N_{vehículos}$) que circulan por la CV-35 diferenciando entre días laborales (negro), sábados (verde) y domingos (rojo).

(2012b) también analizaron la influencia del tráfico en las propiedades ópticas de dispersión de los aerosoles en la estación de Burjassot. Observaron que b_{scat} era mayor los días laborables que los fines de semana y además, que los picos de b_{scat} coincidían con las horas de más tráfico en la autovía. Algo similar se espera obtener para los coeficientes de absorción.

En la Figura 4.23 se ha representado la evolución diaria estacional de b_{abs} , α_{abs} y ω_0 a 660 nm, obtenida promediando para días laborables. Vemos que los resultados son similares a lo que habíamos obtenido en las secciones anteriores, ya que en la base de datos disponible los días laborables dominan sobre los festivos. En las horas puntas de tráfico en la autovía aparecen valores máximos en b_{abs} y mínimos en α_{abs} y ω_0 . En todos los casos, los picos son más pronunciados en invierno, cuando la altura de la capa de mezcla está más baja, que en verano.

En la Figura 4.24 se ha representado la evolución diaria estacional de b_{abs} , α_{abs} y ω_0 a 660 nm obtenida promediando únicamente las medidas en domingos. Es notable la diferencia con respecto a los días laborables, ya que el pico de primera hora de la mañana de b_{abs} desaparece por completo en las cuatro estaciones, aunque sigue manteniéndose de manera similar el de la noche. En el caso de α_{abs} , los valores evolucionan sin grandes variaciones a lo largo del día. En la figura pueden verse las diferencias estacionales, obteniéndose valores menores en verano y otoño (alrededor de 1.4) que en primavera e invierno (alrededor de 1.5). En el caso de ω_0 se observa que presenta un comportamiento similar a α_{abs} , ya que no

se producen grandes variaciones en su evolución a lo largo del día. Sin embargo, sí que se ven diferencias estacionales, siendo el valor de este parámetro mayor en verano que en invierno. Podemos ver cómo los valores de los parámetros estudiados en ausencia de tráfico, presentan menos variaciones a lo largo del día sea cual sea la estación del año en la que nos encontremos.

En definitiva, se puede concluir con que el tráfico influye de manera directa en las propiedades ópticas de absorción analizadas en este trabajo, aumentando el coeficiente de absorción y disminuyendo tanto el exponente de Ångström de absorción (que suele ser menor para aerosoles procedentes de la combustión del motor de los vehículos) como el albedo de dispersión simple, ya que aumenta la contribución de la absorción en este parámetro. Cabe destacar también que los resultados que se muestran son similares a los obtenidos en otras zonas urbanas (Lyamani et al., 2010; Pereira et al., 2014).

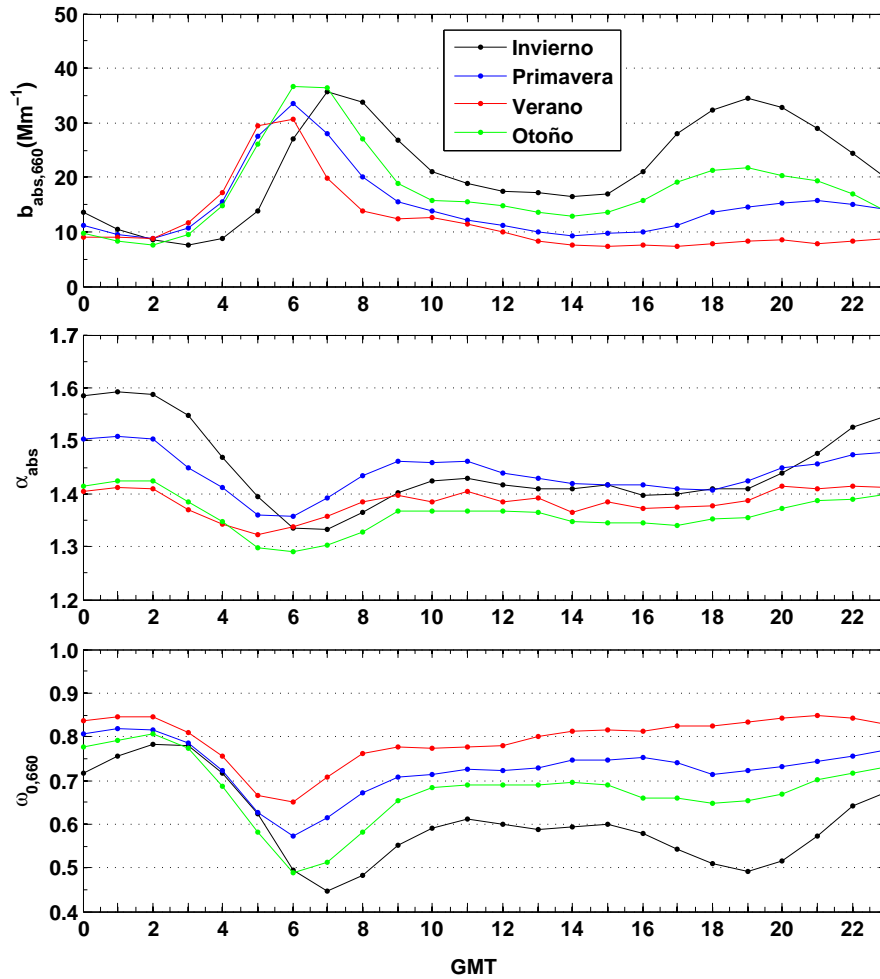


Figura 4.23: Evolución diaria estacional de $b_{abs,660}$, α_{abs} y $\omega_{0,660}$ obtenida para los días laborables.

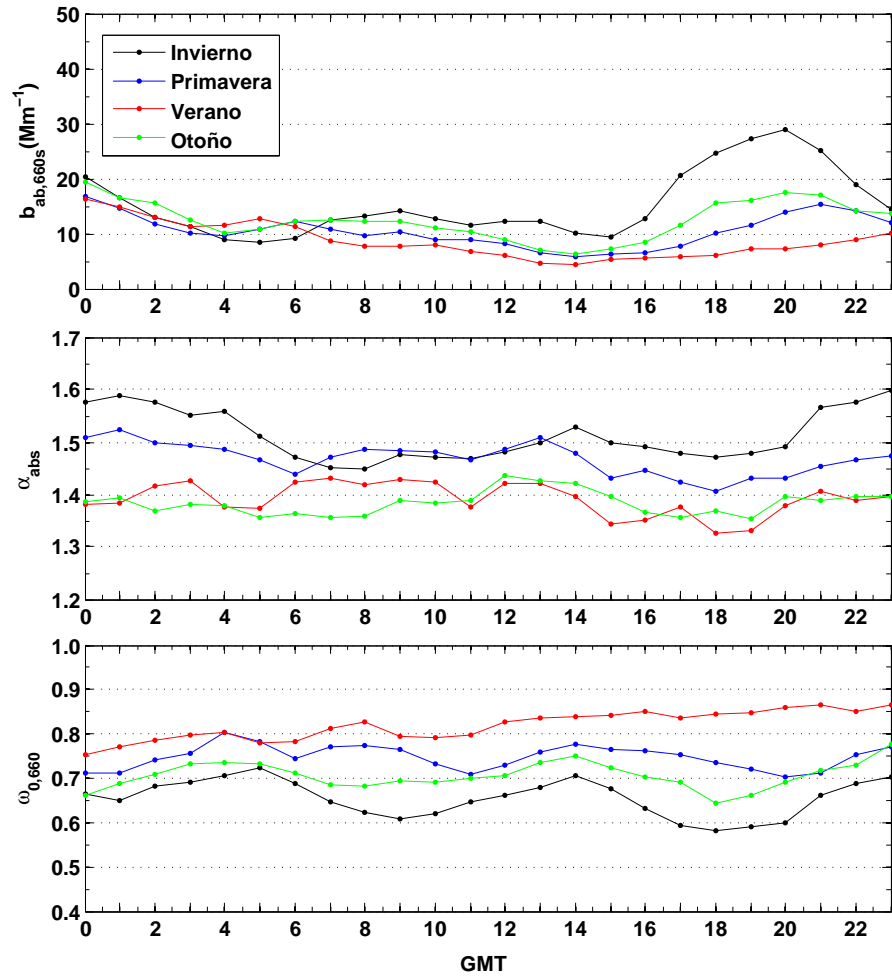


Figura 4.24: Evolución diaria estacional de $b_{abs,660}$, α_{abs} y $\omega_{0,660}$ obtenida utilizando las medidas realizadas los domingos.

Capítulo 5

Caracterización de las masas de aire

En este capítulo se han relacionado las propiedades ópticas de los aerosoles calculadas en el apartado anterior con el tipo de masas de aire clasificadas en función de sus retro-trayectorias. Para ello hemos utilizado el modelo HYSPLIT, que se describirá más a fondo a lo largo del capítulo, y se han definido unos índices con el fin de caracterizar la masa de aire atendiendo a características espaciales y temporales. Una aplicación de este método fue empleada para la clasificación de casos particulares de intrusiones saharianas.

5.1. Definición de las masas de aire

Debido a la distribución no homogénea de la radiación solar en la superficie de la Tierra y a la rotación de esta, la atmósfera se encuentra sometida a una serie de fuerzas responsables de generar un patrón de circulación del aire a escala global.

El modelo que describe de forma más sencilla la circulación atmosférica es el modelo de tres células de circulación global (Figura 5.1). De acuerdo con este, el aire circula en tres células diferentes, intercambiando masa y energía entre las regiones polares y ecuatoriales. El responsable de la formación de estas células no es otro que el Sol, ya que la radiación solar que alcanza la Tierra se distribuye de forma diferente, siendo en zonas ecuatoriales mucho mayor que en zonas polares. El aire caliente de las zonas ecuatoriales asciende e inicia su camino hacia latitudes superiores descendiendo a medida que se va enfriando.

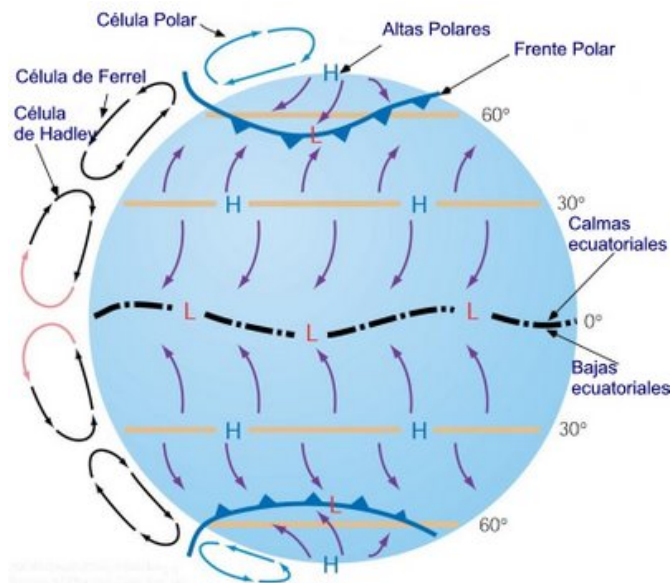


Figura 5.1: Esquema de la circulación atmosférica basado en el modelo de tres células.

En su ascenso a zonas polares, los vientos procedentes del ecuador pierden toda su energía a 30° de latitud, descendiendo y volviendo hacia zonas ecuatoriales. Se forma así la primera célula que recibe el nombre de Hadley, y de la convergencia de las dos células (la del hemisferio norte y la del hemisferio sur), surge una región o zona de convergencia intertropical, conocida por su acrónimo en inglés ITCZ. Por otro lado, las masas de aire que se dirigen desde los polos hacia el ecuador sufren el mismo comportamiento y una vez han descendido 30° , adquieren la

energía suficiente, ascienden y vuelven a los polos. De esta forma generan lo que se conocen como células polares.

Por último, la célula de Ferrel se forma entre los 30° y 60° de latitud como consecuencia de las dos anteriores, para completar esta circulación del aire. Las masas de aire inician su movimiento hacia los polos a unos 30° de latitud y, al llegar a los 60° , se encuentran con las que descendían de los polos, por lo que ascienden y vuelven a dirigir su camino hacia zonas ecuatoriales. Las zonas donde se encuentran dos células diferentes constituyen cinturones, que generan centros de altas y bajas presiones. La posición e intensidad de estos cinturones varía a lo largo del año y es responsable, en última instancia, de los cambios estacionales característicos de las masas de aire que afectan a lugares como, por ejemplo, Valencia, situado a latitudes medias.

Una *masa de aire* se define tradicionalmente como un volumen de aire cuyas propiedades físicas, especialmente humedad y temperatura, permanecen constantes a través de áreas de cientos a miles de kilómetros cuadrados (Barry and Chorley, 1987). Estas adquieren sus propiedades al interactuar con las superficies sobre las que permanecen estacionarias durante un cierto tiempo. Estas superficies reciben el nombre de *regiones fuente*, y deben ser lo suficientemente extensas y homogéneas para poder influir en la masa de aire.

En la definición de masa de aire tradicional no se tienen en cuenta las propiedades de las partículas de aire suspendidas en ella. Sin embargo, es razonable suponer que la interacción entre la región fuente y la masa de aire acabará determinando la naturaleza y la concentración de aerosoles suspendidos, y aún más si tenemos en cuenta que la vida media de las partículas en la troposfera es de 5 a 10 días. Esto puede hacer que una masa de aire que se mantenga durante unos días sobre una misma región, sustituya parte de la carga de aerosoles que portaba con anterioridad. Considerando esto, es fácil ver que lo más probable es que las masas de aire que encontremos no sean puras, bien porque se han mezclado homogénea o heterogéneamente con masas de otras características, o bien por el tiempo empleado en desplazarse sobre otras regiones.

Las clasificación de las masas de aire se puede realizar, atendiendo a sus fuentes de origen, basándonos en dos parámetros básicos: tipo de superficie y temperatura. A partir de la temperatura, las masas de aire se pueden diferenciar entre árticas (A), polares (P) y tropicales (T) dependiendo de la latitud en la que se originen. Respecto a la superficie, se puede distinguir entre continentales (c) y marítimas (m) (Barry and Chorley, 1987). En la Figura 5.2 se muestran las principales masas de aire que afectan a la Península Ibérica según Font Tullot (2000).

En este capítulo, se estudian las regiones fuente que rodean nuestra estación para poder ver cómo afectan a las propiedades de los aerosoles. Las regiones que

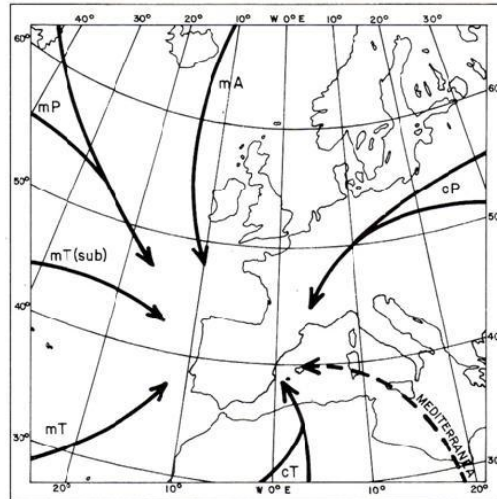


Figura 5.2: Principales tipos de masas de aire que afectan a la Península Ibérica.

pueden imprimir cierto carácter a las masas de aire que llegan a la Península Ibérica son: el océano Atlántico, importante tanto por su extensión como por su situación respecto de la circulación de los vientos; el norte de África, principalmente el desierto del Sáhara, que constituye una fuente importante de aerosoles desérticos; Europa occidental, fuente importante de aerosoles de origen antropogénico; o el Ártico, aunque por ser una fuente lejana, se considera de menor importancia. El mar Mediterráneo, a pesar de ser relativamente pequeño y estar encerrado entre dos superficies continentales, puede imprimir su carácter en las masas de aire que se estancan sobre él.

El trabajo presentado aquí está basado en el modelo ya publicado por Segura et al. (2013b) que fue validado a través de la base de datos de intrusiones saharianas del Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (MARM) y del Centro Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), obteniéndose alrededor del 85 % de acierto en la clasificación de estas intrusiones. En este trabajo, para clasificar las masas de aire se han empleado retrotrayectorias obtenidas por el modelo HYSPLIT que se explicará a continuación.

5.2. Modelo HYSPLIT

Una opción para estudiar la relación entre el tipo de masa de aire y los aerosoles consiste en calcular la trayectoria histórica seguida por la parcela de aire que en un instante determinado se encuentra sobre nuestra estación. Para ello, es

necesario utilizar datos atmosféricos globales de medidas cinéticas y termodinámicas y tras interpolarlos sobre una malla regular previamente definida, aplicar un modelo de cálculo que permita conocer la historia de cualquier masa de aire. El recorrido seguido recibe el nombre de *retrotrayectoria* y nos ayuda a ver las regiones con las que ha interactuado la masa de aire que llega a nuestra estación.

Para la realización de este estudio, se ha utilizado el modelo Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (HYSPLIT) ¹ desarrollado por el NOAA, que ya nombramos en el capítulo anterior cuando utilizamos las medidas de la altura de la capa de mezcla. Este modelo combina una aproximación lagrangiana para resolver el transporte de masas de aire con una aproximación euleriana para describir fenómenos de difusión de contaminantes. Para ello, emplea como entrada datos meteorológicos globales de diferente origen, interpolados en mallas para la aplicación de ecuaciones de transporte.

Basándonos en trabajos anteriores (Estellés et al., 2004) el modelo de transporte vertical aplicado es el obtenido directamente a partir de los campos de velocidad vertical del fichero meteorológico. El tiempo de vuelo empleado es de 5 días (120 horas), lo que permite un buen seguimiento de la carga de aerosoles en la masa de aire. En este trabajo se han empleado datos meteorológicos procedentes de base de datos de GDAS (Global Data Assimilation System) del ARL (Air Resources Laboratory), perteneciente al NOAA, con una resolución espacial de 1° y una temporal de 3 horas. Asimismo, se obtienen tres retrotrayectorias simultáneas a diferentes alturas sobre la estación. Puesto que las medidas realizadas en este trabajo son a nivel de suelo, se han escogido alturas bajas para obtener las retrotrayectorias, por debajo de 1000 m, con el fin de encontrar alguna relación entre las masas de aire presentes en la zona y las medidas tomadas. Las alturas que se emplean son: 500 m sobre el nivel del suelo, 700 m sobre el nivel del suelo y, por último, 1000 m sobre el nivel del suelo. Estas tres alturas se encuentran dentro la capa límite donde tienen lugar la mayor parte de las interacciones que afectan a los aerosoles, y que pueden estar más relacionadas con lo que se observa a nivel de suelo. En la Figura 5.3 se muestra un ejemplo de las retrotrayectorias generadas por HYSPLIT para nuestra estación.

Existen varios trabajos que han empleado las retrotrayectorias como una herramienta para poder analizar el origen de las masas de aire que llegan a una estación determinada en un momento también determinado o con el fin de entender el papel del transporte de las masas de aire en la climatología de aerosoles local (Gerasopoulos et al., 2004; Estellés et al., 2004; Niemi et al., 2004). Para analizar esto último, en este capítulo se ha relacionado el transporte de las masas de aire con la climatología local de aerosoles presentada en el capítulo anterior.

¹<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>

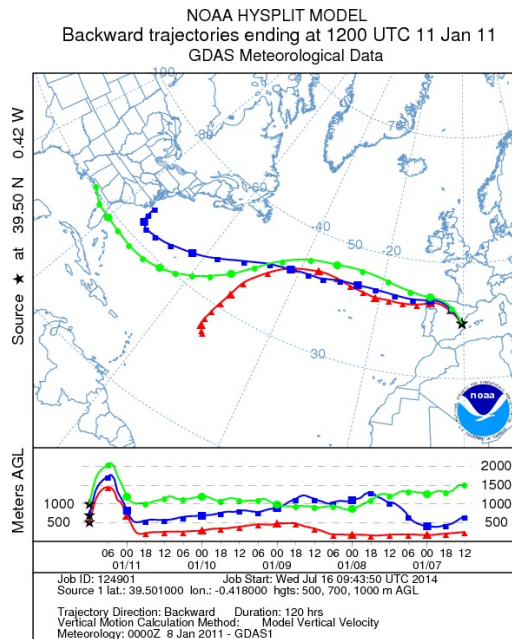


Figura 5.3: Ejemplo de las retrotrayectorias obtenidas mediante el modelo HYSPLIT versión 4, para el caso de una masa de aire que llega a Valencia el día 15 de julio de 2013 a las 12:00 del mediodía con un tiempo de vuelo de 5 días (120 horas) para tres alturas diferentes (500, 700 y 1000 m sobre el nivel del mar).

5.3. Clasificación

Los diferentes tipos de masas de aire que hemos empleado han sido clasificados en relación con las propiedades de temperatura y humedad que se nombraban en su definición, e introduciendo ligeras modificaciones para incluir la influencia de los aerosoles (Estellés et al., 2007). En la Figura 5.4 se muestra el mallado realizado para establecer los tipos de masas de aire según la zona. Para ello se ha dividido el hemisferio norte en celdas de $2^\circ \times 2^\circ$, a las que se ha asignado un tipo de región fuente.

De esta forma se pueden distinguir los siguientes sectores:

- Tipo EU. Este sector está definido por las masas de aire de carácter polar continental, aunque también incluye las de la costa mediterránea septentrional. Por su carácter continental, se espera que estas masas de aire transporten partículas minerales originadas en los suelos del este de Europa. Aunque su característica más importante es la carga de aerosoles de tipo urbano, con origen antropogénico.

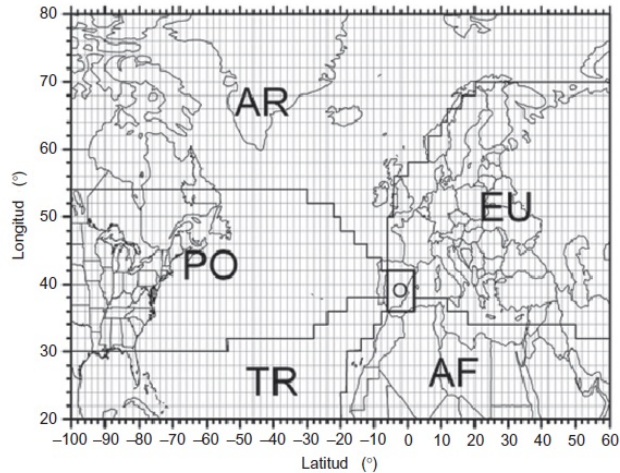


Figura 5.4: Mallado del hemisferio norte con los diferentes sectores considerados en la clasificación.

- Tipo AF. Este sector está caracterizado por masas de aire continentales tropicales, con una carga importante de polvo mineral debido al desierto del Sáhara y a las células de alta presión que se generan en verano debido a la intensa insolación, provocando la incorporación del polvo a capas altas de la atmósfera, desde donde se transportará a otras latitudes.
- Tipo TR. Este sector comprende la sección del Atlántico situada al oeste de África. A causa de la circulación global del este por debajo de los 30° , poseerá trazas de aerosoles minerales transportados desde el desierto del Sáhara hacia el continente americano, desde donde una parte puede ser desviada hacia nuestra región.
- Tipo PO. Comprende la región del Atlántico situada a latitudes medias (entre 30° - 55° de latitud) y posee un carácter intermedio entre las masas marítimas tropicales y las árticas. Se generan a partir del desplazamiento de masas de aire continentales procedentes de Norteamérica por el océano Atlántico. Pueden traer alguna traza ocasional de su origen de aerosoles antropogénicos y son de tipo polar.
- Tipo AR. Comprende la región del Atlántico situada por encima de los 55° de latitud. Estará definido por masas de aire originadas en Canadá o en la cuenca ártica, por lo que serán de tipo marítimo ártico o marítimo polar, según su lugar exacto de origen. Dado el tiempo empleado en llegar a nuestra estación a través del océano, su recuerdo continental será mínimo.

- Tipo O. Este sector se define como una clase regional, caracterizada por todas aquellas retrotrayectorias cuya distancia recorrida en el espacio de tiempo asignado (5 días) no supera un valor máximo de 600 km. Esta clase es indicativa de situaciones sinópticas con gradientes de presión débiles y, por tanto, se trata de masas estacionarias. Es de esperar que sean masas con una turbiedad relativamente alta debido a su estancamiento sobre la Península Ibérica, el mar Mediterráneo o el norte de África. Contribuirá también la acumulación de partículas producidas de forma local, ya que no contribuye a que exista renovación del aire sobre la zona de estudio. Durante episodios de este tipo, cobrará gran importancia el efecto de la brisa marina, que según su fase diurna o nocturna arrastrará partículas de la tierra al mar y viceversa.

Definición de índices

Una vez establecidos los sectores, el siguiente paso es definir los criterios de clasificación de las masas de aire que nos dirán el tipo de los aerosoles predominantes en estas. En general, la concentración de aerosoles en la atmósfera decrece con el tiempo, por fenómenos de sedimentación, y también con la altura, ya que la mayoría de los aerosoles se incorporan como consecuencia de la interacción de la atmósfera con la superficie terrestre. Para considerar estos criterios, se definirán unos índices ponderados que nos permitirán asignar automáticamente el carácter dominante de la masa de aire que presentan.

