

## 基于多轴差分吸收光谱技术测量对流层 HCHO 垂直分布

田鑫<sup>1,2</sup>, 徐晋<sup>2</sup>, 谢品华<sup>1,2,3\*</sup>, 李昂<sup>2</sup>, 胡肇焜<sup>2</sup>, 李晓梅<sup>2</sup>, 任博<sup>1,2</sup>, 吴子扬<sup>1,2</sup>

1. 中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽合肥 230026
2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽合肥 230031
3. 中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心, 福建厦门 361021

**摘要** 甲醛(HCHO)在大气光化学反应中扮演着重要的角色,是一种重要的气溶胶前体物和光化学氧化指示剂。大气中 HCHO 的来源主要是直接排放和光化学反应生成。大气光化学反应与太阳辐射强度密切相关,一般来说,太阳辐射强度越强,大气光化学反应越剧烈,HCHO 的二次来源产率也就越高。故针对 HCHO 的研究成为当今大气环境研究的一个重要课题。介绍了基于多轴差分吸收光谱技术(MAX-DOAS)获取对流层 HCHO 垂直柱浓度(VCD)及垂直廓线的反演算法。该方法是基于非线性最优估算法的两步反演方法,首先反演气溶胶垂直廓线,然后在此基础上反演 HCHO 垂直廓线。其中第二步气体廓线反演时,气溶胶廓线类型会影响气体廓线反演的权重函数从而影响气体垂直廓线反演的精度,为此,研究了三种不同气溶胶廓线类型(指数型、高斯型和玻尔兹曼型)对 HCHO 垂直廓线反演的影响。结果表明,在三种气溶胶廓线类型条件下,当气溶胶光学厚度(AOD)为 0.1 时,气体反演的总误差、平均核的包络线、灵敏高度上限、自由度以及 HCHO 垂直廓线结果都比较接近,即气溶胶廓线类型对 HCHO 垂直廓线反演的影响很小。而对于 200 m 以下(含 200 m)的近地面,通过指数型、高斯型和玻尔兹曼型气溶胶廓线获取的 HCHO 体积混合比(VMR)与真实 HCHO VMR 的差异分别为 36.89%, -0.04% 和 23.30%,表明使用指数型和玻尔兹曼型气溶胶廓线类型反演 HCHO 垂直廓线会高估近地面 HCHO 浓度,而高斯型气溶胶廓线类型则正好相反。此外,还反演了北京国科大站点一次污染过程中 HCHO 的垂直廓线,分析了污染过程中 HCHO 的垂直分布特征。结果表明,HCHO 主要集中在 1.0 km 以下且一天中高值出现在午后,主要来自于本地产生,即西南风将污染的 VOCs 气团带到观测点,经过本地的光化学反应产生 HCHO 而积累,造成了此次 HCHO 浓度升高。结合气流后向轨迹分析,来自站点西南方向的输送是引起 HCHO 污染的重要原因。故观测站点的 HCHO 主要受污染输送和二次氧化的影响。最后对比了此次污染过程中不同气溶胶条件对 HCHO 廓线反演的误差影响。结果显示,气溶胶浓度高时,反演的灵敏高度和自由度下降,反演的高度分辨率下降,且反演总误差增加。

**关键词** 多轴差分吸收光谱; HCHO 垂直分布; 反演算法; 气溶胶廓线类型; 污染过程

**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)08-2325-07

## 引言

甲醛(HCHO)是大气中一种丰富的有机碳化合物,也是烃类基本氧化循环的中间产物。HCHO 是一种短寿命气体,但其几乎参与所有大气光化学反应,是一种大气反应活性指示剂<sup>[1]</sup>;同时 HCHO 对人类健康有不良影响,例如破坏口腔纤维和上皮细胞以及致癌<sup>[2]</sup>。对流层的甲醛主要来源包

括:一次来源,如:生物燃烧,火山喷发和机动车尾气等不完全燃烧;二次污染来源,主要为醛基的光氧化过程产生,因此甲醛被作为挥发性有机物的指示剂;很少一部分 HCHO 是由植被直接排放产生的<sup>[1-2]</sup>。HCHO 的汇主要是通过光氧化反应被氧化成 HO<sub>2</sub> 自由基,随后 HO<sub>2</sub> 自由基被进一步氧化生成 OH<sup>[1,3]</sup>。研究大气中的 HCHO,对于量化大气光氧化反应及其对气溶胶形成的贡献和有效控制光化学污染都至关重要。

