Journal of Climate Change Research 2018, Vol. 9, No. 1, pp. 59～67
DOI: https://doi.org/10.15531/KSCCR.2018.9.1.59

테들러백에서 N_2O농도의 시간적 변동성 연구

홍윤정* · 강성민** · 조창상* · 윤현기** · 전의찬***†

*세종대학교 기후변화센터, **세종대학교 환경에너지융합학과, ***세종대학교 환경에너지공간융합학과

Temporal Variability of N_2O Gas Concentration Collected in Tedlar Bag

Hong, Yoonjung*, Kang, Seongmin, Cho, Changsang*, Yun, Hyun-Ki** and Jeon, Eui Chan***†**

*Sejong Climate Change Research Center,
**Dept. of Environment and Energy, Sejong Graduate School,
***Dept. of Environment, Energy and Geoinformatics, Sejong University, Seoul, Korea

ABSTRACT

In this study, the N_2O, emitted from combustion facility, were analyzed by using simulated gas and field samples to find out how long samples can be stored in Tedlar bag.

According to the results of the experiment using simulated gases (1 ppm, 5 ppm, 10 ppm) in Tedlar bag, After 144hr, N_2O concentration of simulated gases changed that 1 ppm is 5.3%, 5 ppm is 12.8%, and 10ppm is 10.5%. The higher initial concentration of simulated gas was, the larger rate of N_2O concentration was changed.

In case of high concentration samples, it need to be careful when it was analyzed after 144 hr.

Stability evaluation in Tedlar bag was carried out through field samples such as combustion facility of bituminous coal, B-C oil and LNG. The concentration rate of field samples, which is under 1 ppm of average initial concentration, was evaluated using statistical method.

As a result, N_2O concentrations were changed to field samples in the bag even when 96 hr had passed. And after sampling, it is necessary that sample analysis should be quickly as soon as possible.

Key words: Greenhouse Gas, Nitrous Oxide, Tedlar Bag, Temporal Variability

1. 서 론

기후변화문제는 현재 전 지구의 당면하고 심각한 환경문제로 인식되고 있으며, 기후변화현상 완화를 위한 온실가스 감축은 시급한 상황이다 (UNEP, 2014; IPCC, 2007). 온실가스에 의한 기후변화문제는 지속적이고도 광범위한 문제를 야기하고 있으며 2016년 파리에서 열린 유엔기후변화협약 당사국 총회 (COP21)를 통해, 범국가적 연대형성으로 국제적으로 온실가스 배출량을 규제할 필요성이 재조명되었다. 이를 위해, 차별화된 감축의무를 설정하는 대응체제를 정립하고 5년마다 이행상황을 점검하고 세계 각국으로 하여금 보다 능동적인 수준에서 온실효과 감축 노력을 요구하고 있다. 온실효과 감축을 위해서는 보다 정확한 배출량 산정이 선행되어야 하나, 우리나라의 온실가스 배출통계 수준은 Annex I 국가에 비해 낮으며, 특히 Non-CO_2에 대한 연구는 미비한 상황이다. 광화학스모그의 원인물질인 NO 및 NO_2와 달리 N_2O의 대기오염 관리 측면에서의 배출허용기준 또는 법적규제는 없다. 그렇지만, GWP가 CO_2의 310배에 달하는 만큼, 온실가스 측면에서 중요도는 증가하고 있는 상황이다 (Kim and Kim, 2013). 이에, 정확한 N_2O 배출량 산정은 온실가스 배출량 산정의 신뢰도 향상에 기여할 수 있을 것으로 기대되며, N_2O 배출량 산정을 위한 보다 많은 연구가 필요한 시점이다.

N_2O는 시료채취의 편의성을 위해, 가스밀폐 주사기나 Tedlar bag을 이용한 방식, Stop-Cock을 이용한 방식을 사용하여 시료를 채취하고 실험실에서 농도를 분석한다. 이러한 과정에서 N_2O 농도 측정결과는 시료채취방법에 의해 측정불확도가 증가 할 수 있으며, 실험자의 미숙으로 인한 부적절

†**Corresponding author:** ecjeon@sejong.ac.kr
Received December 15, 2017 / Revised January 17, 2018 / Accepted January 22, 2018

한 시료채취용기 사용, 부적절한 채취기 사용으로 인한 외기 유입 등이 영향을 미칠 수 있어 주의가 필요하다. 따라서, N_2O의 농도 분석은 숙련된 실험자가 일반적으로 Tedlar bag을 사용하여 시료를 포집, 운반하여 분석 할 때까지 보관하게 된다. N_2O 농도값은 채취시료의 보관상태 또한 측정 불확도의 요인으로 작용할 수 있으며, 보관시료의 차광유지 여부, 밀봉유지 여부, 시료의 물리적손실 여부, 적정 온습도 유지 여부, 시료의 보관 시간 등이 영향을 미칠 수 있다.

