大韓環境工學會誌 論文 - Original Paper 790~796, 2011

시화산업단지에서 주요 휘발성유기물질의 시간적, 공간적 농도 파악을 위한 능동식과 수동식 시료채취기 비교

Comparison of Active and Passive Sampler for Determining Temperal and Spatial Concentration Assessment of the Main Volatile Organic Compounds Concentration in Shihwa Industrial Complex

변상훈† · 최현일 · 문형일 · 이정근 · 김정근*
Sang-Hoon Byeon† · Hyeon-Il Choi · Hyung-Il Moon · Jung-Geun Lee · Jung-Keun Kim*

고려대학교 환경보건학과 · *한국산업기술대학교 생명화학공학과
Department of Environmental Health, College of Health Science, Korea University, Korea
**Department of Chemical Engineering & Biotechnology, Korea Polytechnic University, Korea*

(2010년 12월 20일 접수, 2011년 11월 25일 채택)

Abstract : In this study, we measured the concentrations of volatile organic compounds (VOCs) in Shiwha area by using active and passive sampler. We did a comparative analysis of the characteristics of the active sampler and passive sampler. In the case of the passive sampler, the average TVOC concentration of the industrial area was 1.86 times higher than that of the residential area. In the case of the active sampler, the average TVOC concentration of the industrial area was 1.07 times higher than that of the residential area. When using the passive sampler, the concentration of VOCs in the industrial area was noted to be higher than the concentration found in the residential area. However, when we used the thermal desorption tube, the concentration of residential area was higher rather than that of industrial area in some substances such as trichloroethylene, toluene, ethylbenzene, and xylene. Toluene was a larger percentage of the overall BTEX ratio. In case of the passive sampler, the relative ratio of toluene, ethylbenzene, and xylene was higher in the industrial area than in the residential area. In contrast in case of the thermal desorption tube, the ratio of these substances was higher in the residential area rather than in the industrial area. The passive sampling in this study showed an appropriate method to analyze the temporal and spatial concentrations of air contaminants. This assessment would prove to be useful for its observance of standards or epidemical study.
Key Words : *Volatile Organic Compounds, Shihwa Industrial Complex, Passive Sampler, Active Sampler, Thermal Desorption Tube, BTEX*

요약 : 본 연구에서는 시화지구의 공단과 주거 지역에서의 휘발성 유기화합물 농도를 능동식과 수동식 시료채취기를 이용해 측정하고 그 특성을 비교 분석하였다. TVOC의 평균농도는 패시브샘플러(passive sampler)의 경우 공단지역이 주거지역보다 1.86배 더 높게 나타났다. 능동식 시료채취기의 경우 공단지역이 주거지역보다 1.07배 더 높게 나타났다. Passive sampler를 이용하였을 경우 공단지역이 주거지역보다 대부분의 물질에서 농도가 높게 나타났지만 열탈착 흡착 튜브(thermal desorption tube)를 이용했을 경우는 트리클로로에틸렌, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 등 일부 물질의 농도에 있어서 주거지역이 오히려 높게 나타났다. 전체 BTEX 비율 중에서 전반적으로 톨루엔이 차지하는 비율이 가장 컸으며, passive sampler의 경우 공단지역이 주거지역보다 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 상대비율이 높게 나타났다. 그러나 열탈착 흡착 튜브의 경우는 오히려 주거지역이 더 높게 나타났다. 본 연구를 통해서 대기오염 목적성분의 시간적, 공간적 농도 특성 파악을 위한 passive sampler를 이용하면 오염관리 혹은 역학적 연구에 도움이 되는 적절한 시료채취 방법이라는 사실을 알 수 있었다.
주제어 : 휘발성유기화합물, 시화산업단지, 패시브 샘플러, 열탈착 흡착 튜브, BTEX

1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 대기 중에서 광화학반응을 일으켜서 광화학 산화성 물질을 생성시켜 광화학 스모그를 유발하는 물질을 통틀어 일컫는다.[1,2] 각종 유기용매의 사용이 증가하고 교통수단이 점점 증가 및 다양화됨에 따라 VOCs는 대기질 변화를 초래하는 주요한 요인 중 하나로 잘 알려져 있다.[3,4] 그리고 합성, 도장, 세정 등과 관련된 석유화학공업 분야에서 다양한 유기용매가 사용되고 있고, 생활용품이나 대기 환경에서도 흔히 볼 수 있다.[5,6]

VOCs는 피부, 호흡기, 소화 등을 통해서 쉽게 체내로 흡수되고, 저농도에서 장기간 노출되면 건강상 위해가 생길 수 있다.[7] 또한 VOCs는 발암물질이며 할로겐화 탄화수소나 방향족 탄화수소 등과 같이 직접적으로 인체의 건강에 심각한 악영향을 끼친다.[8] VOCs의 인체에 미치는 영향은 크게 급성장해와 만성장해로 나눌 수 있다. 급성장해로는 독작용으로 중추신경계를 억제하는 마취작용과 지각력 상실, 현기증, 도취감 등이 있으며 심하면 의식을 잃게 되고 마비, 경련, 사망에까지 이른다. 만성장해로는 중추신경계와 말초신

