

다중고체흡착제와 열탈착장치를 이용한 대기 중 VOCs 농도 측정에 관한 연구

안덕원 · 임동원 · 김윤신*

거평제철화학 중앙연구소 환경기술서비스 센터, *한양대 산업 및 의학연구소

Sampling and Analysis of Volatile Organic Compounds in Ambient Air by Multisorbent Thermal Desorption

Deog-won Ahn, Dong-won Lim and Yoon-shin Kim*

KOSCO Environmental Service Center

R & D Center, 358-11 Sangdaewon-dong, Sungnam, Kyungki 462-120, Korea

**Institute of Environment & Industrial Medicine, Hanyang University*

Sungdong-gu Haengdang-dong 17, Seoul 133-791, Korea

A multisorbent thermal desorption method was applied for the sampling and analysis of volatile organic compounds(VOCs) in the air. Fourteen compounds including benzene, toluene, xylenes, trichloroethylene and methylene chloride were studied to estimate the collection efficiency of the sorbent, the sealing performance of the diffusive limit cap, and the method detection levels(MDLs) of the analytical system.

Except for a negligible contamination by benzene and trichloroethylene, the diffusive limit cap effectively protected the sample tube from being contaminated by diffusion during sampling. About 300 mg of the sorbent was enough to almost completely collect the selected fourteen compounds in the air. The MDLs ranged from 0.17 to 0.73 ng per sample, and the relative standard deviations, which were determined by analyzing 7 replicate sample tubes, were less than 10% for all the compounds concerned.

When a multisorbent thermal desorption was applied to determine the VOCs in the air of an industrial area in Sung Nam city, all the compounds concerned were detected. The highest three-hour mean concentration of trichloroethylene was 784.46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Toluene, benzene, and chloroform were also detected at high concentrations. Compounds such as trichloroethylene, benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, and methylene chloride, which are emitted by industrial activities, were detected at much higher level in the daytime than at night.

Key words : multisorbent thermal desorption, VOCs in the air, collection efficiency, GC-MSD method detection level, level of VOC, Sung Nam city.

1. 서론

최근 급격한 자동차의 증가와 각종 유기용제의 사용량 증가로 인하여 대기 중의 휘발성 유기화합물질(VOCs : Volatile Organic Compounds)의 배출량이 증대되고 있다¹. 특히, VOCs는 질소 산화물과 함께 대기 중에서 빛 에너지에 의해 광(光)화학 산화제를 형성하고 대류권의 오존 형성에 기여하는 것으로 밝혀졌다. 그리고, 최근 많은 VOCs가 도시환경에서 중요한 암 유발 인자로서 확인되고

있다.

VOCs의 대기환경 및 인체의 건강에 미치는 영향이 선진국에서 활발하게 연구가 진행되어 대기 질 관리의 주요 정책 분야로 대두되고 있다. 국내에서도 1997년 6월 대기환경보전법에 서울 및 수도권 17개 지역을 대기환경 규제지역으로 지정하고 1999년 1월부터 VOCs 배출원에 대하여 실질적으로 관리토록 고시하고 있다. 울산, 여천 등공단 지역에 이어 수도권에 까지 VOCs의 규제가 점차 확대되어 가고 있으나, VOC 배출에 대한 자료가

부족하고, 대기 중 VOC의 오염현황과 배출원별 VOC 배출특성에 대한 데이터가 부족하여, VOC 관리에 필수적인 측정기술의 확립이 무엇보다 중요하다.

VOCs는 그 종류에 따라 다양한 극성과 휘발성을 띠며, 대기 중에 여러 가지 농도수준으로 분포한다². 또한, 그 성분마다 독성이 다르므로 잠재적인 건강 위해성 등을 보다 정확히 평가하기 위해서는 개별성분의 농도 측정자료가 필요하며, 이들 성분의 정성 정량 분석을 위해서는 숙련된 시료 채취 기술과 고효율의 모세관 GC에 의한 분석이 요구되고 있다³.

일반적으로 대기 중에 존재하는 ppb-ppt 농도수준의 개별 VOC를 분석하기 위하여 고체 흡착제를 이용한 시료채취와 저온 농축 및 열탈착 방식의 전처리 단계와 고효율의 GC-MS/COMP시스템을 이용함으로써, 높은 감도로 효과적인 분석을 실시할 수 있다⁴.

현재 우리 나라에서는 VOCs 측정분석기술이 일반화되지 않아, 대기 중 VOCs 관리가 효과적으로 수행되지 못하고 있다. 특히 VOCs관련 대기질의 평가와 만성건강영향 평가를 위해서는 장기간의 농도 경향성과 특성에 관한 자료가 요구되나⁵, 국내에서는 아직 이에 상응하는 데이터가 부족하며 측정 발표된 데이터들이 측정방법을 각기 달리하고 있어 데이터의 호환성에도 문제가 있다.

본 연구에서는 환경대기 중 VOCs 농도 측정을 위해서, 다중 흡착제와 펌프를 이용한 시료채취와 자동화 열탈착 장치를 활용한 전처리 및 GC-MS를 이용한 분석 등의 일련의 과정을 통하여 VOCs를 측정하고, 이에 대한 유효성을 평가하였으며, 본 방법을 최근 대기환경규제지역으로 지정된 경기도 성남시의 공단지역을 대상으로 VOCs 농도 측정에 적용하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 연구대상 물질의 선정

연구 대상 물질은 휘발성이며 공단지역과 일반

환경대기 중에서 공통적으로 존재하는 물질과 Heavener⁶ 등에 의하여 빈번하게 연구 대상 물질로 선정되어지고, 장기간 노출시 인체에 영향을 줄 수 있는 14 가지의 휘발성 유기화합물질로써 Table 2, 3, 4에 나타난 바와 같다.

