

Journal of Korean Society for Atmospheric Environment Vol. 37, No. 5, October 2021, pp. 790-802 https://doi.org/10.5572/KOSAE.2021.37.5.790 p-ISSN 1598-7132, e-ISSN 2383-5346

논 문



# 기상청 온실가스 국내 순차순환비교실험을 통한 온실가스 관측 정확도 향상 연구

## Inter-comparison Experiment for Korea GAW Network to Improve the GHGs Measurement Quality

이수정\*, 이해영, 김수민, 김연희 국립기상과학원 미래기반연구부

Soo Jeong Lee\*, Haeyoung Lee, Sumin Kim, Yeon-Hee Kim Innovative Meteorological Research Department, Korea Meteorological Administration/National Institute of Meteorological Sciences, Jeju, Republic of Korea 접수일 2021년 8월 31일 수정일 2021년 9월 30일 채택일 2021년 10월 1일

Received 31 August 2021 Revised 30 September 2021 Accepted 1 October 2021

\*Corresponding author Tel : +82-(0)64-780-6651 E-mail : soojeonglee@korea.kr

**Abstract** The accurate measurement of greenhouse gases (GHGs) is essential in estimating the effects of GHGs on climate change and understanding natural and anthropogenic carbon sources and sink. In order to provide the harmonized data from observations within a network, the National Institute of Meteorological Sciences of Korea Meteorological Administration (KMA/NIMS) conducted two inter-comparison experiments in 2016 and 2020 with GHG network of the Republic of Korea, Anmyeondo (AMY), Jeju Gosan Suwolbong (JGS), and Ulleungdo-Dokdo (ULD). The inter-comparison experiments were performed on three major GHGs, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), methane (CH<sub>4</sub>), and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O). The analysis result of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> of all three species was presented within the WMO/GAW compatibility range ( $\pm$ 0.1 ppm for CO<sub>2</sub>,  $\pm$ 2 ppb for CH<sub>4</sub>) both in the first (2016) and second round (2020). In the case of N<sub>2</sub>O, no stations were within the compatibility range in the first round. In the second, JGS and ULD presented values within the compatibility goal ( $\pm$ 0.1 ppb) and the extended compatibility range ( $\pm$ 0.3 ppb), respectively. From the experiments, it was confirmed that to improve the quality of the observation data, it is essential to use the suitable observation instrument for each observation environment and gas species and to apply an appropriate calibration method based on the repeatability, reproducibility and linearity of the instrument.

Key words: Inter-comparison experiment, GHGs, Compatibility, Measurement quality management, Calibration

## 1. 서 론

20세기 이후 인간의 활동에 의해 배출된 온실가스 는 기후변화의 가장 주된 요인으로 여겨진다. 파리협 약(Paris Agreement)으로 시작된 신기후체제에서 강 조되고 있는 투명성체계에 정확한 온실가스의 측정은 온실가스가 기후변화에 미치는 직접적인 영향을 추정 하고, 탄소의 배출 및 소멸원의 변화를 유추하는 중요 한 과학적 근거자료가 된다.

지구온난화를 촉진하는 주요 온실가스로는 이산화

탄소 (CO<sub>2</sub>)와 메탄 (CH<sub>4</sub>), 아산화질소 (N<sub>2</sub>O) 등이 있 다. CO<sub>2</sub>는 대기 중 온실가스의 가장 많은 양을 차지하 며, 2005년 이후 온실가스 복사 강제력 증가의 80% 이 상을 차지한다 (Myhre *et al.*, 2013). 2019년 전 지구 대 기 중 CO<sub>2</sub> 농도는 410 ppm으로 지난 2백만 년 중 최 고치를 기록했으며 (IPCC, 2021), 한반도에서는 최근 10년 동안 연평균 2.7 ppm 증가해 2020년 420.4 ppm 을 기록하였고 그 증가율은 가속화되고 있다 (KMA, 2021). 또한, 2019년 전 지구 대기 중 CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O의 농 도는 각각 1,866 ppb, 332 ppb로 최근 80만 년 중 가장 높은 수치를 기록했다(IPCC, 2021). CH4는 CO2 대비 약 30배의 지구온난화 지수(Global Warming Potential, GWP)를 나타내며, 다른 온실가스와 비교해 비교 적 짧은 대기 중 체류 시간으로 배출량 저감에 따른 기후 변화 완화에 즉각적인 영향을 줄 수 있어 효과적 인 온실가스 감축 전략에서 중요하게 여겨지고 있다 (Saunois et al., 2016; Dlugokencky et al., 2011). 세 번 째로 강력한 온실가스인 N<sub>2</sub>O는 주로 질소질 비료 사 용에 의해 대기 중으로 배출되며 현재 가장 주요한 성 층권 오존 파괴 물질이다(Ravishankara et al., 2009). 전 지구 온실가스 복사 강제력의 87%를 차지하는 세 요소의(Myhre et al., 2013) 배출 및 소멸을 정확하게 파악하고 관리하는 것은 전 지구 온도 2℃ 상승 제한 을 달성하는 데 있어 필수적이며, 효과적인 기후변화 대응 정책 수립을 위해서는 온실가스 측정망의 체계 적인 운영과 정확한 관측이 필요하다.

세계기상기구(WMO)는 1989년부터 지구대기감시 (Global Atmospheric Watch; GAW) 프로그램을 운영 하고 있으며, 국내에서는 안면도와 고산 기후변화 감 시소가 WMO/GAW 지역급 관측소로 등록되어 있다. WMO/GAW는 전 지구적으로 관측소에서 생산되는 온실가스의 측정 요소별 관측 자료의 조화성(harmonization)을 확보하기 위하여 공식적 합의를 통해 정 해진 기준값인 척도(scale)를 설정하고 있다(WMO, 2020; JCGM, 2012). 장기관측자료를 위해 각 감시소 에서 측정한 데이터의 기준 척도는 과거와 현재가 동 일해야 하며, 같은 네트워크 내에서 동일하게 유지되 어야 한다(WMO, 2020). 현재 WMO/GAW 네트워크 의 온실가스의 척도는 WMO-X2019 (CO2), WMO-X2004A (CH<sub>4</sub>), NOAA-2006A (N<sub>2</sub>O)로 통일되어 있 으며, WMO/GAW 네트워크에서 표준 척도를 유지하 고 전파하는 책임을 맡고 있는 중앙교정실험실(Central Calibration Laboratory; CCL)을 통해 관리되고 있다(WMO, 2018b).

