

광투과 관측시스템의 분석기능 평가: 기상인자에 따른 DOAS 시스템의 검정

김기현^{1,*} · 김민영²

¹세종대학교 지구과학과, 143-747 서울특별시 광진구 군자동 98

²서울시 보건환경연구원, 137-730 서울특별시 서초구 양재동 202-3

Assessment of Analytical Performance of Open-path Monitoring System: Tests of DOAS System in Relationship with Meteorological Conditions

Ki-Hyun Kim^{1,*} · Min-Young Kim²

¹Department of Earth Sciences, Sejong University, Seoul 143-747 Korea

²Seoul Metropolitan Institute of Public Health and Environment, Seoul 137-730 Korea

Abstract: To evaluate the influence of meteorological conditions on the performance of DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) system, we analyzed the concentrations of three criteria pollutants and relevant environmental parameters measured during 14 month periods between Jun. 1999 and Oct. 2000. According to our study, the performance of DOAS can be sensitively influenced via various manners (such as among different chemicals and/or between different time periods). It turns out that O₃ exhibits most frequently the weakest agreement between two systems. When comparison was made among different meteorological parameters, the strongest variability was seen from such ones as windspeed, wind direction, and irradiance. In addition, the absolute differences in measured concentrations between two systems were compared against various environmental parameters by means of linear regression analysis. Results of this analysis indicated that the differences between the two tend to decrease with the increase of such parameters as wind-speed. It is thus concluded on the basis of our study that the simultaneous evaluation of meteorological data should be an essential step toward the accurate assessment of pollutant concentration data obtained by DOAS measurement system.

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

요약: 선관측에 기초한 DOAS와 같은 광투과 분석방식의 계측능과 기상인자와의 관계를 평가하기 위해, 서울시의 반포지역을 중심으로 약 14개월(1999. 6 ~ 2000. 8) 동안 확보된 3대 기준성 오염물질(SO₂, NO₂, O₃)과 주변 환경변수와의 관계를 여러 가지 통계적 방식으로 분석하였다. 본 연구 결과에 의하면, DOAS의 계측능은 오염물질간 또는 기상인자간에서도 비교적 뚜렷한 경향성을 갖는 것이 확인되었다. 그리고 이러한 경향성은 계절과 같은 시간적 요인에 따라 복잡하게 변화할 수 있는 것으로 나타났다. 특히 SO₂나 NO₂와 같은 항목의 경우, 여러 가지 요인의 차이에도 불구하고 계측능이 일정한 수준을 유지할 수 있는 것으로 나타났다. 반면 O₃의 경우, 기상조건의 변화에 상대적으로 민감한 변화를 보였다. 기상인자들간의 관계를 비교한 결과, 풍향, 풍속, 일사량과 같은 요인들이 성능에 민감한 영향력을 행사할 가능성이 큰 것으로 나타났다. 마지막으로 두 기기간의 농도차이를 조절하는 요인들을 상관분석을 통해 비교한 결과, 풍속, 일사량, 기온 등의 요인이 증가할수록 계측기간의 농도차가 줄어들었다. 반대로 오염물질의 농도가 증가하는 방향으로 흐를 경우, 계측기간의 오차는 상대적으로 증폭되는 방향으로 변화하였다. 따라서 DOAS로부터 계측된 자료를 해석하기 위해서는 기상인자를 포함하는 주변 환경인자의 변화에 대한 해석을 동시에 수행하는 것이 중요할 것으로 사료된다.

주요어: 광투과방식, 기상인자, 기준성 오염물질, 통계적 방식

*E-mail: khkim@sejong.ac.kr

서 론

1970년대 말을 기점으로 대기환경분야에 응용되기 시작한 Differential Optical Absorption Spectroscopy(이하 DOAS) 시스템은 대기계측분야에 여러 가지 가능성을 제시하였다(Platt and Perner, 1979). 특히 DOAS의 도입은 점관측(point monitoring) 중심의 기존관념을 뛰어 넘어, 빛의 투과영역에 속하는 거리 내에 존재하는 오염물질들의 공간적 대표농도를 산출 가능케 하는 선관측(line monitoring) 체계로의 개편을 촉진하는 계기를 제공하였다. 물론 긴 시간적 차원에서 관리의 효율성이나 경제성 등에서 DOAS의 우월성이 인정받기 시작한 부분도 간과하지 않을 수 없다(Martini *et al.*, 1994).

DOAS가 본격적으로 소개된 1980년대와 1990년대 초에는 기존의 점관측 시스템을 대체할 수 있는 대안으로서의 가능성이 여러 기관이나 연구소 등에서 타진되었다(e.g., Olander *et al.*, 1992). 그러나 시스템이 지난 여러 가지 특장에도 불구하고, 그러한 가능성을 인정받기까지에는 여러 가지 어려움이 있었다. Martini *et al.*(1994)에 의하면, 이러한 문제는 주로 점관측 중심의 기존관념과 선관측 중심의 신관념간의 괴리로부터 출발한 것으로 설명하고 있다. 예를 들어, 독일의 경우와 같이 환경계측기의 공인업무를 관장하는 내무부(Ministry of Interior)에서는 성능검정(certification of performance)을 위해 제로가스를 이용한 제로농도의 확인과 검량선의 작성 등을 주요한 전제 조건으로 제시하였다. 실제로 DOAS의 경우 넓은 관측범위로 인해, 일반적인 계측기기의 검량방식과는 큰 차이가 존재할 수 밖에 없다. 따라서 수 백여 미터의 광투과거리 내에 존재하는 모든 오염물질을 제거한다거나(zero화) 또는 일정 수준의 농도를 유지하는 것(검량의 조건)이 불가능하다. 1990년대 초에 zero air 또는 표준가스를 충전한 수 미터 길이의 cuvette을 이용하는 calibration 기법을 제시함으로써, 이러한 문제에 대한 해결의 단초를 제공하였다. 실제 이러한 기술의 개발 등을 통해, DOAS를 이용하는 오염물질들의 관측방식이 공인될 수 있었다(Olander *et al.*, 1992; Mendeleev, 1991).

