AS2) DOAS system과 기존측정망 시스템의 장기관측결과 해석 : 반포지역을 중심으로 한 기준성가스 오염물질의 농도비교

Long-term assessment of criteria pollutant concentrations determined by DOAS and conventional measurement techniques

김기현 · 김민영*
세종대학교 지구과학과*, 서울시 보건환경연구원

1. 서론

대기 중에 존재하는 오염물질들을 광학적 원리에 기초하여 open path 방식으로 관측할 수 있는 Differential Optical Absorption Spectroscopy (이하 DOAS) 시스템은 대기오염관측의 기본적인 관념을 타파할 수 있는 하나의 대안으로 떠오르고 있다 (Lindqvist et al., 1990). 비록 아직까지 이러한 시스템으로 분석가능한 모든 관측대상물질들에 대한 검정방식의 객관성이 확보되지는 않고 있지만, SO_2, O_3, NO_2를 포함하는 일부 기준성 항목들의 경우 미국의 EPA나 독일의 TUV와 같은 기관들에 의해 공인받았을 정도로 측정방식의 객관성을 인정받는 추세에 있다. 또한 관측대상물질이 benzene, toluene, xylene 등을 위시한 다수의 ozone precursor로 까지 확장가능하기 때문에, 현재 국내에서 진행되고 있는 PAMS (photochemical assessment monitoring system)의 구축에 있어서도 보조적 (또는 주도적) 관측시스템으로서의 역할이 기대된다. 구미는 물론 홍콩, 태국 등을 위시한 아시아 권역에서도, DOAS 방식의 우수성이나 호환성 등에 대한 검정이 대기 분야를 연구하는 많은 단체나 개인들에 의해 이루어지고 있다. 실제로 이러한 선진분석방식의 도입은 여러 가지 관점에서 그 의의를 찾아 볼 수 있다: (1) 채취와 분석이 따로 따로 분리된 형태로 이루어지는 기존의 "실험실-의존형" 관측방식이 지닌 분석 화학적 측면의 비효율성의 극복, (2) 수분 (minute)단위의 resolution으로 오염물질의 거동을 관측가능케 하므로써 시간적 측면의 제한성을 극복하였다는 측정시스템의 우월성 외에도, (3) 수백 미터 (또는 수 킬로미터) 범위를 포괄하는 범 광역적 규모의 농도분포를 관측할 수 있는 "선오염" 관측방식의 보급을 촉진할 수 있는 계기를 제공하였다는 점을 간과하지 않을 수 없다.

실제 이러한 분석방식의 현장적용은 다수의 구미국가들에서 여러 가지 유형으로 이루어지고 있다. 예를 들어, 인접국가간 오염물질의 월경성 이동에 대한 관측 (fence monitoring system), 항만이나 공항과 같은 기간시설물의 오염도 관측, 소각장, 터널, 폐광지역과 같은 오염유발시설물에 대한 항시관측 등으로까지 그 범위를 확장해 가고 있다. 구미각국에서 이러한 시스템의 운용이 다방면에서 이루어지는 작금의 상황에도 불구하고 (Martini et al., 1994), 국내의 경우 DOAS system은 아직까지 일부 대기업 및 공공기관 등에서 연구용으로 활용되고 있을 뿐이다. 따라서 그 운용의 폭이 사실상 대단히 제한적인 상황이고, 결과적으로 이러한 방식의 객관성을 검정할 수 있는 DB의 구축이 대단히 취약한 실정이다. 특히 단순히 기존 자료와의 호환성에 대한 검정을 위해서 뿐 아니라, 시스템의 결측률이나 운용의 효율성 등을 평가하기 위해서는 장기적 관측결과자료에 대한 확보가 대단히 중요한 의미를 내포한다. 본 연구에서는 서울시가 관할하는 반포의 대기오염 관측점을 중심으로 1999년 6월부터 2000년 8월까지 14개월의 기간동안 기존 측정망의 관측시스템과 DOAS 시스템을 이용하여 SO_2, NO_2, O_3를 위시한 주요 기준성 오염물질에 대한 관측결과를 토대로 양 시스템의 측정특성을 비교 평가 하고자 하였다.

