

# 환경 대기중 휘발성 유기화합물의 포집과 분석방법

## Sampling and Analytical Methods for the Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air

백성옥  
영남대학교 환경공학과

### 1. 서 론

최근들어 발암성 혹은 돌연변이원성에 관련된 환경요인의 영향에 관한 직접 혹은 간접적인 증거가 늘어감에 따라 대기환경에서 검출되는 화학적 발암성 물질에 많은 관심이 모아지고 있다. 수 많은 종류의 발암성 화학물질 중 특히 독성 유기화합물은 주변환경에 널리 분포되어 있을 뿐만 아니라 그 종류가 매우 다양하여 적절한 관리가 어렵고 또한 일반적으로 대기중에 극미량 수준으로 존재하므로 측정·분석이 어려워 그 위해성을 정확히 평가하기가 쉽지 않으므로 다른 물질보다 더 많은 연구와 관심의 대상이 되고 있다 (IARC, 1983; WHO, 1987; Calabrese & Kenyon, 1991; Field et al., 1992).

대기중 유기화합물들은 여러가지 측면에서 분류되고 있으나 각 물질의 존재 상(phase) 형태에 따라 휘발성(Volatile), 반휘발성(Semi-volatile), 비휘발성(Non-volatile)의 세 그룹으로 분류된다. 대체로 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOC)은 증기압이  $10^{-2}$  kPa 이상이며, 반휘발성 유기화합물(SVOC)은 약  $10^{-2}$ 에서  $10^{-8}$  kPa 정도, 비휘발성 유기화합물(NVOC)은  $10^{-8}$  kPa 이하의 증기압을 가지는 물질들이 해당된다 (Clements & Lewis, 1988). 여기서 VOC라 함은 탄소와 수소만으로 구성된 탄화수소류와 할로겐화 탄화수소, 질소나 황 함유 탄화수소 등 상온·상압에서 기체 상태로 존재하는 모든 유기성 물질을 통칭하는 의미로 사용되며 넓은 의미로는 반휘발성 유기화합물도 포함되게 된다.

본 기고에서는 환경 대기중에서 저농도 수준으로 존재하는 VOC의 환경학적 중요성에 대한 간략한 고찰과 함께 이들 물질의 측정방법에 대한 연구동향 및 향후 전망

에 대하여 고찰하고자 한다. 논의 대상 물질로는 환경학적 중요성의 측면을 고려하여  $C_6$  이하의 저분자 VOC에 대한 포집과 분석방법을 중점적으로 고찰하고 일반적인 VOC와는 측정분석의 원리에서 상당한 차이가 있는 알데히드류를 포함하는 카르보닐 화합물에 대해서는 VOC와 구분하여 별도로 평가하였다. 한편, 다환방향족 탄화수소와 같은 반휘발성 유기화합물의 측정방법은 물질의 종류에 따라 그 내용이 매우 방대하므로 지면관계상 본 기고에는 포함되지 않았다.

### 2. VOC의 환경학적 중요성

VOC의 환경학적 중요성은 일반적으로 두가지 측면으로 요약할 수 있다. 첫째는 방향족 탄화수소나 할로겐화 탄화수소류와 같이 그 자체로서 직접적으로 인체에 유해한 보건학적 측면 (WHO, 1987)과 둘째는 Aliphatic 탄화수소류 (특히 올레핀계)와 같이 그 자체로는 인체에 대한 직접적인 유해성은 크지 않으나 대기중에서 질소산화물의 광분해반응에 관여하여 이차적으로 오존과 알데히드류와 같은 산화성 물질의 생성을 유발하는 소위 광화학 스모그의 기인자(Precursors)로서의 역할을 들 수 있다 (Field et al., 1992).

이들 VOC는 그 종류와 발생원이 복잡다양할 뿐만 아니라 측정분석방법에 내재된 어려움으로 인하여 아황산가스나 분진과 같은 다른 일반적인 대기오염물질에 비해 여러가지 측면에서 적절한 관리가 힘든 항목으로 인식되어 왔다. 일반적으로 오존과 같은 옥시단트에 대한 환경기준이 마련되어 있는 한 그 기인물질인 탄화수소에 대한 환경기준설정의 필요성과 타당성은 오랫동안 논란의 대상이 되어온 사항으로서 국제적으로도 총탄화수소 혹은 비메탄계 탄화수소와 같이 VOC를 총괄하여 집합적으로

규정지는 환경기준의 실효성은 점차 퇴색되어 가고 있는 추세이다. 이와 같이 총탄화수소로서의 의미가 환경학적으로 퇴색해가는 것은 그 자체가 중요하지 않아서 가 아니라 수십·수백종에 이르는 탄화수소의 개별적인 거동과 유해성에 대한 정확한 이해가 뒷받침되지 않는 한 총탄화수소로서의 규제는 사실상 과학적이고 효과적인 제어수단이 되지 못하였기 때문이었다.

그러나 최근의 VOC연구에 대한 국제적인 추세는 환경 대기중 존재하는 극미량 유기물질의 포집과 분석기법의 급속한 발달에 힘입어 부분적이기는 하나 개별적인 탄화수소의 정성·정량이 가능하게 되면서 총탄화수소의 개념에서 나아가 개별적인 VOC물질들에 대한 관리가 수행되고 연구가 권장되고 있는 상황으로서 미국의 경우 오존과 함께 VOC를 최우선 연구과제 항목으로 선정하고 있으며 (Chan, 1993), 영국을 비롯한 유럽국가들도 향후의 가장 심각한 도시규모의 대기오염물질로서 VOC를 선정하여 연구를 집중권장하고 있는 추세이다 (Harison, 1993; Fisk, 1995).

우리나라의 경우 종래에는 총탄화수소로 규정하여 환경기준이 설정되어 있었으나 1993년에 개정된 새로운 환경기준안에서는 선진국의 일반적인 경향을 따라 탄화수소관련 항목이 삭제되었다 (한국환경과학연구협의회, 1993). 결과적으로 현행 대기환경보전법에서 규정된 VOC관련 항목은 자동차의 경우 총탄화수소로서, 고정배출원의 경우는 벤젠, 페놀과 포름알데히드만이 배출허용기준이 설정되어 있으며 몇몇 할로겐화 유기오염물질은 배출기준 없이 특정유해물질로서 포함되어 있다. 최근에 개정된 악취조사법에서 악취유발 유기물질 6개 항목에 대한 배출허용기준이 새로이 설정되어 법적인 규제·관리영역에 포함되어 있으나 현실적으로는 비록 배출허용기준이 마련된 VOC물질들에 대해서도 측정과 자료수집사례는 찾아 보기 힘든 상황이다. 더우기 올레핀계 탄화수소들을 포함하는 광화학 스모그 생성에 관여하는 VOC에 대한 자료수집 필요성에 대한 행정적 관리측면에서의 법적인 근거는 마련되어 있지 않다. 이러한 국내 동향은 표 1에 나타낸 바와 같이 미국의 경우 55개

Table 1. VOC listed in USEPA and European Union with respect of photochemical smog formation.

VOC	USEPA	E. U.	VOC	USEPA	E. U.
Acetylene	○	○	trans-2-Hexene	○	
Ethylene	○	○	cis-2-Hexene	○	
Ethane	○	○	Methylcyclopentane	○	
Propylene	○		2,4-Dimethylpentane	○	
Propane	○	○	Benzene	○	○
iso-Butane	○	○	Cyclohexane	○	
n-Butane	○	○	2-Methylhexane	○	
trans-2-Butene	○	○	2,3-Dimethylpentane	○	
1,3-Butadiene	○		3-Methylhexane	○	
1-Butene	○	○	2,2,4-Trimethylpentane	○	
iso-Butene	○		n-Heptane	○	○
cis-2-Butene	○	○	Methylcyclohexane	○	
Cyclopentene	○		2,3,4-Trimethylpentane	○	
iso-Pentane	○	○	Toluene	○	○
n-Pentane	○	○	2-Methylheptane	○	
2-methyl-2-Butene	○		3-Methylheptane	○	
3-methyl-1-Butene	○		n-Octane	○	
trans-2-Pentene	○	○	Ethylbenzene	○	○
Cyclopentane	○		m-Xylene	○	
1-Pentene	○		p-Xylene	○	
cis-2-Pentene	○	○	Styrene	○	
2,2-Dimethylbutane	○		o-Xylene	○	○
3-Methylpentane	○	○	n-Nonane	○	
2-Methylpentane	○	○	iso-Propylbenzene	○	
2,3-Dimethylbutane	○		n-Propylbenzene	○	
Isoprene	○	○	α-Pinene	○	
4-methyl-1-Pentene	○		1,3,5-Trimethylbenzene	○	○
2-methyl-1-Pentene	○	○	β-Pinene	○	
n-Hexane	○	○	1,2,4-Trimethylbenzene	○	○

VOC가 오존생성 기인자로서 1990년 개정된 Clean Air Act와 관련하여 USEPA가 마련한 Air Toxic Program의 Title 1에 등재되어 있으며 (Patrick, 1994), 유럽공동체에서도 26개 VOC를 각국의 자료수집 우선 권장항목으로 선정하고 있는 점 (Tsani-Bazaca & Saeger, 1993)을 고려할 때 매우 큰 차이를 보인다고 할 수 있다.