SO_2 를 위시한 주요 기준성 오염물질들에 대한 공인은 DOAS의 성능에 대한 평가를 촉진하는 계기로 작용하였다. 따라서 이미 1980년대에 시도된 계측방식의 비교에 관한 연구들은 1990년대를 거치면서 보

다 더 모양새를 다듬기 시작하였다. 실제 유럽국가들을 중심으로 수 많은 연구기관에서 양 시스템에 대한 평가를 시도하였다(e.g., Nikolic, 1995). 최근의 연구들은 DOAS와 기존측정시스템의 괴리정도에 대한 평가는 물론 그러한 괴리가 발생하는 원인을 다각도로 분석하기 시작하였다. 많은 연구자들의 결과는 관심대상물질의 농도가 공기의 혼합 특성 또는 보다 원초적으로 기상요인 등에 민감하게 영향받을 수 있다는 가능성을 시사하였고, 실제로 이러한 관계를 증명하기 시작하였다(Virkkula, 1997).

본 연구진은 DOAS와 점관측시스템간에 존재하는 bias의 구조를 평가한 선행 연구(김기현 · 김민영, 인쇄 중)에 대한 후속연구사업의 일환으로 기상인자가 실질적으로 DOAS의 측정능에 얼마 만큼 영향을 미칠 수 있는 가를 여러 가지 계량적인 방식을 동원하여 평가하고자 하였다. 본 연구는 선행연구에서와 마찬가지로 서울시 대기오염관측망의 주요 포스트인 반포동지역에서 1999년 6월부터 2000년 8월까지 양 관측 시스템으로부터 확보된 3대 오염물질(SO_2 , NO_2 , O_3)의 시간대별 농도자료와 기상자료를 이용하여, 비교 분석을 수행하였다. 본 연구에서는 일단 점오염시스템은 기상요인의 변화 등에 상대적으로 둔감하게 대응한다는 가정 아래, 양자료의 비교를 실시함으로써 보다 기상요인에 민감하게 작용할 것으로 기대되는 DOAS의 운용특성을 기상요인과의 관계로 해석하고자 하였다.

연구 방법

본 연구의 기본이 되는 비교분석은 서울시가 관리 운영하는 서울시 반포동의 기존 대기오염 측정망을 중심으로 1999년 6월부터 2000년 8월 기간까지 확보된 자료를 토대로 이루어졌다. 연구에 사용된 DOAS와 기존 점관측시스템 기기는 주도로변에서 떨어진 반포동의 아파트 밀집지역 내에 위치한 반포동 동사무소의 옥상에 설치되었다. 비교분석의 대상은 SO_2 , NO_2 , O_3 의 3가지 항목으로 국한하였고, 두 개의 독립적인 시스템을 이용하여 관측하였다. 세 가지 대기 오염물질의 농도자료는 1시간 단위로 정리하여 분석 검정에 활용하였다. 본 연구의 분석방식 및 QA/QC와 관련된 내용은 이미 김기현 · 김민영(인쇄중)에서 소개한 바 있다. 이를 요약하면 다음과 같다.

본 연구에 활용된 DOAS 시스템은 Sweden Opsis

사가 제작한 “광송신기(EM 150)·광수신기(RE 150)”가 결합된 “송수신시스템(ER 150)”, 그리고 이로부터 확보된 spectrum을 분석할 수 있는 “광분석시스템(AR 500)”이 연계된 모델이다. 기기는 반포동 동사 무소의 옥상에 설치된 RE 150과 AR 500이 결합된 시스템과 이로부터 500여 미터 거리에 설치된 광원 EM 150으로 구성되었다. DOAS 시스템은 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 1999년 6월경에 한차례 그리고 2000년 3월경에 또 한차례 이루어졌다. 본 연구에 활용된 DOAS 시스템은 3가지 주요 비교대상항목에 대해 0~500ppb 대의 검출범위를 유지한다. 약 500m의 거리에서 세 항목에 대한 검출한계는 O₃ 1ppb, NO₂ 0.1ppb, SO₂ 0.07ppb 대를 유지하는 것으로 알려져 있다(Martini *et al.*, 1994).

본 연구에 사용된 AR 500 모델은 150 W Xenon lamp를 광원으로 이용하며, 각각 265.7~304.4nm(O₃), 280.7~319.3nm(SO₂), 406.2~444.2nm(NO₂)의 광장 대에서 3가지 성분의 분석을 수행한다. 본 시스템은 약 10 millisecond에 40nm 광파장영역의 window를 1000회 정도로 분석할 수 있다. 실제로 이를 성분에 대한 분석은 1~5분 정도로 설정된 user-defined integration time을 간격으로 scanning하였다. 수신기에 접수되는 광량수준(light level)은 송신기로부터 발생한 빛의 량에 대한 경감정도에 따라 0에서 100%까지의 범위로 구분할 수 있다. 이를 gain voltage로 환원할 경우 각각 -1100과 -190V DC에 해당한다.

DOAS 자료의 질적 수준을 평가하기 위한 가이드로, 키모토사가 제작한 MCSAM-2 시스템을 기준 대기측정망의 point monitoring 시스템으로 활용하였다. 이를 기기를 이용한 SO₂, NO₂, O₃의 분석은 각각 model 331b, 258, 813 시스템으로 이루어졌다. 이들은 각각 chemiluminiscence에 대한 photometric detection, electric conductivity method, chemical radiation method 등을 응용한 분석방식이다. 이들 기기중 분석 화학적 특성이 가장 잘 묘사된 NO₂의 경우, 검출범위 0~2000ppb, 검출한계 1ppb, 정밀도 2%, 검출의 적선성은 1% 범위의 오차를 갖는다. 이들 시스템은 위

3가지 항목 외에도 일반적인 기준성 오염성분들의 분석을 일상적으로 수행하였다. MCSAM-2의 경우, 일반적으로 서울시 주관으로 관리되는 정기적인 검정일정(약 1주 간격)에 준하여 작업이 이루어졌다.

결과 및 토론

전체 결과

DOAS와 MCSAM-2(이하 MS2)로 대표되는 기존 관측망 자료간의 비교는 Table 1에 제시한 바와 같다. 양 관측기로부터 분석된 자료의 비교에 앞서, 양 기기간에 존재하는 실질적인 오차를 분석하기 위해, 통계적 예외치(outlier: OL)를 제외하였다. 이러한 OL을 선정한 기준은 이미 선행연구에서 제시한 바와 같이 percent difference(이하 PD)를 기준으로 양자간에 10배 이상 차이가 나는 자료로 국한하였다(김기현·김면영, 인쇄중).

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

Table 1에 제시된 결과에 의하면, OL의 존재 유무에 상관없이 자료의 통계치는 일정한 값을 유지한다는

Table 1. Comparison of three criteria pollutant concentrations determined by two different methods.

