

추적자 확산 실험에 의한 서울 도심 확산 현상 연구
- 도시규모 대기확산 실험을 위한 PFCs 추적자 방출 및
분석 시스템의 개발 및 적용 연구

**Tracer Experiment for the Investigation of Urban Scale
Dispersion of Air Pollutants**
- An Improved Method for the Release and Determination of
Perfluorocarbon Tracers in the Urban Atmosphere

유은진¹⁾ · 이종범¹⁾ · 노철언^{2)*} · 김혜경²⁾ · 이강웅³⁾
국립환경과학원, ¹⁾강원대학교 환경학과, ²⁾인하대학교 화학과
³⁾한국외국어대학교 환경학과
(2007년 3월 17일 접수, 2007년 8월 21일 채택)

Eunjin Yoo, Chong Bum Lee¹⁾, Chul-Un Ro^{2)*}, HyeKyeong Kim²⁾
and Gangwoong Lee³⁾

National Institute of Environmental Researches,

¹⁾*Kangwon National University, Department of Environmental Science,*

²⁾*Inha University, Department of Chemistry,*

³⁾*Hankuk University of Foreign Studies, Department of Environmental Science*

(Received 17 March 2007, accepted 21 August 2007)

Abstract

The release, sampling and analytical methods have been developed and tested for perfluorocarbons (PFCs) atmospheric tracers in order to gain insight into the atmospheric transport and dispersion over the urban conditions of Seoul, Korea. Although PFCs tracer experiments provide unique opportunities to test local and urban scale of transport and dispersion, no previous experiment with PFCs has been conducted in Korea. PMCH and PDCH were chosen as targeted tracers in our study due to their extreme low ambient concentrations and great sensitivities among various PFCs. For PFCs release system, a set of micro-metering pump, electronic balance, vaporizing furnace and high speed blower was constructed for precise and accurate release of tracers. The precision of released rate by this system was estimated to be 1%. Samplings of PFCs were carried out by fabricated portable air samplers with micro pumps and rotameters into glass tubes packed with 150 mg of Carboxen-569. The uncertainty of these sampling system was maintained below 14%. PMCH and PDCH were quantified in GC/ECD with preconditioned injection system to eliminate the interference compounds using traps and subsequent catalytic

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)32-860-7676, E-mail : curo@inha.ac.kr

conversion system prior to column separation. Three intensive field test were undertaken during the springtime of 2002 to 2004 in eastern part of Seoul. Daily background samples were collected to characterize the background levels of PMCH and PDCH prior to their release. The observed background concentrations of PMCH ranged from 3.5 to 10.1 fL/L and varied randomly in location and time in this study. Its mean and standard variation of background concentration (6.8 ± 1.9 fL/L) are higher than those (3.2~5.8 fL/L) of other historic tracer studies. Identified uncertainty for background PMCH was 1.7~2.0 fL/L using this analytical system. Combined relative uncertainty in determining the tracer's concentrations was estimated as 17%. However, its background concentrations and uncertainty in concentration determination were found to be low and stable enough for tracer study.

Key words : Tracer, PFCs, PMCH, PDCH, Release system

1. 서 론

오염물질의 이동 및 농도 분포 특성을 파악하기 위해 다양한 대기확산모델이 국내에서 활발히 활용되고 있다. 이들 대기확산모델의 산출결과에 대한 신뢰성을 확보하기 위해서는 다양한 모델을 동시에 운영하여 그 결과를 상호 비교하거나 관측 및 실측치와 비교검증과정을 수행하는 것이 일반적이다. 특히 다양한 기상조건에서 추적자의 확산실험을 수행하고 관측치와 모델의 결과 비교를 통한 모델의 검증 방법이 가장 직접적이고 확실한 방법이다. 국내에서도 대기오염확산모델을 개선하고 검증하기 위해 몇 차례에 걸쳐 확산실험이 진행된 바 있다. 이종범과 강인구(1989)는 연기의 수평확산폭을 평가하기 위해 춘천시 근교에서 확산실험을 실시하였고, 이종범 등(1996)이 같은 지역에서 야간의 강안정층 하에서 간단한 가우시안퍼포모델의 정확성 평가를 위한 확산실험을 실시한 바 있다. 이 밖에 김영성 등(1998)은 대덕연구단지에서 실시된 확산실험을 통해 INPUFF 모델의 적합성을 평가하였다. 또한 국내 산업단지 환경에서 유해물질의 확산 추적에 가장 적절한 모델을 파악하기 위해 경기도 시화공단 내에서 확산실험을 실시하여 그 결과를 TEM8, ISC3, INPU-FF, Lagrangian 입자확산모델 등에 적용한 사례도 있다(윤순창 등, 1998). 최근에는 방사선물질의 확산 추적에 사용할 모델의 검증을 위한 확산실험이 실시되기도 하였다(정효준 등, 2003).

