

PA13) **초정밀 채취기법을 이용한 VOC 성분의 분석: 다양한 채취방식 간의 비교연구**

Development of sampling methods for precise measurements of VOCs: Comparison of different sampling techniques

오상인 · 최여진 · 김기현
세종대학교 지구환경과학과

1. 서 론

대기 중에 존재하는 휘발성 유기화합물 (Volatile Organic Compound: VOC)의 경우 반응성이 매우 높고, 잔존농도가 여타 가스상 오염물질에 비해 상대적으로 낮기 때문에, 채취와 분석에는 전문적인 기술이 요구된다 (Hidy, 2000; Yamamoto *et al.*, 2000). 많은 연구자들이 VOC 성분의 분석에 연계된 실험적인 오차를 줄이기 위해 많은 노력을 기울여왔다. 실제로 다양한 채취 및 분석방식을 사용하는 개별 연구기관들 간에 동시비교실험을 수행한 결과, 각 연구기관들 간에 대체로 유사한 분석결과를 산출하는 것이 가능하다는 점도 이미 확인된 바 있다 (나광삼 등, 1998; 김기현 등, 2000; Barket Jr. *et al.*, 2001). 각 연구기관들의 실험과정을 면밀히 살펴보면, 채취한 시료의 분석에 상당 수준이상으로 정도관리를 위해 노력한다는 것을 알 수 있다. 그러나 분석과정 이전단계에서 시료채취 등과 관련된 정도관리의 노력여부는 상대적으로 발견하기가 쉽지 않다 (Dewulf and Van Langenhove, 1999).

본 연구진은 상이한 채취방식을 적용하여 VOC 시료들을 채취하였다. 그리고 이들 시료에 대한 분석 결과들을 토대로, 실험수행의 다양성과 관련된 오차, 특히 채취와 관련된 오차를 저감하기 위하여 다양한 비교연구를 수행하였다. 본 연구는 기존에 다수의 연구자들이 분석자체에 관련된 실험오차를 줄이기 위하여 여러 가지 분석화학적 관점에 기반을 두고 수행한 연구결과들에 비해, (상대적으로 잘 밝혀지지 않은) 시료의 채취와 관련된 여러 가지 문제점을 이해하고 이를 통해 실험 오차를 저감해 나갈 수 있는 기반을 제공할 것으로 기대된다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 VOC성분에 대한 시료 채취를 다음과 같이 세 가지 방식으로 수행하였다. (1) 6-포트형 mass flow controller (SJU-MFC): 본 연구진은 6 개의 MFC (Model 3660A, KOFLOC사, Japan)를 1 개의 매니폴드로 연결시켜주는 방식으로 이들을 외장박스에 내장한 채취시스템을 자체 제작하였다; (2) Continuous Sampler (Sentry II, Bios Co., USA): 최대 24 개의 흡착튜브를 장착하는 것이 가능하며, 1 회에 2 개의 튜브로부터 동시에 시료를 채취하는 것이 가능하다; (3) On-line Sampling: 대기 중에서 연속적으로 시료를 채취하고 분석하는 것이 가능한 시스템으로 제작되었다.

본 연구에서 VOC 시료의 채취는 서울시 군자동에 소재한 세종대학교 지상 4층의 대기환경 연구실에서 진술한 세 가지 방식을 동시에 가동하는 방식으로 수행하였다. 본 연구는 2002년 10월 9일부터 23일까지 총 14 일간 진행되었다. 실험은 benzene, toluene, ethylbenzene, m, p-xylene과 o-xylene과 같이 방향족 VOC를 대표하는 BTEX 성분을 중심으로 수행하였다. 대기 중 시료의 채취시 흡입공기 유량은 40 ml min^{-1} 으로 설정하여 45분간 채취하였다. SJU-MFC 또는 Continuous Sampler와 같이 외기를 1차적으로 흡착튜브를 이용하여 채취된 시료들은 물론이거니와 On-line sampling된 외기 시료들의 분석은 모두 동일한 GC-FID 분석시스템으로 이루어졌다. 이 분석시스템은 GC-FID (도남인스트루먼트)와 열탈착 전용기 (UNITY, Markes, Inc)를 조합한 방식으로 이루어졌다. 흡착제 또는 cold trap에 흡착된 외기시료들은 열탈착 시스템을 통해, GC 시스템 내부로 유입됨으로서 최종적인 성분 분석이 이루어졌다.