2.2. 시료채취장치 및 방법

본 연구에서는 스테인레스 강 재질의 튜브(90mm ×5mm ID, Supelco社)에 Carbotrap CTM(20/40 mesh), CarbopackBTM(60/80 mesh), Carbosieve SIIITM(60/80 mesh)를 충전한 다중 흡착튜브를 이용하여 VOCs를 채취하였다. Carbotrap CTM, Carbopack BTM는 비표면적이 각각 10.0 m²/g, 100.0 m²/g인 흑연화된 카본블랙 흡착제이고 Carbosieve SIIITM는 비표면적이 800.0 m²/g인 탄소 분자 체(sieve)이다. 튜브에 충전한 흡착제의 총량은 약 300 mg 이었으며, 흡착제의 비 표면적이 작은 것에서 부터 큰 순서로 충전하였으며, 시료 채취시에는 기체의 흐름을 정 방향(흡착제 충전 방향)으로 하고, 분석을 위한 탈착시에는 기체의 흐름을 반대 방향으로 함으로써, 탈착 효율이 향상될 수 있게 하였다. 흡착 튜브는 사용 전에 열 탈착 장치(ATD-400, Perkin Elmer社)에서 고순도 헬륨 가스를 분 당 50 ml/로 통과 시키면서 320℃에서 4 시간 이상 컨디셔닝을 실시하였다. 깨끗한 시료튜브는 Swagelok-type의 fittings와 PTFE 페들들을 이용하여 보관중 오염되지 않도록 완전히 밀봉하였으며 컨디셔닝 후 12 시간 안에 시료채취에 사용하였다.

대기 중 시료채취는 저유속 정량 펌프(ALPHA-2, AMETEK社, Buck.II, PUMP, A.PBUCK社)를 테프론 관으로 각각의 흡착 튜브 혹은 Fig. 1과 같은 연속 시료 채취장치(STS-25, Perkin Elmer社)에 연결하여 실시하였는데, 연속 시료 채취 장치(STS-25)는 일련의 흡착 튜브에 대기시료를 지정된 시간 동안 일정한 시간 간격으로 순차적으로 24 개의 시료 채취가 가능하였다. 시료를 채취한 시료튜브와 채취를 위해 대기중인 깨끗한 튜브는 확산제한(diffusion-limiting) 마개로 밀봉하여, 대기 중 VOCs의 확산에 의한 오염을 차단하였다. 펌프는 시료 채취전에 채취위치에서, 자동 비누거품 유량교정기

Air Sampling With the STS 25

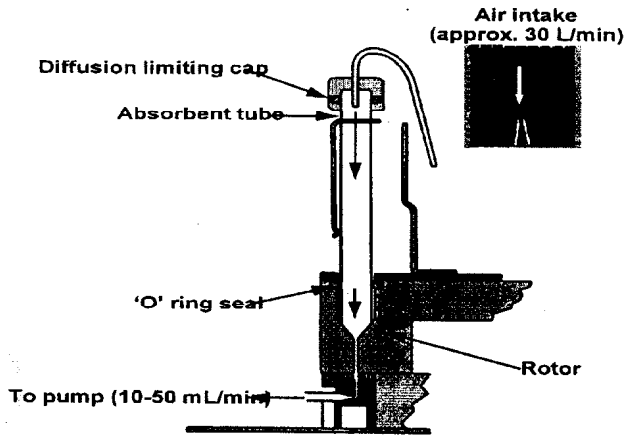


Fig. 1. Schematic diagram of the automatic VOC sampler (STS-25).

(PRIME AIR Calibrator, AMETEK社)를 사용하여 교정하였다. 시료 채취 완료 후에 채취 전·후의 유량을 점검한 결과, 유량변화는 10% 이내로 확인되었으며, 채취된 시료의 양은 채취 전·후 측정된 유량의 산술 평균값으로 계산하였다. 시료 채취시 펌프의 적정 유량은 50 ml/min이며, 확산에 의한 VOCs의 유입에 따른 오차를 최소화하기 위하여는 10 ml/min 이상의 유량이 권장되고 있다⁷. 펌프 유량은 흡착 용량과 분석 장비의 감도를 고려하여 결정하여야 하는데, 본 연구에서는 25-30 ml/min으로 조절하여 2, 3 또는 4시간 단위로 채취하였다. 시료 채취 위치에서 대기 온도와 습도는 주간 시간대에는 직접 측정된 자료를 사용하였으며, 야간의 경우에는 기상대 자료를 참고하였다.

2.3. 검량선 작성

분석용 표준시약은 모두 특급 이상의 시약을 사용하였으며 표준원액 제조는 메탄올 약 23 ml를 마개가 있는 25 ml 용량 플라스크에 넣어 대상 성분을 기지의 부피로 신속하게 주입하여 최소 0.1 mg까지 무게를 제어 정확하게 µg/ml로 농도를 계산하였으며, 각 대상 성분별로 농도가 20,000 µg/ml이 되도록 제조하였다. 표준원액은 테프론이 내장된 스크류

마개가 달린 병으로 옮겨 상부의 공간을 최소화하여 -4°C이하로 저장하고 빛을 차단하여 보관하였다. 희석 표준 용액은 상기의 표준 원액들을 혼합하여 메탄올로 희석하여 10, 50, 100, 200, 400 ng/µl의 5단계로 희석된 농도로 준비하였다.

검량선 작성용 흡착튜브는 대기시료의 시료 채취 조건과 유사하게 모사하기 위하여 GC의 충전 컬럼 주입구에 흡착튜브를 연결하여 주입기의 격막을 통하여 마이크로 주사기로 희석표준용액을 주입하였다. 주입기의 온도는 용매와 분석 대상물질이 완전히 흡착튜브로 전달되도록 하기위하여 50°C로 조절하고 헬륨 유량을 100 ml/min으로 조절하여 희석 표준 용액을 주입하여 약 5분간 검량용 튜브에 포집하여 검량선 작성을 위한 분석을 실시하였다.

