

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea Magistrale in Fisica del Sistema Terra

**Analisi di tendenza per ozono e CFC-11
nella serie decennale delle misure di MIPAS
in stratosfera e alta troposfera**

Relatore:
Prof. Marco Ridolfi

Presentata da:
Eleonora Marchetto

Correlatore:
Prof. Ennio Tosi

Sessione III
Anno Accademico 2013/2014

Sommario

Lo strumento MIPAS, operativo a bordo del satellite polare ENVISAT negli anni dal 2002 al 2012, ha misurato spettri di emissione nel medio infrarosso utilizzando la tecnica di scansione del lembo atmosferico. L'Agenzia Spaziale Europea (ESA), mediante un algoritmo di inversione ottimizzato, ha ricavato dagli spettri di MIPAS la distribuzione verticale di diversi composti chimici minoritari in stratosfera e alta troposfera. Tra questi composti figurano l'ozono (O_3) e il CFC-11. Lo strato di ozono stratosferico svolge una funzione fondamentale come schermo della radiazione ultravioletta solare, altrimenti dannosa per gli esseri viventi sulla terra. D'altra parte, da alcuni decenni i cosiddetti cloro-fluoro carburi (CFC), tra cui la molecola di CCl_3F (indicata sinteticamente con la sigla CFC-11) sono ritenuti responsabili della diminuzione generale dell'ozono stratosferico. Per questo motivo nel 1987 a Montreal è stato siglato un accordo internazionale per limitare l'immissione dei CFC in atmosfera. A partire dalla fine degli anni '80, in base a questo accordo, ci si aspetta quindi una progressiva riduzione dei CFC e un conseguente graduale recupero della concentrazione di ozono. Le misure di MIPAS, con copertura geografica globale, offrono una possibilità assai interessante per la verifica di queste tendenze attese.

In questo lavoro di tesi, i profili verticali di frazione volumetrica (VMR) di ozono e CFC-11 ricavati dal processore di ESA versione 6.0 sono stati interpolati a livelli di pressione costante, raggruppati per bande di latitudine e mediati su intervalli di tempo mensili. Abbiamo quindi sviluppato un modello di tendenza parametrico che include un termine costante, uno lineare, due termini dell'oscillazione quasi biennale (QBO), un termine di flusso solare radio e diversi termini armonici in seno e coseno con periodo diverso. Il modello è stato quindi adattato mediante un algoritmo di minimizzazione di Levenberg-Marquardt alle medie mensili ottenute dalle misure di MIPAS per tutto il periodo che va da luglio 2002 ad aprile 2012. Le stime di tendenza ottenute per ozono e CFC-11 sono statisticamente significative e, a seconda della latitudine e del livello di pressione considerato, assumono una gamma di valori che va da -0.15 ppmv/decade a $+0.44$ ppmv/decade per l'ozono e una gamma di valori che va da -50.2 pptv/decade a $+6.5$ pptv/decade per il CFC-11. Abbiamo ottenuto tendenze per la maggior parte leggermente positive per l'ozono e quasi ovunque fortemente negative per il CFC-11, risultato in accordo con le disposizioni emanate a seguito del Protocollo di Montreal e in buon accordo anche con lavori precedentemente pubblicati in letteratura.

Infine abbiamo stimato l'errore sistematico sulle tendenze ricavate, causato dalla deriva strumentale dovuta alla non-linearità della risposta dei rivelatori, che varia a seguito dell'invecchiamento dei rivelatori stessi.

Indice

Importanza dell'ozono nell'atmosfera terrestre	11
La chimica dell'ozono in stratosfera	15
CFC e distruzione dell'ozono stratosferico	19
L'esperimento MIPAS	25
Lo strumento	25
La catena di acquisizione e analisi delle misure	29
Livello 0	29
Livello 1B	30
Livello 2	35
Analisi dei dati	41
Risultati riguardanti il CFC-11	47
Risultati riguardanti l'ozono	63
Correzione della deriva dello strumento	75
Conclusioni	79

Elenco delle figure

1	<i>Andamento della temperatura atmosferica media con la quota. . . .</i>	11
2	<i>Intensità di assorbimento dell'ossigeno molecolare (in nero) e dell'ozono (in rosso) per le lunghezze d'onda inferiori ai 320 nm. La coda di assorbimento dell'ossigeno che arriva fino ai 250 nm è mostrata nell'inserito collocato sulla parte alta del grafico. Sorgente: Stolarsky (1990).</i>	13
3	<i>Colonna totale di ozono stimata usando la chimica di Chapman per il mese di marzo (linea continua), confrontata con quella derivata da misure strumentali da satellite (linea tratteggiata). Le misure sono state fatte da TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer). Sorgente: Newman et al. (2008).</i>	17
4	<i>Immagine dello strumento MIPAS a bordo del satellite ENVISAT. .</i>	25
5	<i>Visualizzazione delle misure acquisite da MIPAS in 24 ore (in alto) e dopo 3 giorni (in basso).</i>	26
6	<i>Bande spettrali MIPAS, con spettri misurati a 18.7 km.</i>	26
7	<i>Configurazione della geometria di osservazione di MIPAS.</i>	27
8	<i>Campi di vista e geometrie di osservazione di MIPAS.</i>	29
9	<i>Rappresentazione schematica dell'elaborazione di Livello 1B dei dati osservati.</i>	31
10	<i>Illustrazione del metodo di Gauss-Newton nel caso semplificato di una funzione uni-dimensionale scalare.</i>	36
11	<i>Andamento degli indici normalizzati della QBO a 30 hPa e a 50 hPa, per il periodo di tempo che va dal 2002 al 2012.</i>	44
12	<i>Andamento dell'indice normalizzato dell'SRF a 10.7 cm, per il periodo di tempo che va dal 2002 al 2012.</i>	45
13	<i>Distribuzione della media mensile zonale del CFC-11 tra 100 e 1 hPa per settembre 2002 (in alto) e a scendere dicembre 2003, marzo 2008 e giugno 2010.</i>	48
14	<i>Distribuzione della media mensile zonale del CFC-11 tra 200 e 1 hPa per settembre 2002, dicembre 2003, marzo 2008 e giugno 2010. Sorgente: Kellmann et al. (2012).</i>	49
15	<i>Serie temporale del CFC-11 in funzione della latitudine tra il luglio 2002 e l'aprile 2012, per i livelli di pressione di 70 hPa (in alto), di 50 hPa (al centro) e di 20 hPa (in basso).</i>	50

16	<i>Serie temporale del CFC-11 in funzione della latitudine tra il luglio 2002 e l'aprile 2011, per le pressioni di 70 (in alto), 50 (al centro) e 20 hPa (in basso). Sorgente: Kellmann et al. (2012).</i>	52
17	<i>Ciascun grafico grande mostra le medie mensili con il loro errore (punti blu), il modello fittante (equazione 48, curva rossa) e il termine lineare del modello (curva marrone). Ciascun grafico piccolo mostra i residui del fit, cioè le differenze tra le medie mensili osservate e il corrispondente valore calcolato col modello. I risultati mostrati si riferiscono a CFC-11 a 100 hPa per le bande di latitudine [-65 -20] (in alto) e [20 65] (in basso).</i>	53
18	<i>Come in figura 17 ma per il livello di pressione di 70 hPa alla banda di latitudine [-65 -20] (in alto), [-20 20] (al centro) e [20 65] (in basso).</i>	54
19	<i>Come in figura 18 ma per il livello di pressione di 50 hPa.</i>	55
20	<i>Come in figura 18 ma per il livello di pressione di 30 hPa.</i>	56
21	<i>Come in figura 18 ma per il livello di pressione di 20 hPa.</i>	57
22	<i>Evoluzione temporale del CFC-11 per la banda di latitudine [-60 -50] a 15 km (in alto), per quella a [-10 0] a 20 km (al centro) e per quella a [50 60] a 20 km (in basso). I dati di MIPAS mediati mensilmente sono i diamanti blu. La curva arancione è il fit che meglio approssima tali dati e il termine lineare della regressione è rappresentato dalla retta arancione. Sorgente: Kellmann et al. (2012).</i>	59
23	<i>Tendenza del CFC-11 per il periodo 2002-2012 in funzione delle bande di latitudine [-65 -20], [-20 20], [20 65] e delle pressioni 100, 70, 50, 30 e 20 hPa. Il rettangolo grigio indica che il dato è assente.</i>	61
24	<i>Tendenza del CFC-11 per il periodo 2002-2011 in funzione della latitudine e della quota. Sorgente: Kellmann et al. (2012).</i>	61
25	<i>Distribuzione zonale media dell'ozono tra 50 hPa e 0.1 hPa per maggio 2003 e maggio 2011. In ascissa vengono indicati i valori medi delle sette bande di latitudine elencate in tabella 5.</i>	63
26	<i>Serie temporale dell'ozono in funzione della latitudine tra il luglio 2002 e l'aprile 2012, per i livelli di pressione di 30 hPa, 10 hPa e 5 hPa.</i>	64
27	<i>Per ogni grafico grande: medie mensili con il loro errore (punti blu), modello fittante (curva rossa) e termine lineare del modello (curva marrone). Ogni grafico piccolo mostra i residui del fit. Risultati riferiti all'ozono a 30 hPa per le bande di latitudine [-65 -20] (in alto), [-20 20] (al centro) e [20 65] (in basso).</i>	66
28	<i>Come in figura 27 ma per il livello di pressione di 20 hPa.</i>	67
29	<i>Come in figura 27 ma per il livello di pressione di 10 hPa.</i>	68
30	<i>Come in figura 27 ma per il livello di pressione di 5 hPa.</i>	69
31	<i>Come in figura 27 ma per il livello di pressione di 1 hPa.</i>	70

32	<i>Serie temporale del VMR dell'ozono da SCIAMACHY (curva blu) alla banda di latitudine [-20 20], rispettivamente per le quote di 35 km (in alto) e di 21 km (al centro), con la curva fittante sovrapposta (linea nera) e i rispettivi residui riportati nel grafico sottostante. Il termine lineare è indicato dalla linea rossa sul terzo grafico. Per il grafico in basso: didascalia di figura 27. Il grafico si riferisce alla banda di latitudine [-20 20] e al livello 50 hPa.</i>	72
33	<i>Tendenza dell'ozono per il periodo 2002-2012 in funzione delle bande di latitudine [-65 -20], [-20 20], [20 65] e delle pressioni 30, 20, 10, 5, 1 hPa.</i>	73
34	<i>Tendenza dell'ozono per il periodo 2002-2012 in funzione della latitudine e della pressione. Sorgente: Eckert et al. (2013).</i>	74

Elenco delle tabelle

1	<i>Principali tipi di radiazione solare con rispettivo intervallo di lunghezza d'onda.</i>	12
2	<i>Bande spettrali di MIPAS, con i relativi costituenti atmosferici spettralmente più attivi.</i>	27
3	<i>Parametri di misurazione che sono cambiati dopo il guasto del 2004.</i>	28
4	<i>Intervalli spettrali selezionati per l'inversione di ozono e CFC-11 nei due periodi della missione di MIPAS.</i>	39
5	<i>Livelli di pressione e bande di latitudine prese in considerazione.</i>	41
6	<i>Valori medi del VMR dell'ozono per i giorni 17/07/2002 e 29/03/2011, con i rispettivi errori sulla media, calcolati con i dati della versione 6.0 del processore di Livello 2 di MIPAS e con quelli della versione 7.0.</i>	76
7	<i>Valori dei coefficienti angolari delle rette passanti per i punti riportati in tabella 6 per la versione 6.0 e 7.0.</i>	76
8	<i>Come in tabella 6 ma per il CFC-11.</i>	76
9	<i>Come in tabella 7 ma per il CFC-11.</i>	76

Importanza dell'ozono nell'atmosfera terrestre

L'atmosfera terrestre si suddivide convenzionalmente in diversi strati con comportamento fisico diverso l'uno dall'altro. La suddivisione viene effettuata in base all'andamento della temperatura con la quota. Come mostrato in figura 1, il primo strato partendo dalla superficie è la troposfera, che si estende fino ad un'altezza di 10-18 km dal suolo in base alla latitudine del luogo (lo spessore è minore ai poli e maggiore all'equatore); in questo strato si concentra circa l'85 % dei gas atmosferici e i 3/4 della massa dell'intera atmosfera. In troposfera la temperatura diminuisce con la quota fino ad un minimo di circa $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ alla tropopausa. Questo andamento della temperatura è dovuto al fatto che in questo strato il meccanismo principale di riscaldamento è tramite il calore emesso dalla superficie sotto forma di raggi infrarossi. Pertanto, il gradiente di temperatura (∇T) è minore di zero, rendendo lo strato dinamicamente instabile. La troposfera, infatti, è lo strato di atmosfera in cui avvengono i fenomeni meteorologici; i moti orizzontali e verticali dell'aria assicurano il continuo rimescolamento dei gas garantendo la costanza della composizione chimica. La tropopausa è quella linea immaginaria di separazione tra la troposfera e la stratosfera dove avviene una repentina inversione del gradiente di temperatura; in stratosfera, infatti, hanno luogo dei meccanismi descritti dettagliatamente nel prossimo capitolo e che portano all'aumento della temperatura con la quota fino ad un massimo di circa $-10 - 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ alla stratopausa. Per questo motivo in stratosfera i moti verticali sono piuttosto deboli e il rimescolamento dei gas molto lento, portando perciò ad una stratificazione stabile, da cui il nome.

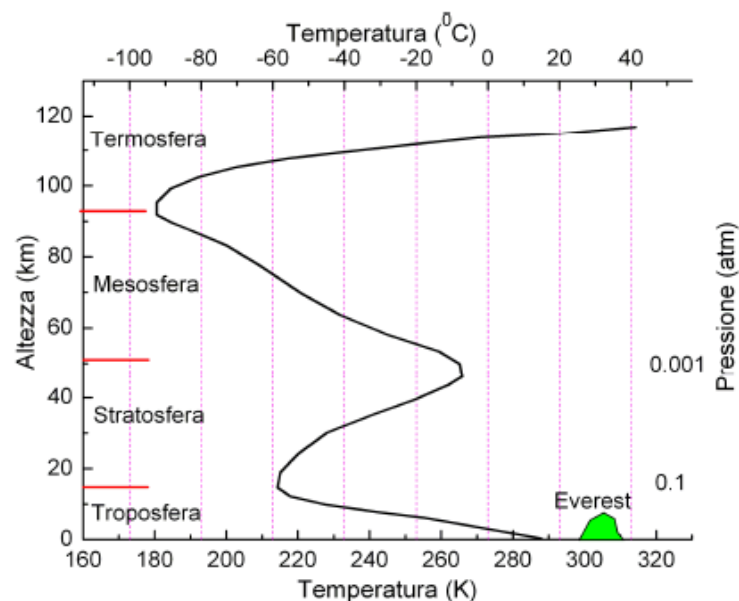


Figura 1: *Andamento della temperatura atmosferica media con la quota.*

Oltre la stratopausa, localizzata attorno ai 50 km di altezza, si sviluppa la mesosfera. In questo strato la temperatura riprende a diminuire con la quota fino ad un minimo di $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ attorno ai 90 km. Questa diminuzione di temperatura ha luogo a causa del venir meno, a queste quote, dei meccanismi di riscaldamento attivi in stratosfera. Successivamente, nella termosfera, la temperatura riprende ad aumentare, raggiungendo i $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 300 km e valori molto più elevati a quote maggiori.

Gli strati di interesse per questo studio sono l'alta troposfera e la stratosfera, con particolare attenzione alla chimica della stratosfera, in cui il ruolo principale viene giocato dalla molecola di ozono.

L'ozono (O_3) è un gas presente sia al livello del suolo sia a quote più elevate.

L'ozono situato in troposfera vicino alla superficie viene chiamato ozono troposferico ed è uno dei principali costituenti dello smog urbano; esso è generato da una reazione chimica tra gli ossidi d'azoto (NO_x) e composti organici volatili. Sebbene questo gas possa essere pericoloso quando si trova in quantità elevate vicino alla superficie, essendo dannoso per la salute dell'uomo e per l'ecosistema, la sua presenza è di vitale importanza a quote maggiori in stratosfera.

La maggior parte dell'ozono presente in atmosfera è l'ozono stratosferico, il quale si concentra in uno strato compreso tra i 10 e i 40 km di quota; la sua massima concentrazione si ha intorno ai 25-30 km, dove si sviluppa la cosiddetta ozonosfera. L'esistenza dell'ozonosfera è di fondamentale importanza per lo sviluppo ed il mantenimento di tutti gli organismi viventi, in quanto l'ozono è in grado di assorbire quasi completamente la porzione più pericolosa di radiazione solare ultravioletta (UV). In generale, la capacità di penetrare e quindi la pericolosità per l'uomo della radiazione UV aumenta con l'aumentare dell'energia della radiazione, e quindi col diminuire della lunghezza d'onda.

In tabella 1 viene riportata una classificazione in base alla lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica solare.

Denominazione	Simbolo	Lunghezza d'onda (m)
Visibile	VIS	$0.75 \times 10^{-6} - 0.40 \times 10^{-6}$
Ultravioletto	UV-A	$0.40 \times 10^{-6} - 0.32 \times 10^{-6}$
	UV-B	$0.32 \times 10^{-6} - 0.28 \times 10^{-6}$
	UV-C	$0.28 \times 10^{-6} - 0.20 \times 10^{-6}$
		$0.20 \times 10^{-6} - 10^{-8}$
Raggi X	X	$10^{-8} - 10^{-12}$

Tabella 1: *Principali tipi di radiazione solare con rispettivo intervallo di lunghezza d'onda.*

La radiazione elettromagnetica dannosa per gli organismi viventi è quella con lunghezza d'onda inferiore ai 400 nm. Le molecole di DNA infatti sono in grado di assorbire questa radiazione portando alla modifica chimica della struttura stessa del DNA e quindi ad un'alterazione delle funzioni biologiche dell'organismo.

La radiazione più energetica, i raggi X e una parte dei raggi UV-C vengono assorbiti soprattutto da i due gas più abbondanti in atmosfera: l'azoto (N_2) e l'ossigeno (O_2).

La radiazione UV-C meno energetica (tra i 200 e i 280 nm), invece, viene fermata prevalentemente dall'ozono. In figura 2 sono mostrati gli spettri di assorbimento dell'ossigeno e dell'ozono, riportando in ordinata l'intensità di assorbimento delle molecole di gas considerato. L'ossigeno molecolare presenta un picco attorno ai 150 nm, ma arriva fino ad oltre i 250 nm (come si vede dall'inserito in alto), mentre l'ozono riesce a filtrare la radiazione compresa tra i 200 e i 300 nm. L'azione combinata di ossigeno e ozono, quindi, riesce ad assorbire quasi completamente tutta la radiazione UV-C e UV-B con lunghezza d'onda inferiore ai 300 nm.

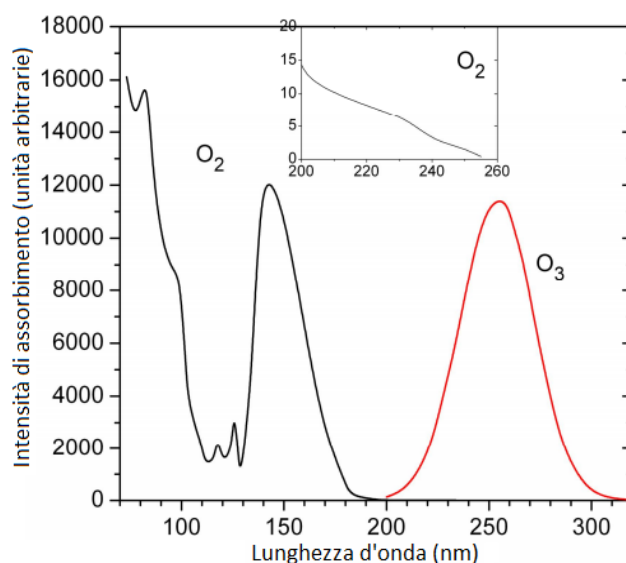


Figura 2: Intensità di assorbimento dell'ossigeno molecolare (in nero) e dell'ozono (in rosso) per le lunghezze d'onda inferiori ai 320 nm. La coda di assorbimento dell'ossigeno che arriva fino ai 250 nm è mostrata nell'inserito collocato sulla parte alta del grafico. Sorgente: Stolarsky (1990).

L'ossigeno in questo intervallo di lunghezza d'onda gioca un ruolo secondario, per cui se non ci fosse l'ozono questa radiazione riuscirebbe ad attraversare l'atmosfera e a raggiungere la superficie. L'ozono però non è in grado di assorbire radiazione tra i 300 e i 400 nm, quindi una parte dei raggi UV-B e l'intera componente UV-A arrivano pressoché inalterate alla superficie. I raggi UV-A, tuttavia, sono meno pericolosi dei raggi X, UV-C e UV-B, sebbene una continua esposizione ad essi potrebbe causare malattie anche molto gravi soprattutto a lungo termine.

Ad una diminuzione dello strato di ozono ci si aspetta quindi un conseguente aumento della radiazione ultravioletta alla superficie, esponendo l'organismo ad un più alto rischio di forme tumorali, in particolare il tumore alla pelle. Perciò un attento monitoraggio dell'abbondanza dell'ozono stratosferico è necessario. È importante soprattutto capire i meccanismi che regolano l'abbondanza dell'ozono stratosferico in maniera da poter prendere adeguate contromisure nel caso venga osservata una diminuzione.

La chimica dell'ozono in stratosfera

La storia dell'ozono inizia nel 1840, quando il chimico svizzero-tedesco C. F. Schönbein comprese che l'odore sprigionato dall'elettrolisi dell'acqua o dal passaggio di scintille elettriche attraverso l'ossigeno non era dovuto all'elettricità, ma alle proprietà di una sostanza prodotta durante il processo elettrico. Fu da tale scoperta che Schönbein chiamò questa sostanza ozono (da "ozein", parola greca per "odore").

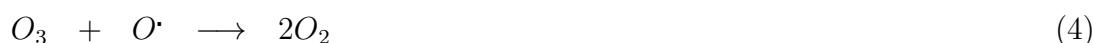
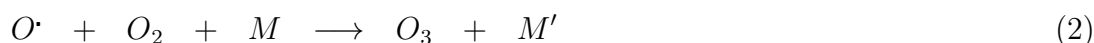
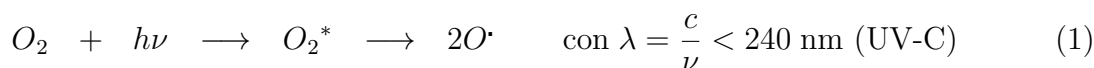
L'identificazione dello strato di ozono presente in stratosfera è invece da attribuirsi ai fisici francesi C. Fabry e H. Buisson, i quali dedussero con un doppio spettrografo che la quantità totale di ozono nell'atmosfera era equivalente ad uno strato di circa 5 mm di spessore ai valori standard di temperatura e pressione ($T_{standard} = T_0 = 0\text{ °C}$, $p_{standard} = p_0 = 1013\text{ hPa}$).

Le proprietà dell'ozono sono state esplorate più in dettaglio dal meteorologo britannico G. M. B. Dobson nel 1920, il quale inventò un nuovo strumento, uno spettrofotometro con il quale poteva misurare l'ozono stratosferico da terra, e tra il 1928 e il 1958 istituì una rete mondiale di stazioni per il monitoraggio dell'ozono, che continuano a funzionare tutt'oggi. L'Unità Dobson (DU), chiamata così in suo onore, è l'unità di misura della colonna di ozono, corrispondente cioè allo spessore, espresso in centesimi di mm, che si otterrebbe concentrando tutto l'ozono contenuto in una colonna verticale atmosferica che si estende dalla superficie terrestre fino all'apice dell'atmosfera in uno straterello all'altezza del suolo, a condizioni standard di temperatura e pressione. Ad esempio, 100 DU di ozono corrispondono ad uno strato dello spessore di un millimetro; la quantità totale di ozono presente alle latitudini temperate è mediamente pari a circa 350 DU.

Si ha anche che $1\text{ DU} = 2.69 \times 10^{16}\text{ molecole/cm}^2 = 4.47 \times 10^{-4}\text{ mol/m}^2$.

Contemporaneamente a questi progressi, molti chimici sono stati attivamente impegnati in misure di laboratorio e studi specifici volti a comprendere la struttura e le proprietà della molecola di ozono, in particolare la sua decomposizione termica e fotochimica. I meccanismi fotochimici alla base della formazione dell'ozono sono stati studiati fin dall'inizio del 1900 da Dobson e dal geofisico britannico S. Chapman, il quale propose nel 1930 il cosiddetto *Ciclo di Chapman*, in grado di spiegare i processi che danno luogo allo strato di ozono, l'inversione termica e il filtro dei raggi UV-C e UV-B in stratosfera.

Il ciclo di Chapman è costituito dalle seguenti quattro reazioni:



La reazione 1 descrive la fotolisi dell'ossigeno molecolare in due atomi di ossigeno atomico; ciò avviene attraverso l'assorbimento di radiazione solare con lunghezza d'onda inferiore ai 240 nm. A seguito dell'assorbimento, l'ossigeno molecolare passa in uno stato elettronico eccitato (O_2^*), ovvero in uno stato instabile con un eccesso di energia, provocando la scissione della molecola in due atomi di ossigeno atomico ($O\cdot$), anch'esso molto reattivo, infatti il simbolo \cdot indica che si tratta di un radicale. Questa reazione avviene nelle ore diurne e in alta atmosfera; il tempo di vita dell'atomo di ossigeno generalmente è molto breve poiché l' $O\cdot$ che si forma è molto reattivo, ma in alta atmosfera la densità è bassa, quindi il libero cammino medio tra le molecole è grande e così il numero di urti tra esse è basso, allungando i tempi di vita dell'ossigeno atomico a tempi $\tau \simeq 10^4$ s \simeq 2-3 ore a 80 km. In generale, la vita media dell' $O\cdot$ è rilevante solo a quote maggiori di 15 km.

Una volta formatosi l'ossigeno atomico, può avvenire la reazione 2; in essa partecipa anche una molecola di ossigeno biatomico (O_2) ed una terza molecola M, che può essere ad esempio O_2 o N_2 (azoto). La molecola M' che compare a destra della reazione è la medesima molecola avente però un'energia cinetica più alta. Essa non partecipa attivamente alla reazione, ma è indispensabile per stabilizzare il prodotto che si forma dai due reagenti, ovvero un atomo di ozono (O_3). L' O_3 formato si trova su un livello elettronico eccitato, con energia maggiore della soglia di dissociazione, quindi si dissolverebbe facilmente, ma invece cede energia ad M, in modo da stabilizzarsi su un livello di legame, cosicché il suo tempo di vita aumenta. La molecola M, avendo ricevuto energia dall'ozono, aumenta la sua energia cinetica, che successivamente trasferirà alle altre molecole presenti in stratosfera urtandole, uniformando così la temperatura dell'ambiente circostante ad un valore più elevato. È questa la reazione esotermica responsabile dell'inversione termica che si sviluppa in stratosfera. Dopo la stratopausa la temperatura ricomincia a diminuire con la quota; in mesosfera, infatti, la reazione 2 non può più avvenire dal momento che in questa zona non vi è più ossigeno molecolare. La mesosfera è caratterizzata da una accentuata rarefazione degli elementi gassosi e da un graduale aumento di quelli più leggeri a scapito di quelli più pesanti.

La reazione 3 descrive la foto-dissociazione dell'ozono attraverso l'assorbimento di radiazione ultravioletta con lunghezza d'onda inferiore ai 300 nm, riproducendo così i reagenti della reazione 2. Tale processo provoca la distruzione dell'ozono; tuttavia, i prodotti che si formano sono in uno stato elettronico eccitato e in questo modo possono dar luogo alla reazione 2 rigenerando così l'ozono. È proprio questa reazione a rendere l'ozono così importante nel suo ruolo di filtro nei confronti dei raggi UV-B e UV-C.

Le reazioni 2 e 3 danno vita a un ciclo chiuso di continua formazione e distruzione di ossigeno atomico, molecolare e ozono. A ogni ciclo il bilancio energetico complessivo sussiste nell'assorbimento di energia radiativa proveniente dal Sole, che viene trasformata in energia termica ceduta all'ambiente stratosferico. Chapman definì l'ossigeno dispari nel seguente modo: $O_x = O + O_3$. Non è importante sapere quanto ossigeno atomico o quanto ozono c'è, ma quanto ossigeno dispari c'è, perché l'uno si converte nell'altro e viceversa in continuazione.

Il ciclo potrebbe essere arrestato se l'ozono, invece di foto-dissociarsi, reagisse con un atomo di ossigeno $O\cdot$, formando due particelle di ossigeno molecolare, come descritto dalla reazione 4. In questo caso, l'unico modo per riattivare il ciclo

sarebbe quello di innescare ex-novo la 1. Tale processo però richiede un'energia di attivazione molto alta ($\simeq 17$ kJ/mol), quindi gli urti tra i due reagenti non sarebbero sufficienti. Se oltre a questo consideriamo la bassa concentrazione di ossigeno atomico e di ozono, deduciamo che la quarta reazione debba essere molto lenta.

La concentrazione di ozono calcolata sulla base dello schema di Chapman è notevolmente maggiore di quella riscontrata sperimentalmente. In figura 3 si riporta un esempio concreto di questa discrepanza, mostrando che la curva calcolata attraverso la chimica di Chapman è molto più piccata alle latitudini tropicali di quella osservata e che le aree sottese alle curve non si equivalgono. La prima differenza fu spiegata a partire dagli anni '50 quando fu scoperta una nuova circolazione stratosferica che muoveva masse d'aria dall'equatore ai poli, conosciuta come circolazione di Brewer-Dobson, dagli omonimi scopritori (vedi Brewer (1949) e Dobson (1956)). Questa circolazione è responsabile del trasporto dell'ozono dalla sua regione di formazione nei tropici, alle medie e alte latitudini. Il fatto che comunque l'integrale della curva calcolata sia maggiore rispetto a quello della curva misurata è da attribuirsi all'esistenza di diverse reazioni catalitiche, scoperte solo in seguito, che avvengono per mezzo di alcuni radicali liberi presenti in stratosfera, i quali distruggono l'ozono.

