한국대기환경학회지 제 17 권 제 5 호
J. KOSAE Vol. 17, No. 5 (2001) pp. 375~384
Journal of Korean Society for Atmospheric Environment

Differential Optical Absorption Spectroscopy를 이용한 대기오염 측정 및 분석

Air Pollution Measurement and Analysis using a Differential Optical Absorption Spectroscopy

김상우 · 원재광 · 박기학 · 윤순창* · 홍천상[1] · 김영준[1] · 허귀석[2]
서울대학교 대학원 지구환경과학부, [1]광주과학기술원 환경공학과,
[2]한국표준과학연구소 유기분석연구실

(2000년 2월 28일 접수, 2001년 10월 8일 채택)

Sang-Woo Kim, Jae-Gwang Won, Ki-Hark Park, Soon-Chang Yoon*,
Chun-Sang Hong[1], Young-Joon Kim[1] and Gwi-Suk Heo[2]
School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University,
[1]Department of Environmental Science and Engineering, Kwangju Institute of Science and Technology,
[2]Organic Analysis Lab, Korea Research Institute for Standards and Science

(Received 28 February 2000; accepted 8 October 2001)

Abstract

Optical remote sensing techniques are particularly advantageous over the conventional fixed point methods because with these methods large-area monitoring can be possible and sample preparation difficulties are avoidable. Instruments based on the differential optical absorption spectroscopy (DOAS) technique are widely used for monitoring air pollutants in urban areas in recent years. In this study, O_3, SO_2, NO_2, and VOCs (benzene, toluene, xylene, and styrene) are measured continuously at Sihwa industrial area using a DOAS from February to November, 1999. Intercomparison between the DOAS method and the conventional methods (fixed point samplers for O_3, NO_2, and SO_2, and adsorbent sampling methods and gas chromatography for VOCs) are performed simultaneously at the same site. The time series of the DOAS data and that of fixed point method show good match at the view point of the tendency, but the absolute concentration values of these two methods differ quite a lot from each other; correlation coefficients shows 0.78 for O_3 and 0.97 for SO_2. However, the results of VOCs measurements are not quite satisfactory; the spectral interference with O_2 and O_3 appears to be the major cause of the errors for VOCs.

Key words : differential optical absorption spectroscopy (DOAS), conventional fixed point method, adsorbent sampling methods

* Corresponding author
Tel : +82-(0)2-880-6717, E-mail : yoon@snu.ac.kr

1. 서 론

대기오염의 심각성과 복합성에 대한 연구가 진전됨에 따라, 최근 들어 대기 중에 존재하는 오염 기체들에 의한 빛의 흡수가 파장에 따라 달라지는 광학적 원리에 기초한 open path 방식의 Differential Optical Absorption Spectroscopy (이하 DOAS) 시스템이 대기오염 측정에 있어 하나의 유용한 방법으로 떠오르고 있다 (Sigrist, 1993). 기존의 point 측정방법과 비교할 때 다음의 여러 측면에서 DOAS 측정방법이 갖는 의의를 찾아 볼 수 있다: (1) O_3, SO_2, NO_2, NO 등의 기체상 기준물질과 벤젠, 톨루엔, 자일렌, HONO, HCHO 등 여러 오존 전구물질 (ozone precursor)까지 실시간 동시 측정이 가능해짐으로써 시간적 측면의 제약을 극복, (2) 현장 시료 채취와 실험실 분석으로 나뉘어진 기존 화학적 방법의 기술적 어려움과 비효율성 극복, (3) point가 아닌 수백 미터에서 수 킬로미터 범위의 공간에서 선 (line) 상의 대기오염물질 농도를 측정할 수 있는 장점이 있다. 비록 아직까지 DOAS 시스템으로 측정 가능한 모든 항목에 대한 객관적 검정이 이루어지지 않았지만, 기체상 기준물질 (O_3, SO_2, NO_2)의 경우 미국 EPA등에 의한 측정방법의 성능 평가를 통해 객관적인 인증이 이루어지고 있는 추세이다. 이미 선진국에서는 DOAS 측정방식과 기존 측정방법과의 비교연구가 많이 수행되었으며 (Hebestreit *et al.*, 1999; Brocco *et al.*, 1997; Andres-hernandez *et al.*, 1996; Stutz and Platt, 1996; Hakan *et al.*, 1995; Edner *et al.*, 1993), 소각장, 공단지역, 도심지역, 터널 등 다방면에서 현장 측정이 이루어지고 있다. 국내의 경우 일부 연구 기관과 기업체에서 도입하여 연구하고 있으나, 아직 DOAS 측정방법의 검증과 성능 평가를 위한 자료가 매우 부족한 실정이다.

본 연구에서는 경기도 시화지구에서 1999년 2월부터 11월까지 10개월 동안 DOAS 시스템을 이용하여 O_3, SO_2, NO_2를 위시한 기체상 기준물질과 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등 일부 휘발성 유기화합물 측정결과를 제시하고, 기존 측정 시스템을 이용한 동시 측정 결과를 바탕으로 DOAS 측정방법과의 특성을 비교 평가하고자 한다.

2. DOAS 측정원리

DOAS 측정방식은 측정 대상 기체에 의한 빛의 흡수량이 파장에 따라 달라지는 원리를 응용한 것으로 흡광광도법의 기본 원리인 Beer-Lambert 법칙 (식 1)에 근거하여 측정대상물질에 의한 빛의 흡수, 즉 각 물질이 가지는 고유의 스펙트럼을 측정하고, 이를 해석하여 농도를 계산한다.

