

폭죽의 연소에 의한 유해대기오염물질(HAPs)의 발생과 안전관리

안정용^{1,3} · 김철수^{1,2} · 정보라¹ · 옥 곤^{1,2,†}

¹부경대학교 대학원 지구환경공학과, ²부경대학교 다이옥신연구센터, ³부산지방경찰청

Formation and Safety Supervision of Hazardous Air Pollutants (HAPs) by Combustion of Firecracker

Jeong Yong Ahn^{1,3}, Chul Su Kim^{1,2}, Bo-Ra Jung¹, and Gon Ok^{1,2,†}

¹Department of Earth Environmental Engineering, Pukyong National University

²Dioxin Research Center, Pukyong National University, Nam-gu Daeyeon-3dong 599-1, Busan 608-737, Korea

³Busan Metropolitan policy Agency, 1000 Yeonsan 5 Dong Yeonjaegu, Busan, Korea

This study was investigated on formation and ambient concentration characteristic of hazardous air pollutants (HAPs) by combustion of firecracker, and about effect of air pollution of HAPs and safety supervision at summer time in beach by firecracker play. In the results, the HAPs concentration is ranged from 2.45 ppb to 41.1 ppb in general urban ambient (Pukyong national Univ., Busan). Seasonal trend was sequence spring > winter > summer > autumn. Some compounds, such as BTEX (benzene, Toluene, ethyl benzene, m,p-xylene, styrene), were detected a benzene (1.70 ppb), ethylbenzene (0.39 ppb), m,p-xylene (0.73 ppb) and styrene(0.11 ppb), others were few detected by GC/MS. BTEX compounds were investigated about 99.9% in total concentration of aromatic compounds. The ambient concentration of Haeundae beach was influenced by firecracker play and higher than urban ambient from 10 times(in the case of m,p-xylene) to 400 times(in the case of benzene). Additionally, emission gas of firecracker is detected a very higher concentration. Therefore, the firecracker is major source of ambient pollution at beach of summer season. The law of limitation about firecracker was required to necessarily the health and the safety of the people.

Key words : hazardous air pollutants(HAPs), firecracker

1. 서 론

유해대기오염물질(HAPs; Hazardous Air Pollutants)로는 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds : 이하 VOCs라 함)을 비롯한 다양한 화학종이 존재하고 있다. 이들 HAPs의 발생원은 다양하며, 그 주요 발생원으로는 자동차, 도장 산업, 소각로, 쓰레기 매립장, 각종 연소과정 등 다양한 배출원에서 방출되고 있는 것으로 알려지고 있다.^{1,4)}

일본의 대기오염방지법 제2조 제9항에서는 유해대기오염물질, 즉 HAPs는 「지속적으로 섭취되는 경우에 사람의 건강을 훼손 시킬 우려가 있는 물질로 대기오염의 원인이 되는 것」으로 정의 되어 있으며, 구체적

인 물질명은 명시되어 있지 않다. 단, 일본 환경부의 중앙환경심위원회에서는 HAPs에 해당할 가능성이 있는 물질로서 아연 및 그 화합물 및 벤젠 등을 비롯하여 234물질이 제시되고 있다. 또한 대기오염 방지법 부칙 제9항에서는 「유해대기오염물질 중 사람의 건강에 관한 피해를 방지하기위하여 배출 또는 비산을 신속하게 억제하여야 하는 물질」로서 벤젠(년 평균의 기준치; 0.003 mg/m³ 이하), 트리클로로에틸렌(년 평균의 기준치; 0.2 mg/m³ 이하), 테트라클로로에틸렌(년 평균의 기준치; 0.2 mg/m³ 이하), 다이옥신류(년 평균의 기준치; 0.6 pg-TEQ/m³ 이하)의 4물질을 「특정물질」로서 지정되어 환경기준을 설정하여 두고 있다. 그 외에 디클로로메탄(년 평균의 기준치; 0.15 mg/m³)이 제시되

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: gonok@pknu.ac.kr

어 있다. 단, 이 4물질 중에서 다이옥신류는 다이옥신류 대책 특별조치법의 제정에 의하여 대기오염방지법의 지정물질로부터 제외 시켜놓고 있다. 또한, 아크릴 니트릴(년 평균의 지침치; $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하), 염화비닐모노머(년 평균의 지침치; $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하), 수은 및 그 화합물(년 평균의 지침치; $0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하), 니켈화합물(년 평균의 지침치; $0.025 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하)의 4물질에 대하여 2003년 7월 31일의 중앙환경심위원회에 의하여 지침치가 설정되어 있으며, 이상의 기준 및 지침치를 가진 화합물을 포함하여 234물질 중 건강에 유해성이 크다고 판단되는 22물질을 우선대책물질로 지정하여 두고 있다.⁵⁾

미국 EPA는 대기정화법(Clean Air Act's)에서는 유해대기오염물질의 규제에 있어서 벤젠 등 188물질을 규제대상물질로 되어 있다. 유해대기오염물질(HAPs)은 환경에 유해한 영향을 미치거나, 출산장애 및 생식의 영향을 비롯한 발암의 우려가 있는 것으로 알려진 물질을 통칭하여 정의하고 있다. 특히, 이들 188물질 중 벤젠을 비롯한 polycyclic organic matter(POM; 7-PAH)가 포함된 33의 오염물질은 subset로서 National-Scale Air Toxics Assessment의 대상으로 지정되어 있지만, 법적인 환경기준으로서 오존을 비롯한 납 등에 대해서는 존재하지만, 벤젠 등 유해대기오염물질에 대해서는 환경기준이 정해져 있지 않다.^{6,17)}

국내의 경우는 유해대기오염물질에 대한 규정은 별도로 마련되어 있지는 않지만, 이와 관련하여 VOCs를 대상으로 관리가 되고 있다. VOCs로서의 이들 화합물은 상온 상압에서 기체 상태로 존재하는 모든 유기성 물질을 통칭하는 의미로 정의하고, 규제대상물질을 아세트알데히드 등 총 37종으로 정의하고 있다(환경부고시 제2001-36)⁷⁾. 또한, VOCs는 탄소와 수소만으로 이루어진 탄화수소류와 할로겐화탄화수소, 질소, 황함유 탄화수소 등 상온상압에서 기체 상태로 존재하는 모든 유기성 물질을 통칭한다. 국내법상 대기환경보전법 시행령 제 39조 제 1항에서는 석유화학제품유기용제 기타 물질로서 환경부장관이 관계중앙행정기관의 장과 협의하여 고시하는 물질로 정의하고 있다.⁸⁾

대기 중에 존재하는 이들 유해대기오염물질(HAPs)은 독성을 가지고 있어 인간의 건강에 직접적으로 영향을 미친다.⁹⁻¹³⁾ 특히, 대기 중에 존재하는 유해대기오염물질 중에는 암을 유발시키거나 유발시킬 가능성이 높은 물질로 알려져 있다.¹⁴⁻²⁰⁾