† Corresponding author E-mail: shbyeon@korea.ac.kr Tel: 02-940-2866 Fax: 02-940-2866

경계의 장해가 있는데 감각 이상, 시각 및 청각 장해, 기억력 감퇴, 수면장애, 혼돈, 불안, 우울, 무관심 등의 정서장애를 보이고 사지 무력감, 조화운동의 저하, 피로 등의 운동장애가 발생한다.[9,10)]

경기도 시흥시에 위치한 시화산업단지(498만평)는 서해안에 인접한 지역으로서 수도권 정비를 위해 비 도시형이면서 공해유발업체를 이주시킬 목적으로 조성된 대규모 산업단지이다. 시화산업단지는 화학, 피혁, 염색단지, 폐기물처리, 금속산업 등 휘발성 유기화합물 및 악취 유발업체가 다수 밀집되어 있다. 기존의 계획과는 달리 시화산업단지의 배후 주거지역은 공단에서 불과 175 m 떨어진 인접지역에 대단위 주거지역(244만평)이 조성되었다. 이런 지리적 특성과 함께 남풍 및 서풍 계열의 기상조건으로 야기되는 악취 및 유해물질에 대한 문제가 지속적으로 나타나고 있다.[11)]

최근 몇 년간 정부와 지방자치단체의 노력으로 시화산업단지의 악취 및 대기오염이 개선되고 있다. 특히 주거지역으로 이동하는 공기의 흐름 상태를 변화시켜 확산을 방지하고, 악취와 대기오염물질을 희석시키기 위해 산업단지와 주거지역 사이에 조성된 완충녹지지대는 가시적인 성과를 거두었다. 그러나 근본적인 오염물질의 유입차단 및 저감효과에 대해서는 확신할 수 없으며, 특히 최근 산업단지 내의 자동차 수의 급격한 증가와 더불어 산업체에서의 유기용제 사용량이 증가하고 있다.[12)] 따라서 VOCs 배출량은 더욱 증가할 개연성이 있으며, 무엇보다도 이 지역의 대기 중 VOCs 오염현황에 대한 연구 자료가 매우 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는, 열탈착 흡착 튜브와 passive sampler를 이용하여 시화공단의 공단지역과 주거지역의 VOCs 농도의 실태를 조사 및 비교하고, 시화공단의 환경측정 용으로 패시브샘플러가 VOCs 측정에 얼마나 적합한가를 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 시화산업단지의 공단지역과 주거지역의 월별/계절별 VOCs 변화를 측정하기 위해 열탈착 흡착 튜브와 passive sampler를 설치하고 시료를 채취하여 비교 분석하였다(Fig. 1). 일반적으로 passive sampler는 분자확산 원리를 이용한 것으로 측정 및 분석이 비교적 용이하고, 경제성의 장점을 가진다.[13,14)] 그러나 열탈착 흡착 튜브에 비해 검출한계가 다소 떨어지는 것으로 알려져 있다.[15)] 실험은 6월, 7월, 8월, 9월, 11월, 12월에 걸쳐 총 6회에 걸쳐 수행하였다.

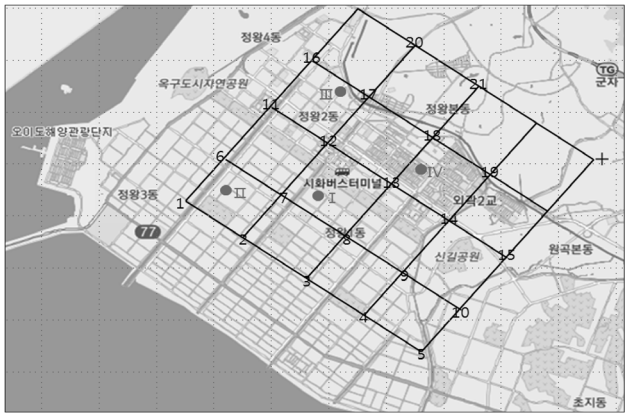

Fig. 1. Sampling points of investigation area.

2.1. 열탈착 흡착 튜브(thermal desorption tube)를 이용한 VOCs 측정

샘플링 장소는 공단지역 2개소, 시화공단 배후지역 2개소이다(Table 1). 시료채취는 악취현장에서 약 2시간, 측정펌프(SKC, model: mini pocket pump, USA)의 유량은 약 60-70 ml/min으로 하고, EPA TO-17 방법을 적용하여 열탈착용 흡착튜브(Tenax TA tube, Gerstel Co., Germany)를 이용하였다.

농도 측정 및 분석에는 열탈착 가스크로마토그래피 질량분석기(Thermal Desorption/GC-MSD, Model Agilent 6890N, USA)를 사용하였다. 모든 시료는 thermal tube desorber model (Gerstel)을 사용하여 GC/MS에 주입하였다. Data system으로는 HP MSD Chemstation을 이용하였다. 다성분을 동시에 분석하기 위해 질량 스펙트럼상의 특성이온으로(characteristic ion)만을 선택하여 분석하는 selected ion-monitoring (SIM) 방법을 이용하였다. 자세한 TD-GC/MS의 분석조건은 Table 2에 제시하였다.

