

차등흡수 분광법을 이용한 서울 대기 중 BTX 측정

Measurement of Atmospheric BTX in Seoul Using Differential Optical Absorption Spectroscopy

이철규 · 최여진¹⁾ · 이정순 · 정진상 · 김영준* · 김기현¹⁾

광주과학기술원 환경공학과 환경모니터링 신기술 연구센터

¹⁾세종대학교 지구환경과학과 대기오염연구실

(2004년 1월 30일 접수, 2005년 1월 31일 채택)

Chulkyu Lee, Yeo Jin Choi¹⁾, Jeong Soon Lee,

Jin Sang Jung, Young Joon Kim* and Ki Hyun Kim¹⁾

ADvanced Enviornmental Monitoring Research Center (ADEMRC), Department of Environmental Science and Engineering, Kwangju Institute of Science and Technology (K-JIST), Kwangju, Korea

¹⁾*Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University, Seoul, Korea*

(Received 30 January 2004, accepted 31 January 2005)

Abstract

In this study, a Long Path Differential Optical Absorption Spectroscopy system (K-JIST LP-DOAS) has been used to simultaneously measure atmospheric monoaromatic hydrocarbons and other trace compounds. The validity of the K-JIST LP-DOAS for measuring atmospheric monoaromatic hydrocarbons was tested during a field campaign between 12 February and 14 March 2003 at an urban site in Seoul, Korea through inter-comparative measurements against a collocated on-line Gas Chromatography (GC) system. The concentrations of benzene, toluene, p-xylene, and m-xylene were measured with the K-JIST LP-DOAS system in the UV region (239~302 nm) over a 740 m beam path. For the other trace compounds, a longer spectral range (299~362 nm) was used. In order to remove the interference of atmospheric abundant species (such as oxygen, sulfur dioxide and ozone), two oxygen optical density spectra obtained at two pathlengths, 697 and 1133m, and reference spectra of sulfur dioxide and ozone were incorporated in the fitting procedure. The mean concentrations measured by our LP-DOAS during the measurement period were 0.77 (± 0.38) ppbv for benzene, 3.68 (± 1.90) ppbv for toluene, 0.41 (± 0.19) ppbv for p-xylene, 0.54 (± 0.24) ppbv for m-xylene. The concentration data of benzene, toluene, p-xylene and m-xylene obtained by our LP-DOAS were found to be in relatively good correlations with those of the online GC system. Pearson's coefficients in the observed concentrations between LP-DOAS and on-line GC were 0.84 for benzene, 0.83 for toluene and 0.65 for m,p-xylene. This study suggests that the LP-DOAS system can be used to provide reliable information on both the mixing ratios and temporal distribution characteristics of monoaromatic hydrocarbons in the urban air.

Key words : DOAS, Online GC, Aromatic hydrocarbons, Urban air pollution

*Corresponding author

Tel : +82-(0)62-970-3401, E-mail : yjkim@kjist.ac.kr

1. 서 론

대기 중의 방향족 탄화수소 화합물은 발암의 가능성으로 인한 건강상 위해와 광화학 반응을 통한 대기 중 2차 오염물 생성에 관여하기 때문에 현재 중요한 관심의 대상이 되고 있다(Kourtidis *et al.*, 2002; Etkorn *et al.*, 1999; Volkamer *et al.*, 1998). 방향족 탄화수소는 화석연료와 같은 유기물질의 불완전 연소로부터 형성되는 인위적 오염물질로 간주된다. 도시 지역에서 발견되는 방향족 탄화수소는 자동차의 배기가스 등으로부터 주로 발생하며, 벤젠, 톨루엔, 자일렌(이하 BTX) 등이 상당부분을 차지한다(Brocco *et al.*, 1997). 그리고 광화학 반응을 통해 오존, PAN (Peroxyacetyl nitrate) 등을 생성하고, OH 라디칼과의 반응을 통해 소멸되는 것으로 알려져 있다(Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Seinfeld and Pandis, 1998). 대기 중 방향족 탄화수소화합물은 주로 Flame-ionization detection (FID)가 결합된 Gas Chromatography (GC) 방법 등에 의해 검출된다. GC 방법의 주된 장점은 대부분의 방향족탄화수소에 대해서 2 ppt 이하의 낮은 검출한계를 가진다는 점을 들 수 있다. 그러나 실시간 측정이 어렵고, 샘플링과정에서 화학적 손실이 있을 수 있다는 문제점을 지니고 있다.

방향족 탄화수소 화합물은 자외선 영역에서 강한 흡수특성을 가진다. 이런 특성으로 인하여 자외선 영역에서의 Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) 기술이 방향족탄화수소 화합물의 검출에 이용되고, 그에 따른 연구 결과가 보고 되고 있다. Axelsson *et al.* (1995)과 Volkamer *et al.* (1998) 등이 여러 번의 반사로 긴 광경로를 가질 수 있는 Multi-reflection 시스템(예, White cell 시스템)을 이용하여, 그리고 Brocco *et al.* (1997), Kourtidis *et al.* (2000, 2002), Petrakis *et al.* (2003) 등이 상업화된 Long-Path DOAS (OPSIS) 시스템을 이용하여, 대기 중의 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 물질을 측정하였다. DOAS 시스템을 이용한 대기 중 방향족 탄화수소 화합물의 측정은 자일렌 등의 이성질체에 대한 분리 측정이 가능하다. 또한 이와 더불어 기준성오염물질을 동시에 측정할 수 있다는 장점을 가진다. 그런데 300 nm 이하의 파장영역에서 대기중의 산소 역시 강한 흡수 밴드를 가지고 있어, 방해인자의 역할을 무시할 수

없다. 저분해능 (> 1 pm) 스펙트로그래프를 사용할 경우, 광경로의 길이에 따라 Optical density가 비선형으로 변하는 특성이 있다. 따라서 대기 중 흡수 스펙트럼에서 정확한 양의 O₂ 흡수량을 제거할 수 없어 방향족 탄화수소 화합물에 의한 흡수량을 계산하는데 오차를 일으킬 수 있다는 단점이 있다(Etkorn *et al.*, 1999; Volkamer *et al.*, 1998). 이로 인하여 DOAS 방법을 이용한 대기오염 측정방법의 우수성에도 불구하고, 방향족 탄화수소화합물보다는 NO₂, O₃, SO₂ 등의 기준성 오염물질을 실시간으로 동시 측정에 주로 이용되고 있다(김기현과 김민영, 2000). DOAS를 이용한 방향족탄화수소화합물의 측정방법에서 대기 중의 산소에 의한 간섭영향을 제거하기 위하여 Axelsson *et al.* (1995)은 피팅을 위한 O₂ 스펙트럼으로 상대적으로 깨끗한 날의 대기흡수스펙트럼을 사용하였다. 따라서 이 방법은 미량의 방향족 탄화수소 화합물에 의한 흡수량이 포함되었을 가능성이 있고 측정값이 음의 Offset을 가질 수 있다. Volkamer *et al.* (1998)은 광경로 길이에 맞는 Optical density의 O₂ 흡수 스펙트럼과 대기 중의 산소 농도의 변화에 의한 산소흡수량을 보정하기 위하여, 높은 Optical density의 O₂ 흡수 스펙트럼을 사용하였다. 이 두개의 산소 스펙트럼을 이용한 Cross convolution과 내삽(Interpolation)으로 대기중의 O₂에 의한 영향을 제거하는 것이 가능하다. 상업화된 DOAS 시스템(예를 들어, OPSIS)을 이용한 문헌들은 실제 광경로에 가장 가까운 Optical density를 가지는 O₂ 흡수스펙트럼(Absorption spectrum)을 사용하였다(Petrakis *et al.*, 2003; Kourtidis *et al.*, 2002, 2000; Brocco *et al.*, 1997). Kourtidis *et al.* (2002, 2000)는 실제 광경로 보다 짧은 광경로를 가지는 Optical density를 가지는 기준 스펙트럼을 사용하였다. 이로 인해 실제보다 양(또는 음)의 Offset을 가지는 결과를 보였을 것으로 예상하였다.