따라서 VOC관리에 대한 국내의 동향을 요약하면 환경기준의 설정에 있어서는 국제적인 추세를 따르고 있는 듯하나 실질적으로는 총탄화수소를 대체할 법적, 행정적인 뒷받침이 마련되지 못하고 있어서 사실상 이들 물질들에 대한 환경 대기중의 대기화학적 측면에서의 거동에 관한 이해와 일반대중의 폭로수준 (Exposure Level) 및 위해성평가 (Risk Assessment)를 위한 기본자료는 전무한 실정이며 기존의 연구와 조사가 빈약한 상황에서 빠른 시일내에 VOC에 대한 효과적인 관리지침이 마련되기를 기대하기는 어려운 실정으로 판단된다.

**3. VOC의 시료포집방법**

환경 대기중 존재하는 VOC의 포집법은 크게 나누어 현장에서 시료의 포집과 분석을 동시에 병행하는 On-Line 측정법과 Canister와 같은 적정용기를 사용하여 VOC 함유공기를 직접포집하는 방법, 그리고 흡착제나 흡수액과 같은 포집매체를 사용하는 방법으로 구분할 수 있다 (그림 1). 이처럼 여러 종류의 포집방법에서 적합한 방법을 선택하기 위해서는 실험목적과 용도, 분석대상물의 성상, 습도와 기온, 포집대상물의 농도 범위 등과 같은 측정 장소의 환경 등을 특별히 고려해야 한다. 그림 1에 나타난 바와 같은 여러 가지 포집방법 중에서도 일반적으로 가장 많이 이용되고 있는 시료포집방법으로는 Canister를 이용하여 공기를 직접 포집하는 방법

과 흡착튜브를 이용한 Active Sampling 방법을 들 수 있다.

**3.1 On-line 측정법**

On-Line 측정법은 도입부에 일정 형태의 저온응축 장치를 갖춘 GC를 산용합으로서 공기를 직접 포집하여 포집현장에서 바로 분석하는 방법으로 비교적 최근에 개발된 방법이다. 이 방법은 시료의 저장에 필요 없으며 포집 즉시 분석이 가능하다는 장점이 있으나 포집현장에 GC와 같은 분석기계와 저온응축단계의 설치시 사용되는 액체냉매 등을 구비해야 한다는 단점으로 인해 다양한 종류의 실험에 광범위하게 적용되지 못하고 사용범위가 제한되어 있는 실정이며 흔히 이동측정차량을 이용한 현장조사에서 많이 이용된다.

**3.2 용기포집법**

Canister와 같은 적정용기를 이용하여 포집매체의 사용없이 공기를 직접 포집하는 방법은 VOC의 포집에 있어서 표준적인 방법으로 인식되고 있으며 현재는 미국 EPA의 환경오염공정시험법인 TO-14번에서 일반환경 대기중 VOC의 분석방법으로 사용되고 있다. 특히 미국의 경우 TAMS (Toxic Air Monitoring System) network와 같은 전국적인 VOC 관측에서 이 방법을 이용하고 있다 (Evans et al., 1992). 여러 종류의 canister중 가장 상용적으로 이용된 스테인레스 스틸 canister는 미국 워싱턴 주립대학에서 Rasmussen 박사가 장기간에 걸쳐 미량가스의 배정 농도를 평가하기 위해 실행된 연구로부터 개발 되었다. 용기의 표면은 포집대상물질의 흡착을 방지하기 위하여 일반적으로 SU-MMA 코팅 혹은 이와 유사한 표면처리과정을 통하여 불활성물질로 코팅된다. 용기의 재질은 304 스테인레스 스틸로 이루어져 있으며 유입구 부분은 일반적으로 Nupro SS-4H라는 특수 금속으로 되어 있다.

Canister와 같이 적정용기를 사용하여 직접 공기를 포집하는 방법은 포집대상물에 대한 용기의 안정성이 가장 중요한 문제로 작용한다. 특히 포집대상물이 산화물, 질화물, 황화물을 함유했거나 극성물질일 경우에는 용기 내부의 표면과 반응함으로써 artifact 생성과 상당한 시료손실이 야기될 수 있다 (Gholson et al., 1990). 따라서 이와 관련된 많은 연구가 진행되어 왔으며 여기에는 용기의 재질과 포집대상물질의 성질, 용기내부표면의 특수처리 및 수분의 함유 등이 주요 변수로 작용한다. 현재까지 PTFE나 알루미늄과 같은 여러 가지 재질이 이용되었으나 스테인레스 스틸이 VOC의 포집에 가장

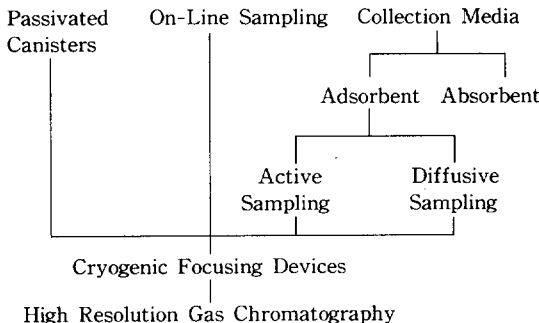


Fig. 1. Sampling methods for VOC in ambient air.

안정한 용기로 알려졌다 (Gholson et al., 1989). 그러나 일반적으로 canister와 같이 용기를 사용하는 포집법은 일반적으로 비극성 물질을 대상으로 사용되며 특히 SUMMA 코팅된 canister를 사용하는 미국 EPA의 TO-14 (Winberry et al., 1988)에서도 표 1에 나타난 것처럼 주로 비극성 VOC들을 대상으로 하고 있으며 이들 VOC들은 스테인레스 스틸 canister에서 적어도 7일간은 안정한 것으로 알려졌다 (Oliver et al., 1986).

이와 같이 용기포집법이 포집대상물질을 비극성물질로 선정하는 것은 주로 시료에 대한 용기 내부벽면의 흡착문제에 기인하며 이외에도 미국 EPA Methods TO-14의 경우에는 시료의 수분제거 과정에서 사용되는 Nafion tube가 극성화합물의 농도에 영향을 미치는 것으로 나타났기 때문이다 (McClenny et al., 1991). 결국 canister의 안정성 문제에서 용기 내부 벽면의 흡착으로 인해 야기되는 시료의 손실은 canister sampling의 가장 큰 단점으로 지적되며, 여기에는 포집대상물의 극성과 휘발성, 수분 및 포집대상물 각각의 농도에 따라 그 영향의 정도가 다른 것으로 알려져 있다 (McClenny et al., 1991; Gholson et al., 1990).

Canister를 이용한 포집장치의 구성은 단지 canister만을 사용하는 가장 간단한 형태와 24시간이나 혹은 그 이상의 연속적인 시료포집을 위한 용도로 일정유량조절장치와 Weather Shielding을 갖춘 보다 복잡한 형태 등이 있다. 일반적으로 In-line 펌프를 option으로 설정할 수 있는 canister sampling장치에는 펌프로 인한 시료의 오염 및 기계적 결함이나 누기가 발생할 수 있기 때문에 포집장치에서 펌프가 없는 passive mode를 많이 이용한다 (Singh et al., 1992). 이러한 sampling train은 사용하기 전에 분석대상물질에 대한 오염이나 손실을 야기시키지 않는지의 여부를 반드시 점검해 보아야 하며 이것은 분석대상물질의 표준혼합물질을 실제포

집조건에서 포집하여 분석해 봄으로써 판정할 수 있다. 이러한 점검과정은 미국 EPA의 TO-14에서 측정자료의 QC과정으로 규정되어 있다.

