



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA Y CAMBIO CLIMÁTICO**

**COMPARACIÓN DE MEDICIONES DE LA DENSIDAD DE COLUMNA VERTICAL DE
NO₂ EN SUPERFICIE Y PLATAFORMAS SATELITALES**

**T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS DE LA TIERRA
PRESENTA
ZULEICA OJEDA LERMA**

**TUTOR PRINCIPAL
DR. MICHEL A. GRUTTER DE LA MORA
INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA Y CAMBIO CLIMÁTICO**

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, DICIEMBRE 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA Y
CAMBIO CLIMÁTICO

COMPARACIÓN DE MEDICIONES DE LA DENSIDAD
DE COLUMNA VERTICAL DE NO_2 EN SUPERFICIE
Y PLATAFORMAS SATELITALES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

DOCTORA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

P R E S E N T A :

ZULEICA OJEDA LERMA

TUTOR

DR. MICHEL A. GRUTTER DE LA MORA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2022

«It always seems impossible until its done.»

Nelson Mandela

Agradecimientos

Deseo agradecer a mi asesor de tesis, Dr. Michel Grutter por su ayuda y consejo durante el periodo de mi investigación. También quisiera agradecer al Dr. Wolfgang Stremme y la Dra. Claudia Rivera por sus útiles consejos y apoyo. Estoy agradecida con mis compañeros de grupo por su apoyo, en distinta forma y medida. La investigación descrita en esta tesis se llevó a cabo mientras tenía una beca de investigación de CONACyT, además del apoyo del grupo de Espectroscopia y percepción remota por apoyarme en la asistencia de múltiples congresos y cursos que agregaron valor curricular y personal a mi formación profesional. Agradezco infinitamente a todos mis amigos y amigas que estuvieron conmigo a lo largo de este largo proceso que siempre me brindaron palabras de apoyo, orientación y ánimos para seguir adelante. Agradezco con mucho cariño a mi madre que siempre ha creído en mí y me ha aportado dirección para seguir por el rumbo correcto, además de siempre haber estado detrás de mí para recordarme donde está la meta. Un agradecimiento especial a Hashish, mi querido compañero gatuno y regordete que ha estado a mi lado en cada desvelo durante la realización de esta tesis, el único que escuchó mis dudas y preocupaciones, y aunque no me respondió con palabras, siempre tuve un ronroneo de vuelta en el que me dio la respuesta y el consuelo que necesitaba. Y por último, pero no menos importante, quiero agradecerme a mí por creer en mí, por hacer todo este trabajo duro, por nunca renunciar, por no dejarme vencer por los malos pensamientos de otros y de mí misma, por siempre dar más de lo que recibo, por hacer más bien que mal y agradecerme por no dejar de ser yo misma.

Resumen

El dióxido de Nitrógeno (NO_2) es un gas contaminante que puede medirse desde el espacio y muchos productos operacionales están ahora disponibles de instrumentos a bordo de plataformas satelitales. La precisión de estos productos y sus errores sistemáticos (bias) sobre diferentes terrenos y latitudes son conocidos insuficientemente y se busca validarlos con observaciones desde superficie, mismas que generalmente son escasas. En este estudio, el área de análisis se sitúa en latitudes subtropicales y en la mega-ciudad, de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM). En este estudio, usamos cinco años de datos de la medición de NO_2 en la columna atmosférica durante el periodo diurno, de cuatro instrumentos MAX-DOAS con base en tierra distribuidos dentro de la ZMCM con el fin de evaluar el producto DOMINO del Instrumento de Monitoreo de Ozono (OMI) a bordo del satélite Aura.

Comparamos OMI contra cada sitio MAX-DOAS independientemente usando la densidad de columna vertical (DCV) reportada por cada instrumento. Las DCVs también se comparan después de ser suavizados con el *a priori* y los *Averaging Kernels* del producto satelital. Obtuvimos un coeficiente Pearson en conjunto de $R=0.6$ que no mejora significativamente después de aplicar la suavización. Sin embargo, las pendientes en la regresión lineal para los sitios individuales mejoran cuando se aplica el suavizado de 0.36 a 0.62 en la Ciudad Universitaria (UNAM), de 0.26 a 0.49 en Acatlán, de 0.78 a 1.23 en Vallejo y de 0.50 a 0.97 en la estación Cuautitlán.

Las diferencias mayores observadas entre OMI y las DCVs de MAX-DOAS se atribuyen a la reducción de sensibilidad del producto satelital cerca de la superficie y la gran carga de aerosol presentada típicamente dentro de la capa de mezcla dentro de la ZMCM. Esto puede contribuir a la subestimación de la DCV de las mediciones

MAX-DOAS, que presentan un error total (aleatorio + sistemático) de alrededor 20 %. Como resultado de esta comparación, podemos encontrar que las recuperaciones de OMI son en promedio 56 % menores que las de MAX-DOAS sin ninguna corrección. Las concentraciones son estimadas de las columnas más bajas de las recuperaciones de MAX-DOAS y éstas se comparan bien con mediciones en superficie de analizadores de recuperaciones *in situ* operando en las estaciones de calidad del aire. Las variabilidades diurnas de cada estación se analizan y discuten en relación con sus locaciones dentro de la ciudad.

Índice general

Agradecimientos	v
Resumen	vii
1. Introducción	1
1.1. Composición de la atmósfera	2
1.1.1. Características del NO ₂	5
2. Procesos de transferencia radiativa	9
2.1. Radiación solar	9
2.2. Principios de la percepción remota	10
2.2.1. Absorción	12
2.2.2. Esparcimiento	12
2.2.3. Extinción	15
2.3. Técnica DOAS	16
2.4. MAX-DOAS	20
2.4.1. Instrumento MAX-DOAS	21
2.4.2. Código de recuperación MMF	22
2.5. Instrumento OMI	27
2.5.1. Características de la medición OMI	28
2.5.2. Algoritmo de recuperación de productos OMI	30
2.5.3. Productos OMI	32

3. Monitoreo de NO₂ y aerosoles en la ZMVM	35
3.1. RAMA monitoreo in-situ	37
3.1.1. Técnica de quimioluminiscencia	37
3.1.2. Estaciones RAMA para monitoreo de NO ₂	39
3.2. Red MAX-DOAS para monitoreo de NO ₂	40
3.3. Instrumento OMI para monitoreo satelital de NO ₂	42
3.3.1. Red AERONET para el monitoreo de aerosoles	43
4. Metodología	47
4.1. Método de inversión	47
4.2. Cálculo de errores	50
4.2.1. Sensores remotos y análisis de errores	51
4.2.2. Error del ruido de la medición	53
4.2.3. Error de suavización y eigenvectores	53
4.2.4. Error del modelo directo	57
4.2.5. Error de los parámetros del modelo directo	60
4.2.6. Error espectroscópico	60
4.2.7. Error del perfil del aerosol	61
5. Desarrollo experimental	65
5.1. Fuentes de error	65
5.1.1. Error de la recuperación	65
5.2. Procesando los productos MAX-DOAS	67
5.2.1. Para comparar con datos satelitales.	68
5.2.2. Para comparar con productos <i>in-situ</i>	69
5.3. Ventanas espectrales	71
6. Resultados	87
6.1. Detección de NO ₂ en la CDMX y ZMVM	87
6.2. Comparación con mediciones satelitales	96
6.3. Comparación con mediciones de RAMA	100

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	XI
7. Conclusiones	105
Bibliografía	109

1 Introducción

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) agrupa una gran cantidad de actividades que generan NO_2 , al ser considerada la ciudad más grande de Norteamérica y la quinta a nivel mundial [1]. De acuerdo al censo de población de 2020, se contabilizó un total de 26 millones de habitantes en la zona resultando en una densidad de población de alrededor de $8800/\text{km}^2$ [2] [3]. Otro dato a destacar de la mega-ciudad, es que alberga el 25 % de las actividades económicas e industriales del país, y la mayor parte de su población viaja en uno de los 13 millones de autos que circulan diariamente entre la Ciudad de México y el Estado de México (la mayoría vehículos personales) [4], [5], [6]. La densidad poblacional en la CDMX es un promedio de $8\text{mil hab}/\text{km}^2$, y cuenta con un parque vehicular de 5.7 millones [6], en su mayoría automóviles particulares, los cuales aportan el 78 % de óxidos de nitrógeno totales al aire [7], siendo este medio la principal fuente de emisiones de NO_x .

El 78 % de los óxidos de nitrógeno en la ZMVM proveniente de emisiones vehiculares, de acuerdo con la Secretaría de Medio Ambiente de la Ciudad de México (SEDEMA) [7] y con el NO_2 como precursor de ozono, desde 1989, el gobierno de la ciudad tuvo que implementar el programa "Hoy no circula", el cual restringe la circulación de ciertos vehículos automotores durante los días con presencia de exceso de ozono, para disminuir la disminución de dichos contaminantes.

Estas características hicieron que la ZMVM fuera considerada la 8va, 9na, y 13va ciudad con el mayor tráfico vehicular a nivel mundial en los años 2017, 2018 y 2019,

respectivamente, causando a los conductores incrementar su tiempo de viaje de un lugar a otro por 52% comparado con condiciones poco congestionadas. Lo anterior fue reportado por el sitio TomTom, de monitoreo de tráfico vehicular [8]), a partir de un análisis de GPS, cuya exactitud y capacidad del instrumento fue evaluado en un experimento en Detroit [9], reportando un 67% de exactitud.

Lo anterior generó la motivación para el desarrollo de nuevas técnicas que ayudaran en la detección de este gas en la ciudad, llevando al desarrollo de los instrumentos ópticos MAX-DOAS [10] que forman una red de monitoreo en al menos cuatro sitios que cubren una región significativa de la Ciudad de México (CDMX) y la Zona Metropolitana (ZMVM), con el fin de recuperar la densidad del NO_2 en columnas verticales recuperadas a partir de los espectros de luz solar recolectados por los instrumentos. La recuperación utiliza la técnica DOAS (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*) [11], aplicada por medio de la utilización del software QDOAS [12], y el uso del código MMF (Mexican MAX-DOAS Fit [13]).

1.1. Composición de la atmósfera

La atmósfera cumple un papel muy importante para el desarrollo de la vida en el planeta al proveer de los elementos y compuestos necesarios en los procesos que se desarrollan en la naturaleza, además de servir como un escudo invisible que protege a los que habitamos en la superficie terrestre del bombardeo de la radiación solar y de la radiación cósmica proveniente de los confines del Universo. En la actualidad no se ha definido por completo el espesor de la atmósfera, pero se estima que el 99% de todos los gases y partículas se concentran en los primeros 30 km sobre la superficie. Para su estudio, la atmósfera se divide en capas, con características físicas distintas y de composición diferente: la troposfera es la primera capa terrestre, abarca los pri-

meros 10-18 km de altura, y contiene cerca del 75 % de la densidad total; esta capa tiene la característica de tener una temperatura que disminuye con la altura, con un *lapse rate* cerca de 1°C/km y es aquí donde en buena parte ocurren los fenómenos climáticos, por lo que el viento, las nubes, lluvia, huracanes, etc., así como todos los elementos que componen esta capa afectan directamente a los seres vivos. La segunda capa es la estratosfera y contiene cerca del 24 % de la densidad atmosférica, esta se estima con una extensión de 40 km aproximadamente y al contrario que la troposfera, la temperatura incrementa con la altura; el 1 % restante se distribuye en las capas superiores (mesosfera, ionosfera).

Hace aproximadamente 4500 millones de años se estima la formación de la Tierra, y en todos estos años la composición de la atmósfera y su dinámica han evolucionado lentamente hasta lograr las condiciones actuales, que resultaron propicias para el desarrollo de la vida. Se ha descubierto que la atmósfera no solo está compuesta de gases, sino que están mezclados con pequeñas partículas sólidas y líquidas suspendidas. La composición del aire varía en cada región momento en específico, pero se estima que en su mayoría, el 99 % del volumen de aire seco, se compone de nitrógeno 78.1 % y oxígeno con 20.9 %, el porcentaje residual corresponde al volumen ocupado por argón con 0.93 %, y otros gases nobles (Neón 0.0018 %, Helio 0.00052 %, Kriptón 0.00011 % y Xenon 0.00009 %) y gases traza en 0.001 % [14], así como de gases de efecto invernadero como dióxido de carbono con 0.037 %, y el ozono (0.000006 %), sin olvidar el vapor de agua (0.01 %) en cantidades variables.

Con el inicio de los procesos de producción de energía para actividades humanas en el siglo XX, se ha perturbado el equilibrio de los gases y partículas en la atmósfera, este desbalance provoca una alteración del balance natural del forzamiento radiativo del sistema climático. Las pequeñas partículas en estado sólido y líquido se denominan aerosoles, provenientes de muchas fuentes naturales, como incendios, polen, ceniza volcánica, etc, y fuentes de actividades humanas, como la actividad industrial y de

transporte. Las pequeñas partículas son suficientemente pequeñas para quedar suspendidas en una atmósfera que está en constante movimiento, entre más pequeñas, el tiempo que permanecen suspendidas es mayor, a diferencia de las partículas más grandes, que son más fácilmente atraídas al suelo por la gravedad. A pesar de ser poco abundantes, estos gases y aerosoles afectan el balance energético terrestre y son los responsables de la variabilidad climática, como el vapor de agua y el CO_2 , clasificados como Gases de Efecto Invernadero. Otros de esos gases y aerosoles representan un importante riesgo la salud, como el Ozono, el Dióxido de Nitrógeno y el hollín, que en exposiciones prolongadas, se ha visto que afectan directamente el sistema respiratorio [15].

El Dióxido de Nitrógeno (NO_2) es un gas producto de la combustión y de reacciones fotoquímicas, peligroso para los seres vivos si es inhalado por largos periodos de tiempo, además de jugar un papel esencial en la fotoquímica troposférica. El NO_2 en la atmósfera cuenta con dos fuentes, una natural y otra antropogénica, aunque sólo el 1 % es de formación natural, como el producido durante las tormentas eléctricas, exhalaciones volcánicas, actividad bacteriana en suelo y plantas [16], o también por la quema de biomasa. En áreas urbanas, los NO_2 en su mayoría, proviene de la oxidación del NO , que a su vez viene de la combustión de combustibles fósiles en diversas actividades de producción de energía, en el curso de las actividades diarias de la población, tales como la generación de electricidad, industria manufacturera, procesamiento de alimento, transportación, entre otros [17]. Este gas traza, clasificado por muchos como tóxico, participa en la formación de *smog fotoquímico* y en la producción de Ozono troposférico, a través de su rápida disociación en presencia de radiación solar, formando ácido nítrico por medio de la oxidación con radicales OH , acidificando la lluvia y el suelo. En la tropósfera, el NO_2 , en su mayoría, se disocia en presencia de luz solar y/o en su interacción con otros contaminantes. En una atmósfera urbanizada, puede ocurrir que su tiempo de vida sea solo de unas cuantas horas

o unos cuantos minutos, pero el NO_2 que no se destruye o en una atmósfera con otras condiciones, su vida media puede durar de 24 a 48 h, aproximadamente, este tiempo es suficiente para poner en riesgo la salud en los grandes centros urbanos, donde las personas se exponen a este contaminante durante periodos largos de tiempo [18].

1.1.1. Características del NO_2

El dióxido de nitrógeno troposférico, proviene de fuentes primarias y secundarias, siendo estas últimas las principales de este gas, a través del proceso de oxidación del monóxido de nitrógeno (NO) en el aire. El tiempo de vida del NO_2 en la atmósfera depende de la cantidad de radiación solar, pudiendo vivir alrededor de 33 horas durante el invierno y 12 horas en verano [19], en ese tiempo estas moléculas pueden disociarse para formar otros compuestos o pueden ser advectadas hasta regiones cercanas libres de fuentes de este compuesto [20].

Las principales actividades humanas que actúan como fuente de los Óxidos de Nitrógeno ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), son la industria energética y el uso de vehículos motorizados, además del aporte de la quema de biomasa [21]. Los grandes centros urbanos se caracterizan por tener una atmósfera con altas concentraciones de este contaminante, formando el *smog* fotoquímico, como en el caso de la CDMX. El *smog* fotoquímico fue estudiado por primera vez en la ciudad de Los Ángeles [22], durante la década posterior a la segunda guerra mundial, cuando una capa café-rojizo de contaminantes comenzó a cubrir la ciudad, reduciendo la visibilidad y trayendo consigo un mal olor e irritación en los ojos y pulmones de la población. El estudio de la atmósfera en esa ciudad, analizó la fotólisis de este gas, descubriendo que rompía sus enlaces al interactuar con la luz solar y reaccionaba con los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) en el aire. Lo más interesante fue descubrir que la formación de nuevos compuestos incluían al Ozono, una molécula aún más peligrosa para la población, siguiendo las

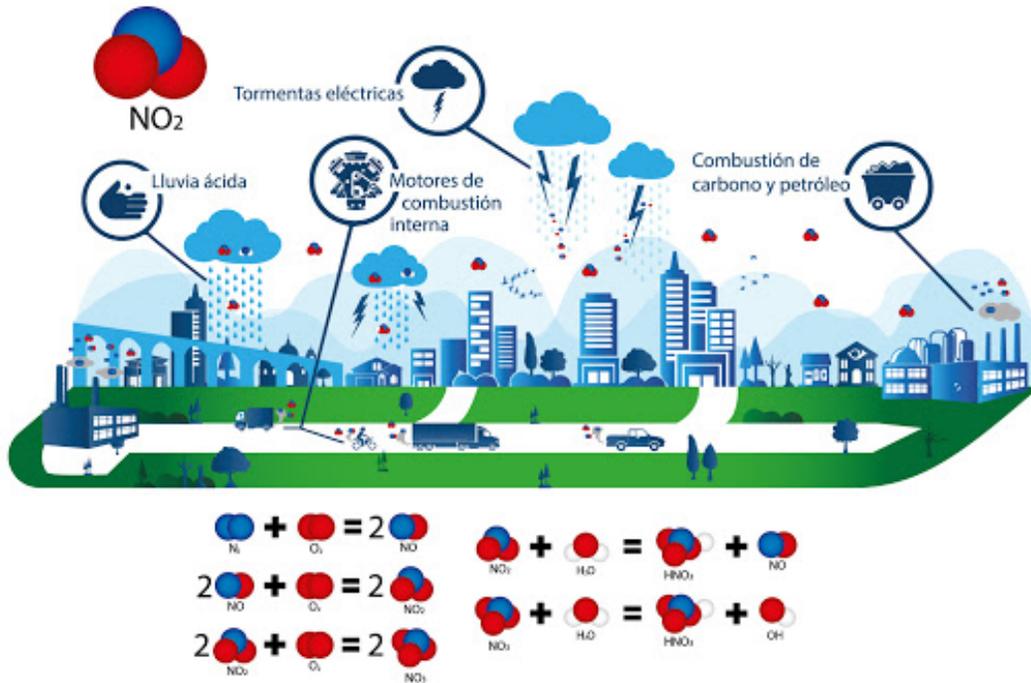
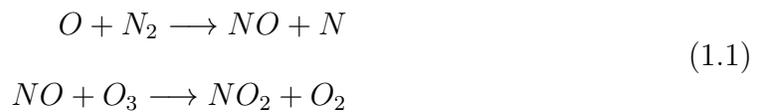


Figura 1.1: Diagrama ilustrado de distintas fuentes de NO_2 en un entorno urbano y las reacciones con otros compuestos. Tomada de CEMAQ

siguientes reacciones [23].

El NO emitido por fuentes primarias, y es oxidado por el ozono para formar NO_2 . El oxígeno atómico reacciona con N_2 para formar NO :



La fotólisis del NO_2 en presencia de radiación UV por debajo de los 420nm genera NO :



Las propiedades fotolíticas del NO_2 reduce su tiempo de vida a unos cuantos minutos en los días soleados, alrededor del medio día, debida a que estas reacciones ocurren rápidamente bajo estas condiciones.

El $\text{O}({}^3\text{P})$ reacciona con el O_2 en ciertas colisiones con un elemento M (como el O_2 y

N_2), mientras se conserve la energía y el momento del *spin*:



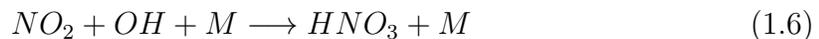
El NO_2 también puede ser oxidado por el ozono durante la noche, actuando como fuente del radical nitrato (NO_3):



El NO_3 se fotoliza rápidamente durante el día, pero durante la noche reacciona con el NO_2 :



Otro proceso de remoción de los NO_x suele ocurrir en forma de lluvia ácida (HNO_3):



Esta reacción describe como también la concentración atmosférica de los radicales hidroxilo decrecen debido a la reacción con el NO_2 [24].

El *smog* fotoquímico también se observó en otras grandes urbes que compartían las mismas características, asociando la presencia de NO_2 a la emisión vehicular. La figura 1.1 muestra un ejemplo de estas y otras fuentes de NO_2 , así como algunas de sus reacciones de producción y destrucción. La norma mexicana de salud ambiental (NOM-CCAM-004-ECOL/1993) establece que los niveles de este gas traza no deben superar los $395\mu g/m^3$ (200 ppb), en un periodo de una hora en cualquier día del año. El NO_2 y el Ozono son agentes nocivos a la salud de la población y la exposición a altas dosis y en periodos prolongados, se les asocia el desarrollo y/o deterioro de enfermedades crónicas, respiratorias y circulatorias, haciendo que el exceso en los niveles normales de la molécula en el aire cause un daño irreversible a la salud.

2 Procesos de transferencia radiativa

Uno de los principales aportes a los procesos climáticos en la Tierra son el resultado de la interacción de la radiación solar con la atmósfera. Una vez que la radiación solar llega a la atmósfera, e interacciona con los gases y aerosoles que la componen, ésta es esparcida y absorbida. La radiación que llega a la superficie es absorbida y reemitida de nuevo a la atmósfera y al espacio (ver figura 2.1).

2.1. Radiación solar

En el espectro de irradiancia solar se caracterizan las líneas de Fraunhofer, resultado de los procesos de absorción que ocurren en la fotosfera y la cromosfera, las primeras capas que rodean el núcleo del Sol. El espectro de irradiancia solar tiene un rango amplio de longitudes de onda, que va del rango ultra-violeta al infrarrojo, con un máximo de radiación de onda corta cerca de los 500nm. Durante su camino a la superficie de la Tierra, la radiación es absorbida en distintos rangos del espectro. La importancia de esto, es que la radiación que puede causar daños a los seres vivos es absorbida antes de llegar a la superficie, evitando también la alteración de los procesos climáticos como los conocemos actualmente. Ejemplo de esto es la absorción de la radiación ultra-violeta en la estratosfera por el ozono, o la radiación infrarroja por

el agua.

La irradiancia espectral del Sol se puede aproximar a la del cuerpo negro a temperatura de 6000K, calculando la constante solar alrededor de $S_0 = 1368W/m^2$, calculada con la integral sobre todas las longitudes de onda, en una superficie perpendicular a los rayos solares en la órbita terrestre. Si se considera que la tierra es iluminada de forma uniforme, se obtiene que solamente recibe una fracción de la constante solar, $1/4S_0 = 342W/m^2$.

El balance energético terrestre es ilustrado en la figura 2.1. La presencia de vapor de agua, nubes, aerosoles y gases en la atmósfera reflejan la radiación de onda corta incidente en un 30 %, aproximadamente, otra parte (52 %) llega a la superficie terrestre donde es absorbida y el 22 % restante es absorbida en la atmósfera.

Algunos de los procesos que describen la interacción de la radiación incidente con la materia que compone la atmósfera son los fenómenos de dispersión, absorción, esparcimiento y reflexión, que resultan cuando la radiación electromagnética es obstaculizada por los gases o aerosoles presentes en la atmósfera. Para que estos fenómenos tengan lugar, se deben cumplir ciertas características físicas y químicas en los gases y aerosoles cuando interactúan con la longitud de onda incidente.

Para el presente trabajo, vamos a enfocarnos en los fenómenos de absorción y esparcimiento descritos a continuación.

2.2. Principios de la percepción remota

El aumento de la actividad humana en los últimos dos siglos ha modificado el porcentaje individual de forzantes radiativos, que llevan a modificar los procesos naturales que se llevan a cabo en la atmósfera. El efecto invernadero, es un claro ejemplo de las consecuencias de lo que ocurre cuando la abundancia de alguno de los componentes atmosféricos se modifica. Para este caso, el aumento de los gases de efecto

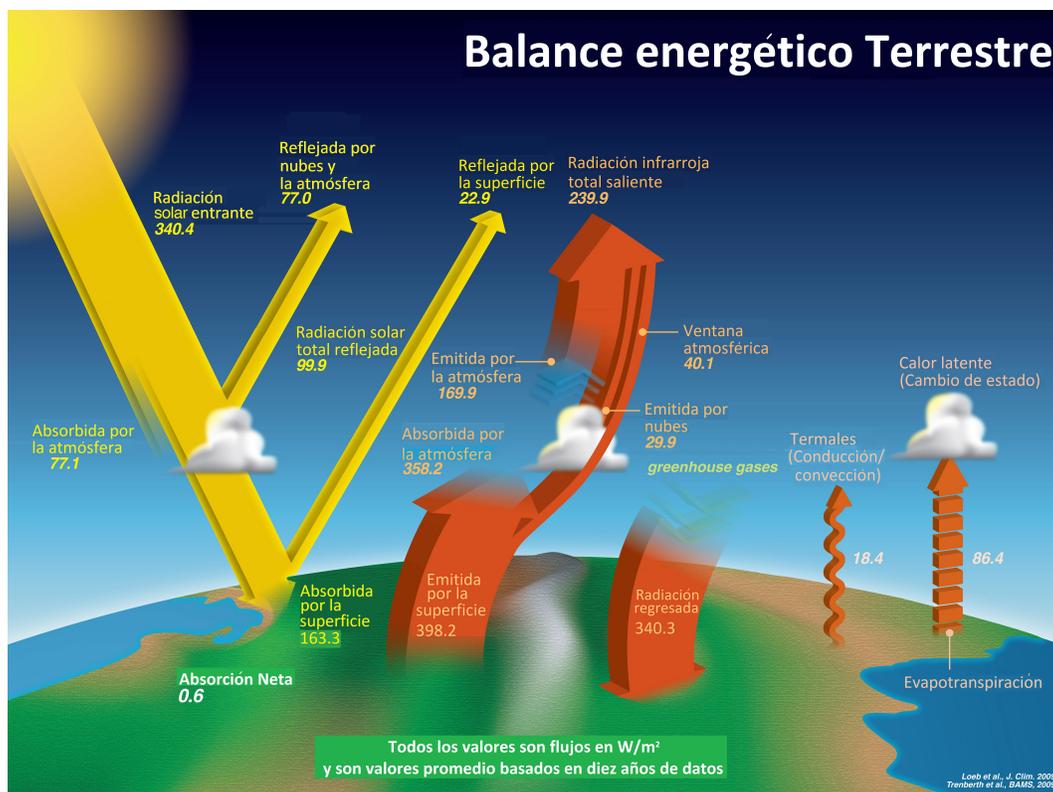


Figura 2.1: Balance energético terrestre anual. Valores promedio de 10 años de datos del instrumento satelital CERES (*Clouds and the Earths Radiant Energy System*) de mediciones de reflectancia solar y flujos de radiación emitida. Valores con unidades de W/m^2 . Adaptado de [25] de datos de [26] actualizado de [27]

invernadero, como el dióxido de carbono, metano, ozono o el vapor de agua, absorben la radiación de onda larga que es emitida de la superficie, y en su mayoría la reemiten de vuelta a la tierra.

Otro efecto de interacción entre la radiación solar y los compuestos atmosféricos, es la de generación y/o destrucción molecular, como ocurre con la molécula de NO_2 , como se explicó en el capítulo anterior.

La percepción remota para la detección de la abundancia de especies atmosféricas, se basa en la detección de la radiación solar, una vez que interactúa con dichas especies. Algunos de los procesos base de esta técnica se describen a continuación.

2.2.1. Absorción

Las características de distintos tipos de molécula, dependen de los elementos que la forman. Para que dos o más elementos se unan, depende de su configuración electrónica, dado que la energía necesaria para dicha unión está cuantizada. Para que una molécula absorba un fotón de cierta longitud de onda, la energía del fotón debe excitar a los electrones de la molécula a su paso. Las moléculas son capaces de absorber fotones, cuando éstos logran las transiciones electrónicas, vibracionales y rotacionales. La absorción en la atmósfera tiene lugar cuando los gases y aerosoles entran en resonancia con la radiación solar de cierta longitud de onda, haciendo que estos aumenten su energía interna.

La figura 2.2 muestra la "huella digital" de distintos gases o su sección transversal de absorción (*cross-section*), cada uno absorbe radiación en una longitud de onda específica. En la fig. 2.2, pueden verse ejemplos del rango de absorción de distintos gases, mostrando como el NO_2 absorbe radiación en el rango UV/Vis, así como el ozono y el dímero de oxígeno, entre otros.

2.2.2. Esparcimiento

El fenómeno de esparcimiento se describe como el cambio de dirección de la radiación, en relación con el tamaño de la molécula con la que interactúa, y la longitud de onda de la radiación incidente. En este proceso, el fotón esparcido, solamente cambia la dirección de propagación sin cambiar su energía.

Se puede clasificar el fenómeno de esparcimiento en esparcimiento Mie o Rayleigh, dependiendo del tamaño del aerosol (t_a), igual a la relación del radio r de la partícula,

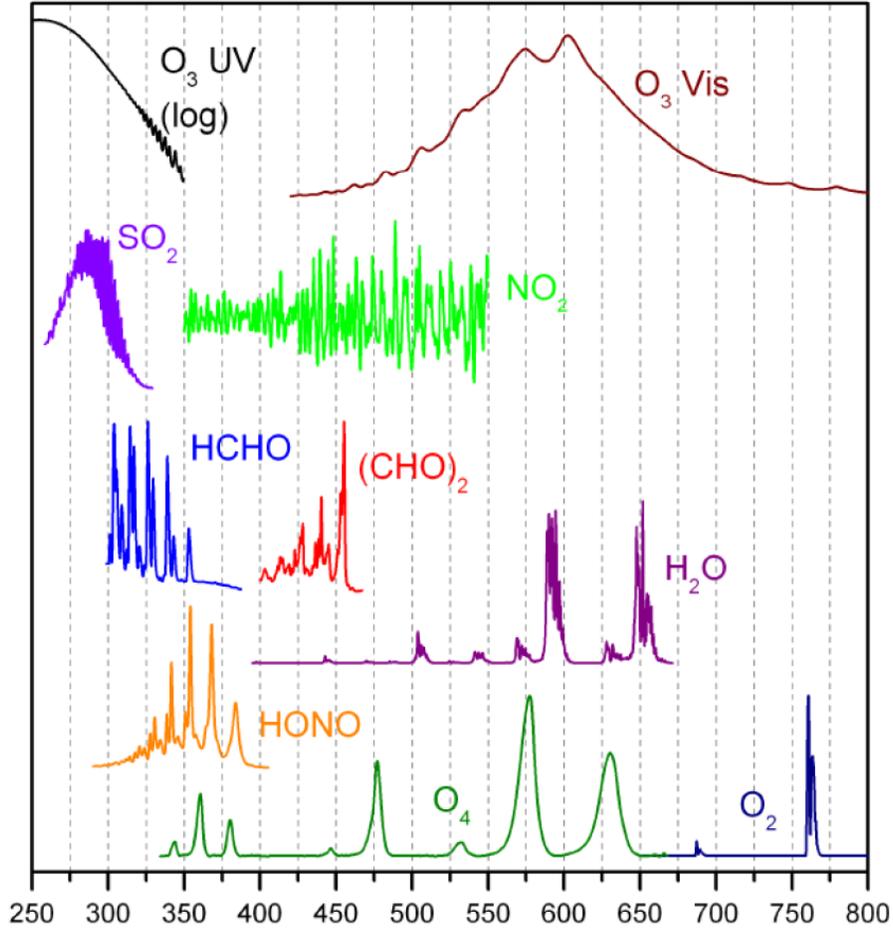


Figura 2.2: Secciones transversales de absorción de distintos gases traza en el rango UV-IR (250 a 800 nm). Imagen de [28]

los fotones (de longitud de onda λ) esparcidos:

$$t_a = \frac{2\pi r}{\lambda} \quad (2.1)$$

Esparcimiento Mie

El esparcimiento Mie, ocurre cuando t_a es mayor a 1, esto es cuando el diámetro de la partícula es aproximadamente igual a la longitud de onda. Este tipo de esparcimiento es la responsable de la reducción de la visibilidad atmosférica, ya que el aire

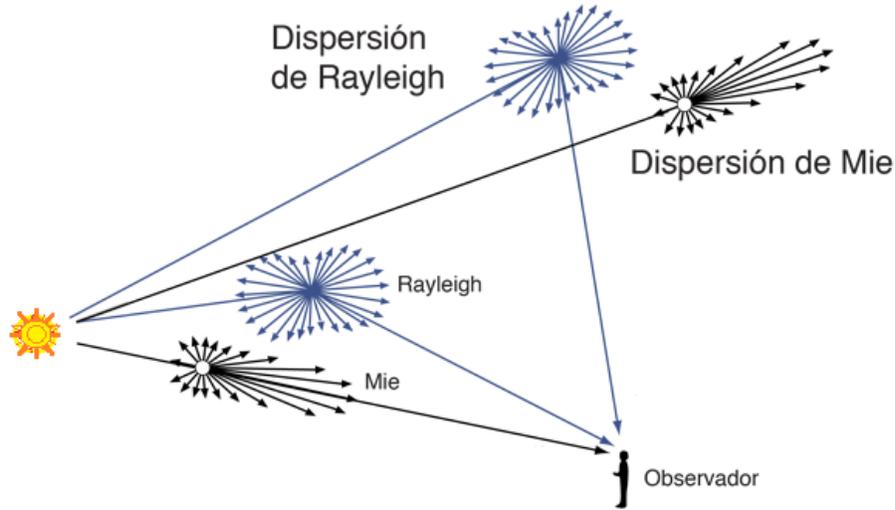


Figura 2.3: Esparcimiento Mie y Rayleigh. Adaptada de [29]

contiene en su mayoría partículas con diámetro reducido (≤ 500 nm), en el rango visible, y se caracteriza por un máximo de dispersión hacia adelante y mínimo hacia atrás (Ver fig. 2.3). En zonas urbanas, el esparcimiento de aerosoles ultrafinos, representa el 50-95 % de la extinción de la radiación solar, y solo el 10-25 % de la extinción es debida a la absorción [20].

Esparcimiento Rayleigh

El esparcimiento Rayleigh, ocurre cuando t_a es mucho menor a la longitud de onda. El coeficiente de extinción Rayleigh es inversamente proporcional a la longitud de onda a la cuarta potencia, ésto hace que entre más decrece la longitud de onda, el esparcimiento aumente exponencialmente. Esta característica explica el azul del cielo, por la mayor eficiencia de dispersión de la longitud de onda corta cercana al rango ultra-violeta.

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{1.044 \times 10^5 (n_{0\lambda} - 1)^2}{\lambda^4} \quad (2.2)$$

A diferencia del esparcimiento Mie, el esparcimiento Rayleigh redirecciona simétricamente la radiación hacia adelante y hacia atrás (Ver fig. 2.3)

2.2.3. Extinción

La extinción o atenuación depende de la capacidad de transmisión de la luz a través de un medio absorbedor. La interacción entre la atmósfera y la radiación solar incidente, puede cuantificarse si se conoce cuánta radiación se absorbe y cuánta se esparce. Para ésto, se pueden definir los coeficientes de extinción por absorción (ε_A) y por esparcimiento (ε_s), que son directamente proporcionales a la sección transversal de absorción (σ_A), a la de esparcimiento (σ_s) y a la densidad de cada especie en el aire (n). La suma de ambos coeficientes es igual al coeficiente de extinción (ε_{EXT}) total.

