

## 소형승합차량 및 RV차량의 휘발성 유기 화합물 배출특성 변화에 관한 연구

엄명도\* · 류정호 · 한종수 · 유영숙 · 김대욱 · 김종춘

국립환경과학원

### A Study on the VOCs Emission Characteristics by the Light Duty Diesel and LPG Fueled Vehicles

Myungdo Eom\* · Jungho Ryu · Jongsu Han · Youngsook Lyu · Daewook Kim · Jongchoon Kim

National Institute of Environmental Research, Gyeongseo-dong, Seo-gu, Incheon 404-704, Korea

(Received 5 January 2007 / Accepted 10 September 2007)

**Abstract** : Emissions from automobiles have long been considered a prime source of pollutants involved in smog formation and ozone production. Especially VOCs are associated with serious environmental problems such as photo-chemical smog as well as human health effects. Since motor vehicles are a major source of VOCs, estimating of emission from mobile source is the most important factor to control VOCs. VOCs are emitted from various pollution like motor vehicles, mobile and stationary source that has characteristics of toxicity, cancer-causing, bio-accumulation, durability in air and diffusion can exert a bad influence upon human health and environment. However we don't have any standard or regulation about VOCs emissions. This study is summarized as VOCs emission characteristics from in-use light-duty diesel and LPG fueled vehicles. The vehicle exhaust-gas test mode is CVS cycle and nier-10 cycles that developed on EPA and National Institute of Environmental Research. TO-14 method (Toxic Organic) was chosen for VOCs analysis from EPA in USA.

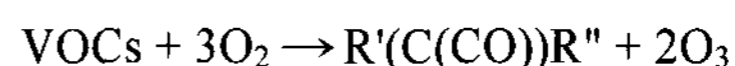
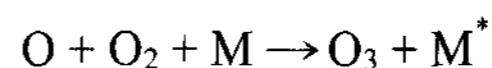
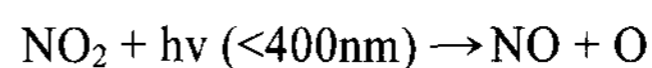
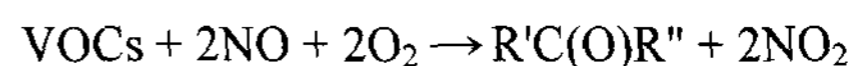
This study results will be useful when make a emission factor and rule making of emission standard about domestic VOCs emission for the improve to air condition.

**Key words** : Light duty diesel and LPG vehicle(디젤 및 LPG 소형차), Volatile organic compounds ; VOCs(휘발성 유기화합물), Emission characteristics(배출특성)

### 1. 서론

자동차와 같은 이동오염원, 공장지대, 일반주거 지역과 같은 점, 면 오염원 등의 다양한 배출경로를 가지고 있는 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds ; VOCs)은 생성메카니즘과 반응경로가 다양하여 배출특성을 파악하기 어렵기 때문에 현재 미규제 오염물질로 분류되어 있다. 그러나 VOCs는

대기 중 존재하는 질소화합물과 광화학반응을 일으켜 오존 등의 물질을 생성하여 광화학스모그를 유발시켜 대기에 악영향을 미치고 있다. 그 화학반응은 다음과 같다.<sup>1)</sup>



여기서 R은 알킬기이며, M(M\*)은 유기화합물로

\*Corresponding author, E-mail: eom@me.go.kr

써 반응축매로 활동한다.

최근 연구에 따르면 VOCs에 노출된 사람은 호흡기 이상과 알러지 증상을 일으킬 수 있으며, 장기간 지속적으로 노출되었을 경우에는 암을 유발할 가능성이 있다고 보고되고 있으며, 그 이외에도 VOCs에 오염된 공기를 흡입하거나, 식품을 섭취할 경우 백혈병, 골수종, 중추신경계 및 위장 등에 장애를 일으킬 수 있다.<sup>2,3)</sup>

이러한 인체유해성 때문에 최근 대부분의 국가에서 그 배출량을 줄이기 위해 정책적으로 노력하고 있다. VOCs 배출량은 유기용제사용산업과 이동오염원이 대부분이며, 통계적으로 점, 면 오염원보다 자동차 등의 이동오염원에서 배출되는 VOCs의 양이 더 많다.<sup>4)</sup>

이에 본 연구는 국내에 운행 중인 소형 승합차량 및 RV차량에 대한 VOCs 배출량을 조사함으로써, 향후 미규제오염물질 규제 및 완화 방안에 대한 준비를 하고자 하였다.

## 2. 시험장치 및 방법

### 2.1 시험차량

소형 승합차량 및 RV차량에서 배출되는 VOCs의 현황 및 특성을 조사하여 연료별, 시험모드별로 측정 / 분석하였다.

시험대상차량은 조사대상차량을 연료유형별, 차종별 점유율 등을 고려하여 디젤차량 13종(24대), LPG차량 6종(9대)을 선정하였다.

Table 1 Test car specifications

Kind of vehicles	Displacement (cc)	Odormeter (km)
LPG fueled vehicles	2000	30332, 102629, 115695
	2500	35066, 116137, 119938
	3000	31632, 49335, 124249
Diesel fueled vehicles	2000	25000, 62413, 111925
	2300	28561
	2500	47097, 48379, 49482, 49852, 61564, 62154, 81365, 118347, 138713
	2500	
	2900	9896, 23238, 40106, 46940, 48739, 49686, 183862
	3000	16432, 33390, 117713, 211752

### 2.2 시험 장치 및 주행모드

시험 차량의 연료는 경유차의 경우 2005년부터 보급되고 있는 저유황유(황 함유량: 30ppm 이하)를 사용하였으며, LPG 시험차량은 일반적으로 시중에서 유통되고 있는 하절기 연료를 사용하였다.

Fig. 1은 차대동력계를 이용한 자동차 배출가스 실험 모습이며, Fig. 2는 차량에서 배출된 VOCs를 포집하는 CVS(Constant Volume Sampler : 정용량 시료포집장치) 시스템이다.

