

## Multi Axis DOAS를 이용한 대기미량 물질 원격 측정

이철규 · 김영준<sup>†</sup>

광주과학기술원 환경공학과 환경모니터링 신기술 연구센터

### Remote Sensing of Atmospheric Trace Species using Multi Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy

Chulkyu Lee and Young Joon Kim<sup>†</sup>

Advanced Environmental Monitoring Research Center (ADEMRC),

Department of Environmental Science and Engineering,

Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), Gwangju 500-712, Korea

**Abstract** : UV-visible absorption measurement techniques using several horizon viewing directions in addition to the traditional zenith-sky pointing have been recently developed in ground-based remote sensing of atmospheric constituents. The spatial distribution of various trace gases close to the instrument can be derived by combing several viewing directions. Multi-axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS) technique, one of the remote sensing techniques for air quality measurements, uses the scattered sunlight as a light source and measures it at various elevation angles (corresponding to the viewing directions) by sequential scanning with a stepper motor. A MAX-DOAS system developed by GIST/ADEMRC has been applied to measuring trace gases in urban air and plumes of the volcano and fossil fuel power plant in January, May, and October 2004, respectively. MAX-DOAS spectra were analyzed to identify and quantify SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, BrO, and O<sub>4</sub> (based on Slant Column Densities, SCD) in the urban air, volcanic plume, and fossil fuel power plant utilizing their specific structured absorption features in the UV-visible region. Vertical scan through the multiple elevation angles was performed at different directions perpendicular to the plume dispersion to retrieve cross-sectional distribution of SO<sub>2</sub> or NO<sub>2</sub> in the plumes of the volcano and fossil fuel power plant. Based on the estimated cross sections of the plumes the mixing ratios were estimated to 580 SO<sub>2</sub> ppbv in the volcanic plume, and 337 NO<sub>2</sub> and 227 SO<sub>2</sub> ppbv in the plume of the fossil fuel power plant, respectively.

**Key Words** : Remote sensing, DOAS, air pollutants, volcanic plume, industrial plume.

**요약** : 태양광을 광원으로 하고 천정방향을 포함한 다양한 고도각을 이용하는 자외선/가시광선영역에서의 흡수분광학이 최근에 지상용 대기원격 측정에 개발되어오고 있다. 이를 이용하여 지표부근에 존재하는 대기 미량 물질의 공간적 분포가 유추될 수 있다. 대기질 측정기술 중 하나인 MAX-DOAS (Multi-axis Differential Optical Absorption Spectroscopy) 기술은 광원으로서 태양산란광을 이용하고, 다양한 고도

각에서 태양산란광을 기록하고 분석을 통하여 대기 중 미량 물질을 측정한다. 광주과학기술원 환경모니터링 신기술 연구센터에서 개발된 MAX-DOAS 시스템은 2004년 1월, 5월, 10월에 각각 도시대기, 화산플룸, 화력발전소 플룸의 측정에 적용되었다. 각각의 경우에 SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, BrO, O<sub>4</sub>를 정량분석하기 위하여 기록된 MAX-DOAS 스펙트럼은 자외선/가시광선 영역에서의 고유 흡수스펙트럼을 이용한 DOAS 기술을 이용하여 분석되었다. 그 결과는 Slant Column Density (SCD)로 표현되었다. 플룸 측정의 경우에는 플룸 속에 포함된 NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>의 공간적 분포를 파악하기 위하여 플룸의 진행방향과 수직적인 방향에서 MAX-DOAS 스캔이 이루어졌다. 이를 통하여 얻은 단면적을 토대로 SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 농도가 계산되었다. 화산플룸에서 SO<sub>2</sub>는 580ppbv, 화력발전소 플룸에서 NO<sub>2</sub>는 337ppbv, SO<sub>2</sub>는 227ppbv 로 계산되었다.

## 1. 서론

가시광선/근자외선 영역에서의 태양산란광을 이용한 흡수분광법을 이용한 대기 중 가스상 오염물질 측정기술은 1900년대 초반에 개발되어 이용되어 왔다 (Dobson and Harrison, 1926). 이런 기술은 인위적인 광원을 사용하는 능동형(Active) 기술에 대비되어 수동형(Passive) 흡수 분광법이라 불리어왔다. 원격 측정 방법 중 하나인 COSPEC (Correlation Spectrometer)은 넓은 파장영역에서 태양산란광 스펙트럼을 분석하여 화산이나 공단 지역에서 배출되는 NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 등의 점 오염원 배출물질들을 측정하기 위해 개발되었다(Moffat and Millan, 1971). 이 방법은 오염물질의 Slant Column Density (SCD)나 Vertical Column Density (VCD)의 결과를 제시하고 화산플룸 중의 SO<sub>2</sub>의 원격 측정을 위한 주요한 기술로 알려져 왔다. COSPEC 기기를 자동차 등에 탑재하여 화산 플룸(Plume)의 밑을(거의 수직 방향으로) 움직여 흡수된 SCD의 단면적(Cross-section)을 얻고 여기에 플룸의 이동속도를 곱하여 화산으로 부터의 SO<sub>2</sub> 배출량을 계산하였다. 이와는 별도로 고정된 위치에서 측정이 행해지기도 하였다. 그러나 COSPEC의 방법은 대기 중의 다른 가스들과 태양 Fraunhofer lines에 의한 스펙트럼에 따른 간섭과 에어로솔과 구름에 의한 다중 산란과 편광효과에 의한 영향을 내재하고 있다. Ring 효과(Ring effect, 'filling-in' of Fraunhofer lines by rotational Raman Scattering)와 다중 산란(Multiple scattering)에 의한 영향은 계산된 SO<sub>2</sub>의 양에 심한 오차를 가져오게 할 수 있다. 따라서 이런 영향으로 인하여 COSPEC 방법에 의해 계산된 SCD 값은 실제농도 값보다 적게 혹은 많게 계산되었다.