Lo anterior se describe con la siguiente relación:

$$\begin{aligned}\varepsilon_A &= \sigma_A n \\ \varepsilon_s &= \sigma_s n \\ \varepsilon_{EXT} &= \varepsilon_A + \varepsilon_s\end{aligned}\tag{2.3}$$

La integral del coeficiente de extinción sobre la trayectoria del fotón (de z_1 a z_2) determina la densidad óptica definida por el símbolo τ y cumple con la siguiente ecuación:

$$\tau = \int_{z_1}^{z_2} \varepsilon_{EXT} dz\tag{2.4}$$

A la parte de la radiación extinta por aerosoles con procesos principalmente de esparcimiento, se le llama la densidad óptica del aerosol (AOD, por sus siglas en inglés). La reducción de la visibilidad atmosférica en zonas urbanas se debe principalmente por efectos de esparcimiento y la extinción por aerosoles ultrafinos, variando alrededor del 50 al 95 % por esparcimiento y 10 al 25 % por absorción. Dependiendo de sus mecanismos de formación, las partículas se clasifican en dos tipos, las producidas de la ruptura de materiales grandes con un diámetro mayor a $1\mu\text{m}$, y las partículas finas producidas por la combustión o por un cambio de estado gaseoso a líquido o sólido,

con un diámetro menor a $1\mu\text{m}$. [20].

2.3. Técnica DOAS

Para la detección de concentraciones de gases atmosféricos en trayectorias abiertas se aplica la técnica de Espectroscopia Óptica de Absorción Diferencial (DOAS, por sus siglas en inglés) [11] [30]. La técnica DOAS, presentada en 1979 [11], forma parte de las técnicas de percepción remota, utilizada para recuperar distintos componentes atmosféricos a través del conocimiento de secciones transversales de absorción en el rango UV y visible y en el IR cercano [31], [30], [32].

La técnica se basa en los efectos de la luz y su interacción con el medio en el que viaja, la intensidad de una fuente de luz cambia a lo largo de su camino a través de un medio, este cambio depende de la densidad y composición del medio, y se ve atenuada por efectos de absorción y esparcimiento.

La ventaja de esta técnica es que puede identificar de forma simultánea diferentes especies altamente reactivas como el OH, BrO, ClO, IO, NO₃ y NO₂, entre otras, y puede identificar la composición del aire en la atmósfera sin ninguna interacción causada por procesos de medición. En este estudio se aplica la técnica DOAS pasiva, donde la fuente de luz es la radiación solar esparcida, por lo que, en la recuperación, se deben discriminar algunos efectos independientes de la técnica, incluyendo sus espectros de referencia. Éste es el caso del efecto Ring, que describe la reducción en la densidad óptica de las líneas de Fraunhofer de la luz esparcida en la atmósfera, en comparación con las mediciones directas de la luz del Sol [33]. Esta disminución se debe al cambio en la longitud de onda de los fotones esparcidos por las moléculas de aire, cuando ocurre el esparcimiento Raman inelástico. Para este ajuste, se utiliza en la recuperación un espectro Ring modelado del espectro de alta resolución [34]. Sabiendo que la atmósfera está compuesta en su mayoría de nitrógeno y oxígeno

con estados rotacionales conocidos, el espectro de la luz esparcida inelásticamente puede modelarse. La espectroscopía de absorción se basa en la ley de Lambert-Beer

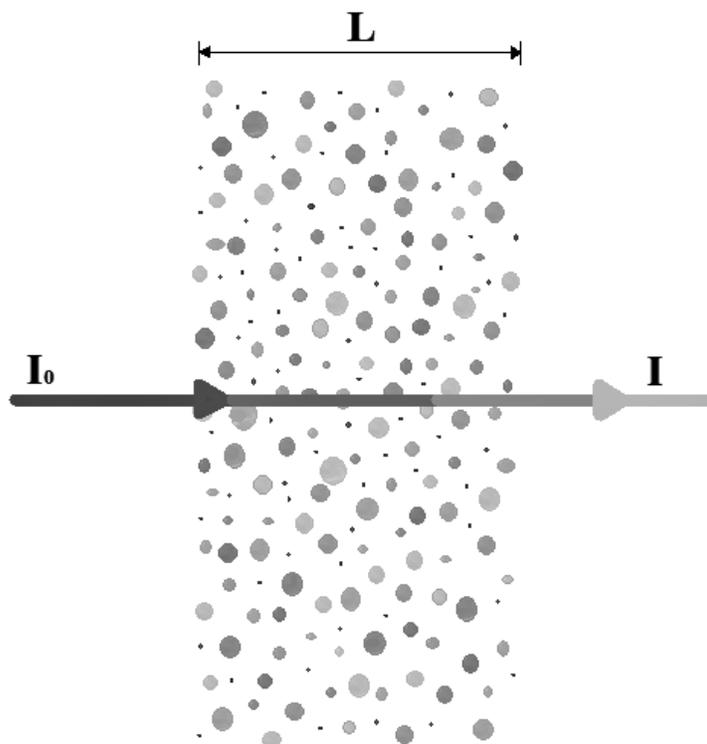


Figura 2.4: Atenuación de la luz incidente al atravesar un medio con especies absorbedoras.

(2.5), la cual describe una fuente de radiación inicial $I_0(\lambda)$, de longitud de onda (λ), es atenuada, dependiendo de la longitud de camino óptico (L) y el número (n) de moléculas de concentración (c). Cada una de las moléculas en el medio tiene cierta capacidad de absorción, determinada por la sección transversal de absorción dependiente de la longitud de onda ($\sigma(\lambda)$):

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda)e^{-L \cdot \sigma(\lambda) \cdot c} \quad (2.5)$$

Si se consideran los efectos de esparcimiento Raleygh y Mie la ecuación 2.5 puede reescribirse como sigue:

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda)e^{[-L(\sigma(\lambda)c+\epsilon_R(\lambda)+\epsilon_M(\lambda))]} \quad (2.6)$$

La densidad óptica $\tau(\lambda)$ puede expresarse con el logaritmo del cociente entre la intensidad inicial y la intensidad atenuada:

$$\tau(\lambda) = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda, L)}\right) = \sigma(\lambda) \cdot c \cdot L \quad (2.7)$$

Esta expresión explica la capacidad de las moléculas concentradas en el medio para extinguir la luz. El producto entre la sección transversal de absorción de la especie que se busca, la longitud de camino óptico y concentración de dicha especie en el medio, describe la densidad de la especie en la columna inclinada que se mide. Si la intensidad inicial y final de una fuente de luz son conocidas, puede obtenerse la concentración promedio de la especie:

$$c = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) / \sigma(\lambda) \cdot L = \frac{\tau(\lambda)}{\sigma(\lambda) \cdot L} \quad (2.8)$$

La aplicación de la Ley de Lambert-Beer en la atmósfera tiene la desventaja cuando el término I_0 es la radiación solar antes de ingresar a la atmósfera, su intensidad es difícil de determinar. Esto puede resolverse si la sección transversal es separada en dos partes, la parte diferencial de banda estrecha ($\sigma'(\lambda)$), y la banda ancha ($\sigma_B(\lambda)$):

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma'_i(\lambda) + \sigma_{Bi}(\lambda) \quad (2.9)$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación 2.6, para un número (n) de gases traza:

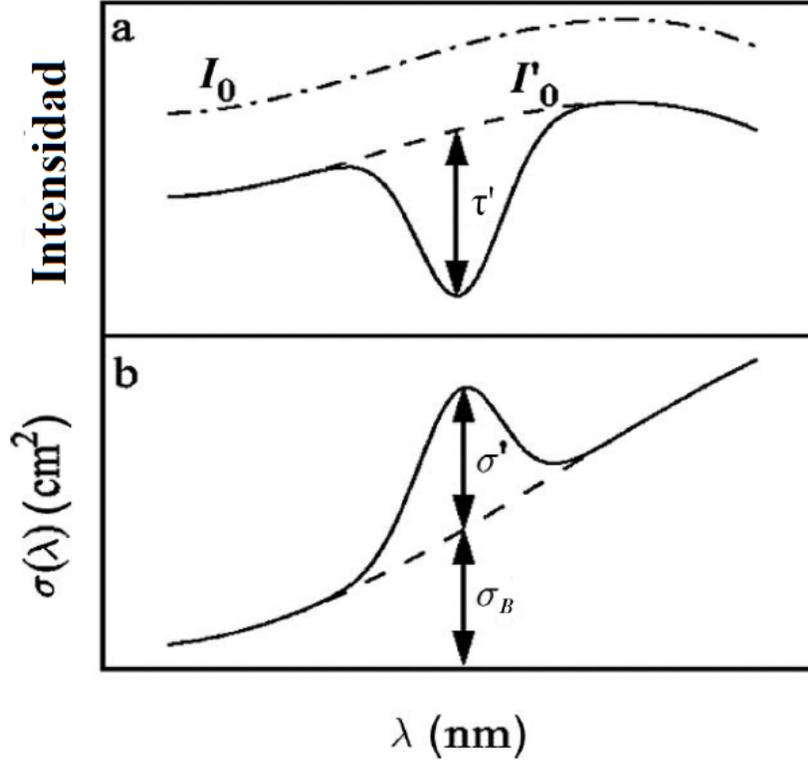


Figura 2.5: Técnica DOAS. Filtro aplicado para separar en sus componentes de banda ancha (I'_0 y σ_B) y banda diferencial estrecha (τ' y σ') la intensidad inicial (I_0) y la sección transversal de absorción ($\sigma(\lambda)$). Adaptada de [30]

$$\begin{aligned}
 I(\lambda, L) &= I_0 \cdot e^{-L[\sum_{i=1}^n (\sigma'_i(\lambda) + \sigma_{B_i}(\lambda)) \cdot c_i(L) + \epsilon_R(\lambda, L) + \epsilon_M(\lambda, L)]} \\
 &= I'_0(\lambda, L) \cdot e^{-L[\sum_{i=1}^n (\sigma'_i(\lambda)) \cdot c(L)]}
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

El término $I'_0(\lambda, L)$ incluye la intensidad inicial ($I_0(\lambda)$), y la banda de absorción ancha de los gases traza que considera los efectos de esparramiento Mie y Rayleigh (ver figura 2.5. Por lo que la densidad óptica diferencial ($\tau'(\lambda, L)$), análoga a la ecuación 2.7, puede describirse como sigue:

$$\tau'(\lambda, L) = \ln \left(\frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda, L)} \right) \tag{2.11}$$

Las mediciones DOAS de $\tau'(\lambda)$ sirven para obtener la Densidad de Columna Inclinada (DCI), con la integral de la concentración del gas traza sobre el camino de la luz:

$$DCI = \int_0^L c(L) dL \quad (2.12)$$

Lo anterior puede describirse de forma similar a la ecuación 2.8, utilizando los términos diferenciales de $\tau'(\lambda)$ y la sección transversal de absorción diferencial $\sigma'(\lambda)$, puede derivarse la medida de la densidad de columna inclinada diferencial como sigue:

$$DCI = \left(\frac{\tau'(\lambda)}{\sigma'(\lambda, L)} \right) \quad (2.13)$$

La densidad de columna inclinada diferencial, es la diferencia entre la columna inclinada medida y la columna inclinada en el espectro de referencia, aplicada en el cálculo del cociente de intensidades de la densidad óptica diferencial ($\tau'(\lambda)$).

2.4. MAX-DOAS

Los instrumentos MAX-DOAS (Multi-Axis DOAS), instalados en superficie, utilizan un telescopio para captar la radiación solar esparcida en múltiples ángulos de elevación (α), en una dirección respecto al ángulo solar azimutal (ϕ). Las mediciones con visión en ángulos de elevación cercanos a cero (horizontal) tienen un largo camino de luz, sensible a los absorbedores en esa capa, en la dirección cenital (vertical ϕ) el camino de luz es menor y la luz es sensible a los absorbedores en esa dirección, principalmente a los estratosféricos [35]. Las DCI dependen del camino de la luz, a diferencia de la DCV que no depende tampoco de la longitud de onda y puede obtenerse con la integración de la concentración $c(z)$ sobre una altura z , haciendo posible

la comparación directa de la DCV de distintas técnicas de medición:

$$DCV = \int c(z) dz \quad (2.14)$$

El camino de la luz, antes de llegar al instrumento, depende de la longitud de onda, y del ángulo de visión del instrumento. Las DCI son la integral a lo largo del camino de luz, y para su conversión a DCV, se utiliza el factor de masa de aire (AMF, por sus siglas en inglés):

$$AMF(\lambda, \theta, \phi, \alpha) = \frac{DCI(\lambda, \theta, \phi, \alpha)}{DCV} \quad (2.15)$$

Los distintos efectos de absorción y esparcimiento en la atmósfera, y las restricciones para una aproximación geométrica del AMF, se utilizan modelos de transferencia radiativa para su cálculo, cuantificando como cambia la DCI medida dada una DCV.

2.4.1. Instrumento MAX-DOAS

Los resultados presentados en este trabajo utilizaron mediciones de los instrumentos MAX-DOAS. El instrumento está programado con una secuencia de escaneo de 36 ángulos de elevación; la primera observación es en dirección cenital y sigue con un escaneo completo, de oeste al este, terminando con la recolección del espectro negro, con una ventana motorizada instalada dentro de la unidad de escaneo. Una fibra óptica dirige la luz recolectada del telescopio en la unidad de escaneo a un espectrómetro (Ocean Optics, USB2000+), instalado dentro de una unidad separada de adquisición y control en interior, que detecta en el rango espectral UV/Vis de 286 a 510 nm con una resolución espectral de 0.69nm [36]. El espectrómetro está regulado a una temperatura de 20°C con una precisión de $\pm 0.5^\circ C$, para evitar en lo posible cualquier cambio en las propiedades ópticas del espectrómetro y tener una mejor precisión de recolección de espectros. El regulador está conectado a una laptop para propósitos

de control y adquisición de datos. La construcción y funcionamiento del instrumento pueden consultarse para más detalles en [10].

En un día despejado, hay cerca de 150 secuencias de medición en un periodo entre las 7 y 19 h, operando de forma automática. Cada secuencia contiene un dato espectral de cada ángulo de elevación, incluyendo el cenit, el cual es utilizado como referencia, y el espectro negro que es sustraído de cada medición espectral que elimina la variación de la dependencia instrumental de temperatura, radiancias y ruido.

2.4.2. Código de recuperación MMF

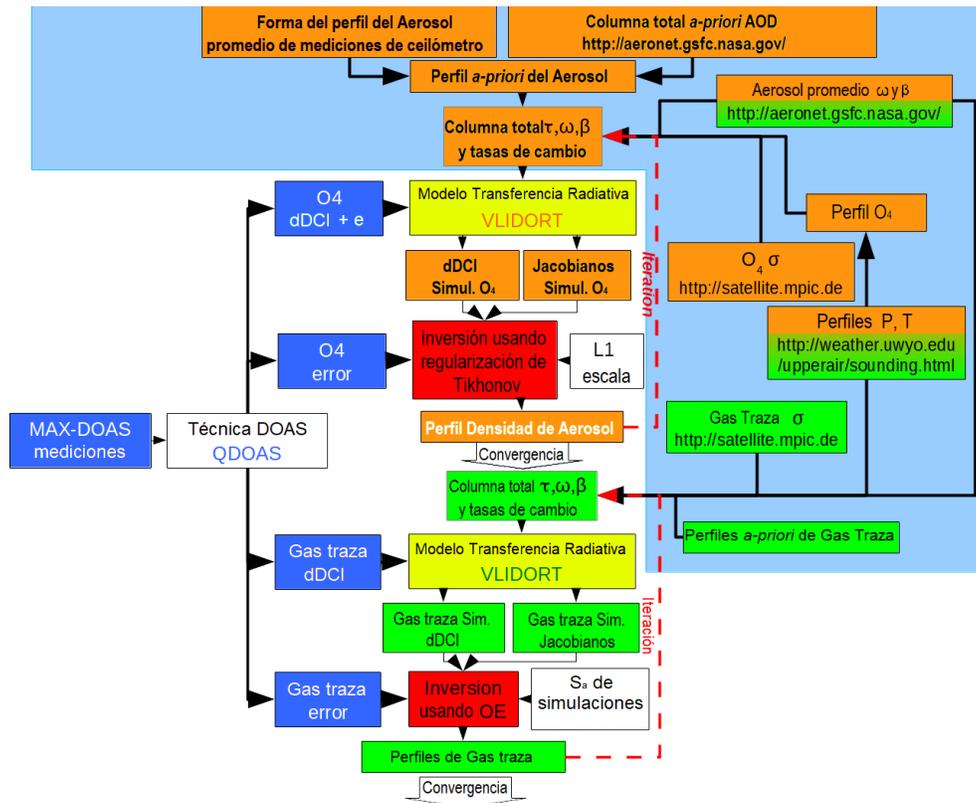


Figura 2.6: Algoritmo MMF para recuperar columnas de O_4 y NO_2 . (Naranja) Valores de entrada para recuperar O_4 . (Verde) Valores de entrada para recuperar NO_2 . (Azul claro) Valores de entrada del modelo directo (Amarillo) Pasos del modelo directo (Azul rey) Entradas y salidas del software QDOAS. (Rojo) Pasos en la inversión. Créditos Friedrich et.al [13]

El código MMF fue desarrollado para recuperar DCVs de O_4 y NO_2 a partir de

los espectros medidos de los instrumentos MAX-DOAS [13]. Además de recuperar los perfiles y las cantidades integradas, el código MMF genera los parámetros de diagnóstico como la matriz de *Averaging Kernel* (A_K), los grados de libertad (DOF, por sus siglas en inglés), que sirve para conocer los valores de información independientes en el perfil recuperado, cuyo valor ideal es igual a 2 para la recuperación de NO_2 ; en la recuperación se calcula la raíz cuadrada del valor medio (RMS, por sus siglas en inglés), la cual nos da el valor del ruido de los valores medidos.

El código MMF funciona en dos pasos (ver figura 2.6): Primero usa un perfil conocido (O_4) para recuperar un perfil de densidad del aerosol con el modelo directo. El O_4 , es una especie utilizada en técnicas de percepción remota para obtener información de los cambios de la transferencia radiativa por aerosoles, a lo largo del camino de luz en atmósfera, dado que es constante en el tiempo y su perfil vertical, y amplias bandas de absorción en el rango UV-Vis son bien conocidas [37].

En el segundo paso, el perfil del aerosol se ingresa al modelo directo para recuperar DCI del gas de interés (NO_2). En ambos pasos, el código integra un software de recuperación de DCIs a partir de espectros medidos y un modelo de transporte químico. En la recuperación de las DCIs de O_4 y NO_2 a partir de los espectros medidos por MAX-DOAS, se utiliza el software QDOAS v2.105 [12], con un ajuste en la sección transversal de absorción de ciertos aerosoles y gases, junto con otros parámetros. Primero se procesan los espectros considerando un problema lineal, se realiza un ajuste de mínimos cuadrados para recuperar las DCIs de las especies solucionando la diferencia logarítmica de la intensidad del espectro de absorción:

$$\ln\left(\frac{I(\lambda - \Delta(\lambda)) - P_{\text{off}}(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) + \sum_{j=1}^n \sigma^j \text{DCI}_j + P(\lambda) = 0 \quad (2.16)$$

Donde ($P_{\text{off}}(\lambda)$) es un polinomio de primer orden que describe la intensidad de la corrección del *offset*, $\Delta(\lambda)$ es el cambio en la longitud de onda entre los espectros

I e I_0 , $\tau^j(\lambda)$ es la sección transversal de referencia. Las bandas que contribuyen a la atenuación (Rayleigh y Mie) son consideradas al incluir la componente polinomial $P(\lambda) = \sum(b_k\lambda^k)$, además de tomar en cuenta los efectos de la variación lenta de banda ancha y la reflexión y absorción de la superficie. Las incertidumbres de DCIs dependen de la sensibilidad de la suma de los cuadrados de la función residual con respecto a variaciones de los parámetros de ajuste alrededor de mínimos cuadrados y el ruido de la medición.

Las secciones transversales utilizadas en QDOAS para la recuperación de DCIs de O_4 (en el rango UV) y NO_2 (en el rango Vis) se describen en la tabla 5.1.

El modelo directo de transporte químico VLIDORT v2.7 [38] [39] [40], simula las condiciones atmosféricas para recuperar las DCIs medidas (Y_m) resultantes de QDOAS, de tal manera que sean lo más cercanas a los productos de QDOAS, utilizando un ajuste de mínimos cuadrados restringido a la inversión y un esquema de iteración de Gauss-Newton para recuperar \hat{x} :

$$\hat{x}_{n+1} = x_0 + G^1 K^{Tn} S_y [(Y_m - Y_n) - K_n(x_0 - x_n)] \quad (2.17)$$

El modelo trabaja con 22 capas horizontales homogéneas, con propiedades ópticas propias, el cual realiza una simulación de cada DCI, a partir de valores *a-priori* y la compara con la columna medida hasta que la diferencia entre ambas sea mínima. Este modelo directo no calcula solamente las intensidades, también calcula la matriz K , como la matriz de Jacobianos para los distintos ángulos de inclinación del instrumento.

En el primer paso se recupera el perfil del aerosol, aplicando una regularización de Tikhonov [41], como perfil *a-priori* se utilizan un año de mediciones de ceilómetro promediados cada hora, el albedo de esparcimiento simple y un factor de asimetría, además de interpolar los datos de AERONET de la estación UNAM (Universidad

Tabla 2.1: Secciones transversales utilizados en el análisis espectral de QDOAS para la recuperación de O_4 en el rango UV (336-390) y NO_2 en el rango Visible (405-465 nm). La convolución se realizó con la *slit function* del espectrómetro, el archivo de calibración (creado usando una lámpara de mercurio) y la herramienta de convolución del software. Se incluye el espectro Ring generado a 273K del archivo Kurucz [34] de alta resolución usando la herramienta del software. Se utiliza un polinomio de 3er. grado para la recuperación

Recuperacion de O_4 / Intervalo de ajuste: 336-390nm	
Parámetro	Fuente y características de los datos
NO_2 (294 K)	Vandaele et al. (1998) con corrección I_0 (SCD de $10^7 molec/cm^2$)
O_3 (221 K)	Burrows et al. (1999) corrección I_0 (SCD de $10^{20} molec/cm^2$)
O_3 (241 K)	Burrows et al. (1999) corrección I_0 (SCD de $10^{20} molec/cm^2$)
O_4 (293 K)	Hermans (1999)
BrO (298 K)	Wilmouth et al. (1999)
HCHO (298 K)	Meller and Moortgat (2000)
Recuperacion de NO_2 / Intervalo de ajuste: 405-465 nm	
NO_2 (298 K)	Vandaele et al. (1998) con corrección I_0 (SCD de $10^7 molec/cm^2$)
O_3 (221 K)	Burrows et al. (1999) corrección I_0 (SCD de $10^{20} molec/cm^2$)
O_4 (293 K)	Hermans (1999)

Nacional Autónoma de México) al tiempo de medición y a la longitud de onda recuperada. En el segundo paso, el perfil de aerosoles recuperado se usa como parámetro de entrada en el modelo directo, ahora para recuperar DCI de NO_2 , con la aproximación de óptima estimación utilizando una matriz de covarianza (S_a y un perfil *a-priori* construido del uso de promedios y covarianzas de un año del modelo WRF-Chem v.3.6 sobre la CDMX. Para más detalles de MMF así como características específicas de los parámetros utilizados en este estudio, se refiere a Friedrich et al. 2019 [13] donde se describe a detalle, el algoritmo y todos los parámetros no aplicados.

Las DCIs recuperadas de cada medición, son utilizadas de referencia para calcular la DCV. La columna vertical se divide en 22 capas desiguales, espaciadas en diferentes alturas, la suma total de las capas da un resultado de 10 km sobre el suelo, la DCV total es igual a la suma de las 22 capas. Un análisis de las DCVs recuperadas para el sitio UNAM publicado en 2019 [13], mostró los resultados de sensibilidad de la recuperación en cada capa.

La figura 2.7 es un ejemplo de una medición del 20 de mayo de 2016, donde se grafica el perfil *a-priori* y el perfil recuperado del volumen de la razón de mezcla (VRM) de NO_2 , en [ppb]; se grafica también la variabilidad del perfil y los respectivos errores calculados para esa medición. Los perfiles de los errores en cada capa demuestran su dependencia con la altura, lo que nos habla de la importancia de tomar en cuenta la columna total del gas recuperado, ya que una capa de forma individual tiene su propia variabilidad y su propio error. En este caso en particular, la recuperación de la densidad de columna parcial de NO_2 muestra una sobreestimación en el primer kilómetro sobre la superficie, y una subestimación en las capas de altura mayor a 3 km. Este patrón nos hace concluir que el análisis de DCV total es más confiable para análisis de carácter científico.

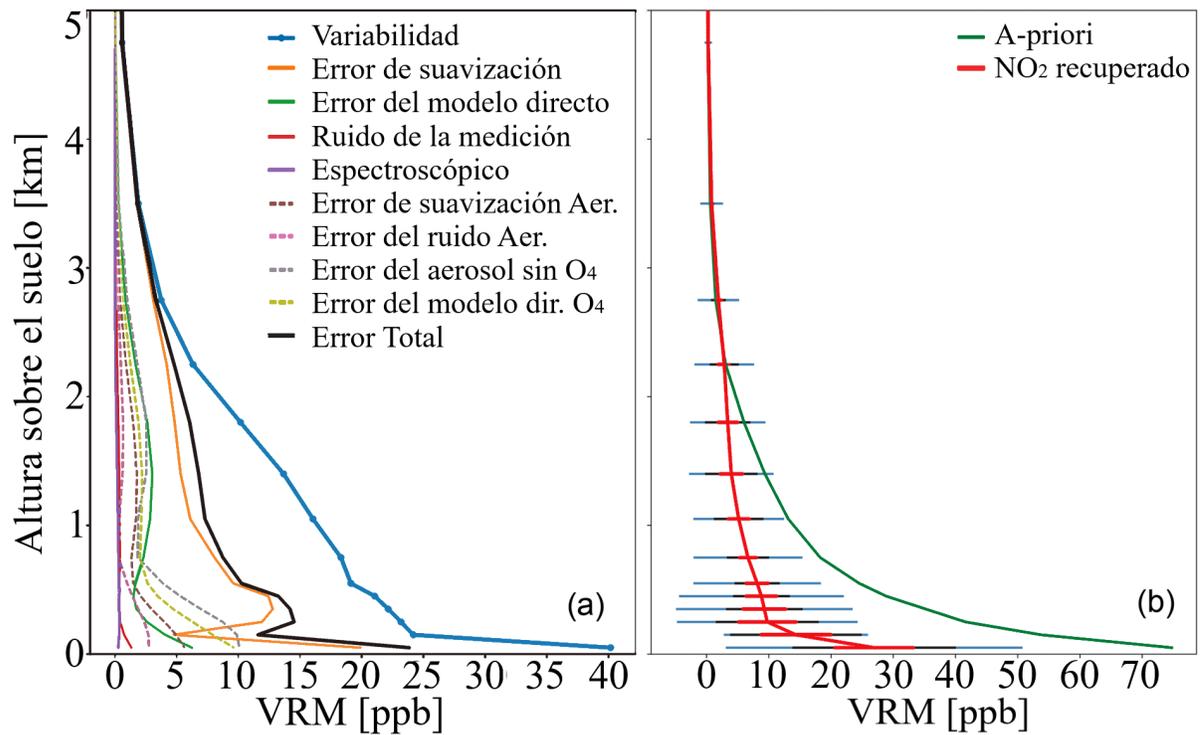


Figura 2.7: Gráfica del perfil de columna parcial de NO_2 recuperado de MAX-DOAS del 20 de mayo, 2016 a las 13:58 h (TL). Izquierda: Variabilidad y errores calculados en cada capa del perfil. Derecha: Columna parcial de NO_2 con barras de error para cada nivel.

2.5. Instrumento OMI

El instrumento de Monitoreo de Ozono (OMI por sus siglas en inglés) fue construido por el *Dutch Space and TNO Science and Industry*, de los Países Bajos. Fue puesto en órbita en julio de 2004, a bordo del satélite EOS-Aura, como parte del Sistema de Observación Terrestre de la NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) [42] [43], orbitando a 705km sobre la Tierra. Tiene una trayectoria polar, completando una medición global en un día, pasando sobre la parte central de la ZMVM alrededor de las 14:00 h TL (± 20 min).

A partir de las mediciones de OMI, se tienen dos productos, los DOMINO (Dutch OMI NO₂) por el *Royal Netherlands Meteorological Institute* (KNMI) [44] y los productos estándar (SP, por sus siglas en inglés) versión 3, liberados por la NASA. En ambos casos, el algoritmo de recuperación es el mismo (ver fig. 2.10), la diferencia está en los valores de entrada en cada producto, así como la diferencia en sensibilidad que ha sido demostrada en análisis de promedios estacionales [45].

Los estudios de intercomparación realizados con productos de mediciones de OMI y otros instrumentos MAX-DOAS han reportado un coeficiente de correlación de 0.9 con OMI sobre China [46], además de ser sistemáticamente 60 % más bajos con sus comparaciones con MAX-DOAS, y concluyeron una mejor correlación de las mediciones con los productos DOMINO, a diferencia que con los SP.

Otro estudio encontró también una mejor consistencia entre sus productos de NO₂ recuperados de mediciones MAX-DOAS y los productos DOMINO sobre Wixi, China [47], reportando una mayor diferencia cuando no se filtraban los productos satelitales de mediciones con días nublados y obtuvieron una mejor correlación cuando los perfiles *a-priori* de MAX-DOAS se usaron en lugar del modelo de transporte químico. El estudio utilizando mediciones de MAX-DOAS de varios sitios en Rusia y Asia, [48] comparado con DOMINO y los productos SP de OMI, encontraron correlaciones R de

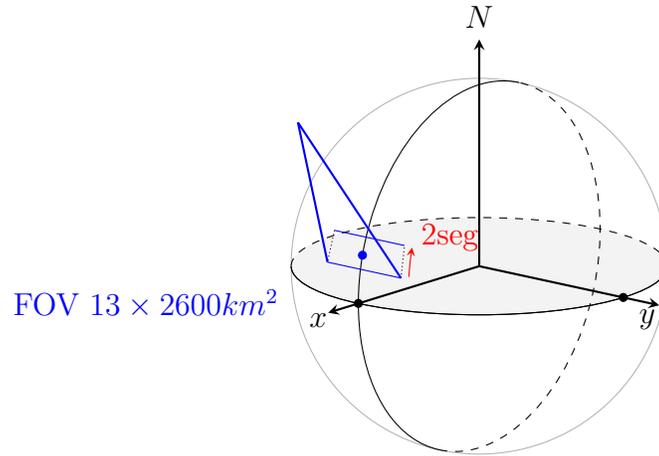


Figura 2.8: Diagrama del esquema de mapeo de medición de OMI en su órbita polar. En azul se esquematiza el área de mapeo de OMI de $13 \times 2600 \text{ km}$ aprox, medida cada segundo (rojo) cada mapeo se divide en píxeles con un área promedio de $13 \times 24 \text{ km}$

0.84 y 0.86, respectivamente para sitios urbanos, y baja correlación ($R=0.69$ y 0.72), para los lugares remotos/rurales.

Un estudio hecho en París con un MAX-DOAS móvil [49] y productos OMI, reportó una subestimación de los productos satelitales relacionada con la heterogeneidad entre píxeles. Un estudio reciente realizando una validación integral entre 23 MAX-DOAS por todo el mundo con DOMINO y GOME-2A [50] calcularon un 20 % y 36 % de sesgo, respectivamente. Ellos propusieron una corrección de dilución para zonas rurales, que crea una reducción de entre 8 y 24 %. Estudios de esta clase, sin embargo, son escasos en América y, por lo tanto, un estudio comparando satélite con observaciones en superficie sobre un centro urbano sub-tropical altamente poblado como la CDMX, es de suma importancia.

2.5.1. Características de la medición OMI

La órbita polar del satélite AURA es de cobertura global, con una resolución temporal de 24 horas y resolución espacial de $13 \times 24 \text{ km}^2$, en un movimiento de sur a norte al pasar sobre la CDMX. El instrumento se compone de un espectrómetro que detecta en el rango 270-500 nm, y dos canales con resolución espectral promedio de

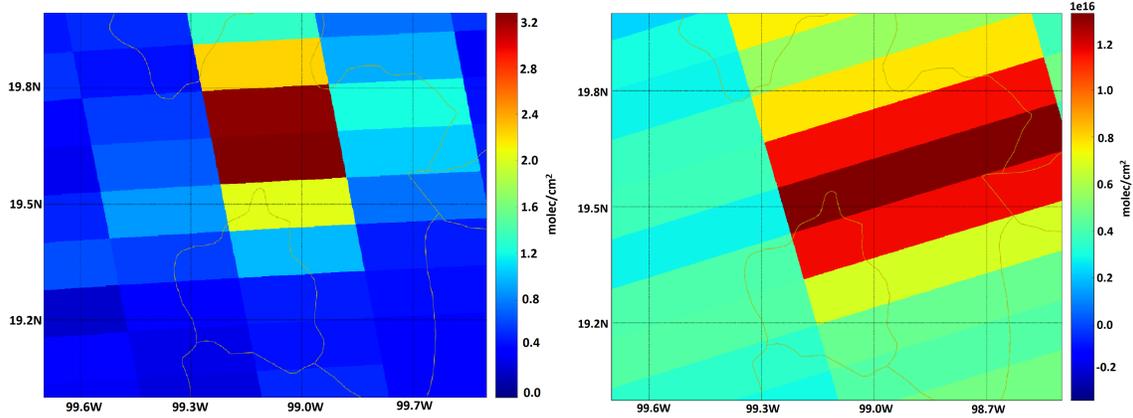


Figura 2.9: Proyección de los píxeles DOMINO sobre la CDMX. **Izquierda:** Fecha 02 de febrero, 2014. Píxeles con visión cercana al nadir, de tamaño aproximado de $13 \times 30 \text{ km}^2$ donde el píxel con valor máximo de DCV de NO_2 está en la ZMVM cercano al norte de la CDMX ($3.3 \times 10^{16} \text{ molec/cm}^2$); **Derecha:** Fecha 03 de febrero, 2014. Píxeles al borde del campo de visión, de tamaño aproximado de $13 \times 100 \text{ km}^2$ donde el píxel con valor máximo de DCV de NO_2 está en la parte norte de la CDMX y noreste del Estado de México y Pachuca ($1.4 \times 10^{16} \text{ molec/cm}^2$).

0.42-0.63 nm [43]. El instrumento tiene instalada una cámara CCD, con un tiempo de exposición de 2 segundos, donde se captura la radiación retro-dispersada de la superficie terrestre. Cada medición cubre un área rectangular aproximada de $13 \times 2600 \text{ km}^2$, relacionada con el campo de visión del instrumento (FOV, por sus siglas en inglés) de 114° . Cada medición se divide en 60 rectángulos más pequeños [51]. Dado a la curvatura de la Tierra, cada rectángulo o píxel no tiene el mismo tamaño. Los píxeles en visión nadir del satélite tienen un área aproximada de $13 \times 24 \text{ km}^2$, pero en el borde del campo de visión tienen un área de $13 \times 154 \text{ km}^2$, (ver figura 2.9).

