

장기관측자료를 이용한 DOAS와 점측정 분석시스템의 바이어스 구조에 대한 평가

Compatibility of DOAS and Conventional Point Monitoring System Through an Evaluation of Bias Structures Using Long-term Measurement Data in Seoul

김 기 현* · 김 민 영¹⁾

세종대학교 지구정보학과 대기환경연구실, ¹⁾서울시 보건환경연구원

(2000년 10월 13일 접수, 2001년 10월 10일 채택)

Ki-Hyun Kim* and Min-Young Kim¹⁾

*Atmospheric Environment Laboratory, Department of Geoinformation Sciences, Sejong University,
Seoul, Korea, ¹⁾Seoul Metropolitan Institute of Public Health and Environment, Seoul, Korea*

(Received 13 October 2000; accepted 10 October 2001)

Abstract

To make an assessment of the compatibility between DOAS and conventional point monitoring system (MCSAM-2: MS2), we investigated the concentrations of three criteria pollutants which include SO₂, NO₂, and O₃ from a national monitoring station in Seoul during the periods of June 1999~August 2000. The average concentration values for the whole study period derived from hourly concentration data sets of those three species indicated that the mean differences between the two methods can be approximated as 18%. When the bias structure of two systems was evaluated through the computation of percent difference (PD) between the two such as $(C_{DOAS} - C_{conventional})/C_{DOAS} * 100$, differences between the two systems appeared to be quite systematic among different compounds. While the mode of bias peaked at 0~20% or 20~40% in terms of PD values, the cause of such positive bias mainly arised from generally enhanced concentration values of DOAS system. The structure of bias among different species was further assessed through linear regression analysis. Results of the analysis indicated that the dominant portions of differences observed from two monitoring systems can be accounted for by the systematic differences in their spanning and zeroing systems.

$$SO_2 (MS2) = 0.6385 SO_2 (DOAS) + 2.0985 (r^2 = 0.7894)$$

$$NO_2 (MS2) = 0.6548 NO_2 (DOAS) + 7.437 (r^2 = 0.7687)$$

$$O_3 (MS2) = 1.0359 O_3 (DOAS) - 7.7885 (r^2 = 0.7944)$$

The findings of slope values at around 0.64~0.65 from two species suggest that DOAS should respond more sensitively in upper bound concentration range. The offset values apart from zero indicate that more deliberate

* Corresponding author

Tel : +82-(0)2-3408-3233, E-mail : khkim@sejong.ac.kr

comparison needs to be made between these monitoring systems. However, based on the existence of strong correlations from at least 8,000 data points for each species of comparison, we were able to conclude that the compatibility of two monitoring systems is highly significant. With the improvement of calibration techniques for the DOAS system, its applicability for routine monitoring of airborne pollutant species is expected to be quite extendable.

Key words : open path, optical, absorption, spectral analysis, conventional point monitoring

1. 서 론

Differential Optical Absorption Spectroscopy (이하 DOAS) system과 같은 측정방식의 도입은 일상적으로 이루어지는 대기오염물질의 상시관측분야에서 여러 가지 새로운 가능성을 제시하고 있다. DOAS 방식을 응용하면, 빛이 투과할 수 있는 모든 open path상에 존재하는 오염물질을 순간적으로 측정하는 것이 가능하다. 이와 같은 기기의 개발은 대략 다음과 같은 광학적 원리에 기초한다고 할 수 있다. 공기 중에 존재하는 모든 오염물질들은 각각 특정한 파장대 또는 파장영역 (spectral area)에서 고유한 spectrum을 형성하고 있다. DOAS란 약어를 구성하는 3철자, DOA는 흡광차 (differential optical absorption)란 의미로서 이상적으로 오염물질이 완전히 배제된 순수한 공기를 투과한 광선의 spectrum과 현실적으로 오염물질이 내재된 공기를 투과한 spectrum의 차이를 의미한다. 따라서 DOAS의 측정 원리를 함축적으로 설명하면, 실제로 오염물질이 내재된 광파장이 기기를 통해 유입될 때, 기기적으로 filtering과 integration 등을 가하는 PC-simulation기법을 응용하여 DOA를 해석하고, 이를 통해 개별 성분의 농도값을 산출하는 방식이다. DOAS의 원리를 이용한 오염물질의 분석은 주로 자외선이나 적외선에 존재하는 대부분의 오염물질을 그 대상으로 할 수 있다.

DOAS의 원리를 응용한 대기오염측정 자료가 발표되므로써, 학술적인 주목을 끌기 시작한 것은 70년대 말의 이야기이다. Platt and Perner (1979)는 흡광차를 이용한 아질산가스의 검출이란 주제로 DOAS에 기반한 최초의 농도자료를 발표하였다. 이들은 후속적으로 CH₂O, O₃, NO₂ 성분에 대한 측정 결과를 제시하였다 (Platt *et al.*, 1979). Edner *et al.*

(1986)은 수은을 측정하는데 적합한 DOAS의 사양을 제시하였고, Sweden의 Opsis는 이를 상업화된 모델로 개발하였다. DOAS system의 상업화된 버전이 소개된 것을 계기로, 많은 구미국가에서 DOAS의 보급이 가속적으로 이루어지게 되었다. 실제로 80, 90년대를 거치며 구미지역을 중심으로 DOAS의 현장 응용범위가 넓은 범위로 확대되었고, 이에 발맞추어 신뢰성있는 분석대상 항목의 수도 점차적으로 증가하는 추세에 있다. 그동안 많은 연구기관이나 단체들에 의해 DOAS의 객관성을 검증하기 위한 시도가 이루어졌고, 이러한 연구결과들은 Opsis와 같은 생산자측이 제시하는 보고서류의 문헌에서 뿐 아니라 국제적으로 높은 가치를 인정받는 공인된 학술지를 통해서도 속속 발표되고 있다 (Kourtidis *et al.*, 2000; Brocco *et al.*, 1997; Virkkula, 1997; Edner *et al.*, 1993).

