

## 휘발성 유기화합물의 주요 배출원의 배출물질 구성비에 관한 연구 - 오존 생성 전구물질을 중심으로 -

### A Study on the Source Profile of Volatile Organic Compounds from Major Emission Sources

김 소 영 · 한 진 석\* · 김 회 강<sup>1)</sup>  
국립환경연구원 대기화학과, <sup>1)</sup>건국대학교 환경공학과  
(2001년 4월 17일 접수, 2001년 7월 5일 채택)

S.Y. Kim, J.S. Han\* and H.K. Kim<sup>1)</sup>  
*Dept. Atmospheric Chemistry, National Institute of Environmental Research*  
<sup>1)</sup>*Dept. of Environmental Engineering, Kon-Kuk University*  
(Received 17 April 2000; accepted 5 July 2001)

#### Abstract

The composition of volatile organic compounds (VOCs) was analyzed for major emission sources such as vehicle exhaust, gasoline and diesel vapor, organic solvent vapor, and butane fuel gas. Low carbon-numbered hydrocarbons were found to be the dominant components of gasoline vehicle exhaust. In gasoline evaporative vapor, the predominant constituents were found to be butane and iso-pentane regardless of ambient air temperature.

In case of diesel evaporative vapor was similar to those of gasoline evaporative vapor. The composition of organic solvent vapor from painting, ink, and petroleum consisted mostly of aromatic compounds such as toluene and m,p,o-xylene.

The hydrocarbon fraction of butane fuel gas, which is used by portable burner, consisted mainly of propane (34%) and butane (70%).

**Key words :** VOCs, vehicle exhaust, gasoline and diesel vapor, organic solvent vapor, temperature

#### 1. 서 론

최근 들어 특히 여름이면 서울을 비롯한 대도시

대기에서 오존농도가 늘어나면서 오존을 생성하는 물질에 대한 사람들의 관심이 집중되고 있다. 이러한 오존을 생성하는 전구물질로 알려진 휘발성유기 화합물(Volatile Organic Compounds: 이하 VOCs라 함)은 1950년대부터 LA를 포함한 선진국의 대도시를 중심으로 심각한 대기 오염물질로 알려졌으며

\* Corresponding author  
Tel : +82-(0)32-560-7108, E-mail : nierhan@hanmail.net

(McLaren *et al.*, 1996), 특히 대기 중의 질소산화물 (NOx)과 함께 광화학 반응에 참여하여 인체 및 동·식물에 유해한 오존 등 2차 오염물질인 광화학 산화물을 형성하는 전구물질로 작용하는 것으로 보고되고 있다(Barbara *et al.*, 1996).

따라서 대기 중의 오존 생성반응을 모사하고 예측함으로써 오존 생성을 최소화하기 위해서는 VOCs에 대한 정확한 총 배출량을 파악하고, 이와 함께 VOCs의 각 성분별 배출구성비를 파악하는 것이 주요한 부분임에 틀림이 없다. 이러한 이유 때문에 VOCs 물질을 배출하는 각종 발생원과 각 발생원으로부터의 배출원 구성물질 성분비 (source profile)를 정확하게 파악하는 것이 무엇보다도 중요하다.

현재 VOCs의 각 배출원에서의 배출원 구성물질 성분비에 대한 연구는 외국에서는 많이 이루어지고 있지만(McLaren *et al.*, 1996; Eric *et al.*, 1995; Wadden and Wadden, 1993) 우리나라에서는 아직까지 이에 대한 연구 및 적용사례가 미흡한 상태이다.

따라서 본 연구는 오존을 생성하는데 주요한 전구물질로 작용하는 VOCs의 각 배출원에서의 배출원 구성물질 성분비를 얻기 위해 분석기기에 대한 기초 성능실험을 바탕으로 자동차 배출가스와 가솔린, 디젤, 그리고 각종 유기용제 증발가스 및 부탄가스 중의 VOCs의 성분 분석과 조성비를 파악하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험 및 분석방법

### 2.1 실험 내용

오존 생성 전구물질로서 주요한 역할을 하는 VOCs의 각 배출원별 구성물질 성분비의 파악을 위해서는 VOCs 배출원의 특성 및 배출원의 종류와 수를 결정하고, 선정된 배출원의 배출물질 및 구성

성분비를 실측을 통해 정확히 조사하여야 한다. 본 연구에서는 오존생성전구물질로 주요한 작용을 하는 VOCs 22종을 선택하여 주로 VOCs의 인위적 배출원 중 비교적 배출량이 많은 것으로 알려져 있는 (국립환경연구원, 1995, 1996) 가솔린(자동차 배출가스, 증발가스), 디젤(증발가스), 도료(증발가스), 세탁용제(증발가스), 잉크용제(증발가스), 천연가스(부탄가스) 등의 배출원을 중심으로 실측을 통하여 배출원 구성물질 성분비를 조사하였다.

