

多轴差分吸收光谱技术对冬季大气 HONO 垂直分布特征研究

田鑫^{1,3}, 任博^{3,5}, 谢品华^{1,3,4,5}, 牟福生^{2*}, 徐晋³, 李昂³, 李素文²,
郑江一³, 李晓梅³, 任红梅³, 黄晓辉¹, 潘屹峰¹, 田伟¹

1. 安徽大学物质科学与信息技术研究院, 安徽合肥 230601
2. 淮北师范大学污染物敏感材料与环境修复安徽省重点实验室, 安徽淮北 235000
3. 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
4. 中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心, 福建厦门 361021
5. 中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽合肥 230026

摘要 HONO 作为大气 OH 自由基的前体物和重要贡献源, 影响着大气中污染物的氧化降解, 控制着对流层大气的自净能力, 对灰霾和光化学烟雾形成起到重要作用, 同时受污染排放特征、垂直传输和混合、非均相反应和大气光氧化等影响, HONO 具有明显的垂直分布特征, 因此探究大气中 HONO 的垂直分布特征对于了解大气灰霾和光化学污染的形成和控制都十分重要。MAX-DOAS 作为一种被动遥感技术, 能够快速有效地获取大气中污染物的立体分布特征。采用 MAX-DOAS 仪器对合肥市科学岛 2017 年 12 月冬季大气 HONO 和 NO₂ 进行了立体探测, 通过基于最优估算的气溶胶和痕量气体廓线反演算法 PriAM 获取了两种气体的垂直分布特征。研究表明, 在观测期间 NO₂ 在近地面 10 m 内体积混合比(VMR)和垂直柱浓度(VCD)的范围分别在 $0.51 \times 10^{11} \sim 20.5 \times 10^{11}$ molecules · cm⁻³ 和 $6.0 \times 10^{15} \sim 5.5 \times 10^{16}$ molecules · cm⁻², 在垂直方向上其浓度主要集中在 1 km 内, 且在近地面浓度混合均匀。HONO 的 VMR 和 VCD 分别在 $0.03 \times 10^{10} \sim 5.1 \times 10^{10}$ molecules · cm⁻³ 和 $3.5 \times 10^{14} \sim 7.0 \times 10^{15}$ molecules · cm⁻² 之间, 浓度高值出现在 100 m 内, 浓度随高度的升高而明显下降。通过对 HONO 和 NO₂ 的对比发现, HONO/NO₂ 比值在 0.17% ~ 16.0% (VMR) 和 1.0% ~ 25.0% (VCD) 之间, 表明研究期间 HONO 主要来自于 NO₂ 的转化。对冬季一次典型污染过程(2017.12.26—2017.12.31)分析, HONO/NO₂ 的比值大于 5%, 且 HONO 的浓度值升高(大于 0.26×10^{11} molecules · cm⁻³), 表明污染条件下 NO₂ 向 HONO 的转化作用变强。结合风场信息研究发现, 污染期间研究区域的 NO₂ 和 HONO 浓度受到合肥市城区、安徽北部和西北部地区传输的影响。

关键词 多轴差分吸收光谱; 二氧化氮; 气态亚硝酸; 垂直分布; 反演算法

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)07-2039-08

引言

近几年, 人类活动向大气中排放的污染物浓度增多, 导致严重的大气污染问题。气态亚硝酸(HONO)作为城市大气中 OH 自由基的重要来源之一, 其在大气中浓度低, 易被光解消耗, 但在夏季光化学烟雾和冬季雾霾等污染形成过程中具有重要的作用^[1]。日间 HONO 的来源主要分为直接排放源(如土壤、工业的排放)^[2]、硝酸盐的光解和大气中氮氧化

物的转化^[3]。HONO 的光解产生 OH 自由基, 增强了大气的氧化能力, 对大气中 O₃ 和二次有机气溶胶(SOA)的浓度有明显的影 响^[1]。研究表明 HONO 具有明显的垂直分布特征, 且不同区域不同高度 HONO 的来源也不尽相同。研究大气 HONO 的垂直分布特征是了解城市大气氧化能力的关键所在。

目前, 国内主要通过湿化学法^[4], 光谱法^[5-6]和间接法^[7]对大气中的 HONO 浓度进行测定。但以上测量技术对 HONO 的垂直分布特征探测需要搭载移动平台, 价格昂贵,

收稿日期: 2021-05-25, 修订日期: 2021-10-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(U19A2044, 42105132), 安徽省自然科学基金项目(2008085QD183, 2008085QD182), 中国科学院环境光学与技术重点实验室开放基金项目(2005DP173065-2019-04), 污染物敏感材料与环境修复安徽省重点实验室开放课题资助

作者简介: 田鑫, 1990 年生, 安徽大学物质科学与信息技术研究院讲师 e-mail: xtian@ahu.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: moufusheng@163.com

不够便捷且垂直分辨率容易受到搭载平台的限制,难以用于长期的区域 HONO 垂直分布观测研究。MAX-DOAS 技术作为一种被动遥感技术,在大气污染物的垂直分布探测方面具有突出的优势,同时由于其具有快速、便捷、能够实现多种污染物同时测量的优点,在大气环境监测中具有广泛的应用前景。该技术通过采集不同仰角下的太阳散射光反演出气体的差分斜柱浓度(differential slant column densities, dSCD),再通过大气辐射传输模型计算出气体的垂直柱浓度(vertical column density, VCD)和廓线。

