

대기중 휘발성 유기화합물의 채취 및 분석 방법 비교

Comparison of Sampling and Analysis Methods for Volatile Organic Compounds in Ambient Air

나광삼 · 김용표 · 문길주 · 백성옥¹⁾ · 황승만¹⁾

김성렬¹⁾ · K. Fung²⁾ · 이강봉³⁾ · 박현미³⁾

한국과학기술연구원 지구환경연구센터, ¹⁾영남대학교 환경공학과

²⁾미국 Atm AA, Inc., ³⁾한국과학기술연구원 특성분석센터

(1998년 5월 16일 접수, 1998년 10월 13일 채택)

Kwang-Sam Na, Yong-Pyo Kim, Kil-Choo Moon, Sung-Ok Baek¹⁾

Seung-Man Hwang,¹⁾ Sung-Ryul Kim,¹⁾ Kochy Fung²⁾

Kang-Bong Lee³⁾ and Hyun-Mee Park³⁾

Global Environmental Research Center, Korea Institute of Science and Technology

¹⁾*Department of Environmental Engineering, Yeungnam University*

³⁾*Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology*

²⁾*Atm AA, Inc., USA*

(Received 15 May 1998; accepted 13 October 1998)

Abstract

A field comparison study was carried out to quantify differences among various sampling and analytical methods for volatile organic compounds (VOCs) at a site in Ulsan in June 1997. Air sampling containers (SUMMA canisters) were used by the Korea Institute of Science and Technology (KIST) and adsorption tubes (carbotrap) were used by Yeungnam University (YN Univ.) for sampling ambient air. Duplicate samples obtained by KIST were analyzed by KIST with a GC-MS system for aromatics and halogenated hydrocarbons and by Atm AA with a GC-FID system for C₂ ~ C₉ hydrocarbons, respectively. The adsorption tube samples were analyzed by YN Univ. with a GC-FID system for aromatics. VOC levels for the duplicate canister samples analyzed by KIST and Atm AA were in good agreement. Concentrations of aromatics by the adsorption tube method were generally higher than those by the canister sampling method by factor of 1.5 to 2.0. Differences between the two sampling methods were discussed.

Key words : VOC, canister, carbotrap, comparison of sampling and analysis methods, Ulsan

1. 서 론

휘발성 유기화합물은 인체에 유해할 뿐만 아니

라, 광화학 스모그의 주 원인 물질이며, 지구 온난화, 성층권의 오존층 파괴 등의 여러 환경 문제를 일으키는 물질로 관심의 대상이 되어 왔다. 이들이 인체와 환경에 미치는 영향과 대기 질을 평가하기

위해서는 이들 성분들의 농도에 대한 정확한 정보가 필요하며, 이는 정확한 측정과 분석에 의해서만 이루어질 수 있다. 휘발성 유기화합물의 측정 및 분석은 대기 중의 휘발성 유기화합물의 종류가 다양하고, 그 농도 범위가 일반적으로 매우 낮기 때문에 쉽지 않다. 미국의 경우, 1980년대 초부터 대기 중의 휘발성 유기화합물에 대한 채취와 분석이 활발히 이루어져서, 여러 종류의 휘발성 유기화합물에 대한 방법이 명시되어 있다(US EPA, 1988). 우리나라에서는 일반적인 채취, 분석 방법은 지정되어 있지만, 휘발성 유기화합물 전반에 대한 전용 방법은 아직 없다(환경부, 1996).

우리 나라에서 지정한 휘발성 유기화합물의 채취 방법으로는 용기채취법, 고체채취법, 저온응축법 등이 있다(환경부, 1996). 미국에서 지정한 휘발성 유기화합물의 채취 방법에는 흡착 물질을 이용하여 대기를 채취한 후 탈착하여 GC/MS로 분석하는 방법(TO1과 TO2)과 현상이나 공기 시료를 냉각 응축한 후 바로 기화시켜서 GC로 분석하는 방법(TO3), 그리고 대기를 용기에 채취한 후 분석실에서 냉각 응축한 후 기화시켜 GC로 분석하는 방법(TO14)이 있다(US EPA, 1988).

각각의 채취법은 고유의 장, 단점을 지니고 있기 때문에 채취법 선정은 채취장소, 채취대상물질의 특성 및 농도 범위, 기상 조건, 채취목적 등에 따라 결정된다. 일반적으로 가장 널리 이용되고 있는 시료 채취 방법으로는 용기를 이용하여 유기화합물을 함유하고 있는 공기를 직접 채취하는 방법과 흡착관을 이용하는 방법을 들 수 있다. 이 두 가지 방법의 장, 단점을 표 1에 나타내었다.

용기채취법은 채취시 오차가 발생할 여지가 적기

때문에 널리 쓰이고 있다. 이 채취법은 우리 나라 공정시험방법에 지정이 되어 있으며, 미국 환경보호청(EPA)의 환경오염공정시험법인 TO14에서 일반 환경 대기중 휘발성 유기화합물의 분석 방법으로 사용되고 있다. 미국의 경우 TAMS(Toxic Air Monitoring System) network와 같은 전국적인 휘발성 유기화합물 관측에 용기채취법을 이용되고 있다(Evans *et al.*, 1992). 용기채취법의 문제점 중의 하나는 채취한 시료 중의 일부 유기화합물이 채취 용기 내부 표면에 흡착, 손실 또는 반응에 의해 변화할 수 있다는 점이다. 비극성 탄화수소는 채취 용기에 보관하여도 안정한 것으로 알려져 있으나(Brymer *et al.*, 1996; Oliver *et al.*, 1986), 산화물, 질소화물, 황화물을 함유한 유기화합물이나 극성 물질은 용기 내부의 표면과 반응함으로써 artifact의 생성과 손실이 발생할 수 있다(Gholson *et al.*, 1990). 이 문제점을 해결하기 위해, 미국에서 사용하는 TO14에서 지정한 용기는 용기 내부 표면에 채취대상물질의 흡착을 방지하기 위해 매끄러운 니켈과 크롬 산화물과 같은 불활성 물질로 코팅되어 있는 스테인레스 스틸 용기이다(SUMMA canister). 이 용기의 경우 채취물질중 대부분의 비극성 물질은 용기 내에서 30일은 안정한 것으로 보고되어 있다(Brymer *et al.*, 1996). 그러나, 일반적으로 용기채취법은 반응성이 낮은 비극성 물질에 적합한 채취법이다.

흡착관 채취법은 흡착제의 흡착성을 이용한 채취 방법으로 채취대상물질의 특성에 따라 채취에 적합한 흡착제를 선정하는 일이 매우 중요하다. 기존에는 활성탄이 널리 사용되어 왔으나 강한 흡착력과 흡착상에서의 반응으로 인한 손실로 ppb의 낮은 농도 범위에서 회수율이 매우 낮은 것이 주요 단점으

Table 1. Methods for collection of organic compounds.