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\sigma(\lambda) CL] \quad (1)$$

여기서 $I_0(\lambda)$는 처음에 입사되는 빛의 강도 (intensity), $I(\lambda)$는 거리 L을 통과한 후 빛의 강도, C는 물질의 농도, $\sigma(\lambda)$는 파장 λ일 때의 흡수단면적 (absorption cross-section)이다. 식 1은 각 물질이 고유의 흡수 파장을 가지고 있어, 농도에 비례하는 빛의 흡수를 보여주는 식으로 각 물질에 대한 빛의 투과율 $\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$과 흡수 계수, 빛의 투과 길이를 알면 물질의 농도를 구할 수 있음을 의미한다. DOAS방식은 투과율 곡선의 Y축 절대치와 무관하게 스펙트럼 곡선의 파동 모양만을 이용하여 분석한다. 실제 대기의 경우, 빛은 공기 분자에 의한 레일리 산란이나 에어러솔에 의한 미산란 등에 의해서 감쇄가 일어나고, 또한 많은 물질들이 대기 중에 존재하기 때문에 이들에 의한 흡수가 없는 빛의 강도 $I_0(\lambda)$를 갖는 스펙트럼을 결정하기가 어려워 차등흡수 스펙트럼 (differential absorption spectrum)만을 고려하게 된다. 이 과정은 기존 연구에서 상세히 설명되고 있다 (김상우, 2000; Brocco *et al.*, 1997; Clark and Hester, 1994; Sigrist, 1993). 본 연구에 사용된 DOAS 시스템의 경우 실험실에서 대기질과 관련하여 간섭을 일으키는 물질이 전혀 없을 때 측정한 측정 파장영역의 배경 스펙트럼 (background spectrum)과 순수 표준기체의 표준 스펙트럼 (reference spectrum)이 운용 프로그램에 내장되어 있으며, 관측을 통하여 실제 대기질을 반영하고 있는 측정 스펙트럼 (measurement spectrum)을 얻게 된다. 측정 스펙트럼으로부터 차등흡수 스펙트럼을 얻기 위해서는 다음의 2단계를 거치게 되며, 그림 1~4는 430 nm 파장영역의 NO_2를 예로 그린 것이다: (1) 램프, 광섬유 케이블, 분광계 등에 의한 오차를 제거하기 위해

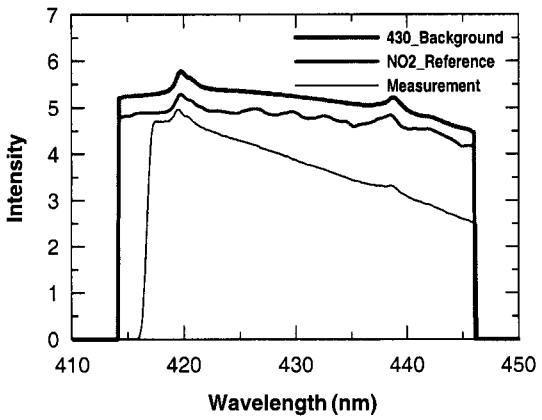

Fig. 1. Basic spectra between 410 and 450 nm, illustrating the variation of the background, NO_2 reference, and measurement intensity.

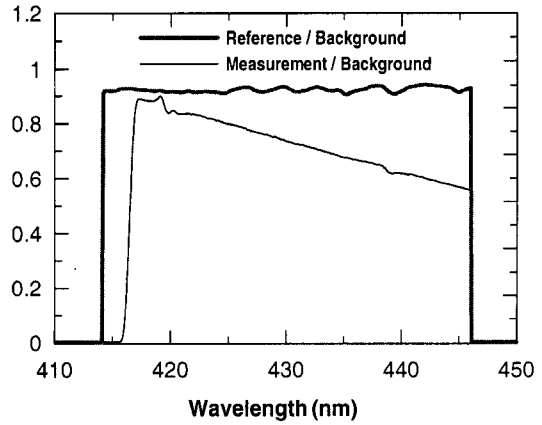

Fig. 2. The NO_2 reference spectrum and measurement spectrum which are divided by the background spectrum in Fig. 1.

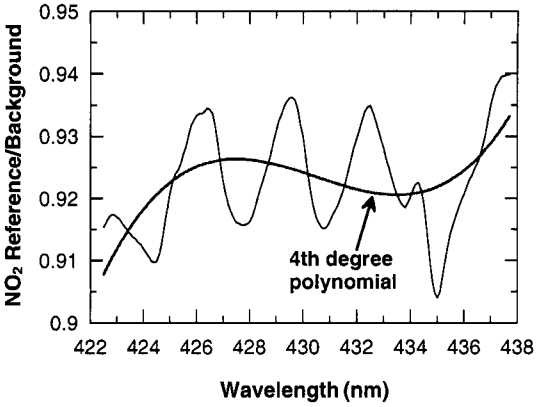

Fig. 3. Smoothed NO_2 reference spectrum of Fig. 2. (422.5 ~437.8 nm) using a 4th degree polynomial function.