1 实验部分

1.1 仪器的安装

MAX-DOAS 系统在文献[8]中有详细的叙述,系统示意图如图 1(a)。该系统主要由望远镜、步进电机、光纤、光谱

仪以及计算机组成。研究中采用 Princeton Instruments(PI)光谱仪,CCD 探测器为 2048 像素,并置于 35 °C 的恒温箱中,其采集光谱范围在 290~410 nm 内,光谱分辨率为 0.35 nm。能够实现 360°全方位测量。望远镜方向朝向正北(方位角为 0°),通过 1°, 2°, 3°, 4°, 5°, 6°, 8°, 15°, 30°和 90°(天顶方向)十个离轴角采集太阳散射光,并通过光纤和光谱仪系统转化为数字信号存储在计算机中,一个循环约为 15 min。

MAX-DOAS 系统安装在安徽光学精密机械研究所综合楼楼顶(31.91°N, 117.17°E),距地面约为 20 m,北、西北、西部为农田,西南部为合肥市市区,东北部有一工业园区,如图 1(b)所示。对 2017 年 12 月份采集的光谱进行处理,选取 335~375 nm 波段范围内获取了 NO₂、HONO 以及气溶胶的浓度信息。

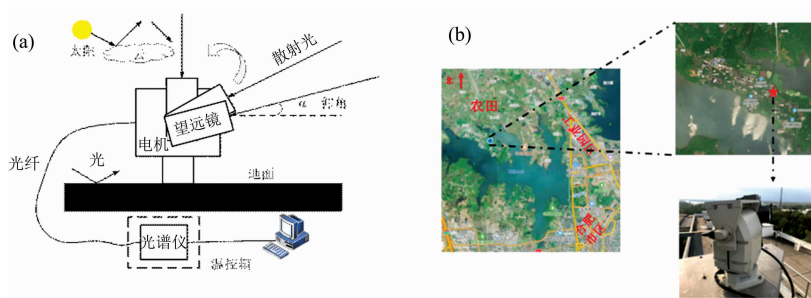


图 1 (a)MAX-DOAS 工作简图, (b)仪器安装位置和实物图

Fig. 1 (a) Experimental setup of MAX-DOAS, (b) MAX-DOAS instrument and Observation site

1.2 DOAS 分析

DOAS 技术是将太阳散射光光谱分为“快变化”和“慢变化”两部分,通过滤除“慢变化”去除 Rayleigh 散射和 Mie 散射的影响效应,再对分离出的“快变化”部分进行最小二乘法处理,获取目标气体浓度的方法[8]。采用 QDOAS 软件(<http://uv-vis.aeronomie.be/software/QDOAS/>)对太阳散射光

谱进行处理。QDOAS 的参数配置如表 1 所示。NO₂(O₄)以及 HONO 分别在 338~375 和 335~373 nm 波段进行反演,获取气体的斜柱浓度(slant column densities, SCD),即沿有效光程路径上的气体数密度的积分值。在 QDOAS 的反演中需要输入夫琅禾费参考光谱(Fraunhofer reference spectrum, FRS)做为背景光谱。研究中采用当圈循环天顶方向采集的光

表 1 QDOAS 反演 NO₂, O₄, HCHO 和 HONO 的参数配置

Table 1 Parameter settings used for spectral analysis using the Windoas for NO₂, O₄, HCHO and HONO

Parameter	Source	Species		
		NO ₂	O ₄	HONO
Fitting spectral range		338~375 nm	338~375 nm	335~373 nm
	NO ₂ at 220 and 298 K ^[9]	✓	✓	✓ (only 298 K) Taylor term* : $\lambda\delta_{\text{NO}_2} \delta_{\text{NO}_2}^2$
	O ₄ at 293 K ^[10]	✓	✓	✓
	O ₃ at 223 and 243 K ^[11]	✓	✓	✓
Cross section	HCHO at 297 K ^[12]	✓	✓	✓
	HONO at 296 K ^[13]			✓
	H ₂ O ^[14]			✓
	BrO at 223 K ^[15]	✓	✓	✓
Ring		Calculate with QDOAS		
Polynomial degree		3	3	5
Intensity offset		Constant	Constant	Polynomial of order 1

注:“✓”表示用于反演中的参数; * 将 298 K 下的 NO₂ 吸收截面进行 Taylor 系数展开

Note: “✓” indicates the parameters used in the inversion

谱作为 FRS, QDOAS 输出的结果为差分斜柱浓度。图 2(a, b, c)分别为太阳散射光谱的 QDOAS 拟合结果, 图 2(a)为 O₄, 图 2(b)为 NO₂ 反演的 RMS (root meansquare) 约为

5.39×10^{-4} , 图 2(c)反演 HONO 的 RMS 约为 4.35×10^{-4} , 相应的 dSCD 分别为 9.30×10^{16} molecules · cm⁻², 2.04×10^{13} molecules² · cm⁻⁵ 和 2.93×10^{15} molecules · cm⁻²。