Cada píxel representa una DCV total (troposfera más estratosfera), estimada de la relación de la columna inclinada y del AMF (2.15) [44], [52]. La sensibilidad de OMI al NO_2 troposférico depende de su distribución vertical, y los factores de reflectividad como nubes y albedo. Superficies vegetales y la variación en la altura del terreno como en la ZMVM reduce la sensibilidad de los instrumentos satelitales y afecta el cálculo del AMF [53].

En la figura 2.9 se presenta la proyección cilíndrica de dos mapeos recuperados de

DOMINO, donde es apreciable una diferencia entre el tamaño de los pixeles detectados en mediciones con un día de diferencia (2 y 3 de febrero de 2014). El día 2 de febrero la medición fue cerca del nadir y el 3 de febrero la medición fue en el nadir. El instrumento logró detectar un valor máximo de DCV del gas en la zona norte de la CDMX en ambos días, la DCV del gas detectada el 02 de febrero tuvo un máximo de 3.3×10^{16} molec/cm², la DCV del gas detectada el 03 de febrero fue de menos de la mitad del día anterior, 1.4×10^{16} molec/cm².

Otra desventaja del el mapeo satelital es que la trayectoria no es constante, esto significa que ciertos días no haya medición sobre el área de estudio, y en los casos en que si hay medición, la franja del mapeo puede pasar en el nadir o en los extremos de la franja.

2.5.2. Algoritmo de recuperación de productos OMI

El siguiente esquema representa el algoritmo de recuperación para los productos SP(v2) de mediciones OMI el cual funciona en tres pasos:

En el primer paso, se le aplica la técnica DOAS [30] al espectro de reflectancia terrestre que capta el instrumento OMI para poder recuperar la DCI de NO₂. Se fija la ventana espectral de 405-465nm al espectro de reflectancia del satélite, donde se consideran las absorciones de NO₂, de O₃, de vapor de agua (H₂O) y el espectro *Ring* basado en datos de irradiancia de [55], ajustándose a un polinomio de orden 5 [51]. La recuperación es sensible a la temperatura, por lo que se corrige la diferencia entre la temperatura efectiva de NO₂ a lo largo del camino de luz, derivado de análisis del ECMWF [56] (Modelo Europeo operacional de pronóstico meteorológico de rango medio) y perfiles modelados, y la temperatura de 220K de la sección transversal del espectro de NO₂ [42]. Para eliminar los pixeles dañados se procesan los datos con el algoritmo de *destriping*, estos descartan los pixeles alargados a los extremos del

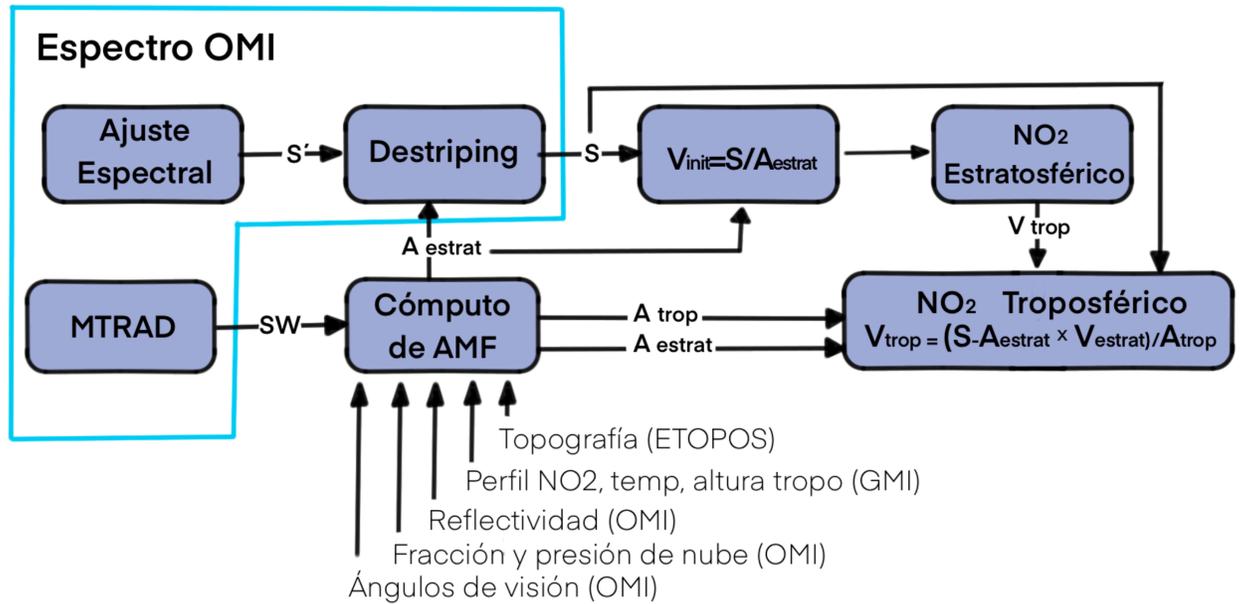


Figura 2.10: Diagrama de flujo del algoritmo de recuperación OMI de columnas de NO₂ estratosféricas y troposféricas. Las variables S , V representan la densidad columna inclinada y vertical y A , SW son el factor de masa de aire y la ponderación de esparcimiento, respectivamente. Especificaciones de OMI se encierran en azul, donde MTRAD es para el modelo de transferencia radiativa empleado. Adaptado de [54]

mapeo de OMI [57] (ver figura 2.9), además de corregir el espectro oscuro medido por el CCD. La precisión de la columna inclinada de OMI fue estimada en 0.7×10^{15} moléculas/cm² [51], cumpliendo los requerimientos de precisión mayor al 10%.

El segundo paso separa la contribución troposférica y estratosférica de la columna inclinada. En este segundo paso, se corre el modelo directo de transporte químico TM4 [58], mismo que utiliza un pronóstico meteorológico a 6 horas del ECMWF, incluye a su vez parámetros de distribución de viento global, temperatura, presión superficial, humedad, cubierta de nubes y precipitación. El TM4 opera con resolución de 13km×24km (lon,lat) y 35 niveles de presión [59]. Este modelo deduce la contribución estratosférica de NO₂ y se sustrae del total de columna recuperada para obtener la columna vertical.

El tercer paso es la inversión, cambiar de columna inclinada a columna vertical con el uso del AMF [42] [51] [44]. La columna inclinada es separada en sus partes tro-

posférica y estratosférica. El AMF se calcula con el modelo de transferencia radiativa (MTRAD) [60] [61]) sensible a la geometría de visión, la forma del perfil, la altura del terreno, el albedo superficial, la presión y la cantidad de nubes, y es dependiente del perfil *a-priori* de NO_2 troposférico, mismo que se basa en los resultados del modelo TM4.

2.5.3. Productos OMI

A partir de las mediciones de OMI, se tienen dos productos, los DOMINO (Dutch OMI NO_2), desarrollados por el *Royal Netherlands Meteorological Institute* (KNMI) [44] y los productos estándar (SP, por sus siglas en inglés) versión 3, liberados por la NASA. En ambos casos, el algoritmo de recuperación es el mismo (ver fig. 2.10), la principal diferencia está en el origen y la resolución de los valores de entrada. DOMINO utiliza los datos del modelo de transporte químico global TM5 de ECMWF [62] y los SP toma datos de entrada del Modelo de Transporte Químico GMI-CTM [63] [64], [65], [52]. El GMI-CTM utiliza mecanismos químicos estratosfera-troposfera, de emisiones naturales y antropogénicas, y campos de aerosoles del modelo de Transporte y Radiación de Aerosoles Goddard (GOCART) [66]. Los productos DOMINO se procesan con datos de entrada de mayor resolución, usando datos analizados y no pronosticados, además de la mejora de los datos de irradiancia del nivel 1b (Colección 3, [57]). Estas variaciones se reflejan en la sensibilidad de la recuperación del gas traza, mostrando una variación estacional entre ambos productos [45].

La versión 2.0 de DOMINO, está basada en un mejor AMF y calibraciones de los errores de reflectancias retro-dispersadas en OMI, corrigiéndose con esto las líneas *across-track*. La versión anterior (1.0) tenía sesgos de entre 0-40 % en la columna troposférica de NO_2 , atribuido a errores adquiridos en el cálculo del AMF.

En esta versión 2.0, se calculó un AMF con parámetros de un perfil atmosférico realista, incluyendo más puntos de referencia de albedo y presión superficial, una mejor

resolución de la altura del terreno, mejorando con esto la entrada del modelo TM4, lo que resulta en perfiles *a-priori* de NO_2 mejor distribuidos en toda la capa de mezcla. Los perfiles simulados de NO_2 con estos cambios concuerdan con lo medido durante las campañas INTEX-A e INTEX-B de 2004 y 2006.

Esta versión de DOMINO, también hace las correcciones de anomalías de fila, que han afectado a los productos de OMI desde 2007, causadas por cambios de la longitud de onda (Parte de la luz terrestre entrante es bloqueada, dado a iluminación inhomogénea, donde la longitud de onda varía, y luz solar y brillo terrestre directo es reflejado dentro del campo de visión), los cuales generan errores en el ajuste DOAS y comprometen el parámetro de fracción de nubes. Se siguen los indicadores de calidad, descartando filas afectadas. Estos productos han sido recomendados para uso en análisis científicos [53], [62], [67].

3 Monitoreo de NO₂ y aerosoles en la ZMVM

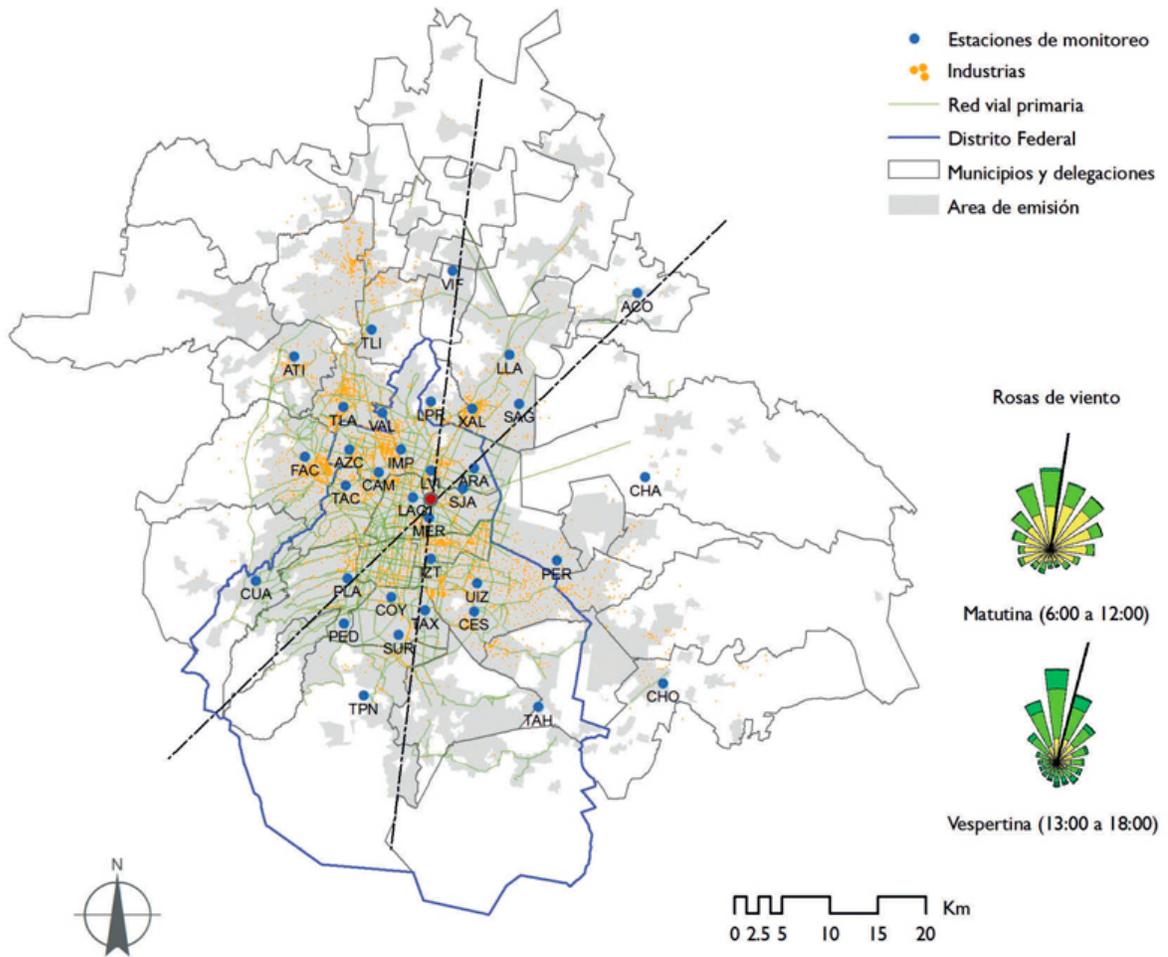


Figura 3.1: Distribución de estaciones de la red de monitoreo *in-situ* en la CDMX y ZMVM. Tomada de la Secretaria de Medio Ambiente

La mayoría de las estaciones de monitoreo de NO₂ en la CDMX detectan especies en la superficie, pero en los últimos años, se han instalado 4 instrumentos de monitoreo de la columna troposférica. En la fig. 3.1, se señala la localización de las estaciones de la red de monitoreo (*in-situ*) de la CDMX, además de resaltar en amarillo la localización de parques industriales, en su mayoría en el centro y noreste de la ZMVM. En la CDMX, predomina una dirección de viento del nor-noroeste a noreste por las mañanas (6-12 h TL) y del norte en las tardes (13 a 18 h TL), ver figura 3.2. El flujo constante de viento favorece el transporte de gases traza y partículas de norte a sur. En la zona norte y centro de la ciudad hay más fuentes de NO₂, precursor de ozono, que son advectados, lo que modifica la presencia o aumento natural de la abundancia de estas especies en el sur de la ciudad. A pesar de este hecho, las actividades humanas y tráfico vehicular son mayores en el norte, lo que por lo general resulta en registros superficiales más altos en los instrumentos *in-situ* de las estaciones que ahí se ubican, aunque suele ser común tener mala calidad del aire tanto en el norte como en sur de la cuenca.

La detección de NO₂ en México, también ha corrido a cuenta de instrumentos satelitales. En los últimos 20 años el principal instrumento utilizado para este fin es el instrumento OMI, detectando el gas traza de globalmente. Estos resultados han servido para analizar la distribución espacial de distintas especies que absorben en el UV/Vis. Su gran cobertura ha sido de utilidad para detectar fuentes del gas traza en lugares que no cuentan con instrumentos de medición y las series que se pueden derivar de sus mediciones lo hace particularmente valioso cuando la evolución de estos contaminantes importantes necesitan un seguimiento a través de largos periodos de tiempo. Recientemente, se puso en marcha el instrumento TROPOMI, a bordo del satélite Sentinel-5P. Este instrumento es de órbita geoestacionaria sobre Norteamérica, tiene un rango espectral de detección más amplio y el doble de resolución. Los productos de mediciones de MAX-DOAS en la ZMVM fueron utilizados en [68] para

evaluar el producto de NO_2 del instrumento. En éste y otros estudios de validación se enfatiza el beneficio de tener mediciones en tierra en diferentes partes del mundo con el fin de obtener más información sobre las fuentes de error y mejorar la confianza cuando se utilizan mediciones espaciales.

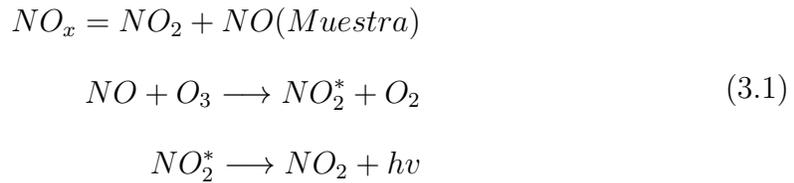
3.1. RAMA monitoreo in-situ

El NO_2 es monitoreado rutinariamente en la CDMX con analizadores *in situ* en superficie por la red de calidad de aire dirigida por el gobierno de la ciudad [7]. Esta red automática de monitoreo atmosférico (RAMA, <http://rama.edomex.gob.mx/>), opera en más de 30 estaciones, distribuida dentro de los límites de la Ciudad de México y en algunas municipalidades del Estado de México (ver figura 3.1). Los instrumentos operan tomando muestras del aire por medio de un sistema de bombeo que aspira el aire de los alrededores. Todas las estaciones cuentan con un instrumento que mide NO_2 , que funciona con la técnica de quimioluminiscencia, donde el NO_2 se estima de forma indirecta analizando los NO_x de la muestra.

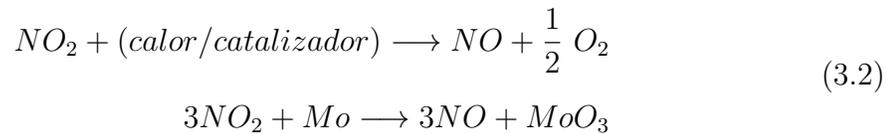
3.1.1. Técnica de quimioluminiscencia

La técnica de quimioluminiscencia se basa en la medición de la cantidad de luz que se genera a partir de una reacción del óxido de nitrógeno (NO) y el ozono (O_3), estimando de forma indirecta el NO_2 de la muestra obtenida cada hora. El instrumento funciona en dos pasos: en uno la muestra pasa directo a una cámara de reacción con el O_3 , y en otro paso la muestra pasa primero al convertidor antes de llegar a la cámara de reacción con el O_3 . El ozono se produce tratando el oxígeno del aire con luz UV dentro de un tubo de cuarzo, y éste se introduce a la cámara de reacción. En el primer paso, se hace reaccionar el NO recolectado y el O_3 generado se introduce a la cámara

de reacción de forma exagerada, para asegurar una reacción completa, y que la luz emitida sea directamente proporcional a la cantidad de NO de la muestra. El NO reacciona con el O₃, formando NO₂ en estado de excitación (NO₂*), esta molécula en excitación, retorna rápidamente a su estado inicial, liberando esa energía como un fotón con longitud de onda (hv) en el infrarrojo (500 y 3000 nm), la luz medida por un fotomultiplicador será directamente proporcional del NO de la muestra [69] siguiendo la reacción:



En un segundo paso, la muestra pasa por un convertidor catalítico de molibdeno (Mo) calentado (315°C), el molibdeno reacciona con el NO₂:



El NO₂ es reducido a NO, y posteriormente pasa por la cámara de reacción con el O₃. Esta nueva medición de NO, se suma al NO del primer paso, reportando ahora el total de NOx. La diferencia entre las diferentes lecturas de NO y NOx estiman la concentración de NO₂ total en la muestra: $NO_2 = NO_x - NO$. El instrumento está diseñado para obtener ambas mediciones en un periodo de tiempo de unos pocos segundos, aunque en algunos casos, las concentraciones de NO y NOx pueden tener una variación entre cada intervalo de medición, además de que la concentración de NO₂ en el convertidor catalítico puede verse alterada si otras especies, presentes en la muestra, se convierten en NO₂ dentro del horno, lo que lleva a una sobreestimación de su concentración.

Los resultados que reporta la red tienen una resolución temporal de una hora, el

instrumento opera las 24 horas del día, por lo que se cuenta con 24 datos diarios, operando los 365 días del año. El resultado reportado corresponde a la razón de mezcla de la especie en superficie en unidades de ppb. La resolución temporal de la RAMA es de una hora, y analiza distintos contaminantes criterio como el Ozono, los óxidos de nitrógeno, el dióxido de azufre, el monóxido de carbono y material particulado.

3.1.2. Estaciones RAMA para monitoreo de NO₂

La zona sur-sureste de la CDMX, está delimitada por un sistema montañoso y un área boscosa (ver fig. 3.2), y del lado nor-noreste y centro es terreno llano donde los patrones de viento típicos en la región, tienen un flujo dominante de norte a sur, delimitando su paso por las montañas alrededor de la cuenca. La brecha topográfica en el norte permite que los vientos penetren a la ciudad, influenciando el transporte y distribución de contaminantes [70].

De acuerdo a los resultados publicados en el inventario de emisiones de 2018 [7], se reporta que el promedio mensual del gas en las estaciones de la red de monitoreo de la CDMX (<http://aire.cdmx.mx/>) reportó un máximo en la parte norte de la ciudad, en las estaciones la Merced (MER) con 35 ppb, Camarones (CAM), Iztacalco (IZT), Hospital General de México (HGM) y un mínimo en las estaciones en las faldas de las montañas al sur-suroeste, Tláhuac (TAH) con 17 ppb, Ajusco Medio (AJM), UAM Xochimilco (UAX) y Cuajimalpa (CUA), y para el Estado de México un máximo las zonas colindantes con la CDMX en el norte, noreste, en Tlalnepantla (TLA) con 33 ppb, Xalostoc (XAL), Nezahualcóyotl (NEZ) y mínimo en Montecillo (MON) con 15.4 ppb, Cuauhtitlán (CUT) y Atizapán (ATI), estas últimas están a las faldas de los cerros que rodean la Cuenca.

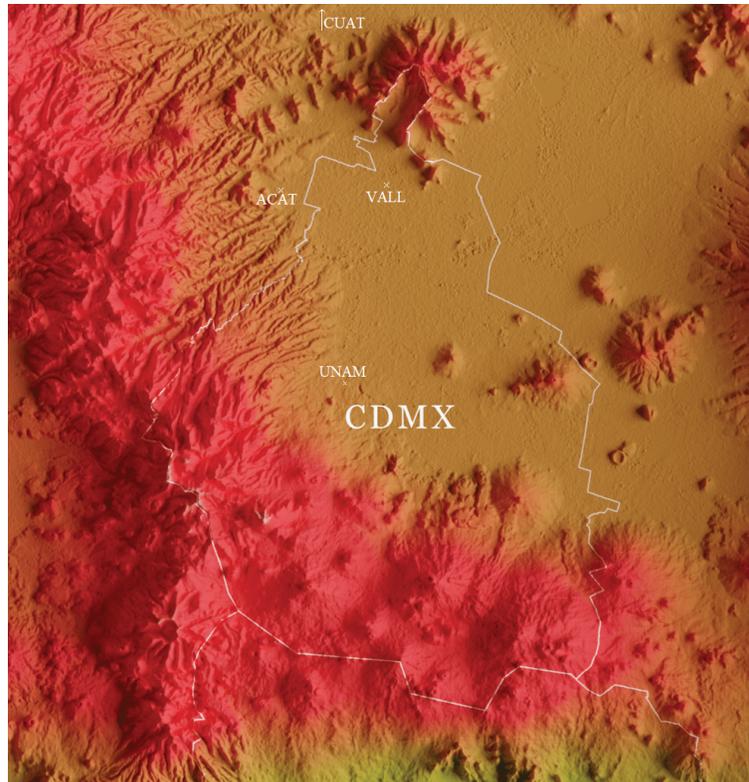


Figura 3.2: Representación de la Cuenca del Valle de México, delimitando la periferia de la CDMX, con la ubicación cuatro estaciones MAX-DOAS. La estación CUAT, se ubica fuera del límite de la imagen, aproximadamente a 9km hacia el norte. Créditos Mapoteca

3.2. Red MAX-DOAS para monitoreo de NO_2

La red MAX-DOAS fue desarrollada en 2012 para aumentar la información y conocimiento sobre los gases traza en las columnas verticales troposféricas dentro de la ZMVM [10]. Ha sido demostrado que la técnica DOAS puede proveer información útil para las observaciones troposféricas de gases traza en regiones urbanas grandes y sitios remotos. Cada uno de los cuatro sitios de operación en la ZMVM tienen su propia variabilidad y características de fuentes diversas del gas.

La ubicación de los cuatro instrumentos MAX-DOAS que forman la red cubren un área aproximada de 370 km^2 , y fueron elegidas con la intención de cubrir las distintas condiciones del gas a analizar, y aprovechar la infraestructura de la UNAM y de la red de calidad de aire que dirige el gobierno de la ciudad.

El instrumento que cubre la zona sur (UNAM) se encuentra en el campus de la Universidad (19.33N, 99.18W), con un numero amplio de mediciones complementarias realizadas por el Centro de Ciencias de la Atmósfera. El instrumento de Acatlán (ACAT), se localiza también dentro de las instalaciones de la universidad UNAM, pero en el campus con el mismo nombre, localizada en una zona altamente urbanizada al noreste de la ciudad (19.48N, 99.42W). Vallejo (VALL), se encuentra en el Laboratorio Central de Análisis y mantenimiento de instrumentos de SEDEMA (19.48N, 99.15W), es una estación adyacente a una zona altamente urbanizada dentro de la ciudad. Al norte, en las afueras de la ciudad, a unos pasos de una autopista en dirección noroeste hacia el estado de Querétaro, se encuentra la estación Cuautitlán (CUAT) (19.71N, 99.20W) operado por SEDEMA y la estación de monitoreo de calidad del aire en un parque recreacional.

Los cuatro instrumentos MAX-DOAS fueron colocados en sitios de las estaciones RAMA; sin embargo, la comparación de la estación Vallejo no operó en el tiempo de la medición MAXDOAS. Así que, para la comparación sobre la serie de tiempo, usamos los productos de la estación Camarones, ubicada a menos de 3 km de Vallejo (19.28N, 99.11W).

Con estos cuatro instrumentos se ha podido tener una cobertura significativa de la zona con más fuentes del gas, que como ya se mencionó, las máximas concentraciones han sido registradas en las estaciones de la Merced y Camarones, cercanas a Vallejo. Toluca es un valle al oeste de la CDMX, este sitio se unió a una campaña de monitoreo de la ciudad, un instrumento MAX-DOAS se instaló en enero de 2017 y estuvo en operación 5 meses hasta mayo del mismo año. Se puso en marcha recientemente para seguir con el monitoreo de gases traza en la zona y ampliar la cobertura de la red.

3.3. Instrumento OMI para monitoreo satelital de NO₂

Los productos DOMINO se seleccionaron para comparar con las mediciones en superficie, ya que estos productos han sido validados en múltiples ocasiones alrededor del mundo. Las campañas DANDELIONS e INTEX-B en 2006 ayudaron a mejorar las recuperaciones de NO₂ de OMI [53]; el estudio incluye observaciones sobre la CDMX y la correlación (R) encontrada con los SP y DOMINO (v1.02), fue de 0.78 y 0.74 respectivamente. El estudio mostró, la inhabilidad del modelo de transporte TM4 de resolver los gradientes horizontales dentro de regiones con fuentes significativas como en la ZMVM, subestimando el NO₂ recuperado con instrumentos satelitales.

El producto DOMINO v.2 [44], toma las observaciones de OMI y recupera la DCVs, divididas entre 35 capas extendidas desde la superficie hasta 25 km de altura. Los productos OMI pasaron por un filtro de calidad antes de la comparación con los datos superficiales, dependiendo de las características de la medición y los productos finales.

Se inició filtrando los píxeles cercanos a las estaciones MAX-DOAS, seleccionando solamente los píxeles de tamaño promedio, evitando la deformación de los píxeles en los extremos de la franja de cada mapeo, la cual compromete su calidad, por lo que son filtrados en el momento de seleccionar los píxeles cercanos a la zona de la CDMX. Este error es fácilmente detectado por un marcador incluido en la información de cada pixel. Otro marcador que se toma en cuenta en el filtrado es el que señala que la recuperación de cierto pixel no se realizó o que hubo algún error durante la medición. Otro filtro de calidad es el porcentaje de nubosidad, descartando los datos con nubosidad mayor al 30 %, con este porcentaje máximo de nubosidad nos podemos asegurar que la radiación retro-dispersada detectada por el instrumento sea de la superficie terrestre y no la reflejada por las nubes.

Un último filtro en la selección de píxeles OMI incluyó la distancia del centro de cada píxel a la ubicación de los instrumentos MAX-DOAS. Para la comparación se utilizaron los píxeles cuyo centro estuviera dentro de un radio no mayor a 20 km de cada sitio MAX-DOAS [71], esta distancia fue elegida de acuerdo a resultados previos donde se analizó la distancia de los píxeles OMI a sitios de medición en superficie [72], donde se concluyó que esa era la mayor distancia permitida para que la comparación sea representativa en el área seleccionada.

3.3.1. Red AERONET para el monitoreo de aerosoles

AERONET (AErosol RObotic NETwork), es una red global que está en operación en México desde hace 24 años, e involucra la instalación de instrumentos de teledetección de aerosoles, que miden la radiación solar directa y radiación difusa en un amplio rango UV-IR. Fue establecida por la NASA y PHOTONS (*PHOtométrie pour le Traitement Opérationnel de Normalization Satellitaire*) y colabora también con otras redes y agencias nacionales, institutos, universidades, científicos individuales y socios para poder tener una cobertura mayor [73] [74].

El objetivo de la red ha sido la medición y producción de datos que ayuden a describir las propiedades ópticas, microfísicas y radiativas de aerosoles, que puedan ser de dominio público y ayuden a la investigación y caracterización de aerosoles, así como también sirvan de apoyo en proyectos de validación satelital e instrumentos de medición en superficie. Los aerosoles, al igual que los gases, tienen fuentes antropogénicas y naturales y son dependientes de las características físicas y químicas de cada región. Desde 1999, el Instituto de Geofísica instaló en la UNAM un instrumento de medición, localizado en el mismo lugar del instrumento MAX-DOAS/UNAM.

En este trabajo, se utilizan los productos de AERONET como valores de entrada en el modelo directo para la simulación de columnas parciales de aerosoles y gases. Para ello se toman tres variables de AERONET, el albedo de esparcimiento

simple promedio, el parámetro de asimetría (coeficientes de función de fase), y la profundidad óptica del aerosol (AOD, por su nombre en inglés), de la versión 3 <https://aeronet.gsfc.nasa.gov/>. Estos parámetros se utilizan para calcular la contribución del aerosol en cada capa. La variable adimensional AOD, es la integral vertical de la extinción de radiación por aerosoles, desde la superficie hasta la base superior de una columna de atmósfera [75].

Un estudio de la climatología del AOD (500nm), de la distribución del tamaño de partículas y de precipitación, en el periodo 1999 a 2014 para el sitio de la UNAM [76], encontró que valor medio de AOD es de $[0.32 \pm 0.07]$. El ciclo anual de AOD mostró valores máximos en los meses de abril (0.38), mayo (0.49) y junio (0.39). Abril y mayo (primavera con clima seco), coincidió con los valores de α más altos (1.55 y 1.61), asociado con partículas más finas, una mayor radiación UV y una atmósfera con más *smog* por eventos de quema de biomasa por incendios forestales y actividades de agricultura. El ciclo diario para el AOD, mostró una tendencia de incremento durante la mañana (8 a 12h) duplicando su valor en ese periodo (de 0.2 a 0.4), después de medio día el valor de esta variable disminuye un poco o se mantiene constante (dependiendo el mes). Este incremento durante la mañana se asocia al tráfico vehicular, en correlación con valores altos de α por las mañanas.

Para construir el aerosol *a-priori* se toma también la forma del perfil de aerosoles de promedios de mediciones de un ceilómetro, instalado también en la UNAM. Los valores se interpolaron a la altura media de cada capa. Un estudio de los productos de ceilómetro en el sitio UNAM [77], analizó la variabilidad de la capa de mezcla en la CDMX para 2005 y 2006. Los resultados reportados mostraron un aumento en la altura de la capa de mezcla de hasta 2000 m, entre las 10 y las 12h del día. También se encontró que la altura de la capa de mezcla tenía un ciclo anual, con una marcada diferencia de aproximadamente 900 m, entre los meses de marzo y abril, alcanzando

una altura de capa de mezcla mayor de 3200 m, sobre la superficie, con respecto a los meses de julio y agosto, que alcanzaron una altura de capa de mezcla menor, cercano a 2300 m, sobre la superficie.

Las características geográficas y climáticas de la CDMX dan pie a una considerable variabilidad de la capa límite durante el día. A pesar de ello, el producto AOD de AERONET, junto con las mediciones de ceilómetro, proveen un perfil *a-priori* de calidad para alimentar el modelo directo y simular un perfil de aerosoles previo a la recuperación del gas traza. Un problema en la recuperación del perfil de aerosoles surge en los días nublados, donde el perfil *a-priori* de aerosoles de ceilómetro puede ser diferente del perfil de la matriz de covarianza. Debido a esto, en el presente trabajo se seleccionaron los días con bajo porcentaje de nubosidad. Esta información se tomó directamente de los productos DOMINO y del hecho de la existencia de mediciones de AERONET, suponiendo que estas mediciones se generan en días sin nubes.

4 Metodología

4.1. Método de inversión

El método de inversión es una técnica aplicada para mediciones de la distribución vertical de componentes atmosféricos, tanto para mediciones satelitales como superficiales. La cantidad que nos interesa recuperar de la distribución vertical de gases traza y aerosoles puede determinarse a partir de mediciones de columna inclinada. El método de inversión trata de minimizar el error de la diferencia de peso entre el valor medido y el modelado, al igual que la diferencia entre el vector de estado, que consiste en el perfil de extinción de aerosoles respecto al perfil *a priori* del estado [78]. La óptima estimación es una de las técnicas aplicadas en el método de inversión, se utiliza en el caso lineal, buscando una solución que sea óptima estadísticamente. Por medio de una ecuación lineal puede plantearse el problema, describiendo la medición $f(x)$, como una función del vector modelado (x):

$$f(x) = kx \tag{4.1}$$

El término k , es una variable de proporcionalidad entre lo medido y lo recuperado, formado por los parámetros del sistema observado en el momento de la medición. Para el caso en que se tienen diferentes ecuaciones y variables a recuperar, esta ecuación se plantea de forma matricial, formulando a k como una matriz K con un número m de mediciones y un número n de incógnitas, está definida como la derivada parcial

de la función que modela la medición con respecto al elemento del vector de estado $K_x = df(x)/dx$. Solo en el caso de tener el mismo número de mediciones que variables a recuperar, el sistema tiene una solución única para cada medición y se calcula con:

$$x = K^{-1}f(x) \quad (4.2)$$

pero si m y n son diferentes, la solución puede ser infinita o no existir. Es infinita cuando $m < n$ ya que habrá muchas soluciones posibles, en el caso cuando $m > n$ no exista una solución que satisfaga a todas las ecuaciones. Por lo anterior, para la inversión se crea la matriz D inversa de K , con dimensiones de $n \times m$ tal que $DK = I$. Para conocer a D , la expresión anterior se multiplica por la transpuesta de K , para que se pueda despejar el término KK^T (una matriz de $m \times m$) y así despejar D , es decir, $DKK^T = K^T$:

$$D = (KK^T)^{-1}K^T \quad (4.3)$$

Aquí la matriz K es una matriz formada con las funciones de peso (conocidas en inglés como *Weighting Functions*), cada función da una ponderación a la señal medida en cada capa. Teniendo la matriz inversa de K , sustituimos 4.3 en 4.2, para poder estimar el parámetro deseado como sigue:

$$\hat{x} = (K^TK)^{-1}K^Ty \quad (4.4)$$

El inconveniente con 4.4 es que si los errores de la medición son muy grandes, resulta en una recuperación igualmente con errores. Así que para regularizar la expresión, evitando resolver un problema mal planteado o sobreestimado, 4.4 se resuelve en el sentido estadístico, y encuentra una solución \hat{x} en un rango de infinitas soluciones posibles, la más óptima para que el término $y - K\hat{x}$ sea mínimo, así la ecuación de

óptima estimación se resuelve de la siguiente forma:

$$\hat{x} = (KS_xK^T + S_y)^{-1}S_xK^T(y - Kx_0) + x_a \quad (4.5)$$

La matriz S_y representa al error de covarianza de la medición, es decir, la matriz que describe el error de la medición y S_x es la matriz de covarianza del perfil atmosférico con las propiedades estadísticas de la atmósfera que describe su variabilidad. Estas matrices son la medida de la fuerza de la relación lineal entre dos variables cuantitativas, o su correlación. El conocimiento previo del estado atmosférico se define por x_0 , mejor conocido como el perfil *a-priori*. La expresión $(KS_xK^T + S_y)^{-1}$ es una matriz de covarianza representando que tan precisa es la recuperación del perfil.