앞에서 언급된 국내의 모든 확산 실험에서는 추적자 기체로 SF₆를 이용하였다. SF₆ 기체는 인체에 해가 없고 1 ppt 정도까지의 저농도 검출이 용이할 뿐

만 아니라, 대기 중 배경농도가 낮기 때문에 확산실험에 널리 쓰이고 있다. 하지만 수 km 영역 이상의 범위에 적용하기 위해서는 SF₆ 배출량이 매우 많아야 하고, 그에 따라 비용이 증가하는 문제가 발생한다. 또한 최근의 추적자 연구에 있어서 2가지 이상의 추적자를 동시에 배출하여 추적자의 신뢰도를 높이는 방법을 쓰는데(Dop *et al.*, 1998), 이를 위해서는 SF₆ 이외의 추적자를 고려해야 할 필요가 있다. 국외에서 실시된 확산실험으로는 여러 가지가 있지만, 대표적으로 METREX (Metropolitan Tracer Experiment) (NOAA, 1985), CAPTEX (Cross-Appalachian Tracer Experiment) (NOAA, 1986)와 ANATEX(Across North America Tracer Experiment) (NOAA, 1989), ETEX (European Tracer Experiment) (Dop *et al.*, 1998) 등이 있다. 이들 확산실험의 특성은 추적자를 PMCH (perfluoro methyl cyclo hexane)와 PDCH (perfluoro dimethyl cyclo hexane) 등 미량의 방출에서도 검출이 가능한 복수의 PFCs (Perfluorocarbons) 추적자 물질을 이용하는 데 있다. 이들 물질의 대기 중 배경농도는 femto (10⁻¹⁵) 단위로 매우 낮아 매우 작은 양을 방출하여도 넓은 지역에 걸쳐 확산의 경로를 추적하는 것이 가능하다. 하지만 오직 몇 개의 첨단 연구소만이 이들 PFCs에 대한 분석기술을 확보하고 있기 때문에, 미국과 유럽에서 소수의 제한된 추적자 실험에서만 활용되었다. 최근에 국내에서도 PMCH 추적자를 이용한 대기 확산 모델의 검증을 시도한 바가 있으나, 이는 1994년 유럽에서 수행된 추적자 방출 시험 결과를 활용한 연구이다(서경석 등, 2005).

도시지역의 확산모델의 운영에 있어서 가장 중요한 부분이 오염물질의 확산과 이동을 얼마나 정확하게 구현할 수 있느냐 하는 것이다. 특히 산지가 많은

Table 1. Relative gaseous conservative tracer costs (Dietz *et al.*, 1988).

Symbol	Formula	Ambient conc., fL/L	Cost \$/kg	Released qty., kg	Relative tracer cost, 1,000\$
SF ₆	SF ₆	2000	10	2320	23.2
F13B1	CBrF ₃	750	15	887	13.3
PDCH	C ₈ F ₁₆	22	120	70	8.4
F12B2	CBr ₂ F ₂	> 20	30	< 33	< 1.0
PMCH	C ₇ F ₁₄	4.5	100	12.5	1.2
PDCB	C ₆ F ₁₂	0.34	500	0.81	0.41
CD ₄	CD ₄	0.6	3000	0.095	0.29
¹³ CD ₄	¹³ CD ₄	0.02	50000	0.0033	0.17
ocPDCH	C ₈ F ₁₆	0.3	220	0.95	0.21

우리나라 대도시 지역에서의 확산 특성은 매우 복잡하고 다양할 수 밖에 없다. 또한 대도시 지역은 실험에 사용하는 추적자의 다양한 배출원이 산재되어 있어 추적자 실험에 주요한 변수로 작용한다. 결국 도시 대기에서 확산 및 대기질 모델의 정확성과 신뢰성을 높이기 위해서는 2가지 이상의 추적자를 활용하여 측정치의 신뢰도를 높이는 과정이 매우 절대적이다. 본 연구에서는 국내 도시 대기(서울시)에서 활용 사례가 없는 복수의 극미량 추적자의 적용 타당성을 검토하였다. 또한 도시 대기에서의 확산 추적에 적합한 추적자 기체의 방출시스템, 채집장치 및 분석 시스템을 개발하였고, 각 실험단계별 발생할 수 있는 불확도와 최종불확도를 산정하였다.

2. 실험 방법

2.1 추적자의 선정

대기 중의 추적자 물질로 많이 사용되는 화합물로는 SF₆와 PFCs가 있다. PFCs는 여러 종류가 있으며 주로 사용되는 것은 perfluorinated cyclic hydrocarbon류인 PMCH (perfluoromethylcyclohexane), PDCH (perfluorodimethyl cyclohexane), PDCB (perfluorodimethylcyclobutane), PMCP (perfluoromethylcyclopentane) 등이다.

추적자의 선정은 주로 대상 실험 규모에 따라 결정된다. 표 1은 여러 종류의 추적자 물질을 대상으로 실제 실험에서 관측규모와 예상농도, 방출시간 등에 따라 추적자 물질구입에 드는 비용을 계산한 것이다

(Dietz, 1998). 방출시간을 3시간으로 하고 직선거리 약 100 km를 대상으로 하며 실험영역의 중심선에서 배경농도의 약 100배의 농도를 검출하기 위해서 SF₆를 사용할 경우에 PFCs보다 10배 이상의 비용이 필요하다. 일반적인 단거리 확산실험의 경우에도 PFCs가 SF₆보다 필요 배출량이 100배 정도 작기 때문에 경제적으로 여전히 우수한 방법으로 알려져 있다. 또한 복잡지형에서의 경우나 추적자의 신뢰도를 높이기 위해 복수의 추적자를 사용해야 한다면 PFCs가 가장 우수한 것으로 알려져 있다(Dietz, 1988). PFCs는 물리, 화학적으로 불활성이기 때문에 다른 물질들과의 반응이 전혀 없으며, 분석 전처리에 손실이 거의 없고, 가스크로마토그래피 분석시 다른 물질과 분리가 손쉬운 장점이 있다. 생물학적으로도 불활성이고 상온에서는 액상이기 때문에 사용자의 취급이 안전한 물질이다. 더구나 이들은 산업적인 용도로의 사용이 매우 제한되어 있어 일반적으로 매우 낮은 배경농도를 갖는다. PFCs는 수용성이 낮으므로 지표면 효과가 없는 반면 낮은 증기압으로 인해 흡착제에 대한 포집효율이 SF₆보다 높다.