Method of collection	Major advantages	Major disadvantages
Metal canisters	<ul style="list-style-type: none"> • Can be thoroughly cleaned • Good sample recovery • Rugged • Can be pressurized to increase sample volume 	<ul style="list-style-type: none"> • Limited sample volume • Not generally, applicable to polar VOC • Expensive
Sorbents/impingers	<ul style="list-style-type: none"> • Simple and convenient for sampling, transport, and recovery • Large volumes of air sampled • Minimal effects from water vapor • Suitable for polar and apolar 	<ul style="list-style-type: none"> • Contamination and interferences • Not suitable for light hydrocarbons • Artifacts • Sorbents limited by breakthrough volume • Compound-dependent recovery

로 지적되어 왔다(Rothweiler *et al.*, 1990). 따라서 1980년대 이후에는 Tenax와 같은 고분자 계통의 흡착제를 휘발성 유기화합물 채취에 주로 사용해 왔다. 최근에 많이 사용되는 흡착제는 Carbotrap으로 흑연을 입힌 카본블랙이다. 휘발성 유기화합물은 런던분산력(London dispersion force)에 의해 흡착하게 된다. 연구 결과에 의하면 이 흡착제에 약간의 불순물이 있을 경우, 이것이 특정한 활성점으로 작용한다고 보고되어 있다. 반응생성물에 대해서는 아직까지 확실히 보고된 바가 없으며, Tenax 흡착제처럼 깊은 연구는 이루어지지 않은 상태다. 이 흡착제의 장점으로는 가열된 비활성기체로 쉽게 세척되며, 흡착제 내에 오염 물질이 거의 존재하지 않다. 또한, 흡착제가 강한 내구성을 지니고 있다. Tenax TA와 Carbotrap의 비교연구에 의하면 Tenax TA는 파과(breakthrough)를 Carbotrap은 활성점에서의 반응을 큰 단점으로 보고 있다. 또한 Tenax TA 흡착관은 반복하여 사용할 경우 흡착 용량이 감소되지만 Carbotrap은 거의 감소되지 않은 것으로 관찰되었다(Fabri *et al.*, 1987). 그러나, 흡착법은 휘발성이 높은 성분, $C_2 \sim C_3$ 와 같은 가벼운 성분과 극성 화합물 채취에는 적합하지 않은 것으로 보고되어 있다(Zielinska *et al.*, 1996; Rothweiler *et al.*, 1990). 그리고, 채취 조건에 따라 채취 효율의 변화가 있을 수 있고, 보관 방법에 따라 오염 가능성이 있으며, 대기 중 농도와 채취 시간에 따라 파과의 가능성이 있다. 따라서, 흡착법은 $C_8 \sim C_{20}$ 의 휘발성 물질과 끓는점이 $80 \sim 200^\circ\text{C}$ 인 방향족, 염소화 유기화합물과 같은 비극성 물질의 채취에 적절하다(Zielinska *et al.*, 1996).

우리 나라에는 용기 채취법과 흡착관 채취법이 일반적인 대기오염물질 채취 방법으로 지정되어 있으나, 두 방법의 채취 특성 차이에 대해서는 널리 알려져 있지 않다. 따라서, 다른 측정 방법으로 얻은 결과에 대한 비교 및 검토에 많은 어려움이 있다. 또한, 분석 방법이 아직 지정되어 있지 않기 때문에 그 방법론이 다를 수 있으며, 이에 따른 결과의 차이도 있을 수 있다. 한국과학기술연구원(KIST) 지구환경연구센터와 영남대학교에서는 용기와 흡착관을 이용한 채취를 동시에 실시하여 대기 특성에 따른 적합한 채취법을 살펴보고자 울산 석유화학단지 주변에서 1997년 6월에 각각 다른 채취 방법을 사용

하여 대기중의 휘발성 유기화합물 시료를 채취하였다. 또한 KIST에서는 중복 채취한 시료를 KIST 특성분석센터와 미국 Atm AA사에서 분석하여, 분석 방법을 비교하였다. 이 논문에서는 각 기관에서 사용한 측정 및 분석 방법을 설명하고, 결과의 차이점과 중요한 특징을 다루었다.

2. 측정 및 분석

측정 장소는 울산 석유화학단지 입구에 있는 선암초등학교이며, 채취는 2층 옥상에서 실시하였다. 옥상 중앙에 용기 채취 장치와 흡착법 채취 장치를 약 5m 거리를 두고 측정을 실시하였다. 이 측정소는 주도로와 약 200m 떨어져 있어 주변 배출원의 직접적인 영향이 적을 것으로 예상되며, 울산석유화학공단과는 약 0.5~2.0km 떨어진 곳에 위치하여 석유화학 및 석유정제시설 등과 같은 공단 배출원의 영향을 많이 받을 것으로 예상된다.

용기 채취법과 흡착관 채취법의 비교를 위해 휘발성 유기화합물 측정을 1997년 6월 3일부터 7일까지 5일간 수행하였다. 용기 채취는 오전 10시부터 다음날 오전 10시까지 24시간 실시하였다. 그러나, 6월 3, 4일 측정은 아침 10시부터 밤 10시, 밤 10시부터 다음날 아침 10시까지 12시간씩 실시하였다. 흡착관 채취는 아침 10시부터 다음날 아침 10시까지 6시간 간격으로 하루 4회 측정하였다. 측정결과 비교를 위해 흡착관 채취에서 얻은 농도를 24시간으로 환산하였다.

측정기간 동안의 기상 상태는 다음과 같다. 5일에 비가 내렸고 나머지 측정일 동안에는 대체로 맑은 날씨였다. 3일은 맑고 구름이 약간 있었으며 바람은 약간 세었다. 4일은 시내와 공단 주변이 모두 뿌연 상태였다. 5일에는 11.8mm 정도의 비가 내렸지만 비가 하루에 두차례 정도 짧은 시간 동안 내렸다. 6일은 5일과 같은 뿌연 현상이 없었으며, 주변이 깨끗하였다. 바람은 강하게 불었다. 7일은 주변이 뿌연지만 맑고 바람은 약간 세었다.