대기오염관측에서 DOAS system이 가진 여러 가지 장점에도 불구하고, 아직까지 광파장분석에 대한 객관성은 SO₂, NO₂, O₃ 등을 위시한 일부 성분에 대해 제한적으로 인정받고 있다. 실제 이론적으로 분석가능한 모든 개별 성분들의 파장특성에 대한 인증작업이 위에서 언급한 성분을 포함하는 십 여가지 항목을 초과하는 제한적인 수준으로 이루어지는 상태이기 때문에, 앞으로 전개될 광학적 및 전자공학적인 이론의 발전속도에 따라 DOAS의 응용이 가능한 대기환경학적 분야는 빠르게 확장될 것으로 기대된다. 국내에서도 이러한 추세를 반영하듯 DOAS system에 대한 인지도가 빠르게 확산되고 있다. 그러나 국내에서는 아직까지 이러한 시스템으로부터 생성된 기초자료의 비공개 또는 부족과 같은 요인으로 인해, 객관성을 검증할 수 있는 기반이 대단히 취약한 실정이다. 이러한 시대적 추이를 반영하여, 본 연구에서는 반포지역을 중심으로 1999년 6월부터 2000년 8월까지 총 13개월의 기간동안 SO₂,

NO₂, O₃ 항목에 대해, 두 가지 관측시스템-DOAS와 국가 측정망시스템에서 활용되는 점측정 방식을 이용하여 비교분석된 자료를 제시하고, 이를 토대로 양 관측시스템이 지닌 분석특성을 평가하고자 하였다. 이미 이와 관련된 내용의 일부는 한국대기환경학회의 추계학술대회를 통해 일부 발표된 바 있다(김기현과 김민영, 2000).

2. 연구방법

비교분석은 서울시가 관리 운영하는 서울시 반포동의 기존 대기오염 측정망을 중심으로 1999년 6월부터 2000년 8월 기간까지 실시되었다. 연구에 사용된 관측기기는 주도로변에서 떨어진 반포동의 아파트 밀집지역 내에 위치한 반포동 동사무소의 옥상에 설치되었다. 비교분석은 광학적 분석 시스템인 DOAS system과 이에 대비하여 Kimoto사 등에 의하여 널리 배포된 MACSAM 2와 같은 기존 측정망의 통상적인 점측정방식의 관측시스템(point monitoring system)을 활용하였다. 비교분석 대상항목은 SO₂, NO₂, O₃의 3가지 항목에 국한하였다. 두 개의 독립적인 시스템을 이용하여 수 분 단위로 산출된 농도자료는 비교의 객관성을 확보하기 위해, 1시간 단위로 정리한 후 분석에 활용하였다. 전체적인 연구는 앞서 언급한 바와 같이 1999년 6월부터 2000년 8월까지 총 13개월의 기간동안 관측된 자료를 활용하였다.

본 연구에 활용된 DOAS system은 Sweden Opsis사가 제작한 “광송신기(EM 150)·광수신기(RE 150)”가 결합된 “송수신시스템(ER 150)”, 이로부터 확보된 spectrum을 분석할 수 있는 “광분석시스템(AR 500)”이 연계된 모델이다. 기기는 반포동 동사무소의 옥상에 설치된 RE 150과 AR 500이 결합된 시스템과 이로부터 500여 미터 거리에 설치된 광원 EM 150으로 구성되었다. DOAS system은 비교대상인 SO₂, NO₂, O₃의 3가지 항목 외에도 benzene, toluene, m-xylene, p-xylene, o-xylene 등을 포함하는 5가지의 VOC 항목을 추가로 관측하였다(본 연구에서는 비교 분석이 가능한 위의 3가지 항목을 대상으로 국한하고, 주요 VOC 항목에 대한 연구결과의 평가는 추후 논문에서 제시하고자 한다).

DOAS에 대한 교정은 최초 설치 시점인 99년 6월경에 한차례 그리고 2000년 3월경에 또 한차례 이루어졌다. 본 연구에 활용된 DOAS system은 3가지 주요 비교대상항목에 대해 0~500 ppb 대의 검출범위를 유지한다. 약 500 m의 거리에서 세 항목에 대한 검출한계는 O₃ 1 ppb, NO₂ 0.1 ppb, SO₂ 0.07 ppb 대를 유지하는 것으로 알려져 있다(Martini *et al.*, 1994).

본 연구에 사용된 AR 500 모델은 150 W Xenon lamp를 광원으로 이용하며, 각각 265.7~304.4 nm (O₃), 280.7~319.3 nm (SO₂), 406.2~444.2 nm (NO₂)의 파장대에서 3가지 성분의 분석을 수행한다. 본 시스템은 약 10 millisecond에 40 nm 광파장영역의 window를 1,000회 정도로 분석할 수 있다. 실제로 이들 성분에 대한 분석은 1~5분 정도로 설정된 user-defined integration time을 간격으로 scanning 하였다. 수신기에 접수되는 광량수준(light level)은 송신기로부터 발생한 빛의 양에 대한 경감정도에 따라 0에서 100%까지의 범위로 구분할 수 있다. 이를 gain voltage로 환원할 경우 각각 -1,100과 -190 V DC에 해당한다.

DOAS를 이용한 가스성분의 정량적 분석은 램버트 비어 법칙(Lambert Beer's law)의 원리에 준한다.

$$I_1 = I_0 e^{-\alpha LC}$$

여기서 I_1 와 I_0 는 특정한 파장대에서 각각 흡수의 유·무 여부에 따른 빛의 강도를 의미한다. 그리고 α , L , C 는 각각 흡광계수(absorption coefficient), 투과거리(the length of open path), 오염물질의 농도 또는 혼합비(mixing ratio)를 의미한다. 그런데 넓은 파장대에서 일어나는 흡광현상은 스펙트럼의 구조가 복잡해지므로, 본 DOAS 시스템에서 농도계산은 좁은 밴드구조대에서의 흡광현상만을 고려한다. 따라서 본 시스템의 경우, 여러 개의 파장 채널대에서 각 파장의 미분화된 단면적(the differential cross sections($\Delta\alpha$))에 대한 계산을 각각 수행함으로써 농도값을 산출할 수 있다(이미 이러한 단면적값은 제작사에 의해 기기내부에 미리 내장된 상태이다).

