

1F1) 일반 대기중 휘발성 유기화합물의 변동 특성 -서울시 방학동을 중심으로-

Studies on the Variation of the Ozone Precursors

조석주 · 김홍주 · 여인학 · 이민환 · 김민영 · 김신도¹⁾

서울시보건환경연구원, ¹⁾서울시립대학교

1. 서 론

1990년대 이후 오존이 매년 증가하여 오존주의보 발령횟수도 증가하고 있으며 이로 인하여 시민의 건강과 건축물, 동식물에 대한 피해가 구체적으로 환산된 적은 없지만 대단히 많은 영향을 줄 것이다. 이에 따라 오존의 생성과 관련 있는 전구물질(precursor)에 대한 관측에 대한 기술개발이 급속히 이루어지고 있다. VOCs는 그 종류와 발생원이 복잡·다양할 뿐만 아니라 시료의 채집과 분석방법에 여러 가지 기술적인 어려움이 있으나, 최근에 VOCs 연구에 대한 국제적인 추세는 환경대기 중에 존재하는 극미량 유기물질의 측정방법이 급속하게 발달함에 따라 종래의 총탄화수소(THC) 혹은 비메탄계 탄화수소(NMHC)의 개념에서 더 나아가 개별적인 VOC물질에 대한 관리와 연구가 권장되는 상황이다. 서울시에서는 2000년도부터 보건환경연구원에서는 미국의 PAMS(Photochemical Assessment Monitoring Systems) 측정망을 응용한 VOCs 측정망을 구축하여 대기 중 탄화수소를 포함하는 휘발성유기화합물을 실시간으로 분석하여 on-line을 통해 자료를 확인할 수 있는 체계를 구축하고 있다, 이 중 오존주의보 발령이 가장 많은 지역인 방학동에서 지난 3년간의 자료를 중심으로 고농도 오존이 형성된 경우에 오존과 VOCs의 관계 및 여러 가지 변동 특성을 평가하고자 하였다.

2. 연구 방법

분석장비는 PerkinElmer사의 on-line장비를 사용하였으며 이는 실험실에 많이 사용하는 GC-FID와 ATD-400을 변형하여 실시간으로 대기를 포집하여 VOCs를 분석하는 system이며 Fig 1과 같은 흐름도 및 표 1과 같은 분석조건을 유지하였다.

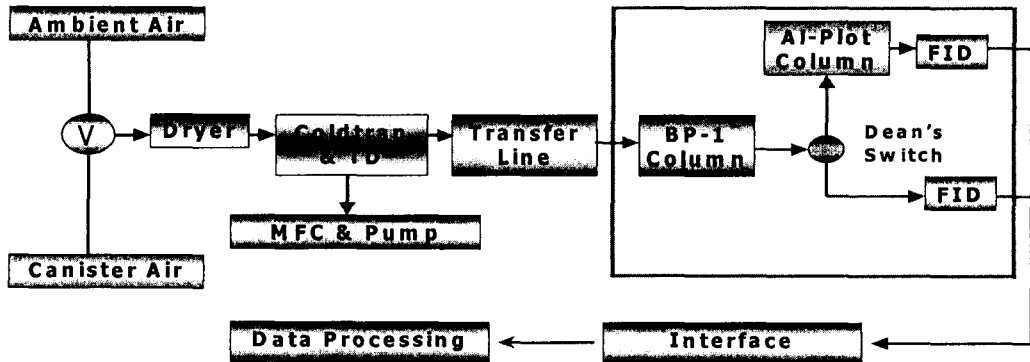


Fig. 1. Block diagram of the "On-Line System" for automatic monitoring of VOCs.

본 장비에 대한 정도관리(Quality Control)는 미국 EPA TAD(Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Ozone precursors)의 기준에 준하여 시행하였으며 검량선 작성시, 검정가스는 각 Column에서 분리되는 대표적인 물질이며 일반 대기 중에서도 쉽게 검출되는 프로판(Plot Column)과 벤젠(BP1 Column)을 3단계의 농도로 실시하였다. 검량선은 표2와 같이 미국 텍사스 자연자원 보존위원회(TNRCC : Texas Natural Resource Conservation Commission) SOP(Standard Operating

Procedure)에서 제한한 1-100 ppbC 보다 훨씬 광범위한 농도를 설정하여 실험한 결과, R² 값이 두 Column 모두 0.9999로 양호한 직선성을 보였으며 EPA TAD 기준을 충족하였다.

Table 1. The analytical conditions of ATD-400 & GC-FID for ozone precursor VOCs

ATD-400(Automatic Thermal Deserver)			
Mode	2	Trap Hold	5min
Oven Temp.	100℃	Split(inlet)	no(zero)
DSRB Time	1.0min	Split(outlet)	2.5ml
Inj/Tube	99	Recycle Time	no(zero)
Trap Fast	Yes	Transfer line Temp	220℃
Cycle Time	60min	Min psi	42psi
Trap Low Temp.	-15℃	STD Inj Time	40min
Trap High Temp.	325℃	Nafion Drier Flow	250ml/min
GC/FID			
Oven Temp.(initial)	46℃(hold : 10min)	Oven Temp.(final)	170℃
Detector Temp.(1)	250℃	Detector Temp.(2)	250℃
Midpoint Pressure	17psi	Column Flow	1.8ml/min
Column Type	Alumina PLOT(0.32mm×50m), BP-1(0.32mm×50m×1μm)		

Table 2. Results of Calibration

	Propane(1-300 ppbC)	Benzene(1-600 ppbC)
Acceptance criteria of TAD (R ²)	R ² > 0.995	R ² > 0.995
Result of this study	0.9999	0.9999

3.결과 및 고찰

방학동에서 2001년부터 2003년 동안 5월에서 9월까지 80ppb이상의 고농도 오존이 발현된 시간대를 기준으로 56개의 VOCs 중 일평균이 가장 높은 화학종은 Toluene이었으며 n-butane, isopentane, propane, isobutane 순으로 나타났다. Toluene은 많은 연구자에 의해서 다른 여타 VOCs 중들보다 항상 높은 농도를 보였다.

평균농도는 전체적으로 방향족 화합물이 일관되게 높았으며 다음으로 paraffin 화합물이 높은 농도를 보였다. olefin 화합물은 가장 낮은 농도에서 변동특성을 보이지만 오존 생성 기여도를 나타내는 POCP (Photochemical Ozone Creation Potentials)지수가 높은 화학종이 많아 중요하게 다루어지는 화합물이다

참고 문헌

- 윤중섭, 김광래, 이상철, 어수미, 김민영, 신재영(2000) 서울지역 휘발성유기화합물의 변동 특성 연구, 보건환경연구원 논문집, 304~309.
- 대기환경과 휘발성유기화합물질(1998), 한국대기보전학회 측정분석과 위원회.
- Mayrsohn, H., H. and J.H. Crabtree(1976), Source reconciliation of atmospheric hydrocarbons, Atmos, Environ, Vol. 10.
- Nelson, P.F, S.M. Quigley, and M.Y. Smith(1983), Sources of atmospheric hydrocarbons in Signey : a quantitative determination using a source reconciliation technique, Atmos. Environ Vol. 17.
- 오존전구물질 측정시스템의 정도관리 체계 수립(2002), 환경관리공단.
- 백성욱(2000), 오존 및 오존 Precursors의 측정, 민관공동 오존오염대책 workshop 2000, 49~70.