La ecuación 4.5 provee el estimado \hat{x} del perfil verdadero x de la atmósfera en el momento de la medición. Reescribiendo la ecuación 4.5 en términos de la matriz G , la llamada matriz de ganancia (conocida en inglés como Gain matrix) será igual a:

$$G = S_xK_i^T(K_iS_xK_i^T + S_y)^{-1} \quad (4.6)$$

Esta matriz representa la contribución a la solución, si se sabe cuál es el cambio en la medición de forma unitaria. Los valores en la diagonal de la matriz G o los eigenvectores de la matriz caracterizan el error de la medición, siendo estos la varianza en cada nivel recuperado. La ecuación 4.5 se escribe en términos de G como sigue:

$$\hat{x} = x_a + G(y - Kx_a) \quad (4.7)$$

Sustituyendo 4.1 en esta última expresión se tiene que:

$$\hat{x} - x_a = GK(x - x_a) = A_K(x - x_a) \quad (4.8)$$

Esta última expresión implica que el perfil recuperado (\hat{x}), depende del perfil verdadero (x) y del estado *a-priori* (x_a) conocido, multiplicado por un factor igual a la matriz de sensibilidad A_K (conocida comúnmente por su nombre en inglés *Averaging Kernel*):

$$A_K = GK = \frac{d\hat{x}}{dx} \quad (4.9)$$

Esta matriz describe la sensibilidad del instrumento, o la resolución vertical del sistema de observación, es decir, da un estimado de como el perfil recuperado, representa el estado verdadero de la atmósfera, estando en función de la altura de cada capa y del perfil de gases que la conforman. En un sistema ideal, la matriz A_K resulta una matriz de unos, significando que el perfil recuperado es idéntico al perfil verdadero. Las columnas de la matriz A_K expresan la relación entre la columna del gas recuperado y la columna verdadera en cada capa.

4.2. Cálculo de errores

Siguiendo la teoría de inversión aplicada a las mediciones con el instrumento MAX-DOAS, se interpreta que el resultado de la medición está sujeto a incertidumbres, ya que ninguna medición se hace de manera exacta, pero se puede hacer lo posible para que el error sea lo más pequeño posible.

Cada instrumento tiene un error añadido en función de las características asociadas a los componentes que lo integran o a la metodología utilizada. Los errores pueden provenir desde la calibración del instrumento, el ruido de la medición, de factores externos como eventos climáticos, fallas repentinas en la instrumentación o los asociados al modelo directo y al método de inversión, como el error dado en la inexactitud de los parámetros de entrada de los modelos, así como las simplificaciones hechas para la modelación del modelo de transferencia. Los errores pueden separarse en sistemático y aleatorio, donde el primero está correlacionado en todas las mediciones, dado que el

valor real es desplazado en la misma dirección para todos los resultados, a diferencia del error aleatorio con un desplazamiento en direcciones diferentes, variando entre un resultado a otro. La diferencia principal entre estos errores es que el error sistemático puede identificarse y corregirse en su mayoría, pero el error aleatorio siempre estará presente, aunque puede reducirse al promediar un mayor número de observaciones.

4.2.1. Sensores remotos y análisis de errores

En instrumentos de percepción remota, la teoría de métodos de inversión y caracterización de errores descrita por Clive Rodgers [79], define la metodología para calcular los errores de la medición de instrumentos como el MAX-DOAS. Los pasos a seguir para completar un análisis estadístico de errores se enumeran a continuación:

1. Analizar la matriz de sensibilidad A_K (4.9) como medio para conocer la resolución del instrumento en el perfil vertical observado.
2. A su vez, estimar el error de suavización debido a la resolución del instrumento en cada capa utilizando la matriz de covarianza de A_K (4.14).
3. Estudiar la sensibilidad de los parámetros del modelo directo y la contribución sobre todos los errores de recuperación de cada parámetro 'b' del modelo directo.
4. Calcular la sensibilidad de la recuperación debida al ruido de la medición, por medio del cálculo de la matriz de ganancia (G , 4.6).
5. Calcular el error del ruido de la medición por medio de su respectiva matriz de covarianza de los errores aleatorios (4.12). La diagonal de esta matriz contiene las varianzas de la recuperación en cada capa [80] y el estimado del error de la recuperación.

Todo lo anterior implica que a la ecuación 4.8, se deben sumar todas las fuentes de error, reescribiendo la ecuación de la siguiente forma:

$$\hat{x} - x_a = A_K(x - x_a) + \epsilon \quad (4.10)$$

donde el primer término del lado derecho es la representación del perfil suavizado por el término de sensibilidad A_K , y el error ϵ , representa los errores relacionados con el modelo directo y el ruido de la medición. El modelo directo está construido respecto a los parámetros que describen la física de la medición ($b; b_0$), estas cantidades influyen en la precisión de la recuperación, siendo así, la ecuación 4.5 puede reescribirse separando el error en sus distintas fuentes:

$$\hat{x} - x = (A_K - I)(x - x_a) + G_y K_b (b - b') + G_y f(x; b; b') + G_y \epsilon \quad (4.11)$$

Cada uno de los términos del lado derecho se asocia a una fuente de error, donde: $(A - I)(x - x_a)$ es el error de suavización, con I como la matriz identidad. Este término de error es debido a la estimación del perfil verdadero (x), suavizado con el perfil de sensibilidad del modelo en cada capa. Como el perfil verdadero no se conoce, se soluciona de forma estadística utilizando el promedio del perfil recuperado (\bar{x}), procurando que estadísticamente sea lo más cercano al perfil verdadero.

$G_y K_b (b - b')$ es el error de los parámetros del modelo directo, es decir, el error debido a los errores inherentes en los parámetros utilizados en la entrada del modelo directo. Para calcular K_b se calculan las derivadas algebraicas de los parámetros del modelo directo. $G_y f(x; b; b')$ es el error del modelo directo, descrito en función del perfil verdadero (x). El error proveniente de la simplificación de modelar la física del sistema, considerado un error sistemático. Es fácil de calcular si se conoce con precisión cómo modelar el perfil, pero en el caso contrario, si no se conoce propiamente el modelo, resulta difícil estimarlo. $G_y \epsilon$ es el error por el ruido de la medición. Este error es por lo general aleatorio y es sencillo de calcular. A continuación se describen con mayor detalle los errores antes descritos.

4.2.2. Error del ruido de la medición

El error del ruido de la medición es de carácter aleatorio, y para calcularlo se utiliza el producto de la función de contribución G y la matriz de covarianza de la medición. La diagonal de la matriz de covarianza da un estimado del error por cada capa y cada ángulo utilizado en el modelo de recuperación. Para el cálculo de la covarianza de este error, primero se trabajó con el modelo MMF, en la reestructuración de la matriz G , y la inclusión de una rutina para calcular la matriz presentada en la ecuación 4.6, e incluirla como salida del modelo. La diagonal de esta matriz contenía el error en cada capa, haciendo simple calcular el resultado de este error. La covarianza de este error lo da la expresión:

$$S_x = GS_yG^T \quad (4.12)$$

4.2.3. Error de suavización y eigenvectores

La matriz A_K , es la matriz de sensibilidad, la cual establece cómo y dónde es sensible la recuperación a cambios del estado verdadero x , dando una idea de que tanto se puede creer en el producto recuperado. Por definición, en la ecuación 4.9, A_K es proporcional a las matrices de funciones de peso (K) y de contribución (G), las cuales explican el aporte de cada capa a la solución, si estas se ven modificadas unitariamente en el elemento 'y' los eigenvalores de la matriz de sensibilidad son proporcionales a la varianza de cada capa, y la contribución de cada eigenvalor se expresa con los eigenvectores. La matriz A_K , calculada por cada columna parcial ($A_{K_{pcol}}$), se define por la derivada parcial del perfil recuperado respecto al perfil verdadero ($\frac{\partial \hat{x}}{\partial x}$). El modelo MMF (basado en un ajuste de mínimos cuadrados) es capaz de calcular de forma analítica este valor de acuerdo con la siguiente relación:

$$A = G \cdot K \quad (4.13)$$

Si se analizan los renglones y las columnas de la matriz A_K , cada uno tiene una interpretación individual; las columnas dan la razón entre la columna parcial recuperada y la verdadera como relación con perturbaciones en cada capa, las filas indican la sensibilidad del instrumento en cada capa a las columnas parciales verdaderas. Las

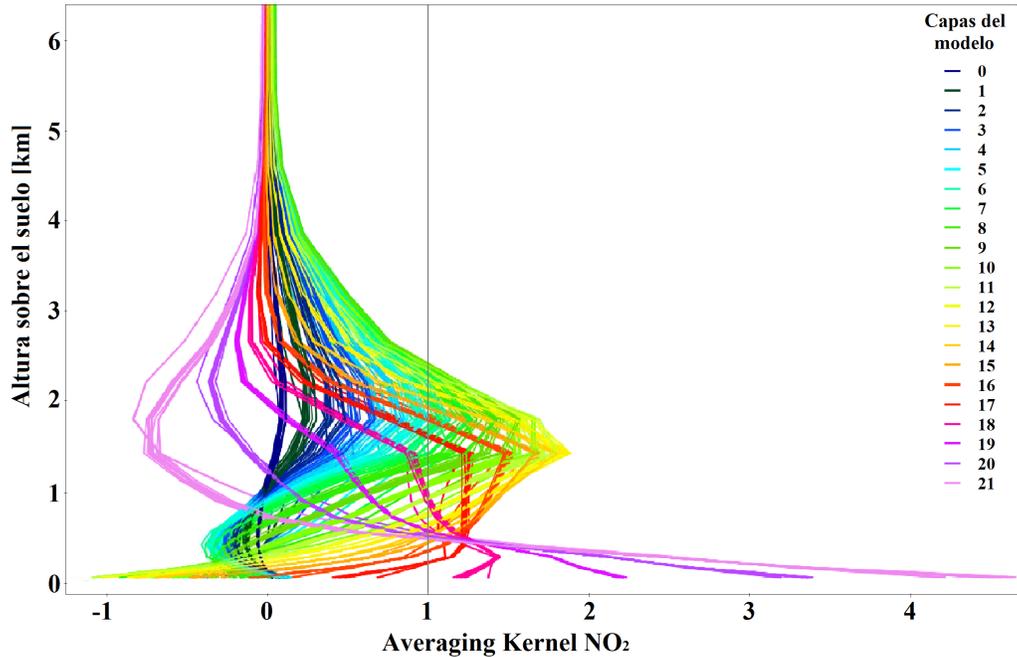


Figura 4.1: Sensibilidad de los A_k del perfil recuperado de NO_2 de la medición con MAX-DOAS del día 10 de abril de 2018 (10:00-10:59 am TL). Los colores de la gráfica corresponden a la sensibilidad de cada capa del modelo recuperando el gas traza, resultado de graficar los renglones de la matriz A_k . La línea negra discontinua es el valor ideal del A_k .

figuras (4.1 y 4.2), grafican los renglones y las columnas, respectivamente de la matriz de sensibilidad A_K de la recuperación de NO_2 del 10 de abril de 2018 a las 10am (a esta hora la densidad del gas suele ser mayor). Como se mencionó anteriormente, las filas indican la sensibilidad del instrumento, y en este caso, puede notarse que a una altura superficial hay valores que se sobreestiman en un factor hasta de 4, y alrededor de los 500 m de altura es cuando se tiene la mejor estimación, donde los valores se acercan a 1.

Conforme la altura aumenta, los valores se acercan a un valor de cero, esto indica que la recuperación es sensible en los primeros 5 km de atmósfera, arriba de eso la

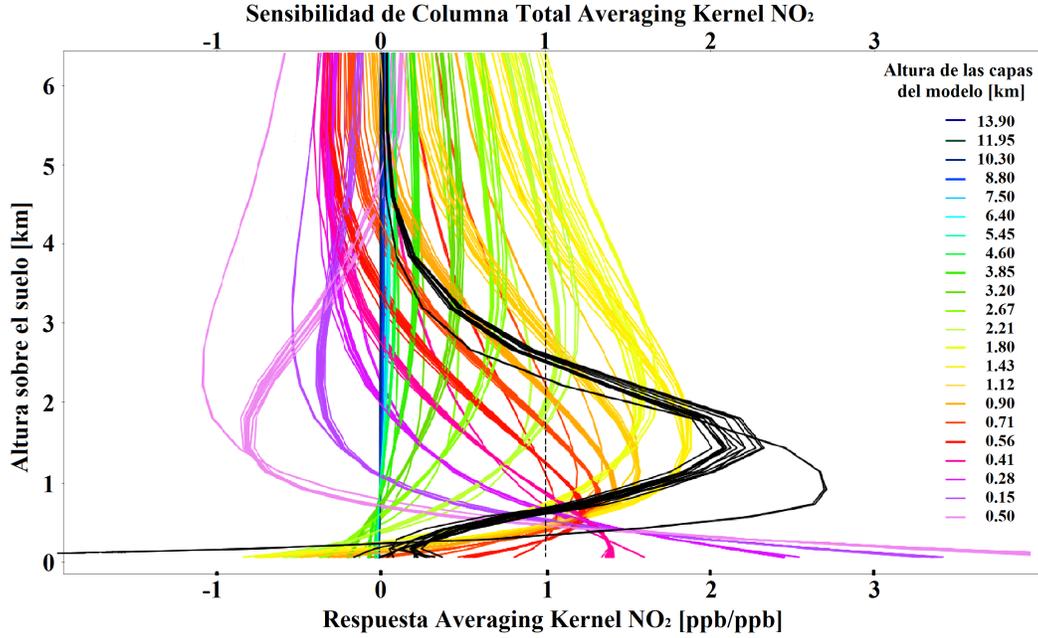


Figura 4.2: Sensibilidad y respuesta del A_k del perfil recuperado de NO₂ de la medición con MAX-DOAS del día 10 de abril de 2018 (10:00-10:59 am TL). Los colores de la gráfica corresponden a la respuesta de cada capa del modelo recuperando el gas traza, las líneas negras son la sensibilidad de A_k de la DCV total de NO₂, resultado de graficar las columnas de la matriz A_k . La línea negra discontinua es el valor ideal del A_k .

sensibilidad es nula. Las columnas de la matriz A_K dan la razón entre la columna parcial recuperada y verdadera. La figura 4.2 muestra en líneas negras el valor total de esta razón en toda la columna, donde el valor es mayor a 0.1, lo recuperado es mayor que el perfil "verdadero", en este caso alrededor de los 500 m de altura hasta los 3 km, en los primeros 500 m y más arriba de 3 km de la columna recuperada es menor a la columna "verdadera". Para calcular el error de suavización (S_s) tomamos en cuenta que A_K depende del estado *a-priori* (x_a) de la atmósfera cuya matriz de covarianza es S_0 , la cual se obtiene del modelo de transporte químico, y siguiendo el método descrito en [79], el error puede obtenerse calculando la matriz de covarianza del error de suavización sobre \bar{x} , definida como:

$$S_s = (A_{Kvmr} - I)S_0(A_{Kvmr} - I)^T \quad (4.14)$$

Donde la matriz A_K para un volumen de radio de mezcla (VMR, por sus siglas en inglés), se puede calcular a partir de la matriz $A_{K_{pcol}}$ y la diagonal de la columna parcial de aire (U_{aircol}) como sigue:

$$A_{KVMR} = (U_{aircol}^{-1} \cdot A_{K_{pcol}} \cdot U_{aircol}) \quad (4.15)$$

Para obtener el error de suavización de la densidad de columna vertical (DCV) del gas se calcula con la matriz de covarianza S_s y el operador de la columna total ($g^T = (1, 1, 1, 1, 1, \dots, 1)$):

$$\sigma_s = \sqrt{g^T \cdot (A_{K_{pcol}} - I) S_x (A_{K_{pcol}} - I)^T \cdot g} \quad (4.16)$$

Para el caso del error de suavización del aerosol, el cálculo es diferente, debido a su método de recuperación, que no hace uso de una matriz de covarianza S_a . Para recuperar la DCV del aerosol se utilizan el AOD de mediciones de AERONET y la distribución promedio vertical del perfil de la densidad del aerosol de mediciones horarias de ceilómetro.

Para el cálculo de este error, se obtiene una matriz de covarianza S_{a_a} :

$$S_{a_a}[i, j] = (100 \% \cdot AE_a[i] \cdot AE_a[j]) e^{-|z[i]-z[j]|/\eta} \quad (4.17)$$

Donde AE es el perfil de extinción del aerosol (el cual es reconstruido a partir de los productos de AERONET y de ceilómetro), el 100 % viene de asumir la variabilidad del perfil *a-priori* y η es un exponente de longitud de correlación, el cual se asume igual a 500 m [47], entre las distintas capas. Dado que la sensibilidad de la recuperación depende del perfil de aerosoles en la vertical, y las capas más cercanas a la superficie suelen concentrar una cantidad mayor de aerosoles contribuyendo más a la solución, la suma total de las filas de la matriz A_K será igual a la sensibilidad de la densidad

de la columna total. Cabe recalcar que para la recuperación del perfil de NO_2 , MMF utiliza el perfil recuperado de O_4 , cuando este no se recupera debido a la falta de mediciones del perfil de AE, la recuperación del gas utiliza un perfil AE *a-priori*, esto hace que el error de suavización del gas sea igual a la matriz de covarianza *a-priori* (S_a) [13].

4.2.4. Error del modelo directo

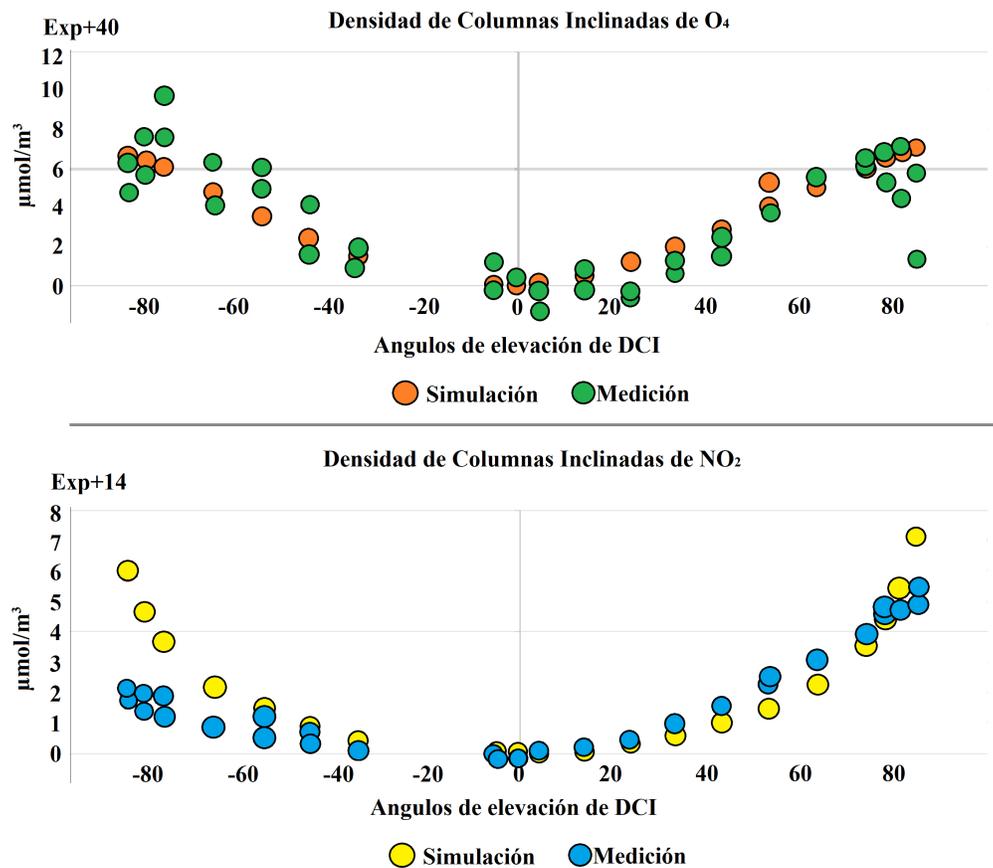


Figura 4.3: Densidad de columna inclinada de O_4 (Arriba) y de NO_2 (Abajo). Resultados de la medición con MAX-DOAS recuperados con QDOAS comparados con productos simulados con VLIDORT. Datos del sábado 16 de abril de 2016 (13:58h TL). Día reportado con buena calidad del aire

El error del modelo directo ($G_y f(x; b; b')$), es un error de carácter sistemático,

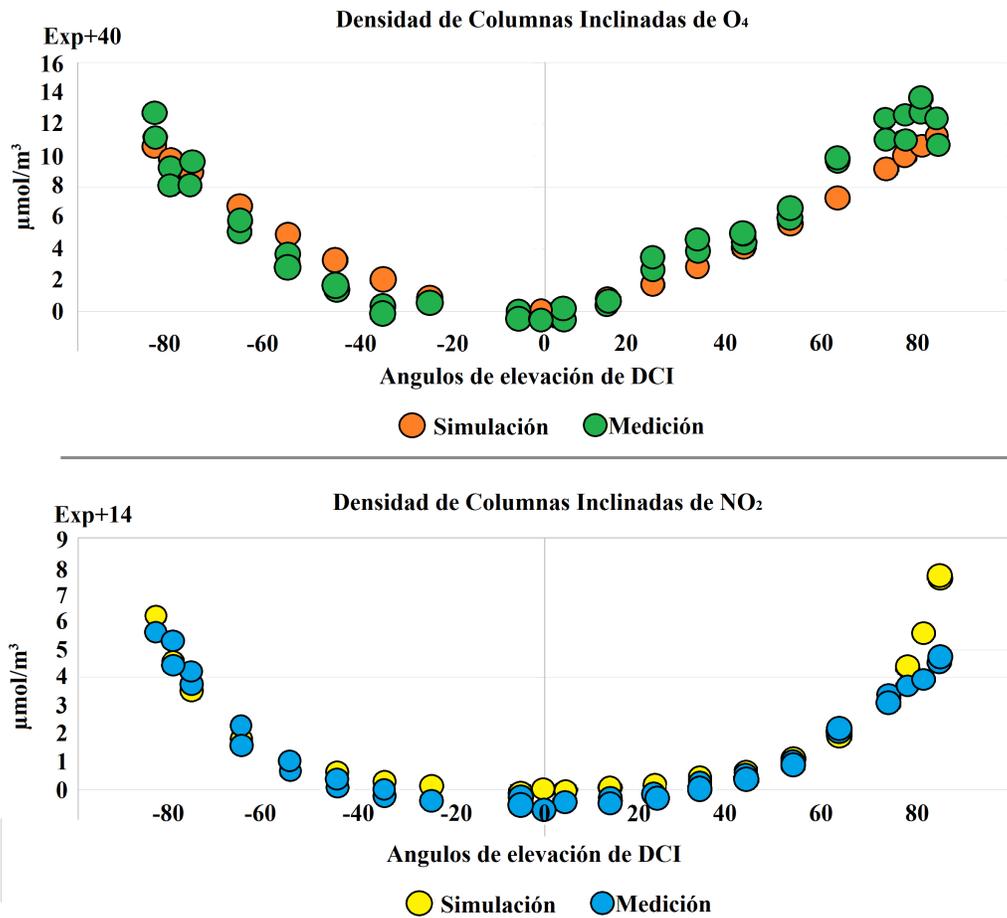


Figura 4.4: Densidad de columna inclinada de O₄ (Arriba) y de NO₂ (Abajo). Resultados de la medición con MAX-DOAS recuperados con QDOAS comparados con productos simulados con VLIDORT. Datos del viernes 20 de mayo de 2016 (13:58h TL). Día reportado con mala calidad del aire, activando la alerta de contingencia ambiental.

infiere la precisión del modelo directo, el cual está desarrollado para realizar simulaciones de perfiles atmosféricos iterando hasta solucionarlo respecto a un parámetro b . Este cálculo da un estimado del error asociado a la linearización del modelo, así como a los parámetros de entrada utilizados para las simulaciones. La condición de convergencia del modelo se asocia a este error, ya que la diferencia mínima entre los datos simulados y los medidos puede no ser tan mínima y converger en un ajuste que no es del todo óptimo. Las figuras 4.3 y 4.4 son un ejemplo de los datos de columnas inclinadas medidos y simulados para los días 16 de abril y 20 de mayo de 2016, respec-

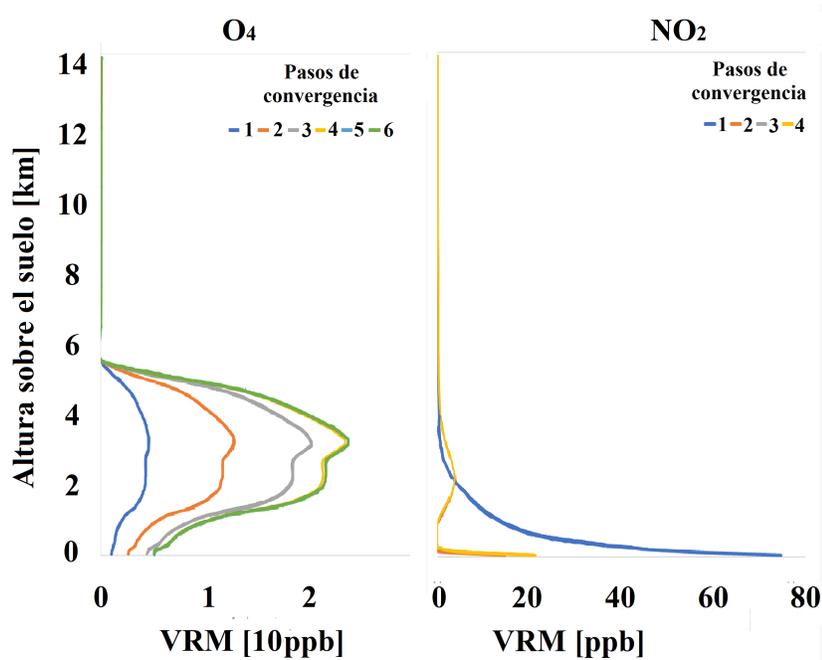


Figura 4.5: Número de pasos en el proceso de convergencia en la recuperación de O₄ (Derecha) y NO₂ (Izquierda) del día 16 de abril, 2016 a las 13:58h (TL)

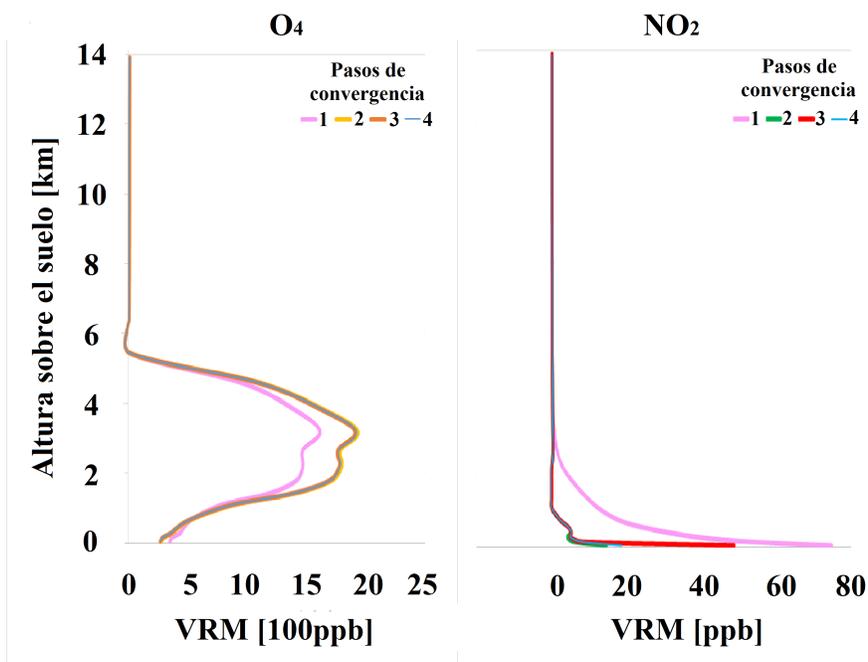


Figura 4.6: Número de pasos en el proceso de convergencia en la recuperación de O₄ (Derecha) y NO₂ (Izquierda) del día el 20 de mayo, 2016 a las 13:58h (TL)

tivamente, donde la diferencia entre los datos de O_4 entre la simulación y la medición es más variante que el 16 de abril con un día de contaminación "normal" que el 20 de mayo donde se registró contingencia ambiental. Lo anterior se refleja en las figuras 4.5 y 4.6, donde se muestran los pasos de convergencia para esos mismos días, para el 16 de abril, puede verse como fueron necesarios 6 pasos para llegar a la solución de O_4 y el 20 de abril fueron necesarios 4 y es clara la buena correlación entre los datos medidos y los simulados.

Para el cálculo de este error hacemos uso de la matriz de covarianza de este parámetro descrita por:

$$S_f = GK_b S_b K_b^T G^T \quad (4.18)$$

donde la matriz de covarianza de b es $S_b = (b - \hat{b})(b - \hat{b})^T$ con errores sistemáticos y aleatorios que varían en tiempo y/o en espacio. El error de los parámetros del modelo directo presentados en la sección de resultados, se obtuvo siguiendo el cálculo de la covarianza del modelo directo, con el error de los parámetros del modelo directo igual a la varianza de la diferencia entre el valor de columna inclinada simulada y la medida para todos los ángulos.

4.2.5. Error de los parámetros del modelo directo

El error dado por los parámetros del modelo directo ($G_y K_b (b - b_0)$), viene del error intrínseco de los valores de entrada del modelo directo. En este proyecto de tesis se toman en cuenta dos de estos errores, uno es el error espectroscópico y otro es el error del perfil del aerosol.

4.2.6. Error espectroscópico

La fuente de este error sistemático proviene del uso de las secciones transversales que alimentan el software de recuperación de columnas inclinadas a partir de medi-

ciones de MAX-DOAS. Este error puede ser calculado con la matriz de covarianza S_{espec}^y de acuerdo a la siguiente expresión:

$$S_{espec}^x = G \cdot S_{espec}^y \cdot G^T \quad (4.19)$$

Donde $S_{espec}^y = (0.03)^2 \cdot yy^T$, esto asumiendo que la densidad de las columnas inclinadas son 3% más o menos que la densidad recuperada, de acuerdo con [47].

4.2.7. Error del perfil del aerosol

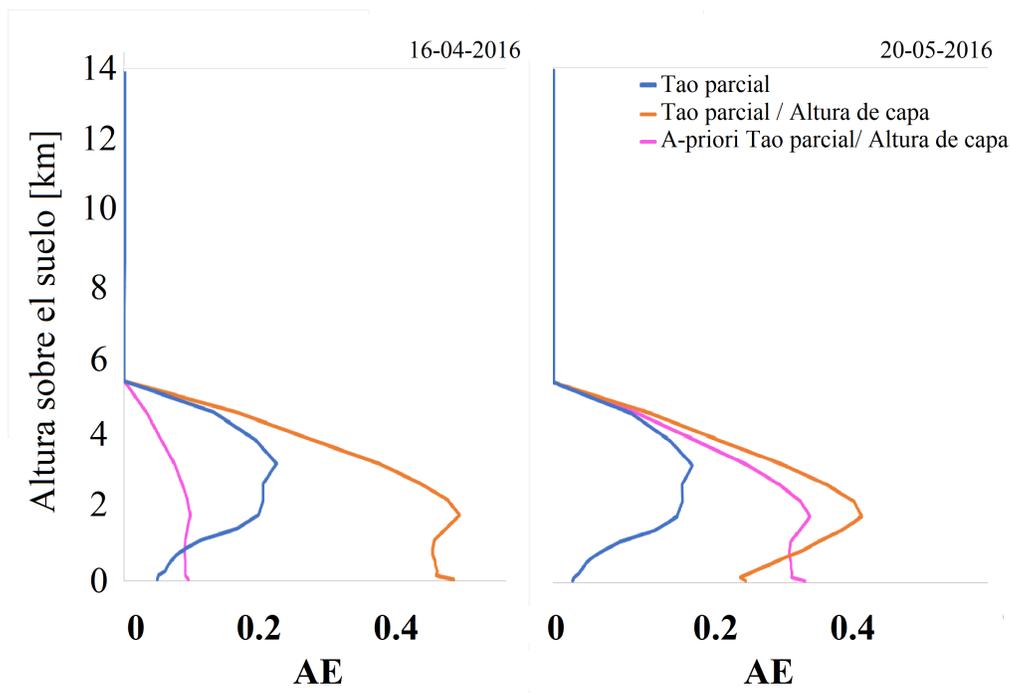


Figura 4.7: Perfiles verticales del estado atmosferico ingresados al modelo directo para la recuperación del perfil del aerosol. (Derecha) Día 16 de abril, (Izquierda) Día 20 de mayo, ambos del año 2016 a las 13:58 h (TL)

Para recuperar la columna vertical de NO_2 es necesario conocer el perfil de O_4 , el cual se recupera como primer paso en el código MMF (ver diagrama 2.6, donde el software QDOAS recupera el O_4 medido, y el modelo VLIDORT realiza la simulación comparando con la medición. El modelo directo se alimenta de datos del perfil

a-priori de la atmósfera, los valores más importantes son el perfil de la densidad de aerosoles y el AOD, el error tanto de la medición y recuperación de estos valores de entrada son los que tienen un mayor aporte al error de los parámetros del modelo directo, debido a su contribución en el factor de masa de aire [13].

La figura (4.7) muestra los valores *a-priori* utilizados para la recuperación del O_4 en los días 16 de abril y 20 de mayo de 2016. Como se mencionó en la subsección anterior, y como se puede ver en la figura, el 20 de mayo se registró contingencia ambiental, y el perfil *a-priori* de ese día es tres veces mayor al del 16 de abril, y respectivamente, el ajuste en la recuperación de columnas inclinadas del O_4 y del NO_2 fue mejor el 20 de mayo.

Las incertidumbres en la medición de estos valores de entrada fueron analizados a partir de un experimento de sensibilidad, donde se estudió como se propaga una pequeña perturbación del 1 % en cada capa del perfil de la densidad óptica total respecto al valor inicial de perfil AE. La un ejemplo a de la respuesta a esta perturbación se muestra en la fig. 4.8 la cual muestra el perfil de la columna parcial de NO_2 , la diferencia entre este perfil y el inicial se utilizan para calcular el error de los parámetros del modelo siguiendo la siguiente expresión:

$$S_{NO_2}^{aerosol} = D_{VMR} S A_{aerosol} D_{VMR}^T \quad (4.20)$$

$$error_{NO_2-VCD}^{aerosol} = \sqrt{g^T U_{aircol} \cdot D_{VMR} \cdot S A_{aerosol} \cdot D_{VMR}^T U_{aircol} \cdot g} \quad (4.21)$$

Donde D_{VMR} es una matriz con la diferencia entre el perfil de NO_2 perturbado y el original. Para el error de propagación se asume que el error total en el perfil AE depende solo de la contribución del error de suavización y el error del ruido de la medición [13], y estos pueden propagarse al perfil y a la columna total de NO_2 .