주행모드는 현재 국내에서 규제모드로 사용되고 있는 CVS-75모드와 NIER에서 개발된 15개의 단일 모드 중 10개의 실주행 차속별 모드(대표차속: 4.72, 10.78, 13.44, 17.34, 24.62, 34.06, 46.42, 65.40, 79.60, 97.30km/h)로 측정 하였다.<sup>5-9)</sup>

Fig. 3은 NIER 10개 모드 중 평균속도 34.06km/h에 해당하는 NIER-9 cycle의 시간에 따른 속도를 보여주고 있다.



Fig. 1 View of vehicle test operation

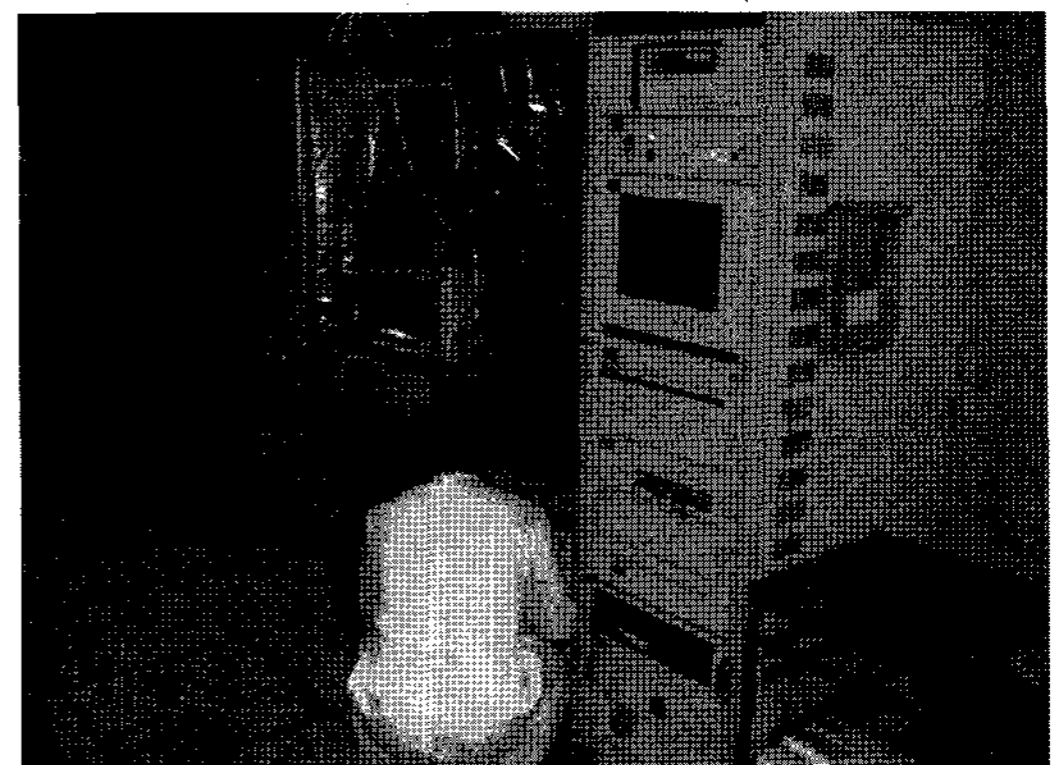


Fig. 2 View of emission test equipment

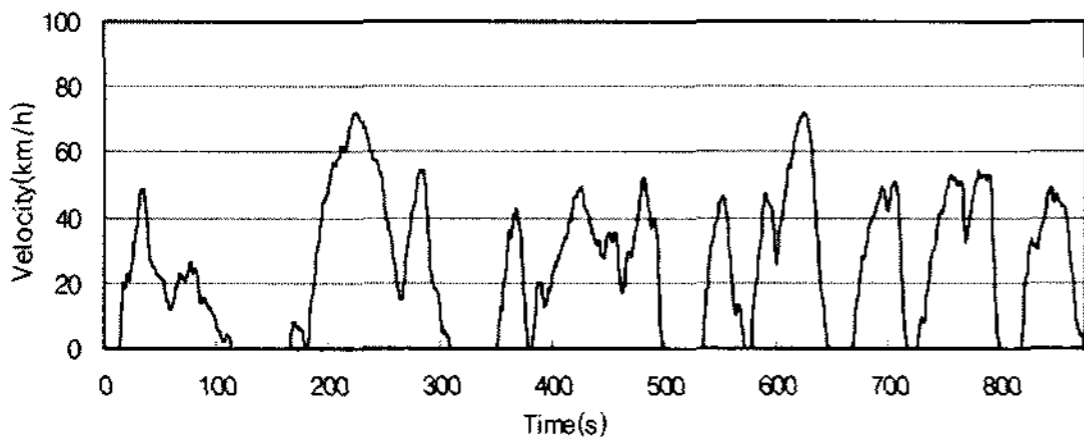


Fig. 3 NIER 9 cycle

### 2.3 분석장치 및 시료채취기구

실험 차량에서 배출되는 VOCs는 일반 대기환경에서 주로 사용하는 캐니스터나 흡착튜브를 동력계 특성상 이용하지 못하기 때문에, 테들러 백으로 포집하였다. 테들러백은 유기화합물에 대한 흡착이 적은 것으로 알려져 있으며, 본 실험에 사용한 제품은 SKC사의 3L용량이다.

포집된 VOCs는 미국 EPA에서 사용하는 TO-14 Method를 이용하여 분석하였다. TO-14 Method는 GC(Gas Chromatography)를 이용하여 포집된 VOCs를 분리하고, MS(Mass Spectrometer)로 정량하는 방법이다.<sup>10)</sup>

Fig. 4는 시료 채취 및 분석에 사용된 GC/MSD와 테들러 백의 모습이다.



Fig. 4 GC/MS & Tedlar bag

### 3. 연구결과 및 고찰

시료를 분석하기에 앞서 실시한 표준검량선 작성에는 SUPELCO사의 VOCs 표준가스인 SCOTTY 104를 사용하였다. 이 제품은 조사대상물질이 100ppb로 균일하게 제조되었으며, SCOTTY 104 제품을 각 50, 75, 100, 150, 200ml씩 GC에 주입하여 표준검량선 작성을 하였다.