본 연구에서는 PMCH와 m-PDCH를 추적자 물질로 선정하였다. PMCH와 PDCH의 분자구조는 그림 1에 나타나 있다. PMCH는 끓는점 76°C, 어는점 -30°C, 증기압 141 mb, 분자량 350 g/mol, 밀도 1.788 kg/L, 비열 0.963 kJ/kg°C, 으로 상온에서 액체상태로 존재한다. m-PDCH 분자식은 C₈F₁₆이며 끓는점 102°C, 어는점 -70°C, 증기압 48 mb, 분자량 400 g/mol, 밀도 1.828 kg/L, 비열 0.963 kJ/kg°C이며 상온에서 역시 액체 상태이다.

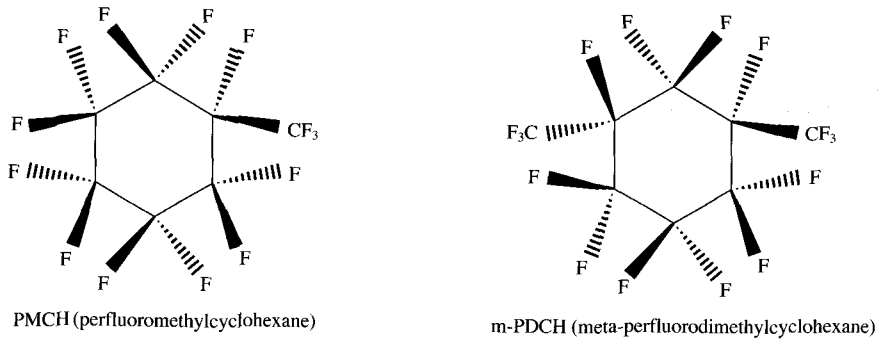


Fig. 1. Molecular structures of PMCH and m-PDCH.

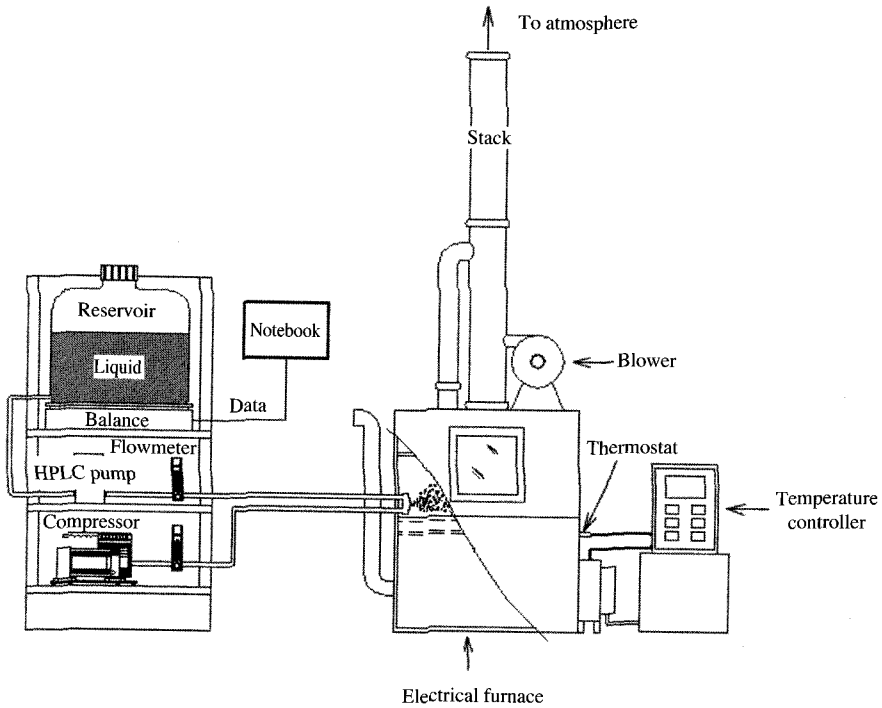


Fig. 2. Schematic of release system for PMCH and PDCH tracer study.

2.2 추적자 배출시스템

추적자 물질로 선정된 PMCH, m-PDCH는 상온에서 액상으로 존재한다. 따라서 기체 형태로 대기 중으로 방출시키기 위해서는 열적 배출시스템이 필요하다. 배출시스템은 추적자 물질의 정량 배송장치와 기화장치, 두 부분으로 크게 나눌 수 있다. 본 연구에서 개발한 배출시스템 장치의 개요를 그림 2에 나타

내었다. 정확한 일정량의 추적자의 배송을 위해서 전자저울과 액체 정량펌프, 액체 유량계, 자료의 집적 역할을 하는 노트북을 사용하였다. 추적자 물질을 담은 용기는 전자저울 위에 놓여지며 전자저울은 최대 사용범위가 10kg이며, 1g 단위로 출력이 가능하도록 하였다.

