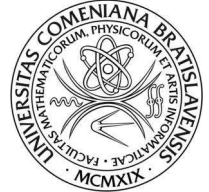




Univerzita Komenského v Bratislave
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky



Mgr. Peter Hrabčák

Autoreferát dizertačnej práce

Optické vlastnosti aerosólu vo vybraných oblastiach slnečného spektra

na získanie akademického titulu philosophiae doctor

v odbore doktorandského štúdia:

Meteorológia a klimatológia

Bratislava, 29. 4. 2019

Dizertačná práca bola vypracovaná v externej forme doktorandského štúdia na pracovisku

Aerologického a radiačného centra Slovenského hydrometeorologického ústavu

Predkladateľ: Mgr. Peter Hrabčák
Slovenský hydrometeorologický ústav
Aerologické a radiačné centrum
Hlavná 178
058 01 Gánovce
Slovenská republika

Školiteľ: RNDr. Pavel Šťastný, CSc.

Meteorológia a klimatológia

Predseda odborovej komisie:

Prof. RNDr. Miroslav Grajcar, DrSc.
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky
Univerzita Komenského v Bratislave
Mlynská dolina, 842 48 Bratislava

Abstrakt

V práci je predstavená Optimalizovaná Langley plot metóda výpočtu optickej hrúbky aerosólov pomocou meraní Brewerovho ozónového spektrofotometra. Metóda je navrhnutá pre UV oblasť spektra, implementovala najnovšie poznatky a prináša aj nové algoritmy. Bola aplikovaná na 24-ročný rad meraní s použitím vlastného softvérového riešenia. Získané údaje o optickej hrúbke aerosólov v období 1994 – 2017 poukazujú na štatisticky významný pokles tejto charakteristiky v skúmanej oblasti Poprad-Gánovce. To následne vedie k zvýšenému prenikaniu slnečného UV žiarenia na zemský povrch. Práca ďalej obsahuje spracované údaje o optických vlastnostiach aerosólov získaných z meraní Slnečného fotometra Cimel v období 2014 – 2018 a prezentuje aj porovnanie pozemných a satelitných meraní optickej hrúbky aerosólov v období 2004 – 2018. Prezentované je tiež porovnanie optickej hrúbky aerosólov s prízemnou hmotnostnou koncentráciou častíc PM_{10} z neďalekej stanice Stará Lesná v období 2008 – 2018. Získané údaje o optických vlastnostiach aerosólov boli prostredníctvom radiačného modelu libRadtran aplikované aj na výpočet spektier globálneho UV žiarenia. Vypočítané spektrá boli následne porovnané s meraniami Brewerovho spektrofotometra.

Kľúčové slová: optické vlastnosti aerosólov, Brewerov ozónový spektrofotometer,
Slnečný fotometer Cimel, satelit AURA, častice PM_{10} ,
radiačný model libRadtran

Abstract

The thesis presents the Optimized Langley plot method for the aerosol optical depth calculation using the Brewer ozone spectrophotometer measurements. The method was designed for the UV range of spectrum, implemented the latest knowledge and also brings new algorithms. It was applied to a 24-year series of Brewer ozone spectrophotometer measurements using a new own software solution. The obtained data of the aerosol optical depth show a statistically significant decrease in the studied area Poprad-Gánovce in the period 1994 – 2017. It subsequently leads to increased UV irradiance on the Earth's surface. The thesis also contains elaborated data of the optical properties of aerosols obtained by the Cimel sun photometer measurements in the period 2014 – 2018. A comparison between the ground and the satellite measurements of the aerosol optical depth in the UV range of spectra is also presented for the period 2004 – 2018. Furthermore, a relations between calculated aerosol optical depth in the UV spectral range and the ground mass concentration of the PM₁₀ particles from the nearby station Stará Lesná are presented for the period 2008 – 2018. Obtained data about the aerosols optical properties were also applied in the libRadtran radiation model to calculate the global UV irradiance spectra. The calculated spectra were then compared to the Brewer spectrophotometer measurements.

Key words: optical properties of aerosols, Brewer ozone spectrophotometer, Cimel sun photometer, satellite AURA, PM₁₀ particles, libRadtran radiation model

Úvod

Predkladaná práca sa zaoberá optickými vlastnosťami atmosférických aerosólov v oblasti Poprad-Gánovce, kde je umiestnené pracovisko Aerologického a radiačného centra Slovenského hydrometeorologického ústavu. Pracovisko je vybavené viacerými prístrojmi, merajúcimi slnečné žiarenie v rôznych častiach spektra. Od roku 1993 disponuje Brewerovým spektrofotometrom typu MKIV a pre našu prácu tak ponúka ucelený 24-ročný rad meraní priameho slnečného žiarenia, ktoré primárne slúžia na určovanie celkového množstva ozónu. Merania priameho slnečného žiarenia je možné využiť aj na stanovenie optickej hrúbky aerosólov pre vlnové dĺžky 306,3; 310, 313,5; 316,8 a 320 nm, čo spolu s metodickými postupmi výpočtu patrilo k hlavnému cieľu našej práce.

V roku 2014 pracovisko získalo aj novší MKIII model Brewerovho spektrofotometra. Jeho merania sme pri navrhovaní vhodnej metodiky výpočtu optickej hrúbky aerosólov taktiež využili, a to prostredníctvom vzájomného porovnania výsledkov oboch typov prístrojov, čo bol jeden z vedľajších cieľov práce. Hlavným validačným prostriedkom pri overovaní správnosti navrhutej metodiky boli merania Slnečného fotometra Cimel, ktorý začal svoju činnosť tiež v roku 2014. Tento prístroj ponúka krátky a nekompletný, ale aj tak cenný rad meraní pomerne značného počtu optických a mikrofyzikálnych vlastností aerosólov. V práci sú predstavené doposiaľ získané výsledky pre viaceré z nich.

Medzi ďalšie vedľajšie ciele bolo zaradené aj porovnanie pozemných a satelitných meraní optickej hrúbky aerosólov, prostredníctvom Brewerovho spektrofotometra MKIV a prístroja Ozone Monitoring Instrument umiestnenom na satelite AURA. V práci sa ďalej venujeme aj porovnaniu hodnôt prízemnej hmotnostnej koncentrácie častíc PM_{10} meraných na stanici Stará Lesná s hodnotami optickej hrúbky aerosólov meranými na stanici v Gánovciach. Posledný vedľajší cieľ našej práce bol zameraný na aplikáciu získaných údajov o optických vlastnostiach aerosólov pri modelovaní slnečného žiarenia prostredníctvom radiačného modelu libRadtran. Výstupy z modelu sme porovnali so spektrálnymi meraniami globálneho UV žiarenia, ktoré vykonávajú oba Brewerove spektrofotometre. Výsledky z modelu sme navyše konfrontovali aj s meraniami integrálneho globálneho a priameho slnečného žiarenia, ktoré sa v Gánovciach tiež vykonávajú.