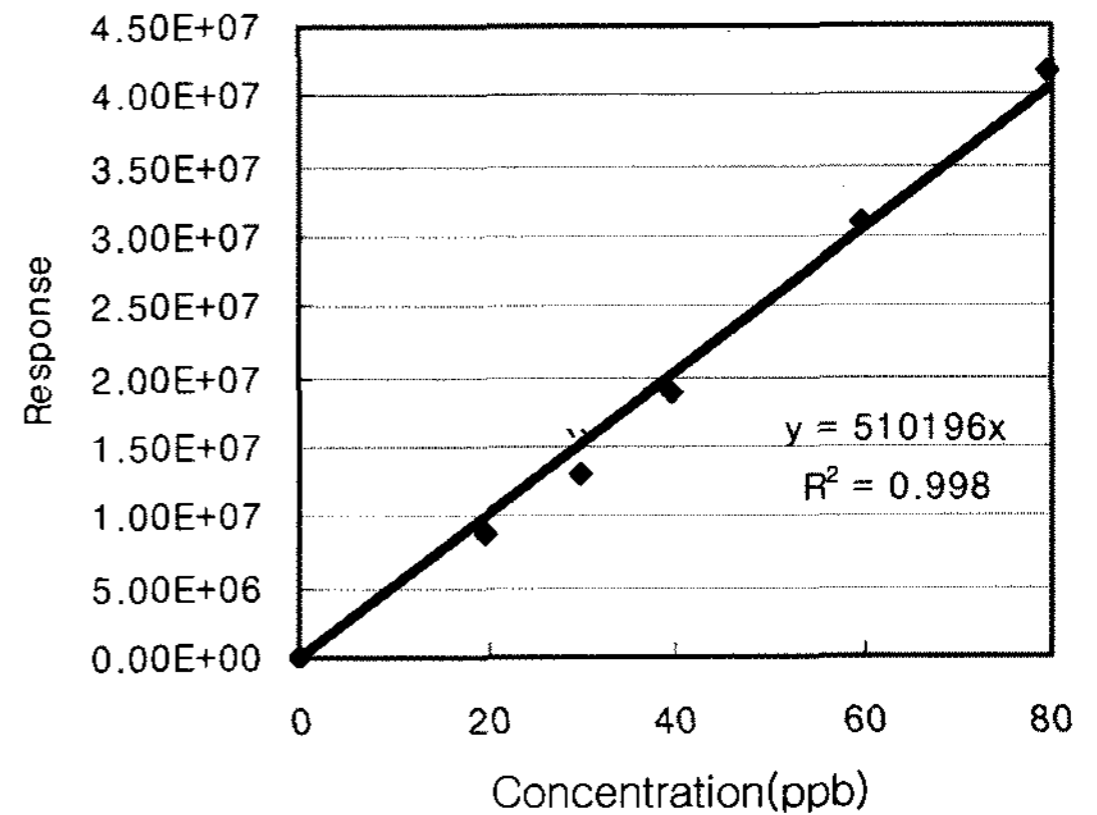


Fig. 5 Benzene standard calibration curve

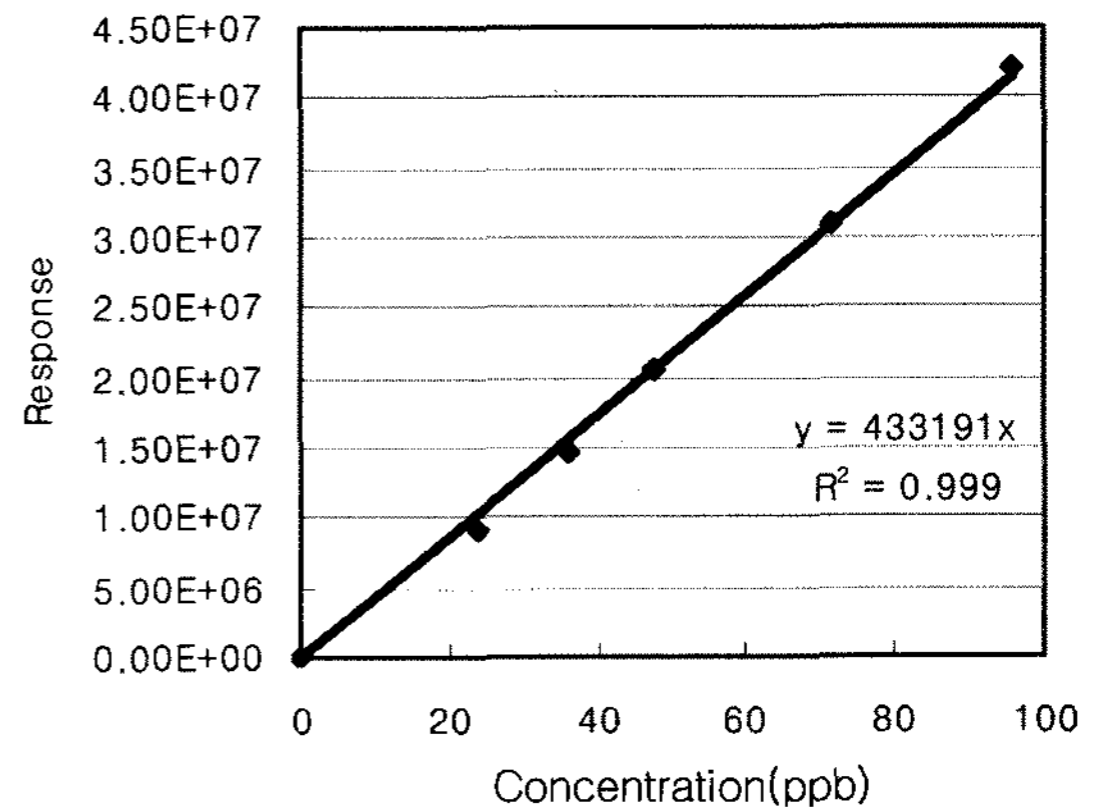


Fig. 6 Toluene standard calibration curve

Fig. 5,6은 벤젠과 톨루엔의 검량선 실험 결과이다. 실험 결과 EPA에서 권고하는 상관계수  $R^2 = 0.995$ 에 다다르거나, 그 이상의 값을 나타내었다.