### 2.2 시료채취

각 배출원에서 VOCs를 채취하기 위해 특정흡착제가 충전된 흡착관에 시료를 채취하는 방법과 온라인 시료채취방법을 사용하였다. 흡착관은 C<sub>2</sub>에서 C<sub>6</sub>까지를 선택적으로 잘 흡착시키는 300 mg Carbosieve SIII (60/80 mesh, Supelco Inc., USA)와 C<sub>4</sub>에서 C<sub>14</sub>까지를 선택적으로 잘 흡착시키는 300 mg Carbotrap™ (60/80 mesh, Supelco Inc., USA)로 충전되었고 이것을 열탈착시켜 안정화시킨 후 사용하였다. 각 배출원별 시료 채취 방법은 표 1과 같다.

가솔린자동차 배출가스 중의 VOCs 구성물질 조성비를 작성하기 위하여 전기식 엔진을 장착한 프린스, 엘란트라 등의 소형승용차를 대상자동차로 선정하였다. 시험 mode는 CVS-75 mode를 적용하였다. 이 시험방법의 주행곡선은 과도기간 (transient phase: 0~505초)과 안정기간 (stabilized phase: 506~1372초)으로 구성되며 10분간 엔진시동을 끈 후 다시 과도기간을 반복하여 운전하는 시험모드로서 보통 3단계로 이루어진다. 과도기간에는 처음 엔진이 열을 받지 않은 상태에서 주행을 시작하는 단계이고, 안정기간에는 어느 정도 주행이 지속되어 비교적 안정한 단계를 말한다. 각 단계에서는 정지가동 (idle), 가속 (acceleration), 감속 (deceleration), 정속

Table 1. Sampling method for source.

Automobile exhaust	Organic solvent
○ On-lin	○ Packing material of tube
○ Gasoline automobile	- C <sub>2</sub> ~C <sub>6</sub> : Carbosieve SIII
- Test mode: CVS-75 mode	- C <sub>4</sub> ~C <sub>14</sub> : Carbotrap™
- Sampling for each step	○ Target organic solvent
○ Diesel automobile	- Selection of solvent
- Sampling for idling and acceleration	- Gasoline, Diesel, paint, dry cleaning solvent, ink solvent
	- Changing temperature by 5, 20, 30 and 40°C using heating oven

(cruising)의 주행패턴이 되풀이된다. 각 단계별로 배기관으로부터 배출되는 가스는 보통 대기 중의 공기로 희석하고 희석된 배출가스와 희석공기는 각각 대용량의 tedler bag에 채취한다. 이렇게 채취된 시료 일정량을 on-line법을 이용하여 분석한다.

디젤차량의 경우 공인된 시험 mode를 적용하는데 어려움이 있어서 공회전과 가속상태를 반복해서 배기관에서 배출되는 가스를 일정량 채취하여 역시 on-line법을 이용하여 성분비를 조사하였다. 그리고 가솔린, 디젤 및 각 유기용제 증발가스는 온도 변화에 따른 VOCs의 조성비 변화를 파악하기 위해 4단계 (5, 20, 30, 40°C)의 온도변화에 따라 각 단계에서 증발되는 가스의 일정량을 흡착관에 채취하여 성분비를 조사하였다. 그밖에 천연가스도 일정량을 tedler bag 채취하여 on-line법을 이용하여 성분비를 조사하였다.

### 2.3 시료분석

흡착관에 흡착된 시료를 분석하기 위해서 EPA TO-17을 응용하였다. 주요 분석 장치는 열탈착 시료 주입장치 (automatic thermal desorption; ATD 400, Perkin Elmer)와 불꽃이온화검출기 (Flame Ionization Detector, FID)가 장착된 가스크로마토그래프 (Gas Chromatography, GC, Perkin Elmer)로 구성된다. GC의 oven 승온조건은 45°C에서 15분간 유지시키다가 분당 5°C씩 상승하게 하여 170°C로 유지한 다음 다시 분당 15°C씩 상승하게 하여 최종 온도 200°C에서 6분 동안 머무르게 한다. 분석대상 VOCs의 정성 분석을 위해서 보유시간 (retention time)을 이용하였고 정량 분석을 위해서는 외부표준법 (external standard method)을 이용하여 농도와 peak area의 관계를 나타내는 검량선을 이용하였다. 분석과정은 다음과 같다.