COSPEC의 개발 이후에 UV와 IR영역에서 분광학을

이용한 대류권의 가스들의 원격 측정에 이용되었다. 이들 기술 중 높은 민감도를 가진 측정이 차등흡수분광법(Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS) 방법에 의해 행해졌다(Platt *et al.*, 1994). 차등흡수분광법(Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS)은 1970년대에 처음 소개되었다. 그 이후 지상형, 이동형(자동차 혹은 비행기 등에 탑재), 위성용(예, GOME, SCHIMACHY) 응용되어 대기 중 여러 종류의 미량기체물질들의 검출에 광범위하게 사용되는 기술이다(Lee *et al.*, 2005a, 2005b, 2005c; Afe *et al.*, 2004). DOAS 방법은 기본적으로 빛이 어떤 매질을 통과할 때 파장(주로 가시광선 및 근자외선 영역)에 의존하여 흡수가 일어나는 원리를 이용 한다(Platt, 1994). 그리고 수백의 파장별 채널의 기록과 분석은 높은 민감도를 가지고 약한 흡수를 가지는 물질을 분석할 수 있도록 하였다(Lee *et al.*, 2005a, 2005c). 이것은 가스마다 파장별로 고유한 흡수 Cross section 모양을 가지고 있기 때문이다. 그 흡수의 양은 피팅(fitting)에 의해서 결정 된다(Stutz and Platt, 1996). Ring effect와 Mie 산란에 의한 영향을 제거함과 동시에 여러 가스들을 동시에 측정할 수 있다.

이런 DOAS 기술은 광원에 따라 인위적 광원(예, 제논램프)을 사용하는 능동형 시스템과 자연광(예, 태양산란광, 달빛)을 사용하는 수동형 시스템으로 구분될 수 있다. 본 연구에서 소개되는 Multi AXis DOAS(MAX-DOAS)는 수동형 시스템으로 광원으로 주로 태양산란광을 이용한다. MAX-DOAS 시스템은 이런 COSPEC, Zenith-scattered sunlight DOAS의 진보된 형태로써, 여러 고도각으로부터 받은 태양산란광을 분석하고, 이로부터 얻은 정보를 이용하여 미량기체들의 공간적분포를 유추할 수 있다(Bobrowski *et al.*, 2003; Hoeninger

et al., 2004; Lee et al, 2005b).

본 연구에 사용한 Multi Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy (MAX-DOAS) 방법은 광원으로써 태양산란광을 이용하고, 여러 개의 망원경이나 스텝퍼 모터(Stepper motor)를 이용하여 다양한 고도각(elevation angles, 수평선과 망원경방향이 이루는 각)에서 태양산란광을 측정한다(Hoenninger et al., 2004; Lee et al, 2005b). 다양한 고도각에서 측정할 수 있는 점은 대기 중 오염물질의 공간적 분포를 파악하는데 도움을 주고 대기화학을 규명하는데 중요한 데이터를 제공할 수 있도록 한다. 또 다른 장점은 화산의 분화구의 여러 풍하지역에서 측정함으로써 플룸 확산을 이해하기에 필요한 데이터를 제공할 수 있다. 또한 지상형 MAX-DOAS 시스템은 성층권뿐만 아니라 대류권 내의 미량기체에 대한 민감도(Sensitivity)가 높으며 복사전달모델(Radiative transfer model)을 이용하여 농도의 수직분포를 얻을 수 있다. 또한 MAX-DOAS를 이용한 O<sub>4</sub> 측정을 이용하여 대류권 내의 에어로솔에 대한 정보를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 대기 중 미량기체 측정을 위한 MAX-DOAS 원리 및 측정기술을 소개하고 도시대기와 화력발전소, 화산 플룸 측정에 적용된 결과를 제시한다.

## 2. 실험 방법

### 1) 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.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\sum_{i=1}^n (S_i \sigma_i(\lambda)) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)]. \quad (1)$$

$$S_i = \int c_i(s) ds \quad (2)$$

식 (1)에서  $I_0(\lambda)$ 는 광원으로부터의 초기 세기이며,  $I(\lambda)$ 는 광 경로 길이  $s$ 를 통과한 후의 빛의 세기이다. 식 (2)에서  $S_i(\lambda)$ 는 파장  $\lambda$ 에서 광 경로상의 빛을 흡수하는 농도  $c$ 로 존재하는 대기 중 물질  $i$ 의 Slant Column Density (SCD)이다.  $\sigma_i(\lambda)$ 는 파장  $\lambda$ 에 따른 종(species)  $i$ 의 흡수 단면적으로, 실험실에서 측정 또는 문헌으로

구할 수 있다.  $\varepsilon_R(\lambda)$ 는 레일리(Rayleigh) 산란 계수이고  $\varepsilon_M(\lambda)$ 는 미(Mie) 산란 계수이다. 실제 광세기  $I_0(\lambda)$ , 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).

$$I(\lambda) = I_0 \exp[-\sum_{i=1}^n (S_i \sigma'_i(\lambda))] \exp[\sum_{i=1}^n (S_i \sigma_{i0}(\lambda) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda))] \cdot A(\lambda) \quad (3)$$

식 (3)에서  $\sigma'_i$ 는 파장에 따라 빠르게 변하는 부분을 나타내는 반면,  $\sigma_{i0}$ 는 파장에 따라 완만하게 변하는 부분을 나타낸다.  $A(\lambda)$ 는 광학계에 의한 빛의 감쇄를 나타내며, 식 (3)은 식 (4)와 같이 변환할 수 있다.

$$I(\lambda) = I_0 \exp[-\sum_{i=1}^n (S_i \sigma'_i(\lambda))] \quad (4)$$

파장에 따른 흡수단면적의 빠르게 변하는 부분과 느리게 변하는 부분의 기준에 대한 정의는 관심 있는 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 (5)와 같이 계산할 수 있다.

$$D' = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \sum_{i=1}^n (S_i \sigma'_i(\lambda)) \quad (5)$$

광경로 상의 빛을 흡수하는 대기 중 물질의 SCD는 식 4의 차등흡수에 의한 Optical density를 차등흡수 cross-section으로 나누어 줌으로써 계산할 수 있다. 농도는 SCD를 빛의 통과한 광 경로 길이로 나누어 줌으로써 계산할 수 있으나, 이런 광 경로의 길이는 복사전달모델을 이용하여 계산할 수 있다.