2.1 용기 채취 및 분석 (KIST)

2.1.1 측정장치 및 채취방법

휘발성 유기화합물의 채취를 위해 진공 처리된 6

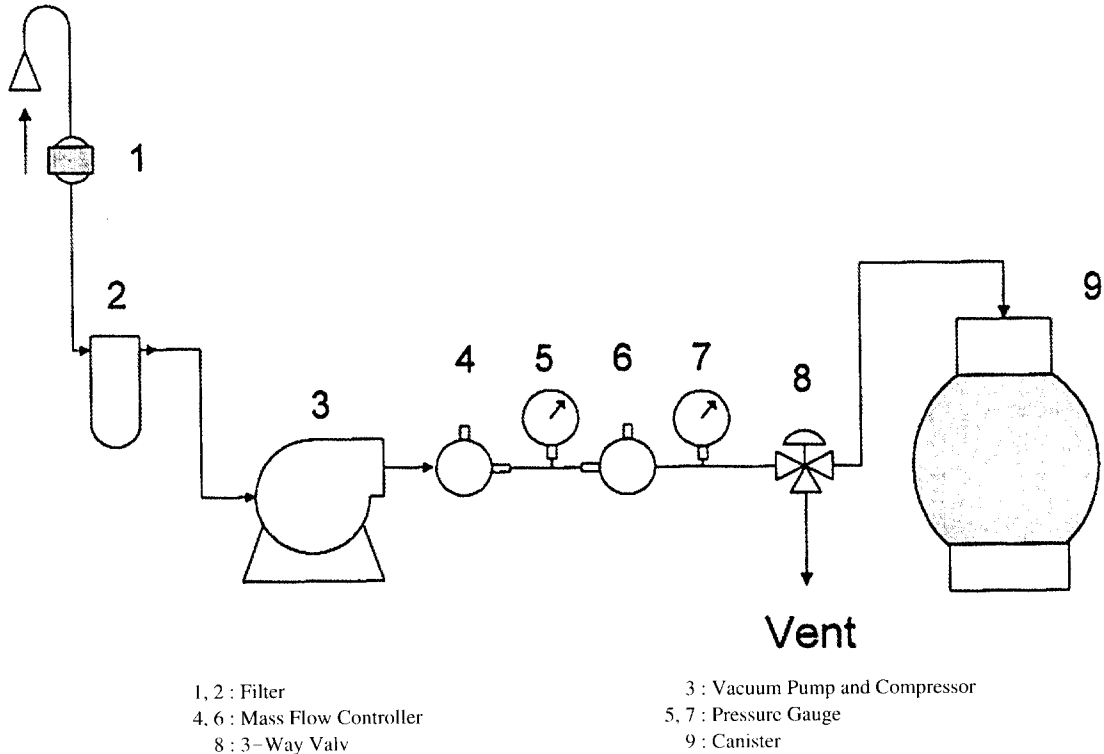


Fig. 1. Schematic diagram of VOC sampler used by KIST.

L 대기채취용기(SIS사, SUMMA air sampling container)를 사용하였다. 공기 채취 용기는 스테인레스 스틸 재질로 내부 표면이 매끄러운 니켈과 크롬 산화물 표면 처리가 되어 있다. 채취 장치는 미국환경보호청 TO-14에 따른 것으로 그 개략도를 그림 1에 나타내었다.

본 연구에서 사용한 장치의 채취 원리는 다이어 프레임 방식의 진공압축펌프(Underwriters Laboratories, Inc.; Model N05SV (Stainless Steel/Viton))를 사용하여 원하는 양의 대기 시료를 진공 처리된 통 안에 넣는 것이다. 채취에 사용한 통의 진공도는 $1.3 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-9}$ 기압 ($10^{-4} \sim 10^{-6}$ Torr) 정도이며, 진공 청소된 상태에서 시작하여 약 2기압(15 psig)까지 약 두 시간 걸쳐 10~15 mL/min 유속으로 압축 채취된다. 대기압과 채취통 사이의 압력 차는 중간에 설치된 유량 조절기로 조절한다. 유입관은 채취 시료의 오염을 방지하기 위해 모든 시료 유입관은 세척된 스테인레스 또는 테플론 재질의 것을

사용하였다. 채취 장치의 누출을 확인하기 위해 채취 장치를 출구 부분을 밀폐시킨 후 약 2기압 정도로 가압하면서 비눗물을 사용하여 연결 부위에서의 누출 상태를 확인하였다. 시료의 채취법을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 사용직전 필터(1)을 교환하고 대기 시료 유입관과 필터를 진공압축펌프(3)에 연결한다.
- 2) 밸브(8)을 vent할 방향으로 전환시킨 후 유량계를 연결하고 진공압축펌프를 작동시킨다.
- 3) 유량조절기(4)와 (6)을 사용하여 채취할 공기의 유량을 설정한다.
- 4) 유량 설정이 끝나면 5~10분간 vent 시키면서 채취기의 대기 시료 통로를 세척한 후 진공압축펌프 작동을 멈추게 한다.
- 5) 밸브(8)을 채취통 방향으로 전환시키고 시료 채취통(9)와 연결한다.
- 6) 채취통의 밸브를 1/2회전 정도 열어주고, 이 때의 시간과 용기의 초기 압력(7)을 기록한다.

7) 진공압축펌프를 다시 작동시키고 원하는 시간 동안 채취 후 시료채취통의 밸브를 잠그고 진공압축펌프의 전원을 차단한다.

8) 이 때의 시간과 최종압력⑦을 기록한다.

9) 대기 시료 유입관을 분리하고 모든 기록 사항과 장치의 상태를 점검한다.

측정과 분석 과정에서의 정도관리를 위해 KIST와 국립환경연구원이 1997년 3월 29일과 30일에 여천공단에서 휘발성 유기화합물을 3중복 측정 및 분석을 실시하였다. KIST에서 채취한 시료는 미국 Atm AA에서 분석되었다. 전체적으로 높은 농도의 시료에 대해서는 상대평균오차가 8% 이었으며, 희석 시료는 17%로 매우 양호한 결과를 얻었다. 이를 통해 KIST에서 실시한 측정 및 분석에 대한 신뢰성을 확인하였다.

2. 1. 2 GC-MS 분석방법 (KIST 특성분석센터)

분석에 사용한 GC-MS는 Varian 사 (Walnut Creek, CA, USA)의 Varian 3400 cx GC와 Saturn 2000 MS이다. 대기 시료 및 표준 시료의 농축관으로는 60-80 mesh의 glass bead가 충전된 SPT (sample preconcentration trap)을 사용하였다. 액체 질소로 -150°C에서 5.5분 유지하여 trapping 한 후 170°C에서 11.3분간 유지하여 시료를 탈착시켰다. 이때, 시료의 유속을 20 mL/min으로 조절하여 5분간 농

축하였다 (100 mL). 분석컬럼은 DB-1 (J & W, USA)으로 길이가 60 m, 내경이 0.32 mm, 필름 두께가 0.25 μm이다. 컬럼 오븐은 초기 0°C에서 7분간 유지한 후 170°C까지 분당 15씩 승온하여 6분간 유지하였다. Mass의 이온화는 전자 이온화 방식이고, 질량 범위는 47~270 amu이었다. Ion trap의 온도는 200°C로 유지하였다. 표준 시료의 제조는 Scott Specially Gases (Plumsteadville, USA)에서 100 ppb의 혼합물을 구입하여 희석장치 (Enteck, 4560SL, USA)에서 1~10 ppb로 희석한 후 사용하였다. 희석된 standard는 시료와 마찬가지로 초저온 농축 장치에 100 mL를 농축하여 분석한 결과로부터 calibration curve를 작성하였다.