Para describir cuantitativamente el carácter de las masas de aire, Estellés et al. (2007) definieron unos índices porcentuales ζ_i donde i corresponde a un sector dado (EU, AF, PO, TR o AR). Estos índices fueron definidos a través del cociente entre el número de horas que emplea una masa de aire en desplazarse a través de un sector determinado (t_i) y el tiempo total de viaje (T , siendo de 120 horas en nuestro caso). Y serían suficientes para determinar el tipo de una masa de aire si estas existieran en una única altura. Sin embargo, para poder aplicarlo a la realidad, han sido ponderados utilizando dos funciones en las que se tiene en cuenta tanto el tiempo de vida medio de los aerosoles en la atmósfera como la capa de altura a la que se encuentran (Segura et al., 2013b). Por lo tanto, la definición de los índices adopta la siguiente forma:

$$\zeta_i(\%) = \frac{\tilde{t}_i}{\tilde{T}} \cdot 100 \quad (5.1)$$

donde \tilde{t}_i es la suma de horas de las tres retrotrayectorias en el sector i , y \tilde{T} la suma ponderada de horas en total de la retrotrayectoria en cada altura. Estos parámetros a su vez se escriben como:

$$\tilde{t}_i = \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^N w(t_{kj})w(h_{kj})\Delta t_i \quad (5.2)$$

$$\tilde{T} = \sum_{i=1}^5 \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^N \Delta t_i \quad (5.3)$$

donde N es el número total de datos disponibles para cada retrotrayectoria. Los índices i , j , k hacen referencia al sector, instante y altura de la retrotrayectoria, respectivamente. Las ponderaciones temporales, $w(t_{kj})$, y verticales, $w(h_{kj})$, vienen dadas a través de las siguientes ecuaciones:

$$w(t_{kj}) = \exp(-t_{kj}/120) \quad (5.4)$$

$$w(h_{kj}) = \exp(-h_{kj}/2000) \quad (5.5)$$

donde los valores para realizar la ponderación han sido fijados a 120 h y 2000 m de altura, como se puede ver en las ecuaciones 5.4 y 5.5, respectivamente. El carácter definitivo asignado a cada trayectoria se basará en el valor final de ζ_i . Diremos que se trata de una masa de aire puro de la clase i si el índice ζ_i posee un valor superior al 80 %. En caso contrario, será tratada como mixta y su composición vendrá dada por todas las clases cuyos índices superen el 20 %. En este capítulo, únicamente trabajaremos con masas puras o mixtas, compuestas de dos clases.

5.4. Caracterización temporal de las masas de aire

Antes de analizar la relación entre las masas de aire y las propiedades ópticas de los aerosoles obtenida en este trabajo, se ha realizado un estudio de la variabilidad de las masas de aire en nuestra región durante el periodo de medida. En la Figura 5.5 se muestra un histograma con la clasificación de los casos diarios para los diferentes tipos masa de aire pura o mixta y regional (tipo O). El periodo de datos corresponde al mismo que las medidas del etalómetro, sumando un total de 1054 días disponibles para la comparación.

Dentro de las masas de aire puras que alcanzan nuestra estación, se puede observar que las que suceden con más frecuencia son las de tipo europeo (EU, 200 casos) y polar (PO, 150 casos), seguidas por una cantidad significativa de masas de tipo regional (O, 100 casos). Las masas de aire africanas (AF) son especialmente importantes entre primavera y verano, transportando muestras de aerosol de polvo mineral a largas distancias desde su lugar de origen, sin embargo su incidencia es menor, detectándose un total de 50 casos aproximadamente. Aunque suelen desplazarse a alturas superiores a la capa límite, es también posible que se detecten

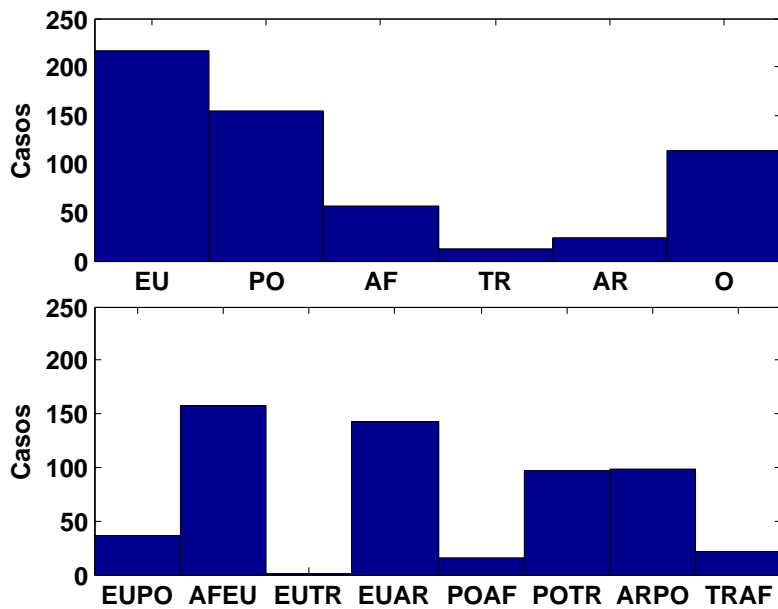


Figura 5.5: Histograma con la incidencia de los distintos tipos de masas de aire en la zona de estudio, durante el periodo considerado.

en retrotrayectorias por debajo de esta altura. Por otro lado, cabe destacar que la presencia de masas de aire de tipo tropical (TR) o ártico (AR) puras, son muy escasas en nuestra estación ya que, como se puede ver en el histograma, el número de casos detectados apenas alcanza los 20.

Respecto a las masas clasificadas de tipo mixto, se puede observar que las que suceden con más frecuencia son las de tipo africano - europeo (AFEU) y europeo - ártico (EUAR), con cerca de 150 casos cada una, seguidas por las de tipo polar - tropical (POTR) y ártico - polar (ARPO), con unos 100 casos cada una. El resto de tipos mixtos de masas de aire no aparecen en el histograma por no haberse dado ningún caso de ellos y, por lo tanto, no serán considerados en la caracterización de las masas de aire que se realizará a continuación.

5.5. Aerosoles y masas de aire

En los apartados siguientes analizaremos las relaciones existentes entre las masas de aire dominantes y las propiedades de los aerosoles que se han obtenido en el capítulo anterior. Para ello, hemos considerado las masas de aire tanto puras como mixtas (compuestas por un máximo de dos tipos) de la Figura 5.5. Además, con el fin de mejorar la comparación de los datos, para las propiedades ópticas de los aerosoles se han promediado los valores obtenidos entre las 12:00 GMT y las 13:00 GMT. De esta manera se intenta minimizar la variabilidad diaria, que pueda estar ocasionada por fuentes locales.

5.5.1. Coeficiente de absorción

En la Figura 5.6 se muestra un diagrama de cajas con los valores del coeficiente de absorción a tres longitudes de onda (370, 660 y 950 nm) para las diferentes masas de aire. En el Anexo B se incluyen las tablas con las estadísticas de b_{abs} para cada una de las clases que se presentan a continuación, obtenidas para las siete longitudes de onda del etalómetro.

De los tres canales representados en la Figura 5.6 se observa que b_{abs} presenta el mismo comportamiento para cada uno de ellos, aunque los valores obtenidos, como ya observamos en el capítulo anterior, disminuyen según aumenta la longitud de onda. Por lo tanto, atendiendo a esto, únicamente comentaremos el comportamiento para el canal de 660 nm. A nivel de suelo pueden observarse ciertas variaciones en los valores de b_{abs} dependiendo del tipo de masa de aire. A primera vista, llama la atención que para la mayoría de los tipos analizados los valores medios se desvían de la mediana, siendo esto un indicador de variabilidad en las medidas.

Más en detalle, podemos ver que los valores medios más altos se obtienen en las masas de aire de tipo africano (AF) y regional (O), siendo de $13.6 \pm 1.3 \text{ Mm}^{-1}$ y $14.2 \pm 1.1 \text{ Mm}^{-1}$, respectivamente. Las masas de tipo africano están compuestas por polvo mineral, que se caracteriza por valores altos de b_{abs} especialmente en el ultravioleta (370 nm) (Collaud-Coen et al., 2004), lo que concuerda con lo obtenido en nuestro análisis. Por otro lado, las masas de aire tipo O suelen estar relacionadas con periodos de estancamiento en la zona de estudio, y por tanto con una mayor presencia de contaminantes y de aerosoles de tipo urbano. En ese caso, es normal que los valores de b_{abs} sean también elevados. Siguiendo con las masas de aire puras, las de tipo tropical (TR) también presentan valores altos del coeficiente de absorción ($b_{abs,660} = 13 \pm 4 \text{ Mm}^{-1}$). Estos valores pueden estar relacionados con que estas masas de aire poseen restos de polvo mineral, lo que sumado al efecto de las altas temperaturas y humedades características de este tipo pueden favorecer el crecimiento higroscópico. Sin embargo, el hecho de que

haya tan pocos casos en nuestra zona durante nuestro periodo de estudio (Figura 5.5) hace que estos últimos resultados para el tipo TR no sean concluyentes. Por otro lado, las de tipo europeo (EU) se caracterizan principalmente por estar compuestas por aerosoles de tipo antropogénico y por tanto, por valores altos de absorción, en este caso de $10.3 \pm 0.5 \text{ Mm}^{-1}$. Las de tipo polar (PO), por su proximidad al continente europeo, también pueden verse influenciadas por aerosoles de origen antropogénico que afectan al coeficiente de absorción. Por último, dentro de las masas de aire puras, cabe destacar las de tipo ártico (AR) por tratarse de las más limpias de todas, con el coeficiente de absorción más bajo, de $6.3 \pm 0.9 \text{ Mm}^{-1}$. Estos resultados concuerdan con la caracterización de los aerosoles a nivel de suelo realizada por Esteve et al. (2012a) para las propiedades de dispersión de los aerosoles.

Respecto a las de tipo mixto, se puede observar cómo aquellas con presencia del tipo africano, como las polar - africano (POAF), tropical - africano (TRAF) o africano - europeo (AFEU), presentan valores altos de $b_{abs,660}$, situándose por encima de 10 Mm^{-1} . Sin embargo, en el caso de las dos primeras, el número de casos que alcanzan nuestra estación es muy pequeño en comparación con el resto, hallándose por debajo de 20. Por otro lado, también las de tipo polar - tropical (POTR) y europeo - polar (EUPO), presentan valores altos de absorción, de 11.6 ± 0.9 y $11.9 \pm 1.4 \text{ Mm}^{-1}$, respectivamente.

Por último, se puede ver que la dispersión en la mayoría de los tipos, exceptuando AR, EUAR y POAF, es bastante elevada. Esto se hace más evidente si nos fijamos en los valores de la desviación estándar ($\sigma_{b_{abs}}$) que se presentan en las tablas del Anexo B y que como se puede ver, son casi del orden de la media. Estos valores indican una gran variabilidad en el b_{abs} para un mismo tipo de masa de aire y pueden ser debidos a que a nivel de suelo, la influencia de las fuentes locales es muy alta. Entre ellas, es de especial importancia el efecto causado por el tráfico continuo en la autovía cercana a la estación a lo largo del día, al contrario de lo obtenido con medidas fotométricas que son representativas de toda la columna. De todo ello se deduce que sería interesante en un futuro incluir en este tipo de análisis la rosa de los vientos.

5.5.2. Exponente de Ångström de absorción

De la misma manera que relacionábamos los valores del coeficiente de absorción con los diferentes tipos de masas de aire, en este apartado procederemos a hacer lo mismo utilizando el coeficiente de Ångström de absorción (α_{abs}).

En la Figura 5.7 se ha representado un diagrama de cajas con las estadísticas de α_{abs} para cada tipo de masa de aire. Relacionado con lo que se comentaba en el capítulo anterior, en este análisis se esperaban obtener valores mayores de α_{abs}

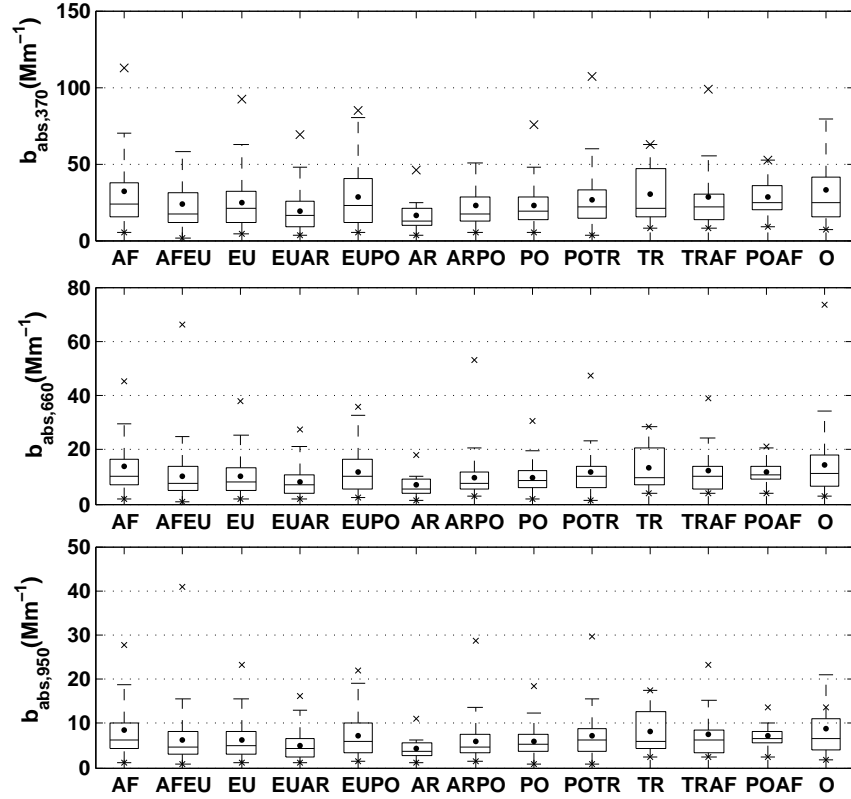


Figura 5.6: Diagrama de cajas con los valores del coeficiente de absorción para las diferentes masas de aire que alcanzan la estación de medida a tres longitudes de onda diferentes: 370 ($b_{abs,370}$), 660 ($b_{abs,660}$) y 950 nm ($b_{abs,950}$).

para aerosoles de tipo africano, debido a la presencia de polvo mineral, y α_{abs} más cercano a 1 para los de tipo europeo y polar, con mucha presencia de aerosoles antropogénicos.

Sin embargo, como se puede observar en la Figura 5.7, a simple vista, no hay gran diferencia entre los valores medios obtenidos para los diferentes tipos, encontrándose todos entre 1.2 y 1.5. En la tabla con las estadísticas presentada en el Anexo B podemos observar que el valor medio más pequeño de α_{abs} es de 1.365 ± 0.012 , para los de tipo TR, y el más alto de 1.469 ± 0.010 , para los de tipo EU. También se puede observar que, en general, la variabilidad es mayor para las masas con influencia AF o EU que para las de tipo AR o PO.

El hecho de no encontrar grandes diferencias entre los valores de α_{abs} para

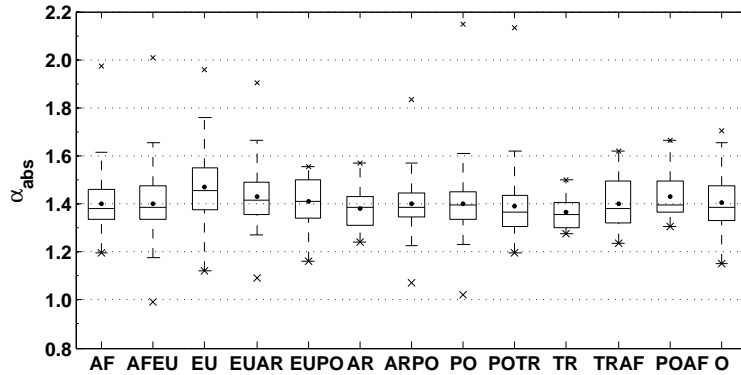


Figura 5.7: Diagrama de cajas con los valores del exponente de Ångström de absorción para las diferentes masas de aire que alcanzan la estación de medida.

los diferentes tipos de masas de aire puede estar relacionado, como concluimos el apartado anterior, con la fuerte influencia de las fuentes locales en los valores medidos a nivel de suelo. Estas fuentes, como el tráfico, pueden ser tan intensas que enmascaren las características de los aerosoles transportados desde larga distancia. Para ser concluyentes en este aspecto sería conveniente incluir un análisis químico de las medidas realizadas con el filtro. Sin embargo, en nuestra estación de medida no poseemos los medios para realizar este tipo de análisis y por tanto no podemos decir más acerca del tipo de aerosol medido a través de este parámetro.

5.5.3. Albedo de dispersión simple

Por último, se ha analizado la relación entre el albedo de dispersión simple (ω_0) y los tipos de masas de aire clasificados para nuestra estación de medida. Un hecho importante que hay que recordar es que la base de datos de ω_0 en nuestra estación es poco más de un año, por lo que el número total de días para analizar ha sido de 378. Esto da lugar a que para determinados tipos el número de casos detectado sea muy bajo y por tanto, que hayan sido eliminados del análisis estadístico.

Para hacernos una idea de cómo quedan repartidos los diferentes casos, en la Figura 5.8 se ha representado el histograma con los tipos de masas de aire que llegan a nuestra estación entre mayo de 2013 y 2014. Comparando con el histograma de la Figura 5.5 que correspondía a la base de datos total, a primera vista podemos ver que la relación entre las incidencias de los diferentes tipos de masas de aire se mantiene muy similar. Los casos más frecuentes son los de tipo

EU, seguidos de los de tipo PO, AFEU y EUAR. Para poder ver cómo varía el número total, en la Tabla 5.1 se muestra el número de casos para cada tipo de masa de aire correspondiente a la estadística 2011 - 2014 y a la 2013 - 2014 junto con sus porcentajes. Esto último se muestra con el fin de poder ver cómo porcentualmente el número de casos de cada tipo no varía de manera significativa, aunque sí lo haga la incidencia.

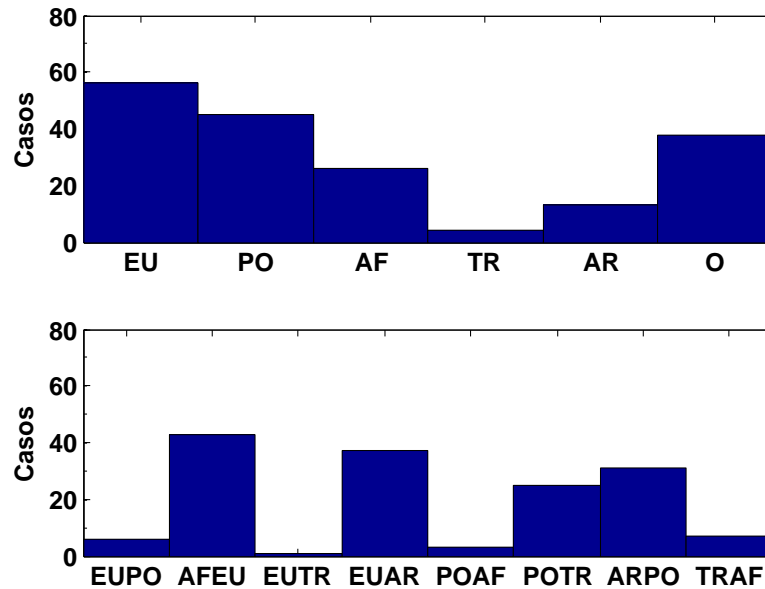


Figura 5.8: Histograma con la incidencia de los distintos tipos de masas de aire en la zona de estudio para la base de datos disponible del albedo de dispersión simple (ω_0).

En la Figura 5.9 se ha representado el diagrama de cajas con las estadísticas del albedo de dispersión simple para cada tipo de masa de aire, obtenido para tres longitudes de onda diferentes: 370 ($\omega_{0,370}$), 660 ($\omega_{0,660}$) y 950 ($\omega_{0,950}$) nm. Se puede observar que el comportamiento de ω_0 es el mismo para todos los canales, sin embargo, su valor varía con la longitud de onda. Es por ello que, igual que hicimos con el coeficiente de absorción, únicamente describiremos las medidas del canal a 660 nm ($\omega_{0,660}$), entendiéndose que lo mismo es aplicable a los otros canales.

Lo primero que nos llama la atención de esta figura es que sí que se observan diferencias en $\omega_{0,660}$ según el tipo de la masa de aire. Los valores más altos se

Tabla 5.1: Resumen de los casos obtenidos en la estación para cada tipo de masa de aire. La primera columna corresponde a los valores obtenidos en el periodo 2011 - 2014; la segunda al periodo 2013 - 2014; y la tercera y la cuarta al porcentaje del total que representan en cada caso.

Tipo	Casos 2011 - 2014	Casos 2013 - 2014	% ₂₀₁₁₋₂₀₁₄	% ₂₀₁₃₋₂₀₁₄
EU	197	56	18.6	16.7
PO	145	45	13.7	13.4
AF	55	26	5.2	7.8
TR	11	4	1.0	1.2
AR	23	13	2.2	3.9
O	106	38	10.0	11.3
EUPO	33	6	3.1	1.8
AFEU	140	43	13.2	12.8
EUTR	1	1	0.1	0.3
EUAR	132	37	12.5	11.0
POAF	13	3	1.2	0.9
POTR	89	25	8.4	7.5
ARPO	94	31	8.9	9.3
TRAF	19	7	1.8	2.1

obtienen para las masas que contienen aerosoles de tipo EU o AF, situándose entre 0.747 ± 0.014 (EU) y 0.824 ± 0.013 (AFEU). Como señalamos en el capítulo anterior, los valores de ω_0 para los aerosoles compuestos por polvo mineral suelen ser más altos que los de tipo urbano, ya que se trata de aerosoles donde el efecto de la dispersión domina sobre el de la absorción de forma notable. Por el contrario, los de tipo urbano suelen ser más bajos, como se ha obtenido en diferentes ciudades como por ejemplo, Granada (Lyamani et al., 2010).

Por otro lado, se observa también que para los de tipo AR y PO, el valor de $\omega_{0,660}$ es considerablemente más bajo, de alrededor de 0.60. A primera vista, esto no parece concordar con lo que habíamos obtenido para el coeficiente de absorción, donde decíamos que las masas de tipo AR se caracterizan por ser las más limpias y por tanto, por tener valores de b_{abs} bajos. Sin embargo, hay que tener en cuenta dos factores que pueden influir en estos resultados. El primero de ellos es que la base de datos disponibles para un caso y otro varía: para b_{abs} disponíamos de 23 casos, lo cual estadísticamente no es demasiado significativo, mientras que ahora disponemos solo de 13 (Tabla 5.1). Por otro lado, Esteve et al. (2012a) obtuvieron para estas mismas masas de aire que el coeficiente de dispersión disminuía considerablemente respecto a los otros tipos. La disminución por parte tanto de b_{scat} como de b_{abs} , unido a la influencia local del tráfico que

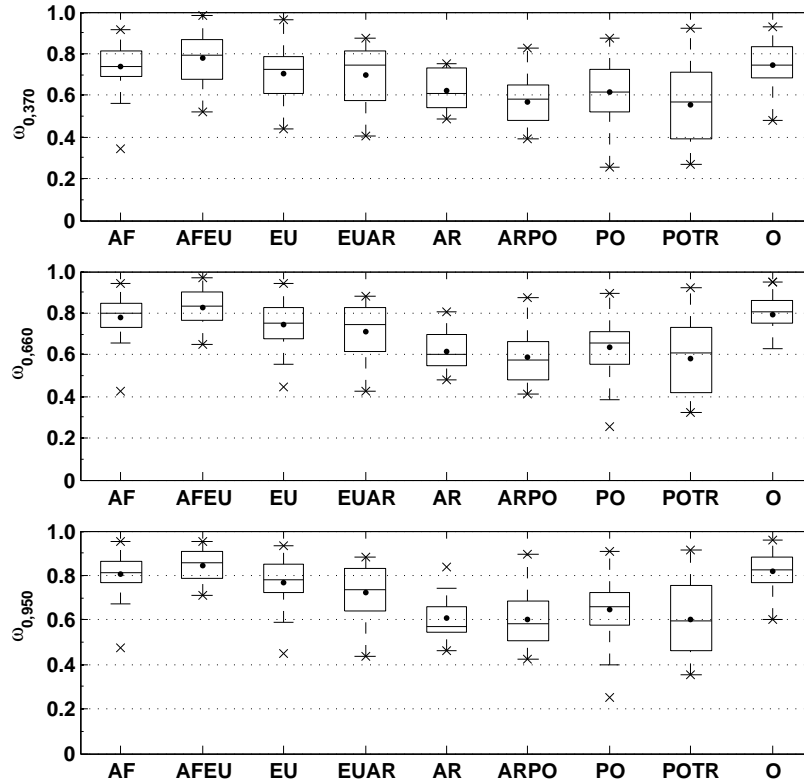


Figura 5.9: Diagrama de cajas con los valores del albedo de dispersión simple para las diferentes masas de aire que alcanzan la estación de medida a tres longitudes de onda diferentes: 370 ($\omega_{0,370}$), 660 ($\omega_{0,660}$) y 950 nm ($\omega_{abs,950}$).

tenemos en nuestra estación puede ser responsable del resultado obtenido para ω_0 .

En definitiva, puesto que nuestra estación se encuentra sometida a la influencia de fuentes locales como el tráfico y esta es bastante intensa, resulta difícil separar qué es resultado de la contribución del tipo de masa de aire y qué lo es de las fuentes locales. Una futura solución podría ser utilizar únicamente domingos y festivos para realizar esta clasificación, lo que reduciría bastante la influencia del tráfico en los resultados, o incluir también en el estudio el análisis de la rosa de los vientos. Sin embargo, para poder hacer lo primero necesitaríamos una base de datos mucho más extensa.