공기중 VOC를 포집하기 위해 canister를 사용할 경우에는 다른 종류의 포집법 (특히 흡착제를 이용한 포집법)과 비교하여 여러 가지의 장점과 단점이 있다. 이것을 표 2에 나타내었는데 다른 방법과 비교하여 가장 두드러진 특징은 역시 공기를 포집매체의 사용없이 직접 포집하는데 있다. 따라서 흡착관을 이용한 포집시 가장 큰 단점으로 지적되는 시료의 breakthrough가 야기되지 않으며 포집된 시료에 대한 탈착과정이 필요없다 (McClenny et al., 1991). 또 canister와 같은 용기를 사용하기 때문에 흡착관포집법이 하나의 시료에 대해 분석기회가 단 한번 뿐인 것에 비하여 반복 분석이 가능하여 분석 결과의 불확실성을 낮출 수도 있다 (Gholson et al., 1989). 이와 같은 장점에도 불구하고 용기이용 포집법은 몇가지 단점을 가지고 있는데 가장 주의해야 할 것은 시료의 오염문제이다. Canister는 sampling train에서 가장 뒷부분에 위치하기 때문에 앞부분에 구성되는 여러 가지 포집관련장치로 부터 인위적인 오염이 야기될 수 있으며, 다른 포집방법과 비교하여 경제적 비용이 다소 크고 분석범위가 제한되어 있다는 단점이 있다. 이외에도 포집유량이 흡착관 포집법에 비하여 제한되어 있으며 시료에 포함된 수분문제를 고려해야 한다. 특히 포집시 시료에 포함된 수분은 저장시 포집된 시료의 손실을 억제하는 효과도 있다고 알려져 있으나 분석시에는 분석대상물질의 GC체류시간에 영향을 미치며 GC의 오븐을 영하의 저온에서 사용할 경우에는 칼럼에 block이 형성되어 운반가스의 흐름을 방해할 수도 있다. 따라서 canister를 사용한 VOC의 분석에서는 시료 중 포함된 수분의 제거문제를 반드시 고려해야 한다.

Table 2. Advantages and disadvantages of canister sampling.

Advantages	Disadvantages
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ No breakthrough of target compounds</li> <li>○ Relatively ease to take grab-samples</li> <li>○ No artifacts (if well cleaned)</li> <li>○ No thermal desorption needed</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ easy to be contaminated</li> <li>○ Significant initial cost</li> <li>○ Not generally applicable to polar VOC</li> <li>○ Limited sample volume compared to sorbents sampling</li> <li>○ Controlled storage conditions of temperature, pressure and RH are required</li> <li>○ Bulky compared to sorbent tubes</li> <li>○ The sampling procedure is hard to automate</li> </ul>

**3.3 포집매체이용법**

포집매체를 이용하여 환경 대기중 VOC를 포집하는 방법에는 일반적으로 흡수액을 이용하는 임핀저법과 입상흡착제를 이용하는 흡착관포집법으로 분류할 수 있다. 특정 유도시약을 함유한 흡수액을 이용하는 임핀저법은 주로 유기용매로 된 흡수액을 사용하는 관계로 시료의 증발손실율이 크며 사용하기가 까다로워 포름알데히드나 아세트알데히드 등과 같은 저분자 카르보닐계 화합물들에 그 사용이 제한되어 왔으며, 방향족과 같은 보다 일반적인 VOC에 대해서는 상대적으로 분석의 감도를 높일 수 있고 사용범위가 다양한 흡착제를 이용하는 흡착관포집법이 보다 폭넓게 이용되고 있다. 최근에는 포름알데히드나 아세트알데히드 등의 카르보닐계 화합물의 경우에도 임핀저법의 사용 대신 특정유도시약을 코팅시킨 흡착제를 이용하는 경향이 두드러지고 있다 (Arnts & Tejada, 1989; Sirju & Shepson, 1995).

흡착관 포집방법은 유리나 스테인레스 스틸로 만들어진 관에 입상흡착제를 충전시킨 흡착튜브를 이용하며 이러한 형태의 포집법은 다시 펌프를 이용하여 공기를 흡입시킴으로서 공기중 VOC를 흡착제에 흡착시켜 포집하는 방법 (active sampling)과 오염물질의 농도구배에 따른 확산성을 이용하는 diffusive (혹은 passive) sampling법으로 구분된다.

간단하게 물질의 확산과 침투라는 두 원리에 기초한 passive sampler는 두 가지의 중요한 구성성분으로 이루어져 있는데 전반부는 확산에 대한 경계물과 포집, 흡착을 위한 매개물이며 끝부분은 물과 흡착 페이퍼나 흡착수지를 포함해서 포집대상물에 대한 강한 친화력을 가진 물질들로 구성되어 있다. 이들 diffusive 샘플러들은 대기중의 수분에 많은 영향을 받으며 특히 membrane 계통의 샘플러들은 포집하려는 분석대상물에 대하여 표준대기상에서의 정확한 보정 (calibration)을 필요로 한다. 일반적으로 diffusive sampling은 주로 작업장 환경과 같은 특정 환경에서 사용되어 왔으나 최근에는 실내 환경이나 일반 환경 대기중의 장기간의 샘플링에도 이용되어 왔다 (Cohen et al., 1989; Brown et al., 1992; Fellin & Otson, 1994). 특히 이 방법은 타방법과 비교하여 경비가 저렴하고 사용하기 쉽다는 장점이 있으나 가장 큰 문제점은 포집대상물에 대한 diffusive 포집관의 uptake rate에 따른 부정확성을 들 수 있다 (이것은 포집대상물 각각에 대하여 모두 다르며 정확함을 찾아내기 위해서는 약 4~6주 정도의 시간이 소모된다). 따라서 이러한 단점으로 인해 측정자료의 상호 비교가 어려우며 상대적으로 농도단위를 비교적 쉽게 산

출할 수 있는 active sampling법에 비해서 여러 가지 이용상의 제한점이 많은 것으로 알려져 있다.

**3.4 VOC 시료포집용 흡착제의 종류와 특성**

VOC 시료 포집을 위한 흡착제의 성능은 일반적으로 포집대상물질에 따라 다르게 나타나므로 포집대상물에 적합한 흡착제를 선정하는 것이 매우 중요한 관건이 된다. 이들 VOC 포집용 흡착제의 종류는 포집대상물의 휘발성 (혹은 극성)에 따라 강 (strong)한 흡착제와 약 (weak)한 흡착제로 나누어지며 또한 제질에 따라 고분자 흡착제와 카본계 흡착제로 분류하기도 한다. 표 3에는 여러 가지 종류의 흡착제의 특성과 포집대상범위 등을 요약하여 수록하였다.

Table 3. Characteristics of various adsorbents.