자동차에서 배출되는 VOCs는 규제물질(CO, HC, NO<sub>x</sub>, PM)에 비해 그 농도가 매우 희박하며, 물질 자체가 가지는 큰 반응성 때문에 시료의 보관, 이동 등에 따라 큰 오차를 보일 수 있다. 이에 본 연구에서는 자동차 배출가스 실험에 앞서 CARB SOP 102/103에 따라 시료채취 기구인 테들러 백의 공시료분석을 하였다. Table 2는 테들러 백에 질소가스만 주입하고, 대기 중에 1시간 방치한 후 GC/MS로 분석한 결과이다.

결과 Table 2에서 보듯 조사대상물질 중 톨루엔이 비교적 높은 농도로 테들러 백에 존재한다는 것을 알 수 있다. SKC사에서는 이러한 실험오차를 줄이기 위해 최소한 3회 이상 질소가스로 테들러 백 내

Table 2 VOCs concentrations in blank Tedlar bag

Compounds	ppb(Befor cleaning)	ppb(After cleaning)
Benzene	0.813	N.D
Toluene	10.609	1.17
Ethylbenzene	3.248	2.35
m,p-Xylene	3.317	N.D
o-Xylene	2.311	N.D
Stylene	0.000	0.94
1,3-Butadiene	0.176	N.D

부를 세척하여 실험 오차를 줄일 것을 권고하고 있다. 세척 없이는 위와 같은 이유로 실험오차가 생기므로 본 연구에서는 초고순도(99.999% 이상)의 질소가스로 테들러 백 내부를 3회 세척한 후에 시료 채취를 하였다.

### 3.1 연료별 VOCs 배출특성

연료유형별로 VOCs의 배출특성을 분석해본 결과 모든 VOCs가 경유차량에서 LPG차량보다 많이 배출된다는 것을 알 수 있다. 각 VOCs 항목 중에는 톨루엔이 다른 화합물에 비하여 상대적으로 많이 나왔으며, 평균적으로 전체 VOCs 중 60%를 차지한다.

Fig. 7은 각 VOCs의 경유차량에 대한 LPG차량의 배출량을 비교한 그래프이며, 톨루엔과 1,3-부타디엔을 제외한 모든 물질이 경유차량에 비해 상당히 적다는 것을 알 수 있다.

각 연료별로 THC(Total HydroCarbons : 차량에서 배출되는 전체 탄화수소류)중 조사대상오염물질의 비를 살펴보면 경유차의 경우는 약 10%를 차지하고, LPG차량은 약 2.5%를 차지하여 경유차의 조성

