

Research Article

태양 직달광 관측 자료로부터 포름알데히드 연직 농도 산출 시 흡수단면적이 미치는 영향 연구

박 경¹⁾ · 박정현²⁾ · 이한림^{ID 3)*}

Investigation of Absorption Cross-Section Effects on the Formaldehyde Column Density Retrieval from Direct Sun Measurement

Gyeong Park¹⁾ · Jeonghyeon Park²⁾ · Hanlim Lee^{ID 3)*}

Abstract: In this study, we investigated the effects of the spectral fitting window and absorption cross-section on the retrieval of the formaldehyde (HCHO) slant column density (SCD) from the direct-sun measurement of Pandora spectrometer system using differential optical absorption spectroscopy (DOAS). Pandora Level 1 data observed at Yonsei University in Seoul from October 12 to 31, 2022 were used. The HCHO column density was retrieved under eight ranges including the spectral fitting window used in the Second Cabauw Intercomparison campaign for Nitrogen Dioxide measuring Instruments (CINDI-2) and seven types of absorption cross-section composition. The spectral fitting window was selected from 336.5 to 359.0 nm with minimum residual and HCHO SCD error. When the nitrogen dioxide (NO₂) absorption cross-section at 220 K was added to the cross-section composition used in the CINDI-2 campaign among seven types, the residual and HCHO SCD error were the smallest and the HCHO column density was stably retrieved. The average HCHO SCD with the highest retrieval accuracy and the values retrieved under other conditions differed from a minimum of 4% to a maximum of 40%.

Keywords: Formaldehyde, Pandora, Differential optical absorption spectroscopy

요약: 본 연구에서는 Pandora spectrometer system의 태양 직달광 관측 자료로부터 차등흡수분광법(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)을 이용하여 포름알데히드(formaldehyde)의 경사칼럼농도(slant column density, SCD)를 산출할 때 스펙트럼 피팅(spectrum fitting) 파장 구간 및 흡수단면적이 산출에 미치는 영향을 조

Received August 13, 2023; Revised August 22, 2023; Accepted August 23, 2023; Published online October 31, 2023

¹⁾ 부경대학교 지구환경시스템과학부 공간정보시스템공학전공 석사과정생(Master Student, Major of Spatial Information Engineering, Division of Earth Environmental System Sciences, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea)

²⁾ 부경대학교 지구환경시스템과학부 공간정보시스템공학전공 박사과정생(PhD Student, Major of Spatial Information Engineering, Division of Earth Environmental System Sciences, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea)

³⁾ 부경대학교 지구환경시스템과학부 공간정보시스템공학전공 교수(Professor, Major of Spatial Information Engineering, Division of Earth Environmental System Sciences, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea)

* Corresponding author: Hanlim Lee (hlee@pknu.ac.kr)

Copyright © 2023 by The Korean Society of Remote Sensing. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

사하였다. 2022년 10월 12일에서 31일까지 서울 연세대학교에서 관측한 Pandora Level 1 자료를 사용하였다. The second Cabauw Intercomparison campaign for Nitrogen Dioxide measuring Instruments (CINDI-2)에서 사용하는 스펙트럼 피팅 파장 구간을 포함한 8가지 범위 및 흡수단면적 구성 7종을 기반으로 포름알데히드 칼럼농도를 산출하였다. 스펙트럼 피팅 파장 구간은 8가지 범위 중 336.5-359.0 nm 구간에서 피팅 후 잔여 신호와 포름알데히드 산출 오차가 최소로 확인되었다. 흡수단면적 구성 7종 중 CINDI-2 캠페인에서 사용하는 흡수단면적에 이산화질소 흡수단면적(220 K)을 추가하여 사용한 경우에 피팅 후 잔여 신호와 포름알데히드 산출 오차가 가장 작았으며 포름알데히드 농도가 안정적으로 산출되었다. 산출 정확도가 가장 높은 경우의 평균 포름알데히드 경사칼럼농도와 그 외 조건들에서 산출된 값들은 최소 4%에서 최대 40%까지 차이를 보였다.

주요어: 포름알데히드, Pandora, 차등흡수분광법

1. 서론

포름알데히드(formaldehyde)는 대류권 대기화학 사이클링의 중요한 구성요소이다. 대기오염물질인 포름알데히드는 산불과 같은 화재(Andreae and Merlet, 2001)와 화석 연료 연소(Olivier et al., 2003) 등에 의한 직접적인 배출로 매우 적은 부분이 발생하고, 주로 대기 중에서 메탄과 비메탄 휘발성 유기 화합물의 화학적 분해에 의해 발생한다(Palmer et al., 2003). 포름알데히드는 5시간 이내의 비교적 짧은 대기 수명(Jiménez et al., 2000)에도 불구하고 대기 중 탄화수소의 산화 속도를 증가시키는 중간 생성물 중 하나이다. 탄화수소의 증가는 오존 형성을 유발하므로 포름알데히드는 대류권 하부에서 광화학 스모그 형성에 기여한다(Heckel et al., 2005). 포름알데히드는 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서 발암성 등급1로 재분류되었고(IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2006) 장기간 노출 시에는 눈, 피부와 호흡기에 질환이 발생할 수 있다(Kim et al., 2011).

포름알데히드의 경우 planet boundary layer 부근 화학반응과 광화학 스모그 형성에 중요한 역할을 하고 발암 의심 물질로 구분됨에도 불구하고 국내 기준의 대기환경기준물질에 포함되지 않아서(환경정책기본법시행령 [시행일: 2022.12.06], [별표1] 환경기준(제2조 관련)) 지상 in-situ 장비를 이용한 관측소의 개수가 현저히 적다. 이로 인해 넓은 범위의 포름알데히드 분포나 농도에 대한 정보를 얻기가 어렵고 대류권 하부의 지표 가까이에서 발생하는 포름알데히드의 영향을 알 수가 없다. 따라서 넓은 범위의 포름알데히드를 모니터링 하기 위

