

대기가스오염물질의 이차원 원격 모니터링을 위한 Imaging-DOAS 개발

이한림 · 이철규 · 정진상 · 박정은 · 김영준[†]

광주과학기술원, 환경공학과, 환경모니터링 신기술 연구센터

(2005년 12월 9일 접수, 2006년 1월 30일 채택)

Development of an Imaging-DOAS System for 2-D Remote Sensing of Atmospheric Gases

Han Lim Lee · Chul Kyu Lee · Jin Sang Jung · Jeong Eun Park · Young Joon Kim[†]

Advanced Environmental Monitoring Research Center(ADEMRC), Department of Environmental Science & Engineering, Gwangju Institute of Science & Technology(GIST)

ABSTRACT : Spatially resolved remote identification and quantification of trace gases in the atmosphere is desirable in various fields of scientific research as well as in public security and industrial contexts. Environmental observations investigating causes, extent, and consequences of air pollution are of fundamental interest. We present an Imaging-DOAS system, a ground based remote sensing instrument that allows spatially resolved mapping of atmospheric trace gases by a differential optical absorption spectroscopy(DOAS) with sun scattered light as the light source. A passive DOAS technique permits the identification and quantification of various gases, e.g., NO₂, SO₂, and CH₂O, from their differential absorption structures with high sensitivity. The Imaging-DOAS system consists of a scanning mirror, a focusing lens, a spectrometer, a 2-D CCD, and the integral control software. An imaging spectrometer simultaneously acquires spectral information on the incident light in one spatial dimension(column) and sequentially scans the next spatial dimension with a motorized scanning mirror. The structure of the signal acquisition system is described in detail and the evaluation method is also briefly discussed. Applications of imaging of the NO₂ contents in the exhaust plumes from a power plant are presented.

Key Words : Remote Sensing, DOAS, Stack Plume, NO₂

요약 : 태양산란광을 광원으로 사용하고 DOAS(Differential Optical Absorption Spectroscopy) 기술을 이용하여 분석 하여 대기 오염물질의 이차원 공간적 분포를 이미지화 할 수 있는 지상용 원격 모니터링 장비인 Imaging-DOAS 시스템을 소개한다. 인공적 램프를 광원으로 사용하는 능동형 DOAS와 마찬가지로 수동형 DOAS 기술도 대기 가스상의 물질의 차등흡수 변화(narrow band absorption) 구조를 이용하여 NO₂, SO₂, CH₂O 등의 다양한 물질을 높은 정밀도를 가지며 측정 할 수 있다. Imaging-DOAS는 스캐닝 거울, 집광 렌즈, 분광기와 CCD, 그리고 시스템을 통합 제어하는 소프트웨어로 이루어져 있으며, 스캐닝 거울로 여러 번 스캐닝을 연속적으로 하여 대기 가스물질의 공간적 이차원 분포를 이미지화 시킨다. 본 연구에서는 개발된 Imaging-DOAS 시스템 구조 및 수신된 신호를 이용한 분석 방법을 소개 하며 처음으로 국내 한 화력 발전소에서 발생하는 NO₂ 양의 공간적 분포를 Imaging-DOAS를 이용하여 원격 측정 하였다.

주제어 : 원격측정, DOAS 기술, 굴뚝 연기, 이산화 질소

1. 서론

다양한 과학적 분야를 포함한, 산업으로 인한 오염에서부터 공중위생에 이르기까지, 공간적으로 대기 가스 상의 특정 오염 물질들을 규명하고 정량화하는 일이 요구 되어 왔다. 대기 오염의 원인, 진행, 결론을 조사하는 환경 감시는 자연적이나 인위적으로 발생하는 오염원 모두 중요한 대상이 된다. 대기에서 연기에 포함된 가스의 확산을 눈으로 실시간 볼 수 있게 하는 기술은 공장단지에서의 유독가스의 유출이나, 사고 지역 등에서 발생한 오염을 신속히 대처하거나 적절히 평가하는데 아주 유용할 것으로 고려된다.

지금까지 다양한 원격 모니터링 기술이 개발되어 왔으며 지상을 기점으로 혹은 비행기에 센서를 탑재하여 상공에서 지상을 모니터링 하는 방법, 그리고 위성에 센서를 탑재하여 대기 중에서 산란된 태양광 혹은 인위적인 광원을 사용하여 반사되는 빛을 측정 분석하는 방법 등 많은 원격 모니터링 기법이 있었다. 그 중에서도 태양, 달, 별 등의 자연광원을 사용하는 수동형 원격 모니터링 기술의 경우 그 산란광들이 어디에서나 존재하기 때문에 특정 오염 발생 지역뿐 아니라 광역지역규모의 실시간 모니터링을 가능하게 하는 점에 있어 인위적인 광원을 사용하여 제한된 위치 혹은 거리에서만 오염물질을 측정하는 기술보다 더욱 매력 적이다. 이러한 자연광을 이용하는 수동형 기술들은 최근 독일을 포함한 선진국에서 많은 관심과 함께 연구 중에 있다. 또한 DOAS(Differential Optical Absorption Spectroscopy) 기술로 측정된 데

[†] Corresponding author
E-mail: yjkim@gist.ac.kr
Tel: 062-970-3401

Fax: 062-970-3404

이터를 분석함으로써 한 대의 기기에 탑재된 그레이팅에 따라 광역대의 파장 영역을 볼 수 있으며 여러 가스물질의 흡수 파장영역에 따른 다양한 물질의 측정이 가능하다. 물론 측정되어 받은 시그널이 분석과정에서의 여러 가스들의 흡수시그널의 피팅과정을 거친 후 남은 residual spectrum의 경우 검출기에서 생성된 노이즈, 분광기에서의 stray light 등의 원하지 않는 시그널 이외에 가스흡수 시그널을 가지고 있는 경우에도 시그널이 특정 가스의 흡수형태를 띄고 있는지 찾아내어 확인할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 UV 및 visible 영역에서 태양산란광을 광원으로 분광기와 이차원 CCD를 측정 장비로 이용해 원거리 대기가스물질들의 이차원 공간적 분포를 측정할 수 있는 지상용 원격 측정 장비인 I-DOAS(Imaging Differential Optical Absorption Spectroscopy)의 개발 및 응용에 대해 소개한다.

