

휘발성유기화합물의 배출원 구성물질 성분비에 관한 기초 연구

이 영 재 · 이 학 성 · 강 병 옥* · 신 대 윤**
영산강환경관리청 · 서원대학교 환경과학과 ·
*국립청주과학대학 환경공업과 · **조선대학교 환경공학과
(2003년 1월 13일 접수; 2003년 4월 17일 채택)

A Preliminary Study on the Source Fingerprints of Volatile Organic Compounds

Young-Jae Lee, Hak Sung Lee*, Byung-Wook Kang** and Dea-Yewn Shin***

Yongsan river Environmental Management Office, Gwangju 500-727, Korea

*Dept. of Environmental Science, Seowon University, Chongju 361-742, Korea

**Dept. of Environmental Industry, Chongju National College of Science and Technology, Goesan 367-701, Korea

***Dept. of Environmental Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(Manuscript received 13 January, 2003; accepted 17 April, 2003)

The purpose of this study was to develop the preliminary source fingerprints of volatile organic compounds (VOC). The source categories studied were vehicles, gasoline vapor, gasoline storage tank, coating, dry cleaning and road covering. The source samples were collected using 6L electro-polished stainless steel canisters for about 20 seconds. From this study, the main component emitted from VOC sources in Korea was toluene. The toluene proportion for road covering, vehicles, coating and gasoline vapor were 35, 18, 16 and 5%, respectively. The C₂-C₅ alkane and alkene compounds were mainly emitted from vehicles, gasoline vapor and gasoline storage tank. The main compounds of coating were m/p-xylene(34%), toluene(16%), 1,2,4-TMB(10%) and o-xylene(9%), which are aromatic hydrocarbons. In the case of dry cleaning, nonane(41%), 1,2,4-TMB(22%) and 1,3,5-TMB(13%) were mainly emitted.

Key words : Volatile organic compounds(VOC), Source fingerprints, Vehicles, Gasoline vapor, Gasoline storage tank, Coating, Dry cleaning, Road covering

1. 서 론

휘발성유기화합물(volatile organic compounds; 이하 VOC라 함)은 대기중에서 적외선을 흡수하여 지구온난화를 가중시키며 광화학 반응에 참여하여 2차오염물질을 생성하는 등 환경에 막대한 영향을 미치고 있다. VOC의 주요 배출원은 크게 나누어 자연적인 배출원과 인위적인 배출원으로 나눌 수 있다. 주요한 인위적인 배출원으로는 자동차, 도장 시설, 저유소, 주유소, 인쇄·잉크산업, 폐수처리장, 도로포장, 농업산업 등으로 구분할 수가 있다.^{1~4)}

현재 환경대기중으로 VOC 배출량은 자동차의 급격한 증가와 석유화학 공업의 발달과 더불어 증가하고 있는 추세이며, 더구나 이들 배출물질은 조성이 다양하며, 우리 생활환경 주변에서 쉽게 노출될 수 있는 특성이 있어 공간지역이 아니더라도 도시 대기의 어디에서든지 존재하며 직·간접적인 피해를 준다. 또한 최근 들어 우리나라를 포함하여 전 세계적으로 대도시 지역에서 오존농도가 환경규제 기준을 초과하는 빈도가 증가함에 따라 오존생성에 전구물질로 알려져 있는 VOC에 대한 관심이 오존농도 저감을 위한 중요한 과제로 대두되고 있다.

외국의 경우에는 1980년대 초부터 각 지역에서의 환경대기중의 농도 파악, 배출원별 발생량 및 배출원별 구성성분에 대한 조사 등 다양한 분야에서 다

Corresponding Author : Young-Jae Lee, Yongsan river Environmental Management Office, Gwangju 500-727, Korea
Phone : +82-62-605-5185
E-mail : L1366039@me.go.kr

양한 시료 채취 방법을 이용하여 VOC에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔다⁵⁻⁸⁾. 다만, VOC측정에 있어 안정적인 시료 채취 방법의 확립은 1990년대 들어 미국 EPA에서 환경대기중의 VOC 시료 채취 방법으로 Canister를 채용하였으며, 많은 연구자들이 이를 측정에 활용하고 있다. 1990년 이후에 많은 연구자들이 수용모델(receptor model)을 이용하여 배출원을 규명하는 많은 연구가 수행되어지고 있다²⁹⁾. 유기화합물에 대한 수용모델 적용에는 배출원들간의 배출원 구성물질 성분비(source fingerprint)의 유사성으로 인한 공선성(collinearity)이 나타나서 산출된 배출원 기여도의 정확성 문제가 야기될 수 있으나, 최근 들어 수용모델 적용을 위한 배출원 구성물질 성분비에 대한 자료들이 양적으로나 질적으로 향상된 자료들이 축적되어 필요한 사용자들에게 제공되어 도시 대기오염물질의 배출원을 추정하는데 폭넓게 사용되고 있다.

국내의 경우 VOC 연구는 1990년대 초부터 이루어졌으며, 초기연구는 환경대기중에서 주로 BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene) 등 일부 항목에 대한 연구가 수행되었으며, 최근 들어 좀더 다양한 항목에 대한 연구가 수행되었으나 대부분 연구가 단기간에 걸쳐서 수행되었다¹⁰⁻¹⁵⁾. 배출원에 관한 연구도 일부 수행되어 조강래 등¹⁶⁾에 의하여 각각의 차종별로 51대를 선정하여 10개의 측정모드에서 배출가스를 측정하여 차종별 배출계수 및 배출량을 산정하였고, 정일록 등¹⁷⁾에 의한 배출시설별 VOC 배출량을 산정하기도 하였으나, 배출원별 구성물질 성분비에 대한 자료는 거의 없는 실정이다.

