

PA12) 온·오프라인측정시스템을 이용한 VOCs 측정에 관한 비교 연구

A Study on the Measurement of VOCs using On-Line and Off-Line GC System

차승환 · 고재윤 · 박종환 · 유재천 · 이창호 · 오재일 · 강창국 · 황승만
 환경관리공단

1. 서 론

오늘날 전세계적으로 대도시 지역에서 지표면 오존농도가 환경기준을 초과하는 빈도가 증가함에 따라 오존의 생성에 기여하는 전구물질(precursor)인 질소산화물과 휘발성유기화합물에 대한 제어과정이 지표면 오존농도 저감을 실현하기 위한 중요한 과제로 대두되고 있다(백성옥, 2000).

환경부는 「2000년대 대기오염측정망 기본계획」에 따라 도시지역의 지표면 오존 오염현상을 규명하기 위한 일환으로 수도권 및 부산권역에 13개소의 광화학오염물질측정망을 설치하여 운영해오고 있다. 이러한 광화학오염물질측정망은 오존 저감을 위해 고농도 오존발생시 오존전구물질의 지역적인 배출특성에 대한 영향을 모니터링하기 위한 배열선정에 기초한 미국의 PAMS(Photochemical Assessment Monitoring Stations) 설계기준에 준하여 수도권은 2002년 5월을 기점으로 4개 유형별 8개 측정소를 구축하여 운영 중에 있으며, 부산권은 2004년 6월을 기점으로 4개 유형별 5개 측정소를 구축하여 정상가동 중에 있다. 따라서 본 연구는 공단에서 운영 중인 수도권 및 부산권 광화학측정망 현장에서 중복시료를 채취하여 온라인 및 오프라인측정시스템간의 정확도 평가 및 측정자료간의 상관성 평가를 위한 기초자료를 확보하고자 비교실험을 수행하였다.

2. 연구 방법

광화학오염물질측정망 현장에 운용중인 Auto GC 온라인측정시스템과 캐니스터를 이용한 오프라인측정시스템 간의 중복시료에 대한 분석정밀도를 측정하기 위하여 Type별 광화학오염물질측정망 4개 지점을 선정하여 수도권의 경우 2004년 2월 3일~7일까지, 부산권의 경우 2004년 8월 24일~27일까지 1일 4회에 걸쳐 광화학 작용이 활발한 시간대의 동일한 시간조건에서 온라인 측정시스템과 캐니스터에 각각 시료를 채취하였다. 현장에서 채취한 시료는 바로 온라인 측정시스템으로 도입되어 분석이 이루어지며, 동시에 캐니스터로 채취한 중복시료는 공단의 정도관리실로 이송하여 오프라인 GC/FID로 분석하였다. 측정분석시스템에 대한 자세한 사양은 표 1에 나타내었다.

Table 1. Analytical system of VOCs used in this study

	모델명	제조사	측정방법	측정방식	컬럼
광화학 오염물질 측정망	Autosystem XL	Perkin Elmer (미국)	GC/FID	Automatic Continuous System	PLOT(C2~C6) BP-1(C6~C12)
	VOC Analyser	AMA(독일)	GC/FID	Automatic Continuous System	PLOT(C2~C6)
	BTX Analyser	AMA(독일)	GC/FID	Automatic Continuous System	BP-1(C6~C12)
정도관리실	CP-1	Varian(미국)	GC/FID	Off-Line Lab System	BP-1(C2~C12)

현장시료의 비교실험을 위한 온라인 및 오프라인 측정기의 정성 및 정량 작업은 시료분석 전에 1, 5, 10 ppb에 해당하는 표준물질을 준비하여 multi-point calibration한 후 각 대상물질별로 ppbv 농도단위로 환산하여 자료를 비교·정리하였다.

온라인 및 오프라인 비교실험 측정결과에 대한 성능평가기준은 미국의 광화학평가측정망 기술지침서

(TAD)의 VOC 정도관리 절차에 따라 동일한 지점에서 동일한 조건으로 시료를 채취하여 동일한 방법으로 분석된 두 시료 간의 일치성을 확인하는 작업으로서, 중복정밀도의 평가방법은 중복시료에 대한 두 측정시스템의 측정농도에 대한 상대퍼센트차이(Relative Percent Difference, RPD)를 산출한 후, 그 RPD가 25% 이내에 있을 경우를 판단기준으로 설정하고 있다.

Table 2. Results of performance criteria

실험항목	실험결과		평가기준	평가
System Blank Carry-over	55개 항목 : 불검출		02 ppv이하	기준만족
직선성	1차	55개 항목 : 0.995~0.999	상관계수(R) ≥ 0.995	기준만족
	2차	55개 항목 : 0.998~1.0		기준만족
방법론적 검출한계(MDL)	55개 항목 : 0.01~0.09 ppbv		0.5 ppbv 이하	기준만족
재현성	55개 항목 : 3% 이하		상대퍼센트차이(RPD) 25% 내외	기준만족
분리능	55개 항목 모두 분리		55개 항목 모두 분리	기준만족