전자저울에서 읽혀지는 실시간 무게는 노트북으로

약 5초에 한번 전송되도록 하였다. 기록된 시간에 따른 추적자 질량의 감소분을 이용하여 최종적으로 추적자의 배출량을 산정할 수 있도록 하였다. PMCH와 PDCH의 주입은 0.1~30 mL/min 범위에서 유량조절이 가능한 HPLC용 정량 펌프를 이용하였다. 액체 유량계는 stainless steel 재질로 만들어진 것으로 최대 사용범위가 10 mL/min인 것을 이용하였다. 액체 정량펌프에 의해 이송되는 추적자는 유량계를 지나 기화장치인 가열부 내부로 연결된 2단계 노즐로 분사되게 하였다. 압축 펌프를 통해 약 5 L/min의 유량으로 공급되는 노즐의 분사 공기로 인해 액상의 추적자 물질은 미세한 액적으로 분리된 뒤 가열된 기화장치 내부에서 완전히 기화가 일어나도록 하였다. 가열부 기화장치는 외부에 열선을 감아 약 150°C로 일정한 온도를 유지할 수 있도록 하였고 양 측면에 강화유리(30×30 cm)를 장착해서 내부의 상태를 확인해 볼 수 있도록 하였다. 기화된 추적자 물질은 기화장치 윗 부분의 굴뚝을 통과하여 대기 중으로 방출되도록 하였다. 굴뚝의 높이는 약 2.4 m이며 대기 중으로의 완전한 방출을 위해 1 m³/sec 송풍기를 연

결하였다.

2.3 추적자 포집장치

추적자 흡착관은 외경 6 mm, 내경 4 mm, 길이 115 mm의 Pyrex 유리관 내에 흡착제인 Carboxen-569 20/45 mesh (Supelco 제품)을 170 mg 채워 넣은 뒤, 양 끝을 유리솜으로 막고 이를 샘플러와 연결하여 공기 시료를 포집할 수 있게 하였다. Carboxen-569는 흡착능이 매우 우수할 뿐만 아니라 대기 중의 수분에 영향을 많이 받지 않아서 ECD를 이용한 분석에서 매우 유용한 것으로 알려져 있다. 추적자 기체 포집을 위한 채집기는 개폐형 상자 (170×140×95 mm)의 형태로 미량진공흡입펌프, 6 Volt 전지, 정밀 유량계 (40~400 mL/min), 튜브 커넥터, 스위치, 오리피스 (Orifice)로 구성되었다. 이와 동일한 규격의 채집기를 본 실험에서는 30개를 제작하여 사용하였다. 장비의 시료채집 유량은 100~200 mL/min 정도로 사용할 경우 최적조건이 되도록 구성하였다. 각 시료채집 장치의 유량은 현장 실험 직전과 직후에 3회에 걸쳐 유량을 보정하였다.

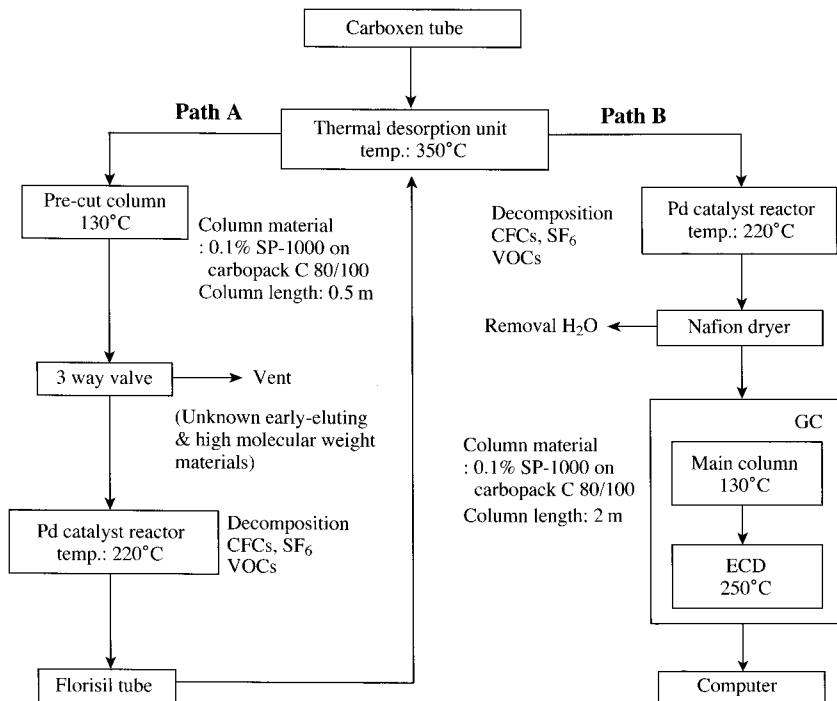


Fig. 3. Analytical procedure and conditions for PMCH and PDCH tracer experiment (Kim et al., 2002).