DOAS 자료의 질적 수준을 평가하기 위한 가이드로서, 키모토사가 제작한 MCSAM-2 system을 기존 대기측정망의 point monitoring system으로 활용하였다. 이들 기기를 이용한 SO₂, NO₂, O₃의 분석은

각각 model 331b, 258, 813 시스템으로 이루어졌다. 이들은 각각 chemiluminescence에 대한 photometric detection, electric conductivity method, chemical radiation method 등을 응용한 분석방식이다. 이들 기기중 분석화학적 특성이 가장 잘 묘사된 NO₂의 경우, 검출범위 0~2,000 ppb, 검출한계 1 ppb, 정밀도 2%, 검출의 직선성은 1%범위의 오차를 갖는다. 이들 시스템은 위 3가지 항목 외에도 일반적인 기준성 오염성분들의 분석을 일상적으로 수행하였다. MCSAM-2의 경우, 일반적으로 서울시 주관으로 관리되는 정기적인 일정(약 1주 간격)에 준하여 표정작업이 이루어졌다.

3. 결과 및 토론

3.1 전체 결과

99년 6월 18일 이래 양 시스템으로부터 관측한 3개 항목의 농도자료를 요약한 결과를 표 1에 제시하였다. 기타 관측기간 중에 관측된 기상 및 관련 변수들에 대한 결과는 표 2에 모두 제시하였다. 단순히 양 시스템이 산출한 평균값만을 기준으로 볼

Table 1. Comparison of three criteria pollutant concentrations measured from this study (All concentrations in ppb unit).

	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

때, SO₂의 경우 기존시스템이 약간 높은 값을 보였다. 나머지 두 항목의 경우, DOAS에서 높은 결과를 보였다. 양자간의 차이를 DOAS를 기준으로 %값으로 계산한 결과, SO₂는 -5.2%, NO₂는 +19.3%, O₃는 29.6%로 나타났다. 이러한 결과에 준해서 보면, SO₂에서 양자간의 차이가 가장 작은 것 처럼 보이는데 반해, O₃가 가장 큰 것으로 나타났다. 절대값으로 이들 3항목에 대한 양 시스템간의 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 분석화학적 uncertainty로부터 파생된 bias가 중요할 수 있다. 두 번째로는 각 방식이 지닌 운용원리의 차이(예를 들어, point-oriented 방식 혹은 line-integrating 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 총체적으로 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 바와 같이 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 관측

Table 2. A statistical summary of concurrently determined pollutant species and meteorological data.

	PM10	NO	NOx	CH ₄	NMHC	THC	CO	UV	HUM	WS	TEMP
Mean	53.84	37.02	76.25	201.64	26.35	227.99	6.66	40.94	67.68	1.48	15.62
Median	44.00	17.00	56.00	194.00	20.00	214.00	5.00	4.00	70.00	1.30	17.30
SD	37.65	51.08	63.39	32.08	24.25	50.03	5.25	68.33	19.44	0.85	10.58
Min	1.00	1.00	7.00	2.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-8.60
Max	532.00	470.00	575.00	823.00	378.00	985.00	41.00	656.00	99.00	6.70	34.70
N	10080	9898	9898	9892	9892	9892	10000	10016	10240	10234	10213
CI(90%)	0.62	0.84	1.05	0.53	0.40	0.83	0.09	1.12	0.32	0.01	0.17

대상인 화학물질의 반응성의 차이에 따라 (reactivity 등의 차이로), 공간적 균질성에 차이가 발생할 수 있고, 이와 같은 상황이 지속된다면, 양자간의 농도 수준에 대한 일치도는 상대적으로 떨어질 수 있다는 것을 가정할 수도 있다.

3.2 빈도분포와 시스템간 바이어스의 양상

양 계측기기가 지닌 계측특성을 이해하기 위한 가장 기초적인 작업으로 양 시스템에서 도출된 농도의 빈도분포를 분석해 볼 필요가 있다. 그림 1에 제시된 빈도분포에 의하면, SO₂와 오존은 분석방식의 차이에 상관없이 최빈값이 나타나는 농도대가 일치한다는 것을 알 수 있다. SO₂는 분석시스템에 상관없이 10ppb 이하의 농도대가 가장 빈번하게 발현한다는 것을 확인할 수 있다. 오늘날 이산화 황 성분의 농도가 비약적으로 감소된 영향으로 인해, 과거 이들 성분의 농도가 높은 수준을 유지하던 시점에 도입된 점오염방식의 기기들은 검출한계와 관련된 문제점에 노출될 때가 빈번하게 발생하는 것으로 알려져 있다. 상대적으로 DOAS 시스템의 경우, 양호한 검출한계를 유지할 수 있기 때문에, 저농도대의 분석에서 양 기기간의 일치도가 상대적으로 떨어질 수 있다는 점을 감안하여야 할 것이다. 오존은 10~20 ppb에서 가장 농도의 빈도분포가 높다는 것을 확인할 수 있다.

이들 두 항목에 대해서는 최빈값의 경향이 양 분

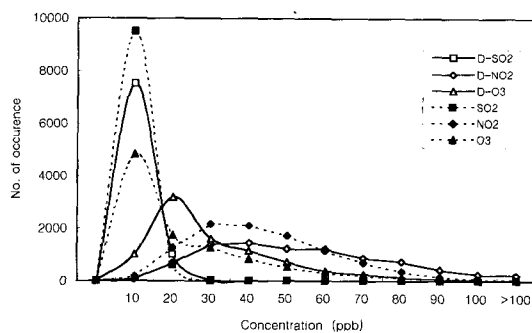


Fig. 1. A plot of frequency distribution for three criteria pollutant concentrations measured using both DOAS and conventional monitoring system during June 1999 through August 2000. In figure legend, symbols "D-" prior to compound denote data from DOAS.