收稿日期:2018-12-27, 修订日期:2019-04-02

基金项目:国家自然科学基金项目(41530644, 41605013)资助

作者简介:田鑫,女,1990年生,中国科学技术大学博士研究生

\* 通讯联系人 e-mail: phxie@aiofm.ac.cn

e-mail: xtian@aiofm.ac.cn

用于测量 HCHO 的方法主要有点式采样法、傅里叶变换红外光谱学 (FTIR)<sup>[4]</sup>、可调谐二极管激光吸收光谱仪 (TDLAS)<sup>[5]</sup> 以及主动和被动差分光学吸收光谱技术 (DOAS)<sup>[1-3, 6-9]</sup>。多轴差分吸收光谱技术 (MAX-DOAS) 可以同时获得痕量气体的垂直柱浓度 (VCD)、体积混合比 (VMR) 和垂直分布信息<sup>[1-3, 6-9]</sup>。目前, 利用 MAX-DOAS 的研究主要是获取对流层 NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCHO, BrO 和 HONO 垂直柱浓度, 以及获取 NO<sub>2</sub> 的垂直分布特征。由于 HCHO 在大气中含量低, 测量光谱信噪比低等原因, 对 HCHO 垂直分布特征的研究较少。

本文主要介绍了利用 MAX-DOAS 技术获取对流层 HCHO 垂直分布的方法, 研究了 3 种气溶胶廓线类型对 HCHO 垂直廓线反演的影响, 并利用该方法获取了一次污染过程 HCHO 的垂直分布特征以及污染过程中不同气溶胶浓度对 HCHO 垂直廓线反演的误差影响。

## 1 原理

### 1.1 MAX-DOAS 柱浓度反演原理

MAX-DOAS 技术是以太阳散射光作为光源, 利用气体分子对太阳辐射的吸收特征对气体进行定性、定量测量的一种光学遥测技术<sup>[7]</sup>。入射太阳光经过气体吸收和散射衰减后的光强和原始光强的定量关系可由 Lambert-Beer 定律给出

$$\ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = -\sigma(\lambda) \int_0^L c(s) ds \quad (1)$$

$$\text{令} \quad \text{SCD}_i = \int c_j(s) ds \quad (2)$$

$$\text{则有} \quad \ln \left[ \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right] = -\sum_j \sigma'_j(\lambda) \text{SCD} \quad (3)$$

其中,  $I(\lambda)$  为仪器测量过程中气体吸收的光谱强度,  $I_0(\lambda)$  为原始光强,  $\sigma(\lambda)$  为气体在波长  $\lambda$  处的吸收截面,  $\sigma'_j(\lambda)$  为气体的窄带吸收截面,  $s$  为入射光通过大气的路径长度,  $c(s)$  为气体的浓度,  $\text{SCD}_i$  为气体的斜柱浓度 (slant column density, SCD), 等式左边为差分光学厚度。然后通过最小二乘方法拟合就可以解析出痕量气体的斜柱浓度。

利用上面方法获得的各个仰角  $\alpha$  下的  $d\text{SCD}_\alpha$ 。虽然扣除了夫琅禾费结构的干扰, 但是包括了对流层和平流层吸收两部分信号。本文研究的是对流层 HCHO, 因此必须把平流层吸收扣除掉。在同一个测量循环中, 由于对流层路径对于测量仰角不敏感, 故每个仰角测量的对流层吸收几乎相同。如果选取同一次测量循环中天顶方向的光谱作为参考谱, 则可去除测量过程中平流层吸收的干扰<sup>[6]</sup>。则表示为

$$\Delta\text{SCD}_i = \text{SCD}_{\alpha \neq 90^\circ, i} - \text{SCD}_{\alpha = 90^\circ, i} \quad (4)$$

式(4)直接测量值  $\Delta\text{SCD}$  包含浓度分布和吸收路径两个信息, 而我们讨论的是浓度信息。垂直柱浓度表示了痕量气体浓度  $c(z)$  沿垂直路径通过大气的积分浓度,

$$\text{VCD} = \int c(z) dz \quad (5)$$

其中  $dz$  为  $ds$  的垂直分量。大气质量因子 (air mass factor, AMF) 常常被用来描述气体在大气中的吸收路径, 定义为斜柱浓度 SCD 和 VCD 的比值:

$$\text{AMF}(\lambda, \vartheta, \alpha, \phi) = \frac{\text{SCD}(\lambda, \vartheta, \alpha, \phi)}{\text{VCD}} \quad (6)$$

转化式(6)计算 VCD

$$\text{VCD} = \frac{d\text{SCD}_{\alpha \neq 90^\circ} - d\text{SCD}_{\alpha = 90^\circ}}{\text{AMF}_{\alpha \neq 90^\circ} - \text{AMF}_{\alpha = 90^\circ}} = \frac{\Delta\text{SCD}}{\Delta\text{AMF}} \quad (7)$$