시료흡착관에 흡착된 VOCs는 ATD 400 장치에서 헬륨가스 30 ml/min로 320°C에서 10분간 열탈착되어 -30°C로 유지되는 cold trap에 농축된 후 다시 350°C에서 5분간 열탈착되어 가스크로마토그래피로 주입된다. 온라인법으로 시료를 채취할 경우, 시료는 바로 저온의 cold trap에 흡착되고 역시 350°C에서 5분간 열탈착되어 가스크로마토그래피로 주입된다.

주입된 시료는 가스크로마토그래피에서 두 개의

칼럼에 의해 분리·분석된다. 탈착시료중 C<sub>2</sub>에서 C<sub>6</sub>까지 가벼운 물질들은 PLOT칼럼으로 분리된 후 FID2로 검출되고 헥산을 포함한 C<sub>6</sub>에서 C<sub>10</sub>까지의 무거운 물질은 BP-1칼럼으로 분리된 후 FID1 검출기로 검출한다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 분석 방법의 검증

분석기와 분석절차의 검정을 위해서 몇 가지 실험을 실시하였다. 우선 각 VOCs 물질들의 직선성을 알아보기 위해서 혼합 표준가스를 10, 20, 30, 40, 50 ml로 증가시켜 각 성분의 정량용 질량수와 면적의 비를 구하여 검량선을 작성한 결과 모든 물질의 R<sup>2</sup> 값이 0.9 이상의 직선성을 보였다.

또한 흡착관에 대한 회수율을 검사하기 위해 Hexane을 함유한 표준가스를 동일한 유량으로 흡착관과 Air bag에 각각 채취한 후 분석하여 Cold trap에서 탈착되는 양과 비교한 결과 흡착관과 Air bag에서의 회수율이 각각 89와 95%로 양호한 결과를 나타내었다.

흡착관에 대한 포집효율은 표준가스(2 ppm, 10~50 ml)에 대해 Butane, Pentane, iso-Butene, Benzene을 제외하고 모두 90% 이상으로 나타났고 시료(각 0.5 ml)에 대해서도 모두 90% 이상의 포집효율을

Table 2. Emission composition of VOC for sources (%).

VOCs	Gasoline vehicle	Gasoline vapor	Architectural coatings	Graphic arts
Ethane	3.2	0.0	0.0	0.0
Ethylene	18.2	0.0	0.0	0.0
Propane	6.7	0.39	0.0	0.0
Propylene	3.2	0.0	0.0	0.0
Acetylene	7.8	0.0	0.0	0.0
Iso-Butane	1.2	13.4	0.0	0.0
Butane	9.0	30.2	0.0	0.0
Iso-Pentane	7.2	31.4	0.0	0.0
Pentane	3.2	13.2	0.0	0.0
Hexane	1.4	2.0	0.0	0.0
Benzene	6.6	0.5	0.3	0.0
Toluene	14.2	0.9	78.3	93.1
Ethylbenzene	2.01	0.04	1.4	0.0
m,p-Xylene	6.5	0.04	8.1	6.9
o-Xylene	3.9	0.04	8.6	0.0

source: P.A. and R.A. Wadden (1993), Receptor modeling of volatile organic compounds

나타내었다.

### 3.2 배출원별 구성물질 성분비

가솔린 자동차 배출가스의 분석결과는 채취시료량에 대한 전체 시료량을 보정한 후 주행거리로 나눈 값(μg/km)을 전체에 대한 무게 %로, 그외 시료들의 분석결과는 농도(μg/m<sup>3</sup>)를 전체에 대한 무게 %로 나타내었다. 또한 분석결과의 재현성을 위해 10회의 시료분석을 한 결과를 산술평균 한 값을 각 배출원 구성물질 성분비로 하였으며, 결과의 타당성을 검토하기 위하여 Wadden의 자료와 비교·평가하였다. Wadden의 자료를 표 2에 제시하였다.