2.2. Passive sampler를 이용한 VOCs 측정

시화공단 및 정왕동 지역에 총 21개의 샘플링 site (1 km × 1 km의 격자망) 구성하여 3M 3500 passive diffusion monitor

Table 1. Sampling points in Shihwa Industrial Complex (thermal desorption tube)

Site No.	Site name
Ⅰ	A drill platform on the playground in Korea Polytechnic University
Ⅱ	Huimang Park in Shihwa Industrial Complex
Ⅲ	Songwon Park in Jeongwang-dong
Ⅳ	A park beside Women's Center in Jeongwang-dong

Table 2. Operating conditions of TD-GC/MS for analysis VOCs in thermal desorption tube

Parameter	Conditions
Column	HP-5MS (Cross-linked 5% phenylmethylsilicon) 30 m × 0.2 mm × 0.25 μm
Carrier Gas	He at 0.5 mL/min
Oven Temp	45℃(3 min) ↓ 115℃(0 min) ↓ 250℃(8 min) ↓ 280℃(2 min)
Cryoff Temp.	-50℃
Desorb Temp.	300℃

Table 3. Operating conditions of GC/MS for analysis of VOC in passive sampler

Parameter	Conditions
Column	DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)
Carrier Gas	He at 0.8 mL/min
Oven Temp	35℃(10 min) ↓ 200℃(10 min) ↓ 0℃(0 min) ↓ 0℃(0 min) 〈post〉
Injector Type	split mode 40:1
Injector Temp	230℃

를 사용하여 1개월간 샘플링하여 분석하였다. Passive sampler는 자동차의 배기가스로부터 실험오차를 줄이기 위하여 자동차 도로로부터 15 m 이상 떨어진 장소에 설치하였다.

농도 측정 및 분석에는 가스크로마토그래피 질량분석기(GC-MSD, Model Agilent 6890N, USA)를 사용하였다. 모든 시료는 자동시료주입장치를 사용하여 GC/MS에 주입하였다. Data system으로는 HP MSD Chemstation을 이용하였다. 다성분을 동시에 분석하기 위해 질량 스펙트럼상의 특성이온으로(characteristic ion)만을 선택하여 분석하는 selected ion-monitoring (SIM) 방법을 이용하였다. 자세한 TD-GC/MS의 분석조건은 Table 3에 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 검출한계

3.1.1. 열탈착 흡착 튜브를 이용한 VOCs 분석 검출한계

능동식으로 시료를 채취하여 분석하는 방식인, 열탈착 흡착 튜브를 이용할 경우의 검출한계 분석 방법을 파악하기 위하여, 검량선은 VOCs 표준용액을 0, 0.5 ppb, 1.0 ppb, 2.0 ppb(v/v)가 되도록 첨가한 후, 100 ml/min의 속도로 흡착관에 흡착시킨 다음 탈착장치를 사용하여 탈착시켜 GC/MS를 사용하여 정량분석 하였다. 검량선 작성은 각 성분의 농도에 따른 피크면적을 이용하였고, 이때 0.9260-1.0000의 직선성을 보였으며 그 결과는 Table 4와 같았다. 검출한계의 측정결과는 6개의 VOCs 표준가스를 동일한 양이 되도록 첨가하여 반복측정값의 signal/noise의 비가 5 이상이 되고 이들의 편차값이 25% 이내에 들 때를 검출한계(Method Detection Limit, MDL)로 계산하였을 때, 계산된 결과는 Table 5와 같았다. VOCs의 검출한계는 0.003-0.028 ppb(v/v)의 값을 보였고, 이는 일반적으로 검출되는 VOCs 농도가 1-100 ppb(v/v)의 분포를 보인다는 점을 고려할 때 충분한 감도를 갖는 방법이라고 할 수 있었다.

3.1.2. Passive sampler의 VOCs 분석 검출한계

수동식 시료채취기인 3M 3500을 이용하여 VOCs를 분석할 경우 검출한계를 계산하기 위해서 6개의 VOCs 표준가스를 동일한 양이 되도록 첨가하여 반복측정값의 signal/noise의 비가 5 이상 되고 이들의 편차 값이 25% 이내에 들 때를 검출한계(MDL)로 계산 하였을 때, Table 5와 같았다. 결과적으로 각 VOCs의 검출한계는 0.02-0.29 ppb(v/v)의 값을 보였고, 이는 일반적으로 검출되는 VOCs 농도가 1-100 ppb(v/v)의 분포를 보인다는 점을 고려할 때 충분한 감도를 갖는 방법이라고 할 수 있었다.

