Multi Axis DOAS를 이용한 대류권 ClO, NO_2, SO_2 원격 측정

(Remote sensing of tropospheric ClO, NO_2, and SO_2 using multi-axis differential optical absorption spectroscopy)

이철규, 이한림, 정진상, 김영준

광주과학기술원 환경공학과, 환경모니터링 신기술 연구센터

1. 서 론

차등흡수분광법(Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS)은 대기 중 여러 종류의 미량 기체 물질들의 검출에 광범위하게 사용되는 기술이며, 기본적으로 빛이 어떤 매질을 통과할 때 파장(주로 근자외선 및 가시광선 영역)에 의존하여 흡수가 일어나는 원리를 이용한다 (Platt, 1994; Lee et al., 2005). 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 MAX-DOAS(Multi AXis DOAS)는 수동형 시스템으로 광원으로 주로 태양산란광을 이용하는 수동형 시스템이다. MAX-DOAS 시스템은 이런 COSPEC(COrrelation SPECtrometer), Zenith-scattered sunlight DOAS의 진보된 형태로서, 여러 기기 고도각으로부터 받은 태양산란광을 분석하고, 이로부터 얻은 정보를 이용하여 미량기체들의 공간적분포를 유추할 수 있다. 지상형 MAX-DOAS 시스템은 성층권뿐만 아니라 대류권 내의 미량기체에 대한 민감도(Sensitivity)가 높다. 복사전달모델을 이용하여 농도의 수직분포 및 MAX-DOAS를 이용한 O_4 측정 자료를 이용하여 대류권 내의 에어로솔에 대한 정보를 얻을 수 있다 (Honninger et al., 2004; Wagner et al., 2004).

본 연구에서는 MAX-DOAS의 측정원리 및 기술을 소개하고, 측정결과를 제시한다. 본 연구를 위한 MAX-DOAS 측정은 2005년 5월 27일부터 6월 9일까지 안면도 지구대기감시관측소(KGAWO)에서 행해졌으며 분석된 물질은 ClO, NO_2, SO_2 이다.

2. 자료 및 방법

이동용의 간편한 MAX-DOAS 시스템이 대류권내의 미량기체(ClO, NO_2, SO_2)를 측정하기 위해 이용되었다. MAX-DOAS 시스템은 스펙트로그라프와 망원경을 포함하고 있는 몸체와 스테퍼모터, 몸체를 지지하기 위한 삼발이로 구성되어있다. 내장된 소형의 스펙트로그라프(OceanOptics USB2000, cross Czerny-Turner type, 1/f =2.2, 2400gr/mm grating, 2048 pixel CCD detector, 0.7nm FWHM 분해능)는 289 - 431nm 파장범위의 빛

을 기록한다. 검출기로부터 기록된 신호는 12-bit ADC를 통하여 컴퓨터에 저장되었다. MAX-DOAS 몸체는 스테핑 모터와 연결되었고 스테핑모터는 망원경이 0°와 90° 사이의 여러 고도각을 향하도록 하는데 이용되었다. CCD의 dark current를 줄이고 Optical bench를 안정화 시키기 위하여 Peltier elements를 사용하여 전체의 USB2000 스펙트로그라프를 10°C로 유지하였다. MAX-DOAS 시스템의 본체는 삼발이 위에 설치되어 운용되었다.

MAX-DOAS 측정은 안면도 지구대기감시관측소 옥상에서 행해졌다. 본 연구에 사용된 MAX-DOAS 태양산란광 스펙트럼은 기본적으로 3°, 6°, 10°, 20°, 90° 의 기기 고도각에서 기록되었으며, 일련의 1회 측정에 5-15분 소요되었다. 이런 태양산란광 신호의 기록은 하루 중 SZA(Solar Zenith Angle)이 93보다 작을 때에 이루어졌고, SZA이 93도보다 클 때에는 Offset 신호와 Dark current 신호가 기록되었다. 태양산란광 신호는 DOAS 해석 과정에서 Dark current와 Offset 신호에 대해서 보정되었다.