Adsorbent	Analyte Range	Max. Temp(°C)	Strength
Carbotrap C	n-C <sub>8</sub> to n-C <sub>30</sub>	> 400	Weak
Tenax GR	n-C <sub>7</sub> to n-C <sub>30</sub>	> 400	Weak
Carbotrap	(n-C <sub>4</sub> )n-C <sub>5</sub> to n-C <sub>14</sub>	> 400	Medium
Chromosorb 102	n-C <sub>5</sub> to n-C <sub>12</sub>	250	Medium
Chromosorb 106	bp 50 °C to 200 °C	250	Medium
Porapak Q	n-C <sub>5</sub> to n-C <sub>12</sub>	250	Medium
Porapak N	n-C <sub>3</sub> to n-C <sub>8</sub>	150	Medium
Spherocarb	bp -30 °C to 150 °C	> 400	Strong
Caebosieve SIII	(C <sub>2</sub> )C <sub>3</sub> to n-C <sub>6</sub>	> 400	Strong
Molecular Sieve	bp -60 °C to 80 °C	350	Strong
Charcoal	bp -80 °C to 50 °C	> 400	Strong

과거에는 활성탄이 많은 연구자들에 의해 폭 넓게 사용되어 왔으나 강한 흡착력과 흡착된 물질의 부분적인 분해로 인하여 ppb의 농도범위에서는 회수율이 매우 낮은 단점을 지니고 있다고 알려져 있다 (Rothweiler et al., 1991). 따라서 1980년대 이후에는 Tenax와 같은 고분자계통 흡착제가 VOC 측정에 주로 사용되어 왔는데 이러한 종류의 흡착제는 고휘발성 VOC에 대해서는 보유유량 (retention volume)이 적다는 단점이 있다 (Rothweiler et al., 1991). 특히 Tenax는 가장 잘 알려진 고분자 흡착제중의 하나로서 지금까지 여러 연구자들에 의해 artifact의 형성문제, 보유유량, 열탈착, passive sampling에의 이용 등과 같은 측면에서 폭넓게 그 성능이 평가되어 왔다 (Walling et al., 1986;

Ligocki & Pankow, 1985; Cao & Hewitt, 1993). Tenax는 열에 대해 상대적으로 높은 안정성과 비교적 광범위한 포집대상범위(보통 n-C<sub>7</sub>에서 n-C<sub>26</sub>), 우수한 흡착·탈착능과 수분에 대한 소수성 등 많은 장점을 지니고 있다. 그러나 다른 고분자 흡착제와 같이 특히 저분자량의 휘발성 VOC에 대하여 상대적으로 보유유량이 적으며 몇몇 포집대상물에 대해서는 artifact가 형성되는 것으로 알려져 있다(Walling et al., 1986). Tenax의 종류는 Tenax GC에서부터 현재에는 Tenax TA, Tenax GR 등 여러 종류가 개발되었으며 TA의 경우 350 °C까지 열적으로 안정하며 GR은 400 °C 이상의 고온에서도 안정성을 유지한다.

고분자계통 흡착제와는 달리 비교적 최근에 개발된 흡착제로서 열적으로 흡착능을 개선시켜 유기물에 대해 친화성을 증가시킨 카본계 흡착제를 들 수 있다. 이 종류에는 Carbotrap과 Carbo-black, Carbosieve-S 등이 포함되며 일반 환경 대기중에 존재하는 물리화학적 성상이 서로 다른 여러 종류의 VOC에 대해 보다 일관성 있는 흡착능과 보유능을 나타낸다고 알려져 있다(Bianchi & Varney, 1993). 카본계 흡착제 중 특히 Carbotrap은 20/40 mesh의 크기로 인해 압력의 손실이 적으며 물에 대해 소수성을 지녀 습도가 높은 샘플링 환경에서도 사용이 가능하다. 또 고분자 흡착제와는 달리 비표면적(대체로 100 m<sup>2</sup>/g 정도)이 커서 보유유량

이 상대적으로 크며 포집대상범위가 n-C<sub>4</sub>에서 n-C<sub>14</sub>까지이고 최대가열온도가 400 °C로서 열적으로도 매우 안정하다. 그리고 Carbosieve-S의 경우에는 끓는점이 대략 -60 °C에서 80 °C 정도인 저비점의 포집대상물에 대해서 사용되며 역시 400 °C까지 안정성을 유지한다.

공기중 VOC의 포집을 위해 흡착제를 이용할 경우 각 흡착제가 가지는 단점을 보완하고 포집대상범위를 보다 폭 넓게 하기 위하여 성질이 서로 다른 두 종류 이상의 흡착제를 연계하여 사용하는 경우도 있다(Bianchi & Varney, 1993; Chan et al., 1990; Heavner et al., 1992). 이 경우에는 반드시 약한 흡착제를 앞부분에 위치시키며 강한 흡착제를 그 뒷부분에 위치시켜야 한다. 또 흡착된 시료의 탈착방법으로 열탈착을 이용할 경우에는 열에 대한 사용흡착제의 안정성을 반드시 고려해야 한다.

VOC의 포집에 사용되는 흡착제는 분석대상물질을 강하게 흡착하여 보유능이 큰 반면에 탈착시에는 흡착된 시료를 100% 탈착시킬 수 있는 특성을 가져야 한다. 이를 위해서는 보통 포집대상물에 대한 흡착제의 보유유량이 이용되며 대체로 흡착제 1g당 100 L 이하일 경우에는 그 포집대상물에 대하여 부적당한 흡착제로 판정한다. 특히 흡착제의 사용에서 흡착제의 종류 뿐만이 아니고 그 사용량에도 세심한 주의를 기울여야 하는데, 파과(breakthrough)용량을 고려할 때 일반적으로 흡착제

Table 4. Retention volumes and safety sampling volumes (SSV) of Tenax and Sphercarb.

Adsorbent	Compound	Boiling Point (°C)	Retention volume(L)	SSV(L)	SSV/g	Desorption Temperature (°C)
Tenax	Hexane	69	6.4	3.2	16	110
	Octane	125	160	80	390	140
	Benzene	80	12.5	6.2	31	120
	Toluene	111	76	38	90	140
	Styrene	145	600	300	1500	160
	Carbontetrachloride	76	12.4	6.2	31	120
	Ethylacetate	71	7.2	3.6	18	120
	Methylethylketone	80	6.4	3.2	16	120
	Butanol	118	10	5	25	120
	Aniline	184	440	220	1100	90
Sphercarb	Butane	-0.5	1640	820	2700	270
	Pentane	35	63 K	30 K	100 K	335
	Hexane	69	3.9 M	2 M	7 M	390
	Benzene	80	1 M	500 K	1700 K	375
	Dichloromethane	40	395	200	700	250
	1, 1, 1-trichloroethane	74	17.6 K	8 K	27 K	290
	Methanol	65	264	130	430	340
	Ethanol	78	6900	3500	12 K	370

량이 많을 수록 바람직한 것으로 여겨지나 분석을 위한 탈착과정에서 불완전한 탈착이 일어날 수도 있기 때문에 반드시 흡착제의 양이 많다고 해서 유리하다고 할 수는 없다. 특히 검출한계 문제에 저촉되지 않는 한 흡착제의 양이 적으면 상대적으로 artifact가 형성될 가능성이 줄어들 수 있다는 장점도 있다. 따라서 실험계획 수립시에 적절한 흡착제 사용량을 결정하는 것은 매우 중요한 단계이며 문헌조사를 통한 이론적인 보유유량을 이용하거나 경험적으로 추정된 보유유량을 기준으로 하여 이를 결정하여야 한다. 일례로 VOC시료의 포집에 많이 이용되는 흡착제인 Tenax (C<sub>6</sub> 이상)와 Spherocharb (C<sub>2</sub> 이하)의 보유유량과 시료포집 안전용량 (Safety Sampling Volume, 보유유량의 절반으로 정의됨)에 대한 자료를 표 4에 나타내었다.

**3.5 탈착방법**

입상흡착제를 이용한 흡착관 포집법을 사용하여 공기중 VOC를 포집했을 때는 분석을 위하여 흡착된 시료의 탈착과정이 반드시 필요하다. 지금까지 흡착제의 탈착방법으로는 용매추출법과 열탈착법이 주로 이용되고 있다. 용매추출법은 시료의 탈착에 극성 혹은 비극성의 용매를 사용하며 주로 작업장 환경과 같이 특정환경에서는 이용할 수 있으나 VOC의 농도가 ppb단위의 저농도인 일반환경대기중에서는 부적합하다. 이것은 용매추출법이 열탈착법에 비해서 분석감도가 약 2000배 이상이나 떨어지는데 주원인이 있다 (Perkin Elmer, 1991). 이외에도 용매추출법은 CS<sub>2</sub>와 같은 용매를 사용하기 때문에 보건학적으로 위험하며 특히 크로마토그래피 분석시에 나타나는 용매의 피크는 분석감도문제와 함께 용매추출법의 가장 큰 단점으로 지적할 수 있다.

이와는 상대적으로 열탈착법은 분석감도가 뛰어나 일반 환경 대기중 저농도로 존재하는 VOC의 분석에 이용할 수 있으며 탈착과정의 자동화가 쉽고 흡착튜브의 탈착효율을 쉽게 확인할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 열탈착법을 사용할 때는 사용흡착제와 분석대상물질의

열에 대한 안정성을 반드시 고려해야 하며 만약 분석대상물질이 탈착을 위해 가한 열에 대해 불안정하거나 강한 반응성을 가졌을 경우에는 시료의 손실이 생길 수도 있다 (Rothweiler et al., 1991).