3.2. TVOC의 농도 분포 특성

본 연구에서 Total VOCs (TVOC)는 passive sampler와 열탈착 흡착 튜브로 채취하여 분석한 VOCs의 합을 나타내는

Table 4. Linear equation, linearity and detection limit of VOCs with TD-GC/MS

Compounds	Calibration curve	r^2	MDL (ppb)
benzene	y=117480808x-35743938	0.9989	0.005
trichloroethylene	y=18662753x-28101945	0.9903	0.022
toluene	y=36704968x-2364656	0.9860	0.008
ethylbenzene	y=22005834x+7353850	0.9912	0.007
p-Xylene	y=43039870x+6356617	0.9882	0.004
styrene	y=34295622x-3913672	0.9963	0.010
o-Xylene	y=25495876x+20990625	0.9959	0.008

Table 5. Linear equation, linearity and detection limit of VOCs with GC/MS

Compounds	Calibration curve	r^2	MDL (ppb)
benzene	y=22733.41x-57580.9	1	0.02
Trichloroethylene	y=516.8177x+8356.195	0.969	0.29
Toluene	y=816.4435x+1796.479	0.998	0.10
Ethylbenzene	y=984.0149x+429155	0.990	0.11
p-Xylene	y=887.9038x+362.702	1	0.16
o-Xylene	y=920.5911x-617.795	0.977	0.14
Stylene	y=1402.525x+1621.098	0.998	0.10

Table 6. Total VOC (TVOC) using by passive sampler

	Site	June	July	August	September	November	December	Mean
Industrial area	1.	32.95	57.93	87.83	94.11	42.04	49.59	60.74
	2.	28.80	45.98	79.88	135.66	45.98	49.14	64.24
	3.	61.21	89.09	109.58	141.44	69.82	81.41	92.09
	4.	13.29	68.16	85.12	122.70	48.36	60.00	66.27
	5.	11.60	76.76	90.77	124.78	52.38	62.61	69.82
	6.	18.09	105.89	113.00	151.46	61.77	49.82	83.34
	7.	28.00	71.87	85.21	120.94	60.96	48.27	69.21
	8.	17.53	64.76	80.00	108.61	41.13	41.70	58.96
	9.	33.49	59.49	58.31	76.70	40.25	40.11	51.39
	10.	52.05	60.67	77.39	46.83	38.46	41.03	52.74
	avg.	29.70	70.06	86.71	112.32	50.12	52.37	66.88
Residential area	11.	4.39	24.50	26.67	41.43	37.36	39.02	28.90
	12.	6.51	56.64	36.84	43.13	37.73	40.09	36.82
	13.	7.12	40.54	37.38	42.50	39.68	43.21	35.07
	14.	9.34	57.57	57.04	40.44	39.00	39.74	40.52
	15.	9.89	58.28	37.59	40.41	39.64	42.01	37.97
	16.	3.43	26.06	36.26	45.60	51.24	38.26	33.48
	17.	3.01	39.37	26.75	28.96	39.40	38.24	29.29
	18.	4.80	25.77	57.36	46.48	40.93	39.44	35.80
	19.	8.69	57.34	76.70	46.92	41.38	42.88	45.65
	20.	5.08	25.73	56.28	53.81	39.87	40.15	36.82
	21.	5.41	25.22	55.97	45.28	40.24	39.37	35.25
	avg.	6.76	39.64	45.89	43.18	40.59	40.21	36.05

Table 7. Total VOC (TVOC) using by thermal desorption tube

	Site	June	July	August	September	November	December	Mean
Industrial area	1.	217.61	102.93	91.87	143.03	164.97	298.73	169.86
	2.	163.60	53.56	155.66	152.46	175.69	187.11	148.01
	avg.	217.61	102.93	91.87	143.03	164.97	298.73	169.86
Residential area	3.	137.11	16.50	130.03	51.59	176.63	173.87	114.29
	4.	278.90	174.66	106.25	119.22	152.17	259.55	181.79
	avg.	177.36	59.72	110.95	97.31	170.80	236.30	142.07

것으로, TVOC의 농도를 Table 6, 7에 나타내었다.

Passive sampler의 자료를 분석한 결과 하절기(7, 8, 9월)에 TVOC가 높게 나타났으며, 특히 9월 공단의 TVOC는 112.32 ppb로 가장 높게 나타났다. 이는 하절기의 높은 온도에 의한 유기화합물의 활발한 휘발성으로 사료된다. 그리고 공단지역과 주거지역의 TVOC 농도를 비교해보면, 6개월간의 평균 TVOC 농도가 공단지역은 66.88 ppb, 주거지역은 36.05 ppb로 공단지역의 농도가 훨씬 높았다. 이는 휘발성 유기화합물이 공단지역의 오염원으로부터 배출되는 경향이 있으므로 주거지역보다 대기 중의 농도가 높은 것으로 사료된다. 김종국 등의 연구에서는 시화 공단의 TVOC의 농도는 18.73 ppb로 검출되었으며, 본 연구의 6개월 평균 농도인 66.88 ppb와는 차이를 보인다.[16)]

그러나 열탈착 흡착 튜브의 자료를 분석한 결과 공단지역인 site 1의 TVOC 농도의 평균은 169.86 ppb, site 2의 평균은 148.01 ppb로 나타났다. 한편 주거지역인 site 3의 평균은 114.29 ppb, site 4의 평균은 181.79 ppb로 나타났다. 따라서 오이도역 주변의 주거지역인 site 3 지역이 가장 낮은 TVOC 농도를 나타내었다. 열탈착 흡착 튜브를 이용한 TVOC 농도의 경우 passive sampler와는 달리 월별/계절별/지역별 경향성이 뚜렷하게 나타나지 않음을 알 수 있었다. 결국 TVOCs의 경우도 열탈착 흡착 튜브로 시료를 채취하여 분석할 경우, 역시 감도는 좋아 미량물질까지 검출가능하지만 측정시간이 짧아 시간적/공간적 경향성을 나타내는데 한계가 있음을 알 수 있었다.