같은 척도를 사용하는 관측 네트워크 내에서 관측 불확도를 줄이기 위해 네트워크 내 허용 가능한 최대 오차인 호환성 목표의 설정이 필요하다. 호환성 목표 는 관측 네트워크 내의 다른 측정 결과가 같은 측정량 을 가리키는지를 결정하는 기준을 말한다 (WMO, 2020; JCGM, 2012). 각 관측소에서 측정된 값의 차이 가 호환성 범위를 벗어나게 되면, 관측값을 이용한 전 지구 평균 값 산정 시 결과의 해석에 영향을 줄 수 있 고, 해당 값을 이용하는 모형의 결과에 편향이 발생할 수 있다 (WMO, 2020). WMO/GAW 네트워크의 호환 성 목표는 주요 온실가스인 CO<sub>2</sub>의 경우, ±0.1 ppm, CH<sub>4</sub>는 ±2 ppb, N<sub>2</sub>O는 ±0.1 ppb로 설정되어 있다 (WMO, 2020).

네트워크 내 실험실 간 호환성을 검증하는 가장 쉬 운 방법은 비교실험이다. WMO/GAW 네트워크 체계 에서 측정 자료의 품질 보증 책임을 갖는 실험실인 세 계표준센터 (World Calibration Centre; WCC)는 CCL 에 의해 유지되는 척도를 참고하여 GAW 관측소의 적 합성 평가나 비교실험을 정기적으로 수행한다(WMO, 2018a).

WMO/GAW의 CCL인 미국해양대기청 (National Oceanic and Atmospheric Administration; NOAA)이 주관하는 WMO/IAEA 국제 순차순환비교실험(Round Robin Comparison Experiment)은 1984~1985년 첫 실험을 시작으로 2021년 현재 7번째 국제 순차순환비 교실험을 준비 중에 있다. 2014~2015년 수행된 6차 국제 순차순환비교실험 결과 CO<sub>2</sub> 항목의 경우 참여 한 39개 실험실 중 79%에 해당하는 31개소가 WMO 네트워크 호환성 범위 안의 값을 나타내었고, CH<sub>4</sub> 항 목은 35개 참가 실험실 중 71%가 호환성 범위 내에 있었다. 그러나 N<sub>2</sub>O의 경우 27개 참가 실험실 중 11%, SF<sub>6</sub>는 17개 실험실 중 24%만이 호환성 범위 내에에 있어 두 가지 항목에 대한 고품질 관측자료 생산은 큰 과제로 남았다 (https://gml.noaa.gov/ccgg/wmorr/wmorr\_results.php; accessed July, 2021).

이외에도 아시아, 남서태평양 지역의 WCC-CH<sub>4</sub>인 일본 기상청 (Japan Meteorological Agency; JMA)이 주관하는 CH<sub>4</sub> 표준가스 국제비교실험이 수행되고 있 다. 아시아, 남서태평양 지역의 실험실의 표준가스 장 기 안정도를 모니터링하고 각 참여 실험실에 적용되

791

고 있는 CH<sub>4</sub> 표준 척도의 차이를 정량화하기 위해 2001년 1차 실험을 시작으로 2021년 현재 7차 실험이 진행 중에 있으며, JMA, 중국 기상청(China Meteorological Administration; CMA), 한국 기상청(Korea Meteorological Administration; KMA)/국립기상과학 원(National Institute of Meteorological Sciences; NIMS)의 세 실험실이 참여하고 있다(https://ds.data. jma.go.jp/gmd/wcc/ch4/com\_annex2.html; accessed July, 2021). 2018~2019년 수행된 6차 실험에는 JMA, CMA, KMA, 인도 열대기상연구소(Indian Institute of Tropical Meteorology; IITM) 네 실험실이 참여하였 고, WCC와 같은 척도를 사용하는 CMA와 KMA는 JMA의 측정값과 비교하여 GAW 호환성 목표 범위인 ±2 ppb 내의 값을 제시하였다(WMO, 2021).

2012년부터 WMO/GAW의 육불화황 (Sulfur hexafluoride; SF<sub>6</sub>) WCC를 운영하고 있는 KMA/NIMS에 서는 2016년부터 2017년까지 총 8개국 12개 실험실이 참가한 제1차 육불화황 비교실험 (SF<sub>6</sub> Inter-Comparison Experiment; SICE)을 수행하였다 (www.nims. go.kr/wcc/sub/sub02.html; accessed July, 2021). 실험 결과 같은 척도를 사용한 실험실의 75%가 저농도와 고농도 모두에서 호환성 범위 내의 값을 도출하였으 며, 전 세계 SF<sub>6</sub> 관측 실험실과 CCL 간의 비교실험을 통해 척도의 중요성과 검교정 시 고려해야 할 주요 항 목을 확인하였다(Lee *et al.*, 2021).

이러한 국제 비교실험과 마찬가지로 국내 온실가스 관측망의 관측소 자료의 품질을 관리하고 관측정확도 의 검증을 위해 KMA/NIMS에서도 안면도, 고산, 울 릉도독도 기후변화감시소를 대상으로 2016년과 2020 년 2차례의 국내 순차순환비교실험을 수행하였다. 본 연구에서는 2차례에 걸친 국내 순차순환비교실험의 실험 방법과 결과를 소개하고 이를 통해 국내 온실가 스 관측망의 관측자료 품질향상과 자료의 조화성 확 보를 위한 개선방법을 제시하고자 한다.

## 2. 실험 방법

#### 2.1 비교실험 참여 관측소

안면도 기후변화감시소 (AMY, 35.53°N, 126.32°E)



**Fig. 1.** Greenhouse Gas Monitoring network of National Institute of Meteorological Sciences of Korea Meteorological Administration in Republic of Korea: Anmyeondo (AMY), Jeju Gosan Suwolbong (JGS), and Ulleungdo-Dokdo (ULD) greenhouse gas monitoring stations.

		1st round (2016)	2nd round (2020)
	CO <sub>2</sub> (ppm)	406.05±0.01	415.2±0.01
Certified mole fraction	CH <sub>4</sub> (ppb)	1,898.84±0.10	1,950.5±0.10
	N <sub>2</sub> O (ppb)	$329.05 \pm 0.11$	332.1±0.11
	Anmyeondo (AMY)	27, Jul~12, Oct	13, Aug∼4, Sep
Experiment schedule	Jeju Gosan Suwolbong (JGS)	19, Oct~2, Nov	21, Sep∼9, Oct
	Ulleungdo-Dokdo (ULD)	9, Nov~23, Nov	19, Oct~23, Oct

 Table 1. Certified mole fraction of gas components and experiment schedule of 1st and 2nd round of inter-comparison experiment for Korea GAW network.