Capítulo 6

Concentración local de BC

En este capítulo se presenta el estudio de la evolución de la concentración de Black Carbon (BC) medida a través del canal de 880 nm del etalómetro. También presentaremos el análisis de un episodio de contaminación sufrido en Valencia en febrero de 2011, en el que se superaron los niveles recomendados por la Unión Europea para material particulado (particulate matter, PM) y cuyo resultado puede encontrarse en la publicación de Segura et al. (2013a)

6.1. Black Carbon

En esta sección analizaremos la evolución de la concentración de *Black Carbon* (BC) medida en la estación de Burjassot entre febrero de 2011 y junio de 2014. Como ya comentamos en el capítulo 1, el BC juega un papel muy importante en la absorción de parte de la radiación solar en la atmósfera. Su presencia en ella es debida, entre otras cosas, a procesos de combustión incompleta de carburantes fósiles. Esto hace que en ambientes urbanos los vehículos motorizados (coches, motos, camiones, etc.) constituyan una de las principales fuentes de este tipo de aerosol.

Dada la proximidad de una de las autovías de entrada a Valencia (la CV-35) a la estación de Burjassot, y siguiendo lo obtenido en el análisis de las propiedades ópticas en nuestra estación de medida, consideramos que el tráfico va a tener una influencia directa también en las concentraciones de BC medidas a nivel de suelo. Es por ello que hemos querido analizar estas concentraciones y en última instancia, analizar también cómo el tráfico puede afectar a estos valores.

6.1.1. Evolución temporal de los valores mensuales de BC

En la Figura 6.1 se ha representado un diagrama de cajas con la estadística mensual de BC para toda la base de datos. A primera vista, podemos observar una cierta periodicidad anual en la evolución de los valores de BC. Las concentraciones más altas se obtienen en los meses de invierno, especialmente en diciembre, mientras que las más bajas lo hacen en verano (julio y agosto), al contrario de lo que ocurría con las medidas de espesor óptico de aerosoles (AOD) obtenidas a través de MODIS y AERONET, donde el AOD era mucho mayor en los meses de verano que en los de invierno (Segura et al., 2015). Por otro lado, podemos ver que al igual que los valores medidos de b_{abs} , también la dispersión observada en la concentración de BC es mucho mayor los meses de invierno que en los de verano.

Como comentario aparte cabe destacar que, excepto en 2011, febrero suele ser un mes donde tanto la concentración de BC como su desviación estándar disminuyen en comparación con las de los meses anteriores. Esta excepción es importante ya que, como se presentará en la sección 6.2, durante febrero de 2011 se vivió uno de los episodios de contaminación más intensos registrados en la zona durante todo el periodo de medida (Segura et al., 2013a). Cabe destacar la gran variabilidad en las medidas de este mes, ya que se pasó de valores muy altos de concentración de BC durante la primera quincena a valores mínimos una vez terminado el episodio. Esto último queda reflejado en que de todo el periodo de medida, febrero de 2011 constituye el mes con más dispersión en los datos. Todo esto nos lleva a considerar la estadística registrada durante este mes de manera

particular, tratándolo como un mes singular en la climatología de la concentración de BC en la estación de Burjassot.

Siguiendo con la Figura 6.1, observamos que los valores de la media y la mediana registrados para cada mes son muy próximos en la mayoría de los casos. Recordando lo que presentábamos en el apartado 4.1.1 del capítulo 4 para el coeficiente de absorción, podemos ver que el comportamiento observado en la concentración interanual de BC es muy similar al de b_{abs} . Esta concordancia no resulta extraña puesto que el BC es el principal responsable de la absorción de la radiación solar en zonas urbanas como la nuestra.

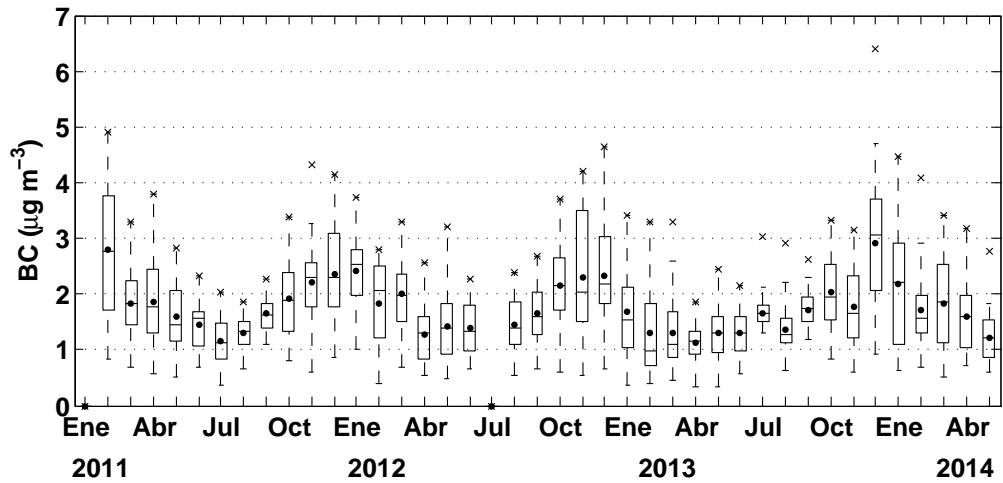


Figura 6.1: Diagrama de cajas con la evolución interanual de BC en la estación de Burjassot agrupada por meses a lo largo del periodo completo de medidas.

En la Tabla 6.1 se muestran las estadísticas de la concentración de BC calculadas para cada año por separado (2011, 2012 y 2013) a partir de los valores diarios. Los valores medios obtenidos son muy próximos, aunque puede observarse cierta disminución en la concentración de BC entre 2011 y 2013. De esta forma, para 2011 se obtiene la concentración media de BC (con su error estándar) más alta, de $1.90 \pm 0.05 \mu\text{g m}^{-3}$, y en 2013 se obtiene la más baja, $1.73 \pm 0.05 \mu\text{g m}^{-3}$. En el caso de la mediana, la diferencia entre la concentración obtenida en 2013 con respecto a los años anteriores es del orden de la que se obtenía para la media. Como hemos ido señalando a lo largo del trabajo, tres años de medida no son suficientes para poder concluir cierta tendencia en la concentración de BC en la zona, por lo que para obtener algo más concluyente, habría que ver si esta tendencia sigue confirmándose en los años venideros.

Tabla 6.1: Estadísticas la concentración de BC para cada año obtenidas a partir de los valores diarios. Las diferentes columnas muestran: la concentración media y su error estándar ($\overline{BC} \pm \epsilon$), la desviación estándar del BC (σ_{BC}), la mediana de la concentración de BC ($\langle BC \rangle$), la concentración mínima de BC (BC_{min}), la concentración máxima (BC_{max}) y el número total de días disponibles (N). Unidades: $\mu\text{g m}^{-3}$.

	$\overline{BC} \pm \epsilon$	σ_{BC}	$\langle BC \rangle$	BC_{min}	BC_{max}	N
2011	1.90 ± 0.05	0.85	1.75	0.42	5.10	323
2012	1.86 ± 0.05	0.83	1.81	0.23	4.65	329
2013	1.73 ± 0.05	0.85	1.59	0.38	6.63	350

6.1.2. Variabilidad a lo largo de un año

En este apartado se ha procedido al estudio de la evolución anual del BC y para ello, los datos presentados en el apartado anterior han sido agrupados mes a mes. En la Figura 6.2 se presentan las estadísticas de la concentración de BC para cada mes del año en forma de diagrama de cajas. Para complementar la información del gráfico, en la Tabla 6.2 se muestran diferentes valores de la estadística de la concentración de BC para cada mes. A primera vista, se puede comprobar que la evolución obtenida para el BC continúa lo que ya se había observado en la Figura 6.1.

La evolución anual de la concentración de BC en la Figura 6.2 nos indica cómo la concentración de BC aumenta a partir de septiembre, hasta alcanzar el valor medio máximo de toda la estadística en diciembre ($2.56 \pm 0.11 \mu\text{g m}^{-3}$). A partir de entonces, la concentración decrece hasta alcanzar los mínimos entre mayo y agosto, con valores entre 1.46 y $1.51 \mu\text{g m}^{-3}$. También puede verse que la dispersión, representada a través de la desviación estándar (σ_{BC}) es máxima en diciembre, enero y febrero, con valores por encima de $1 \mu\text{g m}^{-3}$; y mínima en junio, agosto y septiembre, con valores por debajo de $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$.

Los efectos de la dispersión de las medidas en los diferentes meses según la época del año es algo que puede verse también en la diferencia entre los valores máximos y mínimos registrados. Los valores máximos de concentración de BC superan los $5 \mu\text{g m}^{-3}$ en diciembre y enero. Mientras que durante los meses de verano, apenas llegan a $3.5 \mu\text{g m}^{-3}$. Como puede verse en la Tabla 6.2 estos meses coinciden también con aquellos donde la dispersión es menor.

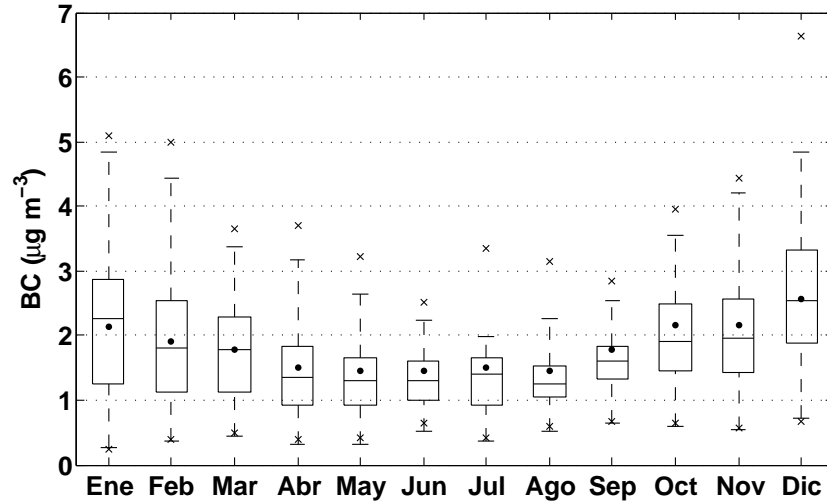


Figura 6.2: Diagrama de cajas con la evolución anual de BC en la estación de Burjassot a lo largo del periodo completo de medidas.

Tabla 6.2: Resumen mensual y anual la concentración de BC durante el periodo de medida. Las diferentes columnas muestran: la concentración media y su error estándar ($BC \pm \epsilon$), la desviación estándar del BC (σ_{BC}), la mediana de la concentración de BC ($\langle BC \rangle$), la concentración mínima de BC (BC_{min}), la concentración máxima (BC_{max}) y el número total de meses disponibles (N). Unidades: $\mu\text{g m}^{-3}$.

	$BC \pm \epsilon$	σ_{BC}	$\langle BC \rangle$	BC_{min}	BC_{max}	N	M
Enero	2.13 ± 0.11	1.01	2.10	0.23	5.10	92	3
Febrero	1.91 ± 0.10	1.03	1.79	0.40	4.98	113	4
Marzo	1.77 ± 0.07	0.76	1.80	0.49	3.66	117	4
Abril	1.51 ± 0.07	0.70	1.36	0.38	3.71	113	4
Mayo	1.45 ± 0.05	0.57	1.40	0.43	3.22	121	4
Junio	1.46 ± 0.05	0.46	1.45	0.63	2.50	89	3
Julio	1.51 ± 0.07	0.54	1.61	0.42	3.34	62	2
Agosto	1.46 ± 0.05	0.44	1.37	0.59	3.15	93	3
Septiembre	1.77 ± 0.05	0.43	1.79	0.67	2.83	90	3
Octubre	2.16 ± 0.08	0.77	2.12	0.66	3.95	86	3
Noviembre	2.16 ± 0.11	0.98	2.07	0.56	4.43	81	3
Diciembre	2.56 ± 0.11	1.09	2.53	0.66	6.63	93	3
Anual	1.81 ± 0.02	0.84	1.71	0.23	6.63	1150	-

El rango de valores para la concentración de BC obtenido para todo el periodo, se encuentra entre 0.23 y 6.63 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Tabla 6.2). Este rango es similar al que Lyamani et al. (2007) obtuvieron en Granada entre diciembre de 2005 y febrero de 2006. Sin embargo, el valor medio obtenido en la estación de Burjassot ($1.8 \pm 0.8 \mu\text{g m}^{-3}$) es mucho menor que el que obtuvieron en Granada en invierno ($4 \pm 3 \mu\text{g m}^{-3}$). Aunque este valor corresponda únicamente a los meses de invierno, sigue siendo considerablemente mayor que las concentraciones alcanzadas en invierno en Valencia, cuyo valor medio no supera los 2.56 $\mu\text{g m}^{-3}$. Las características geográficas y climáticas de Granada, bastante diferentes a las de Valencia, contribuyen de manera significativa a que existan estas diferencias entre las concentraciones registradas en uno y otro lugar. Granada se encuentra rodeada de montañas, lo que favorece la acumulación de los contaminantes a nivel del suelo, mientras que Valencia es una ciudad abierta al mar donde la brisa juega un papel importante en la dispersión de los mismos.

Los valores medidos son también considerablemente menores a los registrados en otras ciudades como Viena (Austria) o Uji (Japón), donde se obtuvieron valores medios de 5.21 $\mu\text{g m}^{-3}$ y 6.58 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente (Hitzenberger and Tohno, 2001). En México, los valores medios obtenidos de concentración de BC también son considerablemente superiores a los de nuestra estación, siendo de 7.7 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Marley et al., 2009). Por otro lado, el valor obtenido en nuestra estación es del orden del doble del registrado en la ciudad costera de Toulon (Francia), donde se obtuvo una media de 0.9 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Saha and Despiau, 2006).

En la Figura 6.3 se muestra el histograma de frecuencias de los valores medios diarios de concentración de BC en intervalos de 0.5 $\mu\text{g m}^{-3}$ durante todo el periodo de medida. Aunque el rango de valores se encuentra entre 0 y 7 $\mu\text{g m}^{-3}$, es importante destacar que, aproximadamente, el 50 % de las concentraciones se encuentran entre 1 y 2 $\mu\text{g m}^{-3}$. A partir de este último valor, la concentración decrece progresivamente hasta alcanzar los mínimos de frecuencia, entre 5 y 7 $\mu\text{g m}^{-3}$. Todo esto demuestra que los valores de la muestra están bastante distribuidos y que, a partir de 3.0 $\mu\text{g m}^{-3}$ podemos considerar los valores obtenidos como consecuencia de episodios puntuales de mayor contaminación.

6.1.3. Dependencia estacional

Una vez analizada la estadística mensual a lo largo del año, se ha procedido al estudio estacional de las concentraciones de BC medidas en la estación. En la Figura 6.4 se ha representado el histograma de frecuencias de la concentración de BC para las diferentes estaciones del año. De esta forma, puede apreciarse cómo la distribución de medidas varía según la estación, siendo más ancha y por tanto, abarcando un rango mayor de valores en otoño e invierno, y más estrecha en primavera y verano.

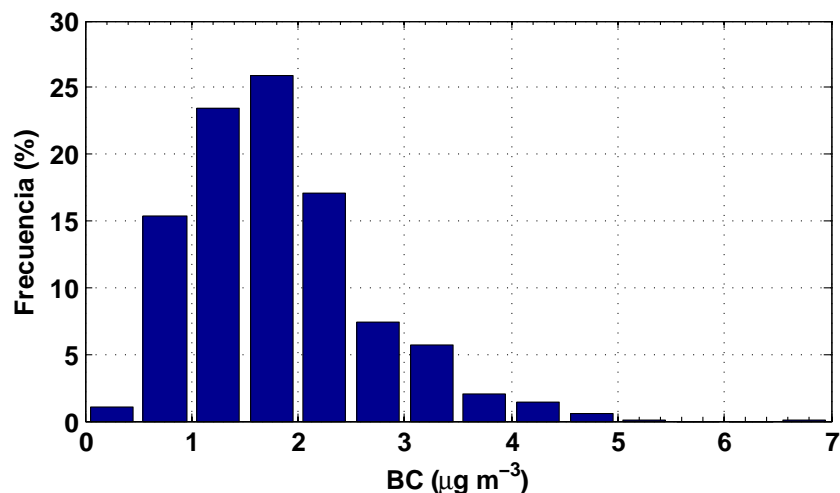


Figura 6.3: Histograma con la distribución anual de frecuencias para el BC, en la estación de Burjassot a lo largo del periodo completo de medidas.

De las cuatro estaciones del año, puede observarse que la distribución de la concentración de BC es mucho más ancha en invierno. En esta estación el rango de valores obtenidos se encuentra entre 0 y 7 $\mu\text{g m}^{-3}$. Sin embargo, cabe destacar que los valores que se dan con más frecuencia son los comprendidos entre 0.5 y 3.5 $\mu\text{g m}^{-3}$, dejando los que quedan fuera de este rango como debidos a episodios puntuales en la estación. En primavera, la distribución se estrecha considerablemente, situando su máximo en 4 $\mu\text{g m}^{-3}$. Aproximadamente el 80 % de los valores se encuentran entre 0.5 y 2 $\mu\text{g m}^{-3}$. En verano, la distribución de medidas es muy similar a la de primavera, aunque el rango aún se estrecha un poco más. Durante esta estación, la frecuencia de los valores entre 2.5 y 3 $\mu\text{g m}^{-3}$ es tan baja que pueden ser considerados prácticamente despreciables y, por tanto, debidos a algún episodio puntual. Por otro lado, aproximadamente el 60 % de las concentraciones medidas en esta estación se encuentran entre 1 y 2 $\mu\text{g m}^{-3}$. Por último, en otoño la distribución vuelve a ensancharse hasta alcanzar valores de 4.5 $\mu\text{g m}^{-3}$. Cerca del 80 % de los datos se encuentran entre 1 y 3 $\mu\text{g m}^{-3}$, lo que nos indica que en esta estación, la concentración de BC comienza a aumentar hasta alcanzar los valores máximos que se observarán en invierno.

Esta distribución de los datos concuerda con lo observado en el apartado anterior (Figura 6.2) donde podía verse claramente que los meses más *limpios* o con menor concentración de BC eran los de verano, y los más *sucios* (y también, con mayor dispersión) los de invierno.

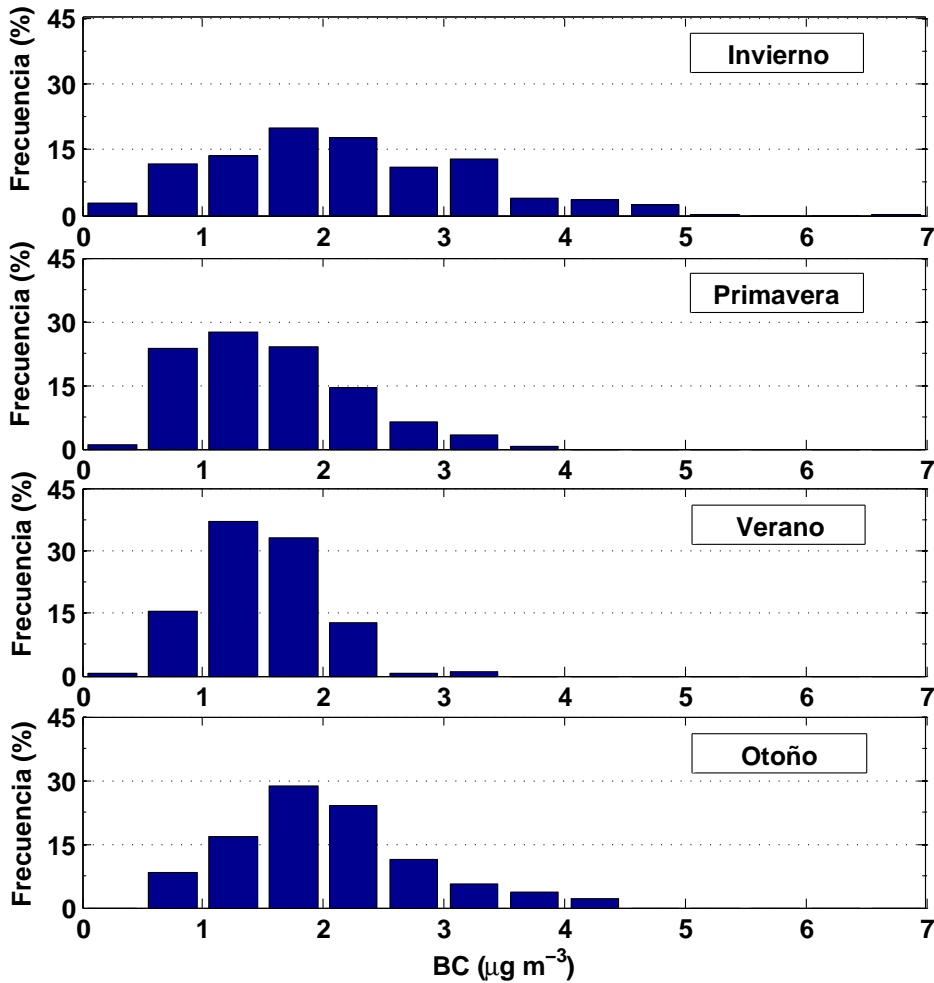


Figura 6.4: Histograma con la distribución estacional de frecuencias para el BC en la estación de Burjassot a lo largo del periodo de medida.

6.1.4. Variabilidad a lo largo del día. Influencia del tráfico

En este apartado se ha realizado un estudio de la evolución diaria de la concentración de BC en la estación de Burjassot. El resultado se muestra en la Figura 6.5, donde se representan las diferentes evoluciones para cada estación del año.

La evolución que se observa recuerda en gran medida a la que obteníamos para el coeficiente de absorción (Figura 4.6). El mismo patrón es observado en todas las estaciones, aunque con ligeras diferencias. En invierno, primavera y otoño se ve cómo a lo largo del día se producen dos picos donde la concentración es máxi-

ma. El primero de ellos se observa también en verano y tiene lugar entre las 5:00 - 8:00 GMT. Este pico encuentra su causa en el aumento de tráfico que tiene lugar a estas horas en la autovía, que se produce como consecuencia del desplazamiento de la gente para ir al trabajo. Puede observarse también cómo el pico se alcanza a distintas horas según la estación del año debido al cambio horario. Además, hay que destacar que los valores alcanzados en las diferentes estaciones son muy similares, observándose el máximo en otoño y el mínimo en invierno/primavera. Una vez disminuye el tráfico, también lo hace la concentración de BC, manteniendo un valor constante hasta aproximadamente las 16:00 GMT cuando comienza a aumentar, provocando la aparición de un segundo pico cuya duración se prolonga hasta las 21:00 GMT. La formación de este segundo pico se produce de una manera mucho más gradual que el de la mañana y, en el caso del invierno, llega a alcanzar valores similares al primero. En el resto de estaciones, este pico decrece gradualmente hasta llegar a verano, donde desaparece por completo.

Dada la relación entre el BC y el coeficiente de absorción obtenido en la estación, se puede concluir que la evolución diaria del primero está afectada por las mismas causas que comentábamos para el segundo. De esta forma, capa de mezcla y tráfico juegan también un papel importante en la evolución de la concentración de BC a lo largo del día, como veíamos en el capítulo 4 con el coeficiente de absorción.

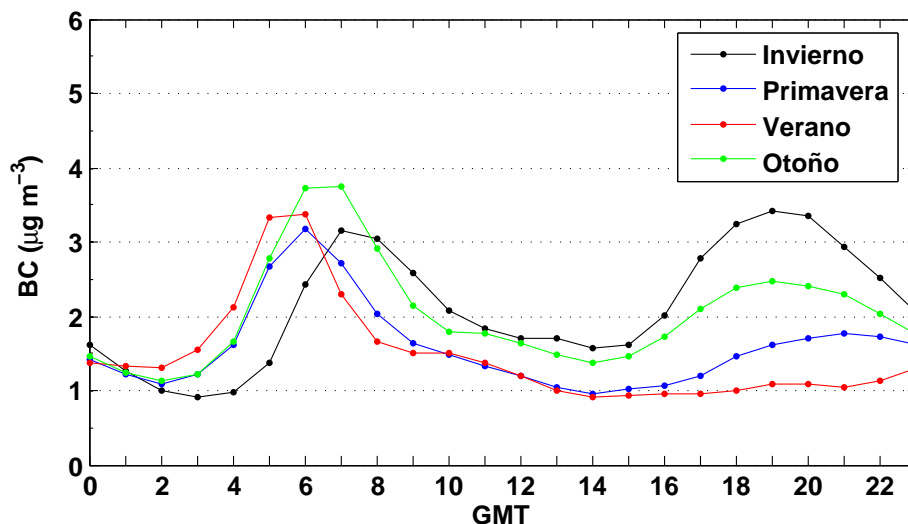


Figura 6.5: Evolución diaria estacional del BC.

En dicho capítulo pudimos ver cómo las diferentes fuentes locales, en concreto el tráfico, afectaban de manera bastante directa a la evolución de las propiedades ópticas estudiadas. En este apartado hemos procedido a hacer lo propio con la concentración de BC. Para ello, se han analizado las diferencias entre las concentraciones de BC obtenidas durante los días laborales y los fines de semana. Igual que con los parámetros analizados en el capítulo 4, se ha hecho la distinción entre días laborales, es decir, de lunes a viernes, y domingos. La exclusión del sábado en este análisis es debida a que este día no puede considerarse laboral, ya que aunque el tráfico disminuye en comparación con los días laborales, sigue existiendo una cantidad de este mayor que en los domingos que afecta de forma directa a las medidas de nuestra estación. Como el objetivo de este apartado es estudiar la influencia del tráfico, se ha elegido únicamente el domingo por tratarse del día de la semana donde el tráfico es mínimo.