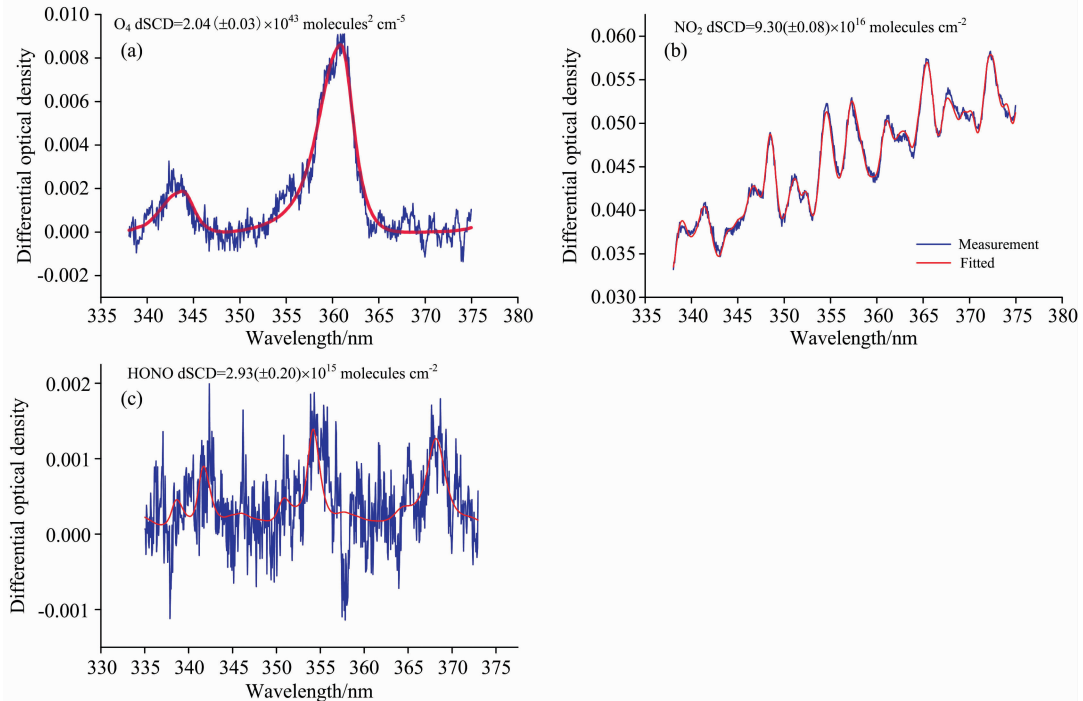


图 2 2017 年 12 月 09 日上午 09:00 2°仰角光谱拟合的 (a)O₄, (b)NO₂ 和 (c)HONO 曲线

蓝线表示测量曲线, 红线为拟合曲线

Fig. 2 Example of deconvolution of the DOAS spectrum in evaluation (a) O₄, (b) NO₂ and (c) HONO slant column densities of 2° elevation spectrum at 9:00 (Local Time) in December 9, 2017

Bule lines represent the absorption signal and red lines represent the fit signal

为保证数据质量, 需要对获得的 dSCD 数据进行筛选。研究中设定 RMS 阈值为 0.002, 滤除高于该阈值的 RMS, 同时将太阳天顶角 (solar zenith angle, SZA) 大于 75° 的数据滤除, 避免散射光因在平流层中光程路径过长对对流层气体数据的反演造成影响^[16]。此外, 通过 Ryan 等^[17]提出的方法保守估计了 MAX-DOAS 对 NO₂ 和 HONO 的探测限, 并对数据进行了筛选, 结果如表 2 所示。

表 2 MAX-DOAS 反演 NO₂ 和 HONO 的 VCD 和 VMR 的探测限

Table 2 Detection limits of VCD and VMR of NO₂ and HONO inversion by MAX-DOAS

气体	VCD 探测限 /(molecules · cm ⁻²)	VMR 探测限 /ppb	数据保留量 /%
NO ₂	4.0×10^{13}	0.15	100.0
HONO	1.3×10^{13}	0.05	95.7

由于所获得的 dSCD 与有效光程相关, 不能直接作为目标区域的浓度信息, 因此需要将 dSCD 转换为垂直柱浓度。大气质量因子 (air mass factor, AMF) 经常被用于将 SCD 转化为 VCD^[18], 如式(1)

$$VCD = \frac{SCD_{\alpha} - SCD_{\alpha=90^{\circ}}}{AMF_{\alpha} - AMF_{\alpha=90^{\circ}}} = \frac{dSCD_{\alpha}}{AMF_{\alpha} - AMF_{\alpha=90^{\circ}}} \quad (1)$$

式(1)中, α 为仪器仰角。在一定条件下 AMF 可采用几何近似法获取^[12], 即

$$AMF = \frac{1}{\sin \alpha} \quad (2)$$

将式(2)代入式(1)中可近似求得目标气体的 VCD, 如式(3)

$$VCD = \frac{dSCD_{\alpha}}{1 - \sin \alpha} \sin \alpha \quad (3)$$

研究表明, 15° 和 30° 仰角采用几何近似较接近于边界层的几何光程, 但 15° 的系统偏差要低于 30°^[18]。

1.3 目标气体的浓度反演

由于在实际大气中情况较为复杂, 式(3)不能够完全适用。研究中通过使用基于最优估算法的 PriAM 廓线反演算法^[16]获取 NO₂、HONO 及气溶胶的 VCD、廓线及近地表体积混合比 (volume mixing ratios, VMRs)。