2. 원리

I-DOAS는 자연광을 이용하는 수동형 DOAS의 원리를 기본으로 한다. 수동형 DOAS 시스템은 기기가 바라보는 방향 및 기준 스펙트럼을 획득하는 방법 등에 따라 그 종류가 분류될 수 있다. 예를 들어 수직방향으로 하늘을 바라보는 Zenith Sky DOAS¹⁻⁷⁾ 수직방향 이외에 원하는 각도를 바라보며 산란된 광을 받는 방법인 Off-Axis DOAS,⁸⁾ 기기 고도 각을 조절하면서 산란광을 수신하는 Multi Axis DOAS⁹⁻¹¹⁾ 달빛을 정면으로 보는 Direct Moonlight DOAS¹²⁾ 등에 따라 분류될 수 있으며 대류권과 성층권에 존재하는 다양한 가스물질들을 지상용 산란광을 이용한 차등흡수분광법에 의해서 측정하여왔다. 이러한 방법은 하나의 점 광원으로 기기의 검출기까지 전달되어 분석됨으로 대기의 공간에서 기기가 바라보는 위치에 따른 하나의 선에 대한 대상가스를 측정하는 Whiskbroom 방식으로 분류될 수 있다. 산란광을 받는 다양한 기기들이 보는 방향 중 대부분의 측정 방식이 수직방향으로 하늘을 바라보는 Zenith Sky DOAS이었으며 복사전달모델을 이용해서 vertical column density가 Zenith Sky DOAS에 의해 가장 잘 이해될 수 있기 때문이었다. 이렇게 다양한 Whiskbroom 측정방식과 달리 Imaging-DOAS에서 Imaging은 대상물질을 이차원 공간적으로 표현함을 의미한다. I-DOAS에서 스펙트럼을 파장에 따라 분해하는 분광기의 그레이팅은 세로로는 대상 물질의 공간적 정보를 가지고 있으며 가로는 파장의 정보를 가진다. 검출기 칩은 이차원으로 이루어져있어, 분광기에 의해 분해된 스펙트럼의 이차원, 즉 세로 공간 가로 파장으로 전달되는 스펙트럼의 세기를 측정한다.¹³⁾

Pushbroom 센서는 관측 대상물질을 이차원 공간으로 보았을 때 이를 구성하는 수많은 행과 열에서 하나의 열에 해당하는 수많은 픽셀들을 통과한 태양 산란광을 얻어 각 픽셀에 해당하는 스펙트럼 정보를 분해하고 열의 경우 가로 방향으로 스캔하여 다음 열에 해당하는 정보를 받고 이를 반복한 후 여러 개의 열을 합쳐서 이차원을 구성하는 각 픽셀들의 스펙트럼 정보를 모두 획득하는 방식을 말한다.¹⁴⁾ 기준

의 Whiskbroom 이미지 센서에서 한 번의 측정은 한 칼럼이 아닌 한 점을 통해 들어오는 경로의 정보만을 획득하므로 이차원 이미지를 구현하기 위해서는 세로와 가로 양방향 스캔이 필요하며 이는 시간 분해능을 현저히 감소시켜 결과적으로 실시간 측정이 어렵게 된다. 하지만 Whiskbroom 방식의 경우 검출기 칩을 구성하는 픽셀들의 값을 합하여 포톤 효율성이 Pushbroom 방식에 사용되는 검출기의 효율성보다 높을 수 있다. 이러한 점을 고려해 볼 때 Pushbroom의 센서가 시간 및 공간 분해능을 모두 높이기 위해서는 센서 칩에 해당하는 각 픽셀의 포톤측정효율이 Whiskbroom 센서들보다 높아야 한다. 본 연구에서 I-DOAS는 Pushbroom 기술로써 기기를 이용하여 측정 및 분석을 통해 획득된 최종 결과는 근원거리에 위치하는 대상 물질의 slant column density를 이차원 공간적 분포로 보여주는 이미지가 된다.

성층권과 대기권에서 사이에서 일어나는 UV-Visible 영역 태양 산란광의 많은 부분이 지상으로 복사 전달되며¹⁵⁾ I-DOAS의 주요 광원으로 사용된다. I-DOAS는 이렇게 태양산란광을 광원으로 사용함으로써 태양의 위치에 관계없이 원하는 곳을 측정할 수 있다. 하지만 태양의 위치와 기기 관측방향이 가까워질 경우 검출기의 CCD 칩이 짧은 노출시간에도 불구하고 Saturation이 일어날 수 있으므로 이러한 현상을 고려해 줄 수 있도록 시스템적인 측면에서의 주의가 필요하다. 산란된 태양광은 대상물질을 포함한 대기를 통과하여 기기에 전달되기 전 N₂나 O₂ 등의 대기 분자와 다양한 가스들에 의해 그리고 에어로졸에 의해 소멸된다. 이렇게 도달한 태양산란광은 차등흡수분광원리¹⁶⁾에 의해 해석 된다.