Samotná dizertačná práca je rozdelená do štyroch hlavných kapitol. V prvej kapitole je predstavený súčasný stav riešenej problematiky doma a v zahraničí. Táto kapitola obsahuje najmä základné teoretické poznatky z problematiky fyzikálnych vlastností aerosólov medzi, ktoré zaraďujeme aj tie optické. V druhej kapitole sú formulované hlavný a vedľajšie ciele práce. Tretia kapitola je venovaná metodike. Nájde sa v nej rozpracovaný postup výpočtu optickej hrúbky aerosólov, ktorý sme vytvorili na základe viacročného štúdia a výskumu v tejto oblasti. Vytvorenú metódu sme nazvali Optimalizovaná Langley plot metóda výpočtu optickej hrúbky aerosólov. Jej základom je výpočet extraterestriálnych konštánt pomocou Langley plot metódy. V tretej kapitole opisujeme tiež aj metodiku využitia meraní Slnečného fotometra, satelitných meraní, meraní prízemnej

hmotnostnej koncentrácie častíc PM_{10} , a v neposlednom rade aj metodiku aplikácie radiačného modelu libRadtran. V štvrtej, najrozsiahlejšej kapitole, prinášame výsledky našej práce spoločne aj s diskusiou. Záver práce obsahuje zosumarizovanie jej hlavných výsledkov a prínosov.

Vďaka navrhnutej Optimalizovanej Langley plot metóde výpočtu optickej hrúbky aerosólov sme získali ucelený 24-ročný ročný rad meraní tejto charakteristiky pre lokalitu Poprad-Gánovce. Získané údaje sa nachádzajú v spektrálnej oblasti slnečného žiarenia, ktorá je svojim vplyvom významná pre živé organizmy. Je známe že, antropogénne zmeny celkového množstva ozónu a atmosférických aerosólov nezanedbateľne ovplyvňujú slnečné UV žiarenie dopadajúce na zemský povrch (De Bock et al., 2014; Czerwińska et al., 2016). Zvýšená priepustnosť UV žiarenia zemskou atmosférou evidentne ovplyvňuje ľudské zdravie a prírodné ekosystémy (Jansen et al., 1998; Greinert et al., 2015). Antropogénny vplyv v minulosti viedol k zvýšeniu priepustnosti slnečného UV žiarenia cez zemskú atmosféru v dôsledku úbytku celkového množstva ozónu.

Na druhej strane antropogénna emisia aerosólov do atmosféry spôsobuje redukciiu slnečného UV žiarenia dopadajúceho na zemský povrch, a to najmä v industrializovaných oblastiach. Začiatkom 90-tych rokov minulého storočia bolo zistené, že v neurbanizovaných oblastiach industrializovaných krajín slnečné UV-B žiarenia pokleslo od priemyselnej revolúcie o cca 5 – 18 % ako dôsledok znečistenia ovzdušia (Liu et al., 1991). Ďalej bolo zistené, že vo vysoko znečistených mestských oblastiach môžu antropogénne aerosóly znížiť UV žiarenie dopadajúce na zemský povrch aj o viac ako 50 % (Krotkov et al., 1998; Sellitto et al., 2006). Vo vyspelých krajinách postupne dochádza k obmedzeniu antropogénnej emisie aerosólov, a na viacerých miestach pozorujeme pokles optickej hrúbky aerosólov (Kazadzis et al., 2007; Mishchenko and Geogdzhayev, 2007; Alpert et al., 2012; De Meij et al., 2012; Zerefos et al., 2012). Na základe výsledkov našej práce sme zistili, že táto skutočnosť sa týka aj lokality Poprad-Gánovce.

Ciele práce

Hlavný cieľ: Na základe porovnania s meraniami Slniečného fotometra navrhnuť a vybrať vhodnú metodiku na určovanie optickej hrúbky aerosólu v UV oblasti spektra z meraní Brewerovho spektrofotometra.

Vedľajšie ciele:

1. Určiť základné optické charakteristiky aerosólov v Poprade-Gánovciach z meraní Brewerovho spektrofotometra MKIV pre obdobie 1994 – 2018 a z meraní Slniečného fotometra Cimel pre obdobie 2014 – 2018.
2. Porovnať optické vlastnosti aerosólov určené Brewerovým spektrofotometrom MK IIII a MKIII pre obdobie 2015 – 2018.
3. Porovnať satelitné a pozemné merania optickej hrúbky aerosólov pre obdobie 2004 – 2018.
4. Zistiť koreláciu medzi meraniami optickej hrúbky aerosólov pomocou Brewerovho spektrofotometra a meraniami koncentrácie PM_{10} na stanici Stará Lesná pre obdobie 2008 – 2018.
5. Získané údaje aplikovať na radiačný model a odhadnúť vplyv známych informácií o optických vlastnostiach aerosólov na presnosť radiačného modelu v UV oblasti spektra (modelované údaje porovnať s meraním slnečného UV žiarenia pomocou Brewerovho spektrofotometra).

Zhrnutie výsledkov a prínosu práce

Všetky ciele práce sa nám podarilo splniť. Naším hlavným cieľom bolo navrhnúť a vybrať vhodnú metodiku na určovanie optickej hrúbky aerosólu v UV oblasti spektra z meraní Brewerovho spektrofotometra. Najdôležitejšie výsledky v súvislosti s hlavným cieľom boli publikované v časopise *Atmospheric Chemistry and Physics* (Hrabčák, 2018).

V práci navrhnutá Optimalizovaná Langley plot metóda (OLPM) výpočtu optickej hrúbky aerosólov (AOD – aerosol optical depth) z meraní Brewerovho spektrofotometra bola detailne opísaná v tretej kapitole. Pomocou tejto metódy sme určili hodnoty AOD pre vlnové dĺžky 306,3; 310; 313,5; 316,8 a 320 nm pre ucelené obdobie rokov 1994 – 2017. Nami navrhnutý mechanizmus výpočtu AOD implementoval viaceré nové poznatky v danej oblasti, čo má značný vplyv na presnosť výsledkov. Do návrhu metodiky sme prispeli aj viacerými vlastnými postupmi, a to hlavne pri výpočte extraterestriálnych konštánt (ETCs – extraterrestrial constants) a pri kontrole kvality. Podstatný prínos spočíva tiež v tom, že celý mechanizmus výpočtu AOD bol realizovaný za použitia vlastných softvérových nástrojov.

Príprava metodiky na výpočet AOD z meraní Brewerových spektrofotometrov vrátane prípravy softvéru bola a stále je súčasťou dlhodobých cieľov kvality Oddelenia dištančných meraní SHMÚ, do ktorého sa zaraďuje aj pracovisko Aerologického a radiačného centra (ARC) Poprad-Gánovce. Navrhnutá metodika bola úspešne pripravená a overená na celom rade meraní Brewerovho spektrofotometra. V súčasnosti sa pracuje na jej implementácii do pracovných postupov. Pri použití vhodných softvérových riešení je možné použiť navrhnutú metodiku aj na merania Brewerových spektrofotometrov v iných krajinách sveta a využiť vďaka tomu ich dlhodobé rady meraní na získanie informácií o AOD.