하여 위성을 이용한 포름알데히드 원격 측정이 활발히 이루어지고 있다. 위성을 이용한 포름알데히드 측정은 1995년에 발사된 European Remote Sensing-2 (ERS-2) 위성의 Global Ozone Monitoring Experiment (GOME; Palmer et al., 2001) 센서를 시작으로, Environment Satellite (ENVISAT)의 SCanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmospheric CartographY (SCIAMACHY; Wittrock et al., 2006)를 이용하여 각각 2011년, 2012년까지 진행되었고, Aura 위성의 Ozone Monitoring Instrument (OMI; Millet et al., 2008), Meteorological Operational (MetOp-A, MetOp-B) 위성의 GOME-2 (Hewson et al., 2012), Suomi National Polar-orbiting Partnership (Suomi NPP) 위성의 Ozone Mapping and Profiler Suite (OMPS), Sentinel-5 Precursor (S5P) 위성의 TROPOspheric Monitoring Instrument (TROPOMI; De Smedt et al., 2018)가 현재까지 수행하고 있다. 2020년부터 정지궤도 위성인 천리안 2B호의 환경탐재체인 Geostationary Environment Monitoring Spectrometer (GEMS; Kwon et al., 2019)와 2023년 4월에 발사된 Intelsat 40e (IS-40e) 위성의 Tropospheric Emissions: Monitoring of Pollution (TEMPO; Zoogman et al., 2017) 센서를 이용하여 한반도/동아시아 지역과 북미 지역의 포름알데히드 측정이 이루어지고 있다. 위성 기반의 원격 관측은 짧은 시간 동안 넓은 영역을 관측할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 지상 플랫폼에서 관측을 수행하는 Pandora나 Multi-AXis Differential Optical Absorption Spectroscopy (MAX-DOAS)와 비교하여 지표에 주로 존재하는 포름알데히드에 대해 위성 센서의 민감도가 더 낮은 경향이 있고, 이는 포름알데히드 산출의 불확실성을 증가시키는 요인이 된다. 위성 기반의 원격 관측 연구가 지속적으로

개발되고 발전되면서 위성으로 측정된 포름알데히드 농도를 검증하기 위한 지상 기반 원격 관측의 필요성 또한 높아지고 있다.

지상 기반의 원격 관측 장비 중 하나인 Pandora는 태양 직달광을 관측하는 분광 장비이다. 태양 직달광 관측은 대기질량인자(air mass factor, AMF)를 태양천정각(solar zenith angle, SZA)으로 계산할 수 있고, 이를 이용하여 대기질량인자에 대한 불확실성 없이 경사칼럼농도를 연직칼럼농도(vertical column density, VCD)로 변환할 수 있다. 그리고 태양 직달광 관측은 태양 산란광 관측과 달리 정교한 복사 전달 계산이 필요하지 않고 ring 효과의 영향을 받지 않는다는 장점이 있다(Herman et al., 2009). 현재 Pandora Global Network (PGN)에서 Pandora의 태양 직달광 관측으로부터 산출된 이산화질소, 오존, 이산화황과 포름알데히드 자료를 제공하고 있다. Park et al. (2018)은 처음으로 Pandora의 태양 직달광 관측 자료를 이용하여 포름알데히드의 칼럼농도를 산출하였다. Spinei et al. (2018)은 Pandora의 경통에서 발생하는 포름알데히드 영향 문제를 해결한 Pandora의 관측 자료를 이용하여 처음으로 포름알데히드의 칼럼농도를 산출하였다. 이후 Pandora의 포름알데히드 데이터와 OMI 위성 센서 및 The Korea-United States Air Quality Study (KORUS-AQ) 캠페인의 DC-8 항공 데이터와의 비교 연구(Herman et al., 2018)가 보고되었다.

PGN의 Pandora 스펙트로미터(spectrometer) 시스템은 자외선과 가시광선 영역의 태양 직달광을 광원으로 사용한다. 본 연구에서는 차등흡수분광법(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)을 활용해서 직달광 광원으로부터 측정된 복사휘도를 이용하여 포름알데히드를 산출하였다. 차등흡수분광법과 basic optical absorption spectroscopy (BOAS) 등의 분광 피팅 방법을 이용하여 산출할 경우 사용하는 스펙트럼 피팅 파장 구간과 흡수단면적에 따라 포름알데히드의 경사칼럼농도가 달라질 수 있다. 앞서 언급된 선행 연구에서도 각각 사용된 스펙트럼 피팅 파장 구간과 흡수단면적의 차이가 있다. 본 연구에서는 차등흡수분광법을 이용하여 포름알데히드의 경사칼럼농도 및 연직칼럼농도를 산출하였으며, 칼럼농도 산출에 대한 스펙트럼 피팅 파장 구간 및 흡수단면적의 영향을 조사하였다.

2. 연구 자료 및 방법

2.1. 연구 지역 및 자료

본 연구에서 사용한 Pandora 지상관측 장비는 서울 연세대학교(37.5644°N, 126.9340°E)에서 2022년 10월 12일부터 2022년 10월 31일까지 태양 직달광 관측을 수행하였다. Pandora는 Avantes 사의 2048×64 pixels charge-coupled device (CCD) 분광기가 400 μm 코어 직경의 단일 광섬유 케이블을 통해 광학 헤드 센서에 연결되어 있으며, 280–525 nm의 파장 범위에서 0.6 nm의 full width at half maximum (FWHM)으로 관측이 가능하다(Spinei et al., 2018). 최대 1.6°의 field of view (FOV)로 태양 직달광을 측정할 수 있다. 본 연구에서는 2022년 10월 12일부터 31일까지 관측된 Level 1 자료를 사용하였다. PGN에서 제공하는 Level 1 자료는 Level 0 자료에서 총 9개의 보정(Dark, Non-linearity, Latency, Flat field, Conversion to count rates, Temperature, Stray light, Sensitivity, Wavelength correction) 과정을 거쳐 생성된다. 태양 산란광에 의한 효과가 미미한 경우인 태양천정각이 80° 미만으로 측정된 자료를 활용하였다.

