

# 고속도로 터널내부 공기 중 휘발성유기화합물의 농도 측정

## Measurement of Volatile Organic Compounds Concentrations in the Air of a Highway Tunnel

백 성 옥 · 김 영 민<sup>1)</sup> · 황 승 만

영남대학교 환경공학과

<sup>1)</sup>영국 버밍햄대학교 화학과

(1997년 11월 20일 접수, 1998년 2월 10일 채택)

Sung-Ok Baek, Young-Min Kim,<sup>1)</sup> Seung-Man Hwang  
Department of Environmental Engineering, Yeungnam University  
<sup>1)</sup>School of Chemistry, University of Birmingham, U.K.

(Received 20 November 1997; accepted 10 February 1998)

### Abstract

In this study, a total of 10 volatile organic compounds (VOCs) including BTEX were determined in the inside and outside of a highway tunnel in order to evaluate the emission profile of automobile exhaust with respect to the concentrations, relative ratio and correlation coefficient of target analytes. In addition to VOCs, CO, CO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> were measured simultaneously. The results of this study indicated that the most abundant compound was toluene followed by benzene and m+p-xylenes, and the correlation coefficients between VOCs except styrene were higher than 0.96. The concentration ratio of toluene, ethylbenzene, xylenes with respect to benzene measured in the inside of tunnel was 1.5, 0.13, 0.74, respectively. Such ratios were found to be very similar to those measured in tunnels in the USA.

**Key words :** Volatile organic compounds (VOCs), tunnel, automobile exhaust.

### 1. 서 론

도시지역의 환경대기 중에는 휘발성유기화합물 (volatile organic compounds, 이하 VOCs), CO, NO<sub>2</sub>, 분진 등과 같은 수많은 종류의 대기오염물질이 존재한다. 특히 VOCs는 발암성 혹은 돌연변이성과 광화학 반응의 주요 기인자라는 측면에서 최근에 많은 연구자들의 관심의 대상이 되어왔다. 도시지역에는 여러 종류의 VOC배출원이 존재하며, 이 중에서

도 차량의 배기가스는 가장 중요한 배출원으로 주목받고 있다. 일례로 영국에서는 가솔린 차량의 연소배출물에 포함된 벤젠이 총 벤젠 배출량의 78%를 차지할 정도로 VOC에 대한 차량의 기여도는 매우 큰 것으로 조사되었다(UK DoE, 1994). 이러한 양상은 차량의 수가 매우 많은 대도시 지역에서 더욱 두드러지게 나타나며, 특히 근래들어 차량 연료 중 납 성분의 제거에 따른 옥탄가 향상으로 인해 차량에서 배출되는 방향족 VOC는 더욱 증가할 것으로 추정된 바 있다(Perry and Gee, 1994). 따라서

차량 관련 VOCs는 도시 대기질 관리를 위해 매우 중요한 문제로 부각되고 있으며, 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

자동차 배출관련 VOCs의 기여도를 추정함에 있어서 중요한 사항은 각종 VOC 화합물의 상대적 배출량에 관한 정보를 마련하는 것이다. 따라서 미국 등지에서는 차량 관련 VOC의 배출량을 추정하기 위한 하나의 기법으로서 차량 이외의 각종 VOC배출원의 기여도가 감쇄될 수 있는 있는 터널을 대상으로 주로 연구되어 왔다(Hampton *et al.*, 1983; Lonneman *et al.*, 1986; Pierson *et al.*, 1996). 그러나 국내의 경우에는 터널에서 수행된 연구가 CO, NO<sub>2</sub> 등과 같은 기준성 오염물질에만 국한되었을뿐 VOCs에 대한 측정 사례는 전무한 형편이다. 따라서 본 연구에서는 터널내부 공기 중 VOCs의 농도분포 특성과 상관성 및 성분비의 측면에서 차량에서 배출되는 오염물의 배출양상을 파악하기 위하여 대구광역시 교외지역에 위치한 길이 약 1km의 고속도로 터널에서 벤젠을 포함한 10가지의 방향족 VOC를 분석하였으며, 부가적으로 CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 등의 기준성 오염물질도 병행 측정하였다.

## 2. 시료의 포집 및 분석방법

본 연구에서 선정된 중앙고속도로(대구-안동)상의 터널은 대구시의 외곽 지역에 위치해 있으며 길이가 약 1km로서 왕복 2차선으로 구성되어 있다. 시료의 포집은 1996년 3월 중이었으며 측정 당시

터널 내부의 온도는 17°C, 터널외부는 13°C였다. 시료포집이 진행된 90분 동안 터널을 통과한 차량대수는 모두 약 1800대였으며 대부분의 차량이 약 70~80 km/hr의 속도를 유지하였다. 시료포집지점으로는 터널내부의 중앙부분 3개 지점과 대조지점으로는 터널입구에서 약 100 m 떨어진 외부의 1개 지점을 각각 선정하였으며 각 지점당 3개의 시료를 포집하였다.