#### 3.2.1 자동차 배출가스

자동차 배출가스의 VOCs 성분별 조성비를 표 3에 나타내었다. CVS-75모드를 적용한 가솔린 차량의 배출가스는 일반적으로 1단계에서 가장 많은 오염물질이 배출되는 것을 볼 수 있었다. 각 계열별 조성비는 Paraffins 계열이 가장 높았으며, Olefins, Aromatic 순으로 나타났다. Olefins 계열은 Paraffins

에 비해 조성비는 작게 나타났지만 오존을 생성시키는 능력(POCP=100)은 높기 때문에 Paraffins 보다 배출감소를 우선시 해야 할 것이다. 3단계중 VOCs의 농도가 가장 높은 1단계의 각 성분별 조성비를 보면 가장 많이 배출되는 VOCs는 Ethylene (17%)으로 나타났으며, 이외에 iso-Pentane (16%), Butane (14%), Toulene (14%)이 비교적 많은 조성비를 나타내었다. 이러한 것은 Wadden의 자료와 유사하였으나 조성비는 구성물질의 차이에 의해서 다르게 나타났다. 이러한 결과를 볼 때 가솔린 자동차 배출가스에서 주로 배출되는 VOCs은 주로 C<sub>2</sub>부터 C<sub>6</sub>까지의 물질들인 것을 알 수 있다.

각 단계별 구성물질의 성분비를 보면 1단계에서는 에틸렌이 가장 높은 반면 2,3단계에서는 iso-Pentane이 가장 높은 것으로 나타나 단계별로 주행특성에 따라 조성비에 차이를 보였다.

디젤차량 배출가스의 조성비를 살펴보면 버스의 경우 가솔린 차량과는 달리 Olefins(가속시 58.4%), Aromatic(가속시 31.6%), Paraffins(7.18%) 순으로 나타났으며, 주행상태에 따라서는 조성비의 뚜렷한

Table 3. Source Profile of Vehicle.

VOCs	Gasoline Vehicle (%)			Bus (%)		Bongo (%)		Passenger car (%)	
	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Idling	Acceleration	Idling	Acceleration	Idling	Acceleration
Paraffins				10.3	7.18	34.2	62.1	79.3	81.9
Ethane	0.11	0.20	0.37	0.70	0.44	0.97	28.6	44.01	41.8
Propane	0.48	0.08	0.61	0.57	0.35	2.47	13.8	18.9	18.7
Iso-Butane	5.66	7.68	9.36	1.16	0.82	5.69	5.74	5.56	6.65
Butane	14.1	17.9	19.6	5.17	3.58	25.0	13.6	10.5	14.5
Pentane	7.26	9.88	9.47	0.07	0.07	0.00	0.31	0.41	0.33
Iso-Pentane	16.0	18.4	20.8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hexane	2.92	3.08	2.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Heptane	0.46	0.20	0.97	0.36	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00
Octane	0.43	0.32	0.14	2.31	1.90	0.00	0.00	0.00	0.00
Olefins				49.1	58.4	52.5	30.8	15.3	15.1
Ethylene	17.5	16.5	14.9	34.9	38.9	36.6	22.1	10.8	10.6
Propylene	4.97	3.84	4.49	10.1	13.7	10.6	6.02	3.28	3.08
Acetylene	0.11	0.91	0.22	-	-	-	-	-	-
Iso-Butene	2.19	2.14	4.51	3.21	4.34	3.34	1.73	0.84	0.84
1-Butene	3.13	2.86	3.51	1.00	1.52	1.96	0.93	0.40	0.59
Cis-2-Butene	3.64	4.13	3.25	-	-	-	-	-	-
1-Pentene	3.08	2.84	2.98	-	-	-	-	-	-
Aromatics				39.0	31.6	11.8	7.10	5.35	3.00
Benzene	9.67	3.35	0.89	7.36	4.52	9.35	6.55	4.40	2.36
Toluene	14.4	5.38	2.39	3.97	3.41	2.39	0.55	0.95	0.64
Ethylbenzene	2.02	1.21	1.94	1.92	1.47	0.00	0.00	0.00	0.00
m,p-Xylene	6.73	4.60	5.98	22.1	17.1	0.00	0.00	0.00	0.00
o-Xylene	0.59	1.21	0.18	3.63	5.19	0.00	0.00	0.00	0.00