분석 항목은 방향족 유기화합물 11종과 할로젠치환유기화합물 11종이며, 대기 시료 분석에 대한 상대표준편차는 5회 반복 분석한 결과 3~15%이었다. Atm AA분석은 4주 이내, KIST 분석은 시료 채취후 약 6개월만에 이루어졌다. Zielinska *et al.* (1996)의 연구 결과에 의하면 채취후 5개월 후에 분석하였을 경우 성분에 따라 차이는 있으나, 평균적으로 20~30%의 시료 감소가 있는 것으로 나타났다.

2. 1. 3 GC-FID 분석방법 (미국 Atm AA.)

채취된 대기 시료의 분석은 미국 캘리포니아

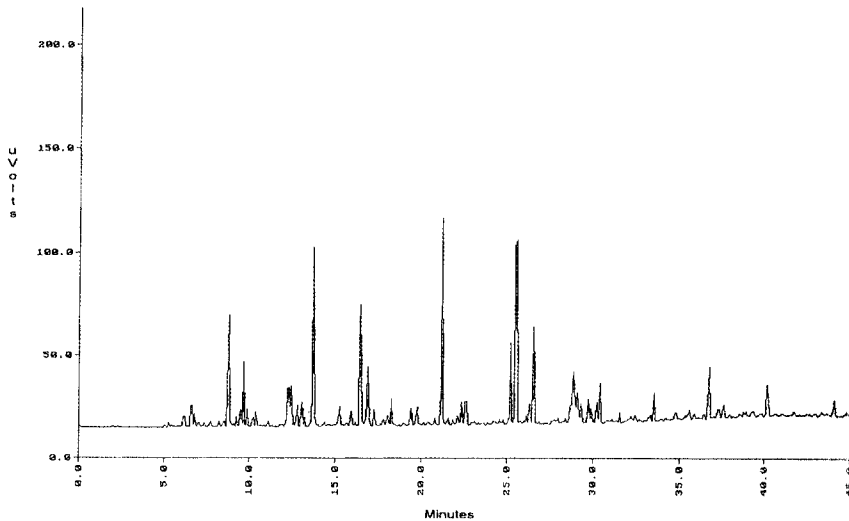


Fig. 2. Chromatographic separation of aromatics performed by Atm AA.

Atm AA사(Calabasas, CA)에서 수행되었다. 분석은 채취 후 4주 이내에 이루어졌으며, 약 100여종의 휘발성 유기화합물을 분석하였다. 분석법을 간략히 설명하면, 약 200 mL 정도의 시료를 액체 아르곤으로 초저온 농축(cryogenical concentration) 시킨 후, 트랩 안에 농축된 시료를 더운물로 가열하면서 가스 크로마토그래피(Hewlett Packard 5890, Series II) 안으로 주입한다. GC관으로는 Hewlett-Packard Ultra 1 모세관을 이용하였다. 검출기는 불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector)이다. 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 NIST(National Institute of Standards & Testing)에서 구입한 9.4 ppm의 프로판(Standard Reference Material 1666B)으로 보정(calibration)하였다. 이 보정에서 구한 응답계수(response factor)는 면적수치(area counts)를 농도단위(ppbC)로 환산하는데 이용하였다. FID에서 탄화수소가 균일하게 응답함에 따라 최대 오차 범위는 약 10% 이하였다(Fung, 1997). 정량분석하한치(Lower Quantifiable Limit, LQL)는 분석 시료의 부피가 120 mL일 때 0.1 ppbC 범위 내에 있으며, 그 수치는 농축된 시료의 부피에 따라 변한다. 표준 NIST 프로판 분석에 대한 상대표준편차는 시료의 각 batch에 대해 5회 반복 분석한 결과, 분석 시료의 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_2O_3 PLOT관을 사용하는 2차원 GC 기법을 적용하였다. 극성인 산화 유기화합물은 분석시 응답계수가 다른 종류의 탄화수소와 비교하여 작게 나타나기 때문에 분자내의 탄소수에 따라 5~30% 낮게 분석되는 것으로 보고되어 있다(Fung, 1997). 시료에 대한 크로마토그램의 한 예를 그림 2에 나타내었다.

분석에 사용한 GC-FID의 조건은 다음과 같다. 초기에 $-60^{\circ}C$ 에서 3분간 유지한 후 분당 $15^{\circ}C$ 로 $40^{\circ}C$ 까지 승온한다. 그리고 나서 분당 $4^{\circ}C$ 로 $150^{\circ}C$

까지 승온한 후 15분간 $150^{\circ}C$ 로 등은 유지한다. 마지막으로 분당 $25^{\circ}C$ 로 $195^{\circ}C$ 까지 승온한다. 여기서 사용한 캐리어 기체는 수소이며, 이때의 압력은 2 kg/cm^2 이다. 칼럼은 $60\text{ m} \times 0.2\text{ mm ID}$ 의 Ultra 1 methyl silicone를 사용하였다. GC-MS의 분석 조건은 캐리어 기체로 헬륨을 사용하였으며 이때의 압력이 18 psig 인 점을 제외하면 GC-FID의 분석 조건과 같다.

2.2 흡착관 측정 및 분석(영남대학교)

2.2.1 시료채취

시료의 채취는 300 mg의 Carbotrap (60/80 mesh, Supelco Inc., USA)을 채운 스테인레스 스틸 샘플링 튜브($1/4" \times 9\text{ cm}$, Perkin Elmer Ltd., U.K.)와 휴대용 펌프(Model SP15, Casella London Ltd., U.K.)를 부가적으로 이용하는 2대의 VOC 연속 샘플러(STS25 Sequential Tube Sampler by Perkin Elmer Ltd., U.K.)를 사용하여 실시되었으며 그 장치도는 그림 3과 같다.

시료채취시 유량은 디지털 유량교정기(Model UltraFlo™, A. P. BUCK Inc., USA)를 이용하여 평균 40 mL/min 으로 조정하였고 전체 채취된 유량은 시료의 채취 시작 후 5분 경과시, 그리고 종료 5분전에 측정된 유량의 평균치를 적용하였다. 그리고 시료 채취가 끝난 튜브는 PTFE 패럴과 Swage Lock을 사용하여 밀봉하고 다시 50 mL의 Vial에 넣어 이중으로 봉한 뒤 Cooler에 넣고 이동하여, 분석 전까지 $4^{\circ}C$ 의 냉장고에 보관하였다.