En la Figura 6.6 se presenta la evolución diaria de la concentración de BC calculada para días laborales y domingos, utilizando valores medios horarios de BC. Puesto que el tráfico también varía según la estación del año, siendo mínimo en verano debido a que la gente abandona la ciudad por vacaciones, también se ha hecho distinción entre las diferentes estaciones a la hora de analizar su evolución. A primera vista, la mayor diferencia que se observa entre las dos gráficas es la desaparición del pico de concentración máxima entre las 05:00 - 08:00 GMT durante el domingo. Si recordamos del apartado anterior, el origen de este pico es atribuido al tráfico provocado por el desplazamiento de las personas al trabajo. Los domingos, al ser día de descanso, no se forma tráfico a estas horas de la mañana y por tanto, el pico desaparece por completo.

Atendiendo a la evolución diaria obtenida los días laborales podemos ver que esta es muy similar a la que observábamos en el punto anterior (Figura 6.5), con dos picos en invierno, primavera y otoño, y uno solo en verano. Además, la relación entre los picos de concentración obtenidos en las diferentes estaciones se mantiene igual, la única diferencia es que los valores alcanzados en todas ellas son mayores que los que obteníamos cuando realizamos la evolución diaria estacional utilizando toda la base de datos. En este caso, el pico máximo de la mañana para las diferentes estaciones se encuentra entre 4 y 5 $\mu\text{g m}^{-3}$, mientras que en la Figura 6.5 se encuentra aproximadamente 1 $\mu\text{g m}^{-3}$ por debajo. Esta diferencia es debida a que los valores representados en la Figura 6.5 se obtenían utilizando medidas de todos los días, incluidos los domingos.

La evolución diaria de la concentración de BC obtenida utilizando únicamente las medidas de los domingos permite observar diferencias con los días laborales. Se puede ver que entre las 00:00 - 02:00 GMT la concentración de BC está cerca de los 2 $\mu\text{g m}^{-3}$, prácticamente el doble de la observada entre semana. Esta diferencia se podría atribuir al tráfico existente por desplazamientos a la ciudad por temas

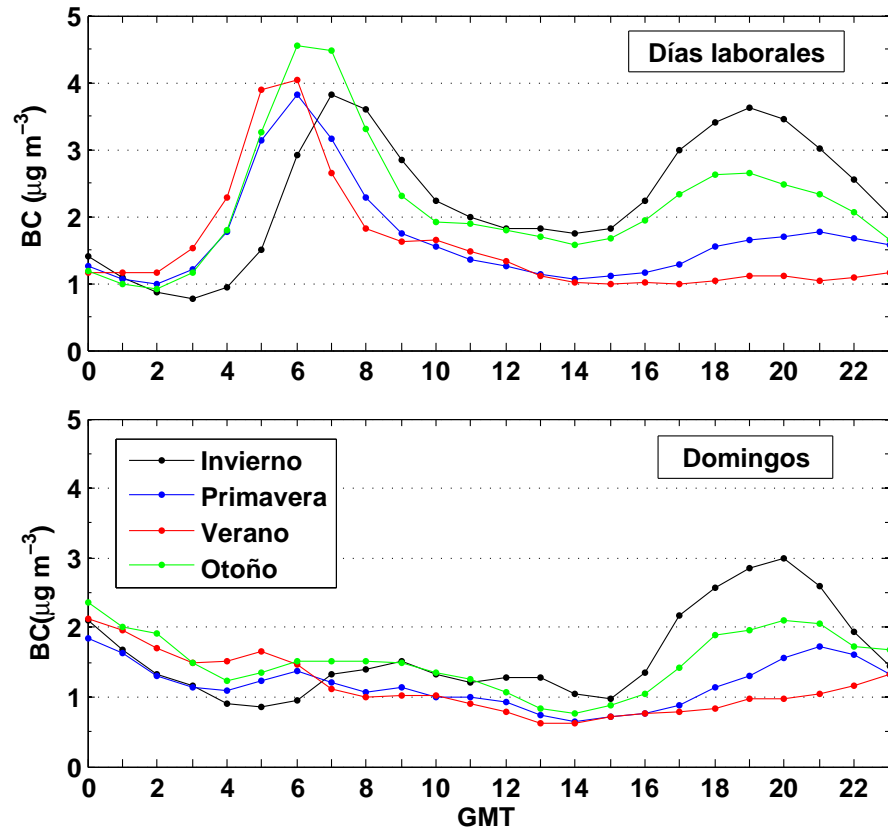


Figura 6.6: Evolución diaria de la concentración de BC para las diferentes estaciones del año diferenciando entre días laborales y domingos.

de ocio durante el fin de semana (Figura 4.22). La concentración de BC decrece hasta alcanzar un valor entre 1 - 1.5 $\mu\text{g m}^{-3}$, dependiendo de la estación del año, y se mantiene sin grandes variaciones hasta las 16:00 GMT. Como puede verse, el pico de concentración que obteníamos entre las 05:00 GMT y las 08:00 GMT desaparece por completo. Este hecho se atribuye a que a esas horas el tráfico es considerablemente menor en comparación con los días laborales (Figura 4.22). Por último, cabe destacar que entre las 16:00 GMT y las 21:00 GMT aparece un pico similar al que se observa entre semana, aunque con valores menores, y que puede ser atribuido al tráfico originado por la gente que regresa a la ciudad después del fin de semana. Igual que ocurría en el caso anterior, este pico es máximo en invierno e inexistente en verano.

No hay que olvidar el efecto de la altura de la capa de mezcla (h) que observamos en la Figura 4.6. Entre semana, el aumento de h durante las horas centrales de día tenía un efecto notable en la dispersión de la concentración de BC a nivel del suelo. Este efecto era fácilmente distinguible debido al pico de concentración que tenía lugar a primeras horas de la mañana. Para los domingos, la ausencia de estos valores tan altos de concentración hace que no se aprecie de la misma forma la dispersión de BC relacionada con la variación de la altura de la capa de mezcla.

Basándonos en lo analizado hasta ahora, podemos concluir este apartado afirmando que el tráfico tiene una influencia directa en la concentración de BC presente en la atmósfera, resultando una de las principales fuentes en la estación urbana de Burjassot.

6.2. Análisis de un episodio de contaminación

Entre el 7 y el 12 de febrero de 2011 tuvo lugar un fuerte episodio de contaminación en nuestra región de estudio. Esta situación fue provocada por el anticiclón de las Azores, que generó un sistema de gradientes de bajas presiones así como el descenso de la altura de la capa de mezcla, lo que favoreció la acumulación de contaminantes en la zona. Además, todas estas condiciones de estancamiento fueron acompañadas por un aumento de la humedad relativa a la vez que de una disminución de la temperatura ambiente.

6.2.1. Motivación

La contaminación del aire en las grandes ciudades constituye uno de los principales problemas medioambientales. Y lo es, debido al impacto que esta tiene tanto en la salud de las personas (Pope and Dockery, 2006), como en la visibilidad (Cheng and Tsai, 2000) o en el balance radiativo y por tanto, también en

el clima (Charlson et al., 1992; Bond et al., 2013). Estos efectos son causados tanto por los aerosoles atmosféricos como por los gases traza, cuya presencia en la atmósfera, y muy especialmente en las zonas urbanas, es debida a la emisión directa producida por actividades antropogénicas pero también como consecuencia de diferentes reacciones químicas que tienen lugar en la atmósfera.

Entre las diferentes partículas existentes en la atmósfera urbana, las llamadas *partículas carbonáceas* merecen una mención especial, ya que contribuyen significativamente a la contaminación del aire en las ciudades. En general, sus efectos en la salud humana dependen de varios factores, entre ellos de su composición y su distribución de tamaño (WHO, 1999). Los efectos de inhalar este tipo de partículas se han relacionado con el desarrollo de diferentes enfermedades respiratorias como asma, cáncer de pulmón o bronquitis, pero también de enfermedades cardiovasculares debido a la habilidad de las de menor tamaño, también llamadas *ultrafinas*, para penetrar en los pulmones y alcanzar la sangre (Highwood and Kinnersley, 2006; Pope and Dockery, 2006). En este análisis se han empleado medidas de PM2.5 y de PM10, que corresponden a aquellas cuyo diámetro aerodinámico se encuentra por debajo de $2.5 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$, respectivamente. Con un diámetro por debajo de $1 \mu\text{m}$ (PM1) se encuentran las partículas que reciben el nombre *ultrafinas*. Dependiendo de su habilidad para penetrar en las diferentes áreas del sistema respiratorio, este tipo de partículas también puede clasificarse como *inhalables* (aquellas capaces de penetrar en el sistema respiratorio superior), *torácicas* (aquellas capaces de penetrar la región de los bronquios en los pulmones) y *respirables* (aquellas capaces de penetrar en los alvéolos pulmonares y alcanzar la sangre a través de las membranas) (Wilson, 1998).

Como comentamos anteriormente, en las zonas urbanas las actividades antropogénicas son las principales causantes de la emisión de aerosoles como el BC. El BC, por su tamaño, se encuentra dentro del grupo de material particulado clasificado como PM2.5, y su presencia en la atmósfera es resultado de procesos de combustión incompleta de los automóviles, la quema de biomasa o la industria. Por otro lado, el tipo PM10, además de incluir al PM2.5 y al BC, está formado generalmente por aerosoles resultantes de emisiones de origen natural que, en nuestra región, se hacen presentes principalmente a través del polvo mineral.

Debido a los efectos adversos que tienen este tipo de aerosoles en la salud humana, la Unión Europea ha legislado una serie de límites e instrucciones para monitorizar y vigilar la presencia de estas partículas en el aire. La anterior Directiva 1999/30/CE (y la actual 2008/50/CE) basa la regulación de los niveles de PM10 en establecer el límite de su concentración diaria en un máximo de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ que no puede ser excedido más de 35 veces al año, y una concentración media anual de $40 \mu\text{g m}^{-3}$. En la directiva 2008/50/EC, que regula los niveles de PM2.5 se ha impuesto una concentración máxima anual de $25 \mu\text{g m}^{-3}$ (Kassomenos

et al., 2011).

En general, los episodios de contaminación del aire suelen darse por la emisión de contaminantes bajo condiciones sinópticas específicas que impiden la circulación y renovación de este. Entre las diferentes situaciones que se pueden dar, las ocasionadas como consecuencia de anticiclones suelen tener un gran impacto en la calidad del aire. En nuestra región, el anticiclón de las Azores es un fenómeno meteorológico que suele afectar a parámetros relacionados con la dispersión de los contaminantes y, por tanto, también a los niveles de calidad del aire.

El estudio que se presenta a continuación está centrado principalmente en el análisis de las concentraciones de material particulado (PM) y de BC a nivel de suelo obtenidos en la estación de Burjassot (Segura et al., 2013a) y se justifica porque los niveles de concentración de las partículas alcanzados durante esa semana superaron los máximos establecidos por la Unión Europea en la directiva 1990/30/CE (actualizada en la Directiva 2008/50/CE).

6.2.2. Instrumentación

Los datos utilizados en este estudio fueron obtenidos en febrero de 2011 en Burjassot. En este trabajo se han utilizado medidas de PM_{2.5}, PM₁₀, BC y de parámetros meteorológicos como la humedad relativa, la temperatura y la velocidad y dirección del viento.

Las medidas de BC fueron obtenidas a través del canal de 880 nm del etalómetro AE31, cuyo funcionamiento se ha detallado en el capítulo 2. El canal de 880 nm está considerado como el canal estándar para las medidas de BC, ya que este presenta su máximo de absorción en esta longitud de onda.

Los datos de PM_{2.5} y PM₁₀ fueron tomados de la estación de medida de Burjassot perteneciente a *Red valenciana de vigilancia y control de la contaminación atmosférica*¹, situada a poca distancia de nuestra estación. Los datos de PM₁₀ se obtienen diariamente y de forma manual aplicando un método gravimétrico sobre los filtros donde se depositan las muestras en los captadores. Por otro lado, las medidas de PM_{2.5} son realizadas de forma automática utilizando un instrumento basado en la técnica de la radiación β , con una resolución temporal de 10 min. Este método consiste en la atenuación de las partículas beta a través de un filtro a medida que este se va cargando de partículas. Este tipo de radiación es emitida a través de una pequeña fuente de ¹⁴C acoplada a un detector que realiza las cuentas antes y después de la interacción con el filtro. La diferencia entre las dos medidas está relacionada con la concentración de partículas y puede obtenerse a través de la ley de Beer (ecuación 2.1). Como se puede ver, el funcionamiento de este método es muy similar al del etalómetro.

¹<http://www.citma.gva.es/web/calidad-ambiental>

Por último, los datos meteorológicos de humedad, temperatura y velocidad y dirección del viento fueron obtenidos directamente de la estación meteorológica situada en la estación de medida de Burjassot y gestionada por nuestro grupo de investigación.

6.2.3. Situación meteorológica

Para analizar la situación meteorológica durante el episodio de contaminación se utilizaron mapas con los valores medios diarios de presión del *Earth System Research Laboratory* (ESRL) del NOAA y las retrotrayectorias simuladas con HYSPLIT que ya empleamos en el capítulo 5 para clasificar las masas de aire.

Los mapas de presión a nivel de suelo del NOAA/ESRL se presentan en la Figura 6.7 para el 4, el 9 y el 14 de febrero de 2011. La elección está basada en los días previos, durante, y después del episodio de contaminación. Del 1 al 6 de febrero, se observa un sistema de bajas presiones situado en Islandia y un sistema de altas presiones acercándose a la Península Ibérica desde el Atlántico (Figura 6.7a). Durante este periodo también pudo observarse un sistema de altas presiones sobre Europa compensado con uno de bajas presiones en el Mediterráneo. Esta configuración es la responsable de la aparición de corrientes de aire provenientes de la Europa continental hacia la Península Ibérica. El día 6, el sistema de bajas presiones sobre el Mediterráneo prácticamente había desaparecido, mientras que el de altas presiones procedente del Atlántico se había extendido sobre la zona del Mediterráneo.

Del 7 al 13 de febrero, el gradiente de presión en la zona del Mediterráneo prácticamente ha desaparecido debido a la influencia del sistema de altas presiones (Figura 6.7b). Esta situación favorece unas condiciones de estancamiento y acumulación de partículas, sin renovación del aire. La situación se prolongó hasta los días 13-14 (Figura 6.7c), cuando un frente se situó sobre la Península Ibérica. El sistema de altas presiones se debilitó y fue desplazado por uno de bajas presiones procedente del Atlántico, reactivando la circulación noroeste de aire en la Península Ibérica y por lo tanto, favoreciendo la dispersión de contaminantes a nivel de suelo.

Para poder analizar con más detalle la circulación del aire durante estos días, se emplearon retrotrayectorias simuladas con HYSPLIT (Figura 6.8). Para cada día se han calculado las retrotrayectorias a tres alturas diferentes: 500 m sobre el nivel del suelo, situada por debajo de la capa de mezcla, donde tienen lugar la mayor parte de las interacciones que afectan a los aerosoles; 1500 m sobre el nivel del suelo, por encima de la capa de mezcla; 2500 m sobre el nivel del suelo, en la troposfera libre, donde apenas hay aerosoles excepto en los casos de intrusiones de polvo sahariano que se desplazan a mayores alturas. El tiempo de recorrido

empleado ha sido de 96 h, terminando en la estación de Burjassot, para los días 4, 10 y 14 de febrero de 2011.

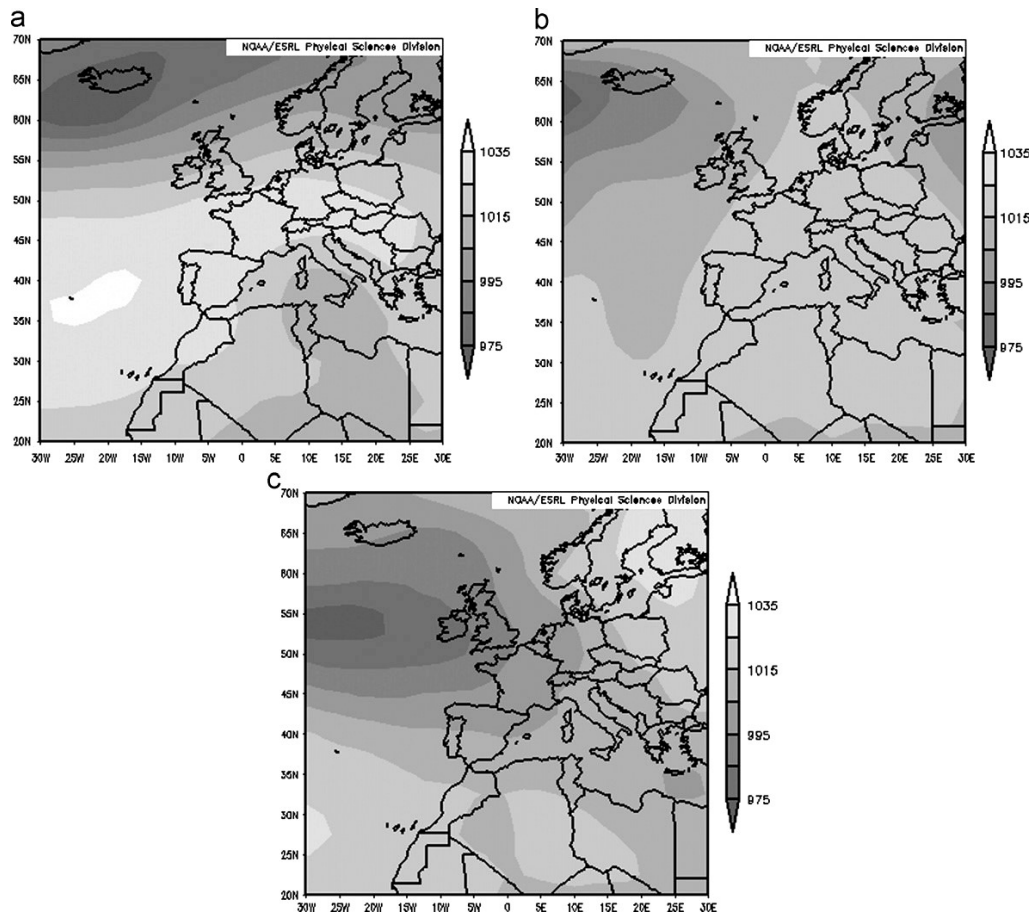


Figura 6.7: Mapas del NOAA/ESRL con los valores diarios de presión atmosférica a nivel de superficie en hPa para los días: (a) 4 de febrero, (b) 9 de febrero y (c) 14 de febrero de 2011. Fuente: Segura et al. (2013a).

Durante los días 1 y 4 de febrero (Figura 6.8a), puede observarse que el tipo dominante de masa de aire sobre la estación es una mezcla de tipo continental procedente de Europa y marítima, procedente del Atlántico. Esto es resultado de la posición de los sistemas de altas y bajas presiones analizados en la Figura 6.7a. A medida que el sistema de altas presiones del Atlántico se desplaza hacia la Península Ibérica y el sistema de bajas presiones del Mediterráneo desaparece, las retrotrayectorias comienzan a acortarse.

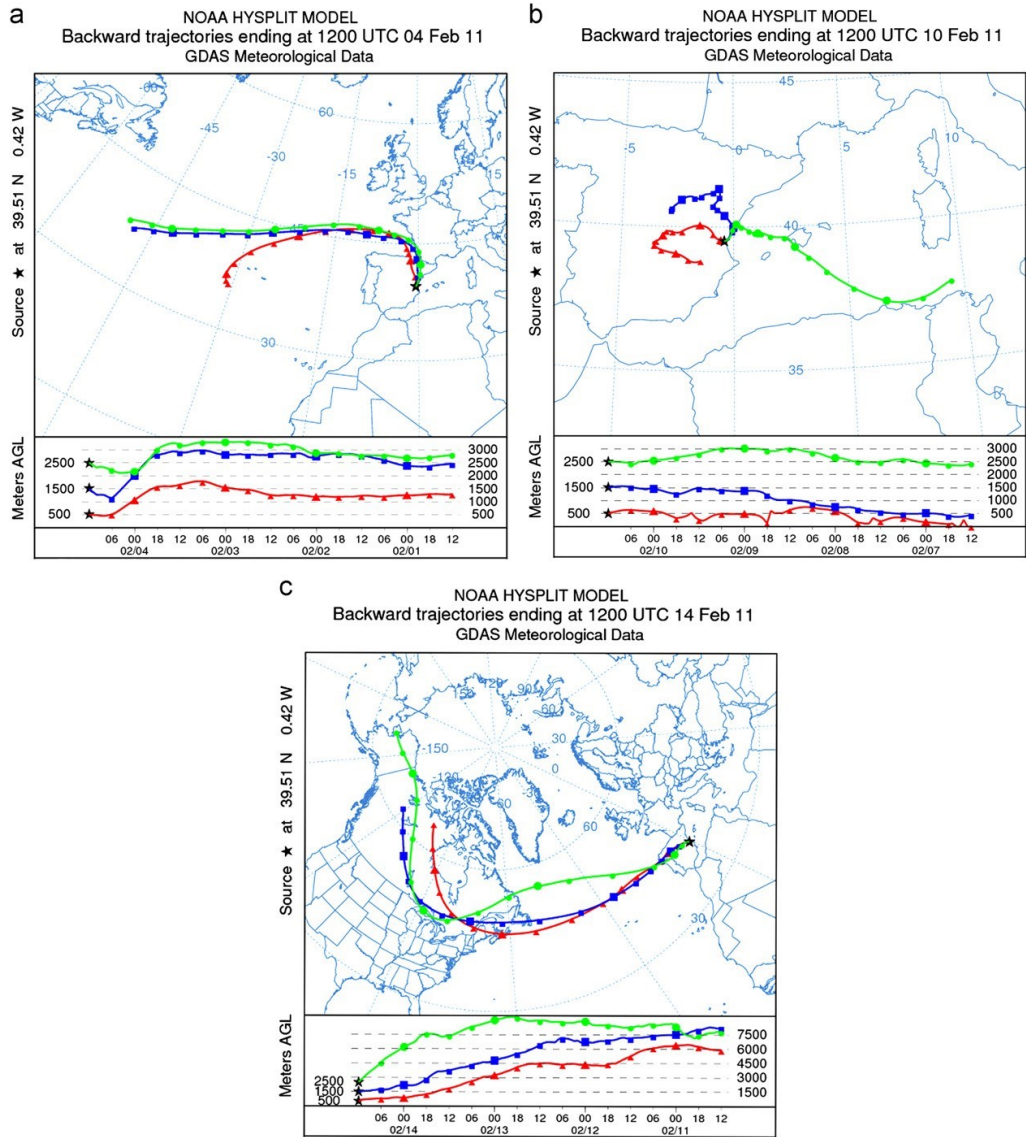


Figura 6.8: Retrotrayectorias de HYSPLIT a diferentes alturas (500, 1500 y 2500 m) para los días: (a) 4 de febrero, (b) 10 de febrero y (c) 14 de febrero de 2011.

Entre el 7 y el 11 de febrero (Figura 6.8b), se puede ver como las retrotrayectorias son muy cortas y circulares, especialmente las de 500 y 1500 m. Esto está relacionado con la situación de estancamiento que se estableció sobre la Península Ibérica, favoreciendo la acumulación de contaminantes a nivel de suelo. En contraste, la Figura 6.8c muestra las retrotrayectorias obtenidas tras el paso del frente. En este caso, las tres provienen del Atlántico y por lo tanto, contribuyen a *limpiar* la atmósfera. Este último escenario constituye la configuración más limpia que puede encontrarse en la zona de Valencia (Estellés et al., 2007).

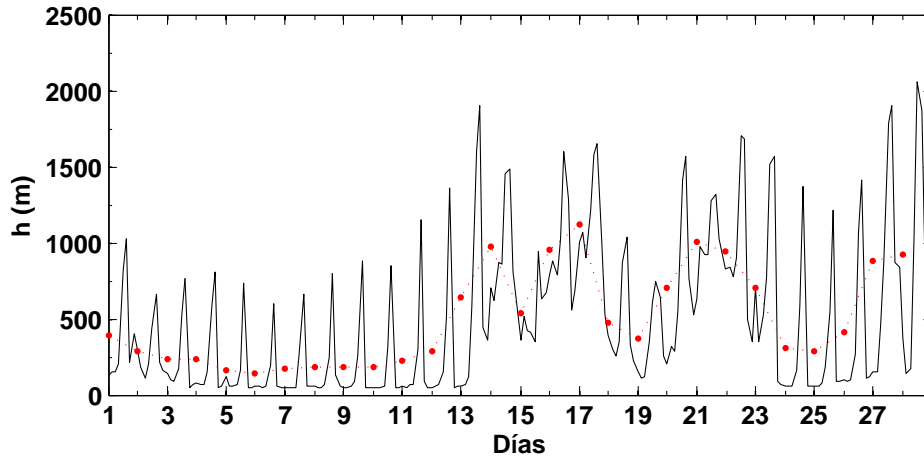


Figura 6.9: Evolución de la altura de la capa de mezcla durante el mes de febrero utilizando los datos proporcionados por HYSPLIT. Las líneas en negro representan los valores de la capa de mezcla cada 3 horas y los puntos rojos los valores medios diarios.