본 연구에서는 300 mg의 Carbotrap (60/80 mesh, Supelco, USA)을 충전한 스테인레스 스틸 튜브(1/4" × 9 cm, Perkin Elmer, UK)와 휴대용 펌프(SP15, Casella London, UK)를 사용하여 VOC를 포집하였으며, 터널내·외부에서의 시료포집은 100 mL/min의 유량으로 30분간 각 3회 포집하였다. 포집된 VOCs 시료는 자동열탈착장치(ATD 400, Perkin Elmer, UK)를 이용하여 320°C의 오븐 온도에서 10분간 열탈착하였으며, RTX-1 capillary column(0.32 mm × 60 m, film thickness 3 μm)이 장착된 기체크로마토그래프(Autosystem GC, Perkin Elmer, USA)로 분석하였다. 기체크로마토그래프의 운전조건은 초기 50°C의 초기온도에서 5분간 유지한 후 5°C/min로 200°C까지 상승하였으며, FID를 이용하여 정량하였다. 본 연구에서 이용한 공기 중 VOC의 포집 및 분석방법은 기존 문헌(김영민 등, 1996)에 상세히 나타나 있으며 전형적인 터널 내·외부 공기 중의 VOCs 크로마토그램은 그림 1에 나타내었다. 한편, CO와 CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 등의 기준성 오염물질은 에어백을 사용하여 터널 내·외부에서 각각 포집하였

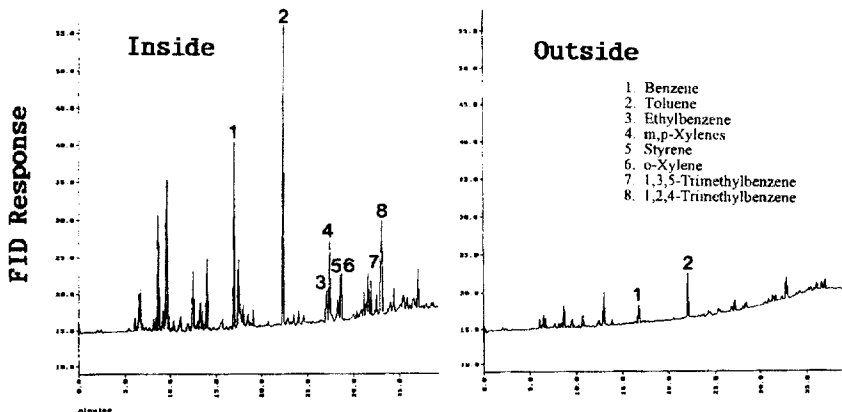


Fig. 1. Typical GC chromatograms of VOCs samples collected in inside and outside of a highway tunnel.

다. 포집된 시료의 분석을 위해 CO와 CO<sub>2</sub>는 정전위전해법(CO)과 비분산적외선법(CO<sub>2</sub>)의 원리를 이용한 CO/CO<sub>2</sub> Analyzer (CMCD-10P, Gastec Inc., Japan)를 사용하였으며, NO<sub>2</sub>의 분석은 화학발광법 NOx 분석기 (Model 42, Thermo Environmental, USA)를 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

차량관련 대기오염물의 배출양상을 파악하기 위해 터널내·외부에서 측정한 10종류의 VOCs와 CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>에 대한 농도 측정 결과는 표 1에 나타내었다.

표 1에 나타난 바와 같이 측정대상물질 중 터널 내부에서 가장 고농도로 검출된 VOC는 toluene 이었으며, 다음으로는 benzene, m+p-xylenes, 1, 2, 4-trimethylbenzene의 순으로 검출되었다. 특히 터널 내부에서 검출된 NO<sub>2</sub>는 893 ppb의 고농도를 나타내어 환경부에서 설정한 터널의 환경기준 권고치인 500 ppb를 크게 초과하는 것으로 나타났다. 또한 본 연구에서는 터널 내부에서 검출된 모든 피크의 면적을 합하여 TVOC를 계산하였으며, 인체 발암성 물질로 알려진 benzene은 전체 피크의 면적 중 10.9~13.6%를 차지했으며, toluene은 16.7~21.0%로 가장 높게 나타났다.