2.1. 차등흡수분광법

파장 λ 의 빛(I)이 두께 dl 의 매질을 통과할 때 정량적으로 흡수정도는 다음과 같이 설명된다.

$$dI(\lambda, l) = -I(\lambda, l) \cdot \sum_i c(l)\sigma(\lambda, l)dl \quad (1)$$

여기서 σ 는 파장, 온도, 압력에 의존하는 흡수 cross section이며 실험실에서 구할 수 있으며, c 는 흡수하는 가스들의 농도를 나타낸다. 빛의 세기 I 는 빛이 전진하는 방향에서 그리고 파장 λ 에서 $W/(nm \cdot cm^2)$ 의 단위를 가진 에너지 flux이다. 식 (1)을 dl 에 대해 흡수 광경로 z 로 적분하면 Lambert-Beer의 법칙인 식 (2)가 된다.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left(-\sum_i \int_0^z c(l)\sigma(\lambda, l)dl\right) \quad (2)$$

Slant column density는 넓이에 대한 한 흡수 물질 분자 수의 단위로 농도를 대기를 통과하는 빛의 경로에 대해 적분한 것이다.

$$S = \int_0^z c(l)dl = \bar{c}Z \quad (3)$$

태양산란광을 이용하는 I-DOAS의 경우 복사전달모델과 같은 인위적인 계산 없이는 광 경로를 산정 할 수 없기 때문에 흡수 물질의 농도인 c 대신 slant column density로 나타낸다. 식 (2)에서 태양산란광원 I_0 와 흡수광경로 사이에 존재하는 공기분자에 의한 Rayleigh(ϵ_R)와 일정 크기의 입자에 의한 Mie(ϵ_M) 산란과 흡수에 의해 각각 감소되고 대기에 존재하는 가스들에 의해 흡수 산란되어 산란광의 세기는 I 가 된다. 그리고 차등흡수 분광원리를 도입하면, 가스 분자나 원자의 전자의 전이로 인해 UV나 Visible 영역에서 흡수선들이 발생하며 여러 가지 가스 종류 i 에 대한 흡수 cross section은 두 부분으로 나누어진다.

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'_i(\lambda) \quad (4)$$

σ_{i0} 는 파장에 따른 흡수선의 변화가 느린 부분이며 σ'_i 는 변화가 빠른 부분인 차등흡수를 설명한다. 많은 가스들이 파장에 따른 변화가 빠른 차등흡수 부분을 가지고 있으며, 동시에 느리게 변화는 부분도 가지고 있다. Rayleigh와 Mie 산란은 느리게 변화는 파장에 따른 완만한 기울기를 가지는 부분으로 가정할 수 있다.¹⁶⁾

$$I(\lambda) = A(\lambda)I_0(\lambda)\exp\left\{-\sum_{i=0}^N\sigma'_i(\lambda)S_i\right\} \exp\left\{-\left(\sum_{i=0}^N\sigma_{i0}(\lambda)S_i + z(\epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda))\right)\right\} \quad (5)$$

식 (5)에서 광원의 초기 세기 $I_0(\lambda)$ 가 대기에서 광경로 z 를 통과할 때 가스에 의한 차등흡수에 의해 그리고 가스 및 Rayleigh와 Mie 산란으로 인한 파장에 따른 느린 변화로 인해 지수적으로 감소하며 빛이 관측 장비에 도달 했을 때 장비의 Quantum efficiency를 설명하는 기기함수 $A(\lambda)$ 에 의해 $I(\lambda)$ 가 됨을 수식으로 표현 하였다. 인위적인 광원을 사용하는 능동형 방식의 경우 식 (5)에서 완만한 기울기를 나타내는 부분을 제거한 후 차등흡수 부분만을 실험실에서 측정 한 흡수 물질의 차등 흡수 cross section들로 인위적으로 만든 수식에 비선형최소자승법으로 피팅하여 대상물질의 농도를 구하게 된다.¹⁷⁾ 하지만 I-DOAS는 자연광을 이용하므로 관측물질이 많을 것으로 예상되는 방향에서 측정된 값과 존재하지 않는 방향이나 대상물질의 양이 최소가 될 것으로 예상되는 기기가 보는 방향, $I_{Ref}(\lambda)$ (대부분 천정(Zenith-sky) 방향)으로 측정하여 그때의 slant column density의 차이를 계산하게 된다.

$$I_{Ref}(\lambda) = A(\lambda)I_0(\lambda)\exp\left\{-\sum_{i=0}^N\sigma'_i(\lambda)S_{i,Ref}\right\} \exp\left\{-\left(\sum_{i=0}^N\sigma_{i0}(\lambda)S_{i,Ref} + z(\epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda))\right)\right\} \quad (6)$$

식 (5)를 식 (6)의 관측 기준 스펙트럼으로 나누어 주어

Logarithm을 취하게 되면,

$$\tau = \ln\left\{\frac{I_{Ref}}{I}\right\} = \sum_{i=1}^N\sigma_i(\lambda)(S_i - S_{i,Ref}) \quad (7)$$

식 (7)이 된다. 식 (7)에서 slant column density의 차는 광학 밀도(optical density), τ 를 가스의 흡수 cross section(σ_i)으로 나눈 것으로 표현된다. 그리고 흡수가 일어나는 파장의 구간 λ_1 과 λ_2 에서 광 경로에 따른 적분된 농도는 식 (8)에서와 같이 구할 수 있다. 파장 calibration, 스펙트라의 분해능, 기기에 의한 stray light, 빛의 세기와 검출기 시그널 사이의 비선형 관계 등은 비선형최소자승 피팅으로 관련 변수들을 교정하여 보다 정확한 선형최소 자승 피팅을 가능하게 한다.

$$x^2 = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (\tau - \sum_{i=1}^N\sigma_i(\lambda)\Delta S_i)^2 d\lambda = Min \quad (8)$$

측정된 $I_0(\lambda)$ 의 분석을 할 때에는 식 (8)과 같이 관측 기준 스펙트럼으로 $I_0(\lambda)$ 를 나눈 후 $I_0(\lambda)$ 와 관측기준 스펙트럼과의 비선형최소자승 피팅으로 $I_0(\lambda)$ 의 기기함수로 인해 왜곡된 파장을 보정한다. 각 가스들의 흡수 cross section은 I_0 effect¹⁸⁾를 고려하여 보정된 파장과 기기함수를 조합한 convolution을 거쳐 I_0 보정 cross section을 만들고 느리게 변화는 부분을 제거하여 차등흡수 cross section을 만든다. 식 (8)에서 광학 밀도는 Rayleigh와 Mie 산란에 의한 파장에 따른 완만한 흡수부분을 제거 한 후의 대상 가스만에 의한 완만한 흡수와 차등 흡수 형태를 포함하고 있다. 그러므로 차등흡수 cross section에 다항식을 합하여 인위적인 식을 만든 후 식 (8)과 같이 최소자승법으로 피팅 하여 ΔS 를 계산한다. 대기 공기분자들의 Rotational라만 산란에 의해 발생하는 Ring effect^{19,20)}의 경우는 모델에 의한 계산과 측정된 값을 이용하여 계산하는 방법이 있다.