본 연구에서는 DOAS 시스템을 이용한 대기 중 방향족 탄화수소 화합물을 측정에서(문헌상의 실제 광경로와 가장 가까운 Optical density를 가지는) O₂ 흡수스펙트럼과(상대적으로 높은 Optical density를 가지는) 또 다른 O₂ 흡수스펙트럼을 이용한 내삽으로 산소의 영향을 제거하였다. 서울특별시의 군자동에 위치한 세종대학교내 영실관 4층건물에서 2003년 2월 12일부터 3월 14일까지 DOAS 방법을 이용하여 대기 중 방향족 탄화수소화합물 중 벤젠, 톨루엔, 자

일렌(이하 BTX)을 측정하였다. 그리고 이와 동시에 NO₂, O₃, SO₂ 등의 기준성 오염물질과 HCHO, HONO 를 측정하였다. 그리고 DOAS 방법을 이용한 BTX 측정의 검증을 위하여 On-line GC 시스템에 의한 관측을 동시에 수행하였다.

2. 연구 방법

본 연구는 2003년 2월 12일부터 3월 14일까지 서울시 광진구의 세종대학교 영실관 4층에 위치한 대기환경연구실에 광주과학기술원의 Long Path DOAS (K-JIST LP-DOAS) 시스템과 세종대학교의 On-line GC 시스템을 동시에 설치하여 비교측정하는 방식으로 운용되었다. K-JIST LP-DOAS 시스템의 운용을 위한 역반사경은 편도거리로 370 m 떨어진 세종대학교 대강당 옥상에 설치하였다. On-line GC 시스템은 외기를 On-line 시스템에 직접 유입하여 채취 분석하는 방식으로 진행되었다. On-line 측정법은 시료 채취의 도입부에 일정 형태의 저온농축장치를 갖춘 시스템을 사용하여, 공기를 직접 채취하고, 이를 곧바로 분석하는 방법이다. 최어진 등(2003)은 본 연구에 활용된 On-line GC 시스템 구성, 운용조건, 분석방법, 정도관리 등에 대하여 상세히 기술한 바 있다.

2.1 K-JIST Long Path DOAS 시스템

K-JIST의 Long Path DOAS (LP-DOAS) 시스템은 광주과학기술원과 표준과학연구원의 환경부사업(G-7) 과제로 개발되었다(Lee *et al.*, 2002). 그림 1은 K-

JIST DOAS 시스템의 개략도이다.

K-JIST DOAS 시스템은 기본적으로 다음과 같이 가동이 이루어진다. 150 W 제논램프 (high-pressure Xenon arc lamp, Hamamatsu L2274)로부터 백색광이 망원경을 통하여 대기중으로 방사된다. 송/수광부 일체형인 망원경은 지름 200 mm, 초점거리 800 mm의 주경 (포물경)을 가지고 있는 Schmidt-Cassegrain 형태이다. 광원은 망원경의 뒷면에 위치하고 광원의 빛은 주경의 구멍을 통하여 대기 중으로 방사된다. 대기 중으로 방사된 백색광은 지름 600 mm의 Corner cube 7개로 구성된 역반사경에 의해서 반사되고, 이는 다시 망원경으로 받아들여진다. 망원경에 수신된 빛은 광섬유를 통해, 스펙트로그래프로 들어가게 된다. 본 연구에 사용된 스펙트로그래프 (TRIA320, JobinYvon)는 Czerny-Turner 형태로 초점거리는 320 mm이며 3개의 그레이팅으로 이루어져 있다. 3개의 그레이팅 중 330 nm의 brazed wavelength를 가지고 있는 1200 gr/mm 홀로그래픽 회절 그레이팅 (holographic diffraction grating)이 35°C의 상태로 사용되었다. 검출기는 2.5*25.4 mm 크기의 Photodiode array (PDA, Hamamatsu S3904, 1024 pixels)를 사용하였다. 그리고 열적 노이즈 (Thermal noise)로 인한 오차를 제거하기 위하여 Peltier cooler로 -15°C까지 냉각시켰다. 위 스펙트로미터에 의해 검출되는 파장영역은 63 nm이며, 스펙트럼 분해능은 0.3 nm (Full width at half maximum, FWHM, at an atomic emission line)에 해당한다. PDA검출기로부터 측정된 자료는 16 bit Analogue Digital Converter (ADC)를 통하여 컴퓨터에 기록되었다. 망원경으로부터 스펙트로미터로 광전

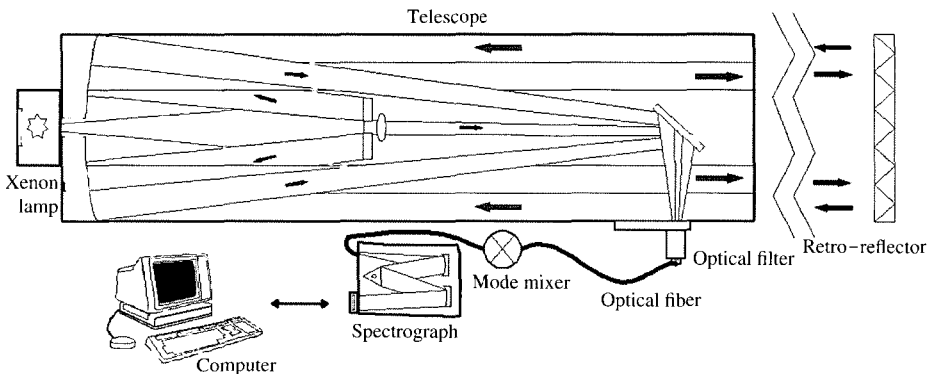


Fig. 1. The schematic diagram of the K-JIST LP-DOAS system.

달을 위해 사용된 광섬유의 Core 지름은 200 μm , Numerical aperture는 0.16, 총길이는 8 m이다.

2. 2 Differential Optical Absorption Spectroscopy

DOAS 기술은 식 1)과 같이 Lambert-Beer's Law에 준하여, 빛을 흡수하는 대기 중 분자들의 파장과 연계된 흡수선을 측정하는 것을 기본으로 한다.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-L \sum_{i=1}^n (C_i \sigma_i(\lambda) + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda))] \quad (1)$$

식 1)에서 $I_0(\lambda)$ 는 광원으로부터의 초기 세기이며, $I(\lambda)$ 는 광경로 길이 L 을 통과한 후의 빛의 세기이다. $C_i(\lambda)$ 는 파장 λ 에서 광경로상의 빛을 흡수하는 대기 중의 물질 i 의 평균농도이다. $\sigma_i(\lambda)$ 는 파장 λ 에 따른 종(species) i 의 흡수 단면적으로, 실험실에서 측정 또는 문헌으로 구할 수도 있다. $\epsilon_R(\lambda)$ 는 레일리(Rayleigh) 산란 계수이고 $\epsilon_M(\lambda)$ 는 미(Mie) 산란 계수이다. 실제 광세기 $I_0(\lambda)$ 와 레일리산란과 미산란 등에 의한 영향을 계산 제거하기 위하여, 차등흡수(differential absorption)의 개념이 적용된다. 측정된 대기 스펙트럼의 경우, 주어진 분자들의 흡수 단면적은 파장에 따라 빠르게 변하는 부분과 느리게 변하는 부분으로 나뉘어질 수 있다. 차등흡수는 이런 흡수 단면적 중 파장에 따라 완만하게 변하는 부분을 제외하고 빠르게 변하는 부분만 나타내는 것을 말한다. 이는 식 2와 같이 표현할 수 있다(Platt, 1994).

$$I(\lambda) = I_0 \exp[-L \sum_{i=1}^n (C_i' \sigma_i'(\lambda))] \exp[\sum_{i=1}^n (C_{i0} \sigma_{i0}(\lambda) + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda))] \cdot A(\lambda) \quad (2)$$

식 2에서 σ_i' 는 파장에 따라 빠르게 변하는 부분을 나타내는 반면, σ_{i0} 는 파장에 따라 완만하게 변하는 부분을 나타낸다. $A(\lambda)$ 는 광학계에 의한 빛의 감쇄를 나타내며, 식 2)는 식 3)과 같이 변환할 수 있다.

$$I(\lambda) = I_0'(\lambda) \exp[-L \sum_{i=1}^n (C_i' \sigma_i'(\lambda))] \quad (3)$$

파장에 따른 흡수단면적의 빠르게 변하는 부분과 느리게 변하는 부분의 기준에 대한 정의는 관심있는 파장의 영역, 검출된 흡수밴드의 폭, 그리고 스펙트럼으로부터 제거될 수 있는 흡수 및 방사 스펙트럼의

출현 등에 의존한다. 파장에 따라 완만하게 변하는 부분 $I_0'(\lambda)$ 은 하이패스필터링(High-pass filtering)에 의해서 제거될 수 있고, 차등흡수에 의한 Optical density는 식 4와 같이 계산할 수 있다.

$$D' = \log \frac{I_0'(\lambda)}{I(\lambda)} = L \cdot \sum_{i=1}^n (C_i' \sigma_i'(\lambda)) \quad (4)$$

광경로 상의 빛을 흡수하는 대기 중 물질의 농도는 식 4의 차등흡수에 의한 Optical density를 광경로 길이와 차등흡수 cross-section으로 나누어 줌으로써 계산할 수 있다.