2.2. 연구 방법

본 연구에서는 다양한 스펙트럼 피팅 파장 구간 및 흡수단면적에 따른 포름알데히드의 경사칼럼농도를 산출하기 위해 차등흡수분광법(Stutz and Plattz, 1996)을 이용하였다. 차등흡수분광법은 기체의 흡광도가 빛이 지나가는 경로의 농도 및 두께에 비례한다는 Beer-Lambert 법칙을 기반으로 광경로 상에 존재하는 특정 기체의 농도를 산출하는 방식이다. 산출하고자 하는 기체의 흡수 특성이 강한 파장 구간 내에 흡수 스펙트럼을 가지는 각 기체 흡수단면적의 파장에 대한 빠른 변화와 느린 변화의 특성을 구분하여 경사칼럼농도를 산출한다. 경사칼럼농도는 광원과 센서 사이의 광경로 상에 존재하는 대상 기체 분자들을 광경로 상 거리로 적산한 값이다. 본 연구에서는 차등흡수분광법을 기반으로 하는 QDOAS 소프트웨어(Dancaert et al., 2017)를 사용하여 Pandora Level 1 자료로부터 포름알데히드의 경사칼럼농도를 산출하였다. 레퍼런스 스펙트럼은 관측 기간 중 포름알데히드 농도가 가장 낮고 맑았던 10월 26일 정오 시간의 관측 자료를 사용하였다. 산출에 사용된 모든 흡수단면

적은 Pandora의 FWHM인 0.6 nm로 합성곱(convolution)되었고 이산화질소(NO₂) 및 오존(O₃) 흡수단면적은 QDOAS 소프트웨어를 사용하여 I₀ 보정을 수행하였다. 다항식 계산 차수(polynomial degree)와 offset은 CINDI-2 캠페인(Kreher et al., 2020)에서 사용된 것과 동일하게 각각 5차와 1차를 사용하였다.

2.2.1. 경사칼럼농도 산출을 위한 스펙트럼 피팅 파장 구간 선정

스펙트럼 피팅 파장 구간은 선행 연구에서 사용된 파장 구간들에 대한 산출 민감도 테스트를 기반으로 선택하였다. Table 1은 본 연구에서 스펙트럼 피팅 파장 구간에 따른 테스트를 진행하기 위해 선행 연구를 기반으로 선정된 파장 구간을 나타낸다. Pandonia global network (PGN)의 태양 직달광 관측을 통해 포름알데히드 농도를 산출하는 알고리즘(Cede, 2020)에서 사용하고 있는 파장 구간과 CINDI-2 캠페인에서 장비 간 비교를 위해 사용되었던 파장 구간을 이용하였고(Kreher et al., 2020), 지상 관측 장비를 이용하여 포름알데히드의 칼럼농도를 산출한 선행논문에서 사용된 파장 구간 6개를 테스트 후보에 포함하였다(Park et al., 2018; Lee et al., 2015; Li et al., 2013; Spinei et al., 2018; Franco et al., 2015; Herman et al., 2018).

각각의 파장 구간들은 포름알데히드의 흡수 특성이 드러나는 322–360 nm 사이에서 10–30 nm의 길이를 가진다. 8개의 파장 구간에 대해 스펙트럼 피팅 잔차와 포름알데히드 산출 오차를 조사하였다(Fig. 1).

스펙트럼 피팅 파장구간의 길이가 25 nm 이상인 경우, 그렇지 않은 경우에 비해 포름알데히드 경사칼럼농도 산출 오차가 낮지만 피팅 후 잔여 신호가 크고 잔여 신호와 산출 오차의 표준편차가 크다. 피팅 후 잔여 신호가 클수록 스펙트럼 피팅을 통해 설명되지 않는 신호가 큰 것을 의미하므로 포름알데히드 경사칼럼농도 산출에 대한 불확실성이 커진다. 이에 따라 파장구간의 길이가 25 nm 이상인 파장 구간은 제외하였다. 파장구간의 길이가 제일 짧은 경우에는 잔여 신호가 작지만 산출 오차가 가장 크고 표준편차 또한 큰 것을 확인할 수 있다. 파장구간의 길이가 20 nm 초반대인 나머지 경우들은 잔여 신호와 산출 오차의 차이가 각각 최대 3.4%와 3.1% 차이로 큰 차이를 보이지 않았다. 안정적인 포름알데히드 경사칼럼농도 산출을 위해 스펙트럼 피팅

Table 1. List of the spectral fitting window candidates

Study	Fitting window (nm)	Interval (nm)
CINDI-2 (Kreher et al., 2020)	336.5–359.0	22.5
PGN algorithm (Cede, 2020)	322.5–359.2	36.7
Park et al. (2018)	332.5–350.0	17.5
Lee et al. (2015)	335.0–357.0	22.0
Li et al. (2013)	335.0–358.0	23.0
Spinei et al. (2018)	332.0–359.0	27.0
Franco et al. (2015)	328.5–358.0	29.5
Herman et al. (2018)	324.0–360.0	36.0

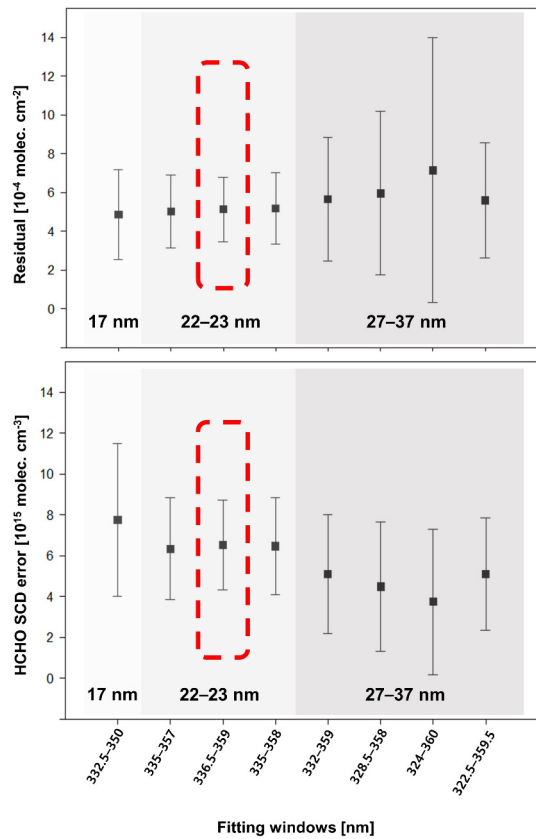


Fig. 1. Spectral residual and HCHO SCD errors of 8 spectral fitting window candidates.

