

# 基于 MAX-DOAS 测定大气紫外波段水汽的吸收及其对 DOAS 反演影响的评估

任红梅<sup>1,2</sup>, 李 昂<sup>1\*</sup>, 胡肇焜<sup>1</sup>, 谢品华<sup>1,2,3</sup>, 徐 晋<sup>1</sup>, 黄业园<sup>1,2</sup>, 李晓梅<sup>1,2</sup>, 钟鸿雁<sup>1,4</sup>,  
张海蓉<sup>1,2</sup>, 田 鑫<sup>1,4</sup>, 任 博<sup>2</sup>, 郑江一<sup>1,2</sup>, 王 帅<sup>5</sup>, 柴文轩<sup>5</sup>

1. 中国科学院合肥物质科学研究院, 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
2. 中国科学技术大学研究生院科学岛分院, 安徽 合肥 230026
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
4. 安徽大学物质科学与信息技术研究院, 安徽 合肥 230601
5. 中国环境监测总站, 国家环境保护环境监测质量控制重点实验室, 北京 100012

**摘 要** 大气水汽的吸收强度从微波区域到可见蓝光区域逐渐降低, 然而在紫外波段的吸收却经常被人忽略。多轴差分吸收光谱(MAX-DOAS)技术是一种被动光学遥感技术, 可以同时反演气溶胶、多种痕量气体(如 NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCHO, HONO 等)以及水汽, 常用于区域大气立体分布及输送监测, 具有成本低、时间分辨率高、稳定、可实时监测等特点。水汽是一种重要的温室气体, 在紫外波段反演一些痕量气体时水汽的吸收经常不被考虑, 可能对紫外波段痕量气体的反演造成影响, 从而产生系统误差。介绍了基于 MAX-DOAS 对紫外波段大气水汽的反演, 于 2020 年 6 月 1 日—9 月 24 日在西安乾县进行观测, 通过选取最优反演波段, 并将反演结果与可见蓝光波段的水汽进行对比, 证实了紫外波段存在水汽吸收, 评估了紫外水汽的吸收对同波段痕量气体反演的影响。首先, 根据不同拟合波段反演的水汽均方根误差(RMS)以及水汽和 O<sub>4</sub> 的吸收截面情况, 选取紫外和可见蓝光波段水汽的最优反演波段分别为 351~370 和 434~455 nm。其次, 通过 DOAS 拟合得到紫外和可见蓝光波段 O<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的对流层差分斜柱浓度(DSCD), 分别将紫外和可见波段的 O<sub>4</sub> DSCD 和 H<sub>2</sub>O DSCD 做相关性分析, 两个波段 O<sub>4</sub> DSCD 的相关系数  $r=0.85$ , H<sub>2</sub>O DSCD 的相关系数  $r=0.80$ 。为消除不同波段的辐射传输差异, 将同波段的 H<sub>2</sub>O DSCD 和 O<sub>4</sub> DSCD 作比值, 两个波段 H<sub>2</sub>O DSCD/O<sub>4</sub> DSCD 的相关系数  $r=0.89$ 。紫外和可见蓝光波段 H<sub>2</sub>O DSCD/O<sub>4</sub> DSCD 的高相关系数表明, 即使在相对沿海城市水汽浓度较低的西安市, 在 363 nm 附近的紫外波段同样存在水汽吸收, 这将会对采用 DOAS 技术在紫外波段反演其他痕量气体造成影响。最后, 分别对可能受紫外波段水汽吸收影响的气体(O<sub>4</sub>, HONO 和 HCHO)进行 DOAS 反演误差评估, 紫外波段水汽的吸收将使 O<sub>4</sub> DSCD, HONO DSCD 以及 HCHO DSCD 在 DOAS 拟合过程中增加, 分别对应于 +1.16%, +8.55% 和 +9.04% 的变化。

**关键词** 多轴差分吸收光谱; 紫外波段; 水汽; 误差评估

**中图分类号:** X831 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)10-3314-07

## 引 言

水汽是重要的温室气体, 在大气化学及辐射平衡中扮演重要角色<sup>[1]</sup>。在大气光谱中, 由于在许多波长区域都存在水

汽吸收, 因此在评估温室效应时也需要对其性质进行精确了解。此外, 由于其他痕量气体所在的吸收波段经常与水汽吸收波段重叠, 因此光谱探测也需要明确水汽的吸收。由于技术原因, 水汽吸收截面的实验室测量比较困难<sup>[2]</sup>。而在可见蓝光和紫外光谱范围内, 水汽吸收相对较小, 更加难以

收稿日期: 2021-08-20, 修订日期: 2022-02-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(41775029), 国家重点研发计划项目(2018YFC0213201), 中国科学院合肥物质科学研究院院长基金项目(YZJJ2020QN5)资助

作者简介: 任红梅, 女, 1994 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: hmren@aiofm.ac.cn