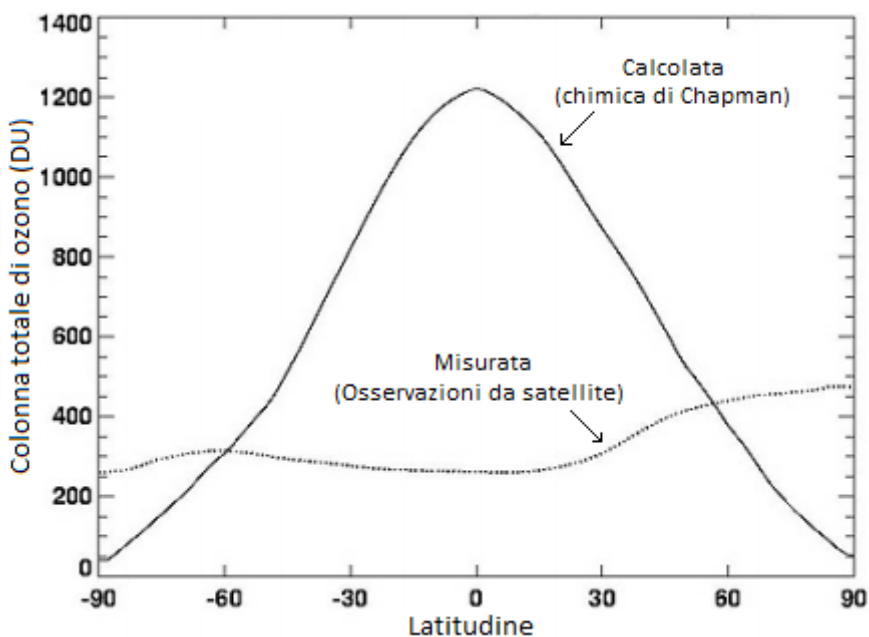


Figura 3: Colonna totale di ozono stimata usando la chimica di Chapman per il mese di marzo (linea continua), confrontata con quella derivata da misure strumentali da satellite (linea tratteggiata). Le misure sono state fatte da TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer). Sorgente: Newman et al. (2008).

CFC e distruzione dell'ozono stratosferico

Alla luce delle considerazioni affrontate alla fine del capitolo precedente, si ipotizzò che dovevano esistere altri processi di eliminazione dell'ozono in aggiunta alla reazione 4 del ciclo di Chapman. Per spiegare la discrepanza fu proposto un ciclo catalitico del seguente tipo:

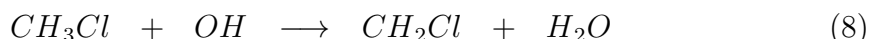


dove X è un radicale, ovvero una molecola molto reattiva, con un elettrone spaiato. In questo caso, la molecola X funge da catalizzatore, vale a dire che non subisce solo un urto, ma che partecipa attivamente alla reazione e non compare nel risultato finale. Esistono quattro famiglie di catalizzatori: HO_x , NO_x , ClO_x , BrO_x . Il risultato finale è quindi la distruzione di due particelle di ossigeno dispari per formarne due di ossigeno molecolare.

Tra le tre famiglie di catalizzatori la più importante e pericolosa, che prendiamo in considerazione per questa analisi, è quella del cloro (ClO_x). Con il simbolo ClO_x si indicano collettivamente le due molecole Cl e ClO. Il cloro e i suoi radicali sono le specie più reattive in stratosfera che rendono particolarmente efficace il ciclo di distruzione dell'ozono visto sopra (reazioni 5,6,7). I ClO_x presenti in stratosfera hanno origini sia naturali che antropiche.

La fonte naturale di cloro stratosferico più significativa è costituita dal cloruro di metile (CH_3Cl), frutto di processi biologici negli oceani e per una piccola parte prodotto dalla combustione della vegetazione e dalle eruzioni vulcaniche. La sua concentrazione nella troposfera è di circa 0.6 ppbv (parti per miliardo in volume) e la sua vita media è di poco più di un anno. L'unità di misura ppbv si usa per esprimere il rapporto di mescolamento per volume ("Volume Mixing Ratio", VMR) di una specie chimica ed è definito dal rapporto tra il numero di molecole della specie che si sta considerando e il numero totale di molecole che in un dato volume. Il VMR si può esprimere anche in ppmv (parti per milione in volume) e in pptv (parti per trillione in volume).

La maggior parte del cloruro di metile proveniente dagli oceani viene rimosso dall'atmosfera reagendo con l'ossidrilico OH alle quote troposferiche più alte, non riuscendo quindi a raggiungere la stratosfera:

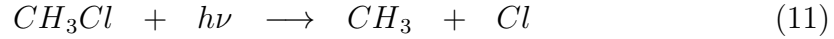


Tuttavia, una porzione del CH_2Cl prodotto si trasforma in cloro mediante le seguenti reazioni:





Una piccola parte del cloruro di metile riesce a raggiungere la stratosfera senza subire reazioni chimiche. Qui viene fotolizzato dai raggi solari, rilasciando cloro direttamente in stratosfera:



Ciò nonostante, il contenuto attuale di cloro stratosferico deriva per lo più dai CFC (CloroFluoroCarburi) prodotti dall'uomo. Le specie più rilevanti sono il CFC-11 (CCl_3F) e il CFC-12 (CCl_2F_2). La nomenclatura di queste particolari molecole è stata assegnata nel modo seguente:

$$CFC - xyz \quad \begin{cases} x = \text{numero di atomi di carbonio} - 1 \text{ (omesso se } x = 0) \\ y = \text{numero di atomi di idrogeno} + 1 \\ z = \text{numero di atomi di fluoro} \end{cases} \quad (12)$$

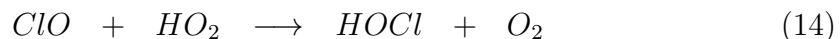
Una semplice regola per derivare dal simbolo numerico del CFC considerato la sua formula chimica è quella di aggiungere 90 al numero. In questo modo si ottiene un numero a tre cifre, che indicano rispettivamente il numero di atomi di carbonio, idrogeno e fluoro; il numero di atomi di cloro non viene specificato perché ottenibile per differenza dalle valenze libere del carbonio (ricordo che il carbonio ha numero di ossidazione +4, l'idrogeno +1, il fluoro -1 e il cloro -1).

I clorofluorocarburi sono molecole molto stabili e sono insolubili, quindi l'umidità troposferica non riesce a trattenerli. Inoltre sono del tutto inerti rispetto ai processi che portano all'ossidazione e quindi all'eliminazione dei composti organici volatili dalla troposfera. Per tutti questi motivi, essi hanno un tempo di vita molto lungo, che va dalle decine alle centinaia di anni e possono quindi raggiungere per diffusione la stratosfera. Una volta oltrepassata la tropopausa, in presenza di radiazione UV di lunghezza d'onda sufficientemente bassa, subiscono fotolisi con liberazione di atomi di cloro.

I CFC possono essere distrutti solo da fotoni solari ultravioletti molto energetici, dunque solo quando raggiungono quote abbastanza alte; in queste condizioni i fotoni riescono a spezzare i legami intermolecolari di queste specie, distruggendole.

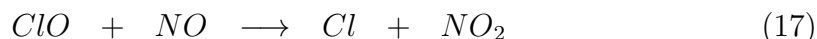
L'immissione dei CFC nell'ambiente, e quindi nella stratosfera, produce due fenomeni concomitanti: la diminuzione della quantità totale di ozono, ovvero dello spessore dello strato di O_3 e la formazione del cosiddetto "buco" antartico. Il secondo fenomeno è quello più conosciuto a livello di opinione pubblica, ma è anche il meno significativo dal punto di vista delle conseguenze sulla biosfera.

Esistono però delle reazioni che bloccano questi catalizzatori, sotto forma di molecole stabili chiamate specie riserva, tra cui le più efficaci sono:



Le specie riserva del cloro HCl, HOCl e ClONO₂ sono caratterizzate da tempi di vita determinati dai loro tassi di fotolisi. L'HCl è il più longevo, con tempo di vita

dell'ordine delle settimane, mentre il tempo di vita dell'HOCl è dell'ordine delle ore. I cicli di interferenza che riducono il tasso di perdita di ozono avvengono anche a causa di processi chimici dello stesso cloro:



Queste reazioni effettivamente trasformano una forma di ossigeno dispari (O_3) in un'altra (O), senza perdita netta, evitando sia alle molecole NO_x sia alle ClO_x di partecipare ai normali cicli catalitici.

Ma come mai i CFC sono presenti in atmosfera?

Essi sono stati sintetizzati per la prima volta nel 1928 come fluidi refrigeranti in sostituzione all'ammoniaca (NH_3) e al biossido di zolfo (SO_2). La loro produzione prese subito piede e aumentò in larga misura a partire dagli anni '30-'40.

Le proprietà eccezionali dei CFC, che hanno portato alla loro produzione di massa sono:

- la grande inerzia chimica, da cui conseguono l'ininfiammabilità e la completa assenza di tossicità (a differenza dell'ammoniaca);
- l'insolubilità;
- processi di produzione facili e a basso costo;
- la bassa temperatura di ebollizione, infatti hanno un cambiamento di fase da liquido a gassoso intorno ai $0^\circ C$.

Per tutte queste caratteristiche così interessanti furono impiegati non solo come refrigeranti nei circuiti frigoriferi e nei condizionatori d'aria, ma anche come propellenti per aerosol (bombolette spray), come solventi per lo sgrassaggio di circuiti stampati e come agenti rigonfianti nella produzione di polimeri espansi (dalla loro evaporazione).

Nel 1975 il World Meteorological Organization (W.M.O.) individuò nei CFC i principali responsabili di una possibile riduzione dello strato di ozono. Nello stesso anno, l'U.N.E.P. (United Nations Environment Programme) riunì diversi esperti del mondo scientifico per promuovere un monitoraggio dei dati internazionali di queste specie in correlazione con l'impoverimento dell'ozono stratosferico. Dopo che la comunità scientifica ebbe riconosciuto le devastanti conseguenze che i clorofluorocarburi arrecavano in stratosfera nei confronti dell'ozono, nacque il "*Protocollo di Montreal*" (vedi Tripp (1987 1988)). Questo trattato attuativo della Convenzione di Vienna (marzo 1985) è stato approvato nell'ottobre del 1987 e successivamente modificato e integrato cinque volte. Entrato in vigore in Italia il primo giorno dell'anno 1989, subì l'ultima modifica nel 1999 a Pechino. Il protocollo originale prevedeva una progressiva riduzione della produzione di alcuni CFC, ed era stato

contestato dai paesi “in via di sviluppo” e anche dall’Unione Sovietica. Le successive modifiche, oltre a introdurre delle agevolazioni per i paesi non industrializzati, hanno via via esteso le limitazioni a tutti i CFC (la cui produzione è attualmente cessata in tutti i paesi industrializzati) e incluso negli elenchi dei composti soggetti a limitazioni anche altri composti dannosi per lo strato di ozono. Per effetto dell’entrata in vigore del protocollo di Montreal si è avuto, dopo alcuni anni, un arresto della diminuzione dello spessore dello strato di ozono e un conseguente recupero.

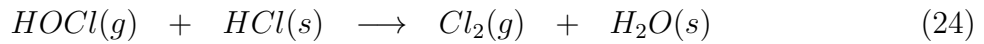
La quantità di ozono stratosferico viene quindi controllata con continuità mediante misure di vario tipo. Tali misure rivestono particolare importanza offrendo la possibilità di effettuare studi di tendenza su intervalli di tempo di diversi anni.

In generale la diminuzione dell’ozono è dovuta ai processi sopra descritti. In più, in Antartide si forma annualmente il cosiddetto “buco dell’ozono” (vedi Farman *et al.* (1985)). Le regioni stratosferiche polari di entrambi gli emisferi sono circondate da una stretta banda in cui si sviluppa una corrente di venti che soffiano da ovest a est. Questa corrente a getto (jet stream) si sviluppa lungo la linea di separazione tra la luce solare e la lunga notte dell’inverno polare, ovvero in una fascia molto stretta in cui avviene un repentino cambio di direzione del gradiente di temperatura. Il vortice polare antartico che si sviluppa in inverno è la regione dentro a questa corrente a getto e circonda completamente il continente antartico. La stratosfera sul Polo Nord in inverno è più calda di quella sul Polo Sud durante il rispettivo inverno. A causa dell’orografia, il vortice Antartico è più stabile e permette meno scambi di aria con le medie latitudini, quindi l’aria si raffredda di più. Per questo motivo, l’abbassamento di temperatura che avviene quando il sole va sotto l’orizzonte in Antartide è molto più repentino. Ne consegue un altrettanto repentino abbassamento di pressione e quindi un afflusso di masse d’aria verso la zona di bassa pressione. In questo modo si crea un vortice che, sommandosi alle normali correnti a getto che si formano tra le celle, dà origine al cosiddetto vortice polare. Esso forma una specie di barriera che impedisce alle masse d’aria che stanno nel vortice di uscire e viceversa. Il vortice pertanto blocca lo scambio di massa d’aria, creando una zona fisicamente isolata rispetto al resto della stratosfera.

Durante la notte polare, nella regione stratosferica antartica si sviluppano condizioni estremamente fredde e secche grazie alle quali si possono formare delle nubi stratosferiche polari (PSC). Esse possono essere composte da una soluzione ternaria liquida sovraraffreddata di $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, oppure da una soluzione congelata di $\text{HNO}_3\text{-3H}_2\text{O}$ chiamata NAT (Nitric Acid Trihydrates). Le PSC cominciano a formarsi quando si scende a temperature al di sotto di $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Queste nubi sono le principali responsabili della formazione del “buco” dell’ozono in quanto le particelle che le costituiscono forniscono le superfici sulle quali avvengono le reazioni che porteranno alla distruzione dell’ozono.

Alcune delle reazioni che avvengono sulle particelle costituenti delle PSC sono elencate qui di seguito:





I simboli tra parentesi indicano la fase delle molecole (“g” = fase gassosa; “s” = fase solida o liquida); a queste temperature, infatti, certe molecole possono subire il cambiamento di fase e non tutte si presentano in fase gassosa.

Le molecole di HNO_3 che si formano rimangono in uno stato solido (ghiacciato) sulla superficie delle PSC e verranno rimosse dalla stratosfera solo se le PSC subiscono il processo di sedimentazione. Questo processo porta alla rimozione di azoto dalla stratosfera e prende il nome di denitrificazione. A causa di questa perdita di azoto non si può formare l' NO_2 , necessario per reagire con le molecole di ClO e formare la molecola riserva $ClONO_2$; quindi la denitrificazione porta al mantenimento degli alti livelli di cloro attivo in stratosfera che distrugge l'ozono.

Un'altra importante conseguenza di tali reazioni è la trasformazione delle molecole riserva del cloro in cloro molecolare (Cl_2). Il Cl_2 viene prodotto in grandi quantità perché queste reazioni avvengono durante l'intero periodo invernale antartico. Il cloro molecolare non è un catalizzatore, ma quando arriva l'estate, ovvero quando sorge il sole nel mese di settembre dopo i sei lunghi mesi di buio, esso decade per fotodissociazione in cloro atomico (Cl), che distrugge l'ozono. Di conseguenza, attraverso le reazioni chimiche precedentemente descritte comincia la distruzione dell'ozono, portandolo a raggiungere valori al di sotto di 220 DU. L'area al di sopra della regione antartica dove la concentrazione di ozono raggiunge questi valori viene chiamata “buco” dell'ozono.

La fine del fenomeno Antartico si ha verso la metà di novembre quando la temperatura è sufficientemente salita da riportare la normalità chimica nella stratosfera polare. Con l'innalzamento della temperatura comincia anche ad attenuarsi il vortice polare e ricominciano ad avvenire gli scambi di masse d'aria con l'atmosfera esterna. Di conseguenza, la concentrazione di ozono si ristabilisce attorno a valori normali fino al sopraggiungere dell'inverno successivo, quando ricomincerà il processo appena descritto.

Alcune volte questo fenomeno avviene anche nella regione artica. Nella primavera del 2011, ad esempio, si è registrata una perdita di ozono comparabile con quella del “buco” di ozono antartico (vedi Manney *et al.* (2011)).

L'esperimento MIPAS

Lo strumento

MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding) è uno spettrometro a trasformata di Fourier che misura l'emissione al lembo nel medio infrarosso dell'atmosfera. Esso è parte della strumentazione del satellite ENVISAT (ENVIRONMENT SATellite), costruito dall'ESA (European Space Agency) e lanciato in un'orbita polare eliosincrona ad una quota di circa 800 km il 1° marzo 2002.

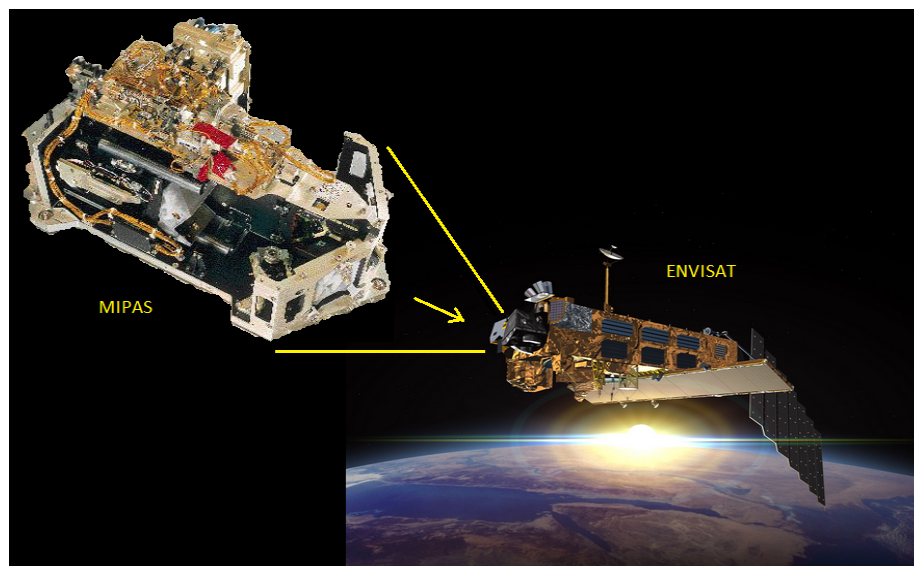


Figura 4: Immagine dello strumento MIPAS a bordo del satellite ENVISAT.

Gli scopi primari per la missione MIPAS erano:

- fornire misure della media atmosfera in tempo reale, con copertura globale ed elevata frequenza di campionamento;
- studiare la composizione chimica, la dinamica e il bilancio radiativo della media atmosfera;
- monitorare l'ozono e i CFC stratosferici.

La missione MIPAS è terminata l'8 aprile 2012.

MIPAS ha osservato in modo continuo lo spettro di emissione al lembo atmosferico. La direzione azimutale di osservazione è nel piano dell'orbita del satellite, in direzione opposta alla sua velocità. ENVISAT compie un'orbita in 100 min circa con una velocità di $\simeq 7$ km/sec; in un giorno conclude circa 14 orbite. La tecnica di misura dell'emissione al lembo adottata da MIPAS permette di ottenere misure con ottimo campionamento spaziale. A titolo di esempio in figura 5 riportiamo le mappe dei profili (punti rossi) misurati da MIPAS in intervalli di tempo di un giorno (mappa in alto) e di tre giorni (mappa in basso).

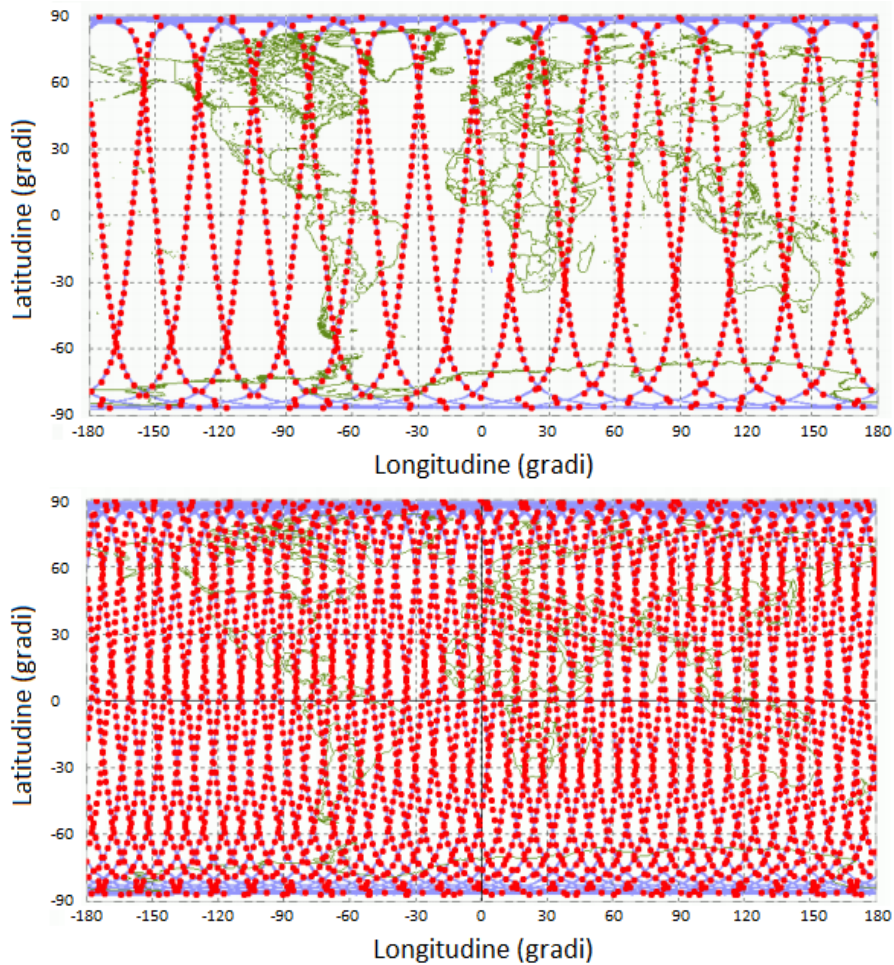


Figura 5: Visualizzazione delle misure acquisite da MIPAS in 24 ore (in alto) e dopo 3 giorni (in basso).

Si possono ottenere misure in emissione solo se i livelli energetici di partenza delle transizioni osservate sono sufficientemente popolati. Poiché la temperatura media dell'atmosfera è di circa 250 K, i livelli energetici sufficientemente popolati sono solo quelli relativi a transizioni rotazionali e vibrazionali nel lontano e nel medio infrarosso (tra i 10 e i 2500 cm^{-1}). I rivelatori di MIPAS, infatti, operano in un intervallo spettrale che va dai 685 ai 2410 cm^{-1} , ovvero dai 14.6 ai 4.15 μm rispettivamente in termini di lunghezza d'onda. Tale intervallo viene acquisito in 5 bande spettrali elencate in tabella 2 e illustrate in figura 6.

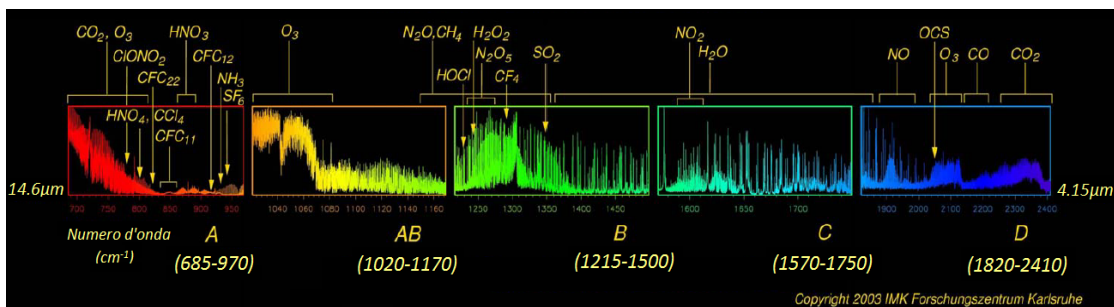


Figura 6: Bande spettrali MIPAS, con spettri misurati a 18.7 km.

Banda	Intervallo spettrale [cm^{-1}]	Molecole rilevanti
A	685 – 970	CO_2 , O_3 , H_2O , HNO_3 , NO_2 CFC-11, CFC-12, ClONO_2
AB	1020 – 1170	O_3 , N_2O , CFC-12
B	1215 – 1500	N_2O_5 , N_2O , CH_4 , H_2O , SO_2 HOCl , ClONO_2
C	1570 – 1750	H_2O , HNO_3 , NO_2 , ClONO_2
D	1820 – 2410	CO_2 , O_3 , NO , CO

Tabella 2: Bande spettrali di MIPAS, con i relativi costituenti atmosferici spettralmente più attivi.

La configurazione di una misura atmosferica è definita in base alla posizione della piattaforma su cui è stato installato lo strumento a disposizione e dalla direzione di osservazione, cioè dalla direzione della linea di vista dello stesso. MIPAS utilizza la geometria di osservazione al lembo atmosferico: lo strumento guarda leggermente in basso, ma la linea di vista non incontra la superficie terrestre. Come la maggior parte delle misure al lembo, anche quelle di MIPAS sono caratterizzate da bassa risoluzione orizzontale ($\simeq 500$ km) ed elevata risoluzione verticale ($\simeq 3$ km). Inoltre, il percorso della linea di vista in atmosfera è molto lungo ($\simeq 3000$ km), quindi la massa d'aria osservata è grossa e di conseguenza il segnale che raggiunge lo strumento è elevato. Nella geometria di osservazione al lembo la linea di vista penetra l'atmosfera con inclinazione verso il basso fino ad un'altezza limite chiamata altezza tangente (h) e poi esce di nuovo verso lo spazio. I rivelatori MIPAS svolgono una settantina di scansioni del lembo per ogni orbita, distanti circa 500 km l'una dall'altra lungo l'orbita. Ogni scansione del lembo consiste nella misura di diversi interferogrammi (e quindi spettri) con altezze di tangenza dai 68 ai 6 km, con passo variabile. Tale configurazione è schematizzata in figura 7.

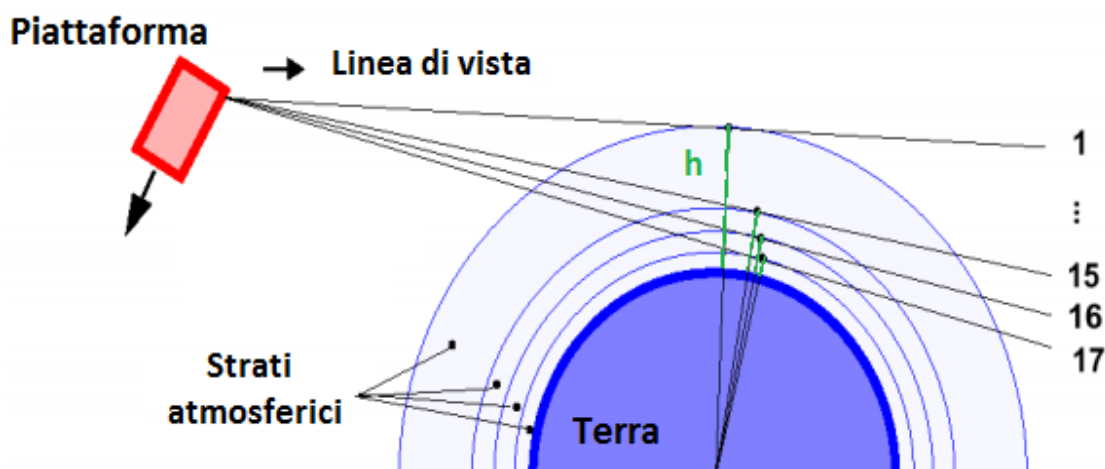


Figura 7: Configurazione della geometria di osservazione di MIPAS.

MIPAS è stato operativo dal luglio 2002 al marzo 2004 con risoluzione spettrale completa (FR: Full Resolution), precisamente di 0.025 cm^{-1} , corrispondente a una massima differenza di cammino ottico di 20 cm. MIPAS, in seguito al guasto di uno dei cursori dell'interferometro, riprese a funzionare dal gennaio 2005, con risoluzione spettrale ridotta (OR: Optimized Resolution), esattamente di 0.0625 cm^{-1} , con una massima differenza di cammino ottico di 8 cm. L'8 aprile 2012 si persero i contatti col satellite. Le caratteristiche e le differenze che furono apportate prima e dopo l'avaria sono riassunte in tabella 3.

	FR fino al 26 marzo 2004	OR dal 9 gennaio 2005
Durata della spazzata	4.45 sec	1.8 sec
N° di quote di tangenza per scansione	17	27
Quote di tangenza nominali	68-60-52-47-42-39-36-33- 30-27-24-21-18-15-12-9-6	72-67.5-63-59-55-51-47- 44-41-38-35-32-30-28-26- 24-22-20.5-19-17.5-16- 14.5-13-11.5-10-8.5-7
N° di scansioni per orbita	$\simeq 72$	$\simeq 96$

Tabella 3: Parametri di misurazione che sono cambiati dopo il guasto del 2004.

L'inconveniente di uno strumento di questo tipo è la sua complessità meccanica, che comprende elementi ottici mobili che devono essere guidati con elevata precisione su grandi distanze e che richiedono un'alta stabilità di allineamento. Nel caso di MIPAS, i vincoli di allineamento diventano ancora più impegnativi poiché le parti ottiche sono raffreddate da un grande radiatore ad una temperatura al di sotto dei 210 K, in modo da ridurre la radiazione termica di fondo dello strumento.