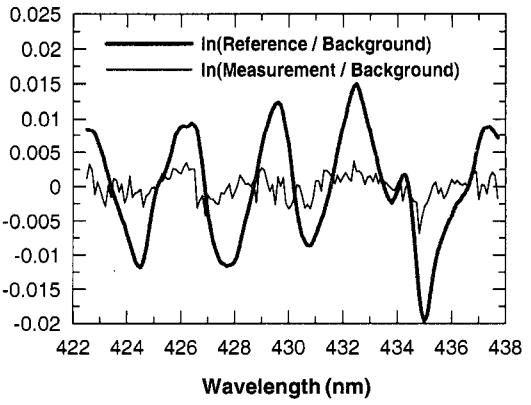

Fig. 4. Differential absorption spectra of NO_2 reference and measurement with logarithmic transformation.

측정 스펙트럼을 배경 스펙트럼으로 나눈다(그림 1과 2). 그 결과가 대기 중 물질들에 의한 총 흡수 스펙트럼 (total absorption spectrum)이다. (2) 먼지, 수분 등 대기 중에 존재하는 물질에 의한 스펙트럼의 광범위한 영향을 제거하기 위하여 적절한 계차 다항함수(통상 4차)로 회귀 분석한 후(그림 3), 그 결과에 자연로그를 취함으로써 측정 스펙트럼으로부터 차등흡수 스펙트럼[$D'_{MES}(i)$]을 얻을 수 있다(그림 4). 한편, 측정 물질의 표준 스펙트럼에 대해서도 역시 위와 동일한 과정을 거쳐 차등흡수 스펙트럼 ($D'_{REF}(i)$)이 구해진다(그림 4). 동일한 파장에서 동일한 물질의 경우 흡수단면적의 변화가 없으므로 위에서 구한 $D'_{MES}(i)$와 $D'_{REF}(i)$를 비교하여 농도를 결정하며, 이는 식 2와 같이 최소자승법을 통해 회귀 분석함으로써 최적의 $\frac{D'_{MES}(i)}{D'_{REF}(i)}$가 구해진다.

$$\sum_i \left[D'_{MES}(i) - (C \cdot L)_{MES}\left(\frac{D'(i)}{C \cdot L}\right)_{REF}\right]^2 \qquad (2)$$

따라서, 알고자하는 물질의 농도 C_{MES}는 다음 식 3과 같이 구해진다.

$$C_{MES}=\left[\frac{D'_{MES}}{D'_{REF}}\right]\cdot\frac{(C\cdot L)_{REF}}{L_{MES}} \quad (3)$$

만약, 여러 물질이 간섭을 일으킨다면 각 물질에 대한 미리 저장된 스펙트럼을 다음과 같이 최소자승법으로 회귀 분석함으로써 각 물질에 대한 농도를 구할 수 있다.

$$\sum_i\sum_j\left[D'_{MES}(i)-L_{MES}C_j\left(\frac{D'_j(i)}{C_jL_j}\right)_{REF}\right]^2 \quad (4)$$

Table 1. Wavelengths (nm) used for DOAS measurement for selected gas-phase pollutants.

Wavelength region (nm)		Species
262	250.1 ~ 277.0	O_3, BTX, Phenol
283	270.5 ~ 286.3	O_3, Styrene
300	292.7 ~ 308.9	SO_2
330	324.3 ~ 341.0	HCHO
345	335.0 ~ 357.0	HCHO
355	342.5 ~ 368.0	HONO, NO_2
430	422.5 ~ 437.8	NO_2

*Typical detection limit: about 1 ppb

3. 연구방법

DOAS 측정방법에 대한 비교 평가는 경기도 시화지구에서 DOAS 시스템과 기존 측정 시스템을 이용하여 측정된 대기오염물질 농도 자료를 토대로 실시되었으며, O_3, SO_2, NO_2를 비롯한 기체상 기준물질과 벤젠, 톨루엔 등을 포함하는 7개 휘발성 유기화합물을 중심으로 이루어졌다. 미국 Thermo Environment사가 제작한 DOAS 시스템 (model DOAS 2000)은 분광계와 연결된 광수신기와 광송신기가 하나로 결합된 형태이며, 역반사경 (retroreflector)을 이용하는 방법으로 1999년 2월부터 7월 중순까지 시화지구 내 서촌초등학교 (4층 옥상, path length 157 m), 이후 11월까지 인접한 정왕중학교 (4층 옥상, path length 182 m) 측정소에 설치, 운용되었다. 표 1은 DOAS 시스템의 파장영역별 측정 기체의 종류와 분석 범위를 나타낸 것으로, 본 연구에서는 262, 283, 300, 그리고 430 nm를 중심으로 하는 서로 다른 4개 파장영역을 각각 2분간 순환(사용자 조절가능)시키면서 O_3, SO_2, NO_2와 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등 주요 VOC 항목을 측정하였다. 한편, DOAS 자료와 기존 자료의 호환성 검증을 위하여 기존 측정 시스템을 이용하여 DOAS 측정경로의 한가운데 (center)에서 동시 측정하였다. O_3, SO_2, NO_2의 측정은 Thermo Environment사의 point sampler (각각 model 49, 43C, 42)로 1999년 10월 7일부터 11월 6일까지 이루어졌으나, 안개와 강수에 의한 영향이 없고 두 시스템의 자료가 양호한 10월 13일부터 20일 기간에 대하여 비교 분석을 하였다. 주요 휘발성 유기화합물은 흡착관 포집법을 이용하여 1999년 6월 5일 (3회)과 11월 24일 (2회)에 각각 서촌초등학교와 정왕중학교의 4층 옥상 (15 m)에서 동시 채취, GC/MS 시스템을 이용하여 분석이 이루어졌다. 양 기기의 교정은 DOAS 시스템의 경우, 매달 분광계에 대한 교정이 이루어졌으며, point sampler의 경우 측정 전 순수표준기체를 이용하여 보정이 이루어졌다.

