

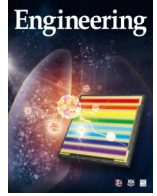


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Air Pollution Control—Article

地基超光谱立体遥感网络——一种探究中国PM_{2.5}和O₃协同控制的新策略

刘诚^{a,b,c,d,e}, 邢成志^{c,*}, 胡启后^c, 李启华^h, 刘浩然^h, 洪茜茜ⁱ, 谈伟^c, 季祥光^{c,g}, 林华^{c,g}, 陆川^c, 林继楠^c, 刘瀚洋^f, 魏少聪^a, 陈健^a, 杨昆鹏^h, 王顺天^c, 柳婷^f, 陈羽佳^c

^a Department of Precision Machinery and Precision Instrumentation, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

^b Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China

^c Key Lab of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

^d Key Laboratory of Precision Scientific Instrumentation of Anhui Higher Education Institutes, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

^e Anhui Province Key Laboratory of Polar Environment and Global Change, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

^f School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

^g School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

^h Institute of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China

ⁱ School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 October 2020

Revised 10 December 2020

Accepted 11 March 2021

Available online 1 July 2021

关键词

多轴差分吸收光谱仪
立体监测
区域传输
臭氧生成
控制策略

摘要

进入“十四五”时期,PM_{2.5}(空气动力学当量直径小于等于2.5 μm的颗粒物)和O₃的协同控制成为我国大气污染防治的重大课题。PM_{2.5}、O₃及其前体物的立体监测对于实现协同控制至关重要。然而,目前的监测网络不足以同时监测PM_{2.5}和O₃的垂直分布以及支持空气质量控制。2015年以来,中国科学技术大学(USTC)基于多轴差分吸收光谱仪(MAX-DOAS)在全国范围内主导建立了地基超光谱遥感网络。该立体监测网络为我国PM_{2.5}和O₃的区域协同控制提供了重要机遇。基于搭建于四个特大城市(北京、上海、深圳和重庆)的四个MAX-DOAS监测站获取的一年时间的气溶胶、NO₂和HCHO的垂直廓线,探究京津冀(JJJ)、长三角(YRD)、珠三角(PRD)和四川盆地(SB)四大典型污染区域的大气污染物垂直分布差异。400 m以下归一化和年平均的气溶胶垂直廓线在JJJ和PRD地区分别呈箱型和高斯型分布,在YRD和SB地区都呈E指数型分布。由于四个区域的NO₂都主要来自交通车辆排放,因此NO₂在四个区域都呈E指数型分布。HCHO垂直廓线在JJJ和PRD地区呈高斯型分布,在YRD和SB地区呈E指数型分布。此外,立体监测网络中的五个MAX-DOAS站点[石家庄(SJZ)、望都(WD)、南城(NC)、中国气象科学研究院(CAMS)和中国科学院大学(UCAS)]同时监测到一次发生在华北平原(NCP)西南—东北通道海拔600~1000 m的典型区域传输事件。气溶胶光学厚度(AOD)在上述五个站点表现为SJZ > WD > NC > CAMS > UCAS。在WD和NC之间监测到了发生在700~900 m高空的NO₂短距离区域传输。作为二次气溶胶的重要前体物,研究发现WD和NC的NO₂气团峰值均比其气溶胶消光气团峰值早出现约1 h。同时监测到了NC和CAMS之间发生在700~900 m高空的HCHO短距离区域传输,这可能会对北京的O₃浓度造成潜在影响。最后,选择CAMS作为典型站点探究垂直方向O₃-NO_x-挥发性有机化合物(VOC)的敏感性。研究发现O₃在0~100 m和100~200 m高度层分别受VOC控制和VOC-NO_x混合控制。此外,O₃的向下输送也可能会增加近地面O₃的浓度。该地基超光谱立体遥感网络为支持PM_{2.5}、O₃及其前体物的管控和溯源提供了一种非常具有前景的策略。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

* Corresponding author.

E-mail address: xingcz@aiofm.ac.cn (C. Xing).

2095-8099/© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

英文原文: *Engineering* 2022, 19(12): 71–83

引用本文: Cheng Liu, Chengzhi Xing, Qihou Hu, Qihua Li, Haoran Liu, Qianqian Hong, Wei Tan, Xiangguang Ji, Hua Lin, Chuan Lu, Jinan Lin, Hanyang Liu, Shaocong Wei, Jian Chen, Kunpeng Yang, Shuntian Wang, Ting Liu, Yujia Chen. Ground-Based Hyperspectral Stereoscopic Remote Sensing Network: A Promising Strategy to Learn Coordinated Control of O₃ and PM_{2.5} over China. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.02.019>

1. 引言

随着经济的快速发展, 空气污染已经对我国形成严重威胁。为应对空气质量改善的重大挑战, 2013年以来我国政府先后印发了《大气污染防治行动计划》(简称大气“国十条”)和《打赢蓝天保卫战三年行动计划》(简称“蓝天保卫战”)[1-3]。经过持续的控排和限排, 2013—2019年SO₂和PM_{2.5}的排放量分别大幅下降了70%和46%。尽管PM_{2.5}等主要污染物浓度大幅降低, 但O₃浓度近年来仍保持上升趋势[4-5]。2013—2019年间, 全国337个主要城市O₃日最大8小时浓度第90百分位数的平均值升高了20.3%。对流层O₃是由氮氧化物(NO_x=NO+NO₂)和挥发性有机化合物(VOC)的排放和光解生成的[6-8]。然而, 2013—2019年间NO_x和VOC的减排量分别仅为26%和2%。简而言之, 我国正面临发达国家没有经历过的PM_{2.5}和O₃双高的复杂大气复合污染问题。因此, 迫切需要对PM_{2.5}、O₃及其前体进行立体监测, 并加快对PM_{2.5}和O₃复合污染的协同治理。

空气污染物来源除了本地排放和二次生成, 区域传输也是不可忽视的重要来源。目前, 大气污染研究的主要技术手段包括: 原位观测、模型模拟、卫星和地基遥感观测。2012年以来, 我国在全国范围内建立了包含1497个站点的地面空气质量监测网络——中国环境监测总站(CNEMC), 能够实现同时监测SO₂、NO₂、CO、PM₁₀、PM_{2.5}和O₃的近地面浓度, 其监测资料为我国空气质量评估和相关科学研究工作提供了依据[9]。卫星可以监测大尺度范围内的气溶胶、NO₂、HCHO和O₃垂直柱浓度(VCD)的水平分布, 然而, 其时空分辨率过低, 目前大多数环境遥感监测卫星每天仅在目标区域过境一次, 最大空间分辨率也仅为(3.5×7) km² [10-12]。此外, CNEMC和卫星遥感技术均无法获取大气污染成分的垂直分布。化学传输模型作为辅助大气环境监测、预报和大气污染机理研究的重要手段, 在大气污染物垂直分布模拟方面也存在明显缺陷。许多决定大气污染形成、转化和传输的重要过程通常发生在近地面以上0~2 km的不同垂直高度层中。为了弥补垂直监测信息的缺失, 多个研究单元借助探空气球、无人机(UAS)和激光雷达(LiDAR)开展了对大气污染成分的垂直观测[13-15]。但是, 目前LiDAR大多只能监测气溶胶和O₃垂直廓线且存在显著的观测盲区。探空气球和无人机垂直监测耗费大量的人力和物力且无法实现连续监测。

地基超光谱遥感网络由多个站点组成。多轴差分吸收光谱仪(MAX-DOAS)为探究PM_{2.5}和O₃的协同控制提供

了一种有前景的策略。该网络实现了同时监测PM_{2.5}、O₃及其前体物的垂直廓线, 有助于推动大气污染的诊断和预测研究。迄今为止, 世界上已经建立了多个MAX-DOAS网络。德国不来梅大学建立了覆盖欧洲和非洲由15个站点组成的不来梅大气监测DOAS网络(BREDOM)[16]。比利时皇家航空航天研究所(BIRA-IASB)在世界范围内建立了包含6个站点的MAX-DOAS网络[17]。日本海洋地球科学技术研究所(JAMSTEC)和欧盟分别建立了覆盖俄罗斯和亚洲由7个站点组成的MAX-DOAS网络(MADRAS)以及由15个站点组成的用于监测火山和大气变化的DOAS监测网络(NOVAC)[18-19]。2015年以来, 中国科学技术大学(USTC)建立了覆盖我国七大区域(华北、华东、华南、西南、西北、东北和华中)由34个MAX-DOAS站点组成的地基超光谱遥感网络。该网络的主要目的是实现对我国大气污染成分立体分布的长期和连续监测, 可以弥补近地面原位监测垂直监测能力的不足, 满足精准定位大气污染源、量化区域传输, 以及评估气象和排放相对贡献的实际需求, 以指导空气质量

管理。在本研究中, 基于上述监测网络中四个特大城市(北京、上海、深圳和重庆)一年的监测数据, 探究了气溶胶、NO₂和HCHO在京津冀、长三角、珠三角和四川盆地四大典型污染区域的垂直分布区域差异性。基于华北平原(NCP)西南—东北通道上的大气污染物典型传输事件, 揭示了区域传输对北京大气污染的影响。此外, 基于上述监测网络, 利用一年的监测数据探究了北京地区垂直方向O₃-NO_x-VOC的敏感性。地基超光谱立体遥感网络的建立有助于推动“十四五”期间我国PM_{2.5}和O₃的协同控制, 增进人们对空气污染的认识。

2. 方法和计算

2.1. 立体监测网络介绍

2016年12月至2020年10月, USTC完成了中国地基超光谱立体遥感网络的建设, 网络的核心仪器是MAX-DOAS。表1展示了该网络组成站点的基本情况和地理分布。该网络由34台标准仪器组成, 覆盖中国七大区域[华北(10个站点)、华东(12个站点)、华南(3个站点)、西南(4个站点)、西北(2个站点)、东北(2个站点)和华中(1个站点)]。表2展示了仪器的主要监测要素及各个要素的仪器探测限和垂直分布时空分辨率。

表1 中国MAX-DOAS网络的地理分布(区域划分以中国行政区划标准为依据)