### 2) Fraunhofer lines

모든 passive-DOAS 기기는 근본적인 광원으로써 태양을 공유한다. 태양직사광선 측정 및 지상, 풍선기구, 위성으로부터 산란된 태양빛의 DOAS 측정은 태양

스펙트럼의 특별한 모양을 고려해야만 한다. 태양에 의해 방출된 복사선(Radiation)은 태양의 표면 특히 태양의 대기의 물리적 화학적 조성에 의해 결정된다. 태양복사선은 온도 5800K의 흑체에서 발생하는 빛으로 우선 간주될 수 있다. 이것은 행성에 도달하는 대부분의 태양복사선이 소위 photosphere라 불리는 태양표면에서 약 1000km 의 상대적으로 얇은 층으로부터 발생된다고 가정되면 설명될 수 있다. Photosphere의 스펙트럼은 약 500nm의 최대 강도를 가지는 연속체 (continuum)이다. 그렇지만 이 연속체는 Fraunhofer lines이라 불리는 몇 개의 상대적으로 강한 흡수선(absorption lines)에 의해서 겹치게 된다. 이런 흡수선들은 Photosphere 안에서 원자들에 의한 선택적인 흡수와 재발산 때문이다. 지상 대기의 대부분의 흡수자들(absorbers)에 의한 흡수에 비교할 때 Fraunhofer lines은 실제적으로 더 강하다. 자외선과 가시광선 영역(300-600nm)에서 산란된 태양의 DOAS spectra 에서 지배적인 영역을 가지고 있다. Fraunhofer lines의 세기와 모양은 Sun spot density와 Solar cycles의 변화 때문에 시간에 따라 변한다(28-day sun rotation, 11-year solar cycle). 그렇지만 이런 영향은 DOAS 해석에서 중요한 역할을 행하지 못하는 것으로 밝혀졌다(Hoennigner *et al.*, 2004). Faunhofer lines의 또 다른 면은 Solar disc의 다른 영역이 관찰되었을 때의 변화이다. 산란된 태양빛 DOAS에 대한 결과는 지금까지 알려지지 않았지만 산란된 태양빛 분광학에 의해서 알려진 광자 Solar disc에 따라 평균된다.

### 3) Ring Effect

Ring effect는 대기 중 광 경로가 길어짐에 따라 Fraunhofer lines의 관찰된 optical density가 감소하게 되는 현상을 말한다. 큰 Solar Zenith Angle(SZA)에서 관찰된 Fraunhofer lines들은 작은 SZA에서의 같은 lines 보다 더 약하게 보인다. Ring effect에 의한 Optical density의 수 퍼센트의 차수(Order)에 있지만, 해석되는 대기 흡수가 때때로 Fraunhofer lines에서 보다 더 작은 세기의 차수보다 때때로 더 크기 때문에 태양산란광 DOAS측정에 큰 영향을 끼친다. 그래서 매우 정확한 보정이 요구된다. 그래서 태양산란광 스펙트럼이 해석될 때 Ring reference 스펙트럼 피팅 과정에

포함된다. DOAS 검출기에 의해 측정된 산란된 태양빛 세기는 식 (6)과 같이 표현될 수 있다.

$$I_{meas} = I_{Rayleigh} + I_{Mie} + I_{Raman} = I_{elastic} + I_{Raman} \quad (6)$$

DOAS 해석을 위해 양변에 로그리듬(Logarithm)을 취하여 정리하면

$$\ln(I_{meas}) = \ln(I_{elastic} + I_{Raman}) = \ln(I_{elastic}) + \ln\left(1 + \frac{I_{Raman}}{I_{elastic}}\right) \\ \approx \ln(I_{elastic}) + \frac{I_{Raman}}{I_{elastic}} \quad (7)$$

$$I_{Ring} \equiv \frac{I_{Raman}}{I_{elastic}} \quad (8)$$

이런 스펙트럼은 보통 Ring 스펙트럼이라 일컬어지고 Ring effect를 보정하기 위한 피팅과정에 포함된다. Ring spectrum은 주로 계산에 의한 방법으로 구해진다. 즉, 대기 중 주요 구성물질인 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>의 알려진 Rotational states 에너지로부터 회전라만산란(Rotational Raman scattering)에 대한 Cross-section이 계산될 수 있다. 이런 방법은 복사전달 모델에서 라만(Raman) 산란을 포함시키거나 라만과 레일리 산란의 cross-sections의 pure ratio를 구함으로써 가능하다. 이런 라만 스펙트럼은 측정된 Fraunhofer 스펙트럼으로 나누어진다. 본 연구에서 Zenith 방향(기기고도각 90°)에서 측정된 Fraunhofer 스펙트럼은 순수한 탄성산란으로 간주하고 이를 이용하여 Ring 스펙트럼을 계산하였다.

### 4) Solar I<sub>0</sub> effect

Fraunhofer lines의 큰 Optical density는 파장에 따라 기기에 기록된 태양복사선 세기의 강한 변화를 일으킬 수 있다. 스펙트럼미터의 분해능이 좁은 흡수선을 분해할 정도로 충분히 크지 않은 DOAS 시스템에 대해서 이것은 중대한 해석상의 오류를 낳게 한다. 예로, 강한 Fraunhofer lines과 흡수자(Absorber)의 좁은 흡수선이 겹칠 때, 낮은 분해능 기기로 측정된 대기 스펙트럼은 기기함수(Instrument slit function)를 이용한 고분해능 기준 스펙트럼의 일반적 Convolution 방법으로 정확하게 표현될 수 없다. 즉 낮은 분해능 흡수 밴드 모양의 부정확한 계산으로 인한 오류가 발생할 수 있다. 이런 오류들이 I<sub>0</sub> 스펙트럼의 모양으로부터 발생하기 때문에 이것은 보통 Solar I<sub>0</sub> effect 라 불린다. 대부분

의 대기 흡수자의 경우에는 이런 영향이 무시할 만하다. 그러나 몇몇의 경우에 있어서 Solar  $I_0$  effect는 보정되어야만 한다. Solar  $I_0$  effect는 소위  $I_0$ -corrected reference spectra를 사용하여 고려될 수 있다. 이 방법은 식 (9)와 같은 방식에 의해서 계산된다.

$$R_{corrected} = \frac{R(\lambda)}{S_0(\lambda)} = \frac{\int_0^{\infty} H(\lambda', \lambda) \times I_0(\lambda') e^{-\sigma(\lambda')SCD} d\lambda'}{\int_0^{\infty} H(\lambda', \lambda) \times I_0(\lambda') d\lambda'} \quad (9)$$

먼저 선택된 trace gas의 흡수 스펙트럼이 기기합수  $H$ 를 가지고 Convolution을 행한다. 그 결과를 다시 합수  $H$ 에 의해 Convolution 된 고분해능 Solar 스펙트럼  $I_0(\lambda')$ 로 나눈다. 로가리듬의 적용에 의하여  $I_0$ -corrected 기준 스펙트럼 구해진다. 분명히 이런  $I_0$ -corrected 기준 스펙트럼은 같은 SCD가 계산에 가정되었을 때 측정된 대기 스펙트럼의 흡수와 완벽하게 부합한다. 그렇지만 일반적인 값의 SCD에 대한 계산은 모든 측정된 스펙트럼에 사용될 수 있다. 본 연구에서는  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$ 에 대해서  $I_0$ -corrected 기준 스펙트럼이 사용되었다.