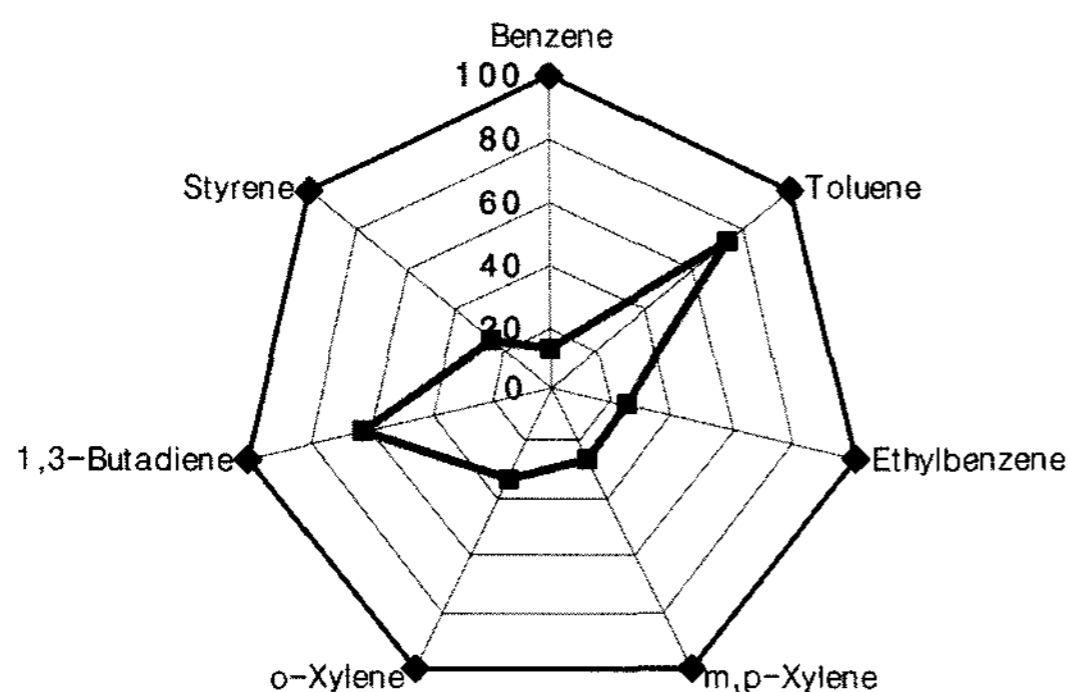


Fig. 7 LPG vehicle emission ratio for diesel

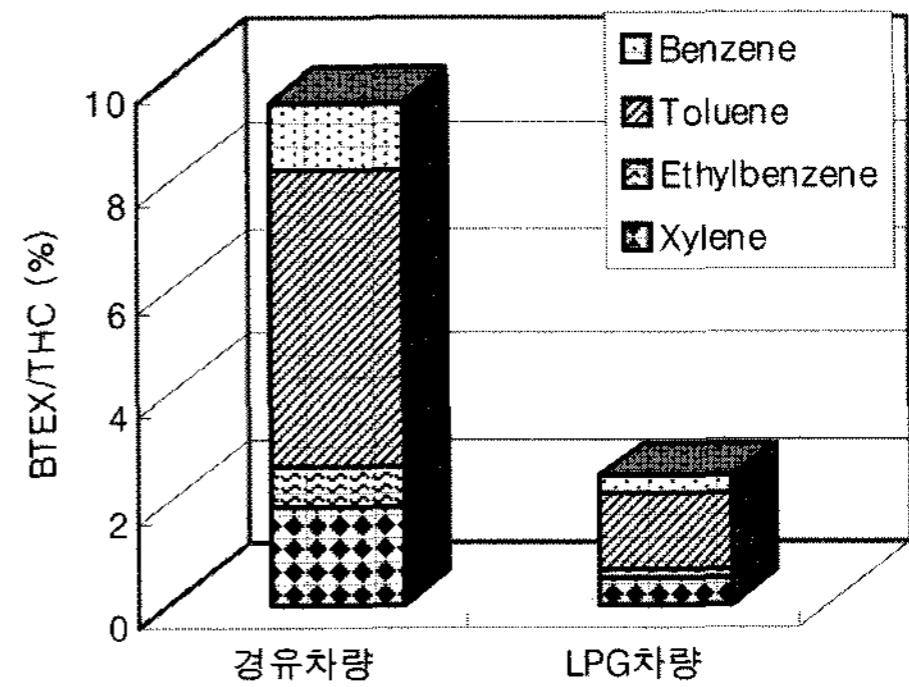


Fig. 8 VOCs component ratio of diesel and LPG vehicle

비가 높게 나오는데 이는 LPG의 연료가 그 특성상 부탄 프로판 등 가벼운 물질로 대부분 이루어져 있어, 조사대상물질이 상대적으로 적게 배출되는 것으로 사료된다. Fig. 8은 각 연료에 따른 BTEX/THC (%)를 나타낸 그래프이며(BTEX : Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene)BTEX 물질이 차지하는 비율은 경유차량이 LPG차량에 비해 상대적으로 높게 배출됨을 알 수 있다.

### 3.2 차속별 VOCs 배출특성

차속별 VOCs 배출특성을 살펴본 결과 Fig. 9, 10과 같이 모든 물질이 저속에서 대부분 배출된다는 것을 알 수 있으며, 특히 평균 시속이 10km/h이하의 속도에서 배출량이 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 본 연구에서 분석한 물질 중 1,3-butadiene은 그 특성상 배출되는 질소산화물(NO, NO<sub>2</sub>)와 강한 화학반응을 일으키기 때문에 가장 불안정한 결과를 나타내었다.