No.	Region	Station (code)	Longitude (°E)	Latitude (°N)	Altitude (m)
1	North China	Chinese Academy of Meteorological Sciences (CAMS)	116.32	39.94	100
2		The Institute of Atmospheric Physics (IAP)	116.37	39.97	100
3		Nancheng/NC	116.12	39.78	60
4		University of Chinese Academy of Sciences (UCAS)	116.67	40.40	120
5		Gucheng (GC)	115.73	39.14	20
6		Wangdu (WD)	115.15	38.17	35
7		Xianghe (XH)	116.97	39.76	10
8		Shijiazhuang (SJZ)	114.60	37.90	70
9		Shanxi University (SXU)	112.58	37.63	780
10		Inner Mongolia Normal University (IMNU)	111.68	40.80	1040
11	East China	Dongying (DY)	118.98	37.76	2
12		Qingdao (QD)	120.67	36.34	10
13		Taishan (TS)	117.10	36.25	1500
14		Shanghai_Xuhui (SH_XH)	121.43	31.17	3
15		Shanghai_Dianshan Lake (SH_DL)	120.97	31.09	3
16		Nanjing University of Information Science and Technology (NUIST)	118.71	32.20	73
17		Ningbo (NB)	121.89	29.75	10
18		Huaniao Island (HNI)	122.67	30.86	60
19		Huaibei Normal University (HNU)	116.80	33.98	35
20		Anhui University (AHU)	117.18	31.77	30
21	Anhui Meteorological Bureau (AMB)	117.24	31.86	40	
22	Hefei Environmental Protection Bureau (HEPB)	117.20	31.78	39	
23	South China	Xiamen_Institute of Urban Environment (IUE)	118.05	24.61	340
24		Guangzhou Institute of Geochemistry (GIG)	113.35	23.15	30
25		Southern University of Science and Technology (SUST)	113.99	22.59	40
26	Southwest China	Everest Station (EVS)	86.94	28.36	4276
27		Nam Co Station (NCS)	90.96	30.77	4730
28		Shangri-La Station (SLS)	99.72	28.00	3580
29		Chongqing (CQ)	106.50	29.60	332
30	Northwest China	Lanzhou University (LZU)	103.85	36.04	1600
31		Xi'an (XA)	109.09	34.52	410
32	Northeast China	Juehua Island (JHI)	120.77	40.47	18
33		Liaoning University (LNU)	123.04	41.81	46
34	Central China	Luoyang (LY)	112.45	34.67	100

2.2. 地基超光谱立体遥感监测

2.2.1. 仪器搭设

MAX-DOAS 仪器由三部分组成 (图1): 一台精度优于 0.1° 、视场角低于 0.3° 的望远镜; 两台温度稳定在 20°C (偏差低于 0.05°C) 的光谱仪 [AvaSpec-ULS2048L-USB2 (Avantes, 荷兰); 紫外 (UV) 光谱波长范围: $296\sim 408\text{ nm}$; 可见光谱范围: $420\sim 565\text{ nm}$; 光谱分辨率: 0.45 nm]; 一台用于系统控制、数据采集和传输的计算机。望远镜的仰角和方位角由两个步进电机控制。望远镜采集太阳散射光, 然后经棱镜反射器和石英光纤将太阳散

射光引导至光谱仪。最后, 使用电荷耦合检测器 [具有 2048 个独立像素的 ILX511 (Sony, 日本)] 将光谱模拟信号转换为数字信号。

一个完整的仰角序列包含 11 个角度 (即 1° 、 2° 、 3° 、 4° 、 5° 、 6° 、 8° 、 10° 、 15° 、 30° 和 90°), 考虑仰角电机转动所消耗的时间, 完成一个仰角序列的光谱采集大约需要 12 min。采集曝光时间和扫描次数的设置取决于太阳散射光的强度。数据采集单元由 JavaScript 控制, 可以实现白天自动采集太阳散射光谱, 夜间自动采集仪器暗电流和电子偏置信息。在后续的光谱分析过程中, 暗电流和电子偏

表2 监测网络的监测要素、探测限和时空分辨率

Observational element	Detection Limit		Resolution	
	SCD	VMR	Temporal	Spatial
O ₄	$4 \times 10^{41} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-5}$	—	—	—
Aerosol	—	0.02 km ⁻¹	Per vertical profiles: 15 min	Vertical spatial resolution: 100 m
NO ₂	$7 \times 10^{14} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-2}$	30.0 ppt	—	—
HONO	$4 \times 10^{14} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-2}$	15.0 ppt	—	—
SO ₂	$7 \times 10^{15} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-2}$	300.0 ppt	—	—
HCHO	$5 \times 10^{15} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-2}$	200.0 ppt	—	—
Glyoxal	$3 \times 10^{14} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-2}$	20.0 ppt	—	—
BrO	$2 \times 10^{13} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.7 ppt	—	—
IO	$1 \times 10^{13} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.6 ppt	—	—
H ₂ O	$1 \times 10^{22} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-2}$	0.05%	—	—

SCD: slant column density; VMR: volume mixing ratio; molec: molecule; ppt: part per trillion.

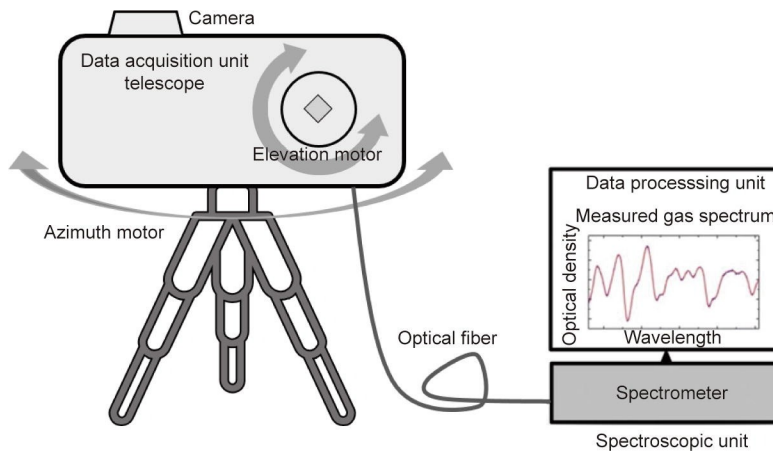


图1. MAX-DOAS 仪器示意图。

置信息会在观测光谱中扣除。为了避免平流层吸收的影响，滤除在太阳天顶角（SZA）高于 75° 时采集的光谱 [20–22]。

2.2.2. 光谱分析

MAX-DOAS 观测的光谱使用 BIRA-IASB[†] 开发的 QDOAS 软件进行分析，软件基于最小二乘算法。通常选择天顶谱作为参考谱，在反演过程中与不同仰角观测的太阳散射光谱进行差分计算。DOAS 拟合的直接结果是差分斜柱浓度（DSCD） [23]。此外，考虑平流层的吸收，扣除了观测光谱的 Ring 效应。基于 Cabauw 二氧化氮监测仪器反演结果国际对比实验（CINDI）的推荐设置，氧二聚体（O₄）和 NO₂ DSCD 的反演波段选择为 338~370 nm，HCHO DSCD 的反演波段选择为 336.5~359 nm [24–25]。O₄、NO₂ 和 HCHO 的详细反演设置见表 3 [26–34]。上述三种成分的典型 DOAS 拟合示例如图 2 所示。为了确保数据的有效性，反演均方根大于 5×10^{-4} 所对应的 O₄、NO₂ 和

HCHO DSCD 结果已被滤除。除此之外，考虑云效应的影响，颜色指数小于以五阶多项式拟合颜色指数获取的阈值的 10% 时所对应的 DSCD 结果已被滤除 [35]。

2.2.3. 垂直廓线反演算法

气溶胶和痕量气体（即 NO₂ 和 HCHO）的垂直廓线反演算法是基于最优估计方法（OEM） [36] 开发的，该算法采用线性伪球矢量离散纵坐标辐射传输模型（VLIDORT）作为前向模型 [37]。算法采用下式中的价值函数 χ^2 来确定最大后验状态向量 \mathbf{x} 。

$$\chi^2 = (\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{b}))^T \mathbf{S}_e^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{b})) + (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a)^T \mathbf{S}_a^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) \quad (1)$$

式中， $\mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{b})$ 表示观测向量 \mathbf{y} （观测的 DSCD）是反演状态向量 \mathbf{x} （气溶胶和痕量气体垂直廓线）和真实大气状态参数（即温度和压力廓线、地表反照率、单次散射反照率、不对称因子和 Ångström 指数）的函数。温度和压力

[†] <http://uv-vis.aeronomie.be/software/QDOAS/> (last access: December 15 2020).

表3 用于O₄、NO₂和HCHO DSCD反演的DOAS设置

Parameter	Cross sections	Fitting interval			Reference
		O ₄	NO ₂	HCHO	
Wavelength range ^a	—	338.0–370.0 nm	338.0–370.0 nm	336.5–359.0 nm	—
NO ₂	220 K, 294 K, I ₀ correction ^b (SCD of 10 ¹⁷ molec·cm ⁻²)	√	√	√ (only 294 K)	[26]
HCHO	297 K	√	√	√	[27]
O ₃	223 K, 243 K, I ₀ correction (SCD of 10 ²⁰ molec·cm ⁻²)	√	√	√	[28]
O ₄	293 K	√	√	√	[29]
BrO	223 K	√	√	√	[30]
H ₂ O	296 K	√	√	×	[31]
Ring	Ring spectra calculated with QDOAS	√	√	√	[32]
Polynomial degree	—	Order 5	Order 5	Order 5	—
Intensity offset	—	Constant	Constant	Order 1	—

^a Wavelength calibration: based on a high-resolution solar reference spectrum (SAO2010 solar spectra) [33].

^b Solar I₀ correction [34].

