

미규모 환경에서의 휘발성 유기화합물 노출

조완근 · 강귀화* · 우형택* · 박종길**

경북대학교 환경공학과 · *대구효성가톨릭대학교 자연대학 환경보건학과
**인제대학교 자연과학대학 환경학과
(1995년 6월 5일 접수)

Microenvironmental Exposures To Volatile Organic Compounds

Wan-Kuen Jo, Kwi-Wha Gang*, Hyung-Taek Woo*
and Jong-Kil Park**

*Dept. of Environmental Engineering, Kyungpook National University,
Taegu 702-701, Korea*

**Dept. of Environmental Health, Taegu Hyosung Catholic University,
Hayangup 713-702, Korea*

***Dept. of Environmental Sciences, Inje University, Kimhae 621-749, Korea*
(Manuscript received June 5, 1995)

Abstract

Volatile organic compounds(VOCs) are of concern for their potential chronic toxicity, their suspected role in the formation of smog, and their suspected role in destruction of stratospheric ozone. Present study evaluated the exposures to selected VOCs in three microenvironments: 2 chlorinated and 5 aromatic VOCs in the indoor and outdoor air, and 5 aromatic VOCs in the breathing zone air of gas-service station attendants. With permissible Quality Assurance and Quality Control performances VOC concentrations were measured 1) to be higher in indoor air than in outdoor air, 2) to be higher in two Taegu residential areas than in a residential area of Hayang, and 3) to be higher in the nighttime than in the daytime. Among five aromatics, Benzene and Toluene were two most highly measured VOCs in breathing zone air of service station attendants. Based on the sum of VOC concentrations, the VOC exposure during refueling was estimated to be about 10% of indoor and outdoor exposures. For Benzene only, the exposure during refueling was estimated to cause about 52% of indoor and outdoor exposure. The time used to calculate the exposures was 2 minutes for refueling and 24 hours for indoor and outdoor exposures.

Key Words : volatile organic compounds, smog, chronic toxicity, ozone, microenvironment, indoor and outdoor air, exposure, breathing zone, gasoline service station attendants

1. 서 론

휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOC)은 여러 경로를 통해서 대기로 방출된다. 각종 산업공정에서 많은 유기용제로 사용되고, 이러한 유기용제의 수송, 저장, 및 취급시 VOCs가 대기로 방출된다(Shah and Singh, 1988; Verschuern, 1983). VOCs의 다른 주요 대기방출 경로에는 자동차배출가스, 소각로, 쓰레기매립장, 폐수처리시설, 및 일반가정에서의 각종 연소과정이 포함된다(Summerhays, 1991; Levin *et al.*, 1991; Weisel *et al.*, 1992; Wixtrom and Stephen, 1992; Hodgson *et al.*, 1992).

대기로 방출된 VOC에 대한 환경오염적 중요성(significance)은 세 가지 측면에서 의미를 가진다. 첫째, 많은 VOC들이 암을 유발시키거나 유발시킬 수 있는 물질이라고 알려져 있다(Lioy, 1990; Hisham and Grosjean, 1991; Brodzinsky and Singh, 1983; Lioy and Daisey, 1986; U.S. EPA, 1993). 둘째, 이러한 VOC가 대류권에서 광화학 스모그를 발생시키는 이차 오염물질의 생성 유발인자(precursor)(Lioy, 1990; Hisham and Grosjean, 1991)이며, 마지막으로, 공기와 더불어 이동되어 성층권에 도달하는 VOC가 성층권의 오존과 반응하여 오존층을 파괴할 가능성도 있다(Summerhays, 1991; Hodgson *et al.*, 1992)는 것이다. VOC의 이러한 중요성 때문에, 도시의 실외 및 실내공기에 존재하는 VOC에 대한 관심이 최근 계속 증가하고 있는 추세이다.

이러한 추세에 병행하여, 선진국가들은 VOC에 대한 측정방법과 노출을 평가하는 방법을 꾸준히 개발해 왔다. 또한, VOC을 효율적으로 통제하기 위한 우선과제로서, 미국은 전역의 실내 및 실외 공기중의 VOC의 오염정도에 대한 자료를 체계적인 data base로 만들어 발표하고, 또한 이들 자료를 지속적으로 확장하고 있으며(Shah and Singh, 1988; Verschuern, 1983), 이 자료를 이용하여 VOC에 대한 노출 또는 노출 및 위험도를 분석해 왔다(Pellizzari *et al.*, 1987a; Pellizzari *et al.*, 1987b; Wallace, 1988; Jo *et al.*, 1988; Lioy *et al.*,

1991; Wallace *et al.*, 1991). VOC의 노출분석과 관련한 미국의 대표적인 연구에는 U.S. Environmental Protection Agency(EPA)가 주축이 되어 수행된 Total Exposure Assessment Methodology(TEAM) studies (Pellizzari *et al.*, 1987a; Pellizzari *et al.*, 1987b; Wallace, 1988; Wallace *et al.*, 1991) 와, 단일연구들인 Airborne Toxic Elements and Organic Substances (ATEOS) Project(Lioy and Daisey, 1986), 및 Urban Air Toxics Assessment Project(UATAP) (U.S.EPA, 1993)등이 있다.