### 1.2 MAX-DOAS 对流层 HCHO 垂直廓线反演算法

本文采用的廓线反演算法是基于非线性最优估算法的痕量气体和气溶胶垂直廓线的两步反演算法 (PriAM)<sup>[6, 8-9]</sup>, 由安徽光机所 (AIOFM) 与马普化学所 (MPIC) 研发, 图 1 为反演算法的主要流程。气溶胶非对称因子和单次散射反照率是廓线反演中两个重要的参数, 可以使用其他仪器测量的结果。首先, 利用 MAX-DOAS 在同一波段反演氧的二聚体 (O<sub>4</sub>) 的差分斜柱浓度, 来反演气溶胶光学特性及廓线; 其次, 将痕量气体差分斜柱浓度和气溶胶垂直廓线输入到 PriAM 廓线反演算法, 最终获对流层 (0~4 km) 痕量气体垂直分布廓线以及垂直柱浓度。

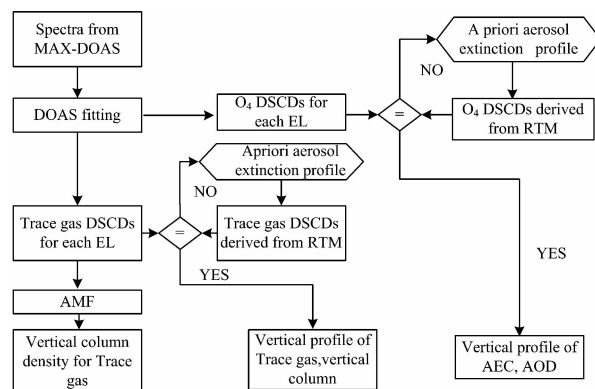


图 1 非线性最优估算法反演气溶胶以及痕量气体廓线的主要流程

Fig. 1 Main process of retrieval aerosol and trace gas profiles by nonlinear optimal estimation method

## 2 实验部分

采用的 MAX-DOAS 仪器的结构示意图如图 2 所示。它由望远镜、电机、光谱仪和一台计算机等组成。望远镜放在室外用来接收太阳光, 接收到的太阳光经过光纤传入光谱仪。光谱仪放在恒定温度为 20 °C 的恒温箱内以保证光谱的稳定。

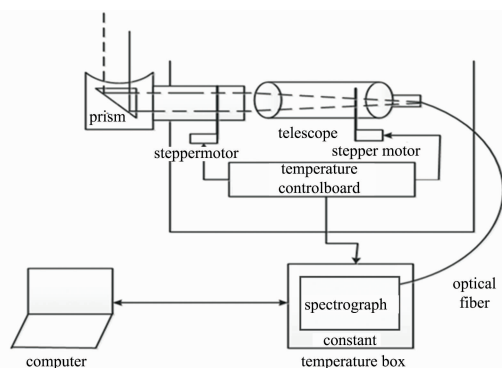


图 2 MAX-DOAS 仪器的结构示意图

Fig. 2 Experimental setup of MAX-DOAS

实验仪器安装在北京国科大雁栖湖校区 (116.67°E, 40.4°N), 该地位于北京市的东北方向, 距离北京市区大约 50 km, 四周被大量植被和稀疏的农村包围, 国道 111 贯穿南北方向, 但该国道车流量少。MAX-DOAS 望远镜的方位角为 70°(规定正北方向方位角为 0°)。系统由一个步进电机来带动望远镜转动, 一次扫描的角度包括 3°, 5°, 10°, 15°, 30°和 90°, 如图 3 所示。光谱测量范围为 290~420 nm, 光谱分辨率为 0.5 nm。每次测量平均 100 次, 并根据光强的大小自动调整积分时间, 以得到较好的信噪比。

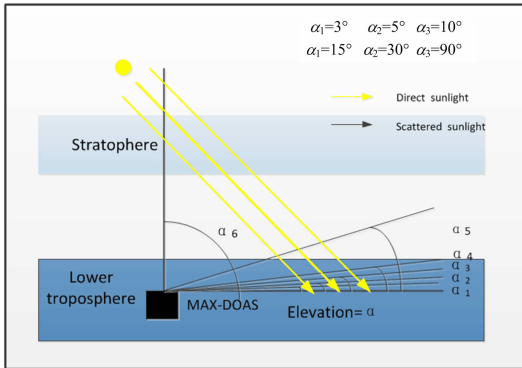


图 3 MAX-DOAS 测量示意图

Fig. 3 Observation geometry of MAX-DOAS

### 3 结果与讨论

#### 3.1 反演 HCHO 差分斜柱浓度

选取 335~360 nm 波段利用 windowas 来反演 HCHO 的

斜柱浓度, 参与拟合的气体包括 HCHO<sup>[10]</sup>, BrO<sup>[11]</sup>, NO<sub>2</sub><sup>[12]</sup>, O<sub>3</sub><sup>[13]</sup>, O<sub>4</sub><sup>[14]</sup>。选取当圈 90°仰角的测量光谱作为夫琅禾费参考光谱来进行扣除。Ring 结构是由转动拉曼散射引起的, 利用 Doasis 对夫琅禾费参考光谱进行计算可以得到。表 1 列出了 HCHO 反演的参数设置。在反演前对所有的高分辨气体吸收截面进行卷积, 使其分辨率满足实验所使用 MAX-DOAS 的分辨率。