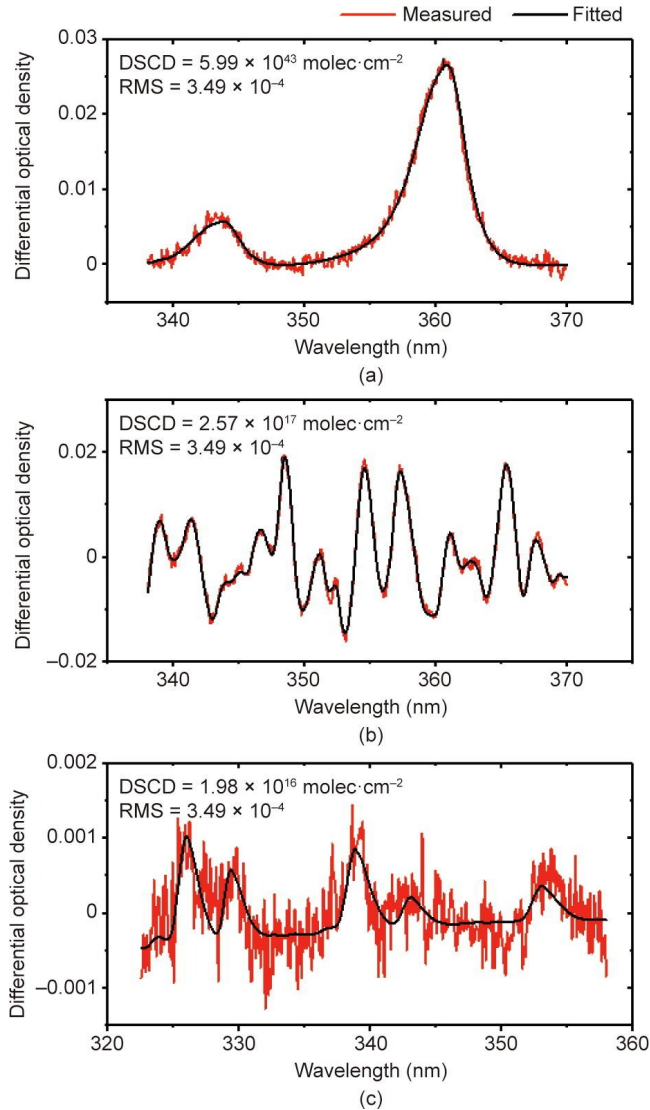


图2. O₄ (a)、NO₂ (b) 和 HCHO (c) 的典型 DOAS 光谱拟合结果。RMS: 均方根。

[†] <https://quotssoft.net/air/> (last access: November 2 2020).

廓线来自气象数据库[17]。气溶胶光学特性参数取自中等分辨率光谱仪 (MODIS) 的月平均结果。 \mathbf{x}_a 是先验状态向量。气溶胶和痕量气体的初始先验廓线均选用指数递减的形状。在迭代过程中,上一步反演的状态廓线会作为下一步反演的先验廓线。此外,气象化学模型 (WRF-Chem) 模拟的气溶胶光学厚度 (AOD) 也是算法中的输入先验信息。 \mathbf{S}_a 和 \mathbf{S}_e 分别表示 \mathbf{x}_a 和 \mathbf{y} 的协方差矩阵。反演基于高斯-牛顿 (GN) 方案。该算法采用 $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ 的协方差矩阵作为权重函数,表示当某一层的 \mathbf{x} 发生变化时,模拟的不同仰角的DSCD的变化情况。这种权重函数的计算方案相比较文献[38]报道的算法中的计算方法能够显著提高反演的速度。大气质量因子 (AMF) 的确定对于痕量气体垂直廓线的反演至关重要。因此,算法采用了两个反演步骤:首先,反演获得气溶胶垂直廓线;然后将气溶胶廓线输入辐射传输模型 VLIDORT 中参与痕量气体垂直廓线的反演。

2.3. 辅助数据

近地面 PM_{2.5}、NO₂ 和 O₃ 浓度来自国家环境监测网络[†]。近地面 HCHO 浓度由安装在北京大学 (116.31 °E, 39.98 °N) 的 AERO LASER AL4021 仪器采集获得。AOD、风速和风向信息由气象化学模型 (WRF-Chem) 模拟获得。模型的详细介绍可参考文献[39]。模型的水平模拟分辨率设置为 (10 × 10) km², 垂直方向从近地面到 5000 Pa 压力高空共设置 44 层。O₃ 的垂直廓线由搭载在中国科学院大气物理研究所 (IAP) 铁塔不同高度上的点式采样仪器采集获得, 时间分辨率为 1 h。

3. 结果和讨论

3.1. 气溶胶和痕量气体垂直分布的区域差异

近年来,我国PM_{2.5}和O₃呈现出明显的区域水平分布不均匀和区域传输频繁的特点。中国目前的监测网络主要监测近地面层的大气污染物浓度信息[40–41],而无法监测PM_{2.5}、O₃及其前体物的立体分布,这对充分了解它们的成因及协助空气质量管理造成了障碍。因此,本研究重点关注了PM_{2.5}、O₃及其前体物在四个中心城市(北京、上海、深圳和重庆)的垂直分布差异,以代表中国四大重点污染区域(京津冀地区、长三角地区、珠三角地区和四川盆地地区)的总体情况。

选取四大中心城市中的四个MAX-DOAS站点(CAMS、SH_XH、SUST和CQ;如表1所示),用以研究2019年3月1日至2020年3月1日期间气溶胶、NO₂和HCHO垂直结构的区域差异性。选择CAMS站点进行反演误差分析,详细情况见表4。气溶胶是大气环境中的主要污染物。如图3(a)所示,2019年冬季CAMS站点点式仪器监测的PM_{2.5}浓度与MAX-DOAS反演的近地面小时平均气溶胶消光系数展现出很好的相关性。由于粒子吸湿增长的特性,气溶胶和PM_{2.5}的相关性取决于相对湿度(RH)[42]。为了减小不同城市RH对消光系数的影响,本研究对四个站点反演的年平均气溶胶消光廓线进行了归一化处理[图3(b)]。在CAMS站点,归一化的气溶胶消光垂直廓线在400 m以下表现为盒型分布,表明气溶胶在边界层高度(BLH)以下由于湍流和弱水平传输的影响实现了均匀混合。Zhang等[43]和Liu等[44]在北京基于探空气球观测也发现了相似的气溶胶垂直分布结构。SH_XH站点归一化的气溶胶消光垂直廓线表现为E指数型。这可能是由于上海的气溶胶除了在生物质燃烧季节会受到区域传输的影响,在其他季节则主要来自本地排放[45]。由于颗粒物浓度在四川盆地表现出高度的水平分布均匀性[46],归一化的气溶胶消光垂直廓线在CQ站点也表现为E指数型。在SUST站点,归一化的气溶胶消光垂直廓线呈现高斯型分布。Liu等[47]曾报道区域传输对深圳PM_{2.5}浓度的贡献超过50%,而本地排放仅贡献约10%。此外,本地排放和区域传输的相对贡献会因地点而异。例如,和深圳不同,Zhao等[48]发现在NCP的一个工业城市中,本地排放的贡献为40%~70%(平均63%)。

NO₂和HCHO是二次气溶胶和O₃的常见前体物。图3(c)展示了上述四个站点的年平均NO₂垂直廓线。由于交通排放的原因[13,15,49–51],四个站点的NO₂垂直分布结

表4 CAMS站点不同高度反演的NO₂和HCHO的误差估计

Height layers (m)	Component	Random error (%)	Systematic error (%)	Total error (%)
0–200	NO ₂	3	7	7.61
	HCHO	4	8	8.94
200–400	NO ₂	5	8	9.43
	HCHO	5	10	11.18
400–600	NO ₂	6	10	11.66
	HCHO	7	12	13.89
600–800	NO ₂	9	12	15.00
	HCHO	11	13	17.03
800–1000	NO ₂	11	13	17.03
	HCHO	12	15	19.21
1000–1200	NO ₂	11	15	18.60
	HCHO	14	17	22.02
1200–1400	NO ₂	12	17	20.81
	HCHO	16	19	24.84
1400–1600	NO ₂	14	19	23.60
	HCHO	19	24	30.61

构都呈E指数型。此外,不利的扩散条件也是造成重庆NO₂主要分布在近地面的原因[52–53]。与图3(d)相比,研究发现MAX-DOAS反演的与点式仪器观测的年平均NO₂近地面浓度在上述四个站点之间的变化非常吻合。近地面NO₂浓度在四个站点表现为CQ > SH_XH > SUST > CAMS。盆地地形阻碍了NO₂的区域扩散,导致CQ在四个站点中拥有最高的近地面NO₂浓度。北京NO₂浓度的大幅度下降主要得益于近年来强有力的减排和区域联防联控措施以及2019年年底至2020年年初新冠病毒(COVID-19)流行的影响。如图3(e)所示,2019年5–10月在CAMS站点,MAX-DOAS反演的小时平均近地面HCHO浓度与点式观测的近地面HCHO浓度表现出良好的一致性,Pearson相关系数(*R*)为0.68。图3(f)展示了上述四个站点的年平均HCHO垂直廓线。HCHO垂直分布在CAMS表现为高斯型,且HCHO的最高浓度分布在100–200 m高度层。这是因为北京西南部VOC光解产生的二次HCHO的短距离区域传输是CAMS站点HCHO的重要来源,尤其在夏季[54–55]。SH_XH站点的年平均HCHO垂直廓线表现为E指数型,且该站点的近地面浓度在上述四个站点中最高,这是因为SH_XH站点的HCHO主要来自本地一次排放和VOC的光解[15,56]。CQ站点的年平均HCHO廓线由于本地工业排放[21]也表现为E指数型分布。年平均HCHO垂直廓线在SUST站点表现为高斯型。Luo等[57]曾报道深圳东北部工业排放的短距离区域传输是SUST站点HCHO的来源之一。