PriAM 反演算法通过使测量 dSCD 值和模拟 dSCD 值之间的价值函数最小化, 进而达到获取目标气体浓度信息的目的, 其中模拟 dSCD 值及 AMF 值由大气辐射传输模型 (RTM)SCIATRAN v2.2 获得^[19]。PriAM 为两步反演算法, 第一步通过光谱拟合获取的 O₄dSCD 获取气溶胶廓线; 第二

步采用第一步得到的气溶胶信息和气体的 dSCD 获取气体的廓线信息。研究中, RTM 中输入的地表反射率设定为 0.06, 单散射反照率(single scattering albedo, SSA)为 0.95 和气溶胶非对称因子为 0.68。获得的气溶胶廓线高度范围在 0~4 km, 200 m 为一层, 共 21 层(最低一层设为 50 m), 气体的廓线高度范围在 0~3 km, 50 m 为一层, 共 61 层(最低一层设为 10 m)。

在理想的气体环境中, 认为 MAX-DOAS 对每一层气体的探测灵敏度都相同, 但由于实际天气情况复杂且仪器分辨率有限, 使得 MAX-DOAS 系统在每一层的探测灵敏度存在差异, 且高层的灵敏度远小于低层。工作中引入平均核(average kernel, \mathbf{A})矩阵, 用以反映不同层高的仪器探测灵敏度, 即 $\mathbf{A} = \partial x / \partial x_i$ ^[14]。反演廓线 x 、真实廓线 x_i 以及先验廓

线 x_a 三者之间的关系如式(4)

$$x = x_a + \mathbf{A}(x_i - x_a) \quad (4)$$

式(4)中, \mathbf{A} 为平均核矩阵, 每一列代表一个层高, 每一个元素代表灵敏度, 每层平均核最大值代表该层的探测灵敏度。其对角线元素之和定义为自由度(degrees of freedom for signal, DOFS), 自由度值越大表明获得的廓线之间的独立程度越好, 反演越准确。为了获取 MAX-DOAS 系统的灵敏高度范围, 将每层最大平均核元素值连接成一条曲线, 称为包络线。如图 3 为上述 dSCD 值经 PriAM 反演得到的平均核矩阵, Aerosol[图 3(a)], NO₂[图 3(b)]和 HONO[图 3(c)]对应的自由度分别为 2.50, 3.13 和 2.04。当 DOFS > 0.7 时, 可认为反演所得廓线信息主要与测量相关^[20], 由此 MAX-DOAS 系统很好地获取了气溶胶及气体的廓线信息。

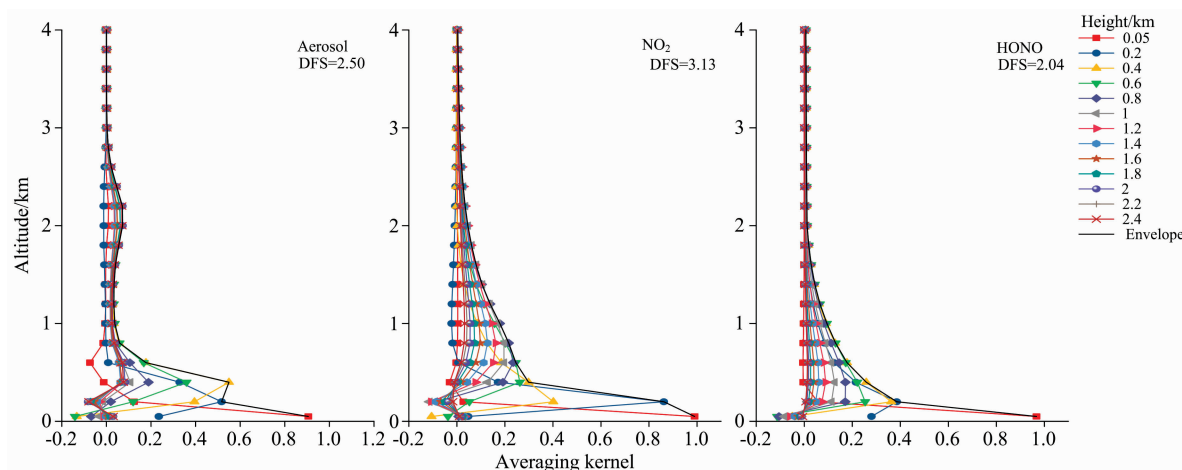


图 3 2017 年 12 月 08 日上午 09:00 的 (a)气溶胶、(b)NO₂ 以及 (c)HONO 的平均核结果

细线表示平均核连接曲线, 不同颜色代表不同的选取高度层(均取 200 m 为一层), 黑色粗实线代表反演获得的包络线

Fig. 3 A totally average daveraging kernel of (a) aerosol, (b) NO₂ and (c) HONO at 09:00 (Local Time) on December 8, 2017

The thin line represents the average nucleus connection curve, and the different colors represent different selected height layers (both 200 m are taken as one layer). The thick black solid line represents the envelope obtained by the inversion