\* 通讯作者 e-mail: angli@aiofm.ac.cn

探测。

直到 2016 年, Polyansky 等<sup>[3]</sup>在实验室测量了一个光谱范围低于 400 nm 的水汽吸收截面(POKAZATEL), 对于室温, 其光谱范围在紫外区域可达 244 nm, 弥补了 HITRAN、HITEMP 等数据库中紫外波段水汽吸收截面的缺失。2017 年, Lampel 等利用 POKAZATEL 水汽吸收截面, 采用多轴差分吸收光谱(MAX-DOAS)和长程 DOAS 技术在南美洲的航海实验中均发现了 370 nm 以下的水汽吸收<sup>[2]</sup>, 为在紫外波段反演水汽提供了方法和思路。由于 Lampel 等的研究均在海上观测, 水汽浓度较高, 而在水汽浓度相对较低的陆地上, 紫外波段是否同样存在水汽的吸收, 还需要进一步研究。

MAX-DOAS 技术被广泛用于大气痕量气体监测<sup>[4-7]</sup>。目前, 采用 MAX-DOAS 技术在紫外波段反演痕量气体时, 经常会忽略紫外波段水汽的吸收, 这可能影响此波段大气中浓度含量较低的痕量气体的反演, 比如 HONO 和 HCHO 等气体。另外, 由于水汽的吸收影响光路信息, 也会因影响 O<sub>4</sub> 的吸收。紫外波段水汽的吸收还可能導致系统误差的产生, 从而影响误差评估。

本研究采用西安乾县 MAX-DOAS 区域站 2020 年 6 月 1 日—9 月 24 日的观测数据, 对紫外波段的水汽进行反演。首先选取紫外波段和可见波段水汽最优的反演区间, 然后将紫外和可见波段的水汽对比, 观察两者的一致性。最后分别评估了 363 nm 水汽吸收对 O<sub>4</sub>, HONO 和 HCHO 反演的影响。采用 MAX-DOAS 在紫外波段测量大气水汽的吸收, 对研究紫外波段一些痕量气体的准确反演以及大气辐射平衡等方面都具有重要意义。

## 1 MAX-DOAS 原理

MAX-DOAS 技术是一种被动 DOAS 技术, 通过采用望远镜以不同的仰角  $\alpha$  指向天空, 进而采集太阳散射光<sup>[8-9]</sup>。每个仰角  $\alpha$  对于不同高度的痕量气体有着不同的灵敏度。低仰角对近地面的吸收具有更高的灵敏度。通过夫琅和费参考光谱(FRS)扣除强烈的夫琅和费线的干扰, 然后通过标准气体分子吸收截面进行最小二乘拟合, 得到气体差分斜柱浓度。另外, 由于 90°仰角的光谱中含有平流层气体的吸收, 而本研究的重点是对流层, 通过选择每个仰角循环中 90°仰角的光谱(当圈参考谱)作为 FRS, 从而使仪器对结果的不稳定性以及平流层吸收气体的影响降至最低。得到仰角  $\alpha$  下痕量气体的对流层差分斜柱浓度 DSCD, 表达式为式(1)

$$DSCD_{\alpha} = dSCD_{\alpha}(\alpha \neq 90^{\circ}) - dSCD_{ref}(\alpha = 90^{\circ}) \quad (1)$$

## 2 实验部分

采用的 MAX-DOAS 仪器由安徽光学精密机械研究所自主研发, 安装在西安乾县羊毛湾(108.05°E, 34.53°N), 位于西安市西北方向, 海拔高度为 615 m, 见图 1(a)。实验装置包括光谱仪、望远镜、旋转云台、光纤、监控摄像头、计算机等。通过软件控制云台转动到一定方位角及仰角, 并通过望远镜接收太阳散射光, 经过光纤进入光谱仪, 进而将数据传输至计算机储存以进一步处理。光谱仪被置于 25 °C 温控箱中以减小光谱温漂现象, 可测量波长范围为 294~460 nm, 分辨率为 0.35 nm。图 1(b)为 MAX-DOAS 仪器观测原理示意图。表 1 为西安站点 MAX-DOAS 仪器参数。

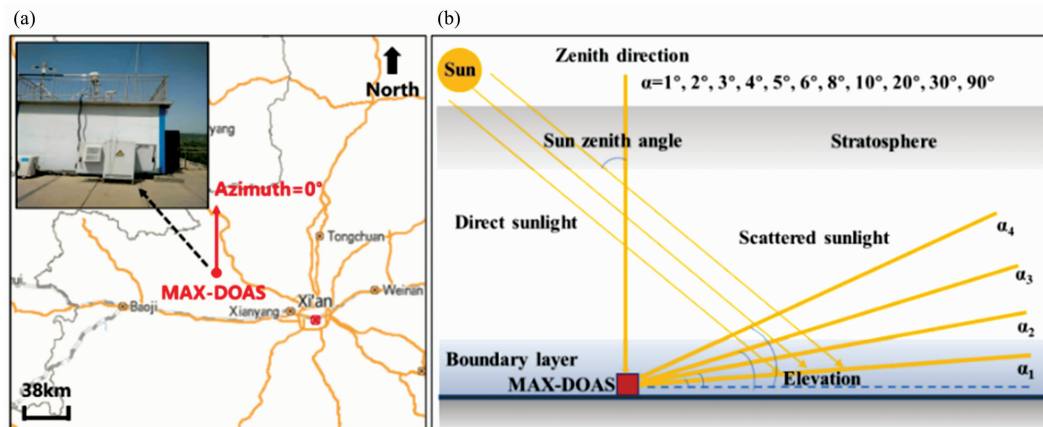


图 1 西安乾县 MAX-DOAS 区域站位置及观测原理

(a): 观测位置; (b): 观测原理

Fig. 1 MAX-DOAS regional station location in Qianxian, Xi'an and the instrument observation principle