채취시료의 보관 관점에서, Bag을 이용한 시료포집 후 유실률에 대한 연구는 휘발성 유기화합물 (VOC; Volatile Organic Compounds)를 중심으로 진행이 되어왔으나(Kim et al., 2005a; Oh, 2004; Bong et al., 2002), 온실가스를 대상으로 연구한 사례는 상대적으로 적다 (Cho et al., 2011; Schulz et al., 2004). 특히, N_2O를 대상으로 한 연구결과는 비교적 짧은 시간을 대상으로 확인 되는 상황이다 (KEA, 2013; KRISS, 2010). 본 연구에서는 채취시료의 밀봉 및 차광상태를 유지하고 실온상태를 유지함으로써, 측정 불확도를 유발할 수 있는 다른 요인들을 최소화한 N_2O 시료를 대상으로 시료보관기간에 집중한 연구를 진행하였다. 따라서 본 연구에서는, Tedlar bag 안에서 어느 시점까지 보관가능하고 그 농도 값을 신뢰할 수 있는지를 모사가스와, 현장시료를 사용하여 확인하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 시료의 준비

대기환경 시료는 일반적으로 Tedlar bag이 다양한 화학종에 반응하지 않는 특징으로 인해 사용되고 있다. 본 연구에서는 Tedlar bag을 사용하여 시료를 채취 시, 보관 시간에 따른 N_2O의 농도 안정성을 모사가스를 이용하여 확인하고자 하였다. N_2O를 대상으로 한 본 연구에서는 N_2O가 10ppm로 들어있는 Primary STD (RIGAS, KOREA)를 사용하여 모사가스를 제조하였다. 모사가스는 Primary STD를 99.999% N_2로 희석하여 각각 1 ppm, 5ppm, 10ppm의 농도로 제조하였으며, 제조한 시점부터 보관시간이 0 hr, 24 hr, 72 hr, 144 hr, 240 hr 일때 N_2O의 농도를 분석하여 결과를 도출하였다. 모든 분석결과 값은 분석한 날에 표준가스로 작성한 검량선을 사용하여 농도 값으로 환산하여 평가에 사용하였다.

모사가스를 이용한 실험은 대상 물질의 농도 제어가 가능한 장점이 있으나, 다른 성분들이 같이 존재하여 서로 영향을 미칠 수 있는 현장시료를 정확히 모사할 수 없는 단점이 있다. 이를 보완하기 위하여 본 연구에서는 유연탄연소시설, LNG연소시설, B-C유연소시설의 현장시료를 각각 1개씩을 확보하여 시간 (24 hr, 96 hr, 144 hr, 192 hr)에 따라 N_2O의 농도 변화를 확인하였다. 현장시료의 경우, 채취해온 당일 분석이 불가능하여 시료 채취 시점으로부터 24 hr 후에 실험을 시작하여 분석하였다.

2.2 현장시료의 채취 방법

대기오염물질 분석을 위한 시료 포집방법에 주로 사용되는 EPA Method 18 (US-EPA, 2001)의 간헐포집 방법 (Lung sampler)은 연소시설에서 배출되는 온실가스 시료채취 방법에서도 가장 많이 사용되는 방법이다. 간헐포집방법은 <Fig. 1>에서 보는 바와 같이 펌프를 이용하여 bag이 연결된 시료채취기를 진공으로 만들어 시료를 채취하는 방식으로, 시료가 펌프를 통과하지 않아 시료손실의 가능성을 낮춘 장점이 있다. 간헐포집 방법의 경우, 비교적 장비가 단순하고, 짧은 시간에 시료를 포집할 수 있어 순간적인 농도 분석이 가능하다. 연소시설의 배기가스는 높은 유속 (10 m/sec 이상)과 고온 (100 ℃ 이상)이므로 시료채취관 및 시료채취용 배관은 스테인레스강을 사용하며, 수분을 제거하기 위해 전처리 장치를 통과하도록 하였다 (Lee, 2009; Jeon et al. 2007).

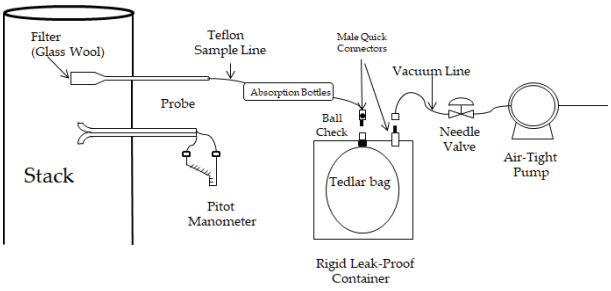

Fig. 1. Schematic of Lung sampler.