	DOAS data			Conventional (MCSAM-2)		
	SO ₂	NO ₂	O ₃	SO ₂	NO ₂	O ₃
(a) All data						
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
(b) Data without outliers*						
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

*Criteria to exclude outliers were selected by PD values of 1000%.

것을 알 수 있다. 그리고 결과적으로 OL은 음, 양의 영역에 유사하게 분포하고 있다는 것을 알 수 있다. 그런데 상대적으로 오존의 경우에 자료의 수가 크게 줄어드는 것으로 봐서, 양 기기간의 편차가 여타 항목에 비해 더 빈번하게 발생하였다는 것을 알 수 있다.

DOAS의 성능에 대한 계절별 비교

본 연구에서 지향하는 바와 마찬가지로 기상요인이 DOAS의 성능에 미치는 영향을 파악하기 위한 가장 기본적인 접근방식으로 양 기기로부터 관측된 결과를 계절별로 구분하여 비교해 보았다. Table 2에 제시된

Table 2. Seasonal patterns of compatibility between two different analytical methods.

	DOAS data			Conventional (MCSAM-2)		
	SO ₂	NO ₂	O ₂	SO ₂	NO ₂	O ₃
(a) Spring						
Mean	5.41	50.44	32.89	6.12	40.01	26.71
Median	4.76	47.86	32.25	6.00	38.00	26.00
SD	3.71	23.78	17.53	2.34	17.20	18.81
Min	0.26	3.45	5.74	2.00	4.00	1.00
Max	23.39	135.36	91.47	17.00	108.00	106.00
N	1669	1651	1623	1669	1651	1623
CI (90%)	0.15	0.96	0.72	0.09	0.70	0.77
(b) Summer						
Mean	3.06	38.29	30.99	3.59	34.62	27.49
Median	1.89	33.16	26.04	3.00	30.00	21.00
SD	3.02	20.63	21.16	2.03	17.48	24.96
Min	0.11	3.82	3.13	1.00	6.00	1.00
Max	22.56	147.04	123.21	16.00	128.00	146.00
N	2755	2818	2617	2755	2818	2617
CI (90%)	0.09	0.64	0.68	0.06	0.54	0.80
(C) Fall						
Mean	4.22	52.92	21.81	4.54	43.06	14.77
Median	3.40	50.64	17.17	4.00	40.00	10.00
SD	3.13	21.96	13.49	2.14	18.05	15.53
Min	0.14	5.21	8.07	1.00	5.00	1.00
Max	18.46	128.05	90.07	14.00	105.00	97.00
N	1773	1851	1414	1773	1851	1414
CI (90%)	0.12	0.84	0.59	0.08	0.69	0.68
(d) Winter						
Mean	8.05	57.96	20.25	7.61	41.63	10.95
Median	7.31	56.97	17.59	7.00	41.00	8.00
SD	4.26	23.47	9.53	3.05	16.25	9.33
Min	0.74	10.47	7.79	2.00	6.00	1.00
Max	32.70	144.61	56.94	23.00	117.00	53.00
N	2051	1859	1678	2051	1859	1678
CI (90%)	0.15	0.90	0.38	0.11	0.62	0.37

비교결과에 따르면, 대체로 여름철에 가장 높은 수준의 일치도를 확인할 수 있다. NO₂나 O₃의 경우, 그러한 차이가 확연하게 드러난다. 그리고 SO₂나 O₃의 경우, 일정한 경향성이 4계절 동안 유사하게 지속된다는 점을 알 수 있다. 이에 반해 오존의 경우, 일치의 정도가 계절별로 크게 차이가 난다는 것을 알 수 있다. 특히 가을, 겨울철에는 PD 값이 30~50% 정도에 달할 정도로 불일치의 정도가 심화되었다는 것을 알 수 있다. 이러한 차이를 구체적으로 확인하기 위한 방편으로 항목별 오차의 수준을 PD 값을 이용하여 계절별로 구분해 보았다. Fig. 1에 의하면, SO₂나 NO₂에 비해 O₃의 오차는 가을, 겨울에 상당히 구조적으로 심화되는 경향을 보인다는 점을 확인할 수 있다. 본 연구결과와 직접적인 연계성을 확인하기는

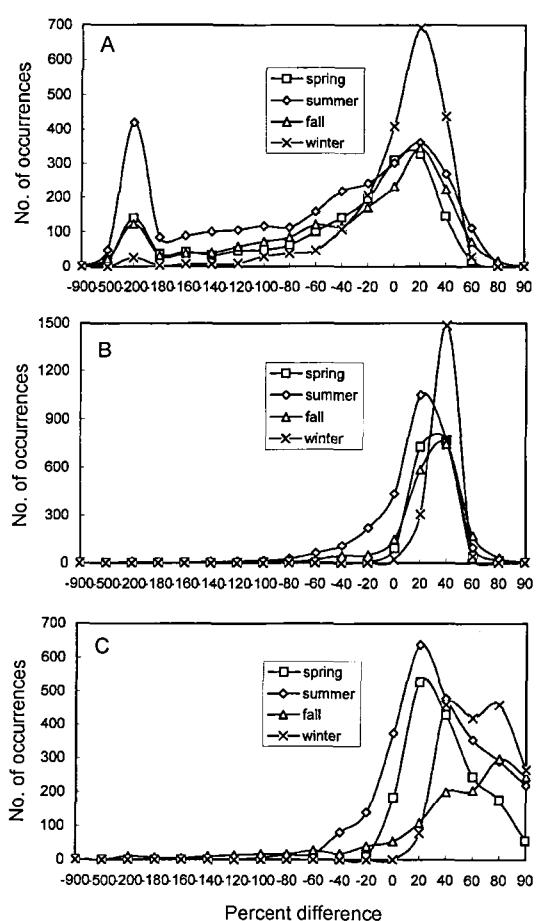


Fig. 1. A plot of frequency distribution of PD values for three criteria pollutants. Comparison is made among four different seasons for each of three species: SO₂ (top), NO₂ (middle), and O₃ (bottom).

쉽지 않지만, 간접흡착식과 DOAS를 이용하여 동시에 NO_2 를 관측한 과거의 연구결과에서도, 자료의 일치도가 겨울철에 비해 여름철에 향상된다는 사실을 보고한 바 있다(Gair *et al.*, 1991).