Por último, en Segura et al. (2013a) se muestra también la evolución de la altura de la capa de mezcla durante este mes simulada con HYSPLIT. En la Figura 6.9 se ha representado su evolución a lo largo del día, con los datos proporcionados por HYSPLIT cada 3 horas (negro), y su valor medio diario (rojo). En ella se puede observar un claro patrón con valores máximos durante el día y mínimos durante la noche. Por otro lado, el valor medio muestra valores mínimos entre el 6 y el 11 de febrero, lo que coincide con el periodo donde las condiciones meteorológicas favorecen la acumulación de contaminantes. La altura de la capa de aire juega un papel importante en la contaminación atmosférica, afectando de forma directa a la capacidad de la atmósfera para dispersar los contaminantes emitidos desde el suelo y transportarlos a otras capas. Así, una altura baja de la capa de mezcla contribuirá a que los contaminantes se acumulen. El día 13 de febrero la altura de la capa de mezcla en las horas centrales del día es mucho más alta que para los días anteriores, lo que coincide con la llegada del frente frío,

favoreciendo así la dispersión de los contaminantes.

6.2.4. Resultados

En la Península Ibérica la situación meteorológica descrita en el apartado anterior provocó la acumulación de aerosoles en la atmósfera y, por tanto, un aumento del espesor óptico (AOD) (Lyamani et al., 2012). En la Figura 6.10 se ha representado la evolución de los valores de AOD a 500 nm durante febrero de 2011 para varias estaciones de la red de AERONET en la Península Ibérica: Málaga, Granada y Burjassot en España, y Évora en Portugal. En la gráfica se observa claramente cómo el AOD medido en las cuatro estaciones aumenta de manera considerable entre el 7 y el 12 de febrero, coincidiendo con el periodo de estancamiento provocado por el anticiclón de las Azores que describíamos antes. A partir del 12 de febrero, se puede observar una disminución en el valor del AOD, alcanzándose valores cercanos a 0.1. Esta disminución coincide con el paso del frente sobre la Península Ibérica que favorecerá la dispersión de los contaminantes a nivel de suelo.

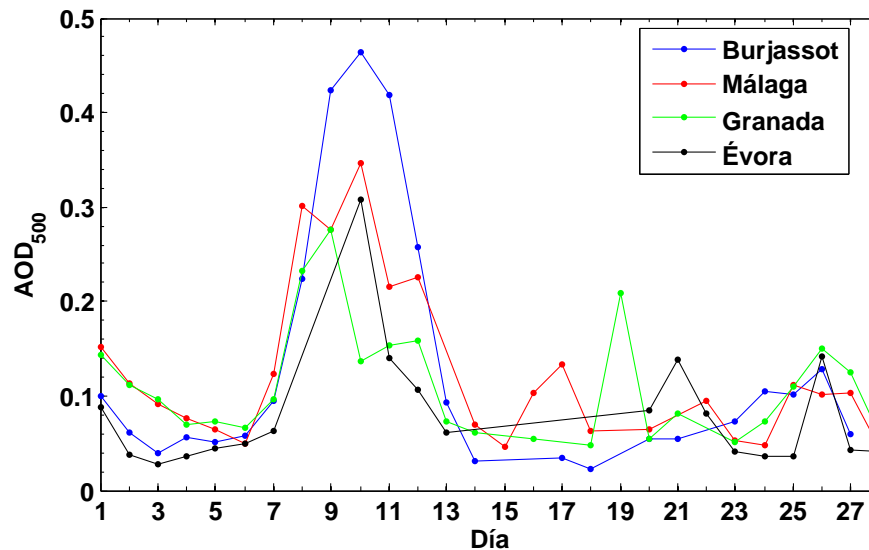


Figura 6.10: Evolución del espesor óptico de aerosoles (AOD) a 500 nm durante el mes de febrero para diferentes estaciones de AERONET en la Península Ibérica.

En la Figura 6.11 se ha representado la evolución de la concentración del BC durante el mes de febrero de 2011 utilizando las medidas proporcionadas por el etalómetro cada 5 minutos, que previamente fueron filtradas. A lo largo del mes se puede observar una gran variabilidad en las medidas con picos diarios como

consecuencia de las horas punta de tráfico en la autovía cercana. En la gráfica puede verse cómo los niveles de BC entre el 3 y el 13 de febrero alcanzan valores más altos en comparación con el resto del mes, esto es especialmente notable si nos fijamos en los máximos alcanzados. Sin embargo, cabe destacar también cómo los niveles de fondo aumentan progresivamente entre estas fechas para descender bruscamente el 13 - 14 de febrero. Esto sigue en línea con lo expuesto en el análisis de la situación meteorológica de esos días en la que se describía esta situación de acumulación y limpieza de contaminantes.

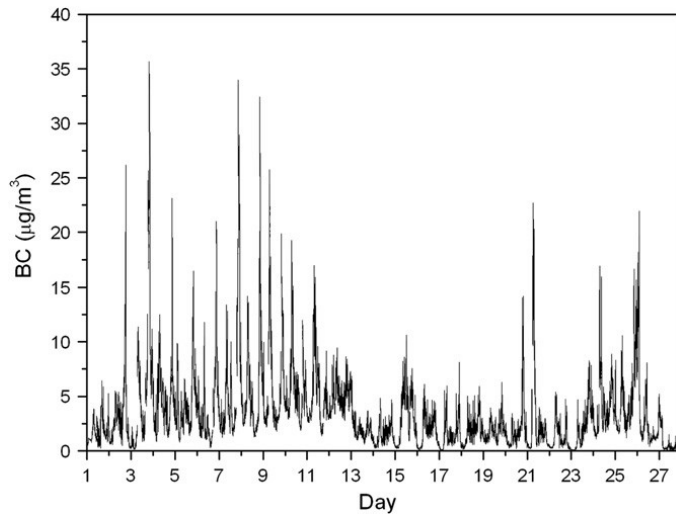


Figura 6.11: Evolución de la concentración de BC durante el mes de febrero de 2011. Fuente: Segura et al. (2013a).

En la Figura 6.12 se han representado valores medios de diferentes parámetros meteorológicos (velocidad del viento, humedad relativa y temperatura) y de las concentraciones de BC, PM_{2.5} y PM₁₀ durante el mes de febrero de 2011. Las líneas discontinuas en las gráficas de humedad relativa (RH) y temperatura (T) corresponden a la media móvil. Sin embargo, en la última gráfica hacen referencia a las medidas diarias de PM_{2.5} y en el caso del BC a la mediana, ya que se ha escogido debido a las diferencias entre esta y la media durante el episodio (Segura et al., 2013a). En el caso de PM₁₀, las discontinuidades observadas se deben a la ausencia de medidas durante algunos días de este mes. Además, cabe destacar que las fechas coincidentes con el episodio de contaminación han sido resaltadas en la Figura 6.12 en un recuadro.

Por un lado, se pueden apreciar cambios en los parámetros meteorológicos durante el episodio. Se observa un ligero aumento de la velocidad del viento

entre el 7 y el 13 de febrero, pasando de 1.13 a 1.25 m s^{-1} . Sin embargo, esta variación es tan pequeña que resulta prácticamente despreciable. Respecto a la humedad relativa, se puede ver que durante el episodio los valores alcanzados fueron los máximos de todo el mes, incluyendo las pequeñas oscilaciones diarias. Estas oscilaciones día/noche se hacen más intensas tras el paso del frente, cuando el valor medio de la humedad relativa descendió considerablemente. En cuanto a la temperatura, se puede observar el efecto contrario, las temperaturas alcanzadas son menores durante los días que dura el episodio y aumentan tras el paso del frente por la Península Ibérica.

Por último, respecto a las concentraciones de BC, PM_{2.5} y PM₁₀ se puede ver cómo estas aumentan de forma considerable durante los días señalados (Figura 6.12). Los valores obtenidos de PM_{2.5} y PM₁₀ a lo largo del mes son muy similares, lo que implica que la mayoría de las partículas presentes en la atmósfera son del tipo PM_{2.5}, algo de esperar en una atmósfera urbana. Sin embargo, durante los días correspondientes al episodio la diferencia entre las concentraciones de PM_{2.5} y PM₁₀ aumentó, indicando la presencia de partículas más gruesas en la atmósfera. La presencia de este tipo de partículas de mayor tamaño puede estar relacionada con el crecimiento higroscópico de las ya existentes en la atmósfera, ya que no se observa ningún episodio de intrusión sahariana durante este periodo. Sin embargo, habría sido necesario un análisis químico para poder determinar la composición exacta de este tipo de partículas. Por otro lado, la concentración de BC también aumenta durante los días del episodio, especialmente si la comparamos con la obtenida tras el paso del frente.

6.2.5. Estudio de la dirección del viento

Respecto al viento, como se ha observado en la Figura 6.12, durante los días que tuvo lugar el episodio este no varió en exceso su velocidad. Sin embargo, sí que se observaron ciertos cambios en la dirección. En esta sección se presenta el análisis de la relación entre la dirección del viento y la concentración media de BC obtenida. Para ello se han incluido las rosas de los vientos para tres fases diferentes (los días antes, durante y después del episodio).

La Figura 6.13a corresponde a la primera fase, es decir, los días previos al episodio (del 1 al 6 de febrero). En ella puede verse que durante estos días, los vientos predominantes procedían del noroeste. Se observa que estos vientos están asociados con mayores niveles de BC, especialmente si los comparamos con los procedentes del este donde la concentración de BC es prácticamente despreciable. La Figura 6.13b representa la rosa de los vientos para los días que tuvo lugar el episodio (del 7 al 12 de febrero). Aunque la componente nornoroeste es similar a la de los días anteriores, se observa una mayor variabilidad en la dirección

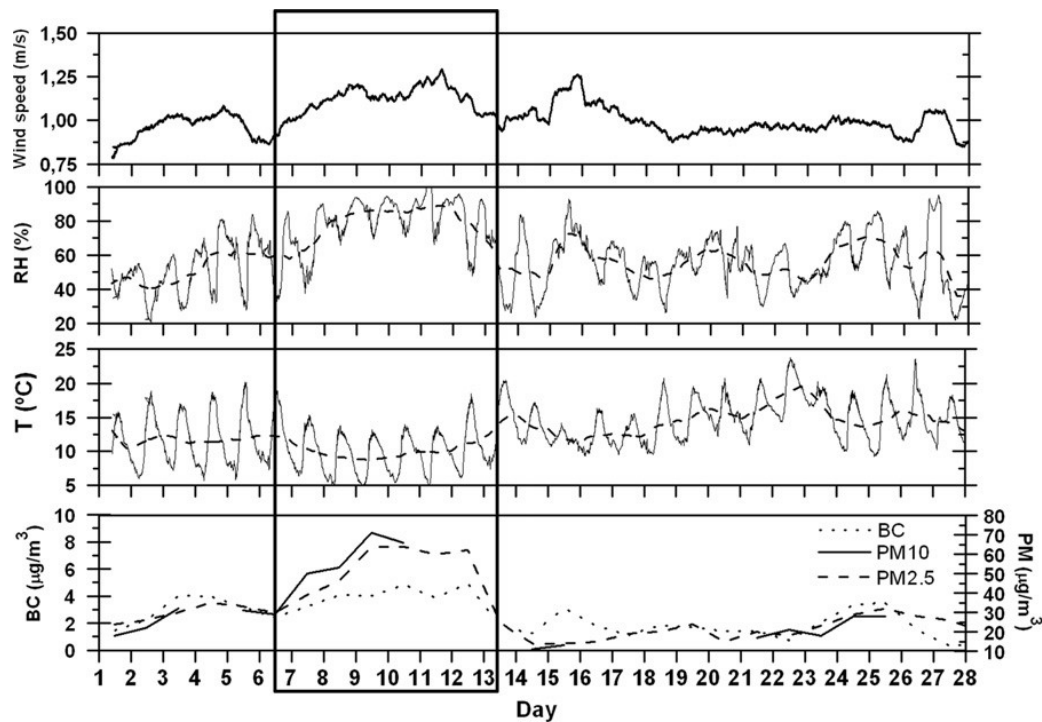


Figura 6.12: Evolución de los diferentes parámetros meteorológicos (velocidad del viento, humedad y temperatura) y de las diferentes concentraciones (BC, PM2.5 y PM10) medidas durante Febrero de 2011. Fuente: Segura et al. (2013a).

del viento. Las componentes este y oeste, normalmente asociadas con las brisas, aumentan su frecuencia relacionándose las primeras con una mayor carga de BC que las segundas. Por último, en la Figura 6.13c se ha representado la rosa de los vientos para los días posteriores al episodio de contaminación (13 y 14 de febrero). La dirección dominante ahora es la de los vientos del oeste y del suroeste que además, como se puede apreciar en la escala de concentración de BC, son mucho más limpios si los comparamos con los casos anteriores. En definitiva, todos estos cambios en la dirección del viento parecen tener relación con el episodio estudiado.

A raíz de observar las componentes este/oeste de la dirección del viento durante los días del episodio, se decidió realizar un análisis distinguiendo entre la dirección del viento diaria y la nocturna (Figura 6.14). De esta manera, se puede ver claramente cómo la componente este domina durante el día mientras que la oeste lo hace durante la noche. Estas componentes este-oeste en la dirección del viento están relacionadas con las brisas (marina y terrestre, respectivamente) que se establecieron en nuestra región como consecuencia de la intensa situación

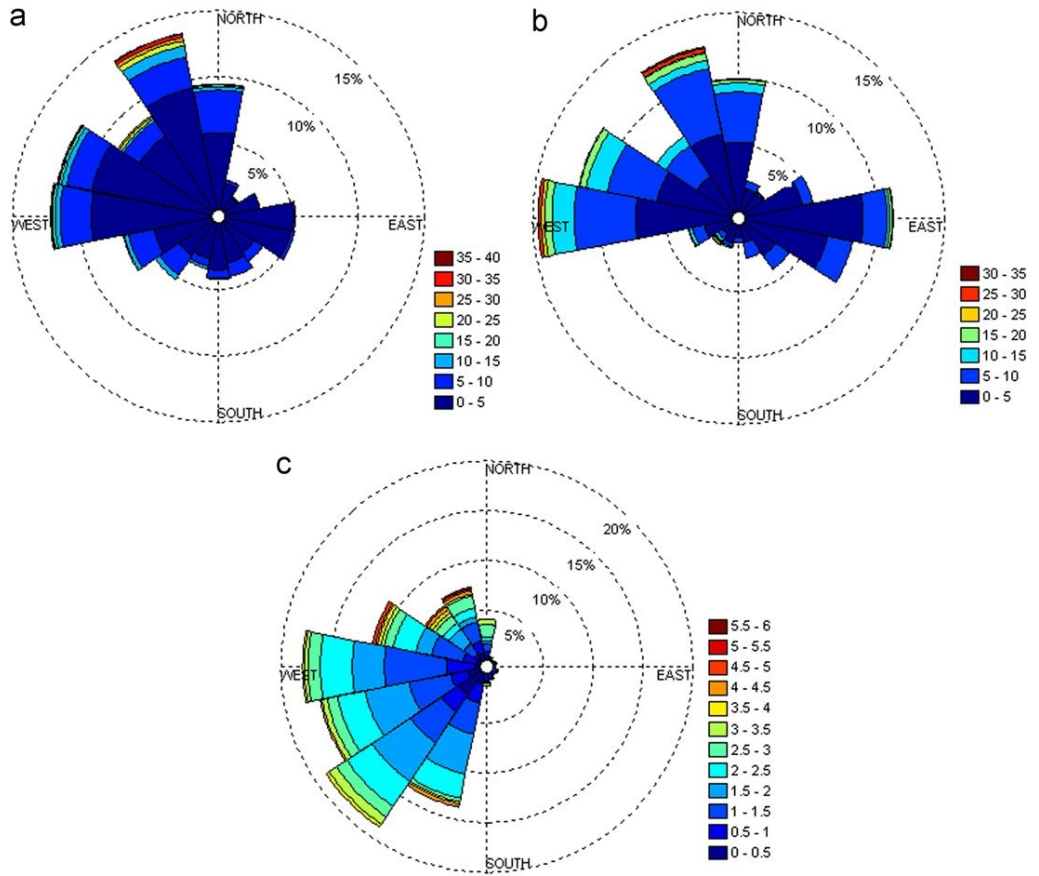


Figura 6.13: Rosa de los vientos con las concentraciones de BC en $\mu\text{g m}^{-3}$ agrupadas antes, durante y después del episodio de contaminación. De esta forma, las figuras corresponden a los días: (a) 1 - 6 de febrero, (b) 7 - 12 de febrero y (c) 13 - 14 febrero. Fuente: Segura et al. (2013a).

anticiclónica. La influencia de la brisa marina durante el día puede explicar que las oscilaciones de humedad relativa y temperatura no sean excesivamente altas, y puede estar relacionada también con los altos valores de humedad alcanzada. Esto también puede afectar a la composición y dinámica de los aerosoles a nivel de suelo, provocando cambios en el estado de mezcla de las partículas. Sin embargo, para determinar esto último habrían sido necesarias medidas complementarias de las características químicas de los aerosoles. Durante la noche, cuando se establece la brisa terrestre (dirección tierra - mar) los aerosoles acumulados durante el día son alejados de nuestra estación hacia el mar pero pueden retornar durante el día cuando de nuevo se establece la brisa marina. El hecho de que las brisas constituyan vientos locales favorece la acumulación de contaminantes en la zona mientras no intervengan otros de mayor escala, como ocurre una vez se sitúa el frente sobre la Península Ibérica.

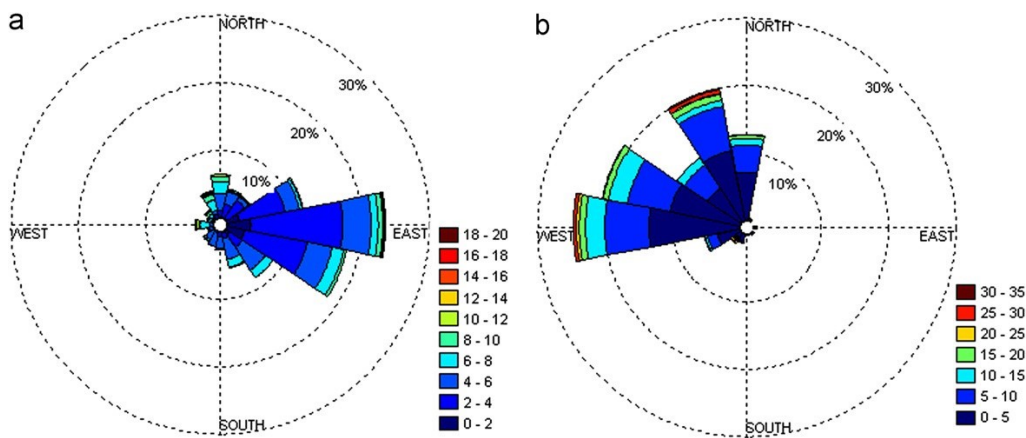


Figura 6.14: Rosa de los vientos con las concentraciones de BC en $\mu\text{g m}^{-3}$ durante el episodio diferenciando entre: (a) valores diarios y (b) valores nocturnos. Fuente: Segura et al. (2013a).

En definitiva, el estudio realizado en este apartado muestra cómo la presencia prolongada del anticiclón de las Azores puede llevar, además de a cambios en la meteorología, a situaciones de estancamiento y acumulación de aerosoles a nivel de suelo que pueden tener un efecto negativo en la salud humana, entre otras cosas.

Conclusiones

En esta tesis doctoral se recogen los resultados del análisis de algunas de las propiedades ópticas de los aerosoles atmosféricos presentes en la estación de Burjassot, situada en el área metropolitana de la ciudad de Valencia, así como la relación de estas propiedades con los diferentes tipos de masas de aire que alcanzan nuestra localización. Además, partiendo de las medidas de concentración del *Black Carbon* (BC) obtenidas también a través del etalómetro AE31, se ha realizado un estudio de su evolución a lo largo de todo el periodo de medida, así como de un episodio intenso de contaminación que tuvo lugar en febrero de 2011.

A continuación se resumen los resultados más relevantes:

1. Para la realización de esta tesis doctoral se ha instalado y mantenido en la estación de Burjassot un etalómetro AE31 con el fin de obtener medidas *in-situ* del coeficiente de absorción (b_{abs}) para siete longitudes de onda diferentes (370, 470, 520, 590, 660, 880 y 950 nm), así como de la concentración de BC. Este instrumento ha estado midiendo con una resolución temporal de 5 minutos desde febrero de 2011 a mayo de 2014. De esta forma se han obtenido un total 1150 valores medios diarios válidos para el análisis y con diferentes condiciones atmosféricas.

Además, para poder obtener los parámetros de calibración necesarios para el cálculo del coeficiente de absorción a partir de las medidas del etalómetro, también se ha instalado y mantenido un *Multi-Angle Absorption Photometer* (MAAP). Con este instrumento ha sido posible obtener medidas de referencia *in-situ* del coeficiente de absorción a 637 nm. El MAAP ha estado midiendo con una resolución temporal de 1 minuto desde febrero de 2013 hasta mayo de 2014, obteniéndose un total de 386 valores medios diarios válidos para utilizar con el etalómetro.

2. Basándonos en los diferentes métodos propuestos para corregir los efectos que afectan a las medidas del etalómetro (efecto de carga, de dispersión simple y de multidispersión), se ha desarrollado una metodología propia para la obtención de los coeficientes de absorción para las siete longitudes de onda del etalómetro, combinando las medidas de este con las de un nefelómetro de integración TSI 3563 y un MAAP. La diferencia entre el valor medio de b_{abs} del etalómetro obtenido tras aplicar los parámetros de calibración y el de referencia es de aproximadamente el 1%.

De manera complementaria, se ha propuesto también un método con el que poder evaluar la corrección del efecto de carga basado en la comparación de la pendiente del coeficiente de absorción frente a la concentración de aerosoles en el filtro.

Además, a partir de la base de datos obtenida con las diferentes propiedades ópticas calculadas tras la combinación de las medidas del etalómetro, el MAAP y el nefelómetro, se ha realizado una climatología local atendiendo a la variabilidad anual, estacional y diaria.

3. El valor medio anual obtenido para el coeficiente de absorción a 660 nm es de $13.5 \pm 0.2 \text{ Mm}^{-1}$, típico de una zona urbana de tamaño medio y muy inferior al de grandes urbes como México o Pekín.

Este parámetro muestra además una variabilidad anual apreciable, presentando valores máximos en los meses de invierno (20.8 Mm^{-1} a 660 nm en diciembre) y mínimos los de verano (9.6 Mm^{-1} a 660 nm en agosto).

También se ha estudiado su evolución diaria, observándose un claro patrón para las diferentes estaciones del año. Se ha relacionado su evolución diaria con el tráfico registrado en la autovía cercana a la estación, así como con la variación de la altura de la capa de mezcla a lo largo del día. De esta manera, los picos máximos alcanzados por la mañana y por la tarde están relacionados con un aumento del tráfico, así como con una disminución de la altura de la capa de mezcla.

4. El valor medio anual obtenido para el exponente de Ångström de absorción (α_{abs}) calculado entre 370 y 950 nm es de 1.420 ± 0.002 , un poco mayor que el esperado para zonas urbanas donde predomina el BC. La justificación de este valor puede estar relacionada con la presencia del llamado *Brown Carbon*, espectralmente similar al BC pero con una mayor sensibilidad a longitudes de onda cortas (UV). Sin embargo, para poder afirmar esto de manera concluyente serían necesarias medidas químicas complementarias.

Este parámetro muestra además una pequeña variabilidad anual, los valores máximos son obtenidos entre diciembre y marzo (1.470 en febrero) y los mínimos en septiembre y octubre (1.352 en octubre).

También se ha estudiado su evolución diaria observándose un claro patrón. El patrón obtenido es igual para las diferentes estaciones del año, variando únicamente en los valores alcanzados. Se ha podido observar cómo la evolución diaria de este parámetro también se encuentra afectada por el tráfico, lo cual es de esperar, ya que este influye de manera directa en la cantidad de BC presente en la atmósfera.

5. Combinando las medidas del etalómetro y del nefelómetro, se ha obtenido el albedo de dispersión simple (ω_0) de los aerosoles. El valor medio anual de ω_0 a 660 nm en la estación de Burjassot es de 0.72 ± 0.11 , típico de zonas urbanas y similar al obtenido en otras ciudades como Granada (en invierno) o Toulon.

Este parámetro muestra además cierta variabilidad anual, adoptando a lo largo del año valores que oscilan entre 0.42 y 0.97 a 660 nm. Los valores más altos son alcanzados entre marzo y octubre (0.829 en julio), mientras que los mínimos aparecen entre noviembre y febrero (0.591 en enero).

También se ha estudiado la evolución diaria observándose, igual que para los parámetros anteriores, un claro patrón. Los valores de ω_0 son mínimos en invierno y máximos en verano, con una diferencia máxima de ~ 0.2 . Se ha podido observar también cómo la evolución de este parámetro está influenciada por el tráfico debido a que las emisiones de este se caracterizan por ser bastante absorbentes y contribuir, por tanto, a la disminución del valor de ω_0 .

6. Se ha comprobado la influencia que tiene el tráfico sobre las propiedades de los aerosoles analizando cómo varían los coeficientes de absorción, el exponente de Ångström de absorción y el albedo de dispersión simple según se trate de un día laboral (lunes a viernes) o domingo.

