

## 현장측정에 기초한 대기오염물질의 측정방식에 대한 비교연구-주요 기준성 오염물질을 중심으로

### Evaluation of Analytical Techniques for Some Gaseous Criteria Pollutants through a Field Measurement Campaign in Seoul, Korea

김세웅 · 김기현<sup>1)</sup> · 김진석<sup>2)</sup> · 이강웅<sup>3)</sup>

김경렬 · 문동민<sup>2)</sup> · 김필수<sup>4)</sup> · 손동현<sup>5)</sup>

서울대학교 해양학과, <sup>1)</sup>세종대학교 지구과학과 대기환경연구소  
<sup>2)</sup>한국표준과학연구원 물질량표준부, <sup>3)</sup>한국외국어대학교 환경학과  
<sup>4)</sup>한양대학교 물리학과, <sup>5)</sup>중앙대학교 약학대학  
(1998년 12월 18일 접수, 1999년 6월 18일 채택)

Saewung Kim, Ki-Hyun Kim<sup>1)</sup>, Jin Seog Kim<sup>2)</sup>, Gangwoong Lee<sup>3)</sup>,  
Kyung-Ryul Kim, Dong Min Moon<sup>2)</sup>, Pil Soo Kim<sup>4)</sup> and Dong Hun Son<sup>5)</sup>

*Department of Oceanography, Seoul National University*

<sup>1)</sup>*Atmospheric Environment Lab., Dept. of Earth Sciences, Sejong University*

<sup>2)</sup>*Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation, Korea Research Institute  
of Standards & Science, <sup>3)</sup>Department of Environmental Sciences,*

*Hankuk University of Foreign Studies, <sup>4)</sup>Department of Physics, Hanyang University*

*<sup>5)</sup>College of Pharmacy, Chung-Ang University*

(Received 18 December 1998; accepted 18 June 1999)

### Abstract

To properly assess air pollution levels, application of quality assurance and quality control(QA/QC) is believed to be an essential step. In order to cope with such scientific principle, a field study was designed with an aim of comparing: 1) the methods of calibration for airborne pollutants and 2) the protocols developed for their measurements. Measurements were made at Han Yang University, Seoul during 29 May through 1 June 1998 under the management of the Division of Measurements and Analysis(DMA) of Korean Society for Atmospheric Environment(KOSAE).

In this work, we report our results of intercomparative measurements on several gaseous criteria pollutants that were investigated mainly by the two institutes-Seoul National University(SNU) and the Korean Research Institute for Standards and Science(KRISS). Although measurements of major gaseous pollutants had been made routinely by many scientific institutes and organizations in Korea, most scientists involved in those studies were obliged to do their experiments on the basis of their own procedural steps spanning from the preparation of gaseous standards to the methodological selections for the calibration. Hence, this campaign offered a unique opportunity to examine many important aspects on the measurements of these important gaseous pollutants. In the course of our study, we investigated the compatibility of data sets obtained by the two institutes in concert with reference data sets

collected concurrently from a government-managed monitoring station. On the basis of our study, we conclude that different data sets made by different participants during this campaign agree well within the reasonable range of uncertainties.

**Key words** : criteria, pollutant, intercomparison, uncertainty

## 1. 서 론

국내에서도 많은 연구기관들에 의해 대기환경평가의 기준항목으로 제시되는 CO, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> 등과 같은 기준성 가스상 오염물질의 측정이 일상적으로 시행되고 있다. 환경부에서도 이러한 기준오염물을 각종 대기질 평가작업의 기초항목으로 활용하고 있다. 그러나 선진국에서처럼 국제적 또는 국가적으로 공인된 기관에서 제공하는 표준물질이 존재하지 않고, 관련 기준이 체계화되지 않은 우리나라에서는 연구를 수행하는 각각의 기관마다 자체적인 protocol로 표준물질을 선정하여 이용하고, 이를 기준으로 관측된 농도치를 보정하고 있다. 그런데 각 기관들의 보정방법도 서로 독자적으로 개발된 방법에 의존하기 때문에, 이들 기관에 의해 발표되는 수치의 직접적인 비교가 곤란한 실정이다.

미국과 같은 선진국에서는 이미 1980년대에 CITE (Chemical Instrumentation Test & Evaluation) (Beck *et al.*, 1987)와 같은 과제의 수행을 통해, 기준항목을 포괄하는 여러 가지 대기오염물질에 대한 비교관측을 장기간에 걸쳐 여러 지역에서 실시하고, 이와 같은 노력을 바탕으로 보정법 및 관측기기의 표준화를 촉진한 바 있다. 국내에서도 환경오염물질의 측정방식에 대한 표준화작업의 필요성이 증대하고 있는 상황을 반영하여, 한국대기보전학회 측정분석분과회에서는 1998년도 분과회사업의 일환으로, 서울시 행당동에 소재한 한양대학교 자연과학대학에서 여러 가지 대기오염물질에 대한 비교관측사업을 수행하였다(김기현 *et al.*, 1999). 이 중 기준 가스상 오염물질의 비교측정에는 서울대학교 해양학과의 해양화학실험실(이하 SNU)과 한국표준과학연구원 물질량표준부 유기분석그룹(이하 KRISS)이 참가하

였다. SNU는 5월 29일 18시에서 6월 1일 10시까지 CO, NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>), O<sub>3</sub>의 4개 항목을, 그리고 KRISS는 5월 30일 12시부터 5월 31일 9시까지 CO와 NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>)의 관측을 수행하였다.

본 연구에서는 두 기관의 자료를 중심으로 측정자료의 호환성 여부를 다양한 분석방식을 동원하여 비교하였다. 그리고 이에 덧붙여 실험대상지역인 한양대 인근에 위치한 서울시 보건환경연구원 산하의 대기오염 모니터링센터(성수동 지소)의 자료(이하 SMIEH)를 이용하여 양 기관의 자료를 재차 검증하는 방식으로 비교분석연구사업의 보완자료로 활용하였다. 본 연구사업은 국내 최초로 몇몇의 연구기관들이 동시간에 참가하여, 기준 가스상 오염물질 외에도 여러 오염물질의 분석방식이나 자료를 객관적으로 비교할 수 있는 토대를 제공하였다는 의의를 지닌다.

## 2. 실험방법

### 2.1 SNU의 실험방법

SNU는 본 연구실험기간 중 CO, NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>), O<sub>3</sub> 항목에 대한 분석을 수행하였다. 한양대학교 자연과학대 7층에 위치한 실험실에서 1" Teflon관(residence time of inflow air ~2초)을 이용하여 외기시료를 흡입하고, 이를 glass manifold를 통해 각 성분의 검출기로 유입되게끔 시스템을 구축하였다. 분석의 대상이 되는 각 오염물질에 대한 분석은 TEI (Thermo Environmental Instruments Inc.)사의 "C" series<sup>1)</sup>를 이용하였는데 각 기기의 사양은 Table 1에 제시되어 있다.

각 오염물질에 대한 SNU의 검량은 Fig. 1에 제시된 시스템에 의해 이루어졌다. CO, NO의 경우, 표준가스(덕양가스 제조, 100 ppm, uncertainty ±3%)를

1) "C" series란 여러 분석기가 직렬통신 방식으로 연결되어 컴퓨터와 연결되어 컴퓨터와 자료 교환을 할 수 있게 만든 TECO series 분석기의 최신 시스템이다.

Table 1. Comparison of specifications for the gas analyzers employed by SNU and KRISS.