적절한 VOC 관리를 위해서는 각 지역별로 주요 배출원의 특성을 파악과 더불어 각종 배출원에서 배출되는 오염물질의 양과 수용지점 농도 사이의 관계가 규명되어야만 합리적인 통제 정책이 수행될 수 있다. 본 연구의 목적은 국내에서 연구가 거의 이루어지고 있지 않는 VOC의 구성물질 성분비를 직접 조사하고, 향후 수용모델을 이용하여 각 배출원에서의 기여율을 추정하는데 필요한 기초자료를 제공하는데 그 목적이 있다.

2. 연구내용 및 방법

2.1. 배출원 시료채취

본 연구에서는 수용지점인 광주지역의 배출원구성을 조사하여 주요한 배출원으로 볼 수 있는 자동차, 주유소, 유류저장 및 출하시설(저유소), 도장사업, 세탁시설, 도로포장 작업 등 6개 분야를 중심으로 시료를 채취하였다. 각각의 시료채취는 구름이 없는 맑은 날 canister를 사용하여 밸브를 열어 약

20초간 순간 채취하였으며, 1999년 9월부터 2000년 5월까지 배출원별로 각각 채취하였다.

2.1.1. 자동차 배출물질

자동차배출원 구성물질 성분비를 작성하기 위하여 1999년 9월 교차로에서 시료를 채취하였다. 광주광역시 운암동 4거리와 백운동 로터리 그리고 광주시 종합버스터미널이 위치한 광천 4거리에서 각각 1회씩 총 3회 시료를 채취하였다. 본 지점은 광주시에서 비교적 교통량이 많고 병목 현상이 일어나고 있는 지점으로서 자동차배출물질 성분비를 분석하는데 적합하다고 판단하였다. 시료채취시의 대기온도는 약 13~28℃이었으며 바람은 거의 없었다.

2.1.2. 주유소

주유소는 1999년 9월에 광주광역시 건국동, 지원동, 학동, 광천동, 두암동의 5개 주유소에서 자동차에 휘발유를 주유시 바람이 불어오는 반대방향 약 0.2m, 1m, 2m, 3m, 5m에서 canister를 사용하여 각각 순간 채취하였다. 시료채취 지점은 SK, LG정유, 한화에너지, S-oil, 현대정유를 각각 1지점씩 선정하였으며, 대기 기온은 27~30℃이었다.

2.1.3. 유류저장 및 출하시설

저유소는 1999년 10월 저유소 지붕탱크 위의(지상 약 20m) 환기구에서 가스 배출구를 통해 시료채취를 하였다. 이 배출구는 탱크내부가 가스의 압력이 차면 자동으로 배출되는 배출구이며 산발적으로 배출이 된다. 이 저장탱크는 휘발유가 저장된 후에 출하시설로 배관을 통해 옮겨지며, 출하시설에서 출하될 때까지 임시로 저장된 창고이다. 저유소 지붕에서 시료채취시 배출가스는 거의 배출이 되지 않고 있어 농도가 낮게 측정되었다. 출하시설에서는 휘발유를 유조차에 옮겨 실을 때 유조차 상부 뚜껑에서 2회 canister를 사용하여 직접시료를 채취하였다. 대기기온은 약 25℃였고, 바람은 거의 없었으며, 일사량은 2.67(MJ/m²)으로 연 평균 1.5(MJ/m²)보다 다소 높았다. 유조차로 선적시 강한 악취가 있었으며 육안으로 휘발증기의 흐름을 확인할 수 있었다.

2.1.4. 도장시설

1999년 12월 광주광역시 A, B공단에 위치한 비교적 대규모 도장시설에서 조업중일 때 작업장 내부의 한 개의 시설에서 각각 2회씩 총 8회 시료를 채취하였다. 작업장 내부의 시료채취 지점은 작업 위치의 측면 약 0.5m 거리에서 덕트 내부로 배출물질이 들어가기 전에 하였다. 시료채취시 모든 지점에서 작업을 하고 있었으며 외부의 대기온도는 1

휘발성유기화합물의 배출원 구성물질 성분비에 관한 기초 연구

0°C이었고, 작업장 내부의 온도는 18~23°C이었다. 작업은 계속적으로 이루어지지는 않았지만, 산발적으로 페인트 도색작업을 하고 있었다.

2.1.5. 세탁시설

광주시 건국동, 문흥동, 동림동의 세탁소 내부에서 공기의 이동과 환기효과 등을 고려하여 실내의 농도를 대표할 수 있는 지점으로 판단되는 곳에서 1999년 9월 세탁시에 각각 1회씩 총 3회 채취하였으며, 대기온도는 28°C이었다.

2.1.6. 도로포장

2000년 5월에 광주시 건국동 도로포장시에 아스콘과 콘크리트를 혼합한 후 아스팔트를 포장할 때, 도로 위 지면으로부터 약 0.1m 높이에서 2회 채취하였다. 대기 기온은 약 20°C이었고, 바람은 거의 없었다.

2.2. 분석

시료의 분석은 GC(6890, HP)를 이용하였으며 컬럼(DB-1 fused silica capillary column, 0.32mm×5μm×100m)에서 분리되어, MSD(5973, HP)로 SIM 모드에서 검출하였으며, EPA TO-Method에 있는 오존 전구물질 항목과 TO-14 항목의 분석에 따라 각각 분석하였다. 자세한 분석조건과 검출한계는 앞서 보고한 자료에 나타나 있다.¹⁸⁾

3. 결과 및 고찰

분석결과는 환경대기와 각 배출원에서 비교적 검출되기 쉬운 24개 화합물과 비교적 저농도로 검출된 12개 화합물로 구분하여 각 배출원별 구성물질 성분비를 작성하였다.