석시스템간에 거의 큰 차이없이 일치하는 양상이 확인되었지만, NO₂의 경우에는 확연한 차이가 드러났다. DOAS가 10~20 ppb대에서 빈도수의 피크를 형성하는 반면, MS2는 10 ppb 이하대에서 최빈값을 형성한다. 일단 이러한 차이는 DOAS가 저농도대의 NO₂를 감지하는데 있어서 MS2 보다는 덜 민감하게 반응할 가능성을 시사하는 것으로 보인다. 비록 전체적인 자료의 분포형태가 양 시스템간에 유사하게 전개되지만, 양 시스템에 내재된 절대적 오차를 개별적으로 분리하여, 설명하는 것이 용이하지 않기 때문에 이러한 부분의 문제점을 확인하기 위해서는 추가적인 실험을 수행할 필요성이 있다.

3.3 Percent difference를 이용한 bias 비교평가

양 시스템간에 존재하는 개별 관측항목에 대한 분석적인 측면의 bias를 계량적으로 평가해 보는 것도 중요한 의미를 지닐 수 있다. 이러한 목적으로 다음과 같이 두 기기를 이용하여 동일한 시간에 관측된 농도값으로 bias의 정도를 나타내는 "퍼센트 차" (percent difference)를 계산해 볼 수 있다. 만약 이러한 수식의 기준을 관심의 주제인 DOAS system을 중심으로 기술하면,

$$\text{Percent difference (PD)} = \frac{\{C_{\text{DOAS}} - C_{\text{MS2}}\} * 100}{C_{\text{DOAS}}}$$

여기서 C는 농도, 아래 첨자는 각 기기를 의미한다.

산술적으로 PD원리에 준하여 계산하면, DOAS가 MS2에 비해 10배 클 경우 +90%가 되고 반대로 10배 작을 경우 -900%가 된다. 이러한 산술자료를 유추하는 일은 운용방식의 차이로 인해, 양 기기간의 성능이 지닌 차이를 절대적인 관점에서 비교하는 것이 곤란한 상황에서, 양자간의 일치도를 가장 손쉽게 비교할 수 있는 수단으로 간주된다. 특히 관심대상 물질들간에 존재하는 물리화학적 특성과 대기화학적 특성의 차이를 감안하면, 이들 성분에 대한 기기간의 성능 차이가 존재할 수 있다는 점을 수긍할 수 있다. 따라서 PD값 등을 활용할 경우, 그와 같은 차이를 우선적으로 판별할 수 있는 수단이 될 수 있을 것이다.

각 오염물질별로 PD curve를 그려보면, 그림 2에 제시된 바와 같다. 항목별로 PD값의 분포경향을 보면, 모든 항목이 양의 PD영역에서 최빈값을 보인다

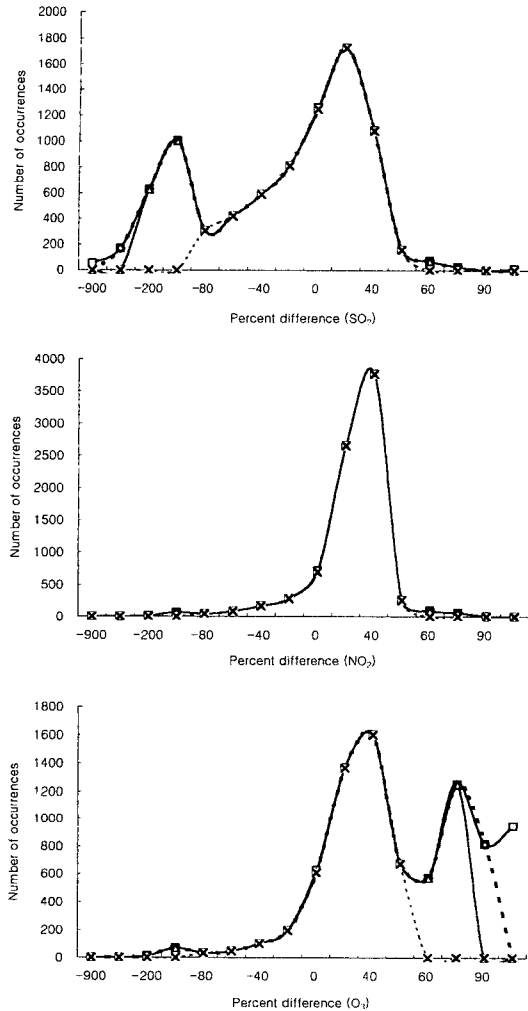


Fig. 2. The pattern for percent difference (PD) are compared among three different criteria pollutants. PD values are derived as: $(C_{DOAS} - C_{conventional}) / C_{DOAS} * 100$. In figure legend, symbols denote as follows: for those including all data (\square) and for those excluding outliers with 10 (\diamond), 5 (\triangle), and 2 (\times) times.

는 것을 알 수 있다. SO₂로부터 구한 PD는 0~20% 범위에서 최빈값을 보이는데, NO₂와 O₃의 경우 이보다 높은 20~40% 사이에서 최빈값이 발현한다. 따라서 단순히 최빈값을 기준으로 보면, 표 1에서 나타난 것과 같이 대체로 DOAS에서 구조적으로 높은 농도값이 나타나는 성향과 일치한다는 것을 알 수 있다. SO₂의 경우, 음의 PD영역대(약 -100%

대)에서 다시 한번 피크가 형성되는 것을 알 수 있다. 이와 같은 두 번째 피크는 거의 MCSAM-2의 검출능과 관련된 변수로부터 파생된 문제의 일부라고 할 수 있다. 본 연구에 사용된 MCSAM-2의 경우, 여타 관측점에 사용되는 기기들과 마찬가지로 SO₂의 검출에 있어서 가장 제한성이 강하다.

이러한 문제의 요인으로는 SO₂는 청정한 자연환경에서 수십 또는 수백 ppt 대의 농도에 존재한다는 점과 국내의 경우 여타 오염항목에 비해 현저하게 농도가 저감되고 있다는 사실을 동시에 감안하지 않을 수 없다(김기현 등, 1999). 따라서 반포에 설치된 MCSAM-2와 같이 SO₂ 농도의 검출에 둔감한 기기는 실질적으로 1 ppb 이하 수준의 농도를 검출할 수 없다. 따라서 1 ppb대 이하의 농도는 무조건 0으로 처리하는데, 0으로 관측된 MS2의 농도값이 필요 이상으로 존재할 경우, 빈번하게 음의 PD값이 계산된다. 이에 반해 NO₂의 경우, 좌우 대칭이 어느 정도 규칙적인 양상을 유지하기 때문에 불규칙적 경향의 발현이 드물게 발견되었다. 마지막으로 오존의 경우, 앞의 두 가지 항목과는 또 다른 양상이 나타난다. 특히 60~80% 대에서 두 번째의 피크가 다시 나타나는데, 이러한 현상은 아마도 DOAS가 고농도 영역의 오존을 검량하는데 있어서는 기존 시스템에 비하여 더 효율적으로 이루어 질 수 있다는 가능성을 시사한다.