Per poter accedere a qualsiasi volume d'aria in atmosfera il sistema di puntamento di MIPAS utilizza due specchi: lo specchio azimutale e quello di elevazione. Quest'ultimo seleziona l'altezza al lembo ed è in grado di correggerla per l'assetto della piattaforma, per l'altezza orbitale e per la geometria della Terra. L'altro specchio determina la posizione del volume d'aria osservato relativa a quella della piattaforma. Lo specchio azimutale è in grado di raggiungere sia i bersagli atmosferici che si trovano dalla parte opposta alla direzione di volo del satellite sia lateralmente nel lato del satellite opposto al Sole (vedi figura 8). Per le misure operative MIPAS utilizza il campo di vista posteriore. In questo caso la strategia di campionatura è quella di tenere lo specchio azimutale fissato durante ogni sequenza di scansione al lembo. Ogni sequenza viene eseguita modificando l'orientazione dello specchio di elevazione con passi discreti tra un'altezza di tangenza e l'altra. Ad ogni posizione dello specchio di elevazione si acquisisce un interferogramma mentre lo specchio di elevazione viene controllato in modo da mantenere l'altezza di tangenza costante durante la misura. Poiché la traccia del satellite sulla terra è limitata alla regione di latitudine compresa tra gli 80° S e gli 80° N (a causa dell'in-

clinazione dell'orbita), in prossimità delle regioni polari l'angolo azimutale viene aggiustato in modo da realizzare osservazioni che seguano il più possibile lungo i meridiani.

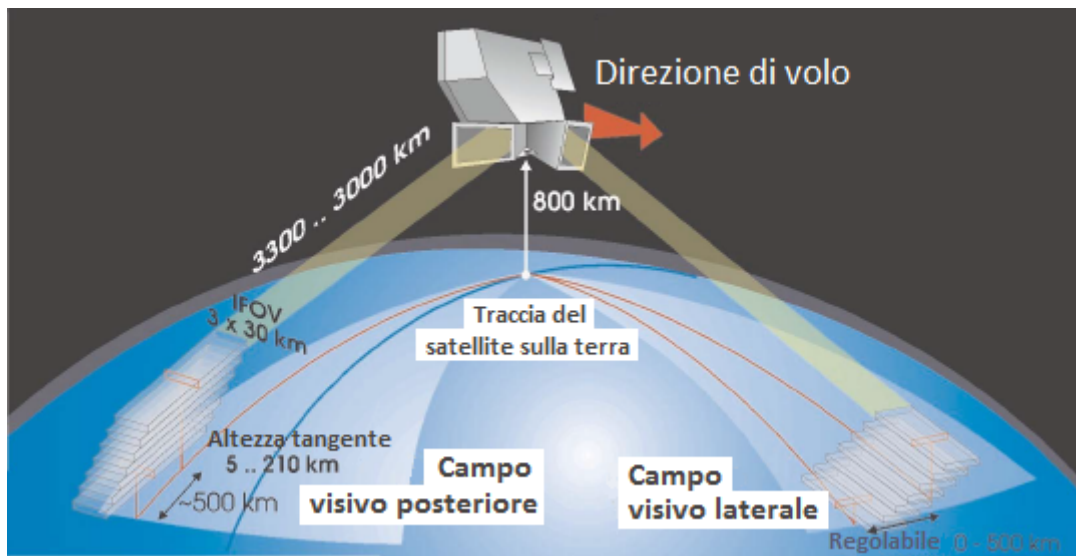


Figura 8: Campi di vista e geometrie di osservazione di MIPAS.

La catena di acquisizione e analisi delle misure

La catena di acquisizione e analisi delle misure di MIPAS si svolge in tre passi o “livelli”: il Livello 0, il Livello 1B e il Livello 2.

Livello 0

La radianza atmosferica entra nello strumento attraverso la sezione denominata “Front End Optics” (FEO), dove viene riflessa sui due specchi descritti nella sezione precedente. Tali specchi, oltre ad eseguire le funzioni già delineate, sono indispensabili per poter effettuare la calibrazione radiometrica, la quale verrà descritta nella sezione dedicata al Livello 1B.

Dopo essere riflesso dall'unità di scansione azimutale e da quella di elevazione, il fascio infrarosso entra in un telescopio che riduce le sue dimensioni da 50 mm a 25 mm, in modo da farlo coincidere con le dimensioni dell'apertura di input dell'interferometro. Pertanto il fascio entra in un interferometro Michelson a doppio cursore costituito da due porte di input e due di output. I due segnali di input sono divisi da un divisore di fascio (beam splitter) che si trova all'interno dell'interferometro e sono diretti a due specchi mobili ad angolo di cubo da dove vengono riflessi per poi essere ricombinati; la media temporale dell'intensità dei fasci ricombinati costituisce l'interferogramma del segnale e appare ad entrambe le porte di output. L'interferometro di MIPAS è lungo circa 0.58 m e largo 0.36 m ed ha una massa di circa 30 kg.

I due fasci di output dell'interferometro entrano nella sezione denominata “Focal Plane Subsystem” (FPS). Tutti gli elementi ottici e i rivelatori di questa unità sono

raffreddati da un paio di refrigeratori a ciclo Stirling e portati ad una temperatura di circa 70 K per ridurre la loro emissione termica e il contributo interno di rumore. Dentro a questo sistema ogni segnale di input viene separato in 4 canali spettrali (A, B, C, D) grazie ad un filtraggio ottico e analizzato dai rivelatori a tellurio di mercurio e cadmio. Dopo una pre-amplificazione, gli 8 segnali entrano in un'altra unità chiamata "Signal Processing Electronics" (SPE), dove vengono amplificati, filtrati da un filtro passa-basso per evitare l'aliasing e poi convertiti da analogici a digitali (A/D) con una risoluzione di 16 bit. Il segnale digitale processato dall'unità SPE isola le 4 bande nominali attraverso un'operazione di filtraggio digitale e dalla combinazione delle bande A e B costituisce un canale integrativo (la banda AB) per migliorare il rapporto segnale/rumore. Successivamente, i segnali digitali ottenuti vengono moltiplicati e formattati nei pacchetti dati che verranno spediti alla piattaforma per la trasmissione al segmento a terra. Questi pacchetti includono anche i dati ausiliari necessari per interpretare e processare le misure strumentali. Le funzioni di controllo dello strumento MIPAS sono eseguite dalla cosiddetta "Instrument Control Unit" (ICU), che è in grado di monitorare autonomamente lo stato dello strumento.

Livello 1B

Nel segmento a terra, gli interferogrammi sono convertiti in spettri atmosferici calibrati e geolocalizzati.

Un interferogramma non è altro che la trasformata di Fourier (FT) dello spettro che ci interessa conoscere:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon B(\nu) e^{i2\pi\nu x} d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon B(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu. \quad (25)$$

dove ε è un coefficiente che tiene conto dell'efficienza del beam splitter e del coefficiente di riflessione degli specchi, $B(\nu)$ è lo spettro incognito, ν è la frequenza e x è la differenza di cammino ottico tra i due bracci dell'interferometro. Si ricorda che per lo spettrometro a FT si indica col termine frequenza l'inverso della lunghezza d'onda ($\nu \equiv \frac{1}{\lambda}$), quantità che in elettromagnetismo viene chiamata numero d'onda.

L'uguaglianza dell'equazione 25 è vera in quanto l'integrale di una funzione dispari in un intervallo simmetrico rispetto all'origine è nullo.

Dalla misura di $I(x)$ si può quindi ricavare $\varepsilon B(\nu)$ attraverso una trasformata di Fourier inversa. ε normalmente ha una dipendenza "morbida" dalla frequenza e può essere determinata da una misura di calibrazione, ovvero misurando preventivamente lo spettro emesso da una sorgente nota, che nel nostro caso è quella di un corpo nero che si trova all'interno dell'unità di scansione azimutale. Una volta determinato ε è quindi possibile determinare lo spettro $B(\nu)$ incognito:

$$\varepsilon B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx. \quad (26)$$

Nella pratica, però, non è possibile misurare l'interferogramma $I(x)$ per $x \in (-\infty, +\infty)$, ma si potrebbe farlo per $x \in (-L, +L)$, con L massima differenza di cammino ottico tra i due bracci dell'interferometro. Matematicamente si può

descrivere questo troncamento moltiplicando l'interferogramma $I(x)$ per la funzione rettangolo ($rect(x, L)$), la quale vale 1 per $x \in (-L, +L)$ e 0 altrove:

$$B'(\nu) = \int_{-L}^{+L} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) rect(x, L) \cos(2\pi\nu x) dx \quad (27)$$

dove sono stati omissi i fattori moltiplicativi (ε) dello spettro incognito, in quanto possono essere determinati da una misura di calibrazione.

Dal teorema della trasformata di Fourier del prodotto si ha che la FT del prodotto di due funzioni non è altro che la convoluzione delle trasformate di Fourier delle funzioni stesse; e poiché la FT della funzione rettangolo è la funzione $sinc(2\pi\nu L)$, si ottiene:

$$B'(\nu) = B(\nu) \times sinc(2\pi\nu L). \quad (28)$$

La funzione $sinc$ è anche detta “funzione di risposta strumentale” ($ILS(\nu)$) dello spettrometro a trasformata di Fourier; essa rappresenta infatti il risultato di una ipotetica misura in cui la sorgente utilizzata fosse strettamente monocromatica, ossia una funzione δ di Dirac centrata in $\nu = \nu_0$. Nel caso di MIPAS, il processore di Livello 1B modella la funzione strumentale ottenuta modificando la $sinc$ con opportuni fattori atti a tener conto delle variazioni di efficienza al variare della differenza di cammino ottico x .

Questo processo viene descritto schematicamente in figura 9.

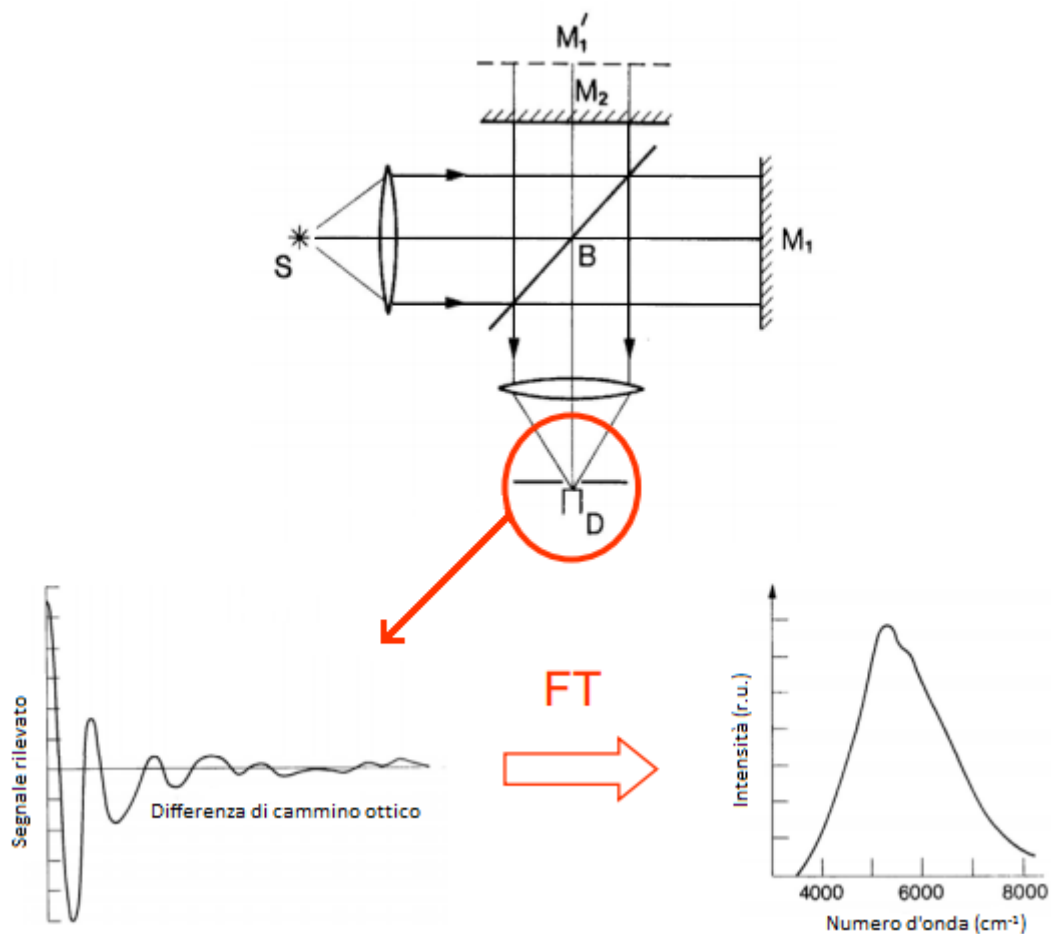


Figura 9: Rappresentazione schematica dell'elaborazione di Livello 1B dei dati osservati.

Per ottenere degli spettri atmosferici in cui nell'asse y compaiono valori assoluti di radianza e nell'asse x numeri d'onda assoluti, si richiedono tre tipi di calibrazione per MIPAS: la calibrazione radiometrica, la calibrazione spettrale e la calibrazione della linea di vista, oltre ad altri processi di filtraggio dei dati.

Calibrazione radiometrica

La calibrazione radiometrica è il processo per l'assegnazione di unità di radianza assoluta agli spettri misurati, con un'accuratezza specificata, considerando che l'unità di radianza (r.u.) è espressa in ($\text{nW}/\text{cm}^2 \text{ sr cm}^{-1}$). Per ottenere ciò si eseguono regolarmente delle misure di guadagno e di offset. L'offset strumentale si ottiene da misure dello spazio profondo (sorgente fredda), mentre vengono fatte misure di un corpo nero di temperatura nota (sorgente calda) per determinare la funzione di guadagno. La sorgente calda è resa visibile ai rivelatori grazie all'unità di scansione azimutale; la misura dello spazio profondo, invece, è resa possibile grazie allo specchio di elevazione, il quale copre un angolo inferiore ai 3° sufficiente per raggiungere le altezze di tangenza comprese tra i 5 km e i 250 km. Per misurare la sorgente fredda di interesse si utilizza l'altezza di tangenza più elevata. In linea di principio, il guadagno radiometrico G si calcola nel seguente modo:

$$G = \frac{L_{BB}}{S_{BB} - S_{DS}} \quad (29)$$

dove S_{BB} è lo spettro misurato di corpo nero, S_{DS} è lo spettro misurato di spazio profondo e L_{BB} è la radianza spettrale di corpo nero.

Quindi gli spettri vengono calibrati utilizzando la formula seguente:

$$L = G(S - S_{DS}) \quad (30)$$

dove S ed L sono lo spettro misurato e calibrato, rispettivamente.

Le misure dell'offset strumentale vengono effettuate molto frequentemente, esattamente una volta ogni quattro scansioni di elevazione, al fine di tenere conto del cambiamento di emissione di fondo percepita dallo strumento, dovuto alle variazioni di temperatura lungo l'orbita. La funzione di guadagno è molto più stabile dell'offset strumentale, perciò è sufficiente realizzare una calibrazione di guadagno a settimana. Uno dei motivi per cui è necessaria una calibrazione di guadagno è dato dalla formazione di ghiaccio sulle componenti ottiche dei rilevatori raffreddati, comportando dei fenomeni di deriva nell'acquisizione dei dati, soprattutto nelle regioni spettrali in cui le bande di assorbimento infrarosso del ghiaccio sono molto forti.

Calibrazione spettrale

Per assegnare unità assolute di numero d'onda all'asse x degli spettri misurati, si esegue il processo di calibrazione spettrale, tenendo presente che un'unità di numero d'onda è misurata in cm^{-1} . Tale calibrazione si esegue utilizzando delle righe note di misure al lembo standard dell'atmosfera. Si considerano delle appropriate linee spettrali con numero d'onda del picco noto, le quali vengono utilizzate in ogni banda spettrale per determinare lo spostamento spettrale dello spettro misurato.

Per eseguire una calibrazione spettrale corretta è sufficiente l'acquisizione di quattro spettri per un'altezza di tangenza compresa tra i 29 km e i 35 km. La funzione di spostamento della calibrazione spettrale è applicata a tutto l'intervallo spettrale e usata fino a quando non viene eseguita una nuova calibrazione.

Calibrazione della linea di vista

La calibrazione della linea di vista, o campo di vista (FOV), è il processo che assegna a un dato spettro atmosferico il relativo angolo di elevazione calibrato, con un'accuratezza specificata. Questi angoli calibrati, combinati con la posizione del satellite lungo la sua orbita, sono usati per determinare la geo-localazione del punto di tangenza. Gli angoli azimutali e di elevazione misurati dal sistema di puntamento di MIPAS vengono corretti mediante incrementi ricavati da tabelle ottenute da misure di caratterizzazione effettuate a terra prima del lancio, e in volo mediante il puntamento di stelle con posizione nota. Gli angoli così corretti sono utilizzati per calcolare la geo-localazione (altezza, latitudine e longitudine) del punto di tangenza della linea di vista in atmosfera.

Errori nel conteggio delle frange

In generale, si assume che per una data direzione dello spostamento interferometrico, le misure atmosferiche e le calibrazioni di guadagno e di offset abbiano la stessa relazione di fase, ad esempio siano campionate precisamente agli stessi intervalli. Questo campionamento è determinato da un sistema di conteggio di frange. I conteggi vengono realizzati utilizzando una sorgente laser di riferimento che si trova all'interno dell'interferometro. Essi costituiscono un segnale di misurazione di tempo che verrà utilizzato nell'unità di elaborazione elettronica del segnale a bordo del satellite (unità SPE). Le frange, quindi, innescano il campionamento dell'interferogramma IR. Se, per qualche ragione, una frangia venisse persa durante il conteggio, la fase successiva di misurazione sarebbe compromessa e, se gli interferogrammi venissero corretti usando le misure di guadagno e di offset prima della perdita della frangia, allora verrebbero introdotti degli errori nello spettro finale. I processori del Livello 1B, però, sono in grado di rivelare se durante il conteggio viene persa una frangia e riescono a correggere lo spettro per la frangia persa analizzando la fase residua dello spettro per le bande AB e C, eseguendo poi di nuovo la calibrazione radiometrica.

Spike al rivelatore

Gli spike sono dei picchi di intensità nell'interferogramma osservato dovuti ai raggi cosmici, ovvero a particelle molto energetiche provenienti dallo spazio, i quali colpiscono il rivelatore o la fase di trasmissione del segnale arrecando un errore nell'acquisizione dei dati di MIPAS. I dati contenenti spike vengono rilevati e scartati tramite un semplice algoritmo per non propagare l'errore durante la calibrazione alle misure "buone" del target. L'algoritmo rimuove lo spike prendendo la media dei dati immediatamente vicini non affetti da spike, producendo quindi un dato di fiducia e mettendo in guardia l'utente circa la qualità del dato.

Non-linearità rilevata

Le radianze dei canali A, AB e B sono affette da errore di non-linearità dipendente dal flusso totale di fotoni incidenti. È necessario correggere questa non-linearità prima di applicare la calibrazione radiometrica all'interferogramma. Questa operazione viene svolta da un algoritmo in grado di scalare ogni interferogramma per un fattore appropriato, in modo da riportare l'accuratezza radiometrica di MIPAS entro i requisiti. Il comportamento non lineare dei rivelatori è stato caratterizzato e parametrizzato a terra prima del lancio e successivamente sono stati fatti dei controlli incrociati nei dati acquisiti in volo. L'errore di non-linearità dipende essenzialmente dalla temperatura dello strumento e dei rivelatori, dallo spessore dello strato di ghiaccio sulle ottiche dei rivelatori e dal loro invecchiamento.

Forma di riga strumentale

La forma di riga strumentale (ILS) è la funzione di risposta spettrale dello spettrometro. Per recuperare la corretta forma di riga strumentale si utilizza un metodo descritto dai seguenti passaggi:

- Selezione di una serie di micro finestre contenenti un picco di riferimento di numero d'onda ben noto.
- Produzione della riga spettrale teorica di riferimento corrispondente ad ogni rispettiva micro finestra.
- Adattare una forma di riga strumentale allo spettro in entrata calibrato radiometricamente minimizzando i residui tra la riga di riferimento e la forma di riga strumentale parametrica.

Quindi, si tratta di produrre una forma di riga strumentale attraverso una ILS teorica convoluta con una riga teorica e adattata iterativamente ai dati sperimentali.

Complessivamente il processore di Livello 1B richiede in input il prodotto del Livello 0 contenente vari tipi di pacchetti: quelli con le misure dei dati e quelli con una serie di file di dati ausiliari che servono per calibrare i dati misurati. I pacchetti con le misure dei dati comprendono quelle degli interferogrammi ordinati temporalmente ma non processati, le misure del corpo nero all'interno di MIPAS e quelle dello spazio profondo. I pacchetti comprendono anche una registrazione completa dello stato strumentale del satellite e della piattaforma, e informazioni sul sistema di puntamento e sul tempo. Generalmente, ogni misura atmosferica consiste di 5 interferogrammi, uno per ogni banda spettrale e separati in blocchi. I file dei dati ausiliari, invece, contengono tutte le informazioni e i parametri che servono per le calibrazioni e per la caratterizzazione dello spettro osservato. La catena complessiva di elaborazione del Livello 1B si conclude con una serie di file di dati di output che contiene gli spettri atmosferici geo-localizzati e calibrati radiometricamente e spettralmente con riferimento ai dati calibrati e ai dati ausiliari utilizzati durante i calcoli.

Livello 2

La serie di spettri di emissione nel medio IR misurati nella configurazione di scansione al lembo può essere processata per determinare i profili del rapporto di mescolamento in volume (VMR = “volume mixing ratio”) di numerose specie chimiche presenti in traccia nell’atmosfera. Poiché gli spettri di emissione nel medio IR sono fortemente sensibili alla temperatura e, in generale, le osservazioni al lembo sono fortemente sensibili alla geometria di osservazione (identificata dai valori di pressione alle altezze di tangenza, o pressioni di tangenza), la corretta interpretazione degli spettri osservati richiede una buona conoscenza di queste quantità, che devono essere determinate per ogni sequenza di scansione al lembo. Il recupero di pressione (p), temperatura (T) e VMR delle varie specie atmosferiche viene eseguito di routine e questa elaborazione viene indicata come analisi di Livello 2. Il codice scientifico per l’analisi di Livello 2 è ORM (“optimized retrieval model”). Si tratta di un algoritmo ottimizzato sia dal punto di vista dell’accuratezza dei risultati, sia dal punto di vista dei tempi di calcolo richiesti. Le specifiche di accuratezza del codice di inversione sono:

- Errore di temperatura < 2 K a tutte le altezze di scansione al lembo tipiche di MIPAS (8-53 km).
- Errore di pressione di tangenza < 3 %.
- Errore dei VMR recuperati < 5 % a tutte le altezze di tangenza standard di MIPAS.

Obiettivo dell’algoritmo di Livello 2 è quindi di ottenere dalle misure di MIPAS una descrizione dell’atmosfera tramite i suoi parametri di stato, quali la temperatura, la pressione e il VMR di alcuni importanti costituenti atmosferici. L’atmosfera (sistema fisico da indagare) è caratterizzata da un vettore di stato \mathbf{x} , il quale contiene i parametri di stato da determinare. In questo caso di studio, però, non è possibile misurare direttamente \mathbf{x} , ma è solo possibile misurare una grandezza (vettore colonna) \mathbf{y} funzione dello stato \mathbf{x} . La misura di \mathbf{y} sarà legata a \mathbf{x} dalla relazione:

$$\mathbf{y} = \mathbf{f}(\mathbf{x}) + \varepsilon \quad (31)$$

dove ε rappresenta l’errore di misura e la funzione \mathbf{f} che lega lo stato \mathbf{x} alle misure \mathbf{y} è detta modello diretto (o “forward model”). Il problema della determinazione di una stima di \mathbf{x} in base alle misure \mathbf{y} è detto problema inverso. Supporremo che ε sia a media nulla, cioè $E[\varepsilon] = 0$ (con $E[\dots] =$ valore di aspettazione); questo significa assumere trascurabile l’errore sistematico dell’apparato sperimentale e un modello diretto \mathbf{f} senza bias, cioè $E[\mathbf{f}(\mathbf{x})] = E[\mathbf{y}]$. L’errore di misura ε sarà caratterizzato da una matrice di varianza-covarianza \mathbf{S}_y data da:

$$\mathbf{S}_y = E(\varepsilon\varepsilon^t) \quad (32)$$

dove gli elementi diagonali $\mathbf{S}_y(i;i)$ rappresentano le varianze delle misure \mathbf{y}_i .

Si procede poi col metodo di massima verosimiglianza. Si suppone che le misure \mathbf{y} appartengano a distribuzioni gaussiane centrate attorno ai loro rispettivi valori

veri e con deviazioni standard pari a quelle delle misure stesse. Secondo il principio della massima verosimiglianza la migliore stima per lo stato del sistema è quel valore di \mathbf{x} che minimizza la funzione χ^2 definita da:

$$\chi^2 = (\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{x}))^t \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{x})). \quad (33)$$

Per trovare il vettore $\hat{\mathbf{x}}$ che minimizzi la funzione χ^2 descritta sopra si deve calcolare la derivata di χ^2 rispetto a \mathbf{x} e porla uguale a zero:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \mathbf{x}} \equiv \nabla \chi^2 = -2\mathbf{K}^t \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{x})) = 0 \quad (34)$$

dove \mathbf{K} è la matrice jacobiana di $\mathbf{f}(\mathbf{x})$.

Questa espressione però non ha sempre una soluzione analitica. Se $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ è una funzione integrale o, come in questo caso, ha un'espressione elaborata, si può però trovare una soluzione numerica approssimata. Un metodo comunemente utilizzato per rintracciare soluzioni numeriche dell'equazione $\nabla \chi^2 = 0$ è il metodo di Gauss-Newton.

Per descrivere tale metodo esaminiamo prima per semplicità il caso in cui $g(x)$ sia una funzione uni-dimensionale scalare di cui si vuol trovare lo zero. Con riferimento alla figura 10, si ha che:

$$x_{i-1} - x_i = g(x_{i-1}) \tan\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) = \frac{g(x_{i-1})}{g'(x_{i-1})} \quad (35)$$

e quindi:

$$x_i = x_{i-1} - \frac{g(x_{i-1})}{g'(x_{i-1})} = x_{i-1} - (g'(x_{i-1}))^{-1} g(x_{i-1}). \quad (36)$$

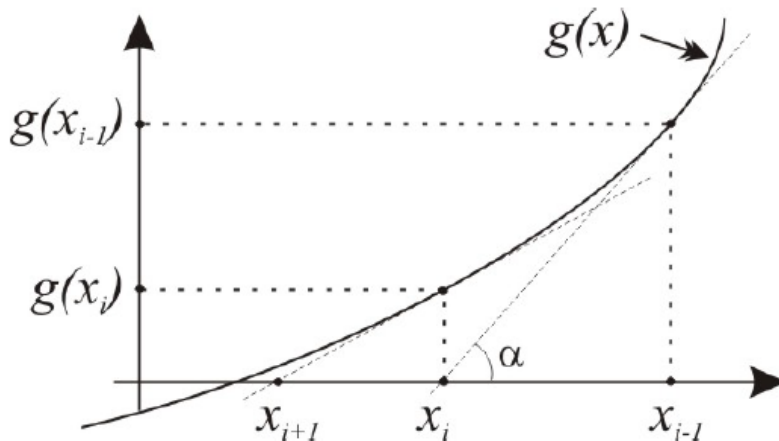


Figura 10: Illustrazione del metodo di Gauss-Newton nel caso semplificato di una funzione uni-dimensionale scalare.

L'equazione trovata è una formula iterativa che permette di determinare con approssimazione buona a piacere la posizione dello zero di $g(x)$, a patto che essa soddisfi alcune condizioni di regolarità, ovvero che sia monotona e che abbia un solo zero nell'intervallo di x in cui si cerca la soluzione.

Si dimostra che è possibile generalizzare l'equazione 36 al caso n-dimensionale, ottenendo:

$$\mathbf{x}_i = \mathbf{x}_{i-1} - \mathbf{J}^{-1} \mathbf{g}(\mathbf{x}_{i-1}) \quad (37)$$

con \mathbf{J} matrice jacobiana di $\mathbf{g}(\mathbf{x})$.

Nel nostro caso si vuole applicare la formula 37 (metodo di Newton) alla funzione $\mathbf{g}(\mathbf{x}) = \nabla \chi^2$, assumendo che la jacobiana \mathbf{K} sia indipendente da \mathbf{x} (ipotesi di Gauss); quindi si ottiene:

$$\mathbf{x}_i = \mathbf{x}_{i-1} + (\mathbf{K}_{i-1}^t \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_{i-1})^{-1} [\mathbf{K}_{i-1}^t \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{x}_{i-1}))] \quad (38)$$

dove i indica l'indice di iterazione, \mathbf{x}_{i-1} il risultato dell'iterazione precedente e \mathbf{K}_{i-1} la jacobiana relativa al profilo \mathbf{x}_{i-1} .

Tuttavia, questa procedura ha successo solo nel caso in cui la non-linearità di $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ sia sufficientemente debole. Per questa ragione l'algoritmo di Livello 2 utilizza il metodo di Levenberg-Marquardt. Si tratta di una modifica del metodo di Gauss-Newton, col quale si introduce un fattore λ nell'equazione 38, che riduce l'ampiezza del vettore di correzione dei parametri:

$$\mathbf{x}_i = \mathbf{x}_{i-1} + (\mathbf{K}_{i-1}^t \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_{i-1} + \lambda_{i-1} \mathbf{D}_{i-1})^{-1} [\mathbf{K}_{i-1}^t \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{x}_{i-1}))] \quad (39)$$

dove \mathbf{D}_{i-1} è una matrice diagonale con elementi uguali a quelli nella diagonale di $\mathbf{K}_{i-1}^t \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_{i-1}$.

L'iterazione comincia con un λ_{i-1} piccolo e ad ogni iterazione, se il nuovo stato \mathbf{x}_i fornisce un χ^2 ridotto ($\chi^2(\mathbf{x}_i) < \chi^2(\mathbf{x}_{i-1})$), allora lo stato \mathbf{x}_i viene accettato e si seleziona un λ_i tale che $\lambda_i < \lambda_{i-1}$. Se fornisce invece un aumento del χ^2 , allora lo stato \mathbf{x}_i viene rigettato e si ripete l'iterazione con un valore più grande di λ_{i-1} . Si eseguono iterazioni fino a quando si realizza un criterio di convergenza, il quale verrà descritto in seguito.