El patrón obtenido muestra que sí que existen diferencias entre las propiedades de los aerosoles comentadas anteriormente. En los días laborales b_{abs} es mayor que durante el domingo, especialmente en las horas puntas de tráfico en la autovía. Respecto a α_{abs} , su valor experimenta menos variaciones a lo largo del día los domingos que los días laborales ya que la influencia del tráfico es menor. Por último, los valores de w_0 obtenidos son menores para los días laborables que para el domingo, como es de esperar puesto que disminuye la emisión de aerosoles absorbentes a la atmósfera.

7. Se ha estudiado la sensibilidad de las propiedades ópticas de los aerosoles obtenidas en este trabajo al tipo de masa de aire dominante que alcanza la estación. Para b_{abs} los valores más altos se obtienen para las masas de aire de tipo africano (AF) o regional (O), siendo de $13.6 \pm 1.3 \text{ Mm}^{-1}$ y $14.2 \pm 1.1 \text{ Mm}^{-1}$ a 660 nm, respectivamente. Esto concuerda con lo esperado puesto que las clasificadas como AF transportan principalmente polvo mineral, cuyo b_{abs} es alto; y las clasificadas como O generalmente van asociadas a periodos de estancamiento de las partículas a nivel de suelo, lo que favorece el aumento de b_{abs} . Por otro lado, los valores mínimos se obtienen para las de tipo ártico (AR), siendo el valor medio de $6.3 \pm 0.9 \text{ Mm}^{-1}$. Esto último concuerda con lo esperado, puesto que las masas clasificadas como AR son las más limpias.

El exponente de Ångström de absorción no presenta mucha variabilidad en función del tipo de masa de aire, lo que puede ser debido a la influencia de las fuentes locales como el tráfico, en los valores medidos a nivel del suelo.

Respecto al albedo de dispersión simple (ω_0), los valores más altos se han

obtenido para las masas de aire de tipo europeo (EU) y africano (AF), con valores de 0.747 ± 0.014 y 0.824 ± 0.013 a 660 nm, respectivamente. Los valores más bajos se han obtenido para las de tipo ártico (AR) y polar (PO), con valores alrededor de 0.60 a 660 nm.

En general, la influencia de las fuentes locales afecta de manera directa a los valores obtenidos de b_{abs} , α_{abs} y ω_0 dificultando la caracterización de las propiedades de los diferentes tipos de masas de aire a nivel de suelo.

8. Se ha realizado también un estudio de la evolución de la concentración de BC atendiendo a la variabilidad anual, estacional y diaria medida en nuestra estación utilizando el canal de 880 nm del etalómetro. El valor medio anual obtenido en Burjassot es de $1.81 \pm 0.02 \mu\text{g m}^{-3}$, considerablemente menor al obtenido en ciudades como Granada, Viena o México.

Este parámetro muestra además cierta variabilidad anual, adoptando a lo largo del año valores que oscilan entre 0.23 y $6.63 \mu\text{g m}^{-3}$. Los valores más altos son alcanzados entre octubre y enero ($2.56 \pm 0.11 \mu\text{g m}^{-3}$ en diciembre), mientras que los mínimos se obtienen entre abril y agosto ($2.45 \pm 0.05 \mu\text{g m}^{-3}$ en mayo).

También se ha estudiado la evolución diaria observándose, igual que ocurría con b_{abs} , un claro patrón a lo largo del día. Para las diferentes estaciones del año, el patrón obtenido es el mismo variando únicamente los valores alcanzados. La concentración de BC es menor en verano que en invierno. Igual que ocurría con b_{abs} , los picos máximos alcanzados por la mañana y por la tarde están relacionados con un aumento del tráfico, así como con una disminución de la altura de la capa de mezcla.

9. Se ha estudiado la relación del tráfico con los valores de la concentración de BC separando entre días laborales (de lunes a viernes) y domingos. De esta forma, se ha podido observar cómo los picos de concentración causados por el tráfico desaparecen en el segundo caso. Y también, que la concentración es menor en domingo cuando el tráfico es menor que para los días laborales.
10. Por último, se ha presentado un estudio basado en el análisis de un episodio de contaminación y sus efectos a nivel del suelo, provocado por la presencia de un sistema anticiclónico localizado sobre las islas Azores (Portugal).

A través de mapas meteorológicos y las retrotrayectorias obtenidas con HYSPLIT se ha podido ver cómo el sistema de altas presiones afectó especialmente a la Península Ibérica entre el 7 y el 12 de febrero de 2011, favoreciendo la acumulación de contaminantes a nivel de suelo.

Los efectos además pueden verse en un aumento de la humedad relativa unido a una disminución de la temperatura y de la altura de la capa de mezcla,

así como en el establecimiento de la brisa (marina y terrestre) durante los días en los que el episodio afectó a nuestra región.

Este episodio también fue analizado utilizando medidas de suelo de BC, PM2.5 y PM10. Los resultados obtenidos sugieren que durante este, tuvo lugar un incremento importante de la concentración de aerosoles medida a nivel de suelo. Además, los valores obtenidos de PM10 superaron el límite de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ impuesto por la legislación europea.

Por último, el episodio finaliza con la llegada de un frente a la Península Ibérica el 13 de febrero, que provoca la entrada de aire procedente del Atlántico, ayudando a la dispersión de las partículas y provocando una disminución en las concentraciones de BC, PM2.5 y PM10 medidas a nivel de suelo.

Perspectivas futuras

Dentro de las perspectivas futuras que se plantean a raíz de este trabajo está la de mantener operativos el etalómetro AE31, el nefelómetro TSI 3563 y el MAAP en la estación del Campus de Burjassot de la Universitat de València para poder ampliar el estudio actual durante más años y así obtener una estadística más completa.

Para complementar el estudio de las propiedades de los aerosoles a partir de medidas *in-situ* realizadas a nivel de suelo, el Grupo de Radiación de la Universitat de València ha adquirido recientemente un *Aerodynamic Particle Sizer Spectrometer* (APS) modelo 3321. Este instrumento permite medir distribuciones de tamaño de los aerosoles entre 0.5 y 20 μm . Por lo tanto, como perspectiva futura se encuentra también el procesado de estos datos y su combinación con el resto de propiedades ópticas de los aerosoles ya caracterizadas.

A medida que se amplíe la base de datos conjunta de etalómetro y nefelómetro, las propiedades de los aerosoles obtenidas a nivel de suelo podrán ser comparadas con las medidas en la columna atmosférica por el fotómetro solar CIMEL CE318 o el radiómetro PREDE POM-01L, también del Grupo de Radiación Solar. Para la realización de esta comparación también se incluirán los datos del micro-LIDAR CIMEL CAML CE370-2 y del LIDAR R-MAN, con los que se podrá obtener información del perfil vertical de extinción de los aerosoles.

Respecto al BC, actualmente se está trabajando en la predicción de la evolución de este parámetro empleando diferentes métodos de regresión y teniendo en cuenta aquellos factores que lo afectan directamente como el tráfico o la altura de la capa de mezcla.

Por último, también se pretende abordar el estudio de las propiedades de absorción en esta región del Mediterráneo desde satélite. Para ello se emplearán medidas del coeficiente de absorción y del albedo de dispersión simple proporcionadas por los sensores MODIS o MISR, entre otros, y se compararán con las obtenidas a través del CIMEL CE318 o el PREDE POM-01L (en columna) y con las obtenidas a nivel de suelo.

Anexo A

Tablas. Caracterización de los aerosoles

En este anexo se presentan las tablas con los parámetros de calibración utilizados en la corrección de los datos del etalómetro: $f(\lambda)$, $C_{ref,A}$ y $C_{ref,W}$. También contiene las estadísticas con los resultados obtenidos de las propiedades ópticas de los aerosoles analizadas en el capítulo 4. Esto incluye: el coeficiente de absorción para las siete longitudes de onda del etalómetro (b_{abs}) a 370, 470, 520, 590, 660, 880 y 950 nm, el exponente de Ångström de absorción (α_{abs}) y el albedo de dispersión simple para las mismas longitudes de onda que el etalómetro, ω_0 . Estos resultados se muestran en diferentes tablas con valores mensuales, estacionales y anuales. La estadística contenida incluye el valor promedio, el error y la desviación estándar, la mediana, los máximos y mínimos y el número total de días y meses disponibles.

Tabla A.1: Parámetros de calibración obtenidos y aplicados sobre toda la base de datos disponible para corregir los efectos de multidispersión ($C_{ref,A}$ y $C_{ref,W}$) y de carga (f). Estos parámetros se muestran para las siete longitudes de onda del etalómetro y para cada estación del año: invierno (inv), primavera (prim), verano (ver) y otoño (oto).

λ (nm)	370	470	520	590	660	880	950
$C_{ref,A,inv}$	2.99	3.41	3.41	3.46	3.59	3.67	3.62
$C_{ref,A,prim}$	2.94	3.36	3.36	3.41	3.54	3.61	3.56
$C_{ref,A,ver}$	3.22	3.68	3.68	3.74	3.88	3.95	3.91
$C_{ref,A,oto}$	3.32	3.79	3.79	3.85	3.99	4.07	4.02
$C_{ref,W,inv}$	3.06	3.51	3.53	3.60	3.76	3.93	3.91
$C_{ref,W,prim}$	3.09	3.56	3.60	3.69	3.87	4.12	4.14
$C_{ref,W,ver}$	3.42	3.95	4.00	4.12	4.34	4.65	4.70
$C_{ref,W,oto}$	3.42	3.93	3.95	4.06	4.22	4.43	4.43
f_{inv}	1.23	1.20	1.19	1.17	1.16	1.11	1.09
f_{prim}	1.17	1.15	1.14	1.12	1.11	1.06	1.05
f_{ver}	1.13	1.11	1.10	1.08	1.07	1.03	1.01
f_{oto}	1.20	1.18	1.17	1.15	1.14	1.09	1.07

Las tablas que se muestran a continuación incluyen la información estadística de los diferentes parámetros analizados en este trabajo: b_{abs} , α_{abs} y ω_0 . En todas ellas la información está agrupada de la siguiente forma: año/mes (columna 1), valor medio del parámetro y su error estándar (columna 2), desviación estándar (columna 3), mediana (columna 4), mínimo (columna 5), máximo (columna 6), número de días (columna 7) y, en el caso de las estadísticas anuales, también número de meses disponibles (columna 8).

Tabla A.2: Estadísticas del coeficiente de absorción a 370 nm para cada año obtenidas a partir de los valores diarios. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,370} \pm \epsilon$	σ_{370}	$\langle b_{370} \rangle$	$b_{370,min}$	$b_{370,max}$	N
2011	33.0 ± 1.0	17.4	28.8	6.1	98.8	323
2012	34.1 ± 1.0	16.7	31.7	5.0	96.2	329
2013	29.2 ± 0.9	16.8	24.7	6.2	131.1	350

Tabla A.3: Estadísticas del coeficiente de absorción a 470 nm para cada año obtenidas a partir de los valores diarios. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,470} \pm \epsilon$	σ_{470}	$\langle b_{470} \rangle$	$b_{470,min}$	$b_{470,max}$	N
2011	22.0 ± 0.6	11.2	19.3	4.1	64.6	323
2012	22.2 ± 0.6	10.5	21.3	3.0	60.5	329
2013	19.6 ± 0.6	10.7	17.0	4.3	84.4	350

Tabla A.4: Estadísticas del coeficiente de absorción a 520 nm para cada año obtenidas a partir de los valores diarios. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,520} \pm \epsilon$	σ_{520}	$\langle b_{520} \rangle$	$b_{520,min}$	$b_{520,max}$	N
2011	18.6 ± 0.5	9.4	16.4	3.6	55.0	323
2012	18.9 ± 0.5	8.9	18.1	2.6	51.1	329
2013	16.7 ± 0.5	9.0	14.5	3.7	71.6	350

Tabla A.5: Estadísticas del coeficiente de absorción a 590 nm para cada año obtenidas a partir de los valores diarios. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,590} \pm \epsilon$	σ_{590}	$\langle b_{590} \rangle$	$b_{590,min}$	$b_{590,max}$	N
2011	16.2 ± 0.4	8.2	14.4	3.1	47.9	323
2012	16.3 ± 0.4	7.6	15.8	2.1	44.5	329
2013	14.6 ± 0.4	7.9	12.9	3.3	62.8	350

Tabla A.6: Estadísticas del coeficiente de absorción a 660 nm para cada año obtenidas a partir de los valores diarios. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,660} \pm \epsilon$	σ_{660}	$\langle b_{660} \rangle$	$b_{660,min}$	$b_{660,max}$	N
2011	14.0 ± 0.4	7.0	12.5	2.7	41.6	323
2012	14.0 ± 0.4	6.5	13.5	1.8	37.9	329
2013	12.6 ± 0.4	6.8	11.3	2.8	53.7	350

Tabla A.7: Estadísticas del coeficiente de absorción a 880 nm para cada año obtenidas a partir de los valores diarios. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,880} \pm \epsilon$	σ_{880}	$\langle b_{880} \rangle$	$b_{880,min}$	$b_{880,max}$	N
2011	9.5 ± 0.3	4.7	8.5	1.9	28.2	323
2012	9.5 ± 0.2	4.4	9.1	1.8	37.9	329
2013	8.7 ± 0.2	4.6	7.7	2.0	36.9	350

Tabla A.8: Estadísticas del coeficiente de absorción a 950 nm para cada año obtenidas a partir de los valores diarios. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,950} \pm \epsilon$	σ_{950}	$\langle b_{950} \rangle$	$b_{950,min}$	$b_{950,max}$	N
2011	8.5 ± 0.2	4.3	7.6	1.7	25.5	323
2012	8.6 ± 0.2	4.0	8.2	1.1	23.0	329
2013	7.8 ± 0.2	4.2	7.0	1.8	33.1	350

Tabla A.9: Resumen mensual y anual del coeficiente de absorción a 370 nm durante el periodo de medida. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,370} \pm \epsilon$	σ_{370}	$\langle b_{370} \rangle$	$b_{370,min}$	$b_{370,max}$	N	M
Enero	43.7 ± 2.2	21.2	45.4	5.0	96.2	92	3
Febrero	38.7 ± 2.0	21.0	36.0	7.6	98.8	113	4
Marzo	33.2 ± 1.3	14.5	33.6	8.3	63.7	117	4
Abril	27.7 ± 1.2	13.1	25.5	6.2	72.2	113	4
Mayo	25.2 ± 1.0	10.5	23.6	6.2	61.8	121	4
Junio	21.6 ± 0.8	7.1	21.5	9.7	41.3	89	3
Julio	21.5 ± 0.9	7.3	22.4	6.1	45.4	62	2
Agosto	21.3 ± 0.7	6.5	20.3	8.2	44.1	93	3
Septiembre	27.7 ± 0.7	6.8	27.9	10.8	44.1	90	3
Octubre	34.2 ± 1.3	12.2	33.3	10.6	61.9	86	3
Noviembre	35.8 ± 1.8	11.3	34.3	9.1	74.0	81	3
Diciembre	51.3 ± 2.3	22.0	50.3	13.9	131.1	93	3
Anual	32.0 ± 0.5	17.0	28.0	5.0	131.1	1150	-

Tabla A.10: Resumen mensual y anual del coeficiente de absorción a 470 nm durante el periodo de medida. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,470} \pm \epsilon$	σ_{470}	$\langle b_{470} \rangle$	$b_{470,min}$	$b_{470,max}$	N	M
Enero	27.8 ± 1.4	13.3	27.9	3.0	64.6	92	3
Febrero	24.9 ± 1.3	13.5	23.2	5.1	64.2	113	4
Marzo	21.7 ± 0.9	9.4	22.2	5.7	41.8	117	4
Abril	18.1 ± 0.8	8.5	16.3	4.3	46.7	113	4
Mayo	17.0 ± 0.6	6.9	16.3	4.3	39.7	121	4
Junio	14.9 ± 0.5	4.8	15.0	6.8	27.8	89	3
Julio	15.0 ± 0.7	5.2	15.9	4.1	32.3	62	2
Agosto	14.8 ± 0.5	4.5	14.2	5.5	31.3	93	3
Septiembre	19.1 ± 0.5	4.7	19.1	7.2	30.7	90	3
Octubre	23.4 ± 0.9	8.4	23.2	7.1	42.5	86	3
Noviembre	23.9 ± 1.2	10.9	22.8	6.1	49.5	81	3
Diciembre	32.9 ± 1.5	14.1	32.9	8.6	84.4	93	3
Anual	21.2 ± 0.3	10.8	18.9	3.0	84.4	1150	-

Tabla A.11: Resumen mensual y anual del coeficiente de absorción a 520 nm durante el periodo de medida. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,520} \pm \epsilon$	σ_{520}	$\langle b_{520} \rangle$	$b_{520,min}$	$b_{520,max}$	N	M
Enero	23.5 ± 1.2	11.2	23.3	2.6	55.0	92	3
Febrero	21.1 ± 1.1	11.5	19.7	4.2	54.6	113	4
Marzo	18.5 ± 0.7	8.0	18.8	4.9	36.1	117	4
Abril	15.4 ± 0.7	7.2	13.9	3.7	39.0	113	4
Mayo	14.6 ± 0.5	5.8	13.9	4.0	33.4	121	4
Junio	12.8 ± 0.4	4.1	12.9	5.8	23.8	89	3
Julio	12.9 ± 0.6	4.5	13.6	3.6	28.0	62	2
Agosto	12.7 ± 0.4	3.9	12.1	4.8	26.9	93	3
Septiembre	16.4 ± 0.4	4.0	16.5	6.2	26.3	90	3
Octubre	20.1 ± 0.8	7.2	19.8	6.1	36.5	86	3
Noviembre	20.3 ± 1.0	9.2	19.4	5.1	42.0	81	3
Diciembre	27.7 ± 1.2	11.9	27.6	7.2	71.6	93	3
Anual	18.0 ± 0.3	9.1	16.2	2.6	71.6	1150	-

Tabla A.12: Resumen mensual y anual del coeficiente de absorción a 590 nm durante el periodo de medida. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,590} \pm \epsilon$	σ_{590}	$\langle b_{590} \rangle$	$b_{590,min}$	$b_{590,max}$	N	M
Enero	20.3 ± 1.0	9.6	20.2	2.1	47.9	92	3
Febrero	18.2 ± 0.9	9.9	17.1	3.7	47.4	113	4
Marzo	15.9 ± 0.6	6.9	16.1	4.3	31.8	117	4
Abril	13.4 ± 0.6	6.3	12.1	3.3	33.5	113	4
Mayo	12.7 ± 0.5	5.1	12.0	3.3	33.5	121	4
Junio	11.2 ± 0.4	3.6	11.4	5.1	20.8	89	3
Julio	11.3 ± 0.5	4.0	11.8	3.1	24.9	62	2
Agosto	11.1 ± 0.4	3.4	10.6	4.2	23.7	93	3
Septiembre	14.3 ± 0.4	3.6	14.5	5.4	23.1	90	3
Octubre	17.7 ± 0.7	6.3	17.3	5.4	32.1	86	3
Noviembre	17.8 ± 0.9	8.1	16.9	4.5	36.7	81	3
Diciembre	24.2 ± 1.1	10.4	24.0	6.2	62.9	93	3
Anual	15.7 ± 0.2	7.9	14.2	2.1	62.9	1150	-

Tabla A.13: Resumen mensual y anual del coeficiente de absorción a 660 nm durante el periodo de medida. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,660} \pm \epsilon$	σ_{660}	$\langle b_{660} \rangle$	$b_{660,min}$	$b_{660,max}$	N	M
Enero	17.4 ± 0.9	8.3	17.2	1.8	41.6	92	3
Febrero	15.6 ± 0.8	8.5	14.7	3.1	41.0	113	4
Marzo	13.6 ± 0.5	5.9	13.9	3.7	27.4	117	4
Abril	11.5 ± 0.5	5.4	10.4	2.8	29.1	113	4
Mayo	11.0 ± 0.4	4.4	10.4	3.0	24.8	121	4
Junio	9.7 ± 0.3	3.1	9.9	4.4	17.8	89	3
Julio	9.9 ± 0.4	3.5	10.6	2.7	21.6	62	2
Agosto	9.6 ± 0.3	2.9	9.2	3.6	20.7	93	3
Septiembre	12.5 ± 0.3	3.1	12.6	4.7	20.2	90	3
Octubre	15.3 ± 0.6	5.5	15.1	4.6	28.0	86	3
Noviembre	15.4 ± 0.8	7.0	14.7	3.9	31.8	81	3
Diciembre	20.8 ± 0.9	8.9	20.6	5.3	53.7	93	3
Anual	13.5 ± 0.2	6.8	12.3	1.8	53.7	1150	-

Tabla A.14: Resumen mensual y anual del coeficiente de absorción a 880 nm durante el periodo de medida. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,880} \pm \epsilon$	σ_{880}	$\langle b_{880} \rangle$	$b_{880,min}$	$b_{880,max}$	N	M
Enero	11.7 ± 0.6	5.5	11.4	1.2	28.2	92	3
Febrero	10.5 ± 0.5	5.8	9.8	2.1	27.6	113	4
Marzo	9.1 ± 0.4	3.9	9.3	2.5	18.8	117	4
Abril	7.8 ± 0.3	3.6	7.0	2.0	19.1	113	4
Mayo	7.5 ± 0.3	2.9	7.1	2.3	16.6	121	4
Junio	6.7 ± 0.2	2.1	6.7	3.0	12.0	89	3
Julio	6.8 ± 0.3	2.4	7.2	1.9	15.0	62	2
Agosto	6.6 ± 0.2	2.0	6.2	2.6	14.1	93	3
Septiembre	8.6 ± 0.2	2.1	8.7	3.2	13.8	90	3
Octubre	10.5 ± 0.4	3.8	10.4	3.2	19.3	86	3
Noviembre	10.5 ± 0.5	4.8	10.0	2.7	21.6	81	3
Diciembre	14.1 ± 0.6	6.0	14.0	3.6	37.0	93	3
Anual	9.2 ± 0.1	4.6	8.4	1.2	37.0	1150	-

Tabla A.15: Resumen mensual y anual del coeficiente de absorción a 950 nm durante el periodo de medida. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,950} \pm \epsilon$	σ_{950}	$\langle b_{950} \rangle$	$b_{950,min}$	$b_{950,max}$	N	M
Enero	10.6 ± 0.5	5.0	10.2	1.1	25.5	92	3
Febrero	9.5 ± 0.5	5.2	8.9	1.9	24.8	113	4
Marzo	8.2 ± 0.3	3.5	8.4	2.3	16.9	117	4
Abril	7.0 ± 0.3	3.2	6.3	1.8	17.3	113	4
Mayo	6.7 ± 0.2	2.6	6.4	2.0	14.9	121	4
Junio	5.9 ± 0.2	1.9	6.0	2.7	10.8	89	3
Julio	6.1 ± 0.3	2.2	6.5	1.7	13.5	62	2
Agosto	5.9 ± 0.2	1.8	5.6	2.4	12.8	93	3
Septiembre	7.8 ± 0.2	1.9	7.8	2.9	12.5	90	3
Octubre	9.5 ± 0.4	3.4	9.4	2.9	17.5	86	3
Noviembre	9.5 ± 0.5	4.3	9.1	2.5	19.6	81	3
Diciembre	12.7 ± 0.6	5.4	12.6	3.3	33.1	93	3
Anual	8.3 ± 0.1	4.1	7.5	1.1	33.1	1150	-

Tabla A.16: Estadísticas del exponente de Ångström de absorción para cada año obtenidas a partir de los valores diarios.

	$\bar{\alpha}_{abs} \pm \epsilon$	σ	$\langle \alpha_{abs} \rangle$	$\alpha_{abs,min}$	$\alpha_{abs,max}$	N
2011	1.426 ± 0.003	0.061	1.429	1.197	1.610	323
2012	1.454 ± 0.005	0.093	1.442	1.201	1.704	329
2013	1.389 ± 0.004	0.071	1.380	1.190	1.606	350

Tabla A.17: Resumen mensual y anual del exponente de Ångström de absorción durante el periodo de medida.

	$\bar{\alpha}_{abs} \pm \epsilon$	σ	$\langle \alpha_{abs} \rangle$	$\alpha_{abs,min}$	$\alpha_{abs,max}$	N	M
Enero	1.468 ± 0.008	0.078	1.459	1.339	1.691	92	3
Febrero	1.470 ± 0.009	0.100	1.439	1.287	1.704	113	4
Marzo	1.467 ± 0.006	0.069	1.466	1.338	1.669	117	4
Abril	1.459 ± 0.006	0.067	1.457	1.201	1.627	113	4
Mayo	1.355 ± 0.005	0.075	1.421	1.190	1.618	121	4
Junio	1.405 ± 0.006	0.058	1.400	1.216	1.519	89	3
Julio	1.380 ± 0.009	0.068	1.374	1.187	1.560	62	2
Agosto	1.372 ± 0.004	0.038	1.371	1.293	1.487	93	3
Septiembre	1.355 ± 0.005	0.044	1.354	1.275	1.490	90	3
Octubre	1.352 ± 0.004	0.041	1.348	1.263	1.439	86	3
Noviembre	1.394 ± 0.005	0.046	1.385	1.309	1.531	81	3
Diciembre	1.448 ± 0.005	0.052	1.453	1.329	1.573	93	3
Anual	1.420 ± 0.002	0.078	1.409	1.187	1.704	1150	-

Tabla A.18: Resumen mensual y anual del albedo de dispersión simple a 370 nm durante el periodo de medida.