	CO analyzer	NOx analyzer	O <sub>3</sub> analyzer
1. SNU (Thermo Environmental Instruments Inc. "C" Series)			
Range	0~50 ppm	0~200 ppb	0~200 ppb
Min. Det. Lim.	0.04 ppm	50 ppt	2 ppb
Zero Drift (24h)	<0.1 ppm	Negligible	Less than 1/2% per Mon.
Span Drift (24h)	±1% Full scale	±1% Full scale	Less than 1% per Mon.
Precision	±0.1 ppm		2 ppb
Linearity	±1% Full scale	±1% Full scale	±0.001 ppm
Response Time	60s (30s time set)	90s (60s time set)	20s
2. KRISS (Dasibi Model 3008) (Thermo Environmental Model 42)			
Range	0~200 ppm	0~500 ppb	
Min. Det. Lim.	0.1 ppm	0.5 ppb	
Zero Drift (24h)	±0.1 ppm	±0.5 ppb	
Span Drift (24h)	±1% Full scale	±1% Full scale	
Precision	±0.1 ppm	±0.5 ppb	
Linearity	±1% Full scale	±1% Full scale	
Response Time	45s (30s time set)	80s (60s time set)	

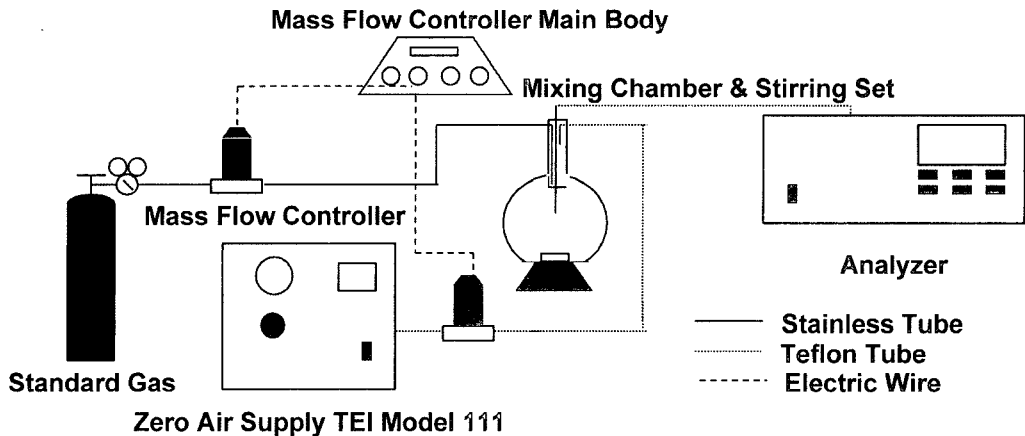


Fig. 1. A schematic diagram of SNU gas-calibration system.

제조한 후 이를 혼합하는 방식으로, 그리고 O<sub>3</sub>는 분석기에 내장된 O<sub>3</sub> 발생기(EPA, 1979)를 통해 생성되는 오존-EPA 2차 표준물질을 span check하는 방식으로 검량하였다. 오존발생기는 zero air를 UV lamp가 장착된 reaction chamber내에 흘려주어 일정량의 O<sub>3</sub>가 생성되도록 하여 이를 정량에 이용하는 방법이다. UV lamp의 강도는 1~100%의 scale로 나뉘어져 있어 multipoint calibration이 가능하도록 하였다. 이러한 방법을 이용한 calibration의 span 오

차는 최대 ±6%이다. Zero air의 제조에는 TEI사의 Model 111을 사용하였는데, 이 기기는 Purafil과 charcoal scrubber를 통해 NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>를 제거하고, 촉매반응(375°C에서 작동)을 통하여 CO, CH<sub>4</sub>와 기타 탄화수소계열 화합물들을 제거하였다. Zero air와 표준가스는 mass flow controller(MFC: Tylan Model 260)를 통하여 일정량을 흘려주고, 이를 stirrer가 돌아가는 2L의 mixing chamber에서 충분히 혼합한 후, 기기로 보내어 검량하였다.

## 2.2 KRISS의 실험 방법

KRISS는 CO, NO, NO<sub>2</sub> 항목에 대하여 측정에 참여하였으며, 같은 장소에서 1/4" teflon관을 이용하여 창문 밖의 대기시료를 직접 측정기기로 유입되게 하였다. CO 측정에 사용한 측정기기는 Dasibi Model 3008을, NO<sub>x</sub> 측정에는 Thermo Environmental사의 Model 42를 사용하였다. 각 기기의 사양은 Table 1에 나타나 있다. KRISS의 외기시료 도입관은 SNU의 관과 약 1m 가량 떨어진 곳에 설치하였다.

각 대상 가스에 대한 기기의 교정은 표준가스와 가스 희석장치를 사용하여 수행하였다. 표준가스는 KRISS에서 제조한 것으로 농도는 CO 6850 ppm, NO 80.1 ppm이며 불확도는 농도값의 ±1%이며, 희석장치는 Environics series 2020 Gas Dillution system을 사용하였다. Zero gas를 이용하여 영점을 잡은 후 표준가스를 1000:1로 희석하여 span을 잡고, 희석 비율을 바꾸어 세점의 중간 농도를 만들어 직선성이 기기의 불확도내에 들어오는지를 확인하였다. 측정을 실시하는 장소에서 측정 12시간 전에 보정을 하여 직선성, 영점, span을 확인하였다. Zero gas는 99.999% 이상의 순수 질소를 사용하였고, 질소 속에는 측정대상가스인 NO, CO가 미량 들어있어 이 값을 측정 후에 보정하여 주었다. 질소가스에 의한 보정 농도는 NO 2.0±0.5 ppb, CO 0.12±0.03 ppm 이었다.

## 3. 결과 및 토론

분석결과는 각각의 연구기관에서 평소 실측에 사용하는 sampling time과 averaging time을 그대로 사용하여 비교하였다. SNU는 15초 sampling time에 1분 averaging time으로, 반면에 KRISS는 30초 sampling time에 10분 averaging time으로 자료를 구하였다. 각 기관들이 전체 분석기간에 걸쳐 구한 농도 자료와 SMIEH의 자료(1시간 기준의 평균)를 Fig. 2에 제시하였다. Fig. 2에 제시된 CO 자료의 경우, 검측농도의 유효숫자가 다르기 때문에 (KRISS와 SMIEH의 자료는 분석 중 관측된 농도 범위에서 소수점 이하 1자리까지만 유효하고, SNU의 자료는 3자리까지 유효하기 때문에), KRISS와 SMIEH의

자료는 SNU와 같이 곡선의 형태가 아닌 비연속적인 형태를 취하였다. 그러나 전체적으로 3개 기관의 농도자료를 도시한 자료를 살펴보면, 농도 변화의 trend는 상당히 유사함을 알 수 있다.

### 3.1 SNU와 KRISS 농도자료의 비교

동일한 여건에서 KRISS와 SNU의 농도자료를 비교하기 위하여, 1분 단위로 관측이 된 SNU의 자료를 10분 단위의 평균농도로 전환한 후, 10분 기준으로 농도자료가 제시된 KRISS의 결과에 비교하였다(N=125), 실제로 비교가 가능한 시간대는 KRISS와 SNU의 측정이 overlap되는 5월 30일 12시 20분부터 5월 31일 9시까지를 기준으로 하였다. 이와 같은 기준 비교시간대에 측정된 CO, NO, NO<sub>2</sub> 농도변화 추이가 Fig. 3에 제시되었다. 앞에서 언급한 바와 같이 CO 분석기의 경우 각각 분석기의 분해능의 차이로 인해, 자료의 불연속적 패턴이 심하다. 그렇지만, 이런 문제가 없는 NO와 NO<sub>2</sub>의 경우, 비교기간대 중에 측정된 농도치의 변화추이가 상당히 유사하다는 것을 확인할 수 있다.