터널에서 가장 고농도로 검출된 toluene은 도시 지역의 환경대기 중에서도 고농도로 검출되며 benzene과 m+p-xylenes 또한 검출빈도가 높은 방향족 VOCs로 알려져 있다(백성욱과 김영민, 1996; 김영

민 등, 1996; Singh *et al.*, 1992). 따라서 본 연구에서는 benzene농도를 기준으로 터널 내부에서 검출된 분석대상물질의 농도비를 계산하였으며, 그 결과 benzene과 toluene, ethylbenzene, m+p-xylenes, o-xylene, 1, 3, 5-trimethylbenzene, 1, 2, 4-trimethylbenzene의 평균농도비는 1:1.5:0.13:0.53:0.21:0.15:0.41로 나타났다. 터널 내부에서 검출된 각 방향족 VOC의 상대농도비는 9개의 시료 모두에서 유사하게 나타나, 터널내부의 방향족 VOC는 별다른 외부적 요인의 영향을 받지 않는 동일 배출원(자동차 배기가스)에서 기인한 것으로 추정된다. 각 방향족 VOCs 서로간의 상관성을 평가한 결과 styrene을 제외한 전 항목에서 0.96 이상의 높은 상관계수를 나타내었다. 따라서 터널 내부에서 가장 영향력 있는 방향족 VOCs의 배출원이 차량 배기가스라고 간주할 수 있다.

방향족 VOCs의 상대농도비와 관련하여 미국에서 조사된 Lincoln터널내에서의 benzene과 toluene, m+p-xylenes, o-xylene, 1, 3, 5-trimethylbenzene의 상대농도비는 1:1.5:0.4:0.37:0.13으로 보고된 바 있다(Lonneman *et al.*, 1986). 터널내 방향족 VOCs의 농도비는 통과차량의 연료조성과 통과대수, 그리고 차량의 종류에 따라 상당한 영향을 받으며, 이외에도 촉매변환장치의 성능과 터널의 길이, 환기 상태 등과 같은 여러 요인에 영향을 받을 수 있다. 따라서 이와 같은 복합적인 변수들이 작용함을 감안할 때 본 연구 결과와 기존 문헌의 측정치들과 직접적으로 비교하기에는 다소 무리가 있을 수도 있으나 o-xylene을 제외한 benzene과 m+p-xylenes,

Table 1. The concentrations of air pollutants in inside and outside of tunnel.

Air Pollutants	Inside (n=9) Mean ± S.D	Outside (n=3) Mean ± S.D	Ratio of Inside to Outside Mean Levels
Benzene (µg/m <sup>3</sup> )	16.7 ± 2.3	0.9 ± 0.1	18.6
Toluene (µg/m <sup>3</sup> )	25.1 ± 3.2	1.6 ± 0.2	15.7
Ethylbenzene (µg/m <sup>3</sup> )	2.2 ± 0.4	0.3 ± 0.1	7.3
m+p-Xylene (µg/m <sup>3</sup> )	8.8 ± 1.9	0.5 ± 0.1	17.6
Styrene (µg/m <sup>3</sup> )	1.0 ± 0.2	0.2 ± 0.1	5.0
o-Xylene (µg/m <sup>3</sup> )	3.5 ± 0.7	0.4 ± 0.1	8.8
1, 3, 5-Trimethylbenzene (µg/m <sup>3</sup> )	2.5 ± 0.5	0.3 ± 0.1	8.3
1, 2, 4-Trimethylbenzene (µg/m <sup>3</sup> )	6.9 ± 1.2	0.5 ± 0.1	13.8
Naphthalene (µg/m <sup>3</sup> )	2.0 ± 0.5	0.3 ± 0.1	6.7
CO (ppm)	8.3 ± 0.5	0.5 ± 0.1	16.6
CO <sub>2</sub> (ppm)	790 ± 54	220 ± 30	3.6
NO <sub>2</sub> (ppb)	893 ± 35	13 ± 2	68.7

1,3,5-trimethylbenzene의 상대농도비가 비교적 유사하게 나타났으며 특히 benzene과 toluene의 비는 1:1.5로 동일한 수준으로 나타났다.

일반적으로 차량 연소원은 도시 대기질에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 왔으며, 특히 도시 대기 중 방향족 VOC의 주요 배출원으로 보고되었다 (Sweet *et al.*, 1992; Evans *et al.*, 1992). 따라서 본 연구에서는 터널 내부와 도시지역의 환경대기 중에서 검출된 방향족 VOC의 상대 농도비를 비교해 보았으며, 그 결과 대구지역에서 측정된 환경대기 중 benzene : toluene : ethylbenzene : xylenes의 비는 1 : 9.1:0.5:3.4로 나타난 반면(백성욱과 김영민, 1996), 터널 내부에서 측정된 1 : 1.5:0.13:0.74로 나타나 양자간에는 상당한 차이를 보임을 알 수 있다. 또한 차량의 tail-pipe에서 직접 측정된 VOCs의 상대농도 조성비와 타이페이시의 환경대기 중에서 측정된 방향족 VOCs의 상대농도비를 비교한 Chan 등 (1995)의 연구에서도 방향족 VOCs의 농도비는 다르게 나타났다.