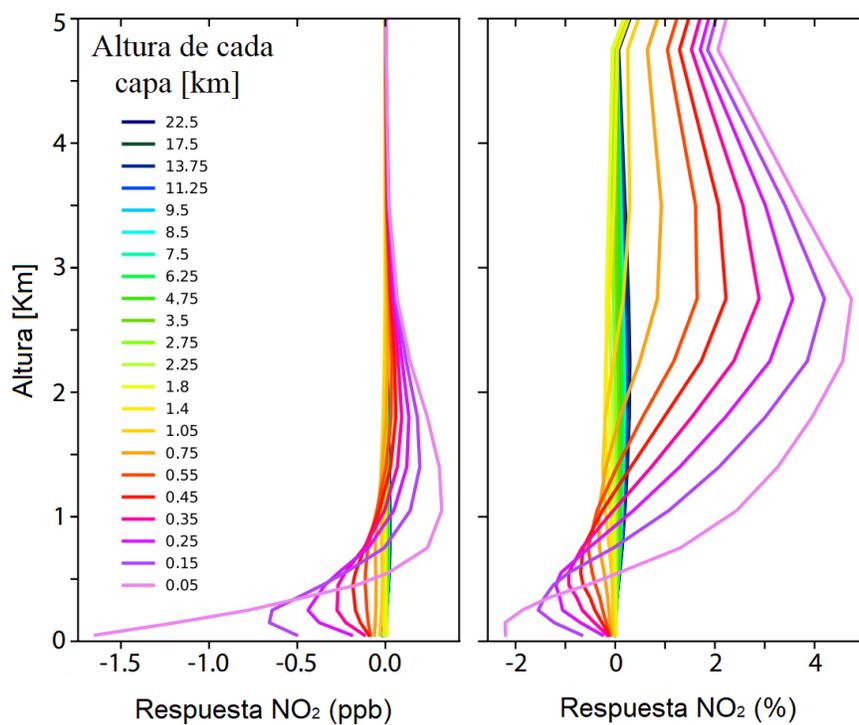


Figura 4.8: Respuesta de cada capa del vertical inicial de NO₂ a la propagación de una perturbación (aumento del 1 %) del aerosol en cada capa. Resultados del VRM (Izquierda), respuesta en porcentaje (Derecha). Tomado de Friedrich et.al 2019 [13]

5 Desarrollo experimental

5.1. Fuentes de error

En esta sección se presenta la metodología y estimación de los errores, siguiendo el esquema de Rodgers [79], de la recuperación de DCV de NO_2 con el código MMF, mismos que fueron presentados en Friedrich et.al 2019 [13] y Ojeda et.al 2021 [71]. A continuación se describen los errores calculados para los cuatro sitios descritos con anterioridad (UNAM, VALL, ACAT y CUAT). El cálculo de errores se hizo para los resultados que siguieron la usando las secciones transversales de la tabla 5.1. Se presentan, además, las pruebas de sensibilidad realizadas con el fin de explorar el efecto de las ventanas espectrales elegidas en la recuperación del perfil del aerosol, y su efecto en las DCVs recuperadas de NO_2 y en la comparación con el producto satelital.

5.1.1. Error de la recuperación

Los resultados mostraron que para los sitios de UNAM, VALL, y ACAT, los errores están en el mismo rango, de alrededor del 20 %. Para la estación CUAT, el error estimado total de la DCV resultó mayor, de alrededor del 61 % para el total de mediciones en el horario de funcionamiento del instrumento MAX-DOAS, y de 34 % para las recuperaciones restringidas a la hora del paso del satélite OMI (13–15 h). Se concluyó en [71] que la mayor contribución al error en CUAT provenía del pa-

Tabla 5.1: Errores promedio calculados de los datos disponibles (2015-2018) para las 4 estaciones de la red de instrumentos MAX-DOAS, en el periodo de 7–19 h TL (Arriba) y en el horario cercano al paso del satélite 13–15 h TL (Abajo). Adaptado de [71]

	UNAM		VALL		ACAT		CUAT	
Horas cerca del paso del satélite (13–15 TL)								
	molec/cm ²	%						
Ruido	3.63×10^{14}	1.1	3.85×10^{14}	1.2	4.27×10^{14}	1.15	5.39×10^{14}	2.8
Modelo	3.73×10^{15}	10.4	4.17×10^{15}	13.2	4.90×10^{15}	13.3	3.25×10^{15}	17.7
Suavización	2.32×10^{15}	6.5	2.41×10^{15}	7.6	2.53×10^{15}	6.8	3.69×10^{15}	19.5
Parámetros	3.34×10^{15}	9.4	1.88×10^{15}	6.1	2.0×10^{15}	5.4	3.97×10^{15}	21.2
Error total		15.5		16.5		16.0		34.0
Todo el día (7–19 TL)								
	molec/cm ²	%						
Ruido	3.63×10^{14}	2.4	4.81×10^{14}	1.9	3.97×10^{14}	1.9	4.5×10^{14}	3.0
Modelo	3.73×10^{15}	12.3	3.96×10^{15}	15.5	3.96×10^{15}	19.4	3.96×10^{15}	26.3
Suavización	2.32×10^{15}	12.6	3.33×10^{15}	13.0	2.48×10^{15}	12.2	2.91×10^{15}	19.3
Parámetros	3.34×10^{15}	9.4	1.56×10^{15}	6.1	1.10×10^{15}	5.4	7.79×10^{15}	51.9
Total error		20.1		21.2		23.6		61.4

rámetro del error del modelo directo, indicando un mayor grado de inhomogeneidad horizontal, ya que el modelo directo asume capas uniformes. Se mencionaron previamente las características geográficas de esta estación, que se localiza en un parque ecológico Xochitla, de dimensiones aproximadas de $200 \times 2 \text{ km}^2$ (dirección este-oeste \times norte-sur), resultando probable que la distribución horizontal sea menos homogénea en el área sondeada por el instrumento MAX-DOAS. Se sabe que el instrumento tiene un alcance de 10-20 km, dependiendo del ángulo solar cenital, y la distribución del aerosol.

Los errores de la tabla 5.1 se describieron previamente, donde el error (Total) es descrito por ϵ_{Total} en la recuperación de la DCV de NO_2 , es resultado de la diferencia entre el perfil recuperado (x) y el perfil verdadero (x_{true}), ($\epsilon_{full} = \epsilon_{smooth} + \epsilon$).

El error del ruido (Ruido) [$G_{y\epsilon}$] es intrínseco de la medición natural, proveniente del error propagado del ruido espectral, a la densidad de columna inclinada, y finalmente a la recuperación del MMF. El error del modelo directo (Modelo) [$G_y \Delta f(x, b, b')$] y el

error de los parámetros del modelo directo (Parámetros) $[G_yKbf(x, b, b')]$ dados por los errores en el uso de modelos de simulación y el error del suavizado (Suavización) $[\epsilon_{smooth} = (AK - I)(x_{true} - x_{apriori})]$ resultado de las limitaciones de A_K al recuperar estructuras finas en el perfil.

5.2. Procesando los productos MAX-DOAS

Como ya se mencionó, el instrumento MAX-DOAS está programado para iniciar las mediciones a las 7 h y terminar a las 19 h TL, tomando un ciclo diurno completo. Cada medición de MAX-DOAS toma mediciones de distintos ángulos de elevación de este a oeste, sumando una duración aproximada de 3-5 min, por lo que pueden lograrse hasta 18 mediciones en una hora. Debido al clima de la región, suele haber problemas en la detección radiación en días nublados y, por otro lado, en ocasiones no hay mediciones por fallas en la inicialización de la medición, donde el instrumento no comenzó a medir a la hora programada, lo que lleva a una falta de continuidad en la serie de datos o sesgos de estos. No obstante, se pudo encontrar una cantidad robusta de coincidencias para el presente análisis.

Para la comparación con los productos OMI, se promediaron los datos de superficie ± 30 min alrededor del tiempo de paso del satélite para la comparación con el producto OMI, con el fin de tomar la inhomogeneidad espacial de NO_2 dentro de la ciudad y tener suficientes coincidencias para hacer la comparación. Además, los datos de OMI fueron filtrados excluyendo píxeles con fracción de nubes mayores al 30% y los marcados con anomalías. A las coincidencias resultantes entre MAX-DOAS y OMI, se aplicó el esquema de Rodgers descrito al inicio [80], para reducir el error de suavizado en los perfiles recuperados por cada instrumento.

A continuación se describe el método óptimo de comparación de los productos superficiales MAX-DOAS, respecto a los productos satelitales y productos *in-situ*.

5.2.1. Para comparar con datos satelitales.

Para la comparación con los productos OMI, además de los filtros de calidad mencionados en secciones anteriores y el promedio de productos MAX-DOAS antes y después del paso del satélite, se aplicó el esquema desarrollado por Rodgers [80] para la comparación de productos de sensores remotos con características diferentes de visión. En nuestro caso, se tiene el instrumento MAX-DOAS con características de visión en superficie, y el instrumento OMI con visión desde un satélite orbitando a aproximadamente 700km sobre la superficie. Para comparar productos entre el instrumento 1 (MAX-DOAS) y el instrumento 2 (DOMINO), se realiza la construcción de un nuevo perfil (x_{12}) a partir de un perfil suavizado del instrumento 1 (x_1) con un perfil *a-priori* (x_a) y el *Averaging Kernel* del instrumento 2 A_{k2} ;

$$x_{12} = x_a + A_{k2}(x_1 - x_a) \quad (5.1)$$

El término x_{12} representa el estado de la atmósfera, del que se espera que las recuperaciones de OMI simulen el estado "real" de la atmósfera dado por el estado x_1 medido por el instrumento MAX-DOAS.

Además, se analizaron las series totales de las DCVs de NO_2 de los productos MAX-DOAS y DOMINO en el periodo de 2013 a 2018, para definir el ciclo anual de cada medición y señalar las diferencias entre las DCVs de NO_2 recuperados de ambos instrumentos (en superficie y satélite). A las series se les aplicó un análisis de Fourier [81], con el propósito de encontrar un ajuste en la tendencia y estacionalidad:

$$\Phi_2(t) = A_0 + \sum_{n=1}^2 [A_n \cos(n\omega t) + B_n \sin(n\omega t)] + tC_{Trend} \quad (5.2)$$

Aquí, $\omega = 2/365$ es la frecuencia angular y t es el tiempo del paso del satélite. Los coeficientes A_n y B_n son las amplitudes de DCV de NO_2 en las funciones armónicas

que describen la variabilidad periódica.

Para el análisis de errores, fue necesario modificar el proceso que lleva a cabo el modelo MMF, ya que para el cálculo del error de los parámetros del modelo directo se utiliza la matriz de ganancia G , y esta no era de las dimensiones correctas, se había calculado con dimensiones $n_{capas} \times n_{capas}$, y se modificó a la forma óptima de $n_{capas} \times n_{angulos}$. Además, se modificaron los programas de ayuda del modelo MMF (*helpprog*) [13] para obtener la matriz de errores de covarianza S_y , que se utilizó para el cálculo del error del ruido de la medición.

5.2.2. Para comparar con productos *in-situ*.

El proceso de los productos MAX-DOAS, para compararlos con RAMA, incluyó el promedio de los datos a lo largo de una hora completa, ya que los productos de la RAMA tienen una resolución temporal de una hora, y los de MAX-DOAS de 3-5 minutos. Otra característica de las mediciones *in-situ* de la RAMA, es que analizan el aire circundante a cada instrumento de monitoreo, y lo consideramos representativo de una columna superficial de aproximadamente 1km^3 . El modelo MMF trabaja con 22 capas, cada una es una columna parcial del gas traza. La primera columna parcial del MMF tiene una altura de 50m, pero tomando en cuenta el error de cada capa y la tendencia a la subestimación o sobreestimación se creó una columna superficial con las primeras 8 columnas parciales con una altura aproximada total de 1.05km.

La figura 2.7 presenta un ejemplo de un perfil vertical recuperado con MAX-DOAS, donde se observan los distintos niveles de capas que maneja el modelo MMF, resaltando que en los primeros tres niveles se tienen la densidad mayor, ya sea de aerosoles o gases, disminuyendo paulatinamente con la altura. Además, puede observarse que los primeros niveles muestran una anti-correlación, donde las barras de error son mayor en las columnas superficiales en comparación con las capas superiores. Esto nos llevó

a construir una columna parcial superficial de MAX-DOAS promediando los primeros niveles, para compararla con los datos RAMA, tratando así de compensar el error de las primeras capas. Se compararon todos los datos medidos de 7 a 19 h.

Para encontrar el número óptimo de columnas parciales para comparar con los pro-

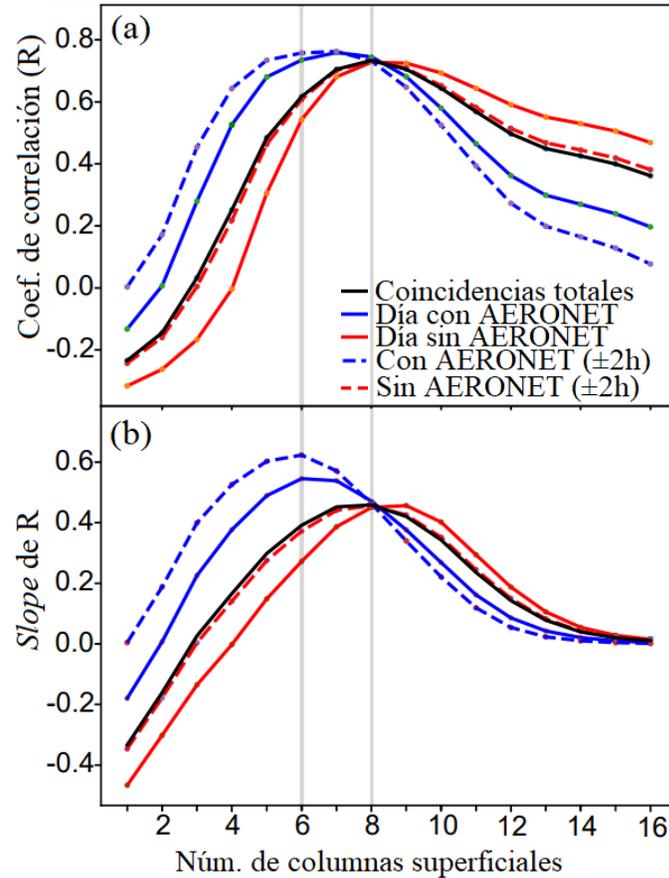


Figura 5.1: Coeficiente de correlación lineal (R) (Arriba) y la pendiente (*slope*) de la regresión lineal de R y la desviación lineal de las mediciones *in-situ* de RAMA y las "columnas superficiales" de MAX-DOAS. Las columnas superficiales son el resultado de la suma sucesiva de las capas de NO_2 recuperado. Adaptada de Friedrich et.al 2019 [82]

ductos de la RAMA tal que se tuviera una mejor correlación, se sumaron de una en una las columnas parciales de NO_2 recuperadas de MMF, es decir, primero con la capa superficial (50 m), luego con la suma de la primera y segunda capa (hasta 150 m), luego con la suma de la primera, segunda y tercer capa (hasta 250 m) y así sucesivamente. Se esperaba que la suma de las columnas parciales ayudara a ajustar el efecto de la anti-correlación entre los niveles. Las primeras 8 capas de altura de

1.05 km combinan las capas de altura (50, 150, 250, 350, 450, 550, 750, 1050 m).

En la figura (5.1), se grafican los resultados de la correlación Pearson y sus respectivas líneas de tendencia, resultado de comparar los productos RAMA con cada una de las columnas verticales parciales de MAX-DOAS (sumando de 1 hasta 16 columnas parciales). Se hicieron diferentes selecciones para encontrar la correlación óptima entre estos dos productos. Se separaron los productos MAX-DOAS en 4 categorías: (Líneas continuas) Productos de columna parcial de NO_2 , recuperados en días con medición de AERONET (azul) y días donde no (rojo); y (líneas discontinuas) productos recuperados en horarios donde la medición fue en un rango de $\pm 2\text{h}$ respecto de la medición con MAX-DOAS (azul) y donde no hubo medición en el período de $\pm 2\text{h}$ (rojo). Se grafica en conjunto también todas las coincidencias (2531) entre estos dos productos (negro).

La figura muestra un aumento en la correlación, conforme se suman las columnas parciales de la 1 a la 8, con valores de R que van de -0.2 hasta 0.75 y un aumento en el valor de la pendiente de -0.4 a 0.6. Una pendiente positiva es el resultado de tener productos de RAMA mayores a los de MAX-DOAS. Este resultado puede deberse al efecto de sobreestimación de los instrumentos *in-situ* en la técnica de quimioluminiscencia, así como por las características del gas traza, cuya fuente principal son las emisiones vehiculares en superficie.

5.3. Ventanas espectrales

Se estableció previamente el proceso de recuperación de las DCVs de NO_2 . Las columnas verticales se obtuvieron a partir de las DCIs recuperadas de las mediciones con MAX-DOAS y simulaciones con el modelo directo VLIDORT. Las DCIs medidas se procesaron con QDOAS, usando las secciones transversales y los valores de entrada como se enlista en la tabla 5.2. La columna vertical de aerosoles se recuperó con una

Tabla 5.2: Secciones transversales utilizadas en el software QDOAS para el análisis espectral en el rango UV (338-370 nm) y VIS (425-490 nm) Secciones transversales utilizados en el análisis espectral de QDOAS para la recuperación de O₄ y NO₂ en el rango UV (336-390) y en el rango Visible (405-465 nm). La convolución se realizó con la *slit function* del espectrómetro, el archivo de calibración (creado usando una lámpara de mercurio) y la herramienta de convolución del software. Se incluye el espectro Ring y la Pseudo sección transversal generada de acuerdo a Chance y Spurr (1997) [83], usando el atlas solar de Chance y Kurucz (2010) [84] y normalizado como en Wagner et al. (2009) [85] usando la herramienta del software. Se utiliza un polinomio de 5to. y 6to. grado, respectivamente, y 6 coeficientes para la recuperación.

Intervalo de ajuste: 338-370nm	
Parámetro	Fuente y características de los datos
NO ₂ (294 K)	Vandaele et al. (1998) con corrección I ₀ (SCD de 10 ⁷ molec/cm ²)
NO ₂ (220 K)	Pre-ortogonalizado Vandaele et al. (1998) con corrección I ₀ (SCD de 10 ⁷ molec/cm ²)
O ₃ (223 K)	Serdyuchenko et al. (2014) corrección I ₀ (SCD de 10 ²⁰ molec/cm ²)
O ₃ (243 K)	Pre-ortogonalizado Serdyuchenko et al. (2014) corrección I ₀ (SCD de 10 ²⁰ molec/cm ²)
O ₄ (293 K)	Thalman and Volkamer (2013)
BrO (293 K)	Fleischmann et al. (2004)
HCHO (297 K)	Meller and Moortgat (2000)
Intervalo de ajuste: 425-490 nm	
NO ₂ (294 K)	Vandaele et al. (1998) con corrección I ₀ (SCD de 10 ⁷ molec/cm ²)
NO ₂ (220 K)	Pre-ortogonalizado Vandaele et al. (1998) con corrección I ₀ (SCD de 10 ⁷ molec/cm ²)
O ₃ (223 K)	Serdyuchenko et al. (2014) corrección I ₀ (SCD de 10 ²⁰ molec/cm ²)
O ₄ (293 K)	Thalman and Volkamer (2013)
H ₂ O (293 K)	HITEMP (Rothman et al. 2010)

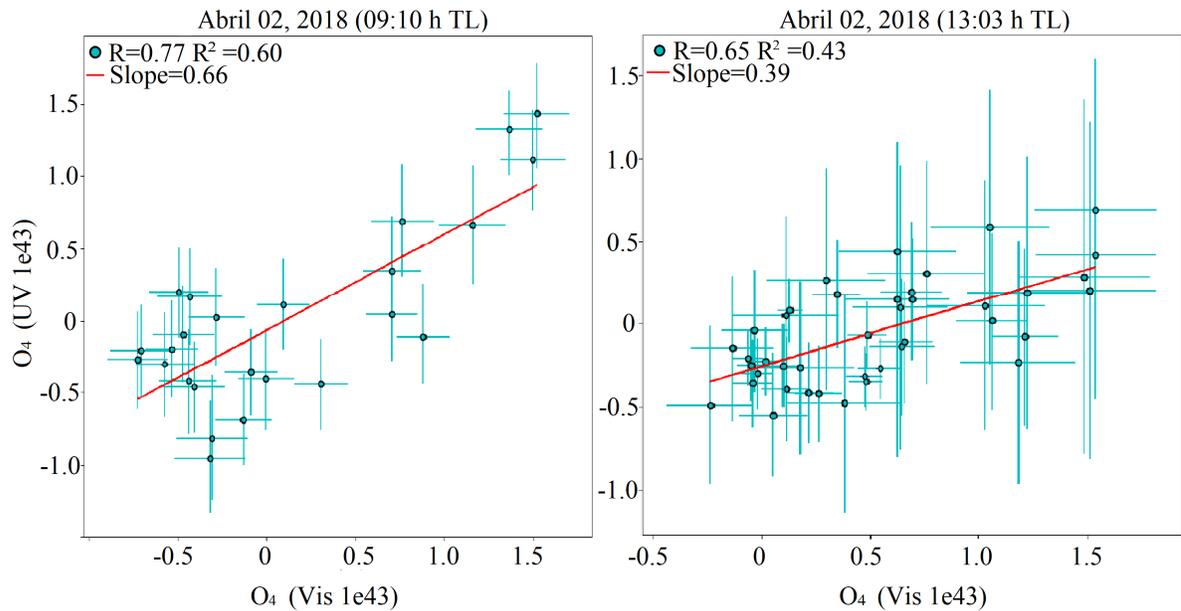


Figura 5.2: Correlación entre productos QDOAS del día 02 de abril de 2018, a las 9:10h (Izquierda) y 13:03h (Derecha), de DCI de O_4 recuperada en el rango Visible (horizontal) y en el rango UV (vertical). Barras de error (RMS). Secciones transversales en QDOAS de la tabla 5.2.

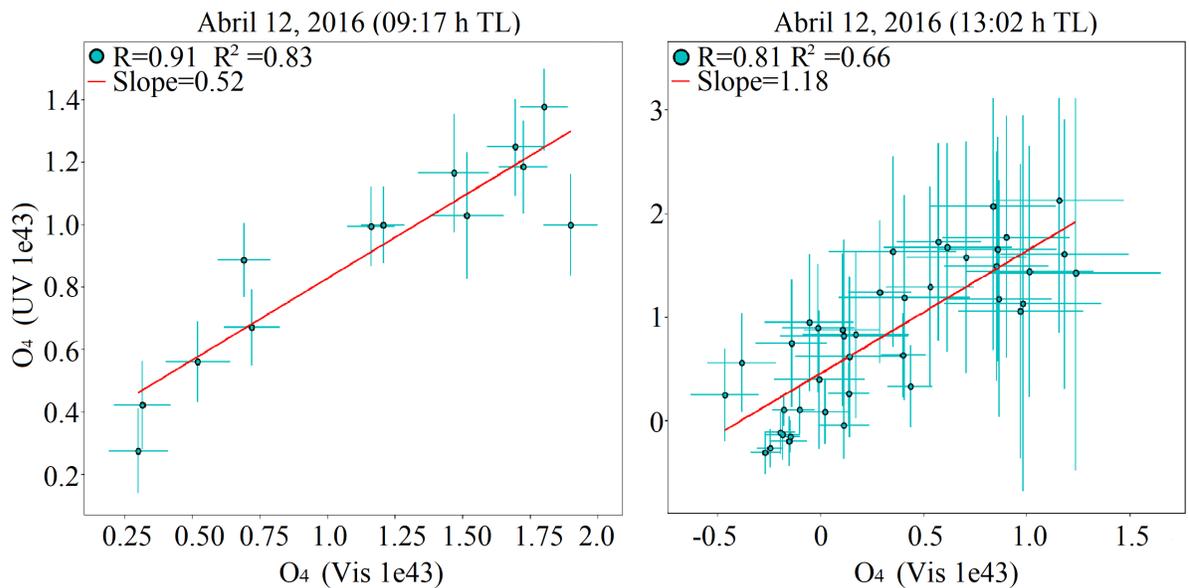


Figura 5.3: Correlación entre productos QDOAS del día 12 de abril de 2016, a las 9:17h (Izquierda) y 13:02h (Derecha), de DCI de O_4 recuperada en el rango Visible (horizontal) y en el rango UV (vertical). Barras de error (RMS). Secciones transversales en QDOAS de la tabla 5.2.

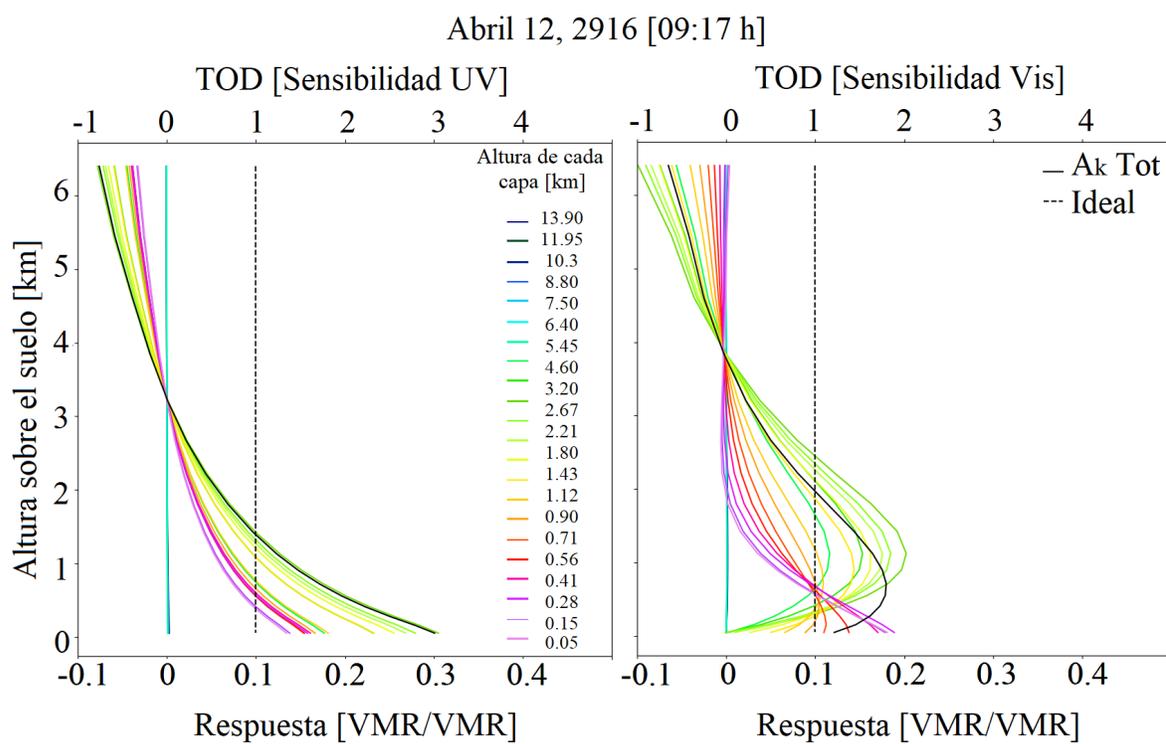


Figura 5.4: Perfil de sensibilidad de la recuperación del aerosol en el rango UV (izquierda) y Visible (derecha). 12 de abril, 2016 [09:17h]. Colores correspondientes a las alturas de las capas del modelo [km]. Secciones transversales en QDOAS de la tabla 5.2.

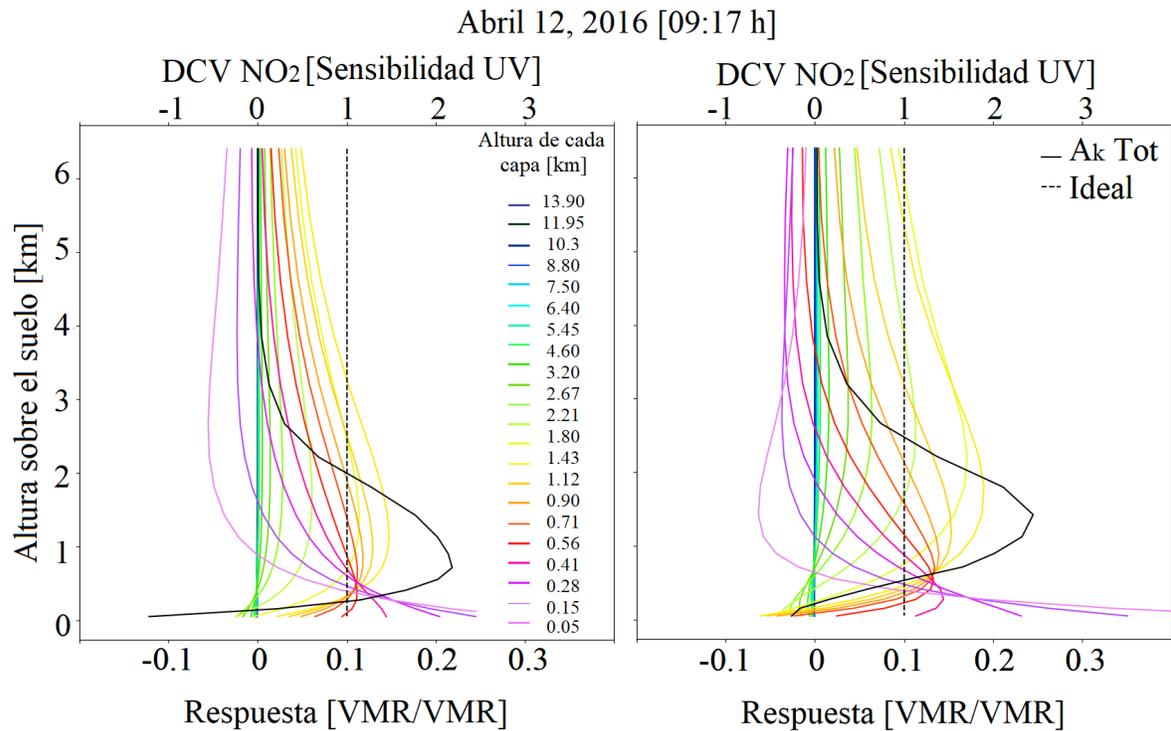


Figura 5.5: Perfil de sensibilidad de la recuperación del gas traza en el rango UV (izquierda) y Visible (derecha). 12 de abril, 2016 [09:17h]. Colores correspondientes a las alturas de las capas del modelo [km]. Secciones transversales en QDOAS de la tabla 5.2.

configuración en el rango UV (336-390nm), después el gas traza en el rango Visible (405-465nm). Como se mostró antes, las DCVs de NO_2 de productos DOMINO y SP se recuperaron a partir de un perfil vertical de aerosoles recuperado en el rango visible, el mismo rango de recuperación del gas traza.

La diferencia de recuperar aerosoles y gases traza en dos rangos espectrales distintos se analiza a continuación haciendo dos ejercicios de recuperaciones de prueba, cambiando las características de absorción de QDOAS con siguiendo la tabla 5.2, y recuperar ambos absorbedores en el mismo rango espectral.

La DCI del O_4 recuperada en dos rangos espectrales distintos supone distintas sensibilidades en la detección y en el método de recuperación. Las figuras 5.2 y 5.3, muestran dos ejemplos de una comparación entre las DCIs de O_4 en el Visible (405-465nm) respecto al UV (336-390nm) para la estación UNAM. Se eligieron dos mediciones de MAX-DOAS del día 12 de abril de 2016 y el día 2 de abril de 2018, una medición en la mañana, cuando la capa de mezcla es menor y otra en la tarde, con un nivel de capa de mezcla máximo.

Se compararon entre sí las DCIs de mediciones en los mismos ángulos de elevación. En ambas mediciones de la mañana, el coeficiente Pearson resultó de $R=0.91$ y $R=0.77$ y una pendiente de 0.52 y 0.66, respectivamente. En la tarde los resultados fueron de $R=0.81$ y $R=0.65$, con una pendiente de 1.18 y 0.39. Las barras de error que se grafican en ambos días, son más grandes en la tarde y aún mayores en la recuperación UV. La pendiente menor que uno en 3 de los 4 casos es el resultado de valores de DCI de O_4 mayores en el visible.

Como ya se mencionó, la matriz de sensibilidad nos da la información de la capacidad del modelo directo (VLIDORT) para reproducir el estado verdadero de la atmósfera. El primer paso del código MMF recupera el perfil vertical de aerosoles, a partir de perfiles *a-priori* del aerosol, con mediciones directas de la atmósfera y del perfil de O_4 calculado por QDOAS de las mediciones de MAX-DOAS.

En las figuras 5.4 y 5.6 se grafican las columnas de la matriz de sensibilidad (A_K), del día 12 de abril de 2016, de mediciones por la mañana y por la tarde, respectivamente. Estos perfiles reflejan la respuesta del modelo directo a los valores de entrada y a la comparación con el perfil producto de QDOAS. En la imagen 5.4 están las gráficas de las 9:17 h para la recuperación en el UV (izquierda) y Vis (derecha); la figura 5.6 es para las 13:02 h, también para ambos rangos espectrales. En negro se presenta el perfil vertical de la profundidad óptica total del aerosol (TOD, *Total Optical Depth*, por sus siglas en inglés), con valores en el eje superior, donde el número 1 sería la capacidad de la medición de recuperar la columna vertical lo más cercano a la "realidad".

En las imágenes de mediciones tomadas en la mañana se observa, para el rango UV, una sobreestimación (3) en la columna superficial en los primeros 1500 m sobre la superficie, a partir de esa altura la tendencia es a la sub-estimación (1 a -1). En los perfiles A_K del rango visible, se observa que los valores por debajo de los 500 m son más cercanos al valor ideal (1.2 a 2) y los valores de 1 a 0 se obtuvieron desde una altura de 2000 a 4000 m de altura sobre la superficie. La imagen 5.6 grafica la sensibilidad de la recuperación del TOD del aerosol a las 13:02 h, aquí la tendencia da como resultado una sobreestimación mucho mayor en la recuperación en el visible (5), en los niveles por debajo de los 1500m, al mismo nivel que en el UV, el cual sobreestima en superficie la mitad que en el Visible (2.5). Este día se tuvieron mediciones de AERONET en la mañana, por lo que la diferencia entre los perfiles de sensibilidad de las imágenes antes descritas (5.4 y 5.6) puede explicarse con la diferencia en los productos recuperados de QDOAS.