두 기관의 자료를 1대 1로 맞대응 시킨 결과를 Fig. 4에 제시하였다. CO의 경우에는 앞서 언급한 문제로 인해, 양자간의 상관관계를 확인하기가 쉽지 않지만, 반면 NO, NO<sub>2</sub>의 경우 양기관의 자료간에 뚜렷하게 강한 양의 상관관계가 형성된다는 것을 확인할 수 있다. 이 두 항목에 대한 선형회귀식을 (1)~(2)에 나타내었다.

$$\text{NO}_{\text{KRISS}} = 0.792 \text{NO}_{\text{SNU}} + 0.451 \quad (r^2=0.9684, \quad N=125, P=3.86 \times 10^{-94}) \quad (1)$$

$$\text{NO}_2_{\text{KRISS}} = 0.817 \text{NO}_2_{\text{SNU}} + 3.815 \quad (r^2=0.9824, \quad N=125, P=3.8 \times 10^{-108}) \quad (2)$$

(1)~(2)식의 기울기 값을 비교하면, 두 가지 항목 모두 SNU의 결과가 약 20% 전후로 높게 측정되었다는 것을 확인할 수 있다. 결정계수  $r^2$  값은 모두 0.95 이상으로 대단히 강한 상관관계를 형성하고 있다. 일반적으로 converter의 문제로 인하여, NO<sub>2</sub>는 NO보다 측정 불확정성이 더 높은 것으로 알려져 있다(Fehsenfeld *et al.*, 1990; Hoell *et al.*, 1987a). 대부분의 NO<sub>x</sub> 분석기의 경우 solenoid valve와 NO<sub>2</sub> converter를 이용하여 NO와 NO<sub>2</sub>를 동시에 측정하

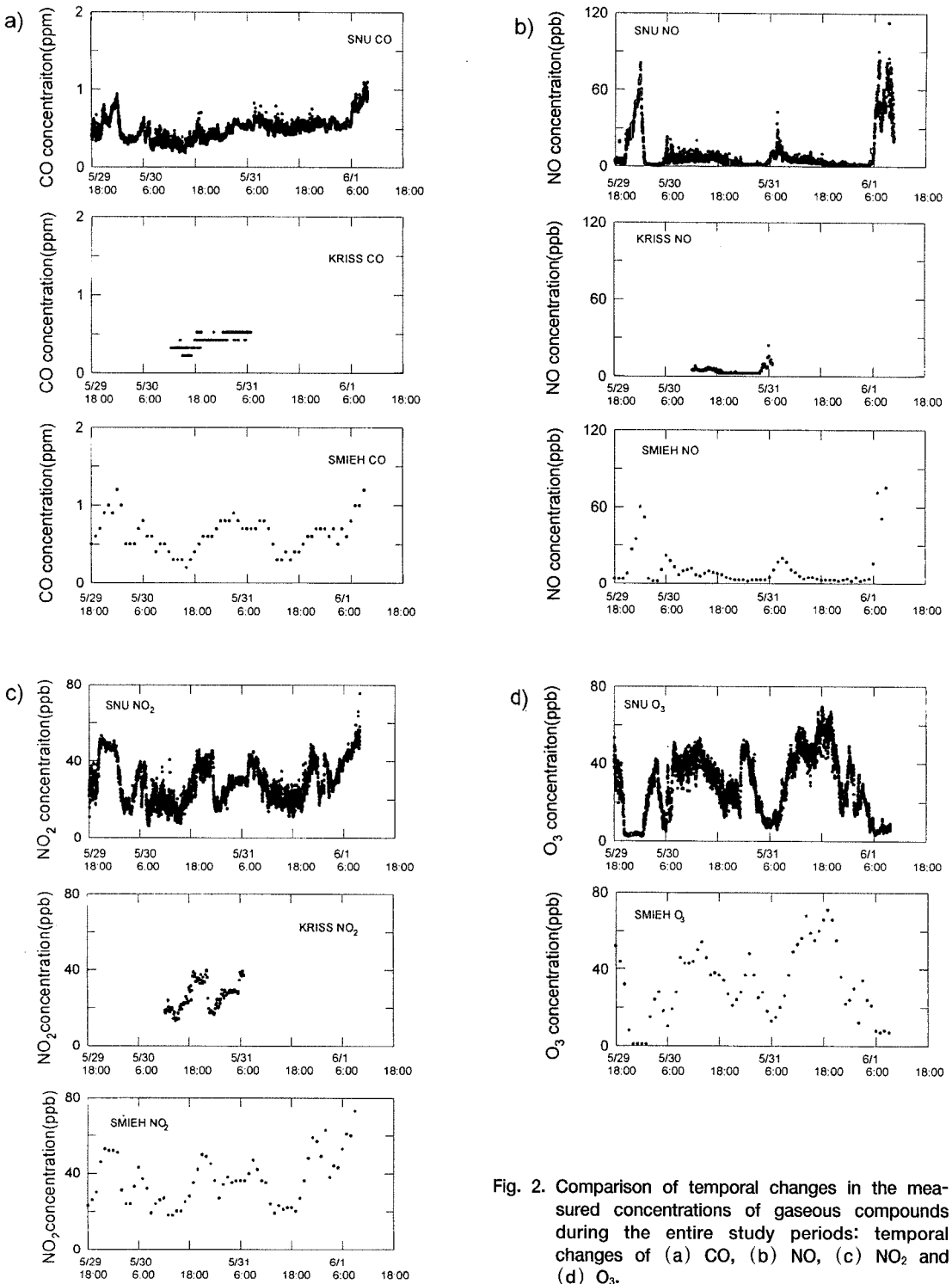


Fig. 2. Comparison of temporal changes in the measured concentrations of gaseous compounds during the entire study periods: temporal changes of (a) CO, (b) NO, (c) NO<sub>2</sub> and (d) O<sub>3</sub>.

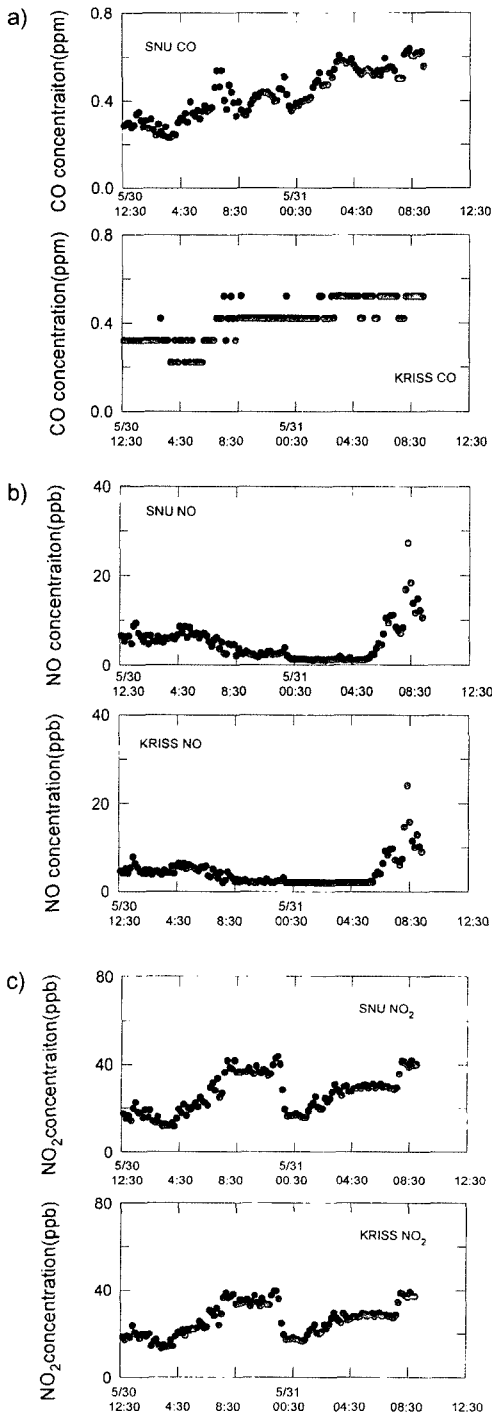


Fig. 3. Comparison of temporal trends in SNU and KRISS data sets at 10 min-averaging intervals: (a) CO, (b) NO, (c) NO<sub>2</sub>.