독성 물질의 발암등급에 대한 분류는 미국 환경청

(U.S. Environmental Protection Agency, U.S. EPA 이하)체계가 널리 사용되고 있다. U.S. EPA는 인간에게 발암요인이 있는 물질(Group A), 인간에게 발암가능성이 높은 물질(Group B), 인간에게 발암가능성이 있는 물질(Group C), 인간에게 발암성의 여부를 확인할 수 없는 물질(Group D), 인간에게 발암성이 없는 물질(Group E) 등 다섯 개의 그룹으로 분류하고 있다.²¹⁾ HAPs의 독성은 화합물의 구조, 노출농도와 기간, 다른 화합물과의 복합 노출, 개인 차, 표적 장기의 분포 등에 따라 다양하게 나타나며, 화합물의 종류에 따라 인체의 감각기관에 국한하여 영향을 끼쳐 일시적인 최면 현상을 일으킬 수 있는 화합물이다. 반면, Benzene, Toluene 등의 화합물은 발암성과 유전독성 등을 내포한 것으로 알려져 있으며,^{17,18,22)} 특히, 벤젠의 경우는 호흡기를 통해 대부분의 흡수가 이루어지며 피부 접촉에 의해서도 미량이 흡수된다. 인체 내로 들어간 벤젠은 호흡기, 소변을 통해 배출되기도 하지만 일부 남겨지는 것은 지방조직과 골수에서 축적되어 오래 잔류할 수 있다. 경구 치사량은 50-500 mg/kg이고 벤젠 농도가 약 2% (20000 ppm)인 공기를 5-10분간 호흡하면 사망할 수도 있다. 벤젠에 의한 급성 중독 증상은 중추신경 억제로 인한 급성 비특이성 신경증상으로서 저농도에서 고농도로 갈수록 구역질, 두통, 현기증, 도취감 등이 나타나는 것 뿐만이 아니라, 인체로 유입된 벤젠이 생체 내 변화를 통해 만든 epoxide, benzoquinon, mucoaldehyde 등의 물질이 DNA와 반응하여 특이 독성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 이러한 특이 독성은 만성중독에서 상대적으로 많이 볼 수 있으며, 증상으로는 골수 억제 작용이 알려져 있다. 벤젠에 의한 골수 장애가 심한 경우에는 재생 불량성 빈혈 및 백혈병, 임파선 암, 혈액 암이 발생하는 것으로 알려지고 있다.^{23,24)}

또한, 대부분의 이들 화합물은 태반 및 고환의 지방방어막을 잘 통과하므로 생식 독성을 일으킬 수 있는 가능성 및 직접 정자에의 독성영향을 비롯하여 임신부의 태아로 전달에 의한 독성 등도 지적되고 있다.²⁵⁾

한편 환경 중에서 벤젠 및 트리클로로에틸렌을 비롯한 HAPs의 대기 중 거동은 발생원으로부터 대기 중으로 배출되어 NOx와 함께 광화학 반응을 통하여 인체 및 동식물에 유해한 오존 등 2차 오염물질인 광화학 옥시던트를 형성하는 전구물질로 알려져 있으며,^{14,15,26,27)} 성층권의 오존과 반응하여 오존층 파괴에 기여한다.^{1,3,28)}

국내의 경우 1989년 서울과 부산에서의 환경대기 중 벤젠 등 유해대기오염물질의 24시간 자동 연속모니터링의 결과가 처음으로 보고된²⁹⁾ 이후, 환경 대기 중의 농도 측정^{30,32)} 및 실내의 모니터링 및 주택가, 백화점, 버스터미널 등과 같은 도심지역의 주요 시설물들을 중심으로 실내외 공기 중 이와 관련한 함량 분석 등에 대한 연구결과가 최근 많이 보고되고 있으며, 이들 보고에 의하면, 관련화학물질의 인체 내 유입경로는 실내 공기오염에 의한 호흡이 대부분을 차지하는 것으로 알려져 있다.^{33,34)}

최근 환경부의 대기환경개선을 위한 정책의 실행에서 일부 지자체에서는 대기환경개선 실천계획의 수립을 위하여 직접 모니터링이 실시되어 현황의 파악과 실천계획이 제시되었으며,³⁵⁾ 현재로서는 국내의 모니터링이 환경부의 자동측정망의 차원에서 실시되고 있다.

하지만, 공공장소로서의 공원 등 휴식의 야외공간에서의 의도적 또는 비의도적 발생에 의한 유해대기오염물질의 발생에 대한 실제 조사연구의 검토가 필요하다. 특히 해수욕장과 같이 여름철 많은 인파가 모이는 공공장소에서 야간에 폭죽놀이를 하는 사람들로 인해 대기오염의 유발가능성과 폭죽을 구성하는 원료의 특성상 폭죽이 연소하거나 폭발할 때 유독가스가 생성됨으로서 행락객들의 건강에 영향을 미칠 우려성과 안전사고의 문제 등의 발생우려가 있다.

폭죽은 화약을 주원료로 만들어진 장난감 꽃불류로서 작은 부주의에도 화상화재 등의 발생위험이 있으며, 장난감 꽃불류에 의한 안전사고가 매년 증가 추세에 있다. 국내 경우 한국소비자보호원 위해 위협사례 신고을 통해 접수된 장난감 꽃불류 관련 위해정보는 2001년부터 2004년 7월 22일 까지의 경우 총 60건 이상이 접수되었다.³⁶⁾

미국의 경우에는 2003년에 9,300 여건의 꽃불류 관련 소비자위해사건과 사망사고 6건이 발생되었다.³⁷⁾ 최근의 국제적 추세는 미국의 9.11테러 사건 이후 테러에 대비하여 민감하게 대처하고 있지만, 국내의 실정은 총포도검화약류 등 단속법(장난감 꽃불류의 경우)에 형식상의 정의만 되어 있을 뿐이다.

국내법상 화약류에 대한 안전성과 위해도에 대한 측면에서 화약류의 판매, 단속을 위한 범규가 법률 제 6948호³⁸⁾(일부개정 2003.7.29)에 장난감 꽃불류는 총포도검화약류 등 단속법규정에 의하여 총포도검화약류 등 단속법 시행령인 대통령령 제 18237호(일부개정 2004.1.20) 제4조에 장난감 꽃불류에 대하여 화약의 함

유량, 불꽃의 모양, 폭죽의 추진 형태 등에 대하여 정의해 놓고 있다. 이러한 폭죽의 종류에 따른 단속을 위한 현행법상 법적근거에 의한 단속은 구청에서 노상적 치물 등으로 노점상 행위를 단속하는 것과 경찰에서 경범죄처벌법으로 단속하는 경우가 있다.

경범죄처벌법³⁹⁾은 54개의 유형에 해당하는 경범죄의 처벌에 관한 사항을 규정한 법률(改正 1983. 12. 30, 법률 제3680호)이고, 총포도검화약류 등 단속법은 총포·도검·화약류·분사기·전자총격기·석공의 제조·거래·소지·사용 그 밖의 취급에 관한 사항을 규제하여 총포·도검·화약류·분사기·전자총격기·석공으로 인한 위험과 재해를 미리 방지함으로써 공공의 안전을 유지하는데 이바지함을 목적으로 하는 법률(改正 1989.12. 30, 1995.12.6)이 마련되어 있으나 시민의 안전을 확보하기 위해 필요한 단속 조치를 위한 과학적 근거는 전무한 실정이다. 경범죄처벌의 항목에 소음에 대한 처벌의 조항으로 단속을 실시하여 왔으나, 최근 불꽃놀이용으로 사용되는 폭죽은 수입 산이 대부분을 차지하고 있다.

2002년의 수입된 폭죽의량은 18,726,205개였지만, 2003년의 경우 폭죽의 수입량은 57,287,560개로 집계되어 매년 외국으로부터의 수입이 급격하게 증가하는 추세에 있다. 시민의 안전을 위한 단속으로서 경범죄 처벌법 1조의 항에 의거하여 소음에 대한 규제를 실시하는 것을 피하기 위하여 수입품은 소음이 발생하지 않는 비폭발음 폭죽으로 만들어 단속을 피하고 있다.