MAX-DOAS 스펙트럼은 해석은 기본적으로 DOAS 데이터분석 알고리즘에 따라 행해졌으며, 벨기에 IASB (Belgium Institute of Space Aeronomy)에서 개발된 WinDOAS 2.10 소프트웨어가 이용되었다. MAX -DOAS 스펙트럼 분석결과는 SCD(Slant column density)로

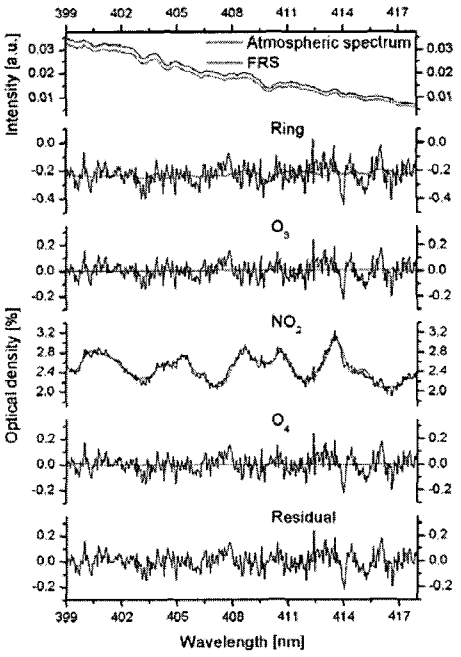

Fig. 1. An example of the scattered sunlight spectrum evaluation for NO_2, taken at Anmyeon KGAWO station at 16:12 on 05 June 2005..

나타어진다. 태양산란광은 태양 Fraunhofer lines에 의하여 구조화되어있다. 따라서 Fraunhofer line들에 의한 영향을 제거하기 위하여 Fraunhofer Reference Spectrum (FRS)이 분석 과정에서 기준 스펙트럼으로 사용되었다. 2005년 6월 5일 현지시간으로 정오에 Zenith 방향(기기 고도각 90°)에서 측정된 태양산란광 스펙트럼을 FRS으로 사용하였다. Ring effect에 의한 영향을 고려해주기 위하여 앞에 언급한 FRS로부터 계산된 Ring 스펙트럼이 계산되었다. Ring 스펙트럼은 기준흡수스펙트럼, 파장에 따라 느리게 변하는 부분 (예, 산란)을 제거하기 위한 2차의 식과 함께 과

함께 SCD 산출을 위한 비선형최소자승법의 피팅(fitting)과정에 포함되었다 (Stutz and Platt, 1996). 그림 1은 대기 중 MAX-DOAS 스펙트럼에서 NO_2 계산을 위한 피팅을 위한 조건을 보여준다.

3. 결과 및 토의

MAX-DOAS 스펙트럼 분석결과는 Slant Column Density(SCD) 형태로 나타내어진다. 정오에 Zenith 방향에서 측정된 스펙트럼을 FRS로써 사용하였기 때문에 SCD의 분포는 U자 형태를 보인다 (그림 2 참조). 이것은 정오에서 멀어질수록 Solar Zenith Angle(SZA)이 증가하여 성층권에서의 광경로가 증가하기 때문으로, 이런 현상은 성층권에 존재하는 물질일수록 분명히 나타난다. 대류권에만 존재하는 물질은 SZA에 따라 흡수경로길이의 영향을 받지 않아 U형의 농도 분포를 볼 수 없고, 기기 고도각이 작아질수록 광경로가 길어져 SCD 값이 기기 고도각이 작을수록 크게 나타난다. 본 연구의 측정결과에서 ClO는 대부분이 성층권에 존재하므로 U자 형태를 보이고, 대류권에서는 ppt 수준으로 존재하므로 기기 고도각에 따른 차이를 거의 볼 수 없다. NO_2와 SO_2는 성층권과 대류권에 모두 존재하므로 SZA에 따라 U자 형태를 보이고, 기기 고도각에에 따라 차이를 보임을 알 수 있다. O_4의 경우는 대류권 내에 O_2가 다량으로 존재하므로 뚜렷하게 기기

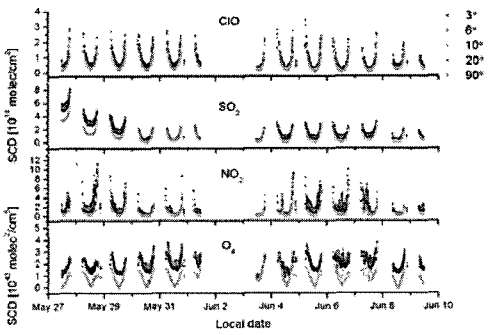

Fig. 2. Slant column densities of ClO, SO_2, NO_2, and O_4, measured by the MAX-DOAS at Anmyeon KGAWO station from 27 May to 9 June 2005.