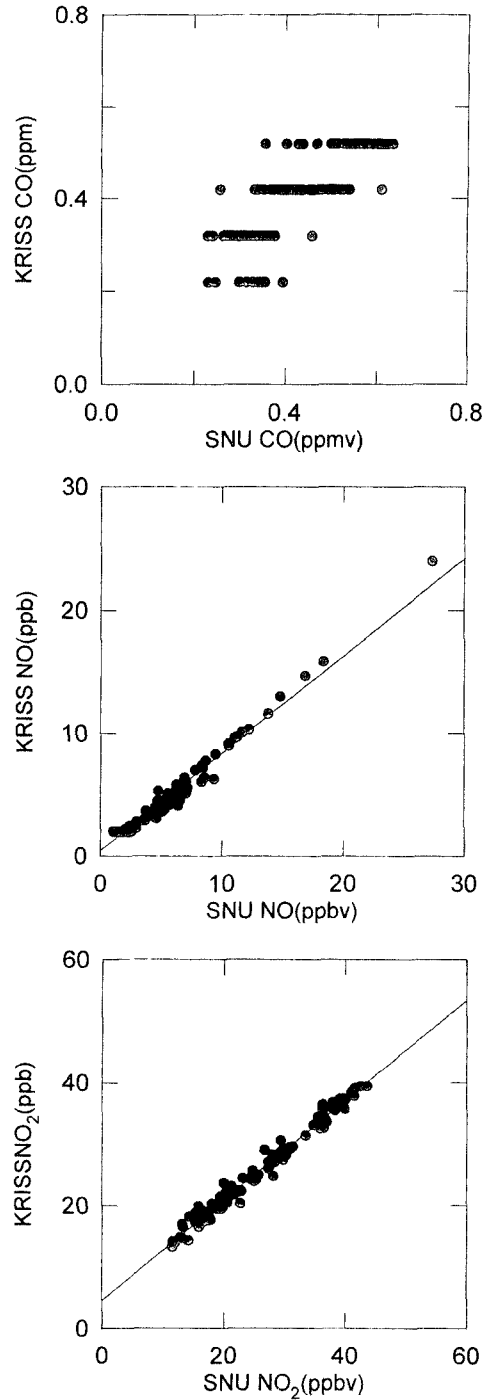


Fig. 4. Results of regression analysis between SNU and KRISS data sets (at 10 min intervals): regression results of (a) CO, (b) NO, and (c) NO<sub>2</sub>.

게 되어 있다. 그러나 NO<sub>2</sub> converter의 경우, 상당부분의 NO<sub>y</sub>를 NO로 변환시켜 NO<sub>2</sub>의 농도를 실제로 다 높게 측정되도록 하는 경우가 많다. 이러한 이유로 많은 연구팀들이 다양한 형태의 비교관측을 통해 여러 converter의 변환효율을 비교분석한 바 있다 (Gregory *et al.*, 1990; Fehsenfeld *et al.*, 1990). 이들의 실험에 따르면, 같은 converter도 상태에 따라 약 (Fehsenfeld *et al.*, 1990). 실상 위의 두 참고문헌에 언급한 변환방법만 따지더라도 5가지 종류가 있다. 본 연구에 참가한 SNU와 KRISS의 경우, 위 문헌에서도 언급되지 않은 Mo-converter를 이용하였는데, 이 converter는 상당부분의 NO<sub>y</sub>를 NO로 변환시키는 것으로 알려져 있다 (Cantrell, personal communication 1998). 또한 converter의 수명에 따라 Mo-converter의 변환효율은 상당히 차이가 나기 때문에, NO보다는 더 큰 기기적 오차를 발생할 소지를 내재하고 있다. 그럼에도 불구하고 분석결과 결정계수만을 놓고 보았을 때 NO<sub>2</sub>가 더 좋은 상관계수를 지니는 것으로 보인다. 그러나 NO와 함께 NO<sub>2</sub>의 농도는 오존의 농도를 결정하는 중요 변수로 작용하기 때문에 (Leighton, 1961; 김정렬과 이강웅, 1997) 이에 대한 정밀한 측정은 매우 중요하다. 따라서 converter에 대한 합리적인 계량이 절실한 실정이다. 또한 국내에서는 아직 활성화 되어있지 않지만, 비교적 정밀하게 측정이 가능한 NO<sub>y</sub> 종들에 대한 활발한 분석을 통해 NO<sub>x</sub>가 NO<sub>y</sub>에서 차지하는 비중과 각 종들에 대한 converter간의 변환효율에 대한 심도 깊은 연구가 필요할 것으로 사료된다.

양 기관에서 측정된 자료를 이용하여, 각 기관의 측정자료 또는 방식에 대한 호환성의 여부를 검증하기 위하여 각 농도 자료군을 짝대응 시킨 후 가설검정을 시행하였다. 이를 위해 우선 ‘두 자료군이 동일하다 ( $\mu_1 = \mu_2$ )’는 귀무가설 (null hypothesis, H<sub>0</sub>)을 세우고, 이와 같은 양방향가설의 수용 또는 기각의 여부를 각 항목별로 구한 P-값을 이용하여 검정하였다 (Table 2). P-값을 기준으로 각 항목의 결과를 검정해 보면, 5%의 유의수준에서는 모든 귀무가설은 기각되고, NO<sub>2</sub>에 대한 귀무가설을 기각할 수 없는 상황(기각역의 범위를 상당히 축소시킨 1% 정도의 작은 유의수준 값 (또는 99% 신뢰수준) 정도에서) 1회 발생하는 경우를 제외하고는, 99% 이하의 신뢰수준에서는 두 기관 간의 농도자료에 차

Table 2. Results of a statistical test (paired Z-test) to examine the compatibility of concentration data sets between SNU and KRISS.

SNU vs. KRISS	CO	NO	NO <sub>2</sub>
Mean (mSNU - KRISS)	0.0195	0.0559	0.3780
$\sigma_D$	0.0662	1.0300	1.9000
Z-value	3.30	6.09	2.21
P-value	$4.81 \times 10^{-4}$	$5.7 \times 10^{-10}$	0.0136

이가 없다는 귀무가설은 모두 기각이 된다. 따라서 단순히 통계적인 관점에서 보면, 기각역의 범위를 어느 정도 제한한 조건에서 (예를 들어 위와 같이 유의수준 1% 이하에서), “양측기관 간의 NO<sub>2</sub> 농도 자료에 차이가 없다”는 결론을 수용할 수 있는 경우를 제외하고는, 여타 조건에서는 두 기관간의 측정결과에 통계적으로 차이가 있는 것으로 나타났다.