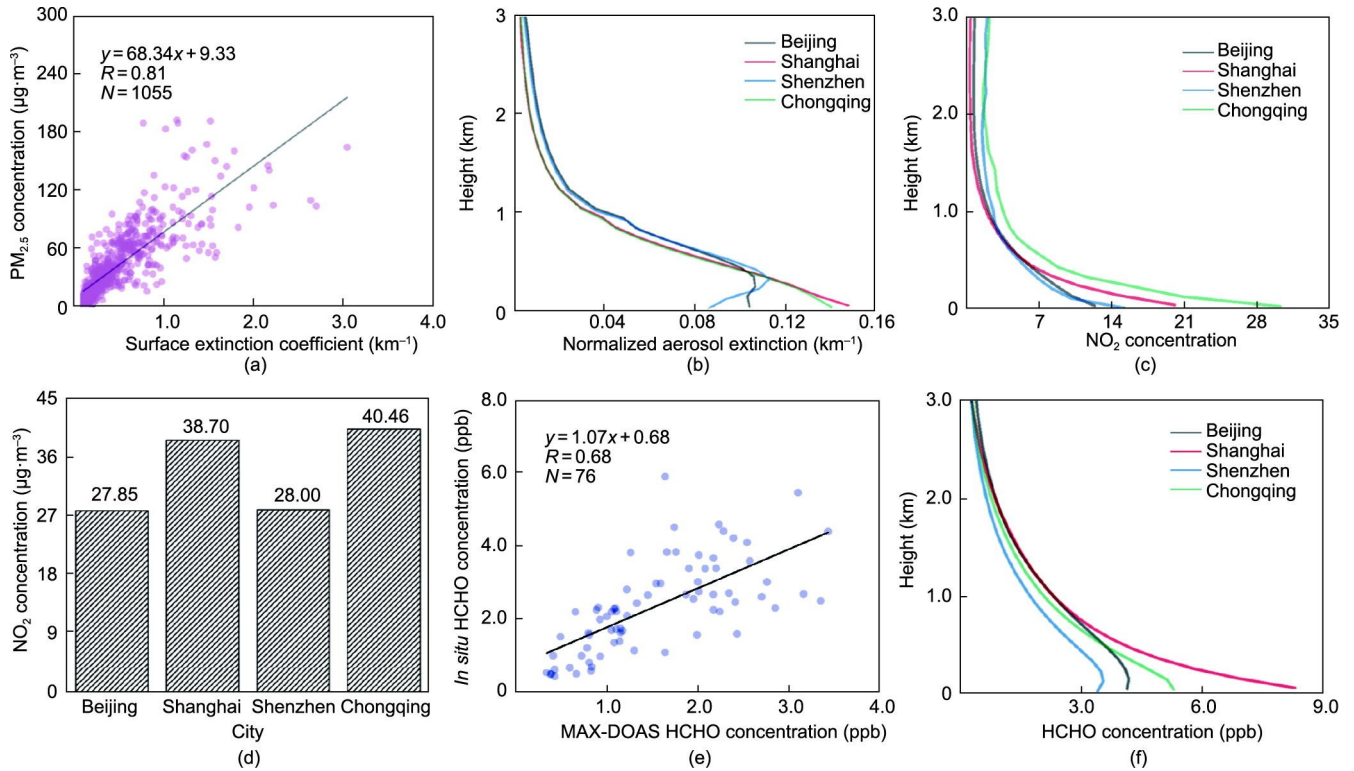


图3. (a) 2019年北京 $PM_{2.5}$ 和近地面气溶胶消光系数的线性拟合结果。(b) 2019年北京、上海、深圳和重庆归一化的年平均气溶胶垂直廓线。(c) 2019年四大城市的年平均 NO_2 垂直廓线。(d) 2019年四大城市的年平均近地面 NO_2 浓度。(e) 2019年北京点式仪器和MAX-DOAS监测的近地面HCHO浓度的线性拟合结果。(f) 2019年四大城市的年平均HCHO垂直廓线。 R : Pearson相关系数。 N : 有效数据的个数。

3.2. 气溶胶及其前体物的区域传输分析

NCP是近年来中国污染最严重的区域之一，在该区域坐落的特大城市有北京、天津和石家庄。NCP西部为太行山，北部为燕山。半盆地地形特征和大陆性季风气候意味着区域传输是影响NCP空气质量的重要因素。西南风带是该地区主要的传输通道，可以驱动 $PM_{2.5}$ 、 O_3 及其前体物沿西南—东北方向进行传输。多项研究探讨过区域传输对NCP空气质量的影响。Streets等[58]基于区域多尺度空气质量模型(CMAQ)的研究表明，夏季不利的气象条件可以促使 $PM_{2.5}$ 和 O_3 沿西南—东北传输通道在北京和NCP之间进行区域传输。Wu等[59]使用WRF-Chem评估了区域传输对北京夏季 $PM_{2.5}$ 和 O_3 浓度升高的贡献，指出区域传输对 $PM_{2.5}$ 和 O_3 的贡献分别为61.5%和36.6%。基于对京津冀(Beijing-Tianjin-Hebei, BTH)地区多个城市的同步原位观测，Ge等[60]发现在西南风作用下沿西南—东北方向的区域传输是白天 $PM_{2.5}$ 和 O_3 浓度升高的重要原因。Ge等[61]和Zhao等[62]也报道过存在于NCP地区的一个南-北传输带，该传输带同样造成了 $PM_{2.5}$ 和 O_3 的区域传输。然而，目前点式观测和空气质量模型不足以用来充分阐明 $PM_{2.5}$ 、 O_3 及其前体物的区域传输。没有立体观测数据作为支撑的空气质量模型在相关模拟和预测研究中仍

然存在很大的不确定性。此外，由于传输过程常常伴随着高空输送带，导致单独使用点式观测会大大低估大气污染物的区域传输通量。因此，迫切需要一种能够监测大气污染物立体分布的地基超光谱立体遥感策略，以弥补上述两种技术手段在评估大气污染物区域传输方面存在的不足。

图4展示了BTH区域的位置和地形，以及立体监测网络中位于该区域西南—东北传输通道上的五个不同的MAX-DOAS站点(SJZ、WD、NC、CAMS和UCAS)。选取一个2020年3月5日发生在该地区的典型西南—东北传输过程作为典型案例，以揭示超光谱地基立体遥感策略结合WRF模型模拟的风场数据集在评估大气污染物传输中的优势。图5(a)、(b)描述了2020年3月5日在BTH地区由对流层检测仪(TROPOMI)监测的 NO_2 和HCHO空间分布。 NO_2 沿西南—东北通道呈现明显的带状分布，HCHO在NC和CAMS之间也呈现出连续的区域分布。图5(c)、(d)分别展示了0~20 m高度层和600~1000 m高度层的区域风场信息。两高度层的风向均沿传输通道由西南吹向东北，600~1000 m高度层的风速约为0~20 m高度层风速的3倍。因此，600~1000 m应该是主要的传输高度层。

图6展示了上述位于西南—东北传输通道上的五个站

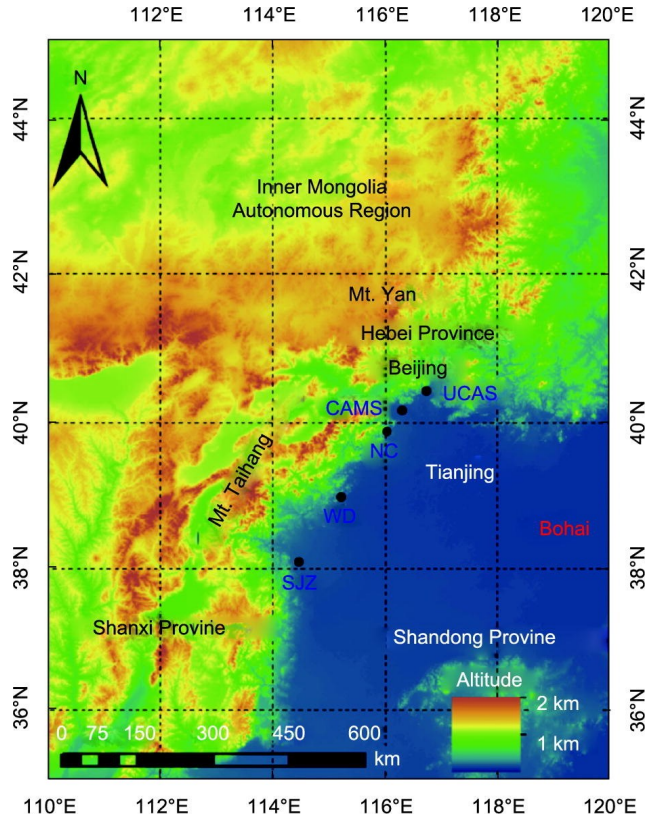


图4. 研究区域位置、地形和MAX-DOAS站点分布。黑点代表MAX-DOAS站点。

点在2020年3月5日监测到的气溶胶、 NO_2 和HCHO的垂直分布。可以发现AOD在五个站点的相对大小关系为 $\text{SJZ} > \text{WD} > \text{NC} > \text{CAMS} > \text{UCAS}$ 。10:00以后，SJZ的高消光气团逐渐抬升至700 m，并在西南风的驱动下沿传输通道向东北方向传输。随后，分别在12:00和13:00在WD和NC 800 m的高空中发现高消光气溶胶。随后，气溶胶的传输高度逐渐降低，于14:30后在CAMS站点的近地面监测到高消光信号。在地形因素和持续西南风的推动下，高消光气团再次被抬升，并且从CAMS站点继续向东北方向传输。最后，于16:00后在UCAS站点500 m高空中监测到高消光气溶胶。在SJZ和CAMS站点监测到近地面高浓度 NO_2 ，这主要与石家庄和北京的高道路交通排放有关。WD和NC站点被大量植被覆盖，没有明显的 NO_2 排放源。尽管如此，11:00和12:00后还是在WD和NC站点的800 m高空中监测到了高浓度的 NO_2 气团。两个站点在传输高度相同的情况下，高浓度 NO_2 气团的出现均比高消光气溶胶气团的出现早约1 h。这表明，传输过程中以 NO_2 作为前体物伴随着二次无机气溶胶的形成。此外，还监测到了NC和CAMS站点之间的HCHO高空传输过程（图6），这与图5（b）中展示的TROPOMI监测到的NC和CAMS站点间的HCHO传输带相呼应。NC站点的

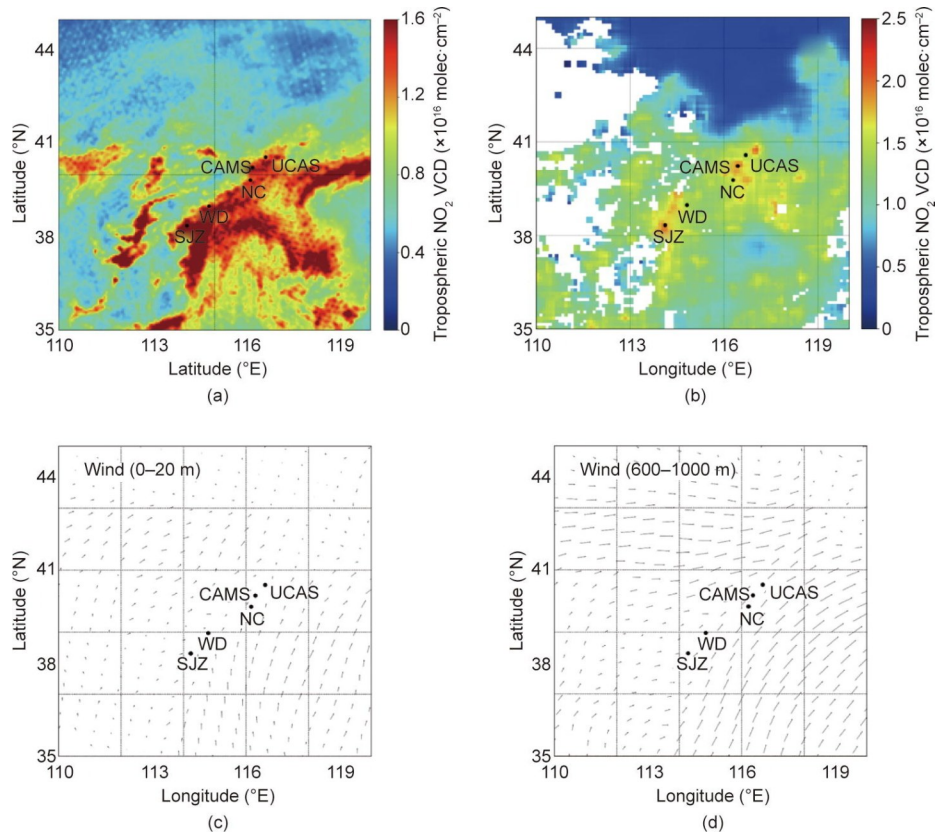


图5. (a)和(b)分别表示TROPOMI在2020年3月5日监测到的 NO_2 和HCHO在NCP的水平空间分布。(c)和(d)分别表示WRF在2020年3月5日模拟的0~20 m高度层和600~1000 m高度层的风场信息。箭头代表风向。