Nami navrhovaná metóda vďaka viacerým aplikovaným vylepšeniam zvyšuje presnosť výpočtu ETCs. To je hlavný dôvod, prečo sme sa navrhnutú metódu rozhodli nazvať optimalizovanou (OLPM). Viaceré zdokonalenia metodiky pri získavaní ETCs boli uplatnené aj pri samotnom výpočte AOD. Medzi hlavné metodické vylepšenia celého mechanizmu výpočtu AOD vrátane výpočtu ETCs v porovnaní s Brewer softvér metódou (BSM) a O3Baod metódou môžeme zaradiť dodatočné tri korekcie surových údajov, prepočet celkového množstva ozónu (TCO – total column ozone) podľa najnovších a najpresnejších absorpčných koeficientov pre ozón a Rayleighov rozptyl, výpočet ETCs pomocou reálnych meraní a optimálne zvolených desiatich kritérií a v neposlednom rade aj kontrolu kvality údajov.

S cieľom získať čo najpresnejšie vstupné hodnoty hustoty toku slnečného žiarenia na zemskom povrchu sme okrem štandardnej úpravy surových údajov navyše aplikovali aj trojicu dodatočných korekcií. Menovite išlo o korekcie vplyvu spektrálneho rozptylu svetla, difúzneho žiarenia a polarizácie. Prvé dve z menovaných korekcií sme stanovili sami a aplikovali ich podľa už

publikovaných krokov. Hodnoty pre tretiu korekciu boli prevzaté z literárnych zdrojov. Náš prínos spočíva najmä v aplikácií týchto korekcií na výpočet AOD pomocou Langley plot metódy (LPM) a skúmaní ich zaradenia na dlhšom rade meraní. Efekt korekcií na výsledné hodnoty AOD bol samostatne testovaný na vybranom roku 2014. Zistili sme, že aplikáciou daných korekcií došlo k zmenšeniu absolútnej veľkosti rozdielu AOD medzi najkratšou a najdlhšou skúmanou vlnovou dĺžkou. Pokles v prípade priemeru AOD pre rok 2014 dosiahol 0,015 a výsledný rozdiel medzi danou dvojicou vlnových dĺžok bol tak zredukovaný na hodnotu -0,014.

Najvýraznejší vplyv na redukciu daného rozdielu AOD mala aplikácia korekcií eliminujúcich vplyv spektrálneho rozptylu svetla a polarizácie, pričom ich podiel bol približne rovnaký. Naopak výrazne menší podiel na celkovej redukcii dosiahla korekcia eliminujúca vplyv difúzneho žiarenia. V dlhodobom priemere 24 rokov je rozdiel hodnôt AOD iba -0,007. V niektorých rokoch je AOD pre vlnovú dĺžku 306,3 nm väčšia ako pre vlnovú dĺžku 320 nm a v iných rokoch je to naopak, avšak prevažujú roky kedy je rozdiel AOD medzi najkratšou a najdlhšou vlnovou dĺžkou záporný. Na základe celého radu meraní sme zistili, že pravdepodobne najdôležitejším faktorom, ktorý ovplyvňuje hodnotu skúmaného rozdielu AOD medzi najdlhšou a najkratšou vlnovou dĺžkou je presnosť stanovenia ETCs.

Ďalším dôležitým vstupným faktorom ovplyvňujúcim presnosť výslednej hodnoty AOD je hodnota celkového množstva ozónu. V rámci globálnej siete pozemných meraní celkového množstva ozónu (TCO – total column ozone) pomocou Brewerových spektrofotometrov sa ešte stále používajú staršie a menej presné hodnoty absorpčných koeficientov pre ozón a Rayleighov rozptyl. Nami navrhnutá metóda výpočtu AOD používa novšie a presnejšie koeficienty. Z dôvodu zachovania konzistencie medzi výpočtom AOD a TCO sme sa rozhodli všetky vstupné hodnoty TCO prepočítať pomocou najnovších koeficientov. Zistili sme, že ich použitie znížilo výsledný ročný priemer TCO v testovacom roku 2014 až o 3,9 DU, čo predstavuje pokles o -1,2 % z pôvodnej hodnoty. Ak by sme použili štandardne vypočítané hodnoty TCO, tak by to kvôli ich systematickému nadhodnoteniu následne viedlo k podhodnoteniu AOD, pričom výraznejšie by sa to prejavilo pri kratších vlnových dĺžkach, kde má ozón väčší vplyv. To by viedlo k nekorektnému poklesu AOD smerom ku kratším vlnovým dĺžkam.

Najdôležitejším vstupným parametrom pre výpočet AOD je extraterestriálna konštanta (ETC – extraterrestrial constant), ktorú sme stanovili pre Poprad-Gánovce pomocou OLPM pre obdobie 1994 – 2017. V 90-tych rokoch minulého storočia sa počas kalibrácií neurčovali ETCs pre jednotlivé vlnové dĺžky a z tohto dôvodu je navrhnutá OLPM jedinou možnou metódou na určenie AOD pre celý rad meraní. Pomocou OLPM boli stanovené ETCs pre konkrétne dni, ktoré splnili prísne podmienky výberu. Následnou finálnou selekciou sme pre každú vlnovú dĺžku získali v dlhodobom priemere 16 hodnôt ETCs v jednotlivých 2-ročných medzikalibračných obdobiach. Z nich sme vytvorili finálny priemer, ktorý bol platný počas celého 2-ročného intervalu.

Použitie takto dlhého časového obdobia má svoju výhodu a na druhej strane aj nevýhodu. Výhoda spočíva v tom, že ak je ETC určená ako priemer z väčšieho počtu dní, tak to zamedzuje náhodnému vplyvu fluktuácií, ktoré nemajú konkrétne vysvetlenie. Nevýhodou je potlačenie prípadných prístrojových zmien a závislostí (napr. teplotnej) v kratších časových intervaloch ako dva roky. V podstate táto nevýhoda je spoločná s metódou určovania ETCs počas kalibrácie prístroja. Celý proces výpočtu ETCs pomocou OLPM má celkovo 10 optimálne navrhnutých selektívnych krokov, ktorých cieľom bolo vybrať dni so stabilnými atmosférickými podmienkami a dostatočným množstvom kvalitných meraní priameho slnečného žiarenia.

Ak by boli podmienky selekcie údajov menej prísne, tak počet vybraných dní by bol väčší. To by však negatívne ovplyvnilo presnosť získaných ETCs. Navrhnuté podmienky sú preto optimálnym kompromisom a výrazne prispeli ku skvalitneniu metódy výpočtu ETCs. Niektoré z podmienok už boli použité aj v iných prácach. Iné sme optimálne zvolili a navrhli my sami. Z nich by sme zdôraznili najmä podmienku č. 8, ktorej cieľom bolo vylúčenie meraní, ktoré majú príliš veľké hodnoty rezíduí lineárnej interpolácie potrebnej pri stanovení ETC.