表 1 HCHO 斜柱浓度反演的参数设置

Table 1 Parameter settings used for spectral analysis using the Windowas

Parameter	Data source	Fitting interval/nm 335~360 nm (HCHO)
NO <sub>2</sub>	294 K <sup>[12]</sup>	×
O <sub>3</sub>	223, 243 K <sup>[13]</sup>	×
O <sub>4</sub>	293 K <sup>[14]</sup>	×
BrO	223 K <sup>[11]</sup>	×
HCHO	293 K <sup>[10]</sup>	×
Ring	Chance and Spurr, 1997	×
Polynomial degree		5

图 4 是 2014 年 11 月 7 日 12:25 光谱拟合的例子, 红线表示痕量气体吸收结构的拟合曲线, 黑线表示吸收结构的测量曲线。为了得到较好的拟合结果和较低的剩余噪声, 实验所选取的反演波段为 335~360 nm, 得到的 HCHO 的 SCD 为  $3.75 \times 10^{16}$  molec · cm<sup>-2</sup>, 剩余误差的均方根为  $6.43 \times 10^{-4}$ , 拟合误差是 15%。

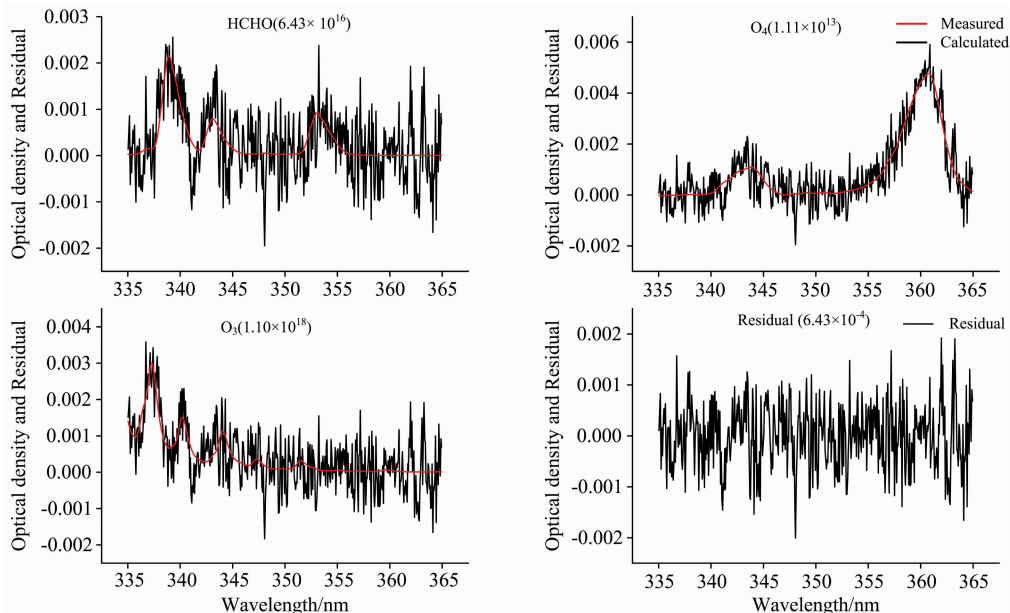


图 4 2014 年 11 月 7 日 12:25 测量的一条光谱拟合例子

Fig. 4 Example of deconvolution of the DOAS spectrum in evaluation HCHO slant column densities

Red lines represent the absorption signal; Black lines represent the sum of the absorption signal and the fit residual