이와 같은 차이의 원인들을 진단하기 위한 방편으로 이미 김기현·김민영(인쇄중)의 선행연구에서 제시한 바와 같이 양 기기로부터 관측된 자료를 이용하여, 상호간의 상관성과 이들로부터 회귀분석을 통하여 계산할 수 있는 기울기값과 절편값 등에 대한 계절별 동향성을 비교분석하는 방식으로 접근해 보았다. 이를 위해 Figs. 2 ~ 4에는 오염대상물질별 계측시스템의 차이에 대한 계절별 경향성을 24시간 주기로 비교해 보았다. 우선 SO_2 의 경우(Fig. 2), 대체로 봄철에 가장 높은 상관계수가 지속되었다. 그리고 가을철 오전시간대와 여름철 오후시간대에 가장 낮은 상

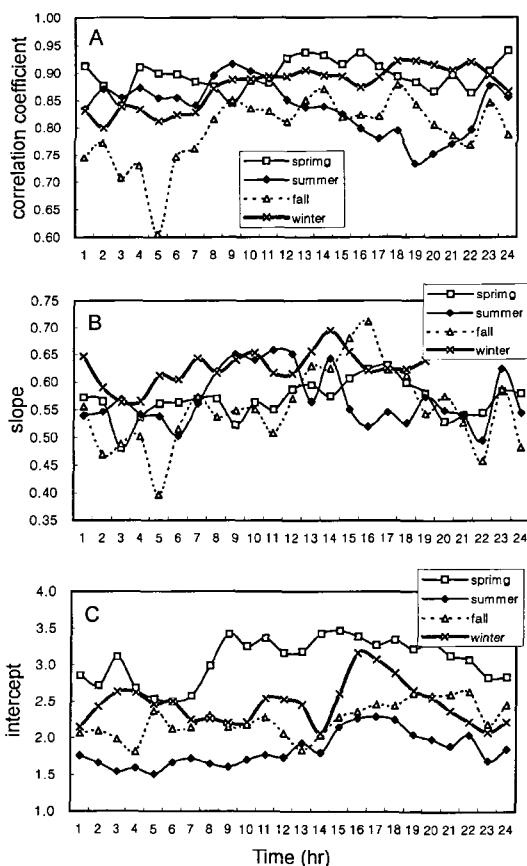


Fig. 2. Short-term variabilities of SO_2 -related statistical parameters to analyze the compatibility of two systems, DOAS vs. conventional monitoring technique: A, correlation coefficients, B, slope, and C, intercept.

관계수가 유지되었다(실제로 확률로 표기되는 상관성의 강도는 상관계수와 자료수에 동시에 영향을 받기 때문에, 단순히 상관계수값의 크기만으로는 상관성의 강약을 비교할 수는 없다. 따라서 단순히 r 값을 이용한 비교는 대체적인 경향성을 빠르게 파악하는 데 일조할 것이다.). 자료의 직선성을 의미하는 기울기는 DOAS로부터 구한 농도가 구조적으로 크게 나타나는 이유로 인해, 1.0의 기울기 대신 대략 0.60 부근에서 계절별로 복잡한 경향을 보였다. 양 기기의 zero 값에 대한 편차를 의미하는 절편값의 차이는 여름철에 1.5에 근접하는 최상의 경향을 그리고 봄철에 가장 큰 3 이상의 값차이를 보였다. SO_2 에 비해 NO_2 와 같은 항목의 경우, 가을철을 제외하고는 계절별 경향성이 비교적 안정적인 형태를 보여 주었다(Fig. 3). 겨울과 봄에는 1.0에 근접하는 상관성이 확인되었다. 반면 여름과 가을에 상관성이 저하되는데, 가을철의 경우 오전 8시대에 어느 정도 저하되고, 저녁 20시경에 가장 상관성이 악화된 것으로 나타났다. NO_2 의 경우, 기울기나 절편의 계절별 경향성을 비교해 보아도 이와 같은 추세가 뚜렷하고 일관성있게 지속되고 있다는 점을 쉽게 확인할 수 있다. 마지막으로 O_3 의 경우(Fig. 4), 그 결과가 여타 항목과 사뭇 다른 경향성이 있음을 알 수 있다. 특히 가을철에는 유난히 기기간의 차이가 심화되고 있다는 점을 확인할 수 있다. 예를 들어, 기울기 값만 비교해 보아도, 여타 기간에 기울기가 1.0에 인접한데 비해, 가을철에는 오전 1시 또는 12시 정오경에 r 값이 0.2 ~ 0.4에 달할 정도로 극도의 변화가 있다는 점을 확인할 수 있다. 기울기값도 이와 같은 시간적 변이가 대단히 큰 수준으로 나타났다. 반면 절편값은 어느 정도 변동이 심하지만, 그와 같은 변동은 주로 오후 시간대에 국한되었다. 대신 겨울철의 절편값이 구조적으로 가장 큰 음의 괴리를 보여 준다는 것을 알 수 있다. 따라서 앞서 Fig. 1에서 본 것과 같이 가을 및 겨울철에 오존농도의 PD 값이 악화된 이유는 각각 기울기값과 절편값의 괴리로부터 설명이 가능할 듯 하다. 특히 가을철에 기울기값이 저하된 현상은 1999년 가을 기간 중 집중된 계릴라성 호우발생과 그에 따른 급격한 시정저하 등이 원인으로 작용한 듯 하다. 실제 1999년 10월 중에 발생한 호우현상 때 DOAS의 작동이 일시 중단된 적이 있고, 10월 자료의 상당 부분이 유실된 바 있다. 이러한 현상이 여타 항목들에 비해 오존의 검량에 어느 정도 간섭요인으로 작용한 것으로

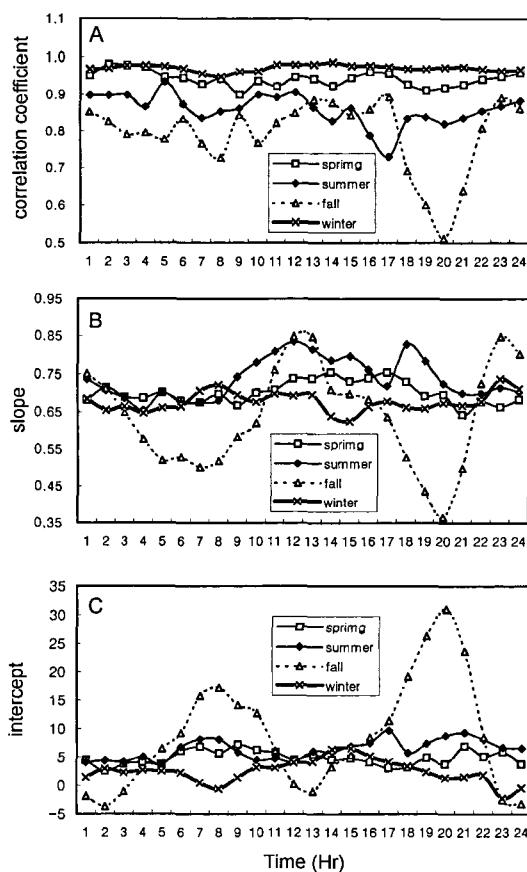


Fig. 3. Short-term variabilities of NO₂-related statistical parameters to analyze the compatibility of two systems, DOAS vs. conventional monitoring technique: A, correlation coefficients, B, slope, and C, intercept.