2.4. 시료의 전처리 및 정성·정량 분석

Fig. 2는 시료의 전처리 및 분석장비의 구성을 나타낸 것으로서, 자동화 열탈착 전처리 장치(ATD-400, Perkin-Elmer社)와 GC/MS 시스템(3600GC & Saturn 2000, Varian)을 불활성 용융 실리카 이송 라인으로 연결하고, 원거리 "ready" 및 "start" 케이블을 통하여 시료의 전처리와 분석 및 데이터의 획득 과정이 자동으로 이루어지도록 구성하였다. ATD-400은 50 개의 시료를 연속으로 자동 연속분석이 가능한 장치로써 2차 탈착시 기체시료가 냉각포착기 전·후 각각에서 분기하는 이중 분할형으로 되어있어 저농도에서 고농도에까지 분석이

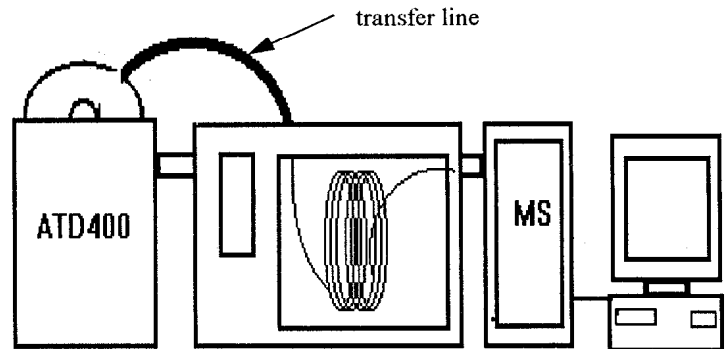


Fig. 2. Schematic diagram of ATD-400 & GC-MSD.

가능하였다. 한편, 시료 채취 과정에서 시료튜브에 흡입된 수분과 이산화탄소의 영향을 최소화하기 위하여, 전처리 단계에서 ATD-400의 “purging mode”에서 고순도 공기를 불어넣으면서 내부에 장착된 수분 포착기에 의해 시료채취시 도입된 수분을 제거하였으며, 질량 분석시 바탕 질량을 45 m/z로 조정하고 분석 주사(scan) 범위를 47-260 u로 조정하였다.

시료 튜브의 전처리 및 분석 과정을 요약하면 다음과 같다.

1) 시료 튜브에 포집 채취된 VOCs는 일정한 온도(300℃)하에서 탈착된다. 2) 탈착된 VOCs는 전기적으로 -30℃까지 저온이 유지되는 저온포착기에서 농축된다. 3) 저온포착기의 온도를 분당 2400℃로 300℃까지 급격하게 상승시켜 VOCs를 일시에 탈착시킨다. 4) 탈착된 VOCs는 이송 라인을 통하여 GC 모세관 칼럼과 질량 검출기로 전달되어 분석된다.

운반기체는 고순도(99.999%) 헬륨을 사용하였으며, 상세한 전처리 장치(ATD-400) 및 분석장치의 구성 및 분석조건은 Table 1에 나타내었다.

VOCs의 정성분석은 GC 체류시간과 질량 스펙트럼 데이터를 이용하여 실시하였으며, 정량분석은 개별 시료의 분석 후 개별 성분마다 특징적인 정량이온(quantitation ion)의 봉우리 면적과 농도 절

대량의 상관관계를 이용하여 작성한 검량선의 회귀식을 이용하여 농도를 계산하였다.

2.5. 시료 채취 방법의 유효성 평가

시료채취에 사용된 모든 다중흡착제 시료튜브는 시료 채취 전에 오염여부를 점검하는 바탕 시험을 실시하였다. 시료튜브의 바탕시험은 시료채취 전에 실제 시료의 분석조건과 동일한 조건에서 분석을 실시하여 나타나는 크로마토그램으로써 오염여부를 확인하였다. 또한, 시료 채취과정의 유효성을 검증하기 위하여 흡착제가 충전된 시료튜브의 VOCs 채취효율 평가시험(breakthrough test)을 실시하였는데, 시료 튜브 2 개를 직렬로 연결하여 시료를 채취하고, 각각을 분석하여 전·후 튜브에 채취된 VOCs 절대량을 비교하였다. 한편, 자동 연속 채취 장치(STS-25)에 의한 시료 채취시에는 확산제한 마개의 밀폐정도 평가를 실시하여, 시료 채취 과정에서 주변 대기로부터 VOCs의 확산에 의한 시료 튜브의 오염 여부를 확인하였다.

2.6. 분석방법의 유효성 평가

분석방법의 유효성을 평가하기 위하여 데이터의 재현성과 검출한계(MDL)를 조사하였다. 재현

Table 1. Configuration and condition of ATD-400 & GC-MSD.

Configuration & Condition	
ATD-400	Desorption oven temperature : 350℃ ● Desorption time : 10 min Cold trap packing : Carbotrap 25 mg + Carbosieve SIII 55mg Cold trap low temperature : -30℃ , High temperature : 300℃ Column flow : 1 ● Carrier gas pressure : 11.4 psi Inlet flow : 0 , Outlet flow : 29, Desorb flow : 50ml/min Transfer line temperature : 200 ℃ ● Split rate : 30:1
GC	Column : DB-624, 60m X 0.32ID X 1.8μm Column temperature program : 35℃ , hold 2 min, 4℃/min to 50℃ 10℃/min to 220℃ , hold until last compound
MSD (Ion Trap)	Interface temperature : 250℃ ● Interface type : capillary direct Ion trap temperature : 125℃ ● Emission Current : 10 μA RF storage level : 32u ● Scan rate : 0.7 sec/scan Fil/Mult delay : 1min ● Threshold : 1 count Background mass : 46 u ● Mass range : 47u - 260 u

성은 측정 결과의 상대표준편차(%RSD: % relative standard deviation)로 평가하였는데, 이를 위하여 100 ng/μl의 표준용액을 1 μl씩 취하여, 검량선 작성용 표준용액 카트리지를 만들 때와 동일한 방법으로 7 개의 시료 카트리지를 만들어 분할비(split ratio) 10:1로 분석하고 그 결과의 평균과 표준편차를 구하여 %RSD를 계산하였다.

MDL값의 결정은 U.S EPA의 MDL 결정 방법에 따라 실시하였는데, 본 방법은 측정하고자 하는 물질들의 표준시료로 예상되는 검출 한계 농도로 조제하여, 7회 이상 반복 분석하여, 결과에 대한 표준편차를 구하여 t 분포의 Student's t 값을 곱하여 MDL을 구한다⁸.