L'errore associato alla soluzione del processo di inversione è dovuto al rumore sulle misure \mathbf{y} . Per calcolare la propagazione dell'errore si scrive innanzitutto la soluzione 38 a convergenza:

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}_0 + (\mathbf{K}_0^t \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_0)^{-1} [\mathbf{K}_0^t \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{x}_0))] \quad (40)$$

dove \mathbf{x}_0 è la stima di \mathbf{x} alla penultima iterazione.

Si può caratterizzare l'errore su $\hat{\mathbf{x}}$ tramite una matrice di varianza-covarianza $\mathbf{S}_{\hat{\mathbf{x}}}$ data per definizione da:

$$\mathbf{S}_{\hat{\mathbf{x}}} = E[(\hat{\mathbf{x}} - E(\hat{\mathbf{x}}))(\hat{\mathbf{x}} - E(\hat{\mathbf{x}}))^t]. \quad (41)$$

Se le misure \mathbf{y} non sono affette da errore sistematico, ovvero non hanno bias, allora $E[\mathbf{y}] = \mathbf{f}(\mathbf{x}_0)$ e quindi $E[\hat{\mathbf{x}}] = \mathbf{x}_0$. Tenendo conto di questo ultimo risultato e della seguente espressione per \mathbf{S}_y :

$$\mathbf{S}_y = E[(\mathbf{y} - E(\mathbf{y}))(\mathbf{y} - E(\mathbf{y}))^t] \quad (42)$$

si sostituisce l'espressione 40 nella 41 ottenendo:

$$\mathbf{S}_{\hat{\mathbf{x}}} = (\mathbf{K}_0^t \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_0)^{-1}. \quad (43)$$

Gli elementi sulla diagonale di $\mathbf{S}_{\hat{x}}$ sono le varianze dei parametri ricavati, mentre gli elementi fuori dalla diagonale rappresentano le covarianze, le quali sono legate ai coefficienti di correlazione $c_{i,j}$ tra i parametri i e j dalla:

$$c_{i,j} = \frac{(\mathbf{S}_{\hat{x}})_{i,j}}{\sqrt{(\mathbf{S}_{\hat{x}})_{i,i}(\mathbf{S}_{\hat{x}})_{j,j}}}. \quad (44)$$

In accordo con la teoria di massima verosimiglianza, se fosse disponibile una rozza stima a-priori \mathbf{x}_a dello stato \mathbf{x} del sistema, con \mathbf{S}_a la sua matrice di varianza-covarianza, l'espressione di χ^2 da minimizzare diventerebbe:

$$\chi^2 = (\mathbf{x}_a - \mathbf{x})^t \mathbf{S}_a^{-1} (\mathbf{x}_a - \mathbf{x}) + (\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{x}))^t \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{x})) \quad (45)$$

l'equazione 38 diverrebbe:

$$\mathbf{x}_i = \mathbf{x}_{i-1} + (\mathbf{K}_{i-1}^t \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_{i-1} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} [\mathbf{K}_{i-1}^t \mathbf{S}_y^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{x}_{i-1})) + \mathbf{S}_a^{-1} (\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_{i-1})] \quad (46)$$

e l'equazione 43 risulterebbe:

$$\mathbf{S}_{\hat{x}} = (\mathbf{K}_0^t \mathbf{S}_y^{-1} \mathbf{K}_0 + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1}. \quad (47)$$

Nel processore di Livello 2 di MIPAS versione 6.0 (ML2PP V6), il criterio di convergenza si basa sulle due condizioni riportate qui di seguito:

1. La variazione relativa del χ^2 tra un'iterazione e l'altra deve essere minore di una certa soglia t_1 . Questa condizione viene controllata solo se il valore del χ^2 è minore di una soglia t_3 .
2. Ad una certa iterazione i , il vettore di stato n-dimensionale \mathbf{x}_i dev'essere compatibile con il vettore di stato \mathbf{x}_{i-1} entro una frazione t_2 delle sue barre d'errore, rappresentate dalla matrice di varianza-covarianza $\mathbf{S}_{\hat{x}}$.

Per l'analisi di tendenza per ozono e CFC-11 descritta nel prossimo capitolo si sono utilizzati i dati di T, p e VMR del processore di Livello 2 di MIPAS versione 6.0.

Con questo processore vengono determinati i profili di VMR di diverse molecole, quali: H_2O , O_3 , HNO_3 , CH_4 , N_2O , NO_2 , CFC-11, CFC-12, N_2O_5 e ClONO_2 ; e ciascun profilo viene determinato adattando un modello di trasferimento radiativo agli spettri osservati in specifiche regioni spettrali chiamate micro finestre.

In tabella 4 sono elencate le micro finestre selezionate da ESA per l'ozono e il CFC-11 per l'analisi delle misure FR (piena risoluzione) e OR (risoluzione ottimizzata).

FR		OR	
Intervallo spettrale [cm^{-1}]	Intervallo di altitudine [km]	Intervallo spettrale [cm^{-1}]	Intervallo di altitudine [km]
O ₃			
763.375 – 766.375	6 – 68	729.25 – 732.25	15 – 42
1039.375 – 1040.325	52 – 68	756.625 – 759.625	9 – 36
1122.8 – 1125.8	6 – 68	1043 – 1046	27 – 68
		1117 – 1120	6 – 42
		1123.5625 – 1126.5625	9 – 68
CFC-11			
839.625 – 842.625	6 – 33	824.875 – 827.0	7.5 – 21
842.65 – 845.65	6 – 33	835.0625 – 838.0625	6 – 18
846.45 – 849.45	9 – 33	839.875 – 842.875	7.5 – 16.5
849.475 – 852.475	6 – 33	842.9375 – 845.9375	6 – 34
853.075 – 856.075	6 – 33	849.5 – 852.5	13.5 – 34

Tabella 4: *Intervalli spettrali selezionati per l'inversione di ozono e CFC-11 nei due periodi della missione di MIPAS.*

Analisi dei dati

I profili di VMR forniti dall'ESA sono dati su una griglia di pressione irregolare e variabile con la latitudine, determinata dalla pressione presente sui punti di tangenza delle linee di vista dello strumento che osservano il lembo atmosferico. Noi abbiamo estratto i valori di VMR interpolati a dei livelli di pressione prefissati e li abbiamo raggruppati per bande di latitudine. I livelli di pressione ai quali è stata fatta l'interpolazione dei valori di VMR di ozono e di CFC-11 sono elencati in tabella 5, così come le bande di latitudine scelte per il raggruppamento dei dati interpolati.

Livelli di pressione [hPa]	300, 200, 100, 70, 50, 30, 20, 10, 5, 1, 0.1
Bande di latitudine [deg N]	[-90 -80], [-80 -65], [-65 -20], [-20 20], [20 65], [65 80], [80 90]

Tabella 5: *Livelli di pressione e bande di latitudine prese in considerazione.*

Ciascun file ottenuto da questo programma di interpolazione contiene le misure di VMR e i relativi errori di misura per ogni specie presa in considerazione al livello di pressione e banda di latitudine specificati. A parte alcune lacune che verranno evidenziate nel seguito, le misure coprono tutto il periodo che va da luglio 2002 ad aprile 2012.

Il primo filtro applicato ai valori delle misure di VMR è stato quello di non considerare tutte le misure con errore di misura negativo, dovuto al fatto che la matrice di varianza-covarianza dell'equazione 43 calcolata dal processore di Livello 2 di MIPAS è mal condizionata. Il mal condizionamento può essere causato da perdita di sensibilità dovuta a temperature estremamente basse o da opacità dovuta a nubi non filtrate sulla linea di vista. In generale, non sarebbe possibile ricavare errori negativi perché la matrice è definita positiva, ma errori di arrotondamento numerici nel processo di inversione della matrice stessa possono portare alla determinazione di varianze (errori di misura) negativi. In questo senso, quindi, abbiamo evitato di considerare le misure di VMR con errore associato negativo.

Ai valori delle misure di VMR rimaste e ai loro rispettivi errori è stato poi applicato il criterio di Chauvenet (vedi Taylor (1986)) allo scopo di rigettare quelli sospetti. Per eseguire questo criterio a tutte le misure di VMR contenute in ciascun file di pressione e banda di latitudine specificata è stato realizzato un apposito programma nel linguaggio di calcolo MatLab.

Dopo aver applicato questi criteri di selezione alle nostre misure, abbiamo calcolato le medie mensili. Allo scopo, abbiamo creato un programma in MatLab in grado di selezionare le misure di VMR di ciascun giorno, di ciascun mese e di ciascun anno, per poi calcolare le medie mensili e le deviazioni standard della media associate. Per determinare la barra d'errore di ciascun valore di media mensile di VMR è stato considerato anche l'errore sui dati di VMR dovuto al rumore di misura. Per ottenere l'errore di misura associato a ciascuna media mensile sono

state prese le radici della somma dei quadrati di ciascun errore di misura relativo ad un determinato mese e sono state divise per il numero di misure del mese corrispondente. Infine, sono state calcolate le barre d'errore per ciascun valore della media mensile di VMR dalla somma dei quadrati dell'errore di misura della media e delle deviazioni standard della media e posti sotto radice quadrata, per ciascun mese del periodo considerato. I risultati ottenuti sono stati scritti in delle matrici aventi come terza colonna rispettivamente i valori delle medie mensili di VMR e quelli degli errori associati a ciascuna media. Nella prima e seconda colonna le matrici contengono l'anno e il mese corrispondenti a quel valore medio mensile. Tipicamente ogni dato mensile è ottenuto dalla media di circa 100-200 misure.

Le serie temporali delle medie zonali mensili del VMR dell'ozono e del CFC-11 a pressioni e a bande di latitudine selezionate (vedi tabella 5) sono state analizzate e adattate ad una funzione parametrica utilizzando il metodo di Levenberg-Marquardt (LM), ovvero una modifica del metodo di Gauss-Newton, descritto nel capitolo precedente. Il modello parametrico di tendenza utilizzato in questo studio è descritto in equazione 48 e consiste di un termine costante e di uno lineare, di termini per l'oscillazione annuale e semi-annuale e di diversi toni armonici.

$$f(k) = a + bt + e_1qbo_1(t) + e_2qbo_2(t) + gSRF(t) + \sum_{n=1}^8 \left(c_n \cos\left(\frac{wt}{n}\right) + d_n \sin\left(\frac{wt}{n}\right) \right) \quad (48)$$

dove $k = a, b, e_1, e_2, g, c_n, d_n$. La funzione f cercata è quindi funzione dei coefficienti parametrici incogniti.

In questa equazione t è il tempo ed è espresso in mesi, a partire da luglio 2002 ad aprile 2012. a e b rappresentano il termine costante e il coefficiente angolare, rispettivamente. qbo_1 e qbo_2 sono gli indici normalizzati dell'oscillazione quasi biennale (QBO) che si riferiscono rispettivamente ai venti di Singapore a 30 hPa e a 50 hPa. L'indice normalizzato SRF indica la misura del flusso solare radio in unità di frequenza presa alla lunghezza d'onda di 10.7 cm, vicino al picco di emissione radio solare osservato. Questo indice è un eccellente indicatore dell'attività solare generale e correla bene con l'emissione ultravioletta solare. Il coefficiente w all'interno delle funzioni seno e coseno è una costante e vale: $w = \frac{2\pi}{T}$ con $T = 3$ mesi. La sommatoria comprende otto funzioni seno e coseno con periodo di lunghezza nT , includendo quindi oltre all'oscillazione annuale, semi-annuale e stagionale, anche quelle di 9, 15, 18, 21 e 24 mesi.

I coefficienti incogniti a, b, e_1, e_2, g, c_n e d_n con $n = 1, \dots, 8$ sono stati ottenuti adattando alle nostre medie mensili il modello 48 mediante il metodo di Levenberg-Marquardt, con fattore di attenuazione $\lambda = 2$.

Abbiamo realizzato l'algoritmo col linguaggio MatLab. Esso è costituito da due parti direttamente collegate l'una all'altra. In una si richiede come input il vettore delle medie mensili del VMR e quello degli errori su ciascuna media, il vettore del tempo (espresso in mesi) e quello contenente le ipotesi iniziali per i coefficienti da ricavare, mentre nell'altra si calcolano le derivate parziali della matrice Jacobiana J di $f(k)$ rispetto ai coefficienti incogniti. Come output l'algoritmo fornisce il vettore con le stime dei coefficienti e il vettore contenente i rispettivi errori sui valori trovati dei coefficienti. Inoltre, fornisce la matrice di correlazione tra i vari coefficienti e

calcola il valore del χ^2 , definito dal rapporto tra la somma dei quadrati dei residui e i quadrati degli errori associati alle medie mensili.

Il sistema è stato costruito in modo da calcolare il χ^2 n -volte con $n = 1, \dots, step_{max}$ con $step_{max} = 1000$, a meno che non venga soddisfatto un criterio di convergenza specifico. In tutti i casi analizzati il sistema ha sempre raggiunto la convergenza prima di arrivare allo $step_{max}$ prestabilito. Nel nostro sistema la convergenza viene raggiunta quando la differenza in valore assoluto tra χ^2 calcolato all'iterazione i e χ^2 calcolato all'iterazione $i - 1$ è minore di una certa soglia fissata. La soglia scelta è $tol = 10^{-5}$, essendo la precisione di calcolo dell'ordine di 10^{-6} .

Per calcolare il vettore E_{finale} degli errori sui coefficienti, l'algoritmo prende in considerazione il vettore err degli errori sulle medie mensili di VMR. Innanzitutto vengono invertiti i termini di err e poi si costruisce una matrice in cui sulla diagonale compaiono i quadrati di tali termini e zero altrove, come indicato nella seguente equazione:

$$E(i, j) = \begin{cases} \left(\frac{1}{err(i)}\right)^2 & , \text{ per } i = j \\ 0 & , \text{ per } i \neq j \end{cases} \quad (49)$$

Dopodiché E viene moltiplicata a sinistra e a destra per la trasposta di J e per la Jacobiana stessa rispettivamente, come indicato in equazione 50:

$$S_a = J^t E J \quad (50)$$

La matrice risultante S_a viene infine invertita e le radici quadrate dei valori sulla diagonale costituiscono i termini del vettore E_{finale} che stavamo cercando, come è mostrato in equazione 51:

$$E_{finale}(i) = \sqrt{S_a^{-1}(i, j)} , \text{ per } i = j \quad (51)$$

Per ricavare la misura di tendenza dell'ozono e del CFC-11 per il periodo di 10 anni preso in considerazione si moltiplica il coefficiente b di pendenza mensile della curva fittante per 120 per ottenere la tendenza espressa in ppmv/decade e in pptv/decade, rispettivamente.

In equazione 52 si indica il tipo di normalizzazione che è stata adottata per gli indici della QBO a 30 hPa e a 50 hPa e per l'indice del flusso solare radio a 10.7 cm.

$$\varphi(t) = 2 \left(\frac{\varphi(t) - \langle \varphi(t) \rangle}{\varphi_{max} - \varphi_{min}} \right) \quad (52)$$

Con φ si indica i termini solare e dell'oscillazione quasi biennale e il simbolo $\langle \rangle$ rappresenta la media sul periodo di 11 anni che va dal 2002 al 2012 (estremi compresi). Sarà poi l'algoritmo utilizzato a prendere i $\varphi(t)$ che corrispondono ai mesi in cui sono state calcolate le medie del VMR delle specie considerate. La normalizzazione di questi indici rende tutti i coefficienti ricavati direttamente confrontabili tra loro dal punto di vista numerico.

Inserire nell'equazione 48 i termini della QBO a 30 e a 50 hPa è di fondamentale importanza per ottenere una curva che si adatti abbastanza bene ai nostri dati al

fine di ottenere delle misure di tendenza che siano il più realistiche possibile (vedi Khosrawi *et al.* (2012)).

L'indice della QBO, conosciuto come "Oscillazione Quasi Biennale" o "Venti di Singapore", è un fenomeno atmosferico periodico che si sviluppa nella bassa stratosfera equatoriale. Tale indice mette in evidenza l'oscillazione dei venti zonali equatoriali stratosferici che variano la loro direzione di provenienza, spirando alternativamente da est ("Easterlies", indice QBO negativo) e da ovest ("Westerlies", indice QBO positivo). Tale oscillazione si sviluppa all'incirca dai 45 °S ai 40 °N, ponendo però i propri massimi tra i 10 °S e i 10 °N. L'avverbio "quasi" è da attribuire all'irregolarità del periodo, che varia dai 20 ai 36 mesi, con una media pari a circa 28-29 mesi. Il cambio di fase dei venti avviene inizialmente nella parte alta della stratosfera inferiore, ovvero sopra i 30 km (<10 hPa), propagandosi poi, gradualmente, verso le quote inferiori alla velocità di circa 1 km al mese, fino a quando i venti non vengono dissipati entrando nella tropopausa tropicale.

L'effetto più importante della QBO a livello stratosferico è certamente quello di favorire il rimescolamento dello strato di ozono.

Nelle figure 11 e 12 si mostrano rispettivamente gli andamenti degli indici normalizzati dell'oscillazione quasi biennale a 30 hPa e a 50 hPa e quello dell'indice del flusso solare radio a 10.7 cm per il periodo di tempo analizzato nel nostro studio.

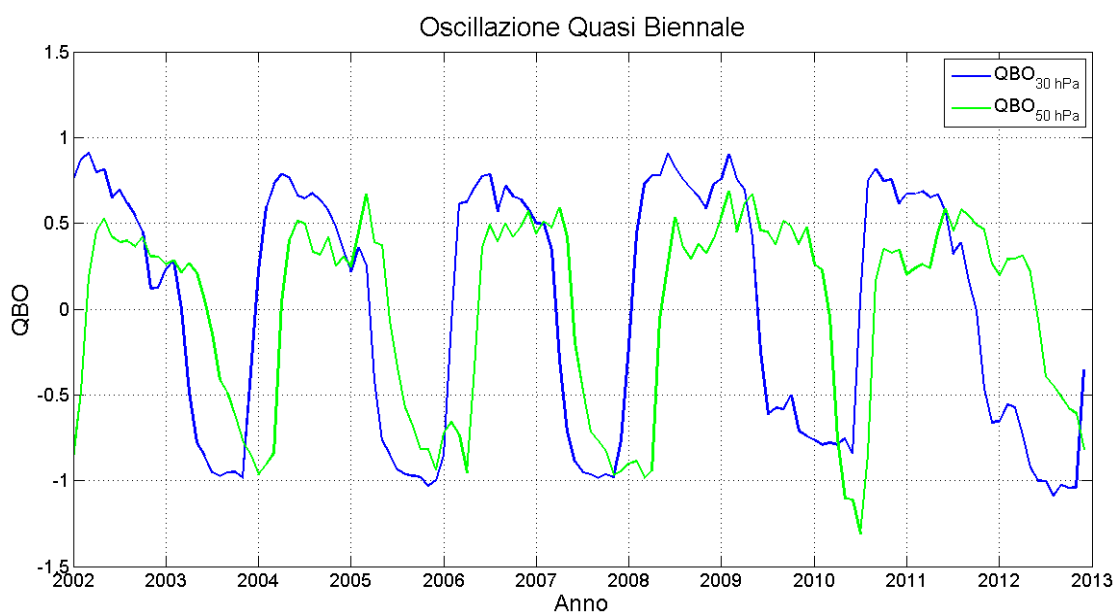


Figura 11: Andamento degli indici normalizzati della QBO a 30 hPa e a 50 hPa, per il periodo di tempo che va dal 2002 al 2012.

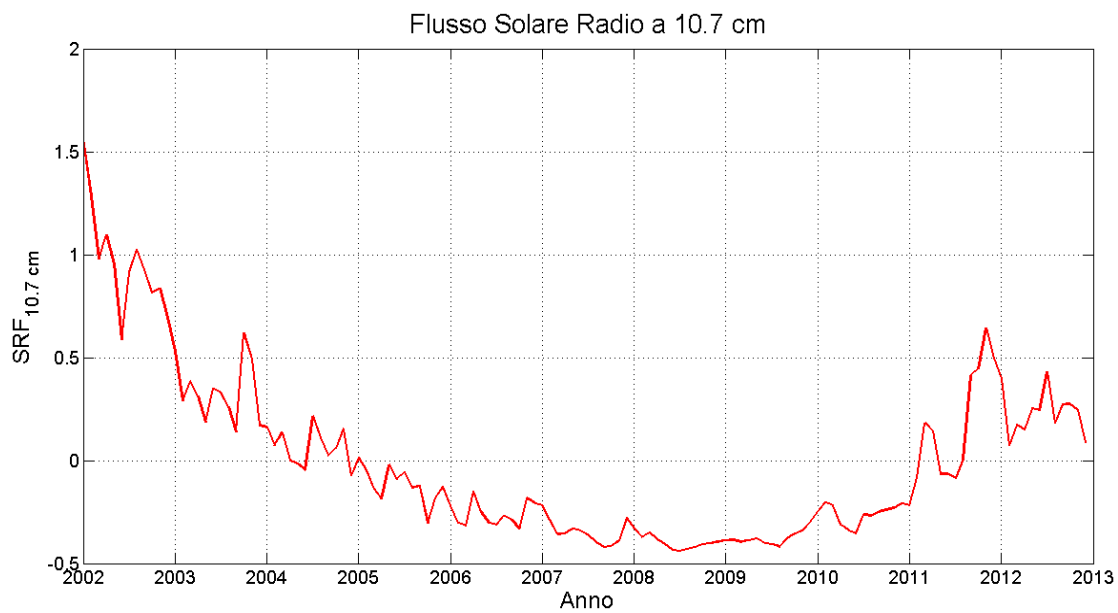


Figura 12: *Andamento dell'indice normalizzato dell'SRF a 10.7 cm, per il periodo di tempo che va dal 2002 al 2012.*

Risultati riguardanti il CFC-11

In figura 13 sono mostrate le distribuzioni delle medie zonali mensili del VMR del CFC-11 tra 100 hPa e 1 hPa per i mesi di settembre 2002, dicembre 2003, marzo 2008 e giugno 2010.

Per il secondo periodo di osservazione di MIPAS i dati di VMR del CFC-11 relativi ai livelli di pressione superiori ai 200 hPa a tutte le bande di latitudine presentano delle anomalie. Tutti i valori degli errori di misura sono negativi e pertanto il metodo di filtraggio dei dati adottato elimina tutte le rispettive misure di VMR. Lo stesso problema è stato riscontrato per la pressione di 100 hPa alla banda di latitudine [-20 20]. È per questo motivo che nelle distribuzioni del marzo 2008 e del giugno 2010 si osserva una mancanza di dati di VMR a questa pressione e a questa banda di latitudine.

I valori maggiori di VMR si vedono in corrispondenza dei tropici, nel ramo ascendente della circolazione di Brewer-Dobson (vedi Cook and Roscoe (2012)). I rapporti di mescolamento in volume diminuiscono all'aumentare dell'altitudine e della latitudine. Questo comportamento è conforme con l'origine troposferica dei CFC attorno alla zona tropicale e all'esaurimento degli stessi nell'aria "invecchiata" (vedi Stiller *et al.* (2012)), ovvero alle quote più elevate e alle alte latitudini.

In queste distribuzioni è ben visibile la diminuzione del CFC-11 tra il settembre 2002 e il giugno 2010, soprattutto nella zona della tropopausa tropicale. La diminuzione del CFC-11 in questa zona è da attribuirsi alle disposizioni del Protocollo di Montreal. L'effetto, però, non si ripercuote nelle aree di pressione più bassa e alle alte latitudini in quanto i CFC hanno un tempo di vita molto lungo; per questo motivo le molecole che sono già presenti in stratosfera sono destinate a rimanervi per un periodo di tempo che va dalle decine alle centinaia di anni.

È possibile confrontare tali distribuzioni con quelle di Kellmann *et al.* (2012) riportate in figura 14. Si tratta di dati ricavati da misure MIPAS, ma con un diverso algoritmo di Livello 2, sviluppato dall'Istituto per la Meteorologia e Ricerca Climatica (IMK) e integrati con un modello per il trattamento dell'equilibrio non termodinamico sviluppato dall'Istituto di Astrofisica dell'Andalucía (IAA).

Anche se le distribuzioni di Kellmann *et al.* (2012) arrivano fino ai 200 hPa, si possono desumere le stesse conclusioni tratte per quelle derivanti dai dati forniti dall'ESA da noi utilizzati.

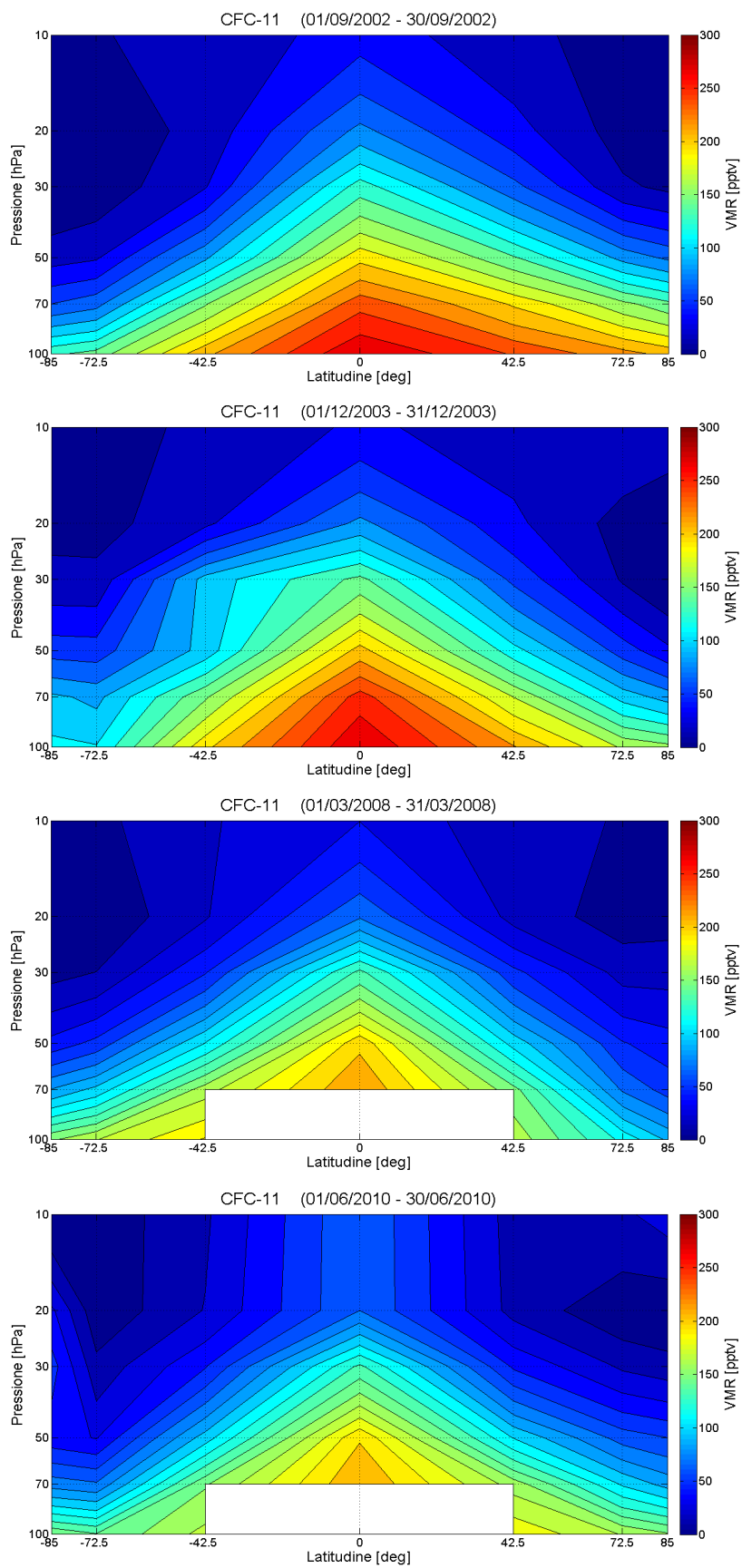


Figura 13: Distribuzione della media mensile zonale del CFC-11 tra 100 e 1 hPa per settembre 2002 (in alto) e a scendere dicembre 2003, marzo 2008 e giugno 2010.

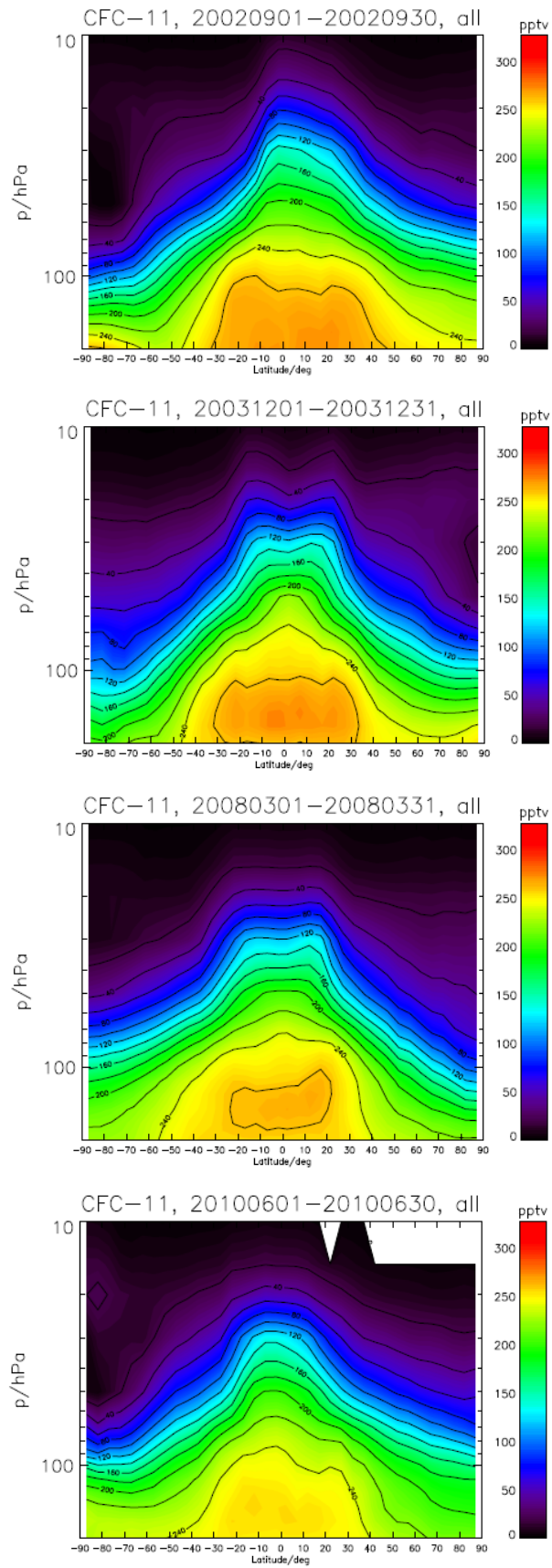


Figura 14: Distribuzione della media mensile zonale del CFC-11 tra 200 e 1 hPa per settembre 2002, dicembre 2003, marzo 2008 e giugno 2010. Sorgente: Kellmann et al. (2012).