보인다. 이에 반해, 절편값의 차이가 어느 정도 영향을 미친 것으로 보이는 겨울철의 괴리현상은 아직까지 뚜렷하게 그 원인을 지목하기가 어렵다.

DOAS의 성능에 대한 기상요소별 영향 비교

이미 앞에서 DOAS의 성능에 영향을 미치는 기본 요인들을 분석하기 위한 가장 기본적인 접근방법으로 시간대별로 분류된 자료를 이용하여 양 기기의 bias를 비교해 보았다. 본 연구에서 관측된 모든 자료를 일주기 24시간을 중심으로 시간대별로 묶은 후, 상관성의 강도를 시간의 함수로 비교해 보았다. 그 결과 O₃나 NO₂ 등이 상대적으로 시간대별 변화경향이 크다는 것을 확인할 수 있었다. 특히 그러한 변화는 주로 야간대에 강하게 나타나, 이미 Martini *et al.* (1994) 등이 보고한 결과와 어느 정도 일치하는

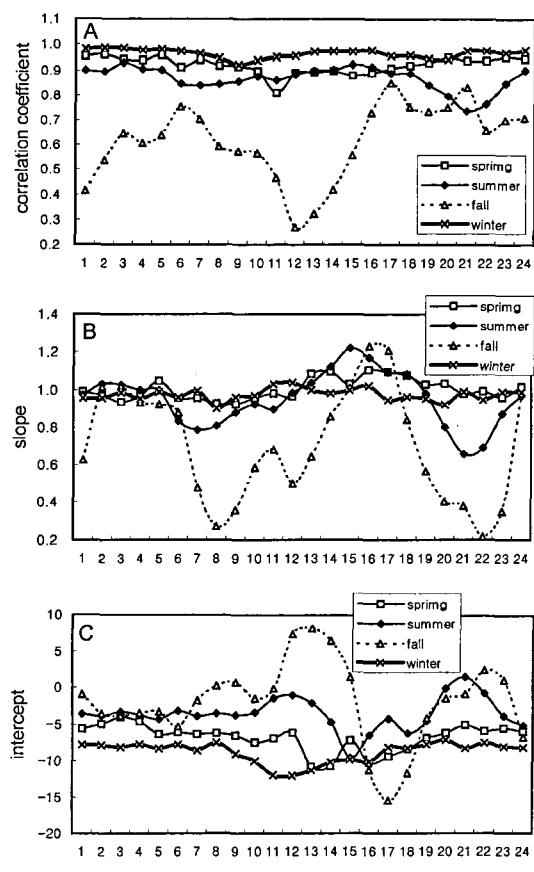


Fig. 4. Short-term variabilities of O₃-related statistical parameters to analyze the compatibility of two systems, DOAS vs. conventional monitoring technique: A, correlation coefficients, B, slope, and C, intercept.

경향을 보였다. 이들은 야간대에 오차가 상대적으로 증폭하는 현상을 역전증의 형성과 그에 따른 공기흐름의 정체 등과 같은 요인으로 설명한 바 있다. 이러한 비교를 계절적 주기와 같이 보다 긴 시간적 주기로 확대한 경우에는, SO₂나 NO₂와 같은 항목에서 상대적으로 안정된 경향이 확인되었다. 이에 반해, 오존과 같은 물질은 여전히 계절별 주기로 볼 때도, 성능의 차이가 상당히 벌어질 수 있다는 점이 확인되었다.

기상인자가 DOAS의 성능에 미치는 영향을 또 다른 각도에서 해석하기 위해, 기온, 상대습도, 일사량, 풍속, 풍향 등을 포함하는 5대 주요 기상요소를 중심으로(이미 앞에서 비교분석의 주요한 잣대로 활용한) 기본적인 통계량들의 변화경향을 해석해 보았다. 이러한 기상요소들의 변화경향에 대비한 성능 성향을

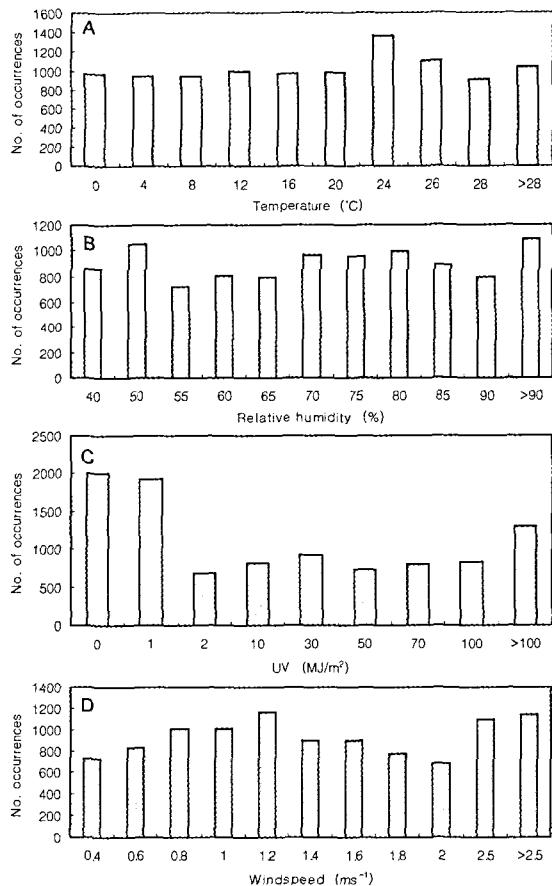


Fig. 5. Classification of major environmental parameters to diagnose their influence on DOAS performance: A, temperature, B, RH, C, UV, and D, windspeed.