2. 연구방법

비교분석은 서울시가 관리 운영하는 서울시 반포동의 기존 대기오염 측정망을 중심으로 1999년 6월부터 2000년 8월 기간까지 두 개의 독립적인 시스템을 이용하여 1시간 단위로 정리된 대기오염물질 농도자료를 토대로 실시되었다. 기기는 반포동의 동사무소 옥상에 설치된 기존 측정망 시스템과 광학적 분

시스템인 DOAS를 이용하여 SO_2, NO_2, O_3 등을 중심으로 이루어졌다. 전자의 경우, 키모토사가 제작한 MCSAM-2 system으로서 SO_2, NO_2, O_3 의 분석은 각각 model 331b, 258, 813 시스템으로 이루어졌다. 반면 비교 분석에 활용된 DOAS system은 Sweden Opsis 사가 제작한 "광송신기 (EM 150)·광수신기 (RE 150)"가 결합된 "송수신시스템 (ER 150)"과 이로부터 확보된 spectrum을 분석할 수 있는 "광분석시스템 (AR 500)"이 연계된 모델이다. 기기는 반포동사무소의 옥상에 설치된 RE 150과 AR 500이 결합된 시스템과 500여 미터 거리에 떨어진 광원 EM 150으로 구성되었다. DOAS system은 비교대상인 SO_2, NO_2, O_3의 3가지 항목 외에도 benzene, toluene, m-xylene, p-xylene, o-xylene 등을 포함하는 5가지의 VOC 항목을 추가로 관측하였다. 본 연구에서는 분석대상을 위의 3가지 항목으로 국한하고, 주요 VOC 항목에 대한 연구결과의 평가는 추후 논문에서 제시하고자 한다. 이에 반해 국내 대기오염 관측망의 주 사양으로 간주되는 MCSAM-2의 경우, 위 3가지 항목 외에도 일반적인 성분들의 분석이 일상적으로 이루어졌다. 양 기기에 대한 교정은 DOAS system의 경우, 최초 설치 시점인 99년 6월 경에 한차례 그리고 2000년 3월경에 또 한차례 이루어졌다. MCSAM 2의 경우, 일반적으로 국가 (또는 시·도) 주관으로 관리되는 정기적인 일정에 준하여 표정작업이 이루어졌다. 위 3가지 항목에 대해 양 기기가 지닌 분석화학적 특성이나 기본 변수들에 대한 정의 등은 본 필진이 준비 중인 논문에서 보다 더 자세히 제시하고자 한다 (김기현, 김민영, 2000).

3. 결과 및 토론

표 1에는 99년 6월 18일 이래 양 시스템으로부터 관측된 모든 결과를 요약한 통계자료가 제시되었다. 기타 관련 변수들에 대한 결과는 표 2 이하에 모두 제시되었다. 단순히 양 시스템이 산출한 평균값만을 기준으로 볼 때, SO_2의 경우 기존시스템이 약간 높은 값을 보였고 나머지 두 항목의 경우 DOAS에서 높은 결과를 보였다. 양자간의 차이를 DOAS를 기준으로 %값으로 계산한 결과, SO_2는 -5.2%, NO_2는 +19.3%, O_3는 29.6%로 나타났다. 단순히 이러한 결과에 준해서 보면, SO_2에서 양자간의 차이가 가장 작은데 반해, O_3가 가장 큰 것으로 나타났다. 절대값으로 이들 3항목에 대한 양 시스템의 차이를 평균하면 대략 18% 정도의 차이가 존재한다는 것을 알 수 있다.

일단 이러한 차이를 발생시키는 근본요인을 설명하기 위해서는 두 가지의 관점에서 주목해 볼 필요가 있다. 우선 각 시스템이 개별적으로 내재한 분석 화학적 uncertainty로부터 파생된 bias가 중요할 수 있다. 두 번째로는 각 방식이 지닌 운용원리의 차이 (예를 들어, point-oriented (기존 방식) 혹은 line-oriented detection system (DOAS 방식))와 같은 요인들이 중요한 인자로 작용할 수 있을 듯 하다. 첫 번째 인자의 경우, 각각의 기기가 지닌 정밀도, 정확도, 검출한계 등을 포괄하는 검출능의 차이로 인해 기기적으로 발생할 수 있는 부분이다. 두 번째 인자의 경우, 기기의 검출능과 상관없이 오염물질의 공간적 혼합 특성의 차이가 다르고, 각 기기가 이러한 변화에 대응하는 기준이 다르기 때문에 야기되는 문제라고 할 수 있다. 우선 앞서 지목한 기기적 bias가 최소화된 상황에서 후자의 경우와 관련된 factor를 보다 일반화하면 다음과 같이 접근할 수 있다. 우선 원활한 mixing이 가능한 기상적인 조건으로 공간적인 균질성이 확보될 경우, 양자간의 관측결과가 상대적으로 높은 일치도를 보일 것을 가정할 수 있다. 이와 같은 기작의 가능성은 이미 Martini et al. (1994)등에 의해 제시된 바 있다. 또 다른 관점에서 관측대상인 화학물질의 반응성에 따라 (reactivity 등의 차이로) 공간적 균질성이 떨어지는 물질의 경우, 양자간의 일치도는 상대적으로 떨어질 수 있다는 것을 가정할 수도 있다.