공기중 VOC의 포집에 사용되는 흡착관 포집법의 여러 가지 장점과 단점을 표 5에 요약하였다. 이 방법은 흡착제의 선택에 따라 분석대상물질을 선택적으로 포집하여 방해물질을 줄일 수 있으며, canister를 사용하는 방법에 비하여 분석 대상물질의 범위가 비교적 광범위하고 이용상 편리한 이점이 있다. 반면에 시료포집 중 분석대상물질에 대하여 breakthrough가 일어날 수 있으며 저장이나 탈착과정 중에 Artifact가 형성될 수 있다는 단점이 있는데, 특히 artifact는 흡착제와 포집물질의 화학반응에 의하여 형성되며 흡착제의 종류와 산화물의 존재 등에 영향을 받는다 (Walling et al., 1986). 지금까지 이용되어 온 여러 흡착제 중에서 Tenax의 artifact형성문제는 여러 연구자들에 의해 비교적 자세하게 연구되어 왔으며 특히 오존과 반응하여 benzaldehyde라는 artifact를 생성하는 것으로 알려져 있다. 또 다른 단점으로는 용기포집법이 하나의 시료에 대하여 여러 번의 분석이 가능한 반면 흡착관 포집법은 하나의 시료에 대하여 분석의 기회가 제한되어 있다는 단점이 있다. 또한 공기를 직접 포집하지 않고 흡착제라는 포집매체를 사용하기 때문에 C<sub>2</sub> 이하의 저분자 VOC의 포집에 대해서는 부적합하다는 단점도 있다.

**4. VOC의 분석방법**

**4.1 표준시료의 주입**

일반적으로 가장 정확한 calibration을 위해서는 표준물질의 주입을 실제 시료와 가장 유사하게 할 필요가 있다. 예를 들어 공기중 VOC의 포집에 흡착제를 이용한 방법을 규정하고 있는 USEPA의 Method TO-1과 TO-2에 의하면 표준물질을 분석장치로 주입하는 방법으로서 액체상 표준시료를 직접 주입하는 방법 (dire-

**Table 5. Principal advantages and disadvantages of adsorbent tube sampling.**

Advantages	Disadvantages
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Ease to collect selectively</li> <li>○ Convenient, Small, Portable</li> <li>○ Suitable for wide range of analytes, both polar and apolar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Inadequate blank correction</li> <li>○ Formation of artifact</li> <li>○ Not suitable for C<sub>2</sub></li> <li>○ One sample per tube</li> <li>○ Breakthrough for analyte during sampling</li> <li>○ Compounds migration into or out of the sorbent's internal structure</li> </ul>

ct injection)과 흡착제 튜브에 시료를 주입한 후 실제 시료와 같은 방법으로 취급하는 방법 (spiked injection)의 2가지 방법을 설명하고 있다 (Winberry et al., 1988). 반면에 저온응축트랩을 사용한 TO-3번이나 스테인레스 스틸 canister를 사용한 TO-14번의 경우에는 포집매체를 사용하지 않고 기체상 표준물질을 실제 시료의 분석과 동일하게 저온응축트랩이나 canister를 이용하여 분석하는 방법을 규정하고 있다. 이 경우 calibration은 기체상의 표준물질의 사용을 원칙으로 하며 표준물질의 분석은 실제 시료와 가장 유사한 방법으로 실행하게 된다. 따라서 calibration방법은 실제 시료의 포집과 분석방법에 따라 달라진다고 볼 수 있다.

환경 대기중 VOC의 분석시 calibration에는 기체상의 표준물질을 원칙으로 하나  $C_6$  이상의 비교적 고분자 VOC의 경우에는 액상의 표준물질도 상용적으로 사용되고 있다. 이처럼 액상의 표준물질을 사용할 경우에는 일반적으로 기체상으로 기화시켜 분석장치로 주입하는 방법이 이용되고 있다 (Winberry et al., 1988). 만약 액상의 표준물질을 그대로 사용할 경우에는 실제 시료가 기체상으로 주입되는 것에 반하여 시료주입 후의 어느 정도의 시료손실 가능성을 완전히 배제할 수는 없으며 특히 분석시 나타나는 용매의 피크는 분석대상물질의 정확한 정성과 정량에 적지 않은 문제점을 유발할 수 있다.

환경 대기중 VOC의 포집방법으로 많은 연구자들이 상용적으로 사용하고 있는 흡착관 포집방법의 경우 미국 EPA Method TO-1에서 나타난 직접주입식 보다는 GC의 충전칼럼 injector를 이용하여 시료를 흡착제 함유 튜브로 spiking하는 방법이 이론적으로 더 정확할 수 있으므로 권장되고 있다 (Heavner et al., 1992). 이 방법은 액상의 표준물질을 injector로 직접 주입시켜 미리 설정된 injector의 온도와 injector내부로 흐르는 운반가스로 인하여 액상의 표준물질은 기체상으로 기화하여 흡착튜브에 흡착된다. 그러나 이 방법을 이용할 때는 흡착제의 종류에 따른 용매의 선택, injector의 온도, 운반가스의 유량, 주입 시간 등을 고려하여야 하며 이와 같은 조건의 설정에 따라 야기될 수 있는 표준물질의 손실을 반드시 점검해야 한다.

#### 4.2 저온응축단계

일반적으로 환경 대기중에 존재하는 VOC는 ppb 단위의 저농도로 존재하므로 GC 칼럼으로의 도입 전단계에서 시료를 농축시켜 분석의 감도를 높여줄 필요가 있다. 이를 위해서는 실온에서 흡수액 혹은 흡착제 등을 이용하여 트랩을 설정하거나 U자 형태나 직선상의 open

혹은 packed tube로 trap을 설정하여, 액체냉매나 전자적 장치 등을 이용하여 trap을 극저온으로 유지함으로써 분석대상물질을 응축시키는 저온응축단계가 필수적으로 구비되어야 한다.

공기중 VOC의 포집방법에서 저온응축법의 사용은 USEPA의 TO-3번에서도 이용되고 있으나 시료의 포집과정 중 수분의 처리문제로 인해 매우 큰 제약성을 지니고 있다. 일례로 25 °C 온도에서 상대습도가 50%인 공기를 1 L 포집했을 경우에 약 10 mg의 얼음이 생성되는 것으로 알려져 있다 (McClenny et al., 1984). 시료 중 수분은 농축 트랩이나 분석 칼럼을 막음으로써 운반가스의 흐름을 방해하게 되어 분석과정의 문제점으로 작용할 수 있다. 특히 canister를 이용하는 미국 EPA의 TO-14번의 경우에는 시료의 포집단계에서 농축과정이 없으므로 분석의 감도를 높이기 위해 반드시 저온응축방법을 사용해야 하는데 이 경우에도 시료에 함유된 수분은 분석결과에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 Nafion tubing이나 Nafion permeable membrane dryer 등을 이용하여 수분을 제거하는 방법들이 사용되고 있으나 이들 방법 역시 분석대상물질 중 특정성분 (특히 극성물질)의 손실문제와 시료의 인위적 오염, 몇몇 물질에 대한 분석시 체류시간의 변화와 같은 단점을 지닌 것으로 알려져 있다 (Winberry et al., 1988; Burns et al., 1983). 따라서 미국 EPA에서는 시료의 수분으로 인한 영향제거를 위해 종래의 방법을 개선한 TO-15를 현재 검토 중에 있으며 조만간 공포될 예정으로 있다.