통계적으로는 일치도가 낮은 것으로 보이지만, 실제 이와 같은 해석의 이면을 자세히 분석할 필요가 있다. 예를 들어 NO<sub>2</sub>의 경우에만, 99% 신뢰수준에서 귀무가설이 수용되었지만, 여타 항목에서도 거의 그에 근접한 상황이 발견된다. 특히 CO의 경우도 아주 근소한 차이로 기각되었다는 점에 주목할 필요가 있다. 이와 같이 두 기관간 자료의 일치성이 어느 정도 제한적인 범위 내에서만나 확인되는 통계적해석의 결과는 상당히 고무적이다. 여러 가지 이질적인 조건-예를 들어, (1) 이러한 비교분석사업이 최초로 시도되었다는 점, (2) 측정에 대한 양 기관간의 사전조율이 거의 최소범위이내에서 간신히 이루어졌다는 점, (3) 각 기관별로 독자적인 방식으로 검량을 하였다든 점, 또는 (4) 비교측정시에 synchronizing이 되지 않음으로 인해, data collection interval의 차이가 발생한 점 등을 감안할 때, 이러한 결과는 상당히 긍정적이라고도 할 수 있다. 그렇지만, 이와 같이 통계적인 호환성이 낮게 나타난 원인을 분석하는 것도 중요한 의미를 지닐 것으로 보인다. 이러한 부분의 분석은 앞으로 각 측정기관의 분석결과에 대한 객관성을 확보하기 위한 중요한 전제조건으로 작용할 수 있을 것으로 보인다. 이러한 부분을 조사하기 위한 한 가지 방편으로, 시간에 따른 농도편차 값의 변화양상을 비교해 보았다 (Fig. 6a).

농도편차의 변화추이와 농도 값의 변화 추이를 비교하면, 상호간에 강한 호환성이 존재한다는 것을

알 수 있다(Fig. 6b). 낮은 농도에선 음의 편차가 주로 발생하지만, 높은 농도에서는 양의 값을 띄는 것으로 나타나고 있다. 이로 미루어 볼 때, 오차가 발생하는 가장 기본적인 원인은 보정과 관련된 것으로 볼 수 있을 듯 하다. 즉 SNU의 영점이 KRISS에 비해 낮게 설정되고, span 값은 SNU가 상대적으로 더 높게 잡혀있는데 따른 결과라는 것을 유추할 수 있다. 두 기관의 관측 농도값에 차이가 발생하는 원인을 구체적으로 밝히기 위해서는, 농도값의 오차가 검량에 대한 보정오차와 기기간의 차이에 의한 오차를 합한 값의 범위 이내에 존재하는가의 여부를 규명하는 것이라 볼 수 있겠다.

SNU는 실험방법에서 언급한 바와 같이 multipoint calibration을 수행하였다. 이러한 방법을 이용한 이유는 span만 이용하여 보정직선을 구할 때는 span gas와 zero gas와의 혼합에서 생기는 불확도를 추산할 수 없기 때문이다. 따라서 SNU는 보정의 불확도를 회귀직선의 평균반응에 대한 불확도로 계산하였다. 구체적인 실험방법은 0점을 잡은 후에 CO의 경우 0.861, 1.15, 2.11 ppm과, NO의 경우 83.5, 150.1, 220.3 ppb의 세 농도 값을 zero air와 span gas의 혼합을 통하여 제조된 standards를 calibration에 이용하였다. 이번 관측에서 보정직선의 결정계수값이 CO의 경우 0.999가 NO의 경우 0.995가 얻어졌다. 이렇게 계산할 때 CO의 경우 세 농도에 대하여 높은 농도로 부터 4.0, 4.5, 6.1%가, NO의 경우 11.0, 10.6, 18.0%의 불확도가 얻어졌다. 문제는 국내에 아직 저 농도의 span gas가 보급되어 있지 않아 본 연구와 같이 저농도 측정 범위의 불확도 추정에는 어려움이 따른다는 점이다. 전 세계적으로 오염물질의 배경농도에 대한 관심이 고조되는(Beck *et al.*, 1987) 현실을 감안해 볼 때, 저농도 span gas의 보급

은 분석의 정밀도 향상을 위해 시급히 다루어져야 할 과제라 생각된다. 그러나 본 연구에서 사용된 불확도는 일반적으로 발표되고 있는 불확도와 대체로 일치하는 범위에 존재한다(Gregory *et al.*, 1990; Hoell *et al.*, 1987a, b).

KRISS의 불확도 계산법에서 오차 요인은 측정기기의 제로점, span의 직선성, span에 사용한 표준가스의 정확도, 측정기기의 검출한계, 표준가스 희석장치의 오차로 나누고, Table 3에서 각 인자들의 크기를 추정하였다. 전체 확장 불확도는 본 공동비교측정에서 나타난 농도구간에서의 상대불확도를 표시하였다. 불확도의 인자들은 각각의 특성상 측정 농도에 의존하는 인자와 무관한 인자로 나눌 수 있다. 기기의 검출한계나 zero gas 보정에 의한 불확도는 어느 측정 농도에 무관하게 어느 측정 값이나 같은 양으로 작용하며, 그 외의 것들은 측정값에 상대적으로 일정한 영향을 준다.

Fig. 5(a)의 SNU-KRISS를 나타낸 그래프에 SNU의 불확도 범위와, KRISS의 Table 3에 제시된 농도값에서의 error bar를 나타내었다. CO의 경우 KRISS의 자료의 검출 분해능이 0.1 ppm이기 때문에 그 자체에서 0.5 ppm에 20%의 오차를 지니므로, 오차 비교가 큰 의미가 없다. NO의 경우 관측기간 중 평균농도(4.3 ppb) 정도의 농도인 5 ppb의 농도에서 오차 범위내에서 두 자료가 일치하는 양상을 보인다. NO<sub>2</sub>의 경우 역시 관측기간 중 평균농도(26.2 ppb) 정도의 농도인 25 ppb에서 오차 범위내에서 두 자료의 일치를 보이고 있으며, KRISS의 자료가 SNU의 오차 범위내에 모두 포함되는 좋은 호환성을 보이고 있다.

이렇게 볼 때 두 기관의 자료는 위에서 언급한 많은 오차요인에도 불구하고, 높은 호환성을 보인다

Table 3. Uncertainty evaluation of KRISS's measurement data.

Uncertainty Factor	NO(95% confidence interval)	CO(95% confidence interval)
zero gas calibration	0.5 ppb	0.03 ppm
linearity of span	3%	3%
uncertainty of standard gas	1%	1%
minimum detectable limit	0.1 ppb	0.1 ppm
uncertainty of mixing system	1%	1%
total extended uncertainty	14% at NO 5 ppb 5% at NO <sub>2</sub> 25 ppb	10% at CO 0.5 ppm

\* The values that are expressed in % are relative uncertainty. Similarly, ppb and ppm values are absolute uncertainty