열탈착 흡착 튜브를 이용할 경우 passive sampler를 이용할 경우보다 검출한계가 낮아 미량의 물질까지 분석되기 때문에 TVOCs가 상대적으로 높게 나타남을 알 수 있다. 그러나 주요 오염 물질의 각각의 농도는 passive sampler를 이용하는 것보다 더 높게 나타나지 않았다.

Table 8. Average VOCs concentrations in Shihwa (unit: ppb)

		Compounds	June	July	August	September	November	December	Mean
Industrial area	Passive sampler	Benzene	0.09	8.84	13.19	13.44	13.86	14.02	10.57
		Trichloro-ethylene	2.86	8.50	10.85	18.93	11.01	10.24	10.40
		Toluene	23.95	23.62	24.17	32.66	24.36	24.61	25.56
		Ethyl-benzene	1.54	13.99	19.81	23.57	0.85	1.08	10.14
		Xylene	1.22	15.12	17.12	19.91	0.45	0.55	9.06
		Styrene	0.04	0.00	1.55	3.79	0.47	1.86	1.29
	Thermal desorption tube	Benzene	8.33	8.34	13.58	8.82	14.02	13.91	11.17
		Trichloro-ethylene	4.37	3.99	4.24	4.70	5.75	5.69	4.79
		Toluene	11.16	2.42	5.78	4.70	18.80	16.77	9.94
		Ethyl-benzene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		Xylene	0.00	4.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.74
		Styrene	3.17	1.56	0.00	1.71	2.86	1.96	1.88
Residential area	Passive sampler	Benzene	0.00	8.76	13.10	13.06	14.01	14.14	10.51
		Trichloro-ethylene	0.44	6.37	7.91	15.30	8.91	9.00	7.99
		Toluene	5.29	10.84	14.40	15.94	15.92	16.52	13.15
		Ethyl-benzene	0.4	7.61	7.04	0.00	1.48	0.26	3.36
		Xylene	0.02	6.07	3.44	0.00	0.29	0.3	2.02
		Styrene	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Thermal desorption tube	Benzene	9.04	4.10	12.22	7.88	12.43	12.23	9.65
		Trichloro-ethylene	6.37	2.78	2.32	1.83	5.21	4.37	3.81
		Toluene	40.09	6.11	4.11	2.40	23.07	8.89	14.11
		Ethyl-benzene	7.01	0.00	3.84	0.00	0.00	0.00	1.81
		Xylene	10.84	0.00	3.64	0.00	0.00	0.00	2.41
		Styrene	4.22	1.64	1.12	1.47	3.50	0.00	1.99

3.3. VOCs의 농도 분포 특성

본 연구에서는 시화지구의 공단지역과 주거지역에 각각 10개 지점에 passive sampler를 설치하였고, 열탈착 흡착 튜브는 각각 2개 지점에 설치하여 VOCs를 측정하였다. 분석한 결과 VOCs는 총 6가지로 나타났으며 농도는 Table 8 및 Fig 2, 3과 같았다. 열탈착 흡착 튜브의 경우 더 많은 VOCs 물질이 측정되었지만 출현빈도가 높은 VOCs의 대표적 물질을 나타내었다.

Passive sampler를 이용한 경우 벤젠은 6월부터 평균농도가 점차 증가하여 12월에 14.14 ppb로 가장 높았다. 톨루엔은 주거지역과 공단지역 모두에서 높게 검출되었으며, passive sampler로는 9월에 32.66 ppb로 가장 높았고, 나머지 기간에는 유사한 수준을 유지하였다. 에틸벤젠과 자일렌도 9월에 각각 23.57 ppb, 19.91 ppb로 가장 높은 수준으로 분석되었다. 주거지역의 경우는 벤젠이 6월부터 12월까지 증가하는 추세를 보이고, 그 농도 수준은 공단지역과 유사하였다. 벤젠을 제외한 다른 물질들은 모두 공단지역보다 낮은 농도 수준을 보였다. 스티렌의 경우에는 공단지역에서 다른 물질들에 비해 9월에도 평균 최고 농도가 3.79 ppb로 비교적 작은 농도로 측정되었고, 주거지역에서는 검출되지 않았다.