고도각별 SCD의 차이를 볼 수 있다. 그리고 O_4 측정은 대류권 내에 구름의 여부를 판단할 수 있는 기준으로 사용된다. 대류권내에 구름이 존재할 경우 O_4 SCD는 비규칙적으로 분포한다. 그림 2의 5월 31일, 6월 1일, 6일, 7일이 이에 해당한다.

계산된 SCD에서 대류권내에서만의 흡수만을 산정하기 위하여 성층권에 존재하는 물질들에 의한 흡수를 제거하여야 한다. 이는 각각의 기기 고도각(3°, 6°, 10°, 20°)에서 측정된 SCD를 기기 고도각 90°에서 측정된 SCD를 빼줌으로써 구할 수 있다. 이렇게 계산된 값은 differential SCD(dSCD)로 표현된다. 최종으로 구해진 dSCD의 분포는 그림 3과 같다.

그림 3에서와 같이 ClO는 이른 아침과 늦은 저녁에 최고치를 보이고 정오에 최저치를 보이는 일변화를 보였다. NO_2와 SO_2는 5월 27-

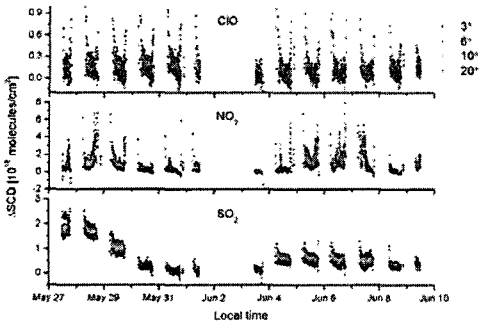

Fig. 3. Differential slant column densities (dSCD) of ClO, SO_2, NO_2, and O_4, measured by the MAX-DOAS at Anmyeon KGAWO station from 27 May to 9 June 2005. dSCD = SCD(α,θ) - SCD(90°,θ), where α is an elevation angle and θ is an solar zenith angle.

29일과 6월 4-6일에 또한 높은 측정결과를 보였다. ClO의 일변화 및 높은 NO_2와 SO_2의 원인에 대한 연구는 향후 더욱 진행될 것이다.

4. 결 론

MAX-DOAS 측정 기술은 최근에 대기환경 원격 모니터링에 이용되고 있는 기술이다. 본 연구는 자체 개발된 MAX-DOAS 시스템을 대류권내 존재하는 ClO, NO_2, SO_2 측정에 적용 하였다. MAX-DOAS 기술은 NO_2, SO_2와 같은 기준오염물질뿐만 아니라 ClO와 같은 라디칼 물질 또한 측정할 수 있으므로, 대기화학 메커니즘을 규명하기 위한 연구에 폭 넓게 사용될 수 있다. 향후 MAX-DOAS 기술을 이용하여 기체상 물질뿐만 아니라 에어로솔의 분포를 측정하는 연구를 수행할 것이다.

감사의 글

이 연구는 환경모니터링 신기술 연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터사업으로 수행되었습니다.

참고문헌

Hoenninger, G. et al., 2004. Multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS), Atmos. Chem. Phys., 4, 231-254.

Lee, C. et al., 2005. High ClO and ozone depletion observed in the plume in Sakurajima volcano, Japan, Geophys. Res. Lett. 32, doi:10.1029/2005GL023785.

Platt, U., 1994. in Monitoring by Spectroscopic Techniques(ed. Sigrist, M.) 27-84 (Wiley & Sons, New York.

Stutz, J. & Platt, U., 1996. Numerical analysis and error estimation of differential optical absorption spectroscopy measurements least-squares methods. Appl. Optics 35, 6041-6053.

Wagner et al., 2004. MAX DOAS O4 measurement: A new technique to derive information on atmospheric aerosols-Principle and information content, J. Geophys Res., 199, doi:10.1029/2004JD004904.