2. 3 DOAS 스펙트럼 기록 및 분석

BTX와 기준성 오염물질을 동시에 측정하기 위하여 두개의 파장영역에서 교대로 스펙트럼을 기록하였다. BTX의 측정을 위하여 238.7~302.9 nm의 스펙트럼 범위에서 Integration time 120초(exposure time 4 sec \times 30 scans)로 측정하였다. NO₂, O₃ SO₂, HONO, HCHO의 측정을 위해서 299.0~362.7 nm에서 스펙트럼을 기록하였고, Integration time은 45초(Exposure time 1.5 sec \times 30 scans)로 설정하였다. DOAS 측정은 위 두 파장영역에서 교대로 이루어졌고, 약 3~4분이 소요되었다. 두 파장 영역에서의 교대 측정으로 인한 스펙트로그래프의 파장의 이동 변화를 확인하기 위하여 수은램프 peak를 매일 기록하였다. 기록된 수은램프 peak는 스펙트로그래프의 파장보정에 사용되었다. DOAS 시스템에 의해서 기록된 대기 스펙트럼은 램프에 의한 실제 스펙트럼, 전기적 오프셋(electric offset), 검출기의 다크커런트(dark current), 검출기에 도달하는 기기 주변의 산란광(scattered light)의 4개 신호로 구성되어 있다. 실제 램프에 의한 스펙트럼 이외의 신호에 의한 오차를 제거하기 위하여, DOAS 시스템에 의해서 대기 스펙트럼과 램프 스펙트럼이 측정되었다. 각각의 경우, 광원으로부터의 빛을 차단한 후의 신호도 함께 기록되었다. 총 4개의 신호를 하나의 셋트로 측정하였다. 모든 측정된 대기 스펙트럼과 램프 스펙트럼은 각각의 경우에서 램프로부터의 빛이 차단된 상태에서 측정된 신호를 빼줌으로써 다크커런트, 전기적 오프셋과 주변 산란광에 해당하는 부분을 제거해 주었다. 배경 산란광을 이용해 보정된 대기 스펙트럼을 램프자체의 피크와 기기의 광학적 부분에 의한 부분을 제거해 주

기 위하여 대기스펙트럼과 함께 측정된 램프시그널로 대기스펙트럼을 나누어 주었다. 각각의 측정하고자 하는 물질의 농도를 얻기 위한 분석은 적절한 파장영역에서 로그리듬(logarithm), 하이패스 필터링과 비선형적 피팅(nonlinear fitting)을 해 주었다. 하이패스 필터링은 triangular smoothing으로 5000회 실시하였다(Volkamer *et al.*, 1999; Etzkorn *et al.*, 1999; Savitzky and Golay, 1964). 위에 기술한 첫 번째 하이패스 필터링에서 제거되지 않은 느리게 변하는 부분을 보정해주기 위하여, 측정된 대기 스펙트럼은 측정하고자 하는 가스들의 문헌상의 흡수단면적의 선형적 조합에 추가로 4차식(4th order polynominal)의 하이패스 필터링(Platt, 1999; Stutz and Platt, 1996; Platt, 1994)이 피팅 과정에 사용되었다. 그리고 램프시그널이 피팅 과정에 포함시켰다. 램프시그널은 대기를 통과하기 전의 신호의 일부만을 받기 때문에, 대기 측정 스펙트럼을 램프스펙트럼으로 나누 줌으로써 램프 스펙트럼을 완전히 제거할 수 없기 때문에 램프 스펙트럼을 피팅 과정에 포함시켰다. 피팅 알고리즘은 가스흡수에 의한 부분을 계산하기 위한 선형 파트와 측정된 대기스펙트럼과 문헌상의 흡수단면적의 비교시에 사용되는 스펙트럼의 이동을 해결하기 위한 비선형적인 부분을 포함한 Levenberg-Marquard 방법이 피팅 알고리즘으로 사용되었다(Platt, 1999; Volkamer *et al.*, 1998; Levenberg, 1944). 피팅과정에서는 식 5)와 같이 표현될 수 있다.

$$\sum_j^n (D'(\lambda_j) - \sum_i \alpha_i \sigma'_i(\lambda_j) - \sum_k \beta_k \lambda_j^k - \gamma I_i)^2 \rightarrow \text{minimum} \quad (5)$$

식 5)에서 j 는 채널번호이고 n 은 채널의 수이다. α_i 는 i 번째 문헌 흡수단면적 $\sigma'_i(\lambda_j)$ 의 피팅계수에 해당한다. β_k 는 위에서 기술된 첫 번째 5000번의 하이패스 필터링에서 제거되지 않은 느리게 변하는 부분을 보정하기 위해 채택한 다항식의 계수이다. 광경로 L 로 나뉘어진 유도된 피팅계수 α_i 는 광경로 상에서의 각각 가스의 광경로상 평균농도이다. γ 는 램프시그널 I_i 의 피팅 계수이다.

BTX의 피팅 계수를 계산하기 위하여 261.5~283.1 nm에 해당하는 스펙트럼 범위의 피팅 과정에 BTX 뿐 아니라 두개의 O₂ optical density, O₃, SO₂ 흡수 스펙트럼과 램프 스펙트럼이 동시에 피팅되었다. BTX 이외에 NO₂, HONO의 피팅계수는 337.9~354.5 nm의 파장 범위에서 산출하였고, HCHO, O₃, SO₂는 311.39~325.58 nm 영역의 피팅 계수를 본 논문에서 제시하였다.

DOAS 스펙트럼 해석을 위한 피팅 과정에 사용된 문헌상의 흡수단면적(cross section)은 기기가 설치된 상황에서 파장 253.65 nm에서 얻은 수온램프 피크를 이용하여 얻은 기기함수(instrumental function)에 따라 흡수 스펙트럼을 Gaussian 함수를 이용한 Convolution과 PDA 검출기의 pixels의 dispersion에 따라 그 값을 내삽시킴으로써 계산되었다. 그 후에 파장에 따라 느리게 변하는 부분을 제거하기 위해 convolution된 스펙트럼을 하이패스 필터링 하였다. 이렇게 구해진 차등흡수단면적은 위에 언급된 피팅 과정에 포함되었다. Convolution 되기 전 고분해능의 흡수 스펙트럼은 문헌으로 보고된 자료(Etzkorn *et al.*, 1999;

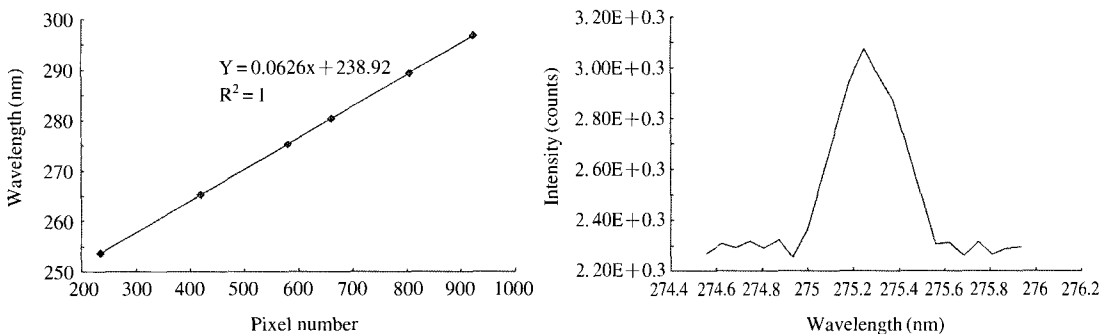


Fig. 2. Wavelength-pixel calibration (a) and instrument function (b) of the K-JIST LP-DOAS system. In (a), literature wavelength values of five Hg-emission lines were plotted as a function of the corresponding pixel number of the photodiode array. In (b), the measured light intensity of Hg-emission line of 253.65 nm was given as a function of wavelength corresponding to the PDA's pixel number.