2.3 기기분석 방법

시료의 분석은 GC-ECD를 사용하였으며, 컬럼은 Porapak Q 80/100 mesh 을 충전한 1/8인치 직경의 1m와 3m의 Stainless Steel Packed 을 사용하였다. 기기의 분석조건은 <Table 1>과 같이 설정하여 실험을 진행하였다.

분석을 검량선의 작성은 시료 분석 일에 제조한 STD를 사용하여 3번 반복 분석한 결과의 평균값으로 도출하였다. 검량선은 0.1 ppm, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm의 작업용 표준시료를 사용하여 작성하였으며, 검량선의 R^2 값은 1.0000로 매

Table 1. Analytical conditions of GC-ECD

Classification		GC/ECD
Column		Porapack Q 80/100 Mesh
Carrier gas		N_2 (99.999 %)
Flow	Column	20 mL/min
Temperature	Oven	80 ℃
	Injector	100 ℃
	Detector	320 ℃

Table 2. Derivation of detection limits of N_2O in this study method

Order	N_2O Peak area	Order	N_2O Peak area
1	7163	7	7078
2	7105	Mean	7107
3	7161	SD	81
4	7024	SD×3.14	255
5	7053	DL	40.6 ppb
6	7262		

Table 3. N_2O concentration of Similar gas in accordance with the storage time.(1 ppm) (unit; ppm)

Classification	Storage hours					Concentration variability	
	0[a]	24	72	144	240[b]	DC*	DF**
1	0.99	1.04	1.00	0.96	0.77	0.22	22.22%
2	0.99	1.04	0.98	0.91	0.81	0.18	18.18%
3	0.99	1.03	0.97	0.94	0.79	0.20	20.20%
Mean	0.99	1.04	0.98	0.94	0.79	0.20	20.20%
SE	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	-	-
RSE (%)	0.14	0.30	0.92	1.52	1.54	-	-

[a] Initial Concentration
[b] Measured concentration after 240 hours
* Difference in Concentration(ppm) = | a-b |
** Difference Factor in Concentration(%) = ((| a-b |)/a)×100

우 우수한 직선성을 나타내었다. 분석을 위한 QA/QC는 재현성 평가 (RSE)와 최소검출한계로 제시하였다. 먼저, 기기의 재현성은 표준가스를 3번 반복 분석하여 상대표준오차를 계산하였다 (Relative Standard Error, RSE). N_2O의 재현성을 확인한 결과, 상대표준오차가 0.75%으로 ISO 11564:1998에서 제시하는 재현성 범위 3% 이내인 것으로 판단되었다. 최소검출한계 (DL; detection limits)는 미국 EPA 방법을 사용하였으며, 본 연구에서는 1 ppm 의 표준가스를 이용하여 7번 반복 분석하여 <Table 2>와 같이 40.6 ppb로 확인하였다.

3. 연구 결과

3.1 시료보간 기간에 따른 모사시료의 Tedlar bag 내 N_2O의 안정성 평가

Tedla bag 안에서 농도변화는 모사가스 초기농도에 따라 농도변화정도를 비교하기 위하여, 시료 보관 240 hr 경과 후 측정한 농도를 중심으로 확인하였다. 시간 경과에 따른 1 ppm의 모사가스 bag을 반복 측정 분석한 N_2O의 농도 결과는 <Table 3>과 같았다. 1ppm의 모사가스를 240 hr 보관 후에 분석한 결과, 평균 0.20ppm 의 농도 변화가 있었으며 20.20% 의 농도 변화율이 발생하였다. 또한, 3회 반복분석한 N_2O의 RSE는 0.14~1.54% 범위를 보였으며, 2% 미만으로 큰 차이를 보이지 않았다.

모사가스의 농도가 5 ppm일 경우에는 <Table 4>와 같이 240 hr 경과 후, 평균 0.65 ppm의 차이가 발생하여, 12.95% 의 농도 변화율이 확인되었다. 이러한 농도 변화율은 1 ppm 의 농도 변화율인 20.20% 보다 작았다. RSE의 결과도 5 ppm 은 0.06~0.50% 범위로 나타나, 1 ppm의 0.14~1.54% 보다 작은 수치를 기록하였다.