본 연구에서는 MDL을 결정하기 위하여, 검량선 작성용 표준용액 카트리지를 만들 때와 동일한 방법으로, 각 물질의 농도가 10 ng/μl인 희석표준용액을 1 μl씩 14 개의 표준용액 카트리지에 주입하여 제조하였다. 이 중 7 개의 카트리지는 분할비 10:1, 나머지 7 개 카트리지는 분할비 20:1로 분석하여, 각 물질에 대하여 분할비 별로 농도의 표준편차 S1(분할비 10:1)과 S2(분할비 20:1)를 구하여 식(1)에 따라 계산하여 최종 MDL로 결정하였다.

$$MDL_{pooled} = 2.681 \times S_{pooled} \quad (1)$$

여기서 S_{pooled} 는 $(S_1+S_2)/2$ 이며, 2.681은 14개 측정 데이터의 집단(pooled) 자유도 12에 대한 99% 신뢰도를 갖는 Student's t값이다

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료채취과정의 유효성

다중 흡착제의 VOCs 채취효율 평가시험을 실시하기 위하여, 시료 튜브 두 개를 직렬로 연결하고 실제 대기 시료를 4 시간 동안 총 12 리터를 채취한 후, 전(front)·후(backup)의 시료튜브를 동일한 조건에서 분석하여 각각의 튜브에서 검출된 총량을 비교하였다. U.S EPATO-17에서는 후단튜브의 검출된 절대량이 전단튜브의 4% 이내인 경우에는, 전단튜브에 의한 시료채취는 유효한 것으로 간주하고 있다⁷.

그 결과 Table 2에서와 같이 대부분의 VOCs가 전단튜브에서 100% 채취되었으며, 상대적으로 대

Table 2. Collection efficiency of multisorbent sampler for VOCs.

Compound	MDL (ng/sample)	front-tube (ng)	backup-tube (ng)	Front tube collection efficiency (%)
Methylene chloride	0.51	7.69	ND	100
Chloroform	0.73	5.86	ND	100
1,1,1-Trichloroethane	0.21	3.94	ND	100
Carbon tetrachloride	0.46	3.44	ND	100
Benzene	0.53	3.32	0.76	81.37
Trichloroethylene	0.20	107.9	1.06	99.02
Toluene	0.30	28.73	0.54	98.16
Tetrachloroethylene	0.20	1.36	ND	100
Ethylbenzene	0.23	18.96	ND	100
m,p-Xylene	0.18	5.94	ND	100
o-Xylene	0.21	2.12	ND	100
Styrene	0.17	1.06	ND	100
1,2,3-Trimethylbenzene	0.27	1.85	ND	100

Front tube collection efficiency (%) = weight percent of VOCs adsorbed on the front tube against the total VOCs adsorbed on the front-tube and the backup-tube.

기중 농도가 높았던 trichloroethylene과 toluene의 경우에는 후단튜브에서 소량 검출되었으나, 전단튜브에서 각각 99%와 98%의 우수한 채취효율을 얻었다.

Benzene의 경우에는 대기 중의 농도가 낮아 전단튜브에서의 채취량도 3.2 ng으로 적었으나 후단튜브에서 미량이 검출됨으로써 전단튜브에서의 채취효율이 다소 낮은 81%로 나타났다. 이것은 전단에서 전단에서 잡히지 않고 빠져나와 후단튜브에 검출되었다기 보다는 후단튜브에서의 다른 요인, 즉 컨디셔닝 오류나, 튜브의 오염 등에 기인한 것으로 판단된다. 한편, 본 시료채취효율 평가 시험에서는 한 번에 4 시간 동안 12 l의 시료를 채취하였으나, 채취시간의 단축 등으로 이보다 적은 양의 시료를 채취할 경우에는 1 개의 흡착 튜브로도 유효한 데이터를 낼 수 있을 것으로 본다. 반면, VOCs의 농도가 높거나 장시간 시료를 채취하는 경우는 2단 이상의 다단의 흡착튜브를 사용해야 할 것이다. 그러나, 전체적으로는 환경대기 중의 VOC 채취시 다중 흡착제를 이용한 방법은 매우 효과적임을 알 수 있었다.

연속 자동 시료 채취 과정에서 시료 튜브의 밀폐정도를 평가하기 위하여, 성남공단에서 현장 시료 채취시에, 현장 바탕시험을 확산제한 마개를 씌운 후 시료 채취용 튜브와 함께 연속 자동 시료 채취 장치에 장착하여, 12시간 후 시료를 채취한 시료 튜브와 동일한 방법으로 분석하였다. Fig. 3에 현장바탕시험 튜브를 분석한 크로마토그램을 나타내었는데, 최상단 크로마토그램은 총 이온 크로마토그램(TIC)이고, 중간 및 아래쪽 크로마토그램은 질량 78, 130을 모니터링한 것이다. 대부분의 물질은 검출되지 않았으나, 검출된 benzene과 trichloroethylene의 절대량은 각각 0.62 ng/tube, 0.78 ng/tube으로 나타났다. 이 값은 탄소 흡착제가 충전된 외경이 1/4인치 표준

튜브의 전형적인 인공 방해농도 수준(0.01 ng ~ 0.1 ng)보다는 높으나, 벤젠의 경우 본 분석시스템의 MDL인 0.53 ng/sample과 유사한 낮은 값이었고, TCE의 경우는 MDL인 0.2 ng/sample 보다 많은 양이 검출되었으나, 현장 바탕시험 튜브의 설치 현장에서의 대기 중 TCE의 평균농도가 150 ng/l (Table 4, day time)으로 매우 높았던 점을 감안하면, 연속자동 채취장치에 의한 시료 채취시 분석을 위해 대기중인 시료튜브는 공기 중의 VOCs 성분의 확산에 의한 오염영향은 유의한 수준이 아니라고 할 수 있다.