3.1. 자동차 배출물질

Table 1에 자동차 배출물질 구성비를 나타내었다. 사용된 자료는 교차로에서 3번 분석한 자료의 평균값이며 팔호 안은 V/V %를 나타내고 있다. 국내의 경우 배출원 구성물질 성분비의 자료가 없어 외국 자료와 비교하였다.

Table 1에서 Japan은 Uno와 光本歳記¹⁾에 의하여 17개 항목을 100%(wt)로 맞추어서 작성한 자료이고, North Carolina는 Bottenheim 등¹⁹⁾에 의해 오전 7:30 ~ 8:30까지 번잡한 교차로의 풍하·풍상 방향에서 채취한 대기질의 값이고, New York은 Sigsby 등²⁰⁾에 의해 미국 자동차인 1975~1982년 모델의 차종으로 엔진의 개조나 수리 없이 기존의 자동차 상태로 FTP driving cycle 시험을 통하여 배기관에서 채취하여 분석한 자료이다. Chicago는 Doskey 등²¹⁾에 의해 1990년 4월 아침과 저녁의 러시아워에

시카고의 도로변에서 측정된 자료이다. 외국자료의 경우 본 연구에서 분석한 자료와 비교할 때 자동차 연료의 경우, 각 국가별로 첨가제나 엔진의 구조, 운전습관 등이 다르기 때문에 배출된 성분이 약간씩 다르다고 판단된다. 그러나 대부분 자료의 경우 본 연구에서 분석된 성분들이 대부분 검출되었고, 특히 C₂-C₅ 성분들이 많은 부분을 차지하고 있었다.

본 연구에서 자동차 배출물질 성분비를 살펴보면 toluene(17.5) > m/p-xylene(8.05) > 1,2,4-TMB(7.72) > butane(5.96%)로 각각 나타났으며 외국의 자료와 거의 유사성이 있었다.

3.2. 주유소 배출물질

Table 2에 주유소 배출물질 구성비를 나타내었다. 본 연구의 경우는 시료 5개의 평균값을 나타낸 값이고, Chicago는 Scheff 등²¹⁾에 의한 여름철 무연 휘발유의 성분조성을 나타낸 것이며, California는 EPA자료²²⁾를 인용한 것으로서 캘리포니아에서 1979년에 판매한 여름과 겨울철 네 가지 형태의 휘발유 성분의 조성을 나타낸 값이다. Japan은 Uno와 光本歳記¹⁾에 의해 17개 항목을 조사하여 질량비로 맞추어 놓은 자료이며, Atlanta는 Chitsan과 Milford²³⁾에 의해 1990년에 Atlanta에서 판매한 휘발유의 여섯 가지 종류의 샘플을 24°C에서 채취하여 분석한 평균값이다. 외국자료의 경우 butane과 i-pentane이 약 19~31, 19~36%로 분석되었으나, 본 연구에서는 2.25와 6.89%로 측정되었으며, C₅와 C₁₀의 계열이 대체로 높은 경향을 나타내고 있으며, 대체로 분석대상 성분들이 43~99%를 나타내고 있다.

3.3. 유류저장 및 출하시설 배출물질

Table 3에는 가솔린 저장탱크에서 1회 분석한 자료와 유조차에 선적시 2회 분석한 평균 값이다. 그 결과 pentane(19.89%)·butane(11.48%)·i-pentane(10.74%)·2-methylpentane(7.31%) 순으로 paraffin 계열이 비교적 높게 측정되었으며, BTEX성분인 benzene, toluene, ethylbenzene, m/p-xylene, o-xylene이 각각 0.68, 1.34, 0.25, 0.88, 0.41%로 대체로 다른 성분보다 낮게 측정되었다. Japan은 Uno와 光本歳記¹⁾에 의한 결과이고, Illinois는 각각 Doskey 등²²⁾에 의한 연구결과와 Sexton과 Westberg²⁴⁾에 의한 결과이며, Chicago는 Scheff 등⁴⁾에 의한 결과인데, 본 연구의 결과가 외국자료와 비슷하였다. 그러나 propane의 경우 본 연구에서는 0.19%로 측정되었으나, 외국의 경우 약 2~20%로 측정되어 높은 편차를 보이고 있다. 이것은 연료의 조성이 약간씩 다르며 외국자료의 경우는 정유공장의 근처에서 시

Table 1. Vehicle fingerprints(wt%)