#### 3.2 不同气溶胶廓线类型对 HCHO 垂直廓线影响分析

由于气溶胶状态影响痕量气体廓线反演算法中的权重函

数 K, 为了研究不同气溶胶廓线类型对痕量气体廓线反演算法的影响, 研究了气溶胶光学厚度 AOD 为 0.1 的指数型、

高斯型(抬升型)和玻尔兹曼型(盒子型)三种气溶胶廓线类型[图 5(a)]对指数型 HCHO 垂直廓线反演的影响。反演的 HCHO 垂直廓线结果、反演总误差<sup>[8-9]</sup>和平均核的包络线<sup>[8-9]</sup>的对比结果如图 5 所示。廓线算法的总误差( $St$ )主要由三部分组成<sup>[8-9]</sup>: 测量误差( $Sm$ ), 平滑误差( $Ss$ )和剩余误差( $Sr$ )。平均核是最优化廓线反演算法用来显示廓线反演对于不同高度大气状态量敏感度的参数, 由于大气中各层的敏感度存在差异, 可以用平均核的最大值代表反演对于该层的敏感度, 各层最大值连接起来所形成的包络线表示敏感度随高度的变化。由图 5 可知, 利用三种不同的气溶胶廓线类型作为先验气溶胶廓线来反演 HCHO 廓线, 反演的总误差, 平均核的包络线, 灵敏高度上限( $H_m$ )<sup>[9]</sup>, 自由度( $ds$ )<sup>[9]</sup>和 HCHO 垂直廓线结果都比较接近, 表明在相同 AOD 条件

下, 气溶胶廓线类型对 HCHO 垂直廓线反演的影响较小。图 5(b)显示 HCHO VMR 在 1.0 km 以下尤其是 200 m 以下的差异相对较大。200 m 以下(含 200 m)通过指数型、高斯型和玻尔兹曼型气溶胶廓线获取的 HCHO VMR 与真实 HCHO VMR 的差异分别为 36.89%, -0.04% 和 23.30%, 表明使用指数型和玻尔兹曼型气溶胶廓线类型反演 HCHO 垂直廓线会高估近地面 HCHO 浓度, 而对于高斯型气溶胶廓线类型则低估近地面 HCHO 浓度。50 m 以下(含 50 m)的差异分别为 26.27%, -22.41% 和 6.35%, 相同 AOD 条件下, 三种气溶胶廓线类型 50 m 以下的气溶胶消光系数表现为指数型>玻尔兹曼型>高斯型, 与反演的 HCHO VMR 正好对应, 则表明在低于 1.0 km 的近地面, 气溶胶消光对反演 HCHO VMR 的影响较大。

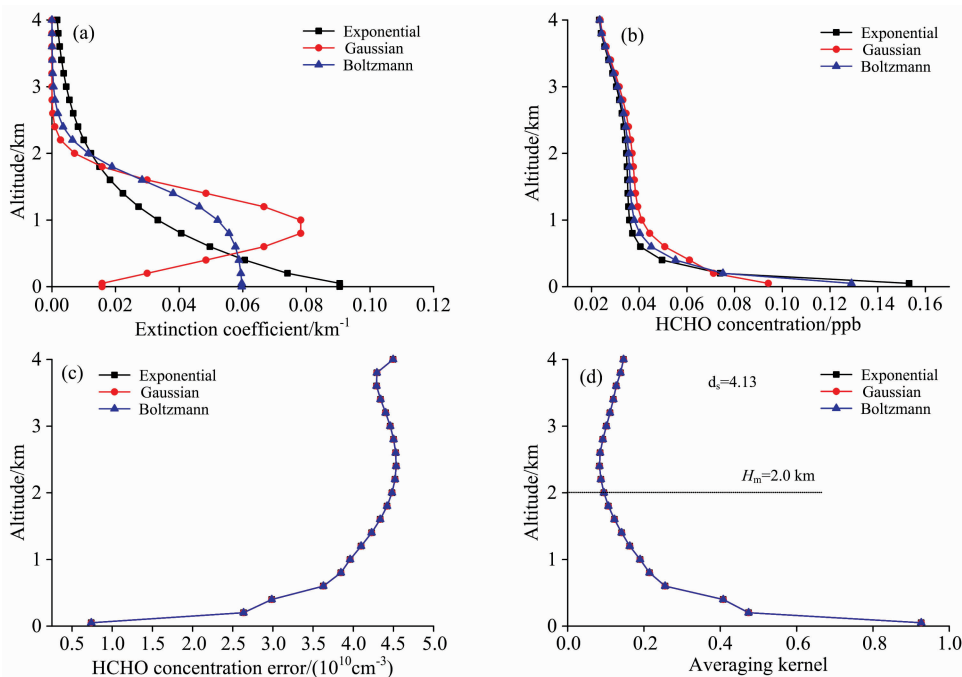


图 5 三种不同气溶胶廓线类型下反演的指数型 HCHO 廓线

(a): 三种气溶胶廓线(AOD=0.1); (b): 三种气溶胶廓线类型下反演的 HCHO 廓线结果;  
(c): 反演总误差的高度分布; (d): 平均核的包络线

Fig. 5 Inversion of exponential HCHO profiles under three different types of aerosol profiles

(a): Three aerosol profiles (AOD=0.1); (b): The retrieved HCHO profiles under three types of aerosol profiles;  
(c): The retrieved height distribution of the total error; (d): The envelope curve of the average kernel