국내의 경우 대기질 관리는 실외의 대기환경 기준물질에 국한되는 후진국형을 벗어나지 못하고 있다. 이는 공기중 VOC에 대한 낮은 국내 관심도 뿐만 아니라 VOC의 까다로운 측정기술 때문인 것으로 추정된다. 국내에서도 자동차 수 증가에 따른 휘발유 수요 증가를 포함하여 앞에서 언급된 VOC의 발생원으로부터 VOC 배출량이 점진적으로 증가될 것으로 추정되며, 결과적으로, 대기중의 VOC에 대한 오염도가 증가될 것으로 예상된다. 또한, 일부 VOC는 실외공기 에서보다 실내공기에서 오히려 높은 농도로 검출된다는 점에서(Wallace *et al.*, 1991; Lioy *et al.*, 1991; Wallace, 1987; Pellizzari *et al.*, 1987a; Pellizzari *et al.*, 1987b), 실내공기에서의 VOC에 대한 중요성이 함께 강조되어야 한다. 국내의 경우VOC의 공기중 농도와 관련하여 서울 일부지역에서 실내에 국한되어 수행된 연구가 있다(Jung and Sohn, 1993). 그러나, 앞의 국내 연구에서는 유독성 할로젠화 VOC가 포함되지 않았고, 사용한 VOC 측정방법은 흡착제와 용매추출법을 사용하였다. 할로젠 VOC의 용매 추출시 할로젠 VOC의 강한 휘발성 때문에 용매로부터 일부 할로젠 VOC의 이탈로 인해 정확한 측정이 어려우므로, 앞의 연구는 할로젠 VOC에 비해 휘발성이 약한 방향족 VOC 측정에 국한된 것으로 사료된다.

한편 VOC의 노출과 관련한 주요한 미규모 환경에는 자동차 주유소가 포함된다. 자율 자동차 주유중(self-serve automotive refueling)에 개인이 VOC에 노출되는 량과 주유 종업원이 주유중에 VOC에 노출되는 정도가 미국에서 평가된 적이

있지만, 국내에서는 아직까지 자동차 주유와 관련된 VOC 노출평가에 대한 연구결과가 알려져 있지 않다. 미국의 연구 결과(NESCAUM, 1989; Hartle and Younf, 1977; Rappaport *et al.*, 1987; Tironi *et al.*, 1986)에 근거하면 주유중 상대적으로 독성이 강하고 높은 농도로 측정되는 VOC는 Benzene, Toluene, Xylene, 및 Ethyl Benzene 이며 자율 주유가 이들 방향족 VOC 노출과 관련한 주요 미규모 환경중의 하나이다. 최근 국내에도 자동차 수의 증가와 더불어 주유소의 수와 주유소 근무자의 수가 증가하고 있으며, 인건비를 고려하여 자율 자동차 주유의 시행이 검토되고 있다. 따라서 국내의 주유소 근무자와 자동차 운전자의 건강을 보호하기 위해서는 주유시 야기될 수 있는 VOC 노출이 우선적으로 평가되어야 한다.

대기질을 효율적으로 관리하기 위해서는 대기환경기준 물질뿐만 아니라 VOC도 관리대상에 포함되어야 하고 VOC를 종합적으로 관리하기 위해서는 여러 미규모에서의 VOC에 대한 오염정도와 이들에 대한 개인의 노출 및 위험을 평가가 우선적으로 연구되어야 한다. 따라서 본 연구는 실내 및 실외 공기중의 VOC의 효율적 관리를 위한 주요한 기초자료를 제공하기 위한 목적으로, 흡착제를 통한 시료채취와 열탈착 기술(Jo *et al.*, 1988; Jo *et al.*, 1990a; Jo *et al.*, 1990b; Jo *et al.*, 1990c; Weisel *et al.*, 1992; Jo and Hwang, 1994)을 이용하여 주거지역의 실내 및 실외 공기, 그리고 자동차 주유소에서 주유중에 야기될 수 있는 VOC에 대한 노출을 평가 한다.

2. 재료 및 연구 방법

2.1 시료채취 시기 및 위치

본 연구는 1995년 1월4일부터 1995년 4월 6일까지 약 3 개월에 걸쳐 낮(오전 7시-오후 7시)과 밤(오후 7시-오전 7시)으로 구분하여 수행되었다. 조사지역으로는 대구시의 전형적인 주거지역인 수성구 황금동의 일반 주택과 달서구 본리동의 아파

트, 그리고 대조지역으로서 전원지역인 경상북도 경산시 하양읍에 소재한 아파트가 선정되었다. 실내외 공기중 방향족 VOC 다섯 종류와 할로겐화 VOC 두 종류가 조사 대상 화합물로 선정되었다. 또한, 대구시 소재의 자동차 주유소 4 곳을 정유회사 구분없이 선정하여 일반주택과 아파트의 실내외에서 측정된 종류와 동일한 방향족 VOC를 자동차 주유중에 채취하였다. 시료채취일은 언급된 측정시기내에서 무작위로 선정되었다. 일반주택에서의 실내공기시료는 비흡연자의 방에서 채취되었고, 실외공기시료는 주택내에서 보행자의 인체호흡영역에서 측정되었다. 아파트의 실내공기시료는 거실에서, 실외 경우에는 시료주입부를 아파트 베란다 밖으로 내밀어 아파트 외부의 공기를 채취하였다. 실내공기시료 채취 중에는 흡연이 없었다. 자동차 주유소에서의 공기시료를 채취하기 위해서 공기시료 주입부는 주유원의 호흡영역에 설치되었다.

2.2 시료채취를 위한 트랩(Trap)의 전 처리

흡착제를 응용한 VOCs 시료 채취를 위한 트랩의 전 처리는 흡착제의 오염이 최소화되도록 하였고 흡착제의 세척 및 건조, 흡착제의 충전(packing), 그리고 충전후의 트랩(trap) 보관으로 구성된다. 흡착제의 세척 및 건조를 위해서, 흡착제를 Stainless steel(SS) 트랩(trap)에 채우기 전에 Methanol 또는 Pentane으로 채워진 Soxhlet 세척법을 응용하였다. 먼저, Tenax-GC를 thimble에 넣고 그 위에 유리섬유를 채운 뒤, 이를 Soxhlet 본체에 넣었다. 이어서 Methanol 350 mL를 Soxhlet의 500 mL 용량의 플라스크에 넣고, hot plate 온도를 50-60 °C로 맞춘 후에 플라스크를 hot plate위에서 24 시간 정도 가열하였다. Methanol 세척이 끝난 후에, 같은 방법으로 Pentane을 이용하여 Soxhlet 세척법을 이용하였다. 단지, Pentane 사용 시는 hot plate 온도를 75-80 °C로 맞추었다. Soxhlet 세척이 끝난 후에, Tenax가 채워진 젖은thimble을 가스반응장치에 넣어 95 °C로 조절된 건조오븐기에서 2 일간 건조시켰다. 건조시, 가스반응장치내로는 정화된 질소