시료의 채취 및 분석 과정에서의 손실률을 평가하기 위하여 PTFE 패럴과 Swage Lock으로 연결한 2개의 튜브를 장착한 휴대용 펌프(Model 222-3, SKC Inc., USA)를 이용하여 하루에 한 조씩 총 다섯 조의 10개 튜브를 약 100 mL/min 의 채취 유량으로 4시간 채취한 후 PTFE 패럴과 Swage lock, 그리고 50 mL vial을 이용하여 이중으로 봉하고 냉장고에 보관한 뒤 실험실에서 상, 하단 구분하여 분석하였다. 검출된 각 물질별 농도비를 보면, 벤젠은 하단의 농도가 상단의 약 10%에 해당하는 비교적 높은 수치를 보였지만, 톨루엔은 3% 내외의 수치를 보였고 톨루엔 이하 분석 대상 물질은 검출 한계 이하이거나 1~2% 정도의 저농도로 검출되었다. 벤

젠이 다른 물질보다 하단에서 많은 물질이 검출된 것은 파과 검사시 채취 유량이 컸기 때문으로 생각된다. 하지만 실제 시료채취시 사용한 유량은 파과 검사시 사용한 유량의 약 40%에 지나지 않은 점을 감안하면, 실제 시료의 채취시 파과가 발생하지 않은 것으로 보인다.

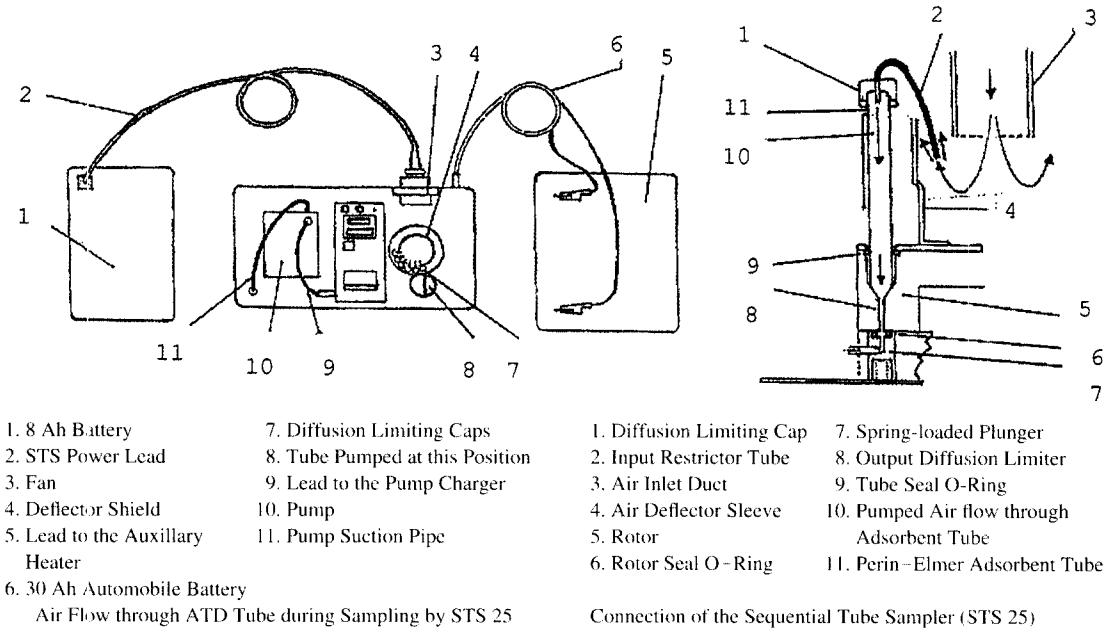
채취 전에 전처리 단계로써 고체 흡착제를 충전한 흡착관을 실험실에서 ATD 400을 이용하여 250°C, 300°C, 350°C의 3단계의 온도 조건에서 각각 30분간 유지하며 단계적으로 탈착 처리를 실시하였다. 본 실험에 사용한 흡착튜브중 약 8%인 8개의

튜브를 선택하여 실제 분석 조건하에서 분석한 결과, 모두 피크가 발견되지 않아 흡착제의 전처리는 양호한 것으로 나타났다.

시료의 채취에 대한 효율, 정확도, 누출 점검에 대한 자세한 내용은 백성옥 등(1998)의 연구 논문에 있다.

2.2.2 휘발성 유기화합물의 분석

채취된 VOC의 분석을 위해 Rtx[®]-1 Capillary Column (0.32 mm × 60 m, 3.0 μm thickness)을 갖춘 GC (Perkin Elmer Ltd., USA)에 자동열탈착장치인 ATD 400 (Perkin Elmer Ltd., U.K.)을 부착하여 분석



- 1. 8 Ah Battery
- 2. STS Power Lead
- 3. Fan
- 4. Deflector Shield
- 5. Lead to the Auxillary Heater
- 6. 30 Ah Automobile Battery
- 7. Diffusion Limiting Caps
- 8. Tube Pumped at this Position
- 9. Lead to the Pump Charger
- 10. Pump
- 11. Pump Suction Pipe

- 1. Diffusion Limiting Cap
- 2. Input Restrictor Tube
- 3. Air Inlet Duct
- 4. Air Deflector Sleeve
- 5. Rotor
- 6. Rotor Seal O-Ring
- 7. Spring-loaded Plunger
- 8. Output Diffusion Limiter
- 9. Tube Seal O-Ring
- 10. Pumped Air flow through Adsorbent Tube
- 11. Perin-Elmer Adsorbent Tube

Air Flow through ATD Tube during Sampling by STS 25

Connection of the Sequential Tube Sampler (STS 25)

Fig. 3. Schematic diagram of VOC sampler used by Yeungnam University.

Table 2. Sampling instruments and operating conditions of ATD 400 and GC.

GC Conditions		ATD 400 Conditions	
Initial Temperature	50°C	Desorb Temperature	350°C
Final Temperature	230°C	Desorb Time	100 min
Initial Time	5 min	Valve Temperature	200°C
Final Time	100 min	Trap Hold	3 min
Oven Ramp rate	6°C/min	Trap high	350°C
Carrier Pressure	18 psi	Trap Low	-30°C
FID Temperature	300	Transfer Line Temperature	200°C

Note : Cold-trap packing adsorbent of ATD 400 (30mg Carbortap, 60/80 mesh).

하였다. 분석을 통해 얻은 성분들의 농도는 25°C, 1기압을 기준으로 계산되었다. VOCs의 분석시 설정한 분석 조건은 다음의 표 2와 같다.

대기중 검출 빈도가 높고 인체 유해성이 높은 것으로 알려진 벤젠, 톨루엔 (Boudries, *et al.*, 1994; Feron, *et al.*, 1992)을 포함하여 총 7가지 방향족화합물에 대해 외부 표준법 및 내부 표준법을 이용하여 정성, 정량화 하였다. 사용된 외부 표준 물질은 20 µg/mL (±0.5%)의 농도를 지닌 순도 99% 이상의 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, m+p-자일렌, o-자일렌, 1,3,5-트리메틸벤젠, 1,2,4-트리메틸벤젠, MTBE (Methyl Tert-Butyl Ether), 그리고 나프탈렌으로 구성된 VOC 혼합기체 (Lot No. : LA-60902 SUPELCO, USA)를 희석하여 사용하였으며, 내부 표준 물질로는 Aldrich사의 d6-벤젠 (99%), d8-톨루엔 (100%), d5-브롬화벤젠 (99.5%)을 적절히 희석하여 사용하였다. 채취한 시료에 대한 크로마토그램은 그림 4에 나타내었다.