2.4 추적자 분석장치

분석장치의 구성은 추적자의 정량분석에 방해가 되는 물질들을 제거하고 추적자만을 흡착관에 재포집하는 과정(reforcusing)과 재포집된 추적자를 GC/ECD를 이용하여 정량분석하는 두 과정으로 나눌 수 있다(Kim *et al.*, 2002). 분석 과정 및 분석 조건은 그림 3에 나타내었는데 그림 중 흐름 A는 추적자를 재포집하는 전처리과정이고 흐름 B는 GC/ECD를 이용한 분석 과정이다. 분석하고자 하는 대상 물질은 추적자기체로 사용된 PMCH 및 PDCH이지만 흡착제를 통과한 약 18 L의 채집공기 중에는 PMCH와 PDCH뿐만 아니라 공기 중 산소를 비롯하여 CFCs(chlorofluorocarbons) 및 SF₆ 등 수 많은 종류의 유기 화합물들이 추적자 기체보다 훨씬 많은 양으로 존재한다. 이들 물질들 중에 산소를 비롯하여 전자 친화력이 큰 원소인 O 및 F, Cl 등을 포함한 화합물들은 ECD 검출기에 대한 감도가 커서 극미량의 추적자기체를 정량분석하는 데 방해 요인이 된다. 특히 대기 중에 존재하는 CFCs 및 SF₆ 등의 화합물은 대기 중에서 포집한 추적자 기체를 GC/ECD로 분석할 때 분리 컬럼에서의 머무름 시간이 비슷하여 추적자기체의 정량분석에 불확실성을 증대시킨다. 그러므로 추적자 기체의 분석에 방해가 되는 이들 물질들을 GC/ECD로 분석하기 전에 제거할 필요가 있다. 이들 방해 물질을 제거하기 위한 방법으로 전처리 컬럼을 사용하는데, 컬럼에서 분리되어 나오는 유출 속도의 차이를 이용하여 추적자 기체 앞과 뒤에 유출되는 물질들을 삼방 밸브를 이용하여 분석 시스템 밖으로 배출시킬 수 있었다. 이 과정은 재포집용 흡착관에 추적자만을 재포집하는 과정으로 행해지는데, 재포집용 흡착관은 내경이 2 mm인 유리관 내에 흡착제인 Florisil 60/100 mesh (Supelco, USA)를 110 mg 채워 사용하였다. 시료 포집시 사용한 흡착관은 시료의 포집이 용이하도록 내경이 4 mm인 것을 사용하지만, 내경이 작은 2 mm의 흡착관에 추적자를 재포집하여 분석하여야만 크로마토그램의 피크 폭이 좁아져서 정량분석이 가능하였다. 또한 분석장치에 Pd 촉매 반응기를 설치함으로써 분석 시스템 내에 잔존하는 CFCs 및 SF₆를 분해하여 GC의 분리 컬럼에는 PMCH와 PDCH만이 주입되도록 하였다.

PMCH의 대기 중 배경농도는 수 fL/L 단위로 매우 낮은 것으로 알려져 있어 이의 정량분석을 위하

여 농도가 1.161 ppm, 10.63 ppb 및 101.9 ppt인 표준 기체를 한국표준과학연구원 물질량표준부에서 제작하여 사용하였다. 추적자로서 사용한 m-PDCH에는 mt (metatrans)-와 mc (metacis)- 형태뿐만 아니라 약간의 pt (paratarans)-, pc (paracis)-의 네 종류의 기하이성질체가 섞여있는데 그중 가장 함량이 큰 mt-PDCH만을 정량하고자 하였다. 순수한 mt-PDCH의 표준시료가 존재하지 않기 때문에 농도는 피크면적을 포집유량으로 나눈 값, 즉 피크면적 농도(mV·sec/L)를 계산하였다. 비록 mt-PDCH 농도의 절대값을 계산할 수는 없지만 피크면적 농도 값을 비교함으로써 mt-PDCH 농도의 상대적인 변화를 파악할 수 있었다. 이와 같이 한 개의 시료에서 PMCH와 PDCH을 동시에 분석함으로써 하나의 시료로부터 복수의 추적자를 관측할 수 있어 오염 등 이상값의 분리에 활용될 수 있었다.

2.5 추적자 현장 적용실험

추적자 배출 및 채집시스템의 실제적인 적용 평가를 위해 서울시 동대문구 용두동에 위치한 한국대기환경학회건물 옥상에서 2002년 4월 20일, 5월 25~26일, 그리고 서울시 안암동에 위치한 고려대학교 이과대학 옥상에서 2003년 5월 16~17일, 2004년 4

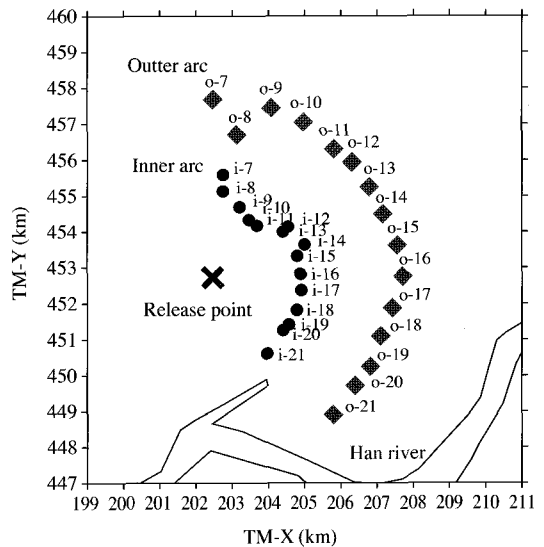


Fig. 4. The sampling sites and release points of PFCs tracer during the 2002 field campaign.

