

MA9) 대도시 도로변 대기 중 휘발성 유기화합물의 농도측정(II) Measurement of Atmospheric VOC Concentrations at a Roadside in a Large Urban Area(II)

백성옥 · 김미현 · 황승만 · 정진욱 · 박상근¹⁾

영남대학교 환경공학과 대기오염연구실, ¹⁾대전해천대학

1. 서론

도시대기 중에서 질소산화물과 공존시 태양광의 작용을 받아 광화학 반응을 일으키는 동시에 사람의 건강상에 유해한 성분(발암성 혹은 돌연변이성)들이 많이 존재하는 것으로 알려진 대기오염물질 중에서도 탄화수소성분에 대한 관심이 최근 들어 고조되고 있다. 본 연구에서는 도시 도로변에서 시료를 24시간 연속적으로 채취하여 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds; 이하 VOCs)의 시간별 농도 수준 및 거동을 파악하고 나아가 각 VOCs 농도에 영향을 주는 인자에 대해 평가하고자 한다.

2. 연구 방법

VOCs의 발생원은 국가마다 약간씩 차이는 있지만 일반적으로 이동배출원인 자동차에서 30~40 %, 도장시설등 용제를 다량 사용하는 시설에서 30~40 %, 주유소 및 석유저장, 출하시설에서 10~20 % 를 차지하며, 세탁소 및 기타 배출원에서 나머지 10~20 % 정도가 배출되고 있다. 자동차가 관련된 기여분은 VOCs 전체 발생량의 30~40 % 정도이지만 발생지역이 도로변이기 때문에 주요 오염 발생원은 자동차 배출가스이며, 또한 입지조건이나 기상조건에 따라서 국지적으로 고농도가 발생 할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 자동차와 관련한 도시교통밀집지역에 위치한 자동차 배출가스 자동측정소에 시료 채취 장치를 설치하여 계절마다 2주 연속적(2시간 간격으로 24시간, 측정 VOCs 항목 : BTEX 계통, 시료측정 갯수: 659개)으로 채취하였다. 또한 이 지점은 기준성 오염물질(SO₂, PM10, CO, NO, NO₂, O₃, THC, NCH₄, CH₄)의 농도를 지속적으로 측정하는 대구지방환경청의 자동차 배출가스 자동측정소이므로 기준성 오염물질의 농도자료를 이용하기가 용이하다. 그리고, 기상자료는 대구기상대 관측자료를 이용하였고, 교통량 자료는 중부 경찰서 교통 통제계의 자료를 이용하였다. 시료의 채취방법은 연속적인 채취를 위해서 24시간 연속 채취가 가능한 자동시료채취장치인 STS-25(Sequential Tube Sampler, Perkin Elmer, UK)를 사용하였으며, 방향족 유기화합물의 채취용 매체로는 환경대기 중에 존재하는 물리화학적 성상이 서로 다른 여러 종류의 VOCs에 대해 보다 일관성 있는 흡착능과 보유능을 나타낸다(Bianchi and Varney, 1993)는 Carbotrap(400 mg, 20/40 mesh, Supelco, USA)을 충전한 스테인레스 스틸 흡착관(1/4" × 9 cm, Perkin Elmer, UK)을 설치하여 각 튜브당 샘플링 유량과 샘플링 시간을 50 ml/min와 2시간으로 하여 휴대용 펌프(SP15, Casella London, UK)를 사용하여 채취하였다. 펌프의 유량은 UltraFlo Calibrator(range:1~6000 cc/min, Skc. Inc)를 이용해 시료 채취 전·후 측정하였고, 전·후 유량에 대한 RSD는 3 % 이내로 유량변화는 없었다. 또한 12개의 Tube가 시료채취시간이외에 노출되는 동안 Diffusion Limiting Cap을 통해 Sampling되는가의 여부와 Lab Blank(Swagelok으로 밀폐된 상태)와 Field Blank(Diffusion Limiting Cap을 씌운 상태)의 오염여부를 확인하기 위해 각각 2개씩 채취하였다. 채취된 VOCs은 자동열탈착장치(ATD 400, Perkin Elmer, UK)가 연계된 Capillary Column GC/MSD를 사용하여 분석하였다. 또한, 저농도의 VOCs를 분석하기 위해 2단계 열탈착을 이용한 저온측정법을 사용하여 분석의 감도 및 Capillary Column의 분리능을 높였다.(백성옥,1996)

3. 결과 및 고찰

Blank 시료의 자료를 t-test한 결과 각각 Blank 시료는 유의수준 5 %에서 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다. 표 1에는 사계절 도시 도로변에서 측정된 각종 VOCs 농도를 나타내었으며, VOCs 농도의 분석방법 재현성(n=36)은 전반적으로 상대표준편차 8 % 이내로 나타났다(단, Naphthalene의 경우 재현성이 떨어짐). VOCs의 농도는 대상물질에 따라 다양하게 나타나 있으며 가장 많은 비율을 차지하고 있는 톨루엔과 자일렌의 농도수준은 폭넓게 분포하고 있음을 알 수 있다. 이 결과는 시료채취 부근의 건

축공사에서 유기용제가 간헐적으로 사용되었다고 사료된다.