4. 결과 및 토론

4. 1 DOAS 장기 측정 결과

표 2에는 1999년 2월 3일부터 DOAS 시스템으로부터 측정된 월평균 농도 자료가 제시되어 있다. 단순히 DOAS 시스템이 산출한 평균값을 볼 때 O_3의 경우 봄과 여름철에 21.0 ~ 27.3 ppb를 보였으나 가을철이 되면서 20 ppb 이하로 감소하는 경향을, SO_2와 NO_2는 상대적으로 겨울철에 높은 농도를 보이다가 여름에 낮은 농도를, 가을철이 되면서 다시 농도가 증가함을 볼 수 있다. 그러나, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등 일부 휘발성 유기화합물은 양과 음의 농도값을 보였으며, 이러한 측정 결과에 대한 특성은 4.2 ~ 4.4에 제시되어 있다. 물질에 의한 흡광량을 측정하여 농도를 산출하는 DOAS 측정원리상 강수나 안개가 심한 경우 빛의 소산 (extinction)이 심해져 유효한 데이터를 얻기 어려운 문제점이 존재하여 본 연구 분석시 제외하였다. 1999년 2월부터 7월까지 측정소가 위치한 서촌초등학교의 전기 공급이 불안정하여 인공 광원 (xenon lamp, 150W)을 사용하는 DOAS 시스템 특성상 결측률이 높았으나, 이러한 문제점이 개선된 8월 이후 안정적인 측정이 이루어짐을 통해 볼 때, 기본적인 측정 환경만 보장된다면 기기 설치와 보정이 간단하고 여러 물질을

Table 2. Measurement results of air pollutants by DOAS system. (unit: ppb)

Month	Feb.	Mar.	Apr.	May.	Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.
Species \ N[a)]	2058	643	1908	1019	444	647	3007	3846	4245	4677
O_3	24.57	22.25	27.30	22.43	21.00	·	23.27	16.33	15.80	10.78
SO_2	8.67	5.99	9.64	3.67	5.08	·	4.65	4.59	5.90	5.92
NO_2	45.07	59.27	40.86	40.51	31.56	·	28.92	28.93	42.30	40.90
Benzene	12.39	10.62	−4.25	−14.13	-9.82	·	−4.31	−3.99	−3.70	−4.56
Toluene	−24.62	−24.24	10.83	21.33	20.55	·	4.36	9.67	9.10	5.69
P-xylene	11.18	11.35	4.84	−0.12	0.32	·	3.75	1.46	3.60	4.63
M-xylene	21.10	21.99	26.26	23.45	21.31	·	28.21	24.77	32.50	34.84
O-xylene	3.81	−0.10	−2.21	−17.90	-13.00	·	−9.27	−17.33	−2.40	−4.88
Phenol	0.26	0.47	−0.41	−0.76	−0.8	·	−0.62	−0.62	−0.50	−0.47
Styrene	1.12	1.36	0.77	0.40	0.58	·	1.33	1.53	1.10	0.87

[a)] Number of measurements

동시 측정할 수 있는 DOAS 측정방법이 자료의 양과 시간적인 측면에서 효율적인 것으로 판단된다.

4. 2 기체상 기준물질 (O_3, SO_2, NO_2) 측정 자료의 비교

표 3과 그림 5에는 1999년 10월 13일부터 20일까지 8일간 양 측정방법으로부터 측정된 모든 결과를 요약한 통계자료와 1시간 평균농도의 시계열이 각각 제시되어 있다. NO_2는 기존 시스템의 기기 이상으로 결과를 비교할 수 없었다. 단순히 양 시스템이 산출한 평균 농도만을 기준으로 볼 때, O_3의 경우 기존 방법이 2배 정도 높은 값을, SO_2는 기존 방법이 조금 높은 값을 보였다. 즉 양 측정방법간의 차이를 DOAS를 기준으로 계산한 결과, O_3의 경우 −100%, SO_2는 −24%로 나타났으나, 그림 5에서 양 기기간의 농도 변화 경향이 O_3과 SO_2 모두 일치함을 통해 DOAS가 대기질의 변화를 잘 반영하고 있음을 알 수 있다. 양 측정방법간의 차이를 발생시키는 기본 인자를 살펴보면, 첫째로 각 기기가 지닌 검출 방법과 검출 한계, 정밀도, 기기 보정 등 기기적으로 발생할 수 있는 부분이다. 두 번째는 선(line)상의 오염물질 농도를 측정하는 DOAS 방법과 한 지점(point)의 농도를 측정하는 기존 방법이 지닌 측정 원리 차이가 중요한 인자로 작용할 것으로 보인다. 이는 각 기기가 지닌 검출능과 상관없이 기상 요소에 의한 대기의 불균질성(inhomogeneity)에 따른 오염 물질의 공간적 혼합 특성 차이와 이러한 차이에 대한 각 기기의 반응이 다르기 때문에 야기되는 문제로 볼 수 있다. 또한 측정물질의 대기 중 화학적 반응률에 따른 잔류 시간(life-time) 차이로 인한 공간적 균질성의 결여가 양 측정방법간의 농도 차이를 유발할 가능성도 있다.