### 3.3 一次污染过程 HCHO 垂直分布

图 6 显示了观测点 2014 年 11 月 14 日至 17 日一次污染过程中 HCHO 垂直分布廓线。由于国科大站点地处偏僻, 无明显的工业和交通源<sup>[1, 15]</sup>, 因而气象条件成为引起 HCHO 浓度变化的主要原因。图 7 给出了此次污染过程的气象条件, 温湿度和风速变化不明显, 主导风向由西北风变为西南风可能是这次污染的主要来源。图 8 给出了对应时间段的风场后向轨迹图, 11 月 15 日 HCHO 浓度明显上升, 风场主要来自西南方向, 西南风将西南方向的污染带到观测点。由图 6 可知, HCHO 主要集中在 1.0 km 以下, 主要来自于本地产生, 同时 HCHO 的浓度高值主要出现在午后和

下午, 表明 HCHO 的浓度主要受二次来源的影响。西南风将 VOCs 等带到观测点, VOCs 在观测点经过光化学反应生成 HCHO 且不断累积从而使 HCHO 浓度升高。即此次污染过程观测站点的 HCHO 主要受污染输送和二次氧化的影响。

图 9 显示出 11 月 14 日中午 12 时 02 分(AOD=0.18)和 11 月 16 日中午 12 时 09 分(AOD=0.31)的 HCHO 垂直廓线反演实例。图 9(a)给出了不同气溶胶浓度条件下反演的 HCHO 垂直廓线和先验廓线。反演的 HCHO 垂直廓线与先验廓线差别较大, 说明反演的 HCHO 垂直廓线更多的来自于测量值, 而对于先验廓线的依赖较小。图 9(b)显示了反演

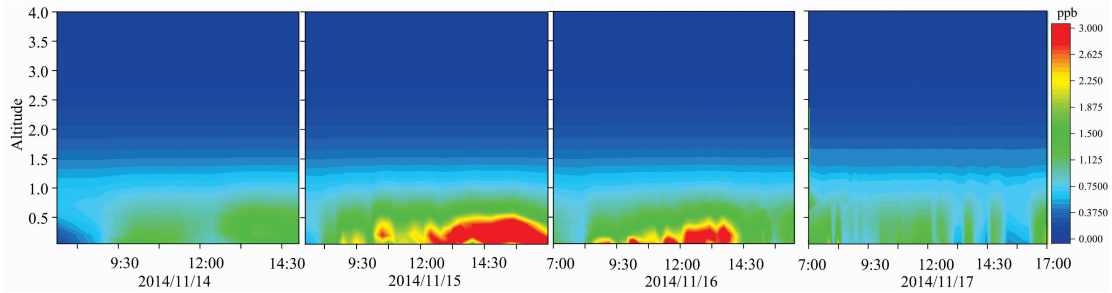


图 6 2014 年 11 月 14 日—17 日一次污染过程的 HCHO 垂直廓线

Fig. 6 Temporal series profiles of HCHO for the period November 14—17, 2014

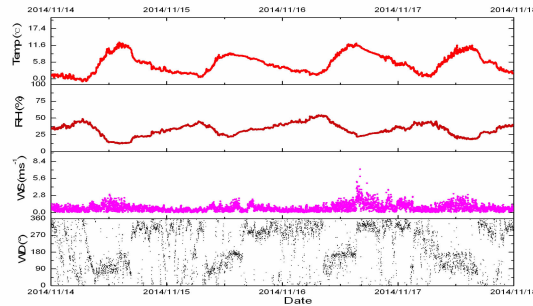


图 7 2014 年 11 月 14 日—17 日气象数据(温度、相对湿度、风速、风向)

Fig. 7 In the period of November 14—17, 2014, Time series of the meteorological parameters with a time resolution of 1 min containing ambient temperature, relative humidity (RH), the wind speed (WS) and direction (WD)

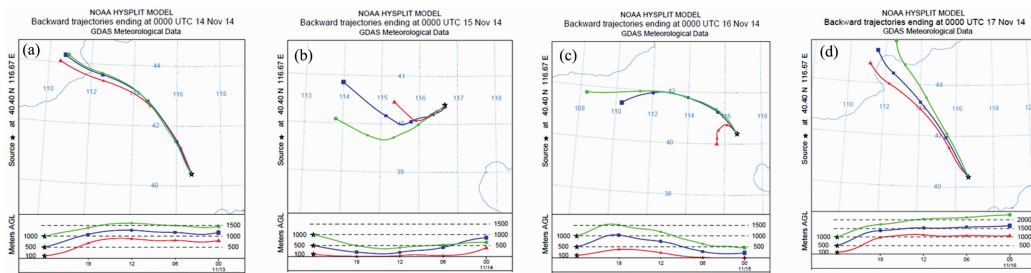


图 8 2014 年 11 月 14 日至 17 日国科大站点风场后向轨迹图

Fig. 8 Backward trajectories determined (HYSPLIT) model at UCAS from November 14—17, 2014

