

PA4) 국내 대기 중 fL/L 농도의 perfluorocarbon 배경농도 측정 Determination of Atmospheric Perfluorocarbon Background Concentration of fL/L Range in Korea

예선경¹, 김혜경², 노철언^{1,2}, 이종범³, 이강웅⁴, 한진석⁵

¹ 한림대학교 화학과, ² 한림대학교 환경생명과학연구소, ³ 강원대학교 환경학과

⁴ 한국의국어대학교 환경학과, ⁵ 국립환경연구원 대기화학과

1. 서론

동북아시아 지역은 대기오염물질의 장거리 이동과 관련하여 많은 관심이 집중되고 있는 지역이다. 특히 중국은 급속한 산업화로 인해 많은 양의 대기오염 물질을 배출하고 있으며, 배출된 대기오염물질이 장거리를 이동하면서 특히 중국의 풍하지역에 놓이는 경우가 많은 우리나라에 피해를 줄 가능성이 크나 이에 대한 증거 자료가 미흡한 실정이다. 따라서 우리나라 서해안 지역에 대한 오염물질의 이류 특성을 파악할 필요가 있다. 오염물질의 장거리 이동에 관한 현상을 규명하기 위하여 다각적이고, 체계적인 조사 연구가 이루어져야 하며, 특히 인접국가로부터의 오염물질 수송문제를 다루는 경우에는 보다 정량적이고 확실한 근거가 마련되어야 한다.

추적자 확산실험은 특정 지역의 대기오염물질 수송 및 확산 특성을 이해하기 위한 가장 확실한 방법이라 할 수 있다. 이미 미국에서는 ANATEX, 유럽에서는 ETEX라는 이름으로 PFCs를 사용한 수백 km에 달하는 장거리 확산 실험이 성공적으로 행해진 바 있다. 그러나 지금까지 국내에서 몇 차례 수행된 바 있는 추적자 확산실험은 SF₆를 사용한 수 km 이내에 국한된 결과이므로 수 십 km 이상의 중거리를 대상으로 하는 확산실험을 실시할 필요가 있다. 중·장거리 추적자 실험에서는 perfluorocarbons(PFCs)가 추적자 기체로 주로 사용되는데 이는 PFCs의 대기 중 배경농도가 수 fL/L 정도로 매우 낮고, 안정하며 또한 산업체에서 사용이 극히 제한되어 있어 추적자 실험에 적합하기 때문이다. 본 연구에서는 한국내 경인지방에서의 PFCs를 이용한 추적자 확산실험을 수행하기 위하여 대기 중 PFCs의 농도를 fL/L 단위로 분석할 수 있는 장치를 개발하고 더불어 이 지역의 24 지점에서 PFCs 배경농도를 측정하였다.

2. 연구 방법

PFCs 배경농도 측정을 위한 대기 시료는 자체 제작한 시료포집장치를 이용하여 흡착제를 채운 glass 튜브에 약 18 L의 대기 시료를 통과시킨 후, glass 튜브를 열탈착하여 PFC 가스를 GC/ECD를 이용하여 분석하였다. 시료포집 장치는 모두 24개를 사용했고 4개는 자동시료포집장치(SKI Inc., USA)를 나머지 20개는 한국의국어대학교에서 개발한 시료포집장치를 사용했다. 자체 개발한 sampler는 펌프, 6V battery, flow meter, Cajon connector 그리고 ON/OFF 스위치로 구성되어있다. 시료채취에 사용된 tube(이하 Carboxen tube)는 길이 11.5 cm, 내경 4 mm의 thermal desorption glass tube로 170 mg의 20/45 mesh Carboxen-569를 흡착제로 사용하였다. 모든 tube는 시료채취 전에 400°C에서 1시간동안 thermal desorption tube conditioning units에서 bake-out한 후 GC/ECD로 오염 여부를 확인한 후, 양쪽 입구를 플라스틱 캡으로 봉하였다.

시료포집은 유속을 약 100 mL/min로 조정하여 3시간 동안 공기를 포집하였고 포집된 공기의 총유량은 약 18 L이다. 시료채취가 끝난 시료튜브는 플라스틱 캡으로 막은 후 플라스틱 지퍼백에 각각 넣어서 분석을 위하여 한림대학교로 이송하였다.

PFCs 분석 장치는 시료의 열탈착을 위한 thermal desorption unit(TDU, model 890/591 Dynathem사), Pd catalytic reactor, Nafion dryer(MD-050-125-2 Perma Puse Inc. USA), GC/ECD로 구성되어 있고, PFCs 중 PMCH(perfluoromethylcyclohexane) 및 4개의 PDCH(perfluorodimethylcyclohexane) isomer, 즉 oc, mt, mc, pt-PDCH를 분석가능 하도록 최적화 하였다. Carboxen tube에는 PFCs뿐만 아니라 대기 중의 다양한 화합물들이 흡착되므로 PFCs 이외의 물질들을 제거하기 위한 여러과정이 필요하다. 분석

에 방해가 되는 oxygen과 휘발성물질을 시료튜브에서 제거하기 위해 먼저 질소가스 300 mL/min의 빠른 유속으로 2분동안 purge하였다. Carboxen tube를 직접 분석하기 전에 분석에 방해가 되는 여러 물질들을 제거하고 PFCs만을 다시 모으는 refocusing 과정이 필요한데, 그림 1(Path A)에 이 과정을 나타내었다. Carboxen tube는 350°C에서 열탈착된 후, 탈착 가스는 precut column에서 분리되어 PFCs보다 머무름 시간이 짧은 물질은 3-way valve를 사용하여 밖으로 배출시키고 뒤 이어 유출되는 PFCs 혼합 가스는 Pd catalytic reactor를 통과함으로써 잔류하는 CFCs와 SF6 등을 분해하고, PFCs만이 내경 2mm의 Florisil tube(packed with 110 mg of 60/100 mesh Florisil)에 흡착된다.