공기중 VOC의 분석에서 저온응축법의 용도는 분석전에 시료의 농축을 통해 분석의 감도를 높일 목적 이외에도 분석시 피크의 분리능을 높이기 위한 방법으로도 이용된다. 특히 입상흡착제를 이용하여 시료를 농축·포집했을 경우에는 상용적으로 열탈착법이 이용되어 왔으며 분석 칼럼으로의 주입전에 저온응축단계가 설정되게 된다. 만약 저온응축단계가 설정되지 않고 시료의 탈착 즉시 분석 칼럼으로 주입되게 된다면 분석된 피크의 폭이 넓어짐으로서 분리능이 떨어져 정확한 정성과 정량이 불가능하게 된다. 이러한 사실은 지금까지 여러 연구자들의 보고에도 잘 나타나 있는데, 특히 Rijks et al. (1979)은 방향족 VOC를 대상으로 -50 °C의 capillary 칼럼으로 된 저온응축트랩을 사용하여 저온응축단계가 설정된 경우와 설정되지 않은 경우를 비교한 결과 전자가 후자에 비해 탁월한 분리능을 나타낸다는 점을 입증하였으며 또한 피크의 분리능은 분석대상물의 휘발성과 저온응축시의 온도와 시간, 트랩의 설정에 사용한 ca-



pillary 칼럼의 길이와 필름의 두께, 온도 증가를 등에 큰 영향을 받는다고 보고하였다.

VOC의 분석과정에서 저온응축장치의 위치는 일반적으로 시료의 주입단계와 분석 칼럼 사이에 위치하며 트랩의 형태는 크게 나누어 capillary tube형과 packed tube형으로 구분된다. 실험계획 수립시에는 capillary tube형의 경우 관의 길이와 필름의 두께, packed tube형일 경우는 충전된 흡착제의 양과 종류 및 충전층의 길이 등이 중요한 변수이며, 이외에도 온도설정 및 저온응축시간에 따라 분석시료의 심각한 breakthrough가 야기될 수 있으므로 이들 사항들을 종합적으로 고려하여야 한다. 일반적으로 많이 사용되는 저온응축장치는 capillary tube로 구성된 트랩으로서 액화질소나 아르곤과 같은 액체냉매를 사용하여  $-150^{\circ}\text{C}$  이하의 극저온 상태로 유지하는 형태를 취하고 있다. 이 방법은 지금까지 여러 연구자들에 의해 실험적으로 연구가 되어 왔으며 현재에도 VOC의 분석에 광범위하게 사용되고 있다 (McClenny et al., 1991; Evans et al., 1992). 이러한 형태의 저온응축장치는 capillary tube의 사용으로 인해 응축된 시료를 매우 빠른 속도로 재탈착할 수 있으므로 분리능을 보다 증가시킬 수 있다. 그러나 시료 중 포함된 수분의 응축으로 인해 capillary tube가 막힐 수 있는 단점이 있으며 액체냉매의 사용으로 인해 경제적 비용이 크며 취급이 용이하지 않다는 단점도 있다. 반면에 액체냉매의 사용없이 전자적 장치를 사용하여 저온응축트랩을 설정하는 방법을 이용할 경우에는 capillary tube 대신 packed tube를 이용할 수 있으므로 수분으로 인한 문제가 상대적으로 적으며 경제적이고 취급이 용이하다는 장점이 있다.

그러나 흡착제를 시용할 경우에는 상대적으로 재탈착 시간이 길어지게 되며 이러한 문제를 보완하여 분리능을 높이기 위해서는 시료의 breakthrough가 생기지 않는 범위내에서 가능한 한 소량의 흡착제를 사용해야 한다는 제한 요인도 있다.

### 4.3 분석칼럼의 선정

GC에 사용되는 분석칼럼은 일반적으로 capillary 칼럼과 충전칼럼의 두 가지 종류로 나누어 볼 수 있다. 충전칼럼은 ppb수준의 저농도로 존재하는 일반환경대기 중 수많은 종류의 VOC를 분석하기에는 분리능이 떨어지기 때문에 상대적으로 분리능이 우수한 capillary 칼럼이 주로 사용되고 있다. Capillary 칼럼은 분석대상 물질에 따라 고정상의 종류, 칼럼의 길이, 필름의 두께 등이 달라지며 현재 상업적으로 실용화된 capillary 칼

럼의 종류는 상당히 다양하나 일반적으로 고정상의 종류에 따라 분류될 수 있다.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ 이 고정상으로 이용되는 PLOT칼럼은 휘발성이 매우 강한  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 까지의 저분자물질의 분석에 주로 이용되며  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{40}$ 까지는 고정상이 비극성물질로 이루어진 BP1, DB1 칼럼이 광범위하게 이용되어왔다.

### 4.4 검지기의 선정

GC에 사용되는 검지기는 일반적으로 FID, ECD, PID, NPD 등과 같은 비선택형과 원자분광기, 질량분석기 (Mass Spectrometer)와 같은 선택형 검지기로 나눌 수 있다. 이처럼 여러 가지 종류의 검지기들 중에서 적절한 검지기 선정을 위해 고려할 인자로는 분석대상물질의 종류와 실험목적에 적합한 선택성 및 감도를 가장 먼저 들 수 있으며 이외에도 장비의 이용 가능성, 경제적 비용문제 등이 있다. 환경 대기중 VOC의 분석에서 검지기의 선정은 분석대상물질의 종류에 따라 달라지나 일반적으로 복잡한 시료에 대해서도 정확한 정성·정량이 가능한 질량분석기 (MS)가 가장 각광을 받고 있다. MS는 분석시 coeluting된 화합물에 대해서도 정성과 정량이 가능하다는 큰 장점을 지니고 있으나 이성질체에 대해서는 정확한 정성이 어려우며 시료 중 수분이 포함될 경우 분석의 감도와 재현성에 영향을 받는다. 또한 수분 문제를 제거하기 위해 사용되는 Nafion drier 나 jet separator 등도 시료의 손실이나 분석감도의 저하를 유발하는 것으로 알려져 있다. MS는 보통 SCAN과 SIM (or MID)과 같은 Mode를 가지고 있으며 SIM mode가 SCAN mode에 비하여 분석감도는 좋으나 분석대상물질의 수는 제한되는 경향이 있다. 예를 들어 Finnigan 4500 GC/MS의 경우 SIM mode에서 환경대기중 1, 4-dioxane과 같은 화합물에 대한 분석감도는 SCAN mode에 비하여 약 10배 정도 뛰어나며, toluene, chloroform, trichloroethylene와 같은 화합물의 경우에는 약 2배 정도 우수한 것으로 알려져 있다 (Ogle et al., 1993).

선택형 검지기외에도 FID, ECD, NPD, PID와 같은 비선택형 검지기들도 광범위하게 사용되고 있으며 이들의 특징은 표 6에 나타내었다. 이들 검지기들은 분석대상물질의 종류에 따라 분석감도 및 선택성 등이 상당한 차이를 나타내며 분석대상물질에 대한 정성은 체류시간에만 의존한다는 공통성을 지니고 있다. 이러한 단점으로 인하여 다양한 종류의 화합물이 함유된 환경시료에 대해서는 MS와 비교해 볼 때 정성에 상당한 제약성을 지니고 있다. 이처럼 비선택형 검지기를 사용할 경우 정

Table 6. Nonspecific detector types and compound classes detected.

Nonspecific Detector	Compound Classes
Flame Ionization	All organics
Electron Capture	Halogenated, nitrogen containing, some ketones and alcohols
Photoionization	Ionizable compounds at lamp voltage (aromatic and unsaturated hydrocarbons, mercaptans, ketones, esters, ethers)
Nitrogen-Phosphorus	Only compounds containing nitrogen or phosphorus

성에 대한 문제점은 서로 다른 종류의 검지기를 중복되게 사용하거나 다른 종류의 GC 칼럼으로부터 산출된 체류시간을 상호 보완적으로 관련시킴으로서 어느정도 해결할 수는 있으나 그 자체로서 완벽한 정확성을 기대하기는 어려우므로 복잡한 환경시료에 대한 정성에는 여전히 제한성을 지니고 있다. 특히 분석 전에 미리 파악되지 않은 미지의 대상물질에 대해서는 정성이 거의 불가능하다.

## 5. 카르보닐화합물의 포집과 분석방법

### 5.1 카르보닐화합물의 특성

알데히드와 케톤 등의 카르보닐화합물은 인체에 미치는 보건학적 영향과 광화학스모그형성에 있어서의 주요 기인자라는 2가지 측면에서 관심의 대상이 되어오고 있다. 특히 포름알데히드는 눈, 코, 목을 자극하고 기관지 천식, 피부 알레르기를 일으킬 뿐만 아니라 동물실험 결과 발암가능성물질로 여겨지고 있으며 아세트알데히드 및 이들 산화물 역시 돌연변이원성 물질로서 많은 연구의 대상이 되고 있다(Altshuller, 1993; Grosjean et al., 1993; Zhang et al., 1994).