Volkamer, 1996; Voigt, 1995; Mcgee *et al.*, 1987)를 사용하였다. 그림 2는 238.7~302.9 nm 파장범위에서의 파장과 픽셀의 관계(pixel-wavelength mapping)와 파장 275.28 nm에서의 수은 램프 피크를 사용한 기함수를 보여준다.

2.4 대기 중 O₂, O₃, SO₂ 간섭

대기 중 O₂는 300 nm 이하의 자외선 영역에서 3개의 Herzberg 밴드와 O₂ dimer에 의해 생기는 Diffuse 밴드 등 총 4개의 흡수 밴드를 가진다(Kim, 2004; Volkamer *et al.*, 1998). DOAS로 방향족탄화수소를 측정, 분석하는데 있어서 이런 산소의 흡수에 의한 영향은 287 nm 이상의 파장영역에서는 무시될 수 있으나, 287 nm 이하에서는 강한 흡수로 인해 강한 간섭인자로 작용한다. 특히 대기 중 O₂는 벤젠의 흡수 영역인 259 nm 부근의 파장영역에서 큰 흡수 밴드를 가지고 있기 때문에, 벤젠의 분석에 O₂의 영향을 많이 받는다. 벤젠을 제외한 대부분의 방향족 탄화수소들은 벤젠보다 긴 파장영역에서 흡수밴드를 가진다. 이런 파장영역에서는 산소가 다른 파장영역에 비해 비교적 작은 흡수를 가지나, 방향족탄화수소 화합물보다 큰 흡수를 가져 여전히 간섭인자로 작용한다. O₂의 경우, 스펙트로미터가 1 pm (FWHM) 이하의 고분해능을 가지면 대기중 O₂의 Optical density에 따라 흡수단면적이 직선형으로 증가한다. 그러나 저분해능일 경우에는 비선형으로 증가한다. 그런데 DOAS 스펙트럼 분석은 어떤 물질의 흡수단면적이 Optical density에 따라서 선형으로 증가한다는 원리를 이용한다. 산소의 흡수단면적은 Optical density에 따라서 비선형으로 증가하게 되므로, 실제 야외 측정의 광경로(Pathlength) 길이에 따라 산소의 고유 흡수스펙트럼의 모양이 바뀌게 된다(Volkamer *et al.*, 1998). 이로 인하여 산소에 의한 흡수 영향을 제거하기 위해서는 각각의 광경로 길이에 맞는 O₂ 흡수 스펙트럼이 필요하게 된다.

이런 경우, O₂의 간섭을 제거하기 위한 방법은 상대적인 방법과 절대적인 방법으로 요약된다. 전자는 대기 중 오염물질이 농도가 거의 영(Zero)에 가까운 깨끗한 날의 대기 스펙트럼을 O₂ 흡수스펙트럼이라고 가정하는 것이다. 이 방법은 Axelsson *et al.* (1995)이 사용한 방법으로, 깨끗한 날의 대기 스펙트럼이라고 할 지라도 대기 스펙트럼이 미량의 BTX를 포함할

수 있으므로 결과가 음의 offset를 가질 수 있다. 절대적인 방법은 실제로 질소와 산소로만 구성된 임의의 조건을 조성하여, 실제 광경로 길이에 맞는 Optical density로 O₂ 흡수 스펙트럼을 기록하여 피팅에 사용하는 방법이다. 이러한 방법은 Volkamer *et al.* (1998) 등에 의해서 사용되었고, 측정 결과 값이 음의 offset을 가지지 않는다. Volkamer *et al.* (1998)은 절대적인 방법을 사용함에 있어서 대기 중 O₂의 분압이 기상 조건에 따라 변하기 때문에, 이런 변화에 의한 오차를 보정하기 위해서 높은 optical density (40%)를 가지는 O₂ 흡수 스펙트럼을 동시에 기록하였다. 이 두 개의 optical density의 내삽을 이용하여, 대기 중 O₂ 분압의 변화에 따른 영향도 제거 하였다. 본 연구에서는 절대적인 방법을 사용하기 위하여 Muti-reflection 시스템에 의해 기록된 문헌(Volkamer *et al.*, 1998) 상의 O₂ 흡수 스펙트럼을 사용하였다. 본 연구에서의 광경로가 740 m이므로 문헌 상의 697 m와 1133 m의 optical density를 가지는 O₂ 흡수 스펙트럼의 내삽을 이용하여, 피팅과정에서 O₂의 흡수량을 제거하였다. 그림 3은 대기 스펙트럼에서 산소가 제거되는 과정을 보여 주고 있다. 그림 3(a)는 대기 측

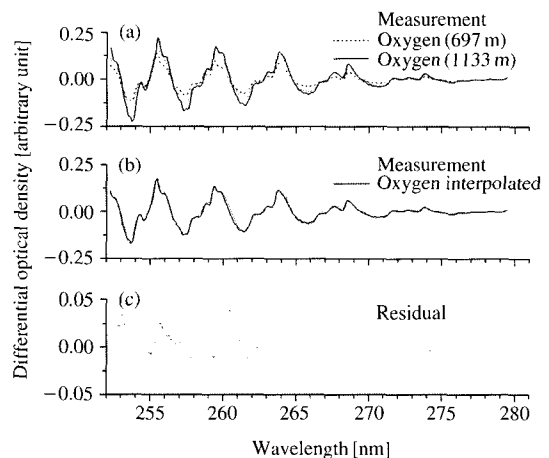


Fig. 3. Example of the oxygen interference removal from the atmospheric measurement spectrum taken at 21 : 06 LT, February 12, 2003. Features of oxygen absorption spectra (a) and interpolated oxygen absorption spectra (b) are shown. The residual spectra (c) (after subtracting interpolated oxygen spectra from the atmospheric measurement spectrum) contains the BTX absorption features as well as ozone and sulfur dioxide.

정 스펙트럼과 697 m와 1133 m에서 측정된 O₂ 흡수 스펙트럼을 보여주고 (b)는 대기 측정 스펙트럼과 내삽된 O₂ 흡수 스펙트럼을 보여준다. 그리고 (c)는 대기 측정 스펙트럼에서 내삽된 O₂ 흡수 스펙트럼의 양을 빼준 후의 나머지를 나타낸 신호이다. 이 신호에는 BTX와 O₃과 SO₂ 흡수량이 포함되어 있다.

방향족 탄화수소가 흡수되는 UV영역(240~300 nm)에서 대기 중의 오존과 이산화황 역시 쉽게 흡수된다. O₃는 도시대기환경에서 가장 일반적이고 풍부한 오염물질이고, SO₂는 수 ppbv의 저농도에서도 스펙트럼 영역에서 다른 가스들에 비해 큰 흡수밴드를 가진다(Platt, 1994). 따라서 이들 또한 방향족 탄화수소를 측정하는데 간섭인자로 작용하므로, 대기흡수 스펙트럼에서 양자의 기여부분을 제거해야 한다. O₃과 SO₂은 본 연구에서 사용된 스펙트로미터의 분해능에서 흡수 단면적이 Optical density에 따라 직선형으로 변하기 때문에, 농도계산을 그 과정에 포함시키므로써 간섭을 제거할 수 있다.