는 1999년 국내 처음으로 실시간 온실가스 관측을 시 작하여 현재 7종(CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, SF<sub>6</sub>, CFC-11, CFC-12, CFC-113)의 온실가스를 측정하고 있으며, 1999년 GAW 지역급 관측소로 등록되었다. AMY는 한반도 의 서해안에 위치해 있어 유라시아 대륙으로부터의 온실가스 및 기타 대기오염 물질의 유입을 감시하는 역할을 한다. 고산 기후변화감시소(JGS, 33.30°N, 126.21°E)는 한반도 남부의 제주도에 위치하며, 2012 년 온실가스 관측을 시작하여 2013년 GAW 지역급 관측소로 등록되었다. 현재 CO2, CH4, N2O, SF6를 실 시간 측정하고 있다. 한반도의 동쪽 끝에 위치한 울릉 도독도 기후변화감시소 (ULD, 37.48°N, 130.90°E)는 2014년 온실가스 관측을 시작하였고, 현재 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, SF<sub>6</sub> 네 종의 실시간 온실가스 데이터를 생성하 고 있다. AMY, ULD, JGS의 세 관측소는 삼각형의 한 반도 온실가스 관측망을 형성하고 있다(그림 1).

#### 2.2 국내 순차순환비교실험 방법

국내 순차순환비교실험은 WMO/GAW의 CCL인 NOAA에서 운송표준가스(Traveling standard)를 제 공받아 각 관측소에서 순차적으로 농도를 분석하고, CCL의 인증값과 각 관측소의 측정값을 비교하는 방 법으로 수행되었다. 운송표준가스의 인증값과 감시소 별 측정값의 차이가 호환성 범위 이내면 두 값은 호환 성이 인정되는 것으로 여겨지며, 관측네트워크 안에 서 지속적으로 호환성 범위 내의 값을 유지하는 것이 중요하다(WMO, 2020; JCGM, 2012). 따라서 국내 순 차순환비교실험은 국내 온실가스 관측망의 측정값과 인증값의 차이가 WMO/GAW 호환성 혹은 확장 호환 성 범위 내에 있는지 확인하는 것을 목표로 하였다.

국내 순차순환비교실험은 2016년 1차 실험을 시작 으로 2020년 2차 실험까지 수행되었고, 안면도(AMY), 고산(JGS), 울릉도독도(ULD) 기후변화감시소를 대상으로 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O의 세 가지 분석 항목을 측정 하였다(표 1). 이때 CCL에 주문 제조한 운용표준가 스의 인증농도는 1차 실험 시, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O가 각각 406.05±0.01 ppm, 1,898.84±0.10 ppb, 329.05±0.11 ppb였으며, 2차 실험 시 415.2±0.01 ppm, 1,950.5± 0.10 ppb, 332.10±0.11 ppb이었다. 운용표준가스의 농 도는 1, 2차 실험 시기 한반도 배경대기농도와 유사한 값으로 설정하였다. 실험 회차별 각 관측소의 실험 일 정과 운용표준가스의 농도는 표 1에 제시하였다.

#### 2.3 측정장비

측정 요소별로 세 관측소 모두 동일한 원리의 장비 가 운영되고 있으나 각 관측소별로 사용하는 기기의 모델은 상이하다(표 2와 표 3). 1, 2차 순차순환비교실 힘에서 세 곳의 감시소 모두 공동감쇠분광기(Cavity Ring-Down Spectroscopy; CRDS, Picarro)를 이용하 여 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>를 측정하였다. CRDS는 기체 분자가 갖고 있는 근적외선 흡수 스펙트럼의 특성을 이용하 여 농도를 측정하는 기기이다. 높은 반사율을 가진 두 개 거울이 있는 공동(cavity)에 레이저를 조사하여 공 동 내의 시료 물질에 의한 레이저 빛의 감쇄(ringdown) 시간을 측정하여 농도로 정량화하는 방법이다 (Yver Kwok *et al.*, 2015). AMY와 ULD는 각각 G2301,

Observation site	AMY		JGS		ULD	
Number of round	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd
Instrument	Picarro G2301	Picarro G2301	Picarro G1301	Picarro G2401	Picarro G2401	Picarro G2401
Flow (mL/min)	500	300	500	300	500	300
Injection time (min)	40	60	40	60	50	50
Time-averaged (min)	10	10	10	10	5	5
Standard gas (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ) (ppm)	351.29/1.71062 389.84/1.90400 410.68/2.00510 453.94/2.22796	370.43/1.80728 410.13/1.87091 430.33/2.10212 473.66/2.32967	381.84/1.84826 423.55/2.00430	380.48/1.87288 406.47/1.96389 419.12/2.04213 444.33/2.08958	387.35/1.84269 432.93/1.98683	405.93/1.89600 422.82/2.01397 436.99/2.04400 447.37/2.17906
Calibration method	4 point	4 point	2 point	4 point	2 point	4 point

Table 2. Instruments and configuration for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> measurement by each observation site in inter-comparison experiment.

\* AMY: Anmyeondo monitoring station, JGS: Jeju Gosan Suwolbong monitoring station, ULD: Ulleungdo-Dokdo monitoring station.

G2401로 1, 2차 모두 동일한 장비로 실험을 수행하였으나, JGS은 1차 실험 시 G1301에서 2차 실험 시 G2401로 기기의 모델을 교체하였다. CRDS를 이용한 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 측정에 세 관측소 모두 1차 실험 시 500 mL/min이었던 유량을 2차 실험 시기에 300 mL/min 로 변경하였다. 실제 기기에서 요구하는 유량은 G1301 (500 mL/min)을 제외하고는 250 mL/min에서 300 mL/min이다.

N<sub>2</sub>O 측정은 AMY와 ULD의 경우 1, 2차 모두 동일 하게 가스크로마토그래프 - 전자포획검출기 (Gas Chromatograph - micro Electron Capture Detector; GC-μECD, Agilent)를 이용하였고, JGS의 경우 1차 실 험은 GC-μECD, 2차 실험에서는 공진출력분광기 (Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy; OA-ICOS, Los Gatos Research)를 사용하였다. GCμECD는 기체상 분석 물질을 화학적 특성에 따라 고 정상(column)에서 분리하고, 이를 전자포획검출기 (μECD)로 검출한다. 검출된 물질의 머무름 시간 (retention time)과 전자 신호의 세기로 크로마토그램 (chromatogram)을 생성하고 이를 농도로 환산한다. GC-μECD는 다른 기술과 비교해 저비용의 장점으로 N<sub>2</sub>O 측정에 대표적으로 사용되고 있으나, 비선형성 으로 인해 찾은 교정이 필요하며 기기의 표류오차가 크고 관측정확도가 낮은 한계를 갖고 있다(Lee *et al.*, 2020).