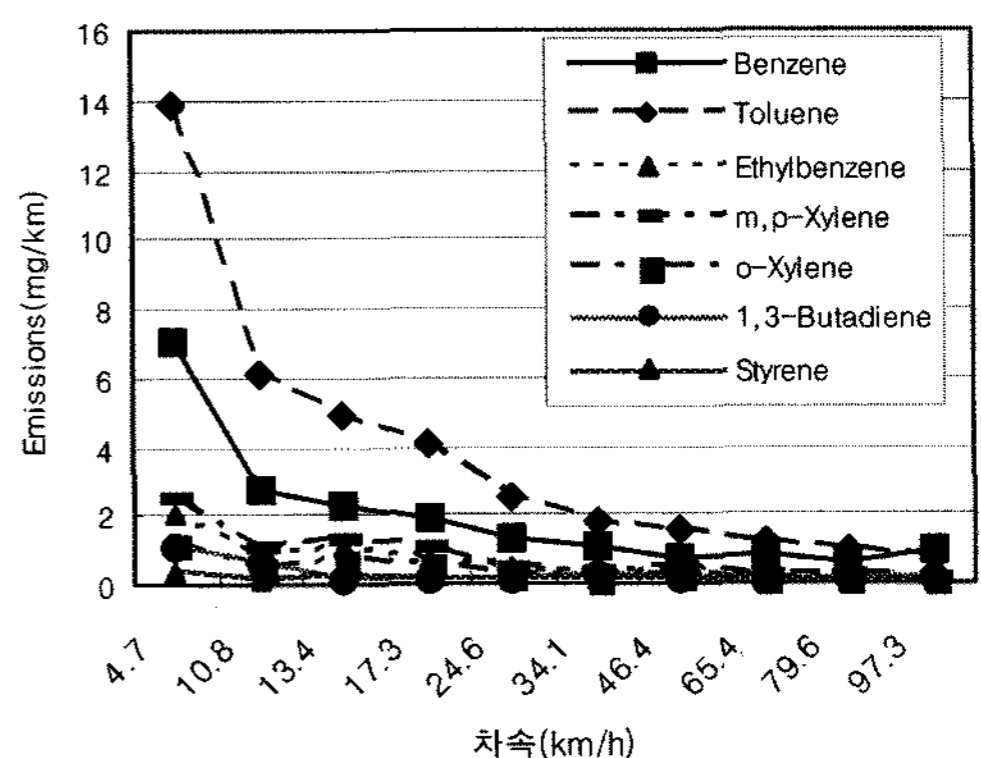


Fig. 9 VOCs emission characteristics of diesel vehicles by speed

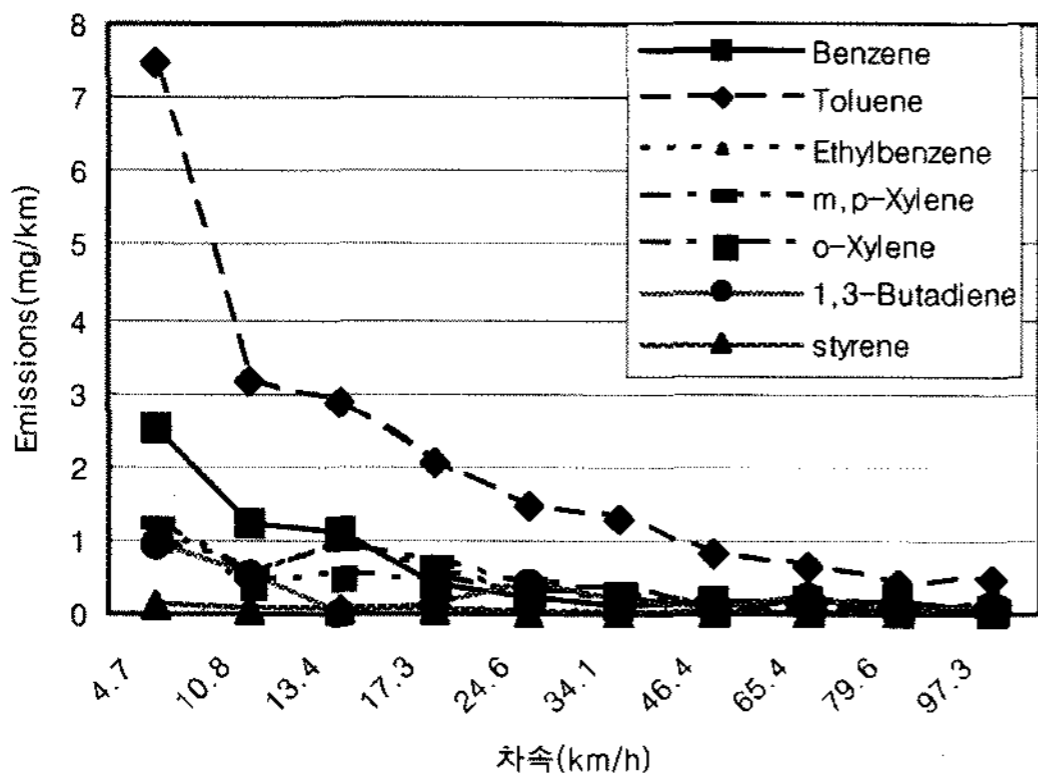


Fig. 10 VOCs emission characteristics of LPG vehicles by speed

### 3.3 주행거리별 VOCs 배출특성

주행거리 40,000km를 전,후로 VOCs 배출량을 비교해보았다. Fig. 11에서 보이는 바와 같이 경유차량의 경우 주행거리가 40,000km 이상의 차량이 그 이하인 차량보다 에틸벤젠을 제외한 모든 조사대상물질이 더 많이 배출되었다. 이는 차량의 주행거리가 늘어나면서 배출가스 관련부품의 노후화에 따른 영향으로 사료된다.

LPG차량의 경우는 조사대상물질 중 벤젠과 톨루엔만이 경유차량 실험결과와 같은 양상을 나타내었으며, 그 외 물질은 주행거리에 따른 일관된 경향성을 나타내지 않아 향후 좀 더 정밀한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

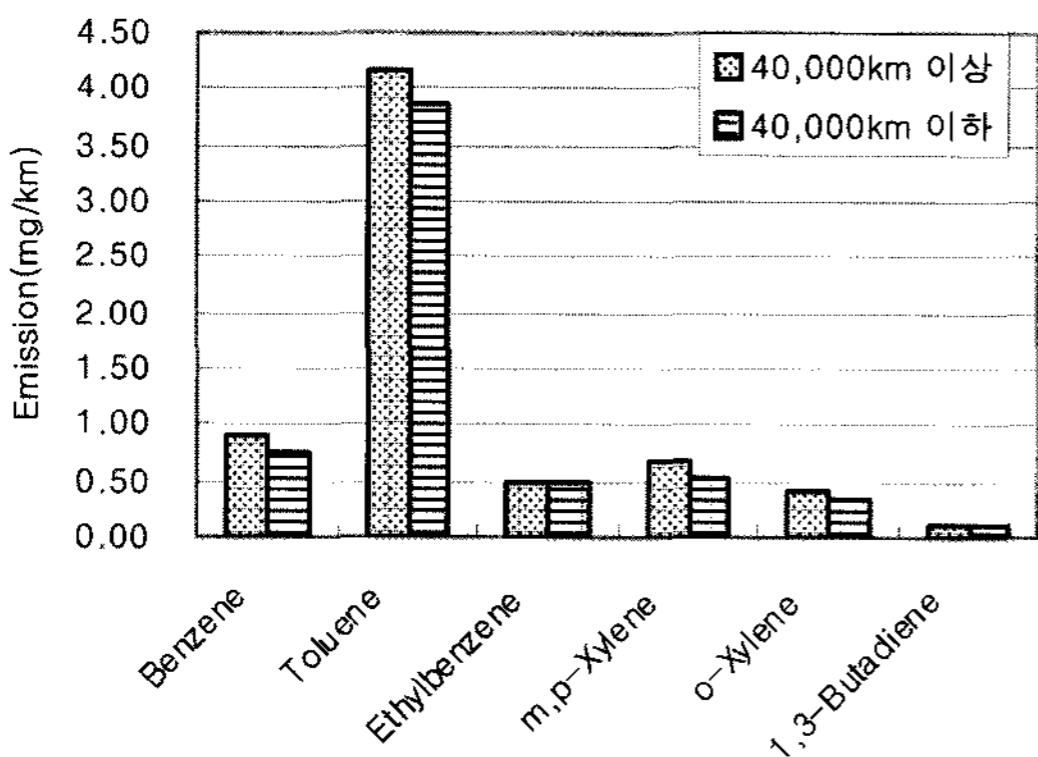


Fig. 11 A comparison of VOCs emission characteristics of diesel vehicles by the distance covered