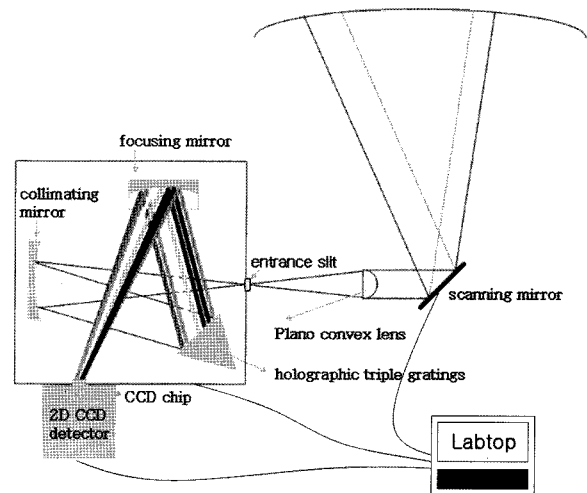


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up for GIST Imaging-DOAS.

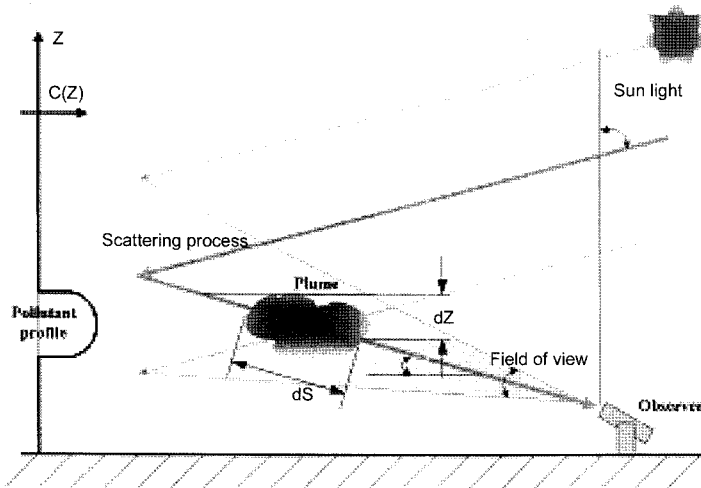


Fig. 2. Optical path of the sun scattered light and Imaging- DOAS viewing direction.

2.2. GIST I-DOAS 구조

Fig. 1과 2는 GIST I-DOAS의 내부와 주요 구성 요소와 광 경로를 보여주고 있다. 성층권과 대류권에서 가스, 에어로졸, 대기분자 등에 의해 흡수 혹은 산란된 태양산란광은 대기를 공간적으로 가로 및 세로로 스캔 할 수 있는 스캐닝 미러에 도달 하게 된다. 스캐닝 거울은 가로 10°를 stepper motor를 이용해 움직이고, 거울에 의해 반사된 태양산란광은 quartz 렌즈(plano convex; f#=3.9)에 의해 초점이 맞춰져서 분광기(Jobin-Yvon Triax 180; Czerny-Turner type, f#= 3.9)의 입구 슬릿에 도달 한다.

입구 슬릿은 세로 15 mm로 고정 되어 있으며 가로는 0.002 ~2 mm까지 분광기 내부 stepper motor에 의해 조절이 가능하다. 이러한 슬릿 크기는 Fig. 2의 오른쪽에 보이는 세로칼럼의 폭을 결정하게 된다. 슬릿을 통과한 빛은 분광기 내부에서 collimating 거울에 의해 그레이팅에 도달한다.

그레이팅(1200 grooves/mm, blazed at 330 nm)은 입사된 빛을 파장별로 분해하여 집광 거울로 빛을 반사시킨다. Triax 180의 focusing 미러는 Toroid 타입으로 구면수차와 이미지

의 수차를 최적화시킨 오목거울로서 detector인 CCD(Jobin-Yvon Symphony-CCD, 2048×512 pixels)에 빛을 집광 시킨다. CCD 검출기는 x,y,z 방향으로의 이동 및 회전이 가능한 마운트를 탑재하여 분광기와 연결 시켜 분광기내의 집광 거울 r에서 반사된 스펙트라가 CCD 칩에 초점 맞춰지게 하였다. 본 연구 이전에 유일하게 개발된 독일 하이델베르그 대학의 환경물리연구소의 Imaging-DOAS¹³⁾는 분광기(Jobin-Yvon UFS200; f#= 3.2)와 검출기(Andor DU440UV)를 사용하였으며, 렌즈의 배열은 분광기의 f#에 일치시켜 quartz lens(plano convex; f= 30 mm)를 사용하였다. GIST Imaging-DOAS와 가장 큰 차이점은 분광기의 grating이 고정되어 310 ~418 nm사이의 파장에서 흡수를 일으키는 물질을 측정할 수 있는 것에 비해 본 연구에서 개발된 GIST-Imaging-DOAS는 Jobin-Yvon의 Triax-180을 사용하여 297~1000 nm를 스캔할 수 있어 I₀, H₂O와 NO₃ 등의 측정이 가능하다. 또한 CCD Analog to Digital Conversion(ADC)의 차이로 인해 GIST-Imaging-DOAS(ADC; 1 Mhz)의 전체 한 칼럼당 스캔할 때 소요되는 시간을 두 배정도 줄일 수 있었다. Fig. 3의

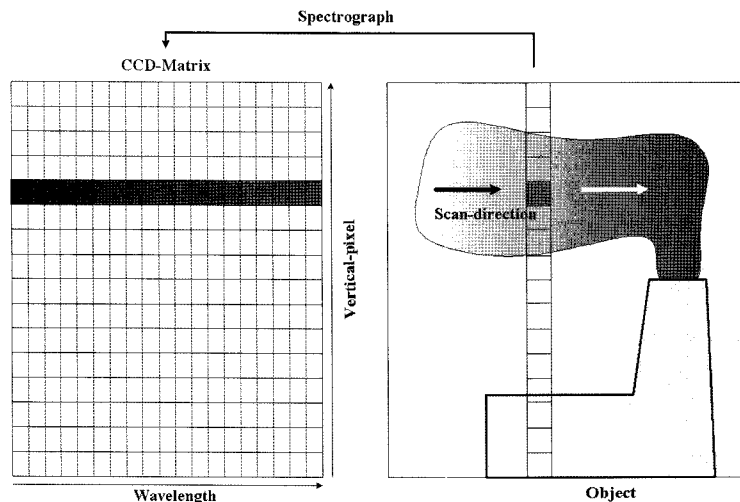


Fig. 3. Imaging principle of GIST Imaging-DOAS.