Compounds	This study	Japan ¹	North Carolina ²	NewYork ³	Chicago ⁴	Paris ⁵
Fitting compounds						
acetylene	1.44(5.25) ⁶	5.5	5.72	7.8	4.31	11.15
ethane	1.35(4.33)	3.1	1.77	3.1	1.81	2.42
propylene	1.67(3.69)	5.6	2.51	3.2	2.60	9.49
propane	4.93(5.38)	6.1	0.84	6.7	1.00	0.80
i-butane	2.74(4.21)	4.6	0.00	1.2		2.41
1-butene	2.27(3.79)		NA			3.79
butane	3.81(5.96)	15.1	3.14	9.0	10.79	9.43
i-pentane	1.57(2.04)	10.4	6.04	7.2		25.00
pentane	1.41(1.81)	6.0	2.89	3.2	3.71	2.54
2-methylpentane	1.14(1.15)	3.8	0.00	2.9	3.21	2.57
3-methylpentane	0.99(1.01)	2.3	0.00	1.9	1.69	1.25
hexane	2.07(2.06)	4.4	0.00	1.4	2.08	0.78
benzene	2.52(3.04)	5.6	2.96	6.6	3.35	
heptane	0.74(0.63)				0.74	
methylcyclohexane	0.32(0.27)				2.55	
toluene	20.0 (17.50)	10.5	6.08	14.2	5.61	
ethyl benzene	6.55(4.64)	1.6	1.23	2.0	1.02	
m/p-xylene	10.9 (8.05)	2.4	4.14	6.5	3.52	
o-xylene	3.64(2.72)	1.1	1.32	3.9	1.27	
nonane	1.61(0.98)					
i-propyl benzene	0.37(0.25)					
n-propyl benzene	1.21(0.83)				0.24	
1,3,5-TMB	2.83(1.94)				0.91	
1,2,4-TMB	11.4 (7.72)				0.46	
Sub total	87.56(89.20)	88.1	38.64	80.8	50.87	71.63
Non-fitting compounds						
ethylene	-	12.0	7.03	18.2	6.98	21.38
isoprene	0.67(0.80)					
t-2-pentene	0.28(0.32)					
c-2-pentene	0.16(0.20)					0.44
2-methyl-2-butene	0.43(0.52)					0.50
cyclo hexane	0.25(0.24)					
2-methyl hexane	0.79(0.69)					
2,3-dimethyl pentane	0.25(0.22)				2.16	
3-methyl hexane	0.85(0.73)				1.24	
styrene	1.50(1.14)					
methylene chloride	1.05(1.14)					
chloroform	0.47(0.37)					
carbontetrachloride	0.29(0.17)					
others	5.45(4.26)		54.33	1.0	38.75	6.05
Sub total	12.44(10.8)	12.0	61.36	19.2	49.13	27.43
Total	100	100	100	100	100	100

¹ Total:17 compounds analysis in Japan(Unno and 光本歳記, 1994)² Ambient measurements collected from down-wind and up-wind of a busy intersection in U.S.A. (Bottenheim et al., 1997)³ Average tail-pipe emission composition from the FTP driving cycle test for 46 in-service vehicles collected under laboratory conditions in U.S.A.(Sigsby et al., 1987)⁴ Data collected along Lower Wacker drive in Chicago during morning and evening rush hour periods in March of 1990(Doskey et al., 1992)⁵ Data collected near the entrance and exit of the tunnel by instantaneously canister in France (Touaty and Bonsang, 2000)⁶ () = V/V %

휘발성유기화합물의 배출원 구성물질 성분비에 관한 기초 연구

Table 2. Gasoline vapor fingerprints(wt%)

Compounds	This study	Chicago ¹	California ²	California ³	Japan ⁴	Atlanta ⁵
Fitting compounds						
acetylene	0.03(3.30) ⁶		0.00	0.00	0.0	0.01
ethane	0.05(2.46)		0.08	0.04	0.0	
propylene	0.13(2.70)		0.00	0.00	0.0	0.13
propane	2.69(3.49)	0.39	1.24	1.08	1.8	
i-butane	1.00(3.76)	13.4	9.78	13.71	15.2	4.66
1-butene	12.3(7.98)					1.16
butane	2.36(2.25)	30.2	22.83	24.57	19.1	19.33
i-pentane	10.2 (6.89)	31.4			35.7	
pentane	19.0 (8.59)	13.2	8.52	5.35	13.1	8.53
2-methylpentane	0.92(1.70)	4.90			6.3	3.99
3-methylpentane	1.94(1.61)	2.50	2.33	2.21	3.1	2.18
hexane	1.19(5.73)	2.00	1.83	1.83	3.2	
benzene	1.11(2.18)	0.50	0.77	1.56	0.9	0.88
heptane	2.20(0.96)					0.23
methylcyclohexane	1.12(0.69)					
toluene	1.46(5.14)	0.90	0.66	2.08	1.0	1.19
ethyl benzene	0.42(1.06)	0.04	0.04	0.22	0.1	0.10
m/p-xylene	1.39(3.54)	0.04			0.3	0.29
o-xylene	0.43(1.30)	0.04	0.05	0.31	0.1	0.11
nonane	0.20(2.87)					
i-propyl benzene	0.08(0.29)					0.05
n-propyl benzene	0.23(0.86)					0.02
1,3,5-TMB	0.39(2.27)					0.04
1,2,4-TMB	1.40(8.64)					
Sub total	62.22(80.25)	99.5	48.64	52.96	99.9	42.9
Non-fitting compounds						
ethylene	-				0.0	8.57
isoprene	0.08(0.23)					
t-2-pentene	2.76(1.61)					2.55
c-2-pentene	2.00(0.94)					1.39
2-methyl-2-butene	1.16(1.68)					3.06
cyclo hexane	1.28(0.48)					0.67
2-methyl hexane	1.20(0.73)					
2,3-dimethyl pentane	1.10(0.28)					0.38
3-methyl hexane	1.23(0.81)			1.05		0.50
styrene	0.02(0.39)					0.02
methylene chloride	0.01(0.81)					
chloroform	0.01(1.11)					
carbontetrachloride	0.00(0.37)					
others	26.93(10.3)	0.5	51.36	45.99	0.1	48.53
Sub total	37.78(19.75)	0.5	51.36	47.04	0.13	57.10
Total	100	100	100	100	100	100

¹ Headspace composition of summer blend unleaded gasoline(Scheff et al., 1989)

² Summer blends are based on a composition of four product types in proportion to 1979 California sales (EPA, 1988)

³ Winter blends are based on a composition of four product types in proportion to 1979 California sales (EPA, 1988)

⁴ Total 17 compounds analysis in Japan(Unos and 光本歳記, 1994)

⁵ Average composition of head space samples of six major brands of gasoline sold in the Atlanta area during 1990 (Chitsan and Milford, 1994)