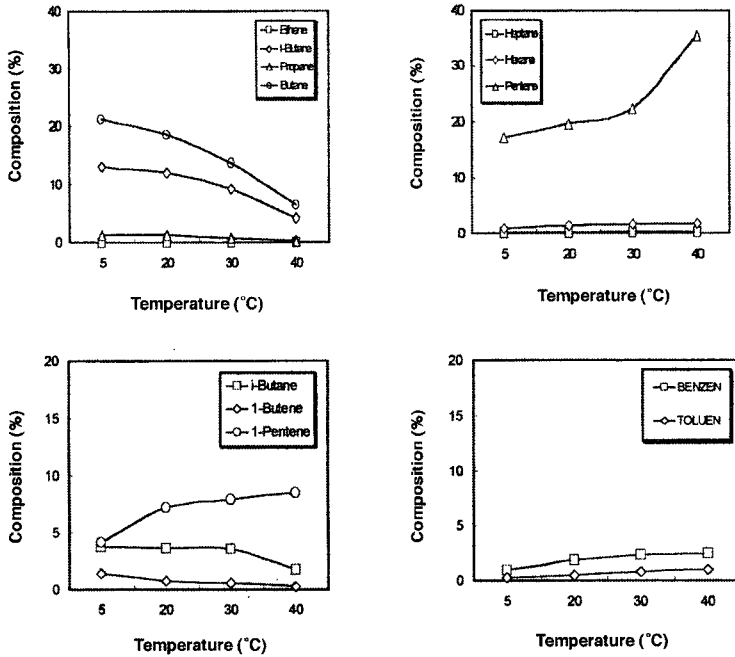


Fig. 1. Composition of VOCs compounds depending on temp. in gasoline.

차이를 나타내지 않았다. 봉고의 경우 주행상태에 따라서 다소 차이를 보이고 있는데 공회전시는 Olefins (52.5%)이 가장 높은 조성비를 나타냈으며, Paraffins (34.2%), Aromatic (11.8%) 순으로 조성비가 나타났지만 가속의 경우는 Paraffins (62.1%)이 가장 높은 비중을 차지하였으며, Olefins (30.8%), Aromatic (7.10%) 순으로 나타났다.

짚차의 경우 천연가스를 연료로 사용하여 배출가스 조성비의 대부분을 Paraffins (가속시 81.9%)이 차지하는 것으로 나타났으며 주행상태에 따라서는 차이를 보이지 않았다.

### 3. 2. 2 자동차 증발가스

가솔린 증발가스 중의 VOCs 성분조성을 보면 각 온도에서 Paraffins 계열이 가장 많은 부분을 차지하며 특히 그 중에서도 Butane과 iso-Pentane의 조성비가 높은 것을 볼 수 있다. 반면에 Aromatic 계열과 Olefins 계열은 Paraffins 계열에 비해 상대적으로 낮은 조성비를 보이고 있어 Wadden의 자료와 유사한 것으로 나타났다. Toluene이나 Hexane의 경우 연료자체에서 차지하는 함유율은 크지만 온도의 영

향에 의해서 휘발되는 정도가 상대적으로 다른 물질에 비해 적기 때문에 증발가스 중의 조성이 낮은 것으로 나타났다.

그림 1은 온도에 따른 각 계열별 조성비의 변화를 나타낸 것인데 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>의 물질들은 온도가 증가함에 따라 그 조성비가 뚜렷이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 이러한 물질들의 증기압이 상대적으로 분자량이 무거운 물질에 비해 낮기 때문에 나타나는 결과라고 생각된다. 이외에 비교적 무거운 C<sub>6</sub>~C<sub>8</sub>의 물질들은 각 온도에서 차지하는 조성비가 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>의 물질들 보다 상대적으로 낮게 나타나 온도변화에 의한 어떤 경향을 파악하기가 힘들지만 온도가 증가할수록 조성비도 약간씩 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 앞에서 언급한 것과 마찬가지로 이러한 물질들이 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>의 물질들에 비해서 증기압이 높아 나타난 결과라고 생각된다.

디젤 증발가스의 조성도 휘발유 증발가스와 마찬가지로 각 온도대에서 Paraffins 계열이 가장 많은 부분을 차지하며, 특히 그 중에서도 Butane과 Pentane이 상당히 높은 조성비를 나타내는 것을 볼 수

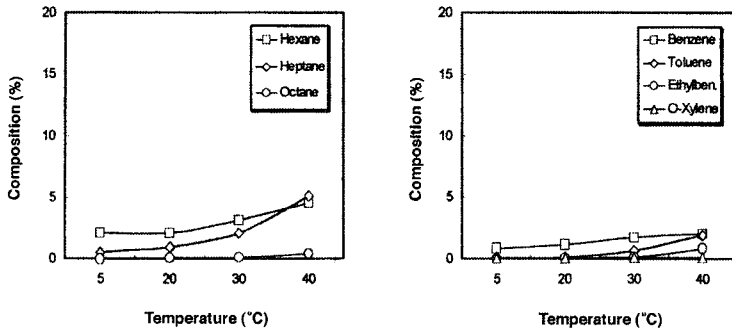


Fig. 2. Composition of VOCs compounds depending on temp. in diesel.

있다. 반면에 Aromatic 계열과 Olefins 계열은 Paraffins 계열에 비해 상대적으로 낮은 조성비를 보이고 있다.