3.2. 분석 방법의 유효성

Table. 3는 각 성분에 대한 검출한계(MDL)와 재현성에 대한 조사 결과이다. 계산된 MDL 값은 물질에 따라 다르며, 시료당 0.17-0.73 ng/sample로 나타났다. MDL을 ppb 단위로 평가하기 위해 통상적인 시료 채취량인 5.3 l를 기준으로 환산한

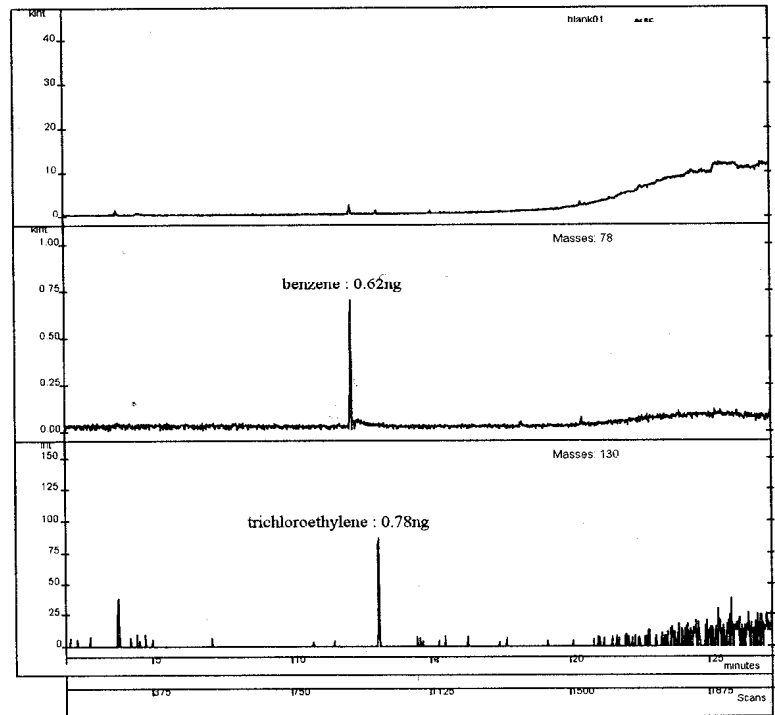


Fig. 3. Chromatograms of the field blank tube with diffusive limit cap which was exposed to the air of an industrial area for 12 hours.

결과 0.006-0.046 ppb이었다. 이러한 결과는 US EPA TO-15에서 제시한 값보다 성분에 따라 낮거나 유사한 결과라 할 수 있다. 한편, %RSD는 methylene chloride, chloroform, 그리고 ethylbenzene 을 제외하고는 모두 5% 이하이었으며 전체적으로는 10% 이내의 양호한 재현성을 보여주었다. 이는 시료채취와 분석 전 과정에서의 재현오차를 나타내는 것으로써, 문헌에 보고된 흡착튜브 방식의 전형적인 환경 모니터링 시스템 기준³(microgram level : <5%, nanogram level : <10%)을 만족한다고 볼 수 있다.

Fig. 4는 혼합시료를 정성·정량하기 위하여, 각 물질별로 200 ng/μ씩 용해시킨 혼합 표준용액을 1 μ 첨가(spiking)하여 만든 표준용액 카트리지를 분할비 10:1로 분석한 대표적인 GC 크로마토그램이

다. Fig. 4에서 14 종류의 물질 대부분은 봉우리가 분리되어, 정성·정량 할 수 있었으나, m-xylene과 p-xylene은 이성질체로써 동일한 정량이온(91 m/z)과 동일한 봉우리 체류 시간으로 나타나, 각각을 정량 할 수 없었다. 그러나, o-xylene과 styrene도 같은 체류시간에 검출되지만 정량이온 각각 91 m/z과 104 m/z로 서로 다르므로 각각을 정량분석 할 수 있었다.

14 개 성분 각각에 대한 농도와 봉우리 면적 감응도와의 상관성은, 각 성분별로 10-400 ng/μ의 범위에서 5단계 농도로 조제한 표준용액 1 μ씩을 주입하여 만든 표준용액 카트리지를, 분할비 10:1로 하여 분석한 결과로 작성한 검량선으로 판단한 결과, 모든 성분의 상관계수 r 값이 0.995 이상으로 양호한 결과를 얻었다.

Table 3. Quantitation ions, retention times, %RSD and MDLs for the VOCs concerned.

Compound	Quan Ion	RT	%RSD (area)	MDL (ng/sample)	*MDL (ppb)	**MDL (ng/sample)
Methylene chloride	49	8.57±0.006	5.75	0.51	0.046	1.38
Chloroform	83	11.31±0.035	8.81	0.73	0.028	0.25
1,1,1-Trichloroethane	97	11.65±0.043	1.56	0.21	0.007	0.62
Carbon tetrachloride	117	11.94±0.049	4.04	0.46	0.014	0.42
Benzene	78	12.25±0.048	3.36	0.53	0.031	0.34
Trichloroethylene	130	13.25±0.063	0.96	0.20	0.007	0.45
Toluene	91	15.26±0.076	3.37	0.30	0.015	0.99
Tetrachloroethylene	166	16.17±0.073	3.89	0.20	0.005	0.75
Ethylbenzene	91	17.68±0.078	5.98	0.23	0.006	0.27
m,p-Xylene	91	17.86±0.083	4.35	0.18	0.008	0.76
o-Xylene	91	18.53±0.078	3.14	0.21	0.009	0.57
Styrene	104	18.54±0.079	2.77	0.17	0.007	1.64
1,2,3-Trimethylbenzene	105	21.43±0.093	4.21	0.27	0.010	NA

Note 1. RT(retention time) : Mean ± Standard Deviation

2. %RSD's were calculated using the area responses on the chromatogram of 7 replicate samples (%RSD=100 x SD/Mean)

3. MDLs(ng per sample) may be converted into micrograms per cubic meter by dividing them with the sample volume in liters

4. *MDL's(ppb) are the values for 5.3 liter sample.

5. **MDLs(ng/sample) are the averages of MDLs from the method U.S EPA TO-15.

Overlay Plots

File: c:\saturn\data\amb\std200.ms
 Sample: STD TEST Date: 3/20/1998 17:28:12
 Comment: D8-624 30M*0.25,30-1,STD 10MS
 Operator: LDW Scan Range: 1 - 2250 Time Range: 0.01 - 30.00 min.