그림 4는 위 내용에 따른 BTX 농도 산출을 위한 DOAS 스펙트럼 분석의 예를 보여준다. 대기 스펙트

럼은 맨 위 그림의 얇은 선으로 표기하였고 굵은 선은 O₂, O₃, SO₂으로 구성된 기준 스펙트럼을 나타낸다. 대기 스펙트럼으로부터 이런 기준 스펙트럼을 빼준 후의 나머지가 다음 그림의 얇은 선이고, 굵은 선의 톨루엔 기준 스펙트럼과 함께 표시하였다. 그 다음선은 톨루엔을 뺀 후의 신호가 p-자일렌과 함께 표시되었다. 이런 방법에 의하여 측정 하고자 하는 물질의 기준 스펙트럼이 모두 빼준 후의 나머지, 즉 잡음 스펙트럼을 그림 하단부에 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 검출한계

GC 측정기술의 가장 큰 장점은 상대적으로 간섭 물질에 대한 고려로부터 자유롭다는 점과 0.1 pptv 수준의 낮은 검출한계를 가진다는 점을 들 수 있다. 분광학을 이용한 측정기술은 실시간 측정이 용이하고 비접촉식으로 측정이 이루어진다는 장점을 들 수 있다(Volkamer *et al.*, 1998). DOAS는 상대적으로

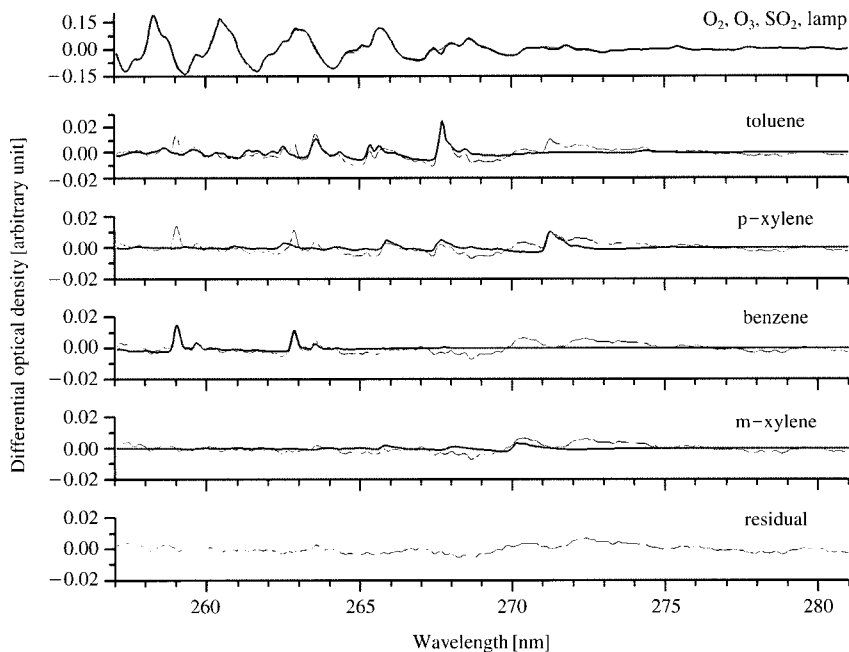


Fig. 4. Example for the evaluation of DOAS measurements of atmospheric BTX. The atmospheric spectrum (21 : 06 LT on February 12, 2003) is shown as the thin line on the top. The thick line shows the reference spectrum.

0.1~0.8 ppbv 수준의 높은 검출한계를 지나지만 실시간 측정이 가능하고(특히 NO₂, O₃과 같은) 기준성 오염물질 들을 동시에 측정할 수 있다는 장점을 지닌다. 따라서 FTIR이나 DIAL 등의 광학적 측정장비보다 BTX를 측정하는데 더 유리한 측면이 유리하다. 본 연구에서 740 m의 광경로 상에서 K-JIST LP-DOAS 시스템의 BTX 측정 검출한계를 계산하기 위하여, 임의로 취한 30개의 대기측정스펙트럼을 취하였다. 그리고 이들 대기스펙트럼의 차등흡수 스펙트럼에서 O₂, O₃, SO₂, BTX가 차지하는 흡수부분을 빼준 후의 나머지 스펙트럼, 즉 잡음 스펙트럼에 BTX만을 대상으로 위에 언급한 피팅과정을 수행하였다. 피팅 과정을 통하여 계산된 잡음 평균농도 S_M 와 이의 표준편차 σ_5 를 계산하였다(k=2, confidence limit=95%). 검출한계 S_{DL} 는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$S_{DL} = S_M + 2\sigma_5 \quad (6)$$

Table 1. Detection limits of the K-JIST LP-DOAS system.

Species	benzene	toluene	p-xylene	m-xylene
Detection limit (ppbv)	0.3	0.3	0.2	0.3

계산된 검출한계는 표 1과 같다.

3.2 DOAS와 on-line GC 시스템의 상호비교

두 시스템의 측정결과는 표 2에 제시되었고 그림 5는 1시간 평균농도의 시계열을 보여준다. 본 연구에 활용한 Online GC 시스템의 경우 m-자일렌과 p-자일렌의 분리와 관련된 문제를 감안하여 하나의 성분으로 간주하고 농도를 산출하였다. 두 시스템의 m,p-자일렌의 비교분석을 위하여, DOAS 시스템의 경우 m,p-자일렌의 농도를 단순히 더하여 상관분석을 수행하였다. 그 결과는 다음과 같다.

$$\text{DOAS (benzene)} = 1.44 \times \text{GC (benzene)} + 0.17$$

$$R = 0.84$$

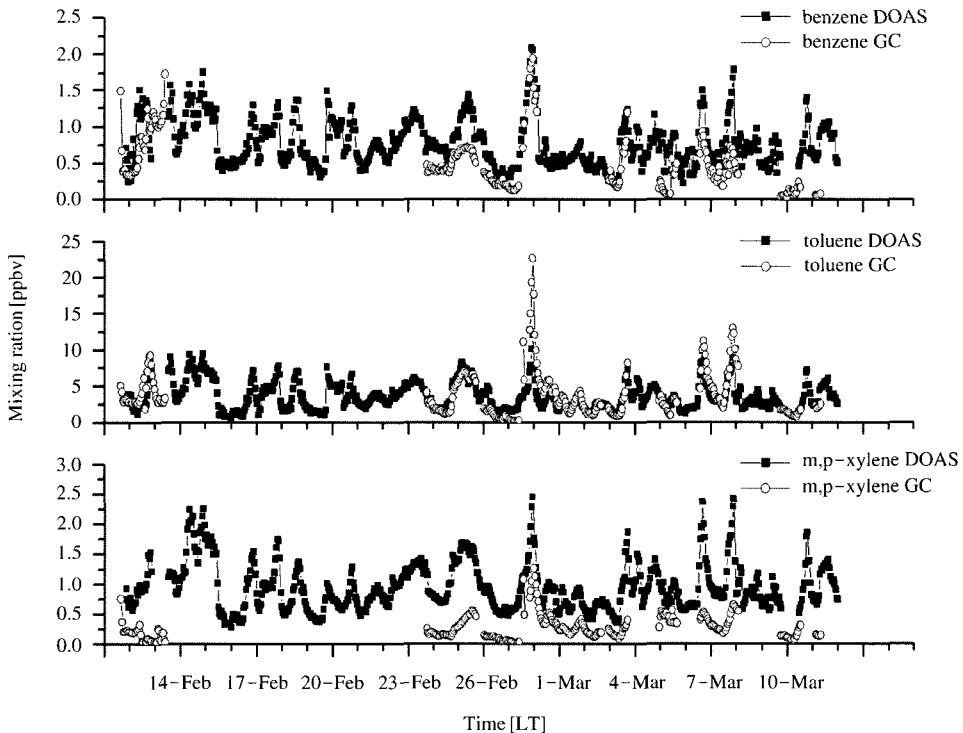


Fig. 5. Hourly mixing ratios of BTX measured by the K-JIST LP-DOAS system and an on-line GC system in Seoul between 12 February and 12 March 2003.

$$\text{DOAS (toluene)} = 0.74 \times \text{GC (toluene)} + 0.62 \quad R = 0.83$$

$$\text{DOAS (m,p-xylene)} = 3.16 \times \text{GC (m,p-xylene)} + 0.40 \quad R = 0.65$$

DOAS 시스템과 GC시스템의 비교측정분석에 대한 상관관계는 선행연구 결과(Kim, 2003; Barrefors, 1996)보다 좋은 결과를 보였다. 양 시스템의 상관분석의 회귀식의 기울기와 절편 값을 살펴보면 기울기가 벤젠의 경우엔 1.44로 GC 시스템의 약 144%를, 톨루엔은 0.74로 약 74%를, m,p-자일렌의 경우엔 3.16으로 316%를 정도를 반영한다. m,p-자일렌의 경우, 벤젠이나 톨루엔보다 절대값에서 큰 차이를 보였다. 이런 점에 대해 Barrefors (1996)와 김상우 등 (2001)은 대기의 비균질성에 의해서만 설명될 수 없다고 하였다. 특히 Barrefors (1996)는 유사한 스펙트라를 가지는 물질들이 대기 중에 동시 존재할 경우, DOAS 분석에 있어서 서로 간섭을 일으켜 부정확한 DOAS 결과분석을 초래할 수 있다고 하였다. 본 연구에서는 o-자일렌의 분석은 행해지지 않았는데, 이것은 o-자일렌이 피팅과정에 포함될 경우 p-자일렌과 o-자일렌의 농도분석에서 많은 에러를 나타낼 수 있다는 점을 감안하였기 때문이다. 이 문제에 대해서 Volkamer *et al.* (1998)과 Axelsson *et al.* (1995)는 o-자일렌과 p-자일렌은 피팅과정에 있어서 서로 간섭인자로 작용하기 때문이라고 하였다. p-자일렌의 차동흡수단면적은 o-자일렌의 차동흡수단면적보다 8배 정도 크고, 같은 대기 중에서 p-자일렌의 차동흡수는 측정된 스펙트럼의 대부분을 차지하게 된다. 그런 스펙트럼을 o-자일렌에 대해서만 분석한다면 옴의 농도로 계산될 것이다. 반대로, o-자일렌이 피팅과정에서 제거되고 계산된다면 p-자일렌의 농