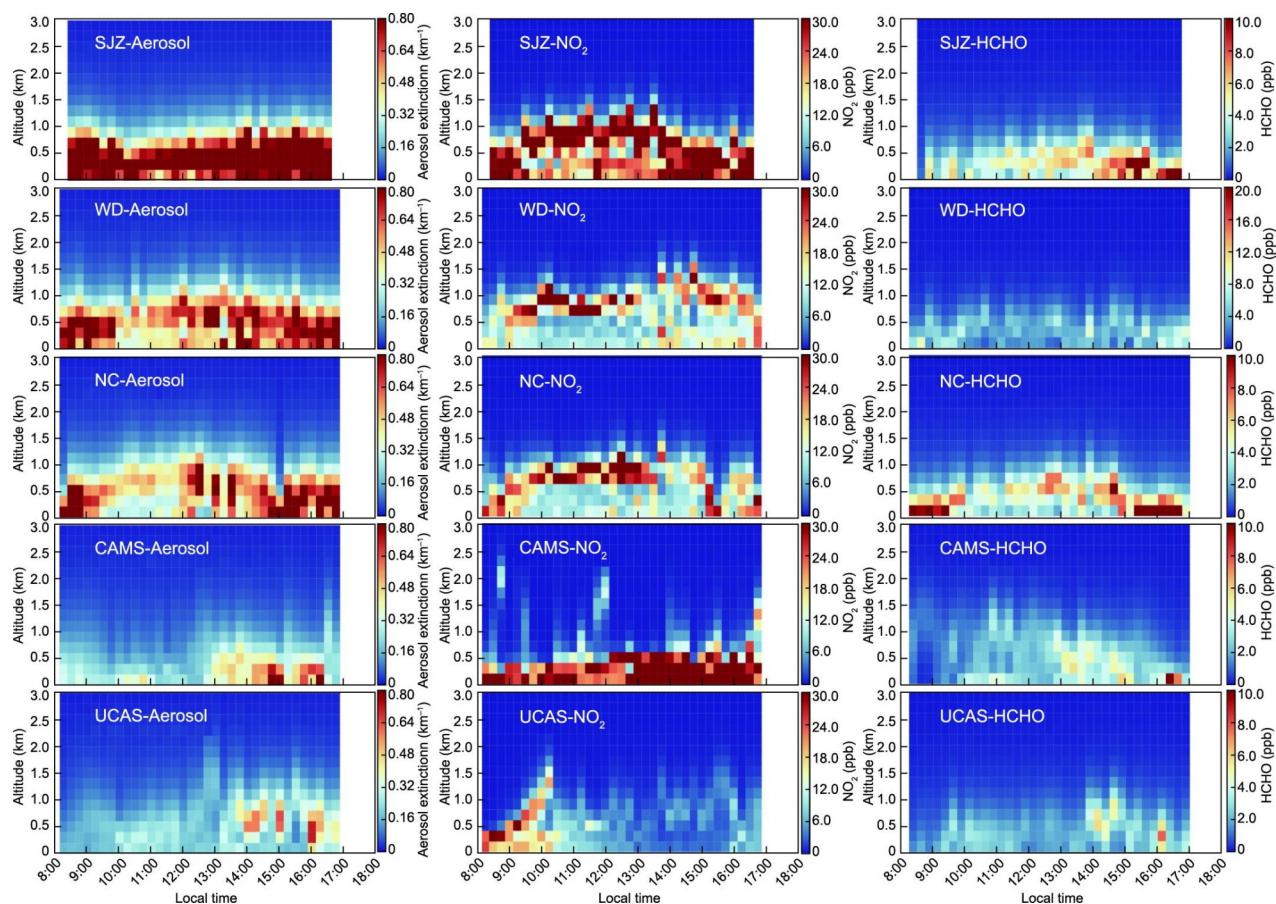


图6. 2020年3月5日SJZ、WD、NC、CAMS和UCAS站点的气溶胶、NO₂和HCHO垂直廓线。ppb: parts per billion。

HCHO主要来自自然源VOC的光解[63–64]。在NC站点于中午12:00后，在气象因素（即风速和BLH）的推动下，二次生成的HCHO气团逐渐被抬升至800 m高空。约半小时后在CAMS站点的800 m高空中监测到高浓度的HCHO气团。HCHO的区域传输会在一定程度上影响北京O₃浓度的变化。

3.3. 垂向O₃-NO_x-VOC敏感性

近年来，O₃浓度持续升高，已成为继PM_{2.5}后的第二大污染物，对我国的大气环境质量和人体健康造成严重影响。低对流层中的O₃主要来源于其前体物的光解反应、区域传输及自由对流层和平流层的入侵[65]。NO_x和VOC是O₃的两大主要前体物。O₃的化学生成取决于反应过程中NO_x和VOC相对不足的一种。因此，控制O₃污染的关键是有效控制其前体物的排放。然而，O₃的生成敏感性会随着高度而变化。研究还需要进一步弄清BLH以内不同高度上的O₃形成敏感类型，以达到有效控制O₃的目的。HCHO是大多数VOC的氧化产物，且与它们的总反应活性相关[66–68]。因此，HCHO可以作为VOC的指示剂。研究人员更关注不同高度上的O₃生成敏感类型。例如，

Geng等[69]使用点式仪器观测O₃、NO_x和VOC，阐明了上海近地面O₃生成主要受VOC控制。Liu等[70]基于臭氧监测仪（OMI）监测到对流层NO₂和HCHO VCD，探究了2014年亚太经合组织（APEC）峰会和2015年北京大阅兵期间的O₃生成控制类型。

地基超光谱立体遥感网络对NO₂和HCHO垂直分布的监测有助于探究不同区域的O₃形成途径。本研究以北京作为典型城市，探究了2019年5—10月在三个不同高度层（0~100 m、100~200 m和200~300 m）上的O₃生成敏感类型。不同高度上的O₃浓度由搭载在IAP铁塔上的点式仪器监测获得。NO₂和HCHO在上述三个高度层上的浓度由搭载在IAP站点的MAX-DOAS监测光谱反演获得。参照Su等[71]的报道，上述三个高度层中的O₃生成灵敏度阈值由O₃和归一化后的HCHO或NO₂的线性拟合斜率确定。图7展示了2019年5—10月O₃、NO₂和HCHO在上述三个高度层中的时间序列，时间分辨率为1 h。如图8所示，O₃生成敏感类型分为VOC控制类型、VOC-NO_x混合控制类型和NO_x控制类型。0~100 m、100~200 m和200~300 m高度层中O₃的生成敏感性情况如表5所示。在0~100 m高度层，O₃化学生成敏感性主要受VOC控制，且占观测期