동일 기간 동안 모사가스 농도 10 ppm을 분석한 경우의 결과는 <Table 5>와 같았다. 240 hr 경과 후, 평균 농도의 차이는 0.67 ppm가 발생하고 7.51%의 농도 변화율이 나타나, 5%를 넘는 농도의 변화가 있는 것으로 판단된다. 10 ppm의 RSE는 0.16~0.49%로, 1 ppm의 0.14~1.54% 보다는 작고, 5

Table 4. N_2O concentration of Similar gas in accordance with the storage time. (5 ppm) (unit; ppm)

Classification	Storage hours					Concentration variability	
	0[a]	24	72	144	240[b]	DC*	DF**
1	5.01	5.04	4.75	4.36	4.32	0.69	13.77%
2	5.02	5.06	4.78	4.36	4.39	0.63	12.55%
3	5.01	5.07	4.78	4.39	4.39	0.62	12.38%
Mean	5.02	5.06	4.77	4.37	4.37	0.65	12.95%
SE	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	-	-
RSE (%)	0.06	0.16	0.23	0.25	0.50	-	-

[a] Initial Concentration
[b] Measured concentration after 240 hours
* Difference in Concentration(ppm) = | a-b |
** Difference Factor in Concentration(%) = ((| a-b |)/a)×100

Table 5. N_2O concentration of Similar gas in accordance with the storage time. (10 ppm) (unit; ppm)

Classification	Storage hours					Concentration variability	
	0[a]	24	72	144	240[b]	DC*	DF**
1	9.99	9.93	9.59	8.91	9.24	0.75	7.51%
2	10.02	9.94	9.68	8.95	9.34	0.68	6.79%
3	9.97	9.99	9.69	8.96	9.39	0.58	5.82%
Mean	9.99	9.96	9.65	8.94	9.32	0.67	6.71%
SE	0.02	0.02	0.03	0.01	0.05	-	-
RSE (%)	0.16	0.19	0.32	0.15	0.49	-	-

[a] Initial Concentration
[b] Measured concentration after 240 hours
* Difference in Concentration(ppm) = | a-b |
** Difference Factor in Concentration(%) = ((| a-b |)/a)×100

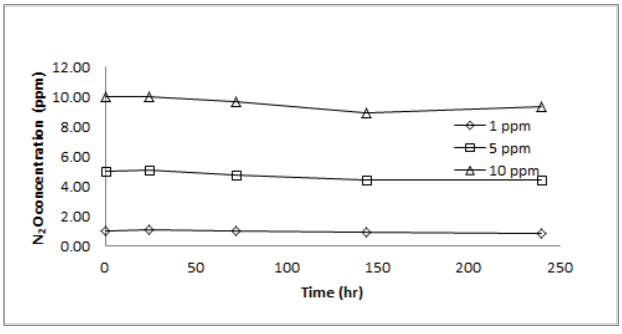

Fig. 2. Changed of N_2O concentration of similar gas sample in tedlar bag as time passed.

ppm의 0.06~0.50%와 비슷한 수준으로 나타났다.

시간 경과에 따른 N_2O의 농도 변화를 나타낸 것은 <Fig. 2>와 같다. 그래프를 통해 농도가 변화는 시점을 확인한 결과, N_2O의 농도는 144 hr까지의 농도 변화는 작으나 이후 시점부터 농도가 변화가 있는 것으로 확인되었다. 144 hr 경과 후의 1 ppm의 모사가스는 5.3%의 시료 농도 변화율을, 5 ppm 은 12.8%, 10 ppm은 10.5%의 농도 변화율을 보여, 모사가스의 농도가 높을수록 bag 안에서의 농도 변화폭도 증가하는 것으로 판단할 수 있었다.

N_2O 모사가스를 이용한 본 연구의 결과 시료는 최대 144 hr 동안 보관이 가능하나 N_2O 농도가 5 ppm 이상으로 예상되는 시료를 보관할 경우에는 주의가 필요할 것으로 확인되었다.

3.2 시료보간 기간에 따른 현장시료의 Tedlar bag 내 N_2O의 안정성 평가

모사가스 시료를 통한 안정성 평가를 보완하기 위하여 현장시료를 확보하여 bag 안에서 시간 경과에 따른 N_2O 농도

Table 6. N_2O concentration of LNG combustion facility sample in accordance with the storage time (unit; ppm)

Classification	Storage hours				Concentration variability	
	24[a]	96	144	192[b]	DC*	DF**
1	0.34	0.32	0.36	0.23	0.11	32.25
2	0.35	0.34	0.37	0.21	0.13	38.15
3	0.34	0.37	0.35	0.24	0.10	30.09
Mean	0.34	0.34	0.36	0.23	0.11	32.35
SE	0.00	0.01	0.00	0.01	-	-
RSE (%)	0.79	3.68	1.27	3.04	-	-

[a] Measured concentration after 24 hours
[b] Measured concentration after 192 hours
* Difference in Concentration(ppm) = | a-b |
** Difference Factor in Concentration(%) = ((| a-b |)/a)×100

변화 또한 같은 방법으로 분석하였다. 확보한 현장시료는 유연탄연소시설, LNG연소시설, B-C유 연소시설에서 배출되는 시료를 채취한 것으로, 3회 반복 분석하여 평가에 사용하였다.