도는 실제보다 적은 농도로 계산된다고 하였다 (Volkamer *et al.*, 1998; Axelsson *et al.*, 1995). 위와 유사한 내용이 Corner and Stevens (1991)에 의해 제기되기도 하였다. 이런 문제의 원인을 Volkamer *et al.* (1998)은 부분적으로 스펙트로그래프의 낮은 분해능 때문이며 DOAS 분석 원리상 개개 물질들의 스펙트럼 겹침은 실제의 측정에서 문제가 되지 않는다고 하였다. 스펙트럼 분석 절차에 적용된 적절한 하이패스 필터링과 높은 분해능의 스펙트로그래프를 사용함으로써, 이런 간섭을 줄일 수 있다고 하였다. 그런데 Volkamer *et al.* (1998)은 0.15 nm의 분해능을 가지는 스펙트로그래프를 사용하였으나 본 연구에서는 0.3 nm의 분해능을 가지는 스펙트로그래프를 사용하였다. 따라서 본 연구의 경우, 낮은 분해능의 스펙트로그래프의 사용에 의해서 m,p-자일렌의 분석에서의 오차가 발생한 것으로 사료된다.

3.3 전체 측정 결과

2003년 2월 12일부터 3월 14일까지의 측정된 BTX의 농도결과가 표 2에 제시하였다. 그리고 그림 3은 시간별 농도 추이를 제시하였다. 톨루엔의 평균 농도는 3.7 ppbv으로 측정된 BTX 농도중 가장 높은 농도를 보였다. 그 뒤로 벤젠 (0.8 ppbv), m-자일렌 (0.5 ppbv), p-자일렌 (0.4 ppbv) 순서로 나타났다. 톨루엔과 자일렌의 농도는 WHO의 권고기준보다 낮은 값을 보였다. 벤젠의 경우, WHO 단위위해도 (unit risk)는 있으나 권고기준은 없다. 벤젠은 영국, 독일과 같은 EU 국가들의 한계농도 (limit value)인 1.4 ppbv보다 낮게 나타났다. BTX와 동시 측정된 NO₂, SO₂, O₃, HCHO, HONO의 측정 결과 및 시계열은 표 3과 그림 6에 제시하였다.

톨루엔이 벤젠이나 자일렌보다 더 큰 일 중 변화

Table 2. BTX concentrations measured by the K-JIST LP-DOAS system versus an online GC system.

	DOAS				GC		
	benzene (ppbv)	toluene (ppbv)	p-xylene (ppbv)	m-xylene (ppbv)	benzene (ppbv)	toluene (ppbv)	m, p-xylene (ppbv)
mean	0.8	3.7	0.4	0.5	0.6	3.7	0.3
std	0.3	1.9	0.2	0.2	0.4	3.1	0.2
median	0.7	3.2	0.4	0.5	0.5	2.8	0.2
max	2.1	12.1	1.1	1.7	1.9	22.7	1.3
min	0.2	0.7	0.1	0.2	0.0	0.2	0.0
N	645	645	645	645	190	251	251

를 보였다. 이것은 벤젠보다 톨루엔이 더 높은 반응성을 지니고 있기 때문이라고 보고되고 있다(Kourtidis *et al.*, 2000). 이로 인하여 벤젠과 톨루엔의 상관관계가 광산화 반응이 덜한 겨울철에 여름철보다 더 높은 값을 보일 수 있다고 보고된 바 있다(Brocco *et al.*, 1997).

톨루엔/벤젠 비는 4.79 (± 0.24)로써 기준에 보고된

Table 3. Trace gas concentrations with K-JIST LP-DOAS system during the intensive measurement period.

	SO ₂ (ppbv)	O ₃ (ppbv)	HCHO (ppbv)	NO ₂ (ppbv)	HONO (ppbv)
mean	4.3	10.8	6.7	42.6	3.5
std	3.6	9.2	2.4	19.2	1.6
median	2.8	8.3	6.6	42.7	3.2
max	16.7	40.9	14.1	85.3	8.6
min	0.3	0.03	1.5	4.6	0.9
N	640	640	640	640	640

유럽의 지역보다 더 높은 수준으로 나타났다. 그리스 2.4 (Kourtidis *et al.*, 2002), 스칸디나비아 도시 2.2 (Barrefors, 1996 and references therein), 벨기에에는 겨울철에 3 (Barrefors, 1996 and references therein) 등의 값을 보였다. Axelsson *et al.* (1995)은 에틸벤젠/톨루엔 비가 DOAS를 이용한 톨루엔 측정에 중요하다고 하였다. 에틸벤젠/톨루엔 비가 4 이상일 때는 피팅과정에 에틸벤젠이 포함되어야 한다고 했다. 그렇지 않을 경우에는 톨루엔의 농도가 실제보다 높게 나타난다고 하였다. 본 연구에서 에틸벤젠은 Online GC에 의해 측정되었고 그 자료를 이용한 에틸벤젠/톨루엔의 비는 0.07 (± 0.03)으로 본 연구에서 에틸벤젠이 톨루엔 분석에 영향을 끼치지 않는 것으로 사료된다.

3. 4 일변화

그림 7은 측정기간 동안의 BTX 일변화를 제시하였다. 방향족 탄화수소는 오전 7시를 전후하여 농도가 증가하면서 오후 19경 최고치를 보였고, 그 이후

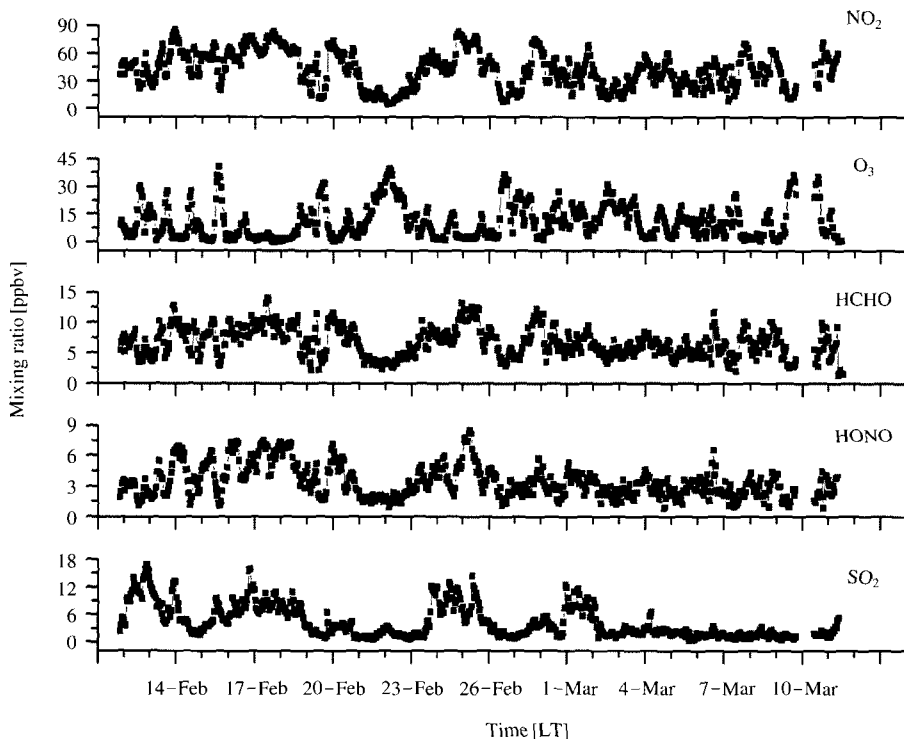


Fig. 6. Hourly mixing ratios of some trace components measured simultaneously along with BTX by the K-JIST LP-DOAS system in Seoul between 12 February and 12 March 2003.