본 실험에서 적용된 검출 한계는 실제 시료에 대한 Signal 대 Noise의 비로 평가하였으며, 그 결과 m+p-자일렌은 0.3 µg/m³, 그 외의 분석 대상 물질은 0.12 µg/m³을 적용하였다.

본 실험에서는 내, 외부 표준 물질의 채취 시간과 면적을 검토하여 분석 방법의 재현성을 평가하였는

데 그 결과 각 분석 대상물에 대한 채취 시간 및 피크 면적에 대한 재현성은 내부 표준 물질의 경우 각각 0.5%, 7.5%, 외부 표준 물질의 경우 0.4%, 20.6% 이하로 나타났다. 본 연구의 calibration에 대한 자세한 내용은 백성옥 등(1998)의 연구 논문에 있다.

3. 결과 및 고찰

방향족 유기화합물의 농도는 KIST에서 서로 다른 용기에 이중으로 채취한 공기를 KIST와 Atm AA에서 각각 분석하였으며, 영남대에서는 흡착관을 이용하여 채취, 분석하였다. 그 결과는 표 3, 4에 나타내었다. 흡착관으로 채취한 성분들의 농도는 용기 채취법과의 농도 비교를 위해 6시간씩 하루 4번 5일간 측정된 값을 24시간으로 환산하였으며, 비교를 위해 25°C, 1기압 조건하에서 µg/m³을 ppb로 계산하였다. 용기 채취법은 12시간 4개와 24시간 3개의 농도이다.

표 3에서 동일한 측정 지점에서 채취한 방향족 유기화합물의 분석 결과를 보면, 미국 Atm AA는 m+p-자일렌이 4.87 ppb로 가장 높았으며, 다음은 톨루엔 4.42 ppb 이었다. KIST 특성분석센터에서는 톨루엔이 5.36 ppb로 가장 높았다. 그러나, 이 두 성

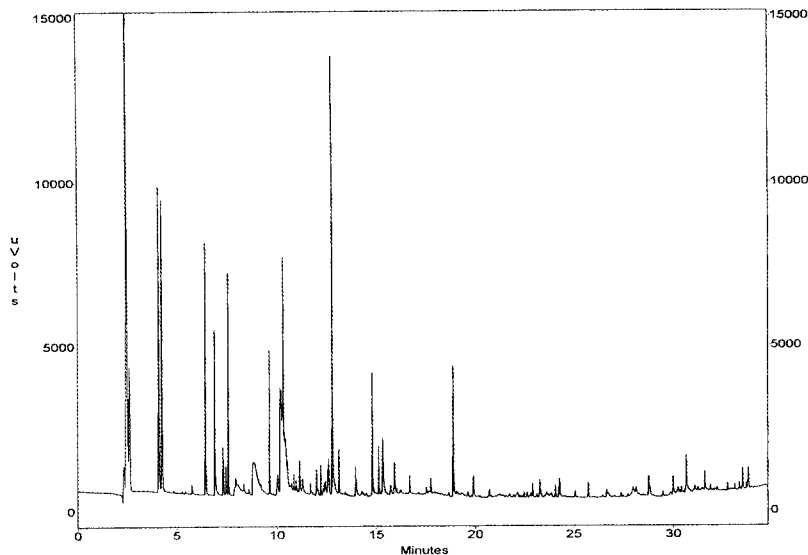


Fig. 4. Chromatographic separation of aromatics performed by YN Univ..

Table 3. Comparison of aromatics analyzed by KIST and Atm AA..

(unit : ppb)

Sampling date	97-06-04 ¹⁾		97-06-05		97-06-06		97-06-07		average		std dev.		relative error (%)
	Atm AA	KIST	Atm AA	KIST	Atm AA	KIST	Atm AA	KIST	Atm AA	KIST	Atm AA	KIST	range
Benzene	2.61	2.24	3.09	2.04	1.06	0.38	2.57	2.50	2.33	1.79	0.88	0.96	+3 ~ +64
Toluene	5.37	6.47	5.37	6.74	3.83	4.34	3.11	3.89	4.42	5.36	1.14	1.45	-26 ~ -13
Ethylbenzene	1.14	1.72	1.20	1.48	0.79	0.94	0.69	1.03	0.96	1.29	0.25	0.37	-51 ~ -19
m+p-Xylene	8.82	7.76	3.07	2.17	1.87	1.91	5.70	5.87	4.87	4.43	3.08	2.86	-3 ~ +29
o-Xylene	1.49	1.92	1.21	1.51	0.72	0.91	1.71	1.16	1.28	1.38	0.43	0.44	-29 ~ +32
Styrene	1.39	1.91	0.47	0.56	0.33	0.23	1.36	1.32	0.89	1.01	0.57	0.76	-37 ~ +30

¹⁾ Sampling period : 12 hrs, others are 24 hrs

²⁾ Relative error (%) = (Atm AA - KIST)/Atm AA × 100

Table 4. Comparison of aromatics analyzed by Atm AA and YN Univ..

(unit : ppb)

Sampling date	97-06-04		97-06-05		97-06-06		97-06-07		average		std dev.		The ratio of conc.	relative error ¹⁾ (%)
	Atm AA	YN Univ.	Atm AA	YN Univ.	Atm AA	YN Univ.	Atm AA	YN Univ.	Atm AA	YN Univ.	Atm AA	YN Univ.	(YN Univ./Atm AA)	range
Benzene	2.61	4.18	3.09	3.47	1.06	2.46	2.57	3.66	2.33	3.44	0.88	0.72	1.6	-132 ~ -120
Toluene	5.37	6.94	5.37	8.46	3.83	9.26	3.11	5.62	4.42	7.57	1.14	1.62	2.0	-142 ~ -38
Ethylbenzene	1.14	1.57	1.20	1.20	0.79	1.26	0.69	0.88	0.96	1.23	0.25	0.28	1.5	-59 ~ 0
m+p-Xylene	8.82	7.86	3.07	3.37	1.87	3.17	5.70	5.67	4.87	5.02	3.08	2.21	1.6	-70 ~ +30
o-Xylene	1.49	2.00	1.21	1.38	0.72	1.46	1.71	1.31	1.28	1.54	0.43	0.31	1.4	-103 ~ +23