분석하기 위해, 주요 인자들의 비교기준을 가급적 유사한 수준으로 설정한 후, 비교분석을 실행하고자 하였다. 따라서 Fig. 5에 제시된 바와 같이, 대부분의 항목들에 빈도수를 일정한 규모로 유지할 수 있게끔 계급구분을 실시한 후(개별 항목들에 대한 계급수를 10개 내외로 유지 함), 개별 인자들에 대해 이러한 분석을 수행하였다.

이러한 분석을 통해 발견된 몇 가지 사실을 요약하면 대략 다음과 같다. 기온의 경우, 온도가 상승할 수록 양자간의 상관계수가 저하되는 경향이 발견되었다(Fig. 6). 상대적으로 고온조건에서 양자간의 괴리가 증가할 수 있다는 가능성을 시사하는 것으로 보인다. 기울기의 경우, 특별한 경향성을 보기 어렵지만, 절편의 경우 NO_2 (온도증가에 따라 양의 방향으로 벌어지고)와 O_3 (음의 영역에서 0에 근접하는)이

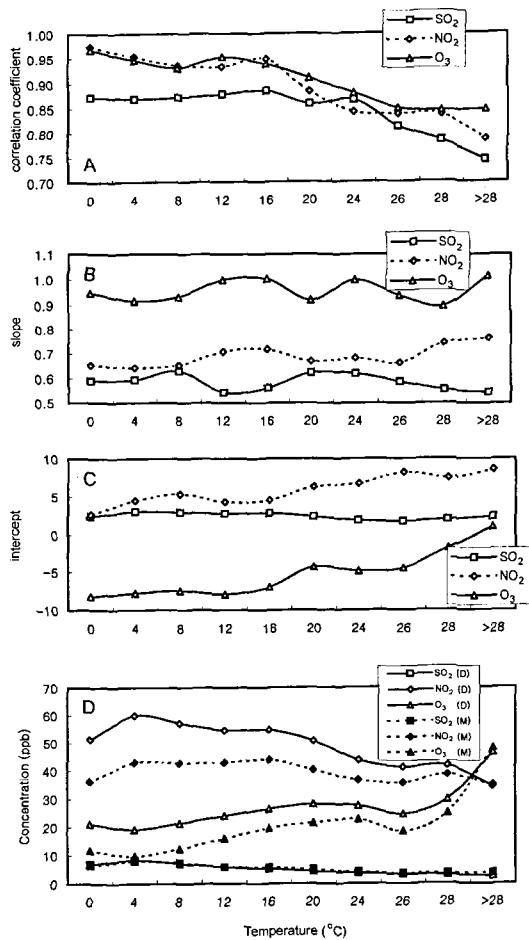


Fig. 6. The effect of temperature on the performance of DOAS in relation with the data derived using conventional method: A, correlation coefficient, B, slope from linear regression analysis, C, intercept from linear regression analysis, and D, concentration vs. temperature.

상이한 양상을 보였다. 상대습도의 경우, 항목별로 두 가지 경향성이 나타났다. RH가 증가할수록 NO_2 나 O_3 의 r 값은 감소하는 경향을 보인데 반해, SO_2 는 증가하는 경향을 보였다. O_3 의 경우, 기울기 값에서 특이한 양상이 나타났다. 낮은 습도에서 1.0을 상회하다가 70%를 넘는 RH에서 1 보다 작은 기울기 값으로 전환되었다. 일사량의 경우, 가장 복잡한 양상을 보였다. 오존이나 NO_2 는 낮은 일사량에서 상관계수의 변화가 대단히 가변적이지만, SO_2 는 대단히 양호한 수준을 유지하는 것으로 보였다. 대체로 일사량이 증가할수록 상관계수나 기울기 값이 증가하는 경향성을 보였다. 풍속의 경우, 상대습도에서 관측한

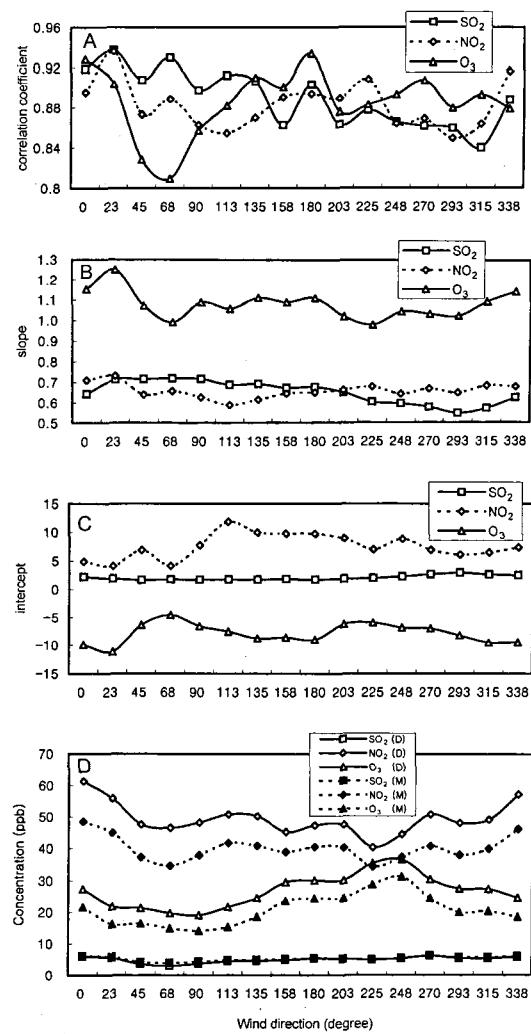


Fig. 7. The effect of wind direction on the performance of DOAS in relation with the data derived using conventional method: A, correlation coefficient, B, slope from linear regression analysis, C, intercept from linear regression analysis, and D, concentration vs. wind direction.

통계량의 변화경향을 상당 수준 유사하게 근접하는 것으로 나타났다. 마지막으로 풍향의 자료를 분석한 결과(Fig. 7), 오염원의 종류나 배출양상 등의 요인에 따라 양 기기의 일치도가 어느 정도 영향 받을 수 있다는 점을 확인할 수 있다. 특히 NE 풍의 풍향자료를 보면, 양 기기의 일치도가 가장 낮은 수준으로 형성될 수 있다는 가능성을 보여 주고 있다.

환경인자와 오차의 상관관계에 대한 해석

이미 앞에서 각각의 기상요인들이 어떤 방향으로

변화할 때, DOAS 시스템과 MS₂ 간에 얼마만큼 호환성이 존재하는 가의 여부를 기울기, 절편, 상관계수 등의 변화정도로 설명한 바 있다. 이러한 관측결과를 기준으로 개별 인자들이 양 기기의 호환성에 얼마만큼 영향을 미칠 수 있는 가의 여부에 대해 개략적인 평가를 내릴 수 있었다. 본 장에서는 이런 요인들의 영향을 보다 세밀하게 분석하기 위해, 3대 비교대상물질의 농도차이[C(DOAS) - C(MS₂)]와 주변 요인들과의 상관성을 계절별로 분리하여 비교해 보았다.