PFCs가 refocusing된 Florisil tube를 열탈착하여 GC/ECD로 분석하는데 분석과정은 그림 1(Path B)에 도식화되어 있다. 300°C에서 열탈착된 PFCs 가스는 Pd catalytic reactor 및 Nafion tube를 거치며 잔여 불순물 및 물분자를 제거한 후에 main column을 거쳐 분리된 후 ECD에서 검출된다. 사용한 carrier gas는 H₂가 5% 함유된 질소 혼합가스이고 유속은 인접한 PDCH isomer들의 peak들이 분리되도록 15 mL/min으로 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

각 지역별 PFCs의 배경 농도 측정을 위한 시료 채취는 2001년 2월 12일~14일의 3일동안 10시~13시 사이에 행하였다. 본 연구에서는 PFCs 중 PMCH 및 4개의 PDCH isomer가 분석되었으나, PMCH 표준 가스의 제조만이 가능하여 PMCH의 배경농도만을 정량분석하였다. 국내 대기 중의 PMCH 농도는 6.4~8.0 fL/L의 값을 보이고 상대표준편차(RSD)는 8.4%로서 한국의 PMCH의 배경농도는 충분히 낮고 시간별, 채취지점간 그 농도가 매우 일정해서 장거리 추적자 연구를 위한 추적자로 PMCH가 적합한 것을 알 수 있다. 표 1은 본 연구의 결과와 더불어 1986년 미국에서 행한 ANATEX 및 1994년에 행한 ETEX에서 측정된 PFCs 배경농도 값을 비교한 것이다. 본 연구에서 측정된 PMCH의 배경농도의 평균 값은 7.1 fL/L로서 이전의 값들보다 큰 값을 보이는데 이는 PFCs가 대기 중에서 안정하여 대기 중에 체류기간이 길기 때문에 시간에 따른 배경농도의 실질적인 증가일 가능성으로 생각된다.

본 연구에서 개발된 대기 중 PFCs 분석 장치는 가스의 유속 및 valve 조절 등 data의 질에 영향을 줄 수 있는 요인들을 수동적으로 조절하도록 구성되어 있다. 실제 추적자 방출 실험 시에는 분석할 시료의 개수가 수백 개 이상이 될 수 있고, 또한 이와 같이 복잡한 여러 과정을 거쳐 분석하는 경우에는 분석 장치의 자동화를 통하여 분석능 및 재현성을 향상시켜 data의 질을 보다 높일 수 있으리라 사료된다.

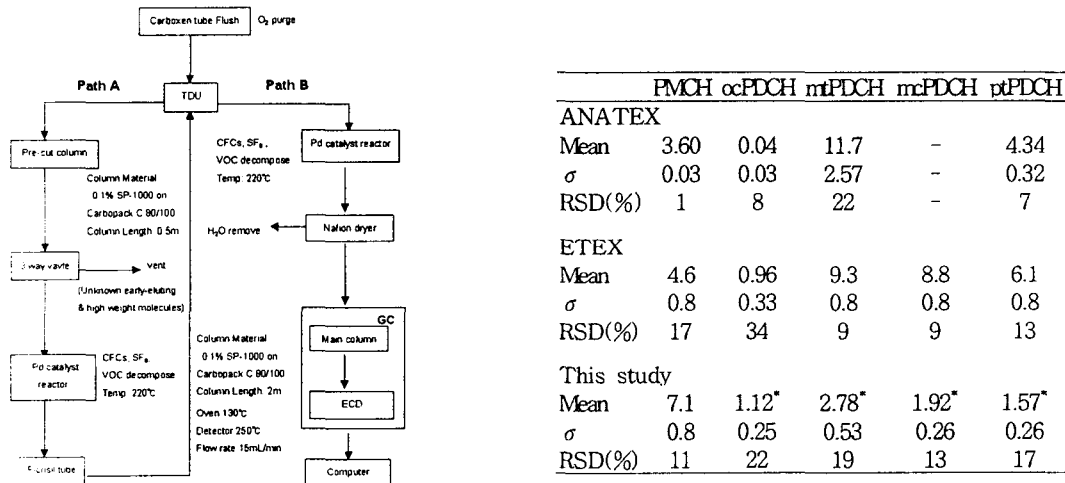


Fig. 1. Schematic diagram of PFC analysis system: * Mean values for PDCH isomers are chromatographic peak areas. Part A: refocusing process, Part B: analysis process

	PMCH	ocPDCH	mtPDCH	mcPDCH	ptPDCH
ANATEX					
Mean	3.60	0.04	11.7	-	4.34
σ	0.03	0.03	2.57	-	0.32
RSD(%)	1	8	22	-	7
ETEX					
Mean	4.6	0.96	9.3	8.8	6.1
σ	0.8	0.33	0.8	0.8	0.8
RSD(%)	17	34	9	9	13
This study					
Mean	7.1	1.12*	2.78*	1.92*	1.57*
σ	0.8	0.25	0.53	0.26	0.26
RSD(%)	11	22	19	13	17

Table 1. PFC background concentrations (fL/L) observed in ANATEX, ETEX and this study. Standard deviation(σ) and relative standard deviation(RSD) are also listed.