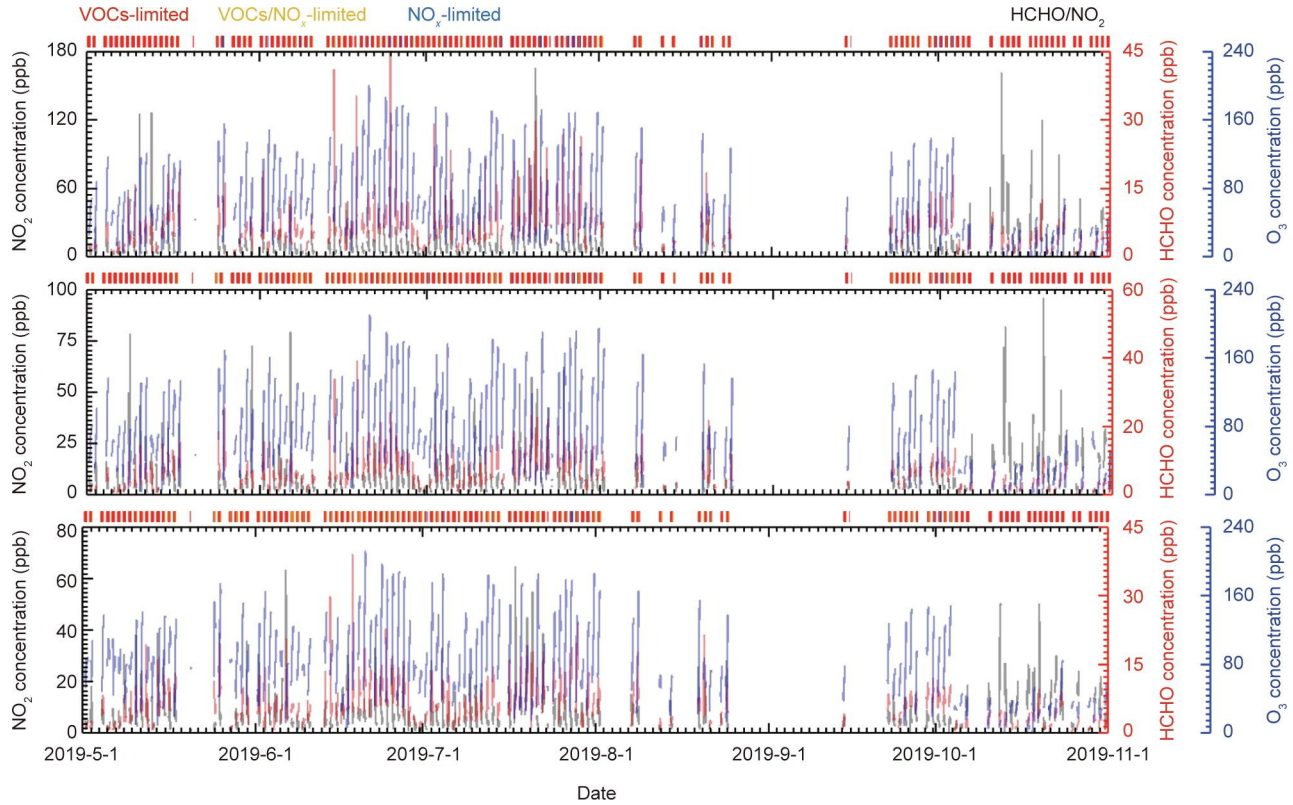


图7. 在0~100 m (a)、100~200 m (b) 和200~300 m (c) 高度层NO₂、HCHO和O₃的时间序列和O₃生成敏感性。

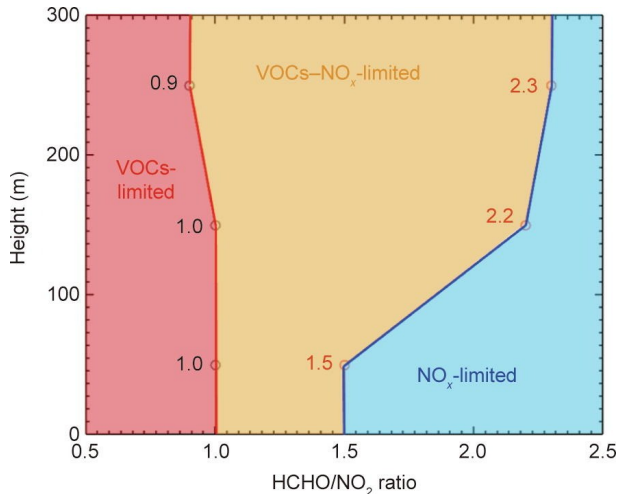


图8. 在0~100 m、100~200 m和200~300 m高度层的O₃生成敏感性分区。

间总有效时间的71.10%。而VOC-NO_x混合控制和NO_x控制分别仅占总有效时间的16.46%和12.44%。O₃生成受NO_x控制主要出现在7月和10月初。在100~200 m高度层，O₃生成受VOC控制、VOC-NO_x混合控制和NO_x控制的有效时间分别占观测期间总有效时间的64.31%、27.02%和8.67%。在200~300 m高度层，O₃生成受VOC控制、VOC-NO_x混合控制和NO_x控制的有效时间分别占观测期间总有效时间的56.10%、35.55%和8.35%。从0~

表5 在0~100 m、100~200 m和200~300 m高度层的O₃生成敏感性分区

Height layer (m)	VOCs-limited	VOCs-NO _x -limited	NO _x -limited
0~100	HCHO/NO ₂ ≤ 1.0	1.0 < HCHO/NO ₂ < 1.5	HCHO/NO ₂ ≥ 1.5
100~200	HCHO/NO ₂ ≤ 1.0	1.0 < HCHO/NO ₂ < 2.2	HCHO/NO ₂ ≥ 2.2
200~300	HCHO/NO ₂ ≤ 0.9	0.9 < HCHO/NO ₂ < 2.3	HCHO/NO ₂ ≥ 2.3

100 m 高度层到200~300 m 高度层，O₃生成敏感类型受VOC控制和NO_x控制的比例逐渐下降，但受VOC-NO_x混合控制的比例却在逐渐上升。

选取2019年7月2日14:00监测的O₃、NO₂和HCHO垂直廓线作为典型案例，用以探究不同高度层的O₃-NO_x-VOC敏感性。如图9(a)所示，在0~100 m高度层中监测到高浓度O₃，且在该高度层中O₃的生成敏感性受NO_x控制。在该高度层中同时发现了高浓度的NO₂ [图9(b)]。图10(a)展示了在7月2日14:00监测到的O₃垂直廓线和7月平均的O₃廓线。前者的浓度约为后者的1.80倍，尤其在0~100 m高度层中前者浓度大约是后者的1.99倍。为了评估0~100 m高度层中高浓度O₃对近地面的影响，将2019年7月2日和7月份平均近地面O₃浓度日变化情况进行了比较[图10(b)]。O₃浓度的月平均日变化在14:00达到最大值，随后下降；而2019年7月2日的O₃浓度日变化虽然也在14:00出现一个峰值，但至少

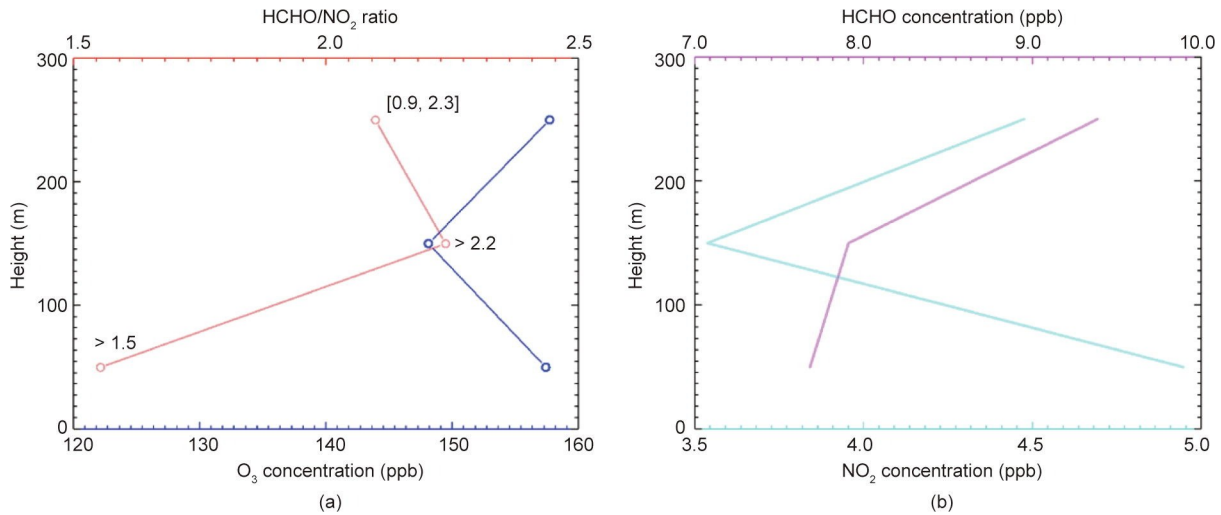


图9. (a) O_3 和HCHO/ NO_2 的垂直分布；(b) 2019年7月2日14:00 NO_2 和HCHO的垂直分布。

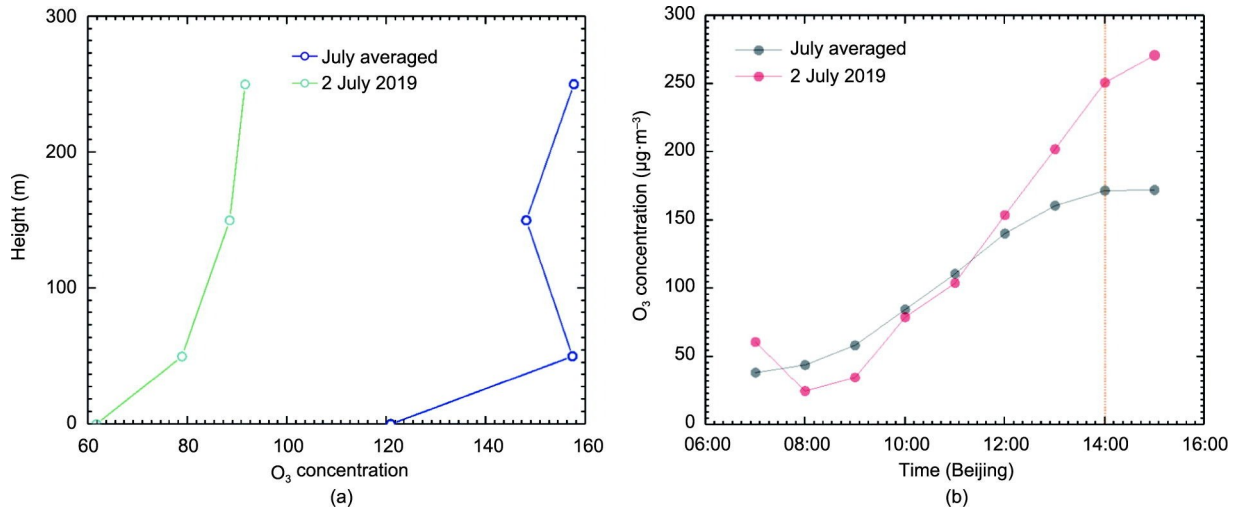


图10. (a) 2019年7月的月平均 O_3 廓线和2019年7月2日14:00的 O_3 廓线。(b) 2019年7月的近地面 O_3 月平均日变化和2019年7月2日及地面 O_3 的日变化。

之前一直都维持上升的趋势。这表明BLH下 O_3 的向下输送会促进近地面 O_3 浓度的增加。

4. 结论

USTC基于MAX-DOAS建立了我国用于监测气溶胶、 O_3 及其共同前体物的地基超光谱立体遥感网络。首先,本研究探讨了四大典型污染区域(京津冀、长三角、珠三角和四川盆地)的气溶胶、 NO_2 和HCHO垂直结构差异性。在京津冀地区,由于区域传输和边界层效应的影响,气溶胶的垂直廓线在400 m以下呈现出箱型结构。鉴于区域传输对SUST站点的 $PM_{2.5}$ 贡献超过50%,珠三角地区的气溶胶垂直廓线呈高斯型分布。由于本地排放的贡献和区域扩散条件的限制,长三角和四川盆地地区的气溶胶廓

线都呈E指数型分布。由于道路机动车排放的影响, NO_2 垂直廓线结构在四大区域均呈E指数型分布。在CAMS和SUST站点分别由于北京西南方的短距离输送和深圳东北部工业排放的短距离输送,HCHO的年平均垂直廓线均呈高斯型分布。由于本地排放和本地VOC的光解,HCHO在SH_XH站点的垂直廓线呈E指数型分布;由于本地的工业排放HCHO在CQ站点同样呈E指数型分布。

其次,NCP的西南—东北通道被认为是大气污染成分的典型传输通道。在该通道上设置了五个MAX-DOAS站点(SJZ、WD、NC、CAMS和UCAS)。2020年3月5日在NCP地区监测到一次典型的西南—东北传输过程。结合TROPOMI NO_2 VCD和当天的日平均WRF风场信息,研究发现600~1000 m是大气污染成分的主要传输高度层。AOD在上述五个站点表现为 $SJZ > WD > NC >$

