

## 서울 대기 중에서 C<sub>2</sub>~C<sub>9</sub> 휘발성 유기화합물의 농도 Concentrations of C<sub>2</sub>~C<sub>9</sub> Volatile Organic Compounds in Ambient Air in Seoul

나 광삼 · 김 용표 · 김 영 성  
한국과학기술연구원 지구환경연구센터  
(1997년 8월 1일 접수, 1998년 3월 18일 채택)

Kwangsam Na, Yong Pyo Kim, Young Sung Ghim  
Global Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology  
(Received 1 August 1997; accepted 18 March 1998)

### Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) from C<sub>2</sub> to C<sub>9</sub> were investigated with nine ambient air samples collected in April 26, August 17, 1996 and January 23, 1997 in a Seoul site. On each sampling day, three 2-hr integrated canister samples were collected in early morning, early afternoon and late afternoon, respectively to study temporal variation of VOCs. Most of VOC species showed diurnal variation with higher concentrations in the early morning and lower concentrations in the afternoon. The concentrations of light alkanes were high, probably due to the emission from liquefied petroleum gas (LPG) and evaporation of gasoline. Especially, the concentration of propane was the highest in the morning samples. The concentrations of propane, ethylene, acetylene, and toluene were prominent in their hydrocarbon groups, respectively. These components were the main source of car exhaust, gasoline evaporation, LPG, or solvent usage.

**Key words** : volatile organic compounds, Seoul, vehicle emissions, hazardous air pollutants, liquefied petroleum gas

### 1. 서 론

우리 나라는 1990년에 약 삼백사십만대수준이던 자동차가 1995년에는 약 팔백오십만대를 넘어 5년 만에 자동차 대수가 두 배를 넘었으며, 서울시의 경우, 1990년에 약 백이십만대이던 자동차가 1995년에는 이백만대를 넘어섰다(환경부, 1996). 서울특별시의 95년도 자동차 등록 현황은 휘발유차, 경유차, LPG차가 총 200여만대이며, 그 구성비는 각각 73

%, 22%, 5%이었다(서울특별시, 1996). 경유차의 경우 총 차량의 20% 정도이나 대기오염의 기여도는 50% 이상을 차지하는 것으로 알려져 있다(뉴스자료, 1997). 차량 증가와 함께 차량에서 배출되는 유기화합물과 질소산화물의 배출량이 증가하고 있으며, 서울에서는 광화학 스모그의 징후가 여러 면에서 나타나고 있다. 즉, 1990년대 이후 단기 오존 농도기준을 초과하는 경우가 서울을 비롯한 대도시에서 빈번하게 발생하였다(환경부, 1996). 또한, 오전과 오후의 가시거리의 차가 점점 줄어들고 있어 낮 시

간대의 오염물질 생성이 증가하고 있음을 보여주며, 광화학 반응의 가능성을 보여주고 있다(백남준 등, 1994). 이에 따라 현재, 서울에서 1995년 7월부터 오존경보제가 시행되고 있고, 1995년 대기 환경보전법을 개정하여 주유소, 저유소 등의 휘발성 유기화합물을 배출하는 시설에 대해 배출 억제 및 방지시설을 1998년부터 설치토록 하고 있다(환경부, 1996).

그러나, 지금까지의 광화학 스모그에 대한 연구는 오존농도 분석과 입자 중의 수용성 이온성분분석이 대부분이었다(최덕일 등, 1993; 홍낙기 등, 1993). 광화학 스모그를 연구하기 위해서 필수적인 대기 중의 유기화합물의 종류와 그 농도에 대한 국내 연구는 미약한 실정이다. 대기 중의 유기화합물의 종류와 농도에 대한 충분한 정보없이 광화학 스모그에 대한 효과적인 저감 대책을 수립할 수 없다는 점을 고려할 때, 서울시 대기 중에서 유기화합물의 종류와 농도 자료를 구하는 것은 매우 중요하다.

대기오염물질 중 많은 위해성 물질이 유기화합물이거나 질소, 산소, 할로젠족 원소가 치환된 유기화합물이다(한화진, 1994). 1990년 미국 청정대기법에서는 188종류의 유해성 대기오염물질(HAPs, hazardous air pollutants)을 규정하고 있는데, 이 중에서 29종류를 제외한 159종류가 유기화합물이거나 그

유도체였다(Kelly *et al.*, 1994). 따라서, 대기의 유기화합물의 종류와 농도를 정량적으로 파악하는 것은 대기오염의 인체에 대한 위해성을 파악하는데도 매우 중요하다.

한국과학기술연구원 지구환경연구센터에서는 서울 대기에서 유기화합물들의 종류와 농도를 밝히고자 1996년 4월 26일, 8월 17일 그리고 1997년 1월 23일에 서울 시내에 있는 기상청에서 대기를 포집하였다. 측정을 통해 총 9개의 시료를 얻었으며, 측정 결과를 토대로 휘발성 유기화합물의 종류별, 성분별 특징 및 일변화를 살펴보았다. 그러나 적은 수의 시료를 가지고 전체적인 경향을 추정하고 해석하기에는 어려운 점이 있으므로, 명확하게 드러나는 경향을 중심으로 서울 대기 중 유기화합물 농도의 특성을 조사하였다.

## 2. 유기화합물의 측정 및 분석

### 2.1 측정 및 포집

유기화합물의 측정에 사용한 포집장치는 진공 처리된 공기포집용 통(SIS사, SUMMA air sampling container)에 공기를 일정한 유량으로 주입하는 장치이다. 공기포집용 통은 용기 부피 6L의 스테인레스 스틸 재질에 내부표면이 매끄러운 니켈과 크롬