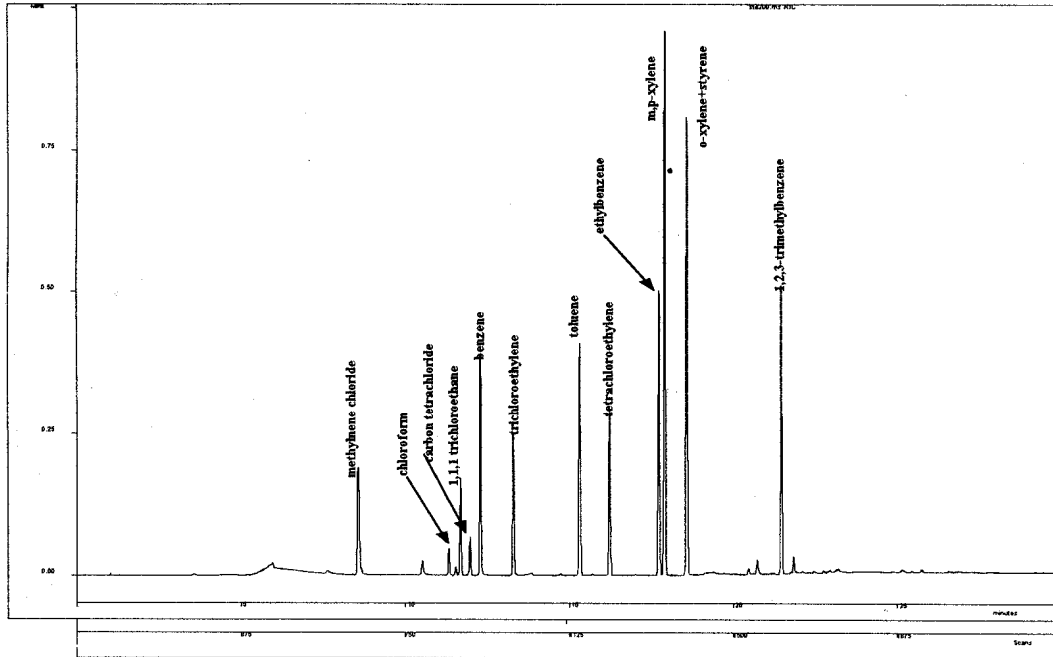


Fig. 4. Total ion chromatogram of the target VOCs collected on a standard solution cartridge which was prepared by spiking 20ng of each compound.

3.3. 공단지역의 시간대별 VOCs 농도

다중 고체흡착제와 열 탈착 장치를 이용한 본 측정 방법을 성남공단 지역에서의 대기 중 VOCs 농도 측정에 적용하였다. 1998년 3월 18일부터 3월 26일 사이에 공단 내의 고정된 1 개 지점에서 연속적으로 3시간 간격으로 시료를 채취한 후 각 VOCs 성분의 농도를 측정하였다. 실제 시료의 대표적인 분석 크로마토그램을 Fig. 5에 나타내었는데, 14 종류의 본 연구 대상 VOCs 물질들이 모두 검출되었다.

Table 4에는 측정 결과를 주간과 야간의 경우를 구분하여 정리하였는데, 성남공단 지역의 환경대기 중 VOCs의 평균 농도는 trichloroethylene이 가장 높게 나타났고, 그밖에 toluene, benzene, chloroform, carbon tetrachloride, methylene chloride 등의 순으로 높게 검출되었다.

Trichloroethylene의 전체 채취기간 동안의 평균 농도는 $97.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 3시간 최고 평균농도는 $784.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 측정되었다. 일반적으로 도시 지역 대기 중에서 가장 높게 나타나는 톨루엔의 전체 채취기간 동안의 평균농도는 $38.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 3시간 평균 최고 농도는 $48.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 역시 낮 시간중에 나타났다. 한편, 시간대별 각 VOC 농도의 표준 편차를 보면 trichloroethylene, toluene, xylene, benzene, methylenechloride의 농도 변화가 큼을 알 수 있다. 이러한 농도 변동은 주로 주간에 크게 일어나며, 야간에는 시간대별 농도 편차가 크지 않음을 알 수 있다.

Fig. 6에는 발암성 물질인 벤젠과 최고농도를 나타낸 TCE의 하루 동안 시간대별 농도 분포를 나타내었는데, benzene은 09-12시 사이에서, TEC는 오후 15-18시 사이에서 최고 농도를 나타내어, 성분별 배출특성이 다르게 나타남을 알 수 있다.

Overlay Plots

File: c:\saturn\data\amb098031803.ms
 Sample: AMBIENT AIR.S13.2 Date: 3/19/1998 20:02:21
 Comment: CB-624 30M*0.25,30.1 AMBIENT AIR
 Operator: HYUN Scan Range: 1 - 2250 Time Range: 0.01 - 30.00 min.

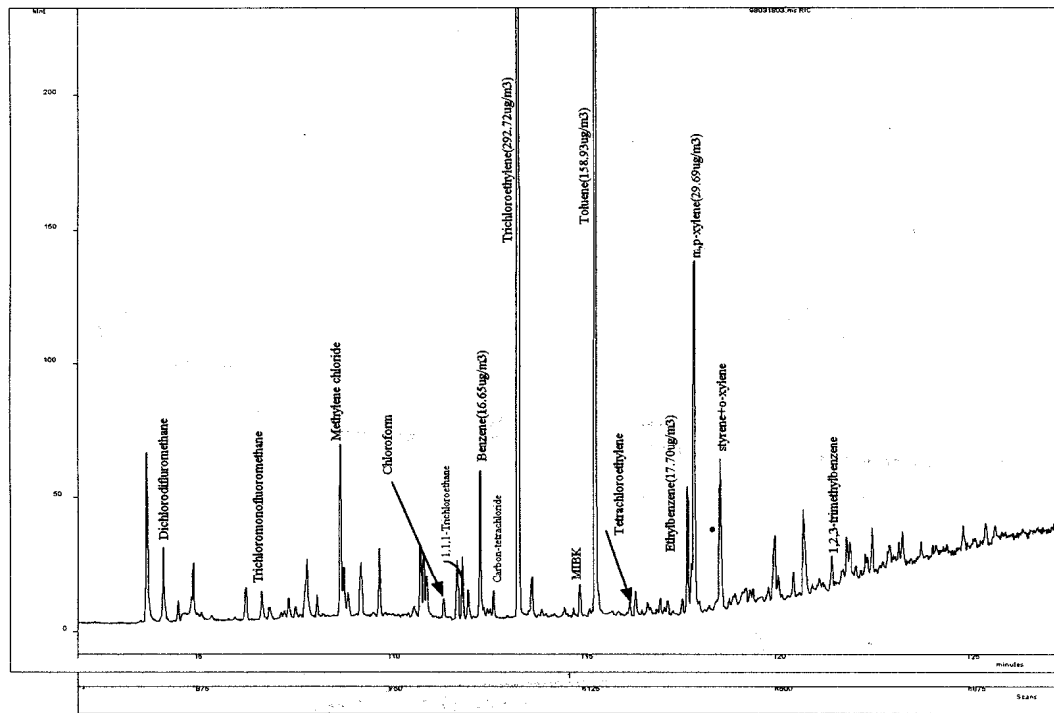


Fig. 5. A representative chromatogram obtained from the analysis of ambient air sample taken at a site of the industrial zone in Sung Nam city.