En la gráfica de las figuras 5.5 y 5.7 se grafican los perfiles de la sensibilidad de la recuperación del gas traza recuperado en la mañana y otro en la tarde, respectivamente. Se grafica la Sensibilidad total de la DCV de NO_2 para dos casos, en ambos se recupera el gas en el rango visible, pero una recuperación viene de usar un perfil

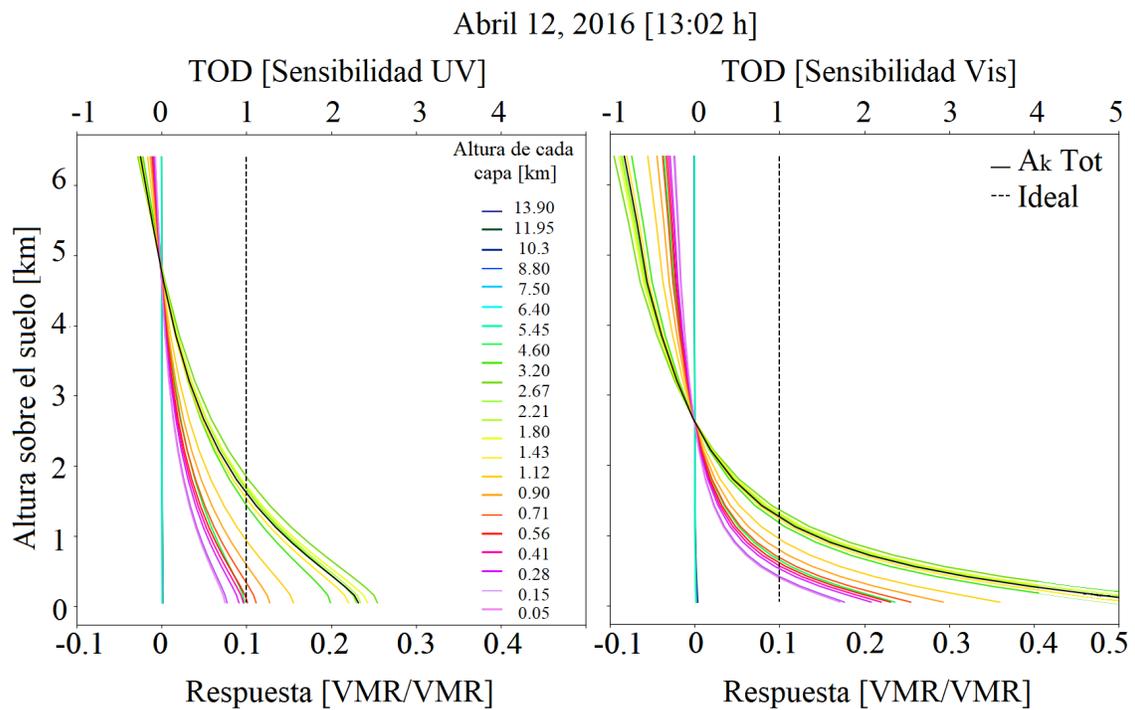


Figura 5.6: Perfil de sensibilidad de la recuperación del aerosol en el rango UV (izquierda) y Visible (derecha). 12 de abril, 2016 [13:02h]. Colores correspondientes a las alturas de las capas del modelo [km]. Secciones transversales en QDOAS de la tabla 5.2.

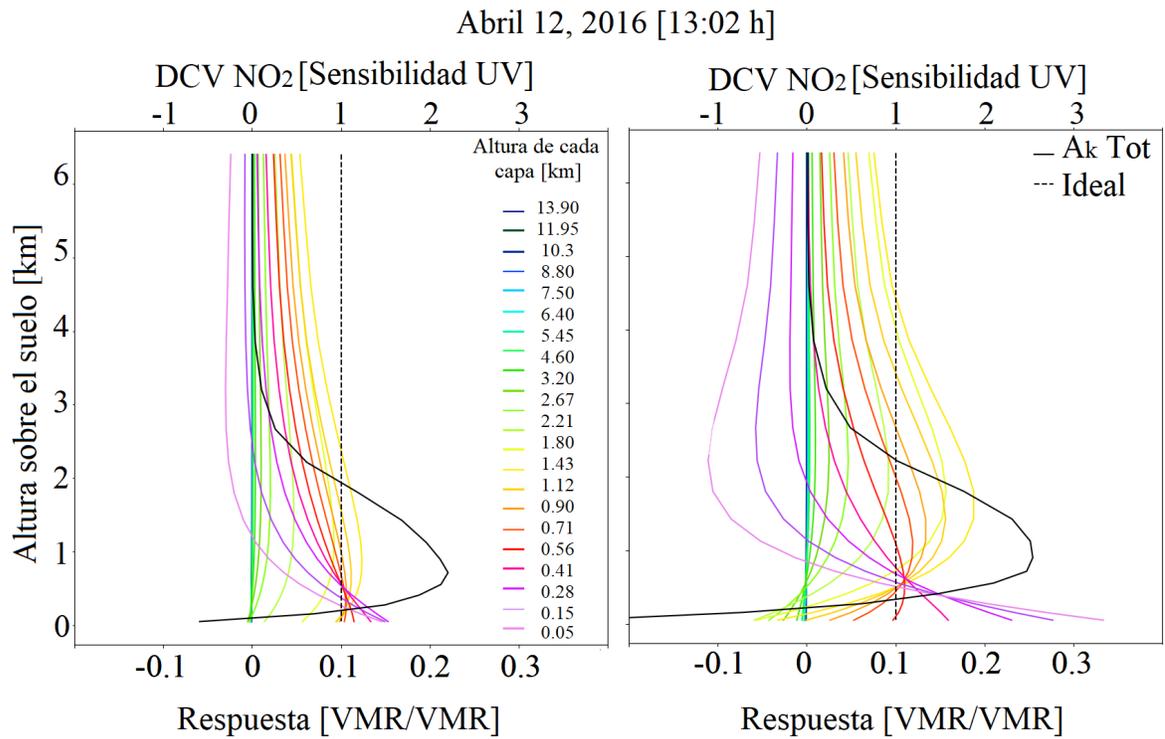


Figura 5.7: Perfil de sensibilidad de la recuperación del gas traza en el rango UV (izquierda) y Visible (derecha). 12 de abril, 2016 [13:02h]. Colores correspondientes a las alturas de las capas del modelo [km]. Secciones transversales en QDOAS de la tabla 5.2.

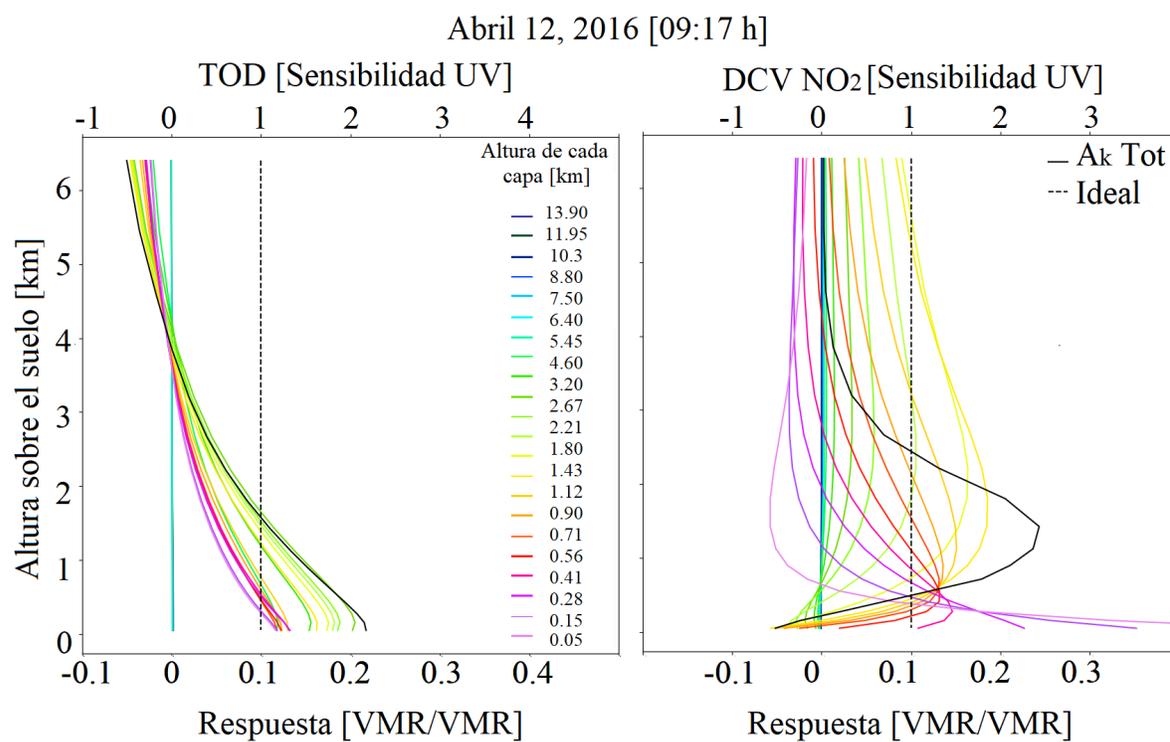


Figura 5.8: Perfil de sensibilidad de la recuperación del aerosol en el rango UV (izquierda) y el gas traza en el rango Vis (derecha). Día 12 de abril, 2016 [09:17 h]. Colores correspondientes a las alturas de las capas del modelo [km]. Secciones transversales en QDOAS de la tabla 5.2.

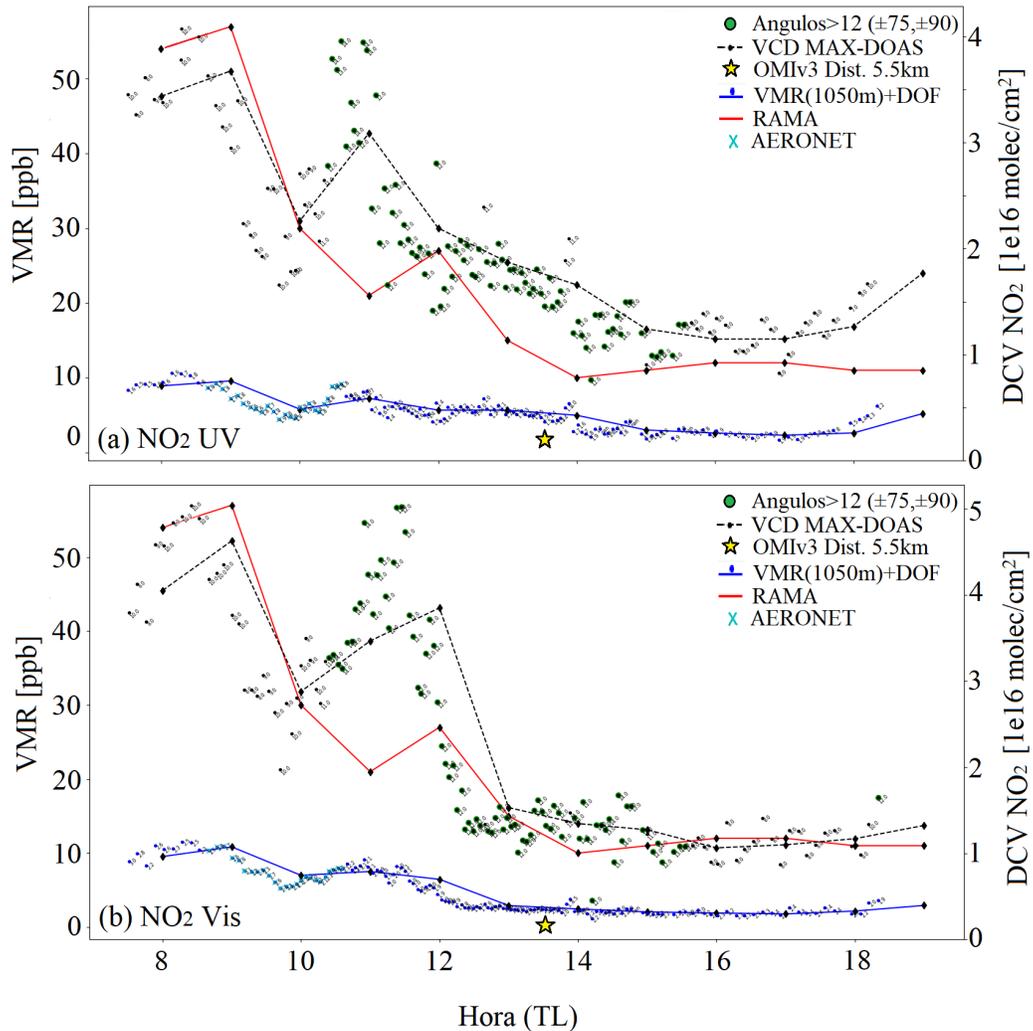


Figura 5.10: Recuperación de la DCV de NO_2 del día 12 de abril, 2016. Recuperado a partir del perfil de aerosoles en el rango UV (a) y Vis (b) 5.2. (Línea roja) Productos RAMA [ppb], (Línea azul) Productos MAX-DOAS [ppb] más el valor de DOF, (Línea discontinua negra) Productos MAX-DOAS [molec/cm^2] más el número de ángulos de elevación. DCV de DOMINO (Estrella amarilla). Medición de AERONET (Cian), mediciones con más de 12 ángulos de elevación (verde).

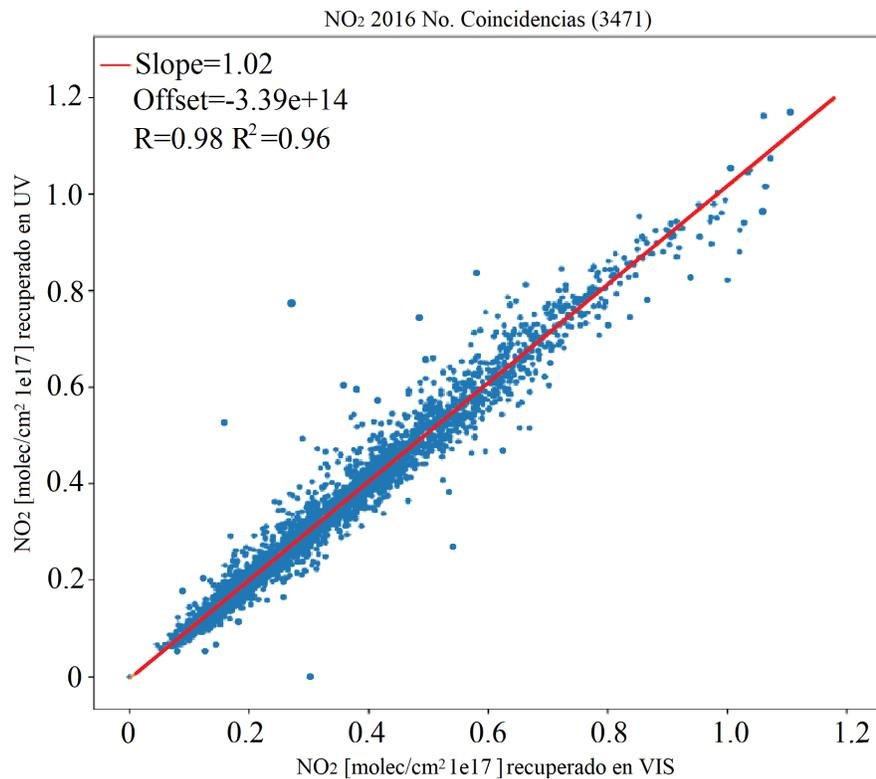


Figura 5.11: Correlación entre los datos coincidentes (3471) de la recuperación de DCV de NO₂ en el rango Visible (Horizontal) y en el rango UV (Vertical) siguiendo los datos de la tabla 5.2. Regresión lineal de la correlación R (Línea roja)

de aerosoles en el rango UV (izquierda) y otra es la recuperación utilizando un perfil de aerosoles en el rango Visible (derecha).

Puede notarse una mayor variabilidad en la recuperación del gas utilizando un perfil de aerosoles en el visible, y tal como se vio en las figuras anteriores, para el caso de la tarde [13:02 h], con un perfil de aerosoles en el visible, la sensibilidad tuvo una respuesta distinta a los otros casos. Ese perfil A_K muestra una sub-estimación (-3 a 1) en los primeros 200 m, aproximadamente, y una sobreestimación (1 a 2.6) en las capas de 200 a 2500 m. Para el mismo caso de una recuperación de DCV de NO₂ con un aerosol en el visible, pero en la mañana [9:17 h] la respuesta se ve afectada en una sub-estimación en los primeros 500 m (-0.2 a 1), y una sobreestimación de 500 a 3500 m (1 a 2.5). En el caso de un aerosol en el UV, la subestimación fue en los primeros

200 m (-1.3 a 1), y sobreestimación de 200 a 2000 m (2.2).

Por último, en las figuras 5.8 y 5.9 se grafican de nuevo los perfiles de la sensibilidad A_K , tanto del aerosol y el gas traza, pero con los datos de la tabla 5.1. Configuración utilizada para recuperar las columnas de DCV de NO_2 comparadas con los productos OMI y RAMA en las primeras secciones de los resultados. Se grafica la sensibilidad del día 12 de abril de 2016, también para una medición en la mañana 09.17 h (5.8) y otra en la tarde 13:02 h (5.9). En estos ejemplos, la sensibilidad de recuperación del aerosol en el rango UV con la absorción en QDOAS de la tabla 5.2, es diferente que si se usan valores de la tabla 5.1. Aquí se aprecia una sensibilidad más cercana al valor "Ideal" (1) en los primeros 1500 m sobre la superficie, y los valores tienden a cero a una altura mayor que en los otros casos (6000 m). Por el contrario, la sensibilidad en la recuperación de la DCV de NO_2 recuperado en el Visible, con las secciones transversales de QDOAS siguiendo la tabla 5.2 respecto al uso de la configuración de la tabla 5.1 es muy similar. Esta similitud es entre la recuperación de DCV de NO_2 recuperado en el Visible, pero en los casos donde se utilizó un perfil de aerosoles recuperado en el Visible (tabla 5.2) y otro en el UV (tabla 5.1). La DCV total de NO_2 en ambos casos fue de $2.89e^{16} \text{molec/cm}^2$ (aerosol en el rango Vis) y $2.83e^{16} \text{molec/cm}^2$ (aerosol en el rango UV).

Las columnas totales del gas traza, con las características descritas en el párrafo anterior, se grafican en la figura 5.10. Se grafican las mediciones del 12 de abril de 2016, de DCV total de NO_2 usando un perfil aerosoles recuperado en las ventanas UV (arriba) y Visible (abajo). Ambas gráficas muestran pocas diferencias entre las columnas recuperadas en cada caso, pero se mantiene la tendencia a un valor mayor de la DCV del gas, si se toma un perfil de aerosoles recuperado en el visible, aproximadamente $+0.5$ a $1e^{16} \text{molec/cm}^2$. El pico de valores registrado entre las 10 y 11 h, el cual es notable en la DCV de MAX-DOAS, pero en los productos superficiales se refleja con un pico a las 12, puede explicarse por la dinámica de la capa límite.

En color cian, se señala en qué momento del día se tuvieron mediciones de AERONET (9 a 11 h), en verde se marcan las columnas verticales calculadas a partir de mediciones de MAX-DOAS con más de 12 ángulos de elevación, que en general sucedía entre las 11 y las 16 h, como en este ejemplo. En rojo se grafican los productos de la RAMA en ppb, y en azul la columna "superficial" de MAX-DOAS (suma de las 8 primeras capas del modelo, 1050 m) en ppb, agregando el valor del DOF en esta serie de datos, el cual para este día, todos los valores de DOF fueron mayor a 1, lo que nos asegura la contribución de la medición en la recuperación. En negro se grafica la DCV total de NO_2 en molec/cm^2 . En ambos casos la tendencia se mantiene, con un máximo de abundancia y concentración de NO_2 por la mañana y un mínimo en la tarde.

Este día en particular, fue un martes donde se había aplicado el "Hoy no circula", por la recurrencia al aumento de contaminantes en el aire, que llevaron a un aumento de los niveles de ozono en el Valle de México, tendencia que había ocurrido desde la semana anterior. Esta medida se ve reflejada a una disminución paulatina de la DCV de NO_2 a lo largo del día, a diferencia del ciclo diurno promedio de la UNAM, graficado en la figura 6.11. También se indica en estas figuras el valor de la columna recuperada de OMI (estrella amarilla), y en ambos casos, esta columna resultó muy por debajo de la columna del gas traza recuperada de las mediciones de MAX-DOAS. Por último, se hizo la comparación entre las columnas del gas recuperado en el visible, con las características descritas para las imágenes anteriores. La figura 5.11 grafica la correlación entre la recuperación de NO_2 en el rango visible, pero con configuraciones distintas del perfil del aerosol (405-465nm de la tabla 5.2 y 425-490nm de la tabla 5.1). Se compararon las recuperaciones totales válidas del mes de abril de 2016 y 2018. La correlación calculada fue de $R=0.98$ y una pendiente de 1.02. Este resultado nos da una idea de la influencia en el resultado final al recuperar el aerosol en distintos rangos espectrales, y usarlo para una previa recuperación del gas traza. En promedio, la recuperación del aerosol en el rango visible llevó a valores de DCV de NO_2 2-5 %

mayores. Y por su parte, la buena correlación de estas dos recuperaciones, puede explicarse por la eficiencia del código MMF y los procesos de filtrado y ajuste que aseguran una óptima estimación para recuperar un DCV del gas traza. Un análisis de la capacidad de la recuperación del código MMF se presentó en [50], donde se compararon múltiples recuperaciones a partir de mediciones superficiales respecto a las mediciones del reciente instrumento TROPOMI. Aquí se recuperaron DCIs de mediciones de MAX-DOAS, entre diciembre 2017 y abril 2018, en las ventanas de 338–390 nm para el O_4 y 425–465 nm para el NO_2 . Los resultados mostraron una correlación de $R=0.98$, y una pendiente = 0.95, dado a una DCI menor por el satélite.

6 Resultados

En esta sección se presentan los resultados de la recuperación de la columna vertical de NO_2 sobre la Ciudad de México a partir de las mediciones de 4 estaciones de monitoreo con el instrumento MAX-DOAS, utilizando el código MMF. El objetivo del siguiente análisis es el de determinar la calidad de las recuperaciones, la habilidad del instrumento de detectar la variabilidad de NO_2 superficial, tanto en la columna vertical como en la superficie, y hacer una comparación directa con observaciones realizadas por el instrumento satelital OMI.

6.1. Detección de NO_2 en la CDMX y ZMVM

Como se ha venido mencionando, desde 2004, OMI ha sido el principal instrumento de monitoreo con vista satelital de mediciones de NO_2 en territorio nacional. Remarcando la ventaja que tiene de cubrir todo el planeta con una medición de al menos una vez al día. Esta característica nos permite crear mapas de distribución espacial del gas en cuestión y tener un aproximado de las zonas con mayor o menor abundancia de este gas contaminante, además de poder estudiar su variabilidad temporal en diferentes localidades.

Series de tiempo de NO_2 en la ZMVM

El análisis de las series de tiempo son de gran utilidad para el estudio de la variabilidad del NO_2 . Esto puede lograrse con los productos OMI, como con los productos

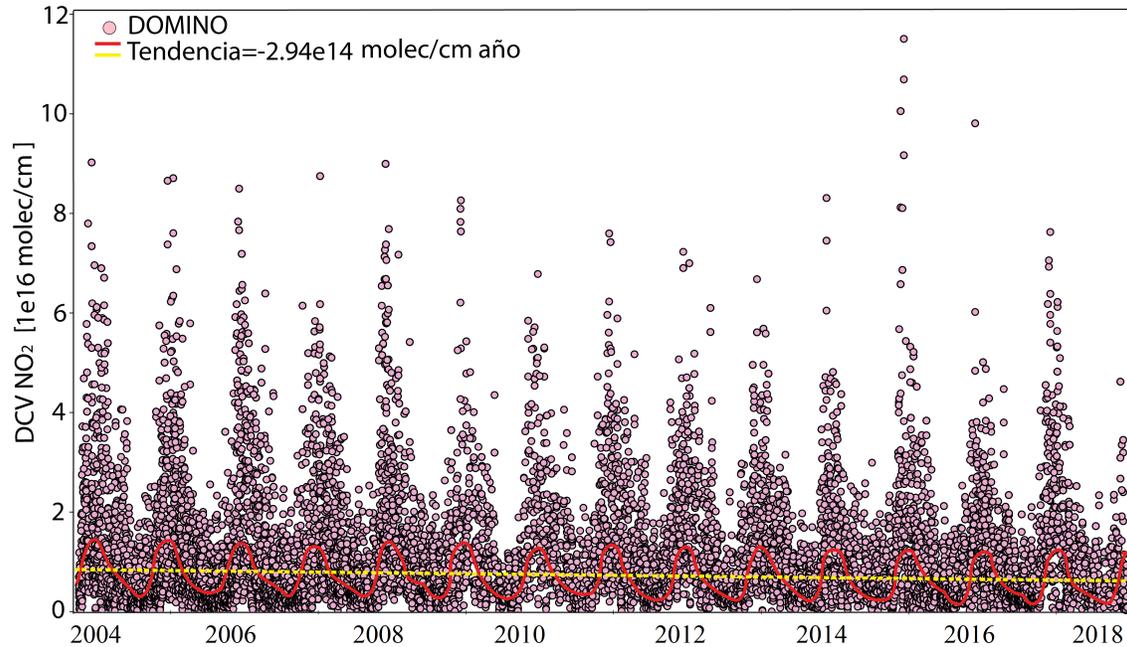


Figura 6.1: Serie de tiempo de DCV de NO₂ producto de DOMINO en el periodo de 2004–2018 y la tendencia de los datos en el mismo periodo.

de los instrumentos MAX-DOAS. Como ya se describió anteriormente, OMI ha estado en funcionamiento desde 2004, mientras que los instrumentos MAX-DOAS han estado funcionando desde 2012 a la fecha. La figura 6.1 presenta todos los puntos de DCV de NO₂ válidos DOMINO, desde 2004 a 2018, cercanos a las 4 estaciones de monitoreo de MAX-DOAS. Se grafican también líneas de ajuste y tendencia de los datos, calculadas aplicando un análisis de Fourier (5.2), las cuales dejan ver un ciclo anual sobre la CDMX. Puede notarse la tendencia en la abundancia del gas a la baja, con una ligera tasa decreciente (-2.9×10^{14} molec/cm² anual) de la abundancia de NO₂ en un periodo de 14 años, según los datos de OMI-DOMINO.

En la figura 6.2 se grafican todos los datos diarios (7 a 19 h TL) recuperados de DCV de NO₂ de las 4 estaciones de MAX-DOAS, entre 2013 y 2018. En esta gráfica, la discontinuidad de datos en las 4 estaciones se debe a los periodos de mantenimiento, problemas de comunicación y operacionales de los instrumentos MAX-DOAS; a pesar de esto, se tuvieron suficientes coincidencias para una debida evaluación con los

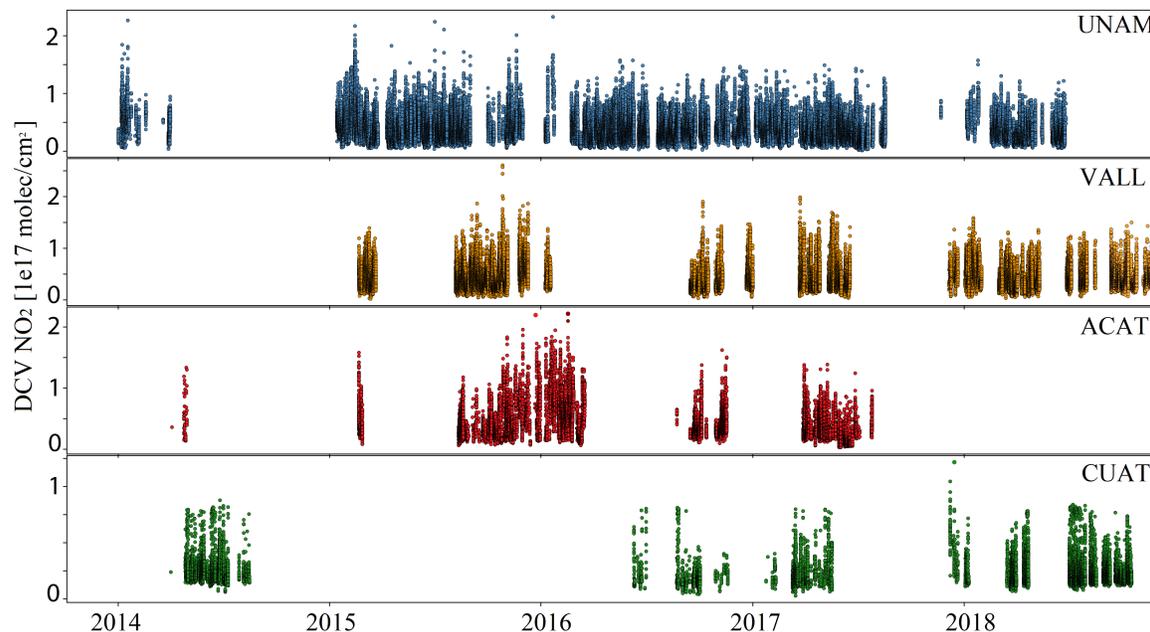


Figura 6.2: Serie de tiempo de DCV de NO₂ de mediciones de las estaciones MAX-DOAS, en el periodo de 2004–2018.

productos satelitales y poder describir la variabilidad de la columna de NO₂ en la región.

En la figura 6.3 se grafican las DCVs del gas recuperadas de las 4 estaciones de MAX-DOAS, en círculos azules (UNAM), naranja (Vallejo), rojo (Acatlán) y verde (Cuautitlán), seleccionando solo las recuperaciones en un periodo cercano al paso del satélite (13 a 15h TL) y en círculos de color rosa se grafican los productos OMI-DOMINO, solo en el periodo de estudio de la intercomparación (2013 a 2018).

En estas series, tanto para los productos satelitales y superficiales, se grafican la totalidad de los datos recuperados sin ningún filtro. En el caso de los productos OMI-DOMINO, se grafican las columnas del gas de los pixeles más cercanos a las estaciones donde está instalado un instrumento MAX-DOAS (pixel con centro dentro de un radio de 15km a alguna de las estaciones en superficie). En el caso de los productos MAX-DOAS, se grafican todas las columnas recuperadas dentro de un periodo antes y después del paso del satélite (± 30 min). Es evidente de la figura 6.3 y por lo que

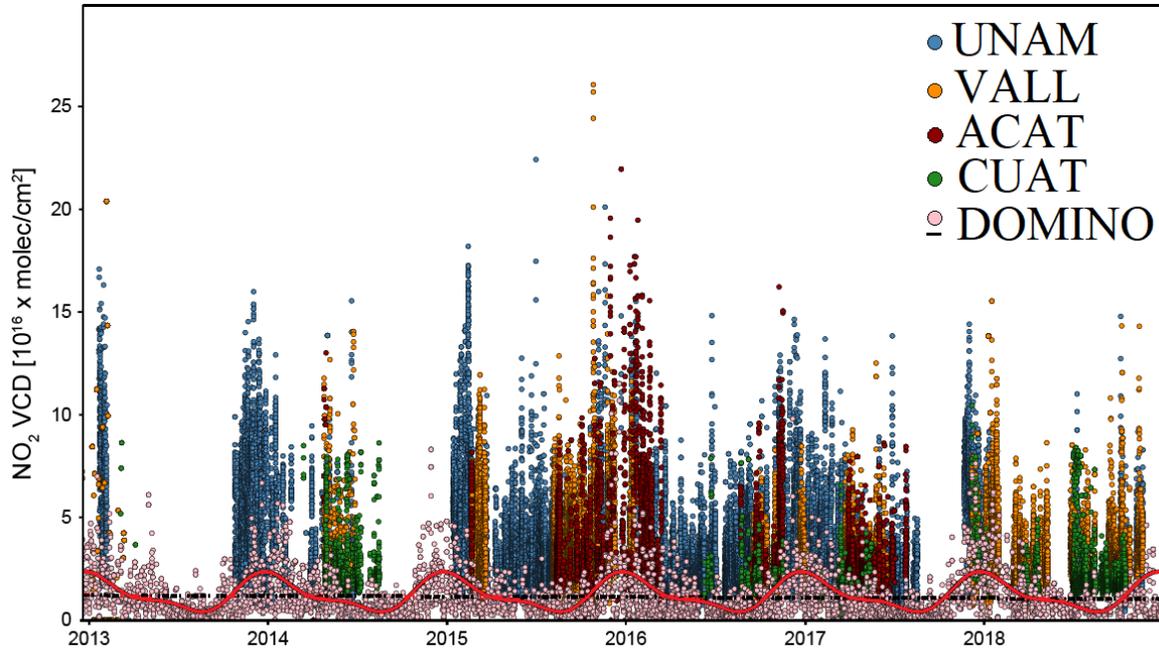


Figura 6.3: Densidad de columna vertical de NO_2 del producto DOMINO entre 2013–2018 (rosa) y los productos de mediciones de MAX-DOAS en tiempos cercanos al paso del satélite $\approx 14:00$ h TL, en el mismo período de años (UNAM/azul, VALL/naranja, ACAT/rojo, CUAT/verde). Tomada de [71].

se presenta más adelante en la figura 6.7, que los valores de MAX-DOAS en la serie de tiempo parecen ser casi el doble de la DCV de DOMINO en los sitios en la zona de la CDMX centro-norte (Acatlán y Vallejo) y al sur (UNAM), mientras que los valores promedio registrados en Cuautitlán, en una ubicación más rural, es cercana a la columna promedio medida por OMI, debido a la subestimación en superficie que suele tener la medición satelital. En la serie de tiempo también destacan los valores máximos de DCV de NO_2 en los meses de invierno (noviembre a febrero), lo que coincide con la época con menos ventilación y mayor frecuencia de inversiones térmicas en la zona, periodo que además cuenta con mayor escasez de lluvia.

El conjunto de datos de NO_2 en superficie se compone de 626 coincidencias totales con OMI (124 después de aplicar los filtros de OMI) para el sitio de la UNAM entre febrero 2013 y junio 2018, 148 coincidencias totales (32 después de los filtros OMI) para Acatlán entre abril 2014 y octubre 2017, 98 coincidencias totales (47 después

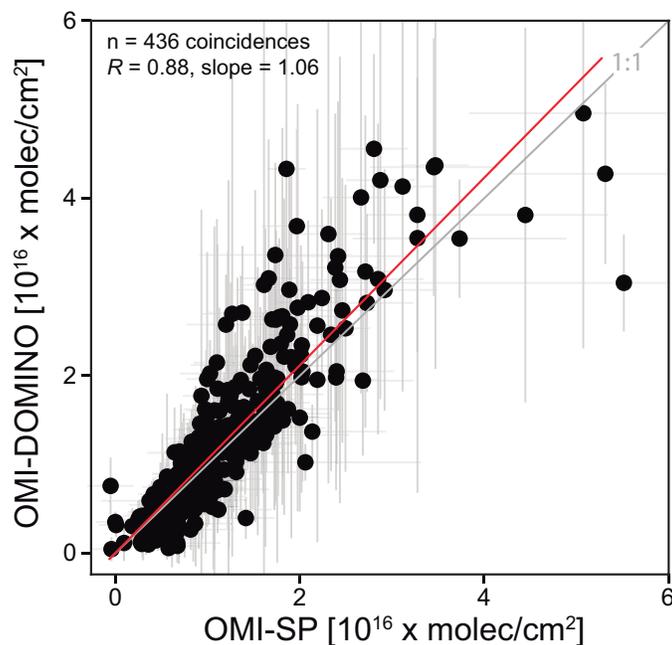


Figura 6.4: Correlación entre productos DOMINO (v2) y los SP (v3) de OMI NO₂. En rojo se grafica la regresión lineal y en gris las barras de error de cada producto.

del filtro OMI) para Cuautitlán entre abril 2014 y octubre 2018, y 88 coincidencias totales (15 después del filtro OMI) para Vallejo entre enero 2013 y noviembre 2018.