시간에 따른 LNG연소시설의 N_2O농도 변화는 <Table 6>에서 보는 것과 같이, 초기농도의 평균은 0.34 ppm, 192 hr 경과 후의 평균 농도도 0.23 ppm으로 약 0.11 ppm의 차이가 있었다. LNG연소시설의 RSE 값은 0.79~3.04% 범위를 보였으며, 1 ppm의 모사가스 RSE (0.14~1.54%) 보다 높았다.

시간에 따른 유연탄연소시설의 N_2O 농도 변화는 <Table 7>에서 보는 것과 같이, 초기농도의 평균은 0.34 ppm, 192 hr 경과 후의 평균 농도도 0.44 ppm으로 약 0.10 ppm의 차이가 있었다. 유연탄연소시설의 RSE는 0.34~0.53% 범위를 보였으며, 1 ppm의 모사가스 RSE (0.14~1.54%)와 비슷한 수준으로 나타났다.

시간에 따른 B-C유연소시설의 N_2O 농도 변화는 <Table 8>에서 보는 것과 같이, 초기농도의 평균은 0.56 ppm, 192 hr 경과 후의 평균 농도도 0.43 ppm으로 약 0.14 ppm의 차이가 있었다. 유연탄연소시설의 RSE는 0.99~4.23% 범위를 보였으며, 1 ppm의 모사가스 RSE (0.14~1.54%)보다 높은 수준으로 나타났다.

시간 경과에 따른 농도변화는 <Fig. 3>에서 보는 것과 같았으며, LNG연소시설, 유연탄연소시설, B-C유연소시설의 평균 농도는 각각 약 0.32 ppm, 0.44 ppm, 0.51 ppm으로 현장시료의 종류에 따라 농도 차이는 작은 것을 확인할 수 있었다. N_2O의 농도가 변화하는 시점을 <Fig.3>에서 확인하면, 유연탄연소시설의 경우 96 hr 경과 후의 결과에도 농도의 변화가 있어 현장시료의 종류에 따라 농도변화 정도에 차이가

Table 7. N_2O concentration of bituminous coal combustion facility sample in accordance with the storage time (unit; ppm)

Classification	Storage hours				Concentration variability	
	24[a]	96	144	192[b]	DC*	DF**
1	0.36	0.43	0.54	0.45	0.09	25.84
2	0.33	0.46	0.52	0.44	0.10	30.93
3	0.33	0.45	0.52	0.44	0.11	32.13
Mean	0.34	0.45	0.53	0.44	0.10	29.41
SE	0.01	0.01	0.01	0.00	-	-
RSE (%)	2.23	2.10	1.19	0.73	-	-

[a] Measured concentration after 24 hours
[b] Measured concentration after 192 hours
* Difference in Concentration(ppm) = | a-b |
** Difference Factor in Concentration(%) = ((| a-b |)/a)×100

Table 8. N_2O concentration of B-C oil combustion facility sample in accordance with the storage time (unit; ppm)

Classification	Storage hours				Concentration variability	
	24[a]	96	144	192[b]	DC*	DF**
1	0.57	0.53	0.49	0.45	0.12	21.28
2	0.57	0.61	0.52	0.39	0.18	31.08
3	0.55	0.54	0.50	0.44	0.11	20.21
Mean	0.56	0.56	0.51	0.43	0.14	24.22
SE	0.01	0.03	0.01	0.02	-	-
RSE (%)	0.99	4.69	1.98	4.23	-	-

[a] Measured concentration after 24 hours
[b] Measured concentration after 192 hours
* Difference in Concentration(ppm) = | a-b |
** Difference Factor in Concentration(%) = ((| a-b |)/a)×100

있는 것으로 보인다. 그러나 현장시료 모두 초기농도가 매우 낮고, 확보한 시료의 수가 적은 것을 감안한다면, 시료 종류에 따른 결과 값 차이를 인정하기는 어렵다. 현장시료 종류에 따른 미세한 차이가 발생하는 것은 각 연료의 특성과 그에 따른 연료시설의 특징에 의한 것으로 추론 할 수 있으나, 이를 위해서는 더 많은 현장시료를 확보하여 신뢰도를 높이는 작업이 필요할 것으로 생각된다. 본 연구에서는 시료의 종류에 따라 bag 안에서의 농도변화 추세까지는 확인하지는 못하였으며, 다만, bag 안에서 N_2O 농도가 세 종류의 시료 모두 변할 수도 있다는 것을 통계학적 관점에서 확인하고자 하였다.

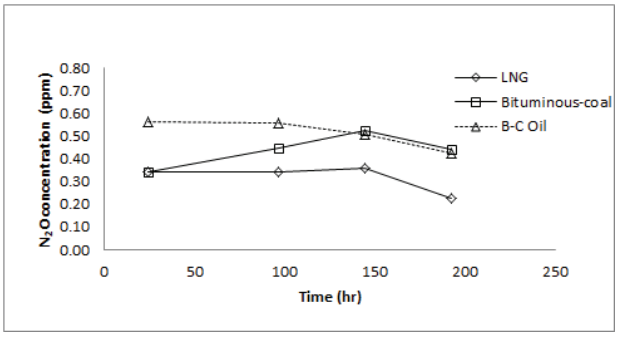

Fig. 3. Changed of N_2O concentration of field sample in tedlar bag as time passed.