기체를 공급하였다. 트랩의 흡착제 충전에 앞서, 트랩은 경성세제를 이용하여 세척된 후에 증류수로 행권된 건조오븐기에서 건조된다. 트랩건조시 온도는 200 °C에 맞추었다. 0.3-0.5 그램의 세척 및 건조된 흡착제를 건조 및 세척된 SS 트랩에 채우고, 이렇게 채워진 트랩을 275 °C에서 약 24 시간동안 conditioning 하였다. 충전된 트랩의 보관은 외부공기로부터의 오염을 차단하기 위해서 테프론 막이 부착된 마개와 유리관을 사용하였고, 최대 보관시간은 24 시간을 초과하지 않았다.

2.3 시료채취방법

시료채취는 Jo *et al.*(1988)에 근거하여 시료의 외부오염을 최소화하는 방법을 이용한다. 실험실과 현장에서 trap을 취급시, 손의 지문 또는 화장품으로부터 trap이 오염되는 것을 방지하기 위해서, 항상 깨끗한 면장갑을 착용하였다. 운반시 trap 이 외부공기 및 자동차내 VOC에 노출되어 오염되는 것을 방지하기 위해서, trap의 운반시는 오염되지 않은 테프론 막이 부착된 마개와 유리관을 이용하였다.

공기시료는 일반주택과 아파트의 실내외에서 그리고 자동차 주유원의 호흡영역에서 채취되었다. 공기시료는 개인시료채취기(personal air sampler, AMTEK MG-4)를 이용하여 Tenax로 채워진 1/4 인치 외경과 4.4 인치 길이의 Pyrex tubes (Supelco Co.)로 공기를 통과시켜 채취되었다. 공기시료 채취를 위해서 유량은 10 - 14 mL/min 로 조절되었다. 실내의 공기의 경우 각 시료의 채취 시간은 약 12 시간 그리고 주유소에서 공기사료에 대해서는 30초 이상 60초 이내로 조절되었다. 시료채취를 위한 유량과 시간은 미국 EPA Method와 분기점(breakthrough volume) 그리고 분석기기의 감도(instrument sensitivity)에 근거하여 결정하였다.

2.4 VOC 시료분석

채취된 공기시료는 미국의 연방 환경 보호국(United States Environmental Protection Agency,

USEPA)의 방법(Riggin, 1983)을 응용하여 측정대상물질에 대해서 분석된다. 이 방법을 위해서 이용되는 분석장치는 capillary column(Supelco VOCOL 30mx0.53 mm inside diameter)과 불꽃이온화 검출기(Flame Ionization Detector, FID)가 장치된 기체크로마토그래피(Gas Chromatography, GC: Hewlett-Packard 5890A)와 열탈착장치(Thermal Desorbing Unit, TDU: Supelco TDU Model 890/891)로 구성된다. GC의 온도 프로그래밍은 항온조(oven)의 초기온도 40 °C 에서 4분간, 온도상승속도는 8 °C/min, 그리고 최종온도 200 °C로 승온분석하였다. TDU의 조건으로서 탈착 온도는 200 °C로 탈착 시간은 9 분으로 하였으며 운반기체(Carrier gas)로 이용된 질소기체의 유량은 9 mL/min으로, Transfer line과 Valve 온도는 각각 240 °C 및 230 °C 이었다.

2.5 측정값의 질 검증 및 측정값의 질 조절

측정값의 질 검증(Quality Assurance) 및 측정값의 질 조절(Quality Control)는 선정된 각 VOC(target VOCs)에 대한 검정선의 결정, 외부표준물질(external standard)을 이용한 검정선의 확인, 매일의 분석시 실험실 및 현장의 공시료(blank trap)의 분석, 분석 정밀도의 결정, 선정된 VOC 분석에 대한 검출한계(Method Detection Limit, MDL)의 결정, 시료의 회수율(Recovery)의 결정을 포함한다. 각 Target VOCs에 대한 검정선은 4개의 외부표준물질을 이용하여 결정되고, 이 검정선은 새로이 제조된 외부표준물질로서 확인되었다. 이 확인결과가 검정선에서 20% 이상 벗어나면 새로운 검정선을 작성하였다. 실험실과 현장 공시료가 오염되었다고 판단되었을때 같은 batch에서 전처리된 트랩을 이용하여 채취된 모든 시료는 무시되었다. MDL은 각 target VOCs에 대해 7회씩 주입하여 얻은 결과를 통계적으로 처리하여 결정되었고, 시료의 회수율은 동일 질량의 target VOCs를 GC에 직접주입(direct injection) 7회 그리고 열탈착장치내에 설치되어 있는 순간휘발장치(flash evaporation system, FES)를 통하여 GC에 7회 주입한 결과를 비교하여 구하였다. 분석 정밀도는

Table 1. Precision, minimum detection limit(MDL), and recovery for the analysis of target air VOCs

VOCs	Precision(%)*	MDL($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Recovery(%)
Benzene	11	0.24	92
TrichloroEthylene	12	1.21	104
Toluene	13	0.18	113
TetrachloroEthylene	15	0.97	95
EthylBenzene	12	0.12	91
m,p-Xylene	9	0.09	96
o-Xylene	10	0.10	91

Precision represents relative standard deviation of seven replicate analyses.