Table 3. Comparison of criteria pollutant concentrations measured by DOAS and fixed point sampler from October 13 to 20, 1999. (unit: ppb)

	DOAS			Point Sampler		
	O_3	SO_2	NO_2	O_3	SO_2	NO_2
Mean	17.40	6.30	48.60	35.00	7.80	·
Median	14.18	4.28	46.89	33.70	5.50	·
Min.	1.30	0.88	13.55	3.00	0.50	·
Max.	54.81	50.76	130.38	99.70	65.00	·
SD	12.11	6.46	20.77	18.93	8.17	·
N	1249	1249	1247	1152	1152	·

이미 국외에서는 주로 양 측정방법간의 측정 결과를 이용한 상관분석을 통하여 측정 자료의 질적인 호환성 평가에 대한 연구가 많이 수행되었다 (Virkkula, 1997; Stevens and Drago, 1993). 본 연구에서 상관 분석 결과는 다음과 같다.

$$\text{DOAS}(O_3) = 0.5006 \times \text{Point Sampler}(O_3) - 0.0700$$
$$r = 0.78$$
$$\text{DOAS}(SO_2) = 0.7670 \times \text{Point Sampler}(SO_2) - 0.3116$$
$$r = 0.97$$

비교 대상 자료수가 1000개를 초과함에도 불구하고 상관계수(r)가 O_3의 경우 0.78이며, SO_2는 0.97로 거의 100%에 근접하는 높은 일치도를 확인할

수 있다. 양 측정방법으로부터 얻어진 자료를 보다 자세히 이해하기 위해서는 회귀식의 기울기와 절편값을 살펴볼 필요가 있다. 기울기의 경우 O_3은 0.50으로 DOAS 시스템이 기존 시스템의 50%를, SO_2는 0.77로 약 77% 정도를 반영하는 양 기기간 차이를 볼 수 있다. DOAS 농도가 절반 수준으로 낮게 나타나는 O_3의 경우 선행 연구 결과(Virkkula, 1997)와 다소 차이를 보인다. 이는 본 연구의 측정 지점이 시화 공단지역과 불과 수 백 미터거리에 위치하고 있으며, 측정 지점의 좌우로 공단을 출입하는 대형 화물자동차의 통행량이 아주 많은 8차선과 4차선 도로가 위치한 지리적 여건상 NO의 측정 자료가 없지만, Stevens and Drago (1993)가 지적하였듯이 자동차에서 배출된 NO가 DOAS 측정 경로에서 오존과의 급속한 반응을 일으켜 오존 농도를 감소시키는 과정에 의해 다소 영향을 받은 것으로 판단된다. 그러나, 1 : 1 대응으로부터 멀어지는 이러한 기울기의 차이는 공간적 균질성 여부를 거의 무시할 수 준이라고 가정한다면, 고농도와 저농도일 때 발생하는 기기의 민감도나 정밀도 차이 등 기기 성능에 의해 발생하는 본질적인 문제라 할 수 있다. 따라서 어느 한 기기의 농도에 대한 객관성이 인정된다고 가정한다면, 이러한 문제를 해결하기 위해서는 다른 쪽 기기의 성능 개선이 요구된다. 기울기 차이와 더불어 절편값의 차이가 가지는 의미는 그 부호에 상관없이 양 시스템의 보정 (calibration) 과정에서 영점 조정 등의 차이로부터 발생하는 오차로, 본 연구 경우 거의 영 (zero)에 가까운 수치를 보여 이러한 오차는 작은 것으로 나타났다.

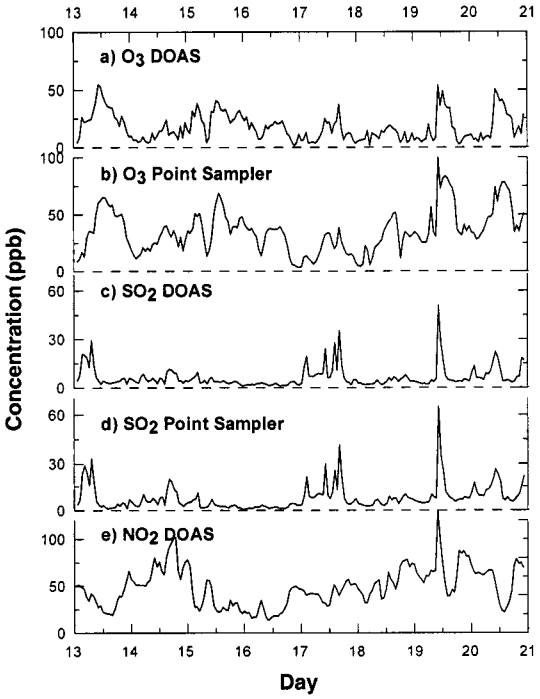

Fig. 5. Time series of DOAS and fixed point samplers of O_3, SO_2, and NO_2 obtained in Sihwa industrial area from October 13 to 20, 1999.

4. 3 휘발성 유기화합물 측정 자료의 비교

표 4는 DOAS 측정방법과 흡착관 채취법을 이용하여 1999년 6월 5일 (3회)과 11월 24일 (2회)에 측정한 휘발성 유기화합물의 농도를 나타낸 것이다. 단순히 양 측정방법에 의한 농도를 기준으로 비교해 보면, 톨루엔의 농도가 비교적 유사한 결과를 보였으나 흡착관 채취법에 의한 결과가 5회 모두 검출 한계 이하거나 아주 미량 검출된 벤젠, o-자일렌, 스티렌의 경우 DOAS 농도가 검출한계 (1 ppb)

Table 4. Comparison of VOCs measured by DOAS and adsorption sampling methods. (unit: ppb)