월 2~4일 동안 총 4회에 걸쳐 추적자 방출 실험을 실시하였다. 배 추적자 배출실험 전 배경농도의 측정이 1시간 동안 실시되었다(그림 4). 추적자의 배출은 2002년의 경우 30분 동안 퍼프의 형태로 PMCH와 PDCH를 120~550 g 범위에서 배출하였고, 2003년과 2004년은 이들을 시간당 30 g과 150 g씩 플룸의 형태로 일정하게 연속적으로 배출하였다. 추적자의 배출이 이루어진 직후 2~4시간 간격으로 반경 2.5 km와 5 km 지점의 30개 관측지점에서 동시에 시료의 채집이 수행되었다. 공기의 흐름이 원활하고, 주변에 특정 산업 시설이 없는 지상 1 m 정도 높이에 시료 채집기를 수평이 유지되도록 두고 100~200 mL/min 유량으로 대기 시료를 채집하였다.

3. 결 과

3.1 배출불확도 산정

그림 5는 2004년 4월 2일부터 4일까지 배출되는 추적자의 순 무게감소를 나타낸 것이다. 실험시작 전에 각각 2,870 g의 PMCH와 PDCH를 한 용기에 담아 총 5,740 g의 추적자를 준비하였고 약 38시간 동안 이들을 148.6 g/hour의 유량으로 대기 중으로 배출시킨 결과이다. 그림의 굵은 실선은 초기 설정 유량값인 150 g/hour를 나타내며 실제 관측유량과의 상

관계수는 R^2 는 0.9982으로 매우 우수한 직선성과 재현성을 보여주고 있다.

총 38시간 동안 설정된 배출 유량과 실제 배출량의 평균 오차는 3.9%로 나타났다. 이는 본 배출 시스템에서 실제 배출 질량의 변화를 관측하지 않을 경우 발생할 수 있는 불확도이다. 하지만 본 연구에서 활용한 배출 시스템의 경우 배출 질량을 연속 관측할 수 있게 구성되어 있다. 추적자 채취 간격은 항상 2시간 이상이며 약 300 g의 추적자 배출에 이루어진다. 같은 시간 동안 실제 최대 질량오차는 전자 저울의 한 눈금인 ± 1 g의 차이를 넘어설 수 없기 때문에 질량관측을 통한 실제 배출량의 산정에서 발생할 수 있는 불확도는 1% 미만으로 평가된다.

추적자 배출시스템은 대기 중으로 방출된 추적자가 이상적으로 대기 중에서 혼합되고 확산될 수 있게 해야 한다. 그러나 추적자 기체의 밀도가 일반 대기의 밀도보다 12배 이상 크기 때문에 배출시스템에서 방출된 기체 밀도의 증가가 발생할 수 밖에 없다. 이와 같은 밀도 증가가 추적자의 확산에 영향을 줄 수 있는지 평가되어야 한다. 배출시스템에서 추적자와 배출되는 공기의 밀도 증가는 아래 식과 같이 계산된다.

$$\frac{\text{추적자물질방출량(kg)}}{\text{공기의 질량(kg)+추적자물질의 질량(kg)}} \times 100 = \text{배출공기의 밀도증가(%)}$$

본 연구에서 사용된 시간당 추적자 물질 방출량은 0.150 kg, 송풍기를 통해 공급되는 공기의 질량은 시간당 3,429 kg이며 이를 적용해 계산하면 배출공기의 밀도증가는 0.0044%가 된다. 이와 같은 추적자 질량에 따른 밀도의 증가는 대기온도 약 0.01°C 하강에 따른 밀도 증가에 해당한다. 하지만 배출시스템의 기화기 내부온도가 약 100°C 이상으로 유지되고, 가열된 추적자 혼합 공기가 배출되기 전에 송풍되는 공기와 혼합된다. 배출 직후의 추적자가 혼합된 공기의 온도는 주변온도보다 약 1.5°C 증가하여 추적자의 밀도 증가에 따른 배출공기의 밀도 증가를 충분히 상쇄하고도 남아 배출 초기에 오히려 부력에 따른 상승효과를 보인다. 결국 본 연구에 사용된 배출 시스템을 통해 PMCH와 PDCH 추적자 물질이 대기 중에서 이상적인 방출이 가능함을 확인하였다.

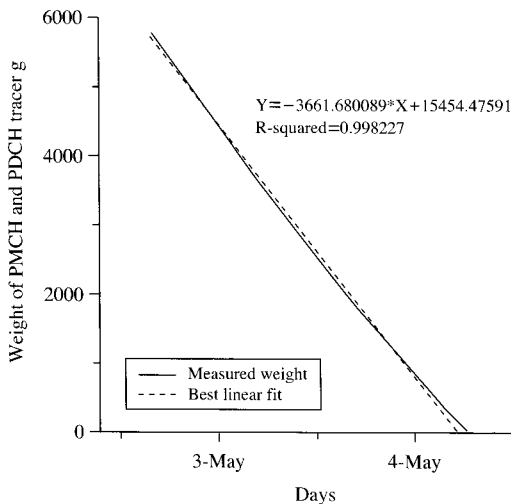


Fig. 5. The weight changes in tracer of release system from April 2 to 4, 2004.