그런데 이와 같은 PD값을 이용한 양 시스템의 비교는 대부분의 자료가 유사 영역에서 존재한다는 사실을 확인시켜 주지만, 또한 반면에 일부 자료는 10배가 넘는 정도로 큰 차이를 보인다는 점을 뚜렷하게 확인할 수 있다. 이처럼 10배가 넘는 정도로 큰 차이를 보이는 자료는 양 기기 모두 전체 자료의 경향성을 왜곡하는 outlier(OL)로 간주할 수 있다. 이들 일부 자료에 의해서 전체적인 경향의 왜곡 정도가 심화되었는가의 여부를 평가하는 방편으로, 양 분석자료의 차이규모가 10, 5, 2배 이상인 자료를 차례로 줄여나가며, 각 자료군이 나타내는 분포특성을 비교해 보았다. 이와 같은 비교를 통해, OL이 축소될수록 항목별 평균치의 일치도가 향상되는지의 여부를 평가할 수 있다. 만약 OL 자료군을 축소하는 것이 일치도를 향상시킨다면, 처리 이전의 원자료는 소수의 왜곡된 자료에 의해 경향성이 평가되었다고 할 수 있을 것이다. 반면, 이런 접

Table 3. Comparison of three criteria pollutant concentrations after excluding outliers at varying extent of 10, 5, and 2 times. Outliers were determined by percent difference values.

(A) Comparison after excluding outliers with 10 times differences

	DOAS data			Conventional (MCSAM-2)		
	SO ₂	NO ₂	O ₃	SO ₂	NO ₂	O ₃
Mean	5.03	48.52	27.18	5.30	39.21	21.08
Median	4.06	45.43	22.35	5.00	37.00	15.00
SD	4.02	23.59	17.68	2.89	17.62	20.49
Min	0.11	3.45	3.13	1.00	4.00	1.00
Max	32.70	147.04	123.21	23.00	128.00	146.00
N	8248	8179	7332	8248	8179	7332
CI (90%)	0.07	0.43	0.34	0.05	0.32	0.39

(B) Comparison after excluding outliers with 5 times differences

	DOAS data			Conventional (MCSAM-2)		
	SO ₂	NO ₂	O ₃	SO ₂	NO ₂	O ₃
Mean	5.12	48.54	29.01	5.35	39.23	23.47
Median	4.16	45.48	24.74	5.00	37.00	18.00
SD	4.01	23.58	17.69	2.89	17.61	20.51
Min	0.21	3.45	3.13	1.00	4.00	1.00
Max	32.70	147.04	123.21	23.00	128.00	146.00
N	8081	8172	6516	8081	8172	6516
CI (90%)	0.07	0.43	0.36	0.05	0.32	0.42

(C) Comparison after excluding outliers with 2 times differences

	DOAS data			Conventional (MCSAM-2)		
	SO ₂	NO ₂	O ₃	SO ₂	NO ₂	O ₃
Mean	6.09	48.76	34.16	5.91	39.49	30.08
Median	5.28	45.82	30.66	6.00	37.00	25.00
SD	3.89	23.50	17.48	2.92	17.46	20.16
Min	0.50	3.85	4.95	1.00	5.00	3.00
Max	32.70	147.04	123.21	23.00	128.00	146.00
N	6348	7938	4620	6348	7938	4620
CI (90%)	0.08	0.43	0.42	0.06	0.32	0.49

근에서 별 다른 차이를 발견할 수 없다면, 양자간의 차이는 보다 본질적인 기기의 특성 등의 차이 등으로 평가할 수 있을 것이다. 이미 제시된 그림 2에 의하면 배수별 OL을 축소해 나갈 때, SO₂나 O₃과 같이 비대칭형 구조에서는 양극에 가까운 값들이 떨어져 나가는 것을 알 수 있다. 그러나 이미 양호한 대칭형태를 구사하였던 NO₂의 경우, 별다른 변화의 경향을 발견할 수 없다. 실제 표 3에 정리된 (PD를 기준으로) 10, 5, 2 배수 단위별 정리된 자료

의 통계량에 따르면, 배수가 증가할수록 양자간의 일치성이 조금씩 호전되는 양상을 어느 정도 확인할 수 있다. 그러나 전체적으로 그러한 변화는 대단히 미미한 수준이란 것을 알 수 있다. 이와 같이 배수별로 OL을 축소해 가는 방식에서 O₃의 자료손실이 가장 심각하게 이루어지고 NO₂의 손실이 가장 미미하게 이루어진다는 것을 알 수 있다. 이러한 특성은 이미 앞에서 언급한 빈도분포의 대칭성 유무 등으로부터 쉽게 짐작이 가능한 부분이기도 하다. 실제 배수별로 OL을 줄여나갈 때 자료의 유실량이 증가하는데 비해 양 자료군의 평균치가 가까워지는 수준은 대단히 미미하다는 것을 확인할 수 있다.