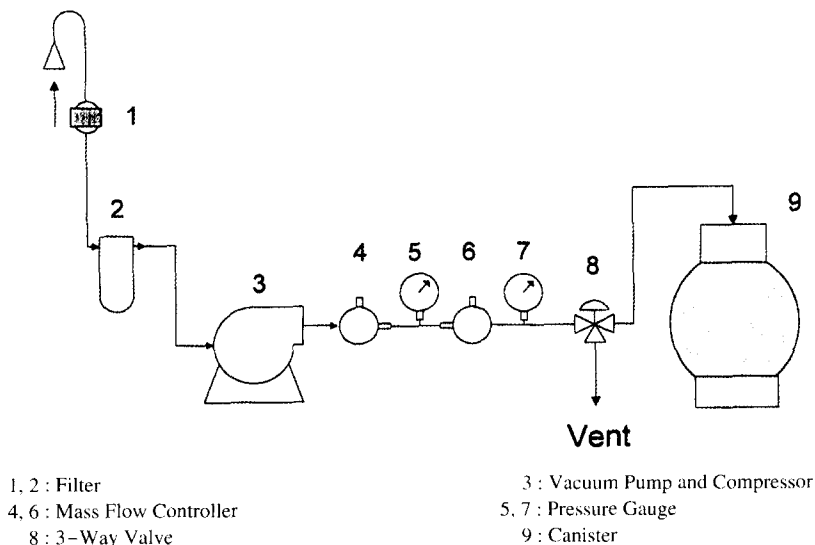


Fig. 1. Schematic diagram of ambient air sampler for volatile organic compounds sampling.

산화물 표면 처리가 된 것이다. 이 포집장치는 미국 환경보호청(US EPA)의 대기 중 휘발성 및 반휘발성 유기화합물을 포집하는 방법인 TO-14에서 지정된 것으로(US EPA, 1988), 대부분의 유기화합물에 대해 안정한 것으로 알려져 있다(Brymer *et al.*, 1996). 사용된 측정장치는 USEPA TO-14를 기본으로 개량한 것으로 그림 1에 나타내었다.

본 연구에서 사용한 장치의 포집 원리는 다이어 프레임 방식의 진공압축펌프(Underwriters Laboratories, Inc.; Model : N05SV (Stainless Steel/Yiton))를 사용하여 원하는 양의 대기 공기시료를 진공 처리된 통 안에 넣는 것이다. 포집에 사용한 진공 포집통은  $1.3 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-9}$ 기압( $10^{-4} \sim 10^{-6}$  Torr) 정도이며, 진공 청소된 상태에서 시작하여 약 2 기압(15 psig)까지 약 두 시간 걸쳐 10~15 mL/min 유속으로 압축 포집된다. 대기압과 포집통 사이의 압력차는 중간에 설치된 유량 조절기로 조절한다. 유입관은 포집 시료의 오염을 방지하기 위해 모든 시료 유입관은 스테인레스 또는 테플론 재질의 것을 사용하였다. 시료의 포집법을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 사용직전 필터①을 교환하고 대기시료 유입관과 필터를 진공압축펌프③에 연결한다.
- 2) 밸브⑧을 vent할 방향으로 전환시킨 후 유량계를 연결하고 진공압축펌프를 작동시킨다.
- 3) 유량조절기④와 ⑥을 사용하여 포집할 공기의 유량을 설정한다.
- 4) 유량설정이 끝나면 5~10분간 vent 시키면서 포집기의 대기시료 통로를 세척한 후 진공압축펌프 작동을 멈추게 한다.
- 5) 밸브⑧을 포집통 방향으로 전환시키고 시료 포집통⑨와 연결한다.
- 6) 포집통의 밸브를 옹회전 정도 열어주고, 이 때의 시간과 용기의 초기압력⑦을 기록한다.

7) 진공압축펌프를 다시 작동시키고 원하는 시간 동안 포집 후 시료포집통의 밸브를 잠그고 진공압축펌프의 전원을 차단한다.

8) 이 때의 시간과 최종압력⑦을 기록한다.

9) 대기시료 유입관을 분리하고 모든 기록사항과 장치의 상태를 점검한다.

포집은 서울시 종로구 송월동에 있는 기상청의 노장에서 실시하였다. 노장은 기온, 습도, 일사, 기압, 강우, 풍향, 풍속 등의 기상 요소를 측정하는 곳으로 기상청에서는 해발 높이 85.5m, 넓이 100m<sup>2</sup> 정도의 잔디밭으로 이루어진 트인 장소이다. 잔디밭에서 자연적으로 발생하는 유기화합물의 직접적인 영향을 배제하기 위하여 포집구의 높이를 지면 위 약 1.5m로 하였으며, 포집하는 동안에는 담배연기 등의 직접적인 인위적 오염원의 영향은 가급적 차단하였다. 기상청은 교통량이 많은 서울 중심지의 8차선 중심 도로에서 약 200m 떨어진 곳에 있어서 자동차 배출원의 직접적 영향이 적을 것으로 예상되는 곳이다.

측정은 1996년 4월 26일, 8월 17일 그리고 1997년 1월 23일에 걸쳐 세차례 실시하였다. 유기화합물 농도의 전반적인 추이를 살펴보기 위해 이른 아침, 이른 오후 그리고 늦은 오후에 각각 두시간씩 대기시료를 포집하였다. 각 경우의 포집시간은 표 1에 제시하였다.

측정기간 중의 기상 상태는 다음과 같다. 1차 포집일은 이른 아침 시간에 구름이 조금 낀 것을 제외하면 하루종일 맑은 날씨였다. 2차 포집일 역시 맑은 날씨였으며 오후에는 바람이 약간 불었다. 다음날 서울 북부지역에서 오존 농도가 120 ppb가 넘어 오존 주의보가 발령되었다. 마지막으로 3차 포집일은 흐린 날이 하루종일 계속되었으며, 오전이 오후보다 더 흐렸다. 바람은 오전보다 오후가 약간 더

Table 1. Summary of VOC concentrations measured at the Seoul site. (unit : ppbC)

	26 April 1996			17 August 1996			23 January 1997		
	07:30 ~ 09:30	13:00 ~ 15:00	17:00 ~ 19:00	06:40 ~ 08:40	14:00 ~ 16:00	17:00 ~ 19:00	07:25 ~ 09:25	13:00 ~ 15:00	17:10 ~ 19:10
Total Alkanes	309.05	98.36	91.29	519.79	148.88	78.41	467.84	192.10	110.83
Total Alkenes	110.22	34.07	27.32	105.03	39.90	28.56	171.14	53.95	53.69
Total Alkynes	16.86	3.35	3.64	17.57	4.94	4.69	37.73	12.36	9.18
Total Aromatics	194.68	123.26	88.34	228.48	112.97	78.91	231.08	107.52	68.54
Total VOCs	630.8	259.04	210.59	870.87	306.69	190.57	907.79	365.93	242.24

강했다.