카르보닐화합물은 제지, 접착제 등과 같은 제조공정이나 차량으로부터 직접 배출될 뿐만 아니라 탄화수소 등의 광산화생성물이기도 하므로 1차 또는 2차 대기오염물로 존재하게 된다. 또한 카르보닐 화합물은 오존, peroxyacetyl nitrates (PAN), peroxy-carboxylic acids를 포함하는 유기산화물과 카르복실산 형성에 있어서의 전구물질로 작용하는 동시에 광분해, OH radical 또는 질산염 radical과의 반응, 그리고 건·습식 침적에 의해 대기 중에서 제거, 소멸되기도 한다(Altshuller, 1993). 따라서 대기중에서 ppb수준의 저농도로 존재하는 카르보닐화합물의 측정에는 대기중 탄화수소의 순환, PAN을 포함한 옥시단트의 형성, 그리고 에어로졸 형성 및 침적에 의한 유기물 제거 과정을 이해하는데 있어 중요한 의의를 지닌다고 볼 수 있다.

### 5.2 카르보닐화합물의 측정방법

우리에게 잘 알려진 포름알데히드와 카르보닐화합물의 측정법으로는 크게 나누어 발색법과 화학적 유도체화법을 겸한 크로마토그래피법 등이 있다. 이 중 발색법으로는 chromotropic acid법과 pararosaniline법이 속한다. 우리나라 대기오염공정시험법으로 규정되어 있는 chromotropic acid법은 포름알데히드 검출을 위한 것으로 발색법 중 가장 널리 사용되는 방법이지만 하나 폐놀이나 일부 유기물, 그리고 포름알데히드를 제외한 다른 종류의 알데히드에 의해 방해받을 것으로 알려져 있으며 특히 검출한계가 높아 시료포집 시간이 길어지며, 대기 중에 미량으로 존재하는 포름알데히드 검출에는 그다지 적합하지 않다는 단점을 지니고 있다(Humberto et al., 1991).

Pararosaniline 복합체의 경우에는 흡광도가 온도에 의해 크게 영향을 받으므로 정확한 측정을 위해서는 포집한 시료를 일정 온도로 유지시키는 것이 특히 중요하다.

화학적 유도체화법을 겸한 크로마토그래피법은 대표적인 카르보닐화합물 측정법으로써 감도가 뛰어나며 선택적인 검출이 가능하다는 잇점을 지니고 있다. 이 중 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone (MBTH) 유도체화법은 알데히드류에 대해서만 적용 가능하나 2, 4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) 유도체화법은 시료포집시 알데히드 뿐만 아니라 케톤과도 쉽게 반응하여 안정한 DNPH 유도체를 형성하게 되므로 카르보닐 화합물에 대한 측정도 가능하다. 카르보닐화합물과 DNPH가 반응하여 형성된 DNPH 유도체는 가스크로마토그래피 (GC) 또는 고성능액체크로마토그래피 (HPLC)법에 의해 정성·정량이 가능하다. GC에 비해 HPLC는 고분자화합물과 열적안정성이 좋지 않은 화합물을 쉽게 분석할 수 있으며 GC의 단점으로 꼽히는 이성질체의 분리 또한 용이하다. Selim (1977)은 동일한 조건하에서 동일한 분자량을 가지는 DNPH 유도체를 HPLC와 GC로 분석, 비교한 결과 HPLC에서 더 좋은

분리능이 나타났다고 보고하였다. 따라서 안정한 DNPH 카르보닐유도체를 형성시켜 자외선검출기를 이용한 HPLC로 분석하는 것이 가장 우수한 방법으로 평가받고 있으며 현재 가장 널리 이용되고 있기도 하다.

DNPH-HPLC법으로 카르보닐화합물 측정시, 시료 포집법으로는 DNPH를 코팅한 유리섬유필터, impinger, 고체흡착 카트리지를 이용하는 방법 등이 있다. DNPH로 코팅한 유리섬유필터를 이용할 경우에는 비용은 저렴하나 조작이 복잡하고 습도의 영향을 받는 것으로 알려져있다 (Grosjean & Williams, 1992). Impinger를 이용한 시료 포집법은 사용이 까다롭고 속도를 높이는데 적합하지 않을 뿐만 아니라 용매 증발로 인해 시료포집 시간이 길어지며, 시료포집장소로부터 실험실까지의 운반 및 저장상의 문제점 등을 내포하고 있다. 따라서 이러한 단점을 극복하기 위한 방안으로 glass beads, glass fiber filters, silica gel, Chromosorb P, Florisil, Carbopack B, XAD-2, C<sub>18</sub> 등의 고체흡착제에 DNPH를 코팅시킨 고체흡착카트리지를 사용하는 방법이 주목받게 되었다. 이 중 silica 및 C<sub>18</sub>고체흡착카트리지가 간편성 등의 잇점으로 인해 가장 널리 이용되고 있다.

특히 silica 카트리지의 경우에는 시료포집 후 상온에 서는 2주, 냉장보관시에는 4주 동안 안정한 것으로 입증되어 운반과 저장에 따른 문제점은 없으나 시료포집시 오존에 의한 방해가 심하기 때문에 오존제거용 스크리버를 사용하여 오존을 반드시 제거하여야 한다.

## 6. 요약 및 전망

장래의 국내 대기오염유형은 각종 연료규제와 주거지역에 대한 청정연료의 보급이 확대됨에 따라 점오염원과 면오염원에서 배출되는 아황산가스, 분진 및 일산화탄소와 같은 기준성 오염물질들의 대기중 농도는 점차 감소할 것으로 예상되나 최근에 급속히 증가하고 있는 자동차 수로 인하여 VOC와 질소산화물 등의 농도는 여전히 증가할 것으로 예상된다. 따라서 향후 국내 도시지역에서 대두될 가장 심각한 대기오염현상으로는 광화학스모그와 같은 Los Angeles형 대기오염문제일 것으로 예상되며 서울과 대도시 일원에서는 이미 하절기중 이러한 징후가 나타나고 있다고 보고되고 있으므로 이에 대한 시급한 대책수립과 기본 자료수집의 필요성이 매우 크다고 사료된다. 이러한 측면에서 국내에서 향후 환경대기중 VOC의 효과적인 관리를 위해 선결되어야 할 중요한 과제들을 요약하면 다음과 같다.

- (1) 환경 대기중 극미량으로 존재하는 VOC의 포집과 분석방법의 확보와 보편화
- (2) 환경 대기중 주요 VOC의 출현양상과 농도분포에 관한 기본자료 수집
- (3) 발생원조사를 통한 VOC의 각종 발생원파악과 발생량의 추정
- (4) 대기화학적 방법과 대기질모델링을 통한 VOC의 대기중 거동에 대한 이해

이들 과제들에 대한 과학적인 정보와 자료의 수집은 향후의 VOC관련 대책수립에 있어서 무엇보다 중요한 선결과제들이며 이중에서도 VOC의 측정방법의 개발과 보편화는 가장 기초적이기도 중요한 과제라고 할 수 있다. 따라서 이 분야의 연구가 상대적으로 미진한 국내의 실정을 감안할 때 위의 과제들에 대한 연구의 중요성과 필요성은 매우 크다고 사료된다.

## 참 고 문 헌

한국환경과학연구협의회(1993) 대기환경기준개정을 위한 공청회자료집.

Altshuller, A.P.(1993) Production of Aldehydes as Primary Emissions and from Secondary Atmospheric Reactions of Alkenes and Alkanes during the Night and Early Morning Hours, Atmospheric Environment, 27A(1), 21-32.

Arnts, R.R. and Tejada, S.B.(1989) 2,4-Dinitrophenylhydrazine-Coated Silica Gel Cartridge Method for Determination of Formaldehyde in Air: Identification of an Ozone Interference, Environ. Sci. Technol., 23, 1428-1430.

Bianchi, A.P. and Varney, M.S.(1993) Sampling and analysis of volatile organic compounds in estuarine air by gas chromatography and mass spectrometry, Journal of Chromatography, 643, 11-23.