(a): Observation location; (b): Observation principle

## 3 结果与讨论

### 3.1 最优化反演波段

在反演水汽廓线时, 常采用最优估算法进行反演, 反演

过程分为两步, 首先通过 O<sub>4</sub> 柱浓度反演气溶胶廓线, 然后根据气溶胶廓线反演水汽廓线, 需要在紫外和可见波段同时反演 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>4</sub>。根据两者吸收截面特征(图 2), 选取紫外 360 nm 附近和可见 440 nm 附近不同波段, 这两个波段需同时包含水汽和 O<sub>4</sub> 的吸收, 并对反演波段进行最优化测试。以

表 1 MAX-DOAS 西安乾县区域站参数设置

Table 1 Parameter settings of MAX-DOAS regional station in Qianxian, Xi'an

Spectrometer		Location and Time		Angle setting	
Name	Avantes	City	Xi'an	Azimuth	0°
Spectral range	294~460 nm	Longitude	108.05°E	Elevation	1°, 2°, 3°, 4°, 5°, 6°, 8°, 10°, 20°, 30°, 90°
FWHM	0.35 nm	Latitude	34.53°N		
Temperature control	25 °C	Measuring time	4:00—22:00 LT		

西安站点 2020 年 6 月 24 日 9 点 33 分仰角为 20° 时的光谱 (随机选择) 作为测试对象, 采用 QDOAS 软件 (<http://uvvis.aeronomie.be/software/QDOAS/>) 进行分析, 反演紫外和可见蓝光不同波段区间 (间隔为 1 nm) 内的水汽, 得到每个波段区间反演结果的均方根误差 (RMS), 结果分别见图 3(a, b)。

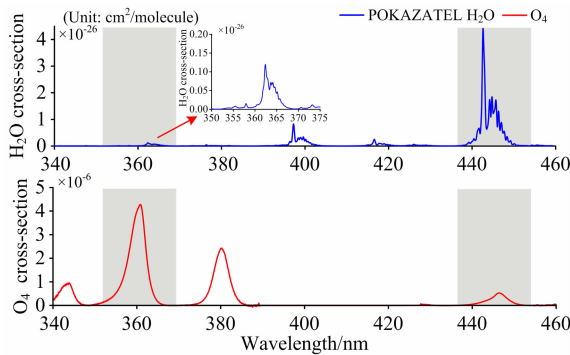
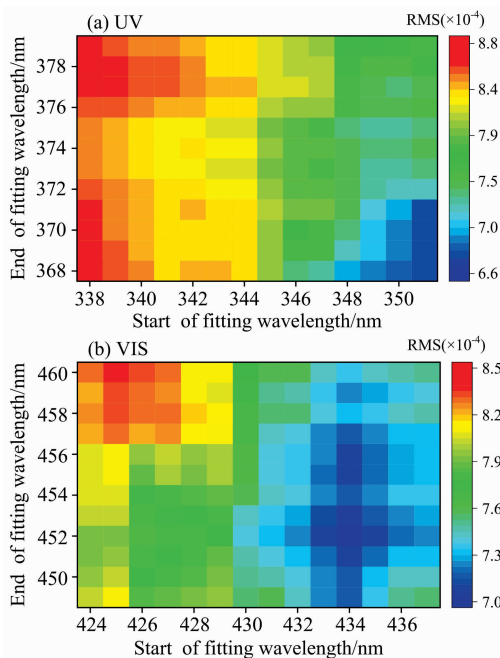
图 2 紫外和可见蓝光波段水汽和 O<sub>4</sub> 吸收截面Fig. 2 Ultraviolet and visible blue H<sub>2</sub>O and O<sub>4</sub> absorption cross section

图 3 水汽最优反演波段测试

(a): 紫外波段; (b): 可见波段

Fig. 3 Water vapor optimal retrieval band test

(a): Ultraviolet; (b): Visible

根据图 3(a, b) 两个波段反演水汽的测试结果, 再结合图 2 中水汽和 O<sub>4</sub> 吸收截面的分布情况, 最终选取紫外和可见蓝光波段 RMS 较小且同时包含 O<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 吸收峰的反演波段分别为 351~370 和 434~455 nm。另外, 还可以使用有效吸收中心公式来计算每个拟合区间  $[\lambda_1, \lambda_2]$  中 O<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的各自有效中心<sup>[2]</sup>, 如式(2)

$$\lambda_m = \frac{1}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma(\lambda) d\lambda} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \sigma(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

对于 351~370 nm 波段, O<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 吸收截面的有效中心分别为  $\lambda_m^{O_4} = 361$  nm 和  $\lambda_m^{H_2O} = 363$  nm; 对于 434~455 nm 波段, O<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 吸收截面的有效中心分别为  $\lambda_m^{O_4} = 447$  nm 和  $\lambda_m^{H_2O} = 443$  nm。两个区间的 O<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 有效中心波长都比较接近, 因此两种吸收气体的大气辐射传输条件近似相同<sup>[2]</sup>。