⁶ () = V/V %

Table 3. Gasoline storage tank fingerprints(wt%)

Compounds	This study	Japan ¹	Illinois ²	Illinois ³	Chicago ⁴
Fitting compounds					
acetylene					
ethane	0.00(0.00) ⁵	1.6	0.52	0.09	
propylene	0.00(0.06)	3.0	4.38	3.87	
propane	0.04(0.06)	2.8	1.22	0.64	
i-butane	0.13(0.19)	20.2	5.97	17.13	2.00
1-butene	4.62(4.29)	6.7		3.81	4.31
butane	1.27(1.11)				
i-pentane	9.44(11.5)	16.1	15.26	14.16	18.15
pentane	12.3 (10.7)	14.4		13.56	25.62
2-methylpentane	24.2 (19.9)	6.9	1.92	5.89	6.17
3-methylpentane	9.62(7.31)	3.7	2.62	5.81	3.19
hexane	10.5 (6.42)	2.1	1.21	3.48	2.36
benzene	6.63(5.43)	5.0	1.72	2.90	2.50
heptane	0.88(0.68)	4.3	2.40	1.12	0.90
heptane	1.23(5.81)			1.61	1.28
methylcyclohexane	0.71(5.81)			1.48	0.80
toluene	1.55(1.34)	7.1	1.94	3.77	2.92
ethyl benzene	0.49(0.25)	1.0	0.52	0.47	0.42
m/p-xylene	1.83(0.88)	1.3	2.43	1.16	2.06
o-xylene	0.66(0.41)	0.9	0.82	0.68	0.58
nonane	0.70(1.03)				
i-propyl benzene	0.44(0.26)				
n-propyl benzene	1.34(0.71)				
1,3,5-TMB	1.15(0.45)				
1,2,4-TMB	3.45(1.33)				
Sub total	93.12(85.94)	97.1	42.93	81.63	73.26
Non-fitting compounds					
ethylene	-				
isoprene	0.01(0.01)				
t-2-pentene	0.01(0.16)				
c-2-pentene	0.01(0.09)				
2-methyl-2-butene	0.01(0.17)				
cyclo hexane	0.48(2.32)		0.94		
2-methyl hexane	1.82(2.83)				
2,3-dimethyl pentane	0.42(0.68)				
3-methyl hexane	1.96(2.99)		1.54		
styrene	0.00(0.02)				
methylene chloride	0.00(0.02)				
chloroform	0.00(0.01)				
carbontetrachloride	0.00(0.00)				
others	2.16(4.76)	2.9	56.13	18.37	26.74
Sub total	6.88(14.06)	2.9	57.07	18.37	26.74
Total	100	100	100	100	100

¹ 36 ambient samples collected in the vicinity of a refinery in Kawasaki city(Uno and 光本歳記, 1994)² Data collected from one mile downwind of a major refinery in romeoville, Illinois during the month of February, March and May of 1990(Doskey et al., 1992)³ The mean of six ground level, in-plume samples and the average of two in-plume measurement taken at 350m aloft in the vicinity to large petroleum refinery(Sexton and Westberg, 1983)⁴ Data collected from personal exposure of 56 refinery operators who work primarily outside of the control room in summer(Scheff et al., 1989)⁵ () = V/V %

료채취를 하였기 때문으로 판단된다. 그러나 대부분의 성분들이 유사한 경향을 보이고 있었다.

3.4. 도장시설 배출물질

Table 4에서 표시한 본 연구의 자료는 8개 시료의 평균값을 사용하였다. 특히 m/p-xylene이 33.5%로 검출되었으며 toluene(16.15) > 1,2,4-trimethyl benzene(10.33) > ethyl benzene(8.89) > o-xylene(8.64%) 순으로 측정되어 방향족 성분이 상당히 높은 비율을 차지하고 있었다. California의 경우는 toluene이 약 38% 인데, 이것은 락커 그리고 프리이머와 에나멜공정에서 분석한 자료이고, New York은 toluene이 약 15% 인데 이것은 건축물에서 도색에 필요한 9가지의 용제를 조사한 것이다.⁴⁾ Japan은¹⁾ m/p-xylene이 약 33%의 비율로 조사되었는데, 이것은 17개 항목만을 분석하여 wt%로 나타낸 값이다. 본 연구의 경우는 대체로 대규모 공장에서 사용된 페인트를 대상으로 하여 분석한 값이다.

3.5. 세탁시설 배출물질

본 연구에서 조사된 자료를 살펴보면(Table 4), 광주 광역시의 경우는 비교적 값이 싼 '솔벤트'라고 불리는 석유계 연료를 사용하고 있었으며, 분석 결과는 nonane(40.80) > 1,2,4-trimethyl benzene(22.43) > 1,3,5-trimethyl benzene(13.39%) 순으로 각각 조사되었다. Scheff 등⁴⁾에 의해 조사된 Chicago지역의 세탁소 배출특성은 주로 carbontetrachloride가 대부분을 차지하였는데 이것은 주로 용매로서 세탁시에 염소계 용제를 사용하였기 때문이다.

3.6. 도로포장 배출물질

본 연구의 자료는 2회 분석한 평균값으로 toluene이 약 35%로 가장 높은 비율을 차지하였다(Table 4).