이미 국외에서 진행된 선행 비교 연구결과 들을 보면, 양 분석시스템의 질적인 호환성을 평가하는 방식으로 상관분석의 결과를 면밀하게 분석한 경우들을 발견할 수 있다. 양 시스템의 자료를 이용한 상관분석결과는 다음과 같다.

$$SO_2(MS2) = 0.6385\ SO_2(DOAS) + 2.0985\ (r^2 = 0.7894)$$
$$NO_2(MS2) = 0.6548\ NO_2(DOAS) + 7.437\ (r^2 = 0.7687)$$
$$O_3(MS2) = 1.0359\ O_3(DOAS) - 7.7885\ (r^2 = 0.7944)$$

여기서 MS2는 MCSAM을 의미한다.

공히 대응자료수가 8000개를 초과하는 자료집단 임에도 불구하고 높은 일치도를 보여 준다는 것을 확인할 수 있다. 항목의 차이에 상관없이 모든 경우에서, 상관계수(r)가 0.9에 근접하는 - 즉 90%에 가까운 일치도를 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 항목에 따라 상관성에 큰 차이가 나타난 외국의 선행연구 결과들과는 어느 정도 차이가 나타난다 (Casavant and Kamme, 1992). 이 들 자료를 보다 객관적으로 평가하기 위해 다음과 같은 접근방식을 이용할 수 있다. 만약 앞에서 언급한 두 가지 요인 중, 다수 분석자료의 확보를 통해 공간적 균질성 여부로 인한 uncertainty가 거의 무시할 수준이라고 보고, 대부분의 오차는 기기적 문제로부터 발생한다고 가정해 보자. 이 때 각 시스템을 보다 세부적으로 이해하기 위해, 상관분석으로부터 도출된 기울기와 절편값을 자세히 평가해 볼 필요가 있다. 우선 기울기의 경우, O_3이 1.0에 근접하여 양 시스템간의 1:1 대응을 확인할 수 있다. 반면에 나머지 두 항목의 경우, 기울기가 0.65에 인접하여 MCSAM이 DOAS의 65% 정도를 반영할 정도로 양자간의 검출도의 차이를 발견할 수 있다. 두 항목에서 발견되는 것과 같이 기울기 1로부터 멀어지는 현상은 기기에 내재된 spanning system의 직선성 (linearity: 고농도 부분에서)과 감응도 (sensitivity: 저농도 부분에서)의 차이 등에 의해 야기되는 보다 구조적이고 본질적인 문제라고 볼 수 있다. 만약 어느 한쪽의 농도가 객관성을 확보한 상황이라고 가정한다면, 이러한 부분의 문제를 해결하기 위해서는 다른 쪽 기기의 성능개선이 수반되어야 할 것이다.

이처럼 기울기 값의 차이에서 발견되는 요인들에 덧붙여 절편 값의 차이도 중요한 의미를 내포한다. 양의 방향 또는 음의 방향에 상관없이 0을 벗어나는 절편 값은 양 시스템의 calibration 단계 등에서 zeroing system의 차이 등으로부터 야기되는 오차로서, 절대적 성격이 강한 오차의 의미를 지닌다고 할 수 있다. 이런 부분에 대한 평가는 보다 정확도와 객관성이 확보된 제 3의 분석 시스템 등을 활용하여, calibration 기법 등을 향상하는 방식으로 보정의 수준을 향상시킬 수 있을 것이다. 이러한 오차를 정량적으로 비교하기 위한 한 가지 방편으로, zeroing system 의 오차도를 단순히 "절편/DOAS 평균농도"의 방식으로 산출해 볼 수 있다. 이에 따르면, SO_2는 42.2%, NO_2는 15.3%, O_3는 -30%를 기록하였다. SO_2의 경우, 유난히 큰 오차가 발생하는 이유로는 SO_2의 절대농도가 검출한계에 가까워 MCSAM system이 저농도에서 검출제한성이 확장된데 따른 결과로 보인다. (반포의 MCSAM 2사양은 ppb 대에서 관측되는 SO_2 농도의 유효숫자가 소수점 이하로 확장되지 않는다는 제한이 있다.)