## 2.2 분석

포집된 대기시료의 분석은 미국 캘리포니아 Atm AA사(Calabasas, CA)에서 수행하였다. 1996년 시료는 약 170여 종류, 1997년 시료는 약 100여종의 유기화합물 성분을 분석하였다. 이 논문에서는 그 중 C<sub>2</sub>~C<sub>9</sub>의 약 90여종의 유기화합물 성분에 대해 보고하였다. 분석법을 간략히 설명하면, 약 200 mL 정도의 시료를 액체 아르곤으로 초저온 농축시킨 후, 트랩 안에 농축된 시료를 더운물로 가열하면서 가스크로마토그래피(Hewlett Packard 5890, Series II) 안으로 주입한다. GC관으로는 Hewlett-Packard Ultra 1 모세관을 이용하였다. 검출기는 불꽃이온화 검출기 FID이다. 탄화수소 분석은 Grosjean과 Fung(1984)이 기존의 기본 분석을 개선시킨 것으로 분취된 시료의 부피를 보다 정확히 분석하기 위해 마노미터 대신 MKS Baratron 전자압력계를 사용하였다.

탄화수소의 분석 초기에 GC-MS를 사용하여 성분들을 정성적으로 확인하였으며, 정량화를 위해서 GC-FID를 이용하였다. FID 반응은 미국 NIST(National Institute of Standard, & Testing)에서 구입한 9.4 ppm의 프로판(Standard Reference Material 1666B)으로 보정하였다. FID에서 탄화수소가 균일하게 응답함에 따라 최대 오차범위는 약 10% 이하이었다(Fung, 1997). 정량분석 하한치는 분석시료의 부피가 120 mL일 때 0.1 ppbC 범위내에 있으며, 그 수치는 농축된 시료의 부피에 따라 변한다. 표준 NIST 프로판 분석에 대한 상대표준편차는 시료의 각 batch에 대해 5회 반복 분석한 결과, 분석시료의 농도에 따라 차이가 있기는 하나 약 0.35%이었다. 아세틸렌의 농도가 낮은 경우 에틸렌에 의해 부분적 또는 완전히 가려질 수 있어, 이러한 간섭으로부터 에틸렌의 농도를 구하기 위해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PLOT관을 사용하는 2차원 GC 기법을 적용하였다(Fung *et al.*, 1994). 극성인 산화 유기화합물은 분석시 응답반응이 다른 종류의 탄화수소와 비교하여 낮게 나타나기 때문에 분자내의 탄소수에 따라 5~30% 낮게 분석되는 것으로 보고되어있다(Fung, 1997).

분석에 사용된 GC-FID의 조건은 다음과 같다. 초기에 -60°C에서 3분간 유지한 후 분당 15°C로

40°C까지 승온한다. 그리고 나서 분당 4°C로 150°C까지 승온한 후 15분간 150°C로 등온 유지한다. 마지막으로 분당 25°C로 195°C까지 승온한다. 여기서 사용한 캐리어 기체는 수소이며, 이때의 압력은 2 kg/cm<sup>2</sup>이다. 칼럼은 60 m×0.2 mm ID의 ultra 1 methyl silicone를 사용하였다. GC-MS의 분석조건은 캐리어 기체로 헬륨을 사용하였으며 이때의 압력이 18 psig인 점을 제외하면 GC-FID의 분석조건과 같다.

휘발성 유기화합물은 캐니스터 내부 표면의 성질과 사용정도, 저장시간에 따라 이들 성분들의 캐니스터내에서의 안정성은 달라지기 때문에 측정 후 분석하는데까지 캐니스터내에서 시료의 손실 가능성이 있었을 것으로 예상되나 이에 대한 손실 정도는 확인되지 못한 상태다. 그러나, Oliver *et al.*(1986)의 연구결과에 의하면 대부분의 비극성 유기화합물은 캐니스터 내부에서 30일간은 안정한 것으로 알려져 있다. 1997년 6월 울산공단에서 4회 중복 포집한 시료의 비교 분석을 위해 KIST 특성분석센터와 미국 Atm AA사에 분석 의뢰하였다(나광삼 등, 1998). KIST 특성분석센터에서는 5개월이 지난 후 시료분석이 이루어졌고, 미국 Atm AA사는 포집 후 4주 이내에 분석하였다. 6 종류의 방향족 화합물에 대해 KIST 특성분석센터의 분석결과는 미국 Atm AA사와 비교하여 평균적으로 차이가 +60%~ -50%의 범위이었으며, 3개의 시료에 대해서는 오히려 5개월 후에 분석한 값이 더 높게 나타났다. 이번 측정된 시료의 분석은 포집 후 4주 이내에 실시되었기 때문에 시료의 큰 손실은 없을 것으로 판단된다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 휘발성 유기화합물의 종류별 농도

1996년 4월 26일, 8월 17일 그리고 1997년 1월 23일 서울에서 측정된 휘발성 유기화합물의 종류별 농도를 표 1에 나타내었다. 계절에 관계없이 세 측정일 모두 총 휘발성 유기화합물들의 농도는 이른 아침에 높고, 이른 오후와 늦은 오후로 갈수록 낮았다. 표 1에서 보는 바와 같이 종류별 휘발성 유기화합물의 농도는 알칸, 방향족 화합물, 알켄의 순서로 높았다. 1996년 4월, 1996년 8월 그리고 1997년 1월

측정에서 1차 배출원의 영향이 가장 큰 이른 아침의 부피분율은 각각 알칸이 48%, 59%, 51%, 방향족이 30%, 26%, 25%, 알켄이 17%, 12%, 18%이었다. 이는 자동차 배출가스가 주 오염원인 이태리 로마에서 1992년과 1993년에 측정된 무게 %가 알칸 39%, 방향족 34%, 알켄 13%로 이번 서울 측정과 같은 순서이었다(Brocco *et al.*, 1997).