그림 2는 온도에 따른 각 계열별 조성비의 변화를 나타낸 것인데 Aromatics 계열의 C<sub>6</sub>~C<sub>8</sub>물질들과 Paraffins 계열의 C<sub>6</sub>~C<sub>8</sub>물질들이 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>의 물질들에 비해 차지하는 조성비가 상대적으로 낮아 온도에 따른 큰 변화를 찾기가 어렵지만 온도가 증가함으로써 그 조성비가 약간 증가하는 경향을 나타내고 있다. 반면에 비교적 분자량이 작은 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>의 물질들은 온도에 따른 특이한 경향을 나타내지 않아 그림으로 표현하지 않았다.

3. 2. 3 유기용제 증발가스

① 도료

실험에 사용된 도료는 국내 도료제조회사 중 가장 많은 양을 생산한(고려화학, 1997) 고려화학 제품 중 생산량이 비교적 많은 알키드에나멜바니쉬, 아크릴계도료, 우레탄계도료, 신나 등이다. 이들 4종류의 도료 자체에 함유된 VOCs는 대부분 Aromatics 계열로서 Toluene과 Xylene이 대부분을 차지하였다. 따라서 증발가스중의 VOCs도 Paraffins, Olefins 계열은 거의 검출되지 않았으며 주로 Toluene과 Xylene이 검출되었다. 표 4는 도료 증발가스 조성비를 나타낸 것이다.

조성비를 보면 우레탄의 경우 Toluene이 각 온도대에서 80~90%로 상당한 부분을 차지하고 있으며 Xylene은 11~13%를 나타내고 있다. 온도가 증가함에 따라 조성비가 증가하는 것을 볼 수 있다.

신나의 경우도 Toluene이 각 온도에서 80% 이상

차지하는 것으로 나타났다. 온도에 따른 조성비의 변화를 보면 뚜렷한 경향을 찾기는 어렵지만 m,p,o-Xylene이 온도가 증가함으로써 조성비가 약간씩 증가하는 양상을 보이고 있다.

알키드에나멜 도료는 우레탄, 신나와는 달리 m,p,o-Xylene이 각 온도에서 50% 이상으로 가장 높은 조성비를 나타냈다. 온도변화에 따른 각 성분별 조성비의 변화는 Toluene이 온도가 증가함에 따라 조성비가 감소하는 반면 m,p,o-Xylene의 조성비는 증가하는 것으로 나타났다.

아크릴도료도 다른 도료와 마찬가지로 Toluene이 각 온도에서 70% 이상으로 가장 많은 조성을 보이고 있다. 온도변화에 따른 조성비의 변화는 알키드에나멜도료와 마찬가지로 Toluene의 경우 감소하는 것으로 나타나는 반면 m,p,o-Xylene의 경우 증가하는 것으로 나타났다.

② 세탁용제와 잉크용제

현재 국내에서 사용되는 석유계용제는 테크솔(LG 정유), 유크린(유공) 등이 대부분을 차지하고 있으며(고려화학, 1997), 가장 사용량이 많았던 LG정유의 테크솔을 선정하여 증발가스를 분석하였다.

표 5의 A는 테크솔 증발가스의 각 성분별 조성비를 나타낸 것이다. Aromatic 계열에서 가장 많은 VOCs가 배출되고 있으며, 특히 Toluene이 각 온도에서 70% 이상으로 가장 많은 조성비를 나타냈다. 많은 조성비를 차지하는 것은 아니지만 Paraffins 계열중 Hexane, Octane도 검출되어 석유계 세탁용제 중에는 약간의 Paraffins 계열이 함유되어 있는 것을 알 수 있다.