### 3.2 光谱反演

首先采用汞灯给光谱仪定标, 再将与仪器狭缝函数卷积后的水汽有效吸收参考截面输入 QDOAS 软件进行拟合, 两个波段的拟合参数见表 2。图 4(a, b) 分别为 2020 年 7 月 4 日 10 点 08 分仰角为 5° 时的紫外和可见吸收光谱拟合示例, 反演得到的 363 和 443 nm 的 H<sub>2</sub>O DSCD 分别为  $1.19 \times 10^{24}$  和  $3.84 \times 10^{23}$  molecules · cm<sup>-2</sup>, 对应的 RMS 分别为  $7.5 \times 10^{-4}$  和  $5.81 \times 10^{-4}$ 。

表 2 水汽的 DOAS 拟合参数设置

Table 2 Parameter settings of water vapor DOAS fitting

Parameter	Source	ultraviolet	visible
		351~370 nm	434~455 nm
NO <sub>2</sub>	298 K, 220 K	✓	✓
O <sub>3</sub>	223 K, 293 K	✓	✓
O <sub>4</sub>	293 K	✓	✓
H <sub>2</sub> O	HITEMP, 296 K		✓
H <sub>2</sub> O	POKAZATEL, 298 K	✓	
HCHO	297 K	✓	
HONO	296 K	✓	
BrO	223 K	✓	
Ring	Calculated from QDOAS and additional Ring spectrum multiplied by $\lambda^{-4}$	✓	✓
Polynomial degree	—	5	5

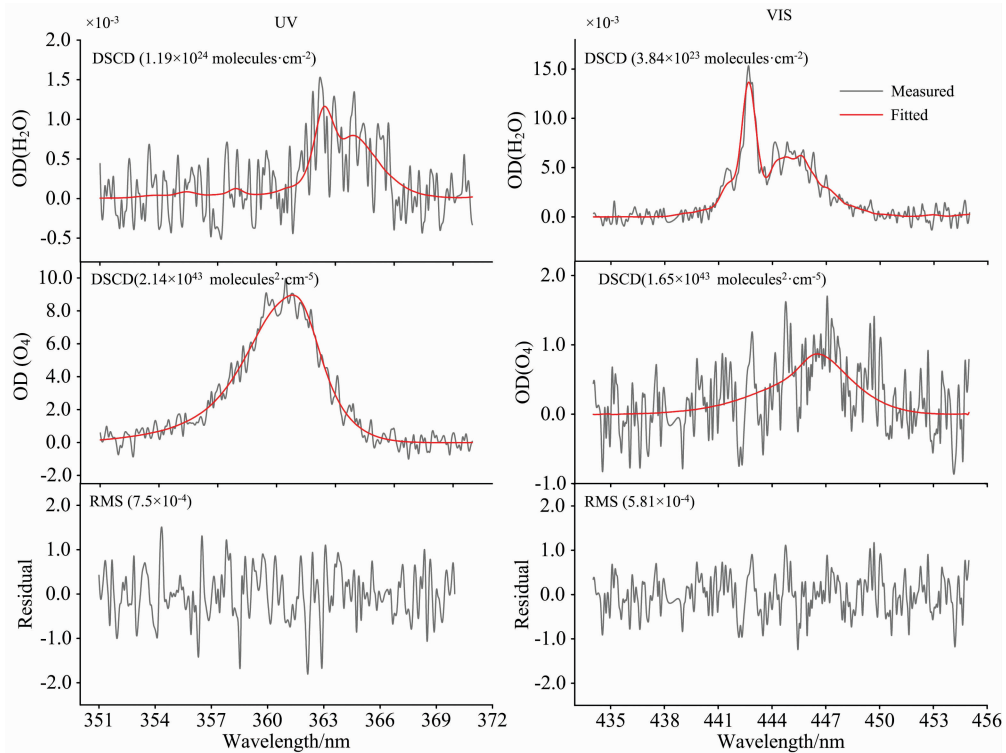


图 4 紫外 (a) 和可见波段 (b) DOAS 拟合反演示例

Fig. 4 Examples of DOAS fitting retrieval in ultraviolet (a) and visible bands (b)

### 3.3 紫外和可见波段 DSCD 对比

研究表明在可见蓝光波段 (443 nm) 反演的水汽柱浓度与相关数据集具有较好一致性 ( $R^2 = 0.93$ )<sup>[10]</sup>, 因此可以认为在蓝光波段水汽能够准确反演。将西安乾县 MAX-DOAS 区域站 2020 年 6 月 1 日—9 月 24 日数据在紫外和可见波段同时进行 DOAS 拟合, 得到  $O_4$  和  $H_2O$  不同仰角下的 DSCD。由于 MAX-DOAS 技术原理的限制, 只能在阳光比较好的白天观测, 因此整个观测期间仅有 54 天有效数据。由于水汽主要集中在近地面, 选择对近地面比较敏感的小仰角 (以  $\alpha = 5^\circ$  为例) DSCD 结果进行对比分析, 两个波段的对比结果见图 5(a, b, c)。