Table 2. Proportional percent of detected samples for VOCs to all samples collected in two residential sites of Taegu(Whangumdong and Bonridong) and in a residential site of Hayangup, Kyungsan

VOCs	Bonridong(Apt.)		Whangumdong(House)		Hayang(Apt.)	
	Indoor	Outdoor	Indoor	Outdoor	Indoor	Outdoor
Benzene	100	95	100	96	100	94
TrichloroEthylene	48	40	45	39	38	25
Toluene	100	95	100	100	100	94
TetrachloroEthylene	95	92	91	89	85	75
Ethyl Benzene	100	100	100	100	92	94
m,p-Xylene	100	100	100	100	92	88
o-Xylene	100	100	100	100	85	81

FES를 통하여 GC에 주입한 일곱개 결과의 상대 표준편차를 이용하여 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 측정값의 질 검증 및 측정값의 질 조절

각 target VOCs에 대한 검정선의 상관계수는 0.95-0.99로서 허용한계에 있었으며, 외부 표준물질을 이용한 검정선의 확인 결과에 근거하여 2개의 검정선이 결정되었다. 실험실 및 현장 공시료 시험의 경우 연구 초기에 트랩용량의 5배정도의 trap container를 이용하여 보관 및 운반했을 때 실험실 및 현장 공시료의 오염이 발견되었고, 트랩용기와 유사한 크기의 trap container를 이용함

으로서 공시료의 오염문제가 해결되었다.

각 target VOCs에 대하여 결정된 분석 정밀도, 검출한계, 및 회수율은 Table 1과 같다. 각 선정 VOC에 대한 정밀도와 회수율은 각각 미국 EPA가 허용하는 정밀도인 20% 이하, 그리고 허용 회수율인 80-120% 범위 내로 나타났다. Toluene과 Benzene의 경우 회수율이 100%를 초과하는데 이는 Tenax를 이용하여 VOC를 분석할 때 일반적으로 나타나는 현상으로 Tenax의 offgas 때문이다 (Jo *et al.*, 1988). 한편 검출한계의 경우 분자내 탄소수가 가장 많은 m,p-Xylene, o-Xylene, 그리고 Ethyl Benzene이 낮게, Toluene과 Benzene이 중간정도, 그리고 TetrachloroEthylene(PCE)와 TrichloroEthylene(TCE)이 높게 나타났고 이는 FID의 특성과 일치된다.

Table 3. Indoor and outdoor air VOC concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of Whangumdong, Taegu, in the daytime(7:00 A.M.-7:00 P.M.) and the nighttime(7:00 P.M.-7:00 A.M.)

VOCs	Daytime				Nighttime			
	Indoor		Outdoor		Indoor		Outdoor	
	Mean ^a	Range	Mean ^a	Range	Mean ^a	Range	Mean ^a	Range
Benzene	5.4	2.7-8.8	2.5	ND-3.9	7.6	5.3-11	3.1	2.1-5.2
Trichloro-Ethylene	1.4	ND-3.0	1.1	ND-2.1	1.8	ND-5.3	1.2	ND-2.9
Toluene	28	3.1-41	12	0.2-24	35	4.2-48	13	2.5-31
Tetrachloro-Ethylene	4.1	ND-11	2.8	ND-5.7	5.0	ND-9.5	3.2	ND-8.0
Ethyl-Benzene	6.7	3.1-8.7	3.1	1.5-9.0	7.4	5.6-9.2	4.1	3.1-5.3
m,p-Xylene	13	8.3-20	7.4	2.8-15	16	11-38	8.4	4.6-19
o-Xylene	7.8	0.2-11	4.0	1.8-11	9.4	5.6-15	5.4	3.5-8.5

* ND indicates "Not Detected".

* "For the "Mean" calculation, ND value was used as "ND x 0.5" (Pellizzari *et al.*, 1987a).

* The number of indoor air samples was 11 for each of daytime and nighttime sampling, and the number of outdoor air samples was 14 for each of daytime and nighttime sampling.

3.2. 주거지역 실내외 공기에서의 VOC

Table 2에 나타난 바와 같이 주거지역에서의 공기시료내 검출비율은 7개 target VOCs에 대해 25에서 100% 까지로서 VOC 종류에 따라 다르게 나타났다. TrichloroEthylene이 가장 낮은 검출 비율로 나타났고, 할로젠 VOCs 보다는 방향족 VOCs의 검출비율이 높게 나타났다. 전반적으로 실외보다는 실내에서 높은 검출 비율로 나타났는데, 이러한 결과는 실내에 target VOCs의 발생원의 영향(Wallace *et al.*, 1991)때문으로 추정된다. 또한, 전원지역인 하양보다 target VOCs의 발생원이 상대적으로 많은 대구지역에서 높은 검출비율을 보였다.

대구시의 전형적인 주거지역인 황금동과 본리동 그리고 전형적인 전원주거지역인 하양에서의 VOC에 대한 실내외 공기농도가 각각 Table 3, 4 및 5에 요약되어 나타난다. 모든 조사지역의 실내외 공기에서 가장 높은 농도로 나타난 VOC은 Toluene 이며, 가장 낮은 농도를 나타낸 것은

TrichloroEthylene이었다. 지역적으로는 실내외 공기 모두에 대해서 전원지역인 하양보다 대구시의 황금동과 본리동에서 높은 VOC 오염도가 나타났고, 이러한 결과도 위에서 언급된 검출비율에 대한 결과와 일치한다. 대구시의 VOC 오염도를 대구시와 유사한 분지형태의 도시인 미국의 Los Angeles(LA)의 VOC 오염도를 비교하기 위해서 Table 3, 4 및 5에 나타난 각 VOC의 평균농도를 이용하여 Fig. 1과 2가 작성되었다. Fig. 1에 근거하면 Benzene과 m,p-Xylene의 실내공기 오염도 경우 황금동과 본리동에 비해 LA(Wallace *et al.*, 1991)에서 높게 나타났고, TCE, PCE, Ethyl Benzene 및 o-Xylene의 실내공기 오염도 경우 LA(Wallace *et al.*, 1991) 보다 황금동과 본리동에서 다소 높게 나타나거나 유사하게 나타났다. 실외 공기의 경우 Fig. 2에 근거하면 Benzene의 농도가 황금동과 본리동에 비해 LA(Wallace *et al.*, 1991)에서 높게 나타난 것은 실내공기의 경우와 일치되나 Toluene의 농도는 서로간에 큰 차이를 보이지 않는다. 또한, TCE, Ethyl Benzene 및

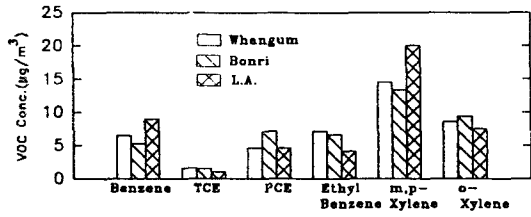


Fig. 1. Comparison of indoor VOC concentrations among Whangumdong and Bonridong in Taegu, and L.A.(Wallace et al., 1991).