1993년도 환경부 추정 자료에 의하면, 서울 지역

에서 차지하는 전체 휘발성 유기화합물의 배출은 운행 중인 자동차 배출가스가 46%로 가장 많았고, 건축물, 차량, 산업 시설의 도장에서 35%, 주유 및 저장 시설이 8%, 인쇄, 세탁업 7% 그리고 아스팔트 도로포장이 4%로 보고되어 있다(한화진, 1996). 이러한 자료를 근거로 할 때, 서울 대기 중의 휘발성 유기화합물의 조성은 주로 자동차 배출가스와 용제 사용에 의한 증발 배출의 영향이 클 것으로 보인다.

Table 2. Highest 10 VOCs measured at the Seoul site in 26 April, 17 August 1996 and 23 January 1997.

(unit : ppb)

26 April 1996					
Morning		Afternoon		Evening	
07:30 ~ 09:30		13:00 ~ 15:00		17:00 ~ 19:00	
Propane	31.02	Toluene	10.36	Toluene	4.92
1-Butene	14.36	Ethylene	4.47	Ethylene	4.86
Ethylene	13.63	Propane	4.22	Propane	4.00
n-Butane	13.14	Ethane	3.08	Ethane	2.87
Toluene	12.83	n-Butane	2.79	n-Butane	2.11
Ethane	8.81	m- & p-Xylene	1.79	o-Xylene	1.88
Acetylene	8.43	Acetylene	1.67	Acetylene	1.82
i-Butane	7.35	i-Butane	1.49	m- & p-Xylene	1.62
i-Pentane	4.70	i-Pentane	1.38	i-Butane	1.45
m- & p-Xylene	4.18	i-butene	1.25	Benzene	1.29
17 August 1996					
06:40 ~ 08:40		14:00 ~ 16:00		17:00 ~ 19:00	
Propane	34.09	Toluene	10.48	Toluene	6.39
n-Butane	27.60	Propane	6.74	Propane	4.58
Toluene	15.11	i-Pentane	5.31	Ethylene	3.36
i-Pentane	14.74	Ethylene	4.36	Ethane	3.26
Ethylene	12.50	3-Methylpentane	4.25	n-Butane	2.57
i-Butane	12.43	Ethane	3.65	Acetylene	2.10
Acetylene	8.49	n-Butane	2.86	F113	1.59
Ethane	8.09	F113 <sup>1)</sup>	2.63	Benzene	1.41
n-Pentane	6.52	Acetylene	2.41	i-Butane	1.37
2-Methylpentene	4.79	Benzene	1.88	n-Pentane	1.33
23 January 1997					
07:25 ~ 09:25		13:00 ~ 15:00		17:10 ~ 19:10	
Propane	58.79	Propane	20.36	Propane	11.45
Ethylene	34.71	Toluene	9.97	Ethane	6.74
Ethane	22.01	Ethylene	9.78	Ethylene	6.44
Toluene	21.44	Ethane	9.10	Toluene	5.43
Acetylene	18.14	n-Butane	6.45	Acetylene	4.43
n-Butane	14.78	Acetylene	5.90	2-Methyl 1,3-Butadiene	2.93
i-Butane	7.58	i-Butane	3.63	n-Butane	2.73
Propylene	6.71	i-Pentane	2.04	Benzene	2.10
trans 3-Hexene	4.68	Propylene	2.02	i-Butane	1.62
Benzene	4.09	Benzene	1.79	Propylene	1.20

<sup>1)</sup> CCl<sub>2</sub>FCCl<sub>2</sub>

### 3. 2 성분별 특성

표 2는 측정된 휘발성 유기화합물 중 농도가 높은 순서로 10개의 성분을 요약한 것이다. 전반적으로 보았을 때, 프로판과 톨루엔의 농도가 다른 성분들과 비교하여 높았다. 알칸에서는 프로판과 부탄의 농도가 높았으며, 알켄은 에틸렌, 알킨은 아세틸렌 그리고 방향족에서는 톨루엔의 농도가 가장 높았다.

CFCs (chlorofluorocarbons)의 한 종류인 F113 (CCl<sub>2</sub>FCClF<sub>2</sub>)은 대기 중에서의 체류시간(life time)이 50~200년이며 화학적으로 매우 안정한 물질이다. 이러한 이유로 대기 중에서 이들 성분들의 농도는 반응에 의한 손실보다는 1차 배출, 확산 그리고 혼합고의 영향을 많이 받는다. 이번 측정에서 F113의 농도는 96-04-23 경우, 모든 측정에서 검출한계 이하였으며, 97-01-23은 분석대상에 포함되지 않았다. 96-08-17에서 F113의 농도는 이른 아침이 3.99 ppb, 이른 오후 2.63 ppb, 늦은 오후 1.59 ppb로 이른 아침에 농도가 가장 높았다. 이 성분이 대기 중에서 안정하다는 것을 근거로 할 때, 이러한 농도 변화의 주 원인은 혼합고의 영향으로 보인다. 계절적으로 보면, F113은 표 2에서 보는 바와 같이 봄인 96-04-23에는 높은 10 순위에 포함되어 있지 않지만, 여름인 96-08-17에는 기온이 높은 이른 오후와 늦은 오후에 모두 포함되어 있다. 이러한 원인은 F113이 주로 에어컨의 냉매로 사용되고 있다는 것을 근거로 할 때 (Fisher and Midgley, 1993), 여름이 봄과 비교하여 고농도로 존재하는 것은 에어컨 사용에 따른 배출량 증가로 보인다.

높은 10 순위에 포함된 성분들은 자동차 배출가스(에틸렌, 트랜스-3-헥센, 아세틸렌, 펜탄, 부탄, 프로필렌, 톨루엔, 벤젠, 자일렌: Mukund *et al.*, 1996; Scheff *et al.*, 1989), 휘발유 증발 성분(Mukund *et al.*, 1996; 부탄, 펜탄: Nelson *et al.*, 1983), LPG(부탄, 프로판: 유공가스, 1997) 그리고 용제 성분(톨루엔, 자일렌: Mukund *et al.*, 1996; Nelson *et al.*, 1983)과 관계있었다. 이들 성분들은 일변화에 큰 영향을 받지 않고 순위에 있어서도 변화가 크지 않은 점으로 보아 주변 오염원에 의한 직접적인 영향은 없었던 것으로 보이며, 서울 대기에서 고농도로 존재하는 성분들의 농도는 주로 자동차 배출가스, 휘발유 증발 배출, LPG 배출 그리고 용제 증발 배출 등의 영향

을 받은 것으로 보인다.