왼쪽에 보이는 matrix는 가로는 파장이며 세로는 공간을 나타내는 CCD 칩이 집광된 정보를 보여주고 있다. Fig. 3의 오른쪽에 보이는 적색의 한 픽셀이 왼쪽에 나타나는 CCD 칩에서의 적색의 가로 픽셀들의 조합으로 나타나게 된다. 스캐닝 거울은 Fig. 3의 오른쪽 그림에서와 같이 가로 방향으로만 연속적으로 스캔 한 후 각 칼럼을 합치면 가스의 slant column density 2차원 공간 분포가 완성된다. GIST I-DOAS 시스템은 LabVIEW(National Instruments)로 스캐닝 거울, 분광기, 및 검출기인 CCD가 통합 컨트롤 되며 신호는 Ascii 형식으로 지속적으로 실시간으로 저장된다.

스캐닝 거울에 있어 스캐닝 방향을 가로로 할 경우 세로 field of view는 8.6° 이며 세로 512 픽셀의 경우 세로 픽셀 한 개당 최대 0.016° 가 가능하며 일반 관측시 세로 픽셀을 8개씩 조합함으로써 64개 픽셀의 경우 픽셀 한 개당 0.13° 가 된다. 가로의 관측 각은 입구 슬릿의 가로 폭이 0.002 mm 일 경우의 0.001° 에서 2 mm일 경우 1.14° 로 다양한 공간 분해능을 선택 할 수 있다. 스펙트럼의 분해능은 광섬유 등을 이용하여 이차원의 CCD에 직접적으로 정보를 보내는 방식이 아닌 집광 미러를 이용하여 초점을 맞추기 때문에 관측 환경 및 CCD 칩과 분광기 사이의 정렬의 정도에 따라 파장에 따른 분해능의 변화가 일어난다. 또한 GIST I-DOAS에 사용된 분광기는 세 개의 그레이팅들을 탑재하여 원하는 파장영역 및 분해능을 선택할 수 있게 되어있다. 그레이팅(1200 grooves/mm; blazed at 330 nm)의 경우 분해능은 0.3 nm이며 파장 범위는 104 nm이다. 파장에 따른 분해능 및 파장 왜곡의 차이로 인한 분석시 문제점을 극복하기 위하여 측정할 때 수은 및 네온램프 등을 관측 전후로 측정하여 관측 스펙트럼을 분석할 때 기준 흡수 cross section 들은 수은램프로 측정된 시그널을 바탕으로 만들어진 기기 함수와 convolution 된다. 또한 분광기의 point-spread function이 CCD 검출기의 세로 방향 픽셀에 영향을 주는 것을 고려하여 세로 512 픽셀들을 소프트웨어에서 8개씩 합쳐서 정보를 인식하게 하여 그 효과를 최대한 줄였다. 그리고 세로 64개 픽셀로 측정할 경우 readout 시간이 512 세로 픽셀의 경우 보다 현저히 감소하는 이점이 있다.

본 연구에 사용된 CCD는 back illuminated 형태로서 냉각 온도가 -70° 까지 가능하여 낮은 암전류($0.002 \sim 0.01$ e⁻/pixel/sec)와 readout 노이즈(13~15 e⁻rms: 1 Mhz 기준)를 보이며 300~400 nm 영역에서 15~60%, 400~600 nm에서 60~95%의 높은 quantum efficiency를 가지고 있어 I-DOAS의 야외 측정에 적합하다. CCD 칩의 크기는 26.6 mm × 6.9 mm이며, 픽셀 크기는 13.5 μm × 13.5 μm이다. 최대 시그널과 최소 시그널의 비를 나타내는 Dynamic range는 16 bit 로서 65536:1이므로 강한 태양산란광 세기를 보여주는 정도의 관측에도 쉽게 saturation 되지 않지만 기기 각도를 최대한 조절하여 saturation 되는 것을 피해야 한다. exposure 시간은 0.001초까지 선택이 가능하며 실제 readout 시간은 한 exposure 시간이 2초이며 세로 64 픽셀로 binning할 경우 한 칼럼당 약 3~10초 소요된다.