파장 구간에 따른 피팅 잔여 신호와 포름알데히드 산출 오차를 조사하였고, 잔여 신호의 표준편차와 산출 오차의 표준편차, 산출된 자료의 개수를 함께 고려하였다. 이에 따라 본 연구에서는 스펙트럼 피팅 파장 구간을 CINDI-2 캠페인에서 포름알데히드 칼럼농도 산출에 사용되었던 336.5–359.0 nm로 선택하였다.

Table 2. List of the absorption cross-section used by each case

Case	Absorption cross-section	Study
CINDI-2	HCHO: 298 K (Meller and Moorgat, 2000) NO ₂ : 294 K (Vandaele et al., 1998) O ₃ : 223 K, 243 K (Serdyuchenko et al., 2014) O ₄ : 293 K (Thalman and Volkamer, 2013) BrO: 223 K (Fleischmann et al., 2004)	CINDI-2 campaign (Kreher et al., 2020)
Case 1	NO ₂ 추가: 220 K (Vandaele et al., 1998)	PGN algorithm (Cede, 2020) Park et al. (2018) Spinei et al. (2018)
Case 2	O ₃ 변경: 223 K, 243 K (Bogumil et al., 2003)	Park et al. (2018)
Case 3	O ₄ 변경: 263 K (Hermans et al., 2003)	Spinei et al. (2018)
Case 4	BrO 제외	Park et al. (2018) Spinei et al. (2018)
Case 5	SO ₂ 추가: 298 K (Vandaele et al., 2009)	PGN algorithm (Cede, 2020)
Case 6	HONO 추가: 263 K (Stutz et al., 2000)	PGN algorithm (Cede, 2020)

2.2.2. 경사칼럼농도 산출에 사용된 흡수단면적 구성

본 연구에서는 흡수단면적에 따른 산출 정확도를 조사하기 위해 CINDI-2 캠페인에서 포름알데히드 농도 산출에 사용되었던 흡수단면적 구성을 기준으로 포름알데히드의 칼럼농도를 산출한 선행 연구에서 사용된 흡수단면적 구성으로 변경하였고, Pandora의 태양 직달광 관측 자료를 이용하여 테스트를 진행하였다. Table 2는 본 연구에서 흡수단면적에 따른 영향을 조사하기 위해 사용한 CINDI-2 캠페인의 흡수단면적 구성과 각 구성별 흡수단면적의 변화를 보여준다.

CINDI-2 캠페인(Kreher et al., 2020)에서는 HCHO (298 K; Meller and Moorgat, 2000), NO₂ (294 K; Vandaele et al., 1998), O₃ (223 K, 243 K; Serdyuchenko et al., 2014), O₄ (293 K; Thalman and Volkamer, 2013), BrO (223 K; Fleischmann et al., 2004)를 사용하였다.

PGN 알고리즘(Cede, 2020)과 Spinei et al. (2018), Park et al. (2018)에서는 NO₂ 흡수단면적을 적용할 때 294 K와 220 K를 함께 사용하였으므로 첫 번째 케이스는 220 K에서의 NO₂ 흡수단면적을 추가로 적용하였다. 두 번째 케이스는 Park et al. (2018)이 사용한 O₃ 흡수단면적으로 변경하였고, 세 번째 케이스는 Spinei et al. (2018)에서 사용된 O₄ 흡수단면적을 적용하였다. 네 번째 케이스에서는 Park et al. (2018), Spinei et al. (2018)에서와 같이 BrO 흡수단면적을 제외하였고, 다섯 번째와 여섯 번째 케이스에서는 각각 PGN 알고리즘에서 사용한 SO₂ 흡수단면적과 HONO 흡수단면적을 추가하였다.

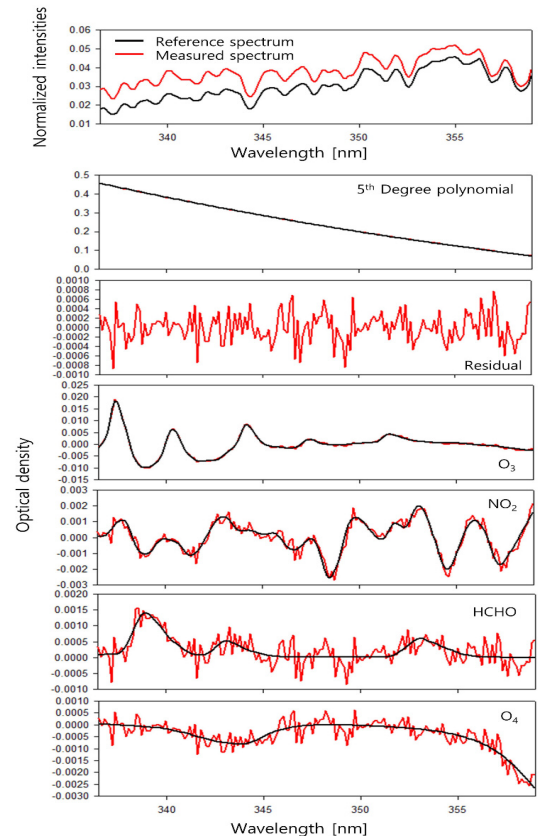


Fig. 2. A deconvolution example of the DOAS spectrum for the retrieved HCHO SCD. Black lines represent the absorption signal and red lines represent the sum of the absorption signal and the fit residual. The spectrum was obtained at 16:35 p.m. (local time) on October 12, 2022. The reference spectrum was obtained at 12:00 p.m. (local time) on October 26, 2022.

Fig. 2는 2022년 10월 12일 오후 4시 25분(local time) 자료에서 포름알데히드 경사칼럼농도를 산출하기 위해 사용된 차등 흡수분광법 스펙트럼의 디콘볼루션(deconvolution) 예시를 보여준다. 해당 자료에서 포름알데히드 경사칼럼농도는 2.49×10^{16} molec. cm^{-3} 로 산출되었다.

2.2.3. 연직칼럼농도 산출을 위한 대기질량인자 계산

태양 직달광 관측에서 대기질량인자는 기하학적 대기질량인자로 태양천정각을 이용하여 계산이 가능하다. 포름알데히드 경사칼럼농도를 계산된 대기질량인자로 나누면 포름알데히드 연직칼럼농도를 산출할 수 있다.