## 5) MAX-DOAS

Multi Axis DOAS 방법은 이전의 DOAS의 응용에 근거한다. 지상의 흡수 분광법으로 성층권과 대류권의  $NO_2$ 를 연구하기 위해 산란된 태양빛이 이용되어왔다. 이런 수동형 DOAS 측정은 대기 중 흡수자 각각의 SCD를 측정한다. VCD를 측정하기 필요한 복사전달모델이 천정(Zenith) 방향에서 기록된 태양산란광에서 가장 잘 적용되기 때문에 대부분의 태양산란광 관찰은 Zenith 방향에서 행해졌다.

MAX-DOAS 시스템은 망원경을 통하여 산란된 태양빛을 받는다. 망원경이 향하는 방향을 변화시킴으로써 다른 방향으로부터 빛을 받을 수 있고 흡수자에 대한 공간적 정보를 유추해낼 수 있다. 천정방향에서 망원경을 통해 받아들인 광자들은 성층권에서 상대적으로 긴 경로를 따라 움직이고 대류권에서는 상대적으로 짧은 경로를 따라 움직인다. 그렇지만 낮은 망원경 고도각에서는 가장 낮은 대류권의 층에서 흡수경로를 중시한다. 특히 경계층 안에서의 흡수자에 대한 민감도(Sensitivity)는 강하게 증가된다. 사용된 고도각에서 망원경으로 받아들인 대부분의 빛은 흡수를 일으키는 가스상 물질의 층위에서 망원경으로 산란되므로 효과적인 흡수경로는 망원경 경로와 가스층 상부가 만나는 점부터 망원경까지

의 거리로 근사할 수 있다. 이 거리는 망원경 고도각의 감소에서  $1/\sin(\alpha)$  따라 증가한다.

## 6) MAX-DOAS 시스템

광주과학기술원 환경모니터링 신기술 연구센터(ADEMRC)에서 개발된 MAX-DOAS 시스템은 스펙트로그래프와 망원경(Telescope)이 결합된 본체, 스테핑 모터, 몸체를 지지하기 위한 삼발이로 구성되어있다 구성 되어있다(그림 1 참조). MAX-DOAS는 이동성을 높

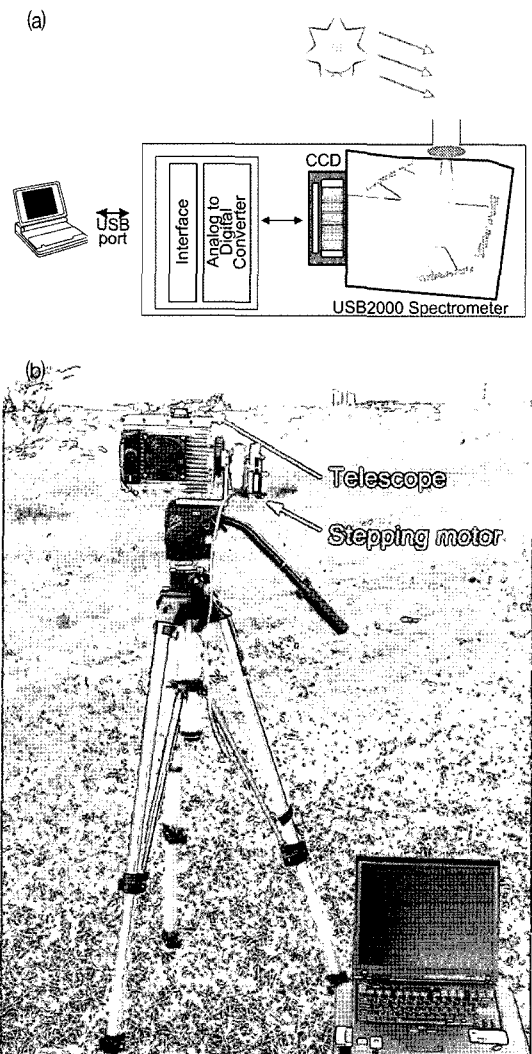


Fig. 1. (a) Schematic diagram and (b) picture of the MAX-DOAS system. The MAX-DOAS system consists of a stepping motor and body containing USB2000 spectrometer (OceanOptics), adopting the 2400 gr/mm grating and CCD detector (Sony ILX511), and analog to digital converter (12-bit).

이기 위하여 소형으로 개발되어, 크기가 200×150×150(mm)이고 무게는 5kg 미만이고 12V 일반 자동차 배터리로 운용된다. MAX-DOAS 시스템의 망원경 고도각은 스테퍼 모터로 조종된다. MAX-DOAS 시스템 내부에는 소형의 스펙트로그래프(OceanOptics USB2000, cross Czerny-Turner type, 1/f=2.2, 2400gr/mm 그레이팅, 파장범위 289-431nm)가 내장되었고, 사용된 검출기는 2048 pixel CCD detector (Sony ILX511)이다. 스펙트럼 분해능은 0.7nm(FWHM, Full Width at Half Maximum of atomic emission line)이다. 검출기로부터 기록된 신호는 12-bit ADC를 통하여 컴퓨터에 저장되었다. 망원경의 Field of view는 0.5° 이하이다. MAX-DOAS 몸체는 스테핑 모터와 연결되었고 스테핑모터는 망원경이 0°와 90° 사이의 여러 고도각을 향하도록 하는데 이용되었다. CCD의 암전류를 줄이고 Optical bench를 안정화시키기 위하여 Peltier elements를 사용하여 전체의 USB2000 스펙트로그래프를 10°C로 유지하였다.