Veľmi dôležitú úlohu má pri stanovení AOD proces kontroly kvality údajov, ktorého súčasťou je skríning oblačnosti. Navrhnutá kontrola kvality postupnosťou šiestich krokov znemožnila zaradenie do finálnej databázy vyše 40 % získaných hodnôt. Posledné tri kroky kontroly kvality sú našim vlastným návrhom. Bez použitia procesu skríningu oblačnosti by boli priemerné hodnoty AOD zreteľne vyššie. Metóda skríningu oblačnosti použitá v tejto práci je relatívne jednoduchá. Jej sprísnením by bolo možné dosiahnuť ešte o niečo nižšie hodnoty AOD. To sa týka najmä prezentovaných mesačných a ročných priemerov. V budúcnosti plánujeme ďalšie zdokonalenie metodiky a vďaka tomu bude možné získať ešte o niečo presnejšie výsledky.

Značnú pozornosť sme v našej práci venovali validácii prezentovanej OLPM, ktorú sme uskutočnili v troch krokoch prostredníctvom porovnania štatistických charakteristík zodpovedajúcich hodnôt AOD, získaných rôznymi metódami. Najskôr sme výsledky výpočtu AOD použitím OLPM porovnali s dvojicou alternatívnych metód výpočtu AOD pomocou ETCs určených počas kalibrácie. Prvou je BSM a druhou je O3Baod metóda. Vzájomné porovnanie výsledkov bolo realizované pre všetkých päť vlnových dĺžok, a to samostatne na troch medzikalibračných obdobiach, s cieľom zdôrazniť vplyv zmien ETCs medzi jednotlivými obdobiami.

Výsledky vzájomného porovnania sú pre obe alternatívne metódy dosť podobné. Je to kvôli tomu, že oba metódy používajú rovnaké ETCs. Trochu lepšie zhodu pozorujeme v prípade BSM. Na základe hodnôt korelačného koeficientu a štandardnej odchýlky vzájomných rozdielov AOD môžeme konštatovať, že najhoršie výsledky boli dosiahnuté pri najkratšej vlnovej dĺžke. Mediány vzájomných rozdielov vykazujú v prípade všetkých vlnových dĺžok výrazné zmeny medzi jednotlivými obdobiami a často sú hodnoty AOD stanovené pomocou OLPM systematicky vyššie alebo nižšie ako hodnoty AOD u alternatívnych metód. Hlavnou príčinou týchto rozdielov sú odlišné ETCs.

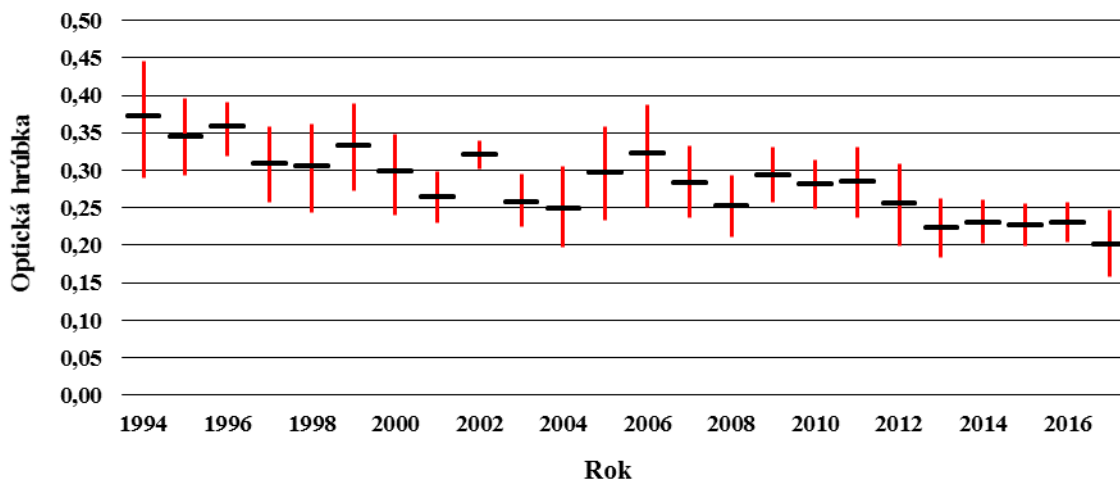
V druhom kroku validácie sme navzájom porovnali hodnoty AOD všetkých troch metód s meraniami Slniečného fotometra. Porovnaná boli vykonané pre vlnovú dĺžku 320 nm a výsledky sú znázornené v tab. 1. OLPM dosiahla jednoznačne najlepšie výsledky v porovnaní s vyššie uvedenou dvojicou metód, a to najmä čo sa týka hodnôt mediánov. Naopak, najmenšiu zhodu dosiahla O3Baod metóda. Druhý krok procesu validácie nám priniesol odpoveď aj na otázku, ktorá metóda určovania ETCs je pre praktické použitie lepšia. Zistili sme, že ETCs získané pomocou OLPM vystihujú v dlhodobom priemere reálne podmienky lepšie ako ETCs získané počas kalibrácie. Toto tvrdenie jednoznačne platí pre najdlhšiu vlnovú dĺžku a vzhľadom na medzikalibračný vývoj hodnôt ETCs a jeho vplyv na mediány rozdielov AOD, podľa všetkého taktiež aj pre ďalšie vlnové dĺžky.

Tab. 1 Vybrané štatistické charakteristiky (korelačný koeficient, medián rozdielov a štandardná odchýlka rozdielov) vzájomného porovnania hodnôt AOD vypočítaných pomocou OLPM, BSM a O3Baod metódy s meraniami Slniečného fotometra Cimel pre vlnovú dĺžku 320 nm v troch medzikalibračných obdobiach pre Brewerov spektrofotometer MKIV.

	12. 12. 2014 – 19. 5. 2015			20. 5. 2015 – 16. 5. 2017			17. 5. 2017 – 12. 10. 2018		
	COR	MED	STD	COR	MED	STD	COR	MED	STD
OLPM	0,994	-0,017	0,011	0,996	0,013	0,014	0,996	0,004	0,013
BSM	0,983	-0,012	0,018	0,988	0,075	0,026	0,981	0,095	0,030
O3Baod	0,964	-0,012	0,026	0,992	0,070	0,021	0,976	0,116	0,034

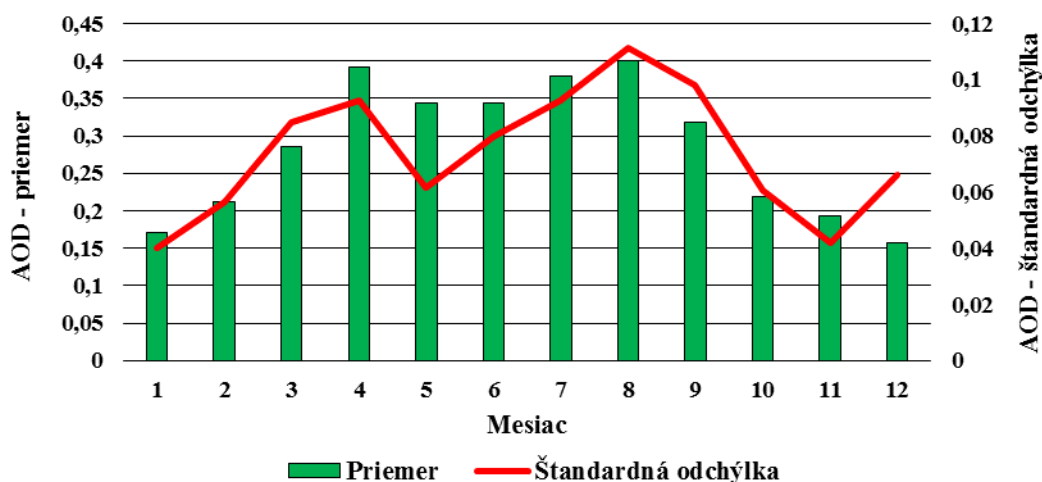
Jednoznačná príčina toho, prečo sú ETCs stanovené počas kalibrácie v niektorých prípadoch značne nepresné nám doteraz nie je známa. Je možné aj to, že boli chybné stanovené alebo že sú jednoducho nereprezentatívne pre celé dvojročné obdobie, pretože vôbec neprihliadajú na možné zmeny citlivosti prístroja. Väčšinu prístrojových zmien pritom je možné kvantifikovať. Výhodou prezentovanej OLPM je to, že čiastočne prihliada na možné zmeny citlivosti prístroja počas medzikalibračného obdobia, pretože ETCs sa stanovujú na základe reálnych meraní v danom období.