3. 결과 및 토론

전체 연구기간동안 SJU-MFC 시스템을 가동하여 분석한 BTEX 성분에 대한 관측결과, toluene의 평균농도가

18.8±9.3 ppb로 가장 높은 반면, o-xylene은 0.70±0.47 ppb로 가장 낮게 나타났다. 그 외 성분들의 경우, 주로 약 1 ppb대 전후의 평균농도를 기록하였다. 이와 같은 농도수준은 과거 국내의 여타 도심지역에서 일반대기 중 VOC 성분을 관측한 자료와 비교해 보았을 때, (지역적 특성차를 감안하더라도) toluene을 제외하고는 대체로 유사한 농도수준임을 알 수 있다 (백성옥과 김영민, 1996; 김기현 등, 2001; Na and Kim, 2001; Na *et al.*, 2001). 아울러 6 개 replicate 시료를 동시에 분석한 결과를 이용하여, 상대표준오차 (Relative Standard Error)를 산출하였다. 성분별로 최저 및 최고 RSE값을 제거하고 4 개의 RSE 값으로 평균을 구하면, m,p-xylene 2.7 %, benzene 4.9 %, o-xylene 5.6 %, toluene 6.3 %, ethylbenzene 9.5 %의 순서로 양호한 정밀도가 유지되는 것을 확인할 수 있다.

그림 1에는 세 가지 채취방식을 통해 관측한 농도자료에 대한 추세분석결과를 동시에 동일한 시간적 기준으로 비교할 수 있게 제시하였다. 결과에서 나타나듯이, 세 가지 채취방식으로 측정된 BTEX 농도의 증가와 감소 경향이 상당히 일치하고 있음을 알 수 있다. 표 1에는 채취방식 간에 존재하는 실험자료의 차이를 보다 구체적으로 평가하기 위해서, 보다 신뢰성이 확보된 SJU-MFC에 기초하여 성분별로 백분율 오차를 제시하였다. 그 결과, 채취방식에 따른 오차는 (A) SJU-MFC와 Continuous Sampler 사이에서 더 크게 존재할 가능성을 시사하였다. (A)의 경우 두 가지 시료채취방식이 흡착튜브를 매개로 하는 동일한 방식임에도 불구하고, 오히려 시료채취 방식 간의 차이가 뚜렷한 (B) SJU-MFC와 On-line 시스템 간의 차이가 보다 작게 나타났다는 사실은 어느 정도 주목할 필요가 있다.

Figure 1. Comparison of temporal variabilities of each VOC species over daily scale during the whole study period.

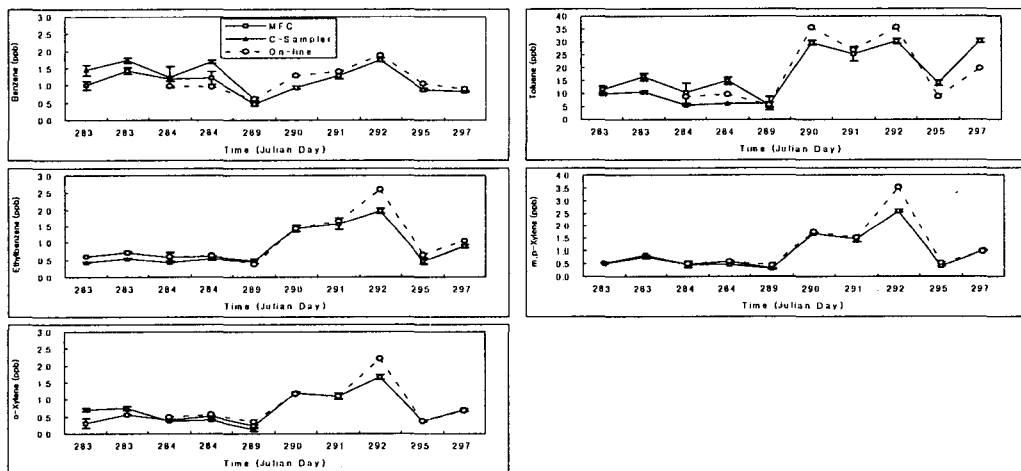


Table 1. Comparisons of VOC measurement using a SJU-MFC and the other sampling system.

(A) SJU-MFC vs. Continuous Sampler

Experiment Number (N=5)	SJU-MFC (MFC)					Continuous Sampler (CS)					* Percent Difference (%)				
	BEN	TOL	EB	MPX	OX	BEN	TOL	EB	MPX	OX	BEN	TOL	EB	MPX	OX
Mean	1.06	11.74	0.60	0.52	0.40	1.34	7.70	0.48	0.53	0.47	-26.5	34.4	20.5	-0.7	-18.3

* Percent Difference (%) = (MFC-CS)/MFC × 100

(B) SJU-MFC vs. On-line Sampling

Experiment Number (N=8)	SJU-MFC (MFC)					On-line (ON)					* Percent Difference (%)				
	BEN	TOL	EB	MPX	OX	BEN	TOL	EB	MPX	OX	BEN	TOL	EB	MPX	OX
Mean	1.13	25.9	1.26	1.44	1.00	1.30	25.3	1.48	1.67	1.11	-14.9	2.53	-17.1	-15.7	-10.0

* Percent Difference (%) = (MFC-ON)/MFC × 100

감사의 글

본 연구는 환경부 차세대 과제 지원으로 이루어졌습니다.