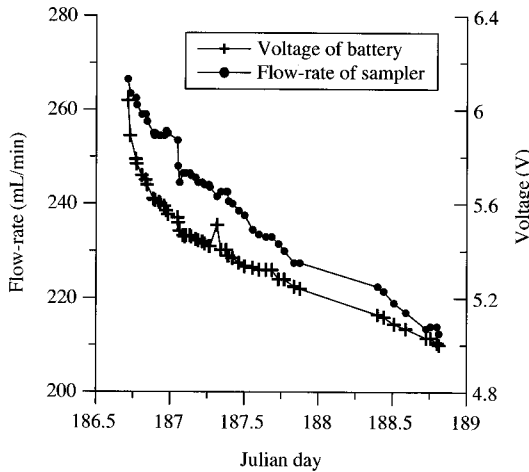


Fig. 6. Variations of battery voltage and flow-rate in sampler during the two day's continuous operation.

3. 2 채집불확도 산정

흡착튜브에 흡착된 추적자 물질의 농도계산을 위해서는 채집장치로 유입되는 시료 공기의 정확한 양을 아는 것이 중요하다. 본 실험에서는 채집장치의 전면에 위치한 유량계와 채집 시간을 이용하여 채집량을 산정하였다. 이 과정에서 유량계 정확성 및 관측자에 따른 눈금 측정차이 등이 오차요인이 될 수 있다. 그러나 가장 큰 오차 요인은 시료채집기 내부의 전전지 전압강하와 그에 따른 유량변화이다. 채집장치를 2일간 연속 가동한 결과 전압의 변화량이 -1 Volt이고, 이때의 유속의 변화는 -50 mL/min이었다(그림 6). 현장 실험에서 유량 관측은 2~4시간의 채집 시작과 종료 전의 두 값을 평균한 것을 이용하였고, 이 경우 발생할 수 있는 채집 유량의 오차는 유량계의 불확도(10%)를 포함해서 14%로 나타났다.

3. 3 배경농도 불확도 산정

추적자 실험의 불확도 산정에 중요한 요소 중 하나가 배경농도의 불확도이다. 2001년 2월에 서해안 지역에서 실시된 선행 연구를 통해 산정된 분석 시스템의 최저 감지농도는 1 fL/L이고, 배경 농도 수준인 약 7 fL/L 농도에서 상대 표준편차는 10%로 확인되었다(Kim *et al.*, 2002). 이 결과는 우리나라 중부 서해안에서의 배경농도로 서울에 직접적으로 적용하기는 어려운 점이 있다. 이에 2002년 4월과 5월 중

Table 2. The averages and standard deviations of observed PMCH and PDCH background concentrations in Seoul (unit: fL/L).

Sampling dates	PMCH		mt-PDCH*	
	Mean	Std. dev.	Mean	Std. dev.
2002. 4. 20	6.3	2.0	3.2	1.0
2002. 5. 25	7.2	1.7	3.2	0.7

* The unit of mt-PDCH is mV · sec/L (peak area/air volume).

서울시 30개의 관측 지점에서 배경농도를 측정하였고(이종범 등, 2007), 그 결과가 표 2에 나타나 있다. 서울에서 관측된 PMCH 배경농도는 서해안지역에서 관측된 배경농도와 거의 유사한 수준을 유지하였으나, 표준편차는 1.7~2.0 fL/L로 서해안 지역보다 높게 나타났다. 상대 표준편차는 24~28%로 서해안 지역보다 2~3배 높아 서울시가 서해안 지역보다 PMCH 발생원이 많이 존재함을 보여주고 있다. 이와 같이 증가된 불가항력적인 배경농도의 변동으로 인해 PMCH 추적자 농도의 산정에 있어서 1.7~2.0 fL/L 정도의 불확도가 항상 포함될 수밖에 없다. 서울에서 관측된 배경농도는 다른 외국 연구에서 발표된 농도(3.2~5.8 fL/L) 보다 약 2배 정도 높은 수준이지만 배경농도의 변동 폭은 비슷한 수준이다(Piringer, 1997; NOAA, 1989; Straume, 1988; NOAA, 1986; NOAA, 1985). 배경농도의 불확도는 어느 지역에서든지 이들 추적자를 사용할 경우 내재될 수밖에 없는 값이며, 배경농도의 불확도를 상대적으로 최소화하기 위해서 보통 배경농도의 3배 이상 되는 농도수준부터 추적자를 활용해야 한다. 결국 서울시에서 이들 추적자를 이용한 확산 실험이 수행될 경우 최소 20 fL/L 이상의 수준이 유지되는 범위에서 확산실험을 수행해야 한다.