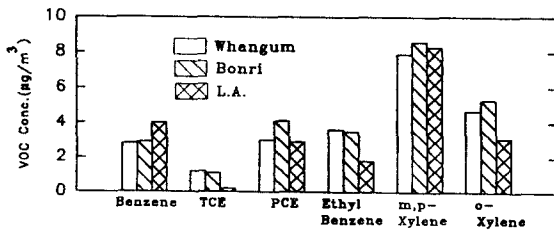


Fig. 2. Comparison of outdoor VOC concentrations among Whangumdong and Bonridong in Taegu, and L.A.(Wallace et al., 1991).

o-Xylene의 농도는 LA에 비해 황금동과 본리동에서 높게 나타났다. 한편 황금동과 본리동에서의 실내의 VOCs 오염도는 서로간에 통계적 유의성이 없는 것으로 나타났다. 대구시의 LA의 VOC 오염도의 비교를 위해서 본 연구의 결과가 겨울과 봄의 평균값인 반면에 LA의 경우 여름과 겨울의 평균값이 이용되었고 두 연구 모두에서 VOC 농도에 영향을 미치는 환경변수가 통제되지 않았다는 점을 감안 할 때 두 연구를 직접적으로 비교하기는 적절하지 않다. 그러나 본 연구결과와 LA의 VOC에 대한 자료의 비교 분석은 절대적인 비교라기보다는 상대적인 비교로서, 본 연구에서 측정된 VOC 농도가 어느 정도의 오염정도를 나타내는가를 판단하는데 이용될 수 있다.

본 연구의 세계 대상지역에 대한 실내와 실외 VOC 오염도를 상호 비교하기 위해서 Table 3, 4 및 5에 나타난 일곱개 VOC 평균농도의 합에 근거하여 작성된 Fig. 3이 이용된다. 실외보다는 실내에서의 오염도가 높게 나타났는데 이는 위에서

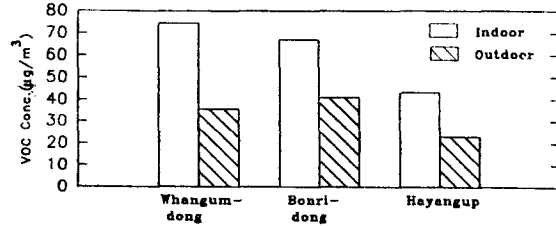


Fig. 3. Indoor and outdoor VOC comparisons for the sum of 7 VOC means which averaged for day and night VOC concentrations at 3 sampling sites.

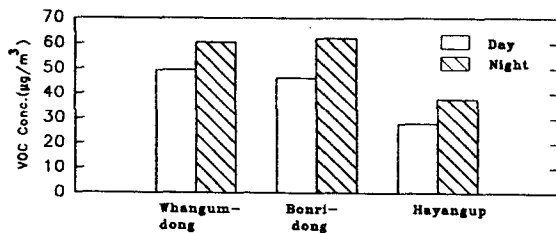


Fig. 4. Day and night VOC comparison for the sum of 7 VOC means which were averaged for indoor and outdoor VOC concentrations at 3 sampling sites.

언급된 검출비율에 대한 결과와 일치한다. 방향족 VOCs(Benzene, Toluene, Ethyl Benzene, m, -Xylene, and o-Xylene)의 경우 주요 실외 발생원은 자동차의 배기가스(Sigsby, 1987)인 반면에, 실내발생원으로는 방향족 VOCs로 오염된 실외공기의 침투뿐만 아니라, 담배연기(Higgins, 1987) 및 페인트(Wallace, 1988)가 포함되기 때문에 실외공기 보다는 실내공기에서의 오염도가 높게 나타난 것으로 추정된다. 실외공기에 비해 실내에서의 높은 TrichloroEthylene은 페인트와 직물로부터의 휘발 때문이고 (Pellizzari et al., 1987b), TetrachloroEthylene의 경우 용제 세탁된 옷(dry-cleaned clothes)에서의 휘발 때문인 것으로 추정된다(Wallace, 1988).

각 지역의 낮과 밤의 농도를 상호 비교하기 위해서 Table 3, 4 및 5에 나타난 일곱개 VOC 평균농도의 합에 근거하여 작성된 Fig. 4가 이용된다. 조사지역 모두에서 낮보다는 밤의 VOC 농도가

Table 4. Indoor and outdoor air VOC concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of Bonridong, Taegu, in the daytime(7:00 A.M. - 7:00 P.M.) and the nighttime(7:00 P.M. - 7:00 A.M.)