시민의 안전성 확보를 위하여 이에 대한 관리에 필요한 과학적 기초 자료로서 폭죽의 연소과정을 통해 발생하는 유해대기오염물질의 발생에 대한 정량적 검토로 건강위해성의 문제 및 폭죽의 수량증가는 무기로서의 테러에 악용될 우려가 있으며, 놀이용 폭죽 후 공공장소의 폐기물 증가와 방치 등의 문제를 유발하는 등의 문제점을 가지고 있어 경범죄 처벌법의 합리적 운용을 위한 과학적 근거의 확보가 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 야외공간의 공공장소에서 폭죽놀이에 의해 환경대기 중으로 발생한 유해대기오염물질의 농도수준과 그 특성을 파악하였다. 또한, 본 연구를 통하여 폭죽놀이에 의한 유해대기오염물질의 발생 농도의 정량적 발생량을 파악하고, 폭죽의 환경적인 면과 건강의 유해성면 등의 문제점을 확인 할 수 있는 과학적 기초자료를 확보하고, 시민의 안전성 확보를 위한 폭죽의 사용 및 판매에 대한 단속을 위한 경범죄 처벌법의 운용을 용이하게 할 수 있는 과학적 근거의

기초자료를 확보할 수 있도록 함에 있어, 폭죽 놀이의 현장 조사 및 반응기 내에서의 폭발 실험을 실시하여 폭죽 사용의 안전 관리를 도모할 수 있는 기초자료를 제공하는데 목적이 있다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 대기 시료의 채취지점 및 지리정보

폭죽 사용으로 발생한 유해대기오염물질(HAPs)이 대기 중 농도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 해운대 해수욕장과 부경대학교의 대기를 채취하였다.

시료채취 지점인 해운대 해수욕장이 위치한 해운대구는 부산광역시 동부에 위치하고 있는 해발 643 m의 장산을 중심으로, 남으로는 수영 만에서 송정 해수욕장에 이르는 12 km의 해안선을 이루며, 남해와 동해의 분기점에 위치해 있다. 연구대상 지점인 해운대 해수욕장의 개장 기간은 7월 1일-8월 31일까지 2개월간 개장되고, 일일 최대 수용인원은 12만 명으로 여름 피서기간에 100만 인파가 다녀간다.

해운대 해수욕장지점에서는 피서인파가 가장 많고, 폭죽으로 인한 피해가 높을 것으로 예상되는 해수욕장 개장기간인 8월의 야간에 폭죽연소가스의 영향을 받은 해수욕장의 공기를 채취하여 대기 중 유해대기오염물질(HAPs)의 농도를 측정하였다.

이에 대한 일반 대기의 비교지점으로 해안의 주거지역을 대표하는 남구 대연동에 위치한 부경대학교 캠퍼스 내에서 공기를 채취하여 비교분석하였다. 부경대학교지점은 해안이 가까워 육풍과 해풍의 영향을 받는 전형적인 해안에 위치한 주거지역으로 대학건물과 캠퍼스 주변 도로 외에는 특별한 오염원이 없는 지점이다.

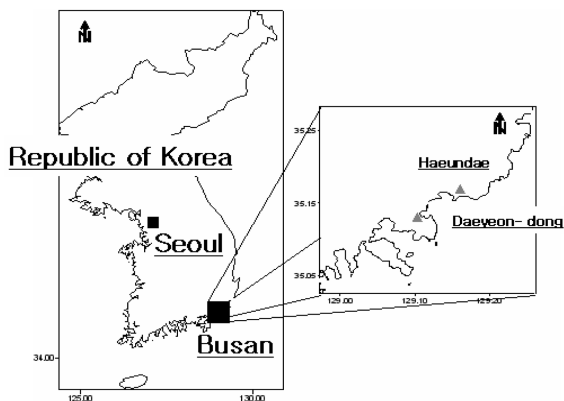


Fig. 1. Map of sampling sites.

Fig. 1에는 본 연구대상 지역인 해운대 해수욕장 지점과 부경대 지점을 나타내었다.

2.2. 대기 시료 채취 방법

연간 계절적 대기 중 HAPs의 농도 현황 비교조사를 위한 시료채취는 2월, 5월, 8월, 10월에 실시되었으며, 시료 채취는 매 2시간 간격으로 일일 12개 시료로서, 총 48개 시료를 채취분석하였으며, 폭죽불꽃놀이에 의하여 발생한 후생가스에 영향을 받은 대기 중 시료는 해운대 해수욕장에서 야간에 채취하였다.

특히, 유해대기오염물질 중 휘발성 유기화합물은 기체상으로 존재하기 때문에 흡착관에 흡착시키는 방법(EPA Method TO-17)⁴⁰⁾과 진공병 등 밀폐 용기를 이용하는 방법(EPA Method TO-14)⁴¹⁾이 주로 사용되어진다. 한편, Canister 및 Tedlar bag을 이용하여 시료를 채취하는 방법은 용기에 흡착되거나 광화학 반응이 일어날 수 있으므로 장기간 보관이 어려운 문제점을 가지고 있다.^{31,42,43)}

본 연구에서는 흡착제가 충전된 흡착관에 흡착하는 EPA Method TO-17에 따라 시료를 채취하였으며, 채취 장비로는 Fig. 2에 나타난 GS1 gas sampler (GERSTEL Co., Germany)를 사용하였다. 가스상 시료의 포집을 위한 흡착제의 성능은 일반적으로 포집 대상물질에 따라 다르게 나타나므로 포집대상물에 적합한 흡착제를 선정하는 것이 매우 중요한 관건이 된다. 여러 흡착제 중에서도 일반 환경 대기 중에 존재하는 물리 화학적 성상이 서로 다른 여러 종류의 유기가스 성분에 대해 보다 일관성 있는 흡착능과 보유능을 나타내는 카본계 흡착제를 사용했으며,⁴⁴⁾ 흡착관에 Carbosieve S-III, Carbopack B, 그리고 Carbopack C 차례로 충전 하였으며, 흡착관을 Fig. 3에 나타내었

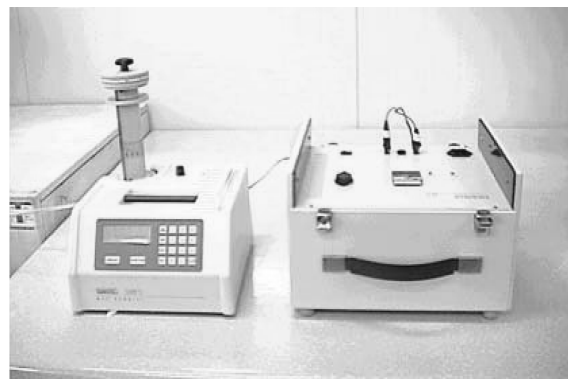


Fig. 2. GS1 gas sampler (GERSTEL Co., Germany).

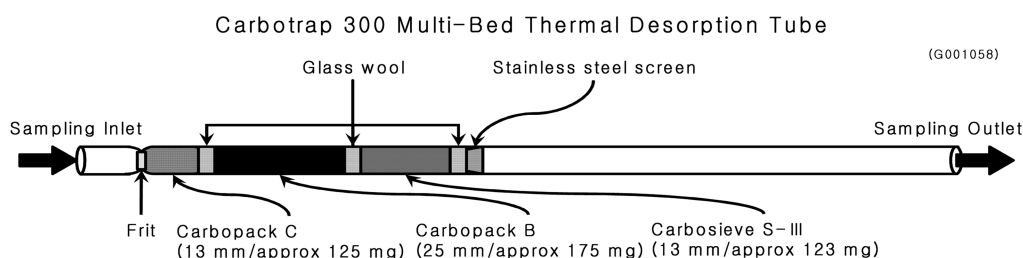


Fig. 3. Composition of Thermal desorption tube.