	$\bar{\omega}_{0,370} \pm \epsilon$	σ_{370}	$\langle \omega_{0,370} \rangle$	$\omega_{0,min}$	$\omega_{0,max}$	N	M
Enero	0.556 ± 0.024	0.115	0.526	0.431	0.844	24	1
Febrero	0.603 ± 0.018	0.094	0.605	0.426	0.822	28	1
Marzo	0.711 ± 0.017	0.096	0.703	0.487	0.965	31	1
Abril	0.698 ± 0.021	0.116	0.711	0.500	0.931	30	1
Mayo	0.700 ± 0.015	0.106	0.723	0.499	0.894	54	2
Junio	0.750 ± 0.017	0.091	0.764	0.556	0.921	29	1
Julio	0.789 ± 0.017	0.089	0.784	0.625	0.965	29	1
Agosto	0.750 ± 0.014	0.079	0.754	0.555	0.871	31	1
Septiembre	0.724 ± 0.011	0.061	0.730	0.536	0.828	30	1
Octubre	0.672 ± 0.014	0.076	0.698	0.481	0.835	31	1
Noviembre	0.574 ± 0.013	0.073	0.571	0.428	0.735	30	1
Diciembre	0.619 ± 0.012	0.066	0.620	0.485	0.735	31	1
Anual	0.682 ± 0.006	0.113	0.690	0.426	0.965	378	-

Tabla A.19: Resumen mensual y anual del albedo de dispersión simple a 470 nm durante el periodo de medida.

	$\bar{\omega}_{0,470} \pm \epsilon$	σ_{470}	$\langle \omega_{0,470} \rangle$	$\omega_{0,min}$	$\omega_{0,max}$	N	M
Enero	0.571 ± 0.023	0.113	0.541	0.453	0.850	24	1
Febrero	0.611 ± 0.016	0.086	0.613	0.444	0.910	28	1
Marzo	0.720 ± 0.017	0.096	0.713	0.503	0.960	31	1
Abril	0.716 ± 0.020	0.111	0.727	0.527	0.936	30	1
Mayo	0.715 ± 0.014	0.103	0.721	0.517	0.892	54	2
Junio	0.767 ± 0.016	0.083	0.785	0.590	0.917	29	1
Julio	0.807 ± 0.015	0.082	0.808	0.633	0.957	29	1
Agosto	0.772 ± 0.013	0.074	0.787	0.575	0.876	31	1
Septiembre	0.740 ± 0.012	0.063	0.751	0.537	0.831	30	1
Octubre	0.685 ± 0.014	0.077	0.704	0.490	0.844	31	1
Noviembre	0.583 ± 0.013	0.071	0.575	0.440	0.718	30	1
Diciembre	0.634 ± 0.013	0.070	0.635	0.494	0.752	31	1
Anual	0.697 ± 0.006	0.112	0.708	0.440	0.960	378	-

Tabla A.20: Resumen mensual y anual del albedo de dispersión simple a 520 nm durante el periodo de medida.

	$\bar{\omega}_{0,520} \pm \epsilon$	σ_{520}	$\langle \omega_{0,520} \rangle$	$\omega_{0,min}$	$\omega_{0,max}$	N	M
Enero	0.577 ± 0.023	0.113	0.548	0.462	0.853	24	1
Febrero	0.614 ± 0.016	0.083	0.620	0.452	0.804	28	1
Marzo	0.724 ± 0.017	0.096	0.721	0.510	0.958	31	1
Abril	0.723 ± 0.020	0.109	0.737	0.539	0.937	30	1
Mayo	0.721 ± 0.014	0.102	0.728	0.525	0.893	54	2
Junio	0.773 ± 0.015	0.081	0.794	0.604	0.915	29	1
Julio	0.814 ± 0.015	0.079	0.817	0.636	0.957	29	1
Agosto	0.781 ± 0.013	0.073	0.794	0.584	0.882	31	1
Septiembre	0.747 ± 0.012	0.065	0.760	0.537	0.832	30	1
Octubre	0.690 ± 0.014	0.078	0.703	0.499	0.851	31	1
Noviembre	0.587 ± 0.013	0.071	0.585	0.446	0.723	30	1
Diciembre	0.641 ± 0.013	0.072	0.643	0.498	0.762	31	1
Anual	0.703 ± 0.006	0.112	0.712	0.446	0.958	378	-

Tabla A.21: Resumen mensual y anual del albedo de dispersión simple a 590 nm durante el periodo de medida.

	$\bar{\omega}_{0,590} \pm \epsilon$	σ_{590}	$\langle \omega_{0,590} \rangle$	$\omega_{0,min}$	$\omega_{0,max}$	N	M
Enero	0.854 ± 0.023	0.112	0.557	0.471	0.856	24	1
Febrero	0.618 ± 0.015	0.080	0.625	0.462	0.796	28	1
Marzo	0.728 ± 0.018	0.097	0.730	0.519	0.954	31	1
Abril	0.732 ± 0.020	0.107	0.750	0.553	0.939	30	1
Mayo	0.728 ± 0.014	0.100	0.742	0.535	0.893	54	2
Junio	0.781 ± 0.014	0.077	0.803	0.621	0.918	29	1
Julio	0.822 ± 0.014	0.076	0.827	0.640	0.948	29	1
Agosto	0.791 ± 0.013	0.071	0.804	0.594	0.888	31	1
Septiembre	0.755 ± 0.012	0.067	0.772	0.537	0.833	30	1
Octubre	0.696 ± 0.014	0.080	0.703	0.499	0.851	31	1
Noviembre	0.591 ± 0.013	0.071	0.593	0.451	0.730	30	1
Diciembre	0.648 ± 0.014	0.075	0.652	0.502	0.773	31	1
Anual	0.710 ± 0.006	0.112	0.721	0.451	0.954	378	-

Tabla A.22: Resumen mensual y anual del albedo de dispersión simple a 660 nm durante el periodo de medida.

	$\bar{\omega}_{0,660} \pm \epsilon$	σ_{660}	$\langle \omega_{0,660} \rangle$	$\omega_{0,min}$	$\omega_{0,max}$	N	M
Enero	0.591 ± 0.023	0.111	0.565	0.476	0.868	24	1
Febrero	0.621 ± 0.015	0.078	0.624	0.471	0.790	28	1
Marzo	0.732 ± 0.018	0.099	0.740	0.527	0.951	31	1
Abril	0.739 ± 0.019	0.105	0.759	0.566	0.941	30	1
Mayo	0.734 ± 0.014	0.099	0.748	0.544	0.893	54	2
Junio	0.788 ± 0.014	0.075	0.807	0.636	0.923	29	1
Julio	0.829 ± 0.014	0.074	0.835	0.643	0.943	29	1
Agosto	0.800 ± 0.012	0.069	0.812	0.602	0.893	31	1
Septiembre	0.761 ± 0.013	0.070	0.782	0.538	0.838	30	1
Octubre	0.702 ± 0.015	0.081	0.710	0.503	0.854	31	1
Noviembre	0.595 ± 0.013	0.072	0.598	0.452	0.736	30	1
Diciembre	0.655 ± 0.014	0.077	0.661	0.507	0.782	31	1
Anual	0.716 ± 0.006	0.112	0.730	0.452	0.951	378	-

Tabla A.23: Resumen mensual y anual del albedo de dispersión simple a 880 nm durante el periodo de medida.

	$\bar{\omega}_{0,880} \pm \epsilon$	σ_{880}	$\langle \omega_{0,880} \rangle$	$\omega_{0,min}$	$\omega_{0,max}$	N	M
Enero	0.608 ± 0.022	0.110	0.582	0.489	0.866	24	1
Febrero	0.628 ± 0.015	0.076	0.645	0.492	0.771	28	1
Marzo	0.740 ± 0.019	0.104	0.763	0.546	0.942	31	1
Abril	0.758 ± 0.018	0.101	0.784	0.586	0.944	30	1
Mayo	0.747 ± 0.013	0.098	0.759	0.556	0.900	54	2
Junio	0.803 ± 0.013	0.069	0.817	0.669	0.932	29	1
Julio	0.844 ± 0.013	0.068	0.856	0.651	0.934	29	1
Agosto	0.820 ± 0.012	0.065	0.838	0.622	0.906	31	1
Septiembre	0.776 ± 0.014	0.077	0.798	0.538	0.869	30	1
Octubre	0.715 ± 0.015	0.086	0.728	0.503	0.861	31	1
Noviembre	0.605 ± 0.014	0.076	0.614	0.454	0.750	30	1
Diciembre	0.671 ± 0.016	0.085	0.681	0.517	0.806	31	1
Anual	0.730 ± 0.006	0.114	0.750	0.454	0.944	378	-

Tabla A.24: Resumen mensual y anual del albedo de dispersión simple a 950 nm durante el periodo de medida.

	$\bar{\omega}_{0,950} \pm \epsilon$	σ_{950}	$\langle \omega_{0,950} \rangle$	$\omega_{0,min}$	$\omega_{0,max}$	N	M
Enero	0.612 ± 0.022	0.110	0.588	0.493	0.867	24	1
Febrero	0.630 ± 0.014	0.076	0.650	0.497	0.766	28	1
Marzo	0.742 ± 0.019	0.106	0.769	0.552	0.939	31	1
Abril	0.762 ± 0.018	0.100	0.792	0.588	0.945	30	1
Mayo	0.751 ± 0.013	0.098	0.763	0.557	0.903	54	2
Junio	0.806 ± 0.013	0.068	0.818	0.672	0.934	29	1
Julio	0.848 ± 0.012	0.067	0.861	0.653	0.936	29	1
Agosto	0.825 ± 0.012	0.065	0.841	0.627	0.910	31	1
Septiembre	0.780 ± 0.015	0.079	0.801	0.538	0.876	30	1
Octubre	0.718 ± 0.016	0.087	0.735	0.512	0.862	31	1
Noviembre	0.607 ± 0.014	0.078	0.616	0.455	0.754	30	1
Diciembre	0.675 ± 0.016	0.088	0.686	0.520	0.811	31	1
Anual	0.733 ± 0.006	0.114	0.755	0.455	0.945	378	-

Anexo B

Tablas. Caracterización de las masas de aire

En este anexo se presentan las tablas con los resúmenes de la clasificación de las propiedades radiativas de los aerosoles en función de las cinco clases básicas de masas de aire definidas, sus subclases y la clase local (O). Los parámetros que se han analizado son: el coeficiente de absorción (b_{abs}) a 370, 470, 520, 590, 660, 880 y 950 nm; el exponente de Ångström de absorción (α_{abs}) y el albedo de dispersión simple para las mismas longitudes de onda que el etalómetro (ω_0). Estos resultados se muestran en diferentes tablas con valores mensuales, estacionales y anuales. La estadística contenida incluye el valor promedio, el error y la desviación estándar, la mediana, los máximos y mínimos y el número total de días y meses disponibles.

Las tablas que se muestran a continuación incluyen la información estadística de las diferentes propiedades de los aerosoles analizadas en este trabajo (b_{abs} , α_{abs} y ω_0) en función de las clases de masas de aire que llegan a nuestra estación. En todas ellas la información está agrupada de la siguiente forma: tipo de masa de aire (columna 1), valor medio de los coeficientes y su error estándar (columna 2), desviación estándar (columna 3), mediana (columna 4), mínimo (columna 5), máximo (columna 6) y número de días (columna 7).

Tabla B.1: Estadísticas del coeficiente de absorción a 370 nm en función de la masa de aire dominante. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,370} \pm \epsilon$	σ_{370}	$\langle b_{370} \rangle$	$b_{370,min}$	$b_{370,max}$	N
AF	31.6 ± 0.4	23.3	23.8	4.9	112.3	55
AFEU	23.3 ± 1.7	19.7	16.9	1.2	160.7	140
EU	24.8 ± 1.2	17.3	20.5	4.0	92.4	197
EUAR	19.2 ± 1.1	13.0	15.9	3.6	68.6	132
EUPO	28 ± 4	20	23	5	85	33
AR	16.0 ± 2.2	10.6	12.8	3.4	45.4	23
POAR	22.5 ± 2.1	20.3	17.1	5.5	178.1	94
PO	22.7 ± 1.1	13.5	19.1	5.5	75.8	145
POTR	26.4 ± 2.0	18.7	21.5	2.8	107.3	89
TR	30 ± 9	20	21	8	62	11
AFTR	28 ± 5	22	21	8	99	19
POAF	28 ± 3	12	24	9	52	13
O	33 ± 3	26	25	7	164	106

Tabla B.2: Estadísticas del coeficiente de absorción a 470 nm en función de la masa de aire dominante. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,470} \pm \epsilon$	σ_{470}	$\langle b_{470} \rangle$	$b_{470,min}$	$b_{470,max}$	N
AF	21.3 ± 2.1	15.4	16.2	3.1	72.3	55
AFEU	15.8 ± 1.1	12.8	11.8	1.0	105.5	140
EU	16.4 ± 0.8	11.3	13.2	2.6	59.1	197
EUAR	12.7 ± 0.7	8.4	10.7	2.5	44.0	132
EUPO	18.7 ± 2.3	13.1	15.4	3.1	54.6	33
AR	10.7 ± 1.4	6.9	8.6	2.4	29.0	23
POAR	14.9 ± 1.2	11.7	11.8	4.0	97.2	94
PO	15.2 ± 0.7	8.6	13.0	3.6	49.2	145
POTR	17.9 ± 1.3	12.5	15.3	2.4	72.0	89
TR	20 ± 6	13	15	6	43	11
AFTR	19 ± 3	14	15	6	63	19
POAF	18.8 ± 2.2	7.8	16.7	6.4	33.3	13
O	22.2 ± 1.6	17.0	17.2	4.6	112.2	106

Tabla B.3: Estadísticas del coeficiente de absorción a 520 nm en función de la masa de aire dominante. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,520} \pm \epsilon$	σ_{520}	$\langle b_{520} \rangle$	$b_{520,min}$	$b_{520,max}$	N
AF	18.1 ± 1.8	13.0	13.7	2.6	61.3	55
AFEU	13.5 ± 0.9	10.8	10.1	1.0	89.3	140
EU	13.9 ± 0.7	9.5	11.3	2.2	50.1	197
EUAR	10.8 ± 0.6	7.1	9.1	2.0	37.0	132
EUPO	15.9 ± 1.9	11.0	13.3	3.0	47.0	33
AR	9.2 ± 1.2	5.8	7.4	2.1	24.2	23
POAR	12.6 ± 1.0	9.5	10.2	3.5	77.5	94
PO	12.9 ± 0.6	7.2	11.2	2.8	41.1	145
POTR	15.3 ± 1.1	10.7	13.4	2.0	61.3	89
TR	18 ± 5	11	13	5	36	11
AFTR	16 ± 3	12	13	5	52	19
POAF	16.0 ± 1.8	6.5	14.2	5.6	28.0	13
O	19.0 ± 1.4	14.5	14.8	4.0	96.5	106

Tabla B.4: Estadísticas del coeficiente de absorción a 590 nm en función de la masa de aire dominante. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,590} \pm \epsilon$	σ_{590}	$\langle b_{590} \rangle$	$b_{590,min}$	$b_{590,max}$	N
AF	15.8 ± 1.5	11.4	11.9	2.2	53.5	55
AFEU	11.8 ± 0.8	9.4	8.8	0.9	77.5	140
EU	12.0 ± 0.6	8.2	9.8	2.0	43.5	197
EUAR	9.4 ± 0.5	6.1	8.0	1.8	31.9	132
EUPO	13.8 ± 1.7	9.5	11.5	2.4	41.2	33
AR	8.0 ± 1.1	5.0	6.5	1.8	21.0	23
POAR	11.0 ± 0.8	8.1	9.0	3.1	64.6	94
PO	11.3 ± 0.5	6.3	9.8	2.3	35.4	145
POTR	13.4 ± 1.0	9.4	11.8	1.7	53.7	89
TR	15 ± 5	10	11	4	32	11
AFTR	14.0 ± 2.3	10.2	11.2	4.2	45.3	19
POAF	13.9 ± 1.6	5.8	12.4	4.7	24.4	13
O	16.5 ± 1.5	12.6	12.8	3.5	84.3	106

Tabla B.5: Estadísticas del coeficiente de absorción a 660 nm en función de la masa de aire dominante. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,660} \pm \epsilon$	σ_{660}	$\langle b_{660} \rangle$	$b_{660,min}$	$b_{660,max}$	N
AF	13.6 ± 1.3	9.8	10.2	1.8	45.3	55
AFEU	10.2 ± 0.7	8.1	7.6	0.9	66.4	140
EU	10.3 ± 0.5	7.0	8.3	1.7	38.1	197
EUAR	8.1 ± 0.5	5.2	6.9	1.7	27.4	132
EUPO	11.9 ± 1.4	8.2	10.0	2.2	35.6	33
AR	6.3 ± 0.9	4.3	5.7	1.5	18.2	23
POAR	9.5 ± 0.7	6.7	7.6	2.7	52.8	94
PO	9.7 ± 0.5	5.4	8.6	1.8	30.5	145
POTR	11.6 ± 0.9	8.1	10.1	1.5	47.2	89
TR	13 ± 4	8	10	4	28	11
AFTR	12.1 ± 2.0	8.8	10.0	3.8	38.9	19
POAF	12.0 ± 1.4	5.0	10.8	3.9	21.3	13
O	14.2 ± 1.1	10.9	11.1	3.0	73.3	106

Tabla B.6: Estadísticas del coeficiente de absorción a 880 nm en función de la masa de aire dominante. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,880} \pm \epsilon$	σ_{880}	$\langle b_{880} \rangle$	$b_{880,min}$	$b_{880,max}$	N
AF	9.3 ± 0.9	6.7	6.9	1.2	31.2	55
AFEU	6.9 ± 0.5	5.5	5.2	0.7	45.7	140
EU	6.9 ± 0.3	4.7	5.7	1.2	25.5	197
EUAR	5.5 ± 0.3	3.5	4.6	1.2	18.2	132
EUPO	8.0 ± 0.9	5.4	6.6	1.4	24.3	33
AR	4.8 ± 0.6	2.9	3.9	1.1	12.1	23
POAR	6.4 ± 0.5	4.4	5.3	1.8	33.4	94
PO	6.6 ± 0.3	3.7	5.8	1.1	20.4	145
POTR	7.9 ± 0.6	5.6	7.0	1.0	32.2	89
TR	9 ± 3	6	7	3	19	11
AFTR	8.2 ± 1.4	5.9	6.9	2.5	26.1	19
POAF	8.0 ± 1.0	3.5	7.2	3	14.8	13
O	9.6 ± 0.7	7.3	7.3	2.1	49.4	106

Tabla B.7: Estadísticas del coeficiente de absorción a 950 nm en función de la masa de aire dominante. Unidades: Mm^{-1} .

	$\bar{b}_{abs,950} \pm \epsilon$	σ_{950}	$\langle b_{950} \rangle$	$b_{950,min}$	$b_{950,max}$	N
AF	8.3 ± 0.8	6.0	6.2	1.1	27.8	55
AFEU	6.2 ± 0.4	4.9	4.6	0.7	40.7	140
EU	6.2 ± 0.3	4.2	5.0	1.1	23.2	197
EUAR	5.0 ± 0.3	3.2	4.2	1.0	16.3	132
EUPO	7.3 ± 0.8	4.9	5.9	1.3	21.8	33
AR	4.3 ± 0.5	2.6	3.5	1.0	11.0	23
POAR	5.8 ± 0.4	3.9	4.8	1.6	28.8	94
PO	5.9 ± 0.3	3.3	5.2	0.9	18.4	145
POTR	7.1 ± 0.5	5.0	6.3	0.9	29.6	89
TR	8 ± 3	5	6	2	17	11
AFTR	7.4 ± 1.2	5.3	6.3	2.3	23.3	19
POAF	7.3 ± 0.9	3.2	6.6	2.4	13.6	13
O	8.7 ± 0.6	6.6	6.7	1.9	44.4	106

Tabla B.8: Estadísticas del exponente de Ångström de absorción en función de la masa de aire dominante.

	$\bar{\alpha}_{abs} \pm \epsilon$	σ	$\langle \alpha_{abs} \rangle$	$\alpha_{abs,min}$	$\alpha_{abs,max}$	N
AF	1.402 ± 0.017	0.122	1.382	1.198	1.973	55
AFEU	1.402 ± 0.012	0.146	1.388	0.900	2.001	140
EU	1.469 ± 0.010	0.136	1.453	1.120	1.453	197
EUAR	1.431 ± 0.010	0.120	1.414	1.090	1.905	132
EUPO	1.409 ± 0.017	0.098	1.409	1.161	1.557	33
AR	1.381 ± 0.018	0.085	1.383	1.242	1.572	23
POAR	1.401 ± 0.012	0.112	1.384	1.070	1.836	94
PO	1.403 ± 0.010	0.118	1.393	1.021	2.148	145
POTR	1.390 ± 0.014	0.134	1.366	1.195	2.130	89
TR	1.365 ± 0.012	0.068	1.356	1.275	1.502	11
AFTR	1.40 ± 0.03	0.11	1.38	1.24	1.62	19
POAF	1.43 ± 0.03	0.10	1.40	1.30	1.66	13
O	1.406 ± 0.010	0.100	1.385	1.151	1.705	106

Tabla B.9: Estadísticas del albedo de dispersión simple a 370 nm en función de la masa de aire dominante.

	$\bar{\omega}_{0,370} \pm \epsilon$	σ_{370}	$\langle \omega_{0,370} \rangle$	$\omega_{0,min}$	$\omega_{0,max}$	N
AF	0.736 ± 0.022	0.112	0.738	0.347	0.917	26
AFEU	0.780 ± 0.017	0.114	0.795	0.523	0.981	43
EU	0.702 ± 0.016	0.116	0.722	0.437	0.963	56
EUAR	0.696 ± 0.023	0.137	0.747	0.402	0.877	37
AR	0.62 ± 0.03	0.09	0.61	0.49	0.75	13
POAR	0.569 ± 0.022	0.121	0.582	0.388	0.823	31
PO	0.616 ± 0.022	0.145	0.616	0.254	0.875	45
POTR	0.55 ± 0.04	0.18	0.57	0.27	0.92	25
O	0.744 ± 0.017	0.105	0.747	0.482	0.930	38

Tabla B.10: Estadísticas del albedo de dispersión simple a 470 nm en función de la masa de aire dominante.

	$\bar{\omega}_{0,470} \pm \epsilon$	σ_{470}	$\langle \omega_{0,470} \rangle$	$\omega_{0,min}$	$\omega_{0,max}$	N
AF	0.755 ± 0.021	0.108	0.763	0.377	0.928	26
AFEU	0.800 ± 0.016	0.103	0.805	0.575	0.976	43
EU	0.722 ± 0.015	0.110	0.731	0.440	0.957	56
EUAR	0.704 ± 0.022	0.133	0.751	0.413	0.879	37
AR	0.62 ± 0.03	0.09	0.62	0.50	0.76	13
POAR	0.577 ± 0.021	0.119	0.578	0.401	0.846	31
PO	0.624 ± 0.021	0.138	0.634	0.254	0.884	45
POTR	0.56 ± 0.03	0.17	0.59	0.29	0.92	25
O	0.766 ± 0.016	0.097	0.776	0.513	0.938	38

Tabla B.11: Estadísticas del albedo de dispersión simple a 520 nm en función de la masa de aire dominante.

	$\bar{\omega}_{0,520} \pm \epsilon$	σ_{520}	$\langle \omega_{0,520} \rangle$	$\omega_{0,min}$	$\omega_{0,max}$	N
AF	0.763 ± 0.021	0.106	0.775	0.390	0.932	26
AFEU	0.807 ± 0.015	0.098	0.813	0.597	0.974	43
EU	0.730 ± 0.014	0.108	0.736	0.441	0.954	56
EUAR	0.707 ± 0.022	0.132	0.750	0.418	0.879	37
AR	0.62 ± 0.03	0.09	0.62	0.49	0.78	13
POAR	0.581 ± 0.021	0.119	0.578	0.405	0.854	31
PO	0.628 ± 0.020	0.136	0.641	0.254	0.887	45
POTR	0.57 ± 0.03	0.17	0.59	0.30	0.92	25
O	0.774 ± 0.015	0.094	0.787	0.526	0.941	38

Tabla B.12: Estadísticas del albedo de dispersión simple a 590 nm en función de la masa de aire dominante.

	$\bar{\omega}_{0,590} \pm \epsilon$	σ_{590}	$\langle \omega_{0,590} \rangle$	$\omega_{0,min}$	$\omega_{0,max}$	N
AF	0.773 ± 0.021	0.105	0.787	0.407	0.937	26
AFEU	0.816 ± 0.014	0.092	0.824	0.624	0.970	43
EU	0.739 ± 0.014	0.105	0.746	0.442	0.949	56
EUAR	0.710 ± 0.021	0.130	0.748	0.423	0.879	37
AR	0.61 ± 0.03	0.10	0.60	0.49	0.79	13
POAR	0.585 ± 0.022	0.120	0.578	0.410	0.865	31
PO	0.632 ± 0.020	0.133	0.646	0.253	0.892	45
POTR	0.58 ± 0.03	0.17	0.60	0.31	0.92	25
O	0.784 ± 0.015	0.091	0.794	0.543	0.945	38

Tabla B.13: Estadísticas del albedo de dispersión simple a 660 nm en función de la masa de aire dominante.