3. 4 양시스템간 바이어스의 평가

앞서 OL을 줄여나가는 방식으로 양 분석방식으로부터 확보된 자료군을 비교할 때, 실질적으로 자료의 성격에 커다란 변화가 오지 않는다는 점을 확인할 수 있었다. 그런데 이미 국회에서 진행된 선행 비교 연구결과 등을 보면, 양 분석시스템의 질적인 호환성을 평가하는 방식으로 회귀분석의 결과를 면밀하게 분석한 경우들을 발견할 수 있다. 따라서 이와 같이 자료의 호환성 또는 일치도 등과 관련된 특성을 회귀분석과 같은 기초적인 통계기법의 적용을 통해 해석하는 것도 의미가 있을 것으로 보인다. 양 시스템의 자료를 이용한 회귀분석결과는 다음과 같다(그림 3 참조).

$$\text{SO}_2(\text{MS2}) = 0.6385 \text{SO}_2(\text{DOAS}) + 2.0985 \\ (r^2 = 0.7894)$$

$$\text{NO}_2(\text{MS2}) = 0.6548 \text{NO}_2(\text{DOAS}) + 7.437 \\ (r^2 = 0.7687)$$

$$\text{O}_3(\text{MS2}) = 1.0359 \text{O}_3(\text{DOAS}) - 7.7885 \\ (r^2 = 0.7944)$$

여기서 MS2는 MCSAM을 의미한다.

공히 대응자료수가 8,000개를 초과하는 자료집단임에도 불구하고 높은 일치도를 보여 준다는 것을 확인할 수 있다. 항목의 차이에 상관없이 모든 경우에서, 상관계수(r)가 0.9에 근접하는—즉 90%에 가까운 동질성을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과는 항목에 따라 상관성에 큰 차이가 나타난 외국의 선행연구 결과들과는 어느 정도 차이가 나타난다(Casavant and Kamme, 1992). 이들 자료를 보다 객

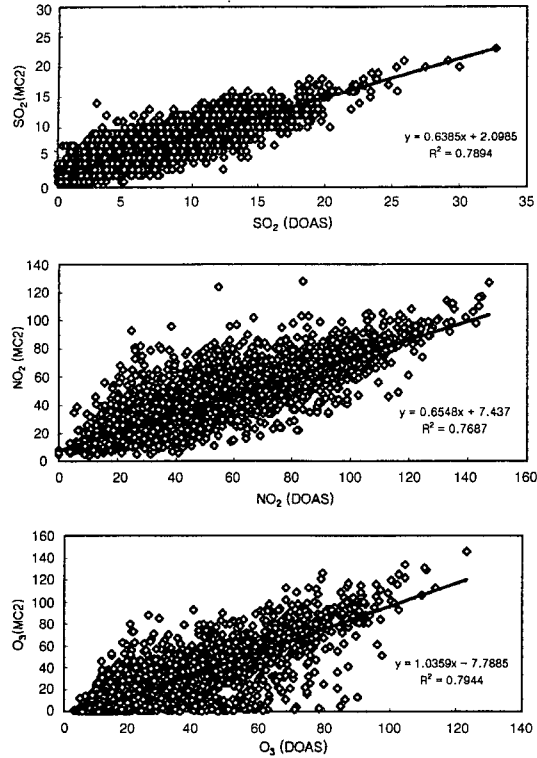


Fig. 3. Results of linear regression analysis between two monitoring systems using the whole measurement data for the whole study periods.

관적으로 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 요인에 의해 발생한다고 가정해 보자. 이 때 각 시스템을 보다 세부적으로 이해하기 위해, 회귀분석으로부터 도출된 기울기와 절편값을 자세히 평가해 볼 필요가 있다. 우선 기울기의 경우, O_3 이 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

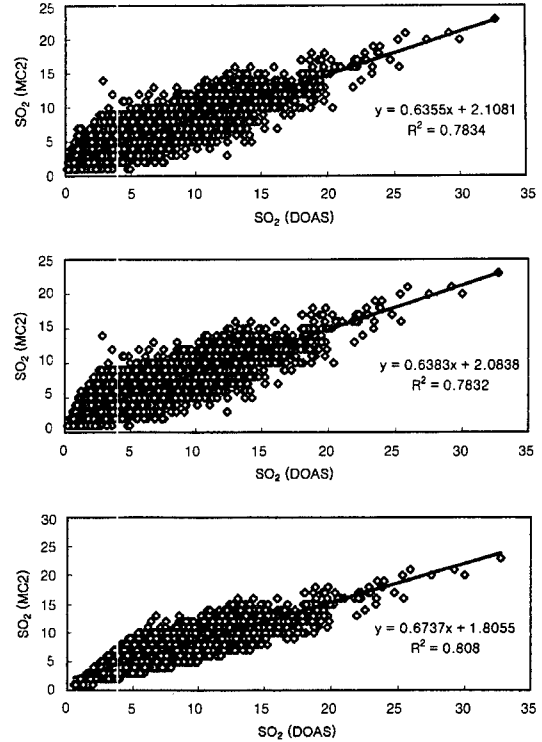


Fig. 4. Patterns of linear regression analysis of SO_2 excluding outlier (OL) at varying levels. The OL levels are selected to be 10, 5, and 2 times based on percent difference values.

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 제3의 분석 시스템 등을 활용하여, calibration 기법 등을 향상하는 방식으로 보정의 수준을 향상시킬 수 있을 것이다. 이러한 오차를 정량적으로 비교하기 위한 한 가지 방법으로는, zeroing

system의 오차도를 단순히 “절편/DOAS 평균농도”의 방식으로 산출해 볼 수 있다. 이에 따르면, SO₂는 42.2%, NO₂는 15.3%, O₃는 -30%를 기록하였다. SO₂의 경우, 유난히 큰 오차가 발생하는 이유로는 SO₂의 절대농도가 검출한계에 가까워 MCSAM system이 저농도에서 검출제한성이 확장된데 따른 결과로 보인다(반포의 MCSAM-2 사양은 ppb 농도대에서 관측되는 SO₂ 농도의 유효숫자가 소수점 이하로 확장되지 않는다는 제한이 있다).

이처럼 기술기와 절편에 내재된 분석기기간의 특성을 보다 면밀히 검토하기 위해, 상관성 분석도 OL을 10, 5, 2배수로 축소하면서 비교해 보았다. 이러한 비교도 배수의 감축에 따라 미미하게나마 기울기(1에 가깝게)와 절편(0에 가깝게)이 호전되는 것을 알 수 있지만, 앞에서 이미 경험한 바와 같이 자료의 유실량에 비해 이러한 효과는 미미한 것으로 나타났다(그림 4 참조).