#### 3. 2. 1 C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub> 탄화수소

자동차에서 배출되는 휘발성 유기화합물은 자동차의 성능, 사용 기간, 운행 속도, 온도, 엔진 형태, 연소 조건 그리고 연료유형 등의 조건에 따라 조성이 변하기는 하나, 에틸렌, 아세틸렌 그리고 프로필렌 등이 주된 자동차 배출가스 성분들이다(Wadden *et al.*, 1994). 표 3은 가벼운 탄화수소(C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>) 가운데 대표적인 성분들을 요약한 것이며 각 성분들의 농도는 이른 아침, 이른 오후 그리고 늦은 오후에 측정된 값들을 산술평균한 값이다.

C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub> 총탄화수소의 농도는 97-01-23이 89.05 ppb로 가장 높고 다음으로는 96-08-17이 58.95 ppb, 96-04-26이 44.88 ppb 순서이었다. 그러나, 부탄과 펜탄의 농도는 96-08-17이 97-01-23 보다 높았다. 상압에서 부탄의 끓는점은 0°C이며, 펜탄의 경우는 끓는점이 노말펜탄 36.1°C, 이소펜탄 27.8°C로 여름철 기온과 비슷한 점을 고려하였을 때, 여름이 겨울보다 부탄과 펜탄의 농도가 높은 이유는 이들 성분들이 주로 휘발유 증발에 의해 배출되고 여름에 온도 상승으로 증발 배출이 증가하였기 때문으로 해석된다(Nelson *et al.*, 1983).

표 3을 보면 노말부탄이 이소부탄보다 농도가 높고, 펜탄은 2개의 자료만을 제외하면 이소펜탄이 노말펜탄보다 농도가 높았다. 이것은 서울에서 사용되는 연료와 배출가스의 조성을 통해 설명이 가능하다. 휘발유 연료에서 부탄의 무게 %를 보면, 노말부탄이 2.57%로 이소부탄 0.91%보다 높고, 펜탄은 이소펜탄이 5.28%가 노말펜탄 4.59%보다 높다(석유

Table 3. Averaged concentrations of selected C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub> hydrocarbons measured at the Seoul site.

(unit : ppb)

	26 April 1996	17 August 1996	23 January 1997
Ethane	4.92	5.00	12.61
Ethylene	7.65	6.73	17.07
Acetylene	3.97	4.33	9.49
Propane	13.08	15.13	30.20
Propylene	1.53	1.48	3.23
n-Butane	6.01	11.01	7.98
i-Butane	3.42	5.13	4.27
n-Pentane	1.97	3.10	1.85
i-Pentane	2.33	7.04	2.35
Total C <sub>2</sub> ~C <sub>5</sub>	44.88	58.95	89.05

품질검사소, 1997). 차량용 LPG의 경우 노말부탄과 이소부탄의 무게 %의 비는 70:30이다(유공가스, 1997). 그리고, 배출가스의 무게 %는 노말부탄이 4.50%로 이소부탄 0.87%보다 높고, 펜탄은 이소펜탄이 4.73%로 노말펜탄 1.14%보다 높다(Stump *et al.*, 1990).

가. 프로판, 부탄

프로판 농도는 96-04-26이 4.00~31.02 ppb, 96-08-17이 4.58~34.09 ppb 그리고 97-01-23이 11.45~58.79 ppb이었으며, 부탄 농도는 96-04-26이 3.56~20.49 ppb, 96-08-17이 3.94~40.04 ppb 그리고 97-01-23이 4.35~22.36 ppb이었다. 이것은 미국 시카고 도심에서 프로판 3.27 ppb, 부탄 7.24 ppb, 일본 오사카에서 프로판 8.9 ppb, 부탄 16.1 ppb로 외국 도심 지역과 비교하여 매우 높은 수준이다. 이러한 원인을 설명하기 위해 프로판과 부탄의 소비량 및 소비 형태, 그리고 프로판/부탄의 농도비를 조사하였다.

그림 2는 96년과 97년 서울에서 소비된 프로판과 부탄의 양을 나타낸다. 프로판의 소비량은 96년 1월, 4월, 97년 8월 순서로 많았고, 부탄의 소비량은 96년 8월, 97년 1월, 96년 4월 순서로 소비량의 변동은 부탄이 프로판보다는 적었다(한국석유개발공

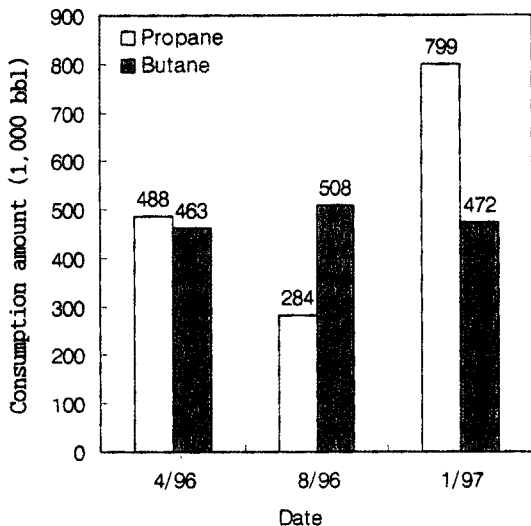


Fig. 2. The amount of propane and butane consumed at Seoul in April, August, 1996 and January, 1997.

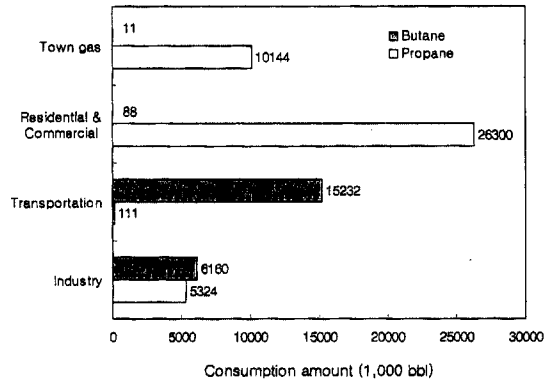


Fig. 3. Domestic consumption of butane and propane in 1994.