본 연구에서는 통계학적 방법인 반복측정분석(Repeated Measures ANOVA)'을 통하여 시간에 따른 농도 변화가 있을 수 있다는 가설을 검증하였다. 이를 위해 N_2O의 농도도 먼저 '구형성검정' <Table 9>와 같이 실시하였으며, 그 결과, 유의수준이 0.05 이상인 0.057로 귀무가설을 기각할 수 없어 구형성을 만족하는 것으로 판단하였다.

Table 9. Result of "Mauchly's test of Sphericity" for N_2O concentration as storage hr (in 192 hr).

Within Subject Effect	Mauchly's W	df[a]	Sig.[b]
Time(hr)	0.098	5	0.057

a. Degree of freedom
b. Significance probability

따라서, N_2O 농도의 변화 검정은 '개체내효과검정'을 실시하여 시간에 따른 농도 변화를 확인하였다. '개체내효과검정'에 사용되는 귀무가설과 대립가설은 아래와 같다.

귀무가설(Ho); 시간의 흐름에 따라 농도의 변화가 없다.
대립가설(H1); 시간의 흐름에 따라 농도의 변화가 있다

구형을 만족한 N_2O의 시간 경과에 따른 농도 변화를 '개체내효과검정'으로 확인한 결과, <Table 10>에서 보는 것과 같이 유의확율(P) 값이 모든 검정 방법에서 0.05 이하로 '시간에 따른 농도 변화가 없다'는 귀무가설을 기각할 수 있었다. 또한 '시간과 현장시료의 종류에 따른 농도 변화가 없다'는 귀무가설도 기각할 수 있었다. 결과적으로 통계학적 기준에서 시간과 현장시료의 종류에 따른 상호작용이 있을 수 있으며, 시간과 현장시료에 따른 bag 안의 농도변화 가능성이 있는 것으로 판단되었다.

그러나 시간과 N_2O의 교호작용 (Interaction)이 있는 경우, 일반적으로 시간효과에 따른 결과를 그대로 해석 하는 것은 매우 위험하다. 이를 검정하기 위해서는 일반적으로 'T-test'나, 'ANOVA'를 각 시점별로 (본 연구의 경우 4번) 실시하여 확인한다. 본 연구에서는 '개체내대비검정'을 통하여 시간 경과에 따른 N_2O 농도 변화를 확인하였다. 이

Table 10. Result of "Tests of Within-Subjects Effects" for N_2O concentration as storage hr (in 192 hr).

Source		Type III Sum of Squares	Df	Mean Square	F[a]	Sig.
Hr	Sphericity Assumed	0.051	3	0.017	35.953	0.000
	Greenhouse -Geisser	0.051	1.440	0.035	35.953	0.000
	Huynh-Feldt	0.051	2.404	0.021	35.953	0.000
	Lower-bound	0.051	1.000	0.051	35.953	0.001
Hr * Sample type	Sphericity Assumed	0.069	6	0.012	24.513	0.000
	Greenhouse -Geisser	0.069	2.881	0.024	24.513	0.000
	Huynh-Feldt	0.069	4.809	0.014	24.513	0.000
	Lower-bound	0.069	2.000	0.035	24.513	0.001

a. Exact Statistic

Table 11. Result of "Tests of Within-Subjects Contrasts" for N_2O concentration as storage hr (in 192 hr).

Source		Type III Sum of Squares	Df	Mean Square	F[a]	Sig.
Hr	Linear	0.08	1	0.008	25.929	0.002
	Quadratic	0.039	1	0.039	49.779	0.000
	Cubic	0.004	1	0.004	11.762	0.014

a. Exact Statistic

방법은 모형을 검정하여 모형이 선형인지 아닌지의 결과로, 이들의 농도가 시간에 따라 점점 줄어들거나, 늘어나는지를 확인 할 수 있다. 이 방법의 가정은 다음과 같다.

귀무가설(Ho); 결과는 모형을 따르지 않는다.
대립가설(H1); 결과는 모형을 따른다.

여기서, 모형이 선형만 유의하고, 2차 (Quadratic), 3차 (Cubic) 함수와 유의성이 없으면, 그 모형은 선형 모형을 의미하며, 모두 유의하지 않다면, 시간의 흐름에 따라 변화가 거의 없이, 랜덤하게 값이 변화하는 것을 의미한다. <Table 11>의 검정결과 현장시료의 Tedlar bag 안 N_2O 농도는 변화는 유의확률이 모두 0.05 이하로 모든 모형을 따르는 것으로 판단되었다. 즉, 192 hr 동안, bag 안에서의 N_2O 농도는 변화가 있을 수 있는 것으로 판단되었다.