OA-ICOS는 N<sub>2</sub>O, CO, H<sub>2</sub>O를 레이저와 광학 공동 을 이용해 측정하는 장비로 고밀도의 광학 공동 내에 서 기체에 의해 공동 안의 빛의 세기 (intensity)가 감 소하면 이에 따른 흡광량 변화를 통해 농도를 측정한 다(Lee *et al.*, 2020; Rao and Karpf, 2011). OA-ICOS는 N<sub>2</sub>O 측정에 일반적으로 사용되는 GC 기기와 비교하 였을 때 유지관리에 적은 노력이 소요되어 최근 관측 소에서 사용이 증가하고 있다(Zellweger *et al.*, 2019).

#### 2.4 검·교정 방법

#### 2.4.1 CRDS (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>)의 검·교정 방법

검·교정은 각 관측소에서 장비의 특성과 각 관측소 의 특성에 따라 개별적으로 수행되었다(표 2와 표 3). 기기의 검·교정에 사용되는 표준가스의 농도는 해당 관측소에서 대기 중 측정되는 농도 범위를 포함하여 야 하며, 매년 증가하는 온실가스 농도에 따라 2016년 보다 2020년의 표준가스 농도 범위가 더 높다. 세 관

Observation site	AMY		JGS		ULD	
Number of round	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd
Instrument	Agilent 7890A GC	Agilent 7890A GC	Agilent 7890A GC	ICOS EP-30	Agilent 6890N GC	Agilent 6890N GC
Oven temperature (°C)	45	50	40	-	45	45
Column	Porapak-Q 1/8″ 12 ft	Porapak-Q 1/8″ 12 ft (×2)	Porapak-Q 1/8" 12ft	-	Porapak-Q 1/8" 18ft	Porapak-Q 1/8″ 12ft, 6ft
Carrier gas/pressure	P-5/40 psi	P-5/45 psi	P-5/23 psi	-	P-5/100 psi	P-5/50 psi
Detector temperature (°C)	350	375	375	-	375	380
Flow (mL/min)	100	50	100	500	100	100
Loop size (mL)	2	5	5	-	3	10
Standard gas (ppb)	327.66 336.94	332.84	327.66 336.94	313.85 336.94 345.76	327.66 336.94	332.8
Calibration method	2 point	1 point	2 point	3 point	2 point	1 point

Table 3. Instruments and configuration for N<sub>2</sub>O measurement by each observation site in inter-comparison experiment.

\* AMY: Anmyeondo monitoring station, JGS: Jeju Gosan Suwolbong monitoring station, ULD: Ulleungdo-Dokdo monitoring station.

측소의 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O 모두 1차 실험 시기인 2016년 보다 2차 실험이 수행된 2020년 연평균 농도가 증가 하였고, 이에 따라 사용한 표준 가스의 농도 범위도 증가하였다.

AMY에서는 CRDS를 이용한 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub> 측정 시 2 차례 실험 모두 4점 교정을 수행하였다. AMY의 1차 실험에서 CO<sub>2</sub> 측정에 사용한 표준가스는 351.29~ 453.94 ppm의 농도가 이용되었고, 2차 실험에서는 1 차 실험보다 약 20 ppm 정도 높아진 370.43~473.66 ppm 농도대의 표준가스를 사용하였다. CH<sub>4</sub> 표준가 스는 1차 실험에서 1,710.62~2,227.96 ppb의 농도에 서 2차 실험 시 1,807.28~2,329.67 ppb 농도대로 농도 범위가 약 100 ppb 증가하였다.

JGS와 ULD는 1차 실험에서 2점 교정을 하였고, 2 차 실험에서는 4점 교정으로 변경하였다. JGS의 1차 실험 CO<sub>2</sub> 표준가스 농도는 381.84 ppm, 423.55 ppm 이었고, 2차 실험에서는 380.48~444.33 ppm 농도 범 위에서 4개 표준가스를 사용하면서 농도 폭이 증가했 으며, CH<sub>4</sub>의 경우 1차 실험에서 사용한 1,848.26 ppb, 2,004.30 ppb보다 2차 실험에서 저농도, 고농도 모두 상승한 1,872.88~2,089.58 ppb 농도대의 표준가스를 사용하였다.

ULD는 1차 실험에서는 CO<sub>2</sub> 농도 387.35 ppm, 432.93 ppm, CH<sub>4</sub> 농도 1,842.69, 1,986.83 ppb로 2점 교 정하였고, 2차 실험에서는 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 모두 저농도, 고 농도에서 모두 상승한 405.93~447.37 ppm, 1,896.00~ 2,179.06 ppb 농도대의 4개 표준가스로 4점 교정을 수 행하였다.

CRDS는 기기 자체에서 표준검정곡선법을 통한 교 정 기능을 제공하며, 표준가스의 인증값과 기기의 측 정값을 이용하여 교정을 수행하였다. 세 관측소 모두 1, 2차 실험에서 표준가스와 시료를 40분 이상 주입 후 10분 평균한 값으로 CRDS 기기의 검·교정을 수행 하였고, 이때 10분 동안 반복성 (repeatability)은 AMY 는 ±0.053 ppm, JGS은 ±0.046 ppm, ULD는 ±0.025 ppm 수준이었다(Lee *et al.*, 2019).

J. Korean Soc. Atmos. Environ., Vol. 37, No. 5, October 2021, pp. 790-802

## 2.4.2 GC-µECD와 OA-ICOS (N<sub>2</sub>O)의 검·교정 방법

N<sub>2</sub>O 분석을 위한 GC-μECD의 검·교정 방법은 1차 실험 시 세 관측소 모두 2점 교정을 수행하였으나, 2 차 실험 시 AMY와 ULD는 1점 교정, JGS은 기기 교 체에 따른 3점 교정으로 변경하였다. AMY는 1차 시 기 N<sub>2</sub>O 측정 시 327.66 ppb, 336.94 ppb의 표준가스를 사용하여 2점 교정을 수행하였고, 2차 실험에서는 332.84 ppb의 표준가스를 이용한 1점 교정으로 변경 하였다. AMY는 1차 실험 대비 2차 실험 시 루프 크기 (loop size)를 2 mL에서 5 mL로 확대하고, Porapak-Q 1/8" 12 ft 컬럼을 1개 추가하였다.