Table 3에는 양 기기로부터 관측된 농도자료들간의 차이값과 주변환경변수들과의 상관성분석결과를 제시하였다. 이러한 비교는 어떤 요인들에 의해 양 기기의 차이가 조절되는지를 판단하기 위한 분석이므로, 결과를 이 들 항목중심으로 간략하게 제시하였다. 그 결과에 의하면, 대부분의 대응짝들이 상당히 높은 수준의 상관성을 유지하고 있다는 것을 알 수 있다. 이런 결과를 간략하게 요약하면, 양 기기간의 차이는 여타 오염물질들의 농도와 정비례하고, 기상인자들과는 대개 반비례하는 경향이 강하다고 할 수 있다. 전자의 경우, 오염이 심화될수록 농도차는 커지게 되고 따라서 기기간에 내재된 오차의 폭도 확대될 수 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 경향성은 어느 정도 예상이 가능한 부분이 실제로 확인되었다고 할 수도 있다. 이에 반해 후자의 경우, 세부적인 내용을 보면 또 다른 경향성이 존재한다는 것을 확인할 수 있다.

일단 풍속과 같이 공기의 혼합상태를 간접적으로 평가할 수 있는 요인을 보면, 거의 모든 항목들이 계절의 변화에 상관없이 일관성있게 강한 음의 상관성을 유지하고 있다. 즉 풍속이 증가할수록(공기의 공간적 혼합이 이루어지기 양호한 조건일수록), 양 기기간의 오차는 감소한다는 것을 예측할 수 있다. 특히 겨울과 봄철의 NO₂에서 이러한 경향이 대단히 뚜렷하게 발견된다. 반면 여름, 가을에는 상대적으로 그런 경향이 둔화된다. NO₂가 비교적 일관성있게 풍속과의 관계를 보여준데 반해, SO₂는 적당 수준 그러한 관계를 보여주고, O₃는 그러한 가능성성이 가장 미약한 것으로 나타난다. O₃는 여름에 일정 수준 음의 상관관계를 보이고, 그런 경향이 봄과 가을에 약화된 후, 겨울에는 완전히 양의 상관관계로 돌아선다는 것을 확인할 수 있다. 단순히 이런 비교를 기준으로 보면, NO₂와 같은 경우 공간적인 균질성이 유지될 때 양자간의 괴리가 좁혀지는데 반해, O₃의 경우

Table 3. Results of correlation analysis between Δ values of three criteria pollutants and relevant environmental parameters.

	ΔSO_2	ΔNO_2	ΔO_3	ΔSO_2	ΔNO_2	ΔO_3	ΔSO_2	ΔNO_2	ΔO_3	ΔSO_2	ΔNO_2	ΔO_3
	(a) Spring			(b) Summer			(c) Fall			(d) Winter		
ΔSO_2	(1669)*			(2755)			(1773)			(2051)		
ΔNO_2	0.2625*	(1651)		0.2400	(2818)		0.3182	(1851)		0.1863	(1859)	
ΔO_3	0.1108	-0.1759	(1623)	0.0877	-0.0191	(2617)	-0.0034	-0.3824	(1414)	0.1334	-0.0469	(1678)
PM10	0.0751	0.0009	0.0497	0.3132	-0.0938	-0.0108	0.3653	0.0387	0.0443	0.2994	0.4898	-0.1474
NO	0.1418	0.3943	0.1177	0.1710	0.1999	0.1956	0.2963	0.0965	0.1230	0.0800	0.5167	0.2325
NO_x	0.1928	0.5155	0.1473	0.2348	0.1572	0.2175	0.3138	0.0598	0.1806	0.1074	0.5827	0.2359
CH_4	0.1654	0.3460	0.1710	0.2383	0.1578	0.1113	0.2973	0.1039	0.1249	0.1381	0.3690	0.0066
NMHC	0.2436	0.4419	0.0426	0.3266	0.1933	0.1495	0.3113	0.1280	0.1370	0.1397	0.6101	0.2685
THC	0.2309	0.4507	0.1337	0.3055	0.1933	0.1426	0.3417	0.1300	0.1480	0.1603	0.5429	0.1320
CO	0.2420	0.3884	0.2228	0.0930	-0.1138	0.0212	0.3498	0.0884	0.1505	0.2069	0.6003	0.1668
RH	0.1005	-0.0121	0.0605	0.0801	0.0066	0.2748	0.1541	0.0544	0.0395	0.2914	0.2469	-0.2505
WS	-0.2598	-0.3547	-0.0414	-0.1517	-0.1644	-0.1317	-0.2856	-0.0900	-0.0365	-0.2137	-0.5826	0.0047
TEMP	-0.1439	-0.0865	-0.1945	-0.1781	-0.2528	-0.1929	-0.0010	-0.1789	-0.2208	-0.1010	-0.0716	0.0190
UV	-0.1867	-0.3129	-0.0177	-0.1500	-0.1427	-0.1760	-0.0776	-0.1337	-0.4330	-0.0472	-0.2533	0.4249

*Denote the total number of matching pairs for correlation analysis.

*Denote cases whose correlations are significant at probability of 10^{-6} .

그러한 조건의 확보여부가 양 기기간의 차이에 별 다른 영향을 미치지 않으리란 점을 짐작할 수 있다. 이러한 차이는 이들 물질의 화학적인 특성과도 어느 정도 연계되었다고 볼 수 있을 것이다. 풍속에서 발견한 경향성은 기온이나 일사량과 같은 인자들에서도 어느 정도 일관성있게 확인된다. 단 이들 인자의 경우, 물질간 특성이 풍속과 같이 뚜렷하게 구분되지 않고, 대신 계절간의 차이만이 비교적 뚜렷하게 확인된다. 즉 봄, 여름, 가을에는 대부분 항목들이 일관성 있게 역상관관계를 유지하다가, 겨울철에는 그런 관계가 회복해지거나 정상관 관계로 돌아오는 것을 확인할 수 있다. 풍속, 기온, 일사량 등은 대체로 증가의 경향을 보일 때, 양 기기의 오차를 좁히는 방향으로 영향력을 행사한 것으로 보인다. 반면 상대습도의 경우, 그와는 반대로 기기의 오차를 확대하는 방향으로 작용할 수 있다는 가능성이 보다 빈번하게 확인되었다. 예를 들어, 여름철의 오존이나 겨울철의 SO_2 및 NO_2 등에서 이런 경향이 어느 정도 강하다는 것을 알 수 있다. 본 연구를 통해, DOAS의 성능이 풍 속 등을 위시한 주요 기상인자들의 변화에 상당 수준 영향을 받을 수 있다는 점을 확인하였다. 그외에도 본 연구에서 자세히 다루지는 못했지만, 가시도의 변화 등과 같은 요인도 DOAS의 성능에 상당 수준 영향을 미칠 수 있다는 점을 감안하지 않을 수 없다 (Virkkula, 1997). 향후 연구에서는 보다 다양한 환경 인자들과 DOAS의 성능관계를 보다 각각으로 분석할