Brown, V.M., Crump, D.R. and Gardiner, D. (1992) Measurement of Volatile Organic Compounds in Indoor Air by a Passive Technique, Environmental Technology, 13, 367-376.

Burns, W.F., Tingey, D.T., Evans, R.C. and Bates, E.H.(1983) Problems with a Nafion Membrane Dryer for Drying Chromatographic Samples, Journal of Chromatography, 277, 1-10.

- matography, 269, 1-9.
- Calabrese, E.J. and Kenyon, E.M.(1991) Air Toxics and Risk Assessment, Lewis Pub, 662pp.
- Cao, X.L. and Hewitt, C.N.(1993) Evaluation of Tenax-GR Adsorption for The Passive Sampling of Volatile Organic Compounds at Low Concentrations, Atmospheric Environment, 27A, 1865-1872.
- Chan, C.C., Vainer, L., Martin, J.W. and Williams, D.T.(1990) Determination of Organic Contaminants in Residential Indoor Air Using an Adsorption-Thermal Desorption Technique, J. Air Waste Manage Assoc., 40, 62-67.
- Chan, M.(1993) Control of Stationary Sources of VOC in Sourthern California, Proc. of Int'l Conf. on VOC in the Environment, London, Oct., 27-28, 3-10.
- Clements, J.B. and Lewis, R.G.(1988) Principles of Environmental Sampling.(ed. Keith, L.H.), American Chemical Society, Washington D.C., 285-296.
- Cohen, M.A., Ryan, P.B., Yanagisawa, Y., Spengler, J.D., Ozkaynak, H. and Epstein, P.S.(1989) Indoor/Outdoor Measurements of Volatile Organic Compounds in the Kanawha Valley of West Virginia, JAPCA, 39, 1086-1093.
- Evans, G.F., Lumpkin, T.A., Smith, D.L. and Somerville, M.C.(1992) Measurements of VOCs from the TAMS Network, J. Air Waste Manage Assoc., 42, 1319-1323.
- Fellin, P. and Otson, R.(1994) Assessment of the Influence of Climatic Factors on Concentration Levels of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Canadian Homes, Atmospheric Environment, 28, 3581-3586.
- Field, R. Goldstone, M., Lester, J.N. and Perry, R.(1992) The Sources and Behaviour of Tropospheric Anthropogenic Volatile Hydrocarbons, Atmos. Environ., 26A, 2983-2996.
- Fisk, D.J.(1995) Volatile Organic Compounds-a European Overview. Proc. of Int'l Conf. on VOC in the Environment, London, Nov. 7-9, 3-10.
- Gholson, A.R., Jayanty, R.K.M. and Storm, J.F.(1990) Evaluation of aluminum Canisters for the Collection and Store of air Toxics, Anal. Chem., 62, 1899-1902.
- Grosjean, D.(1991) Ambient Levels of Formaldehyde, Acetaldehyde, and Formic Acid in Southern California: Results of a One-Year Base-Line Study, Environ. Sci. Technol., 25(4), 710-715.
- Grosjean, D. and Williams II, E.L.(1992) A Passive Sampler for Airborne Formaldehyde, Atmospheric Environment, 26A(16), 2923-2928.
- Harrison, R.M.(1993) Urban Air Quality Management and Reserach in relation to VOC in the UK, Proc. of Int'l Conf. on VOC in the Environment, London, Oct., 27-28, 11-18.
- Heavner, D., Ogden, M.W. and Nelson, P.R.(1992) Multisorbent Thermal Desorption/Gas Chromatography/Mass Selective Detection Method for the Determination of Target Volatile Organic Compounds in Indoor Air, Environ. Sci. Technol., 26, 1737-1746.
- Humberto, B.A., Rosaura, C.C., Guadalupe, R. O.R., Rodolfo, S.E. and Ricardo, T.J.(1991) Analysis of the Change in Atmospheric Urban Formaldehyde and Photochemistry Activity as a Result of Using Methyl-t-Butyl-Ether (MTBE) as an Additive in Gasolines of the Metropolitan Area of Mexico City, Atmospheric Environment, 25B(2), 285-288.
- IARC (1983) Polynuclear Aromatic Compounds, Part1:chemical, environmental and experimental data. V.32, Lyon, France.
- Ligocki, M.P. and Pankow, J.F.(1985) Assessment of Adsorption/Solvent Extraction with Polyurethane Foam and Adsorption/Thermal Desorption with Tenax-GC for the Collection and Analysis of Ambient Organic Vapors, Anal. Chem., 57, 1138-1144.
- McClenny, W.A., Pleil, J.D., Evans, G.F., Oliver, K.D., Holdren, M.W. and Winberry, W.T.(1991) Canister-Based Method for Monitoring Toxic VOCs in Ambient Air, J. Air Waste Manage. Assoc., 41,

- 1308-1318.
- McClenny, W.A., Pleil, J.D., Holdren, M.W. and Smith, R.N.(1984) Automated Cryogenic Preconcentration and Gas Chromatographic Determination of Volatile Organic Compounds in Air, *Anal. Chem.*, 56, 2947-2951.
- Ogle, L.D., Brymer, D.A. and Carlson, R.L. (1993) Detector Selection for the Analysis of Volatile Organic Air Toxic Compounds Using U.S. EPA Compendium Method TO14, *Sampling and Analysis of Airborne Pollutants*, Eric D. Winger, Lawrence H. Keith, CRC Press, Inc., 2000 Corporate Blvd., N.W., Boca Raton, Florida, 103-116.
- Oliver, K.D., Pleil, J.D. and McClenny, W.A. (1986) Sampling Integrity of Trace Level Volatile Organic Compounds in Ambient Air Stored in SUMMA Polished Canisters, *Atmospheric Environment*, 20, 1403-1411.
- Patrick, D.R.(editor) (1994) *Toxic Air Pollution Handbook*, AWMA, 589pp.
- Perkin Elmer, (1991) *Thermal Desorption Principles and Method Development*, ATD 400 User's Manual, Perkin elmer Ltd, Beaconsfield, Buckinghamshire, England, 3-12.
- Rijks, J.A., Drozd, J. and Novak, J.(1979) Versatile All-Glass Splitless Sample-Introduction System for Trace Analysis by Capillary Gas Chromatography, *Journal of Chromatography*, 186, 167-181.
- Rothweiler, H., Wager, P.A. and Schlatter, C. (1991) Comparison of Tenax and Carbotrap for Sampling and Analysis of Volatile Organic Compounds in Air, *Atmospheric Environment*, 25B, 231-235.
- Selim, S.(1977) Separation and Quantitative Determination of Traces of Carbonyl Compounds as Their 2,4-Dinitrophenylhydrazones by High-Pressure Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography*, 136, 271-277.
- Singh, H.B., Salas, L., Viezee, W., Sitton, B. and Ferek, R.(1992) Measurement of Volatile Organic Chemicals at selected sites in California, *Atmospheric Environment*, 26A, 2929-2946.
- Sirju, A.P. and Shepson, P.B.(1995) Laboratory and Field Investigation of the DNPH Cartridge Technique for the Measurement of Atmospheric Carbonyl Compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 384-392.
- Tsani-Bazaca, E. and De Saeger, E.(1993) Comparative Evaluation of VOC Measurements in Some EEC Laboratories. *Proc. of Int'l Conf. on VOC in the Environment*, London, Oct 27-28, 43-52.
- Walling, J.F., Bumgarner, J.E., Driscoll, D.J., Morris, C.M., Riley, A.E. and Wright, L.H.(1986) Apparent Reaction Products Desorbed from Tenax used to Sample Ambient Air, *Atmospheric Environment*, 20, 51-57.
- WHO (1987) *Air Quality Guidelines for Europe*, WHO Pub. European Ser. No.23.
- Winberry, Jr., W.T., Murphy, N.T. Riggan, R.M.(1988) *Methods for Determination of Toxic Organic Compounds in Air-EPA Method*, Noyes Data Corporation, New Jersey, 583pp.
- Zhang, J., He, Q. and Liou, P.J.(1994) Characteristics of Aldehydes: Concentrations, Sources, and Exposures for Indoor and Outdoor Residential Microenvironments, *Environ. Sci. Technol.*, 28(1), 146-152.