Distribución espacial de NO₂ en la CDMX y ZMVM

En este trabajo, los productos de mediciones en superficie se compararon con los productos satelitales DOMINO (v2) y SP (v3) y ambos muestran ser ampliamente consistentes ($R^2=0.77$ y pendiente=1.06), como se presenta en la Figura 6.4, donde se muestra la comparación de ambos productos generados de la misma medición de radiancias espectrales, pero usando una ventana espectral entre 405-465nm y 402-465nm, respectivamente, para recuperar el gas traza. Un estudio previo de las diferencias de ambos productos en Norteamérica [45] concluyó una correlación Pearson de $R^2 = 0.9$, mayor a la encontrada aquí, esto puede deberse a la gran inhomogeneidad de la superficie urbana de la CDMX, con orografía compleja, además de la diferencia en el set de datos comparados, donde aquel estudio analizó mediciones de 2005 y 2006, aquí se compararon recuperaciones de 2016 a 2018. Los AMFs son una

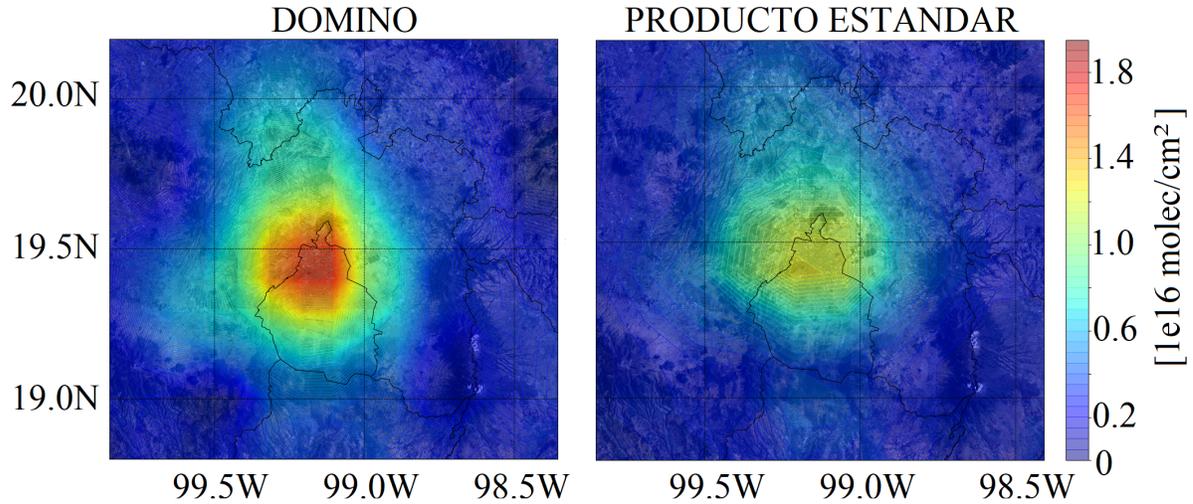


Figura 6.5: Distribución espacial de productos OMI de DCV de NO_2 promediados en el periodo de 2004–2018. **Izquierda:** Producto DOMINO; **Derecha** Producto SP.

variable importante que impacta en la recuperación de la columna troposférica de NO_2 que pudiera estar afectando la mayor dispersión en los datos de la comparación presentada aquí.

Con la variabilidad existente en la atmósfera de la ZMVM, es de esperarse una diferencia entre ambos resultados. El sesgo encontrado entre las mediciones superficiales y los productos de OMI en el Sur de Estados Unidos fue de 27-43 % para SP (v1.5) y 21-33 % para DOMINO (v1.2). Los datos DOMINO fueron recuperados con parámetros de entrada de mayor resolución en su primera versión [51], lo que influyó en un menor sesgo para ese estudio.

Los mapas presentados en esta sección son el resultado de promedios mensuales de del set de datos de OMI con los que se compararon los productos superficiales. Se creó una malla con resolución de $10 \times 10 \text{ km}^2$ cubriendo el total del dominio a analizar (República Mexicana). Se promediaron todas las mediciones disponibles y válidas de DCV de OMI en un radio de 15 km alrededor de cada punto de la malla. Este método de sobre muestreo, tiene el beneficio de promediar, en ocasiones, más de un pixel en un mismo punto de la malla.

Los mapas de la figura 6.5 son el resultado del promedio mensual de los productos DOMINO y SP sobre la ZMVM en el periodo de 2004 a 2018. Se promediaron todas las recuperaciones de ambos productos OMI disponibles en ese periodo; DOMINO (mapa a la izquierda) y SP (mapa a la derecha), donde se observa que la columna de NO₂ de los productos DOMINO (valor máximo $2.0e^{16}molec/cm^2$) resultó mayor que la recuperada con los SP (valor máximo $1.35e^{16}molec/cm^2$). En la figura 6.4 se muestra la comparación entre ambos productos, pero solamente para el mes de abril de 2018, donde la correlación resultó de $R=0.88$ y una $slope=1.06$, donde la tendencia lleva a valores mayores de columna del gas traza en los productos DOMINO.

En ambos mapas resalta que la mayor fuente del gas traza es aproximada, en la parte norte de la CDMX, donde están localizados los instrumentos MAX-DOAS de Acatlán y Vallejo. Esta región de la ZMVM tiene la mayor densidad de población y mayor flujo vehicular [7]. Además, es de notarse que la DCV del NO₂ mayor a $1.0e^{16}molec/cm^2$ se extiende hasta la zona Sur de la CDMX donde se ubica el instrumento UNAM. En la parte norte, se aprecia como hay fuentes del gas en áreas del Estado de México y una parte del sur del estado de Hidalgo, donde se ubica la zona industrial de Tula.

En la figura 6.6 se presentan mapas de las cuatro estaciones del año con los promedios de columna de NO₂ de DOMINO, en el periodo de 2004 a 2018. Para cada promedio estacional se tomaron en cuenta 3 meses; primavera (marzo, abril y mayo), verano (junio, julio, agosto), otoño (septiembre, octubre, noviembre) e invierno (diciembre, enero y febrero). La diferencia en los resultados de invierno y verano en la ZMVM, se relaciona con la climatología de la región, donde el régimen de lluvia se presenta en verano, por lo que un el porcentaje de nubosidad alto merma las mediciones satelitales, además de que la ventilación en el área es más eficiente que en los meses de invierno.

La Figura 6.7 es un mapa con la distribución espacial media de NO₂ sobre la ZMVM de todas las mediciones válidas de DOMINO entre 2013 y 2018, reportado por [71]. Se

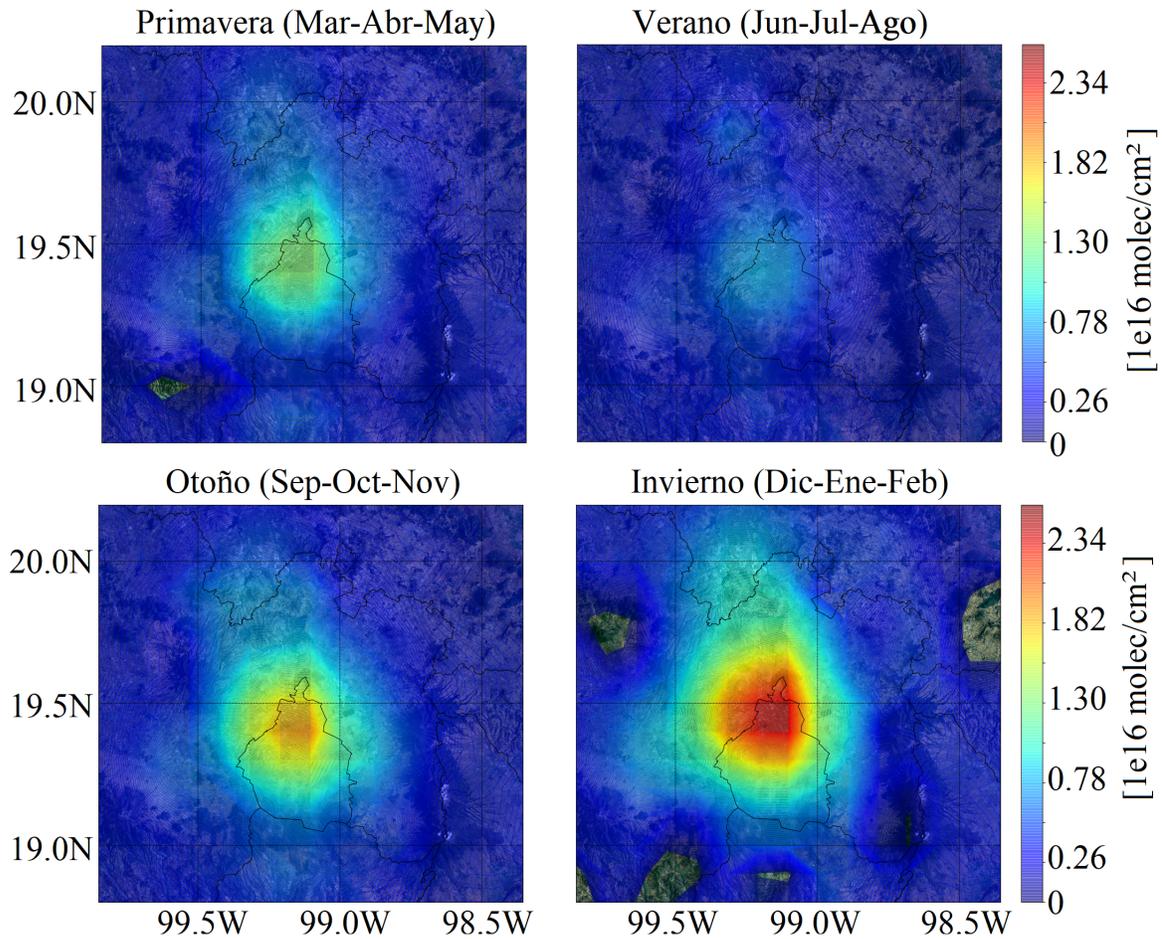


Figura 6.6: Distribución espacial de DCV de NO_2 de DOMINO. Promedios mensuales en el periodo de 2013–2018; **Arriba-Izquierda:** Primavera (MAM), **Arriba-Derecha:** Verano (JJA), **Abajo-Izquierda:** Otoño (SON), **Abajo-Derecha:** Invierno (DEF).

grafican también, los promedios de las DCVs de NO_2 medidos con los MAX-DOAS, cerca del tiempo del paso del satélite (13 - 15 h TL) a partir de las recuperaciones disponibles. El color de los círculos sigue la misma escala de color como los datos de satélite. Cada círculo tiene aproximadamente un radio de 10km, siendo esta una aproximación del rango de detección del instrumento en la superficie. El rango de detección de cada MAX-DOAS depende de la visibilidad, la nubosidad y la altura de la capa de mezcla, de acuerdo a [10].

Esta imagen nos ofrece una evaluación visual y puntual en la distribución de NO_2 en el área de estudio, con la estación de Acatlán con un valor máximo de DCV del gas

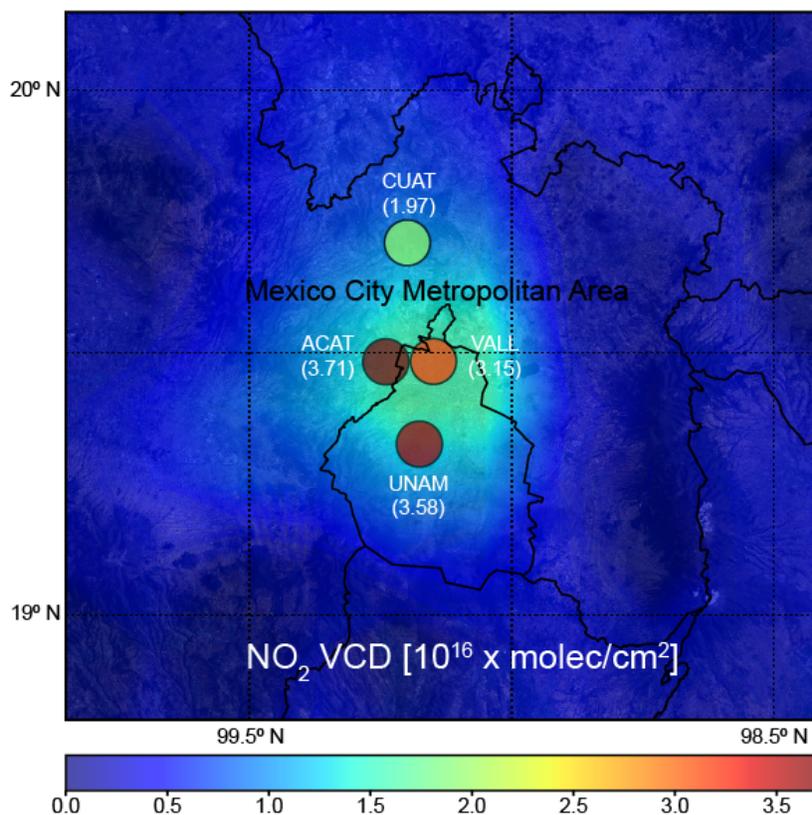


Figura 6.7: Distribución espacial de DCV de NO₂, promedios mensuales de productos OMI-DOMINO en el periodo de 2013 a 2018, y promedios a partir de mediciones con MAX-DOAS en la ZMVM, cerca del paso del satélite (círculos de colores) (**UNAM**: 2013–2018, **ACAT**: 2015–2017, **VALL**: 2015–2018, **CUAT**: 2014–2018). Tomada de Ojeda et.al 2021 [71].

traza de $3.71e^{16} molec/cm^2$, seguida por la estación UNAM con $3.58e^{16} molec/cm^2$ y en tercer lugar Vallejo con $3.15e^{16} molec/cm^2$. De acuerdo a los mapas de la figura 6.5, se podía esperar que Acatlán y Vallejo presentaran una abundancia máxima, pero la estación UNAM no figuraba en los máximos detectados satelitalmente. Esto puede tener diversas explicaciones, tanto que en el presente trabajo la estación UNAM es la que cuenta con un mayor número de recuperaciones de NO₂ válidas, y un periodo de tiempo mayor que las otras 3 estaciones de monitoreo (ver figura 6.2). Otro punto a señalar es que las mediciones satelitales promedian áreas relativamente grandes, y las áreas montañosas y poco contaminadas al sur-oeste de la CDMX pueden incluirse en este promedio (ver figura 3.2), lo que reduciría el valor de columna de NO₂ de los productos satelitales. Resultados como este respaldan la importancia de este tipo de

estudio, para continuar ampliando la red de monitoreo en superficie, y complementar las mediciones satelitales o *in-situ* de esta especie contaminante.

6.2. Comparación con mediciones satelitales

Los sitios estratégicos elegidos para las cuatro estaciones de MAX-DOAS han ayudado a cubrir representativamente una buena parte del área más contaminada de la ZMVM como se mostró en la figura 6.7. En esta sección se muestra la comparación de las DCV de NO₂ recuperadas de mediciones en superficie con los obtenidos de observaciones a bordo del satélite, tomando en cuenta la sensibilidad de dependencia vertical (A_K). Se mencionó previamente sobre las características fotoquímicas de la atmósfera de esta zona altamente urbanizada, además de que su orografía ejerce un forzamiento a un aumento considerable de la altura de la capa límite después de medio día. Estos factores influyen en la dilución y transporte de las especies contaminantes en la columna troposférica y por ende la disminución de la DCV de NO₂ en la hora del paso del satélite, que suele ser alrededor de las 14:00 h TL.

Tomando en cuenta la variabilidad del gas traza, para la comparación se promediaron los datos en superficie en un periodo ± 30 min. del paso del satélite. Esto ayuda a aumentar el total de coincidencias entre los productos de ambos instrumentos [50], tanto por los huecos de ambas mediciones dadas por problemas técnicos, como por los datos de MAX-DOAS eliminados al no cumplir con los filtros de calidad de $\text{DOF} > 1$ y $\text{RMS} < 10\%$. El periodo de tiempo tan corto de la medición de NO₂ con MAX-DOAS en relación con la variabilidad del gas en la atmósfera pueden llevar a que estos criterios no se cumplan.

Como se mencionó en la sección anterior (secc. 5.2), se filtraron los productos OMI por cobertura de nubes y por cercanía a los sitios de monitoreo MAX-DOAS, $< 30\%$ de nubes y pixeles dentro de un radio de 15km. En promedio, la mayoría de los pi-

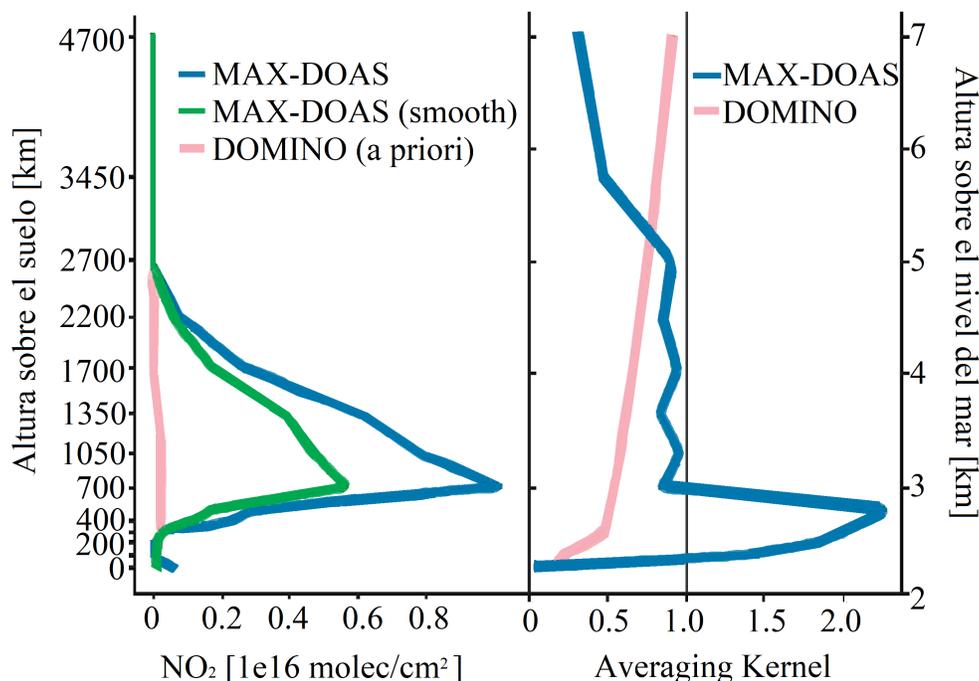


Figura 6.8: **Izquierda:** Perfil MAX-DOAS NO₂ recuperado de la medición del 26 de enero, 2013 (13:55 h TL) sin suavizado (azul) y con suavización con *Averaging Kernels* de OMI (verde). En rosa se muestra el perfil *a-priori* de DOMINO. **Derecho:** *Averaging Kernels* productos de DOMINO (rosa) y MAX-DOAS (azul). La DCV de NO₂ para este día en molec/cm²: MAX-DOAS 8.39×10^{16} , MAX-DOAS suavizado 3.74×10^{16} y DOMINO 3.55×10^{16} . Adaptada de Ojeda et.al 2021 [71]

xeles elegidos, tuvieron un centro a no más de 9km de las estaciones en superficie. Siguiendo el esquema de comparación de instrumentos remotos con características diferentes [80], se crearon los perfiles de MAX-DOAS suavizados siguiendo la ecuación 5.1. La figura 6.8 grafica un ejemplo de las variables involucradas en la ecuación 5.1, para el día 26 de enero de 2013 a las 13:55 h TL.

Un ejemplo de la sensibilidad de ambos instrumentos se grafica en la figura 6.8 del lado derecho; la sensibilidad de MAX-DOAS (azul) y la DOMINO (rosa). La diferencia es importante entre ambos instrumentos, el instrumento OMI presenta una sub-estimación en todo momento, en especial los primeros 500 m sobre la superficie, y mejorando conforme se aleja de la superficie. A diferencia de la sensibilidad de MAX-DOAS, donde hay sobreestimación en los primeros 1000 m sobre la superficie, y una subestimación paulatina a la vez que se aleja del suelo.

Del lado izquierdo de la figura se grafican las columnas parciales de DOMINO_{a-priori} (rosa), y los perfiles de MAX-DOAS antes (azul) y después (verde) de ser suavizado con el vector del *Averaging Kernels* de OMI. El perfil A_K de OMI de 33 niveles, fue interpolado a las 22 columnas parciales de los productos MAX-DOAS.

La baja sensibilidad de OMI es sistemática a este ejemplo en otros días, con un valor de ($A < 0.5$) en los primeros 500 m, esta sensibilidad mejora en alturas más allá de 1500 m sobre el suelo ($0.75 < A > 0.5$), después de los 3000 m sobre el suelo la sensibilidad se mantiene cerca de 1. Conociendo que la altura de la capa de mezcla en el horario del paso del satélite (14:00h LT) varía entre 2300 a 3200 m sobre el suelo [77], durante el año, la sensibilidad de OMI en la detección de NO₂ es reducida en la región de la capa límite, es por esto que la contribución de la medición de OMI en las columnas superficiales es dominada por el *a-priori* para la recuperación de la DCV de NO₂.

Por esto, el proceso de suavización entre ambos productos espera crear un perfil más cercano a la realidad. Como puede verse en la figura 6.8, el perfil suavizado MAX-DOAS (verde) resultó en DCV parcial de NO₂ menor en las primeras capas debajo de los 1000 m sobre el suelo. Como es comprobado más adelante, el método de suavización tiene un efecto para mejorar la correlación entre ambos instrumentos.

Una vez calculados los perfiles suavizados de las 4 estaciones de MAX-DOAS antes descritas (ver figura 6.7), se calculó la correlación entre ambos productos. En la Figura 6.9 se grafican los resultados obtenidos de la comparación del conjunto de datos que cumplieron con los filtros de calidad anteriormente explicados. Se compararon las DCVs de MAX-DOAS con y sin suavizar, junto con las barras de error de DOMINO. El efecto de suavizar las columnas se ve reflejado directamente en el valor del pendiente, duplicando su valor en todos los casos. El coeficiente de correlación de OMI con los valores con (círculos abiertos) y sin suavizar (círculos cerrados) de MAX-DOAS, no tuvieron el mismo efecto.

Las estaciones UNAM y Vallejo tuvieron una mejora en la correlación después de la

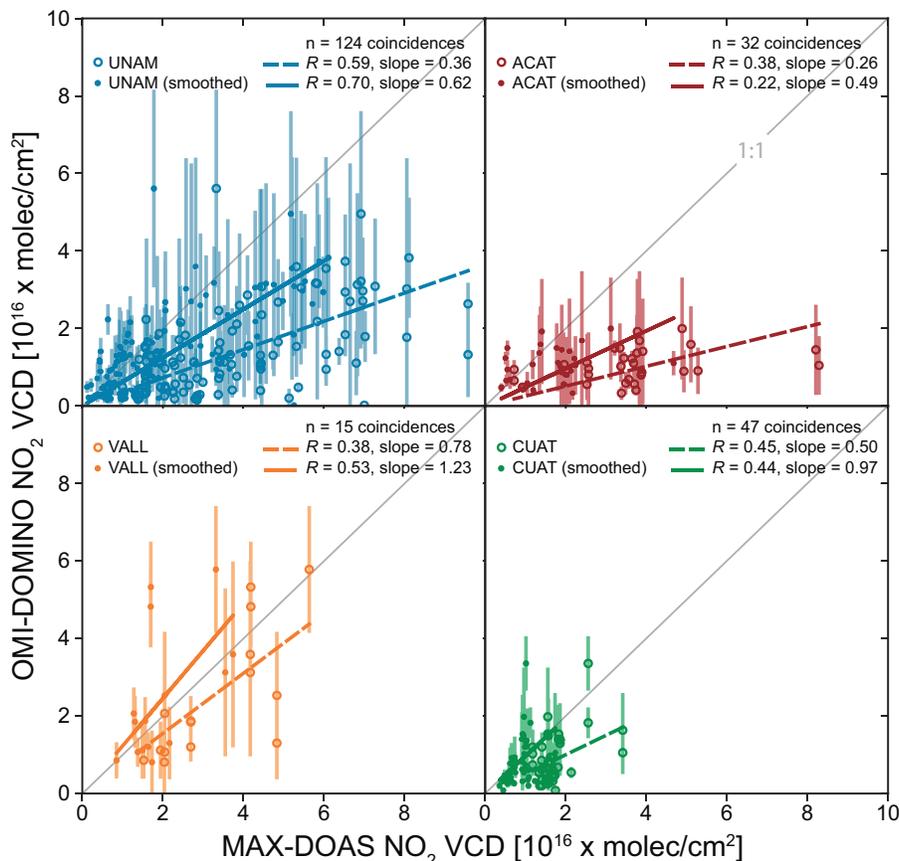


Figura 6.9: Correlación entre las coincidencias de DOMINO y cada uno de los instrumentos de MAX-DOAS. El periodo de medición sobre la ZMVM fue entre 2013–2018. Offset forzado a cero, con (línea discontinua) y sin la suavización (línea continua) con los *Averaging Kernels*. Se muestra UNAM (azul), Vallejo (naranja), Acatlán (rojo), y Cuautitlán (verde). Tomada de Ojeda et.al 2021 [71]

suavización. Para UNAM mejoró el $R=0.59$ a $R=0.70$, para Vallejo fue de $R=0.38$ a $R=0.53$. En estos casos cabe señalar la gran diferencia entre la cantidad de datos válidos, 124 y 15, respectivamente. Después de la suavización en los productos en Acatlán, modificó el coeficiente de correlación de $R=0.38$ a $R=0.22$. En Cuautitlán la diferencia no fue significativa, el coeficiente de correlación cambió de $R=0.45$ a $R=0.44$, además de la ya mencionada pendiente de 0.97 después de suavizar. Los resultados calculados en las 4 estaciones puede deberse a la inhomogeneidad horizontal en la distribución de NO_2 , además de la resolución espacial de OMI, con pixeles de área relativamente mayor al área de detección de MAX-DOAS.

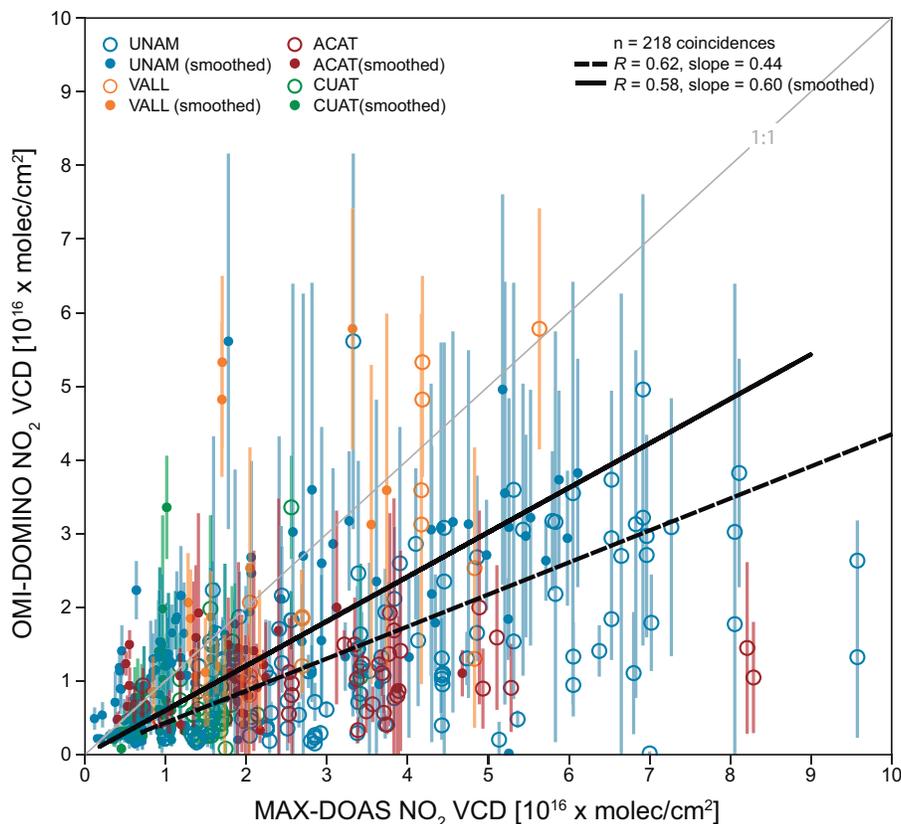


Figura 6.10: Correlación entre las coincidencias de DOMINO y el conjunto de datos de los cuatro instrumentos MAX-DOAS. Comparación sin suavizar (círculos cerrados), comparación con suavizado (círculos abiertos). *Offsets* forzados a cero con una regresión lineal en el conjunto de datos con suavizado (línea continua) y sin suavizar (línea discontinua). Tomada de Ojeda et.al 2021 [71]

Para amortiguar el efecto del tamaño de los píxeles OMI, se calculó un coeficiente de correlación comparando en conjunto los datos válidos de las 4 estaciones MAX-DOAS, con los píxeles OMI cercanos a estas. La figura 6.10 grafica esta comparación, con las 218 coincidencias totales de los 4 instrumentos MAX-DOAS, dando como resultado un coeficiente de correlación $R=0.62$ para los datos sin suavizar y un $R=0.58$ con los datos suavizados. La pendiente en cada caso mejoró de 0.44 a 0.60, respectivamente.

6.3. Comparación con mediciones de RAMA

Para ampliar el estudio se hizo la comparación entre dos mediciones superficiales,

cuyos resultados fueron publicados en 2019 [13] y ampliados en 2021 [71]. Los productos comparados fueron la $DCV_{superficial}$ de NO_2 de los 4 instrumentos MAX-DOAS y las mediciones de RAMA, cuyos instrumentos están colocados en las mismas estaciones de monitoreo, con excepción de la estación Vallejo, dado a la falta de coincidencia en el periodo de medición entre ambos instrumentos, y en este caso se compararon los productos de la estación Camarones de la RAMA, sitiada a 4 km al norte de Vallejo. Para esta comparación, se creó la columna superficial de las columnas parciales de MAX-DOAS del promedio de la razón de mezcla obtenida en las primeras 8 capas (<1050 m) y se calcularon promedios horarios. El ciclo diurno presentado en esta sección es para las coincidencias en el periodo de 2013-2018. La figura 6.11 grafica el ciclo diurno de las 4 estaciones, tanto la columna total como la columna superficial de MAX-DOAS (siguiendo la guía de colores de las figuras previas), igualmente se grafica el ciclo diurno de los productos de RAMA (en rojo). Se agregaron barras de los datos de dispersión de la desviación estándar.

Poniendo atención a la columna superficial de MAX-DOAS, la concentración de NO_2 es menor que los valores superficiales reportados por RAMA, aunque estos siguen la misma tendencia, de un aumento en la concentración del gas por las mañanas y una disminución por la tarde. La figura 6.8 dio una muestra de la subestimación de la columna en los niveles superficiales, lo que puede explicar una menor concentración de la columna superficial de MAX-DOAS.

La concentración máxima de NO_2 de los productos RAMA se encontró en las estaciones de Acatlán y Camarones/Vallejo, con un valor máximo de aproximadamente 40 ppb a las 11 y 10 h TL, respectivamente. La estación UNAM reportó un máximo de concentración de NO_2 de 32 ppb a las 10 h. En estas 3 estaciones el patrón siguió la misma tendencia, un incremento en la concentración de las 8 a las 10-11 h, seguido por un descenso constante a las 17 h. Las estaciones de UNAM y Camarones/Vallejo registran un pequeño incremento en la concentración de NO_2 en las últimas 2 horas del día, asociado al aumento en el tráfico vehicular por el horario de salida de las actividades diarias en la Ciudad. El incremento en las primeras horas de la mañana está relacionado de igual manera al inicio de la actividad vehicular e industrial, aunado a

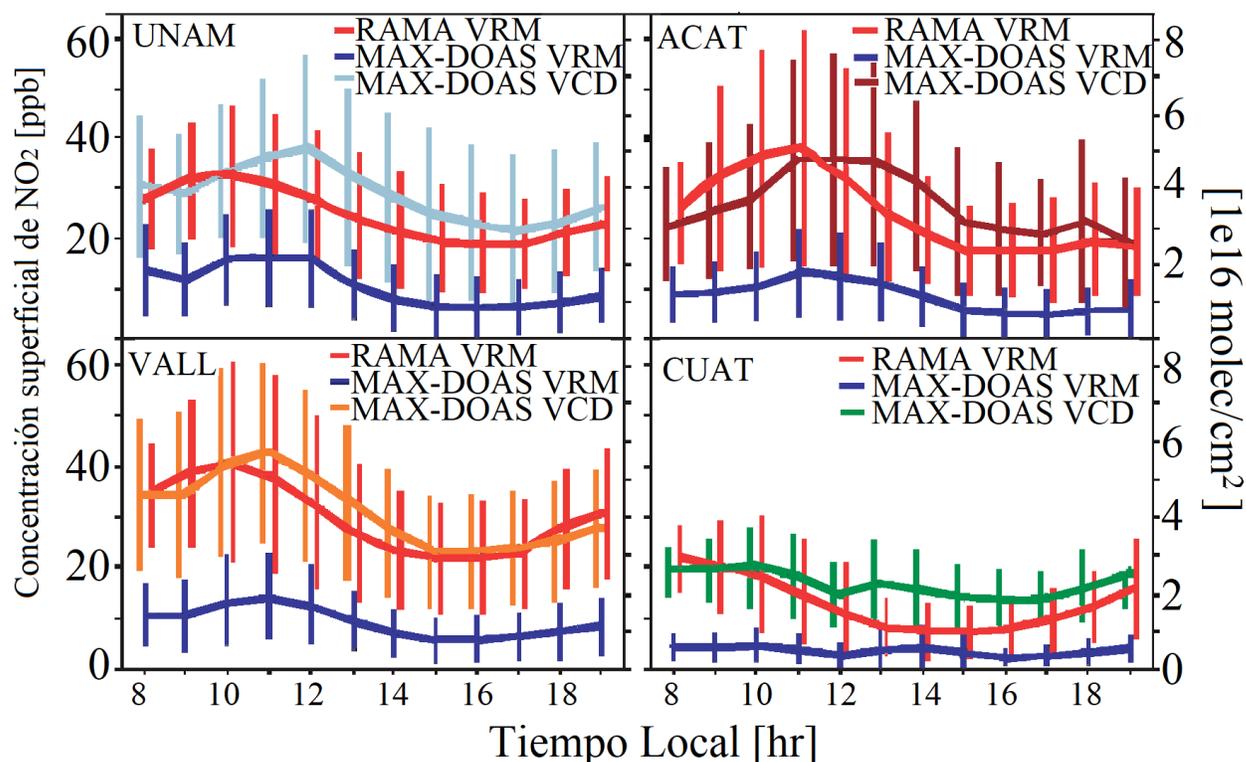


Figura 6.11: Ciclo diario de productos de mediciones RAMA *in situ* y la columna superficial [ppb] y la columna vertical total [molec^2] de mediciones con MAX-DOAS (**Arriba-izquierda**) UNAM, (**Arriba-derecha**) Acatlán, (**Abajo-izquierda**) Vallejo y (**Abajo-derecha**) Cuautitlán. Tomada de Ojeda et.al 2021 [71]

los niveles más bajos de la capa de mezcla.