### 3.4 배기량별 VOCs 배출특성

2500cc를 기준으로 실험대상차량의 배출량을 살

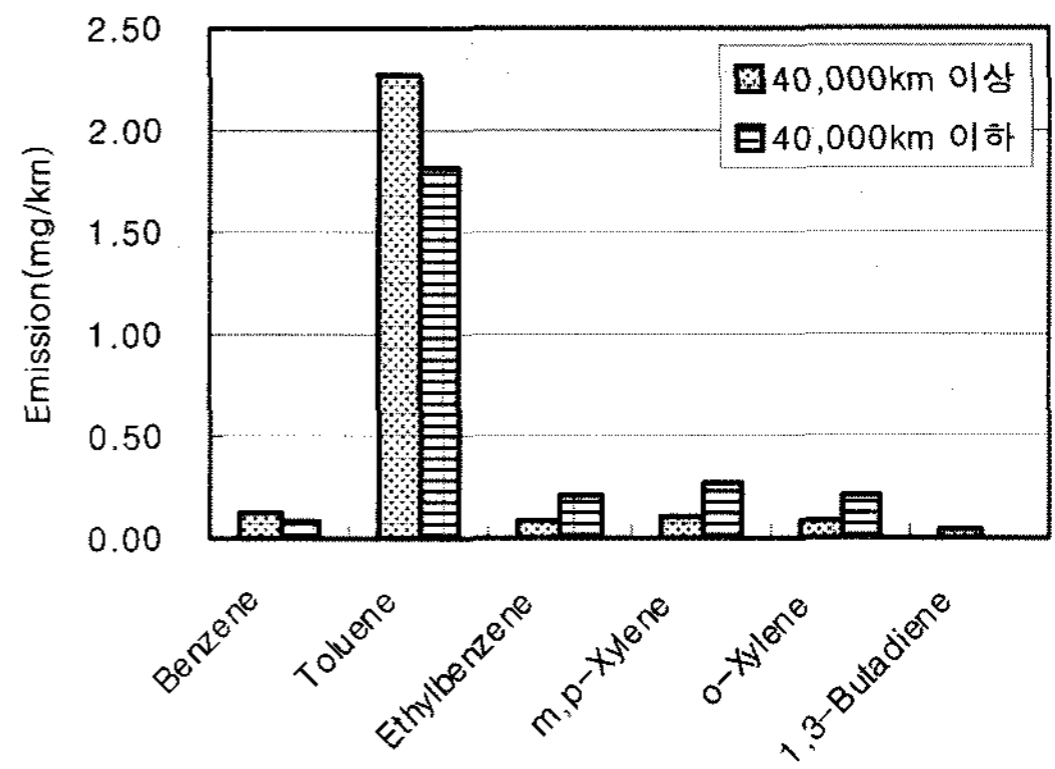


Fig. 12 A comparison of VOCs emission characteristics of LPG vehicles by the distance covered

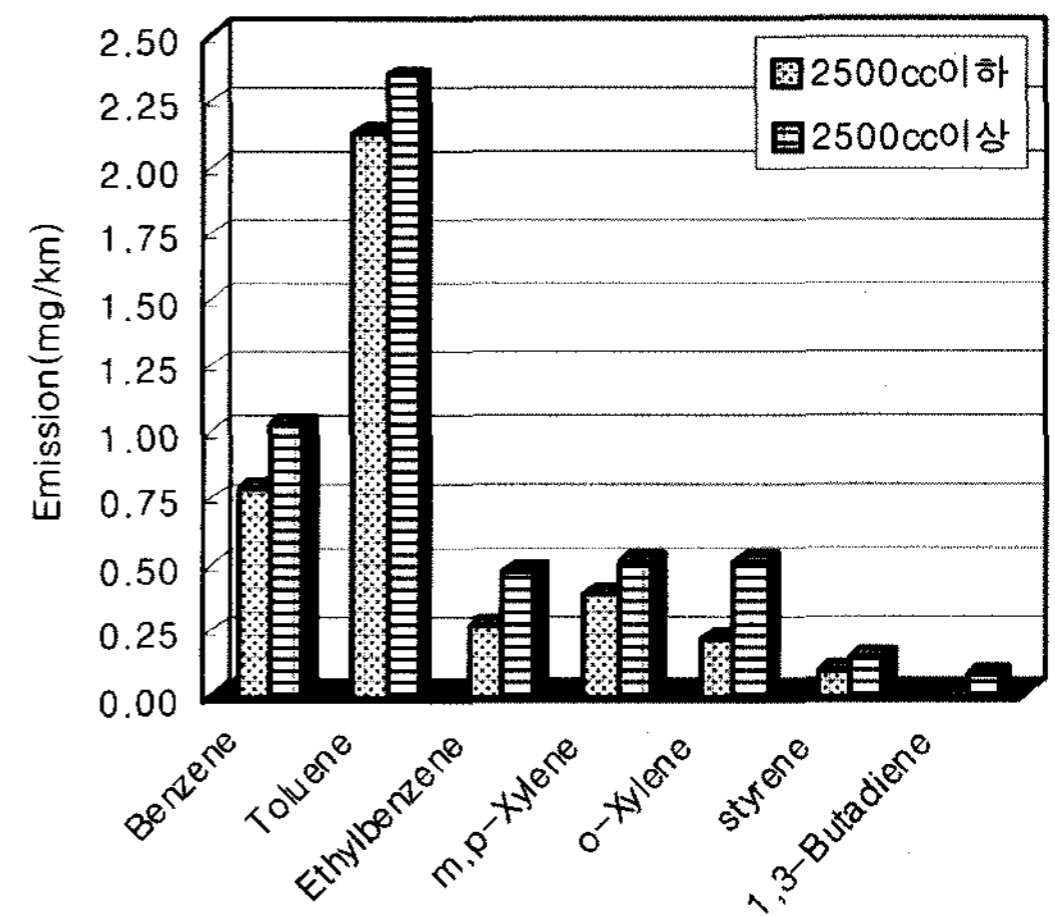


Fig. 13 A comparison of VOCs emission characteristics of Diesel vehicles by engine displacement

펴 본 결과 경유차량의 경우 Fig. 13에서 보듯이 2500cc를 초과한 차량이 그렇지 못한 차량에 비해 모든 조사대상물질이 더 많이 배출되었음을 알 수 있다.

LPG차량의 경우는 경유차와 같은 배출특성을 나타내지 않았으며, 특히 톨루엔은 상대적 배출량차가 매우 커서 Fig. 14와 같은 큰 차이를 보였다.