Table 1. Concentrations (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) of Selected VOCs in a Central Area of Taegu City (n = 659)

	Mean	Median	S.D.	Minimum	Maximum
Benzene	5.9	5.4	2.5	0.9	18.8
Toluene	70.7	54.5	56.5	5.7	386.9
Ethylbenzene	8.1	4.5	18.0	0.7	287.8
m+p-Xylene	17.0	9.7	34.8	0.8	502.0
Styrene	0.9	0.7	0.8	0.1	8.6
o-Xylene	5.7	3.3	13.0	0.5	195.1
1,3,5-Trimethylbenzene(TMB)	1.0	0.9	0.6	0.1	6.5
1,2,4-Trimethylbenzene(TMB)	3.3	3.0	1.9	0.5	16.6
Naphthalene	1.8	1.4	1.5	0.3	11.3

표 2의 각각 자료는 56(계절별 2주씩)일간의 자료를 2시간별로 평균하여 계산한 값이며 교통량은 1시간을 기준으로 한 5분간 평균데이터를 2시간으로 환산한 값이다. 시료를 채취한 지점은 교통량이 많은 대구 중심부로 자동차 배출가스의 배출강도가 증가할수록 VOCs의 농도가 대체적으로 상승함을 알 수 있다. 본 연구에서는 VOCs농도에 영향을 주는 인자에 대해 상호관련성을 조사하기 위해 상관분석을 행하였다(n=641). 교통량과 Benzene, NO₂는 상관성이 있는 것으로 나타났으며, 각 VOCs는 양호한 상관성을, 특히 m+p-Xylenes과 o-Xylene의 경우 0.96의 높은 상관성을 보였으며, VOCs는 O₃, 강수량, 풍속 등과는 음의 상관성을 나타내었다. 이와같이 VOCs의 거동에 영향을 미치는 인자로는 배출원의 강도와 기상인자들을 들 수 있으며 높은 건물들이 많은 측정지점의 입지조건 또한 영향인자가 될 것으로 생각되어진다. 앞으로도 수년간 시료를 채취·분석하여 도로변에서 발생하는 VOCs 성분의 농도 변동과 영향인자에 관한 연구가 계속적으로 수행되어야 할 것으로 사료된다.

Table 2. Summary of Data for Annual Period(99/05/11-99/05/26, 99/07/25-99/08/02, 99/08/24-99/08/29, 99/10/12-99/10/26, 00/01/12-00/01/26, n= 54~56, median) (VOC unit in $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Parameter	Sampling Time (hr)											
	23-01	01-03	03-05	05-07	07-09	09-11	11-13	13-15	15-17	17-19	19-21	21-23
Benzene	4.9	4.3	4.2	5.0	6.5	7.2	5.5	5.2	5.3	6.3	5.9	5.4
Toluene	63.7	39.6	44.5	55.0	63.8	70.1	48.7	51.3	49.4	61.5	55.6	59.9
Ethylbenzene	4.5	3.7	3.4	4.1	5.1	5.3	4.6	4.2	4.8	5.3	4.8	4.9
m+p-Xylenes	9.8	8.7	7.7	9.6	11.6	11.0	9.2	9.7	9.4	10.5	10.1	9.0
Styrene	0.7	0.6	0.7	0.8	0.9	0.9	0.6	0.7	0.6	0.8	0.8	0.8
o-Xylene	3.0	2.8	2.5	3.1	4.0	3.8	3.1	3.2	3.4	3.6	3.5	3.1
1,3,5-TMB	0.7	0.6	0.6	0.8	1.2	1.1	0.8	0.8	0.8	1.0	1.1	1.0
1,2,4-TMB	2.6	2.0	2.0	2.9	4.1	3.9	2.8	2.7	2.8	3.6	3.5	3.2
Naphthalene	1.4	1.3	1.3	1.6	1.9	1.7	1.2	1.0	1.1	1.1	1.3	1.4
Temperature(°C)	16	15	14	14	17	18	20	21	21	19	18	17
Radiation(MJ)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.84	2.14	2.33	2.38	1.35	0.18	0.00	0.00
Wind Speed(m/s)	1.9	1.8	1.8	1.4	1.7	2	3.1	2.8	3.0	3.0	2.4	2.2
O ₃ (ppb)	16	15	14	14	17	18	20	21	21	19	18	17
NO ₂ (ppb)	31	29	27	33	43	44	47	44	40	42	41	42
Traffics (대)	1013	608	415	506	2039	2308	2349	2322	2619	2579	2268	1931

사 사

본 과제는 1999년도 영남대학교 교내 자유공모과제 연구비지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 백성욱 (1996) 「환경 대기중 휘발성 유기화합물의 포집과 분석방법」 한국대기보전학회지, 12(1),1-13
 Bianchi, A.P and M.S Varney(1993) Sampling and analysis of volatile organic compounds in estuarine air by gas chromatography and mass spectrometry, Journal of Chromatography, 643, 11-23