3. 연구결과 및 토의

본 연구에서는 Table 2의 흡수단면적 구성들을 QDOAS 소프트웨어에 입력하여 포름알데히드 경사칼럼농도를 산출하였다. 그리고 계산된 대기질량인자를 이용하여 연직칼럼농도로 변환하였다. 7개의 구성으로 산출된 각각의 포름알데히드 칼럼농도 산출 결과는 Table 3과 같다.

CINDI-2 조건과 Case 1의 결과를 비교하면 산출 개수는 큰 차이가 없지만 Case 1이 9개 더 많이 산출되었고 피팅 후 잔여 신호와 포름알데히드 산출 오차 또한 Case 1이 더 낮다. Case 2, Case 3, Case 4의 결과를 Case 1의 결과와 비교하면 산출 개수는 더 적고 잔여 신호와 산출 오차는 더 크다. Case 5와 Case 6의 결과는 Case 1의 결과보다 산출 개수가 많지만 13개 이하로 큰 차이가 나지 않고, 잔여 신호와 산출 오차는 Case 1의 결과보다 더

크다. Case 1의 결과는 피팅 잔여 신호와 포름알데히드 산출 오차가 4.64×10^{-4} molec. cm^{-2} 와 5.70×10^{16} molec. cm^{-3} 로 가장 낮은 결과를 보여주었다. 따라서, CINDI-2 캠페인에서 사용된 구성에 220 K에서의 NO_2 흡수단면적(Vandaele et al., 1998)을 추가한 Case 1의 경우가 포름알데히드 산출이 가장 안정적으로 되었다는 것을 확인할 수 있다. Case 1의 결과는 CINDI-2 캠페인 구성의 결과보다 피팅 후 잔여 신호는 8.84% 감소하였고 포름알데히드 경사칼럼농도 산출 오차는 8.95% 감소하였다.

Fig. 3과 Fig. 4는 각각 포름알데히드 경사칼럼농도와 연직칼럼농도의 시계열 그래프를 나타낸다. Case 1의 평균 연직칼럼농도는 CINDI-2 조건의 평균 연직칼럼농도보다 5.4% 높게 산출되었다. 연구기간 동안 CINDI-2 조건 아래 산출된 최고 농도는 5.82×10^{16} molec. cm^{-2} 이었고 Case 1의 산출 결과에서도 동일한 농도로 산출되었다. Case 1과 CINDI-2 조건은 평균 칼럼농도의 차이가 작고 Fig. 3과 Fig. 4의 그래프 (a) 상으로도 유사한 양상을 보인다. Fig. 3과 Fig. 4의 (b)에서 Case 5와 Case 6의 경우 CINDI-2 보다 평균적으로 높은 농도를 보인다. Case 5의 평균 칼럼농도가 가장 높고 Case 1 보다 연직칼럼농도의 평균은 15.1% 높다. CINDI-2 조건 아래 최고 농도가 산출된 자료에서 Case 5의 산출 결과는 5.96×10^{16} molec. cm^{-2} 으로 더 높게 산출되었다. 하지만 평균 칼럼농도가 가장 낮은 Case 4에서는 5.50×10^{16} molec. cm^{-2} 으로 더 낮게 산출되었다. Fig. 3과 Fig. 4의 (b)에서도 Case 4의 산출 결과가 비교적 낮다는 것을 확인할 수 있다. Case 3과 Case 4의 경우에는 산출 개수가 적으며 10월 13일에서 14일까지 포름알데히드가 저농도일 때 Case 1에 비해 각각 72.6%와 86.8% 더 낮은 칼럼농도가 산출되었다.

Table 3. The results retrieved with absorption cross-section composition of each case

Case	No. of data	Residual (molec. cm^{-2})	HCHO SCD ($\times 10^{16}$ molec. cm^{-3})	SCD error ($\times 10^{16}$ molec. cm^{-3})	HCHO VCD ($\times 10^{15}$ molec. cm^{-2})
CINDI-2	1290	5.09×10^{-4}	1.78	6.26	8.52
Case 1	1299	4.64×10^{-4}	1.86	5.70	9.01
Case 2	1186	5.18×10^{-4}	1.50	6.22	7.19
Case 3	988	5.29×10^{-4}	1.43	6.58	6.29
Case 4	965	5.36×10^{-4}	1.11	6.05	4.92
Case 5	1312	4.96×10^{-4}	2.18	6.41	10.61
Case 6	1305	5.02×10^{-4}	1.96	6.69	9.49

^{a)} molec. represents molecules.

Fig. 3과 Fig. 4의 그래프 (a)의 Case 3과 (b)의 Case 4를 보면 현저히 낮은 분포를 확인할 수 있다.

위에서 언급한 바와 같이 Case 1의 산출 정확도와 피

팅 품질이 가장 좋은 결과를 보였다. 이에 따라 본 연구에서는 각 케이스별 흡수단면적 변화에 따른 산출 결과를 비교하기 위해 Case 1을 기준으로 각 케이스별 상

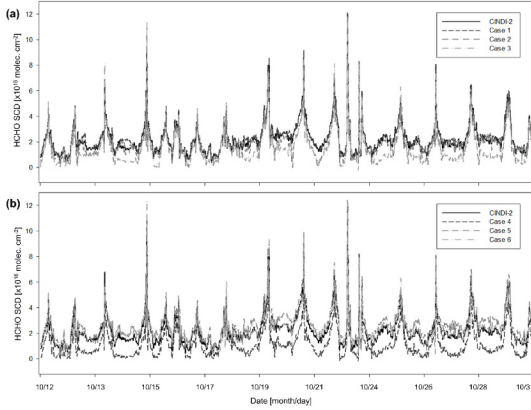


Fig. 3. Time series of HCHO SCDs depending on the type of absorption cross-sections. (a) CIDINI-2 and Case 1, Case 2, Case 3. (b) CINDI-2 and Case 4, Case 5, Case 6.