### 7) MAX-DOAS 스펙트럼 기록 및 분석

MAX-DOAS 시스템을 이용하여 태양산란광 신호를 0°와 90° 사이의 여러 고도각에서 기록하였다. 스펙트로미터의 노출시간(Exposure time)은 10-1000msec 이고 1000번식의 스캔이 이루어졌다. 일련의 고도각 시리즈에서 신호를 기록하는데 15-20분의 시간이 소요되었다. 스펙트로그래프의 파장에 대한 정보와 스펙트로미터의 온도에 따른 파장의 변화를 확인하기 위하여 수은램프 peak를 기록하였다. 기록된 수은램프 peak는 스펙트로그래프의 파장보정에 사용되었다. MAX-DOAS 시스템에 의해서 기록된 태양산란광 스펙트럼은 태양산란광 실제 스펙트럼, 전기적 옵셋, 검출기의 암전류 3개 신호로 구성되어 있다. 모든 측정된 태양산란광 스펙트럼은 망원경으로 들어가는 빛이 차단된 상태에서 측정된 신호를 빼줌으로써 암전류, 전기적 옵셋에 해당하는 부분을 제거해 주었다. 각각의 측정하고자 하는 물질의 농도를 얻기 위한 분석은 적절한 파장영역에서 로 가리들, 하이패스 필터링과 비선형적 피팅(Nonlinear fitting)을 해 주었다(Stutz and Platt, 1996). 하이패스 필터링은 Polynomial 방법으로 행해졌다. 피팅 알고리즘은 가스흡수에 의한 부분을 계산하기 위한 선형 파트

와 측정된 대기스펙트럼과 문헌상의 흡수 단면적의 비교 시에 사용되는 스펙트럼의 이동을 해결하기 위한 비선형적인 부분을 포함 한다(Volkamer *et al.*, 1998; Platt, 1999; Levenberg, 1944). 피팅 과정은 식 10과 같이 표현될 수 있다.

$$\sum_j^n \left( D'(\lambda_j) - \sum_i \alpha_i \sigma'(\lambda_j) - \sum_k \beta_k \lambda_j^k \right)^2 \rightarrow \text{minimum} \quad (10)$$

식 10에서  $j$ 는 채널번호이고  $n$ 은 채널의 수이다.  $\alpha_i$ 는  $i$ 번째 문헌 흡수단면적  $\sigma'(\lambda_j)$ 의 피팅 계수에 해당한다.  $\beta_k$ 는 위에서 기술된바와 같이 측정된 스펙트럼에서 느리게 변하는 부분을 제거하기 위해 채택한 다항식의 계수이다. 피팅 계수  $\alpha_i$ 는 광 경로 상에서의 각각 가스상 물질의 SCD이다.

DOAS 스펙트럼 해석을 위한 피팅 과정에 사용된 문헌상의 흡수단면적(cross section)은 기기가 설치된 상황에서 파장 334.15 nm에서 얻은 수은램프 피크를 이용하여 얻은 기기함수에 따라 흡수 스펙트럼을 Gaussian 함수를 이용한 Convolution과 PDA 검출기의 pixels의 Dispersion에 따라 그 값을 2차함수로 내삽시킴으로써 계산되었다(그림 2 참조). Convolution 되기 전 고분해능의 흡수스펙트럼은 문헌으로 보고된 자료(Vandale *et al.*, 1997; Wilmouth *et al.*, 1999; Bogumil *et al.*, 2003)를 사용하였다. 그림 2는 파장 334.15 nm에서의 수은 램프 피크를 사용한 기기함수와 289-481nm 파장 범위에서의 파장과 픽셀의 관계(pixel-wavelength mapping)를 보여준다.

MAX-DOAS 스펙트럼 분석은 위와 같은 방법으로 벨기에 IASB (Belgium Institute of Space Aeronomy)에서 개발된 WinDOAS 2.10 소프트웨어가 이용되었다. MAX-DOAS 스펙트럼 분석결과는 SCD로 제시된다. 앞에서 설명한바와 같이 태양산란광은 Fraunhofer lines에 의하여 구조화 되어있다. 따라서 Fraunhofer line들에 의한 영향을 제거하기 위하여 Fraunhofer Reference Spectrum(FRS)이 분석 과정에서 기준 스펙트럼으로 사용되었다. 매일 현지시간으로 정오에 Zenith 방향(기기 고도각 90°)에서 측정된 태양산란광 스펙트럼을 FRS으로 사용되었다. Ring effect에 의한 영향을 고려해주기 위하여 앞에 언급한 FRS로부터 계산된 Ring 스펙트럼이 계산되어 Reference cross-sections, 파장에 따라 느리게 변하는 부분(예, 산란)을 제거하기 위한 Polynomial 식과 함께 과 함께

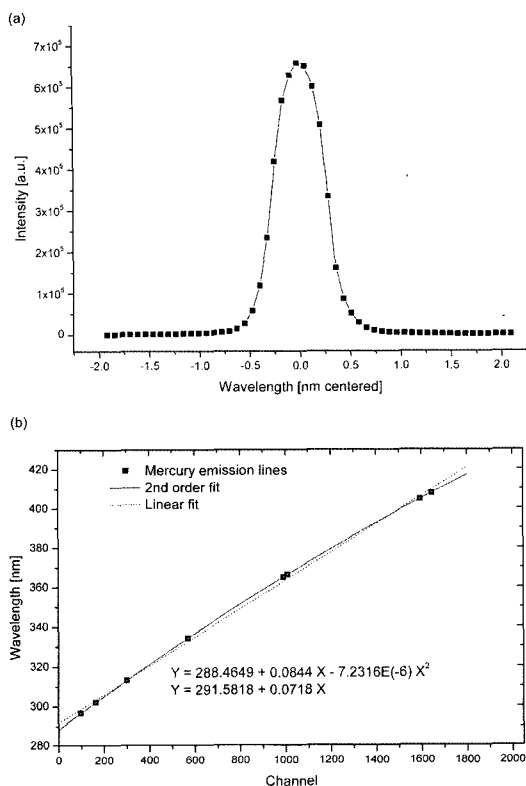


Fig. 2. (a) Instrument slit function and (b) wavelength-pixel calibration of the USB2000 spectrograph of the MAX-DOAS system. In (a), literature wavelength values of seven mercury emission lines were plotted as a function of the corresponding pixel number of the CCD. In (b), the measured light intensity of the mercury emission line of 334.15 nm was given as a function of wavelength corresponding to the CCD pixel number.

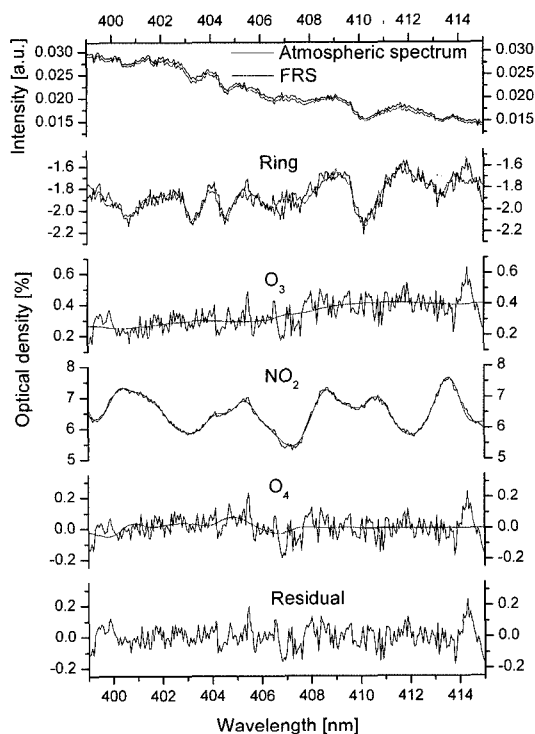


Fig. 3. An evaluation example of MAX-DOAS spectra for  $\text{NO}_2$ . The spectrum was taken in Heidelberg, Germany at 17:30 on 3 November 2004. Red lines indicate the trace gas cross sections scaled to the respective absorptions detected in the measured spectrum (black lines).

