

PA14) 하절기 대구시 대기 중 오존 전구 물질 분석 및 평가 Analysis and Evaluation of Ozone Precursor in Atmospheric of the Daegu in a Summer Season

구민정 · 최성우
 계명대학교 환경과학과

1. 서론

급격한 도시화와 산업화에 따른 화석연료 사용량의 증가로 인해 인구가 집중된 도시지역에서는 각종 대기오염물질과 함께 환경대기 중의 오존 농도가 증가하게 되었으며 따라서 오존의 독성 및 발암성으로 인한 건강상의 위해, 실내 및 실외환경에서의 오존에 대한 관심은 점차 증가하고 있다. 또한, 대구시의 경우 1997년 오존 주의보가 한차례 발령된 이후 6년만인 2003년도 하절기 중 대구지역에 7회의 오존 주의보가 발령됨에 따라 시민의 건강악화가 우려되고 있다. 따라서, 석유화학산업, 도료산업 등의 고농도 발생사업장과 상대적으로 낮은 농도수준이기는 하지만 일상생활에서 접하게 되는 자동차, 주유소, 세탁소, 사진현상소 등의 시설을 통해 지속적으로 환경계에 배출되는 것으로 알려져 있는(전준민, 2002) 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds: 이하 VOCs)중 상온·상압에서 증기압을 갖는 화학물질로서 태양광선에 의해 대기 중의 질소산화물 및 다른 화학물질과 광화학 반응을 하여 인체 및 동·식물에 유해한 2차 오염물질인 광화학 산화물을 생성하는 전구물질(precursor)에 대한 연구가 시급한 실정이다. 그러나, 대구전지역 대기의 VOCs 물질 중 오존 전구물질에 관한 연구와 정량적인 상세한 자료는 빈약한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 오존이 고농도로 발생하는 하절기(6월, 7월, 8월, 9월) 동안의 대구시 대기 중 오존 전구물질을 분석 및 평가함으로써 대기질 상태를 파악하여 향후 대구시의 오존생성 메커니즘 규명과 체계적인 오존 저감 대책 수립 시 기초자료로서 기여할 수 있을 것이다.

2. 연구 방법

본 연구에 이용된 오존 전구물질 시료는 대구시 대기오염측정소가 설치되어있는 11개 지점 중 지역별 위치와 특성을 고려하여 선정된 6개 지점에서 채취하였다. 선정된 6개 지점으로는 북구 노원동 삼영초등학교 옥상(공업지역), 서구 이현동 중리초등학교 옥상(공업지역), 달서구 갈산동 섬유패션기능대학 옥상(공업지역), 중구 수창동 수창초등학교 옥상(상업지역), 남구 대명동 성명초등학교 옥상(주거지역), 수성구 만촌동 동원초등학교 옥상(주거지역)으로 3곳의 공업지역, 1곳의 상업지역, 2곳의 주거지역이다.

시료채취는 눈이나 비가 오지 않은 맑은 날을 대상으로 하여 12시간씩 주(오전 7시~오후 7시)·야(오후 7시~다음날 오전 7시)로 나누어 2004년 6월 23일, 29일, 7월 19일~22일, 8월 24일~27일, 9월 21일~24일날 실시하였다.

오존 전구물질을 분석하기 위해 미국 EPA에서 대기오염 측정방법의 하나로 정의한 TO-14 방법을 이용하였다. 또한, Supelco 사의 TO-14 표준가스를 사용하였으며, 혼합 표준가스에 함유된 성분물질(37개)은 표 1에 나타내었다. 본 연구에 사용된 canister는 Entech사의 Silonite Coated 6 Liter Canister이며 실험에 사용된 GC/MSD의 사양 및 분석조건은 표 2 전체적인 실험 절차는 그림 1과 같다.

Table 1. Compounds of TO-14 standard gases.

Compounds			
Freon 12	1,1-Dichloroethane	cis-1,3-Dichloropropene	Styrene
Chloromethane	cis-1,2-Dichloroethene	Trans-1,3-Dichloropropene	o-Xylene
Freon 114	Chloroform	1,1,2-Trichloroethane	1,3,5-Trimethylbenzene
Chloroethene	1,2-Dichloroethane	Toluene	1,2,4-Trimethylbenzene
Bromomethane	1,1,1-Trichloroethane	1,2-Dibromoethane	1,3-Dichlorobenzene
Chloroethane	Benzene	Tetrachloroethene	1,4-Dichlorobenzene
Freon 11	Tetrachloromethane	Chlorobenzene	1,2-Dichlorobenzene
1,1-Dichloroethene	1,2-Dichloropropane	Ethyl benzene	1,2,4-Trichlorobenzene
Methylene chloride	Trichloroethene	m,p-Xylene	Hexachloro-1,3-butadiene
Freon 113			

Table 2. Analytical conditions of odor by GC/MSD.