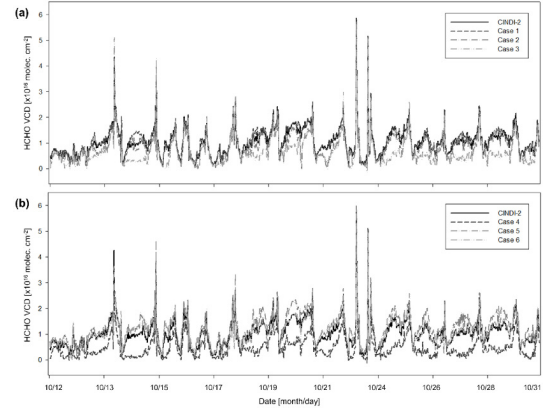


Fig. 4. Time series of HCHO VCDs depending on the type of absorption cross-sections. (a) CIDINI-2 and Case 1, Case 2, Case 3. (b) CINDI-2 and Case 4, Case 5, Case 6.

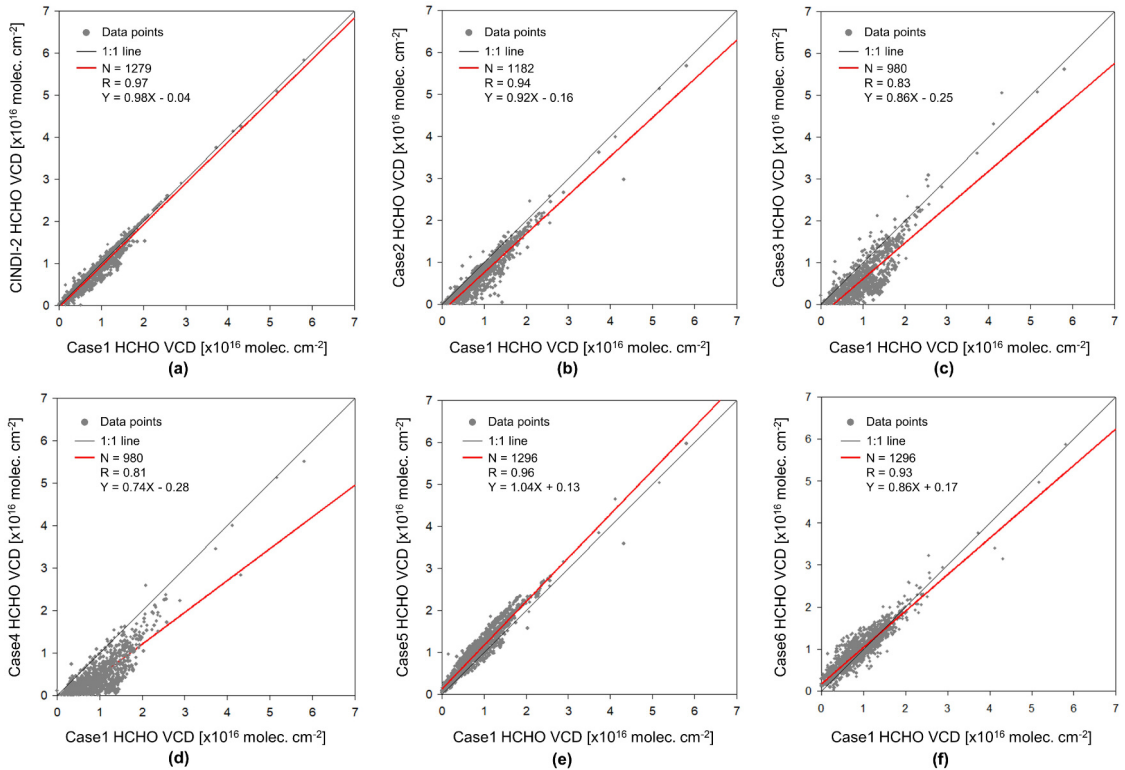


Fig. 5. Scatter plots of HCHO VCDs retrieved by Case 1 and HCHO VCDs retrieved by other cases. (a) Case 1 and CIDINI-2, (b) Case 1 and Case 2, (c) Case 1 and Case 3, (d) Case 1 and Case 4, (e) Case 1 and Case 5, and (f) Case 1 and Case 6.

관관계 분석을 수행하였다(Fig. 5).

본 연구에서는 모든 케이스에서 동일한 포름알데히드 흡수단면적(Meller and Moorgat, 2000)을 사용하였고 이외 다른 흡수단면적에 변화를 주었기 때문에 비교를 통하여 다른 흡수단면적의 변화가 포름알데히드 농도 산출에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 5의 결과를 보면 R이 0.81-0.97로 모든 흡수단면적 구성에서 높은 상관성을 보인다. Fig. 5(a)-(d)의 경우 CINDI-2 조건과 Case 2, Case 3, Case 4는 Case 1에 비해 포름알데히드 연직칼럼 농도를 과소평가한다는 것을 알 수 있다. CINDI-2 조건은 기울기가 0.98로 상당히 유사한 결과를 보였고 O₄를 변경한 Case 3과 BrO를 제외한 Case 4는 기울기가 0.9 미만으로 비교적 값의 차이를 보였다. Fig. 5(e)는 SO₂를 추가한 Case 5의 결과가 Case 1에 비해 포름알데히드 연직칼럼 농도를 과대평가하는 경향을 보이며 R이 0.96으로 상당히 높은 상관관계를 나타낸다. HONO를 추가한 Case 6의 경우 다른 케이스들과 다르게 저농도에서 과대평가하였고 약 1.2×10¹⁶ molec. cm⁻² 보다 큰 농도에서 과소평가하는 결과를 보여주었다. CIDNI-2 조건으로 산출한 경우에 R이 0.97로 가장 높았고 BrO를 제외한 Case 4의 경우 0.81로 R이 가장 낮았다. Table 4에서 자세한 통계 분석 결과를 확인할 수 있다.

Table 4. The result of correlation analysis between HCHO VCDs*

Case	No. of data	Correlation coefficient (R)	Slope	Interceptor
CINDI-2	1279	0.97	0.98	-0.04
Case 2	1182	0.94	0.92	-0.16
Case 3	980	0.83	0.86	-0.25
Case 4	980	0.81	0.74	-0.28
Case 5	1296	0.96	1.04	0.13
Case 6	1296	0.93	0.86	0.17

* VCDs retrieved with absorption cross-section composition of Case 1 and HCHO VCD retrieved with absorption cross-section composition of other cases.