图 5 表明两个波段  $O_4$  和  $H_2O$  的 DSCD 随时间变化基本一致, 363 nm 的 DSCD 均大于 443 nm, 分析认为绝大部分情况下, 气体光学厚度随波长的增加而减小。光学厚度指辐射在介质中传播时的衰减情况。另外, 两个波段存在的气体干扰和吸收强度均不一致, 也导致了两个波段反演结果的数值差异。

将两个反演波段的  $O_4$  DSCD 和  $H_2O$  DSCD 做相关性分析, 紫外和可见波段  $O_4$  DSCD 之间的相关系数  $r = 0.85$ ,  $H_2O$  DSCD 之间的相关系数  $r = 0.80$ [图 6(a, b)]。另外, 为消除不同波段的辐射传输差异, 分析了两个波段  $H_2O$  DSCD/ $O_4$  DSCD 的相关性, 结果表明其相关性最大,  $r = 0.89$ [图 6(c)]。两个波段的同种气体及比值都有较好的相关性, 结果验证了在紫外波段水汽的吸收。综合比较图 5 和图 6 发现, 相比于沿海城市, 在水汽浓度较低的西安市, 363 nm 附近也同样存在水汽的吸收, 这将会对采用 DOAS 技术

在紫外波段反演其他痕量气体造成影响, 导致误差产生。小于 370 nm 的波段, 存在多种痕量气体的吸收, 可能受水汽吸收影响的气体有  $O_4$ , HONO 以及 HCHO(见图 7), 3.4 节分别讨论了紫外水汽的吸收对每种痕量气体的影响。

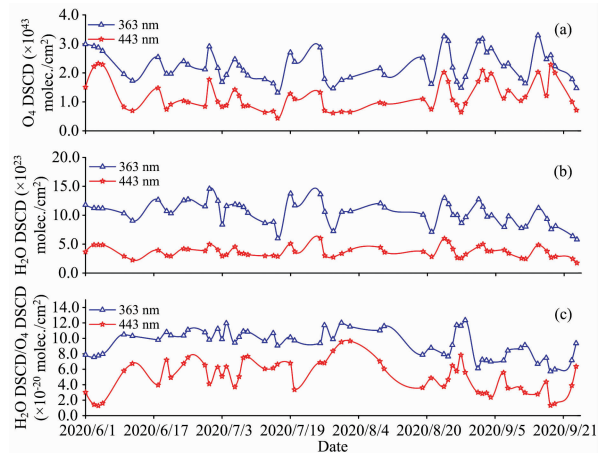


图 5 紫外和可见波段 DSCD 的时间序列 ( $\alpha = 5^\circ$ )

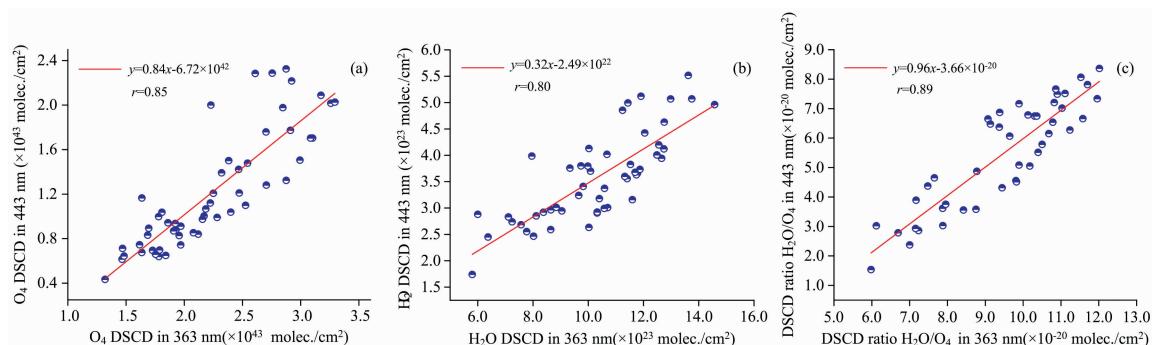
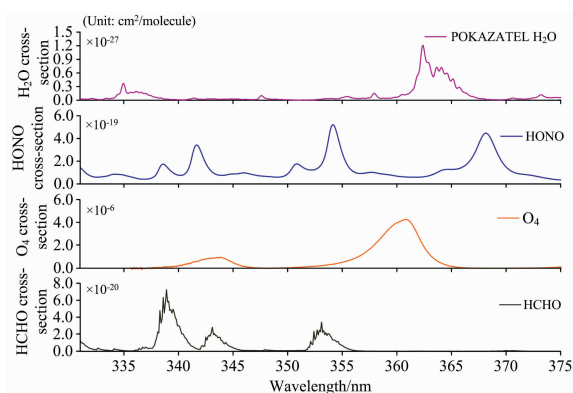
(a):  $O_4$  DSCD; (b):  $H_2O$  DSCD; (c):  $H_2O$  DSCD/ $O_4$  DSCD

Fig. 5 The DSCD in the ultraviolet and visible bands ( $\alpha = 5^\circ$ )

(a):  $O_4$  DSCD; (b):  $H_2O$  DSCD; (c):  $H_2O$  DSCD/ $O_4$  DSCD

### 3.4 水汽紫外波段的吸收对痕量气体反演的影响

紫外波段水汽的吸收一直是未知, 忽略 363 nm 附近的水汽吸收不仅会增加痕量气体 DOAS 拟合误差, 而且还会导致系统偏差。对于不同的数据、DOAS 拟合波段以及仪器