이와 같은 연구결과들이 의미하는 바는 도시지역의 환경대기 중에는 차량 연소원 이외에도 배출강도와 특성이 다른 다양한 종류의 VOCs 배출원이 존재한다는 사실을 입증하고 있다. 특히 터널내부와 도시지역의 환경대기 중에서 검출된 방향족 VOC의 상대농도비를 비교한 결과 큰 차이를 나타낸 toluene은 ethylbenzene, xylenes와 함께 유기용제의 주요 성분으로서 도심지에 위치한 백화점, 지하상가 등에서 광범위하게 사용되며 이외에도 건축물의 외장 페인트, 주유소 등 매우 다양한 배출원을 가지고 있다. 이들 fugitive emission의 배출원 관리에 있어서 가장 큰 문제점은 특정된 고정 배출구가 없으며 그 분포가 매우 광범위하여 행정·기술적으로 현황 파악과 실태조사가 힘들다는 점이다. 따라서 본 연구의 결과가 시사하는 바와 같이 도시지역 환경대기 중에서 검출되는 VOCs의 농도는 차량 배기가스를 비롯하여 매우 광범위하게 분포된 다양한 VOCs 배출원의 영향을 받고 있으며 이들 주요 배출원의 오염기여도를 정량적으로 추정하기 위해서는 무엇보다도 fugitive emission에 대한 배출원 조사가 선급과제라고 사료된다.

## 4. 결 론

본 연구는 차량에서 배출되는 대기오염물의 배출양상을 파악하기 위해, 길이 약 1km의 고속도로 터널에서 벤젠을 포함한 10가지의 방향족 VOCs와 CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 등의 기준성 오염물질을 측정하였다. 총 9개 시료의 측정결과, benzene은 TVOC 중 10.9~13.6%를 차지했으며 toluene은 16.7~21.0%로 가장 높게 나타났다. 또한 상관성 평가에서 styrene을 제외한 방향족 VOCs의 상관성은 모두 0.96 이상의 높은 상관계수를 나타내었으며 도시대기 중 비교적 검출빈도가 높은 benzene : toluene : ethylbenzene : xylenes의 터널내 평균 농도비는 1:1.5:0.13:0.74로 조사되었다. 특히 벤젠과 톨루엔의 비는 미국에서 조사된 터널 내부 공기 중의 농도비와 거의 동일한 수준을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- 김영민, 황승만, 김성렬, 박상근, 백성욱(1996) 흡착포집 및 열탈착/GC/FID를 이용한 대기 중 휘발성 유기 화합물의 측정방법, 1996년도 대한환경공학회 춘계 학술연구발표회 논문초록집, 대한환경공학회, 수원, 216-219pp.
- 백성욱, 김영민 (1996) 도시지역에서의 실내·외 주변 공기 중 휘발성 유기화합물의 농도 측정에 관한 연구, 대한환경공학회지, 18(2), 181-197.
- Chan, C.C., C.K. Nien, C.Y. Tsai, and G.R. Her (1995) Comparison of tail-pipe emissions from motorcycles and passenger cars, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 45, 116-124.
- Evans, G.F., T.A. Lumpkin, D.L. Smith, and M.C. Somerville (1992) Measurements of VOCs from the TAMS network, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 42, 1319-1323.
- Hampton, C.V., W.R. Plerson, D. Schuetzie, and T.M. Harvey (1983) 1. Hydrocarbon gases emitted from vehicles on the road. 2. Determination of emission rates from diesel and spark-ignition vehicles, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 699-708.
- Lonneman, W.A., R.L. Sella, and S.A. Meeks (1986) Non-methane organic composition in the Lincoln Tunnel, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 790-796.
- Perry, R. and I.L. Gee (1994) Vehicle emissions and effects on air quality : Indoors and Outdoors, *Indoor En-*

- vir., 3, 224-236.
- Pierson, W.R., A.W. Gertler, N.F. Robinson, J.C. Sagebiel, B. Zielinska, G.A. Bishop, D.H. Stedman, R.B. Zweidinger, and W.D. Ray (1996) Real-word automotive emissions—summary of studies in the Fort Mchenry and Tuscarora Mountain tunnels, Atmospheric Environment, 30, 2233-2256.
- Singh, H.B., L. Salas, W. Viezee, B. Sitton, and R. Ferek (1992) Measurement of volatile organic chemicals at selected sites in California, Atmospheric Environment, 26A, 2929-2946.
- Sweet, E. and S.J. Vermette (1992) Toxic volatile organic compounds in urban air in Illinois, Environ. Sci. Technol., 26, 165-173.
- UK Department of the Environment (1994) Expert Panel on Air Quality Standards: Benzene, London, HMSO, 20 pp.