사, 1997).

1994년 현재까지 보고된 국내 프로판과 부탄의 소비 형태와 소비량(에너지 통계연보, 1994)을 그림 3에 도식화하였다. 프로판의 소비는 주택과 상가에서 가장 높았고, 부탄의 소비는 수송 분야에서 가장 높았다. 프로판은 휘발유와 경유에는 포함되어 있지 않지만, 부탄은 휘발유에서 차지하는 무게 %가 2.57%나 된다(석유품질검사소, 1997). 또한, 휘발유 자동차의 배출가스에서 차지하는 부탄과 프로판의 무게 %는 각각 10.19%, 6.72%이며, 증발가스에서의 무게 %는 부탄 60.19%, 프로판 1.66%(Aronian *et al.*, 1989)로 부탄은 대표적인 휘발유 증발 성분이다. 차량용 LPG는 4월과 8월의 경우 100%가 부탄이며, 1월은 지역적으로 차이는 있으나 보통은 부탄이 70~80%, 프로판이 20~30%이다(유공가스, 1997). 그림 2를 보면 프로판의 농도는 97-01-23이 96-04-26과 96-08-17 보다 높다.

계절에 따른 프로판과 부탄의 사용량 증감을 관찰하고, 이들의 주요 배출원을 밝히고자 측정일에 포집된 시료 3개를 산술 평균하여 프로판/부탄의 농도비를 계산하여 보았다. 이들 비는 97-01-23 2.46, 96-04-26 1.39, 96-08-17 0.94 순서로 높았다. 1월 측정에서 가장 높은 비를 나타낸 것은 프로판이 봄, 여름과는 달리 겨울철 난방용 원료로 사용될 뿐만 아니라, 차량용 LPG에서의 프로판 함량이 많아져 프로판 소비량 증가에 따른 배출량 증가로 프로판의 농도가 상승하는 반면, 부탄은 겨울철 낮은 대기 온도로 인한 증발배출량 감소와 차량용 LPG

에서의 부탄 함량 감소에 따른 증발배출량 감소로 대기 중의 부탄 농도가 낮아진 것이 주원인으로 해석된다.

시료 3개를 산술평균한 농도는 프로판이 96-04-26 13.08 ppb, 96-08-17 15.14 ppb이고, 부탄은 96-04-26 9.44 ppb, 96-08-17 16.14 ppb이었다. 4월과 8월의 경우, 차량용 LPG에 프로판이 들어 있지 않은 점과, 자동차에서 배출되는 프로판의 양이 적음을 감안할 때, 4월과 8월에서 프로판의 주배출원은 주택과 상가 지역일 가능성이 높다. 프로판/부탄의 농도비가 96-04-26이 96-08-17보다 높은데, 이것은 8월이 4월보다 기온이 높아 이로 인한 휘발유와 차량용 LPG에서의 증발배출량의 증가로 부탄의 농도가 높아졌기 때문으로 보인다.

나. 에탄

에탄은 이번 측정된 C<sub>2</sub>~C<sub>9</sub> 휘발성 유기화합물에서 하이드록실 라디칼과의 반응성이 가장 낮은 성분(Atkinson, 1990)이며, 대기 중에서 안정한 것으로 알려져 있다. 이러한 이유로 에탄은 다른 성분과 비교하여 혼합과 변화에 따른 농도 변화를 가장 잘 설명할 수 있는 성분으로 보인다. 에탄의 배출원을 보면 휘발유 성분에는 거의 포함되어 있지 않으며, 주로 탄화수소의 연소와 LNG (liquefied natural gas) 누출 등을 주요 배출원으로 한다(Bailey *et al.*, 1990; Colbeck and Harrison, 1985). 에탄은 자동차 배출가스에서 일부 배출되나 그 양은 적다. 그럼에도 서울에서 에탄의 농도는 C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub> 탄화수소에서 4번째로 높은 성분이었다. 이러한 원인을 밝혀 보고자 에탄의 주요 배출원으로 예상되는 도시가스와 자동차 배출가스의 조성을 살펴보았다. 도시가스로 이용되고 있는 LNG의 조성(부피 %)을 보면 메탄이 89.1%, 에탄 7.9%, 프로판 2.2%, 노말부탄 0.4% (극동도시가스, 1998)로 C<sub>2</sub>~C<sub>9</sub> 탄화수소에서는 에탄이 LNG에서 가장 높은 비중을 차지한다. 그러므로 에탄의 주요 배출원은 자동차 연료와 LNG의 연소에 의한 생성보다는 누출에 의한 것일 가능성이 높다. 주요 배출원이 자동차 배출가스로 알려진 아세틸렌과 프로필렌은 에탄과 비교하여 자동차 배출가스에서 차지하는 무게 %가 약 3~5배(Bailey *et al.*, 1990) 높음에도 불구하고 대기 중에서 에탄의 농도가 아세틸렌과 프로필렌보다 높은 것은 도시가스의 누출에 의한 배출에서 기인된 것으로 보인다. 결론

적으로 대기에서 에탄의 농도를 결정짓는 주요 배출원은 자동차 배출가스와 휘발유 증발보다는 도시가스 누출에 의한 배출로 추정된다. 통계청에 따르면 1996년 현재 서울지역에서의 도시가스 보급률은 62.4%인데(통계청, 1997) 앞으로 증가할 전망이어서 이로 인한 LNG 배출 증가로 대기 중의 에탄의 농도는 계속 높아질 것으로 예상된다.