본 연구는 시료의 안전한 보관기간을 결정하는데 목적을 두고 시행되었다. 이에 따라 통계학적으로 농도의 변화가 없는 최소 시간을 분석하기 위하여 측정시간을 줄여가며 '반복측정분석'을 실시하였으며, 24 hr 이후에 농도를 분석한 가장 가까운 시간인 96 hr 경과 후 농도에 변화가 있는지를 확인하였다. 96 hr 동안의 N_2O의 농도는 다변량검정' 결과를 통해 측정된 농도들의 차이가 있는지를 <Table 12>와 같이 검정하였다. 참고로 '다변량검정'의 결과는 아래와 같은 가정을 판단하기 위해 사용한다.

귀무가설(Ho); 시간의 흐름에 따라 농도의 변화가 없다.
대립가설(H1); 시간의 흐름에 따라 농도의 변화가 있다.

<Table 12>의 검정결과, 모든 검정방법에 따른 유의확률이 0.05 이하로 귀무가설을 기각할 수 있었다. 즉, 통계적으로, 96 hr 안에서도 세 현장시료 모두 bag 안에서 농도의 변화가 있을 수 있는 것으로 판단되었다.

본 실험결과 현장시료 모두 bag 안에서 농도변화가 있을 수 있는 가능성을 확인하였다. 그러나 현장시료는 모두 대형 연소시설에서 대기오염방지시설 등을 모두 거친 굴뚝 후단에서 채취한 것으로 시료의 수가 적었으며, 3 종류 모두 초기농도가 매우 낮아 시료의 종류에 따라 결과 값의 차이가 적게나마 발생하는 것을 인정하기는 어렵다. 결과적으로, 본 연구의 결과는 시료의 종류에 따라 bag 안에서의 농도변화에 추이가 다른 것은 확신할 수 없었으나, bag 안에서 N_2O 농도가 세

Table 12. Result of “multivariate tests” for N_2O concentration as storage hr (in 96 hr).

Effect		Value	F[a]	Hypothesis df	Error df	Sig.
Hr	Pillai’s Trace	0.610	9.396	1.000	6.000	0.022
	Wilks’ Lambda	0.390	9.396	1.000	6.000	0.022
	Hotelling’s Trace	1.566	9.396	1.000	6.000	0.022
	Lower-bound	1.566	9.396	1.000	6.000	0.022
Hr * Sample type	Pillai’s Trace	0.787	11.055	2.000	6.000	0.010
	Wilks’ Lambda	0.213	11.055	2.000	6.000	0.010
	Hotelling’s Trace	3.685	11.055	2.000	6.000	0.010
	Lower-bound	3.685	11.055	2.000	6.000	0.010

a. Exact Statistic

종류의 시료 모두 변할 가능성이 있어 사료보관에 주의가 필요함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

국제사회는 인류과제인 온실가스 감축을 위해 노력하고 있으며, 우리나라도 효과적인 온실가스 감축을 위해 신뢰도 높은 배출계수를 개발을 위해 노력하고 있으며, N_2O에 대한 관심도 높아지고 있다. N_2O의 경우, 대부분 Tedlar bag을 이용하여 시료를 포집하여 실험실에서 정밀 분석하는 시점까지 보관하게 된다. 이 과정에서 다양한 측정 불확도가 유발될 수 있으며, 신뢰도 높은 배출계수 산정을 위해서는 이들을 줄이기 위한 연구가 필요하다. 본 연구는 N_2O 배출량 산정의 신뢰도 향상을 위해, 시료의 보관 상태와 관련된 불확도 유발 요인들에 주목하였으며, 그 중 시료 보관시간에 관심을 갖고 진행하였다. 연구는 Tedlar bag 안에서 N_2O 시료의 안정성을 모사가스와 현장시료를 통하여 평가하였으며, 결론적으로 채취시료의 적정 보관시간을 제시하고자 하였다.

모사가스 (1 ppm, 5 ppm, 10 ppm)를 이용한 보관시간에 따른 농도변화를 살펴본 결과, N_2O의 농도는 144 hr 경과 후, 1 ppm의 모사가스는 5.3%, 5 ppm은 12.8%, 10 ppm은 10.5%의 농도 변화율을 보여, 모사가스의 초기농도가 높을수록 변화율이 큰 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는, Tedlar bag에서 매우 안정적인 것으로 알려진 타 온실가스인 CO_2, CH_4와는 차별화 된 것으로, 5 ppm 이상의 시료를 분석할 경우 144 hr 경과한 N_2O 시료 분석 시에는 주의가 필요함을 알 수 있었다.