VOCs	Daytime				Nighttime			
	Indoor		Outdoor		Indoor		Outdoor	
	Mean ^a	Range	Mean ^a	Range	Mean ^a	Range	Mean ^a	Range
Benzene	4.3	1.2-19	2.4	0.5-4.4	6.2	1.5-16	3.3	ND -6.0
Trichloro-Ethylene	1.3	ND -3.1	1.0	ND -2.0	1.7	ND -3.1	1.3	ND -2.1
Toluene	19	0.2-57	14	ND -48	29	4.2-94	17	1.0-59
Tetrachloro-Ethylene	6.3	ND -13	4.0	ND -20	7.8	1.3-14	4.1	ND -7.8
Ethyl-Benzene	4.5	0.7-18	2.6	0.2-12	8.6	1.6-18	4.5	0.5-9.3
m,p-Xylene	12	2.4-61	8.4	0.5-45	14	8.9-19	8.7	2.6-21
o-Xylene	8.0	1.3-27	4.1	0.4-23	11	3.0-23	6.5	3.4-9.4

* ND indicates "Not Detected".

*^aFor the "Mean" calculation, ND value was used as "ND x 0.5" (Pellizzari et al., 1987a).

* The number of indoor air samples was 23 and 17 for daytime and nighttime sampling, respectively; the number of outdoor air samples was 20 and 18 for daytime and nighttime sampling, respectively.

Table 5. Indoor and outdoor air VOC concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of Hayangup, Kyungsan, in the daytime(7:00 A.M. - 7:00 P.M.) and the nighttime(7:00 P.M. - 7:00 A.M.)

VOCs	Daytime				Nighttime			
	Indoor		Outdoor		Indoor		Outdoor	
	Mean ^a	Range	Mean ^a	Range	Mean ^a	Range	Mean ^a	Range
Benzene	3.4	1.1-5.0	1.9	0.4-3.2	4.3	2.4-6.1	2.2	ND -2.9
Trichloro-Ethylene	0.9	ND -2.0	0.5	ND -0.6	0.9	ND -1.8	0.8	ND -1.3
Toluene	11	0.2-34	7.0	ND -17	19	11-29	10	3.1-22
Tetrachloro-Ethylene	3.3	ND -5.5	2.2	ND -2.7	3.5	1.1-7.5	2.3	ND -3.5
Ethyl-Benzene	3.3	1.3-6.1	1.7	ND -3.5	4.7	ND -6.8	2.5	0.7-4.5
m,p-Xylene	9.9	ND -19	3.5	ND -8.4	11	8.2-17	5.2	ND -8.9
o-Xylene	4.5	ND-10	2.5	ND -7.6	5.7	ND -13	3.3	ND -5.8

* ND indicates "Not Detected".

*^aFor the "Mean" calculation, ND value was used as "ND x 0.5" (Pellizzari et al., 1987a).

* The number of indoor air samples was 6 and 7 for daytime and nighttime sampling, respectively; the number of outdoor air samples was 8 for each of daytime and nighttime sampling.

Table 6. Aromatic VOC concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$) in the breathing air zone while refueling at four gas service station in Taegu

VOCs	Number of	Mean($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Range($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Benzene	38	1991	330 - 4783
Toluene	38	1679	292 - 5031
Ethyl Benzene	38	106	25 - 203
m,p-Xylene	38	449	120 - 954
o-Xylene	38	194	41 - 398

Table 7. Daily indoor and outdoor air exposures to aromatic VOCs in the residential sites of Taegu, and the exposure to aromatic VOCs for a refuel at gas service station

Microenvironment	Exposure (μg)				
	Benzene	Toluene	Ethyl Benzene	m,p-Xylene	o-Xylene
Indoor	100	476	116	235	155
Outdoor	8	42	11	25	15
Indoor & Outdoor	108	518	127	260	170
Refueling at Gas service Station	56	46	4	12	6

비교적 높게 나타났다. 이러한 결과를 해석하기 위한 두 가지 가능한 설명은 낮과 밤에서의 기상학적 현상과 실내 환기(ventilation)의 차이이다. 실외공기 농도의 경우 밤에 야기되는 기온 역전현상이 VOC의 수직확산을 감소시킴으로서 낮보다는 밤에 실외공기의 VOC 농도가 증가될 수 있다 (Wallace *et al.*, 1991). 실내공기 농도의 경우 밤보다 낮에 창문과 출입문의 여닫는 횟수가 많기 때문에 실내에서 발생하는 VOC의 희석 정도에 영향을 미침으로서 낮에 비해 밤의 실내 VOC 농도가 높게 나타난 것으로 추정된다.

3.3. 자동차 주유원의 호흡영역공기에서의 VOC

자율주유시는 자동차 주유 종업원의 호흡영역에서 측정된 VOC 농도가 자율적으로 주유하는 고객의 노출량으로 간주되므로 주유 종업원과 자율주유원을 구분치 않고 주유원으로 통일하였다. 주

유원의 호흡영역에서 측정된 독성이 강한 5개 방향족 VOCs의 농도가 Table 6에 요약되어 나타난다. 다른 target VOCs에 비해 Benzene과 Toluene의 농도가 높게 나타났다. Benzene과 Toluene의 경우 CONCAWE(1987)에서 발표된 농도인 $4000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Benzene농도) 및 $4000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Toluene농도)에 비해 약 절반정도로 낮게 나타났고, Bond *et al.*(1986)이 보고한 $720 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Benzene농도) 및 $750 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Toluene농도)보다는 약 2.5배 가량 높게 나타났다. 주유원의 호흡영역에서 측정된 외국 연구중에 Ethyl Benzene에 대한 자료는 찾을 수가 없었고, Xylene의 경우 m,p-Xylene과 o-Xylene을 분리하지 않고 세개 Xylene의 농도 합이 이용 가능하므로 본 연구 결과에서는 m,p-Xylene과 o-Xylene의 농도를 합하여 외국의 연구(Bond *et al.*, 1986; Clayton, 1983)와 비교된다. 본 연구에서는 Xylene의 평균농도가 $643 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 Bond *et al.*(1986)이 보고한 $540 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다는 다소 높고, Clayton(1983)이 보고한 $1330 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 약 절반정도로 낮게 나타났다. 본

연구와 외국 연구(Bond *et al.*, 1986; Clayton, 1983)에서의 해당 방향족 VOC 농도의 차이는 휘발유내 Benzene과 Toluene의 휘발유내 함량 차이 및 시료채취 당시의 바람의 방향과 속력 차이때문인 것으로 사료된다.