¹⁾ Relative error (%) = (Atm AA - YN Univ.)/Atm AA × 100

분 이외의 다른 성분들의 농도 순위는 일치하였다. 분석 결과에 있어서의 농도 순위에 있어서 약간의 차이를 보인 것은 KIST 특성분석센터에서 분석한 시료가 채취 후 약 6개월 후에 분석되어 이 기간 동안 용기 내에서 성분의 농도 변화가 있었기 때문으로 추정된다. Atm AA의 분석 결과를 기준으로 한 상대오차의 범위는 -37 ~ +64%이었다. 성분들의 표준편차는 KIST 특성분석센터와 미국 Atm AA 모두 톨루엔이 가장 크고, o-자일렌이 가장 작았다. Westberg *et al.* (1984)의 연구 결과에 의하면 캐니스터 내에서 벤젠과 톨루엔은 안정했으나 o-자일렌은 손실이 관찰되었다. 그러나, 이번 연구에서는 o-자일렌과 스타이렌의 경우 4개 시료중 75%가 측정 후 약 6개월 후에 분석한 시료의 농도가 더 높게 나타났다. 벤젠은 6개월이 지난 다음 KIST 특성분석센터에서 실시한 분석 농도가 Atm AA사와 비교하여 모두 낮았다. 그러나, 톨루엔과 에틸벤젠은 5개월 후에 분석한 값이 모두 높게 나타났다.

흡착관 채취법과 용기 채취법간의 채취 특성을 관찰하기 위해 동일 측정소에서 채취, 분석된 결과

를 표 4에 나타내었다. 방향족화합물의 경우 흡착관 채취법/용기 채취법의 비가 1.4~2.0로 흡착관 채취법이 용기 채취법보다 농도가 높았다. 용기 채취법을 기준으로 계산한 상대 오차는 -103 ~ +30%로 용기채취법간에 비교한 결과보다 약 1.3배 오차 범위가 크게 나타났다. C₈ 이상의 유기화합물에 대해서 흡착관 채취법이 용기 채취법 보다 농도가 높게 관찰된 현상은 다른 연구에서도 나타났다. Zielinska *et al.* (1996)는 미국 동부에서 1992년에 Tenax 흡착관 채취법(C₈~C₂₀)과 SUMMA 용기 채취법(C₂~C₁₂)으로 유기화합물을 채취, 분석하였다. 이들의 결과는 Tenax 흡착법과 SUMMA용기법에서 얻은 농도의 비는 C₈~C₁₀ 화합물에서 비슷하였으며(에틸벤젠과 m/p 자일렌은 1~2배 정도 높았다), C₁₀ 이상의 화합물의 경우는, 그 비가 더 컸다. 이들은 이러한 원인을 두 가지로 설명하고 있는데 첫째는 C₁₀ 이상의 고탄소성분의 일부가 용기 벽에 흡착되었거나, 용기 내에서 반응에 의한 손실로 성분들의 농도가 감소된 경우이며, 둘째는 분석 과정에서의 손실로 GC 분석의 preconcentration 하는 동안 freeze-

out loop에서 끓는 물과 함께 탈착되어 성분의 일부가 손실되기 때문이다. 그러나 C₆~C₇ 방향족 화합물의 농도가 차이가 나는 이유는 확실하지 않다. 영남대에서 field blank를 분석하지 않았기 때문에 시료의 이동, 보관 과정에서의 오염 정도를 확인하지 못하여 흡착법에 의한 채취 및 운반과정 오차 정도를 확인하지 못하였다.

두 측정간의 상대 농도 차이는 에틸벤젠이 34%로 가장 높았으며, o-자일렌은 8%로 가장 작았다. 표준편차를 살펴보면, 용기 채취에서는 m+p-자일렌이 1.73 ppb로 가장 높았으며 에틸벤젠은 0.26

ppb로 가장 낮았다. 흡착관 채취에서도 m+p-자일렌이 2.21 ppb로 가장 높았으며, 에틸벤젠은 0.28 ppb로 가장 낮았다. 두 측정간 성분들의 평균 농도와 표준편차의 순위는 같게 나타났다.

방향족 시료 5종에 대해 세 기관에서 분석한 결과를 표 5에 요약하였다. 세 기관에서 분석된 전체 방향족의 농도는 흡착관 채취법의 YN Univ.가 가장 높았다. 용기 내에서의 손실을 고려하여 채취 후 6개월 후에 분석한 KIST의 농도가 채취 후 3주 이내에 분석한 Atm AA의 경우 보다 농도가 낮을 것으로 예상되었으나 오히려 나중에 분석된 값이 높

Table 5. Comparison of aromatic hydrocarbons analyzed by KIST, Atm AA and YN Univ.. (unit : ppb)

	average			std dev.			relative error (%)	
	Atm AA	KIST	YN Univ.	Atm AA	KIST	YN Univ.	range ^a	range ^b
Benzene	2.33	1.79	3.44	0.88	0.96	0.72	+3 ~ +64	-132 ~ -12
Toluene	4.42	5.36	7.57	1.14	1.45	1.62	-26 ~ -13	-142 ~ -38
Ethylbenzene	0.96	1.29	1.23	0.25	0.37	0.28	-51 ~ -19	-59 ~ 0
m+p-Xylene	4.87	4.43	5.02	3.08	2.86	2.21	-3 ~ +29	-70 ~ +30
o-Xylene	1.28	1.38	1.54	0.43	0.44	0.31	-29 ~ +32	-103 ~ +23
Total aromatics	13.86	14.25	18.80					

^a: Relative error (%) = (Atm AA - KIST) / Atm AA × 100

^b: Relative error (%) = (Atm AA - YN Univ.) / Atm AA × 100

Table 6. Comparison of halogenated hydrocarbons analyzed by Atm AA and Kist. (unit : ppb)

Sampling date	97-06-04 ¹⁾		97-06-05		97-06-06		97-06-07		average		std dev.		relative error ³⁾ (%)
	Atm AA	KIST	Atm AA	KIST	Atm AA	KIST	Atm AA	KIST	Atm AA	KIST	Atm AA	KIST	range
Vinyl chloride	3.90	4.47	4.15	4.65	5.96	6.66	1.95	1.66	3.99	4.36	1.64	2.06	-15 ~ +15
1,1-Dichloroethane	BDL ¹⁾	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	NA ²⁾	NA	NA	NA	NA
1,2-Dichloroethane	8.41	10.10	1.23	1.85	BDL	BDL	2.26	1.95	2.98	3.48	3.74	4.51	-50 ~ +14
Methylene chloride	1.00	1.36	0.63	0.98	0.44	0.80	0.35	0.66	0.61	0.95	0.29	0.30	-89 ~ -36
Tetrachloroethylene	BDL	0.01	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	NA	NA	NA	NA	NA
Chloroform	0.37	0.14	0.18	BDL	0.20	BDL	0.18	BDL	0.23	NA	0.09	NA	NA
1,1,1-Trichloroethane	0.25	BDL	0.35	BDL	0.42	0.11	0.24	BDL	0.32	NA	0.09	NA	NA
Carbon tetrachloride	0.21	BDL	0.14	BDL	0.17	BDL	0.25	BDL	0.19	NA	0.05	NA	NA
Trichloroethylene	0.79	0.32	0.73	0.08	0.70	0.18	0.97	0.01	0.80	0.06	0.12	0.13	+59 ~ +99

¹⁾ Below detection limit

²⁾ Not applicable

³⁾ Relative error (%) = (Atm AA - KIST) / Atm AA × 100

았다. 현재로는 정확한 원인을 설명하기 어려우며, 용기 내에서의 안정성 실험을 통한 원인 규명이 필요하다.