Table 4. Concentrations of airborne toxic VOCs at an industrial site in Sung Nam City.

Compound	daily total(n=27)			day-time(n=13) (06:00AM-18:00PM)			night-time(n=14) (18:00PM-06:00AM)			D/N Ratio
	Mean	S.D	Range	Mean	S.D	Range	Mean	S.D	Range	
Methylene chloride	11.77	11.34	ND-44.91	15.96	12.18	ND-44.91	5.56	6.54	ND-18.56	2.9
Chloroform	15.41	5.17	7.67-26.01	14.48	5.67	7.67-26.01	16.76	4.21	10.71-25.40	0.9
1,1,1-Trichloroethane	10.96	7.46	7.20-45.85	12.25	9.52	7.45-45.85	9.08	1.51	7.20-12.38	1.4
Carbon tetrachloride	14.83	7.61	9.49-32.83	18.35	8.25	9.56-32.83	9.71	0.30	9.49-10.47	1.9
Benzene	20.67	26.31	4.45-99.61	30.81	30.49	5.63-99.61	5.92	0.98	4.45-7.43	5.2
Trichloroethylene	97.01	161.48	5.17-784.46	150.82	193.66	7.40-784.46	18.74	13.05	5.17-37.83	8.0
Toluene	38.56	74.90	2.35-375.31	48.88	96.48	2.35-375.31	23.54	14.28	8.23-49.15	2.1
Tetrachloroethylene	9.14	5.09	5.67-24.35	11.07	5.90	5.90-24.35	6.34	0.72	5.67-7.68	1.7
Ethylbenzene	6.52	5.32	2.99-29.55	8.34	6.32	3.30-29.55	3.87	0.74	2.99-5.43	2.2
m,p-Xylene	10.77	22.68	2.29-120.33	14.08	29.26	2.29-120.33	5.97	3.18	2.41-13.60	2.4
o-Xylene	4.36	8.49	0.89-45.08	5.60	10.96	0.89-45.08	2.56	1.18	1.27-5.26	2.2
Styrene	5.17	1.54	4.27-11.98	5.52	1.94	4.27-11.98	4.66	0.17	4.38-4.92	1.2
1,2,3-Trimethylbenzene	4.00	1.52	3.01-10.31	4.26	1.94	3.01-10.31	3.62	0.34	3.29-4.32	1.2

($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

ND: nondetectable, n: number of samples, D/N ratio: mean concentration ratio of day-time against night-time.

주·야간 각 물질의 평균농도를 Fig. 7에 나타내었는데, 주간 동안의 평균 농도는 trichloroethylene, toluene, benzene의 순으로 높게 나타났으나, 야간의 평균 농도는 toluene, trichloroethylene, chloroform의 순으로 높게 나타났다. 각 물질별 주·야간 농도 차이를 보면, 연소, 연료 및 용매 사용 등의 주간 산업활동과 관련하여 배출되는 것으로 추정되는 benzene, toluene, xylenes, ethylbenzene, methylene chloride, trichloroethylene 등은 주간 평균 농도가 야간 평균 농도에 비해 2-8배 정도 높게 나타났다. 특히, trichloroethylene의 농도 차이를 보면, 주간 시간대 평균 농도는 150.82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 야간 시간대 평균 농도는 18.74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 주간의 농도가 야간 농도에 비하여 8배 이상 높은 것으로

나타났으며, 오전 09:00부터 오후 18:00 사이 평균 농도를 계산할 경우, 213.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타나 인접 공장의 산업활동과 밀접한 관련이 있는 것으로 사료된다. 한편, 벤젠의 주간 농도는 30.81 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 야간 농도는 5.66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 약 5배 이상 차이를 보였다.

4. 결론

지금까지 다중고체흡착제를 사용한 환경대기 중의 휘발성 유기화합물의 채취, 전처리, GC-MSD 분석 및 방법의 유효성을 검증을 하고, 공단지역에서의 실제시료 채취/분석을 통하여 다음과 같은 결

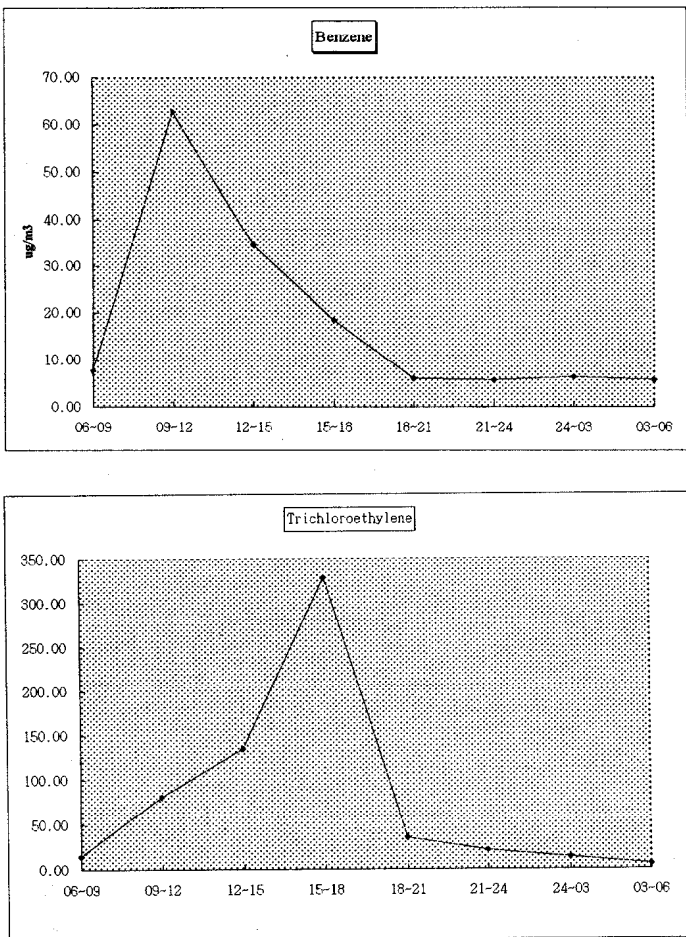


Fig. 6. A time profiles of benzene and trichloroethylene in the air of industrial zone in Sung Nam city.