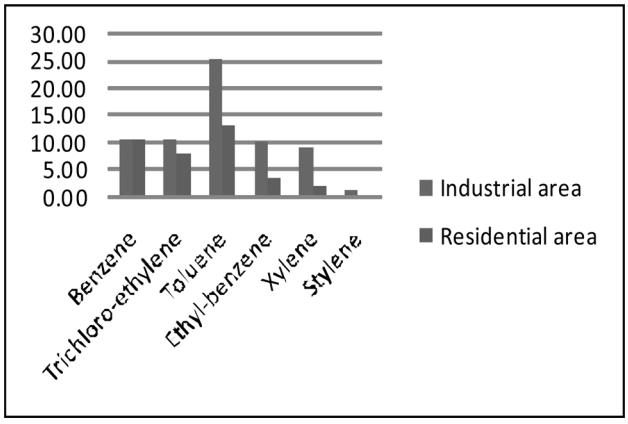

Fig. 2. VOCs cocentrations by using passive sampler.

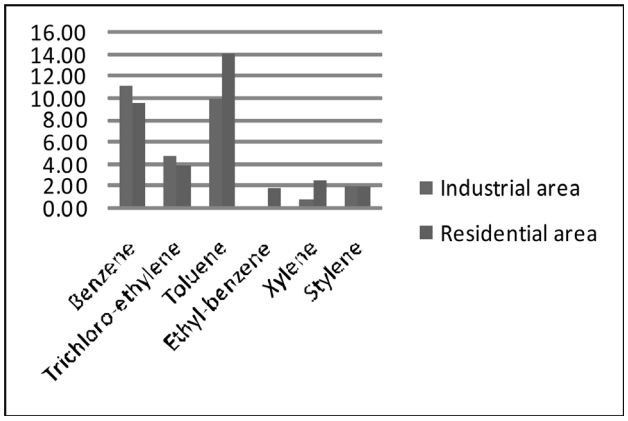

Fig. 3. VOCs cocentrations by using thermal desorption tube.

열탈착 흡착 튜브를 이용한 경우 벤젠은 11월에 14.02 ppb로 가장 높았고 공단지역과 주거지역의 농도 수준이 유사하였다. 톨루엔은 역시 가장 높게 검출되었으며, 트리클로로에틸렌, 에틸벤젠, 자일렌, 스티렌 순으로 농도 수준이 낮게 나타났다. 그러나 열탈착 흡착 튜브를 이용한 경우, 예를 들어 톨루엔의 11월 농도가 공단의 경우 18.80 ppb이지만, 주거지역의 경우 23.07 ppb로, 공단지역이 주거지역보다 높게 나타나는 특성을 볼 수 없었으며, 물질에 따라 다르게 나타났다. 그 이유는 열탈착 흡착 튜브는 분석감도는 좋지만 짧은 시간 동안 채취하여, 단기간의 오염특성의 반영은 우수하지만, 오랜 기간의 오염 특성, 변화 등을 반영하는데 한계를 가지고 있는 것으로 생각된다. 이에 대한 좀 더 자세한 연구가 필요하다.

3.4. 평균 BTEX 농도

BTEX는 각종 제품의 생산에 있어 용매 혹은 원재료를 가공하는데 많이 쓰이고, 공기중에 주요 배출되는 물질들이다. 평균 BTEX 농도는 Fig. 4를 참조하면, passive sampler를 이용했을 경우 벤젠은 공단 지역과 주거 지역에서 각각 10.57 ppb와 10.51 ppb로 유사한 농도를 나타내며 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 농도는 공단 지역에서 각각 25.56 ppb, 10.14 ppb, 9.06 ppb로 주거 지역에서의 농도인 13.15 ppb, 3.36 ppb, 2.02 ppb보다 더 높은 농도를 보인다.

반면 열탈착 흡착 튜브를 이용했을 경우에는 Fig. 5를 참조하면, 벤젠의 경우만 공단 지역의 농도가 11.17 ppb로 주거 지역의 농도인 9.65 ppb보다 더 높게 나오고 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 농도는 공단 지역에서 각각 9.94 ppb, 0.00 ppb, 0.74 ppb를 나타내어 주거 지역에서의 농도인 14.11 ppb, 1.81 ppb, 2.41 ppb보다 낮은 농도를 보인다.

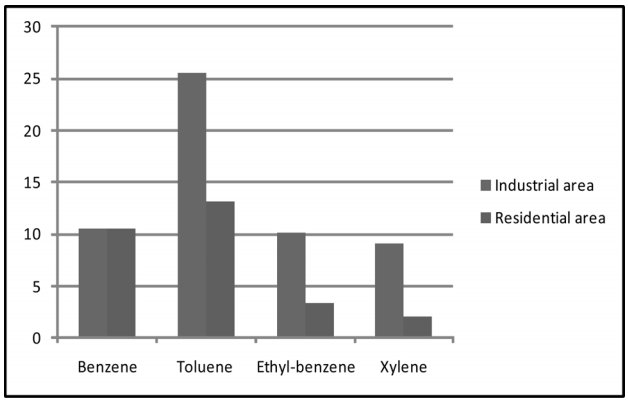

Fig. 4. BTEX concentrations by using passive sampler.