CAMS > UCAS。消光气团在SJZ站点逐渐由近地面抬升至700 m高空。在WD和NC站点间隔1 h相继在600~1000 m高度层监测到高气溶胶消光带。随后气溶胶传输高度降低并在CAMS站点的近地面监测到高消光气溶胶,随后传输高度在地形和气象条件的驱动下再次被抬升并在UCAS站点500 m高空监测到高消光气溶胶。此外,还分别在WD和NC站点之间及NC和CAMS站点之间的700~900 m高度层监测到了NO₂和HCHO的短距离传输过程。在WD和NC站点监测到的高浓度NO₂均比在两个站点监测到的高消光气溶胶早约1 h,说明传输过程可能伴随着二次气溶胶的生成。HCHO的短距离区域传输会潜在影响北京的O₃浓度。

最后,本研究选择CAMS作为典型站点,探究了2019年5—10月间三个不同高度层(0~100 m、100~200 m和200~300 m)上的O₃-NO_x-VOC敏感性。从0~100 m高度层到200~300 m高度层,O₃生成敏感类型受VOC控制和NO_x控制的比例逐渐下降,但受VOC-NO_x混合控制的比例却在逐渐上升。2019年7月2日在100~200 m高度层捕捉到的高浓度O₃揭示了高空O₃的向下传输能够增加近地面的O₃浓度。这说明政府需要关注和控制不同区域和不同高度层O₃浓度的增加。

致谢

本研究受到以下科研项目支持:国家重点研发计划(2018YFC0213104);中国科学院合肥物质科学研究院院长基金——“火花”基金(YZJJ2021QN06);国家自然科学基金(41722501、91544212、51778596、41575021、41977184和41875043);国家重点研发计划(2017YFC0210002、2016YFC0203302和2017YFC0212800);安徽省科技重大专项(18030801111);中国科学院战略重点研究计划(XDA23020301);大气重污染成因与治理国家重点工程(DQGG0102和DQGG0205);中国国家高分辨率对地观测工程(05-Y30B01-9001-19/20-3)和民用航天技术先行研究项目(Y7K00100KJ)。

Compliance with ethics guidelines

Cheng Liu, Chengzhi Xing, Qihou Hu, Qihua Li, Haoran Liu, Qianqian Hong, Wei Tan, Xiangguang Ji, Hua Lin, Chuan Lu, Jinan Lin, Hanyang Liu, Shaocong Wei, Jian Chen, Kunpeng Yang, Shuntian Wang, Ting Liu, and

Yujia Chen declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Feng Y, Ning M, Lei Y, Sun Y, Liu W, Wang J. Defending blue sky in China: effectiveness of the “Air Pollution Prevention and Control Action Plan” on air quality improvements from 2013 to 2017. *J Environ Manage* 2019;252:109603.
- [2] Maji KJ, Li VO, Lam JC. Effects of China’s current Air Pollution Prevention and Control Action Plan on air pollution patterns, health risks and mortalities in Beijing 2014–2018. *Chemosphere* 2020;260:127572.
- [3] Jiang X, Li G, Fu W. Government environmental governance, structural adjustment and air quality: a quasi-natural experiment based on the Three-year Action Plan to Win the Blue Sky Defense War. *J Environ Manage* 2021;277:111470.
- [4] Fan H, Zhao C, Yang Y. A comprehensive analysis of the spatio-temporal variation of urban air pollution in China during 2014–2018. *Atmos Environ* 2020;220:117066.
- [5] Zhang K, Zhao C, Fan H, Yang Y, Sun Y. Toward understanding the differences of PM_{2.5} characteristics among five China urban cities. *Asia-Pac J Atmos Sci* 2020;56:493–502.
- [6] Gao C, Xiu A, Zhang X, Chen W, Liu Y, Zhao H, et al. Spatiotemporal characteristics of ozone pollution and policy implications in Northeast China. *Atmos Pollut Res* 2020;11(2):357–69.
- [7] Jin X, Fiore A, Boersma KF, Smedt I, Valin L. Inferring Changes in Summertime Surface Ozone–NO_x–VOC Chemistry over U.S. urban areas from two decades of satellite and ground-based observations. *Environ Sci Technol* 2020;54(11):6518–29.
- [8] Tadic I, Crowley JN, Dienhart D, Eger P, Harder H, Hottmann B, et al. Net ozone production and its relationship to nitrogen oxides and volatile organic compounds in the marine boundary layer around the Arabian Peninsula. *Atmos Chem Phys* 2020;20(11):6769–87.
- [9] Kong L, Tang X, Zhu J, Wang Z, Li J, Wu H, et al. A six-year long (2013–2018) high-resolution air quality reanalysis dataset over China base on the assimilation of surface observations from CNEMC. *Earth Syst Sci Data*; 2021(13):529–70
- [10] Zheng C, Zhao C, Li Y, Wu X, Zhang K, Gao J, et al. Spatial and temporal distribution of NO₂ and SO₂ in Inner Mongolia urban agglomeration obtained from satellite remote sensing and ground observations. *Atmos Environ* 2018; 188:50–9.
- [11] Su W, Liu C, Chan KL, Hu Q, Liu H, Ji X, et al. A improved TROPOMI tropospheric HCHO retrieval over China. *Atmos Meas Tech* 2020; 13(11): 6271–92.
- [12] Liu X, Bhartiya P K, Chance K, Froidevaux L, Spurr R J D, Kurosu T. P. Validation of Ozone Monitoring Instrument (OMI) ozone profiles and stratospheric ozone columns with Microwave Limb Sounder (MLS) measurements. *Atmos Chem Phys* 2010; 10(5): 2539–2549.
- [13] Zhang K, Zhou L, Fu Q, Yan L, Bian Q, Wang G, et al. Vertical distribution of ozone over Shanghai during late spring: a balloon borne observation. *Atmos Environ* 2019;208:48–60.
- [14] Li X, Peng Z, Lu Q, Wang D, Hu X, Wang D, et al. Evaluation of unmanned aerial system in measuring lower tropospheric ozone and fine aerosol particles using portable monitors. *Atmos Environ* 2020;222:117134.
- [15] Xing C, Liu C, Wang S, Chan KL, Gao Y, Huang X, et al. Observations of the vertical distributions of summertime atmospheric pollutants and the corresponding ozone production in Shanghai, China. *Atmos Chem Phys* 2017; 17(23):14275–89.
- [16] Richter A, Adukpo D, Fietkau S, Heckel A, Ladstätter-Weissenmayer A, Löwe A, et al. SCIAMACHY validation using ground-based DOAS measurements of the university of Bremen BREDOM network. In: Proceedings of the ENVISAT Validation Workshop; 2002 Dec 9–13; Frascati, Italy. Frascati: ESRIN; 2002.
- [17] Clémer K, Van Roozendaal M, Fayt C, Hendrick F, Hermans C, Pinardi G, et al. Multiple wavelength retrieval of tropospheric aerosol optical properties from MAX-DOAS measurements in Beijing. *Atmos Meas Tech* 2010;3(4):863–78.
- [18] Kanaya Y, Irie H, Takashima H, Iwabuchi H, Akimoto H, Sudo K, et al. Long-term MAX-DOAS network observations of NO₂ in Russia and Asia (MADRAS) during the period 2007–2012: instrumentation, elucidation of climatology, and comparisons with OMI satellite observations and global model