Sampling time / Species	June 5, 1999						November 24, 1999			
	13 : 50 ~ 14 : 05		15 : 44 ~ 15 : 54		16 : 20 ~ 16 : 35		11 : 54 ~ 12 : 54		12 : 58 ~ 13 : 59	
	D[1]	A[2]	D	A	D	A	D	A	D	A
Benzene	−13.0	BDL[3]	−20.0	BDL	−15.0	BDL	−4.7	0.8	−5.9	0.2
Toluene	36.0	29.0	33.0	22.0	36.0	28.0	30.2	7.0	11.8	5.7
P-xylene	3.4	BDL	5.6	BDL	4.3	BDL	4.4	0.8	5.9	0.3
M-xylene	26.5		9.0		14.3		29.8		31.5	
O-xylene	8.0	BDL	−6.0	BDL	−2.0	BDL	−23.6	0.4	−5.8	0.2
Styrene	0.0	BDL	0.0	BDL	0.0	BDL	−0.5	0.3	0.7	0.1

[1] DOAS method [2] Adsorption sampling methods [3] Below detection limit

이하인 영(zero) 또는 음(negative)의 농도를 보였으며, p, m-자일렌은 검출한계이하로 나온 흡착관 채취법의 농도와 상이한 결과를 보였다. 이는 4.1에서 언급한 월 평균 농도와 동일한 경향이다. 이러한 차이를 발생시키는 요인을 살펴보면, 첫째로 약 9분을 주기로 측정되는 DOAS 시스템의 2분 평균 농도와 비교 대상인 흡착관 채취법을 이용한 채취 시간(표 4 참조)의 차이에서 기인한 것으로 사료된다. 두 번째는 휘발성 유기화합물을 측정하는 260~280 nm 파장영역에는 빛을 흡수하는 많은 미량 기체들이 존재하는데, 이러한 미량 기체에 대한 DOAS 측정 방법의 세밀한 검출 능력과 이를 농도 계산 과정에서 정확히 고려할 수 있는가 하는 구조적이며 본질적인 문제를 생각할 수 있다. Volkamer *et al.* (1998)와 Hakan *et al.* (1990)은 스펙트럼 간섭현상(interference)에 의해 측정 오차가 발생할 수 있음을 지적하였으며, 본 연구의 이러한 문제점에 대한 토론은 4.4에 제시되어 있다.

4.4 DOAS 농도 계산 알고리즘 고찰

본 연구에 사용된 DOAS 시스템의 경우 미량의 휘발성 유기화합물에 대한 검출 기술의 제한성을 고려하지 않더라도, 농도 계산 알고리즘이 공개되지 않아 앞에서 언급한 부분적으로 음의 값을 보이는 휘발성 유기화합물 농도의 문제점에 대한 근본적인 원인을 찾아내는데 제한이 있었다. 따라서 DOAS 농도를 이해하기 위하여 DOAS 측정 원리(2장, 그림 1~4)를 바탕으로 3개의 스펙트럼, 즉 배경 스펙트럼, 측정 물질의 표준 스펙트럼 그리고 측정 스펙트럼을 이용한 농도 계산 알고리즘을 작성하였으며, 그림 6은 1999년 8월 24일 측정된 DOAS 농도와 알고리즘에 의한 결과를 비교하여 그린 시계열이다. 측정 파장영역에서 많은 물질에 의한 흡수가 일어나는 a)와 b)에서 O_3의 경우 농도변화양상은 일치하지만 농도차가 존재함을 볼 수 있으며, b)의 경우 그 차이가 더 미미하게 나타난 반면, 다른 물질에 의한 간섭이 상대적으로 적은 c)와 d)의 경우 DOAS와 알고리즘 결과 농도값과 변화양상이 일치함을 볼 수 있다. 그림 7은 그림 6의 a)에서 나타나는 결과의 차이를 알아보기 위해 262 nm 파장영역에서의 O_3, O_2, 휘발성 유기화합물 그리고 1999년 4월 20일 10시 7분부터 9분까지 2분 동안 측정된 측정스펙트럼의 차등흡수 스펙트럼을 250.1~277.0 nm 범위에 대해 그린 것이다. 측정스펙트럼(i.)을 보면, O_3과 O_2의 강한 흡수대가 252와 255 nm부근에서 나타나며, 휘발성 유기화합물의 강한 흡수 영역이 존재하는 264 nm보다 긴 파장영역에서는 스펙트럼이 미미한 변화를 보이는데 이는 휘발성 유기화합물의 경우 실제 대기 중에서 O_3나 O_2에 비하여 아주 미량 존재하기 때문으로 사료된다. 분석파장영