감소하였다. 이런 경향의 유사성은 자동차 배출가스들이 방향족 탄화수소의 주배출원으로 작용한다는 점을 시사한다. 표 4를 통하여 BTX는 상호간에 낮 시간대보다 밤 시간대에 약간 더 높은 상관관계를 보였다. 이것은 낮시간동안에 BTX의 소멸이(미약하나) 대기 광산화 반응에 의해 일어나고, 그 속도가 각각 다르기 때문이라고 할 수 있다. 이것은 오존과의 상관관계분석에서 낮 시간대가 밤시간대에 조금 더 높다는 것으로부터도 알 수 있다.

측정된 BTX의 발생원은 BTX와 동시에 측정된 NO₂, O₃, SO₂, HCHO 등의 자료를 분석함으로써 예측할 수 있다. 그림 4는 BTX와 동시에 측정된 물질들의 시간별 농도의 추이를 제시하였다. 벤젠, 톨루엔, m-자일렌, p-자일렌은 표 3과 같이 서로 높은 상관관계 (R > 0.72)를 보였다. 이는 위 물질들의 발생원이 유사하다는 것을 시사한다. 겨울철 BTX의

발생원은 난방연료 연소와 자동차 배기가스가 주된 원인으로 볼수 있다. 방향족 탄화수소의 농도감소는 대부분 기상학적인 요인과 배출가스의 감소에 기인한다고 할 수 있다. 여름철과 달리 겨울철에는 화학적 반응에 의한 방향족탄화수소의 농도 감소는 미약하다. 그리고 표 3에서 벤젠과 톨루엔은 NO₂와 O₃과 낮은 상관관계를 보였으나, NO₂와는 양의 상관관계를, O₃과는 음의 상관관계를 보였다. 겨울철의 NO₂는 대부분 1차오염물이므로 BTX와 양의 상관관계를 보이고, 반면에 O₃는 2차오염물질이므로 BTX는 O₃과 음의 상관관계를 보인 것으로 사료된다. HCHO는 1차 또는 2차 오염물질이다. HCHO 역시 NO₂와 BTX에 양의 상관관계를 보였으나 O₃과는 음의 상관관계를 보였다. 이점으로부터 미루어 보아 본 연구기간 동안 측정된 HCHO의 대부분이 1차오염물질임을 짐작할 수 있다. 그러나 BTX와 SO₂와의 상관관계는

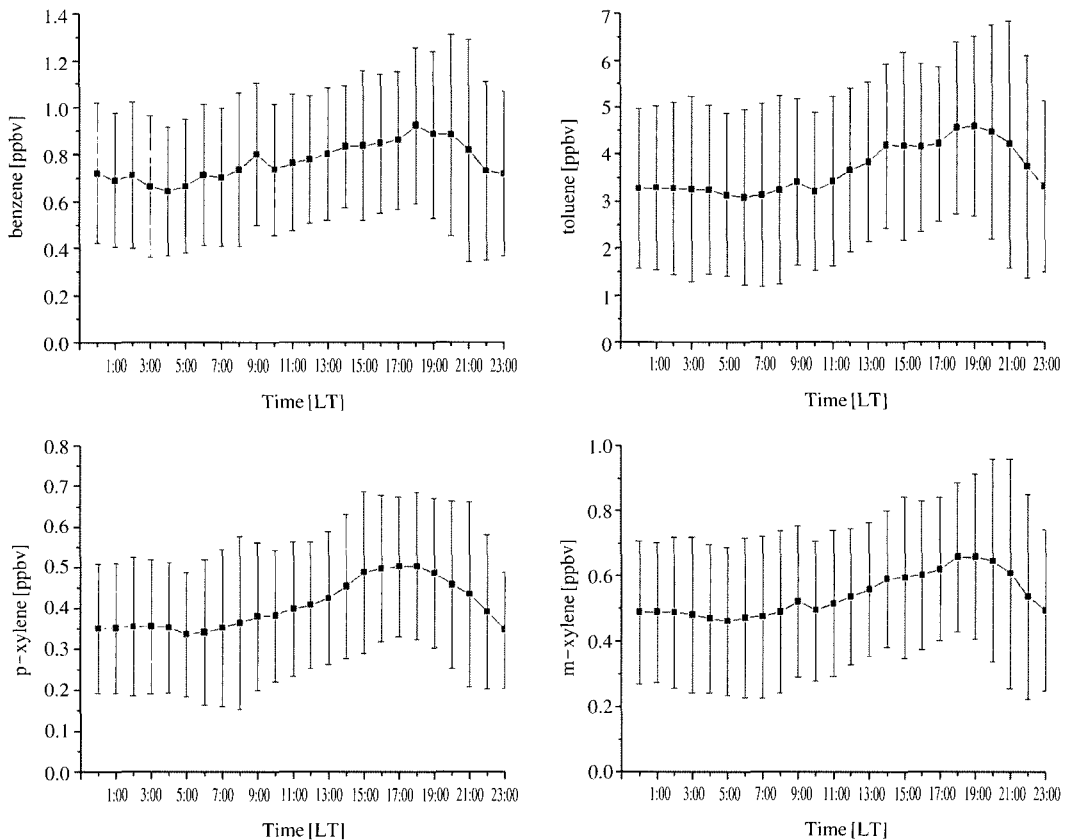


Fig. 7. Mean diurnal variation of the BTX mixing ratios measured by the K-JIST LP-DOAS system in Seoul from 12 February and 12 March 2003. The vertical bars are $\pm 1\sigma$.

Table 4. Pearson's correlation coefficients of BTX and other pollutants measured by the K-JIST LP-DOAS system during the intensive measurement period.

		benzene	toluene	p-xylene	m-xylene	NO ₂	SO ₂	HCHO	HONO	O ₃
benzene	DT	1								
	NT									
toluene	DT	0.811 ($< 10^{-3}$)*	1							
	NT	0.862 ($< 10^{-3}$)								
p-xylene	DT	0.629 ($< 10^{-3}$)	0.803 ($< 10^{-3}$)	1						
	NT	0.738 ($< 10^{-3}$)	0.837 ($< 10^{-3}$)							
m-xylene	DT	0.880 ($< 10^{-3}$)	0.931 ($< 10^{-3}$)	0.833 ($< 10^{-3}$)	1					
	NT	0.917 ($< 10^{-3}$)	0.959 ($< 10^{-3}$)	0.868 ($< 10^{-3}$)						
NO ₂	DT	0.491 ($< 10^{-3}$)	0.323 ($< 10^{-3}$)	0.345 ($< 10^{-3}$)	0.473 ($< 10^{-3}$)	1				
	NT	0.498 ($< 10^{-3}$)	0.454 ($< 10^{-3}$)	0.377 ($< 10^{-3}$)	0.458 ($< 10^{-3}$)					
SO ₂	DT	0.328 ($< 10^{-3}$)	0.051 (0.389)	0.011 (0.857)	0.138 (0.020)	0.545 ($< 10^{-3}$)	1			
	NT	0.087 (0.109)	0.075 (0.171)	0.038 (0.490)	0.091 (0.093)	0.519 ($< 10^{-3}$)				
HCHO	DT	0.443 ($< 10^{-3}$)	0.548 ($< 10^{-3}$)	0.282 ($< 10^{-3}$)	0.446 ($< 10^{-3}$)	0.888 ($< 10^{-3}$)	0.453 ($< 10^{-3}$)	1		
	NT	0.472 ($< 10^{-3}$)	0.428 ($< 10^{-3}$)	0.280 ($< 10^{-3}$)	0.420 ($< 10^{-3}$)	0.892 ($< 10^{-3}$)	0.438 ($< 10^{-3}$)			
HONO	DT	0.352 ($< 10^{-3}$)	0.326 ($< 10^{-3}$)	0.141 (0.017)	0.341 ($< 10^{-3}$)	0.718 ($< 10^{-3}$)	0.462 ($< 10^{-3}$)	0.782 ($< 10^{-3}$)	1	
	NT	0.296 ($< 10^{-3}$)	0.255 ($< 10^{-3}$)	0.123 (0.023)	0.250 ($< 10^{-3}$)	0.756 ($< 10^{-3}$)	0.520 ($< 10^{-3}$)	0.752		
O ₃	DT	-0.360 ($< 10^{-3}$)	-0.334 ($< 10^{-3}$)	-0.250 ($< 10^{-3}$)	-0.366 ($< 10^{-3}$)	-0.744 ($< 10^{-3}$)	-0.328 ($< 10^{-3}$)	-0.756 ($< 10^{-3}$)	-0.674 ($< 10^{-3}$)	1
	NT	-0.331 ($< 10^{-3}$)	-0.277 ($< 10^{-3}$)	-0.264 ($< 10^{-3}$)	-0.297 ($< 10^{-3}$)	-0.734 ($< 10^{-3}$)	-0.283 ($< 10^{-3}$)	-0.642 ($< 10^{-3}$)	-0.555 ($< 10^{-3}$)	

N = 286 *Values in brackets are P values. DT, Daytime, from 07:00 until 18:00. NT, Nighttime, from 18:00 until 07:00

NO₂와 HCHO에 비해 거의 무시할 수준의 상관관계를 보였다. 겨울철에 SO₂의 배출원은 주로 난방시설의 배기가스로 볼 수 있다. 겨울철 BTX의 발생원을 난방시설과 자동차의 배기가스라고 한다면, Pearson's 상관관계 분석과 BTX의 일변화 분석을 통하여 본 연구기간동안 측정된 BTX는 주로 자동차의 배기가스로부터 발생했다고 할 수 있다.