Instrument	Instrumented model and conditions
Preconcentrator	Entech 7100 <ul style="list-style-type: none"> · Module 1: Glass bead trap (cryo:-150°C, dsorb: 10°C) · Module 2: Tenex trap (cryo:-30°C, dsorb: 180°C) · Focuser: (cryo:-160°C, dsorb: 80°C)
Diluter	Entech사의 Dynamic Diluter (Model 4600)
Cleaning system	Entech사의 Canister Cleaner (Model 3100)
GC/MSD	Hewlett Packard 6890 GC/HP 5973 MSD <ul style="list-style-type: none"> · Column : DB-1 capillary column (60m×320μm×1.0μm) · Column temp : 40°C (5min)→70°C (3min)→120°C (3min)→200°C (1min)→300°C (3min) · Ramp rate : 5°C/min to 70°C, 5°C/min to 120°C, 10°C/min to 200°C · Column flow : 1.0mL/min

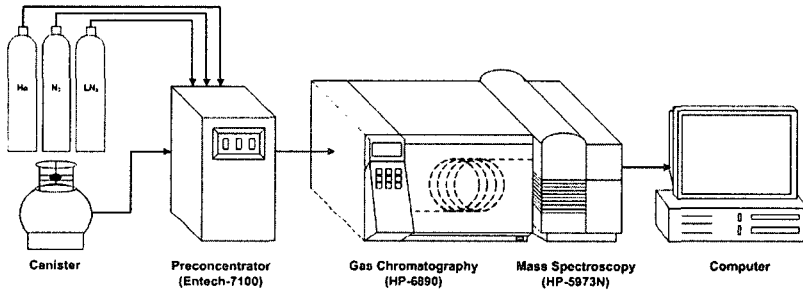


Fig. 1. Schematic of preconcentrator - GC/MSD for odor analysis.

3. 결과 및 고찰

GC/MSD 기기분석을 이용하여 분석한 하절기(6월, 7월, 8월, 9월)동안 대구시 지역의 대기 중 오존 전구물질 농도를 주간은 표 3, 야간은 표 4에 나타내었다. 측정된 물질의 전체적인 농도는 공업지역 > 상업지역 >> 주거지역 순으로 나타났으며, 물질별 주간 평균농도(ppb)는 Toluene(49.48) >> Methylene chloride(5.38) > Trichloroethene(5.34) > Ethyl benzene(4.01) > Benzene(3.97) 순으로 나타났다. 야간의 경우, Toluene(41.96) >> Methylene chloride(9.28) > Benzene(6.28) > Chloromethane(3.80) > Chloroform(3.57) 순으로 나타났다. 6개 지점의 주요배출물질을 살펴보면 공통적으로 석유정제 및 유기화학 산업에서 배출되는 물질들로 인근의 공장, 자동차등과 같은 발생원의 영향을 받은 것을 알 수 있다. 또한 대부분의 성분 농도를 살펴보면 Toluene을 비롯한 2~3가지 물질을 제외하고는 주간보다 야간의 농도가 더 높게 측정되었는데, 이는 주간에는 태양광을 받아 오존으로 변하는 오존 전구물질인 것을 감안할 때, 야간에는 오존으로 변하는 양이 적기 때문에 야간의 농도가 더 높게 측정된 것으로 사료된다. 월별 성분 농도를 살펴보면, 주간의 경우 8월 달에 북구 노원동에서 Ethyl benzene과 m,p-Xylene이 높은 농도를 보이는 것을 제외하고는 주야 모두 6월 달에 높은 농도를 보였다. 이것은 7, 8월 달에 강우에 따른 농도 감소 때문으로 사료되어진다.

향후 연구에서는 동절기 대구시 대기 중 오존 전구 물질을 분석함으로써 하절기와 동절기 농도를 비교, 분석하여 신뢰성있는 물질 특성을 파악 할 수 있을 것이다.

참고 문헌

전준민, 허당, 김동술 (2002) Canister와 GC/MSD를 이용한 대기 중 VOCs 분석시스템의 정도관리(QC). 한국대기 환경학회지 18(6) , 527-538.

Table 3. Concentrations TO-14 compounds by GC/MSD during Daytime.