으며, 시료 채취 또한 이 방향으로 기체를 흘려 흡착하였고 탈착 방향은 반대방향이며, 흡착관은 시료채취 전 250°C에서 고순도 질소를 30분간 통과시켜 세정하였고, 0.2 L/min 속도로 3L 시료를 채취 후 밀봉상태로 실험실로 운송하여 바로 분석하였다.

2.3. 폭죽의 반응기 내 폭발실험과 후생가스 HAPs 시료채취

폭죽이 연소하면서 생성되는 가스상의 HAPs의 발생량을 측정하기위해 폭죽을 폭발연소 시킨 후 발생된 폭죽 후생가스를 밀폐할 수 있는 trap을 제작하여 총 7회 실험을 수행 하였다.

폭죽 후생가스에 대한 단위부피당 실험을 밀폐 공간에서 폭죽의 폭발연소로 발생하는 가스상의 유해대기오염물질을 측정하기위하여 폭죽의 폭발 연소시 안전하게 밀폐 된 공간의 확보를 위해 Fig. 4에 나타난 장치를 고안제작하여 후생가스 발생에 대한 실험을 실시하였다.

밀폐 장치의 재질은 stainless steel로 하였으며, 폭발연소 반응장치의 구격은 내부 길이 79 cm × 내부 직경 7 cm의 내부 용적 3L용량을 제작하여 사용하였다. 장치의 위아래에는 탈부착할 수 있게 하였으며, 윗덮개

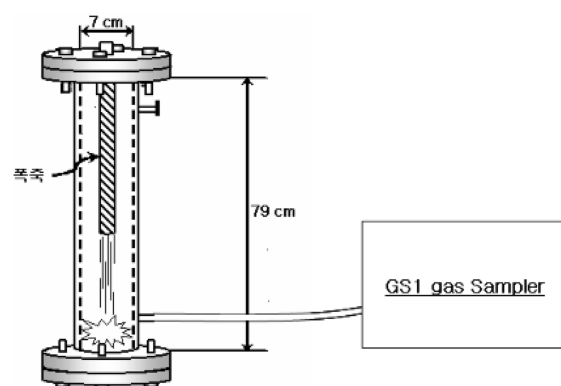


Fig. 4. Schematic diagram of a reactor system used for firecracker.

에는 폭죽을 고정할 수 있도록 고안하였다. 몸통 부분에는 샘플링을 위한 외부 연결관 튜브를 설치하였다.

시료채취는 아래덮개를 sealing하여 밀폐한 후 윗덮개에 폭죽을 고정시키고 폭죽을 폭발연소시켰다. 폭죽 연소가 끝나고, 수 초 후에 장치 몸통에 부착된 실리콘 튜브에 기체용 실린지로 시료를 채취하였다. 이렇게 채취한 시료를 즉시 흡착튜브에 흡착시켜 분석하였다.

샘플링에 사용된 폭죽은 일반적으로 해수욕장에서 쉽게 구할 수 있는 종류로서 위로 쏘아올리는 것을 주로 하는 4종에 대하여 실시하였다.

2.4. 분석방법

채취된 시료는 TDS(thermo desorption system), -4/CIS(cooled injection system)-4 가열탈착 시스템 (GERSTEL Co., Germany)이 장착된 Agilent 6890 GC/5973 MSD로 분석하였다.

Table 1. Instrumental conditions of the TDS, CIS and GC/MSD

TDS (Thermo Desorption System)	
Initial Temperature	30°C
Final Temperature	220°C
Condition	60°C/min
CIS (Cooled Injection System)	
Initial Temperature	-50°C
Final Temperature	220°C
Condition	8°C/sec
GC/MSD	
GC	Agilent 6890 GC
MSD	Agilent 5973 MSD
Column	Supelco VOCOL (60 m × 320 μm × 1.80 μm)
Flow	Helium 1.2 ml/min
Temperature	30°C (5 min) → 3°C/min → 60°C → 5°C/min → 150°C → 2°C/min → 190°C (2 min)

시료를 흡착한 흡착관은 TDS-2에서 순간 가열하여 탈착시킨 다음, 영하 50°C로 냉각되어진 CIS-4에서 농축한다. 농축된 시료를 CIS-4를 천천히 승온시키면서 가스크로마토그래피(Agilent 6890 GC)의 칼럼(VOCOL 60m length, 320 µm inner diameter, 1.80 µm film thickness, Supelco)으로 주입하여 성분을 분리하고 MSD(5973 MSD)로 분석하였다.

실제 시료와 같은 농도 조건을 갖는 저 농도의 HAPs 표준가스와 고농도의 표준가스를 튜브에 흡착시켜 분석하고 calibration하여 정량분석에 사용하였다.

standard와 시료의 머무름 시간(Retention time : R.T.)이 같은 피크를 찾아서 mass spectrometer로 각각의 spectrum을 확인하여 일치하는 피크만을 정량하여 농도를 구했다.

Table 1에 GC/MSD의 분석 조건을 나타내었으며, 전체 이온 크로마토그램(total ion chromatogram)을 Fig. 5에 나타내었다. 또한 분석 대상 화합물 aromatic compounds 54종, isoparaffinic compounds 35종, olefinic compounds 25종, naphthenic compounds 30종을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. List of analyzed HAPs