Table 1. Specifications for the MAX-DOAS spectrum evaluation. The cross sections of  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  and  $\text{SO}_2$  were  $I_0$ -corrected (Aliwell *et al.*, 2002).

Campaign	Species	Wavelength range	Polynomial order	Reference cross sections including in the fitting
UA <sup>a</sup>	BrO	346 - 359	3	FRS <sup>d</sup> , Ring <sup>e</sup> , $\text{O}_3$ , BrO, $\text{NO}_2$ , $\text{O}_4$ , HCHO
	$\text{NO}_2$	399 - 415	3	FRS, Ring, $\text{O}_3$ , $\text{NO}_2$ , $\text{O}_4$
	$\text{O}_4$	355 - 367	5	FRS, Ring, $\text{O}_3$ , $\text{O}_4$ , $\text{NO}_2$ , BrO, HCHO
VP <sup>b</sup>	$\text{SO}_2$	305.5 - 316	2	FRS, Ring, $\text{SO}_2$ , BrO, ClO, HCHO, $\text{NO}_2$ , $\text{O}_3$
PP <sup>c</sup>	$\text{NO}_2$	399 - 416	3	FRS, Ring, $\text{O}_3$ , $\text{NO}_2$ , $\text{O}_4$
	$\text{SO}_2$	305.5 - 317	3	FRS, Ring, $\text{SO}_2$ , BrO, ClO, HCHO, $\text{NO}_2$ , $\text{O}_3$

<sup>a</sup> Urban air pollution measurement

<sup>b</sup> Volcanic plume measurement

<sup>c</sup> Fossil fuel power plant plume measurement

<sup>d</sup> Fraunhofer Reference Spectrum

<sup>e</sup> Ring spectrum (Chance and Spurr, 1997)

SCD 산출을 위한 비선형최소자승법의 피팅 과정에 포함되었다 (Stutz and Platt, 1996). 표 1과 그림 3은 개발된 MAX-DOAS 시스템을 도시대기오염, 화산가스, 화력발전소 배출가스 측정에 적용된 경우들의 MAX-DOAS 스펙트럼 분석의 조건과 예를 보여준다.

### 3. 연구 결과 및 토의

#### 1) 도시 대기 중 NO<sub>2</sub>, BrO, O<sub>4</sub> 측정

본 연구는 독일 하이델베르크 대학교 환경물리연구소(N49.4, W8.9) 옥상에서 2004년 10월 27일부터 11월 3일까지 수행되었다. MAX-DOAS 시스템은 스펙트로그래프와 망원경이 결합된 본체와 스테퍼 모터로 구성 되어있다. 기기의 Telescope 고도각은 스테퍼 모터로 조종된다. 본 연구에 사용된 MAX-DOAS 스펙트럼은 6°, 10°, 90°의 고도각에서 기록되었다. 각각의 고도각에서 신호를 기록하기 위한 검출기의 노출시간 (Exposure time)은 최소 10ms에서 최대 1000ms였고, 각각 1000번의 스캔이 이루어졌다. 따라서, 세 개의 고도각에서 신호를 얻는데 약 50분 소요되었다. 그림 4는 측정결과를 보여준다. 정오에 Zenith 방향에서 측정된 스펙트럼이 FRS로써 사용하였기 때문에 U형의 농도분포를 볼 수 있다. 이것은 정오에서 멀어질수록 SZA이 증가하여 광경로가 증가하기 때문으로, 이런 현상은 성층권에 존재하는 물질일수록 분명히 나타난다. 대류권

에만 존재하는 물질은 SZA에 따른 흡수경로길이의 영향을 받지 않아 U형의 농도 분포를 볼 수 없고, 기기 고도각이 작아질수록 광경로가 길어져 SCD값이 기기 고도각이 작을수록 크게 나타난다. 본 연구에서 NO<sub>2</sub>와 O<sub>4</sub>는 성층권에 비해 대류권에 많은 양이 존재하므로 기기 고도각이 작아질수록 높은 SCD값을 가진다. 그러나, BrO는 대부분이 성층권에 존재하므로 기기 고도각에 따른 차이가 거의 없다.

그림 4의 결과에서 아래의 식처럼 dSCD(90)를 빼주는 것은 total SCD의 성층권과 absorber이 존재하는 대류권부분의 위쪽에 해당하는 것을 제거하고 복사전달 모델을 이용하여 흡수경로를 산정하면 대류권 내에서의 농도를 구할 수 있다.

$$\Delta SCD(t) = dSCD(\alpha, t) - dSCD(\alpha = 90^\circ, t) \quad (11)$$

#### 2) 화산가스 중 SO<sub>2</sub> 측정

개발된 MAX-DOAS 시스템을 일본 큐슈(Kyushu)에 있는 사쿠라지마(Sakurajima) 섬에서 2004년 5월 19일부터 6월 7일까지 화산 플룸내에 있는 SO<sub>2</sub> 측정에 적용하였다. 화산 플룸내에서의 SO<sub>2</sub>의 공간적 분포를 유추하고 그에 따른 화산의 SO<sub>2</sub> 농도를 산정하였다. 본 연구가 행해진 사쿠라지마 섬은 일본의 큐슈의 남쪽에 위치하고 있는 가고시마 시에서 동쪽으로 10 km 지점에 위치하고 있다. 이 화산섬은 북쪽과 남쪽 두 개의 화산 분화구로 이루어졌으며, 현재는 남쪽의 분화구만이 활동 중이다. 현재의 폭발적인 활동은 1955년에 시작되었고 매년 수백번의 작은 폭발이 일어나고 있다. 번개와 용암의 분출이 다른 폭발적인 분출은 1991년 5월 18일에 발생되었다.