4. 결론

본 연구에서는 연세대학교에서 운영 중인 Pandora 태양 직달광 관측 자료를 이용하여 스펙트럼 피팅 과정

구간 및 흡수단면적이 포름알데히드의 경사칼럼농도 산출에 미치는 영향을 조사하였다. 포름알데히드의 흡수 특성이 드러나는 322-360 nm 사이에서 10-30 nm의 범위를 가지는 8개의 파장 구간에 따른 경사칼럼농도 산출 결과의 차이 및 안정도를 계산하였다. CINDI-2 캠페인에서 사용된 336.5-359.0 nm를 사용하였을 때 포름알데히드 칼럼농도의 산출 개수도 많고 가장 안정적으로 산출되었다. 흡수단면적 7가지 구성에 대해 포름알데히드의 평균 경사칼럼농도는 1.11×10¹⁶-2.18×10¹⁶ molec. cm⁻³으로, 평균 연직칼럼농도는 4.92×10¹⁵-10.61×10¹⁵ molec. cm⁻²으로 산출되었다. 흡수단면적 영향의 경우 HCHO (298 K; Meller and Moorgat, 2000), O₃ (223 K, 243 K; Serdyuchenko et al., 2014), NO₂ (298 K, 220 K; Vandaele et al., 1998), O₄ (293 K; Thalman and Volkamer, 2013), BrO (223 K; Fleischmann et al., 2004)을 사용하였을 때 피팅 후 잔여 신호와 포름알데히드 산출오차가 가장 낮고 정확하게 산출되었다. 흡수단면적 구성에서 산출 대상인 포름알데히드의 흡수단면적은 고정하고 간섭물질의 흡수단면적만 변화하였을 때 산출된 경사칼럼농도들은 0.81-0.97의 높은 상관성을 보여주었다. CINDI-2 캠페인에서 제시한 흡수단면적에서 NO₂ 흡수단면적 (220 K; Vandaele et al., 1998)을 추가한 경우에 SO₂ 흡수단면적(298K; Vandaele et al., 2009)을 추가한 경우를 제외한 다른 경우보다 포름알데히드의 농도가 조금 더 높게 산출되는 것을 알 수 있었다.

사사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2021년)에 의하여 연구되었습니다.

Conflict of Interest

No potential conflict of interest relevant to this article was reported.

References

- Andreae, M. O., and Merlet, P., 2001. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(4), 955–966. <https://doi.org/10.1029/2000GB001382>
- Bogumil, K., Orphal, J., Homann, T., Voigt, S., Spietz, P., Fleischmann, O. C. et al., 2003. 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. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157(2–3), 167–184. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00062-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00062-5)
- Cede, A., 2020. *Manual for Blick software suite 1.8* (Manual version 1.8-1). LuftBlick Earth Observation Technologies. https://www.pandonia-global-network.org/wp-content/uploads/2020/12/BlickSoftwareSuite_Manual_v1-8-1.pdf
- Danckaert, T., Fayt, C., Van Roozendael, M., De Smedt, I., Letocart, V., Merlaud, A., and Pinardi, G., 2017. *QDOAS software user manual* (Version 3.2). Royal Belgian Institute for Space Aeronomy (BIRA-IASB). https://uv-vis.aeronomie.be/software/QDOAS/QDOAS_manual.pdf
- De Smedt, I., Theys, N., Yu, H., Danckaert, T., Lerot, C., Compemolle, S. et al., 2018. Algorithm theoretical baseline for formaldehyde retrievals from S5P TROPOMI and from the QA4ECV project. *Atmospheric Measurement Techniques*, 11(4), 2395–2426. <https://doi.org/10.5194/amt-11-2395-2018>
- Fleischmann, O. C., Hartmann, M., Burrows, J. P., and Orphal, J., 2004. New ultraviolet absorption cross-sections of BrO at atmospheric temperatures measured by time-windowing Fourier transform spectroscopy. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168(1–2), 117–132. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.03.026>
- Franco, B., Hendrick, F., Van Roozendael, M., Müller, J. F., Stavrou, T., Marais, E. A. et al., 2015. Retrievals of formaldehyde from ground-based FTIR and MAX-DOAS observations at the Jungfraujoch station and comparisons with GEOS-Chem and IMAGES model simulations. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(4), 1733–1756. <https://doi.org/10.5194/amt-8-1733-2015>
- Heckel, A., Richter, A., Tarsu, T., Wittrock, F., Hak, C., Pundt, I., Junkermann, W., and Burrows, J. P., 2005. MAX-DOAS measurements of formaldehyde in the Po-Valley. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(4), 909–918. <https://doi.org/10.5194/acp-5-909-2005>
- Hermans, C., Vandaele, A. C., Fally, S., Carleer, M., Colin, R., Coquart, B. et al., 2003. Absorption cross-section of the collision-induced bands of oxygen from the UV to the NIR. In: Camy-Peyret, C., Vigasin, A.A. (eds.), *Weakly interacting molecular pairs: Unconventional absorbers of radiation in the atmosphere*, NATO science series, Springer, pp. 193–202. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0025-3_16
- Herman, J., Cede, A., Spinei, E., Mount, G., Tzortziou, M., and Abuhassan, N., 2009. NO₂ column amounts from ground-based Pandora and MFDOAS spectrometers using the direct-sun DOAS technique: Intercomparisons and application to OMI validation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114(D13). <https://doi.org/10.1029/2009JD011848>
- Herman, J., Spinei, E., Fried, A., Kim, J., Kim, J., Kim, W. et al., 2018. NO₂ and HCHO measurements in Korea from 2012 to 2016 from Pandora spectrometer instruments compared with OMI retrievals and with aircraft measurements during the KORUS-AQ campaign. *Atmospheric Measurement Techniques*, 11(8), 4583–4603. <https://doi.org/10.5194/amt-11-4583-2018>
- Hewson, W., Bösch, H., Barkley, M. P., and De Smedt, I., 2012. Characterisation of GOME-2 formaldehyde retrieval sensitivity. *Atmospheric Measurement*