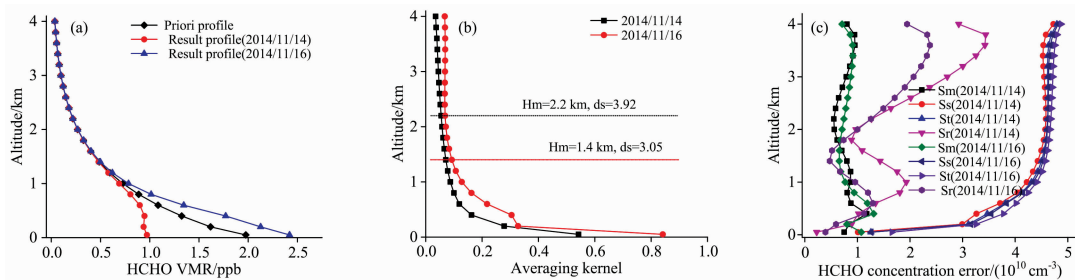


图 9 2014 年 11 月 14 日中午 12 时 02 分和 16 日中午 12 时 09 分的 HCHO 廓线反演实例

(a): 先验 HCHO 廓线和反演的 HCHO 廓线; (b): 反演的平均核包络线, Hm 和 ds;

(c): 反演的三种误差和总误差的高度分布

Fig. 9 The example of retrieved HCHO profile at 12:02 on November 14 and 12:09 on November 16, 2014

(a): A priori HCHO profile and the retrieved HCHO profile; (b): The retrieved envelope curve of the average kernel, Hm and ds;

(c): The height distribution of the retrieved three errors and total error

的平均核包络线、灵敏高度上限和自由度。气溶胶浓度高时,反演的平均核和自由度都降低,表明在反演时,气溶胶浓度越低算法越能分离各层的信息,反演的高度分辨率越高。图 9(c)显示了反演的三种误差和总误差,结果显示出误差主要来自平滑误差,同时,气溶胶浓度高时,误差也相对较高。

## 4 结 论

介绍了基于 MAX-DOAS 反演对流层 HCHO 垂直柱浓度和垂直廓线的两步反演算法。以气溶胶光学厚度(AOD)等于 0.1 为例,模拟研究了指数型、高斯型以及玻尔兹曼型三种气溶胶廓线类型对 HCHO 垂直廓线反演的影响。对于三种气溶胶廓线类型,反演 HCHO 垂直廓线的总误差,平均核的包络线,灵敏高度上限,自由度以及 HCHO 垂直廓线结果都比较接近,表明在相同 AOD 条件下,气溶胶廓线类型对 HCHO 垂直廓线反演的影响很小。气溶胶廓线类型主

要影响反演的 HCHO 垂直廓线的近地面体积混合比,在低于 1.0 km 的近地面,气溶胶消光对反演的 HCHO 体积混合比影响较大。

对国科大站点 2014 年 11 月 14 日至 17 日一次污染过程 HCHO 的垂直廓线特征进行分析,结合气象条件以及风场后向轨迹图发现,西南风将污染气团带到观测点。由污染过程中 HCHO 的垂直廓线可知,HCHO 主要集中在 1.0 km 以下且高浓度出现在午后,主要来源于本地的光氧化产生,即西南风对观测站点输送污染的 VOCs 气团,经过在本地的光化学反应生成并积累是造成此次污染过程的主要原因,故观测站点的 HCHO 主要受污染输送和二次氧化的影响。污染过程中不同气溶胶浓度对 HCHO 垂直廓线反演的影响研究表明,高的气溶胶光学厚度(AOD)会导致 MAX-DOAS 反演 HCHO 的灵敏高度上限降低以及反演的高度分辨率下降。反演的误差主要来自于平滑误差,且气溶胶浓度越高,HCHO 总误差越高。