Aromatic compounds (60)		Isoparaffinic compounds(35)	Olefinic compounds (20)	Naphthenic compounds 30)
1,1-Dichloroethylene	Bromobenzen	Isopentane	3-Methyl-1-Butene	cyclopentene
Methylene chloride	1,3,5-Trimethylbenzen	2,3-Dimethylbutane	1-Pentene	Methylcyclopentane
trans-1,2-Dichloroethane	2-Chlorotoluene	2-Methylpentane	2-Methyl-1-Butene	Cyclohexane
1,1-Dichloroethane	4-Chlorotoluene	3-Methylpentane	2-Methyl-1,3-Butadiene	1,1-Dimethylcyclopentane
2,2-Dichloropropane	tert-Butylbenzen	2,2-Dimethylpentane	trans-2-Pentene	cis-1,3-Dimethylcyclopentane
cis-1,2-Dichloroethylene	1,2,4-Trimethylbenzen	2,4-Dimethylpentane	cis-2-Pentene	trans-1,3-Dimethylcyclopentane
Chloroform	sec-Butylbenzen	2,2,3-Trimethylbutane	4-methylpentene-1	trans-1,2-Dimethylcyclopentane
Bromochloromethane	4-Isopropyltoluene	3,3-Dimethylpentane	1-Hexene	Methylcyclohexane
1,1,1-Trichloroethane	1,3-Dichlorobenzen	2-Methylhexane	trans-2-Hexene	Ethylcyclopentane
1,1-Dichloropropene	1,4-Dichlorobenzen	2,3-Dimethylpentane	2-Methylpentene-2	ctc-1,2,4-Trimethylcyclopentane
Carbon tetrachloride	n-Butylbenzen	3-Methylhexane	cis-2-Hexene	ctc-1,2,3-Trimethylcyclopentane
1,2-Dichloroethane	1,2-Dichlorobenzen	3-Ethylpentane	1-Heptene	cct-1,2,4-Trimethylcyclopentane
Benzen	1,2-Dibromo-3-chloropropane	2,2-Dimethylhexane	trans-3-Heptene	trans-1,4-Dimethylcyclohexane
Trichloroethane	1,2,4-Trichlorobenzen	2,5-Dimethylhexane	cis-3-Heptene	1-Ethyl-1-Methylcyclopentane
1,2-Dichloropropane	Hexachlorobutadiene	2,2,3-Trimethylpentane	trans-2-Heptene	trans-1,2-Dimethylcyclohexane
Bromodichloromethane	Naphthalene	2,4-Dimethylhexane	cis-2-Heptene	ccc-1,2,3-Trimethylcyclopentane
Dibromomethane	1,2,3-Trichlorobenzen	2,3-Dimethylhexane	1-Octene	Isopropylcyclopentane
cis-1,3-Dichloropropene		2-Methylheptane	trans-2-Octene	cis-1,2-Dimethylcyclopentane
Toluene		4-Methylheptane	cis-2-Octene	n-propylcyclopentane
trans-1,3-Dichloropropene		3-Methylheptane	1-Nonene	ccc-1,3,5-Trimethylcyclohexane
1,1,2-Trichloroethane		3-Ethylhexane	trans-3-Nonene	1,1,4-Trimethylcyclohexane
1,3-Dichloropropane		2,5-Dimethylheptane	cis-3-Nonene	ctt-1,2,4-Trimethylcyclohexane
Tetrachloroethane		3,5-Dimethylheptane(D)	trans-2-Nonene	ctc-1,2,4-Trimethylcyclohexane
Dibromochloromethane		3,3-Dimethylheptane	cis-2-Nonene	1,1,2-Trimethylcyclohexane
1,2-Dibromoethane		3,5-Dimethylheptane(L)	1-Decene	Isobutylcyclopentane
Chlorobenzen		2,3-Dimethylheptane		Isopropylcyclohexane
1,1,1,2-Tetrachloroethane		3,4-Dimethylheptane(D)		n-Butylcyclopentane
Ethylbenzen		3,4-Dimethylheptane(L)		Isobutylcyclohexane
m-Xylene		2-Methyloctane		t-1Methyl-2-Propylcyclohexane
p-Xylene		3-Methyloctane		t-1Methyl-2(4MP)Propylcyclopentane
o-Xylene		3,3-Diethylpentane		
Styrene		2,2-Dimethyloctane		
Isopropylbenzen		3,3-Dimethyloctane		
Bromofom		2,3-Dimethyloctane		
1,1,2,2-Tetrachloroethane		2-Methylnonane		
1,2,3-Trichloropropane]		3-Ethyloctane		
n-Propylbenzen		3-Methylnonane		

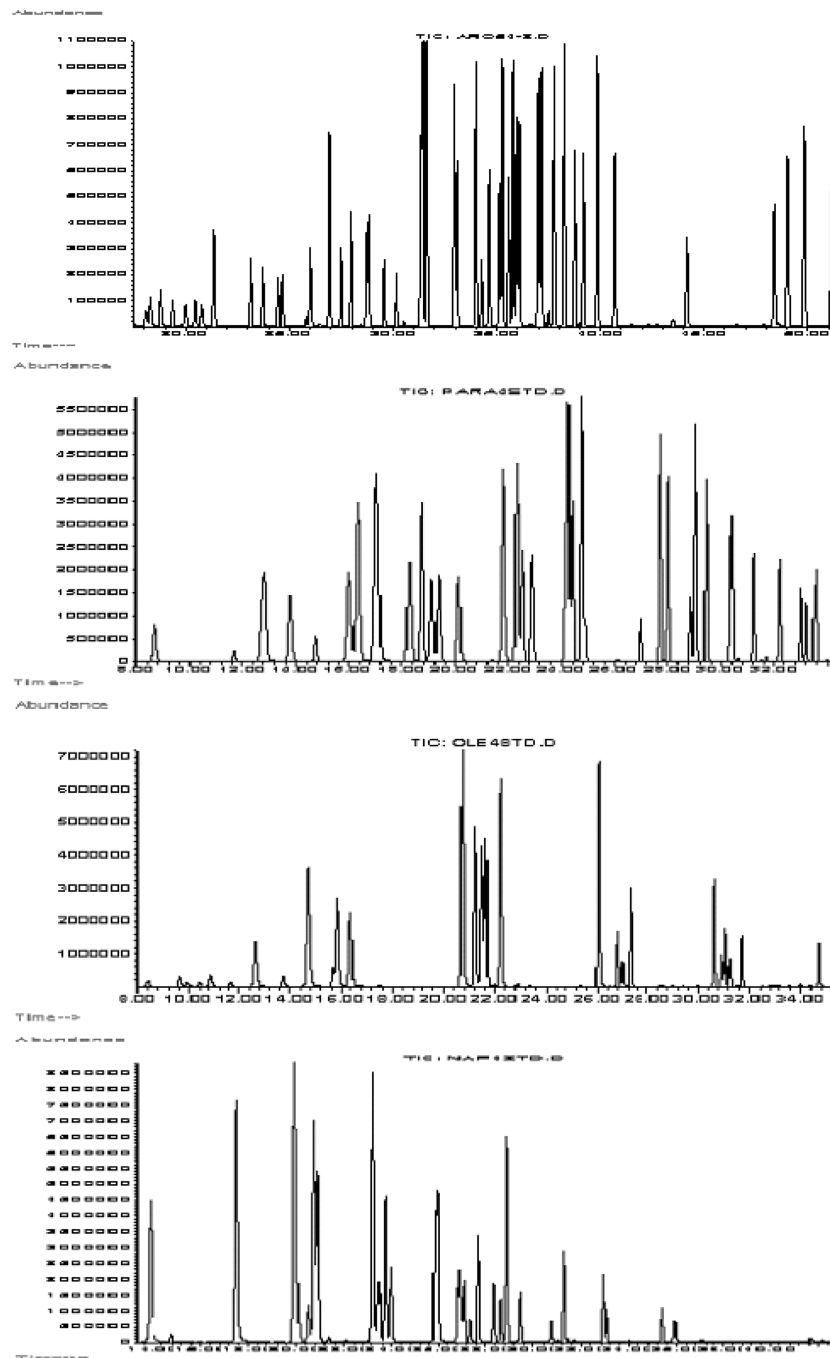


Fig. 5. Total ion chromatogram of HAPs by GC/MS.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비교지역 일반 대기 중 HAPs 농도

비교지역의 일반 대기의 시료는 겨울(2월), 봄(5월), 여름(8월), 가을(10월)에 부경대학교 지점에서 1일 2시

간 간격으로 채취하여 분석한 일반 대기 중 HAPs 중 방향족 화합물의 계절별 농도를 평균한 일평균 값을 Table 3에 나타내었다.

분석 대상 화합물 54종 중 S/N(signal/noise ratio)비가 3이상으로 검출된 화합물은 BTEX 화합물을 중심

으로 총 12종의 화합물이 확인되었으며, 계절적 특성을 보면, 방향족 화합물의 총 농도는 봄철이 41.1 ppb로 가장 높게 나타났으며, 겨울철이 17.46 ppb, 여름철 5.55 ppb, 가을철 2.45 ppb로 봄 > 겨울 > 여름 > 가을의 순으로 확인되었다.