2 结果与讨论

2.1 HONO 和 NO₂ 浓度变化特征

由于 MAX-DOAS 系统受光照强度的影响, 剔除在阴雨天气下测得的数据。经剔除后的反演数据浓度变化如图 4 所示, 研究期间 NO₂ 和 HONO 的近地面(10 m 内)混合浓度范围分别在 0.51~20.5 × 10¹¹ molecules · cm⁻³和 0.03~5.1 × 10¹⁰ molecules · cm⁻³之间[图 4(a)上左], 其相应的垂直柱浓度 VCD 的范围分别在 6.0 × 10¹⁵ ~ 5.5 × 10¹⁶ molecules · cm⁻²和 3.5 × 10¹⁴ ~ 7.0 × 10¹⁵ molecules · cm⁻²之间[图 4(b)上右]。HONO/NO₂ 值的在 0.17%~16.0% (VMR)[图 4(b)中]和图 4(a)中 1.0%~25.0% (VCD)图 4(b)中之间。同时 NO₂ 近地面浓度和垂直柱浓度呈现早晚高中午低的“双峰”趋势, 而 HONO 浓度高值主要出现在早晨, 随着光照的增强浓度迅速下降。当出现中度污染条件时[AQI > 150, 如图 4(a)下图所示], NO₂ 和 HONO 的 VMR 和 VCD 值在 7:00—11:30 时段内较高, 且较 AQI 的变化存在明显的滞后

性(如: 12 月 04 日和 12 月 30 日(AQI > 200)), 表明在冬季大气雾霾的形成过程中 NO₂ 和 HONO 的转化具有重要的作用。而在 12 月 11 日—12 月 12 日也发现了较高的 HONO/NO₂ 的比值, 在这一时段内 HONO 在早上 7:00 的近地面 10m 内浓度值分别达到 4.87 × 10¹⁰ 和 4.15 × 10¹⁰ molecules · cm⁻³, VCD 分别为 3.77 × 10¹⁵ 和 3.24 × 10¹⁵ molecules · cm⁻², 表明夜间大气中 HONO 的浓度受一次排放的影响并在夜间逐渐积累。

图 5 为 HONO 和 NO₂ 在近地面 10, 50 和 100 m 高度层的浓度变化, 由于 HONO 的在大气中存在的寿命很低, 因此可以发现 HONO 分层明显, 主要集中在 10 m 以内并随着高度的升高而降低[图 5(a)]。而对于 NO₂, 在较高层也有很高的浓度, 所以在近地面浓度混合均匀, 在三个层内浓度值变化不明显[图 5(b)]。同时对比 AQI 的变化也可以发现[如图 4(a)下图所示], 当 AQI 值较高时 HONO 的浓度和 HONO/NO₂ 的比值也会很高, 因此可以说明污染条件对 HONO 的生成具有促进作用。