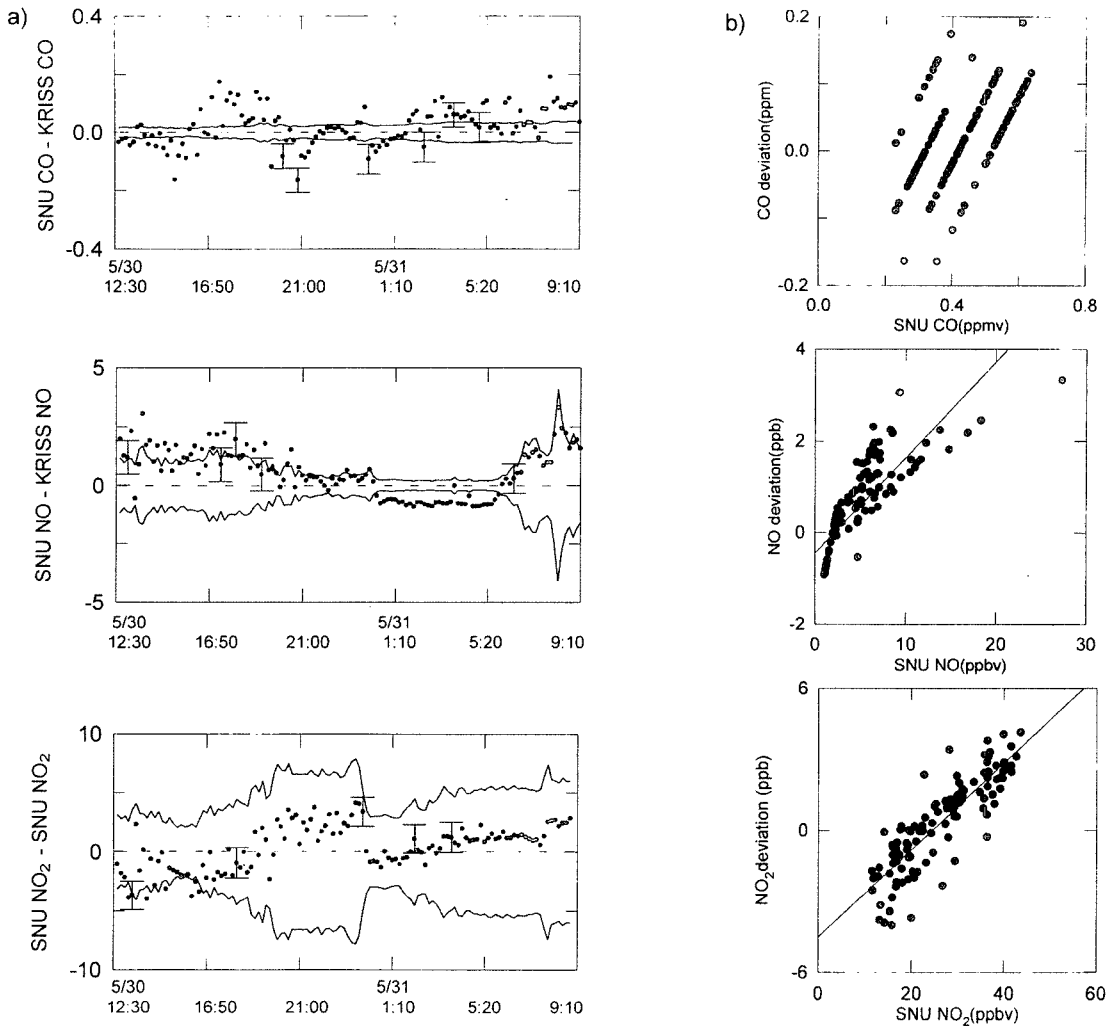


Fig. 5. a) Plots of temporal variations in concentration differences between the two institutes at 10-min intervals (SNU and KRISS). The graphs contain SNU uncertainty as continuous lines and KRISS uncertainty as error bars b) Results of regression analysis between SNU concentration and deviation (SNU-KRISS).

고 말할 수 있겠다.

### 3.2 SMIEH를 기준으로 한 SNU와 KRISS 자료의 보충비교

앞에서 SNU와 KRISS자료의 직접적인 비교를 통해 호환성의 여부를 분석한 것에 덧붙여, 동일한 시간대에 인접지역인 성수동에서 환경부의 농도관측이 이루어졌다는 점을 감안하면, SMIEH의 자료

를 제 3의 비교기준으로 활용하는 것이 가능한 것으로 보인다. SMIEH의 성수동 관측점은 한양대로부터 남동쪽으로 약 1km의 거리에 위치해 있다. SMIEH의 자료가 1시간 평균으로 제시되었기 때문에, SNU와 KRISS자료를 모두 1시간 평균으로 전환한 후 호환성여부에 대한 비교분석을 수행하였다 (각 기관의 1시간 평균 농도자료의 변화양상을 Fig. 6에 제시하였다). SMIEH의 자료에는 오존이 포함

되어있다는 점을 감안하여, 본 비교분석에서는 SNU와 SMIEH의 O<sub>3</sub> 자료를 추가하였다. CO, NO, NO<sub>2</sub>의 경우 세 기관의 자료가 모두 겹치는 5월 30일 1시에서 5월 31일 9시까지의 자료를 그리고 O<sub>3</sub>의 경우 SNU와 SMIEH가 겹치는 5월 29일 7시부터 6월 1

일 10시까지의 자료를 활용하였다. 그런데 CO의 경우, KRISS의 자료와 마찬가지로 SMIEH의 자료도 소숫점 1자리까지가 유효숫자이다. 모든 항목들이 대체로 시간에 대해 유사한 변화양상을 보였지만, CO만은 SNU, KRISS와 SMIEH의 비교에서는 다른 항목보다 강한 차이를 보였다. 이와 같은 차이는 CO의 농도가 소멸원(sink mechanism)에 비해 상대적으로 지역적 편차가 큰 배출원에 강한 영향을 받는다는 사실을 어느 정도 반영하는 것으로 유추된다. 그러나, 각 기관별 유효숫자의 차이로 이러한 사실을 확인하기에는 어려움이 따를 것으로 보인다.

각 연구기관에서 측정된 자료의 비교를 보다 객관적으로 시도하기 위하여, 앞서 양자간의 분석에서와 마찬가지로 regression analysis를 실시하였다(Fig. 7). (CO의 경우 유효숫자의 문제 때문에 분석을 하지 않았다.) NO와 NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>의 회귀직선 식을 식 (3)에서 (7)까지 제시하였다.

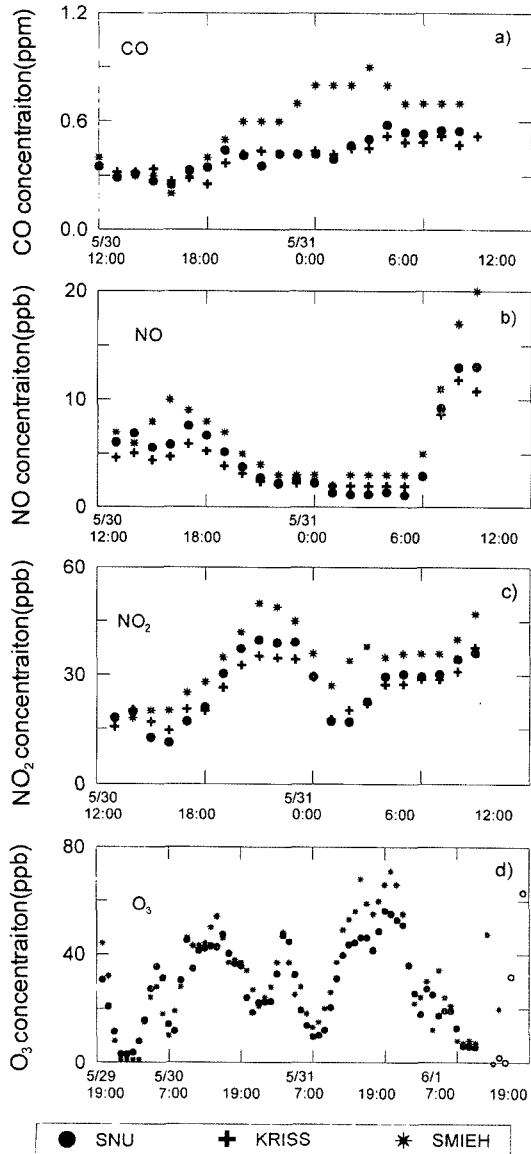


Fig. 6. Comparison of hourly-averaged data sets among the three institutes (SNU, KRISS, and SMIEH): temporal changes of (a) CO, (b) NO, (c) NO<sub>2</sub>, and (d) O<sub>3</sub>.