3.4. 미규모환경에서의 VOCs 노출량

Table 7에서는 대구시 주거지역의 일일 실내외 공기와 일회 자율주유중 흡기로 인해 야기되는 5개 방향족 VOCs 노출량이 나타난다. 다음의 방정식을 이용하여 노출량을 계산하였다:

$$E_h = C \times I \times T$$

여기서, E_h = 흡기노출량(mg),

C = VOC 평균농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$),

I = intake rate(m^3/day)

T = 노출시간(day)

이 방정식에 이용된 변수중 하루 공기 흡입률은 $20 \text{ m}^3/\text{day}$ 그리고 인체 흡수율은 100% 이다(U.S. EPA, 1993). 또한 현대생활에서 개인이 실내에서 보내는 시간이 일상생활의 85% 이상이므로(Lioy *et al.*, 1991) 실내에서의 VOC 농도의 가중치가 0.85 그리고 실외 VOC 농도의 가중치는 0.15로 계산되었다. 대구 주거지역의 공기내 VOC의 평균 농도를 위해서 황금동과 본리동의 평균농도를 이용하였다. 자율주유중 노출량을 계산하기 위해서 노출시간은 주유소 근무자들의 의견에 근거하여 일회 주유시 2분으로 하였다.

다섯개 VOC 노출량의 합에 근거할 때 Table 7에 나타난 바와같이 자율주유 일회시 야기되는 VOC 노출량은 대구시의 일일 실내외 공기의 흡기로 인한 VOC 노출량의 약 10% 이다. 그러나 다섯개 VOC 중 독성이 가장 강한 Benzene의 경우 자율주유 일회시 야기되는 노출량은 대구시의 일일 실내외 공기의 흡기로 인한 노출량의 52% 수준까지 이른다. 따라서 일상생활과 관련하여 Benzene 노출량을 계산할 경우에는 자율주유로 인한 Benzene 노출량이 반드시 포함되어야 한다.

한편, 주유소 근무 주유원의 경우 일일 근무시간 중 주유횟수에 대한 합리적인 자료는 없지만 일일 30회 주유를 기준할 때 다섯개 VOC에 대한 노출량의 합은 $3720 \mu\text{g}$ 으로 일반개인의 하루 노출량의 세배 이상이다. 또한, 자율주유시 또는 주유소 근무자가 주유시간 이외에 주유소에 머무르는 시간과 주유소 인근 공기에서의 높은 VOC 농도(Tironi *et al.*, 1986)를 고려할 때 주유원(자율주유원 또는 주유종업원)이 VOC에 실제 노출되는 양은 본 연구에서 추산된 것보다 많을 것으로 사료된다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서 선정된 7개 VOC에 대해 측정장소(실내외 및 실외), 측정시간(낮과 밤) 및 측정지점(도시의 주거지역과 전원 주거지역)에 따라 농도가 차이가 있는 것으로 나타났다. VOC의 농도가 실외보다는 실내에서, 낮보다는 밤에 그리고 하양보다는 대구시의 두 개 주거지역에서 높게 나타났다. 한편 자동차 주유원의 호흡영역 공기에서는 5개 방향족 VOC 중 Benzene과 Toluene의 농도가 비교적 높게 나타났다.

일회 자율주유시 야기되는 다섯개 방향족 VOC에 대한 노출량의 경우 일일 실내외 공기의 흡기로 야기되는 노출량의 10% 정도이고, Benzene에 대해서만 비교할 때 일회 자율주유로 인한 노출량은 일일 실내외 공기의 흡기로 야기되는 노출량의 52%로 추산되었다. 노출량 계산시 자율주유 시간은 2분으로 실내외 공기의 흡기는 하루를 기준 했다는 점을 고려할 때 자율주유가 Benzene의 노출과 관련한 주요한 미규모 환경들 중의 하나임을 시사한다. 또한 주유횟수를 고려할 때 자율주유와는 달리 주유소 근무자는 일반개인보다 훨씬 높은 방향족 VOC에 노출되므로 주유소 근무자의 건강을 보호하기 위한 대책이 VOC의 종합적 관리대상에 포함되어야 한다.

감사의 글

본 연구는 대구광역시의 일부자원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Bond, A. E., V. L. Thompson, G. C. Ortman, F. M., Black, and J. E. JR., Sigsby, 1986, Self service station vehicle refueling exposure study, In: Proceedings of the 1986 EPA/APCA symposium on measurement of toxic air pollutants. EPA, Research Triangle Park, NC. 458-466.
- Brodzinsky, R. and H.B. Singh, 1983, Volatile Organic Chemicals in the Atmosphere: An Assessment of Available Data, Environmental Sciences Research Laboratory, U.S. EPA, EPA-600/3-83-027(a).
- Clayton Environmental Consultants, Inc, 1983, Gasoline Exposure Study, Prepared for the American Petroleum Institute, API, Washington, DC.
- CONCAWE, 1987, A survey of exposures to gasoline vapor, CONCAWE, The Hague.
- Hartle, R. W. and R. J. Young, 1977, Occupational Benzene exposure at retail automotive service stations, Draft Report. Division of Surveillance, Hazard Evaluations and Field Studies, National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio. June 16.
- Higgins, C. E., 1987, Organic vapor phase composition of sidestream and environmental tobacco smoke from cigarettes, In Proceedings of the 1987 EPA/APCA Symposium on Measurement of Toxic and Related Air Pollutants, 140-151. APCA. Pittsburgh, PA.
- Hisham, M. W. M., and D. Grosjean, 1991, Methylchloroform and TetrachloroEthylene in Southern California, 1987-1990, Environ. Sci. Technol. 25(11), 1930-1936.
- Hodgson, A. T., K. Garbesi, R.G. Sextro, and J.M. Daisey, 1992, Soil-Gas Contamination and Entry of Volatile Organic Compounds into a House near a Landfill, J. Air waste Manage. Assoc. 277-283.
- Jo W. K., L. Berrafato, C. Pietarinen, and A. Digioia, 1988, Field Sampling for Volatiles at a Residential Site, 81st Annual Meeting of Air Pollution Control Association, Dallas, Texas.
- Jo, W. K., C. P. Weisel, and P. J. Lioy, 1990a, Chloroform exposure and the health risk and body burden from showering with chlorinated tap water, Risk Analysis, 10, 581-585.
- Jo, W. K., C. P. Weisel, and P. J. Lioy, 1990b, Routes of chloroform exposure and body burden from showering with chlorinated tap water, Risk Analysis, 10, 575-580.
- Jo, W. K., C. P. Weisel, and P. J. Lioy, 1990c, Routes of chloroform exposure from showering with chlorinated water, Proc. of the EPA/A&WMA International Symposium.
- Jo, W. K. and Y. M. Hwang, 1994, Chloroform in the air of indoor swimming pools and the outdoor air near the swimming pools in a city of Korea, J. of Korean Environmental Sciences, J. of Korean Environ. Sci. 3(3), 101-109.
- Jung, W. T. and D. H. Sohn, 1993, A simple and simultaneous Analysis of Volatile Halogenated Hydrocarbons in indoor air using personal sampler, J. Korea Air