3. 관측된 스펙트럼 분석

분석과정에서는 가장 우선적으로 2048개의 픽셀을 관측시 수은램프로 측정된 시그널을 이용하여 파장으로 전환 된다. 관측 기준 스펙트럼은 CCD 칩에서 세로 및 가로 픽셀들의 각각의 특성들을 고려하여 세로 64개 픽셀에 대해 각각 만들어졌다. 관측기준 스펙트럼은 풍향의 반대 방향으로 굴뚝에서 가장 멀리 떨어진 공간에 존재하는 칼럼을 통과한 태양산란광을 사용 하였다. 스펙트럼 분석을 하기 이전에 스펙트럼에 존재하는 암전류와 stray light등의 노이즈를 제거해주기 위해서 외부 빛이 시스템 안으로 들어오지 않게 차단한 후 관측스펙트럼을 측정할 때와 동일한 노출시간과 스캔 횟수로 측정된 배경스펙트럼으로 모든 스펙트럼과 기준스펙트럼에서 빼주어 노이즈를 최대한 줄일 수 있었다. 그리고 64개 각각의 관측 기준스펙트럼을 각 열에 해당하는 관측된 스펙트럼으로 나누어 주고 logarithm을 취하여 광학두께를 산출 하였다. 태양산란광 스펙트럼 고유의 높은 분해능을 분광기의 낮은 분해능으로 정확히 재현할 수 없어 기준 흡수 스펙트럼들 가운데 O₃와 NO₂는 I₀ 영향을 고려하여 콘볼루션하여 주었으며 이때 기기의 불안정한 구조로 인해 발생하는 측정된 스펙트럼의 파장 왜곡 현상등을 태양산란광 스펙트럼과 광학두께(Optical Density)피팅으로 파장을 다시 calibration하여 기준 흡수 스펙트럼에 콘볼루션 하였다. 콘볼루션 과정에서 관측 기준 스펙트럼의 세로 64개의 각각 픽셀들에 대한 기기함수 모두를 측정된 다른 칼럼 스펙트럼에 콘볼루션 시켜주어 CCD 칩의 세로 픽셀 사이에 존재하는 파장 분해능 및 왜곡정도의 차이를 보정시켜주었다. 분석 파장대는 평균 399.3-415.4 nm로 하였다. 기준 흡수 스펙트럼, NO₂, O₃, O₄, FRS와 Ring 스펙트럼과 함께 WinDOAS 소프트웨어를 이용하여 최소자승법으로 동시에 피팅되었다. NO₂ 기준 흡수 스펙트라²¹⁾는 굴뚝주변의 높은 온도를 고려하여 293K의 스펙트럼을 사용하였으며 O₃는 성층권과 대류권에 존재하는

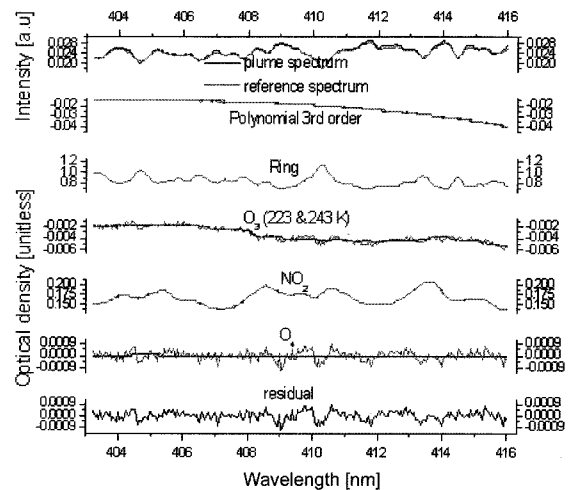


Fig. 4. Deconvolution process of the measured spectra by Imaging-DOAS.

많은 양을 고려하여 220K와 240K²²⁾를 동시에 사용 하였다. 10분 이내의 짧은 측정 기간으로 인하여 편광 변화의 효과는 무시 할 수 있었으며, 태양광이 지구 대기에서 N₂와 O₂ 등에 의해 회전라만산란(rotational Raman scattering)되는 것에 의해 광자의 파장변화가 유발되며 이때 Fraunhofer line 들은 더욱 깊어지게 된다. 이를 Ring effect라고 하며 이러한 굴곡은 분석 과정에서 각각의 관측 스펙트럼에서 보상되어야 하며 Ring 스펙트럼을 만들어서 기준 흡수 스펙트럼들과 함께 측정광학두께에 피팅 해주어 보상 할 수 있다. Ring 스펙트럼은 관측기준 스펙트럼들을 input 자료로 DOASIS 소프트웨어를 이용하여 계산하였다. 굴뚝에서 발생하는 연기 안에 존재하는 가스 및 에어로졸 등에 의한 영향은 3차 흡수를 피팅하여 제거 하였다.

또한, 시스템의 재연성을 파악하고자 정밀도를 산출하기 위해 100 ppm의 이산화 질소를 담은 1 cm 두께의 셀을 이용하여 20회 연속측정을 하였으며, 정밀도는 다음과 같이 표현될 수 있다.²³⁾

$$Precision = \frac{\text{표준편차}}{\text{샘플 평균값}} \times 100$$

샘플의 평균값은 2.40×10^{15} molecules/cm²이었으며, 표준편차는 4.09×10^{13} molecules/cm²이었으므로 정밀도는 $\pm 1.7\%$ 임을 알 수 있었다.

4. 관측 및 결과

화력 발전소 굴뚝에서 발생하는 연기속의 NO₂ slant column density의 공간적 분포를 I-DOAS를 이용하여 측정 하는 것을 시도 하였다. 관측시 날씨는 맑았으며, 평균 풍향은 1~2 m/sec였으며, Fig. 5의 (가)에서 관측 장소의 환경을 보여주고 있다. 기기는 굴뚝에서 3.04 km 떨어져서 굴뚝 주변에서 발생 존재하는 NO₂의 공간적 분포를 측정 하였다.

CCD의 Exposure 시간은 2.3초로 하고 스캔 횟수는 각 칼럼당 6회로 설정 하였으며 scanning mirror의 가로 field of view를 4.6°로 하여 모두 76회의 column에 대한 데이터를 획득 하였다. 관측시 중심 파장은 395 nm였으며, 1800 grooves/mm인 grating을 사용하고 분광기 입구 가로 slit의 폭을 0.05

mm, 세로를 8 mm로 설정 하여 CCD 칩의 픽셀당 평균 분해능을 약 0.3 nm로 유지 하였으므로 관측되는 굴뚝 주변 관측 면적은 가로 116 m 세로 243 m이 된다. 세로는 CCD 칩의 세로 픽셀인 64개의 행으로 나누면 기기로부터 굴뚝까지의 거리를 기준으로 한 픽셀당 3.79 m를 나타내고, 가로는 총 76개의 열로 나누면 1.52 m를 나타낸다. 하지만 가로 slit의 폭은 높은 파장 분해능을 위해 0.05 nm로 설정 하였으므로 한 칼럼은 실제 0.028°이며 이는 약 0.5 m에 해당 한다. 하지만, 칼럼당 0.028°로 하여 넓은 면적을 관측을 하게 되면 보다 많은 column들이 필요하게 되고 이는 시간 분해능을 저하시키는 문제를 야기한다. 그러므로 관측시 칼럼당 0.006°(1.52 m 간격)로 스캔 하였다. Fig. 5의 (a)는 2005년 5월 4일 오후 2시의 국내 한 화력 발전소에서 I-DOAS로 관측할 때의 굴뚝 주변을 보여준다. Fig. 6와 7의 왼쪽이미지는 Fig. 5(b)에 해당하는 굴뚝의 위치에 대한 각각 다른 시간에서의 NO₂의 slant column density의 공간적 분포 결과이다.