TO-14 compounds (a.m 7 ~ p.m 7)	June			July			August			September									
	C1	II	RI	C1	II	RI	C1	II	RI	C1	II	RI	C1	II	RI	R2			
	1) Freon 12	3.75	3.18	3.53	1.45	1.50	1.05	1.06	1.54	1.97	1.16	0.62	1.08	1.70	1.63	1.72	1.30	1.81	1.92
2) Chloromethane	4.28	3.85	3.65	2.93	3.17	3.32	2.74	2.73	2.96	2.73	2.38	2.42	2.59	2.75	2.77	2.78	2.67	2.76	2.96
3) Freon 114	1.74	1.74	1.74	1.72	2.09	1.72	2.42	1.73	1.73	1.76	1.94	1.74	2.28	1.72	1.79	1.72	2.50	1.72	1.73
4) Chloroethene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5) Bromomethane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6) Chloroethane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7) Freon 11	2.79	2.66	2.74	2.34	2.33	2.29	2.32	2.35	2.42	2.28	2.41	2.27	2.23	2.42	2.43	2.43	2.36	2.43	2.45
8) 1,1-Dichloroethene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9) Methylene chloride	7.38	5.91	5.63	4.77	7.62	6.61	4.89	4.75	5.20	4.96	7.15	5.02	6.52	4.92	6.35	5.45	5.12	4.77	4.83
10) Freon 113	2.24	2.22	2.22	-	2.65	-	2.15	-	2.15	-	-	-	-	-	2.46	-	2.41	-	-
11) 1,1-Dichloroethane	-	2.40	2.33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12) cis-1,2-Dichloroethene	-	-	-	-	4.61	9.29	-	-	-	-	4.55	11.11	-	-	4.70	7.21	-	-	-
13) Chloroform	3.45	3.79	3.40	2.81	4.83	3.08	3.04	-	-	-	2.90	2.81	-	3.63	-	3.58	3.12	-	-
14) 1,2-Dichloroethane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15) 1,1,1-Trichloroethane	2.53	2.57	2.50	-	-	2.74	2.49	-	2.49	-	2.69	-	-	-	2.58	2.50	-	-	-
16) Benzene	2.95	2.99	2.86	3.15	2.76	5.03	3.07	2.60	3.29	4.67	3.47	7.52	9.55	3.15	2.81	4.27	4.09	2.97	5.70
17) Tetrachloromethane	2.68	2.82	2.78	2.52	2.84	2.60	2.57	2.49	2.55	2.47	2.73	2.52	2.49	2.53	2.81	2.70	2.76	2.65	2.54
18) 1,2-Dichloropropane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19) Trichloroethene	1.46	3.05	1.57	0.77	3.16	7.32	2.25	0.83	2.01	-	1.98	69.58	0.68	0.92	1.47	2.55	10.82	1.00	-
20) cis-1,3-Dichloropropene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21) Trans-1,3-Dichloropropene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22) 1,1,2-Trichloroethane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23) Toluene	37.52	263.88	27.35	14.64	67.95	97.07	45.93	11.02	13.15	15.16	73.47	68.74	35.41	17.61	53.25	52.26	96.52	18.12	15.96
24) 1,2-Dibromoethane	1.94	1.94	-	-	1.91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.93	-	-	-	-
25) Tetrachloroethene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26) Chlorobenzene	1.70	2.47	1.13	1.16	2.54	3.62	1.42	0.57	1.89	1.26	36.99	1.84	4.02	4.00	2.14	10.02	2.55	1.28	1.38
27) Ethyl benzene	1.65	2.62	0.84	1.09	2.24	4.54	1.17	0.30	1.50	1.04	28.18	1.63	2.74	3.09	1.95	8.89	2.33	1.05	0.81
28) m,p-Xylene	-	0.48	-	-	0.54	0.87	0.64	-	-	0.49	-	-	-	0.48	-	0.49	0.46	-	-
29) Styrene	0.99	1.47	0.57	0.69	1.36	2.35	0.62	0.21	0.97	0.54	14.71	0.69	1.17	1.58	0.98	3.83	1.08	0.61	0.43
30) o-Xylene	-	-	-	-	-	0.07	-	-	-	-	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-
31) 1,3,5-Trimethylbenzene	0.88	1.06	0.52	1.11	0.55	1.32	0.22	0.05	0.85	0.32	1.74	0.75	0.20	0.59	0.56	1.25	0.58	0.64	0.14
32) 1,2,4-Trimethylbenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.16	-	-
33) 1,3-Dichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34) 1,4-Dichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35) 1,2-Dichlorobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36) 1,2,4-Trichlorobenzene	-	-	-	-	9.82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
37) Hexachloro-1,3-butadiene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* The letters of C, I and R denote commercial, industrial and residential.

* C1=Suchang-dong Jung-gu. I1=hyeon-dong Seo-gu. I2=Nowon-dong Buk-gu. I3=Galsan-dong Dalseo-gu.

R1=Daemyeong-dong Nam-gu. R2=Manchon-dong Suseong-gu