图 6 O<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O DSCD 在紫外和可见波段的相关性分析(a): H<sub>2</sub>O DSCD; (b): O<sub>4</sub> DSCD; (c): H<sub>2</sub>O DSCD/O<sub>4</sub> DSCDFig. 6 Correlation analysis of O<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O DSCD in in the ultraviolet and visible bands(a): H<sub>2</sub>O DSCD; (b): O<sub>4</sub> DSCD; (c): H<sub>2</sub>O DSCD/O<sub>4</sub> DSCD图 7 紫外波段 H<sub>2</sub>O 和其他痕量气体 (O<sub>4</sub>, HONO 以及 HCHO) 的吸收截面Fig. 7 The absorption cross section of H<sub>2</sub>O and other trace gases (O<sub>4</sub>, HONO and HCHO) in the ultraviolet band表 3 O<sub>4</sub>, HONO 以及 HCHO 的 DOAS 拟合参数设置Table 3 The DOAS fitting parameter for O<sub>4</sub>, HONO and HCHO

Parameter	O <sub>4</sub> (338.2~370 nm)	HONO (337~375 nm)	HCHO (336.5~359 nm)
NO <sub>2</sub>	✓	✓	✓
O <sub>3</sub>	✓	✓	✓
O <sub>4</sub>	✓	✓	✓
HCHO	✓	✓	✓
HONO		✓	
BrO		✓	✓
Ring	✓	✓	✓
Polynomial degree	3	5	4

参数(如光谱分辨率等),对结果影响可能会有所不同。基于 MAX-DOAS 西安乾县区域站 2020 年 6 月 1 日—9 月 24 日数据,对可能影响的气体(O<sub>4</sub>, HONO 和 HCHO)进行反演。反演过程分为两次,一次在拟合过程中包含 POKAZATEL 水汽吸收参考截面,一次不包含,其他反演参数设置见表 3。同样以 5°仰角为例,为消除随机误差,把观测期间反演的气体 DSCD 求均值,研究了水汽吸收对痕量气体反演的影响。

图 8[a(a1, a2, a3)]和图 8[b(b1, b2, b3)]为 2020 年 8 月 25 日下午 15:26 仰角为 5°时各痕量气体在无水汽吸收参考截面和有水汽吸收参考截面情况下的 DOAS 拟合反演示例。

#### 3.4.1 紫外波段水汽吸收对 O<sub>4</sub> 反演的影响

对于 MAX-DOAS 观测,需要确定有效光路长度  $L$ ,从而将观测到的沿光路积分浓度转换为相应的痕量气体浓度, O<sub>4</sub> 的吸收便可用于推断有关的大气光路信息。MAX-DOAS 技术可以通过设置辐射传输模型(RTM)的输入参数以及观测到的 O<sub>4</sub> DSCD 来估算气溶胶消光廓线。然而,对于一些观测的太阳散射光,必须通过校正因子来校正 O<sub>4</sub> 的吸收,以解释测量的柱浓度,很多研究估计了此校正因子为 1.2~1.5,以匹配测量的 DSCD<sup>[11]</sup>。到目前为止,未见明确此校正因子得出的原因。2016 年 Ortega 等研究表明,造成这种修正系数的另一个原因可能是无法计算的对流层吸收体,例如水汽吸收<sup>[12]</sup>。

为了评估水汽吸收对 O<sub>4</sub> 反演的影响,选择 O<sub>4</sub> 的紫外反演波段为 338.2~370 nm,对整个观测期间的光谱进行反演,求气体 DSCD 均值。当在 DOAS 反演中包括水汽截面时, O<sub>4</sub> DSCD 均值为  $1.73 \times 10^{13} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;不包括水汽吸收截面时, O<sub>4</sub> DSCD 均值为  $1.71 \times 10^{13} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。同波段的水汽吸收将使 O<sub>4</sub> DSCD 增加,从而影响校正因子,对应于 +1.16% 的改变。

#### 3.4.2 紫外波段水汽吸收对 HONO 反演的影响

HONO 在大气化学中起关键作用,其光解作用会导致大气中的 OH 自由基的产生<sup>[13]</sup>。由于其高反应活性和白天快速的光解作用, HONO 浓度较低,尤其是在白天,因此很难对其进行测量。DOAS 技术具有高灵敏度,可以对 HONO 进行测量,但是需要考虑反演波段内所有可能的痕量气体吸收,以进一步降低检测限并消除潜在的偏差。

HONO 的反演波段为 337~375 nm,然而 10 点至 15 点, HONO 浓度很低, DOAS 反演出现较大误差,因此排除这一段时间,只保留每天 10:00 前和 15:00 后的反演结果。当在 DOAS 反演中包括水汽吸收截面时, HONO 的 DSCD 均值为  $2.54 \times 10^{15} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,不包括水汽吸收截面时, HONO 的 DSCD 均值为  $2.34 \times 10^{15} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

同波段的水汽吸收将使 HONO 的 DSCD 增加, 对应于 +8.55% 的变化。

### 3.4.3 紫外波段水汽吸收对 HCHO 反演的影响

HCHO 是大气中含量最丰富的碳氢化合物之一, 广泛参与大气中的光化学反应, 同时也是气溶胶的重要前体物, 在大气化学中承担了非常重要的作用。采用 DOAS 技术在紫外波段反演 HCHO 已经有较多研究<sup>[5-7]</sup>, 但很少有研究考虑