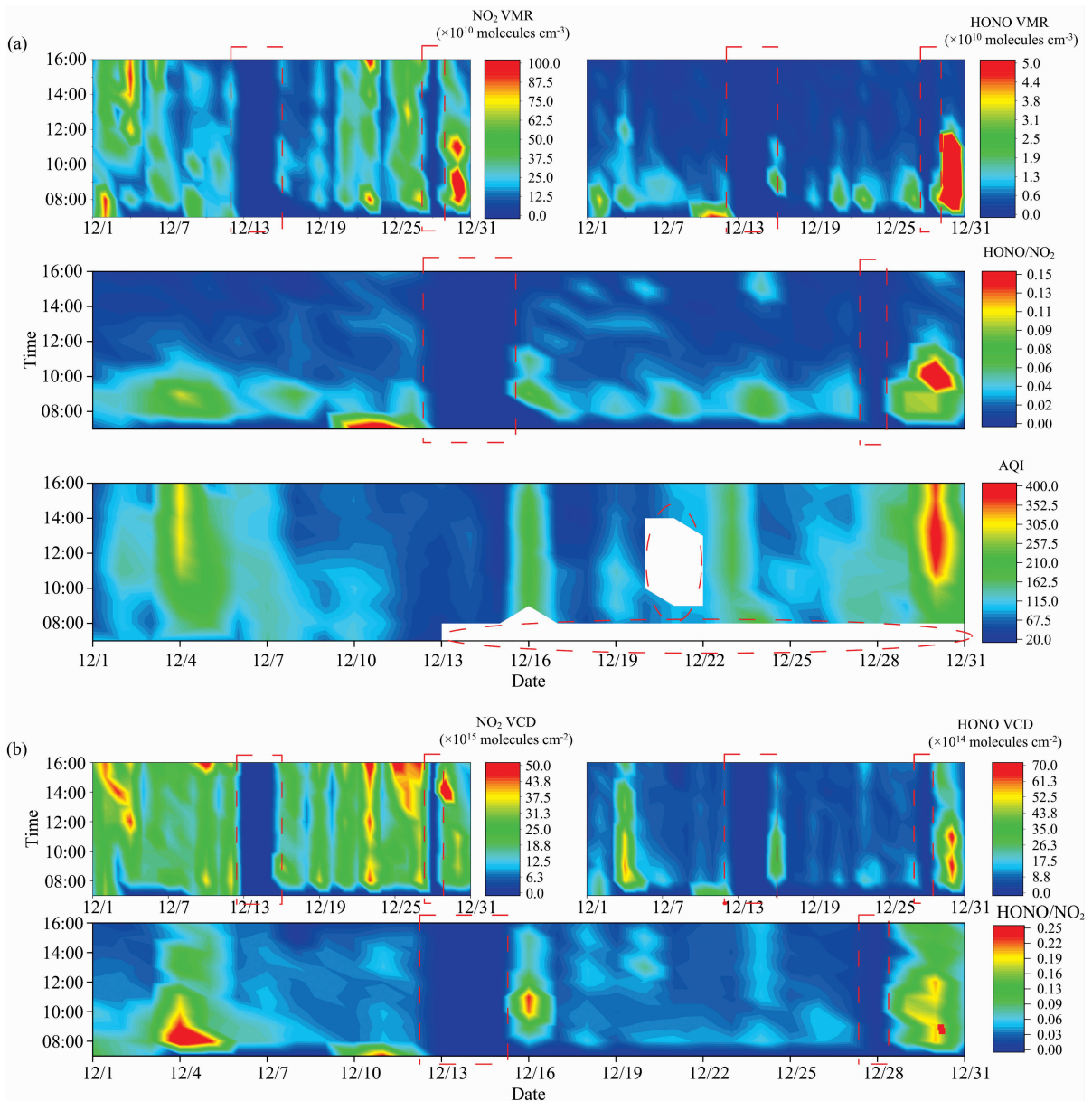


图 4 (a)和(b)分别对应 NO₂ 和 HONO 的近地面浓度和垂直柱浓度，第一行的图分别为 NO₂ 和 HONO 的浓度变化图，第二行图 为 HONO 与 NO₂ 的比值随时间的变化，第三行图 为董铺水库国控监测站点发布的 AQI 数据时间变化图

红色虚线方框表示因阴雨天气造成的 MAX-DOAS 观测数据剔除，红色虚线椭圆框表示为因仪器的原因数据的缺失

Fig. 4 The near-surface concentration (a) and vertical column density (b) of NO₂ and HONO the first line of each figure is the profile of NO₂ and HONO. The second line shows the time series for the ratio of HONO to NO₂; And the third line is the time series of the AQI data released by the National Control Site named Dongpu Reservoir

The red dashed box indicates the deletion of MAX-DOAS observation data due to rainy, and the red dashed oval box indicates the lack of data due to instrumental observations

2.2 冬季大气污染物的来源分析

在观测期间内，捕捉到一次严重污染事件(12月30日AQI>250)。图6(a)为在本次污染期间内(2017.12.26—2017.12.31)MAX-DOAS的观测数据，图6(b)为Hysplit模型模拟的后向轨迹，图6(c)为气体浓度-风廓线玫瑰图，其中风场数据来自位于MAX-DOAS观测站点西北方向30km的新桥机场的数据。由图6(a)可以发现NO₂在300~900m之

间有一个明显的传输层，在12月29日尤为明显(8:00—10:00和14:00后)。而HONO浓度高值主要集中在上午8:00—9:00之间，并在该段时间内随着NO₂的增高而增高。结合后向轨迹可以发现[图6(b)]，12月29日风场由东南风逐渐向北风转变，此时污染物主要来自合肥市城区(8:00—10:00)。在下午14:00后，风场主要以东北风为主，风速整体较低。因此NO₂主要来自合肥东北部地区传输过程的影响，

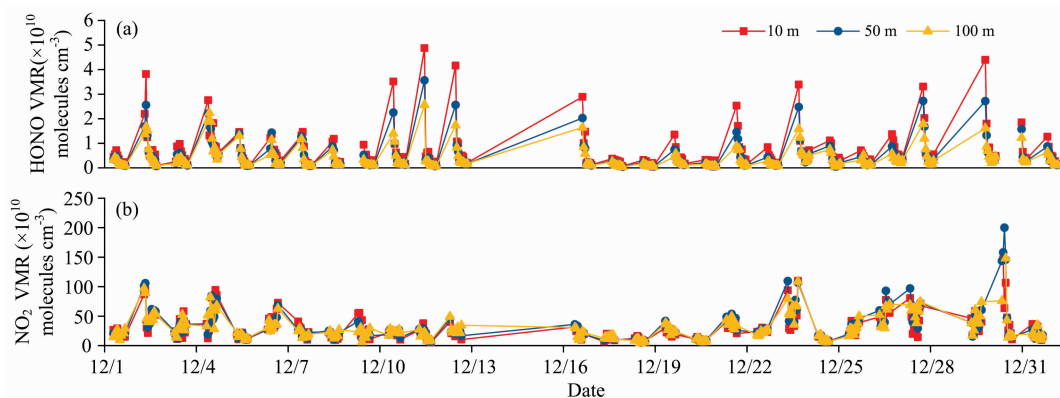


图 5 HONO(a)和NO₂(b)在 10、50 和 100 m 内的体积混合比浓度变化

Fig. 5 Time series of HONO (a) and NO₂ (b) VMRs in the height of 10, 50 and 100 m