사쿠라지마섬에서 화산가스 측정은 풍향에 따라 장소를 이동하면서 행해졌다. 본 연구에 사용된 MAX-DOAS 스펙트럼은 기본적으로 10°, 15°, 20°, 25°, 30°, 35°, 40°, 45°, 50°, 60°, 70°, 80°, 90°의 고도각에서 기록되었다. 이런 일련의 고도각에 따른 스캔은 화산의 플룸의 진행방향과 수직 방향으로 행해졌다. 일련의 고도각은 측정 지점과 풍향에 따라서 조금씩 조정되었으며 한 번의 스캔에 필요한 시간은 10-25분 이었다. 이런 일련의 플룸 스캔 결과는 플룸의 Cross section으로 나타내어졌다(그림 5 참조). 화산 플룸에서 검출된 SO<sub>2</sub>의 SCD는 0~1.3×10<sup>18</sup> molecules/cm<sup>2</sup>의 범위에 있었

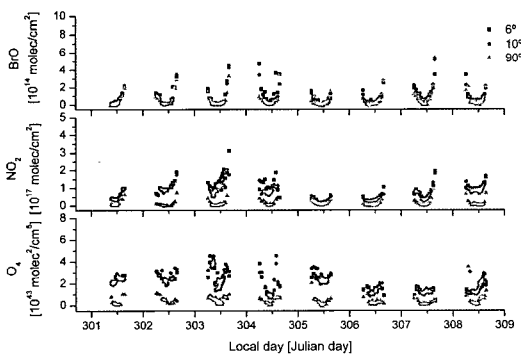


Fig. 4. BrO, NO<sub>2</sub> and O<sub>4</sub> slant column densities measured by MAX-DOAS in Heidelberg, Germany for 8 days (October 27 to November 3 2004). The elevation angles are indicated by the symbol as denoted in the legend.



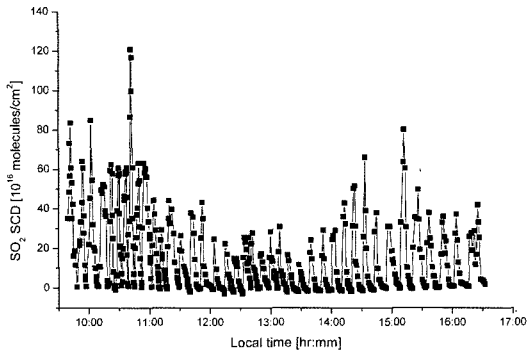


Fig. 5. Slant column densities of SO<sub>2</sub> measured by a series of scans through the volcanic plume in Sakurajima, Japan on 28 May 2004.

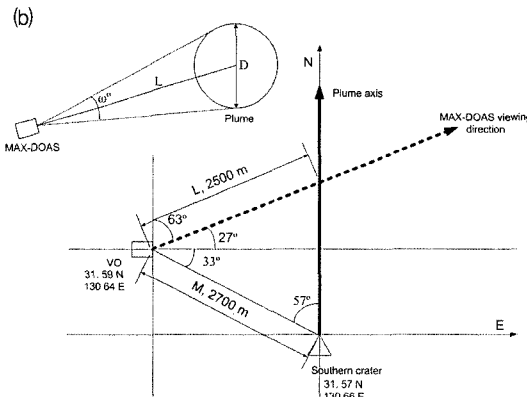
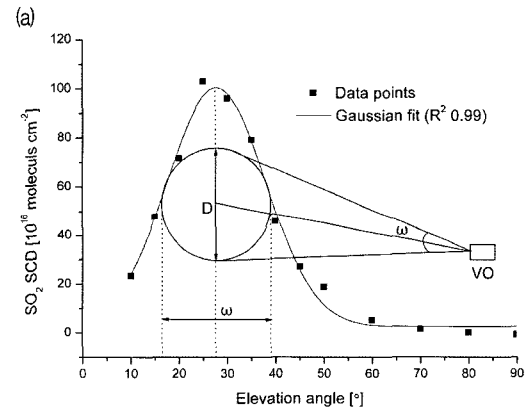


Fig. 6. (a) Volcanic plume cross section for SO<sub>2</sub> and (a) plume dispersion direction and MAX-DOAS measurement geometry on 28 May 2004.

다. 각각의 스캔에서 최고값은 플럼의 중앙에 부합된다. 화산 플럼의 Cross section으로부터 SO<sub>2</sub> 배출량을 계산하였다(그림 6). 그림 6 (a)의 플럼 Cross-section

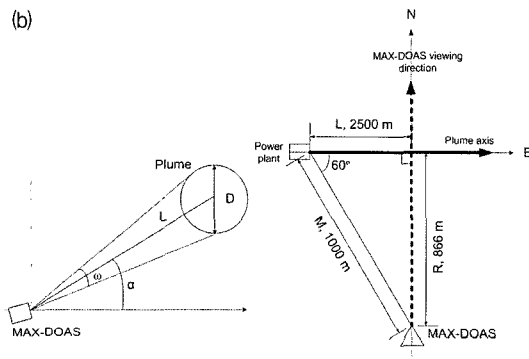
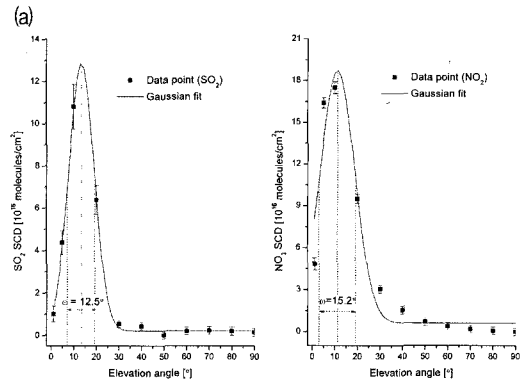


Fig. 7. (a) Cross section of fossil fuel power plant plume for NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> and (b) MAX-DOAS measurement geometry in January 2004.

을 Gaussian 피팅을 행하여 FWHM을 구하여 플럼의 직경( $D = L \times \omega \times \cos(27^\circ)$ )을 계산하였다. 플럼의 단면적 모양을 원형으로 가정하여 SO<sub>2</sub>의 농도(SCD/D)는 580ppbv이었다.

### 3) 화력발전소 플럼 내 NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 측정

마지막 세 번째로 개발된 MAX-DOAS 시스템을 국내 A화력 발전소에서 배출되는 플럼 측정에 적용하였다. 플럼 측정은 2004년 1월 10일부터 1월 14일까지 행해졌다. 배출되는 플럼내에서의 NO<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub>의 공간적 분포를 유추하고 그에 따른 농도를 산정하였다.