3. 4 최종 불확도 산정

추적자확산 실험에서 발생할 수 있는 불확도의 최종 산정은 각 배출과정에서의 불확도, 채집과정에서의 불확도, 분석과정에서의 불확도 및 배경농도의 불확도를 모두 고려해야 한다. 배출과정에서의 상대 불확도는 최대 1%, 채집과정에서의 상대 불확도는 14%, 배경농도선정의 절대 불확도는 1.7~2.0 fL/L로 산정되었다. 일반적으로 추적자 실험에서는 배경농도보다 적어도 3배 이상 되는 상황에서 추적자의 농도 설정

이 이루어지는데 이는 20 fL/L에 해당한다. 결국 배경농도 산정에 있어서 상대불확도는 최대 약 10%에 해당하게 된다. 이를 기준으로 최종 불확도를 평가할 경우 최대 17%의 최종 상대불확도를 갖는 것으로 추정된다. 최종 불확도에 가장 많은 기여를 하면서 충분히 개선할 여지가 있는 항목은 채집과정에서의 유량 불확도이다. 이를 최소화하기 위해서는 재정적인 문제로 적용하지 못했지만 자동 유량기록장치를 부착할 필요가 있으며, 이 경우 전반적인 불확도를 뚜렷하게 줄일 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 도시 규모에서 일어나는 이동과 확산을 평가하기 위한 PFCs 추적자를 선정하였고, 추적자 물질을 효율적으로 배출하기 위한 시스템, 농도 산정을 위한 전처리 및 분석 시스템을 제작하였다. 또한 이들을 이용한 실제 추적자 실험을 서울시 환경에서 성공적으로 실시하였다(이종범 등, 2007). 2002년 2회에 걸친 서울지역 PMCH의 배경농도 관측결과는 평균 6.3~7.2 fL/L로, 10~20년 전의 미국과 유럽에서 관측된 농도보다는 높았다. 서울시에서 관측된 농도는 2001년 우리 나라 중부 서해안에서 관측된 배경 농도와 유사한 수준이나 서울시의 배경 농도의 변동 폭은 서해안 지역보다 2~3배 크게 나타났다. 추적자 실험 중에 나타나는 다양한 불확도 요인과 최종 합산 불확도를 산정하였다. 배출과정에서의 불확도, 채집과정에서의 불확도, 분석과정에서의 불확도 및 배경 농도의 불확도를 모두 고려하여 산정한 최종 상대불확도는 최대 17%로 나타났다. 이 수준의 불확도는 추적자 실험에 충분히 활용이 가능한 범위이며, 이를 바탕으로 3년 간 서울시 대기에서 도시규모의 확산을 추적하는 데 성공적으로 적용할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(0101037-1-2)에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 김영성, 조성호, 경남호, 오현선, 문길주(1998) 오염물질 이동 추적을 위한 SF₆ 추적자 실험 분석과 모사 연구, 한국대기보전학회지, 14(5), 395-410.
- 서경석, 김은한, 황원태, 정효준, 한문희(2005) PMCH추적자를 이용한 장거리 대기 확산 모델링, 대한환경공학회 춘계학술연구발표회 논문집, 478-479.
- 윤순창, 이상미, 홍민선(1998) SF₆ 추적자 실험을 통한 대기 오염 확산 모델의 검증 및 평가, 한국대기환경학회 1998년 추계학술대회 논문집, 55-56.
- 이종범, 강인구(1989) 단일배출원 대기오염 단기모델에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 5(2), 84-96.
- 이종범, 김 산, 김용국, 조창래, 유승도(1996) 추적자 확산실험에 의한 야간 강안정층 하에서의 가우시안 퍼프모델의 평가, 한국대기보전학회지, 12(5), 529-540.
- 이종범, 김재철, 이강웅, 노철언, 김혜경(2007) 추적자 확산 실험에 의한 서울 도심 확산 현상 연구-추적기체의 확산 특징과 CALPUFF 모델에 의한 모사, 한국대기환경학회지, 23(4), 405-419.
- 정효준, 김은한, 서경석, 황원태, 한문희(2003) Linear Programming을 이용한 가우시안 모형의 확산인자 수정에 관한 사례연구, 한국방사선방제학회지, 28, 311-319.
- Dietz, R.N., G.I. Senum, R.W. Fajer, R.F. Wieser, and T.J. Rappolt (1988) New Detectability in Atmospheric Perfluorocarbon Tracing, Proceeding of 216th American Chmical Society Meeting, Boston, MA.
- Dop, V.H., R. Addis, G. Fraser, F. Girardi, G. Graziani, Y. Inoue, N. Kelly, W. Klug, A. Kulmala, K. Nodop, and J. Pretel (1998) ETEX: A European tracer experiment; Observations, dispersion modelling and emergency response, Atmos. Environ., 32, 4089-4094.
- Kim, H., S.K. Yea, C.-U. Ro, C.B. Lee, M. Jang, G. Lee, E. Yoo, and J-S. Han (2002) Determination of atmospheric perfluorocarbon background concentrations of fL/L range at the western coastal area of Korea, Bull. Korean Chem. Soc., 23, 301-309.
- NOAA (1985) Metropolitan tracer Experiment (METREX), NOAA Technical Memorandum ERL ARL-140.
- NOAA (1986) Gross-appalachian tracer Experiment (CAPTEX) Final report, NOAA Technical Memorandum ERL ARL-142.
- NOAA (1989) Across north America tracer Experiment (AN-

- ATEX), Vol. I-III, NOAA Technical Memorandum ERL ARL-167.
- Piringer, M., K. Baumann, H. Rotzer, J. Riesing, and K. Nodop (1997) Results on perfluorocarbon background concentrations in Austria, *Atmos. Environ.*, 31, 515-527.
- Straume, A.G., R.N. Dietz, E.N. Koffi, and K. Nodop (1988) Perfluorocarbon background concentrations in Europe. *Atmos. Environ.*, 32, 4109-4122.