Posledným krokom validácie bolo vzájomné porovnanie hodnôt AOD získaných z oboch typov Brewerových spektrofotometrov. Z výsledkov vzájomného porovnania vyplýva, že starší typ MKIV ponúka spoľahlivejšie merania. Model MKIV s modelom MKIII sú vo výbornej zhode v prípade páru najdlhších vlnových dĺžok. Na základe validačného porovnania hodnôt AOD a neskoršieho porovnania hodnôt Ångströmovho exponentu môžeme konštatovať, že spoľahlivosť hodnôt AOD v prípade skúmaných vlnových dĺžok u oboch prístrojov evidentne klesá smerom ku kratším vlnovým dĺžkam. Pravdepodobne hlavnou príčinou je nárast absorpcie ozónom v uvedenom smere. Praktické využitie hodnôt AOD pre najkratšiu vlnovú dĺžku 306,3 nm je preto limitované. Napr. merania Slniečným fotometrom sa na vlnovej dĺžke 938 nm nevyužívajú na určovanie AOD, ale slúžia iba výlučne na účel stanovenia obsahu vodnej pary, ktorá sa analogicky v tejto oblasti vyznačuje silnou absorpciou žiarenia.



Obr. 1 Ročné priemery AOD a ich interval neistoty (spoľahlivosť intervalu je 68 %) pre vlnovú dĺžku 320 nm, 1994 – 2017.

Navrhnutá metóda výpočtu AOD implementovala najnovšie poznatky v danej problematike. Zistili sme, že OLPM je vďaka zavedeným inováciám schopná priniesť spoľahlivejšie hodnoty ETCs ako samotná kalibrácia, ktorá je naviazaná na referenčný prístroj. Vďaka OLPM sme získali veľmi cenný rad 24-ročný rad meraní AOD, ktorý prináša viaceré zaujímavé výstupy. Výsledky jednoznačne poukazujú na pokles priemerných ročných hodnôt celkovej optickej hrúbky atmosféry pre sledované vlnové dĺžky od roku 1994 do roku 2017. Hlavnou príčinou tohto poklesu je štatisticky významný pokles AOD. Na obr. 1 môžeme vidieť vývoj hodnôt AOD v prípade vlnovej dĺžky 320 nm. Zo satelitných meraní vyplýva, že klesajúce trendy AOD sú v období 2001 – 2014 charakteristické v priemere pre celú Európu (Mehta et al., 2016). Ďalej môžeme konštatovať, že priepustnosť atmosféry v UV oblasti spektra od 306,3 do 320,1 nm sa v lokalite Poprad-Gánovce zvýšila, a to ako dôsledok poklesu AOD.



Obr. 2 Priemerné mesačné charakteristiky AOD pre vlnovú dĺžku 320 nm, 1994 – 2017.

Tento fakt má potenciálne vplyv na živé organizmy, aj v zhl'adom k tomu že ochranná funkcia ozónu je nad našim územím ešte stále redukovaná, a to najmä v mesiacoch od apríla do augusta. Presne v týchto mesiacoch sa zároveň pozorujú štatisticky najvýznamnejšie trendy poklesu AOD. Najväčší trend úbytku AOD dosahuje august a ten je približne dvojnásobný vzhľadom na celoročnú úroveň. August je tiež charakteristický tým, že v dlhodobom priemere sa preň v rámci ročného chodu dosahuje maximum AOD. Ročný chod je dvojvrcholový, so sekundárnym vrcholom v apríli a minimom v decembri. Výrazne vyššie hodnoty AOD pozorujeme v teplom polroku. Priemerné mesačné charakteristiky AOD môžeme vidieť na obr. 2.

Na základe ďalších skúmaných optických vlastností aerosólov z meraní Slniečného fotometra sme zistili, že vo všetkých mesiacoch roka sa jemné častice dominantne podieľajú na celkovej AOD. Príčinou vyšších hodnôt celkovej AOD v teplom polroku je vyššia AOD pre jemné a aj hrubé častice v tejto časti roka, pričom vplyv jemných častíc je rozhodujúci. Preto sa domnievame, že hlavnou príčinou pozorovaného poklesu celkovej AOD je zníženie množstva antropogénnych aerosólov v ovzduší, ktoré pochádzajú z rôznych procesov spaľovania a následných reakcií. Takéto aerosóly nazývame antropogénnym smogom a veľkosťou sa zaradujú medzi jemné častice. Práca Mehta et al. (2016) uvádza, že pokles AOD nad Európou je prejavom environmentálnych regulácií v posledných rokoch.

Porovnanie hodnôt AOD z Brewerovho spektrofotometra s prízemnou hmotnostnou koncentráciou častíc PM₁₀ meranej v Starej Lesnej v období rokov 2008 – 2018 prinieslo viaceré zaujímavé zistenia. V prípade PM₁₀ a AOD zhodne pozorujeme vyššie hodnoty v teplom polroku a nižšie v chladnom. Porovnaním jednotlivých denných priemerov bola zistená ich veľká vzájomná korelácia. Pri porovnaní mesačných priemerov sme zistili, že hodnoty PM₁₀ sú v rámci roka menej premenlivé ako hodnoty AOD. Podľa očakávaní sme potvrdili, že vyššia vzájomná korelácia mesačných priemerov AOD a PM₁₀ sa dosahuje v prípade ak berieme do úvahy iba dni pre ktoré boli stanovené hodnoty AOD a aj PM₁₀.

Ďalším cieľom bolo porovnať satelitné a pozemné merania AOD z Brewerovho spektrofotometra. Použili sme merania z prístroja Ozone Monitoring Instrument (OMI). Pri porovnaní pozemných a satelitných hodnôt AOD bola zistená iba stredná úroveň vzájomnej korelácie. Ukazuje sa, že použitie satelitných meraní AOD je v oblasti Poprad-Gánovce značne limitované. K dispozícii je len veľmi nízky počet dní s určenou AOD za rok a plošný priemer z družicových meraní slabo koreluje s bodovými údajmi z Gánoviec. Údaje z prístroja OMI majú najlepšie dostupné rozlíšenie v prípade všetkých satelitných meraní AOD. No aj tak ide o značne veľú plochu s rozlohou približne 800 km². Tento fakt je jednou z príčin spomínaných obmedzení pri využití satelitných meraní.