3. 2. 2 방향족 탄화수소

방향족 탄화수소는 위해성이라는 관점 외에도 광화학 반응성이 높고, 스모그 2차 위해성 생성물 형성에 기여하는 것으로 알려져 있다(Singh *et al.*, 1992; Molnar, 1990). 특히, 톨루엔, m-자일렌, 1, 2, 4-삼메틸벤젠 그리고 p-자일렌은 오존 생성과 직접적인 관계가 있는 성분들이다(Derwent and Jenkin, 1990). 도심 지역의 경우, 이들의 주요 배출원으로는 차량 운전시 배출되는 미연소 및 연소 생성물, 차량에서의 휘발유 증발 그리고 주유시 증발 이외에 도장(톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠: Sexton and Westberg, 1980), 인쇄업소 등에서 용제 증발 배출 등이 있다(한화진, 1996; Wadden *et al.*, 1994, 1986). 이처럼 방향족 탄화수소가 자동차 배출원과 직접적인 관계가 있는 이유는 기존에 노킹방지를 위해서 테트라에틸납((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Pb)을 휘발유에 첨가하였으나, 납이 배기가스와 함께 자동차로부터 배출되고 이로 인한 대기의 납오염 문제가 제기됨에 따라 무연휘발유 사용이 의무화되었다. 이러한 이유로 정유 회사에서는 노킹방지와 옥탄가를 높이기 위해 테트라에틸납 대신 방향족 화합물을 휘발유에 첨가하고 있기 때문이다. 국내의 경우, 1993년 무연 휘발유의 방향족 화합물 함량은 정유 회사에 따라 다르지만 30~40

Table 4. Averaged concentrations of aromatics measured at the Seoul site. (unit : ppb)

	26 April 1996	17 August 1996	23 January 1997
Benzene	1.63	2.34	2.73
Toluene	9.36	10.66	12.28
m-Xylene	1.74	1.43	1.29
p-Xylene	0.79	0.64	0.65
o-Xylene	1.63	1.23	1.00
Ethylbenzene	0.87	0.81	0.83
Styrene	0.20	0.17	0.38
Total Aromatics	16.22	17.28	19.15



%으로 보고되어 있다(대한석유협회, 1994).

표 4에 대표적인 방향족 탄화수소의 이른 아침, 이른 오후 그리고 늦은 오후의 농도를 산술평균하여 나타내었다. 총 방향족 탄화수소의 농도는 97-01-23이 가장 높고 다음은 96-08-17, 96-04-26 순서로 높았다. 성분 중에서는 톨루엔의 농도가 가장 높고 다음은 벤젠, m-자일렌 순서로 높았다. 방향족 화합물의 농도는 북반구가 남반구보다 높고 겨울이 여름보다 높은 것으로 보고되어 있다(Clarkson *et al.*, 1996; Hov *et al.*, 1991; Nelson and Quigley, 1982). 그러나, 이번 측정 결과에서는 겨울이 여름과 봄보다 높기는 하나 큰 차이는 없었다. 방향족 화합물 중에서는 톨루엔의 농도가 가장 높았는데, 이러한 원인을 설명하고자 톨루엔의 주 배출원인 자동차 배출가스와 용제 성분들을 살펴보았다. 휘발유 자동차 배출가스에서의 무게 %는 톨루엔 8.27%, 자일렌 5.04%, 벤젠 2.98% (Stump *et al.*, 1990)이며, 용제 성분에서의 무게 %는 톨루엔 25.91%, 자일렌 5.53%, 벤젠 0.09% (Wadden *et al.*, 1994)로 방향족 화합물 가운데 톨루엔의 농도가 가장 높은 이유는 다른 성분들과 비교하여 배출량이 많기 때문으로 보인다.

#### 4. 결 론

1996년 4월 26일, 8월 17일, 그리고 1997년 1월 23일 세차체에 걸쳐 서울 기상청에서 9개의 시료를 포집하여 휘발성 유기화합물의 농도를 얻었다. 측정일의 기상 조건과 성분들의 특성을 기초로 결과를 분석하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) C<sub>2</sub>~C<sub>9</sub> 총 휘발성 유기화합물의 농도는 이른 아침에 높았으며, 오후 시간대에는 낮았다. 종류별 휘발성 유기화합물의 농도는 알칸, 방향족, 알켄 순서로 높았으며, 알칸의 경우 프로판, 알켄은 에틸렌, 알킨은 아세틸렌, 그리고 방향족은 톨루엔이 가장 높았다. 이들 성분들은 자동차 배출원, 휘발유 증발 성분, LPG, 또는 용제증발이 주요 배출원인 성분들이었다.

(2) 프레온 가스인 F113은 여름철의 특징적인 성분으로 96-08-17에서만 이른 오후와 늦은 오후에 높은 10순위에 포함되어 있었으며, 이는 기온 상승에 따른 에어컨 사용과 관련된 것으로 해석되었다.

(3) 에탄은 알칸에서 프로판, 노말부탄 다음으로 농도가 높은 성분이었으며, 주요 배출원은 LNG 누출로 나타났다. 프로판 농도는 97-01-23, 96-08-17, 96-04-26 순서로 높았으며, 부탄 농도는 96-08-17, 97-01-23, 96-04-26 순서로 높았다. 프로판은 주로 주택과 상가에서 취사용시 발생하는 것으로 나타났으며, 부탄의 주요 배출원은 차량용 LPG와 휘발유 증발 성분이었다. 이들 성분들의 농도는 서울에서의 소비량, 소비형태와 밀접한 관계가 있었으며, 외국 도심과 비교하여 높은 수준이었다.

(4) 방향족 화합물에서는 톨루엔의 농도가 가장 높고, 다음은 벤젠, m-자일렌 순서로 높았다. 이들 성분들의 농도는 97-01-23, 96-08-17, 96-04-26 순서로 높았으며, 주로 자동차 배출가스와 용제 증발 배출과 관계있었다.

## 사 사

이 연구는 한국과학기술연구원의 지원으로 수행하였습니다. 측정에 도움을 주신 기상청 관계자 여러분께 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

극동도시가스(1998) 도시가스(천연가스) 기술자료(개인교신).  
 나광삼, 김용표, 문길주(1998) 울산 대기 중의 입자상, 기체상 이온성분과 휘발성 유기화합물의 농도, 한국대기보전학회 투고중.  
 도시가스협회(1997) 서울지역 도시가스 보급율 조사(개인교신).  
 대한석유협회(1994) 석유연보, 명성문화사, 서울.  
 백남준, 김태오, 김성주, 김용표, 문길주(1994) 서울시의 1993년 가을철 시정 및 입자 특성 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(1), 32-40.  
 서울특별시(1996) 서울의 환경 1996, 서울.  
 석유품질검사소(1997) 휘발유 분석자료(개인교신).  
 에너지 통계 연보(1994) 상공자원부 에너지 경제 연구원.  
 유공가스(1997) 사업개발팀, LPG 자료(개인교신).  
 최덕일, 한의정, 한진석, 신찬기, 강인구, 김상균, 김정수, 유승도, 최수연, 권평수(1993) 도시 대기오염의 특성과 광화학반응에 관한 연구, 국립환경연구원보, 15, 123-130.  
 통계청(1997) 도시가스 보급률 자료(개인교신).