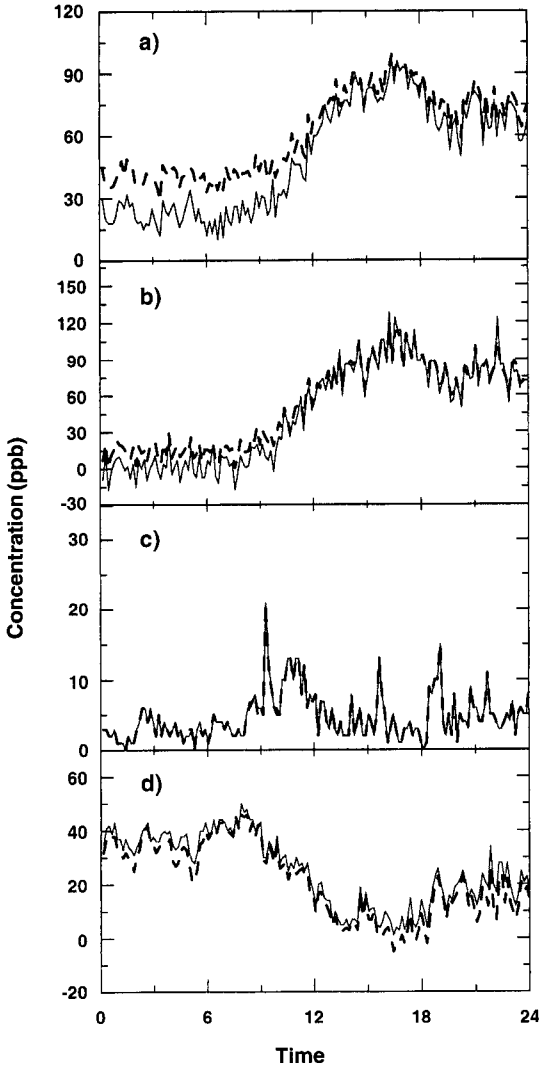

Fig. 6. Comparison of evaluated a) 262 nm O_3, b) 283 nm O_3, c) 300 nm SO_2 and d) 430 nm NO_2 concentrations with DOAS (solid line) and algorithm (dashed line) on August 24, 1999.

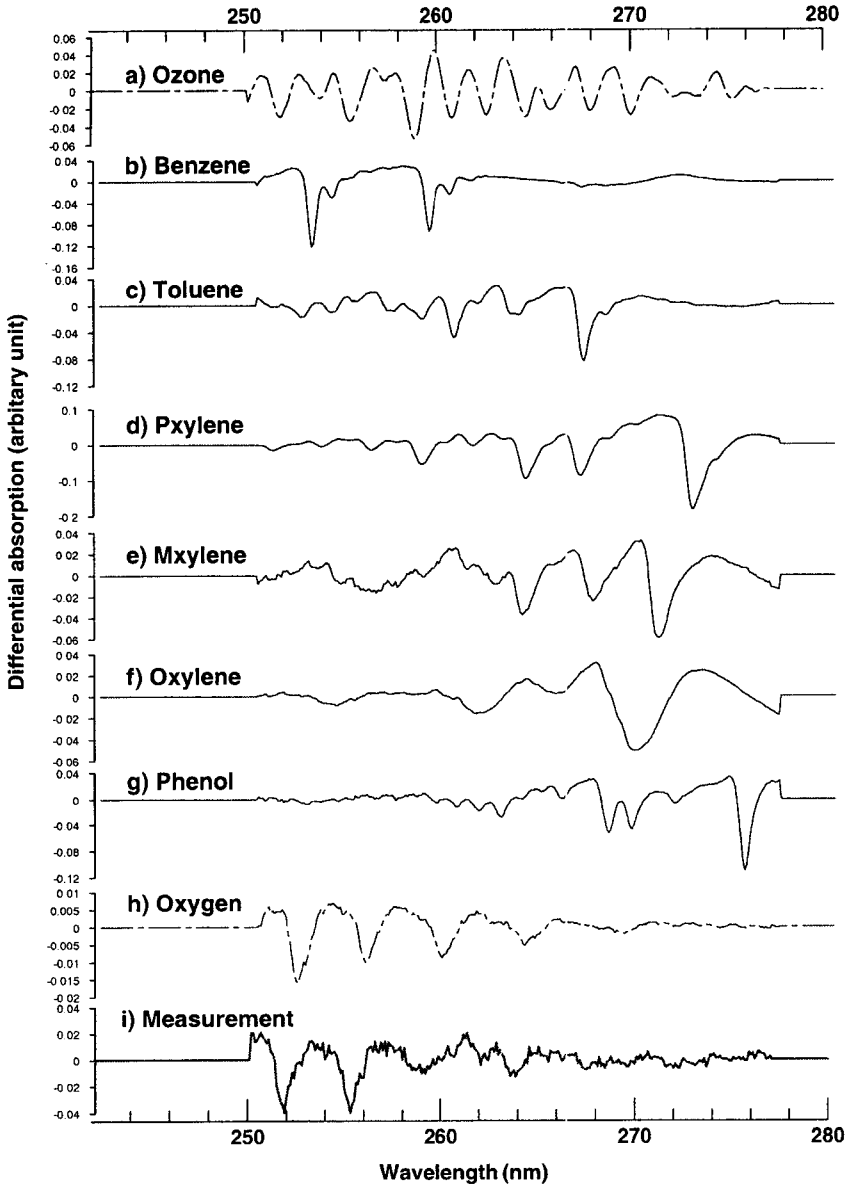

Fig. 7. Differential absorption spectra of O_3, benzene, toluene, p, m, o-xylene, phenol, O_2 and measurement after normalization with a 4th degree polynomial function and logarithmic transformation in the 250.1~277.0 nm region. The strong spectral overlap of O_3 and O_2 absorption with aromatic absorption bands is clearly visible.

역 전체에 걸쳐 흡수대가 존재하는 O_2와 O_3 그리고 휘발성 유기화합물간의 스펙트럼 중첩(overlap)으로 인한 간섭현상이 O_3과 휘발성 유기화합물의 측정에 있어 가장 큰 오차 요인이 됨을 의미한다. 또한 다른 물질에 의한 스펙트럼 간섭을 제거하는 농도 계산 과정에서 농도가 과대 또는 과소 평가 될 가능성이 있음을 암시한다. 본 연구에서 작성된 알고리즘 역시 262 nm 파장영역에서 나타나는 여러 물질에 의한 스펙트럼 중첩에 따른 간섭현상을 효과적으로 분리하지 못한 것으로 판단된다. 따라서, 향후

보다 정확한 흡수단면적의 측정과 스펙트럼 간섭현상을 최소화 할 수 있는 통계 기법에 대한 추가적인 연구가 수반되어야 할 것이다.