$$NO_{SMIEH} = 1.25 NO_{SNU} + 0.548 \quad (r^2=0.9249, N=21, P=3.89 \times 10^{-12}) \quad (3)$$

$$NO_{SMIEH} = 1.58 NO_{KRISS} - 0.118 \quad (r^2=0.9256, N=21, P=3.75 \times 10^{-12}) \quad (4)$$

$$NO_2_{SMIEH} = 0.97 NO_2_{SNU} + 7.96 \quad (r^2=0.8166, N=21, P=1.99 \times 10^{-8}) \quad (5)$$

$$NO_2_{SMIEH} = 1.29 NO_2_{KRISS} + 0.818 \quad (r^2=0.8540, N=21, P=2.22 \times 10^{-9}) \quad (6)$$

$$O_3_{SMIEH} = 1.15 O_3_{SNU} - 0.789 \quad (r^2=0.8644, N=63, P=3.75 \times 10^{-28}) \quad (7)$$

전체적으로 1에 가까운 기울기를 보여주고 있으며 (0.97-1.58), NO의 경우 0.9 이상의 (NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>의 경우 0.8 이상) 좋은 상관계수를 보여주었다.

물론 제 3의 측정점인 SMIEH site가 같은 도심 생활권 내에 위치해 있지만, 이 곳이 한양대로부터 어느 정도 떨어져 있다는 점을 감안하면, 이들의 자료가 동일하다고 기대하기는 어려울 것이다. 따라서 이 정도까지 비슷하게 결과가 나온다는 사실은 호환성 측면에서 상당히 긍정적인 결과로 사료된다.

앞서 두 기관간의 측정자료에 대한 호환성 여부의 확인을 위하여 통계적인 분석방법을 동원한 것과 같이, SMIEH의 자료를 이용하여 짝 비교를 시

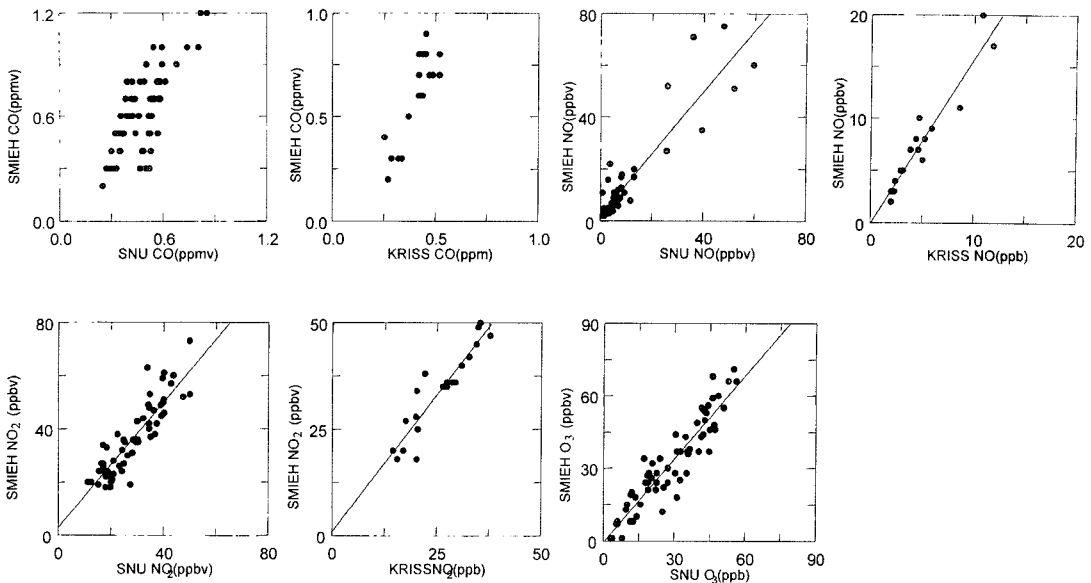


Fig. 7. Plots of regression analysis using hourly-averaged data sets of the three institutes (SNU, KRISS, and SMIEH): regression results of (a) CO, (b) NO, (c) NO<sub>2</sub>, and (d) O<sub>3</sub>.

Table 4. Results of a statistical test (paired t- and Z-test\*) to examine the compatibility of concentration data sets among SNU, KRISS, and SMIEH. (For all t-tests, degree of freedom is 20.)

	CO	NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> *
(1) SMIEH vs SNU				
Mean (X <sub>1</sub> -X <sub>2</sub> )	0.2	1.8	7.3	3
σ <sub>D</sub>	0.14	1.61	4.26	7.2
t	6.50	5.15	7.85	1.90
P-value	2.5 × 10 <sup>-6</sup>	5.2 × 10 <sup>-5</sup>	1.6 × 10 <sup>-7</sup>	2.9 × 10 <sup>-2</sup>
(2) SMIEH vs KRISS				
Mean (X <sub>1</sub> -X <sub>2</sub> )	0.2	2.4	8.3	
σ <sub>D</sub>	0.15	2.12	4.32	
t	6.1	5.19	8.8	
P-value	1.15 × 10 <sup>-5</sup>	5.30 × 10 <sup>-5</sup>	2.77 × 10 <sup>-8</sup>	

행하였다. CO, NO, NO<sub>2</sub>는 자료의 갯수가 z-test를 하기에는 부적절하므로 (n < 30), t-test로 이들의 비교를 실시하였다. 그러나 O<sub>3</sub>의 경우에는 자료수가 충분하기 때문에 (n=63), z-test를 시행하였다.

위에서 단순하게 SNU와 KRISS의 양자간 분석 결과에 대해 가설검정을 실시했던 것과 마찬가지로, SMIEH를 중심으로 두 비교대상간의 농도자료

가 동일하다는 귀무가설을 설정하고, 3자간의 짝비교를 실시한 결과를 Table 4에 제시하였다. 이와 같은 통계처리를 통해 구한 P 값을 이용해서 각 비교대상군 간의 호환성여부를 검정하였다. 그 결과, t-test로 비교한 모든 짝들은 기각역을 최대로 축소할 신뢰수준(99% 이하)에서조차 귀무가설을 기각하여야 할 정도로 호환성을 발견하기가 어려웠다. 그러나 z-test로 비교한 오존자료의 경우, 95% 이상의 신뢰수준에서 SMIEH와 SNU 자료에 차이가 없다는 결론을 내릴 수 있었다. 자료의 수가 풍부하여 상대적으로 비교의 객관성을 확보하기가 쉬운 오존의 자료를 자료의 수가 작은 여타 항목과 동일한 기준으로 비교하기는 어렵지만, 이러한 결과는 측정이 이루어진 환경조건에서 오존의 분포가 여타 항목에 비해 균질한 분포를 유지한데 따른 결과로 사료된다.