- 한국석유개발공사(1997) 국내조사부, 지역별 부탄, 프로판 소비 (개인교신).
- 한화진(1994) 유해 대기오염물질 규제에 관한 국내 대응 방안 연구, 한국환경기술개발원.
- 한화진(1996) VOC 배출원별 배출량 산정 및 저감기술 연구, 대한석유협회.
- 홍낙기, 이종범, 김용국(1993) 다변량해석을 이용한 서울시 하계 스모그의 형태 분류, 한국대기보전학회지, 9, 278-287.
- 환경부(1996) 1995 환경통계연감, 서울.
- Aronian, P.F., P.A. Scheff, and R.A. Wadden (1989) Wintertime source-reconciliation of ambient organics, Atmos. Environ., 23, 911-920.
- Atkinson, R. (1990) Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review, Atmos. Environ., 24A, 1-41.
- Bailey, J.C., B. Schmidl, and M.L. Williams (1990) Speciated hydrocarbon emissions from vehicles operated over the normal speed range on the road, Atmos. Environ., 24A, 43-52.
- Brocco, D., R. Fratarcangeli, L. Lepore, M. Petricca, and I. Ventrone (1997) Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome, Atmos. Environ., 31, 557-566.
- Brymer, D., L.D. Ogle, C.J. Johnes, and D.L. Lewis (1996) Viability of using SUMMA polished canisters for the collection and storage of parts per billion by volume level volatile organics, Environ. Sci. Technol., 30, 188-195.
- Clarkson, T.S., R.J. Martin, J. Rudolph, and B.W.L. Graham (1996) Benzene and toluene in New Zealand Air, Atmos. Environ., 30, 569-577.
- Colbeck, I. and R.M. Harrison (1985) The concentrations of specific C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> hydrocarbons in the air of NW England, Atmos. Environ., 19, 1899-1904.
- Derwent, R.G. and M.E. Jenkin (1990) Hydrocarbon involvement in photochemical ozone formation in Europe. United Kingdom Atomic Energy Authority, Harwell modelling and assessments group, AEA environment and energy, harwell laboratory report AERE R 13736.
- Fisher, D.A. and P.M. Midgley (1993) The production and release to the atmosphere of CFCs 113, 114, and 115, Atmos. Environ., 27A, 271-276.
- Fung, K., M. Porter, D. Fitz, and E. Fujita (1994) *Evaluation and development of methods for the measurement of hydrocarbons and carbonyl compounds in planning and managing regional air quality-modeling and measurement studies* edited by P.S. Solomon & T.A. Silver, Lewis Publishers, Boca Raton, USA.
- Fung, K. (1997) Analysis of hydrocarbons in air, Report to KIST, Atm AA, Inc., USA.
- Grosjean, D. and K. Fung (1984) Hydrocarbons and carbonyls in Los Angeles air, J. Air Poll. Control Ass., 34, 537.
- Hov, O., N. Schmidbauer, and M. Oehme (1991) C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> hydrocarbons in rural south Norway, Atmos. Environ., 24A, 1981-1999.
- Kelly, T.J., R. Mukund, C.W. Spicer, and A.J. Pollack (1994) Concentrations and transformations of hazardous air pollutants, Environ. Sci. Technol., 28, 378A-387A.
- Molnar, A. (1990) Estimation of volatile organic compounds (VOC) emissions for Hungary, Atmos. Environ., 24A, 2855-2860.
- Mukund, R., T.J. Kelly, and C.W. Spicer (1996) Source attribution of ambient air toxic and other VOCs in Columbus, Ohio, Atmos. Environ., 30, 3457-3470.
- Nelson, P.F. and S.M. Quigley (1982) Non-methane hydrocarbons in the atmosphere of Sydney: A quantitative determination using a source reconciliation technique, Environ. Sci. Technol., 16, 650-655.
- Nelson, P.E., S.M. Quigley, and M.Y. Smith (1983) Sources of atmospheric hydrocarbons in Sydney: A quantitative determination using a source reconciliation technique, Atmos. Environ., 17, 439-449.
- Oliver, K.D., J.D. Pleil, and W.A. McClenney (1986) Sampling integrity of trace level volatile organic compounds in ambient air stored in SUMMA polished canisters, Atmos. Environ., 20, 1403-1411.
- Scheff, P.A., R.A. Wadden, P. Aronian, and B. Bates (1989) Source fingerprints for receptor modeling of volatile organics, J. Air Pollut. Control Ass., 39, 469-478.
- Sexton, K. and H. Westberg (1980b) Ambient hydrocarbon and ozone measurements downwind of a large automotive painting plant, Environ. Sci. Technol., 14, 329-332.
- Singh, H.B., L. Salas, W. Vezce, B. Sitton, and R. Ferek (1992) Measurement of volatile organic chemicals at selected sites in California, Atmos. Environ., 24A, 2929-2946.
- Stump, F., S. Tejada, W. Ray, D. Dropkin, F. Black, R. Snow, W. Crews, P. Suidak, C.O. Davis, and P. Carter

- (1990) The influence of ambient temperature on tailpipe emissions from 1985 to 1987 model year light-duty gasoline vehicles-II, Atmos. Environ., 24A, 2105-2112.
- US EPA (1988) Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, EPA/600/4-89/017, Research Triangle Park, USA.
- Wadden, R.A., I. Uno, and S. Wakamatsu (1986) Source discrimination of short-term hydrocarbon samples measured aloft, Environ. Sci. Technol., 20, 473-483.
- Wadden, R.A., P.A. Scheff, and I. Uno (1994) Receptor modeling of VOCs-II. Development of VOC control functions for ambient ozone, Atmos. Environ., 28, 2507-2521.