Fig. 6과 7 왼쪽의 slant column density($0 \sim 9 \times 10^{16}$ molecules/cm²)로 나타낸 NO₂ 분포에서 에서 slant column density는 굴뚝 바로 위와 굴뚝주변에도 높게 분포함을 알 수 있었다. 태양 산란광을 받기 위해 기기가 아래에서 위로 보는 각도에 따른 흡수 광 경로상의 차이로 인해 굴뚝에서 조금 더 높고 위치한 곳에서 더 높은 NO₂가 위치하는 것으로 보일 수 있다. 그리고 굴뚝에서 발생된 가스는 연소되는 과정에

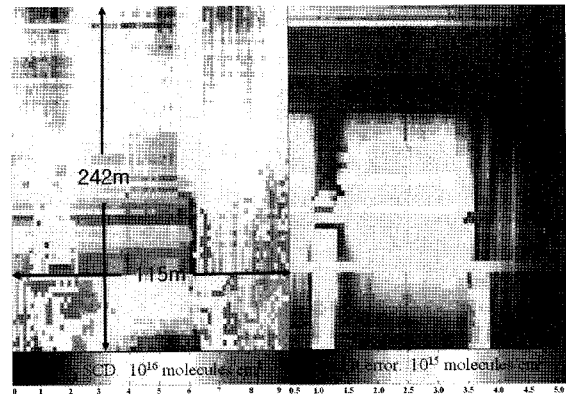


Fig. 6. Spatially resolved NO₂ slant column density(left), fit error(right) when the plume was visible.

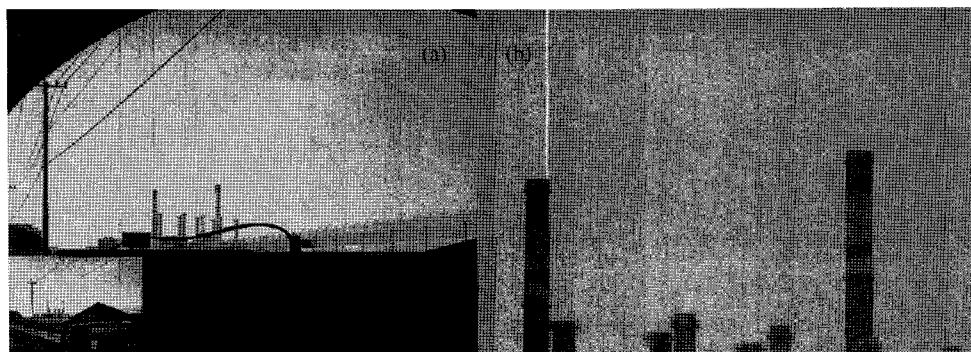


Fig. 5. A power plant observed from the measurement site(a); Scanned area(b)

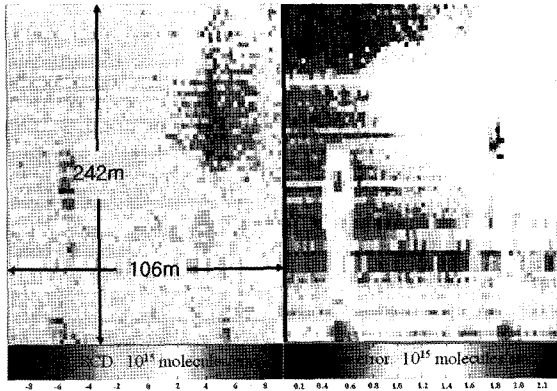


Fig. 7. Spatially resolved NO₂ slant column density(left), fit error(right) when the plume was invisible.

서 공기와 연료의 비에 따라 NO₂/NO_x비의 변화가 발생될 수 있으며 NO₂의 공간적 농도 분포에 영향을 주었을 가능성도 고려해 볼 수 있다. Fig. 6과 7의 오른쪽 그림들에서는 fit error(0~5.5×10¹⁵ molecules/cm²)를 나타내며 굴뚝에 의해 간섭 받아 수신된 태양산란광으로 인해 상대적으로 높은 error가 나타남을 알 수 있으며, 이는 굴뚝의 모양과 매우 흡사하다.

5. 결론

I-DOAS는 대기가스오염물질들을 비교적 간단한 구조를 가진 기기로 오염물질 양을 시각화 시킬 수 있음을 알 수 있었다. 대기 가스상 물질들의 차등 흡수 구조를 이용하면 본 연구에서 측정된 NO₂ 이외에 SO₂, CH₂O, ClO, BrO, IO, NO₃를 포함한 다양한 물질의 공간적 분포 측정에 이용될 수 있을 것으로 평가된다. DOAS의 기술을 바탕으로 한다면 관측된 파장에 흡수영역을 가지는 가스들은 동시에 측정이 가능하다. 또한, 다양한 원인으로 발생되는 연기에 포함된 가스들의 경우, 풍향과 풍속을 고려한다면 가스의 배출량 및 flux를 산출 할 수 있을 것이다. 현재 I-DOAS의 복잡한 분석과정을 분석 자동화를 통해 누구나 쉽게 사용할 수 있으며 시스템의 소형화와 경량화를 통해 이동성을 높인다면, 대기 가스 독성 물질 및 오염물질 등의 경보시스템을 포함해서 공장 굴뚝 모니터링, 대규모 공단 단지과 도심지역 모니터링 등의 다양한 지역에서 지상용 감시 시스템으로 유용하게 쓰일 수 있을 것으로 예상된다.