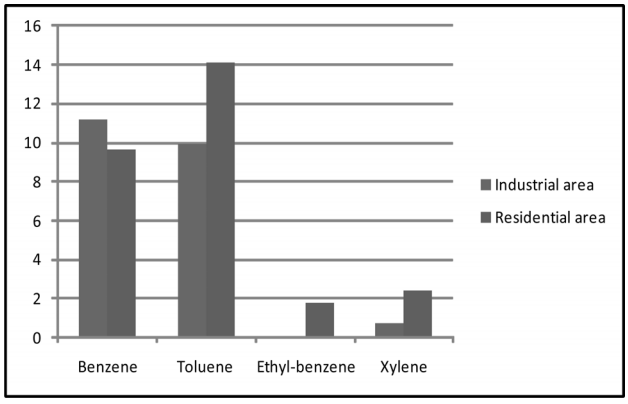

Fig. 5. BTEX concentrations by using thermal desorption tube.

본 연구에서 산업생산이 많은 공단지역에서의 평균 BTEX 농도가 높게 나타나리라는 것을 예상할 수 있었다. passive sampler로 측정하였을 경우에는 벤젠을 제외한 나머지 물질은 공단지역에서 모두 높게 나타났다. 그러나 열탈착 흡착 튜브를 이용하였을 경우에는 passive sampler와는 반대로 주거지역이 공단지역보다 더 높게 나타났다. 이러한 현상은 열탈착 흡착 튜브를 사용하였을 경우 짧은 시간 동안 채취하여 그렇다고 볼 수 있고, 열탈착 흡착 튜브를 이용하였을 경우에는 장기간 시료를 채취해야 오염물질의 시간적, 공간적 경향성을 정확히 나타낼 수 있으리라 사료된다.

3.5. BTX 상대비율

대기 중 방향족 화합물의 상대비율은 VOCs 오염물질 배출원의 구분과 평가에 매우 유용하다. 벤젠의 농도를 기준으로 한 방향족 화합물 BTEX의 비율을 Table 9에 나타내었다. 측정기간 6개월 동안의 passive sampler를 이용했을 경우 공단지역의 B : T : E : X는 1.00 : 2.42 : 0.96 : 0.86, 주거지역은 1.00 : 1.29 : 0.32 : 0.19로 공단지역이 주거지역보다 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 상대비율이 높게 나타났다. 반면에 열탈착 흡착 튜브를 이용했을 경우는 공단지역의 B : T : E : X는 1.00 : 0.89 : 0.00 : 0.07, 주거지역은 1.00 : 1.46 : 0.19 : 0.24로 오히려 주거지역이 공단지역에 비해 상대비율이 높게 나타났다. 그리고 6개월간의 전체 평균 비율은 passive sampler의 경우 1.00 : 1.84 : 0.64 : 0.53으로 톨루엔 > 벤젠 > 에틸벤젠 > 자일렌의 순서를 나타냈지만, 열탈착 흡착 튜브의 경우는 1.00 : 1.16 : 0.09 : 0.15로 톨루엔 > 벤젠 > 자일렌 > 에틸벤젠의 순서를 보였다.

보통 B : T 비율은 교통량이 증가하거나 산업시설 등의 오염배출시설이 많을수록 감소하는 경향이 있다. Lee et al[17] 등에 의하면 교통량과 오염배출시설의 지표 역할을 하는 B : T 비율은 시화산업단지는 다른 도시들의 0.1~0.5보다 약간 높거나 유사한 0.6 정도로 보고되고 있다. 본 연구에서는 passive

Table 9. BTX relative ratio

Sampling sites	B : T : E : X ratios			
	B	T	E	X
Passive sampler				
Industrial area	1.00	2.42	0.96	0.86
Residential area	1.00	1.29	0.32	0.19
Total average	1.00	1.84	0.64	0.53
Active sampler				
Industrial area	1.00	0.89	0.00	0.07
Residential area	1.00	1.46	0.19	0.24
Total average	1.00	1.16	0.09	0.15

sampler의 경우 0.7로 나타났고, 열탈착 흡착 튜브의 경우는 0.9로 나타났다.

4. 결 론

본 연구는 시화지구의 공단지역과 인근 주거지역에서 대기 중 주요 VOCs 물질을 대상으로 passive sampler와 열탈착 흡착 튜브(thermal desorption tube)를 설치하여 시료를 채취 분석한 것으로 결과는 다음과 같았다.

1) 능동식 시료채취기인 열탈착 흡착 튜브를 이용한 VOCs의 분석 검출한계는 0.003-0.028 ppb(v/v)의 값을 보였고, 수동식 시료채취기인 passive sampler를 이용한 VOCs의 분석 검출한계는 0.02-0.29 ppb(v/v)의 값을 보였다. 이는 일반적으로 검출되는 VOCs 농도가 1-100 ppb(v/v)의 분포를 보인다는 점을 고려할 때 충분한 감도를 갖는 방법이라고 할 수 있었다.