## 4. 결론

향후 국내 실정에 맞는 유해대기오염물질의 제어를 위한 기본자료를 확보하고자 소형 승합차량 및 RV차량의 휘발성유기화합물의 배출 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

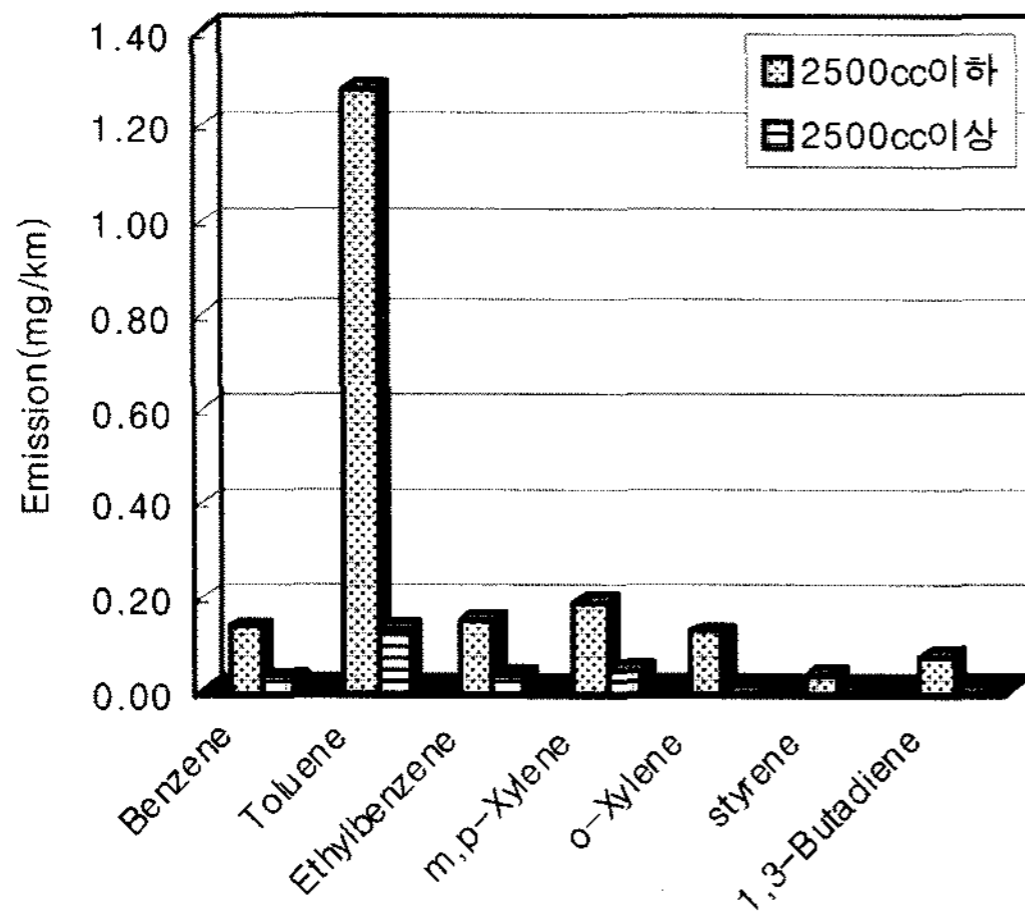


Fig. 14 A comparison of VOCs emission characteristics of LPG vehicles by engine displacement

- 1) 연료별 VOCs의 배출특성을 조사한 결과 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 등 조사대상 물질 모두 경유 차량이 LPG차량 비해 많이 배출되는 것으로 나타났다.
- 2) 차속별 휘발성유기화합물의 배출특성을 살펴본 결과 시속10km/h 이하의 속도에서 급격히 배출량이 늘어나는 것을 알 수 있었고, 특히 벤젠과 톨루엔의 경우는 다른 물질에 비해 이러한 현상이 뚜렷하였다. 또한 조사대상물질 중 톨루엔이 가장 큰 비율로 배출되었다. 연료, 차량상태에 따라 상이하나 평균 전체 VOCs 중 60% 정도의 비율을 보였다.
- 3) 주행거리별 VOCs 배출량은 평균적으로 주행거리가 40,000km 이상인 차량이 그 이하인 차량보다 더 많이 배출되었다.
- 4) 배기량별로 VOCs의 배출 특성을 살펴본 결과 디젤 차량의 경우는 2500cc 이상인 차량이 그 이하인 차량보다 배출량이 많았으며, LPG 차량의 경우는 디젤차량과는 반대의 결과가 나타났다. 향후 좀더 정밀한 연구가 필요할 것으로 사료된다.
- 5) 자동차에서 배출되는 전체 HC 중 인체에 악영

향을 미치는 BTEX 물질이 차지하는 비율은 경유차량이 LPG차량에 비해 상대적으로 높았다.

- 6) 조사대상물질 중 톨루엔이 가장 큰 비율로 배출되었다. 연료, 차량상태에 따라 상이하나 평균 전체 VOCs 중 60% 정도의 비율을 보였다.

### References

- 1) EPA, Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air using Specially Prepared Canisters with Subsequent Analysis by Gas Chromatography, 1999.
- 2) EPA, Technical Support Document : Control of Emissions of Hazardous Air Pollutants from Motor Vehicles and Motor Vehicle Fuels, 2000.
- 3) EPA, 40CFR Parts 80 and 86, Control of Emission of Hazardous Air Pollutants from Mobile Sources; Final Rule, 2001.
- 4) EPA, Health Assessment Document for Diesel Engine Exhaust, 2002.
- 5) National Institute of Environmental Research, The Administration Actual Conditions and a Research Trends of HAPs, 2005.
- 6) National Institute of Environmental Research, A Study on the Characteristic of Unregulated Pollutant Emission by Automobiles(I), 2000.
- 7) National Institute of Environmental Research, A Study on the Characteristic of Unregulated Pollutant Emission by Automobiles(II), 2001.
- 8) National Institute of Environmental Research, Emission Inventory and Air Quality Monitoring of Hazardous Air Pollutants(I), 2004.
- 9) National Institute of Environmental Research, A Study on the Estimation of the HAPs Emission Factors for the Mobile Source (III), 2006.
- 10) EPA, Compendium TO-14 Method, <http://www.epa.gov/ttnamtl/files/ambient/airtox/to-14ar.pdf>, 1999.