- Pollution Research Association, Vol.9, 373-381.
- Levin, A., D. B. Fratt, A. Leonard, R. J. F. Bruins, and L. Fradkin, 1991, Comparative Analysis of Health Risk Assessments for Municipal Waste Combustors, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 41, 20-31.
- Lioy, P. J., 1990, Assessing total human exposure to contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 24(7), 938-945.
- Lioy, P. J., and J. M. Daisey, 1986, Airborne toxic elements and organic substances, *Environ. Sci. Technol.* 20(1), 8-14.
- Lioy, P. J., L. Wallace, and E. Pellizzari, 1991, Indoor/Outdoor, and Personal Monitor and Breath Analysis Relationships for Selected Volatile Organic Compounds Measured at Three Homes During New Jersey TEAM-1987, *J. of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 1(1), 45-61.
- Northeast States for Coordinated Air Use Management(NESCAUM), 1989, Evaluation of the health effects from exposure to gasoline vapors, Project Manager, M. J. Bradley. Final Report.
- Pellizzari, E. D., Perritt, K., Hartwell, T. D., Michael, L. C., Whitmore, R., Handy, R. W., Smith, D., and Zelon, H., 1987a, Total Exposure Assessment Methodology (TEAM) Study: Elizabeth and Bayonne, New Jersey; Devils Lake, North Dakota; and Greensboro, North Carolina. Vol. II Washington, DC : United States Environmental Protection Agency. EPA 600/6-87/002b. NTIS #PB 88-100078.
- Pellizzari, E. D., Perritt, K., Hartwell, T. D., Michael, L. C., Whitmore, R., Handy, R. W., Smith, D., and Zelon, H., 1987b, Total Exposure Assessment Methodology (TEAM) Study: Selected Communities in Northern and Southern California. Vol. III Washington, DC : United States Environmental Protection Agency. EPA 600/6-87002c. NTIS #PB 88-100086.
- Rappaport, S. M., S. Selvin, and M.A. Waters, 1987, Exposures to hydrocarbon components of gasoline in the petroleum industry, *Appl. Ind. Hyg.* 2, 148-154.
- Reggin, R. M., 1983, Technical assistance document for sampling and analysis of toxic organic compounds in ambient air, EPA-600/4-83-027, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina.
- Shah, J. J., and H. B. Singh, 1988, Distribution of Volatile Organic Chemicals in Outdoor and Indoor Air, *Environ. Sci. Technol.* 22(12), p. 1381-1388.
- Sigsby, J. E., Jr. S. B., Tejada, W. D. Ray, J. M., Lang, and J. D. Duncan, 1987, Volatile organic compound emissions from 46 in-use passenger cars, *Environ. Sci. Tech.* 21, 466-475.
- Summerhays, J., 1991, Evaluation of Risks from Urban Air Pollutants in the Southeast Chicago area, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 41, 844-850.
- Tironi, G., G. J. Nebel, and R. L. Williams, 1986, Measurement of vapor exposure during gasoline refueling, Prepared for the International Congress and Exposition, Society of Automotive Engineers(SAE) Technical Paper Series: No. 860087. SAE, Warrendale, PA.
- U.S. EPA, 1993, Staten Island/New Jersey Urban Air Toxics Assessment Project Report, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/902/R-93-001.
- Verschuern, K, 1983, Handbook of Environmental Data on Organic

- Chemicals. Van Nostrand Reinhold Comp. NY, NY; 1310.
- Wallace, L. A., 1988, Total Exposure Assessment Methodology (TEAM) Study: Summary and Analysis. Vol. 1, Washington, DC: United States Environmental Protection Agency. EPA 600/6-87/002a. NTIS #PB 88-100060.
- Wallace, L., W. Nelson, R. Ziegenfus, E. Pellizzari, L. Michael, R. Whitmore, H. Zelon, T. Hartwell, and R. Perritt, 1991, The Los Angeles TEAM Study: Personal Exposures, Indoor-Outdoor Air Concentrations, and Breath Concentrations of 25 Volatile Organic Compounds, *J. of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 1(2).
- Weisel, C. P., N. J. Lawryk, and P. J. Liroy, 1992, Exposure to emissions from gasoline within automobile cabins, *J. of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 2(1), 79-96.
- Weisel, C. P., W. K. Jo, and P. J. Liroy, 1992, Utilization of breath analysis for exposure and dose estimates of chloroform, *J. of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, Suppl. 1. 55-69.
- Wixtrom, R. N., and Stephen L. B., 1992, Individual and population exposure to gasoline, *J. of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 2(1), 23-78.