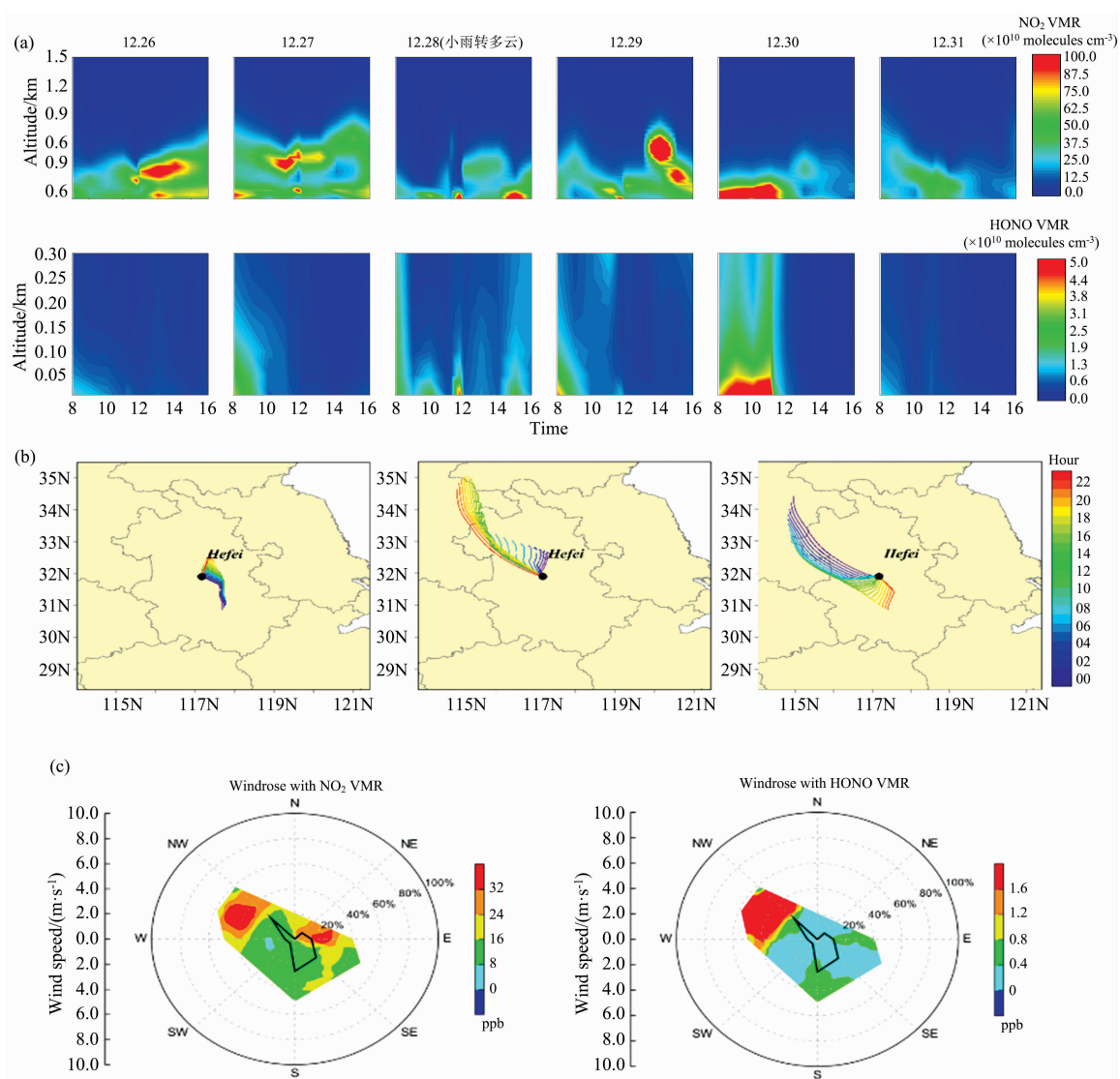


图 6 (a) 为 NO₂ 和 HONO 在污染期间的廓线分布图；(b) 采用 Hysplit 模型模拟的 2017 年 12 月 29 日到 12 月 31 日的风场后向轨迹图；(c) 整个污染期间气体浓度-风廓线玫瑰图

Fig. 6 (a) Temporal series profiles of NO₂ and HONO VMRs for the period December 26–31, 2017; (b) The backward trajectories of winds from December 29 to December 31, 2017, simulated by the Hysplit model; (c) Wind rose during the entire pollution period

而12月29日夜間,風場變為北風且風速變大,研究區域受皖北地區的傳輸影響嚴重,該過程持續到30日清晨,高濃度的NO₂和HONO在夜間通過風場輸送至觀測區域,從而導致NO₂和HONO廓線在30日呈現明顯的“早高”現象。而在31日風場由強西北風逐漸轉為弱西南風,污染消散。由此表明研究區域主要受合肥市城區、安徽北部和西北部的影響,而合肥市西南部較為清潔,這一結果與圖6(c)的氣體濃度-風廓線玫瑰圖一致。

3 结 论

利用MAX-DOAS技術研究了合肥市冬季大氣HONO

和NO₂的垂直分布特征。結果表明,NO₂集中在1 km內,在近地表(100 m內)混合均勻。而HONO主要集中在100 m內,隨著高度的升高濃度明顯下降。通過分析兩種氣體的變化特征發現研究期間內NO₂的轉化是HONO的重要來源。尤其當NO₂濃度很高時(大於 7.69×10^{11} molecules · cm⁻³),近地面50 m內HONO的濃度大於 3.84×10^{10} molecules · cm⁻³,並且在100 m高度處也有較高的濃度(大於 2.05×10^{10} molecules · cm⁻³)。通過對污染期間(2017.12.26—2017.12.31)的研究表明,NO₂和HONO的濃度受合肥市城區、安徽北部和西北部的影響嚴重,且HONO在夜間存在傳輸。當污染發生時,促進了NO₂向HONO的轉化。