HAPs의 개별 항목 중 toluene과 n-butylbenzene을 제외한 모든 항목에서 봄철 기간에 채취한 농도가 크게 높은 것으로 나타났다. 이들 측정확인 된 화합물 중 총 농도에 대한 BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, m,p,o-xylene)의 농도가 차지하는 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 45%, 100%, 100%, 42%로 42-100%의 비율로 나타났다. 이는 Cheng 등⁴⁵⁾이 Alberta의 Edmonton 지역을 downtown과 industrial로 나누어 92년 겨울부터 93년 가을까지 2년에 걸쳐 대기 중의 농도를 조사한 결과에서도 방향족 탄화수소의 계절적 변화 중 봄철의 농도가 가장 높은 것으로 보고하였다. 국내의 연구에서도 봄, 겨울, 여름, 가을 순으로 농도가 저하되는 것으로 보고하고 있다.³²⁾ 특히, 겨울철 및 초봄의 경우에는 난방의 연료연소로 인하여 발생량이 증가할 가능성 및 대기역전현상의 기상 조건의 영향으로 HAPs의 표층대기 중의 정체로 대기 중 농도를 상승시키는 요인이 되는 것으로 지적하고 있다.³⁵⁾

3.2. 폭죽놀이 중의 해수욕장 대기 중 HAPs 농도

폭죽의 폭발연소에 의해 생성된 가스가 주변으로 확산회석되어 해운대 해수욕장의 대기 중에 존재하는

Table 3. Seasonal concentration of aromatic compounds in the HAPs

Aromatic compounds	Spring (ppb)	Summer (ppb)	Autumn (ppb)	Winter (ppb)
Benzene	2.50	1.70	N.D.*	0.84
Toluene	5.99	2.43	1.57	7.25
Ethylbenzene	9.80	0.39	0.25	1.19
m,p-Xylene	8.88	0.45	0.34	1.82
Styrene	1.94	0.11	N.D.*	1.18
o-Xylene	6.27	0.28	0.20	1.45
Bromobenzene	N.D.*	N.D.*	N.D.*	N.D.*
n-Propylbenzene	0.90	0.03	N.D.	0.62
1,2,4-Trimethylbenzene	4.80	0.16	0.09	2.82
tert-Butylbenzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
sec-Butylbenzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
n-Butylbenzene	N.D.	N.D.	N.D.	0.28
Sum	41.1	5.55	2.45	17.5
BTEX	33.4	5.25	2.36	12.6

*not detected.

HAPs 농도를 방향족 화합물, 이소파라핀계 화합물, 올레핀계 화합물, 나프텐계 화합물 등 화합물의 구조에 따라 나누어 각각 분석하여 Table 4에 나타내었다.

야간의 폭죽놀이에 의하여 발생된 대기 중 HAPs 중 가장 높게 나타난 화합물은 dichloromethane으로 476 ppb로 확인되었으며, Benzene은 690 ppb, Toluene은 557 ppb 순으로 확인되었으며, 다른 화합물들에 비해 상당히 높은 수준으로 검출되었다. 그 외에 나머지 화

Table 4. Concentrations of HAPs in haeunde beach air of during the firework

Aromatic compounds	ppb	Isoparaffinic compounds	ppb
Dichloromethane	476	2-Methylheptane	N.D.
Benzene	690	3-Methylheptane	N.D.
Toluene	557	2-Methyloctan	N.D.
Ethylbenzene	6.05	3-Methyloctan	N.D.
m,p-xylene	4.66	Sum	-
O-xylene	3.58	Olefinic compounds	ppb
Styrene	9.84	1-Pentene	41.1
Isopropylbenzene	0.33	1-Heptene	12.2
n-Propylbenzene	0.93	1-Decene	8.56
1,3,5-Trimethylbenzene	1.04	Sum	61.9
1,2,4-Trimethylbenzene	3.27	Naphthenic compounds	ppb
1,4-Dichlorobenzene	1.51	Methylcyclopentane	9.90
Naphthalene	1.49	Methylcyclohexane	0.68
1,2,3-Trichlorobenzene	N.D.	t-1-Methyl-2-(4MP)cyclopentane	0.05
Sum	1760	Sum	10.6

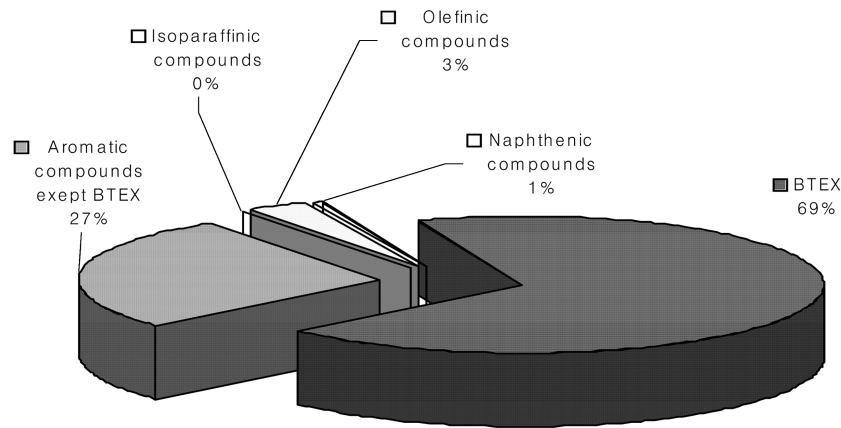


Fig. 6. Percent of each compounds in the beach.

합물은 미량 농도의 수준을 나타내었다.

화합물별 HAPs농도는 방향족 화합물이 1760 ppb, 올레핀계 화합물 61.9 ppb, 나프텐계 화합물 10.6 ppb로 나타났으며 이소파라핀계 화합물은 검출 되지 않았다. BTEX를 제외한 방향족 화합물의 농도가 전체 HAPs 농도의 27%, BTEX 농도는 전체의 69%로 높은 비율을 차지하는 것을 Fig. 6에 나타낸 결과에서 알 수 있다.

3.3. 폭죽의 폭발연소실험에 의한 후생가스 중 HAPs 발생량

밀폐 된 장치에서 단위폭죽이 연소할 때 발생하는 후생가스 중에서 검출된 HAPs는 총 48종으로 확인되었으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다.

방향족 화합물인 Dichloromethane은 2877 ppb, trans-1,2-Dichloroethylene 2005 ppb, 1,1-Dichloroethane 1106 ppb, Benzene 91361 ppb, Toluene 6955 ppb, Ethylbenzene 818 ppb, m,p,o-Xylene 1184 ppb, Styrene 2134 ppb로 ppm 단위 수준으로 매우 높은 농도로 확인되었다. 이소파라핀계 화합물 중 3-Methylpentane이 26.6 ppb, 올레핀계 화합물 중 1-Pentene 43.3 ppb로 다른 나머지 화합물과 비교하여서는 높았다.

Table 5에서 알 수 있듯이 폭죽의 폭발연소의 후생가스에서 발생하는 HAPs 중 방향족 화합물은 109472 ppb로 폭죽의 폭발연소의 영향을 받은 대기 중 농도인 1755 ppb의 약 60배에 이르며, 해수욕장 대기에서 N.D.였던 이소파라핀계 화합물의 농도는 26.7 ppb, 올레핀계 화합물은 61.9 ppb의 약 2배인 142 ppb로 검

출되었다.