ULD는 1차 실험 시, 327.66 ppb, 336.94 ppb의 표준 가스를 이용한 2점 교정에서, 332.8 ppb를 이용한 1점 교정으로 변경하였다. AMY와 마찬가지로 루프 크기 를 3 mL에서 10 mL로 확대했으며, Porapak-Q 1/8" 18 ft 컬럼 한 개를 사용하는 것에서 Porapak-Q 1/8" 12 ft, 6 ft의 두 개 컬럼으로 변경하였다.

JGS은 1차 실험 시 GC-μECD를 사용하면서 N<sub>2</sub>O를 327.66 ppb, 336.94 ppb 농도로 2점 교정하였고, 2차 실험에서 ICOS EP-30 기기로 변경하면서 313.85~ 345.76 ppb의 농도 범위의 3개 표준가스로 3점 교정 하였다. ICOS로 N<sub>2</sub>O 측정 시 CRDS와 마찬가지로 최종 농도는 시료와 표준가스를 60분간 측정 한 후 마지막 10분 평균을 계산하였고, 이때 10분 동안의 반 복성 (repeatability)은 0.03 ppm 수준이었다 (Lee *et al.*, 2020).

GC-μECD를 이용한 N<sub>2</sub>O 농도 분석은 1회 측정 시 5번 연속 주입하여 측정하고 이 5개의 값을 평균하여 결과값을 산정하였다. 그리고 이 5개 값의 표준편차 를 통해 기기의 정밀도를 확인할 수 있으며, 1개의 크 로마토그램 생성에 약 40분 정도의 시간이 소요되었다. GC-μECD의 측정에 사용된 검·교정식은 다음과 같 다(WMO, 2018a);

$$C_{sample} = \frac{R_{sample}}{R_{STD}} \times C_{STD} \times f_{drift}$$
(1)

$$f_{drift} = \frac{(2 \times R_{STD'})}{(R_{STD'} + R_{STD''})}$$
(2)

1점 교정은 표준가스 1개의 측정값 (*R<sub>STD</sub>*)과 인증값 (*C<sub>STD</sub>*), 시료의 측정값 (*R<sub>sample</sub>*)을 이용하여 시료의 인 증값 (*C<sub>sample</sub>*)을 계산하는 것으로 인증된 표준가스의 농도값과 측정값의 비를 측정된 시료의 측정값에 곱 하여 시료의 인증값을 구한다 (식 1). *f<sub>drift</sub>는* 기기의 표 류오차를 보정하는 수식으로, 시료를 측정하기 전, 후 에 기준이 되는 표준가스(*STD*)를 측정하여 표준가스 의 변화되는 반응값의 차이를 이용하여 표류오차를 보정한다 (식 2).

$$C_{sample} = C_{STD1} + (C_{STD2} - C_{STD1})$$

$$\times \frac{\{(f_{drift}(i) \times R_{sample}) - R_{STD1}\}}{\{(f_{drift}(i+1) \times R_{CRM2}) - R_{CRM1}\}}$$
(3)

$$f_{drift}(i) = \left\{ \frac{(3 \times R_{CRM1'})}{3 \times R_{CRM1'} + (R_{CRM1''} - R_{CRM1'}) \times i} \right\}$$
(4)

2점 교정은 시료의 인증값(*C<sub>sample</sub>*)을 계산하기 위 해 2개의 표준가스의 측정값(*R<sub>STD1</sub>*, *R<sub>STD2</sub>*)과 인증값 (*C<sub>STD1</sub>*, *C<sub>STD2</sub>*) 그리고 시료의 측정값(*R<sub>sample</sub>*)을 필요 로 한다(식 3). 2점 교정에 사용하는 2개의 표준가스 중 표류오차를 보정하기 위한 기준이 되는 표준가스 (*STD1*)를 설정하고, *STD1*-시료(*Sample*)-*STD2*-*STD1*의 순서로 측정하고, *STD1*의 변화하는 측정값 (*R<sub>STD1</sub>*)의 차이를 이용하여 표류오차를 보정한다(식 4).

#### 3. 결과 및 토의

## 3.1 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 분석 결과

국내 순차순환비교실험 결과 CO<sub>2</sub>는 1, 2차 시기 모 든 관측소에서 호환성 범위(±0.1 ppm) 내의 결과값 을 나타내었다(그림 1(a)). CH<sub>4</sub>의 비교실험 결과 AMY와 ULD는 1, 2차 시기 모두 호환성 범위(±2 ppb) 내에 결과값이 존재하였다(그림 1(b)). JGS은 1 차 실험 결과, 확장 호환성 범위(±5 ppb)를 벗어나는 -11.84 ppb 차이를 기록하였고, 2차 실험에서는 호환 성 범위 안의 결과값을 도출하였다. JGS의 1차 실험에 서 CH<sub>4</sub> 측정 결과는 확장 호환성 목표 범위를 훨씬 벗어나는 결과가 나왔는데, 이는 검·교정 과정에서 표준가스 농도 오기입에 따른 결과로 본 연구의 분석 에서 제외하였다.

CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 분석 결과가 세 관측소 모두 호환성 범위에 들어온 것은 기본적으로 최신 기기인 CRDS의 장점 때문으로 볼 수 있다. CO2를 측정하는 전통적 방 법인 비분산적외선(Non-dispersive infrared; NDIR) 분광기는 잘 알려져 있듯 비선형성, 수분에 대한 높은 감도와 큰 표류오차 발생 등의 문제로 잦은 교정이 필 요하다(Crosson et al., 2008). 때문에 많은 관측소들이 선형성 (Chen et al., 2010; Winderlich et al., 2010; Crosson, 2008)과 안정성 (Karion et al., 2013)에서 더 좋은 결과를 나타내는 CRDS로 교체하는 추세이다 (Flores et al., 2015; Schibig et al., 2015). 또한 전통적 으로 CH4 분석 시 사용하는 가스크로마토그래프 - 불 꽃 이온화 검출기(Gas Chromatograph - Flame Ionization Detector; GC-FID)의 경우 선형성이 어느 정 도 담보되지만 GC 기기의 특성상 표류오차(drift)를 보정하기 위한 잦은 검·교정이 필수적이다(Rapson et al., 2014; Baird et al., 2010).