	$\bar{\omega}_{0,660} \pm \epsilon$	σ_{660}	$\langle \omega_{0,660} \rangle$	$\omega_{0,min}$	$\omega_{0,max}$	N
AF	0.781 ± 0.020	0.103	0.797	0.422	0.941	26
AFEU	0.824 ± 0.013	0.088	0.835	0.647	0.967	43
EU	0.747 ± 0.014	0.103	0.752	0.443	0.945	56
EUAR	0.713 ± 0.021	0.130	0.745	0.429	0.880	37
AR	0.62 ± 0.03	0.10	0.60	0.48	0.80	13
POAR	0.589 ± 0.022	0.120	0.576	0.415	0.873	31
PO	0.635 ± 0.020	0.132	0.655	0.253	0.900	45
POTR	0.58 ± 0.03	0.17	0.61	0.32	0.92	25
O	0.793 ± 0.014	0.088	0.804	0.557	0.948	38

Tabla B.14: Estadísticas del albedo de dispersión simple a 880 nm en función de la masa de aire dominante.

	$\bar{\omega}_{0,880} \pm \epsilon$	σ_{880}	$\langle \omega_{0,880} \rangle$	$\omega_{0,min}$	$\omega_{0,max}$	N
	$\bar{\omega}_{0,660} \pm \epsilon$	σ_{660}	$\langle \omega_{0,660} \rangle$	$\omega_{0,min}$	$\omega_{0,max}$	N
AF	0.799 ± 0.020	0.100	0.812	0.462	0.949	26
AFEU	0.841 ± 0.012	0.077	0.855	0.703	0.955	43
EU	0.766 ± 0.013	0.099	0.773	0.446	0.934	56
EUAR	0.719 ± 0.021	0.129	0.740	0.437	0.881	37
AR	0.61 ± 0.03	0.10	0.58	0.47	0.83	13
POAR	0.598 ± 0.022	0.124	0.580	0.427	0.893	31
PO	0.643 ± 0.019	0.129	0.657	0.344	0.918	45
POTR	0.60 ± 0.03	0.17	0.60	0.34	0.92	25
O	0.813 ± 0.014	0.083	0.821	0.594	0.955	38

Tabla B.15: Estadísticas del albedo de dispersión simple a 950 nm en función de la masa de aire dominante.

	$\bar{\omega}_{0,950} \pm \epsilon$	σ_{950}	$\langle \omega_{0,950} \rangle$	$\omega_{0,min}$	$\omega_{0,max}$	N
AF	0.804 ± 0.020	0.099	0.815	0.472	0.951	26
AFEU	0.846 ± 0.011	0.074	0.859	0.712	0.951	43
EU	0.770 ± 0.013	0.098	0.780	0.447	0.930	56
EUAR	0.720 ± 0.021	0.130	0.738	0.437	0.882	37
AR	0.61 ± 0.03	0.10	0.57	0.46	0.84	13
POAR	0.600 ± 0.022	0.125	0.582	0.423	0.897	31
PO	0.644 ± 0.019	0.129	0.658	0.253	0.907	45
POTR	0.60 ± 0.03	0.17	0.60	0.35	0.92	25
O	0.817 ± 0.013	0.083	0.827	0.604	0.957	38

Referencias

- T. L. Anderson and A. Ogren. Determining aerosol radiative properties using the TSI 3563 integrating Nephelometer. *Aerosol Science and Technology*, 29 (1):57–69, 1998.
- T. L. Anderson, D. S. Covert, S. F. Marshall, M. L. Laucks, R. J. Charlson, A. P. Waggoner, J. A. Ogren, R. Caldow, R. L. Holm, F. R. Quant, G. J. Sem, A. Wiedensohler, N. A. Ahlquist, and T. S. Bates. Performance characteristics of a high-sensitivity, three-wavelength, total scatter/backscatter Nephelometer. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 13:967–986, 1996.
- A. Angstrom. On the atmospheric transmission of sun radiation and on dust in the air. *Geografiska Annaler*, 11:156–166, 1929.
- W. P. Arnott, K. Hamasha, H. Moosmüller, P. J. Sheridan, and J. A. Ogren. Towards aerosol light-absorption measurements with a 7-wavelength Aethalometer: Evaluation with a Photo-acoustic instrument and 3-wavelength Nephelometer. *Aerosol Science and Technology*, 39:17–29, 2005. doi: 10.1080/027868290901972.
- R. G. Barry and R. J. Chorley. *Atmósfera, tiempo y clima*. Ediciones Omega, Barcelona, 1987.
- R. W. Bergstrom, P. Pilewskie, P. B. Russell, J. Redemann, T. C. Bond, P. K. Quinn, and B. Sierau. Spectral absorption properties of atmospheric aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7:5937–5943, 2007. doi: 10.5194/acp-7-5937-2007.
- T. C. Bond and R. W. Bergstrom. Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review. *Aerosol Science and Technology*, 40:24–67, 2005. doi: 10.1080/02786820500421521.
- T. C. Bond, S. J. Doherty, D. W. Fahey, P. M. Forster, T. Berntsen, B. J. DeAngeló, M. G. Flanner, S. Ghan, B. Kärcher, D. Koch, S. Kinne, Y. Kondo, P. K. Quinn, M. C. Sarofim, M. G. Schultz, M. Schulz, C. Venkataraman, H. Zhang,

- S. Zhang, N. Bellouin, S. K. Guttikunda, P. K. Hopke, and M. Z. Jacobson. Bounding the role of Black Carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118:5380–5552, 2013. doi: 10.1002/jgrd.50171.
- P. Brimblecombe. *The big smoke: a history of air pollution in London since medieval times*. Methuen, London, 1987.
- C. M. Carrico, M. H. Bergin, and J. Xu. Urban aerosol radiative properties: measurements during the 1999 Atlanta Supersite Experiment. *Journal of Geophysical Research*, 108, 2003. doi: 10.1029/2005JD006549.
- D. Chand, P. Guyon, P. Artaxo, O. Schmid, G. P. Franck, L. V. Rizzo, O. L. Mayol-Bracero, L. V. Gatti, and M. O. Andreae. Optical and physical properties of aerosols in the boundary layer and free troposphere over the Amazon Basin during biomass burning season. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6:2911–2925, 2006. doi: 10.5194/acp-6-2911-2006.
- R. J. Charlson, S. E. Schwartz, J. M. Hales, Coakley Jr. J. A. Hansen J. E. Cess, R. D., and D. J. Hoffman. Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science*, 225:423–430, 1992. doi: 10.1126/science.255.5043.423.
- M. T. Cheng and Y. I. Tsai. Characterization of visibility and atmospheric aerosols in urban, suburban, and remote areas. *Science of the Total Environment*, 263:101–114, 2000.
- M. Collaud-Coen, E. Weingartner, D. Schaub, C. Hueglin, C. Corrigan, S. Henning, M. Schwikowski, and U. Baltensperger. Saharan dust events at the Jungfraujoch: detection by wavelength dependence of the single scattering albedo and first climatology analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4:2465–2480, 2004.
- M. Collaud-Coen, E. Weingartner, A. Apituley, D. Ceburnis, R. Fierz-Schmidhauser, H. Flentje, J. S. Henzing, S. G. Jennings, M. Moerman, A. Petzold, O. Schmid, and U. Baltensperger. Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aethalometer: evaluation of five correction algorithms. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3:457–474, 2010. doi: 10.5194/amt-3-457-2010.
- M. Collaud-Coen, E. Andrews, A. Asmi, U. Baltensperger, N. Bukowiecki, D. Day, M. Fiebig, A. M. Fjaeraa, H. Flentje, A. Hyvärinen, A. Jefferson, S. G. Jennings, G. Kouvarakis, H. Lihavainen, C. Lund Myhre, W. C. Malm, N. Mihapopoulos, J. V. Molenar, C. O’Dowd, J. A. Ogren, B. A. Schichtel, P. Sheridan, A. Virkkula, E. Weingartner, R. Weller, and P. Laj. Aerosol decadal trends – part 1:

- In-situ optical measurements at GAW and IMPROVE stations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13:869 – 894, 2013. doi: 10.5194/acp-13-869-2013.
- G. A. d’Almeida, P. Koepke, and E. P. Shettle. *Atmospheric aerosols. Global climatology and radiative characteristics*. A. Deepak Publishing, Hampton, 1991.
- B. R. De Castro, L. Wang, J. N. Mihalic, P. N. Breyse, and A. S. Geyh. The longitudinal dependence of Black Carbon concentration on traffic volume in an urban environment. *JAPCA International Journal of Air Pollution Control and Hazardous Waste Management*, 58:928–939, 2008.
- R. R. Draxler and G. D. Hess. An overview of the HYSPLIT 4 modeling system for trajectories , dispersion, and deposition. *Australian Meteorological Magazine*, 47:295–308, 1998.
- O. Dubovik, B. Holben, T. F. Eck, A. Smirnov, Y. J. Kaufman, M. D. King, D. Tanré, and I. Slutsker. Variability of absorption and optical properties of key aerosol types observed in worldwide locations. *Atmospheric Science*, 59: 590–608, 2002.
- T. Eck, B. N. Holben, J. S. Reid, O. Dubovik, A. Smirnov, N. T. O’Neill, I. Slutsker, and S. Kinne. Wavelength dependence of the optical depth of biomass burning urban and desert dust aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 104: 31333–31349, 1999.
- V. Estellés, M. P. Utrillas, J. L. Gómez-Amo, R. Pedrós, and J. A. Martínez-Lozano. Aerosol size distributions and air mass back trajectories over a Mediterranean coastal site. *International Journal of Remote Sensing*, 25:39–50, 2004. doi: 10.1080/0143116031000115283.
- V. Estellés, J. A. Martínez-Lozano, M. P. Utrillas, and M. Campanelli. Columnar aerosol properties in Valencia (Spain) by ground based sun photometry. *Journal of Geophysical Research*, 112:D11201, 2007. doi: 10.1029/2006JD008167.
- A. R. Esteve, V. Estellés, S. Segura, M. P. Utrillas, and J. A. Martínez-Lozano. Influencia de la trayectoria de las masas de aire en las medidas in situ de las propiedades de los aerosoles en Valencia. *Tethys. Revista de meteorología y climatología mediterránea*, 9:35–41, 2012a. doi: 10.3369/thetys.2012.9.04.
- A. R. Esteve, V. Estellés, M. P. Utrillas, and J. A. Martínez-Lozano. In-situ integrating nephelometer measurements of the scattering properties of atmospheric aerosols at an urban coastal site in western Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 47:43–50, 2012b. doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.11.043.

- I. Font Tullot. *Climatología de España y Portugal*. Ediciones Universidad Salamanca, Salamanca, 2000.
- M. A. García, M. L. Sánchez, B. de Torre, and I. A. Pérez. Characterization of the mixing height temporal evolution by means of a laser dial system in an urban area - intercomparison results with a model application. *Annales Geophysicae*, 25:2119–2124, 2007.
- E. Gerasopoulos, M. O. Andreae, C. S. Zerefos, T. W. Andreae, D. Balis, P. Formenti, P. Merlet, V. Amiridis, and C. Papastefanou. Climatological aspects of aerosol optical properties in Northern Greece. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3:2025–2041, 2004.
- H. E. Gerber and E. E. Hindman. Light absorption by aerosol particles: First international workshop. *Applied Optics*, 21(3):370 – 370, 1982. doi: 10.1364/AO.21.000370.
- D. M. Giles, B. N. Holben, T. F. Eck, A. Sinyuk, A. Smirnov, I. Slutsker, R. R. Dickerson, A. M. Thompson, and J. S. Schafer. An analysis of AERONET aerosol absorption properties and classifications representative of aerosol source regions. *Journal of Geophysical Research*, 117, 2012. doi: 10.1029/2012JD018127.
- L. A. Gundel, R. L. Dod, H. Rosen, and T. Novakov. The relationship between optical attenuation and black carbon concentration for ambient and source particles. *Science of the Total Environment*, 36(3):197–202, 1984. doi: 10.1364/AO.21.000370.
- A. D. A. Hansen, H. Rosen, and T. Novakov. Real-time measurement of the absorption coefficient of aerosol particles. *Applied Optics*, 21(3):3060 – 3062, 1982. doi: 10.1364/AO.21.003060.
- X. He, C. C. Li, A. K. H. Lau, Z. Z. Deng, J. T. Mao, M. H. Wang, and X. Y. Liu. An intensive study of aerosol optical properties in Beijing urban area. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9:8903–8915, 2009.
- E. J. Highwood and R. P. Kinnersley. When smoke gets into your eyes. the multiple impacts of atmospheric Black Carbon on climate, air quality and health. *Environmental International*, 32:560–566, 2006.
- R. Hitzenberger and S. Tohno. Comparison of Black Carbon (BC) aerosols in two urban areas-concentration and size distributions. *Atmospheric Environment*, 29:241–246, 2001.
- G. Hänel. Radiation budget of the boundary layer. part II: Simultaneous measurements of mean solar volume absorption and extinction coefficients of particles. *Beitraege zur Physik der Atmosphere*, 60:241–247, 1987.

- B. N. Holben, T. F. Eck, I. Slutsker, D. Tanré, J. P. Buis, A. Setzer, E. Vermote, J. A. Reagan, J. Kaufman, T. Nakajima, F. Lavenu, I. Jankowiak, and A. Smirnov. AERONET - A federated instrument network and data archive for aerosol characterization. *Remote Sensing Environment*, 66:1–16, 1998. doi: 10.1016/S0034-4257(98)00031-5.
- H. Horvath, L. Catalan, and A. Trier. A study of aerosol of Santiago de Chile III: Light absorption measurements. *Atmospheric Environment*, 31:3737–3744, 1997.
- A. P. Hyvärinen, V. Vakkari, L. Laakso, R. K. Hooda, V. P. Sharma, T. S. Panwar, J. P. Beukes, P. G. van Zyl, M. Josipovic, R. M. Garland, M. O. Andreae, U. Pöschl, and A. Petzold. Correction for a measurement artifact of the Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP) at high Black Carbon mass concentration levels. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6:81–90, 2013. doi: 10.5194/amt-6-81-2013.
- M. Z. Jacobson. Studying the effects of aerosols on vertical photolysis rate coefficient and temperature profiles over an urban air shed. *Journal of Geophysical Research*, 103:10593–1064, 1998.
- P. A. Kassomenos, A. Kelessis, A. K. Paschalidou, and M. Petrakakis. Identification of sources and processes affecting particulate pollution in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 45:7293–7300, 2011.
- T. W. Kirchstetter, T. Novakov, and P. V. Hobbs. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. *Journal of Geophysical Research*, 109, 2004. doi: 10.1029/2004JD004999.
- D. A. Lack, E. R. Lovejoy, T. Baynard, A. Petterson, and A. R. Ravishankara. Aerosol absorption measurement using Photo-acoustic spectroscopy: sensitivity, calibration, and uncertainty developments. *Aerosol Science and Technology*, 40:697 – 708, 2006. doi: 10.1080/02786820600803917.
- D. A. Lack, C. D. Cappa, E. S. Cross, P. Massoli, A. T. Ahern, P. Davidovits, and T. B. Onasch. Absorption enhancement of coated absorbing aerosols: validation of the Photo-acoustic technique for measuring the enhancement. *Aerosol Science and Technology*, 43:1006–1012, 2009. doi: 10.1080/02786820903117932.
- A. Limbeck, M. Kulmala, and H. Puxbaum. Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles. *Geophysical Research Letters*, 30, 1996. doi: 10.1029/2003GL017738.
- C. Lioussé, H. Cachier, and S. G. Jennings. Optical and thermal measurements of Black Carbon aerosol content in different environments: Variation of the

- specific attenuation cross-section, sigma. *Atmospheric Environment*, 27A(7): 1203–1211, 1993.
- H. Lyamani, F. J. Olmo, and L. Alados-Arboledas. Light scattering and absorption properties of aerosol particles in the urban environment of Granada, Spain. *Atmospheric Environment*, 42:2630–2642, 2007.
- H. Lyamani, F. J. Olmo, and L. Alados-Arboledas. Physical and optical properties of aerosols over an urban location in Spain: Seasonal and diurnal variability. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10:239–254, 2010. doi: 10.5194/acp-10-239-2010.
- H. Lyamani, J. Fernández-Gálvez, D. Pérez-Ramírez, A. Valenzuela, M. Antón, I. Alados, G. Titos, F. J. Olmo, and L. Alados-Arboledas. Aerosol properties over two urban sites in south Spain during an extended stagnation episode in winter season. *Atmospheric Environment*, 62:424–432, 2012. doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.08.050.
- M. Mallet, O. Dubovik, P. Nabat, F. Dulac, R. Kahn, J. Sciare, D. Paronis, and J. F. León. Absorption properties of Mediterranean aerosols obtained from multi-year ground-based remote sensing observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13:9195–9210, 2013.
- N. A. Marley, J. S. Gaffney, T. Castro, A. Salcido, and J. Frederick. Measurements of aerosol absorption and scattering in Mexico City Metropolitan Area during the MILAGRO field campaign: a comparison of results from T0 and T1 sites. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9:189–206, 2009.
- E. Marín. Escuchando la luz: breve historia y aplicaciones del efecto fotoacústico. *Latin-American Journal of Physics Educacion*, 2(2):209 – 215, 2008. doi: ISSN 1870-9095.
- T. Müller, J. S. Henzing, G. de Leeuw, A. Wiedensohler, A. Alastuey, H. Angelev, M. Bizjak, M. Collaud Coen, J. E. Engstrom, C. Gruening, R. Hillamo, A. Hoffer, K. Imre, P. Ivanow, G. Jennings, J. Y. Sun, N. Kalivitis, H. Karlsson, M. Komppula, P. Laj, S. M. Li, C. Lunder, A. Marinoni, S. Martins dos Santos, M. Moerman, A. Nowak, J. A. Ogren, A. Petzold, J. M. Pichon, S. Rodriguez, S. Sharma, P. J. Sheridan, K. Teinila, T. Tuch, M. Viana, A. Virkkula, E. Weingartner, R. Wilhelm, and Y. Q. Wang. Characterization and intercomparison of aerosol absorption photometers: result of two intercomparison workshops. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4:245–268, 2011. doi: 10.5194/amt-4-245-2011.
- S. Mogo, V. E. Cachorro, A. de Frutos, and A. Rodrigues. Absorption ångström exponents of aerosols and light absorbing carbon (LAC) obtained from in-situ

- data in Covilhã, central Portugal. *Journal of Environmental Monitoring*, 10: 3174–3181, 2012.
- H. Moosmüller, W. P. Arnott, C. F. Rogers, J. C. Chow, C. A. Frazier, L. E. Sherman, and D. L. Dietrich. Photoacoustic and filter measurements related to aerosol light absorption during the Northern Front Range Air Quality Study (Colorado 1996/1997). *Journal of Geophysical Research*, 103(28):149 – 157, 1998. doi: 10.1029/98JD02618.
- H. Moosmüller, R. K. Chakrabarty, and W. P. Arnott. Aerosol light absorption and its measurement: A review. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(11):844 – 878, 2009. doi: 10.1016/j.bbr.2011.03.031.
- H. Mukai and Y. Ambe. Characterization of a humic acid-like brown substance in airborne particulate matter and tentative identification of its origin. *Atmospheric Environment*, 20:813–819, 1986.
- T. Nakayama, Y. Kondo, N. Moteki, L. K. Sahu, T. Kinase, K. Kita, and Y. Matsumi. Size-dependent correction factors for absorption measurements using filter-based photometers: PSAP and COSMOS. *Journal of Aerosol Science*, 41: 333–343, 2010.
- J. V. Niemi, H. Tervahattu, H. Vehjamäki, M. Kulmala, T. Koskentalo, M. Sillanpää, and M. Rantamäki. Characterization and source identification of a fine particle episode in Finland. *Atmospheric Environment*, 38:5003–5012, 2004.
- P. Pandolfi, M. Cusack, A. Alastuey, and X. Querol. Variability of aerosol optical properties in the Western Mediterranean Basin. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11:8189–8203, 2011.
- S. N. Pereira, F. Wagner, and A. M. Silva. Multiyear measurements of the aerosol absorption coefficient near the surface in a small-sized urban area in Portugal. *Advances in Meteorology*, 2014, 2014. doi: 10.1155/2014/830349.
- A. Petzold and M. Schönlinner. A new method for the measurement of aerosol light absorption and atmospheric Black Carbon. *Journal of Aerosol Science*, 35:421–441, 2004.
- A. Petzold, H. Schloesser, P. J. Sheridan, W. P. Arnott, J. A. Ogren, and A. Virkkula. Evaluation of Multi-Angle Absorption Photometry for measuring aerosol light absorption. *Aerosol Science and Technology*, 39:40 – 51, 2005. doi: 10.1080/027868290901945.
- C. A. Pope and D. W. Dockery. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 56: 709 – 42, 2006.

- L. V. Rizzo, A. L. Correia, P. Artaxo, A. S. Procopio, and M. O. Andreae. Spectral dependence of aerosol light absorption over the Amazon Basin. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11:11547–11577, 2011. doi: 10.5194/acpd-11-11547-2011.
- A. Saha and S. Despiiau. Seasonal and diurnal variations of Black Carbon aerosols over an urban-costal zone. *Proceedings of Conference on Visibility, Aerosol and Atmospheric Optic*, 2006.
- A. Saha, M. Mallet, J. C. Roger, P. Dubuisson, J. Piazzola, and S. Despiiau. One year measurements of aerosol optical properties over an urban coastal site: effect on local direct radiative forcing. *Atmospheric Research*, 90:195–202, 2008. doi: 10.106/j.atmosres.2008.02.003.
- J. M. Samet, S. L. Zeger, F. Dominici, F. Curriero, I. Coursac, D. W. Dockery, J. Schwartz, and A. Zanobetti. The national morbidity, mortality, and air pollution study. Part II: Morbidity, mortality, and air pollution in the United States. *Health Effects Institute*, 94:5–70, 2000.
- J. Sandradewi, Weingartner E. Prévôt, A. S. H., R. Schmidhauser, M. Gysel, and U. Baltensperger. A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. *Atmospheric Environment*, 42: 101–112, 2008.
- M. Santese, F. De Tomasi, and M. R. Perrone. AERONET versus MODIS aerosol parameters at different spatial resolutions over southeast Italy. *Journal of Geophysical Research*, 112, 2007. doi: 10.1029/2006JD007742.
- O. Schmid, P. Artaxo, W. P. Arnott, D. Chand, L. V. Gatti, G. P. Frank, A. Hoffer, M. Schnaiter, and M. O. Andreae. Spectral light absorption by ambient aerosols influenced by biomass burning in the Amazon Basin. part I: Comparison and field calibration of absorption measurement techniques. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6:3443–3462, 2006. doi: 10.5194/acp-6-3443-2006.
- S. Segura, V. Estellés, A. R. Esteve, M. P. Utrillas, and J. A. Martínez-Lozano. Analysis of a severe pollution episode in Valencia (Spain) and its effect on ground level Particulate Matter. *Journal of Aerosol Science*, 56:41–52, 2013a. doi: 10.1016/j.jaerosci.2012.06.007.
- S. Segura, V. Estellés, M. P. Utrillas, A. R. Esteve, and J. A. Martínez-Lozano. Proposal of a simple model for the characterization of aerosols in relation to the dominant air masses. *International Journal of Remote Sensing*, 34:3625–3635, 2013b. doi: 10.1080/01431161.2012.716542.

- S. Segura, V. Estellés, G. Titos, H. Lyamani, M. P. Utrillas, P. Zotter, A. S. H. Prévot, G. Mocnik, L. Alados-Arboledas, and J. A. Martínez-Lozano. Determination and analysis of in situ spectral aerosol optical properties by a multi-instrumental approach. *Atmospheric Measurement Techniques*, 7:2373–2387, 2014. doi: 10.5194/amt-7-2373-2014.
- S. Segura, V. Estellés, A. R. Esteve, F. Tena, M. P. Utrillas, and J. A. Martínez-Lozano. Assesment and application of modis ocean and land algorithms for the characterization of aerosol properties over a mediterranean coastal site. *Atmospheric Research*, 2015. doi: 10.1016/j.atmosres.2015.01.019.
- A. Smirnov, B. N. Holben, Y. Kaufman, O. Dubovik, T. F. Eck, I. Slutsker, C. Pietras, and R. N. Halthore. Optical properties of atmospheric aerosol in maritime environments. *Journal of Armospheric Science*, 59:501–523, 2002.
- G. E. Thomas and K. Stammes. *Radiative transfer in the atmosphere and ocean*. Cambridge University Press, Cambridge (Reino Unido), 1999.
- H. C. Van de Hulst. *Light scattering by small particles*. Dover, New York, 1981.
- A. Virkkula, T. Makel, T. Yli-Tuomi, A. Hirsikko, I. K. Koponen, K. Hameri, and R. Hillamo. A simple procedure for correcting loading effects of Aethalometer data. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 57:1214–1222, 2007. doi: 10.3155/1047-3289.57.10.1214.
- M. Vrekoussis, E. Liakakou, M. Koçak, N. Kunilay, K. Oikonomou, J. Sciare, and N. Mihalopoulos. Seasonal variability of optical properties of aerosols in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 39:7083–7094, 2005.
- J. G. Watson. Critical review - visibility: science and regulation. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 52:626 – 713, 2002.
- E. Weingartner, H. Saathoff, M. Schnaiter, N. Streit, B. Bitnar, and U. Baltensperger. Absorption of light by soot particles: Determination of the absorption coefficient by means of Aethalometers. *Journal of Aerosol Science*, 34:1445–1463, 2003.
- K. T. Whitby. Aerosol formation in urban plumes. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 338: 258–275, 1980.
- WHO. *Air Quality Guidelines for Europe*. WHO regional Publications: European Series 91, Copenhagen, 1999.
- W. E. Wilson. *Fine and Coarse Particles: Chemical and physical properties important for the standard-setting process in air pollution in the 21st century: priority issues and policy*. T. Scheneider, Elsevier, Amsterdam, 1998.