반응기 내에서의 HAPs 총 농도 중 BTEX 화합물이 차지하는 농도는 98%로 아주 높게 나타난 것을 Fig. 7에서 알 수 있으며, 그 외의 방향족 화합물의 발생량은 낮았으며, 또한, 이소파라핀계, 올레핀계, 나프텐계 화합물의 발생량도 낮아 BTEX가 지배적으로 이들 세 가지 화합물 군의 발생량은 미미한 결과를 나타내었다.

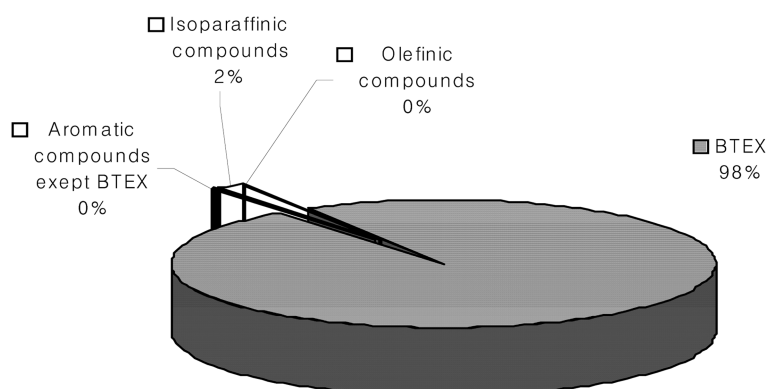
한편, 폭죽놀이를 하고 있는 해운대 해수욕장의 대기 중 농도와 반응기내에서의 농도를 비교한 결과를 Fig. 8에 나타내었으며, 이 결과를 보면, 폭죽 후생가스의 영향을 받은 해운대 해수욕장의 대기 중 HAPs 농도는 모든 화학종 군에서 주변 공기의 희석의 영향으로 10 배정도의 희석효과가 발생하게 되나, 폭죽의 폭발 연소 가스에 영향을 받은 해운대 해수욕장에서의 대기 중의 HAPs 농도는 일반 비교지점의 대기 중 농도수준과 비교하면 최대 300배의 농도 수준차이가 큰 것으로 나타나, 야간의 해운대 해수욕장에서의 일시적인 HAPs의 호흡에 의한 섭취량이 일반 대기에서의 섭취량보다 300 배의 영향이 클 수 있는 가능성을 나타내는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 폭죽의 시판 및 사용에 의한 폭발연소에 의해 발생한 유해대기오염물질(HAPs)의 발생의 정량적 자료를 확보하고, 폭죽 후생가스의 발생에 의한 환경상의 영향과 인체의 건강 및 안전 관리에 대한 대책을 수립하기 위한 과학적 기초자료의 확보를 위하여 실시

Table 5. Concentrations of HAPs in the squib reactor.

Aromatic compounds	ppb	Isoparaffinic compounds	ppb
Dichloromethane	2877	3-Methylpentane	26.59
trans-1,2-Dichloroethylene	2005	2,4-Dimethylhexane	0.065
1,1-Dichloroethane	1106	Sum	26.66
Chloroform	6.085		
Benzene	91360	Olefinic compounds	ppb
Trichloroethylene	26.21	3-Methyl-1-butene	14.71
Toluene	6954	1-Pentene	43.29
Chlorobenzene	284.0	2-Methyl-1-butene	19.08
Ethylbenzene	818.4	cis-2-Pentene	19.44
m,p-Xylene	484.8	2-Methyl-1,3-butadiene	11.34
o-Xylene	699.2	1-Hexene	18.42
Styrene	2133	trans-2-Hexene	2.762
Isopropylbenzene	22.13	2-Methylpentene-2	0.326
n-Propylbenzene	57.26	cis-2-Hexene	0.108
1,3,5-Trimethylbenzene	28.45	1-Heptene	2.304
2-chlorotoluene	1.135	trans-3-Heptene	0.205
tert-Butylbenzene	0.000	trans-2-Heptene	0.128
1,2,4-Trimethylbenzene	99.76	1-Octene	2.449
sec-Butylbenzene	1.403	1-Nonene	2.604
p-Isopropyltoluene	41.34	cis-2-Nonene	0.283
1,3-Dichlorobenzene	10.82	1-Decene	4.804
1,4-Dichlorobenzene	1.047	Sum	142.3
n-Butylbenzene	24.31		
1,2-Dichlorobenzene	0.696	Naphthenic compounds	ppb
1,2,4-Trichlorobenzene	2.100	Methylcyclopentane	0.792
Naphthalene	422.8	trans-1,3-Dimethylcyclopentane	2.245
1,2,3-Trichlorobenzene	2.260	cct-1,2,4-Trimethylcyclopentane	3.392
Sum	109500	Sum	6.429

**Fig. 7.** Percent of each categories at the firework.

되었다.

사람들이 단순히 오락으로 즐기는 폭죽이 폭발연소 하면서 발생하는 가스 중에 건강상 유해한 유해대기오

염물질(HAPs)이 다량 함유되어 있을 우려가 있으며, 실험 군으로는 폭죽놀이 행해지고 있는 하절기 행락객이 많은 해운대 해수욕장의 대기과, 또한 대조군으로

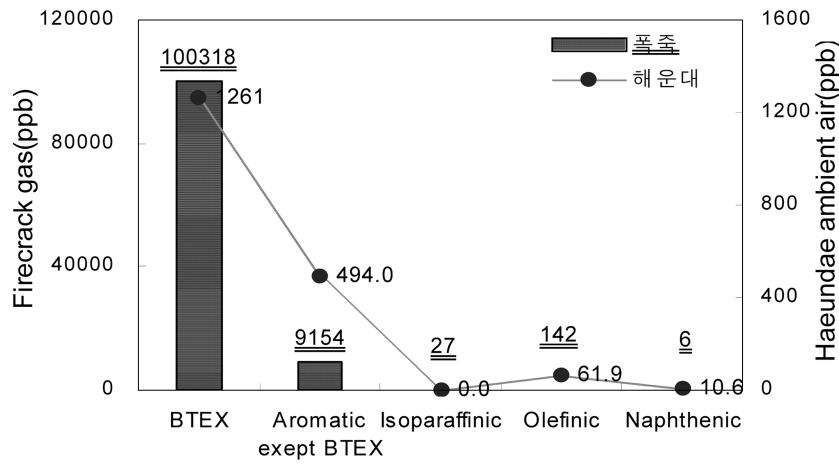


Fig. 8. Comparison between concentrations of each compound at firework and in beach.

는 HAPs에 관련된 특별한 오염원이 없는 일반 대기 부경대학교를 선택하여 시료를 채취하여 분석하였다.

폭죽의 폭발연소의 과정에서 발생하는 유해대기오염 물질(HAPs)의 정량적 평가를 위하여 폭발 반응장치를 고안제작하여 일반적으로 많이 시판되어 사용되는 각 폭죽의 폭발연소 후의 폭죽 후생가스 중의 유해대기오염물질(HAPs) 발생농도 수준과 특성을 평가하여 다음과 같은 결과를 도출하였다.

1) 일반 대기 중의 방향족 화합물의 농도 수준은 봄에 41.1 ppb, 여름 5.55 ppb, 가을 2.45 ppb, 겨울 17.5 ppb로 나타나 봄 > 겨울 > 여름 > 가을 순으로 농도가 저하되는 것으로 조사되었다. 실험군인 해운대 해수욕장 대기와 비교할 대조군(여름철 일반 대기)의 개별 항목 수준을 살펴보면, Benzene 1.70 ppb, Ethylbenzene 0.39 ppb, m,p,o-Xylene 0.73 ppb, Styrene 0.11 ppb 등으로 나타났으며, 검출된 방향족 화합물의 전체 농도에 대한 BTEX 농도 비는 42-100%이다.