La figura 15 illustra la serie temporale del CFC-11 per tutte le bande di latitudine per i dieci anni di osservazioni di MIPAS ai livelli di pressione di 70 hPa, 50 hPa e 20 hPa.

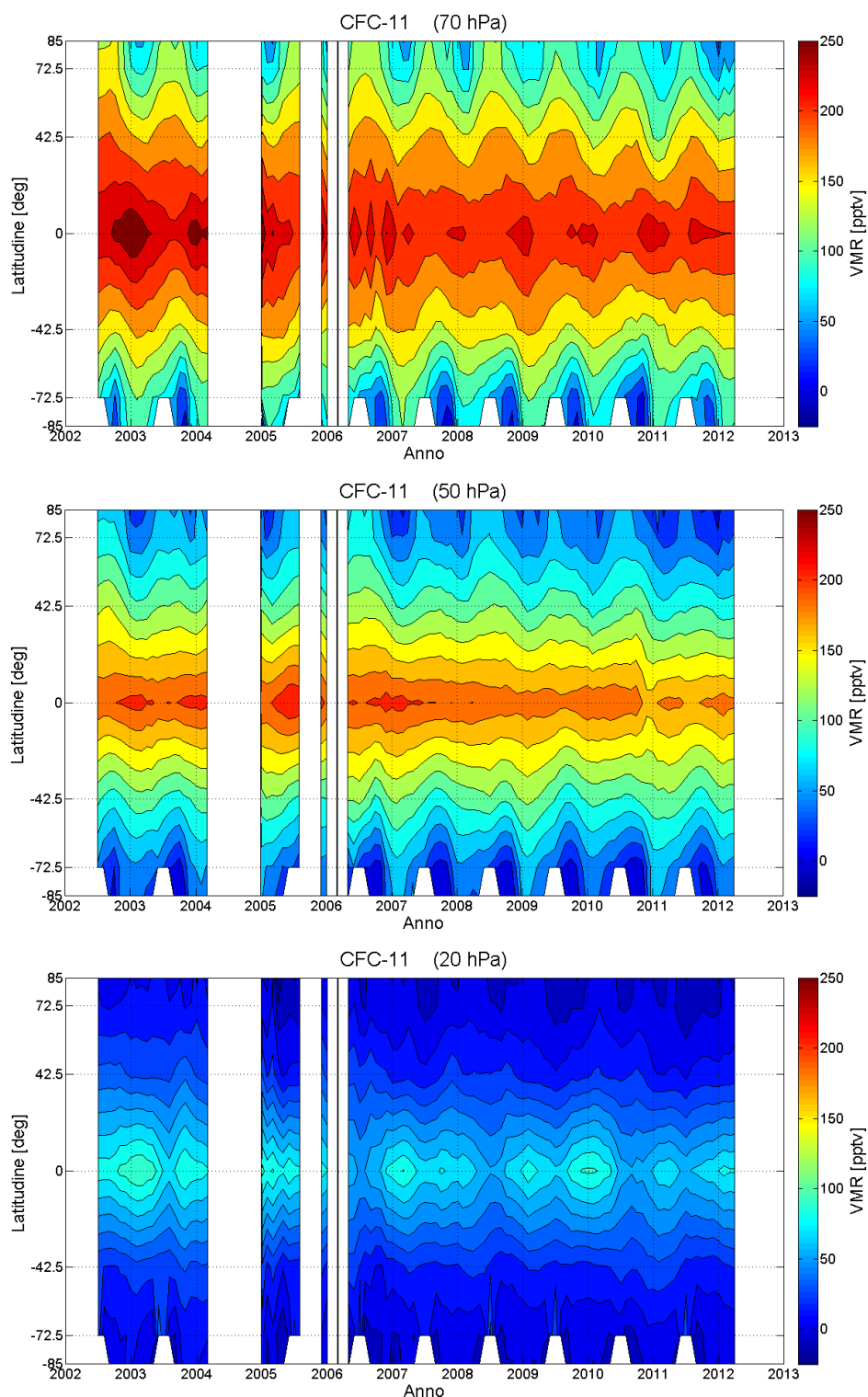


Figura 15: Serie temporale del CFC-11 in funzione della latitudine tra il luglio 2002 e l'aprile 2012, per i livelli di pressione di 70 hPa (in alto), di 50 hPa (al centro) e di 20 hPa (in basso).

Dall'aprile 2004 al dicembre dello stesso anno i dati MIPAS non sono disponibili a causa del malfunzionamento dello strumento già menzionata nella prima sezione del quarto capitolo. Da notare anche la mancanza di dati nella regione polare dell'emisfero sud, da attribuirsi alla presenza di nubi stratosferiche polari, in quanto non è possibile compiere delle misure al di sotto del top della nube. In generale è comunque difficile rivelare i dati di VMR nelle zone polari dell'emisfero meridionale poiché sono molto fredde in inverno e quindi i pochi dati rivelati hanno un peggior rapporto segnale/rumore.

A tutti i livelli di pressione e specialmente alle pressioni più elevate è ben visibile la diminuzione del CFC-11 nel corso dei dieci anni. In tutte e tre le serie temporali si può distinguere il ciclo annuale del CFC-11 con fasi opposte nell'emisfero meridionale rispetto a quello settentrionale. Tutte le serie temporali mostrano il massimo di VMR nella zona tropicale, il quale aumenta man mano che ci si sposta verso livelli di pressione maggiori. Inoltre si nota una leggera asimmetria rispetto all'equatore nella distribuzione longitudinale del VMR del CFC-11, mostrando valori più elevati alle latitudini settentrionali, probabilmente dovuto alla maggiore industrializzazione dei Paesi dell'emisfero settentrionale.

In figura 16 è possibile confrontare le serie temporali di figura 15 con quelle ricavate da Kellmann *et al.* (2012).

Le serie temporali di Kellmann *et al.* (2012) per i tre livelli di pressione si fermano all'aprile 2011, ovvero un anno prima della fine della missione MIPAS.

Nelle distribuzioni illustrate in figura 16 è più visibile la caratteristica di asimmetria longitudinale tra i due emisferi, da attribuirsi probabilmente alla scelta di bande di latitudine più piccole. Un'altra differenza sta nel fatto che Kellmann *et al.* (2012) non hanno adottato lo stesso intervallo di VMR (gamma di colori) per i diversi livelli di pressione e perciò risulta meno intuitivo il confronto tra le serie temporali delle due figure.

Andiamo ora ad analizzare in modo più quantitativo la tendenza del CFC-11 durante i 10 anni di misure di MIPAS. Il termine lineare dell'analisi dei dati MIPAS stimato col metodo di LM descritto sopra rappresenta la tendenza a breve termine dell'evoluzione temporale della specie considerata, in questo primo caso del CFC-11, basata su medie zonali mensili del VMR in bande di latitudine fissate per livelli di pressione selezionati.

Prendendo in considerazione la distribuzione zonale media e la serie temporale del CFC-11 riportate in figura 13 e 15, si è scelto di mostrare graficamente solo le tendenze del CFC-11 relative alle pressioni di 100 hPa, 70 hPa, 50 hPa, 30 hPa e 20 hPa alle bande di latitudine $[-65 -20]$, $[-20 20]$, $[20 65]$. Alle bande di latitudine superiori ai 65°S e ai 65°N la variabilità naturale del VMR del CFC-11 è talmente grande che risulta impossibile ottenere una stima di tendenza ragionevole col metodo adottato. Inoltre, man mano che si procede verso latitudini più estreme (sia verso nord che verso sud) e verso livelli di pressione più bassi, i dati disponibili per lo studio diminuiscono sensibilmente, impedendo di compiere una statistica adeguata, considerando che già 10 anni non sono molti per un'analisi di tendenza.

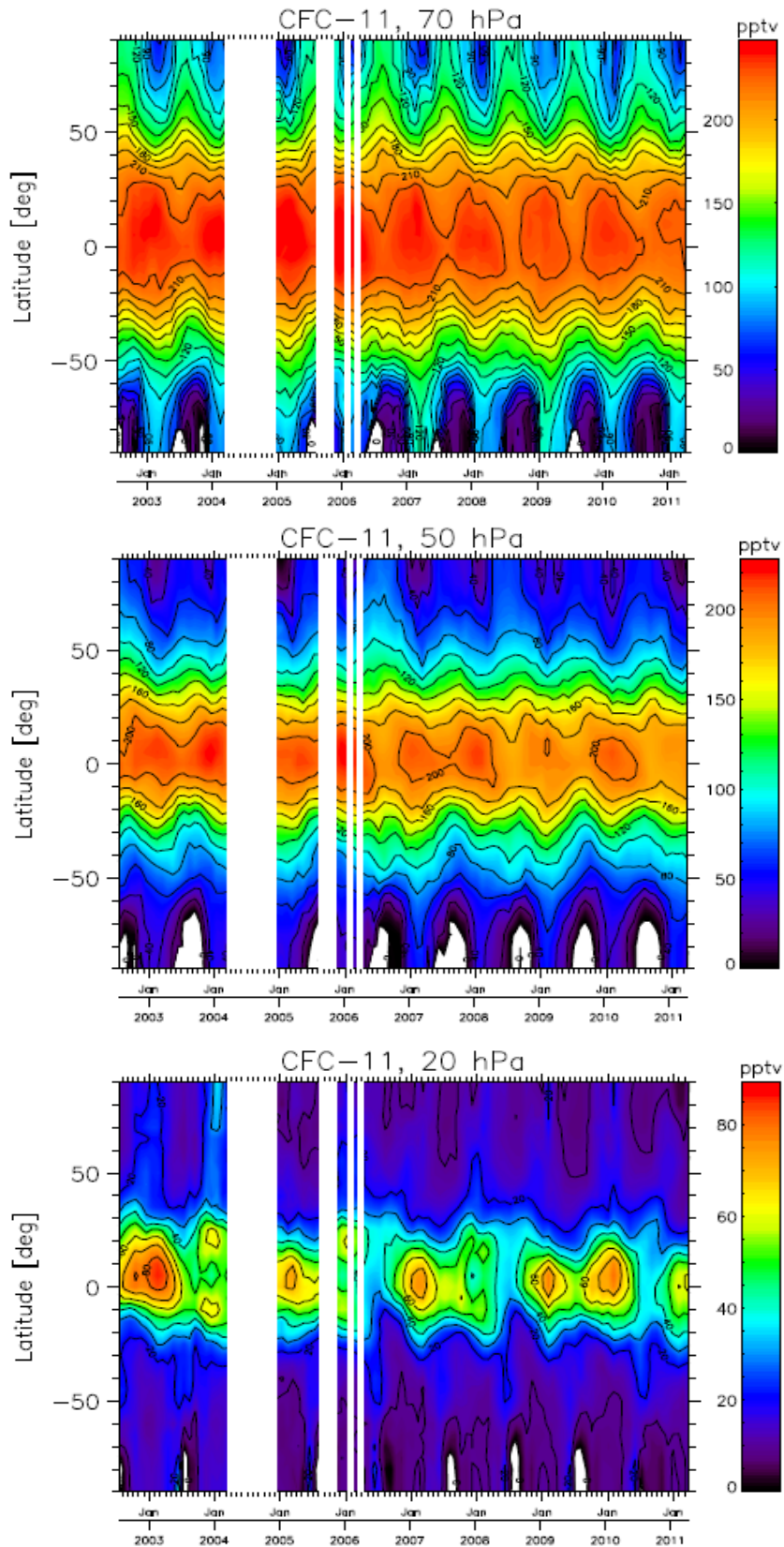


Figura 16: Serie temporale del CFC-11 in funzione della latitudine tra il luglio 2002 e l'aprile 2011, per le pressioni di 70 (in alto), 50 (al centro) e 20 hPa (in basso). Sorgente: Kellmann et al. (2012).

Nelle figure 17, 18, 19, 20 e 21 si mostra l'evoluzione temporale del CFC-11 a bande di latitudine e livelli di pressione selezionati. Ogni grafico mostra i valori medi del VMR del CFC-11 di MIPAS con le rispettive bande d'errore (quadrati blu e verdi), la curva del modello (equazione 48) che meglio si adatta ai dati (linea rossa) e la retta di tendenza per la serie temporale in questione (linea marrone), costituita dal termine costante e da quello lineare ricavati con metodo LM. Sotto ad ogni grafico vengono mostrati anche i residui, cioè le differenze tra le medie mensili dei nostri dati e la curva ottenuta dall'approssimazione di LM. Il valore di tendenza trovato in ogni fit è mostrato nel riquadro all'interno di ogni figura.

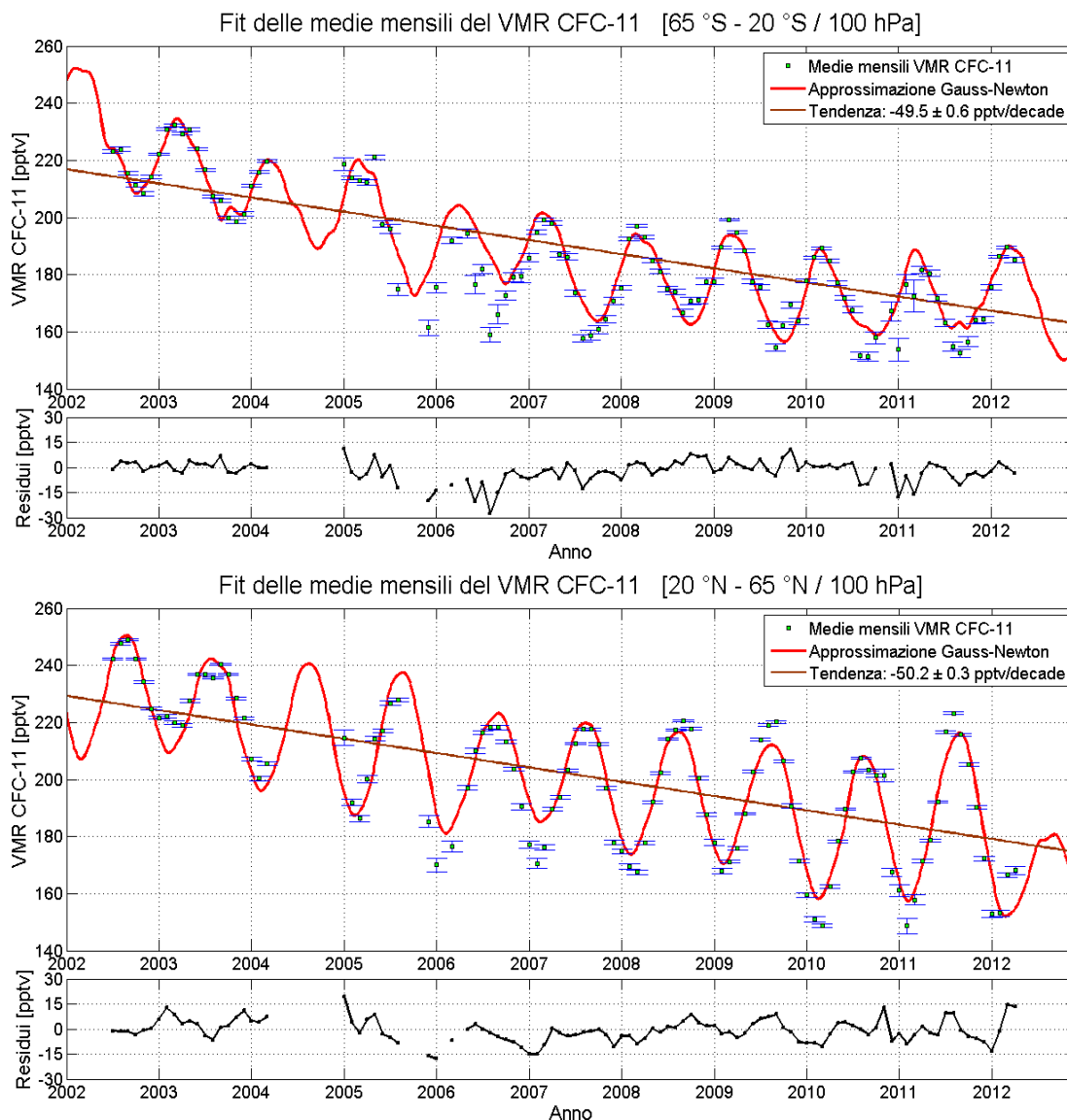


Figura 17: Ciascun grafico grande mostra le medie mensili con il loro errore (punti blu), il modello fittante (equazione 48, curva rossa) e il termine lineare del modello (curva marrone). Ciascun grafico piccolo mostra i residui del fit, cioè le differenze tra le medie mensili osservate e il corrispondente valore calcolato col modello. I risultati mostrati si riferiscono a CFC-11 a 100 hPa per le bande di latitudine [-65 -20] (in alto) e [20 65] (in basso).

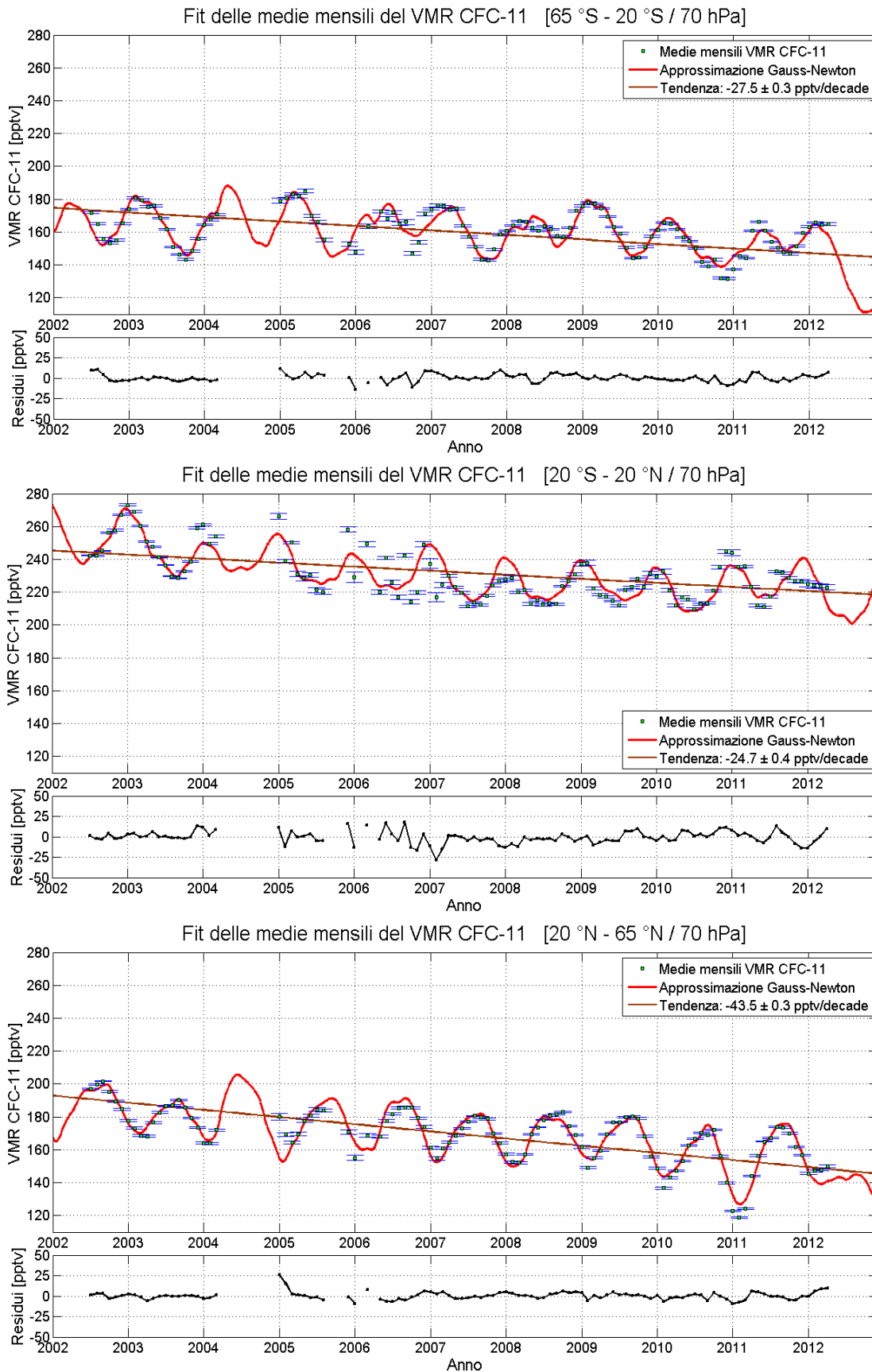


Figura 18: Come in figura 17 ma per il livello di pressione di 70 hPa alla banda di latitudine [-65 -20] (in alto), [-20 20] (al centro) e [20 65] (in basso).

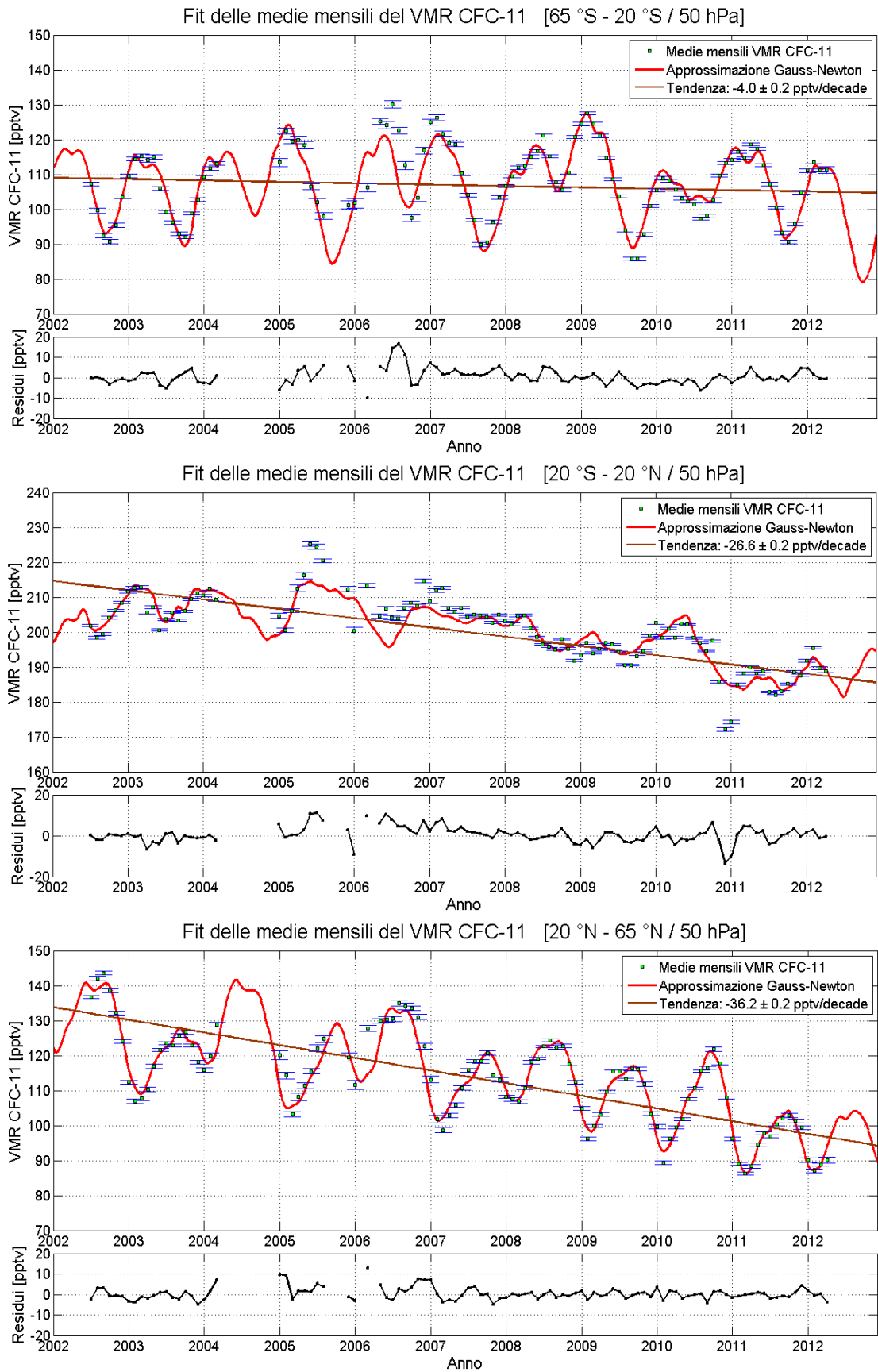


Figura 19: Come in figura 18 ma per il livello di pressione di 50 hPa.

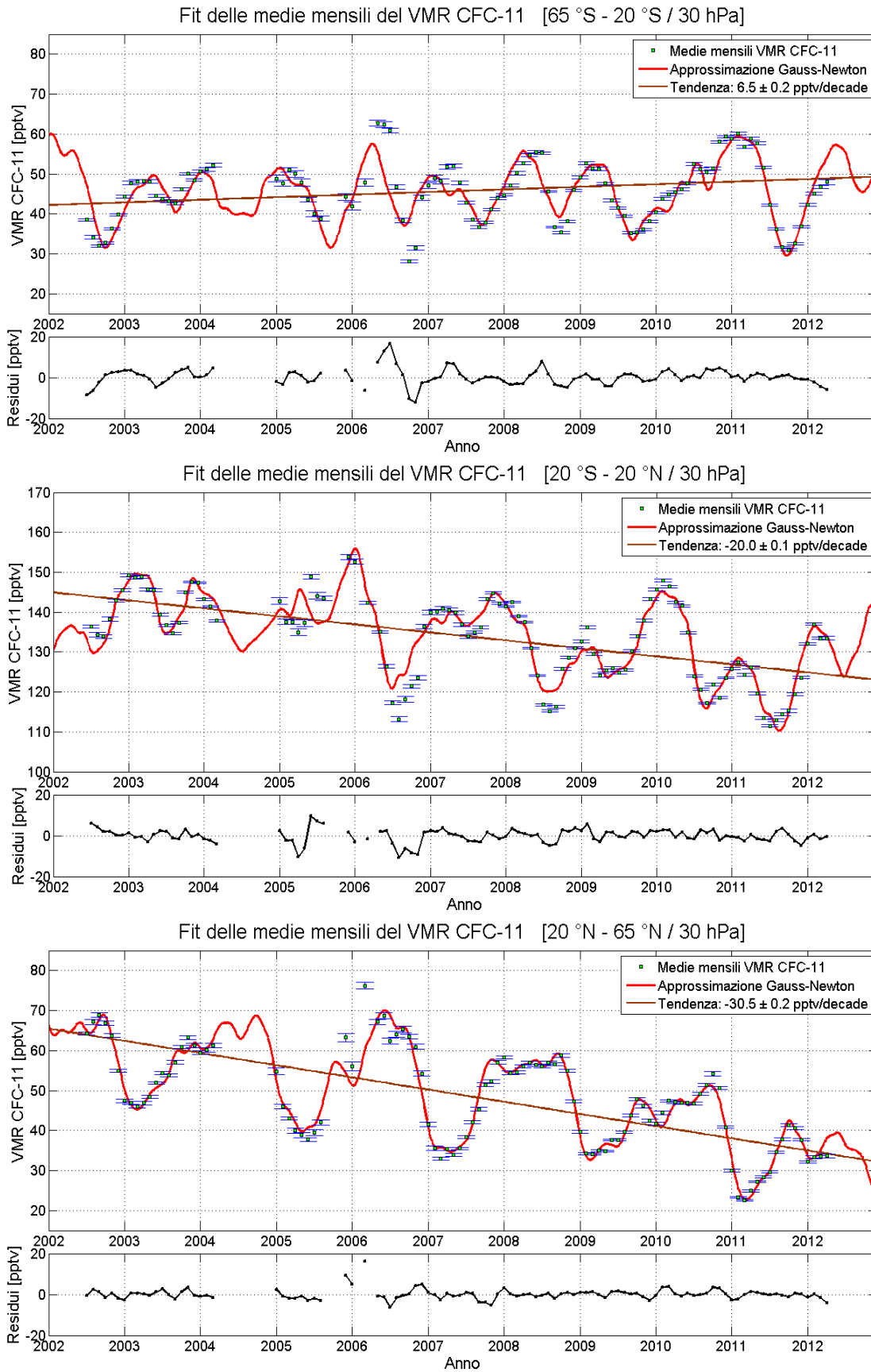


Figura 20: Come in figura 18 ma per il livello di pressione di 30 hPa.