반응성이 큰 VOCs 물질들을 포함한 다양한 물질이 공존할 가능성이 있는 현장시료의 경우, 모사가스와는 다른 실험결과를 야기할 수 있다 (USEPA, 1996; Baek and Park, 2003). 본 연구에서는, LNG연소시설, 유연탄연소시설 및 B-C유연소시설의 굴뚝에서 채취한 현장시료를 통하여 Tedlar bag 안에서의 안정성 평가를 실시하여 모사가스 실험결과를 보완하고자 하였다. 실험 결과 현장시료의 경우, 모두 1 ppm 미만의 초기농도를 보여 Tedlar bag 안에서의 상당한 안정성을 갖을 것으로 기대하였으나, 모사가스 실험결과와 달리 Tedlar bag 안에서 농도 변화가 있는 것으로 나타났다. 이러한 변화율은 통계학적 기법을 사용하여 평가하였으며, 그 결과, 96 hr 안에서도 세 현장시료 모두 bag 안에서 농도의 변화가 있을 수 있는 것으로 판단되었다. 시료채취 후 빠른 분석이 필요할 것으로 예상되었다.

본 연구의 결과는 N_2O를 포함한 현장시료의 충분한 개수, 다양성을 확보하지 못한 점과, 시료채취 bag의 종류, 시료 채취 및 보관 시 차광정도, 시료 채취자의 숙련도 등 다른 통제요인을 확인해 보지 못해 측정 불확도 유발 인자를 모두 포괄하지 못한 한계가 있다. 또한 시료 분석 시점을 조밀하게 설계하지 못하여, 실험결과를 통계분석만을 통해 제시하게 되어 보관시간이 농도변화에 영향을 미치는 유일한 인자로 평가하기는 어렵다. 그러나 본 연구의 결과, 안정성 높은 것으로 알려진 Tedlar bag에 보관한 N_2O시료의 경우에도 N_2O 농도변화 가능성이 있는 것으로 판단되어, 다른 온실가스들과 달리 N_2O 배출량산정에 있어서는 보다 세심한 측정 불확도 관리가 필요한 것을 시사하고 있다. 이러한 결과는, Tedlar bag을 이용한 N_2O 시료의 최대 보관기간을 결정하기 위한 기초 자료로 활용이 가능할 것으로 기대되며, 추후 배출량 산정 시 신뢰도 향상에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부 “기후변화대응 환경기술개발사업 (2016001300004)”으로 지원받은 과제입니다.

REFERENCES

Baek SO, Park SK. 2003. Focusing on the Impact of Smoking on the Concentrations of Suspended Particles = Measurement of Environmental Tobacco Smoke in the Air of Offices in Urban Areas. KOSAE. Vol. 20(6), pp. 715-727.

Bong CK, Kim DS, Kim YD, Kim KR. 2002. An evaluation of the durability of volatile organic compounds for different sampling methods, Journal of center for environmental studies, Vol. 11, pp.33-41.

Cho CS, Lee SH, Lim KK, Yoo JH, Sa JH, Jeon BG, Jeon EC. 2011. Evaluation for Loss Rate of Carbon Dioxide by Sample Storage Method, Climate Change Research, Vol. 2(4), pp.309-316.

IPCC. 2006. The 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Volume 2: Energy, Chapter 2: Stationary Combustion.

ISO 11564. 1998. Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of nitrogen oxides - Naphthyl ethylene diamine photometric method.

Jeon EC, Myeong SJ, Jeong JH, Lee SH, Sa JH, Roh GH, Bae WS. 2007. Development of Emission Factors for Greenhouse Gas(CO_2) from Anthracite Fired Power Plants in Korea. KOSAE, Vol .23(4), pp.440-448.

Kim KH, Choi YJ, Ahn JW. 2005. Reduced sulfuKEAr gas loss in the bag sampling procedure - Comparison by calibration slope values, Analytical science & technology, Vol. 18(4), pp.338-343.

Kim MH, Kim DH. 2013. Low-temperature Reduction of N_2O by H_2 over Pt/SiO_2 Catalysts, Journal of the Environmental Sciences, Vol. 22(1), pp. 73-81.

Korea Energy Agency. 2013. Report of Country-Greenhouse gas Emission Factor.

KRISS. 2010. A Study on the Greenhouse Gas Emissions and Inventories Industrial Sector.

Lee SH. 2009. Development of GHG country-specific Emission Fators for Combined Cycle Power Platns in Korea, Sejong Univalsity.

Oh SW. 2004. Aerosol losses in a 100L. tedlar bag, KOSAE, Vol. 20(E2), pp.61-68.

UNEP. 2014. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants

US-EPA Methos 18 - Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography.

US-EPA. 1996. Guidance on Use of Modeled Results to Demonstrate Attainment of the Ozone NAAQS, EPA-454/B-95-007.