References

- [1] Tang Y, An J, Wang F, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2018, 15: 9381.
- [2] Su H, Cheng Y, Oswald R, et al. *Science*, 2011, 333(6049): 1616.
- [3] Kirchstetter T W, Harley R A, Littlejohn D. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(9): 2843.
- [4] Hou S, Tong S, Ge M, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 256: 187.
- [5] ZHU Yan-wu, LIU Wen-qing, XIE Pin-hua, et al (朱燕舞, 劉文清, 謝品華, 等). *Environmental Science (環境科學)*, 2009, 30(6): 1567.
- [6] DUAN Jun, QIN Min, FANG Wu, et al (段 俊, 秦 敏, 方 武, 等). *Acta Phys. Sin. (物理學報)*, 2015, 64(18): 226.
- [7] Levy M, Zhang R, Zheng J, et al. *Atmospheric Environment*, 2014, 94: 231.
- [8] Platt U, Stutz J. *Differential Optical Absorption Spectroscopy, Principles and Applications*. Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, 2008. 137.
- [9] Vandaele A C, Hermans C, Simon P C, et al. *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, 1998, 59: 171.
- [10] Thalman R M, Volkamer R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15: 15371.
- [11] Bogumil K, Orphal J, Homann T, et al. *J. Photochem. Photobio. A*, 2003, 157: 167.
- [12] Meller R, Moortgat G K. *J. Geophys. Res.*, 2000, 105: 7089.
- [13] Stutz J, Kim E S, Platt U, et al. *J. Geophys. Res.*, 2000, 105: 14585.
- [14] Lampel J, Pöhler D, Polyansky O L, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2017, 17: 1271.
- [15] Fleischmann O C, Hartmann M, Burrows J P, et al. *J. Photochem. Photobio. A*, 2004, 168: 117.
- [16] Wang Y, Dorner S, Donner S, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2019, 19(8): 5417.
- [17] Ryan R G, Rhodes S, Tully M, et al. *Science of the Total Environment*, 2020, 749: 141460.
- [18] Tian X, Xie P H, Xu J, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2019, 19(5): 3375.
- [19] Rozanov A, Rozanov V, Buchwitz M, et al. *Adv. Space Res.*, 2005, 36: 1015.
- [20] Hendrick F, Müller J F, De Mazière M, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2014, 14(2): 765.

Study on Vertical Distribution of Atmospheric HONO in Winter Based on Multi-Axis Differential Absorption Spectroscopy

TIAN Xin^{1,3}, REN Bo^{3,5}, XIE Pin-hua^{1,3,4,5}, MOU Fu-sheng^{2*}, XU Jin³, LI Ang³, LI Su-wen², ZHENG Jiang-yi³, LI Xiao-mei³, REN Hong-mei³, HUANG Xiao-hui¹, PAN Yi-feng¹, TIAN Wei¹

1. Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China

2. Anhui Province Key Laboratory of Pollutant Sensitive Materials and Environmental Remediation, Huaibei Normal University, Huaibei 235000, China

3. Key Laboratory of Environmental Optical and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

4. CAS Center for Excellence in Urban Atmospheric Environment, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China

5. School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract Nitrite (HONO), as one of the sources of OH free radical in the atmosphere, plays an important role in the oxidative capacity of the atmosphere. Moreover, previous studies have shown that HONO plays an important role in generating atmospheric haze in winter. The conversion of NO₂ is considered one of the important sources of HONO. Therefore, researching the vertical distribution characteristics of HONO in the atmosphere has an important role in studying the formation and control of atmospheric pollution. Because of the important role of HONO in the atmosphere, currently, the methods of chemiluminescence and spectroscopy, as well as indirect methods, are mainly used to measure HONO in the atmosphere. MAX-DOAS method is a passive remote sensing technology that can quickly and effectively obtain the three-dimensional distribution of pollutants in the atmosphere. In this paper, the MAX-DOAS instrument was used for stereo detection of HONO and NO₂ in the winter atmosphere of the Science Island of Hefei in December 2017. The vertical distribution characteristics of those are obtained through the PriAM algorithm. The research results show that during the observation period, the NO₂ vertical mixed concentration (VMR) and vertical column concentration (VCD) in the range of 10m near the ground were in the range of $0.51 \times 10^{11} \sim 20.5 \times 10^{11}$ molecules \cdot cm⁻³ and $6.0 \times 10^{15} \sim 5.5 \times 10^{16}$ molecules \cdot cm⁻², respectively. The concentration was mainly concentrated within 1 km, and evenly mixed near the ground. However, the VMR and VCD of HONO were between $0.03 \times 10^{10} \sim 5.1 \times 10^{10}$ molecules \cdot cm⁻³ and $3.5 \times 10^{14} \sim 7.0 \times 10^{15}$ molecules \cdot cm⁻², respectively. The upper level of concentration was within 100m, and its concentration decreased significantly with the increase in height. The HONO/NO₂ ratio was between 0.17%~16.0% (VMR) and 1.0%~25.0% (VCD), indicating that HONO was mainly derived from NO₂ conversion during the study period. Under a typical polluted episode (2017. 12. 26—2017. 12. 31), HONO/NO₂ was greater than 5%, and the concentration of HONO increased (greater than 0.26×10^{11} molecules \cdot cm⁻³), indicating that the conversion of NO₂ to HONO became strong. By combining the wind field changes to study the source of NO₂ during the pollution period, it was found that the transmission in the urban area of Hefei, northern and northwestern Anhui has a significant effect on NO₂ and HONO.

Keywords Multi-Axis differential optical absorption spectroscopy; NO₂; HONO; Vertical distribution; Inversion algorithm

(Received May 25, 2021; accepted Oct. 11, 2021)

* Corresponding author