此波段的水汽吸收。

HCHO 的反演波段为 336.5~359 nm, 同样对观测期间所有有效光谱进行反演, 当在 DOAS 反演中包含 POKAZATEL 水汽吸收截面时, HCHO 的 DSCD 均值为  $3.86 \times 10^{16}$  molecules  $\cdot$  cm<sup>-2</sup>, 不包括水汽吸收截面时, HCHO 的 DSCD 均值为  $3.54 \times 10^{16}$  molecules  $\cdot$  cm<sup>-2</sup>。同波段的水汽吸收将使 HCHO 的 DSCD 增加, 对应于 +9.04% 的变化。

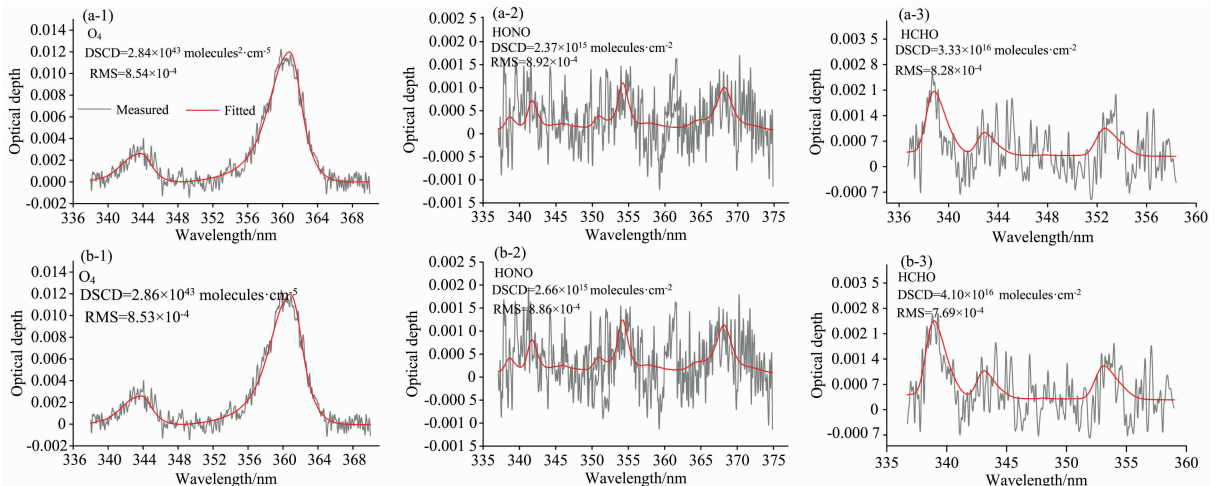


图 8 O<sub>4</sub>, HONO 以及 HCHO 的 DOAS 拟合反演示例

(a): 反演过程中不包含水汽吸收参考截面; (b): 反演过程中包含水汽吸收参考截面

Fig. 8 Example of DOAS fitting retrieval for O<sub>4</sub>, HONO and HCHO

(a): The water vapor absorption reference cross section was not included in the fitting process;

(b): The water vapor absorption reference cross section was included in the fitting process

## 4 结 论

水汽是大气中的重要成分之一, 它在紫外波段的吸收影响 MAX-DOAS 对一些痕量气体的反演。采用西安乾县 MAX-DOAS 区域站 2020 年 6 月 1 日—9 月 24 日数据, 研究了紫外和可见蓝光波段水汽的吸收。首先通过在不同波段区间内进行 DOAS 拟合, 根据 RMS 以及水汽和 O<sub>4</sub> 的吸收截面情况, 选取紫外和可见蓝光波段水汽的最优反演区间分别为 351~370 和 434~455 nm。然后, 得到两个反演波段 O<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的 DSCD, 两个波段 O<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的 DSCD 相关系数  $r$

分别为 0.85 和 0.80。两波段 H<sub>2</sub>O DSCD/O<sub>4</sub> DSCD 的相关系数为 0.89。紫外和可见波段之间的高相关性表明, 紫外波段同样存在水汽吸收, 这将使相同波段痕量气体的反演误差增大。最后, 对可能受到紫外波段水汽吸收影响的气体 (O<sub>4</sub>, HONO 和 HCHO) 分别进行了 DOAS 误差评估。紫外波段水汽的吸收将使 O<sub>4</sub> 的 DSCD, HONO 的 DSCD 以及 HCHO 的 DSCD 在 DOAS 拟合过程中增加, 分别对应于 +1.16%, +8.55% 和 +9.04% 的变化。考虑紫外波段 363 nm 附近水汽的吸收可以降低 DOAS 方法的系统误差, 对于在紫外波段反演其他痕量气体有着重要意义。