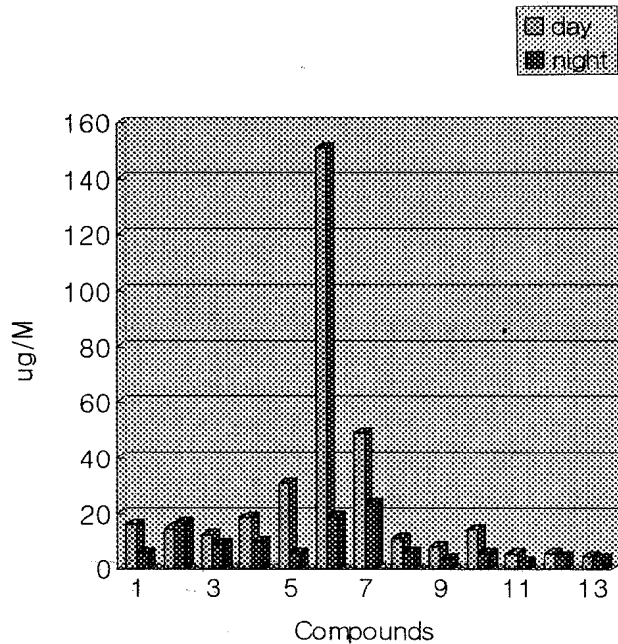


Fig. 7. Comparison of concentrations in the day-time and at night.

1. methylene chloride; 2. chloroform;
3. 1,1,1-trichloroethane;
4. carbon tetrachloride;
5. benzene; 6. trichloroethylene;
7. toluene; 8. tetrachloroethylene;
9. ethylbenzene; 10. m,p-xylene;
11. o-xylene; 12. styrene;
13. 1,2,3-trimethylbenzene.

론을 얻었다.

1) 흑연화된 카본블랙류와 탄소 분자 체(sieve)를 흡착능의 순으로 충전한 다중 고체 흡착 튜브의 환경대기 중 VOCs 채취효율 평가 시험을 실시한 결과, 흡착제 약 300 mg을 충전한 1 개의 튜브는 선정된 대부분의 성분을 100%에 가까운 채취효율을 나타냄으로써, 매우 효과적인 VOCs 채취 방법을 알 수 있었다.

2) 펌프를 이용한 연속 시료채취 장치로 여러 개의 튜브에 시료를 순차적으로 채취시, 환경대기 중에 존재하는 VOCs의 확산에 의한 시료튜브의 오염을 평가하기 위해 현장 바탕시험을 실시하였다. 그 결과, 확산제한 마개를 씌워 12시간 노출시킨 튜브에서 벤젠과 trichloroethylene이 미량 검출되었으나, 시료 채취 지점의 오염농도를 고려했을 때 측정 데이터에는 거의 영향을 미치지 못하는 수준이었다.

3) 정량분석을 위한 검량선 작성시 메탄올에 용해된 표준시료를 분석할 때, 시료채취와 동일한 방법을 모사한 결과 VOCs 농도와 봉우리 면적과의 상관계수 r 값이 모든 대상 성분에 대하여 0.995 이상을 얻을 수 있었다.

4) 측정방법에 대한 VOCs의 검출 한계와 데이터의 재현성을, 선정된 모든 대상 성분에 대하여 평가한 결과, MDL은 0.17-0.73 ng/sample로써 EPA TO-15에서 제시한 것과 유사한 결과를 얻었다. 한편, %RSD는 chloroform이 8.81%로 가장 높았으며, 대부분이 5% 미만으로 흡착튜브 방식의 환경 모니터링 기준을 만족하였다.

5) GC-MSD에 의한 정성·정량 분석에서 선정된 14 종류의 성분들은 o-xylene과 p-xylene을 제외하고는 봉우리의 체류시간이나 성분의 정량이온의 차이로 정성·정량이 가능하였다.

6) 이상으로 고체 다중흡착과 열 탈착에 의한 환경대기 중의 VOCs 측정은 매우 효과적인 방법으로 평가되었으며, 본 방법을 성남공단 지역의 환경대기 중의 VOCs 측정에 적용한 결과, 선정된 14 성분이 모두 검출되었다. 이 중 trichloroethylene이 3시간 평균값 중 최고치가 784.46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 가장

높았으며, 그밖에 toluene, benzene, chloroform, carbontetrachloride, methylene chloride 등의 순으로 높게 검출되었다. 또한 시간대별로 농도의 편차는 주간이 크게 일어났으며, benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, methylenechloride, trichloroethylene은 주간의 평균농도가 야간의 평균농도의 2-8배로 높게 검출되어 이들 물질들이 주간 동안의 산업활동과 관련하여 배출되는 것들을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 거평제철화학의 지원으로 수행하였습니다. 연구지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 환경부, "휘발성유기화합물질 규제대상 설정 및 관리방안에 관한 연구", 1997.
2. P. Ciccioli, A. Cecinato, E. Brancaleoni, M. Frattoni and A. Liberti, *J. HRC*, 1992, 15, 75-84.
3. E. Woolfenden, "Monitoring VOCs in Air Using Sorbent Tubes Flowed by thermal desorption-capillary gc analysis: Summary of Data and Practical Guidelines". *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 1997, 47, 20-36
4. S. M. Gordon, *Advances in Air Sampling*, Lewis, USA, 1988, 133-141.
5. A. P. Bianchi and M. S. Varney, "Sampling and analysis of volatile organic compounds in estuarine air by gas chromatography and mass spectrometry", *J. Chromatogr.*, 1992, 643, 11-23.
6. D. L. Heavener, M. W. Ogden and P. R. Nelson, *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, 1737-1746.
7. U.S. EPA, 1997, *Compendium of Methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air*, 2nd. (EPA/625/R-96-/010b) Compendium Method TO-17.
8. P. M. Berthouex and L. C. Brown, *Statics for Environmental Engineers*, CRC Press Inc, USA, 1994, 73-75.