화력발전소 플럼 측정은 화산플럼 측정과 같이 풍향에 따라 장소를 이동하면서 행해졌다. MAX-DOAS 스펙트럼은 기본적으로 2°, 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 80°, 90°의 고도각에서 기록되었다. 이런 일련의 고도각에 따른 스캔은 플럼의 진행방향과 수직 방향으로 행해졌다. 한 번의 스캔에 필요한 시간은 10~25분 이었다. 화

산 플룸에서 검출된 NO<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub>의 SCD는 각각 0~2.20 ×10<sup>16</sup> molecules/cm<sup>2</sup>, 0~1.63×10<sup>16</sup> molecules/cm<sup>2</sup>의 범위에 있었다. 각각의 스캔에서 최고값은 플룸의 중앙에 부합된다. 플룸의 Cross-section으로부터 NO<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub>의 농도를 계산하였다(그림 7). 그림 7 (a)의 플룸 Cross-section을 Gaussian 피팅을 행하여 FWHM을 구하여 플룸의 직경을 계산하였다. 플룸의 직경은 210m 이었고, 플룸의 단면적 모양을 원형으로 가정하여 계산된 NO<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub>의 농도(SCD/D)는 337ppbv, 227ppbv 이었다.

#### 4. 결론

본 연구에 사용한 MAX-DOAS 방법은 광원으로써 태양산란광을 이용하고, 여러 개의 망원경이나 스테퍼 모터를 이용하여 다양한 고도각에서 태양산란광을 측정한다. 다양한 고도각에서 측정할 수 있는 점은 대기 중 오염물질의 공간적 분포를 파악하는데 도움을 주고 대기화학을 규명하는데 중요한 데이터를 제공할 수 있도록 한다. 본 연구에서는 광주과학기술원 환경모니터링 신기술 연구센터에서 개발된 MAX-DOPAS 시스템을 도시대기 중 미량물질측정에 적용하고 결과를 제시하였다. 그리고, 점 오염원인 화산의 분화구와 화력발전소 굴뚝의 여러 풍하지역에서 플룸 측정에 적용되어 플룸 내에 있는 가스상 물질(SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>)의 측정에 적용하여 그 결과를 제시하였다. 또한 플룸 내의 가스상 물질의 공간적 분포를 측정한 자료는 플룸의 풍하거리에 따른 확산을 이해하기 위한 연구에 도움이 될 수 있다. 향후 MAX-DOAS 연구에서 도시대기 중 오염물질의 측정결과를 SCD 형태가 아닌 농도로 도출하기 위한 연구가 행해질 것이며, 또한 O<sub>4</sub> 측정과 복사전달모형을 이용한 대기 중의 에어로솔 수직분포 측정 연구가 행해질 계획이다.

#### 사사

본 연구는 광주과학기술원 환경모니터링 신기술연구 센터를 통한 한국과학재단의 지원으로 이루어졌습니다.

본 연구는 광주과학기술원 환경모니터링 신기술 연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원과 두뇌한국 21을 통한 교육부 지원에 의한 것입니다.

#### 참고문헌

이철규, 최여진, 이정순, 정진상, 김영준, 김기현, 2005. 차등흡수 분광법을 이용한 서울 대기 중 BTX 측정, 한국대기환경학회지, 21(1): 1-14.

Afe, O., A. Richter, B. Sierk, F. Wittrock, and J. Burrows, 2004. BrO emission from volcanoes: A survey using GOME and SCIAMACHY measurements, Geophysical Research Letters, 31 (L24113), doi:10.1029/GL020994

Dobson, G. M. B. and D. N. Harrison, 1926. Measurements of the amount of ozone in the Earth's Atmosphere and its Relation to other Geophysical Conditions. Proceeding of the Royal Society, London, 110: 660-693.

Lee, C., Y. Choi, J. Jung, J. Lee, K. Kim, and Y. Kim, 2005a. Measurement of atmospheric monoaromatic hydrocarbons using Differential Optical Absorption Spectroscopy: comparison with on-line Gas Chromatography measurements in urban air, Atmospheric Environment, 39: 2225-2234.

Lee, C., Y. Kim, H. Tanimoto, N. Bobrowski, U. Platt, T. Mori, K. Yamamoto, and C. Hong, 2005b. High ClO and ozone depletion observed in the plume of Sakurajima volcano, Japan, Geophysical Research Letters, 32 (L21809), doi:10.1029/2005GL023785.

Lee, C., Y. Kim, S. Hong, H. Lee, J. Jung, Y. Choi, J. Park, K. Kim, J. Lee, K. Chun, and H. Kim, 2005c. Measurement of atmospheric formaldehyde and monoaromatic hydrocarbons using differential optical absorption spectroscopy during winter and summer intensive periods in Seoul, Korea, Water, Air,

- and Soil Pollution, 166: 181-195
- Platt, U., 1994. Differential optical absorption spectroscopy', in: Sigrist, M. (ed.), *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, Wiley & Sons, New York, pp. 27-84.
- 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: 6041-6053.
- Hoenninger, G. and U. Platt, 2002. Observations of BrO and its vertical distribution during surface ozone depletion at Alert, *Atmospheric Environment*, 36: 2481-2489.
- Wagner, T, B. Dix, C. v. Friedeburg, U. Friess, S. Sanghavi, R. Sinreich, and U. Platt, 2004. MAX-DOAS O<sub>4</sub> measurements: A new technique to derive information on atmospheric aerosols-Principles and information content, *Journal of Geophysical Research*, 109 (D22205), doi:10.1029/2004JD004904
- Chance, K. and R. Spurr, 1997. Ring effect studies: Rayleigh scattering, including molecular parameter for rotational Raman scattering, and the Fraunhofer spectrum, *Applied Optics*, 36: 5224-5230.
- 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.
- 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
- Bobrowski, N., G. Hoenninger, B. Galle, and U. Platt, 2003. Detection of bromine monoxide in a volcanic plume, *Nature*, 423: 273-276.
- Hoenninger, G. C. von Friedeburg, and U. Platt, 2004. Multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4: 231-254.
- Moffat, A. and M. Milla.n, 1971. The application of optical correlation techniques to the remote sensing of SO<sub>2</sub> plumes using skylight, *Atmospheric Environment*, 5: 677-690.
- Aliwel, S., M. Roozendaal, P. Johnston, A. Richter, T. Wagner, D. Arlander, J. Burrow, D. Fish, R. Jones, K. Tørnkvist, J. Lambert, K. Pfeilsticker, and I. Pundt, 2002. Analysis for BrO in zenith-sky spectra: An intercomparison exercise for analysis improvement, *Journal of Geophysical Research*, 107, doi:10.1029/2001JD000329.