En la estación Cuautitlán, a diferencias de las otras 3 estaciones, aparte de registrar los valores mínimos de concentración de NO_2 en superficie, el valor máximo se encontró desde las 8h con 22 ppb aproximadamente, con un descenso constante hasta las 14 h, y un incremento constante hasta las 19 h. Esta diferencia se asocia a la localización de los instrumentos, dentro de un parque ecológico a las afueras de la CDMX. El transporte de contaminantes hacia el interior del parque puede explicar el incremento en la concentración por las tardes.

Con el propósito de una óptima comparación entre ambos productos, se calculó un promedio con las razones de mezcla de las primeras 8 capas de las columnas parciales recuperadas por MMF. Al analizar la correlación óptima comparando las primeras columnas parciales de MAX-DOAS con los productos de RAMA, se escogió esta al-

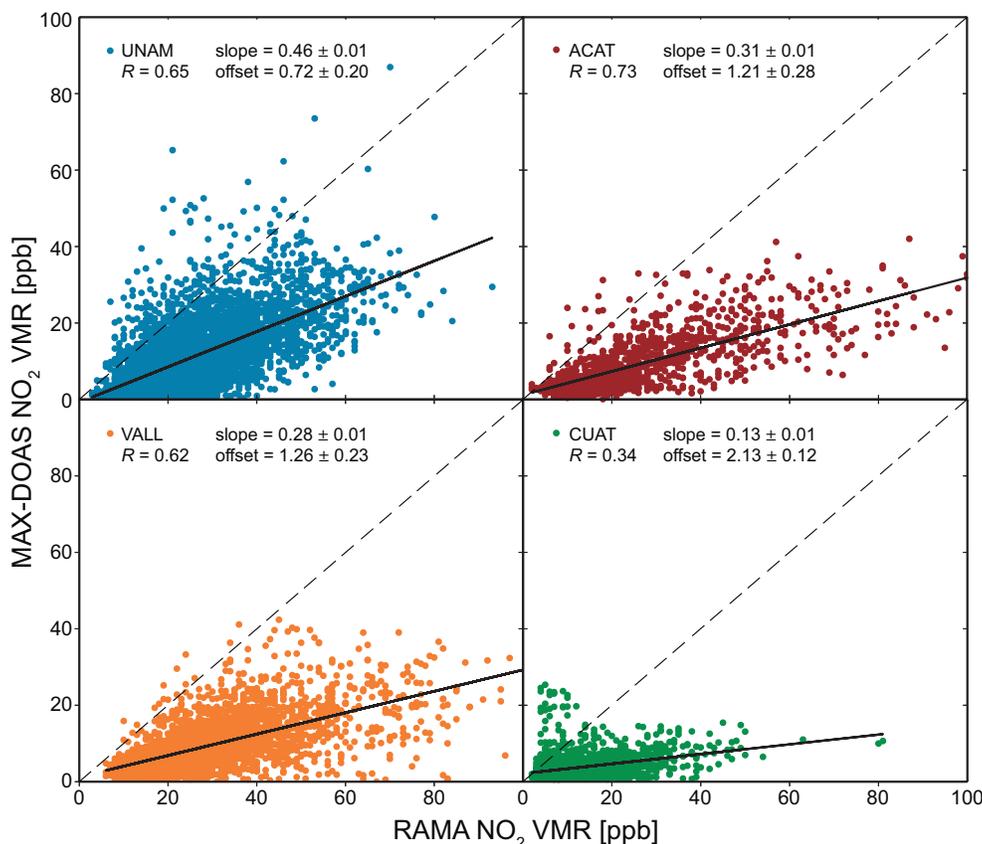


Figura 6.12: Correlación de las coincidencias horarias entre mediciones superficiales RAMA y promedios de volumen de radio de mezcla de MAX-DOAS. Tomada de Ojeda et.al 2021 [71]

tura para mejorar los resultados de la comparación (ver figura 2.6) (ver figura 5.1). En la figura 6.12 se muestra la comparación de los promedios horarios de mediciones superficiales de RAMA y MAX-DOAS. Los coeficientes de correlación calculados resultaron en valores de $R=0.65$ en UNAM, $R=0.73$ en Acatlán, $R=0.62$ en Vallejo y $R=0.34$ en Cuautitlán. Esta baja correlación es consistente en análisis con la Figura 6.11. Es posible que en este sitio, las masas de aire contaminadas que son transportadas por alto son detectadas por el instrumento MAX-DOAS y no por el analizador de gases superficial. Estudios previos estudiaron los eventos de transporte de masas de aire contaminadas en el sitio, [86]. La pendiente de cada estación resultó menor a 0.5 en los cuatro casos. Para la estación UNAM el valor fue de 0.46, Acatlán de 0.31, Vallejo de 0.28 y Cuautitlán de 0.13, la más baja de todas. Esto coincide con los resultados presentados en la figura 6.11 y se debe muy probablemente a que la

distribución vertical no es constante dentro de la capa de mezcla y que el MAX-DOAS no detecta adecuadamente lo que se encuentra cercano a la superficie.

7 Conclusiones

En este trabajo de investigación, se analizó un conjunto de datos diurnos medidos en superficie de las columnas de NO_2 , recuperadas a partir de cuatro instrumentos MAX-DOAS ubicados en la ZMVM, las cuales fueron utilizadas para evaluar el producto satelital de DOMINO, con el fin de calificar la calidad de las columnas verticales del gas recuperadas. En el análisis general de los errores, se encontró que la mayor fuente de error en la recuperación es el error del modelo directo, seguido por el efecto de suavización de la columna vertical, los parámetros del modelo directo y por último el ruido de la medición.

Analizando el periodo completo de la medición entre las 7 y 19 h (TL), en todo el periodo de medición de los instrumentos, para las estaciones de UNAM, Vallejo y Acatlán, resultó en un error igual a 20, 21 y 24 %, respectivamente. Solamente en el periodo del paso del satélite (13-15 h), para las mismas estaciones se obtuvo un 15.5, 16.5 y 16 %, respectivamente. Este error es el esperado para mediciones de esta naturaleza, y nos provee de la información suficiente para interpretar con mayor eficiencia los resultados de las comparaciones de productos satelitales e *in-situ*. Solo para la estación Cuautitlán se encontró una discrepancia en estos factores.

Se compararon también con las concentraciones horarias de medidas en superficie por la red de monitoreo automática de la Ciudad para evaluar el producto cerca de la superficie y analizar la variabilidad diurna del gas traza. Se realizó un análisis interno de la calidad de los datos en el proceso de recuperación a partir de usar el código

MMF. La mayoría de los resultados se presentaron antes en Friedrich et.al 2019 [13] y Ojeda et.al 2021 [71].

Comparación con productos OMI

Para la comparación, se eligieron los mejores productos de ambos instrumentos, descartando los productos que no cumplieron con el filtro de calidad, que involucraba en primer lugar un criterio de coincidencia espacial y temporal entre el par de datos. Además, se tomaron en cuenta las columnas del gas traza recuperadas en días con menos del 30 % de nubosidad, información presente en los productos OMI. Este filtro redujo el número de datos disponibles para la comparación, que se realizó en el periodo de 2013 a 2018, periodo en el que se cuenta con mediciones a partir de la red de monitoreo MAX-DOAS. A pesar de esto, se tuvo un conjunto de datos suficientemente amplio para obtener resultados estadísticamente confiables.

En la comparación se encontró, en general, que las columnas verticales de NO_2 detectadas con el instrumento OMI, son sistemáticamente menores a las mediciones del instrumento MAX-DOAS en la ZMVM. La figura 6.3 muestra la gran diferencia entre las DCVs del gas traza, pero es de resaltar que ambos instrumentos detectan, de manera similar, la variabilidad estacional característica de este gas traza, dadas las condiciones geográficas, climáticas y antropogénicas de la región.

Para la comparación de sensores remotos con distintas configuraciones de observación, se siguió el esquema de Rodgers [80], suavizando los perfiles de MAX-DOAS con el A_K del producto DOMINO para compensar las diferencias en las sensibilidades verticales de cada uno. Se descubrió que después de comparar de manera directa los resultados de cada estación de MAX-DOAS, con los pixeles más cercanos de la observación satelital (centro del pixel dentro de un radio de 15km alrededor de cada estación), sin seguir este esquema, se obtuvieron pendientes de la regresión lineal con valores de 0.36, 0.26, 0.78 y 0.5, para las estaciones de UNAM, Acatlán, Vallejo y Cuautitlán,

respectivamente (fig.6.9). La comparación, después de realizar la corrección descrita compensando por sensibilidad, resultó en valores de pendiente mayores, 0.62, 0.49, 1.23 y 0.97, respectivamente. La mejora de la pendiente obtenida en la comparación entre ambos productos se atribuye a la sensibilidad reducida del instrumento satelital para la detección en superficie, lo que puede confirmarse con los perfiles A_2 de los *Averaging Kernels* del producto DOMINO.

Debido a la resolución espacial de OMI ($13 \times 24 \text{ km}^2$) se hizo una comparación conjunta entre todos los productos válidos de la red MAX-DOAS y DOMINO (fig.6.10), obteniendo pendientes de 0.44 y 0.60, al comparar los productos MAX-DOAS de manera directa y después de la suavización, respectivamente. El coeficiente de correlación, conjuntando las mediciones de las 4 estaciones, fue de $R=0.62$ en la comparación directa y de $R=0.58$ después de la suavización.

Continuando con el análisis de las DCVs de NO_2 , los productos de la red MAX-DOAS y del satélite, nos permitieron crear un mapa de la distribución del gas traza sobre nuestra área de estudio, promediando todos los productos válidos en el periodo de análisis (2013-2018). La distribución de NO_2 sobre la ZMVM se pudo segregar en diferentes estaciones del año y se analizó su variabilidad estacional y tendencia desde el inicio de su registro (2004). El máximo de abundancia del gas concuerda con las columnas medidas desde la superficie, los productos satelitales tienen una detección máxima del gas en la zona norte de la CDMX de $3.3e^{16} \text{ molec/cm}^2$, ajustando al valor de la regresión lineal entre los productos satelitales y superficiales, y extendiéndose a un radio aproximado de 20 km, donde se localizan las estaciones de Acatlán, Vallejo y UNAM, para las que se calculó un valor promedio de 3.71, 3.15 y $3.58e^{16} \text{ molec/cm}^2$, respectivamente. Para la estación Cuautitlán se calculó un valor promedio de columna total de $1.97e^{16} \text{ molec/cm}^2$, con mediciones en un área a las afueras de el área más contaminada, según la distribución de OMI. La diferencia entre el máximo de productos satelitales y superficiales coincide con la subestimación conocida del 20-30 % en la

detección satelital. Teniendo presente este sesgo, se calculó una tendencia estacional de la distribución del gas, a partir de los productos DOMINO (para el tiempo del paso del satélite). Ajustando a la regresión lineal, se encontró una mayor abundancia de NO_2 en los meses de la estación de invierno (DEF) ($4.3e^{16} \text{molec/cm}^2$), seguidos de los meses de otoño (SON) ($3.3e^{16} \text{molec/cm}^2$), primavera (MAM) ($2.16e^{16} \text{molec/cm}^2$) y la estación del año con menos presencia del gas fue en verano (JJA) ($1.6e^{16} \text{molec/cm}^2$) (6.6). Estos resultados concuerdan con la estacionalidad mostrada en la serie de tiempo de la figura 6.3.

Comparación con productos RAMA

Se analizó, también, la variabilidad del gas en superficie con ayuda de los productos horarios de los instrumentos superficiales de mediciones *in-situ* de la RAMA. Con este fin se calculó una "columna superficial" con valores (ppb) correspondientes a las primeras 8 capas recuperadas de mediciones con MAX-DOAS, de altura menor a 1050m. Las cuatro estaciones de la red MAX-DOAS están colocados en el mismo sitio de monitoreo de la RAMA, solo que la estación Vallejo no estaba en funcionamiento en el periodo de mediciones de MAX-DOAS, por lo que se utilizaron los datos de la estación Camarones, situada a 3km al norte de Vallejo. Para las estaciones en la zona de mayor contaminación, se encontró buena correlación ($0.62 < R < 0.73$), y para Cuautitlán se obtuvo un $R=0.34$. En Ojeda et.al [71] se concluyó que la baja correlación en la estación Cuautitlán se explicaba por la capacidad de ambos instrumentos en la detección de NO_2 , cuando la RAMA toma muestras del aire circundante, y MAX-DOAS la columna de atmósfera, este último puede detectar al contaminante proveniente de los alrededores del parque ecológico donde están instalados ambos instrumentos, a diferencia de RAMA que solo detecta los contaminantes dentro. En los cuatro casos, la pendiente de la regresión lineal resultó por debajo de 0.46, debido a que la columna superficial de VMR de MAX-DOAS, fue mucho menor que los valores

reportados por la RAMA.

El análisis entre las mediciones en superficie, ayudó con el análisis del ciclo diurno del contaminante. Las gráficas de la figura 6.11, mostraron el ciclo diurno, del promedio de las mediciones entre ambos instrumentos, la buena correlación encontrada, corrobora capacidad del instrumento MAX-DOAS en la detección de la variabilidad del gas en periodos cortos de tiempo. El ciclo diurno mostró un aumento de la abundancia de NO_2 en las primeras horas del día, con un máximo entre las 10-11 h, y una disminución durante la tarde (12-17 h), asociado a la dinámica de la capa de mezcla y la dilución del NO_2 en ella, además de las reacciones de destrucción del gas traza en una atmósfera fotoquímica. A pesar de las condiciones de la medición en Cuautitlán, la tendencia de los ciclos diurnos dados por ambos productos, es similar entre ellos.

Como nota final, se puede decir que la información que proyectan estos resultados son un incentivo para continuar creciendo la red de monitoreo de MAX-DOAS, y continuar aplicando la metodología de análisis de calidad, descrita en este trabajo, a los productos futuros de la red. Se comprobó que estos instrumentos y el código MMF, son una poderosa herramienta para la detección de NO_2 en la columna troposférica sobre zonas urbanizadas, capaz de detectar la variabilidad del gas traza a lo largo del día y a través de las estaciones del año.

Bibliografía

- [1] U. Nations, *The Worlds Cities in 2018, Data Booklet*. Department of Economics and Social Affairs, Population Division, 2018.
- [2] INEGI and I. N. de Estadística y Geografía, *Presentación de resultados. Censo de Población y Vivienda 2020*. INEGI, 2020.
- [3] U. Nations, *Demographia World Urban Areas. 16th Annual Edition 2020*. Demographia, 2020.
- [4] L. Molina, S. Madronich, J. Gaffney, E. Apel, B. de Foy, J. Fast, S. Ferrare, R. and Herndon, J. Jimenez, B. Lamb, A. Osornio-Vargas, P. Russell, J. Schauer, P. Stevens, R. Volkamer, and M. Zavala, “An overview of the milagro 2006 campaign: Mexico city emissions and their transport and transformation,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 10, pp. 8697–8760, 11 2010.
- [5] V. Velazco, C. Menendez, I. Alduena, D. Escalante, J. Tapia, E. Adaya, and J. Hernandez, “Anatomía de movilidad en México,” *Tinta Roja Ed.*, vol. 1, pp. 1–106, 11 2018.
- [6] INEGI and I. N. de Estadística y Geografía., “Censo de población y vivienda 2020,” 2021.
- [7] SEDEMA, “Inventario de emisiones de la ZMVM 2018,”
- [8] TomTom, “Traffic index ranks urban congestion worldwide.”
- [9] B. Belzowski and A. Ekstrom, “Stuck in traffic: Analyzing real time traffic capabilities of personal navigation devices and traffic phone applications,”
- [10] J. Arellano, A. Kruger, C. Rivera, W. Stremme, M. Friedrich, A. Bezanilla, and M. Grutter, “The max-doas network in Mexico City to measure atmospheric pollutants,” *Atmósfera*, vol. 29, pp. 157–167, 3 2016.

- [11] D. Perner and U. Platt, "Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption," *Res. Lett.*, vol. 6, pp. 917–920, 12 1979.
- [12] T. Danckaert, C. Fayt, M. van Roozendael, I. De Smedt, V. Letocart, A. Merlaud, and G. Pinardi, "Qdoas software user manual; belgian institute for space aeronomy," *Uccle: Brussels, Belgium*, vol. 1, pp. 1–123, 11 2017.
- [13] M. Friedrich, C. Rivera, W. Stremme, Z. Ojeda, J. Arellano, A. Bezanilla, J. García-Reynoso, and M. Grutter, "No₂ vertical profiles and column densities from max-doas measurements in mexico city," *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 12, pp. 2545–2565, 5 2019.
- [14] F. Lutgens, E. Tarbuck, and R. Herman, *The Atmosphere; An Introduction to Meteorology*. Pearson, 2019.
- [15] J. Rosales, T. V., G. Olaiz, and V. Borja, "Los efectos agudos de la contaminacion del aire en la salud de la poblacion: evidencias de estudios epidemiologicos," *Scielo Analytics*, vol. 43, pp. 544–555, 12 2001.
- [16] P. Crutzen, *The role of NO and NO₂ in the chemistry of the troposphere and stratosphere*.
- [17] X. Domenech, "Origen y destino de los contaminantes atmosféricos," *Ed. Miraguano*, vol. 1, pp. 43–62, 1 1991.
- [18] R. Wayne, *The Earth's troposphere. In Chemistry of Atmospheres, and Introduction to the Chemistry of the Atmospheres of Earth, the Planets, and Their Satellites*, vol. 122.
- [19] S. Beirle, M. Platt, and T. Wagner, "Weekly cycle of no₂ by gome measurements: a signature of anthropogenic sources," *Atmos. Chem. and Phys.*, vol. 3, pp. 2225–2232, 12 2003.
- [20] J. Seinfeld and S. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley-Interscience, 2016.
- [21] D. Lee, I. Kohler, E. Grobler, F. Rohrer, R. Sausen, L. Gallardo-Klenner, J. Olivier, Dentener, and A. Bouwman, "Estimates of global nox emissions and their uncertainties," *Atmos. Environ.*, vol. 31, pp. 1735–1749, 6 1997.
- [22] P. Magill and R. Benoiel, "Air pollution in los angeles county," *Ind. Eng. Chem*, vol. 44, pp. 1347–1351, 6 1952.

- [23] G. C. de Expertos, “Manual del sector de la energía: Quema de combustibles,” *Advanced Earth and Space Science*, vol. 1, pp. 1–43, 1 1996.
- [24] B. Finlayson-Pitts and J. Pitts Jr, *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and applications*.
- [25] Loeb and J. Clim, “Earth’s energy budget,” 2021.
- [26] N. Loeb, B. Wielicki, D. Doelling, G. Smith, D. Keyes, S. Kato, N. Manalo, and T. Wong, “Toward optimal closure of the earth’s top-of-atmosphere radiation budget,” *J. of Climate*, vol. 22, pp. 748–766, 2 2009.
- [27] N. Loeb, G. Johnson, T. Thorsen, J. Lyman, F. Rose, and S. Kato, “Satellite and ocean data reveal marked increase in earth’s heating rate,” *Geoph. Res. Lett.*, vol. 48, pp. 1–8, 6 2021.
- [28] S. Yilmaz, *Retrieval of Atmospheric Aerosol and Trace Gas Vertical Profiles using Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy*, vol. 1. University of Heidelberg, 2012.
- [29] G. S. University, “Blue sky and mie and rayleigh scattering.”
- [30] U. Platt and J. Stutz, *Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) - Principles and Applications*. Springer, 2008.
- [31] U. Platt, *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*.
- [32] C. Frankenberg, J. Meirink, M. van Weele, U. Platt, and T. Wagner, “Assessing methane emissions from global space-borne observations,” *Science*, vol. 308, pp. 1010–1014, 1 2005.
- [33] J. Grainger and J. Ring, “Anomalous fraunhofer line profiles,” *Nature*, vol. 193, pp. 762–762, 2 1962.
- [34] R. Kurucz, I. Furenlid, J. Brault, and L. Testerman, *Solar flux atlas from 296 to 1300 nm*. Nat. Sol. Obs. Atlas, 1984.
- [35] G. Honninger, C. von Friedeburg, and U. Platt, “Multi axis differential optical absorption spectroscopy (max-doas),” *Atmos. Chem. Phy.*, vol. 4, pp. 231–254, 2 2004.

- [36] D. Constantin, A. Merlaud, M. Van Roozendael, M. Voiculescu, C. Fayt, F. Hendrick, G. Pinardi, and L. Georgescu, "Measurements of tropospheric no₂ in romania using a zenith-sky mobile doas system and comparisons with satellite observations," *MDPI*, vol. 13, pp. 3922–3940, 03 2013.
- [37] G. Greenblatt, J. Orlando, J. Burkholder, and A. Ravishankara, "Absorption measurements of oxygen between 330 and 1140 nm," *J. Geophys. Res.*, vol. 95, pp. 18577–18582, 10 1990.
- [38] R. Spurr, T. Kurosu, and K. Chance, "A linearized discrete ordinate radiative transfer model for atmospheric remote-sensing retrieval," *J. Quant. Spectrosc. Radiat.*, vol. 68, pp. 689–735, 3 2001.
- [39] R. Spurr, "A linearized pseudo-spherical vector discrete ordinate radiative transfer code for forward model and retrieval studies in multilayer multiple scattering media," *J. Quant. Spectrosc. Radiat.*, vol. 102, pp. 316–342, 11 2006.
- [40] R. Spurr, "Users guide vlidort version 2.6," vol. 1, no. 1, pp. 1–122.
- [41] A. Tikhonov, "On the solution of incorrectly stated problems and a method of regularization," *Soviet Mathematics*, vol. 4, pp. 1035–1038, 4 1963.
- [42] K. Boersma, H. Eskes, and E. Brinksma, "Error analysis for tropospheric no₂ retrieval from space," *Jour. Geo. Res.*, vol. 109, pp. 1255–1267, 2 2004.
- [43] P. Levelt, G. Van den Oord, M. Dobber, A. Malkki, H. Visser, J. de Vries, P. Stammes, J. Lundell, and H. Saari, "The ozone monitoring instrument," *IEEE Trans. Geos. and Rem. Sens.*, vol. 44, pp. 1093–1101, 5 2006.
- [44] K. Boersma, H. Eskes, R. Dirksen, R. van der A, J. Veefkind, P. Stammes, V. Huijnen, Q. Kleipool, M. Sneep, J. Claas, J. Leitão, A. Richter, Y. Zhou, and D. Brunner, "An improved retrieval of tropospheric no₂ columns from the ozone monitoring instrument," *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 4, pp. 1905–1928, 11 2011.
- [45] L. Lamsal, R. Martin, A. Donkelaar, E. Celarier, E. Bucsela, K. Boersma, R. Dirksen, C. Luo, and Y. Wang, "Indirect validation of tropospheric nitrogen dioxide retrieved from the omi satellite instrument: Insight into the seasonal variation of nitrogen oxides at northern midlatitudes," *J. Geophys. Res.*, vol. 115, pp. 1–15, 3 2010.

- [46] K. Chan, Z. Wang, A. Ding, K. Heue, Y. Shen, J. Wang, F. Zhang, Y. Shi, N. Hao, and M. Wenig, “Max-doas measurements of tropospheric no₂ and hcho in nanjing and a comparison to ozone monitoring instrument observations.,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 19, p. 1005110071, 9 2019.
- [47] Y. Wang, J. Lampel, P. Xie, S. Beirle, A. Li, D. Wu, and T. Wagner, “Ground-based max-doas observations of tropospheric aerosols, no₂, so₂ and hcho in wuxi, china, from 2011 to 2014,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 17, p. 21892215, 2 2017.
- [48] Y. Kanaya, H. Irie, H. Takashima, H. Iwabuchi, H. Akimoto, K. Sudo, M. Gu, J. Chong, Y. Kim, H. Lee, A. Li, F. Si, J. Xu, P. Xie, W. Liu, A. Dzhola, O. Postylyakov, V. Ivanov, E. Grechko, S. Terpugova, and M. Panchenko, “Long-term max-doas network observations of no₂ in russia and asia (madras) during the period 20072012: Instrumentation, elucidation of climatology, and comparisons with omi satellite observations and global model simulations,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 14, p. 79097927, 9 2014.
- [49] R. Shaiganfar, S. Beirle, H. Petetin, Q. Zhang, M. Beekmann, and T. Wagner, “New concepts for the comparison of tropospheric no₂ column densities derived from car-max-doas observations, omi satellite observations and the regional model chimere during two megapoli campaigns in paris 2009/10.,” *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 8, p. 28272852, 7 2015.
- [50] G. Pinardi, M. Van Roozendaal, F. Hendrick, N. Theys, N. Abuhassan, A. Bais, F. Boersma, A. Cede, J. Chong, and S. Donner, “Validation of tropospheric no₂ column measurements of gome-2a and omi using max-doas and direct sun network observations,” *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 13, p. 61416174, 11 2020.
- [51] K. Boersma, H. Eskes, J. Veefkind, E. Brinksma, R. Van der A, M. Sneep, G. Van den Oord, P. Levelt, P. Stammes, J. Gleason, and E. Bucsela, “Near-real time retrieval of tropospheric no₂ from omi,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 7, pp. 2103–2118, 2 2007.
- [52] N. Krotkov, L. Lamsal, E. Celarier, W. Swartz, S. Marchenko, E. Bucsela, K. Chan, M. Wening, and M. Zara, “The version 3 omi no₂ standard product,” *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 10, pp. 3113–3149, 9 2017.
- [53] J. Hains, K. Boersma, M. Kroon, R. Dirksen, R. Cohen, A. Perring, E. Bucsela, V. Volten, D. Swart, A. Richter, F. Wittrock, A. Schoenhardt, T. Wagner,

- O. Ibrahim, M. Roozendael, G. Pinardi, J. Gleason, J. Veefkind, and P. Levelt, "Testing and improving omi domino tropospheric no₂ using observations from the dandelions and intex-b validation campaigns," *J. Geoph. Res. Atmos.*, vol. 115, pp. 1–20, 3 2010.
- [54] E. Bucsela, N. Krotkov, E. Celarier, N. Lamsal, S. W., P. Bhartia, K. Boersma, J. Veefkind, J. Gleason, and K. Pickering, "A new stratospheric and tropospheric no₂ retrieval algorithm for nadir-viewing satellite instruments: applications to omi," *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 6, p. 26072626, 10 2013.
- [55] R. Voors, R. Dirksen, M. Dobber, and P. Levelt, "Omi in-flight wavelength calibration and the solar reference spectrum," *ESA publication*, vol. 1, pp. 1–6, 7 2006.
- [56] ESA, "European centre for medium-range weather forecasts."
- [57] M. Dobber, Q. Kleipool, R. Dirksen, P. Levelt, G. Jaross, S. Taylor, T. Kelly, L. Flynn, G. Leppelmeier, and N. Rozemeijer, "Validation of ozone monitoring instrument level-1b data products," *J. Geophys. Res.*, vol. 116, pp. 1–12, 4 2008.
- [58] F. Dentener, W. Peters, M. Krol, M. van Weele, P. Bergamaschi, and J. Lelieveld, "Interannual variability and trend of ch₄ lifetime as a measure for oh changes in the 1979-1993 time period," *Jour. Geo. Res.*, vol. 108, pp. 1–12, 08 2003.
- [59] F. Herron-Thorpe, B. Lamb, G. Mount, and J. Vaughan, "Evaluation of a regional air quality forecast model for tropospheric no₂ columns using the omi/aura satellite tropospheric no₂ columns using the omi/aura satellite tropospheric no₂ product," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 10, pp. 8839–8854, 11 2010.
- [60] J. Dehaan, P. Bosma, and J. Hovenier, "The adding method for multiple scattering of polarized light," *Astron. Astrophys.*, vol. 183, pp. 371–391, 8 1987.
- [61] P. Stammes, J. De Haan, and J. Hovenier, "The polarized internal radiation field of a planetary atmosphere," *Astron. Astrophys.*, vol. 225, pp. 239–259, 11 1989.
- [62] V. Huijnen, J. Williams, M. Van Weele, T. Noije, M. Krol, F. Dentener, A. Segers, S. Houweling, W. Peters, A. Laat, K. Boersma, P. Bergamaschi, P. Velthoven, P. Sager, H. Eskes, F. Alkemade, M. Scheele, P. Nédélec, and H. Pätz, "The global chemistry transport model tm5: Description and evaluation of the tropospheric chemistry version 3.0.," *Geosci. Model Dev.*, vol. 3, p. 445473, 10 2010.

- [63] S. Strahan, B. Duncan, and P. Hoor, “Observationally derived transport diagnostics for the lowermost stratosphere and their application to the gmi chemistry and transport model,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 7, pp. 2435–2445, 5 2007.
- [64] E. Bucsela, E. Celarier, M. Wenig, J. Gleason, J. Veefkind, K. Boersma, and E. Brinksma, “Algorithm for no₂ vertical column retrieval from the ozone monitoring instrument,” *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. 44, pp. 1245–1258, 5 2006.
- [65] L. Lamsal, N. Krotkov, E. Celarier, W. Swartz, K. Pickering, E. Bucsela, J. Gleason, R. Martin, S. Philip, H. Irie, A. Cede, J. Herman, A. Weinheimer, J. Szykman, and T. Knepp, “Evaluation of omi operational standard no₂ column retrievals using in situ and surface-based no₂ observations,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 14, pp. 11587–11609, 11 2014.
- [66] M. Chin, T. Diehl, Q. Tan, J. Prospero, R. Kahn, L. Remer, H. Yu, A. Sayer, H. Bian, I. Geogdzhayev, B. Holben, S. Howell, B. Huebert, N. Hsu, D. Kim, T. Kucsera, R. Levy, M. Mishchenko, X. Pan, P. Quinn, G. Schuster, D. Streets, S. Strode, O. Torres, and X. Zhao, “Multi-decadal aerosol variations from 1980 to 2009: A perspective from observations and a global model,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 14, p. 36573690, 4 2014.
- [67] J. Veefkind, “Global satellite analysis of the relation between aerosols and short-lived trace gases,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 11, pp. 1255–1267, 2 2011.
- [68] T. Verhoelst, S. Compernelle, G. Pinardi, J. Lambert, H. Eskes, K. Eichmann, A. Fjærraa, J. Granville, S. Niemeijer, A. Cede, M. Tiefengraber, F. Hendrick, A. Pazmiño, A. Bais, A. Bazureau, K. Boersma, K. Bogner, A. Dehn, S. Donner, A. Elokhov, M. Gebetsberger, F. Goutail, M. Grutter, A. Gruzdev, M. Gratsea, G. Hansen, H. Irie, N. Jepsen, Y. Kanaya, D. Karagkiozidis, R. Kivi, K. Kreher, P. Levelt, C. Liu, M. Müller, M. Navarro, A. Piters, J. Pommereau, T. Portafaix, O. Puentedura, R. Querel, J. Remmers, A. Richter, J. Rimmer, C. Rivera, L. Saavedra, V. Sinyakov, K. Strong, M. Van Roozendaal, J. Veefkind, T. Wagner, F. Wittrock, M. Yela González, , and C. Zehner, “Ground-based validation of the copernicus sentinel-5p tropomi no₂ measurements with the ndacc zsl-doas, max-doas and pandonia global networks,” *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 14, pp. 481–510, 5 2021.
- [69] J. Jahnke, *Continous Emission Monitoring: Theory and Practice*, vol. 1.

- [70] A. Salcido, S. Carreon, T. Georgiadis, A. Celada, and T. Castro, “Lattice wind description and characterization of mexico city local wind events in the 20012006 period.,” *Climate*, vol. 3, pp. 542–562, 7 2015.
- [71] Z. Ojeda, C. Rivera, M. Friedrich, W. Stremme, A. Bezanilla, E. Arellano, and M. Grutter, “Evaluation of omi no2 vertical columns using max-doas observations over mexico city,” *MDPI Remote Sensing*, vol. 13, pp. 1–19, 2 2021.
- [72] C. Rivera, W. Stremme, and M. Grutter, “Nitrogen dioxide doas measurements from ground and space: Comparison of zenith scattered sunlight ground-based measurements and omi data in central mexico,” *Atmosfera*, vol. 26, pp. 401–414, 3 2013.
- [73] B. Holben, T. Eck, I. Slutsker, D. Tanre, J. Buis, A. Setzer, E. Vermote, J. Reagan, Y. Kaufman, T. Nakajima, F. Lavenu, I. Jankowiak, and A. Smirnov, “Automatic sun and sky scanning radiometer system for network aerosol monitoring,” *Remote Sens. Environ.*, vol. 66, pp. 1–16, 10 1998.
- [74] GSFC, “Aeronet (aerosol robotic network).”
- [75] J. Reid, T. Eck, C. Sundar, P. Hobbs, and B. Holben, “Use of the angstrom exponent to estimate the variability of optical and physical properties of aging smoke particles in brazil,” *J. Geoph. Res. Atmos.*, vol. 104, pp. 27473–27489, 11 1999.
- [76] G. Carabali, H. Estévez, M. Valdés, R. Bonifaz, D. Riveros, V. Velasco, and F. Vazquez, “Aerosol climatology over the mexico city basin: Characterization of optical properties,” *Elsevier*, vol. 194, pp. 190–201, 9 2017.
- [77] J. García-Franco, W. Stremme, A. Bezanilla, A. Ruiz-Angulo, and M. Grutter, “Variability of the mixed-layer height over mexico city,” *Bound. Layer Meteorol.*, vol. 169, p. 493507, 2 2018.
- [78] C. Rodgers, “Retrieval of atmospheric temperature and composition from remote measurements of thermal radiation,” *Advanced Earth and Space Science*, vol. 14, pp. 609–624, 11 1976.
- [79] C. Rodgers, *Inverse Methods for Atmospheric Sounding. Theory and Practice*. World Scientific Publishing Co., 2000.

- [80] C. Rodgers and B. Connor, “Intercomparison of remote sounding instrument,” *J. Geoph. Res.*, vol. 108, pp. 1–14, 2 2003.
- [81] J. Baylon, W. Stremme, M. Grutter, F. Hase, and T. Blumenstock, “Background CO_2 levels and error analysis from ground-based solar absorption measurements in central Mexico,” vol. 10, no. 7, pp. 2425–2434.
- [82] U. Friess, S. Beirle, L. Alvarado Bonilla, T. Bösch, M. Friedrich, F. Hendrick, A. Pitters, A. Richter, M. van Roozendaal, V. Rozanov, E. Spinei, J. Tirsitz, T. Vlemmix, T. Wagner, and Y. Wang, “Intercomparison of max-doas vertical profile retrieval algorithms: Studies using synthetic data,” *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 12, p. 21552181, 4 2019.
- [83] K. Chance and R. Spurr, “Ring effect studies: Rayleigh scattering, including molecular parameters for rotational Raman scattering, and the Fraunhofer spectrum,” *Appl. Opt.*, vol. 36, pp. 5224–5230, 1 1997.
- [84] K. Chance and R. Kurucz, “An improved high-resolution solar reference spectrum for Earth’s atmosphere measurements in the ultraviolet, visible, and near infrared,” *Jour. Quant. Spec. Rad. Trans.*, vol. 111, p. 12891295, 1 2010.
- [85] T. Wagner, S. Beirle, and T. Deutschmann, “Three-dimensional simulation of the ring effect in observations of scattered sun light using Monte Carlo radiative transfer models,” *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 2, p. 113124, 4 2009.
- [86] M. Melamed, R. Basaldud, R. Steinbrecher, S. Emeis, L. Ruíz-Suárez, and M. Grutter, “Detection of pollution transport events southeast of Mexico City using ground-based visible spectroscopy measurements of nitrogen dioxide,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 9, p. 48274840, 7 2009.