Jedným z ďalších vedľajších cieľov bolo aj porovnanie optických vlastností aerosólov získaných z oboch typov Brewerových spektrofotometrov. Čiastočne sme túto úlohu splnili už v procese validácie, kde sme navzájom porovnali hodnoty AOD. V prípade hodnôt Ångströmovho exponentu pre vybrané páry vlnových dĺžok sme zistili ich prevažne súhlasnú orientáciu (striedavo

kladnú a zápornú) pre oba typy prístrojov. Zaoberali sme sa hypotézou možného vysvetlenia oscilačného vývoja hodnôt AOD smerom ku kratším vlnovým dĺžkam, následkom ktorého pozorujeme výskyt záporných hodnôt Ångströmovho exponentu pre určité páry vlnových dĺžok. Základom tejto hypotézy je vstup do Mieho rezonančnej oblasti. Je to oblasť, v ktorej je veľkosť vlnovej dĺžky veľmi podobná rozmeru aerosólových častíc. Výstupy objemovej distribúcie aerosólov túto hypotézu potvrdzujú, pretože v skúmanej oblasti výrazne prevažujú častice s priemerom okolo 300 nm.

Merania AOD pomocou Slniečného fotometra prezentujú nárast hodnôt AOD (v prevažnej väčšine) od vlnovej dĺžky 1640 nm smerom ku vlnovej dĺžke 340 nm. Tento nárast súvisí s postupným približovaním sa k Mieho rezonančnej oblasti zo strany Rayleighovho režimu rozptylu. Hodnoty získaného parametra asymetrie taktiež potvrdzujú uvedenú skutočnosť, pretože rovnako pozorujeme ich nárast smerom ku kratším vlnovým dĺžkam, čo je charakteristické pre jemné častice.

UV oblasť slnečného spektra je mimoriadne komplikovaná a potvrdili to aj porovnania meraných a pomocou radiačného modelu libRadtran simulovaných spektier globálneho žiarenia. Hodnoty z modelu sú systematicky o približne 20 % vyššie oproti reálnym meraniam. Jednoznačné vysvetlenie toho výsledku zatiaľ nemáme, ale predstavili sme možné príčiny. V spektrálnych meraniach Brewerovho spektrofotometra vidíme vysoký potenciál pre ďalší výskum, pretože prístroj ponúka ich vykonávanie aj pre priame slnečné žiarenie. Teoreticky by to umožnilo získať hodnoty AOD s krokom 0,5 nm a detailne preskúmať hypotézu o Mieho rezonanciách. Oscilačné správanie AOD v UV oblasti nemá doteraz jasné vysvetlenie a je tiež možné, že ho nespôsobujú Mieho rezonancie.

Naša práca priniesla metodiku výpočtu AOD, ktorá, na rozdiel od porovnávaných metodík dovoľuje stanoviť AOD mimo štandardných vlnových dĺžok používaných primárne za účelom merania celkového množstva O₃ a SO₂. Ďalším smerom potenciálneho výskumu v budúcnosti je aj problematika teplotnej závislosti Brewerovho spektrofotometra vzhľadom k výpočtu AOD. Dopusiaľ vynaložené úsilie prinieslo významný progres vo výskume AOD na pracovisku ARC Poprad-Gánovce, no zároveň prinieslo aj nové nezodpovedané otázky a výzvy. V budúcnosti sa preto plánujeme ďalej venovať problematike určovania AOD z meraní Brewerovho spektrofotometra a chceme ďalej rozvíjať výskum v oblasti diaľkovej detekcie atmosférických aerosólov.

Zoznam publikácií

- Hrabčák, P.: Fyzikálny mechanizmus skleníkového efektu atmosféry, Bakalárska práca, Katedra astronómie, fyziky Zeme a meteorológie FMFI UK, Bratislava, 2012.
- Hrabčák, P.: Fyzikálna analýza zosilňovania skleníkového efektu atmosféry vplyvom antropogénne podmienenej emisii skleníkových plynov, Diplomová práca, Katedra astronómie, fyziky Zeme a meteorológie FMFI UK, Bratislava, 2014.
- Hrabčák, P.: Optické vlastnosti atmosférických aerosólov v oblasti Poprad – Gánovce, Zborník príspevkov, 16. konferencia mladých meteorológov a klimatológov, Slovenský hydrometeorologický ústav, Bratislava, 5. november 2015, ISBN 978-80-88907-89-3, 2015.
- Hrabčák, P.: Optické vlastnosti atmosférických aerosólov v ultrafialovej oblasti slnečného spektra, Meteorologický časopis, ročník 19, číslo 1, s. 35 – 42, ISSN 1335-339X, 2016.
- Hrabčák, P.: Saharský prach nad Slovenskom, Zborník príspevkov, 17. konferencia mladých meteorológov a klimatológov, Slovenský hydrometeorologický ústav, Bratislava, 9. november 2016, ISBN 978-80-88907-94-7, 2016.
- Hrabčák, P.: Saharský prach nad Slovenskom, Zborník príspevkov, medzinárodná konferencia Ochrana ovzdušia 2016, Štrbské pleso, 21. – 23. november 2016, s. 168 – 179, ISBN 978-80-89565-28-3, 2016.
- Hrabčák, P.: Saharský prach nad Slovenskom, Meteorologický časopis, ročník 19, číslo 2, s. 83 – 91, ISSN 1335-339X, 2016.
- Hrabčák, P.: Comparison of the optical depth of total ozone and atmospheric aerosols in Poprad-Gánovce, Slovakia, Atmos. Chem. Phys., 18, 7739-7755, <https://doi.org/10.5194/acp-18-7739-2018>, 2018.
- Hrabčák, P.: Spectral analysis of solar radiation in Poprad-Ganovce, Reviewed proceedings of the International Workshop, Complex Atmospheric Monitoring and Research, Tatranská Lomnica, June 11-13, 2018, 46 pp., ISBN 978-80-88907-97-8, 2018.