- simulations. *Atmos Chem Phys* 2014;14:7909–27.
- [19] Galle B, Johansson M, Rivera C, Zhang Y, Kihlman M, Kern C, et al. Network for Observation of Volcanic and Atmospheric Change (NOVAC)—a global network for volcanic gas monitoring: network layout and instrument description. *J Geophys Res* 2010;115(D5):D05304.
- [20] Xing C, Liu C, Wang S, Hu Q, Liu H, Tan W, et al. A new method to determine the aerosol optical properties from multiple-wavelength O₄ absorptions by MAX-DOAS observation. *Atmos Meas Tech* 2019;12(6):3289–302.
- [21] Xing C, Liu C, Hu Q, Fu Q, Lin H, Wang S, et al. Identifying the wintertime sources of volatile organic compounds (VOCs) from MAX-DOAS measured formaldehyde and glyoxal in Chongqing, southwest China. *Sci Total Environ* 2020;715:136258.
- [22] Wang T, Hendrick F, Wang P, Tang G, Cl  mer K, Yu H, et al. Evaluation of tropospheric SO₂ retrieved from MAX-DOAS measurements in Xianghe, China. *Atmos Chem Phys* 2014;14(20):11149–64.
- [23] Wagner T, Beirle S, Brauers T, Deutschmann T, Frie   U, Hak C, et al. Inversion of tropospheric profiles of aerosol extinction and HCHO and NO₂ mixing ratios from MAX-DOAS observations in Milano during the summer of 2003 and comparison with independent data sets. *Atmos Meas Tech* 2011;4(12):2685–715.
- [24] Roscoe HK, Van Roozendaal M, Fayt C, du Piesanie A, Abuhassan N, Adams C, et al. Intercomparison of slant column measurements of NO₂ and O₄ by MAX-DOAS and zenith-sky UV and visible spectrometers. *Atmos Meas Tech* 2010;3(6):1629–46.
- [25] Karin K, Van Roozendaal M, Francois H, Arnold A, Ermioni D, Frie   U, et al. Intercomparison of NO₂, O₄, O₃ and HCHO slant column measurements by MAX-DOAS and zenith-sky UV-Visible spectrometers during the CINDI-2 campaign. *Atmos Meas Tech Disc* 2019;157:1–58.
- [26] Wagner T, Beirle S, Remmers J, Shaiganfar R, Wang Y. Absolute calibration of the colour index and O₄ absorption derived from Multi Axis (MAX-) DOAS measurements and their application to a standardised cloud classification algorithm. *Atmos Meas Tech* 2016;9(9):4803–23.
- [27] Vandaele AC, Hermans C, Simon PC, Carleer M, Colin R, Fally S, et al. Measurements of the NO₂ absorption cross-section from 42 000 cm⁻¹ to 10 000 cm⁻¹ (238–1000 nm) at 220 K and 294 K. *J. Quant Spectrosc Ra* 1998; 59(3–5): 171–84.
- [28] Meller R, Moortgat GK. Temperature dependence of the absorption cross sections of formaldehyde between 223 and 323 K in the wavelength range 225–375 nm. *J Geophys Res* 2000;105(D6):7089–101.
- [29] Serdyuchenko A, Gorshelev V, Weber M, Chehade W, Burrows JP. High spectral resolution ozone absorption cross-sections—part 2: temperature dependence. *Atmos Meas Tech* 2014;7(2):625–36.
- [30] Thalman R, Volkamer R. Temperature dependent absorption cross-sections of O₂–O₂ collision pairs between 340 and 630 nm and at atmospherically relevant pressure. *Phys Chem Chem Phys* 2013;15(37):15371–81.
- [31] Fleischmann OC, Hartmann M, Burrows JP, Orphal J. New ultraviolet absorption cross-sections of BrO at atmospheric temperatures measured by time-windowing Fourier transform spectroscopy. *J Photoch Photobio A* 2004; 168(1–2):117–32.
- [32] Rothman L, Gordon I, Barber R, Dothe H, Gamache R, Goldman A, et al. HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database. *J Quant Spectrosc Ra* 2010;111(15):2139–50.
- [33] Chance KV, Spurr RJD. Ring effect studies: rayleigh scattering, including molecular parameters for rotational Raman scattering, and the Fraunhofer spectrum. *Appl Opt* 1997;36(21):5224–30.
- [34] Chance K, Kurucz R. An improved high-resolution solar reference spectrum for earth's atmosphere measurements in the ultraviolet, visible, and near infrared. *J Quant Spectrosc Ra* 2010;111(9):1289–95.
- [35] Aliwell S, Van Roozendaal M, Johnston P, Richter A, Wagner T, Arlander D, et al. Analysis for BrO in zenith-sky spectra: an intercomparison exercise for analysis improvement. *J Geophys Res* 2002;107(D14):4199.
- [36] Rodgers CD. Inverse methods for atmospheric sounding: theory and practice. Singapore–New Jersey–London–Hong Kong: World Scientific Publishing; 2000.
- [37] Spurr RJD. VLIDORT: a linearized pseudo-spherical vector discrete ordinate radiative transfer code for forward model and retrieval studies in multilayer multiple scattering media. *J Quant Spectrosc RA* 2006;102(2):316–42.
- [38] Frie   U, Monks PS, Remedios JJ, Rozanov A, Sinreich R, Wagner T, et al. MAX-DOAS O₄ measurements: a new technique to derive information on atmospheric aerosols: 2. modeling studies. *J Geophys Res* 2006; 111(D14): D14203.
- [39] Grell GA, Peckham SE, Schmitz R, McKeen SA, Frost G, Skamarock WC, et al. Fully coupled “online” chemistry within the WRF model. *Atmos Environ* 2005;39(37):6957–75.
- [40] Xin J, Wang Y, Pan Y, Ji D, Liu Z, Wen T, et al. The campaign on atmospheric aerosol research network of China: CARE-China. *Bull Am Meteorol Soc* 2015; 96(7):1137–55.
- [41] Dao X, Lin Y, Cao F, Di S, Hong Y, Xing G, et al. Introduction to the national aerosol chemical composition monitoring network of China: objectives, current status, and outlook. *Bull Am Meteorol Soc* 2019;100(12):ES337–51.
- [42] Lv L, Liu W, Zhang T, Chen Z, Dong Y, Fan G, et al. Observations of particle extinction, PM_{2.5} mass concentration profile and flux in north China based on mobile lidar technique. *Atmos Environ* 2017;164:360–9.
- [43] Zhang Q, Ma X, Tie X, Huang M, Zhao C. Vertical distributions of aerosols under different weather conditions: analysis of *in-situ* aircraft measurements in Beijing, China. *Atmos Environ* 2009;43(34):5526–35.
- [44] Liu P, Zhao C, Liu P, Deng Z, Huang M, Ma X, et al. Aircraft study of aerosol vertical distributions over Beijing and their optical properties. *Tellus B Chem Phys Meteorol* 2009;61(5):756–67.
- [45] Liu Q, He Q, Fang S, Guang Y, Ma C, Chen Y, et al. Vertical distribution of ambient aerosol extinctive properties during haze and haze-free periods based on the Micro-Pulse Lidar observation in Shanghai. *Sci Total Environ* 2017;574: 1502–11.
- [46] Ning G, Wang S, Ma M, Ni C, Shang Z, Wang J, et al. Characteristics of air pollution in different zones of Sichuan Basin, China. *Sci Total Environ* 2018; 612:975–84.
- [47] Liu C, He L, Pi D, Zhao J, Lin L, He P, et al. Integrating LIDAR data and four-dimensional flux method to analyzing the transmission of PM_{2.5} in Shenzhen. *Phys Chem Earth* 2019;110:81–8.
- [48] Zhao C, Wang Y, Shi X, Zhang D, Wang C, Jiang JH, et al. Estimating the contribution of local primary emissions to particulate pollution using high-density station observations. *JGR Atmos* 2019;124(3):1648–61.
- [49] Vlemmix T, Hendrick F, Pinardi G, Smedt ID, Fayt C, Hermans C, et al. MAX-DOAS observations of aerosols, formaldehyde and nitrogen dioxide in the Beijing area: comparison of two profile retrieval approaches. *Atmos Meas Tech* 2015;8(2):941–63.
- [50] Chan KL, Wiegner M, Wenig M, P  hler D. Observations of tropospheric aerosols and NO₂ in Hong Kong over 5 years using ground based MAX-DOAS. *Sci Total Environ* 2018;619–20:1545–56.
- [51] Li L, Lu C, Chan P, Zhang X, Yang H, Lan Z, et al. Tower observed vertical distribution of PM_{2.5}, O₃ and NO_x in the Pearl River Delta. *Atmos Environ* 2020; 220:117083.
- [52] Wang W, Tan Z. Multi-scale topographic control of southwest vortex formation in Tibetan Plateau region in an idealized simulation. *J Geophys Res Atmos* 2014;119(11):543–61.
- [53] Yu S, Gao W, Xiao D, Peng J. Observational facts regarding the joint activities of the southwest vortex and plateau vortex after its departure from the Tibetan Plateau. *Adv Atmos Sci* 2016;33(1):34–46.
- [54] Lee H, Ryu J, Irie H, Jang SH, Park J, Choi W, et al. Investigations of the diurnal variation of vertical HCHO profiles based on MAX-DOAS measurements in Beijing: comparisons with OMI vertical column data. *Atmosphere* 2015;6(11):1816–32.
- [55] Wang Y, D  rner S, Donner S, B  hnke S, De Smedt I, Dickerson RR, et al. Vertical profiles of NO₂, SO₂, HONO, HCHO, CHOCHO and aerosols derived from MAX-DOAS measurements at a rural site in the central western North China Plain and their relation to emission sources and effects of regional transport. *Atmos Chem Phys* 2019;19(8):5417–49.
- [56] Wang Y, Lampel J, Xie P, Beirle S, Li A, Wu D, et al. Ground-based MAX-DOAS observations of tropospheric aerosols, NO₂, SO₂ and HCHO in Wuxi, China, from 2011 to 2014. *Atmos Chem Phys* 2017;17(3):2189–215.
- [57] Luo Y, Dou K, Fan G, Huang S, Si F, Zhou H, et al. Vertical distributions of tropospheric formaldehyde, nitrogen dioxide, ozone and aerosol in southern China by ground-based MAX-DOAS and LIDAR measurements during PRIDE-GBA 2018 campaign. *Atmos Environ* 2020;226:117384.
- [58] Streets DG, Fu JS, Jang CJ, Hao J, He K, Tang X, et al. Air quality during the 2008 Beijing Olympic Games. *Atmos Environ* 2007;41(3):480–92.
- [59] Wu J, Li G, Cao J, Bei N, Wang Y, Feng T, et al. Contributions of trans-boundary transport to summertime air quality in Beijing, China. *Atmos Chem Phys* 2017;17(3):2035–51.
- [60] Ge B, Wang Z, Lin W, Xu X, Li J, Ji D, et al. Air pollution over the North China Plain and its implication of regional transport: a new sight from the observed evidences. *Environ Pollut* 2018;234:29–38.
- [61] Ge B, Xu X, Lin W, Li J, Wang Z. Impact of the regional transport of urban Beijing pollutants on downwind areas in summer: ozone production efficiency analysis. *Tellus B Chem Phys Meteorol* 2012;64(1):17348.

- [62] Zhao C, Wang Y, Zeng T. East China plains: a “basin” of ozone pollution. *Environ Sci Technol* 2009;43(6):1911–5.
- [63] Zhu S, Li X, Yu C, Wang H, Wang Y, Miao J. Spatiotemporal variations in satellite-based formaldehyde (HCHO) in the Beijing–Tianjin–Hebei region in China from 2005 to 2015. *Atmosphere* 2018;9(1):5.
- [64] Liu Y, Song M, Liu X, Zhang Y, Hui L, Kong L, et al. Characterization and sources of volatile organic compounds (VOCs) and their related changes during ozone pollution days in 2016 in Beijing, China. *Environ Pollut* 2020; 257: 113599.
- [65] Platt U, Stutz J. *Differential optical absorption spectroscopy*. Berlin: Springer; 2008. p. 229–375.
- [66] Altshuller AP. Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkenes and alkanes during the night and early morning hours. *Atmos Environ* 1993;27(1):21–32.
- [67] Seinfeld JH, Pandis SN. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. Hoboken: John Wiley & Sons; 2012.
- [68] Schroeder JR, Crawford JH, Fried A, Walega J, Weinheimer A, Wisthaler A, et al. New insights into the column $\text{CH}_2\text{O}/\text{NO}_2$ ratio as an indicator of near-surface ozone sensitivity. *J Geophys Res Atmos* 2017;122(16):8885–907.
- [69] Geng F, Tie X, Xu J, Zhou G, Peng L, Gao W, et al. Characterizations of ozone, NO_x , and VOCs measured in Shanghai, China. *Atmos Environ* 2008;42(29): 6873–83.
- [70] Liu H, Liu C, Xie Z, Li Y, Huang X, Wang S, et al. A paradox for air pollution controlling in China revealed by “APEC Blue” and “Parade Blue”. *Sci Rep* 2016;6:34408.
- [71] Su W, Liu C, Hu Q, Fan G, Xie Z, Huang X, et al. Characterization of ozone in the lower troposphere during the 2016 G20 conference in Hangzhou. *Sci Rep* 2016;7(1):1–11.