## References

- [1] Wang H, Souri A H, Abad G G, et al. Atmos. Meas. Tech., 2019, 12(9): 5183.
- [2] Lampel J, Phler D, Polyansky O L, et al. Atmos. Chem. Phys., 2017, 17(2): 1271.
- [3] Polyansky O L, Kyuberis A A, Lodi L, et al. Mon. Not. R. Astron. Soc., 2017, 466: 1367.
- [4] Wang Y, Dorner S, Donner S, et al. Atmos. Chem. Phys., 2019, 19: 5417.
- [5] Tian X, Xie P, Xu J, et al. Atmos. Chem. Phys., 2019, 19(5): 3375.
- [6] Wang Y, Lampel J, Xie P, et al. Atmos. Chem. Phys., 2017, 17(3): 2189.
- [7] Wang Y, Beirle S, Lampel J, et al. Atmos. Chem. Phys., 2017, 17(8): 5007.
- [8] Frieß U, Baltink H K, Beirle S, et al. Atmos. Meas. Tech., 2016, 9(7): 3205.
- [9] Drosoglou T, Bais A F, Zyrichidou I, et al. Atmos. Chem. Phys., 2017, 17(9): 5829.
- [10] REN Hong-mei, LI Ang, HU Zhao-kun, et al (任红梅, 李昂, 胡肇焜, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2020, 69(20): 204204.

- [11] Irie H, Nakayama T, Shimizu A, et al. *Atmos. Meas. Tech.*, 2015, 8: 2775.  
[12] Ortega I, Berg L K, Ferrare R A, et al. *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, 2016, 176: 34.  
[13] Zhang S, Sarwar G, Xing J, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2021, 21(20): 15809.

## Measurement of Water Vapor Absorption in the Ultraviolet Band Using MAX-DOAS and Evaluation of Its Influence on DOAS Retrieval

REN Hong-mei<sup>1, 2</sup>, LI Ang<sup>1\*</sup>, HU Zhao-kun<sup>1</sup>, XIE Pin-hua<sup>1, 2, 3</sup>, XU Jin<sup>1</sup>, HUANG Ye-yuan<sup>1, 2</sup>, LI Xiao-mei<sup>1, 2</sup>, ZHONG Hong-yan<sup>1, 4</sup>, ZHANG Hai-rong<sup>1, 2</sup>, TIAN Xin<sup>1, 4</sup>, REN Bo<sup>2</sup>, ZHENG Jiang-yi<sup>1, 2</sup>, WANG Shuai<sup>5</sup>, CHAI Wen-xuan<sup>5</sup>

1. Key Laboratory of Environmental Optical and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. Science Island Branch of Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
3. CAS Center for Excellence in Urban Atmospheric Environment, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China
4. Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China
5. State Environmental Protection Key Laboratory of Quality Control in Environmental Monitoring, China National Environment Monitoring Centre, Beijing 100012, China

**Abstract** The absorption of atmospheric water vapor gradually weakens from the microwave to the visible band, but the absorption in the ultraviolet band has been ignored. Multi-AXis Differential Optical Absorption Spectroscopy (MAX-DOAS) is a passive optical remote sensing technology that can simultaneously retrieve a variety of trace gases such as NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCHO, HONO and water vapor. It is often used for regional atmospheric three-dimensional distribution and transportation monitoring, and has the characteristics of low cost, high time resolution stability, and real-time monitoring. Water vapor is an important greenhouse gas, and the water vapor absorption in the ultraviolet band is often not considered when we retrieve trace gases, which may affect the retrieval of trace gases in the ultraviolet band, resulting in systematic errors. This study introduced the atmospheric water vapor retrieval in the ultraviolet band using MAX-DOAS observations in Qianxian, Xi'an, from June 1 to September 24, 2020. The optimal retrieval band in ultraviolet and visible were selected and compared. The comparison results confirmed the water vapor absorption in the ultraviolet band, and we also evaluated the influence of ultraviolet water vapor absorption on the retrieval of trace gases in the same band. First, the optimal retrieval bands for water vapor in the ultraviolet (351~370 nm) and visible blue bands (434~455 nm) were selected according to the root mean square (RMS) and the absorption cross-sections of H<sub>2</sub>O and O<sub>4</sub>. Secondly, the O<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O DSCD in the ultraviolet and visible blue bands were obtained by DOAS fitting, and the correlation between the two bands was analyzed. The two bands' correlation coefficient of O<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O DSCD in the two bands were 0.85 and 0.80. The ratio of O<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O DSCD in the same band has also been analyzed, and the correlation coefficient in the two bands was 0.89. The high correlation coefficients of H<sub>2</sub>O DSCD and the ratio of H<sub>2</sub>O DSCD/O<sub>4</sub>DSCD in the ultraviolet and visible blue bands indicate that even Xi'an, which has a lower water vapor concentration relative to coastal cities, also has water vapor absorption in the ultraviolet band near 363 nm. It will affect the retrieval of other trace gases in the ultraviolet band using DOAS technology. Finally, the retrieval errors of gases (O<sub>4</sub>, HONO, and HCHO) that may be affected by water vapor absorption in the ultraviolet band were evaluated. The water vapor absorption in the ultraviolet band will increase O<sub>4</sub>DSCD, HONO DSCD, and HCHO DSCD during the fitting process, corresponding to the changes of +1.16%, +8.55%, and +9.04%, respectively.

**Keywords** MAX-DOAS; Ultraviolet band; Water vapor; Error evaluation

(Received Aug. 20, 2021; accepted Feb. 16, 2022)

\* Corresponding author