KMA/NIMS가 참여했던 4차 (2002~2007년), 5차 (2009~2012년) WMO/IAEA 국제 순차순환비교실험 에서 NDIR 기기로 분석한 CO<sub>2</sub>는 저농도에서 지속적 으로 호환성 범위를 벗어났으나, CRDS 기기로 분석 에 참여한 6차 실험(2014~2015년)에서는 저농도와 고농도에서 모두 호환성 범위 내의 결과값을 제시하 였다. 이는 최신 기기의 사용이 기존의 전통적 분석 방법의 한계를 많은 부분 보완하여 정확도 높은 값을 산출할 수 있음을 보여준다. 그럼에도 불구하고 최신 기기가 반드시 높은 정확도를 보장하지는 않는데, WCC-CH<sub>4</sub>가 주관하는 CH<sub>4</sub> 국제 순차비교실험에서 KMA/NIMS가 제출한 CH<sub>4</sub> 항목의 경우 GC-FID로 측정했던 5차와 CRDS로 분석한 6차 실험의 결과값 이 모두 호환성 범위 내에 있었던 반면 인도 IITM의 CRDS 분석값은 호환성 범위를 벗어났다(WMO, 2021). 이는 최신기기의 사용과 함께 불확도를 줄일 수 있는 올바른 검·교정 방법이 필수적임을 보여준 다.

Yver Kwok *et al.* (2015)는 실험실과 현장에서 사용 되고 있는 CRDS 기기들을 대상으로 측정 시 발생할 수 있는 여러 불확도 상승 요소들을 비교 실험하였고, G2401 모델의 경우 시료 주입 후 약 60분에서 가장 낮 은 앨런 분산(Allan deviation) 값이 나타나며 안정된 측정값을 제시함을 확인하였다. 세 관측소 모두 CRDS를 이용한 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 측정 시 시료 주입 이후 50~60분의 주입 시간을 갖고 마지막 10분을 평균하 는 방법으로 값을 도출하였는데(Section 2.4), 이는 국 내 온실가스 관측망에서 충분한 주입시간을 확보하여 불확도 요소를 저감하였음을 의미한다.

또한 검·교정 시 사용하는 표준가스의 개수 또한 측정 정확도에 영향을 미칠 수 있음을 확인할 수 있었 다. CRDS의 검·교정 방법을 2점 교정에서 4점 교정 으로 변경함에 따라 1차보다 2차 실험에서 정확도가 대체로 향상됨을 확인하였다. 실험 결과 JGS, ULD에 서  $CO_2$  항목은 1차 실험과 비교하여 2차 실험의 절대 오차가 각각 ±0.03 ppm, ±0.04 ppm 감소하였고,  $CH_4$  항목 또한 AMY와 ULD 절대 오차가 각각 ± 0.08 ppb, ±0.07 ppb 감소하였다(그림 2). 따라서 선형 성이 확보된 기기에도 다점 교정은 정확도를 향상시 킬 수 있음을 확인하였다.

#### 3.2 N<sub>2</sub>O 분석 결과

N<sub>2</sub>O 실험 결과 AMY는 1, 2차 실험 모두 확장 호환 성 범위(±0.3 ppb)를 벗어나는 결과를 나타냈다. AMY는 1차 실험 결과를 바탕으로 관측 정확도를 높 이기 위해 2차 실험 시 크로마토그램의 피크 확대를 위해 루프 크기를 2 mL에서 5 mL로 늘리고, 분석 물 질의 분리도를 높이기 위해 컬럼을 추가하였으나 표 준가스는 2점 교정에서 1점 교정으로 개수를 줄여 검·교정하였다.

ULD의 경우 1차 실험에서 확장 호환성 범위(±0.3



**Fig. 2.** (a)  $CO_2$  differences (each station - CCL), (b)  $CH_4$  differences (each station - CCL), and (c)  $N_2O$  differences (each station - CCL) in the first and second round of inter-comparison. The dark grey area indicates WMO/GAW network compatibility goal, while the light grey represents WMO/GAW extended network compatibility goal. Error bars stand for the standard deviation of each measurement. The standard deviations of the first round measurements are not available.

ppb)를 벗어나는 0.48 ppb의 오차를 나타내었으나, 2 차 실험에서 -0.15 ppb로 확장 호환성 범위 내의 결과 값을 도출하여 1차 실험 대비 향상된 결과를 나타냈 다. ULD는 AMY와 유사하게 루프 크기를 확대하고 두 개 컬럼을 사용하는 분석 조건 변화를 주었으나(표 3), 결과적으로 AMY와 달리 ULD의 N<sub>2</sub>O 2차 실험 결 과는 호환성 범위 내의 값을 도출하였다. 그러나 ULD 의 2차 실험 결과는 표준편차가 확장 호환성 범위보다 9배 이상 차이나는 2.94 ppb로 불확도가 매우 높게 나 타나 정밀도가 현저히 떨어지는 결과를 보였다.

JGS의 경우, 1차 실험에서는 인증값과의 오차가 1.18 ppb로 확장 호환성 범위(±0.3 ppb)를 벗어나는 차이를 보였으나 2차 실험에서 0.01 ppb의 차이로 호 환성 범위(±0.1 ppb) 내의 값을 도출하여 개선된 결 과를 보였다(그림 1(c)).

AMY가 1차와 2차에서 모두 호환성 범위를 벗어나 고, ULD가 1차 실험에서 호환성 범위 밖의 결과를 나 타냈으나 2차에서 높은 불확도를 가진 호환성 범위 내의 결과를 도출한 것, 이에 반해 JGS에서 1차 실험 대비 2차 실험의 개선된 결과를 보인 가장 큰 원인은 분석기기의 특성으로 판단된다. GC-μECD의 비선형 적이고 높은 표류오차는 국제비교실험에서 GCuECD를 사용했던 많은 실험실들이 호환성 범위를 벗 어나게 하는 주요 원인이 되고 있다. WMO/IAEA 6차 국제 순차순환비교실험에서 참여한 전체 27개 관측 소 중에서 3개 관측소(11%)만이 호환성 범위 안에 있 었다 (https://gml.noaa.gov/wmorr/wmorr\_results. php?rr = rr6&param = n2o, last access: August 2 2021). 이 때문에 WMO에서는 적어도 1년에 한 번 기기의 선형성 검증을 하여 검증 결과를 바탕으로 표준가스 의 개수를 결정하고(WMO, 2018a), 반복 실험을 통해 기기의 검·교정의 주기를 정하도록 권고하고 있다 (Lee et al., 2019). GC-μECD의 경우 모델에 따라 각기 다른 농도 대의 선형성 구간을 벗어날 경우 편향된 결 과값을 도출할 수 있다고 보고한 바 있어 기기에 따른 독립된 실험은 필수적이다 (Hinshaw, 2002). 뿐만 아 니라 GC-μECD의 큰 표류오차는 보정을 통해 정확도 를 일정 수준 향상시킬 수 있으나 여전히 표준가스의 개수, 시간이 지남에 따라 저하되는 기기의 감도 등이 여전히 문제가 될 수 있다(KMA, 2021; Lee et al., 2021).