3.7. 주요 VOC 배출원 구성물질 성분비 비교

배출원의 시료채취는 장시간동안 채취를 하여야 하나, 본 연구에서 배출원 시료채취시 약 20초간 이루어진 순간채취이므로, 배출원에서 일정하게 배출된다는 가정이다. 그리고, 측정횟수가 2~8회로서 대표성 있는 자료를 얻을 수 있기 위해서는 보다 많은 자료가 요구되어 진다. 또한 주유소의 경우 원거리에서 측정된 자료는 주변이 도로이므로 자동차 배출물질이 포함되어 있을 가능성이 있음을 밝혀둔다. Table 5에서는 Table 1부터 Table 4에 보 여준 본 연구에서 측정된 자료를 정리하여 V/V%로 표기한 주요 VOC의 배출원 구성물질 성분비이다. 자동차와 주유소배출물질은 주로 휘발유에서 배출된 성분들이며, 모든 성분들이 고루 배출되고 있음을 알 수 있다. 자동차 배출물질의 경우 toluene

이 18%, m/p-xylene과 1,2,4-TMB가 약 8%, butane이 6%로 다른 성분에 비해 다소 높게 배출되고 있었다. 주유소에서는 pentane과 1,2,4-TMB가 각각 약 9%를 차지하고 있었고, 1-butene이 약 8%, hexane이 약 6%이었다. 저유소에서는 pentane과 butane 그리고 i-pentane이 각각 20, 12, 11%로 다소 높은 분율을 차지하고 있었으며, 2-methylpentane과 3-methylpentane이 각각 7%와 6%를 나타내었다. 도장시설에서는 m/p-xylene이 34%를 나타내었고 toluene이 16%, 1,2,4-TMB가 10%, o-xylene이 약 9%로 방향족 화합물이 다소 높은 분율을 나타내었다(Table 5).

또한, 세탁소에서는 우리나라의 경우 주로 석유계 연료를 사용하고 있었으므로 nonane이 41%, 1,2,4-TMB가 22%, 1,3,5-TMB가 13%로 배출되었으며, 도로포장시 아스팔트에서는 toluene이 35%로 가장 많은 분율을 나타내었고 benzene이 약 10%, 1,2,4-TMB가 6%, i-pentane과 m/p-xylene이 약 4%를 차지하고 있었다(Table 5).

모든 배출원에서 toluene의 성분이 상당한 부분을 차지하고 있어 toluene의 배출원이 다양한 것을 확인하였으며 휘발유를 취급하는 곳에서는 가벼운 성분인 C₅ 이하의 성분이 주로 배출되었고 도장시설과 세탁소, 도로포장시의 아스팔트에서는 주로 방향족 화합물질이 배출되었다(Table 5).

4. 요약

본 연구에서 실시한 VOC의 각 배출원별 구성물질 성분비를 조사한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 우리나라의 VOC 주요 배출원에서 배출되는 성분은 주로 toluene으로서 도로포장 배출물질과 자동차, 도장시설, 가솔린증기 구성성분이 각각 35, 18, 16, 5%로 높은 분율을 차지하고 있음을 알 수 있었다.
- 2) 자동차와 주유소 그리고 가솔린 저장탱크 배출물질의 경우 주로 C₅ 이하의 성분들이 배출되었는데, 이들 성분들은 주로 휘발유를 취급하는 곳에서 상당량 배출되고 있었다.
- 3) 도장시설에서는 m/p-xylene과 toluene, 1,2,4-TMB, o-xylene 등이 각각 34, 16, 10, 9%로 배출되고 있어 주로 방향족 화합물들이 많이 배출되고 있었다.
- 4) 세탁시설에서는 주로 석유계 연료를 사용하고 있어 nonane이 41%, 1,2,4-TMB가 22%, 1,3,5-TMB가 13%로 배출되었으며, 도로포장시 아스팔트에서는 toluene과 benzene, m/p-xylene, o-

Table 4. Coating, dry cleaning and road covering fingerprints(wt%)

Compounds	Coating			Dry cleaning		Road covering	
	This study	California ¹	New York ²	Japan ³	This study		Chicago ⁴
Fitting compounds							
acetylene	0.10(1.08) ⁵				0.03(0.72) ⁵		0.17(0.79) ⁵
ethane	0.02(0.44)				0.00(0.09)		0.38(1.53)
propylene	0.06(0.37)				0.05(0.36)		0.53(0.91)
propane	0.07(0.76)				0.24(2.05)		0.85(1.38)
i-butane	0.03(0.40)				0.15(0.47)		1.44(1.79)
1-butene	0.04(0.16)				0.02(0.07)		0.72(0.85)
butane	0.03(0.32)				0.15(0.24)		1.09(1.27)
i-pentane	0.03(0.22)				0.01(0.06)		4.89(4.19)
pentane	0.19(1.00)				0.01(0.05)		4.20(3.61)
2-methylpentane	0.18(0.32)				0.06(0.09)		2.66(1.94)
3-methylpentane	0.15(0.30)				0.15(0.14)		1.85(1.37)
hexane	0.27(2.47)				0.47(0.38)		1.82(1.40)
benzene	0.03(0.19)				0.02(0.09)		7.84(10.20)
heptane	0.23(1.26)	2.94			0.14(0.21)		1.21(1.03)
methylcyclohexane	0.08(0.22)				0.22(0.84)		0.98(1.04)
toluene	16.2 (16.2)	37.86	15.21		0.25(1.55)		30.00(34.80)
ethyl benzene	6.55(8.89)	0.54	0.93	25.7	0.46(0.66)		2.18(2.21)
m/p-xylene	26.1 (33.5)	3.70	2.72	32.6	1.68(2.28)		4.07(4.04)
o-xylene	7.39(8.64)	4.47		30.0	1.41(1.39)		3.12(3.14)
nonane	0.44(0.82)				52.1(40.80)		2.30(2.18)
i-propyl benzene	1.36(0.53)				2.81(2.30)		0.26(0.20)
n-propyl benzene	4.54(1.51)				7.30(7.26)		0.73(0.51)
1,3,5-TMB	8.10(2.65)				12.6 (13.40)		1.66(1.41)
1,2,4-TMB	25.9 (10.3)				18.6 (22.40)		7.07(6.12)
Sub total	98.2 (92.53)	49.51	18.86	88.3	98.7(97.94)	0.0	84.30(87.88)
Non-fitting compounds							
ethylene	-				-		-
isoprene	0.02(0.10)				0.01(0.10)		0.09(0.10)
t-2-pentene	0.07(0.12)				0.00(0.00)		1.24(1.03)
c-2-pentene	0.04(0.07)				0.00(0.01)		0.70(0.58)
2-methyl-2-butene	0.11(0.20)				0.00(0.04)		1.62(1.34)
cyclo hexane	0.04(0.18)				0.05(0.16)		0.42(0.39)
2-methyl hexane	0.23(1.22)				0.04(0.07)		1.00(0.71)
2,3-dimethyl pentane	0.06(0.37)				0.01(0.02)		0.44(0.31)
3-methyl hexane	0.26(1.53)				0.05(0.08)		1.11(0.80)
styrene	0.30(0.87)				0.02(0.08)		0.10(0.05)
methylene chloride	0.01(0.03)				0.00(0.01)		0.09(0.24)
chloroform	0.01(0.08)				0.00(0.01)		0.46(0.46)
carbontetrachloride	0.00(0.01)				0.00(0.00)	55.0	0.00(0.00)
others	0.67(2.69)	50.49	81.14	11.7	1.12(1.48)	45.0	8.40(6.11)
Sub total	1.82(7.47)	50.49	81.14	11.7	(2.06)	100	15.70(12.12)
Total	100	100	100	100	100	100	100