세 분석간 성분들의 농도 순위를 보면 KIST와 YN Univ.는 농도 순서가 같으며, Atm AA와는 톨루엔과 m+p-자일렌의 순서만 바뀌었을 뿐 전반적으로 농도 순서는 세 분석 기관에서 비슷하였다. 분석 기관간의 상대오차 범위와 평균 농도를 살펴보면, Atm AA와 KIST이 Atm AA와 YN Univ. 보다 크게 나타났다. 이는 Atm AA와 KIST는 채취법이 동일한데 반해, Atm AA와 YN Univ.는 서로 다른 채취법을 통해 얻은 시료를 분석하였기 때문으로 보인다.

할로겐화 유기화합물의 농도는 KIST에서 서로 다른 용기에 이중으로 채취한 공기를 Atm AA와 KIST 특성분석센터에서 각각 분석하였으며, 영남대에서는 분석하지 않았다. 그 결과를 표 6에 나타내었다.

할로겐화 유기화합물의 경우 Atm AA을 기준으로 한 상대오차 범위는 -89~+99%이었다. 이는 Atm AA와 KIST 특성분석센터에서 비교 분석한 방향족화합물의 상대오차 범위인 -37~+64%와 비교하여 할로겐화 유기화합물의 오차가 크게 나타났다. 이러한 원인은 현재 부족한 측정 자료로는 정확한 원인을 파악하기 어려우며, 보다 많은 자료 확보가 요구된다. 염화비닐, 1,2-이염화에탄, 염화메틸렌은 6개월 후에 분석한 농도 값이 약 1.1~1.6배 높게 나타났으며, 클로로포름, 1,1,1-삼염화에탄, 삼염화에틸렌은 6개월 후에 분석한 시료의 농도가 더 낮았다.

4. 결 론

한국과학기술연구원 (KIST) 지구환경연구센터와 영남대학교에서는 용기와 흡착관을 이용한 채취법을 각각 사용하여 분석하였다. 또한 KIST에서 중복 용기 채취한 시료를 KIST 특성분석센터와 미국 Atm AA사에서 분석한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) KIST 특성분석센터와 미국 Atm AA의 방향족 화합물 분석 결과 Atm AA의 결과를 기준으로 하였을 때, 상대 오차의 범위는 -37~+64%이었다. o-자일렌과 스타이렌의 경우 4개 시료중 75%가

측정후 약 6개월 후에 분석한 시료의 농도가 더 높게 나타났다. 벤젠은 약 5개월이 지난 다음 KIST 특성분석센터에서 실시한 분석 농도가 Atm AA사와 비교하여 모두 낮았다. 그러나, 톨루엔과 에틸벤젠의 경우는 벤젠과는 대조적으로 오히려 5개월 후에 분석한 값이 모두 높게 나타났다.

(2) 방향족화합물의 경우 흡착관 채취법/용기 채취법의 비가 1.4~2.0으로 흡착관 채취법이 용기 채취법보다 농도가 높았다. 용기 채취법을 기준으로 계산한 상대 오차는 -103~+30%로 용기채취법간 비교한 결과보다 약 1.3배 오차 범위가 크게 나타났으며, 용기채취법을 기준으로 한 표준편차의 범위는 -51~+31%로 용기채취법간 비교한 결과보다 1.5배 컸다. 그러나, 성분들의 농도 순위에 있어서는 두 측정법이 같게 나타났다.

두 측정간의 상대 농도 차이는 에틸벤젠이 34%로 가장 높았으며, o-자일렌은 8%로 가장 작았다. 표준편차를 보면 용기 채취에서는 m+p-자일렌이 1.73 ppb로 가장 높았으며, 에틸벤젠은 0.26 ppb로 가장 낮았다. 흡착관 채취에서도 m+p-자일렌이 2.21 ppb로 가장 높았으며, 에틸벤젠은 0.28 ppb로 가장 낮았다. 두 측정간 성분들의 평균 농도와 표준편차의 순위는 같게 나타났다.

(3) 할로겐화 유기화합물의 경우 Atm AA을 기준으로 한 상대 오차 범위는 -89~+99%이었다. 염화비닐, 1,2-이염화에탄, 염화메틸렌은 5개월 후에 분석한 농도 값이 약 1.1~1.6배 크게 나타났으나 클로로포름, 1,1,1-삼염화에탄, 삼염화에틸렌은 5개월 후에 분석한 시료의 농도가 더 낮았다.

사 사

이 연구는 환경부의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 백성욱, 황승만, 박상근, 허규석, 전선주, 김병주(1998) 흡착포집 및 열탈착 GC 분석에 의한 공기중의 VOC 측정방법론 평가, 한국대기보전학회지, 투고중.
- 환경부 (1996) 대기오염, 소음, 진동 공정시험방법 (환경부 고시 제91-73호, 제 91-49호), 동화기술, 서울.
- 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.
- 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.
- Fabri A., G. Crescentini, F. Mangani, A.R. Mastriogiaco and F. Bruner (1987) Advances in the determination of volatile organic solvent and other pollutants, *Chromatographia*, 23, 856-860.
- Fung, K. (1997) Personal communication.
- Gholson, A.R., R.K.M. Jayanty and J.F. Storm (1990) Evaluation of aluminum canisters for the collection and store of air toxics, *Anal. Chem.*, 62, 1899-1902.
- Oliver, K.D., J.D. Pleil and W.A. McClenny (1986) Sampling integrity of trace level volatile organic compounds in ambient air stored in SUMMA polished canisters, *Atmos. Environ.*, 20, 1403-1411.
- Rothweiler, H., P.A. Wager and C. Schlatter (1991) Comparison of Tenax and Carbotrap for sampling and analysis of volatile organic compounds in air, *Atmos. Environ.*, 25B, 231-235.
- US EPA (1988) *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*, Washington D.C., USA.
- Westberg H., W. Lonneman and M. Holdren (1984) *Analysis of individual hydrocarbon species in ambient atmospheres : techniques and data validity. Identification and Analysis of Organic Pollutants in Air* (edited by Keith L.H.), 323-327, Butterworth, Woburn, MA.
- Zielinska, B., J.C. Sagebiel, G. Harshfield, A.W. Gertler and W. R. Pierson (1996) Volatile organic compounds up to C₂₀ emitted from motor vehicles : measurement methods, *Atmos. Environ.*, 30, 2269-2286.