온도변화에 따른 각 성분별 조성비의 변화는 중

**Table 4. Composition (%) of VOCs depending on Temp. in various paints.**

VOCs	Urethane evaporation temperature (°C)			
	5	20	30	40
<b>Aromatics</b>				
Benzene				
Toluene	83.3	89.6	90.7	87.7
Ethylbenzene	2.30	2.45	2.59	3.13
m,p-Xylene	11.6	11.9	13.0	16.0
o-Xylene	1.78	1.99	1.94	2.01
VOCs	Thinna evaporation temp. (°C)			
	5	20	30	40
<b>Aromatics</b>				
Toluene	81.4	89.1	93.3	88.9
Ethylbenzene	0.45	0.44	0.99	0.16
m,p-Xylene	5.18	2.05	3.25	0.84
o-Xylene	0.85	0.27	0.42	0.08
VOCs	Alkyd enamel evaporation temp. (°C)			
	5	20	30	40
<b>Paraffins</b>				
Butanex	0.20	0.81	0.07	0.04
Iso-Pentane	1.06	5.66	0.70	0.43
Hexane	0.33	1.10	0.40	0.40
Heptane	2.12	4.43	3.12	4.06
<b>Aromatics</b>				
Benzene	0.11	0.41	0.14	0.13
Toluene	19.3	2.52	1.63	1.95
Ethylbenzene	13.1	13.0	18.3	27.9
m,p-Xylene	36.8	41.0	45.3	13.3
Styrene	2.11	4.11	3.08	4.47
o-Xylene	19.2	20.8	22.0	39.2
VOCs	Archryl evaporation temp. (°C)			
	5	20	30	40
<b>Aromatics</b>				
Benzene	2.32	4.04	4.51	2.55
Toluene	93.0	78.0	74.5	76.5
Ethylbenzene	1.65	5.58	5.58	6.41
m,p-Xylene	2.38	7.90	9.11	9.42
o-Xylene	0.94	2.90	3.28	3.42

기압이 m,p,o-Xylene 보다 높은 Toluene은 온도가 증가함에 따라 조성비가 뚜렷이 감소하는 경향을 보이는 반면 m,p,o-Xylene의 조성비는 증가하는 것으로 나타났다. Paraffins 계열의 Octane도 온도가 증가함에 따라 조성비가 증가하는 것으로 나타났다.

표 5의 B는 읍셋잉크제 증발가스의 각 성분별 조성비를 나타낸 것이다. Aromatic 계열에서 가장 많은 VOCs가 배출되고 있으며, 특히 Toluene이 각

**Table 5. Composition (%) of VOCs depending on Temp. in Petroleum solvent and printing Ink.**

VOCs	A. Techsol evaporation temperature (°C)				Dry cleaning <sup>1)</sup>
	5	20	30	40	
<b>Paraffins</b>					
Hexane	4.60	2.20	2.60	3.40	-
Octane	1.35	1.88	4.32	6.66	-
<b>Aromatics</b>					
Toluene	86.9	83.4	69.4	69.0	-
Ethylbenzene	1.35	2.95	3.62	3.79	-
p-Xylene	2.30	5.72	9.14	6.66	-
Styrene	1.63	0.69	5.82	1.70	-
o-Xylene	0.47	3.13	5.13	8.80	-
Perchloroethylene	-	-	-	-	100
VOCs	B. Opset ink evaporation temperature (°C)				Graphic arts <sup>1)</sup>
	5	20	30	40	
<b>Aromatics</b>					
Toluene	74.40	69.1	60.3	58.9	93.1
Ethylbenzene	3.531	2.14	2.99	2.16	
Styrene	5.18	7.13	6.95	7.84	
p-Xylene	10.2	19.3	23.5	26.4	6.9
o-Xylene	4.96	11.7	15.2	19.8	

<sup>1)</sup>P.A. and R.A. Wadden (1993), Receptor modeling of volatile organic compounds

**Table 6. Composition (%) of VOCs in LPG.**

VOCs	Butane gas
<b>Paraffins</b>	
Propane	34.5 ± 1.98
Butane	70.3 ± 3.38
Pentane	10.5 ± 1.39
Hexane	1.02 ± 0.10

온도에서 60% 이상으로 가장 많은 조성비를 나타냈으며, p,o-Xylene도 비교적 많은 조성비를 차지하는 것을 볼 수 있다.

온도변화에 따른 각 성분별 조성비의 변화는 각 물질의 상대적인 증기압에 따라 증기압이 높은 Toluene은 온도가 증가함에 따라 조성비가 뚜렷이 감소하는 경향을 보이는 반면에 p,o-Xylene의 경우 증가하는 것으로 나타났다.

③ 부탄가스

일반적으로 휴대용 가스버너에 주로 이용되고 있는 부탄가스 중의 각 성분별 VOCs의 조성비를 분석한 결과 대부분이 비교적 분자량이 가벼운 Para-

ffins 계열의 물질로 n-Butane이 70%로 가장 많은 부분을 차지하고 Propane도 그 다음으로 많은 부분(34%)을 차지하는 것으로 나타났다.