4. 결론

본 연구는 open path 방식의 DOAS system과 기존 측정 망을 대표하는 MCSAM system을 이용하여 가장 보편적인 관측대상인 SO_2, NO_2, O_3의 농도관측결과를 14개월의 기간동안 비교 평가하는 방식으로 이루어졌다. 본 연구결과에 따르면, 오염물질간 절대적 농도차이가 평균 18% 정도로 존재한다는 사실에도 불구하고, 양 방식 간에는 상당히 높은 수준의 호환성이 존재한다는 것을 확인할 수 있다. 양자간의 절대적 농도차이를 야기하는 원인은 상관분석과 같은 방식에 준하여 분석했을 때, 이미 외국의 선행연구에서 발견된 수준 이상으로 높은 일치성이 확인되었다. (r값 ~ 0.9, N > 8000). Slope의 특성 등을 기준으로 비교할 때, O_3과 같은 항목에서 양 시스템의 검출능이 상당 수준 일치한다는 점을 확인하였다. Zeroing function과 관련된 절대치의 차이는 운용상 극복할 수 있는 오차로 사료된다. 그러나 비교분석의 가장 큰 차이는 일단 현재 SO_2와 같이 검출기술에 가장 제한성이 높은 항목에서 가장 심각하게 드러났다. 이러한 부분적인 문제들에도 불구하고, 양 계측시스템이 지닌 높은 호환성의 확인은 향후 open path 방식의 도입에 청신호로 작용할 것으로 보인다. 참고로 양 시스템의 계측특성에 대한 세부분석은 본 연구진의 후속논문에서 보다 자세히 다룰 계획이다 (김기현, 김민영 2000).

감사의 글 DOAS 자료정리를 위해 밤샘작업을 아끼지 않은 세종대학교의 오상인 군, 반포지역의 자료관리에 노고를 아끼지 않으신 서울시 보건환경연구원의 이상훈님에게 감사드립니다.

참고문헌

Casavant, A R & Kamme, CJ (1992) An inter-comparison of sulfur dioxide, nitrogen dioxide, and ozone with DOAS. A&WMA International conference on Optical Remote Sensing and Applications to Environmental Safety Problems, Houston, TX, April 1992.

Lindqbist, O and Schager, and Goteborg S.(1990) Continuous measurements of mercury in flue gases from waste incinerators and combustion plants. VDI Berichte 838, May 1990.

Martini, L, Sladknovic, R, Slemr, F. and Werle, P. (1994) Monitoring of air pollutants: Long term intercomparison of DOAS with conventional techniques. The 87th A&WMA annual meeting and exhibition.

김기현, 김민영 (2000, in prep) Comparative analysis of data quality using DOAS and MCSAM-2.

Table 1. Comparison of three criteria pollutant concentrations measured from this study.

	DOAS data			Conventional (MCSAM-2)		
	SO_2	NO_2	O_3	SO_2	NO_2	O_3
Mean	4.97	48.61	25.70	5.23	39.23	18.08
Median	3.99	45.62	20.35	5.00	37.00	11.00
SD	4.06	23.57	17.38	3.00	18.15	19.77
Min	0.00	0.00	3.13	1.00	4.00	0.00
Max	32.70	147.04	123.21	25.00	130.00	146.00
N	8568	8573	8573	10136	9898	9982
CI(90%)	0.07	0.42	0.31	0.05	0.30	0.33

where CI=confidence interval and all concentrations in ppb.

Table2. A statistical summary of concurrently determined pollutant species (MCSAM-2).

	PM10	NO	NO_x	CH_4	NMHC	THC	CO
Mean	53.84	37.02	76.25	201.64	26.35	227.99	6.66
Median	44.00	17.00	56.00	194.00	20.00	214.00	5.00
SD	37.65	51.08	63.39	32.08	24.25	50.03	5.25
Min	1.00	1.00	7.00	2.00	0.00	2.00	0.00
Max	532.00	470.00	575.00	823.00	378.00	985.00	41.00
N	10080	9898	9898	9892	9892	9892	10000
CI(90%)	0.62	0.84	1.05	0.53	0.40	0.83	0.09

where CI=confidence interval and all concentrations in ppb except CO in ppm and PM in $\mu g/m^3$.