3.5 결측율에 대한 평가

상시관측의 수행에 있어 기기의 안정성을 평가하는 또 다른 기준으로 결측율과 같은 잣대를 활용할 수 있다. 국외 문헌 등에서 DOAS의 양호한 결측율(~3% 미만) 등이 보고된 바 있다(Virkkula, 1997). 본 연구에 활용된 반포지역의 DOAS system은 총 14개월의 관측기간동안 연속적으로 측정되었기 때문에 충분히 결측율의 평가를 시도할 수 있을 정도로 양호한 조건이라고 볼 수 있다. 표 4에는 관측기간을 월별로 구분하고 실제 기간 중 최대 확보가능한 자료의 수와 실제 기기별로 확보된 자료의 수를 비교하였다. DOAS의 경우 기기 내부의 grating system이 파손되어 교체하기까지 일개월 정도 운용이 중단된 99년 8월과 xenon lamp의 교체 및 system에 대한 re-calibration이 이루어진 2000년 3월을 제외하고는 기기의 운용이 중단된 적이 없다. 따라서 이 기간을 제외하고는 거의 모든 기간 동안 기기가 정상적으로 작동되었다고 할 수 있다. 전체 자료를 보면 이들 기간외에도 99년 10월에 자료의 유실율이 크다는 것을 알 수 있다. 당시의 시점에는 국지적 규모의 호우가 집중적으로 일어나고 시스템의 중단되는 사태를 수차례 경험한 바 있다. 이러한 요인이 결측율을 높인 원인으로 작용한 것이 아닌가 한다. 따라서 이들 3개월을 제외하면, 전체적으로 양 시스템

Table 4. Comparison of data acquisition pattern between DOAS and conventional method (MCSAM-2; MS2) for the periods of 18 June 1999 through 20 August 2000.

Month/Yr	NMOD*	No. of actual measurement data (DOAS)			No. of actual measurement data (MC2)		
		SO ₂	NO ₂	O ₃	SO ₂	NO ₂	O ₃
Jun. -99	319	294	294	294	295	295	295
Jul. -99	744	612	612	612	742	742	742
Aug. -99	744	2	2	2	742	741	741
Sep. -99	720	715	720	720	712	715	715
Oct. -99	744	426	426	426	741	741	741
Nov. -99	720	720	720	720	711	712	712
Dec. -99	744	744	744	744	737	741	741
Jan. -00	744	706	706	706	682	658	658
Feb. -00	696	694	694	694	683	486	570
Mar. -00	744	256	256	256	732	732	732
Apr. -00	720	720	720	720	716	717	717
May -00	744	744	744	744	719	687	687
Jun. -00	720	711	711	711	717	715	715
Jul. -00	744	744	744	744	731	739	739
Aug. -00	480	478	478	478	474	475	475

*No. of maximum obtainable data

모두 결측율이 미미하다는 것을 알 수 있다. 표 5에는 이들 자료에 대한 통계량을 제시하였는데, 모든 자료를 이용한 경우와 자료의 결측율이 50%를 넘는 2개월을 뺀 통계량을 동시에 비교하였다. 이러한 비교에 따르면, 결측률이 50%에 가까운 99년 10월을 추가하여도 대략 94% 수준을 유지하였다는 것을 알 수 있다. 99년 10월까지 제외하면 결측율이 거의 무시할 수준이란 것을 알 수 있다. 광량수준이 DOAS의 정확도나 정밀도는 물론 검출한계 등에 영향을 미치는 가장 민감한 변수이고, 이러한 요인은 또한 결측율에도 중요한 변수로 작용할 수 있다는 점이 제시된 바 있다(Virkkula, 1997). 기상변화-특히 가시도의 변화-는 이들 변수에 영향을 미치는 중요한 인자 중의 하나라고 볼 수도 있다. 오존에 대한 정밀분석을 실시한 Virkkula(1997) 등에 의하면 맑은 날씨에 50%를 초과하는 광량수준에서 눈, 비가 내리는 흐린 날씨에는 10% 대의 낮은 수준으로 떨어지고, 이런 변화에 따라 결측치가 증가할 수 있고, 계측농도치의 편차가 벌어질 수 있다는 점을 시사한 바 있다.

Table 5. A comparison of statistical parameters for data acquisition trend during the whole study periods (18 June 1999~20 August 2000).

Month/Yr	% data acquisition (DOAS)			% data acquisition (adjusted)			No. ratio (MC2/DOAS)			No. ratio (MC2/adjusted)		
	SO ₂	NO ₂	O ₃	SO ₂	NO ₂	O ₃	SO ₂	NO ₂	O ₃	SO ₂	NO ₂	O ₃
Jun. -99	92.2	92.2	92.2	92.2	92.2	92.2	1	1	1	1	1	1
Jul. -99	82.3	82.3	82.3	82.3	82.3	82.3	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21
Aug. -99	0.3	0.3	0.3				371	370.5	370.5			
Sep. -99	99.3	100	100	99.3	100	100	1	0.99	0.99	1	0.99	0.99
Oct. -99	57.3	57.3	57.3	57.3	57.3	57.3	1.74	1.74	1.74	1.74	1.74	1.74
Nov. -99	100	100	100	100	100	100	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
Dec. -99	100	100	100	100	100	100	0.99	1	1	0.99	1	1
Jan. -00	94.9	94.9	94.9	94.9	94.9	94.9	0.97	0.93	0.93	0.97	0.93	0.93
Feb. -00	99.7	99.7	99.7	99.7	99.7	99.7	0.98	0.7	0.82	0.98	0.7	0.82
Mar. -00	34.4	34.4	34.4				2.86	2.86	2.86			
Apr. -00	100	100	100	100	100	100	0.99	1	1	0.99	1	1
May -00	100	100	100	100	100	100	0.97	0.92	0.92	0.97	0.92	0.92
Jun. -00	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
Jul. -00	100	100	100	100	100	100	0.98	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99
Aug. -00	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	99.6	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
Mean	83.9	84.0	84.0	94.2	94.2	94.2	25.8	25.8	25.8	1.06	1.04	1.05