## 5. 결 론

도시대기 중 광화학반응에 참여하여 오존과 같은 광화학스모그를 생성하는데 주요한 전구물질로 작용하는 VOCs의 배출원을 규명하기 위해 필요한 각 배출원에서 배출원 VOCs의 조성비를 얻기 위해 자동차 배출가스와 가솔린, 디젤, 그리고 각종 유기용제 증발가스 및 부탄가스 중의 성분과 조성비를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CVS-75 mode를 이용하여 가솔린 자동차 배출가스 중의 VOCs를 분석한 결과 모든 단계에서 Paraffins 계열이 가장 많은 조성비를 나타내었고, 각 단계별 주행 특성에 따라 구성물질의 조성비가 다르게 나타났으며, 비교적 오염물질이 가장 많이 배출되는 1단계에서는 Ethylene(17%)의 조성이 가장 높았고 Butane(14%), iso-Pentane(16%), Toluene(14%)도 비교적 많은 부분을 차지하는 것으로 나타나 가솔린 자동차 배출가스는 C<sub>2</sub>부터 C<sub>6</sub>까지의 탄화수소에 대한 주된 발생원인 것을 알 수 있었다.

2. 가솔린 증발가스 중의 VOCs는 온도에 상관없이 Butane, Pentane, iso-Pentane 등이 가장 많은 부분을 차지하며, 온도변화에 따라 C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>의 물질들은 온도가 증가함에 따라 조성비가 감소하는 경향을 보이는 반면, C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>의 물질들은 증가하는 경향을 보였다.

3. 디젤 증발가스의 VOCs도 가솔린 증발가스와 마찬가지로 온도에 상관없이 Butane, Pentane, iso-Pentane 가장 많은 기여를 하는 것으로 나타났으며, 온도변화에 따라 C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>에서는 특별한 경향을 찾기 어려운 반면, C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>의 물질들은 온도가 증가함에 따라 조성비가 증가하는 경향을 보이고 있다.

4. 각 유기용제 증발가스 중의 VOCs를 분석한 결과 대부분 Aromatic 계열로 이루어져 있으며, Toluene, m, p, o-Xylene이 주요 배출성분인 것으로 나타났다. 온도변화에 따른 조성비의 변화는 가솔린이나 디젤처럼 많은 물질로 혼합되어 있지 않고 비교적 한 계열(Aromatic)로 구성되어 있어 어떤 특

이한 경향을 나타내지 않았다. 따라서 도료나 세탁용제 잉크제와 같은 유기용제는 Aromatic 계열 중 Toluene의 주요한 발생원인 것을 알 수 있다.

5. 휴대용 가스버너에 이용되고 있는 부탄가스 중의 각 성분별 VOCs의 조성비는 대부분 비교적 분자량이 가벼운 Propane(34%)과 Butane(70%)으로 이루어져 있는 것으로 나타났다.

6. 이상의 결과를 볼 때 주로 가솔린 자동차 배출가스나 가솔린, 디젤 증발가스는 C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>의 물질들의 주요한 배출원인 것으로 나타났고, 비교적 분자량이 무거운 Aromatic 계열의 물질들은 각 유기용제의 사용으로 인해 발생하는 것을 알 수 있었다.

7. 이러한 VOCs의 각 배출원별 구성물질의 성분비를 통해서 각 물질별 배출량을 파악할 수 있어, 대기 중 오존 생성반응을 모사하고 예측하는데 주요한 기여를 할 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

- 고려화학(1997) 건축용 도료 물질안전 보건자료 I-2.  
 고려화학(1997) 자동차보수용도료 물질안전 보건자료 IV.  
 국립환경연구원(1995) 유해가스 배출량 산정에 관한 조사 연구, 국립환경연구원 대기연구부.  
 국립환경연구원(1996) 유해가스 배출량 산정에 관한 조사 연구(II), 국립환경연구원 대기 연구부.  
 Barbara, Z., C.S. John, H. Gregory, W.G. Alan, and R.P. William(1996) Volatile Organic Compounds up C20 Emitted from Motor Vehicles; Measurement Methods, Atmos. Environ., 30(12), 2269-2286.  
 Eric, M.F., G.W. John, C.C. Judith, and L.M. Karen(1995) Receptor Model and Emissions Inventory Source Apportionments of Nonmethane Organic Gases in California's San Joaquin Valley and San Francisco bay Area, Atmos. Environ., 29(21), 3019-3035.  
 McLaren, D.L., Singleton J.Y.K., Lai, B. Khouw, E. Singer, Z. WU, and H. Niki(1996) Analysis of Motor Vehicle Sources and Their Contribution to Ambient Hydrocarbon Distributions at Urban Sites in Toronto during the Southern Ontario Oxidants Study, Atmos. Environ., 30(12), 2219-2232.  
 P.A. and R.A. Wadden(1993) Receptor modeling of volatile organic compounds Emission inventory and validation, Environ. Sci. Technol., 27(4).