2) TVOC의 평균농도는 passive sampler의 경우 공단지역이 66.88 ppb, 주거지역이 36.05 ppb로 공단지역에서 1.86배 더 높게 나타났다. 열탈착 흡착 튜브의 경우는 공단지역이 158.94 ppb, 주거지역이 148.04 ppb로 공단지역에서 1.07배 더 높게 나타났다. 계절별 TVOC 농도 변화로는 passive sampler의 경우 여름철에 비해 겨울철에 감소하는 경향성을 나타내었지만, 열탈착 흡착 튜브의 경우는 뚜렷한 경향성을 나타내지 않았다.

3) Passive sampler를 이용하였을 경우 공단지역이 주거지역보다 대부분의 물질에서 농도가 높게 나타났지만 열탈착 흡착 튜브를 이용했을 경우는 트리클로로에틸렌, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 등 일부 물질의 농도에 있어서 주거지역이 오히려 높게 나타났다.

4) 전체 BTEX 비율 중에서 전반적으로 톨루엔이 차지하는 비율이 가장 컸으며, passive sampler의 경우 공단지역이 주거지역보다 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 상대비율이 높게 나타났다. 그러나 열탈착 흡착 튜브의 경우는 오히려 주거지역이 더 높게 나타났다. 교통량과 오염배출시설의 지표 역할을 하는 B : T 비율은 passive sampler, 열탈착 흡착 튜브 각각 0.7, 0.9로 나타났다.

따라서 본 연구를 통해서 대기오염 목적성분의 시간적, 공간적 농도 특성 파악을 위해, passive sampler를 이용하면 관리 기준 준수 혹은 역학적 연구에 도움이 될 수 있는 적절한 시료채취 방법이라는 사실을 확인할 수 있었다.

KSEE

참고문헌

1. 박주철, 김선태, 이규성, "기타화학제품 제조업의 휘발성유기화합물(VOCs) 배출 특성에 관한 연구," 한국냄새환경학회지, **4**(4), 223~233(2005).
2. 김진용, 이효송, 유재근, 길인섭, 김덕현, 이영우, "시화지구에서 발생되는 VOCs 농도분포 특성 연구," 한국대기환경학회지, **21**(6), 613~624(2005).
3. 김조천, 김기현, "대기 중 휘발성 유기화학물질," 한국대기환경학회지, **15**(4), 407~417(2003).
4. 백성옥, 김성렬, 김배갑, "도시 대기 중 휘발성 유기화합물의 농도변동 및 영향인자," 대한환경공학회지, **24**(8), 1391~1404(2002).
5. Zabiegala, B., Gorecki, T., Przyk, E., and Namiesnil, J., "Permeation passive sampling as a tool for the evaluation of indoor air quality," *Atmos. Environ*., **36**(17), 2907~2916(2002).
6. 박성남, 이희석, 홍순혁, 이명희, "우리 나라 VOC 발생 현황과 대책," 세명대학교 환경공학과 졸업논문집(2004).
7. Thammakhet, C., Muneesawang, V., Thavarungkul, P., and Kanatharana, P., "Cost effective passive sampling device for volatile organic compounds monitoring," *Atmos. Environ*., **40**(24), 4589~4596(2006).
8. Anjali Srivastava, and Dipanjali Som, "Volatile organic chemicals in industrial area of Mumbai-India," *Atmos. Environ*., **40**(5), 892~903(2006).
9. KMOE, "Annual Environmental Report. Malodor regulation," (2005).
10. 박현미, "대기 중 휘발성 유기화합물 측정을 통한 군포시 대기 오염 특성 규명," *Anal. Sci. Technol*., **15**(6), 556~566(2002).
11. 조덕희, 송일석, 김인구, 김응수, 김종보, 김태현, 황선민, 남우경, "반월·시화산업단지의 화학공장을 대상으로 한 악취물질 배출특성에 관한 연구," 한국냄새환경학회지, **5**(4), 207~216(2006).
12. 변상훈, 이정근, 김정근, "시화산업단지의 블록 별 악취유발물질 특성," 대한환경공학회지, **31**(12), 1161~1168(2009).
13. Shooter, D., Watts, and S. F., Hayes, "A passive sampler for hydrogen sulfide," *Environ. Monitor. Assessment*, **38**, 11~23(1995).
14. Kim, S. T., Yim B. B., and Jeong, J. H., "Evaluation of a Passive Air Sampler for Measuring Indoor Formaldehyde," *Jpn. Soc. Anal. Chem*., **23**(4), 497~500(2007).
15. 성민기, 전연 성일(Seiich Tabuch), 이중훈, 이승민, "신축공동주택의 실내 화학오염물질 측정 사례," 대한건축학회지, **24**(1), 594~597(2004).
16. 김종국, 송병주, 고장석, 김재식, "도심 및 공단지역 대기중 휘발성 유기화합물 분포 특성," 한국환경분석학회지, **5**(4), 217~224(2002).
17. Lee, S. C., Chiu, M. Y., F, H. K., Zou, S. C., and Wang, X., "Volatile organic compounds (VOC) in urban atmosphere of Hong Kong," *Chemoshpere*, **48**(3), 375~382(2002).