Fig. 8에는 SNU vs KRISS의 비교에서처럼 각 비교항목의 편차가 관측 시간대별로 어떻게 변화하는가의 양상을 제시하였다. 그 결과 NO의 경우, 5/30 일 18:00시경부터 5/31 일 6:00시경까지 대단히 좋은 호환성이 확인된다. 그러나 특정 시간대의 NO자료를 제외하고는, 이들 오염물질의 변화양상은 SNU

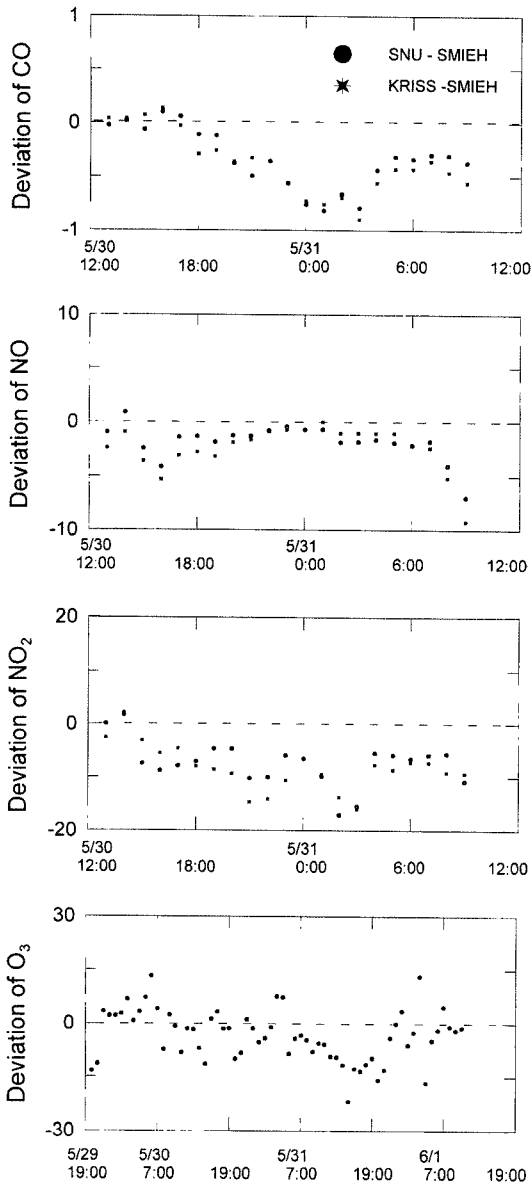


Fig. 8. Plots of temporal variations in concentration differences—among three institutes using hourly-averaged data sets for SNU, KRISS, and SMIEH.

vs KRISS의 비교에서처럼 농도의 고저에 따라 변하는 것과 같이 일정한 규칙성을 발견하기가 어려웠다. 따라서 이와 같이 편차의 시간적 변화양상이

불규칙한 현상은 농도분포가 공간적인 요인과 같은 불규칙한 인자에 상대적으로 더 많은 영향을 받는데 따른 결과로 추정하는 것도 가능할 것으로 보인다.

결론적으로 오존을 제외한 분석항목 전체에서 통계적 불일치를 보이는 이유는 관측지역의 차이에서 온 것으로 생각되지만, 거리상의 차이를 고려해 볼 때, SMIEH의 자료와 SNU, KRISS자료는 상당한 호환성을 지니는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 비교분석사업의 결과, 모든 분석대상 항목들간에 대체로 높은 호환성이 존재한다는 사실을 알 수 있었다. 특히 동일한 장소에서 대체로 동일한 기간 동안 측정을 수행한 SNU와 KRISS의 경우, 농도값이 상당 수준 일치하였다. SMIEH를 기준으로 두 기관의 자료를 다시 비교하였을 때도, 오존의 경우에서 나타나듯이 자료군간에 높은 호환성이 나타났다. 이러한 호환성의 여부를 보다 명확하고 객관적으로 비교하기 위해선, 보정단계를 표준화하는 작업이 우선적으로 이루어져야 할 것으로 보인다. 이것은 여러 기관에서 서로 다른 방법으로, 다른 표준가스를 사용하며, 보정작업을 할 경우, 보정오차를 명시하기가 어려워, 보정 및 분석오차 내에서의 자료의 일치 또는 불일치의 여부를 평가하기가 쉽지 않기 때문이다. 따라서 기준항목을 분석하는 여러 기관간에 비교관측의 수행을 활성화 하므로써, 상호간의 보정방법에 객관적인 기준을 제시하고, 장기적으로는 상대적 정밀도(precision)와 절대적 정확도(accuracy)를 효율적으로 평가하려는 노력이 필요할 것으로 보인다.

#### 감 사

이 연구에 참여한 서울대학교 해양학과와 대기모니터링 시스템은 서울대학교 해양연구소의 대학부설연구소 지원과제와 롯데장학재단 과제로부터 지원 받았음. 연구비 지원에 감사드립니다. 성수동지역의 자료를 제공해 주신 서울시 보건환경연구원원의 김민영 부장님에게 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 김경렬, 이강웅 (1997) 화학으로 보는 오존의 두 얼굴 (III), 화학세계, 37권 8호, 57-60.
- 김기현, 이강웅, 김조천, 서영화, 이종해, 허귀석 (1999) 대기 오염측정에 대한 정도관리의 필요성-1998년도 한국대기환경학회 측정분석분과회의 실험실간 비교분석사업시행과 전개방향. 한국대기환경학회지 15(1), 63-69.
- Beck, M.S., R.J. Bendura, D.S. McDougal, J.M. Hoell, G.L. Gregory, H.J. Curfman, D.D. Davis, M.J. Campbell, A.L. Torres, M.A. Carroll, B.A. Ridley, G.W. Sachse, G.F. Hill, E.P. Condon, and R.A. Rasmussen (1987) Operational Overview of NASA GTE/CITE 1 Airborne Instrument Intercomparisons: Carbon Monoxide, Nitric Oxide, and Hydroxyl Instrumentation, *Jour. of Geophys. Res.*, Vol 92, No D2, 1977-1985.
- Fehsenfeld, F.C., J.W. Drummond, U.K. Roychowdhury, P.J. Galvin, E.J. Williams, M.P. Buhr, D.D. Parrish, G. Hübler, A.O. Langford, J.G. Calvert, B.A. Riedley, F. Grahek, B.G. Heikes, G.L. Kok, J.D. Shetter, J. G. Walega, C.M. Elsworth, R.B. Norton, D.W. Fahey, P.C. Murphy, C. Hovermale, V.A. Mohnen, K.L. Demerjian, G.I. Mackay, and H.I. Schiff (1990) Intercomparison of NO<sub>2</sub> Measurement Techniques. *Jour. of Geophys. Res.* Vol 95 D4, 3579-3597.
- Graedel, T.E., and P.J. Crutzen (1993) *Atmospheric Change-An Earth Perspective*, W.H. Freeman and Company, New York, 255-256.
- Gregory, G.L., J.M. Hoell Jr, M.A. Carroll, B.A. Ridley, D. Davis, J. Bradshaw, M.O. Rodgers, S.T. Sandholm, H.I. Schiff, D.R. Hastie, D.R. Karecki, G.I. Mackay, G.W. Harris, A.L. Torres, and A. Fried (1990) An Intercomparison of Airborne Nitrogen Dioxide Instruments. *Jour. of Geophys. Res.*, Vol 95 D7, 10,103-10,127.
- Hoell, M.J., G.L. Gregory, D.S. McDougal, A.L. Torres, D. Davis, J. Bradshaw, M.O. Rodgers, B.A. Ridley, and M.A. Carroll (1987a) Airborne Intercomparison of Nitric Oxide Measurement Techniques, *Jour. of Geophys. Res.*, Vol 92, No D2, 1995-2008.
- Hoell, M.J., G.L. Gregory, D.S. McDougal, G.W. Sachse, G. F. Hill, E.P. Condon, and R.A. Rasmussen (1987b) Airborne Intercomparison of Carbon Monoxide Measurement Techniques, *Jour. of Geophys. Res.*, Vol 92, D2, 2009-2019.
- Leighton, P.A. (1961) *Photochemistry of Air Pollution*, Academic Press, San Diego, Calif. Technical Assistance Document for the Calibration of Ambient Ozone Monitor, Sept. 1979, EPA 600/4-79-057 Available from National Technical Information Service (NTIS), Parts of which are excerpted in Appendix E.