¹ Composite of profiles for lacquer, primer and enamel in proportion to usage in Southern California (Scheff et al., 1989)

² Composite based on sales volume from nine solvent used with architectural coatings U.S.A. (Scheff et al., 1989)

³ Total 17 compounds analysis in Japan(Uno and 光本歳記, 1994)

⁴ Total solvent usage by perchloroethylene cleaners and petroleum based cleaner during 1984 in Chicago (Scheff et al., 1989)

⁵ () = V/V %

휘발성유기화합물의 배출원 구성물질 성분비에 관한 기초 연구

Table 5. Source fingerprints of main VOC emission inventories(V/V %)

Compounds	Vehicle	Gasoline vapor	Gasoline storage tank	Coating	Dry cleaning	Road covering
Fitting compounds						
acetylene	5.25	3.30	0.00	1.08	0.72	0.79
ethane	4.33	2.46	0.06	0.44	0.09	1.53
propylene	3.69	2.70	0.06	0.37	0.36	0.91
propane	5.38	3.49	0.19	0.76	2.05	1.38
i-butane	4.21	3.76	4.29	0.40	0.47	1.79
1-butene	3.79	7.98	1.11	0.16	0.07	0.85
butane	5.96	2.25	11.5	0.32	0.24	1.27
i-pentane	2.04	6.89	10.7	0.22	0.06	4.19
pentane	1.81	8.59	19.9	1.00	0.05	3.61
2-methylpentane	1.15	1.70	7.31	0.32	0.09	1.94
3-methylpentane	1.01	1.61	6.42	0.30	0.14	1.37
hexane	2.06	5.73	5.43	2.47	0.38	1.40
benzene	3.04	2.18	0.68	0.19	0.09	10.2
heptane	0.63	0.96	5.81	1.26	0.21	1.03
methylcyclohexane	0.27	0.69	5.81	0.22	0.84	1.04
toluene	17.5	5.14	1.34	16.2	1.55	34.8
ethyl benzene	4.64	1.06	0.25	8.89	0.66	2.21
m/p-xylene	8.05	3.54	0.88	33.5	2.28	4.04
o-xylene	2.72	1.30	0.41	8.64	1.39	3.14
nonane	0.98	2.87	1.03	0.82	40.8	2.18
i-propyl benzene	0.25	0.29	0.26	0.53	2.30	0.20
n-propyl benzene	0.83	0.86	0.71	1.51	7.26	0.51
1,3,5-TMB	1.94	2.27	0.45	2.65	13.4	1.41
1,2,4-TMB	7.72	8.64	1.33	10.3	22.4	6.12
Sub total	89.20	80.25	85.94	92.53	97.94	87.88
Non-fitting compounds						
isoprene	0.80	0.23	0.01	0.10	0.10	0.10
t-2-pentene	0.32	1.61	0.16	0.12	0.00	1.03
c-2-pentene	0.20	0.94	0.09	0.07	0.01	0.58
2-methyl-2-butene	0.52	1.68	0.17	0.20	0.04	1.34
cyclo hexane	0.24	0.48	2.32	0.18	0.16	0.39
2-methyl hexane	0.69	0.73	2.83	1.22	0.07	0.71
2,3-dimethyl pentane	0.22	0.28	0.68	0.37	0.02	0.31
3-methyl hexane	0.73	0.81	2.99	1.53	0.08	0.80
styrene	1.14	0.39	0.02	0.87	0.08	0.05
methylene chloride	1.14	0.81	0.02	0.03	0.01	0.24
chloroform	0.37	1.11	0.01	0.08	0.01	0.46
carbontetrachloride	0.17	0.37	0.00	0.01	0.00	0.00
others	4.26	10.31	4.76	2.69	1.48	6.11
Sub total	10.8	19.75	14.06	7.47	2.06	12.12
Total	100	100	100	100	100	100

xylene, ethyl benzene 등이 각각 35, 10, 4, 3, 2%로 배출되고 있어 BTEX가 상당량 배출되고 있었다.