4. 결 론

대기 중의 방향족탄화수소 화합물은 광화학적 오

존 생성 및 인체에 대한 영향으로 관심의 대상이 되고 있다. 본 연구에서는 이들 방향족탄화수소 중 벤젠, 톨루엔, 자일렌의 농도를 LP-DOAS 방법과 On-line GC 방식으로 동시에 연속적으로 실시간 측정하였다. DOAS 방법을 이용한 대기 중 방향족탄화수소를 측정하는데 방해인자로 작용하는 O₂, O₃, SO₂의 영향을 제거하기 위하여, 두 개의 산소 Column densities를 이용한 내삽방법과 오존과 이산화황의 흡수 reference 스펙트럼을 피팅과정에 사용함으로써 제거하였다. LP-DOAS와 On-line GC 시스템에 의해 측정된 BTX는 높은 상관관계를 보였다. 벤젠이나 톨

루엔과 달리, 자일렌의 분석에서는 양 측정방법간의 절대값에서 상대적으로 큰 오차를 보였다. 그러나 유사한 흡수스펙트럼으로 인해 발생하는 이러한 오차는 LP-DOAS 시스템에 고분해능의 스펙트로그래프를 사용함으로써 해결하는 것이 가능하다. 본 연구기간 동안 측정된 BTX는 여러 가지 통계 분석 등의 결과를 감안할 때, 자동차의 배기가스 등의 영향이 중요한 역할을 한다는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통해, LP-DOAS 시스템으로 BTX 측정뿐만 아니라 NO₂, O₃, SO₂, HONO, HCHO 등을 포함하는 대기오염물질의 측정결과를 동시에 제시하였다. 이러한 기기의 특징은 LP-DOAS 시스템이 향후 대기화학 분야의 연구에 크게 기여 할 수 있음을 시사하는 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 광주과학기술원 환경모니터링 신기술연구센터를 통한 한국과학재단의 지원으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

- 김기현, 김민영 (2001) 장기관측자료를 이용한 DOAS와 점 측정 분석시스템의 바이어스 구조에 대한 평가, 한국대기환경학회지, 17(5), 395-405.
- 김상우, 원재광, 박기학, 윤순창, 홍천상, 김영준, 허귀석 (2001) Differential Optical Absorption Spectroscopy를 이용한 대기오염 측정 및 분석, 한국대기환경학회지, 17(5), 375-384.
- 백성욱 (1996) 환경 대기 중 휘발성 유기화합물의 포집과 분석방법, 한국대기보전학회지, 12(1), 1-13.
- 최여진, 오상인, 김기현 (2003) 방향족 휘발성 유기화합물의 겨울철 연속 관측 연구, 한국대기환경학회지, 19(5), 491-502.
- Axelsson, H., A. Eilard, A. Emanuelsson, B. Galle, H. Edner, P. Ragnarson and H. Kloo (1995) Measurement of aromatic hydrocarbons with the DOAS technique, Applied Spectroscopy, 49, 9, 1254-1260.
- Barrefors, G. (1996) Monitoring of benzene, toluene and p-xylene in urban air with differential optical absorption spectroscopy technique, Science for the Total Environment, 189/292, 287-292.
- Brocco, D., R. Fratarcangeli, L. Lepore, M. Petricca, and I. Ventrone (1997) Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of ROME, Atmospheric Environment, 31, 4, 557-566.
- Corner, T. and R. Stevens (1991) Air quality monitoring in atlanta with the differential optical absorption spectrometer, 84th Annual Meeting of Air and Waste Management Association, Vancouver.
- Etzkorn, T., B. Klotz, S. Sorensen, I. Patroescu, I. Barnes, K. Becker, and U. Platt (1999) Gas-phase absorption cross sections of 24 monocyclic aromatic hydrocarbons in the UV and IR spectral ranges, Atmospheric Environment, 33, 525-540.
- Finlayson-Pitts B. and J. Pitts (2000) Chemistry of the upper and lower atmosphere, Academic Press, USA.
- Kim, K.H. (2004) Comparison of BTX measurements using a commercial Differential Optical Absorption Spectroscopy and an on-line Gas Chromatography system, Environmental Engineering Science, in press.
- Kourtidis, K., I. Ziomass, C. Zerefos, A. Gousopoulos, D. Balis, and P. Tzoumaka (2000) Benzene and toluene levels measured with a commercial DOAS system in Thessaloniki, Greece, Atmospheric Environment, 34, 1471-1480.
- Kourtidis, K., I. Ziomass, C. Zerefos, E. Kosmidis, P. Symeonidis, E. Christophilopoulos, S. Karathanassis and A. Mploutsos (2002) Benzene, toluene, ozone, NO₂ and SO₂ Measurement in an urban street canyon in Thessaloniki, Greece, Atmospheric Environment, 36, 5355-5364.
- Lee, J., B. Kuk, and Y. Kim (2002) Development of Differential Optical Absorption Spectroscopy system for detection of atmospheric species; NO₂, SO₂ and O₃, Journal of Korean Physics Society, 41(5), 693-698.
- Levenberg, K. (1944) A method for the solution of certain non-linear problems in least squares, Quarterly of Applied Mathematics, 2, 164-168.
- Marquardt, D. (1963) An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, Journal of Society of Industrial Applied Mathematics, 11, 2, 431-441.
- Nikolau, K., P. Masclat, and G. Mouvier (1984) Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere-A critical review, The Science of The Total Environment 32, 103-132.
- Petrakis, M., B. Psiloglou, P. Kassomenos, and C. Cartalis (2003) Summertime measurements of benzene and

- toluene in Athens using a differential optical absorption spectroscopy system, *Journal of Air & Waste Management Association* Vol. 53, 1052–1064.
- Platt, U. (1994) Differential optical absorption spectroscopy. In: *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, ed. M. W. Sigrist, Wiley & Sons, Newyork, 27–84.
- Platt, U. (1999) Modern methods of the measurement of atmospheric trace gases: Invited lecture, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, 5409–5415.
- Savitzky, A. and M. Golay (1964) Smoothing and differentiation of data by simplified least square procedures, *Analytical Chemistry*, 36, 8, 1627–1639.
- Seinfeld, J. and S. Pandis (1998) *Atmospheric chemistry and physics*, John Wiley & Sons, Inc., USA.
- Stutz, J. and U. Platt (1996) Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods, *Applied Optics*, 35, 30, 6041–6053.
- Stutz, J., E. S. Kim, U. Platt, P. Bruno, C. Perrino, and A. Febo (2000) UV–visible absorption cross sections of nitrous acid, *Journal of Geophysical Research*, 105, D11, 14585–14592.
- Vandaele, A., P. Simon, J. Guilmot, M. Carleer, and R. Colin (1994) SO₂ absorption cross section measurement in UV using fourier transform spectrometer, *Journal of Geophysical Research*, 99, 25599–25605.
- Voigt, S., J. Orphal, and J. Burrows (1997) *Reference species*, Insititute of Environmental Physics, University of Bremen, Germany.
- Volkamer, R., T. Eitzkorn, A. Geyer, and U. Platt (1998) Correction of the oxygen interference with UV spectroscopic (DOAS) measurement of monocyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 32, 3721–3747.
- WHO (1999) *Guideline for Air Quality*.