OA-ICOS는 GC-μECD와 비교하여 선형성(Linearity), 반복성(Repeatability), 재현성(Reproducibility) 에서 보다 나은 성능을 보이고 있다. 2018~2019년 JGS에서 수행된 GC-µECD와 OA-ICOS를 이용한 실 시간 N<sub>2</sub>O 비교측정 실험 결과, 해당 관측소의 측정 환 경에서 N<sub>2</sub>O 측정 시 GC와 비교하여 OA-ICOS 기기 가 더 높은 선형성과 측정 정확도를 나타낸 선행연구 결과가 있다(Lee *et al.*, 2020). 그럼에도 불구하고 OA-ICOS 또한 일정 농도 구간을 벗어나면 측정값을 왜곡 함을 선행연구에서 제시한 바 있어(Lee *et al.*, 2020), 해당 관측 환경에서 예측되는 N<sub>2</sub>O의 농도 대를 보장 할 수 있는 표준가스의 배치와 관측기기의 검·교정이 요구된다. JGS의 2차 실험에서는 이를 충족하여 OA-ICOS 사용 시 JGS의 연간 N<sub>2</sub>O 농도에 맞는 표준가스 를 3점 이상 사용하여 검·교정하였고 이를 통해 정확 도가 개선된 것으로 판단된다.

## 4. 요약 및 결론

온실가스 장기 관측자료의 신뢰도를 높이기 위해 2016년과 2020년 국내 온실가스 감시소를 대상으로 순차순환비교실험을 진행하였으며, 그 결과 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>는 WMO/GAW 네트워크 호환성 범위 내의 차이 값을 나타내었고, N<sub>2</sub>O는 AMY를 제외한 나머지 관측 소에서 확장 호환성 범위 내의 결과를 보였다. 이는 국제 순차순환비교실험의 결과와 비슷한 경향을 나타 내며, 특히 N<sub>2</sub>O의 경우, 신뢰성 있는 관측자료를 생산 하기 위한 지속적인 노력이 필요함을 확인하였다. 국 내 온실가스 관측망을 대상으로 수행된 두 차례의 순 차순환비교실험의 결과로 측정 항목별 측정기기의 장, 단점과 관측 수행 시 개선 및 고려할 사항들을 제 시하였다.

 CRDS나 OA-ICOS와 같은 최신 광학기기들은 기 기의 선형성을 담보하더라도 다점 교정이 1점 교정 이나 2점 교정보다 정확도가 높음을 확인할 수 있 었다. JGS, ULD의 CRDS 기기 모두 2점 교정에서 4 점 교정으로 검·교정 방법을 바꾸면서, 전반적으로 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 측정 결과의 오차가 감소하였다. 현재 세

799

관측소 모두 4점 교정으로 검·교정 방법을 통일하 여 국내 온실가스 관측망에서 검·교정 방법 차이에 기인하는 관측불확도를 줄였다.

- 2) 두 차례의 비교실험을 통해 최신 관측 기기들이 기 존 기기의 단점을 상당히 보완하고 있음을 확인하 였다. CRDS나 OA-ICOS와 같은 최신 측정기기는 전통적인 측정방법인 NDIR이나 GC보다 안정적인 특성을 나타내었다. 관측정확도의 향상을 위해서 는 정확도와 정밀도 모두에서 뛰어난 것으로 나타 나는 광학 기반 장비로의 전환이 향후 필요할 것으 로 판단된다. 그럼에도 불구하고 최신 관측기기가 정확도를 완벽히 보장할 수는 없으며, 따라서 각 기 기와 관측 환경에 맞는 검·교정 방법의 개발 및 적 용이 필요하다.
- 3) GC-μECD의 사용 시 기기의 선형성 검증을 통해 각 기기에 적합한 표준가스의 농도와 개수를 결정 해야 한다. 선형성 구간은 기기의 모델별로 상이하 며 각 관측소에서는 관측 전 기기의 선형성 검증을 선행하여야 한다.
- 4) ULD의 경우 N<sub>2</sub>O의 측정값이 호환성 범위 안에 있 었으나 표준편차가 호환성 범위의 9배를 초과하였 고, 이 경우 표류오차가 증가할 수 있다. 따라서 반 복 실험을 통한 기기의 반복성과 재현성을 확인하 여 표류오차가 허용범위에 내에 있도록 교정 주기 를 설정해야 한다.
- 5) 그럼에도 불구하고 관측기기 이외의 관측소의 관 측환경 및 기기의 운용 방안에 따라 측정 정확도는 달라질 수 있으며, 각 관측소 및 측정기기의 특성에 따른 최적의 측정 방법과 운용 방안을 마련하기 위 한 지속적인 노력이 필요하다.

## 감사의 글

이 연구는 기상청 국립기상과학원 『한반도 대기조 성물질 관측 및 분석기술 개발』(KMA2018-00522)의 지원으로 수행되었습니다.

## References

- Baird, A.J., Stamp, I., Heppell, C.M., Green, S.M. (2010) CH<sub>4</sub> flux from peatlands: a new measurement method, Ecohydrology, 3(3), 360-367. https://doi.org/10.1002/eco. 109
- Chen, H., Winderlich, J., Gerbig, C., Hoefer, A., Rella, C.W., Crosson,
  E.R., Van Pelt, A.D., Steinbach, J., Kolle, O., Beck, V.,
  Daube, B.C., Gottlieb, E.W., Chow, V.Y., Santoni, G.W.,
  Wofsy, S.C. (2010) High-accuracy continuous airborne
  measurements of greenhouse gases (CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>)
  using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique, Atmospheric Measurement Techniques, 3(2),
  375-386. https://doi.org/10.5194/amt-3-375-2010
- Crosson, E. (2008) A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor, Applied Physics B, 92(3), 403-408. https://doi.org/10.1007/s00340-008-3135-y
- Dlugokencky, E.J., Nisbet, E.G., Fisher, R., Lowry, D. (2011) Global atmospheric methane: budget, changes and dangers. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 369(1943), 2058-2072. https://doi.org/10.1007/ s00340-008-3135-y
- Flores, E., Rhoderick, G.C., Viallon, J., Moussay, P., Choteau, T., Gameson, L., Guenther, F.R., Wielgosz, R.I. (2015) Methane standards made in whole and synthetic air compared by cavity ring down spectroscopy and gas chromatography with flame ionization detection for atmospheric monitoring applications, Analytical Chemistry, 87(6), 3272-3279. https://doi.org/10.1021/ ac5043076
- Hinshaw, J.V. (2002) Nonlinearity in a chromatographic system, LCGC North America, 20(2), 120-126.
- Intergovenmental Panel on Climate Change (IPCC) (2021) Summary for Policymakers. In: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S. L. Connors, C. Pean, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekci, R. Yu and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press. In Press.
- Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM) (2012) The International Vocabulary of Metrology - Basic and General Concepts and Associated Terms, 3rd edition, JCGM 200:2012. http://www.bipm.org/en/publica-