- Techniques*, 6, 371–386. <https://doi.org/10.5194/amt-6-371-2013>
- IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2006. Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 88, 1–478.
- Jiménez, R., Martilli, A., Balin, I., Van den Bergh, H., Calpini, B., Larsen, B., Favaro, G., and Kita, D., 2000. Measurement of formaldehyde (HCHO) by DOAS: Intercomparison to DNPH measurements and interpretation from Eulerian model calculations. In *Proceedings of A&WMA 93rd Annual Conference*, Salt Lake City, UT, USA, June 18–22, vol. 829, pp. 2996–3010.
- Kim, K. H., Jahan, S. A., and Lee, J. T., 2011. Exposure to formaldehyde and its potential human health hazards. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 29(4), 277–299. <https://doi.org/10.1080/10590501.2011.629972>
- Kreher, K., Van Roozendaal, M., Hendrick, F., Apituley, A., Dimitropoulou, E., Frieß, U. et al., 2020. Intercomparison of NO₂, O₄, O₃ and HCHO slant column measurements by MAX-DOAS and zenith-sky UV–visible spectrometers during CINDI-2. *Atmospheric Measurement Techniques*, 13(5), 2169–2208. <https://doi.org/10.5194/amt-13-2169-2020>
- Kwon, H. A., Park, R. J., González Abad, G., Chance, K., Kurosu, T. P., Kim, J. et al., 2019. Description of a formaldehyde retrieval algorithm for the Geostationary Environment Monitoring Spectrometer (GEMS). *Atmospheric Measurement Techniques*, 12(7), 3551–3571. <https://doi.org/10.5194/amt-12-3551-2019>
- Lee, H., Ryu, J., Irie, H., Jang, S. H., Park, J., Choi, W., and Hong, H., 2015. Investigations of the diurnal variation of vertical HCHO profiles based on MAX-DOAS measurements in Beijing: Comparisons with OMI vertical column data. *Atmosphere*, 6(11), 1816–1832. <https://doi.org/10.3390/atmos6111816>
- Li, X., Brauers, T., Hofzumahaus, A., Lu, K., Li, Y. P., Shao, M. et al., 2013. MAX-DOAS measurements of NO₂, HCHO and CHOCHO at a rural site in Southern China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(4), 2133–2151. <https://doi.org/10.5194/acp-13-2133-2013>
- Meller, R., and Moortgat, G. K., 2000. Temperature dependence of the absorption cross sections of formaldehyde between 223 and 323 K in the wavelength range 225–375 nm. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105(D6), 7089–7101. <https://doi.org/10.1029/1999JD901074>
- Millet, D. B., Jacob, D. J., Boersma, K. F., Fu, T. M., Kurosu, T. P., Chance, K., and Guenther, A., 2008. Spatial distribution of isoprene emissions from North America derived from formaldehyde column measurements by the OMI satellite sensor. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D2). <https://doi.org/10.1029/2007JD008950>
- Olivier, J., Peters, J., Granier, C., Petron, G., Müller, J. F., and Wallens, S., 2003. *Present and future surface emissions of atmospheric compounds* (POET Rep. 2, EU Proj. EVK2-1999, 11).
- Palmer, P. I., Jacob, D. J., Chance, K., Martin, R. V., Spurr, R. J., Kurosu, T. P. et al., 2001. Air mass factor formulation for spectroscopic measurements from satellites: Application to formaldehyde retrievals from the Global Ozone Monitoring Experiment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D13), 14539–14550. <https://doi.org/10.1029/2000JD900772>
- Palmer, P. I., Jacob, D. J., Fiore, A. M., Martin, R. V., Chance, K., and Kurosu, T. P., 2003. Mapping isoprene emissions over North America using formaldehyde column observations from space. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D6), 4180. <https://doi.org/10.1029/2002JD002153>
- Park, J., Lee, H., Kim, J., Herman, J., Kim, W., Hong, H.

- et al., 2018. Retrieval accuracy of HCHO vertical column density from ground-based direct-sun measurement and first HCHO column measurement using Pandora. *Remote Sensing*, 10(2), 173. <https://doi.org/10.3390/rs10020173>
- Serdyuchenko, A., Gorshelev, V., Weber, M., Chehade, W., and Burrows, J. P., 2014. High spectral resolution ozone absorption cross-sections – Part 2: Temperature dependence. *Atmospheric Measurement Techniques*, 7(2), 625–636. <https://doi.org/10.5194/amt-7-625-2014>
- Spinei, E., Whitehill, A., Fried, A., Tiefengraber, M., Knepp, T. N., Herndon, S. et al., 2018. The first evaluation of formaldehyde column observations by improved Pandora spectrometers during the KORUS-AQ field study. *Atmospheric Measurement Techniques*, 11(9), 4943–4961. <https://doi.org/10.5194/amt-11-4943-2018>
- Stutz, J., and Platt, U., 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. <https://doi.org/10.1364/AO.35.006041>
- Stutz, J., Kim, E. S., Platt, U., Bruno, P., Perrino, C., and Febo, A., 2000. UV-visible absorption cross sections of nitrous acid. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105(D11), 14585–14592. <https://doi.org/10.1029/2000JD900003>
- Thalman, R., and Volkamer, R., 2013. Temperature dependent absorption cross-sections of O₂-O₂ collision pairs between 340 and 630 nm and at atmospherically relevant pressure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(37), 15371–15381. <https://doi.org/10.1039/C3CP50968K>
- Vandaele, A. C., Hermans, C., Simon, P. C., Carleer, M., Colin, R., Fally, S. et al., 1998. Measurements of the NO₂ absorption cross-section from 42,000 cm⁻¹ to 10,000 cm⁻¹ (238–1,000 nm) at 220 K and 294 K. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 59(3–5), 171–184. [https://doi.org/10.1016/S0022-4073\(97\)00168-4](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(97)00168-4)
- Vandaele, A. C., Hermans, C., and Fally, S., 2009. Fourier transform measurements of SO₂ absorption cross sections: II.: Temperature dependence in the 29,000–44,000 cm⁻¹ (227–345 nm) region. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(18), 2115–2126. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.05.006>
- Wittrock, F., Richter, A., Oetjen, H., Burrows, J. P., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S. et al., 2006. Simultaneous global observations of glyoxal and formaldehyde from space. *Geophysical Research Letters*, 33(16). <https://doi.org/10.1029/2006GL026310>
- Zoogman, P., Liu, X., Suleiman, R. M., Pennington, W. F., Flittner, D. E., Al-Saadi, J. A. et al., 2017. Tropospheric emissions: Monitoring of pollution (TEMPO). *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 186, 17–39. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.05.008>