Zoznam použitej literatúry

- Alpert, P., Shvainshtein, O., and Kishcha, P.: AOD trends over megacities based on space monitoring using MODIS and MISR, *Am. J. Clim. Change*, 12, 117–131, doi:10.4236/ajcc.2012.13010, 2012.
- Ångström, A. On the atmospheric transmission of Sun radiation and on dust in the air. *Geogr. Ann.*, 11, 156–166, 1929.
- Arola, A., and Koskela, T.: On the sources of bias in aerosol optical depth retrieval in the UV range, *J. Geophys. Res.*, 109, D08209, doi:10.1029/2003JD004375, 2004.
- Bass, A. M. and Paur, R. J.: The ultraviolet cross-sections of ozone. I. The measurements, II. Results and temperature dependence, in: *Atmospheric ozone; Proceedings of the Quadrennial ozone symposium*, 3–7 September 1984, Halkidiki, Greece, 606–616, 1985.
- Bodhaine, B. A., Wood, N. B., Dutton, E. G., and Slusser, J. R.: On Rayleigh Optical Depth Calculations, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 16, 1854–1861, 1999.
- Brewer, A.: A replacement for the Dobson spectrophotometer?, *Pure and Applied Geophysics*, 106, 919–927, 1973.
- Carlund, T., Kouremeti, N., Kazadzis, S., and Gröbner, J.: Aerosol optical depth determination in the UV using a four-channel precision filter radiometer, *Atmos. Meas. Tech.*, 10, 905–923, <https://doi.org/10.5194/amt-10-905-2017>, 2017.
- Carvalho, F., and Henriques, D.: Use of Brewer ozone spectrophotometer for aerosol optical depth measurements on ultraviolet region, *Adv. Space Res.*, 25, 997–1006, 2000.
- Cede, A., Kazadzis, S., Kowalewski, M., Bais, A., Kouremeti, N., Blumthaler, M., and Herman J.: Correction of direct irradiance measurements of Brewer spectrophotometers due to the effect of internal polarization, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L02806, doi:10.1029/2005GL024860, 2006.
- Cheyamol, A. and De Backer, H.: Retrieval of the aerosol optical depth in the UV-B at Uccle from Brewer ozone measurements over a long time period 1984–2002. *J. Geophys. Res.*, 108, 4800, doi:10.1029/2003JD003758, 2003.
- Cheyamol, A., De Backer, H., Josefsson, W., and Stubi, R.: Comparison and validation of the aerosol optical depth obtained with the Langley plot method in the UV-B from Brewer Ozone Spectrophotometer measurements, *J. Geophys. Res.*, 111, D16202, doi:10.1029/2006JD007131, 2006.
- Cimel Electronique: CE318 Photometer User's Operation Manual, Cimel Electronique, Paris, France, 2015.
- Cohen, J.: *Statistical power analysis for the behavioral sciences* (2nd ed), Lawrence Erlbaum Associates, Inc., ISBN: 0-8058-0283-5, p. 569, 1988.
- Czerwińska, A. E., Krzyścin, J. W., Jarosławski, J., and Posyniak, M.: Effects of urban agglomeration on surface-UV doses: a comparison of Brewer measurements in Warsaw and Belsk, Poland, for the period 2013–2015, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 13641–13651, doi:10.5194/acp-16-13641-2016, 2016.
- De Bock, V., De Backer, H., Mangold, A. and Delcloo, A.: Aerosol Optical Depth measurements at 340 nm with a Brewer spectrophotometer and comparison with Cimel sunphotometer observations at Uccle, Belgium, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 1577– 1588, 2010.
- De Bock, V., De Backer, H., Van Malderen, R., Mangold, A., and Delcloo, A.: Relations between erythemal UV dose, global solar radiation, total ozone column and aerosol

- optical depth at Uccle, Belgium, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 12251–12270, doi:10.5194/acp-14-12251-2014, 2014.
- De Meij, A., Pozzer, A., and Lelieveld, J.: Trend analysis in aerosol optical depths and pollutant emission estimates between 2000 and 2009, *Atmos. Environ.*, 51, 75–85, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.01.059, 2012.
- Emde, C., Buras-Schnell, R., Kylling, A., Mayer, B., Gasteiger, J., Hamann, U., Kylling, J., Richter, B., Pause, C., Dowling, T., and Bugliaro, L.: The libRadtran software package for radiative transfer calculations (version 2.0.1), *Geosci. Model Dev.*, 9, 1647–1672, <https://doi.org/10.5194/gmd-9-1647-2016>, 2016.
- Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N.: *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*, Academic Press, San Diego, 969 pp. ISBN 0-12-257060-x, 2000.
- Garane, K., Bais, A. F., Kazadzis, S., Kazantzidis, A. and Meleti, C.: Monitoring of UV spectral irradiance at Thessaloniki (1990–2005): Data re-evaluation and quality control, *Ann. Geophys.*, 24, 3215–3228, 2006.
- Gomez-Amo, J., Di Sarra, A., Stanek, M., Utrillas, P., and Martinez-Lozano, J.: Systematic Differences of Two Similar Approaches to the Determination of the Aod from Brewer Direct Sun Uv Measurements. *Chemical Engineering Transactions*, 22, 65–70. <https://doi.org/10.3303/CET1022010>, 2010.
- Gorshchev, V., Serdyuchenko, A., Weber, M., Chehade, W., and Burrows, J. P.: High spectral resolution ozone absorption cross-sections – Part 1: Measurements, data analysis and comparison with previous measurements around 293 K, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 609–624, 2014.
- Greinert, R., de Vries, E., Erdmann, F., Espina, C., Auvinen, A., Kesminiene, A., and Schuz, J.: *European Code against Cancer 4th edition: Ultraviolet radiation and cancer*, *Cancer Epidem. Biomar.*, 39, S75–S83, 2015.
- Hrvol', J., Tomlain, J.: *Žiarenie v atmosfére*, Univerzita Komenského Bratislava, Bratislava, 136 s. ISBN 80-223-1088-3, 1997.
- IPCC: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by: Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., and Midgley, P. M., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp., <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324>, 2013.
- Jansen, M. A., Gaba, V., and Greenberg, B. M.: Higher plants and UV-B radiation: balancing damage, repair and acclimation, *Trends in plant science*, 3(4), 131–135, 1998.
- Jaroslawski, J., Krzys'cin, J. W., Puchalski, S. and Sobolewski, P.: On the optical thickness in the UV range: Analysis of the ground-based data taken at Belsk, Poland., *J. Geophys. Res.*, 108(D23), 4722, 2003.
- Kasten, F. and Young, A. T.: Revised optical air mass tables and approximation formula, *Appl. Opt.*, 28, 4735–4738, 1989.
- Kazadzis, S., Bais, A., Amiridis, V., Balis, D., Meleti, C., Kouremeti, N., and Tzoumaka, P.: Nine years of UV aerosol optical depth measurements at Thessaloniki, Greece, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(8), 2091–2101, 2007.
- Kerr, J. B.: The Brewer Spectrophotometer, in: *UV Radiation in Global Climate Change*, edited by: Gao, W., Slusser, J. R., and Schmoldt, D. L., Springer, Berlin, Heidelberg, 2010.