Table 3. Concentration distribution of VOCs at PAMS in Metropolitan area

Compounds	온라인측정시스템 측정결과				오프라인측정시스템 측정결과			
	석모리(1)	심곡동(2)	불광동(3)	양서면(4)	석모리(1)	심곡동(2)	불광동(3)	양서면(4)
ethane	2.12~3.51	2.95~3.46	4.87~5.63	2.17~2.66	1.59~2.74	3.71~4.32	4.98~5.97	2.55~3.53
ethylene	1.16~2.43	1.38~2.48	1.35~1.49	0.76~1.15	1.17~2.86	2.48~3.29	1.85~1.91	1.08~2.78
propane	1.40~3.01	4.91~7.93	3.63~4.48	1.59~2.12	1.11~6.25	5.27~7.48	3.80~4.49	1.55~11.65
propylene	0.25~0.52	0.55~0.77	0.37~0.41	0.24~0.36	0.21~0.48	0.54~0.78	0.31~0.36	N.D~0.76
isobutane	0.26~0.76	0.96~1.51	1.00~1.08	0.40~0.55	0.25~0.71	1.17~1.50	0.87~1.05	0.45~1.10
n-butane	0.51~1.43	1.89~2.29	N.D	0.67~0.90	0.45~1.25	2.05~2.31	1.32~1.71	0.66~1.77
acetylene	1.56~2.32	1.81~2.75	N.D~0.89	0.63~0.82	N.D~1.27	1.89~2.53	1.36~1.50	1.00~2.16
benzene	0.26~0.54	0.35~0.46	0.33~0.35	0.28~0.35	0.41~0.72	0.20~0.50	0.10~0.47	0.35~0.62
toluene	1.24~3.36	3.71~7.02	1.50~2.84	0.57~1.75	1.45~3.16	3.72~6.91	1.44~2.78	0.59~14.93
ethylbenzene	N.D~0.29	0.31~0.94	0.08~0.16	N.D~0.12	0.10~0.30	0.30~0.96	N.D~0.14	N.D~0.27
m,p-xylene	N.D~0.31	0.59~1.47	0.09~0.61	0.13~0.21	0.18~0.60	0.62~1.49	N.D~0.64	0.12~0.81

Table 4. Concentration distribution of VOCs at PAMS in Busan

Compounds	온라인측정시스템 측정결과				오프라인측정시스템 측정결과			
	대연동(1)	당감동(2)	덕천동(3)	정관면(4)	대연동(1)	당감동(2)	덕천동(3)	정관면(4)
ethane	0.83~1.06	1.68~3.03	2.17~2.70	1.16~1.30	1.09~1.26	1.70~2.95	2.30~2.61	1.00~1.37
ethylene	0.27~0.89	2.06~3.51	2.83~3.48	N.D	0.69~1.50	2.10~3.82	2.81~3.46	0.62~1.87
propane	0.43~5.26	3.55~5.84	4.34~4.80	0.65~0.92	0.66~1.82	2.54~4.38	3.42~5.17	0.46~0.74
propylene	0.15~0.24	0.51~1.81	0.91~2.37	0.12~0.13	0.51~0.73	0.67~2.00	1.16~2.23	0.47~0.89
isobutane	0.23~0.35	1.06~1.40	0.95~1.13	0.28~0.30	0.53~0.61	1.10~1.59	1.27~1.66	0.53~0.69
n-butane	0.29~0.48	1.98~3.52	2.31~2.58	0.24~0.31	0.66~0.76	1.85~3.25	2.42~2.83	0.56~0.72
acetylene	0.14~0.56	0.80~1.41	1.22~1.76	N.D	0.60~1.06	0.74~1.79	1.28~1.48	N.D~0.58
benzene	0.19~0.31	0.32~0.90	0.53~0.70	0.13~0.14	0.51~0.69	0.62~1.04	0.92~1.08	0.47~0.51
toluene	1.14~3.74	2.71~6.93	2.90~5.02	2.41~2.97	2.04~4.70	3.51~12.89	4.25~6.18	2.72~3.90
ethylbenzene	0.34~0.81	0.71~0.85	0.39~0.56	0.26~0.39	0.69~1.14	0.95~1.10	0.83~0.99	0.57~0.78
m,p-xylene	0.36~1.12	1.01~1.24	0.82~1.21	0.49~0.74	1.16~1.65	1.32~2.01	1.58~2.01	1.22~1.59

3. 결과 및 고찰

표 2는 정도관리실 오프라인측정시스템의 정도관리를 위해서 미국 광화학평가측정망 기술지침서의 정도관리(QA/QC) 절차 기준에 근거하여 성능평가를 실시한 결과이다. 표에 나타난 바와 같이, 분리능, 직선성, 재현성 등에 대한 성능평가 실시결과 기술지침서의 성능평가기준에 모두 만족하는 매우 양호한

수준으로 평가되었다.

표 3과 4는 수도권 및 부산권 광화학오염물질측정망의 중복시료에 대한 온라인 및 오프라인측정시스템의 주요 검출빈도별 VOCs의 분석결과를 나타낸 것이다. 수도권의 경우 온라인 및 오프라인측정시스템의 측정결과 공히 주요 VOCs 농도가 심곡동(2형) > 불광동(3형) > 양서면(4형) > 석모리측정소(1형) 순으로 나타났으며, 부산권의 경우는 덕천동(3형) > 당감동(2형) > 대연동(1형) > 정관면측정소(1형) 농도 순으로 나타났다.

참 고 문 헌

- 한국대기환경학회 측정 및 분석분과회 (2002) 한국형 광화학측정망의 초기운영 평가 및 VOC 측정기술.
환경부 (2002) 광화학 대기오염의 생성과정 규명과 저감대책 수립을 위한 종합조사.연구.
US EPA (1998) Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Ozone Precursors.