- 5) 본 연구의 경우 시료채취시 약 20초간의 짧은 시료채취이므로 정확한 자료를 얻기 위해서는 비교적 장시간을 채취하여 분석하여야 될 것으로 사료되며, 도로포장의 경우 시료채취지점으로부터 약 100m 전방에 편도 2차선의 도로가 있

어 자동차 배출물질이 다소 포함되었을 가능성이 있음을 밝혀둔다.

참 고 문 헌

- 1) Uno and 光本歳記, 1994, 大氣汚染の simulation, 大氣汚染學會紙, 29(3), A43-A54.
- 2) Scheff, P. A. and R. A. Wadden, 1993, Receptor modeling of volatile organic compounds-Emi-

- ssion inventory and validation, *Environ. Sci. Technol.*, 27(4), 617-625.
- 3) Bloemen, H. J. T. and J. Burn, 1993, Chemistry and analysis of volatile organics compounds in the environment, Blackie Academic and Professional Cardelino.
 - 4) Scheff, P. A., R. A. Wadden, B. A. Bates and P. F. Aronian, 1989, Source fingerprints for receptor modeling of volatile organics, *J. Air Pollut. Control. Ass.*, 39(4), 469-478.
 - 5) Christopher, D. G., J. G. Thomas and B. G. Alex, 1995, Reassessment of biogenic volatile organic compound emission in the Atlanta area, *Atmos. Environ.*, 29(13), 1569-1578.
 - 6) Fujita, E. M., J. G. Watson and J. C. Chow, 1995, Receptor model and emissions inventory source apportionment of nonmethane organic gases in California's San Joaquin valley and Sanfrancisco bay area, *Atmos. Environ.*, 29(21), 3019-3035.
 - 7) Wadden, R. A., P. A. Scheff and I. Uno, 1994, Receptor modeling of VOCs-II. development of VOC control functions for ambient organics, *Atmos. Environ.*, 28(15), 2507-2521.
 - 8) Aronian, P. F., P. A. Scheff and R. A. Wadden, 1989, Wintertime source reconciliation of ambient organics, *Atmos. Environ.*, 23(5), 911-920.
 - 9) Chang, C. C. and C. K. Nieu, 1996, Receptor modeling of VOCs CO, NOx and THC in Taipei, *Atmos. Environ.*, 30(1), 25-33.
 - 10) 신혜수, 김윤신, 허귀석, 1993, 실내외 공기중 휘발성 유기화합물(VOCs)의 농도 조사에 관한 연구, *한국대기보전학회지*, 9(4), 310-319.
 - 11) 백성욱, 김영민, 1996, 도시지역에서의 실내·외 주변공기중 휘발성유기화합물의 농도측정에 관한 연구, *대기환경공학회지*, 18(2), 181-197.
 - 12) 김병곤, 정인영, 한진석, 황동진, 나진균, 최덕일, 1996, 환경대기중의 휘발성 유기화합물 측정 및 분석, *한국대기환경학회 춘계학술대회는 논문집*, 27-28pp.
 - 13) 백성욱, 김미현, 황승만, 정진욱, 박상곤, 2000, 대도시 도로변 대기중 휘발성유기화합물의 농도측정(II), *한국대기환경학회 춘계학술대회는 논문집*, 108-109pp.
 - 14) 나광삼, 김용표, 2000, 대기중 VOC의 계절적 농도에 영향을 주는 요인 관찰, *한국대기환경학회 춘계학술대회논문집*, 60-61pp.
 - 15) 나광삼, 김용표, 진현철, 문길주, 1998, 울산대기중 입자상기체상물질의 수용성 이온성분과 휘발성유기화합물의 농도, *한국대기보전학회지*, 14(4), 281-292.
 - 16) 조강래, 김양균, 엄명도, 김종훈, 홍유덕, 박용희, 김웅중, 한종수, 1990, 도시지역 대기질 개선에 관한 연구(II), *국립환경연구원보*, 12, 55-69.
 - 17) 정일록, 최덕일, 장성기, 홍지형, 김대균, 석광설, 홍사원, 김영규, 1996, 유해가스 배출량 산정에 관한 조사연구, *국립환경연구원보*, 18, 93-102.
 - 18) 이영재, 신대윤, 이학성, 강병욱, 한종수, 2001, 광주지역 여름철 대기 중 주야간 VOC 농도특성, *한국대기환경학회지*, 17(2), 169-177.
 - 19) Bottenheim, J. W., P. C. Brickell, T. F. Dann, D. K. Kang, F. Hopper, A. J. Gallant, K. G. Anlauf and H. A. Wiebe, 1997, Non-methane hydrocarbons and CO during Pacific '93, *Atmos. Environ.*, 31(14), 2079-2087.
 - 20) Sigsby, J. E., S. B. Tejada, W. Ray, J. M. Lang and J. W. Duncan, 1987, Volatile organic emissions from 46 in-use passenger cars, *Environ. Sci. Tech.*, 21(5), 466-475.
 - 21) Doskey, P. V., J. A. Porter and P. A. Scheff, 1992, Source fingerprints for volatile non-methane hydrocarbons, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 42(11), 1437-1445.
 - 22) EPA, 1988, Air emission species manual, Vol. 1, Volatile organic compounds species profile, 450/2-88-003a, April.
 - 23) Chitsan, L. and J. B. Milford, 1994, Decay-adjusted chemical mass balance receptor modeling for volatile organic compounds, *Atmos. Environ.*, 28(20), 3261-3276.
 - 24) Sexton, K. and H. Westberg, 1983, Photochemical ozone formation from petroleum refinery emission, *Atmos. Environ.*, 17(3), 467-475.