tions/guides/

- Karion, A., Sweeney, C., Wolter, S., Newberger, T., Chen, H., Andrews, A., Kofler, J., Neff, D., Tans, P. (2013) Longterm greenhouse gas measurements from aircraft, Atmospheric Measurement Techniques, 6, 511-526. https://doi.org/10.5194/amt-6-511-2013
- Korea Meteorological Administration (KMA) (2021) Report of Global Atmosphere Watch 2020 (in Korean).
- Lee, H., Han, S.O., Ryoo, S.B., Lee, J.S., Lee, G.W. (2019) The measurement of atmospheric CO<sub>2</sub> at KMA GAW regional stations, its characteristics, and comparisons with other East Asian sites, Atmospheric Chemistry and Physics, 19(4), 2149-2163. https://doi.org/10.5194/ acp-19-2149-2019
- Lee, H., Ko, M., Kim, S., Seo, W., Park, Y.S. (2020) Comparison of GC-µECD and OA-ICOS Methods for High-Precision Measurements of Atmospheric Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O) at a Korean GAW Station, Atmosphere, 11(9), 948, https://doi.org/10.3390/atmos11090948
- Lee, H., Lee, J., Hall, B., Dlugokencky, E., Kim, S., Kim, Y.H. (2021) Inter-comparison Activities of the WMO/GAW World Calibration Centre for SF<sub>6</sub>: A Strategy for the High Precision Atmospheric Measurements, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 37(3), 512-222, (in Korean with English abstract). https:// doi.org/10.5572/KOSAE.2021.37.3.512
- Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.-M., Collins, W., Fuglestvedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.-F., Lee, D., Mendoza, B., Nakajima, T., Robock, A., Stephens, G., Takemura, T., Zhang, H. (2013) Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Rao, G.N., Karpf, A. (2011) Extremely sensitive detection of NO<sub>2</sub> employing off-axis integrated cavity output spectroscopy coupled with multiple-line integrated absorption spectroscopy, Applied Optics, 50(13), 1915-1924. https://doi.org/10.3390/atmos11090948
- Rapson, T.D., Dacres, H. (2014) Analytical techniques for measuring nitrous oxide, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 54, 65-74. https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.11. 004
- Ravishankara, A.R., Daniel, J.S., Portmann, R.W. (2009) Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O): the dominant ozone-depleting sub-

stance emitted in the 21st century, Science, 326(5949), 123-125. https://doi.org/10.1126/science.1176985

- Rood, D. (1996) Gas Chromatography Problem Solving and Troubleshooting, Journal of Chromatographic Science, 34(5), 258-259. https://doi.org/10.1093/chromsci/ 34.5.258
- Saunois, M., Jackson, R.B., Bousquet, P., Poulter, B., Canadell, J.G. (2016) The growing role of methane in anthropogenic climate change, Environmental Research Letters, 11(12), 120207. https://doi.org/10.1088/1748-9326/ 11/12/120207
- Schibig, M.F., Steinbacher, M., Buchmann, B., Van Der Laan-Luijkx, I.T., Van Der Laan, S., Ranjan, S., Leuenberger, M.C. (2015) Comparison of continuous in situ CO<sub>2</sub> observations at Jungfraujoch using two different measurement techniques, Atmospheric Measurement Techniques, 8(1), 57-68. https://doi.org/10.5194/ amt-8-57-2015
- Winderlich, J., Chen, H., Gerbig, C., Seifert, T., Kolle, O., Lavrič, J. V., Kaiser, C., Höfer, A., Heimann, M. (2010) Continuous low-maintenance CO<sub>2</sub>//CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O measurements at the Zotino Tall Tower Observatory (ZOTTO) in Central Siberia, Atmospheric Measurement Techniques, 3(4), 1113-1128. https://doi.org/10.5194/amt-3-1113-2010
- World Meteorological Organization (WMO) (2014) 17th WMO/ IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases and Related Tracers Measurement Techniques (GGMT-2013). GAW Report No. 213.
- World Meteorological Organization (WMO) (2018a) Calibration Methods of GC-µECD for Atmospheric SF<sub>6</sub> Measurements. GAW Report No. 239.
- World Meteorological Organization (WMO) (2018b) 19th WMO/ IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases and Related Measurement Techniques (GGMT-2017). GAW Report No. 242.
- World Meteorological Organization (WMO) (2020) 20th WMO/ IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases and Related Measurement Techniques (GGMT-2019). GAW Report No. 255.
- World Meteorological Organization (WMO) (2021) Report of Sixth Methane Reference Gas Inter-comparison experiment for Asia from 2018 to 2019. GAW Report No. 264.
- Yver Kwok, C., Laurent, O., Guemri, A., Philippon, C., Wastine, B., Rella, C.W., Vuillemin, C., Truong, F., Delmontte, M., Kazan, V., Darding, M., Lebègue, B., Kaiser, C., Xueref-Rémy, I., Ramonet, M. (2015) Comprehensive laboratory and field testing of cavity ring-down spectroscopy analyzers measuring H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO, Atmospheric Measurement Techniques, 8(9), 3867-3892.

#### https://doi.org/10.5194/amt-8-3867-2015

Zellweger, C., Steinbrecher, R., Laurent, O., Lee, H., Kim, S., Emmenegger, L., Steinbacher, M., Buchmann, B. (2019) Recent advances in measurement techniques for atmospheric carbon monoxide and nitrous oxide observations, Atmospheric Measurement Techniques, 12(11), 5863-5878. https://doi.org/10.5194/ amt-12-5863-2019

## **Authors Information**

이수정(국립기상과학원 미래기반연구부 연구원) 이해영(국립기상과학원 미래기반연구부 연구사) 김수민(국립기상과학원 미래기반연구부 연구사) 김연희(국립기상과학원 미래기반연구부 부장)