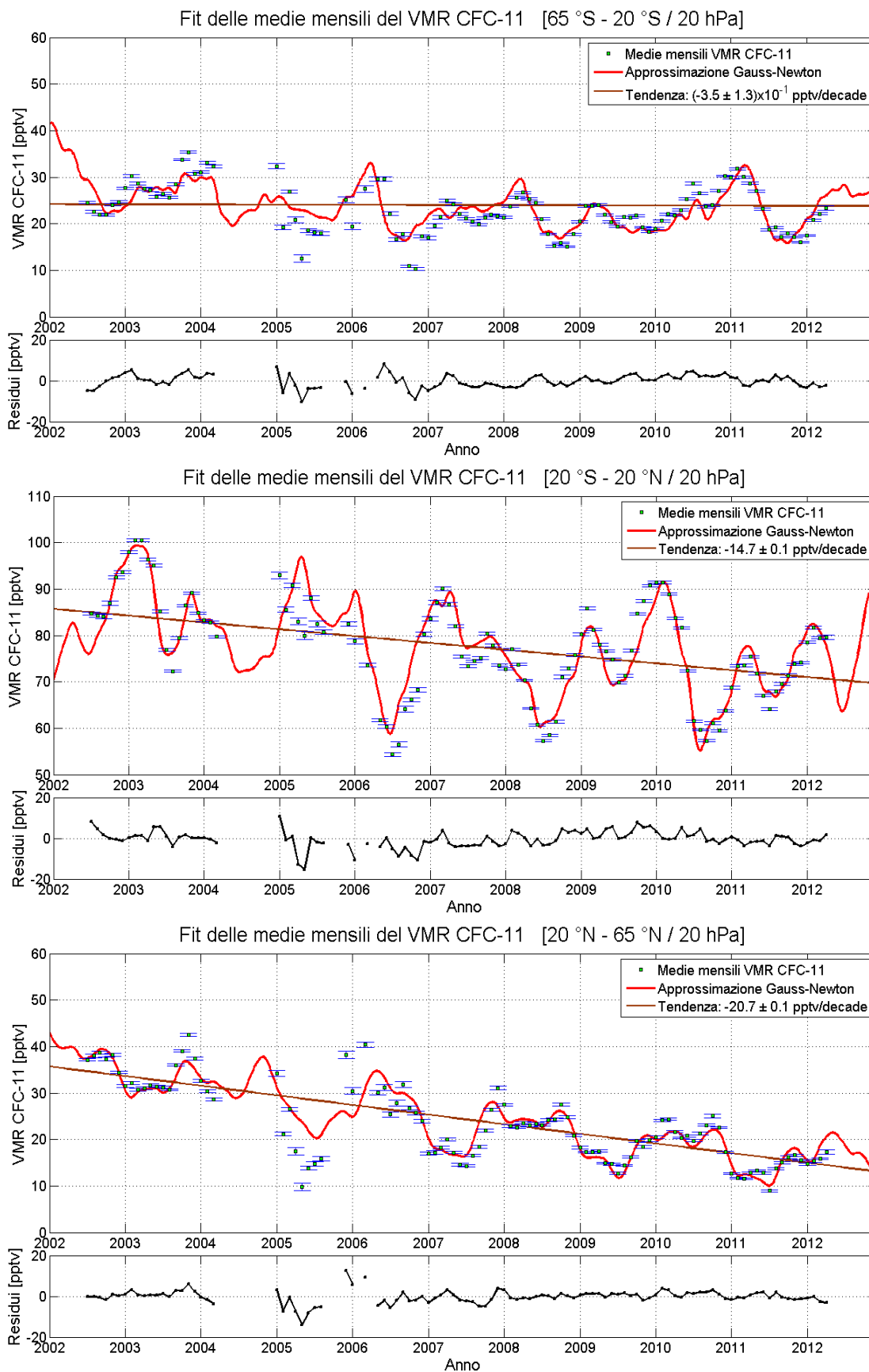


Figura 21: Come in figura 18 ma per il livello di pressione di 20 hPa.

I grafici delle figure 17 e 18 sono stati rappresentati utilizzando lo stesso intervallo di valori di VMR sull'asse delle ordinate, in modo da poter visualizzare meglio le differenze che intercorrono tra una banda di latitudine e l'altra allo stesso livello di pressione. Si è adottato lo stesso criterio di confronto anche per l'asse y dei residui. Per le figure 19, 20 e 21, invece, non si è potuto adottare la stessa scala di valori in ordinata, in quanto i valori di VMR del CFC-11 per la banda di latitudine $[-20\ 20]$ sovrastano largamente quelli alle altre due bande di latitudine considerate e una rappresentazione grafica dell'evoluzione temporale del CFC-11 sullo stesso intervallo di valori di VMR sarebbe risultata poco chiara. In compenso, però, l'ampiezza delle divisioni delle scale di VMR nell'asse delle y è uguale per tutti i grafici ad uno stesso livello di pressione, in modo che almeno l'ampiezza delle varie curve sia confrontabile. In ascissa compare invece il periodo di tempo sul quale è stata fatta tale analisi, che va dal luglio 2002 all'aprile 2012.

Per il livello di pressione di 100 hPa non si è potuta rappresentare la serie temporale del CFC-11 relativa alla banda di latitudine $[-20\ 20]$ per le stesse motivazioni espresse in precedenza nella descrizione della figura 13.

In generale, si osserva una diminuzione piuttosto netta del VMR del CFC-11 negli anni, come ci si aspettava (vedi Elkins *et al.* (1993)), in quasi tutte le latitudini e le pressioni considerate. Vi è un unico caso in cui è stato calcolato un valore positivo di tendenza del CFC-11, alla banda di latitudine $[-65\ -20]$ a 30 hPa.

Alle pressioni più alte si può distinguere facilmente il ciclo annuale del CFC-11, cosa che non è più possibile man mano che ci si sposta a livelli di pressione più bassi, dove il ciclo annuale lascia il posto ai cicli con periodo minore. Si nota, inoltre, una diminuzione dell'ampiezza del ciclo annuale anche spostandosi dalle medie latitudine alle latitudini tropicali. In generale, la periodicità quasi biennale dei venti di Singapore non è visibile per le serie temporali del CFC-11, a parte un leggero accenno alle medie latitudini settentrionali a 50 hPa in figura 19.

In figura 22 vengono riportate alcune delle evoluzioni temporali del CFC-11 analizzate da Kellmann *et al.* (2012), in modo da poter fare un confronto diretto con le serie temporali ricavate da noi.

Anche se le bande di latitudine scelte da Kellmann *et al.* (2012) non combaciano perfettamente con le nostre e anche se assumono una scala verticale di altitudine anziché di pressione, si può comunque fare un confronto sui valori medi di VMR del CFC-11 calcolati e sui valori di tendenza stimati.

Il primo grafico di figura 22 lo si può confrontare con quello da noi ricavato e riportato in figura 17, relativo alla banda di latitudine $[-65\ -20]$ al livello di pressione 100 hPa. Entrambe le serie temporali dei valori medi di VMR del CFC-11 mostrano un valore di offset della curva fittante molto simile, attorno ai 220 ppmv. La misura di tendenza stimata da noi, però, è maggiore rispetto a quella riportata nel primo grafico di figura 22. L'andamento del ciclo annuale è ben visibile in entrambe le serie temporali.

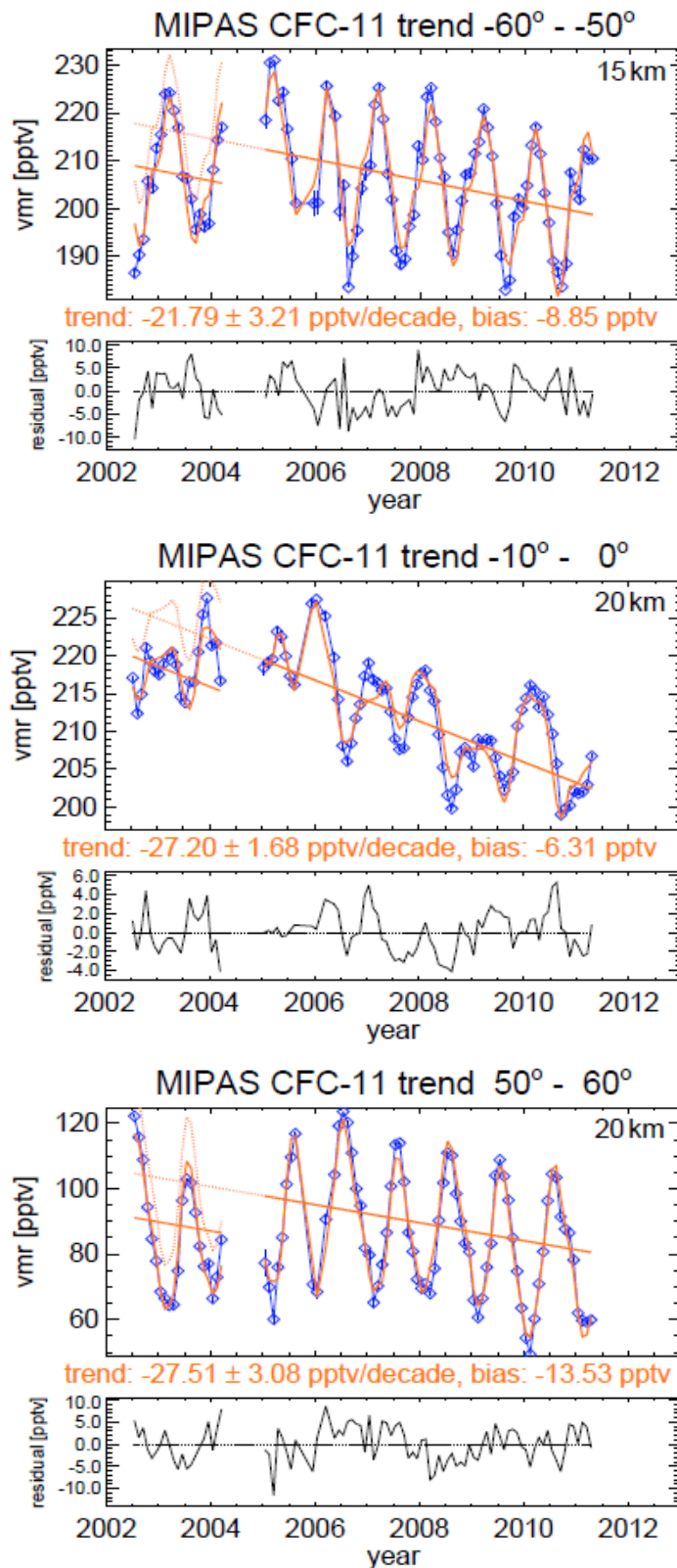


Figura 22: Evoluzione temporale del CFC-11 per la banda di latitudine $[-60 -50]$ a 15 km (in alto), per quella a $[-10 0]$ a 20 km (al centro) e per quella a $[50 60]$ a 20 km (in basso). I dati di MIPAS mediati mensilmente sono i diamanti blu. La curva arancione è il fit che meglio approssima tali dati e il termine lineare della regressione è rappresentato dalla retta arancione. Sorgente: Kellmann et al. (2012).

L'evoluzione temporale illustrata nel grafico centrale di figura 22 la possiamo confrontare con quella di figura 19 relativa alla banda di latitudine $[-20\ 20]$ a 50 hPa. In entrambe le serie temporali si nota la diminuzione dell'ampiezza del ciclo annuale, che lascia il posto ai cicli di periodo inferiore, anche se questo comportamento è più accentuato nel grafico dell'evoluzione temporale calcolata da noi. Continuando il confronto tra le due analisi dei dati MIPAS, si evince che l'intervallo di valori di VMR e il valore di tendenza stimato a queste bande di latitudine e a questi livelli di pressione (altitudine) sono molto simili.

Infine, si può confrontare il grafico in basso di figura 22 con quello di figura 19 per la banda di latitudine $[20\ 65]$ sempre per il livello di pressione di 50 hPa. Nella nostra evoluzione temporale si distingue meglio la componente della curva fittante dovuta alla QBO e i valori di VMR del CFC-11 da noi ricavati sono più alti rispetto a quelli ritrovati da Kellmann *et al.* (2012). Anche le misure della tendenza sono leggermente diverse, ma la nostra stima rientra nella barra d'errore corretta per bias di quella calcolata da Kellmann *et al.* (2012).

In generale, le differenze riscontrate tra i nostri risultati e quelli di Kellmann *et al.* (2012) possono essere imputabili a diversi fattori, che sono elencati qui di seguito:

- I processori utilizzati per il recupero dei profili del CFC-11 sono diversi. Kellmann *et al.* (2012) utilizza il processore sviluppato da IMK/IAA, mentre noi quello sviluppato dall'ESA.
- La funzione di regressione che meglio si adatta ai dati è leggermente diversa. La nostra equazione contiene in più il termine del flusso radio solare a 10.7 cm.
- Le bande di latitudine utilizzate sono diverse. Kellmann *et al.* (2012) utilizzano intervalli di latitudine di 10 °. Una suddivisione più fitta rispetto alla nostra.
- La nostra analisi è stata fatta sulla base di una scala verticale di pressione, invece Kellmann *et al.* (2012) hanno utilizzato quella di altezza.
- I periodi di tempo utilizzati per le due analisi di tendenza non coincidono perfettamente. La nostra serie temporale va dal 2002 al 2012, ovvero comprende un anno in più di misure rispetto a quella considerata da Kellmann *et al.* (2012) che arriva al 2011.

Per visualizzare meglio i risultati di tendenza ottenuti dalla nostra analisi, si sono raffigurati graficamente in figura 23 i valori di tendenza del CFC-11 del periodo preso in considerazione, in funzione della latitudine e della pressione.

Da questa distribuzione latitudinale e di pressione delle tendenze del CFC-11 è ben visibile la generale diminuzione dei valori di VMR del CFC-11 nel corso dei 10 anni analizzati. Si riscontra un unico valore leggermente positivo al livello di pressione di 30 hPa alla banda delle medie latitudini meridionali. I valori maggiori di tendenza negativa si riscontrano ai livelli di pressione più alti a 100 hPa ad entrambe le bande delle medie latitudini nord sud, mentre man mano che si scende di pressione i valori assoluti di tendenza diminuiscono. Questo comportamento

rispecchia molto bene quello che avevamo già intuito dalle distribuzioni del CFC-11 in figura 13 e 15, da attribuirsi quasi sicuramente alle disposizioni sul CFC-11 emanate dal protocollo di Montreal.

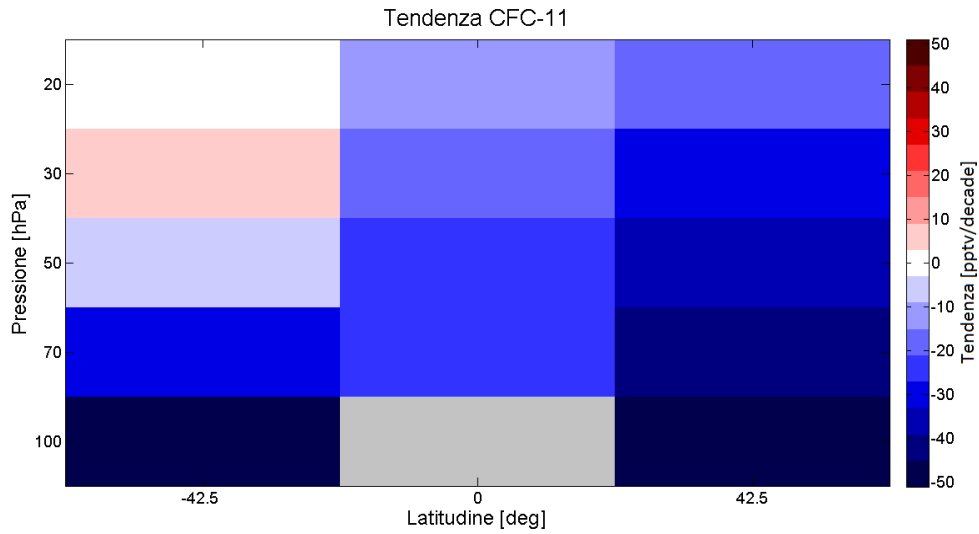


Figura 23: *Tendenza del CFC-11 per il periodo 2002-2012 in funzione delle bande di latitudine [-65 -20], [-20 20], [20 65] e delle pressioni 100, 70, 50, 30 e 20 hPa. Il rettangolo grigio indica che il dato è assente.*

Possiamo confrontare i nostri risultati con quelli ottenuti da Kellmann *et al.* (2012), riportati in figura 24.

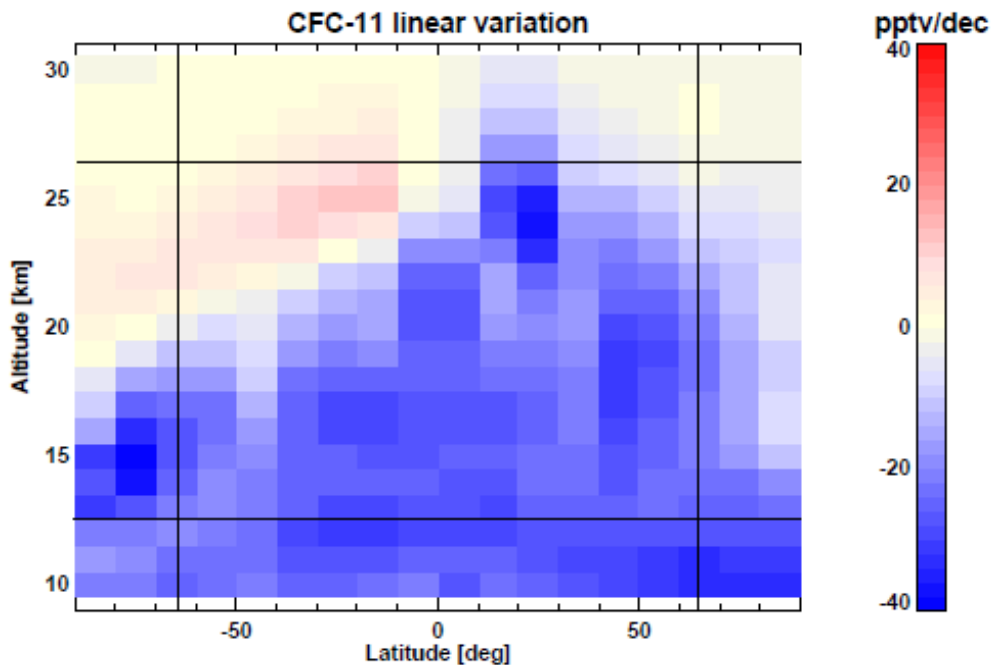


Figura 24: *Tendenza del CFC-11 per il periodo 2002-2011 in funzione della latitudine e della quota. Sorgente: Kellmann et al. (2012).*

Dal confronto, è ben visibile che le due analisi forniscono risultati compatibili.

Risultati riguardanti l'ozono

La figura 25 mostra le medie zonali mensili dell'ozono tra 50 e 0.1 hPa per il mese di maggio degli anni 2003 e 2011.

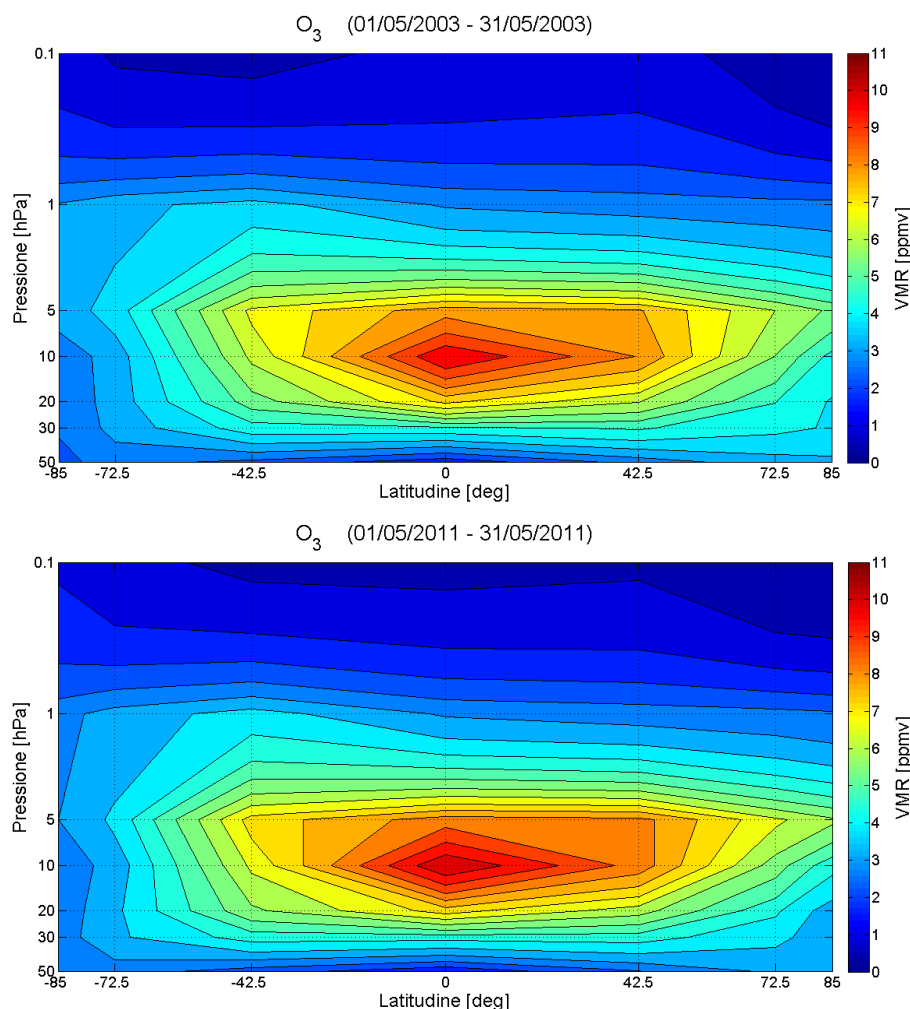


Figura 25: Distribuzione zonale media dell'ozono tra 50 hPa e 0.1 hPa per maggio 2003 e maggio 2011. In ascissa vengono indicati i valori medi delle sette bande di latitudine elencate in tabella 5.

Sono state considerate anche le distribuzioni zonali medie dell'ozono nel mese di maggio degli anni 2005 e 2009, ma non essendo stata riscontrata un'apprezzabile variazione tra le quattro distribuzioni, si è scelto di mostrare solo la prima e l'ultima.

In entrambe le distribuzioni si vedono i rapporti di mescolamento maggiori tra i 20 e i 5 hPa con un picco a 10 hPa alla banda di latitudine che va dai 20 °S ai 20 °N e a 5 hPa alle altre bande di latitudine. L'aumento dei valori di VMR tra il maggio 2003 e il maggio 2011 si nota leggermente solo per questa fascia di pressione e latitudine, mentre altrove i valori di VMR sembrano rimanere costanti. Questa è

la zona di formazione dell'ozono (vedi secondo capitolo), ma dalla figura si possono osservare valori non trascurabili di rapporto di mescolamento in volume dell'ozono anche alle medie e alte latitudini, in risposta alla circolazione di Brewer-Dobson già discussa nei primi capitoli.

In figura 26 si illustra l'evoluzione dell'ozono per tutte le bande di latitudine tra il luglio 2002 e l'aprile 2012.

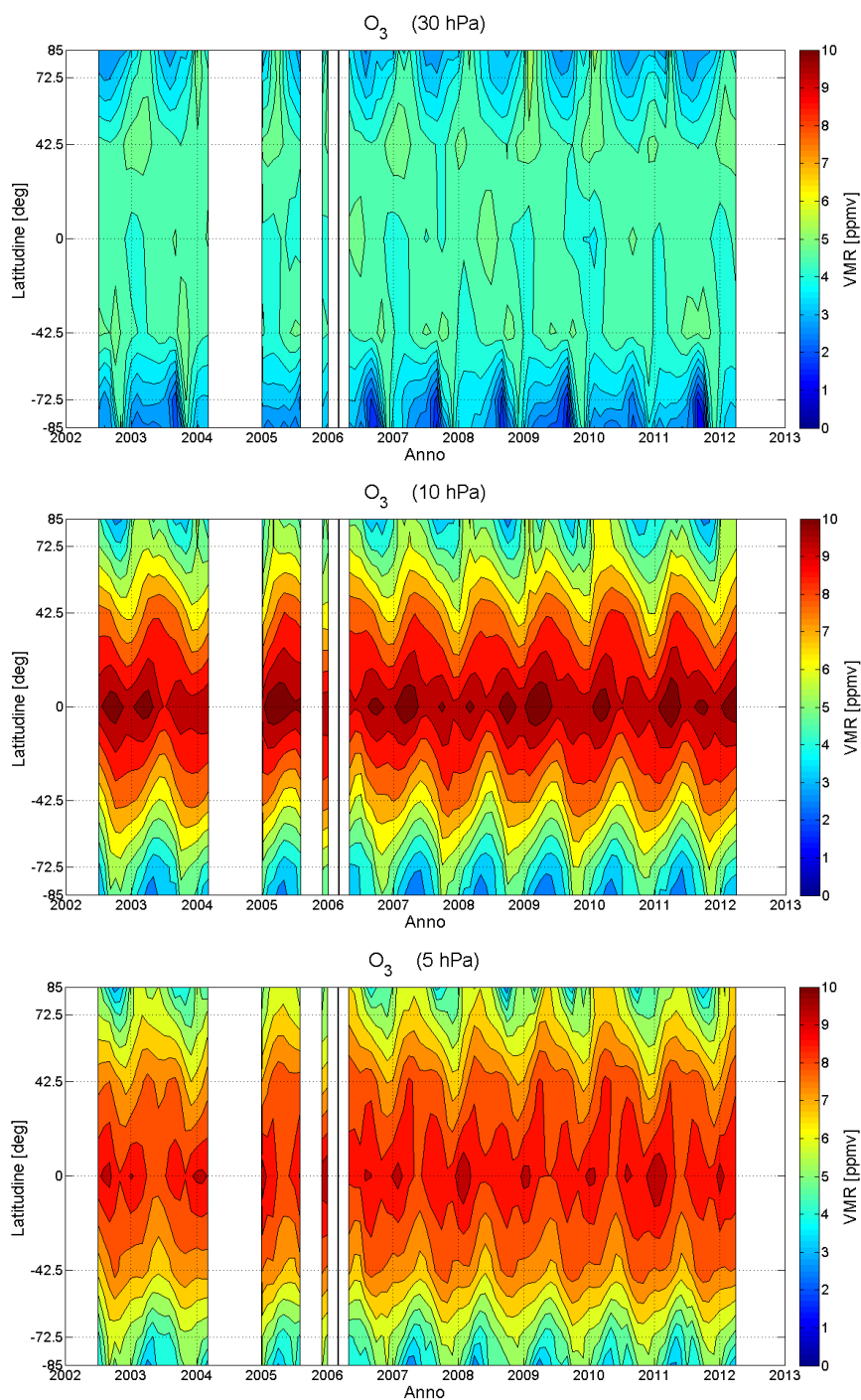


Figura 26: Serie temporale dell'ozono in funzione della latitudine tra il luglio 2002 e l'aprile 2012, per i livelli di pressione di 30 hPa, 10 hPa e 5 hPa.

Anche in queste distribuzioni, come per quelle del CFC-11, si nota che non ci sono stati dati disponibili dall'aprile al dicembre 2004.

Anche per l'ozono il ciclo annuale è ben visibile, in fase opposta nei due emisferi (vedi London *et al.* (1977)).

Il minimo di VMR è rivelato durante il periodo invernale dei rispettivi emisferi e alle alte latitudini polari, con valori più bassi nell'emisfero sud. Tali distribuzioni sono consistenti con la fisica e la dinamica della stratosfera polare; a causa dei sei lunghi mesi di buio e della formazione del cosiddetto vortice polare descritto alla fine del terzo capitolo i valori rivelati del VMR dell'ozono nella regione polare stratosferica sono davvero molto bassi.

I valori più elevati, invece, si hanno nella banda di latitudine [-20 20] in corrispondenza degli equinozi. Alla pressione di 10 hPa osserviamo dei picchi di VMR in questa banda di latitudine e una diminuzione alquanto marcata man mano che ci si sposta verso le alte latitudini; salendo o scendendo di pressione, invece, la distribuzione diventa sempre più omogenea, con i valori più alti di VMR in tutta la fascia che si estende dalle medie latitudini meridionali a quelle settentrionali.

Infine, come per il CFC-11, si osserva anche nel caso dell'ozono una leggera asimmetria nella distribuzione latitudinale rispetto all'equatore, con i valori maggiori di VMR spostati qualche grado verso nord, dovuto probabilmente al maggior scambio di masse d'aria tra le medie e le alte latitudini settentrionali.

Ora andiamo ad analizzare più in dettaglio il comportamento dell'ozono nell'intervallo di tempo luglio 2002 - aprile 2012 attraverso l'analisi di tendenza dello stesso, così come abbiamo fatto per il CFC-11.

Nelle figure 27, 28, 29, 30 e 31 si mostra l'evoluzione temporale dell'ozono a bande di latitudine e livelli di pressione selezionati.

Adottando le stesse considerazioni fatte anche per il CFC-11, i livelli di pressione scelti per l'ozono sono 30 hPa, 20 hPa, 10 hPa, 5 hPa e 1 hPa e le bande di latitudine sono [-65 -20], [-20 20] e [20 65].

Come per il CFC-11, ogni grafico mostra i valori medi mensili del VMR dell'ozono di MIPAS (quadrati blu e verdi), la curva ottenuta dal modello (equazione 48) che meglio si adatta ai dati (linea rossa) e la retta di tendenza (linea marrone). Ancora una volta si riportano in basso i valori dei residui tra le medie mensili dei nostri dati e la curva ottenuta col metodo di LM. I grafici di ogni figura sono stati rappresentati utilizzando lo stesso intervallo di valori di VMR sull'asse delle ordinate, in modo da poter visualizzare meglio le differenze che intercorrono tra una banda di latitudine e l'altra allo stesso livello di pressione. Si è adottato lo stesso criterio di confronto anche per l'asse delle ordinate nel grafico dei residui.