사 사

본 연구는 한국환경기술진흥원 차세대핵심환경기술 개발 사업으로 개발되었다.

참고문헌

1. Noxon, J. F., "Nitrogen Dioxide in the Stratosphere and Troposphere measured by Ground-based Absorption Spec-

troscopy," *Science*, **189**, 547~549(1975).

2. Harrison, A. W., "Midsummer stratospheric NO₂ at latitude 40°S," *Can. J. Phys.*, **57**, 1110~1116(1979).

3. Solomon, S., Mount, G. H., Sanders, R. W., Jakoubek, R. O., and Schmeltekopf, A. L., "Observations of the nighttime abundance of OClO in the winter stratosphere above Thule, Greenland," *Science*, **242**, 550~555(1988).

4. Solomon, S., Smith, J. P., Sanders, R. W., Perliski, L., Miller, H. L., Mount, G. H., Keys, J. G., and Schmeltekopf, A. L., "Visible and near-ultraviolet spectroscopy at McMurdo station, Antarctica, 8. Observations of nighttime NO₂ and NO₃ from April to October 1991," *J. Geophys. Res.*, **98**, 993~1000(1993).

5. Aliwell, S. R., Jones, R. L., and Fish, D. J., "Mid-latitude observations of the seasonal variation of BrO, 1. Zenith-sky measurements," *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 1195~1198(1997).

6. Richter, A., Eisinger, M., Ladstätter Weissenmayer, A., Wittrock, F., Burrows, J. P., "DOAS zenith-sky observations: 2. Seasonal variations of BrO over Bremen(53°N) 1994-1995," *J. Atmos. Chem.*, **32**, 83~99(1999).

7. Wittrock, F., Müller, R., Richter, A., Bovensmann, H., and Burrows, J. P., "Measurements of iodine monoxide (IO) above Spitsbergen," *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 1471~1474(2000).

8. Arpag, K. H., Johnston, P. V., Miller, H. L., Sanders, R. W., and Solomon, S., "Observations of the stratospheric BrO column over Colorado, 40°N," *J. of Geophys. Res.*, **99**(D4), 8175~8181(1994).

9. Hönninger, G., "Halogen Oxide Studies in the Boundary Layer by Multi Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy and Active Longpath-DOAS," Ph.D. thesis, Universität Heidelberg, Institut für Umweltphysik, <http://www.ub.uni-heidelberg.de/archiv/1940>(2002).

10. Bobrowski, N., Hönninger, G., Galle, B., and Platt, U., "Detection of bromine monoxide in a volcanic plume," *Nature*, **423**, 273~276(2003).

11. Lee, C. K., Kim, Y. J., Tanimoto, H., Bobrowski, N., Platt, U., Mori, T., Yamamoto, K., and Hong, C. S., "High ClO and ozone depletion observed in the plume of Sakurajima volcano, Japan," *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L21809, doi:10.1029/2005GL023785(2005).

12. Weaver, A., Solomon, S., Sanders, R. W., Arpag, K., and Miller, H. L., "Atmospheric NO₃ 5. Off-axis measurements at sunrise: Estimates of tropospheric NO₃ at 40°N," *J. Geophys. Res.*, **101**(D13), 18 605~18 612(1996).

13. Lohberger, F., Hönninger, G., and Platt, U., "Ground based imaging differential optical absorption spectroscopy of atmospheric gases," *Appl. Opt.*, **43**, 4711~4717

- (2004).
14. Nieke, J., Schwarzer, H., Neumann, A., and Zimmermann, G., "Imaging spaceborne and airborne sensor systems in the beginning of the next century," in *Sensors, Systems and Next Generation Satellite*, H. Fujisada, ed., Proc. SPIE 3221, 581~592(1997).
 15. Preston, K., "The retrieval of NO₂ vertical profiles from ground based Twilight UV-Visible Absorption Measurements," PhD dissertation at Pembroke College, Cambridge(1996).
 16. Platt, U., "Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)," in *Monitoring by Spectroscopic Techniques*, M. W. Sigrist, ed., John Wiley, New York, pp. 27~83(1994).
 17. Chance, K. V. and Spurr, R. J. D., "Ring effect studies: Rayleigh scattering, including molecular parameter for rotational Raman scattering, and the Fraunhofer spectrum," *Appl. Optics*, **36**, 5224~5230(1997).
 18. Fish, D. J. and Jones, R. L., "Rotational Raman scattering and the Ring effect in zenith-sky spectra," *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 811~814(1995).
 19. Vandaele, A. C., Hermans, C., Simon, P. C., Carleer, M., Colin, R., Fally, S., Merienne, M. F., Jenouvrier, A., and Coquart, B., "Measurements of the NO₂ absorption cross section from 42000 cm⁻¹ to 10000 cm⁻¹ (238-1000 nm) at 220 K and 294 K," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, **59**, 171~184(1997).
 20. Bogumil, K., Orphal, J., and Homann, T., Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY pre-flight model: instrument characterization and reference data for atmospheric remote-sensing in the 230-2380 nm region, *J. Photochem. Photobiol. A*, **157**, 167~184(2003).
 21. Aliwell, S. R., Roozendael, M. V., Johnston, P. V., Richter, A., Wagner, T., Arlander, D. W., Burrows, J. P., Fish, D. J., Jones, R. L., Tornkvist, K. K., Lambert, J. C., Pfeilsticker, K., and Pundit, I., "Analysis for BrO in zenith-sky spectra: An intercomparison exercise for analysis improvement," *J. Geophys. Res.*, **107**, 10.1029/2001JD000329(2002).
 22. Stutz, J. and Platt, U., "Numerical analysis and error estimation of differential optical absorption spectroscopy measurements with least squares methods," *Appl. Opt.*, **35**, 6041~6053(1996).
 23. Skoog, D. A. and Leary, J. J., "Principles of instrumental analysis," Saunders College Publishing, Harcourt Brace College Publishers(1992).