필요가 있을 것으로 보인다.

결 론

본 연구에서는 DOAS 시스템의 성능을 기상인자와의 상대적 관계로부터 해석하기 위해, 반포지역을 중심으로 1999년 6월부터 총 14개월 동안 DOAS와 MASAM-2로 대표되는 기존 측정망의 점오염측정시스템을 이용하여 관측된 3가지 기준성 오염물질(SO_2 , NO_2 , O_3)의 농도자료를 비교분석하였다. 양 기기를 통해 관측된 자료중 그 차이가 10배 이상으로 벌어지는 부분은 전체적인 자료의 경향성을 왜곡하는 OL로 간주할 경우, SO_2 , NO_2 , O_3 는 각각 3.7, 4.6, 14.5%의 자료가 OL로 처리되었다. 이 때 OL의 발생이 가장 심한 O_3 의 경우, 주로 가을철과 겨울철에 OL의 발생이 집중하였다는 것을 확인할 수 있었다. 양 계측시스템의 일치도를 심층해석하기 위해, 1차로 자료군을 계절별로 구분하고, 2차로 다시 매 시간별 자료에 대해 회귀분석을 수행하였다. 이로부터 구한 기울기값(직선성에 대한 검정), y-절편(zero 시스템), 상관계수 등의 통계적인자의 시간적 경향성을 비교해 보았다. 그 결과에 의하면, DOAS 기기의 가동이 일시 중단되고 심각한 자료의 유실을 경험하였던(게릴라성 호우가 집중된 1999년 10월의) 가을철 기간에 대부분의 관측항목에서 양자간의 일치도가 가장 낮은 수준을 보인 것이 확인되었다. 이러한 성능의 차이는

오존의 경우에 유난히 두드러진 것으로 나타났다.

기상인자의 영향을 평가하기 위한 또 다른 방편으로 자료군을 기온, 상대습도, 일사량, 풍속, 풍향 등 의 항목을 적정한 자료개수를 유지하도록 계급구간으로 분류하였다. 이를 자료를 토대로 양자간의 일치도를 각 인자의 크기대별로 비교해 보았다. 상관성의 강도를 대략적인 기준으로 설정하였을 경우, 기온이나 상대습도 등에서 비교적 일정한 경향이 드러난데 반해, 일사량, 풍속, 풍향 등에서 상관성의 크기가 불 규칙하게 변화되는 것이 확인되었다. 이러한 비교관 측결과에 따르면 후자의 경우, 상대적으로 DOAS의 성능에 큰 변화를 초래할 수 있는 요인으로 작용할 수 있는 잠재성이 강한 것으로 보인다. 그리고 마지막으로 양 계측기로부터 나타난 개별 항목간 농도의 차이를 이용하여 모든 환경변수들과의 상관성을 분석 한 결과, 오염물질과 기상인자간에는 뚜렷한 차이가 존재한다는 사실이 확인되었다. 오염물질들의 경우, 농도의 증가가 계측기간의 오차를 증폭시키는 방향으로 작용하는데 반해, 풍속 등을 포함하는 다수의 인자들은 그 크기의 증가가 양자간의 오차를 축소하는 방향으로 작용할 수 있다는 가능성을 빈번하게 보여 주었다.

감사의 글

자료의 정리에 노고를 아끼지 않은 세종대학교의 오상인군과 지난 14개월간 반포지역의 DOAS 시스템 을 유지관리하신 서울시 보건환경연구원의 이상훈님 에게 깊은 감사를 드린다. 본 연구에 지원을 아끼지 않은 Cosmos Engineering의 기경석 사장님 이하 관 계자분들에게도 깊은 사의를 표하는 바이다. 본 논문

은 2000년 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구 되었음(KRF-2000-015-DP0453).

참고문헌

- 김기현 · 김민영, 2001, DOAS와 기존 점측정 system간 대 기오염물질 관측특성 연구. (인쇄중)
- Gair, A.J., Penkett, S.A. and Oyola, P., 1991, Development of a simple passive technique for the determination of nitrogen dioxide in remote continental locations. *Atmospheric Environment* 25, 1927-1939.
- Martini, L., Sladkovic, R., Slemr, F. and Werle, P., 1994, Monitoring of air pollutants: long-term intercomparison of DOAS with conventional techniques. *Proceedings of the 87th Annual Meeting of Air & Waste Management Association*, Cincinnati, USA, 19-24 June 1994.
- Mendeleev, D.I., 1991, Test result certificate for OPSIS automatic system for monitoring gaseous substances in atmospheric air. Report for City of Moscow. Moscow, Russia.
- Nikolic, O., 1995, Open path remote sensing technique for air pollution monitoring near oil refineries. *NAFTA* 46(1), 39-45.
- Obländer, W., Schmidt, E. and Walenda, R., 1992, Aufgaben aus der Praxis, Eignungsprüfungen und Mindestanforderungen, OPSIS Gerät als Modellfall für ein Zulassungsprüfverfahren. In *Proceedings of the 10th International Congress Laser 91*. München, 1991, C. Werner, V. Klein und K. Weber, Hrsg. Springer-Verlag, Berlin 1992, 141-145.
- Platt, U. and Perner, D., 1979, Determination of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption. *Geophysical Research Letters* 6, 917-920.
- Virkkula, A., 1997, Performance of a differential optical absorption spectrometer for surface O₃ measurements in the Finnish arctic. *Atmospheric Environment* 31(4), 545-555.

2000년 10월 31일 원고 접수

2000년 12월 12일 수정원고 접수

2001년 2월 2일 원고 채택