## References

- [1] Tian X, Xie P H, Xu J, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2019, 19: 3375.
- [2] Lee H, Ryu J, Irie H, et al. *Atmos.*, 2015, 6, 1816.
- [3] Tian X, Xie P H, Xu J, et al. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 71: 207.
- [4] Vigouroux C, Aquino C A B, Bauwens M. *Atmos. Meas. Tech.*, 2018, 11: 5049.
- [5] Tadic I, Parchatka U, Königstedt R, et al. *Appl. Phys. B*, 2017, 123: 146.
- [6] Wang Y, Lampel J, Xie P H, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2017, 17: 2189.
- [7] Rodgers C D. *Series on Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics*, 2000, 2.
- [8] WANG Yang, LI Ang, XIE Pin-hua, et al(王 杨, 李 昂, 谢品华, 等). *Acta Phys. Sin. (物理学报)*, 2013, 62(18): 180705.
- [9] WANG Yang, LI Ang, XIE Pin-hua, et al(王 杨, 李 昂, 谢品华, 等). *Acta Phys. Sin. (物理学报)*, 2013, 62(20): 200705.
- [10] Meller R, Moortgat G K. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 2000, 105: 7089.
- [11] Fleischmann O C, Hartmann M. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2004, 168: 117.
- [12] Vandaele A C, Hermans C, Simon P C, et al. *J Atmos. Chem.*, 1996, 25(3): 289.
- [13] Serdyuchenko A, Gorshelev V, Weber M, et al. *Atmos. Meas. Tech.*, 2014, 7: 625.
- [14] Thalman R, Volkamer R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15: 15371.
- [15] Zhang J S, Chen Z Y, Lu Y H, et al. *Atmos. Environ.*, 2017, 148: 30.

# Retrieving Tropospheric Vertical Distribution in HCHO by Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy

TIAN Xin<sup>1,2</sup>, XU Jin<sup>2</sup>, XIE Pin-hua<sup>1,2,3\*</sup>, LI Ang<sup>2</sup>, HU Zhao-kun<sup>2</sup>, LI Xiao-mei<sup>2</sup>, REN Bo<sup>1,2</sup>, WU Zi-yang<sup>1,2</sup>

1. School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
2. Key Laboratory of Environmental Optical and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
3. CAS Center for Excellence in Urban Atmospheric Environment, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China

**Abstract** Formaldehyde (HCHO) plays an important role in atmospheric photochemical reactions. Besides, it's an important aerosol precursor and photochemical oxidation indicator. The sources of HCHO in the atmosphere are mainly from primary direct emissions and photochemical reactions. Atmospheric photochemical reaction is closely related to the intensity of solar radiation.

In general, the stronger the intensity of solar radiation is, the more active atmospheric photochemistry reaction will be so that the secondary sources of HCHO are higher. Thus, the research on HCHO has become an important topic in today's atmospheric environment research. This paper introduces a method for retrieving tropospheric vertical column density (VCD) and vertical profile in HCHO based on multi-axis differential absorption spectroscopy (MAX-DOAS). This method is a two-step inversion method based on nonlinear optimal estimation method. Firstly, the vertical profile of aerosol is retrieved. Secondly, the vertical distribution of HCHO is retrieved based on the retrieved aerosol profile. In the second step of the gas profile inversion, the aerosol information affects the inversion accuracy of the gas vertical profile by influencing the weight function. Therefore, the effects of three different aerosol profile types (exponential, Gaussian and Boltzmann) on HCHO vertical profile inversion were studied. The results show that the total gas inversion error, the envelope curve of the average kernel, the limit of sensitivity height, the degree of freedom, and the vertical profile of HCHO retrieved in the three aerosol types are similar, which means that the aerosol profile type has little effect on the HCHO vertical profile inversion. For the near-surface below 200 m (including 200 m), the differences between the real HCHO volume mixing ratios (VMRs) with the HCHO VMRs obtained by the aerosol profile in exponential, Gaussian and Boltzmann shapes are 36.89%, -0.04%, and 23.3%, respectively. It is shown that the retrieved HCHO vertical profiles using the priori aerosol types in exponential and Boltzmann overestimates near-surface HCHO VMRs, while it is just the opposite in Gaussian shape. Furthermore, the vertical profile of HCHO in one polluted episode in the University of Chinese Academy of Science in Huairou District (UCAS) of Beijing is studied to obtain the vertical distribution in HCHO. The results indicate that the high value in HCHO mainly concentrates below 1.0 km from the vertical profile in HCHO and the high value in HCHO diurnal variations appears in the early afternoon, which indicates that the HCHO is mainly from local photochemical reaction. In a word, the southwest wind brings the polluted VOCs gas mass to the UCAS, and then HCHO generates and accumulates in local photolysis by VOC, which causes this HCHO polluted episode. Combined with backward trajectories determined (HYSPLIT) model, the transport from the southwest of the UCAS is an important cause of this polluted episode in HCHO. Therefore, HCHO at the observation site is mainly affected by pollution transport and secondary oxidation. Finally, the influence of different aerosol conditions on the HCHO profile inversion during this pollution episode was compared. The results show that when the aerosol optical depth increases, the retrieved limit of sensitivity height, the degree of freedom and the height resolution decreases, and the retrieved total error increases.

**Keywords** Multi-axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS); The vertical profile in HCHO; Inversion algorithm; Aerosol profiles types; Polluted episode

(Received Dec. 27, 2018; accepted Apr. 2, 2019)

\* Corresponding author