- Kipp & Zonen: Brewer MKIII Spectrophotometer Operator's Manual, Kipp&Zonen, Delft, The Netherlands, 2008.
- Kirchhoff, V. W. J. H., Silva, A. A., Costa, C. A., Lem, N. P., Pavao, H. G., and Zaratti, F.: UV-B optical thickness observations of the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 106, 2963–2973, 2001.
- Kopp, G., and Lean, J. L.: A new, lower value of total solar irradiance: Evidence and climate significance, *Geophys. Res. Lett.*, 38, L01706, doi:10.1029/2010GL045777, 2011.
- Krotkov, N. A., Bhartia, P. K., Herman, J. R., Fioletov, V., and Kerr, J.: Satellite estimation of spectral surface UV irradiance in the presence of tropospheric aerosols 1. Cloud-free case, *J. Geophys. Res.*, 103 (D8), 8779–8793, 1998.
- Kumharn, W., Rimmer, J. S., Smedley, A. R. D., Ying, Y. T. and Webb, A. R.: Aerosol Optical Depth and the Global Brewer Network: A Study Using U.K. - and Malaysia-Based Brewer Spectrophotometers. *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 29, 857–866, 2012.
- Liu, S. C., McKeen, S. A., and Madronich, S.: Effect of anthropogenic aerosols on biologically active ultraviolet radiation, *Geophys. Res. Lett.*, 18, 2265–2268, 1991.
- López-Solano, J., Redondas, A., Carlund, T., Rodriguez-Franco, J. J., Diémoz, H., León-Luis, S. F., Hernández-Cruz, B., Guirado-Fuentes, C., Kouremeti, N., Gröbner, J., Kazadzis, S., Carreño, V., Berjón, A., Santana-Díaz, D., Rodríguez-Valido, M., De Bock, V., Moreta, J. R., Rimmer, J., Smedley, A. R. D., Boulkelia, L., Jepsen, N., Eriksen, P., Bais, A. F., Shiroto, V., Vilaplana, J. M., Wilson, K. M., and Karppinen, T.: Aerosol optical depth in the European Brewer Network, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 3885–3902, <https://doi.org/10.5194/acp-18-3885-2018>, 2018.
- Lyamani, H., Olmo, F. J., and Alados-Arboledas, L.: Physical and optical properties of aerosols over an urban location in Spain: seasonal and diurnal variability, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 239–254, doi:10.5194/acp-10-239-2010, 2010.
- Mayer, B. and Kylling, A.: Technical note: The libRadtran software package for radiative transfer calculations - description and examples of use, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1855–1877, <https://doi.org/10.5194/acp-5-1855-2005>, 2005.
- Marenco, F., Di Sarra, A. and De Luisi, J.: Methodology for determining aerosol optical depth from Brewer 300–320 nm ozone measurements. *Appl. Opt.*, 41, 1805–1814, 2002.
- Marenco, F.: On Langley plots in the presence of a systematic diurnal aerosol cycle centered at noon: A comment on recently proposed methodologies, *J. Geophys. Res.*, 112, D06205, doi:10.1029/2006JD007248, 2007.
- Mehta, M., Singh, R., Singh, A., Singh, N., and Anshumali: Recent global aerosol optical depth variations and trends – a comparative study using MODIS and MISR level 3 datasets, *Remote Sens. Environ.*, 181, 137–50, 2016.
- Mishchenko, M. I. and Geogdzhayev, I. V.: Satellite remote sensing reveals regional tropospheric aerosol trends, *Opt. Express*, 15, 7423–7438, doi:10.364/OE.15.007423, 2007.
- Nabat, P., Somot, S., Mallet, M., Chiapello, I., Morcrette, J. J., Solmon, F., Szopa, S., Dulac, F., Collins, W., Ghan, S., Horowitz, L. W., Lamarque, J. F., Lee, Y. H., Naik, V., Nagashima, T., Shindell, D., and Skeie, R.: A 4-D climatology (1979–2009) of the monthly tropospheric aerosol optical depth distribution over the Mediterranean region from a comparative evaluation and blending of remote sensing and model products, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 1287–1314, <https://doi.org/10.5194/amt-6-1287-2013>, 2013.
- Nieke, J., Pflug, B., and Zimmermann, G.: An aureolecorrected Langley-plot method developed for the calibration of HiRES grating spectrometers, *J. Atmos. Sol. Terr. Phys.*, 61, 739–744, 1999.

- Pribullová, A.: Spectral UV aerosol optical thickness determined from the Poprad-Gánovce Brewer spectrophotometer observations, *Contributions to Geophysics and Geodesy*, Vol. 32/3, 2002.
- Raghavendra Kumar, et al.: A study on the variations of optical and physical properties of aerosols over a tropical semi-arid station during grassland fire, *Atmos. Res.*, 95, 77–87, doi:10.1016/j.atmosres.2009.08.012, 2010.
- Redondas, A., Evans, R., Stuebi, R., Köhler, U., and Weber, M.: Evaluation of the use of five laboratory-determined ozone absorption cross sections in Brewer and Dobson retrieval algorithms, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 1635–1648, 2014.
- Serdyuchenko, A., Gorshelev, V., Weber, M., Chehade, W., and Burrows, J. P.: High spectral resolution ozone absorption cross-sections – Part 2: Temperature dependence, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 625–636, 2014.
- Savastiouk, V., and McElroy, C.: Brewer spectrophotometer total ozone measurements made during the 1998 Middle Atmosphere Nitrogen Trend Assessment (MANTRA) campaign, *Atmos.–Ocean*, 43, 315–324, 2005.
- Savastiouk, V.: Improvements to the direct-sun ozone observations taken with the Brewer spectrophotometer. Ph.D. thesis, York University, Toronto, Canada. 2006.
- Schwartz, S. E., and Warneck, P.: Units for use in atmospheric chemistry, *Pure and Applied Chemistry*, 67, 1377–1406, 1995.
- Schwartz, S. E.: The Whitehouse Effect - Shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: An overview. *J. Aerosol. Sci.* 27, 359–382, 1996.
- SCI-TEC Instruments Inc.: Brewer MKIV Spectrophotometer Operator's Manual, SCI-TEC Instruments Inc., Saskatoon, Canada, 1999.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N.: Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change, second edition, John Wiley & sons, inc., New Jersey, 1203 pp., ISBN-13:978-0-471-72017-1, 2006.
- Sellitto, P., d. Sarra, A., and Siani, A. M.: An improved algorithm for the determination of aerosol optical depth in the ultraviolet spectral range from Brewer spectrophotometer observations, *J. Opt.*, 10A, 849–855, 2006.
- Silva, A. A., and Kirchoff, V. W. J. H.: Aerosol optical thickness from Brewer spectrophotometers and an investigation into the stray-light effect, *Appl. Opt.*, 43, 2484–2489, 2004.
- Smirnov, A., Holben, B.N., Eck, T.F., Dubovik, O. and Slutsker, I.: Cloud-screening and quality control algorithms for the AERONET database, *Remote Sens. Rev.*, 73, 337–349, 2000.
- Warneck, P.: Chemistry of the natural atmosphere, Academic Press, San Diego, 757 pp. ISBN 0-12-735630-4, 1988.
- WHO: Air quality guidelines: global update 2005: particulate matter, ozone, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide, Tech. rep., World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2006.
- Wilawan, K., Sumridh, S. and Kesrin, H.: Aerosol Optical Depth: A study using Thailand based Brewer Spectrophotometers, *Advances in Space Research*, 56/11, 2384–2388, 2015.
- WMO: Guide to meteorological instruments and methods of observation, World Meteorological Organization, WMO - No 8, 7th Edn., Geneva, Switzerland, 2008.
- Zerefos, C. S., Tourpali, K., Eleftheratos, K., Kazadzis, S., Meleti, C., Feister, U., Koskela, T., and Heikkilä, A.: Evidence of a possible turning point in solar UV-B over Canada, Europe and Japan, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 2469–2477, <https://doi.org/10.5194/acp-12-2469-2012>, 2012.