In generale, si osserva un leggero aumento del VMR dell'ozono negli anni, come ci si aspettava, ma non a tutte le latitudini e non a tutti i livelli di pressione considerati.

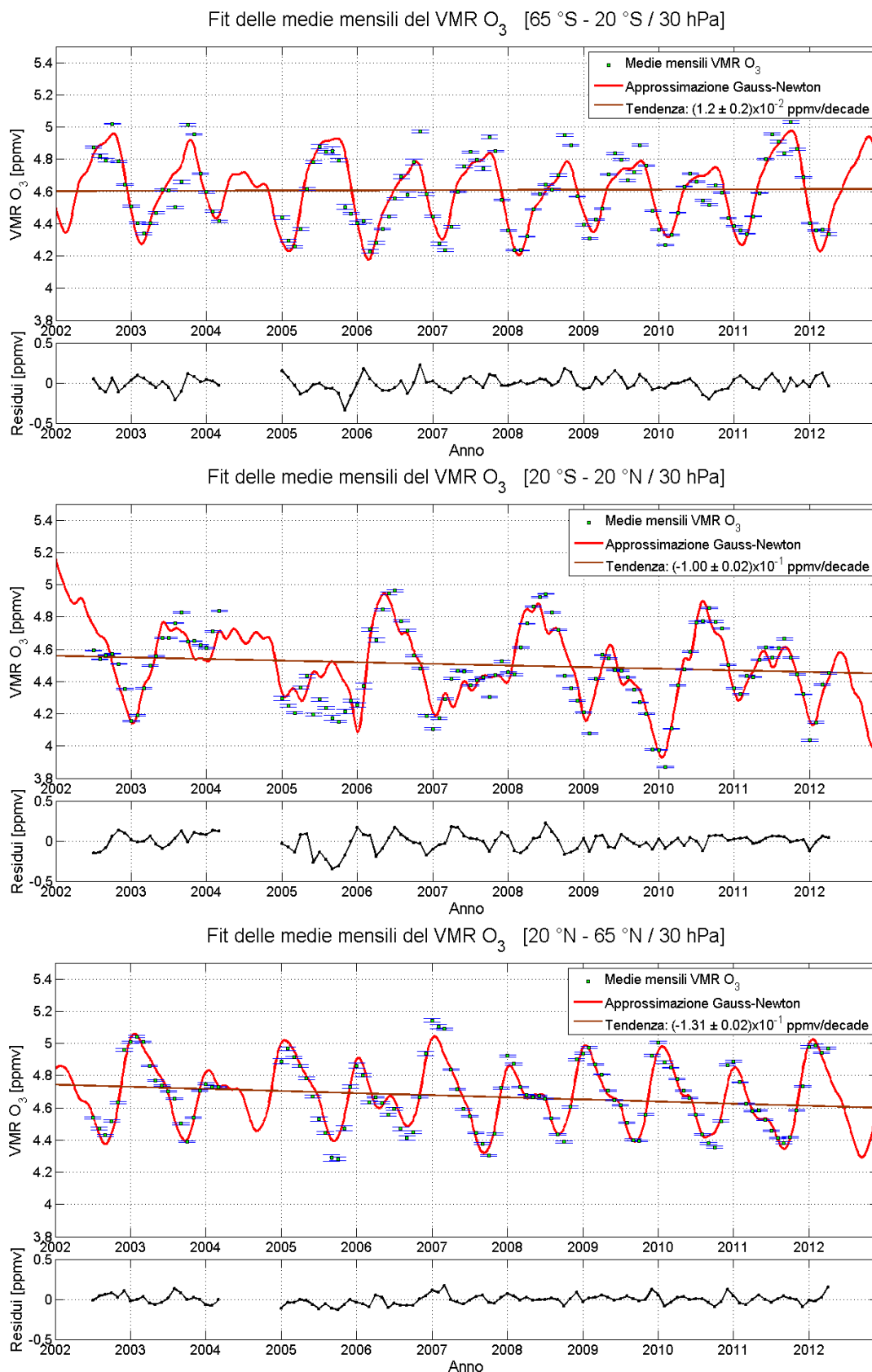


Figura 27: Per ogni grafico grande: medie mensili con il loro errore (punti blu), modello fittante (curva rossa) e termine lineare del modello (curva marrone). Ogni grafico piccolo mostra i residui del fit. Risultati riferiti all'ozono a 30 hPa per le bande di latitudine [-65 -20] (in alto), [-20 20] (al centro) e [20 65] (in basso).

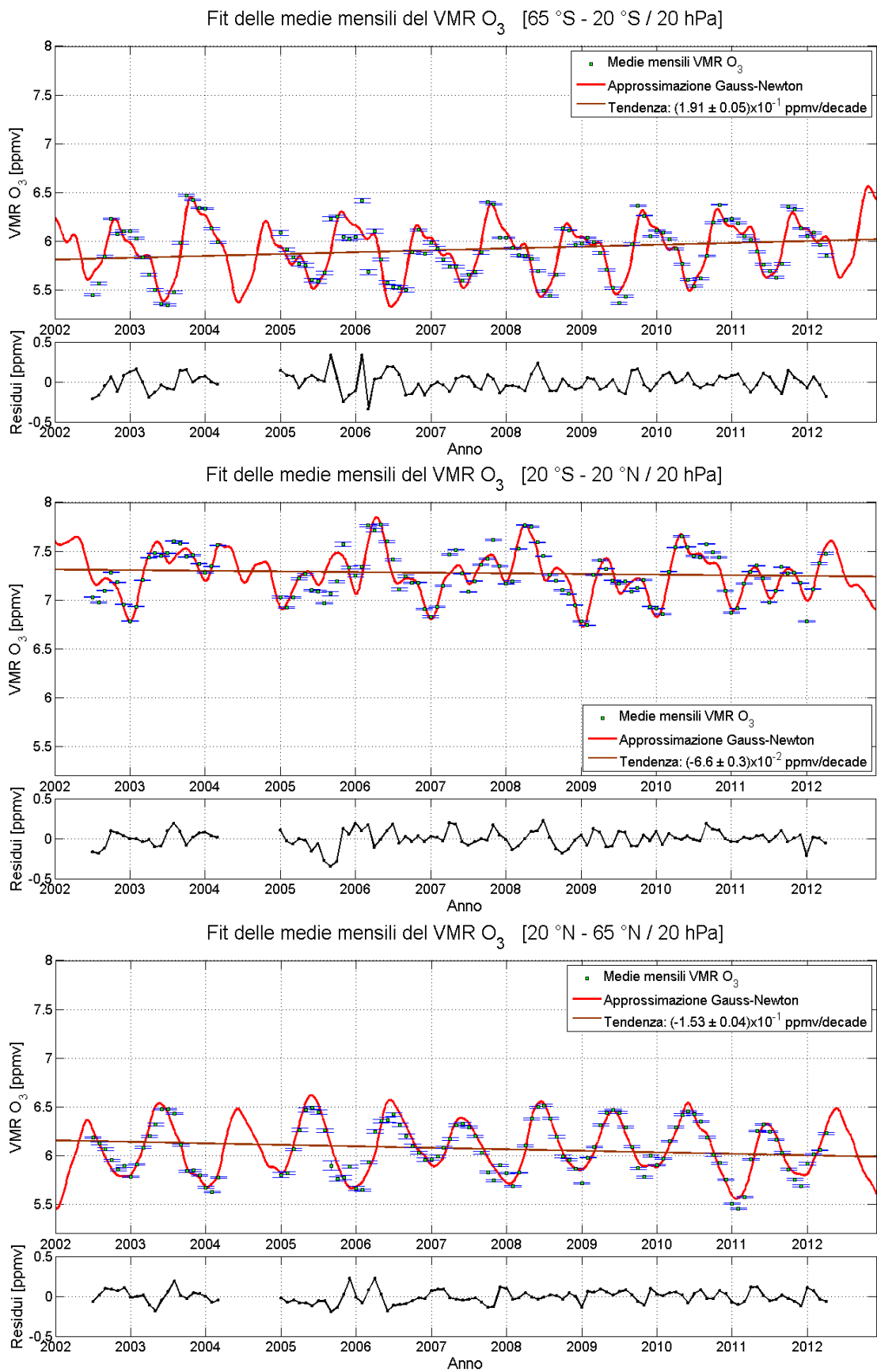
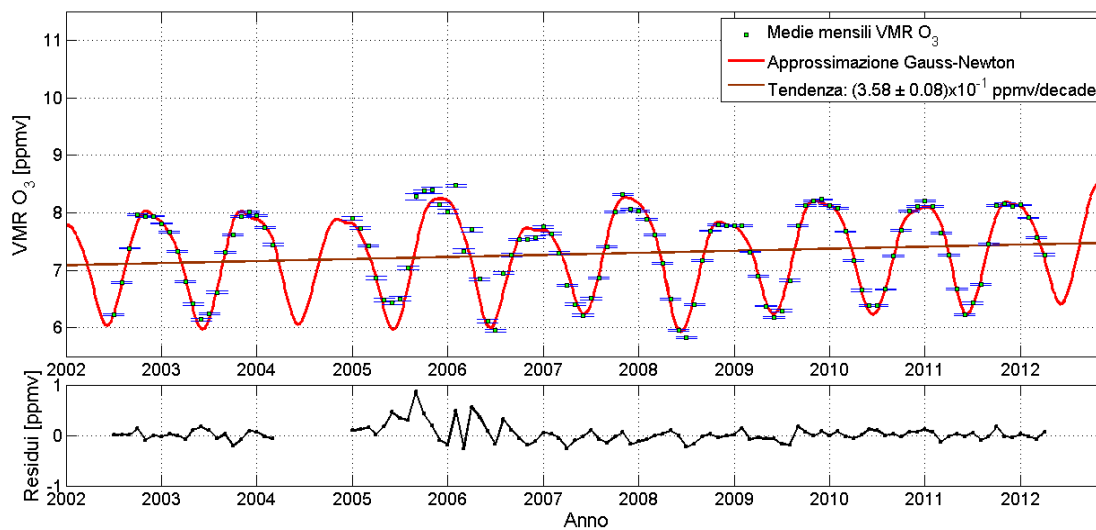
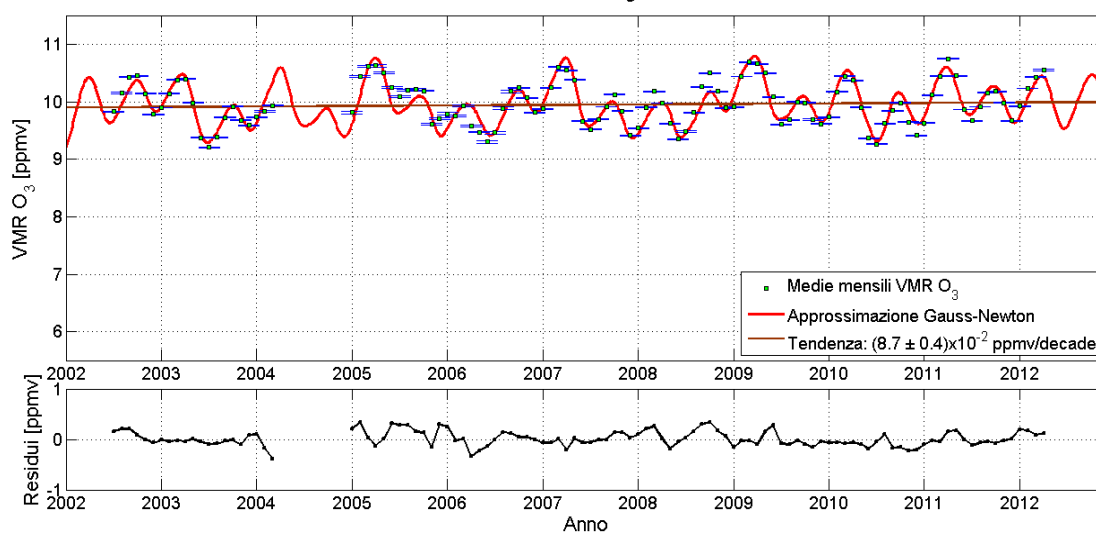


Figura 28: Come in figura 27 ma per il livello di pressione di 20 hPa.

Fit delle medie mensili del VMR O₃ [65 °S - 20 °S / 10 hPa]



Fit delle medie mensili del VMR O₃ [20 °S - 20 °N / 10 hPa]



Fit delle medie mensili del VMR O₃ [20 °N - 65 °N / 10 hPa]

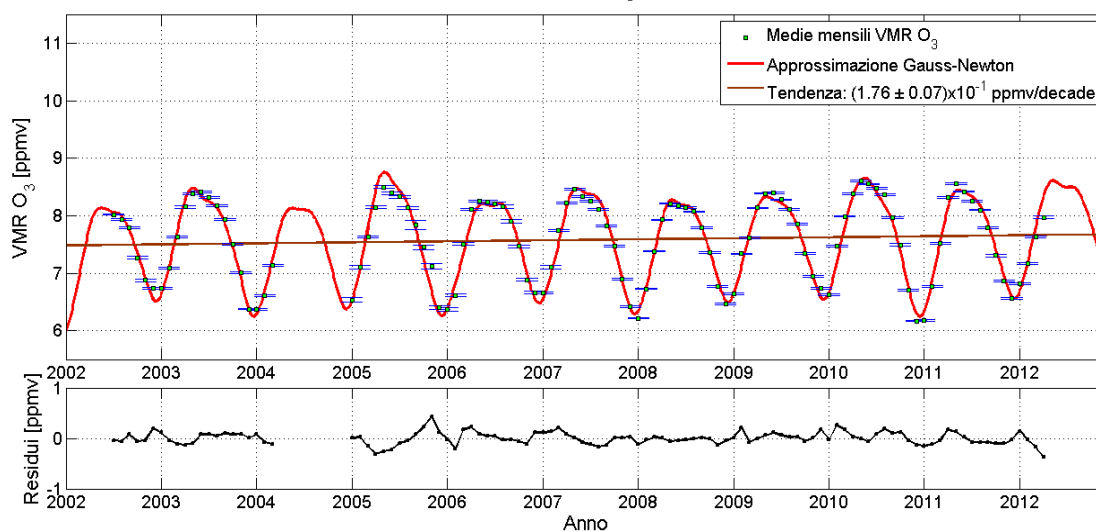


Figura 29: Come in figura 27 ma per il livello di pressione di 10 hPa.

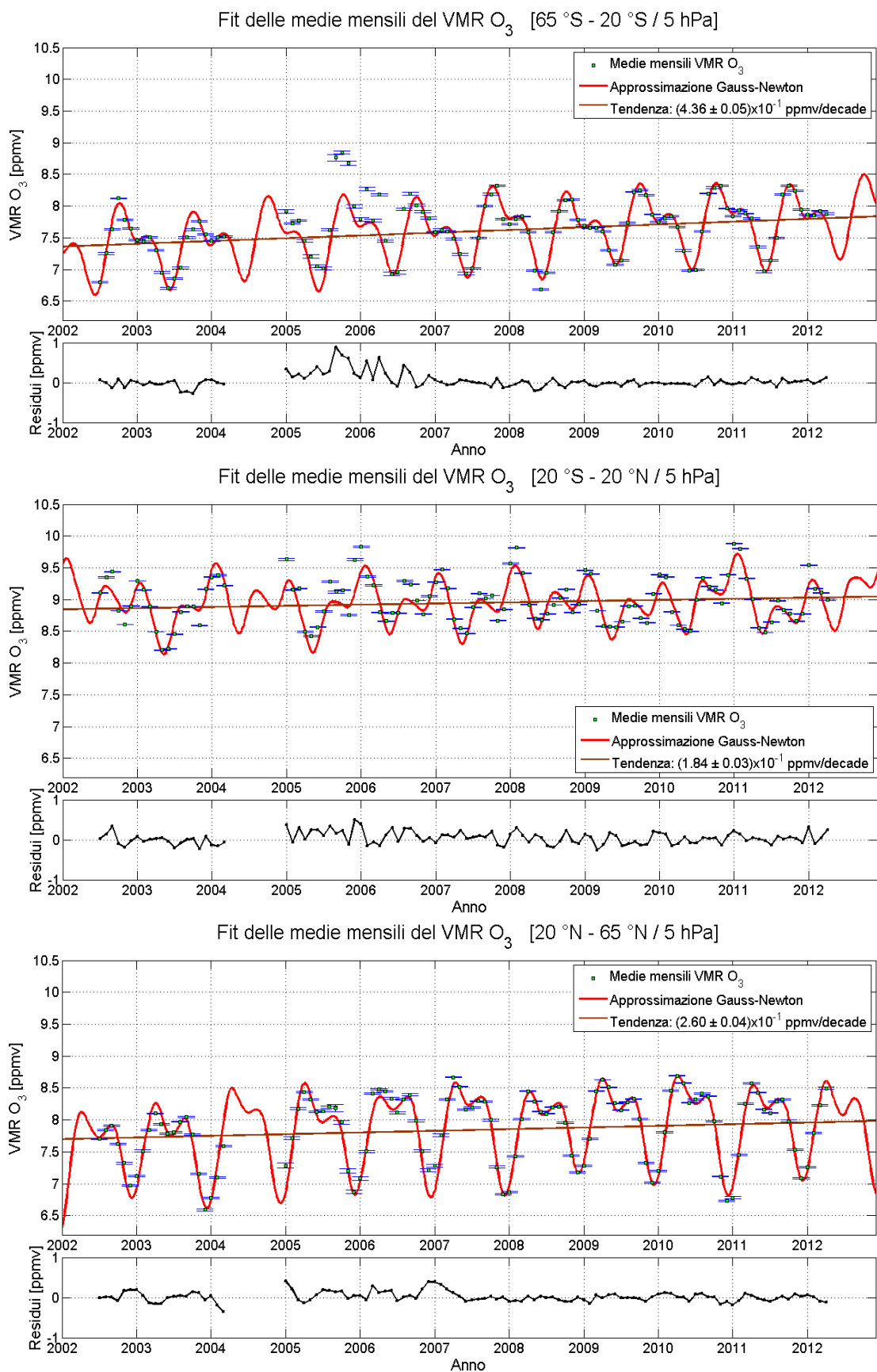


Figura 30: Come in figura 27 ma per il livello di pressione di 5 hPa.

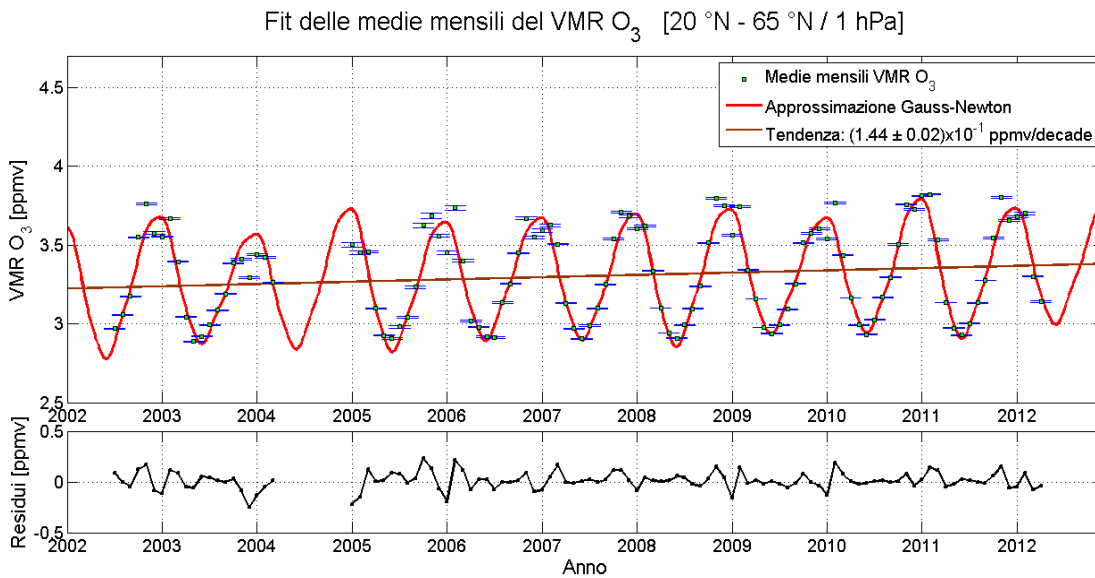
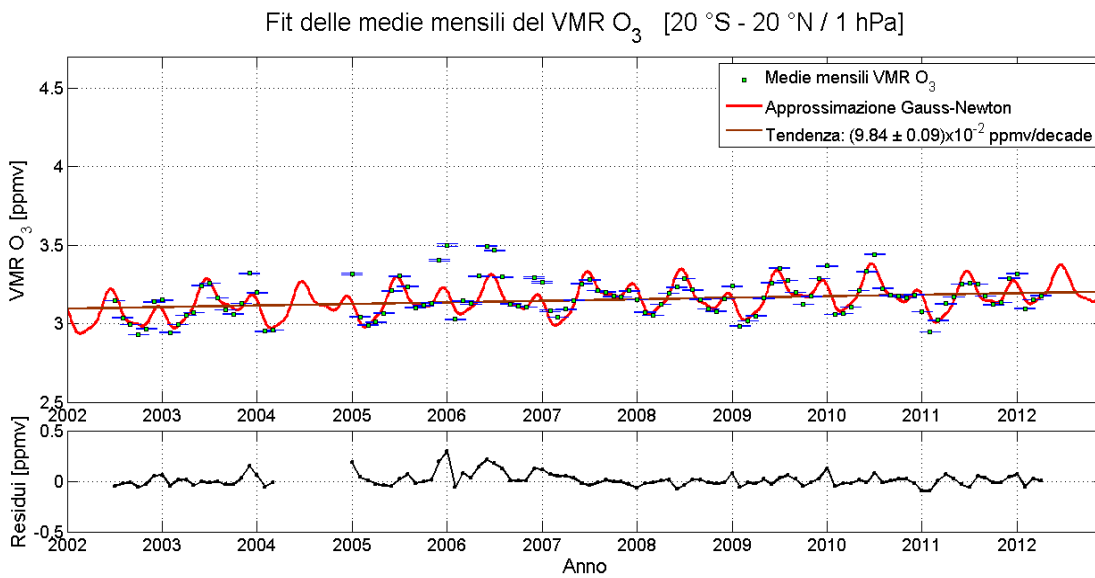
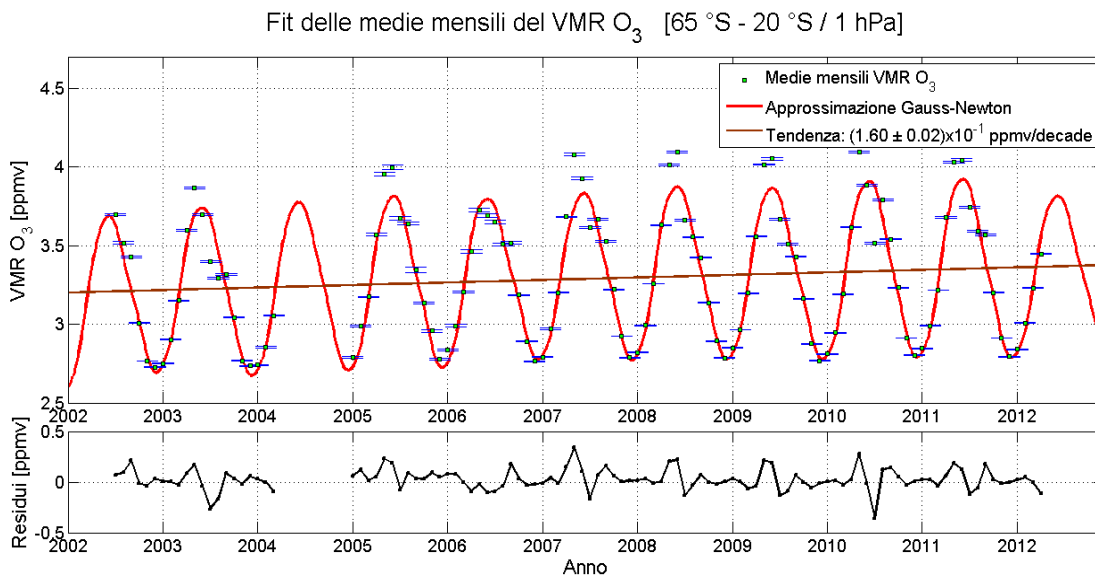


Figura 31: Come in figura 27 ma per il livello di pressione di 1 hPa.

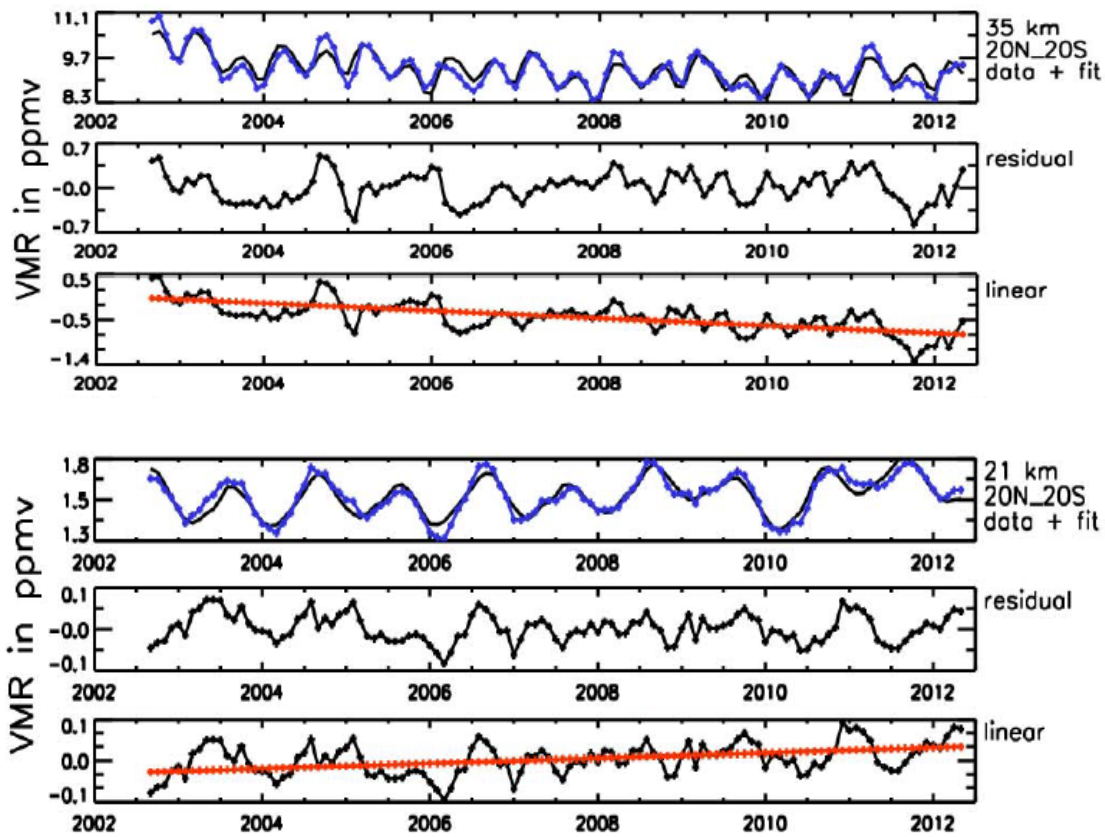
Innanzitutto si osserva una variabilità diversa dell'offset (termine costante del modello dell'equazione 48) passando da una banda di latitudine all'altra a seconda della pressione che si sta considerando. Ai livelli di pressione in cui si registrano i più alti valori di VMR dell'ozono, ovvero tra i 20 hPa e i 5 hPa, il valore dell'offset della serie temporale dell'ozono è di gran lunga maggiore nella banda di latitudine tropicale rispetto alle bande delle medie latitudini; invece spostandosi a pressioni più elevate (30 hPa) e più basse (1 hPa) questa differenza scompare. Questo comportamento è da attribuirsi al fatto che la zona di formazione dell'ozono è alle latitudini tropicali e ai livelli di pressione attorno ai 10 hPa; nelle altre zone della stratosfera l'ozono è presente grazie alla circolazione di Brewer-Dobson e ai venti di Singapore.

Un'altra cosa da notare è la variabilità del ciclo annuale dell'ozono a tutti i livelli di pressione considerati, in particolare nelle bande corrispondenti alle medie latitudini. Generalmente, nella banda di latitudine $[-20\ 20]$ l'ampiezza del ciclo annuale è molto ridotta, lasciando il posto ai cicli con periodicità minore. A 30 hPa e soprattutto a 20 hPa è ben visibile il segnale della QBO a tutte le bande di latitudine; invece, il doppio picco caratteristico del ciclo semi-annuale si distingue bene a 5 hPa in tutte le bande di latitudine e a 1 hPa nella banda di latitudine tropicale.

In figura 32 sono mostrate nei grafici in alto e al centro le serie temporali del VMR dell'ozono ricavato da SCIAMACHY (vedi Gebhardt *et al.* (2014)). Nel grafico in basso di figura 32 viene mostrata l'evoluzione temporale dei valori medi di VMR dell'ozono ricavati da dati MIPAS e da noi analizzati.

Con questi grafici è possibile confrontare i nostri risultati con quelli ottenuti da Gebhardt *et al.* (2014) utilizzando profili dell'ozono acquisiti da un altro strumento, ovvero lo SCIAMACHY. SCIAMACHY è un altro strumento installato sul satellite ENVISAT. Come MIPAS, SCIAMACHY effettua scansioni del lembo atmosferico, ma lo spettro misurato è quello della radiazione diffusa, nelle regioni spettrali del visibile e dell'ultravioletto. Il confronto è stato possibile solo per due serie temporali, in quanto le altre bande di latitudine adottate da Gebhardt *et al.* (2014) per la loro analisi sono troppo diverse dalle nostre, impedendo quindi un confronto sensato.