4. 결 론

본 연구에서는 반포지역을 중심으로 99년 6월부터 총 14개월의 기간동안 DOAS와 기존 점관측체계로부터 동시 관측된 3가지 기준성 오염물질(SO₂, NO₂, O₃)의 자료를 이용하여 open path 방식의 분석 기법이 지닌 여러 가지 특성을 평가하고자 하였다. 양 방식으로 확보된 자료를 단순히 평균값을 기준으로 비교하면, 항목별 평균 18% 정도의 차이가 존재한다는 것을 알 수 있다. 이들 자료를 토대로 퍼센트차(percent difference: PD) 값을 구한 후, 양 관측방식간에 존재하는 bias의 구조를 분석해 보았다. 그 결과에 따르면, 오염물질간에 두 분석시스템으로부터 도출된 결과의 차이가 나타나는 현상은 어느 정도 정형화된 경향을 취한다는 점을 확인할 수 있었다. 이러한 분석의 결과에 의하면 대개 0~20% 또는 20~40% 정도의 규모로 DOAS의 농도치가 큰 양상이 보편적이라는 것을 알 수 있다. 그러나 이런 경향을 보다 구체적으로 보면, 약간의 차이가 있다는 것을 확인할 수 있었다. SO₂의 경우 MCSAM-2로부터 구한 농도가 ambient 농도를 적절하게 관측하기에는 곤란한 검출한계의 문제로, PD의 크기가 작은 음의 방향에서도 오차가 크게 나타났다. 반

면 O₃의 경우, DOAS가 고농도대에서 민감하게 반응한데 따른 결과로 인해, 구조적으로 양의 영역에서 PD의 오차대가 증가하는 경향이 두드러졌다. NO₂의 경우, 다른 두 항목과 달리 오차의 구조가 상대적으로 중심에 치우치는 제한적인 분포를 취하였다. 이러한 오차분포의 구조를 보다 체계적으로 설명하기 위해, 개별 항목별로 회귀분석을 실시하였다. 그 결과에 따르면, 양 측정방식의 spanning system 및 zeroing system의 특성차이로부터 양 방식으로 도출된 결과의 차이를 설명할 수 있었다. 그러나 이와 같은 시스템 상의 차이에도 불구하고, 약 8,000여개를 초과하는 자료의 규모에서 r 값이 0.9에 인접할 정도로 높은 수준의 일치도가 발견되었다. SO₂와 NO₂의 경우, 1로부터 떨어진 기울기는 DOAS가 고농도에서 보다 더 민감하게 동작한다는 것을 시사하였다. O₃과 같은 항목의 경우, 다른 항목과 마찬가지로 고농도에 민감하게 반응하는 특성이 나타나지만, 전체적으로는 음, 양의 균형이 이루어져서 회귀분석으로부터 도출된 기울기가 1.0에 근접하는 양상을 보여주었다. 이와 같은 분석결과들은 대체로 DOAS system이 고농도대에서 농도의 변화에 민감하게 반응하는 경향성을 내재하고 있다는 점을 짐작할 수 있다. 이와 마찬가지로 절편값에서 차이가 발견되는 현상은, 비록 이들의 영점조정 기

능에 어느 정도 차이가 존재할 수 있다는 가능성을 보여 주었다. 따라서 DOAS와 같은 관측시스템을 보편적으로 활용하기 위해서는, 직선성과 zeroing 특성에 대한 보다 면밀한 calibration이 중요할 것으로 보인다. 전체적으로는 여러 가지 구조적 이질성의 존재에도 불구하고, 회귀분석에서 발견되는 양 시스템의 높은 일치도는 여러 가지 가능성을 시사한다. Calibration기법의 진전여부에 따라 DOAS system의 활용영역은 꾸준히 확장될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

자료의 정리에 노고를 아끼지 않은 세종대학교의 오상인군과 지난 14개월간 반포지역의 DOAS system을 유지관리하신 서울시 보건환경연구원의 이상훈님에게 깊은 감사를 드린다. 본 연구는 한국과학재단의 세계적 선도과학자 연구과제 (R03-2001-00044)의 지원에 의하여 연구되었습니다.

참고 문헌

- 김기현, 김민영 (2000) DOAS system과 기존측정망 시스템의 장기관측결과 해석: 반포지역을 중심으로 한 기준성가스 오염물질의 농도비교. 한국대기환경학회 2000 추계학술대회, 부산.
- 김기현 외 (1999) 신제대기오염개론, 향문사 간.
- Brocco, D., R. Fratarcangeli, L. Lepore, M. Petricca, and I. Ventrone (1997) Determination of aromatic hydro-

- carbons in urban air of Rome. *Atmos. Environ.*, 31(4), 557-566.
- Edner, H., A. Sunesson, S. Svanberg, L. Uneus, and S. Wallin (1986) Differential optical absorption. spectroscopy system used for atmospheric mercury monitoring. *Appl. Opt.*, 25, 403-409.
- Edner, H., P. Rgnarson, S. Spannare, and S. Svanberg (1993) Differential optical absorption. spectroscopy (DOAS) system for urban atmospheric pollution monitoring. *Appl. Opt.* 32, 327-333.
- Kourtidis, K., I. Ziomas, C. Zerefos, A. Gousopoulos, D. Balis, and T. Paraskevi (2000) Benzene and toluene levels measured with a commercial DOAS system in Thessaloniki, Greece. *Atmos. Environ.*, 34, 1471-1480.
- Martini, L., R. Sladkovic, F. Slemr, and P. Werle (1994) Monitoring of air pollutants: long-term intercomparison of DOAS with conventional techniques, Proc. 87th Ann. Meeting of Air & Waste Management Association, Cincinnati, USA, 19-24 June 1994.
- Platt, U. and D. Perner (1979) Determination of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption. *Geophys. Res. Lett.*, 6, 917-920.
- Platt, U., D. Perner, and H. Patz (1979) Simultaneous measurements of atmospheric CH₂O, O₃, and NO₂ in the polluted troposphere by differential optical absorption. *J. Geophys. Res.*, 84D, 6,329-6,335.
- Virkkula, A. (1997) Performance of a differential optical absorption spectrometer for surface O₃ measurements in the Finnish arctic. *Atmos. Environ.*, 31(4), 545-555.