5. 결 론

본 연구는 open path 방식의 DOAS 시스템과 기존 측정 시스템을 이용하여 O_3, SO_2, NO_2 등 기체상 기준물질과 벤젠, 톨루엔 등을 포함하는 7개 휘발성 유기화합물을 중심으로 DOAS 측정방법의 특성을 비교 평가하였다. 연구 결과에 의하면, 일부 항목의 농도에 대한 객관적 검증이 이루어지지 않았지만 10개월의 기간동안 측정된 DOAS 자료를 통하여 DOAS 측정방법이 측정 항목과 자료의 양 그리고 시간적인 측면에서 효율적인 것으로 판단되었다. 기존 방법과의 비교에서 O_3과 SO_2는 각각 100%와 24%의 농도차가 존재함에도 불구하고, 농도 변화 경향이 일치함을 통해 양 방법간에 상당히 높은 수준의 자료 호환성이 존재함을 확인할 수 있었다. 두 방법간의 농도 차이를 야기하는 원인을 상관분석 방법을 통해 분석했을 때, 기울기의 경우 SO_2와 같은 항목은 비교적 양 시스템간의 검출능이 상당히 일치하였으나 오존의 경우 절반 수준으로 나타나는 문제점이 존재하였다. 영점 보정 등 기기 운영과 관련된 절편값은 거의 영(zero)에 근접한 값을 보였다. 그러나 비교분석의 가장 큰 차이는 휘발성 유기화합물과 같이 세밀한 검출 기술을 요구하는 미량 기체에서 가장 심각하게 드러났다. 이러한 문제는 기기의 검출능 뿐만 아니라 DOAS 농도 산출 알고리즘 작성을 통하여 O_3, O_2 그리고 서로 다른 휘발성 유기화합물간의 스펙트럼의 중첩으로 인한 간섭현상이 잠재적으로 가장 큰 오차의 요인이 됨을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 측정 물질의 표준 스펙트럼 결정과 정확한 흡수단면적의 측정, 다른 물질에 의한 스펙트럼의 간섭이 최소인 파장범위의 선정, 그리고 측정거리(path length)의 변화 등 제한적인 요소가 많았으며, 향후 O_3과 O_2에 의한 스펙트럼 간섭을 분리해내는 통계적 기법과 미량 기체에 대한 검출 기술이 향상되어야 휘발성 유기화합물의 보다 유효한 측정 자료를 얻을 수 있을 것이다. 또한 DOAS 측정방법의 효율성을 확보할 수 있는 보다 장기적인 측정 자료의 확보가 절실히 요구된다.

감사의 글

본 논문은 교육부 1998년도 기초과학연구소 학술연구조성비 (BSRI-98-5412)와 한국수자원공사의 일부 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

김상우(2000) DOAS를 이용한 대기오염 측정 및 분석, 서울대학교 석사학위논문.

Andres-hernandez M.D., J. Notholt, J. Hjorth, and O. Scherms (1996) A doas study on the origin of nitrous add at urban and non-urban sites., Atmospheric. Environment, 30(2), 175-180.

Brocco, D., R. Fratatcangeli, L. Lepore, M. Petricca, and I. Ventrone (1997) Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome., Atmospheric Environment, 31(4), 557-566.

Clark, R.J.H. and R.E. Hester (1994) Spectroscopy in Environmental Science., John Wiley & Sons Inc., 223-262.

Edner Hans, Anders Sunesson, Sune Svangerg, Lief Uneus, and Savante Wallin (1993) Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) system for urban atmospheric pollution monitoring., Applied Optics, 32(3), 327-333.

Hakan, A., Bo Galle, Hans Edner, Par Ragnarson, and Mats Rudin (1990) Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) measurement of ozone in the 280 ~290 nm wavelength Region., Applied Spectroscopy, 44(10), 1654-1658.

Hakan, A., Anders Eilard, Annika Emamuelsson, Bo Galle, Hans Edner, Par Ragnarson, and Mats Rudin (1995) Measurement of aromatic hydrocarbons with the DOAS techniques., Applied Spectroscopy, 9(9), 1254-1260.

Hebestreit, Kai, Jochen stutz, David Rosen, Valery Matveiv, Mordechai Peleg, Menachem Luria, and Ulrich Platt (1999) DOAS measurements of tropospheric bromine oxide in mid-latitudes., Science, 283, 55-57.

Sigrist, M.W. (1993) Air Monitoring by Spectroscopy Techniques, John Wiley & Sons Inc., 1-84.

Stevens, R.K. and R.J. Drago (1993) A long path differential optical absorption spectroscopy and EPA-approved fixed point methods intercomparison., Atmospheric Environment, 27(2), 231-236.

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.

Virkkula, A. (1997) Performance of a differential optical absorption spectroscopy for surface O_3 measurements in the Finnish Arctic., Atmospheric Environment, 31(4), 545-555.

Volkamer, R., T. Etzkorn, A. Geter, and U. Platt (1998) Correction of the oxygen interference with UV spectroscopic (DOAS) measurements of monocyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere., Atmospheric Environment, 32(21), 3731-3747.