Il primo grafico in figura 32 si può confrontare con quello in figura 30 relativo alla stessa banda di latitudine $[-20\ 20]$ e al livello di pressione di 5 hPa. In realtà è difficile confrontare una stessa quantità utilizzando due scale verticali differenti, ovvero quella di pressione adottata da noi e quella di altitudine adottata da Gebhardt *et al.* (2014), in quanto la pressione calcolata con la legge di equilibrio idrostatico dipende sia dalla quota che dalla temperatura, e quindi la conversione pressione-altitudine è diversa da stagione a stagione e da latitudine a latitudine. La scelta di confrontare i loro risultati ottenuti a 35 km coi nostri ottenuti a 5 hPa è puramente convenzionale, perciò dobbiamo prendere atto delle differenze che possono apparire nel confronto tra le due evoluzioni temporali. Il periodo di tempo analizzato da Gebhardt *et al.* (2014) coincide con il nostro.



Fit delle medie mensili del VMR O₃ [20 °S - 20 °N / 50 hPa]

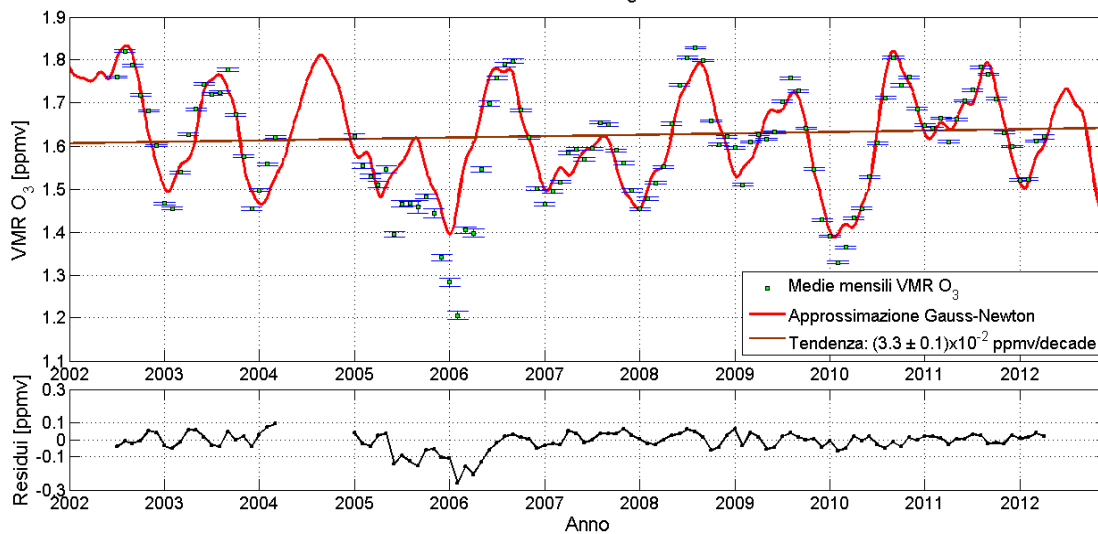


Figura 32: Serie temporale del VMR dell'ozono da SCIAMACHY (curva blu) alla banda di latitudine [-20 20], rispettivamente per le quote di 35 km (in alto) e di 21 km (al centro), con la curva fittante sovrapposta (linea nera) e i rispettivi residui riportati nel grafico sottostante. Il termine lineare è indicato dalla linea rossa sul terzo grafico. Per il grafico in basso: didascalia di figura 27. Il grafico si riferisce alla banda di latitudine [-20 20] e al livello 50 hPa.

Si può notare che la periodicità della serie temporale dei valori di VMR dell'ozono misurati da SCIAMACHY a 35 km è leggermente diversa da quella trovata

da noi per i valori medi di VMR ricavati da dati MIPAS a 5 hPa. D'altro canto, i valori riportati in ordinata di VMR sono molto simili, anche se quelli da Gebhardt *et al.* (2014) sono leggermente più elevati. Per quanto riguarda, invece, le stime della tendenza di ozono nell'arco dei 10 anni considerati per entrambi gli studi, dal confronto si può notare che noi abbiamo ottenuto una tendenza leggermente positiva, invece loro ne hanno ottenuta una leggermente negativa.

Confrontando invece in figura 32 la serie temporale del grafico centrale dei dati di VMR di ozono da SCIAMACHY con quello in basso dei dati di VMR ottenuti da MIPAS, si riscontra per entrambi un valore positivo della tendenza dell'ozono per la banda di latitudine $[-20\ 20]$ e il livello di pressione 50 hPa (altitudine 21 km) considerati. La stima di tendenza calcolata da noi è però leggermente minore rispetto a quella ricavata da Gebhardt *et al.* (2014). Anche per i valori di VMR riportati in ordinata si ha una buona corrispondenza.

Per visualizzare meglio i risultati di tendenza dell'ozono ottenuti dalla nostra analisi, si è scelto, come per il CFC-11, di rappresentarli graficamente in figura 33.

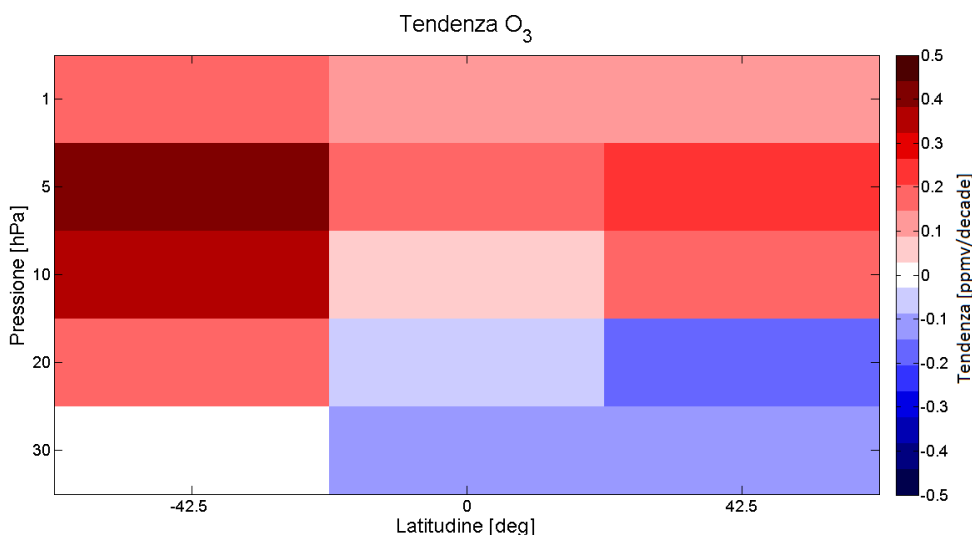


Figura 33: *Tendenza dell'ozono per il periodo 2002-2012 in funzione delle bande di latitudine $[-65\ -20]$, $[-20\ 20]$, $[20\ 65]$ e delle pressioni 30, 20, 10, 5, 1 hPa.*

Dalla figura si nota immediatamente la prevalenza di tendenze positive in questo range di latitudini e pressioni e l'asimmetria tra gli emisferi nord e sud rispettivamente. Un'area positiva pronunciata si ha alle medie latitudini meridionali ai livelli di pressione di 10 hPa e di 5 hPa, con valore di tendenza massimo pari a circa 0.44 ppmv/decade a 5 hPa. Valori positivi inferiori si trovano anche alle medie latitudini settentrionali agli stessi livelli di pressione. Man mano che ci si sposta verso pressioni maggiori e verso la banda di latitudine tropicale i valori di tendenza di VMR diminuiscono fino addirittura a diventare negativi alle bande di latitudine $[-20\ 20]$ e $[20\ 65]$ ai livelli di pressione di 20 hPa e 30 hPa, con valore minimo di circa -0.15 ppmv/decade.

È possibile confrontare i nostri risultati con quelli ottenuti da Eckert *et al.* (2013), illustrati in figura 34. I dati di Eckert *et al.* (2013) sono ottenuti sempre da misure MIPAS, ma ricavate dal processore di Livello 2 di IMK/IAA.

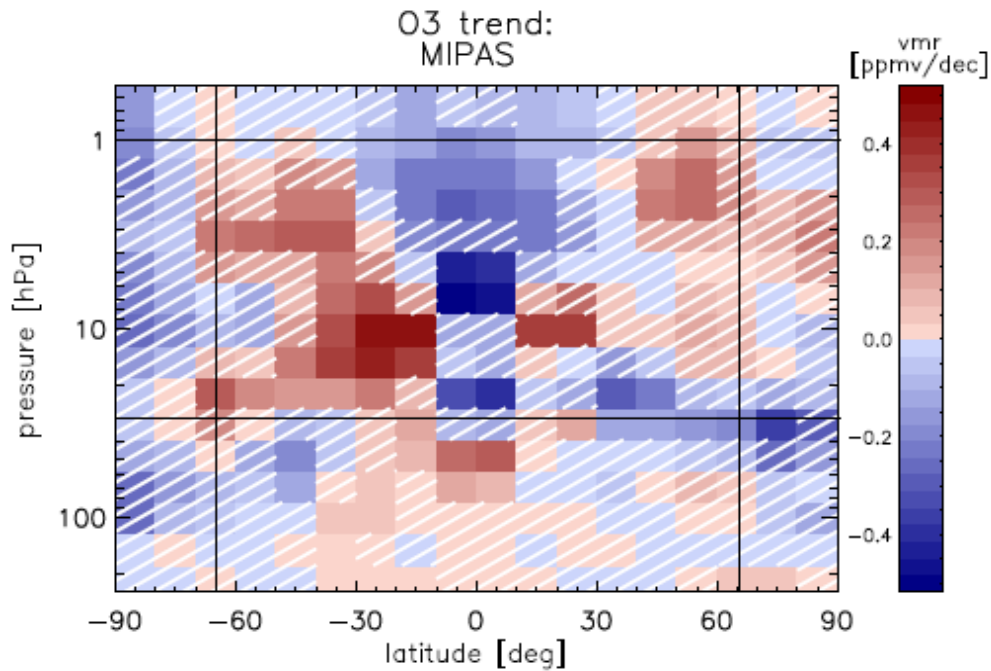


Figura 34: *Tendenza dell'ozono per il periodo 2002-2012 in funzione della latitudine e della pressione. Sorgente: Eckert et al. (2013).*

Le due distribuzioni di tendenza mostrate in figura 33 e in figura 34 sono abbastanza simili, anche nei valori stessi delle stime di tendenza dell'ozono. È ben visibile però una diversità nel segno di tendenza ai livelli di pressione più bassi di 20 hPa nella banda di latitudine tropicale. La nostra analisi ha prodotto valori di tendenza positivi, mentre quelli di Eckert *et al.* (2013) sono nettamente negativi. Questa differenza è difficile da spiegarsi. Tuttavia, la consapevolezza che ci troviamo nella zona latitudinale e di pressione di formazione dell'ozono, suggerisce che le stime di tendenza positiva da noi ottenute per questa banda di latitudine e livelli di pressione siano dei risultati ragionevoli. Inoltre, i risultati trovati da Eckert *et al.* (2013) dopo la correzione di deriva strumentale (vedi paragrafo successivo) hanno portato a dei valori di tendenza meno negativi rispetto alla prima analisi, avvalorando il risultato da noi ottenuto.

Correzione della deriva dello strumento

Studi recenti (vedi Kiefer *et al.* (2013) e Eckert *et al.* (2013)) hanno sollevato dei dubbi circa la stabilità strumentale di MIPAS. Durante la calibrazione degli spettri nel Livello 1B di MIPAS viene eseguita una correzione che tiene conto della non-linearità dei rivelatori. Prima del lancio di ENVISAT sono stati determinati i coefficienti della funzione di correzione di non-linearità, ma si ritiene che l'invecchiamento dello strumento possa aver influenzato la non-linearità dei rivelatori tanto da non poter più ritenere validi i coefficienti di non-linearità calcolati prima del lancio.

L'invecchiamento strumentale è quindi causa della cosiddetta deriva dello strumento, o più semplicemente drift, che andremo ad analizzare qui di seguito.

I dati coi quali abbiamo svolto il nostro studio di tendenza dell'ozono e del CFC-11 derivano dalla versione 6.0 del processore di Livello 2 di MIPAS fornita dall'ESA. Questa versione non tiene conto però della deriva dello strumento. Al fine di correggere i risultati ottenuti per questo errore di deriva si sono presi in considerazione i dati forniti sempre dall'ESA della successiva versione del processore di Livello 2 di MIPAS, ovvero la versione 7.0, in cui l'errore di non-linearità è stato corretto tenendo conto della non-linearità effettiva dei rivelatori durante tutta la missione.

I dati derivanti dalla versione 7.0 sono però, al momento, in numero molto inferiore rispetto a quelli della versione 6.0. Il numero delle orbite giornaliere processate con la versione 7.0 è circa la metà di quello delle orbite rivelate con la versione 6.0. Per questo motivo per determinare l'errore del drift si sono cercati due giorni nell'arco dei 10 anni di funzionamento di MIPAS in cui il numero di profili giornalieri disponibili coincidesse tra i dati della versione 6.0 e quelli della versione 7.0. La coincidenza cercata non è stata trovata, pertanto sono stati presi i due giorni aventi la minor differenza possibile di misure giornaliere di VMR e di queste misure sono state considerate solo quelle appartenenti alle orbite comuni alle due versioni. In questo modo è stato possibile il confronto tra due serie equivalenti di dati.

I due giorni presi in esame sono il 17 luglio 2002 e il 29 marzo 2011. A questo punto sono state calcolate le medie del VMR in questi due giorni per entrambe le versioni di processamento e i relativi errori sulla media. Infine, sono state ricavate le due rette di tendenza per la versione 6.0 e per la versione 7.0. La differenza tra la pendenza delle due rette formate dal valore di VMR nei due giorni considerati è una stima dell'errore di deriva dello strumento.

Per l'ozono il calcolo è stato fatto per la banda di latitudine [20 65] al livello di pressione di 5 hPa, mentre per il CFC-11 si sono considerati i dati relativi alla stessa banda di latitudine ma alla pressione di 70 hPa. I risultati ottenuti sono mostrati nelle tabelle 6 e 7 per l'ozono e nelle tabelle 8 e 9 per il CFC-11.

O ₃		
	VMR _{V6.0} [ppmv]	VMR _{V7.0} [ppmv]
17/07/2002	7.72 ± 0.07	8.44 ± 0.04
29/03/2011	7.78 ± 0.07	8.55 ± 0.05

Tabella 6: Valori medi del VMR dell'ozono per i giorni 17/07/2002 e 29/03/2011, con i rispettivi errori sulla media, calcolati con i dati della versione 6.0 del processore di Livello 2 di MIPAS e con quelli della versione 7.0.

O ₃	
$\mu_{V6.0}$ [ppmv/decade]	$\mu_{V7.0}$ [ppmv/decade]
$(8.3 \pm 0.9) \times 10^{-1}$	$(8.9 \pm 0.9) \times 10^{-1}$

Tabella 7: Valori dei coefficienti angolari delle rette passanti per i punti riportati in tabella 6 per la versione 6.0 e 7.0.

CFC-11		
	VMR _{V6.0} [pptv]	VMR _{V7.0} [pptv]
17/07/2002	195.0 ± 2.7	125.8 ± 2.8
29/03/2011	184.5 ± 3.0	109.7 ± 2.7

Tabella 8: Come in tabella 6 ma per il CFC-11.

CFC-11	
$\mu_{V6.0}$ [pptv/decade]	$\mu_{V7.0}$ [pptv/decade]
-79.6 ± 4.4	-86.2 ± 4.7

Tabella 9: Come in tabella 7 ma per il CFC-11.

I risultati ottenuti per la correzione della deriva strumentale della tendenza dell'ozono e del CFC-11 sono riportati rispettivamente in equazione 53 e 54.

$$\Delta\mu_{O_3} = (\mu_{V7.0} - \mu_{V6.0})_{O_3} = 6.0 \times 10^{-2} \text{ ppmv/decade} \quad (53)$$

$$\Delta\mu_{CFC-11} = (\mu_{V7.0} - \mu_{V6.0})_{CFC-11} = -6.6 \text{ pptv/decade} \quad (54)$$

I valori ottenuti in ppmv/decade e in pptv/decade sono quelli relativi alla banda di latitudine [20 65] ai livelli di pressione di 5 hPa e di 70 hPa rispettivamente per l'ozono e per il CFC-11. L'errore percentuale associato alla nostra stima di tendenza per questa banda di latitudine e livelli di pressione, che è di 0.26 ppmv/decade per l'ozono e di -43.5 pptv/decade per il CFC-11, è quindi:

$$\Delta\mu_{O_3} = 23 \%/decade \quad (55)$$

$$\Delta\mu_{CFC-11} = -15 \%/decade \quad (56)$$

Quindi, apportando la correzione di deriva strumentale, le stime di tendenza di ozono e CFC-11 per la banda di latitudine e per le pressioni specificate diventano più positive per l'ozono e ancora più negative per il CFC-11, rispettivamente del 23 % e del -15 %.

Questa correzione è una stima dell'errore percentuale sulle tendenze trovate, dovuto alla deriva dello strumento durante la missione. I valori di tendenza che si otterranno dai dati di Livello 2 versione 7.0 differiranno da quelli trovati da noi (basati sui prodotti versione 6.0) di una quantità approssimativamente pari all'errore di deriva stimato.

Conclusioni

In questo studio abbiamo analizzato i 10 anni di misure MIPAS dell'ozono e del CFC-11. Dopo aver interpolato i profili verticali e latitudinali processati dall'ESA per livelli di pressione specificati e raggruppati per bande di latitudine, abbiamo calcolato le medie mensili del VMR di entrambe le specie e la barra d'errore associata. I valori di VMR utilizzati per calcolare le medie sono stati precedentemente filtrati: sono stati rigettati tutti i valori con errore di misura negativo e poi è stato applicato il criterio di Chauvenet.

Successivamente abbiamo costruito le serie temporali e le distribuzioni latitudinali in funzione della pressione dei valori medi mensili di VMR. Sia per le serie temporali dell'ozono che per quelle del CFC-11 è ben visibile il ciclo annuale previsto, e le distribuzioni latitudinali sono coerenti con la fisica di formazione delle due specie chimiche e con la dinamica dei moti stratosferici. Infatti, si osserva un massimo di VMR alle pressioni più alte vicino alla tropopausa tropicale, con una decrescita man mano che ci si sposta verso livelli di pressioni minori e verso i poli, per quanto riguarda il CFC-11, e un picco di VMR attorno alla pressione di 10 hPa e alla banda di latitudine tropicale, con una decrescita dei valori di VMR man mano che ci si sposta a pressioni minori o maggiori a questa banda e man mano che si procede verso latitudini più alte, per quanto riguarda l'ozono.

La tendenza di VMR dell'ozono e del CFC-11 nel periodo di tempo di misurazione MIPAS che va dal luglio 2002 all'aprile 2012 è stata analizzata più in dettaglio utilizzando un modello di regressione parametrico, costituito da un termine costante, uno lineare, due termini della QBO a 50 hPa e a 30 hPa rispettivamente, un termine del SRF a 10.7 cm e diversi termini di seno e coseno di periodi diversi. Con questo metodo è stato possibile ricavare i coefficienti della curva che meglio si adatta ai nostri dati, tra cui il termine lineare di tendenza cercato. L'analisi di tendenza è stata svolta solo per specifiche bande di latitudine e livelli di pressione differenti per le due specie. Non sono state analizzate le bande di latitudine maggiori dei 65 °N e 65 °S per entrambe le specie, in quanto i valori di VMR di entrambe le zone sono in numero molto inferiore rispetto a quelli alle latitudini più basse e quindi i risultati avrebbero poco significato statistico. Per quanto riguarda la scelta dei livelli di pressione, invece, sono stati considerati quelli di 30 hPa, 20 hPa, 10 hPa, 5 hPa, 1 hPa per l'ozono e quelli di 100 hPa, 70 hPa, 50 hPa, 30 hPa, 20 hPa per il CFC-11. Per tutte le bande di latitudine e per tutti i livelli di pressione specificati eccetto un caso, per il CFC-11 sono state trovate tendenze negative, anche molto significative per le pressioni più alte. I valori trovati vanno da un minimo di -50.2 ± 0.3 pptv/decade a un massimo di $+6.5 \pm 0.2$ pptv/decade a 30 hPa delle medie latitudini meridionali. Questa tendenza negativa del VMR del CFC-11 riscontrata per il periodo di tempo analizzato è coerente a quello che ci si aspettava, in risposta al Protocollo di Montreal. Per quanto riguarda l'ozono, invece, si può notare dai risultati ottenuti per le bande di latitudine e i livelli di pressione selezionati, una prevalenza di valori di tendenza leggermente positivi. I valori trovati vanno da un minimo di $(-1.53 \pm 0.04) \times 10^{-1}$ a un massimo di

$(+4.36 \pm 0.05) \times 10^{-1}$. I valori negativi di tendenza dell'ozono sono concentrati alle latitudini tropicali e delle medie latitudini settentrionali ai livelli di pressione più alti, ovvero a 30 hPa e a 20 hPa, coerentemente con i risultati ottenuti anche da Eckert *et al.* (2013) e da Gebhardt *et al.* (2014).

In ultimo, abbiamo calcolato una stima dell'errore sistematico sulle tendenze, dovuto alla deriva dello strumento. Abbiamo svolto il calcolo utilizzando il confronto con i profili di ESA derivati dal processore della versione 7.0 del Livello 2 di MIPAS. Questi dati, anche se attualmente disponibili solo in numero molto ridotto, sono già stati corretti dall'ESA per la deriva strumentale. Dal confronto abbiamo calcolato un errore del 23 % sulle tendenze dell'ozono e un errore del 15 % su quelle del CFC-11.

Bibliografia

- A. E. Bourassa, D. A. Degenstein, W. J. Randel, E. Zawodny, J. M. Kyrölä, C. A. McLinden, C. E. Sioris, and C. Z. Roth. “Trends in stratospheric ozone derived from merged SAGE II and Odin-OSIRIS satellite observations”. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014.
- A. W. Brewer. “Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere”. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 75: 351–363, 1949.
- I. Cacelli. “Chimica della stratosfera e ruolo dell’Ozono”.
<https://www1.dcci.unipi.it/home/ivo/didattica/dispense.ambi13/stratosfera.pdf>, 2013.
- B. Carli. “ESA atmospheric instruments: MIPAS”.
http://earth.esa.int/dragon/D2_L5_Carli.pdf, 2006.
- P. A. Cook and H. K. Roscoe. “Changes in reactive stratospheric gases due to a change in Brewer–Dobson circulation: results from a simple model”. *Atmospheric Science Letters*, 2012.
- G. M. B. Dobson. “Origin and distribution of polyatomic molecules in the atmosphere”. *Proceedings of the Royal Society of London A* 236: 187–193, 1956.
- S. J. Duffy and G. W. Vanloon. *Environmental Chemistry: A Global Perspective*. 2011.
- E. Eckert, T. von Clarmann, M. Kiefer, G. P. Stiller, S. Lossow, N. Glatthor, D. A. Degenstein, L. Froidevaux, S. Godin-Beekmann, T. Leblanc, S. McDermid, M. Pastel, W. Steinbrecht, D. P. J. Swart, K. A. Walker, and P. F. Bernath. “Drift-corrected trends and periodic variations in MIPAS IMK/IAA ozone measurements”. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2013.
- J. W. Elkins, T. M. Thompson, T. H. Swanson, J. H. Butler, B. D. Hall, S. O. Cummings, D. A. Fisher, and A. G. Raffo. “Decrease in the growth rates of atmospheric chlorofluorocarbons 11 and 12”. *Atmospheric Chemistry Project of NOAA’s Climate and Global Change Program*, 1993.
- J. C. Farman, B. G. Gardiner, and J. D. Shanklin. “Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction”. *Nature*, 315, 1985.

- H. Fischer, M. Birk, C. Blom, B. Carli, M. Carlotti, T. von Clarmann, L. Delbouille, A. Dudhia, D. Ehhalt, M. Endemann, J. M. Flaud, R. Gessner, A. Kleinert, R. Koopman, J. Langen, M. López-Puertas, P. Mosner, H. Nett, H. Oelhaf, G. Perron, J. Remedios, M. Ridolfi, G. Stiller, and R. Zander. “MIPAS: an instrument for atmospheric and climate research”. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2007.
- C. Gebhardt, A. Rozanov, R. Hommel, M. Weber, H. Bovensmann, J. P. Burrows, D. Degenstein, L. Froidevaux, and A. M. Thompson. “Stratospheric ozone trends and variability as seen by SCIAMACHY from 2002 to 2012”. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014.
- F. T. Huang, H. G. Mayr, J. M. Russell, and M. G. Mlynczak. “Ozone and temperature decadal trends in the stratosphere, mesosphere and lower thermosphere, based on measurements from SABER on TIMED”. *Annales Geophysicae*, 2014.
- Climate Institute. “Ozone Depletion”.
<http://www.climate.org/topics/ozone/index-italian.html>, 2010.
- S. Kellmann, T. von Clarmann, G. P. Stiller, E. Eckert, N. Glatthor, M. Höpfner, M. Kiefer, J. Orphal, B. Funke, U. Grabowski, A. Linden, G. S. Dutton, and J. W. Elkins. “Global CFC-11 (CCl₃F) and CFC-12 (CCl₂F₂) measurements with the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS): retrieval, climatologies and trends”. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2012.
- F. Khosrawi, R. Müller, J. Urban, M. H. Proffitt, G. Stiller, M. Kiefer, S. Lossow, D. Kinnison, F. Olschewski, M. Riese, and D. Murtagh. “Assessment of the interannual variability and influence of the QBO and upwelling on tracer–tracer distributions of N₂O and O₃ in the tropical lower stratosphere”. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2012.
- M. Kiefer, G. Aubertin, G. Birk, M. De Laurentis, E. Eckert, A. Kleinert, G. Perron, and G. Wagner. “Impact of Improved Correlations for MIPAS Detector Non-Linearity, in Atmospheric Composition Validation and Evolution”. *Frascati, Abstract Book, p.38, ESA*, 2013.
- A. Kleinert, G. Aubertin, G. Perron, M. Birk, G. Wagner, F. Hase, H. Nett, and R. Poulin. “MIPAS Level 1B algorithms overview: operational processing and characterization”. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2006.
- E. Kyrölä, J. Tamminen, V. Sofieva, J. L. Bertaux, A. Hauchecorne, F. Dalaudier, D. Fussen, F. Vanhellefont, O. Fanton d’Andon, G. Barrot, T. Guirlet, M. Fehr, and L. Saavedra de Miguel. “GOMOS O₃, NO₂, and NO₃ observations in 2002–2008”. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2010.
- J. London, J. E. Frederick, G. Ail, and P. Anderson. “Satellite Observations of the Global Distribution of Stratospheric Ozone”. *Journal of Geophysical Research*, 1977.

- G. L. Manney, M. L. Santee, M. Rex, N. J. Livesey, M. C. Pitts, P. Veefkind, E. R. Nash, I. Wohltmann, R. Lehmann, L. Froidevaux, L. R. Poole, M. R. Schoeberl, D. P. Haffner, J. Davies, V. Dorokhov, H. Gernandt, B. Johnson, R. Kivi, E. Ky-rö, N. Larsen, P. F. Levelt, A. Makshtas, C. T. McElroy, H. Nakajima, M. C. Parrondo, D. W. Tarasick, P. von der Gathen, K. A. Walker, and N. S. Zinoviev. “Unprecedented Arctic ozone loss in 2011”. *Nature*, 478, 2011.
- P. A. Newman, C. Weaver, and E. Fleming. “Stratospheric ozone”. *An Electronic Textbook*, ed. Todaro, R. M., 2008.
- P. Raspollini, C. Belotti, A. Burgess, B. Carli, M. Carlotti, S. Ceccherini, B. M. Dinelli, A. Dudhia, J.-M. Flaud, B. Funke, M. Höpfner, M. López-Puertas, V. Payne, C. Piccolo, J. J. Remedios, M. Ridolfi, and R. Spang. “MIPAS Level 2 operational analysis”. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2006.
- P. Raspollini, B. Carli, M. Carlotti, S. Ceccherini, A. Dehn1, B. M. Dinelli, A. Dudhia, J.-M. Flaud, M. López-Puertas, F. Niro, J. J. Remedios, M. Ridolfi, H. Sembhi, L. Sgheri, and T. von Clarmann. “Ten years of MIPAS measurements with ESA Level 2 processor V6 – Part 1: Retrieval algorithm and diagnostics of the products”. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2013.
- M. Ridolfi, B. Carli, M. Carlotti, T. von Clarmann, B. M. Dinelli, A. Dudhia, J.-M. Flaud, M. Höpfner, P. E. Morris, P. Raspollini, G. Stiller, and R. J. Wells. “Optimized forward model and retrieval scheme for MIPAS near-real-time data processing”. *Optical Society of America*, 2000.
- G. P. Stiller, T. von Clarmann, F. Haenel, B. Funke, N. Glatthor, U. Grabowski, S. Kellmann, M. Kiefer, A. Linden, S. Lossow, and M. López-Puertas. “Observed temporal evolution of global mean age of stratospheric air for the 2002 to 2010 period”. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012.
- R. S. Stolarsky and R. J. Cicerone. “Stratospheric Chlorine: a Possible Sink for Ozone”. *Space Physics Research Laboratory*, 1974.
- R. S. Stolarsky. “History of the study of atmospheric ozone”. <http://acd-ext.gsfc.nasa.gov/People/Stolarski/history.html>, 1990.
- A. Tapparo and G. G. Bombi. “Ozono stratosferico”. http://www.chimica.unipd.it/andrea.tapparo/pubblica/CAAmb_Lez_2.pdf, 2014.
- J. R. Taylor. *Introduzione all’Analisi degli Errori, Lo Studio delle Incertezze nelle Misure Fisiche*. 1986.
- J. T. B. Tripp. “UNEP Montreal Protocol: Industrialized and Developing Countries Sharing the Responsibility for Protecting the Stratospheric Ozone Layer”. *20 N.Y.U.J. Int’l L. & Pol.* 733, 1987-1988.
- F. Zonta and P. Masotti. *Inquinamento Atmosferico e Cicli Ambientali*. 2003.