2) 폭죽 후생가스의 영향을 받고 있는 해운대 해수욕장의 야간 대기 중의 HAPs 수준은 1827 ppb이고, 이중 방향족 화합물은 1755 ppb, 이소파라핀계 화합물은 N.D., 올레핀계 화합물은 61.9 ppb, 나프텐계 화합물은 10.6 ppb로 각각 나타났으며, 전체 농도값의 69%를 BTEX화합물이 차지하였다. 개별 항목에서 dichloromethane이 476 ppb, benzene이 690 ppb, toluene이 557 ppb로 매우 높게 나타났고, 대조군 대기 시료와 비교하여 최대 400배 이상(Benzene), 최소 10배 이상(m,p-Xylene) 높았다. 이러한 결과는 폭죽 연소에 의한 대기 오염의 영향이 큰 것으로 확인되었다.

3) 개개의 폭죽에서 폭발연소를 통하여 발생될 수 있

는 후생가스 중 HAPs 농도 수준을 조사하기 위해 밀폐된 폭발 반응장치의 내부 공간 속에 단위폭죽을 연소시켜 분석한 결과, 총 HAPs 농도는 1260.9 ppb, 이중 방향족 화합물 109472.4 ppb, 이소파라핀계 화합물 26.7 ppb, 올레핀계 화합물 142.3 ppb, 나프텐계 화합물 6.429 ppb로 검출되었다.

또한 HAPs 총농도의 98%를 BTEX가 차지하고 있어 방향족 화합물의 농도가 다른 세 화합물을 무시할 수 있을 정도(실험군의 1700배 이상, 대조군의 약 20000배)로 크게 나타났으며, dichloromethane은 2877 ppb, trans-1,2-dichloroethane은 2005 ppb, 1,1-dichloroethylene은 1106 ppb, benzene은 91360 ppb, toluene은 6955 ppb, m,p,o-xylene은 1184 ppb이고, 실험군에 대해 최대 200배 이상(styrene), 최소 12배 이상(toluene) 높으며, 대조군에 대해 최대 50000배 이상(benzene), 최소 600배 이상(1,2,4-trimethylbenzene) 높았다.

이러한 결과로 볼 때 폭죽 연소에 의해 생성된 HAPs는 대기오염물질의 계절성을 가지는 주요 배출원 중의 하나이며, 폭죽이 사용되는 공공장소를 찾는 사람들의 건강에 상당히 유해한 영향을 미칠 수 있는 가능성이 높은 것으로 사료되므로, 이에 대한 유해성 평가가 향후 실시될 필요성이 있는 것으로 판단된다.

4) 공공장소에서의 폭죽 사용에 대해 규제단속을 할 수 있는 현행법에는 경범죄처벌법과 총포도검화약류 등 단속법이 있으나 폭죽이 일개 오락으로 사용되고, 오염물질 배출여부의 객관적 확인이 이루어지지 못한 상황과 범조항 상의 문제로 인해 강력한 처벌을 하기에 어려움이 따르고 있다. 그러나 본 연구에서 폭죽을 통한

유해대기오염물질 배출여부를 확인하게 되어, ㉠ 경범 죄처벌법의 대상 신설을 통한 단속근거를 마련할 수 있는 계기가 확보되었으며, ㉡ 총포도검화약류 등 단속법 변경을 통한 단속 근거와, ㉢ 장난감 꽃볼류 판매에 대한 신고조항 신설의 적절한 규제 조치 등에 대하여 「경범죄처벌법」 50호(총포 등 조각장난)에 이어 [어려 사람이 모이거나 다니는 곳에서 장난감 꽃볼류를 사용한 사람]을 51호로써 신설토록하고, 총포도검화약류 등 단속법 第3條(적용의 배제)에 제6조, 제 8조를 삭제하고, 그 자리에 장난감용 꽃볼류 판매업을 영위하고자 하는 사람은 판매소마다 행정자치부령이 정하는 바에 의하여 판매소의 소재지를 관할하는 경찰서장에게 신고를 하게 하는 조항을 신설토록 할 필요가 있다.

이는 폭죽의 다량 사용이 테러 등의 악용의 소지를 무시 할 수 없으므로 판매량 및 구매자의 신원확인구 구매량 확인을 병행하여, 법적인 안전장치와 더불어 유통경로 파악의 근거를 마련해 나갈 필요가 있는 것으로 사료된다.

이와 같은 관련 조치의 효과는 폭죽의 수량 확보로 테러 등의 무기로서의 악용을 미연에 방지할 수 있을 뿐만 아니라 환경문제로서의 유해대기오염물질의 환경영향 및 수입에 의해 발생하는 최종 폐기물의 발생과 방치의 문제를 억제하는 효과를 달성할 수 있을 것으로 판단된다.

또한 시민 건강영향의 위해성 방지를 할 수 있는 폭죽 시판 및 사용에 대한 규제방안을 제시하였으며, 이와 관련한 단속 및 수입량 등의 자료를 지속적으로 모니터링을 통한 데이터베이스화하여 향후 안전성 관리를 위한 위험요소의 변화추이에 대한 지속적인 관리의 체계화 구축의 필요성이 요구되었다.

참고문헌

1. Summerhays, J., Evaluation of risks from urban air pollutants in the southeast Chicago area, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **1991**, 41, 844-850.
2. Levin, A., D.B. Fratt, A. Leonard, R. J. F. Bruins, and L. Fradkin, Comparative analysis of health risk assessment for municipal waste combustors, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **1991**, 41, 20-31.
3. Hodgson, A.T., K. Garbesi, R.G. Sextro and J.M. Daisey, Soil-gas contamination and entry of volatile organic compounds into a house near a landfill, *J. Air waste Manage. Assoc.*, **1992**, 277-283.
4. Brian D. Eitzer, Emission of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities, *Environmental Science and Technology*, **1995**, 29(4), 896-902.
5. 일본환경청, 平成17年度地方公共等における有害大汚染物質モニタリング調査結果について, **2006**.
6. US EPA, National Air Quality and Emissions Trends Report, **1998**, 454/R-00-003., **2000**. 69-90.
7. 환경부고시 (제2001-36호).
8. 환경부, 대기오염물질의 위해성평가 및 관리기술., **1997**, 215-335.
9. Thomas Schmitz, Dieter Hassel, Franz-Josef Weber, Determination of VOC-components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars, *Atmospheric Environment*, **2000**, 34, 4639-4647.
10. Roche, A., Thevenet, R., Jacob, V., Kaluzny, P., Ferrari, C., Baussand, P., and Foster, P., Performance of a thermally desorbable type-tube diffusive sampler for very low air concentrations monitoring. *Atmos. Environ.*, **1999**, 33, 1905-1912.
11. Shigehisa Uchiyama, Masae Asai, and Shuji Hasegawa, A sensitive diffusion sampler for the determination of volatile organic compounds in ambient air *Atmospheric Environment*, **1999**, 33, 1913-1920.
12. Hsien-Wen Kuo, Hsien-Chi Wei, Chiu-Shong Liu, Yin-Yin Lo, Wen-Chin Wang, Jim-Shoung Lai and Chang Chuan Chan, Exposure to volatile organic compounds while commuting in Taichung, Taiwan, *Atmospheric Environment*, **2000**, 34, 3331-3336.
13. Balázs Tolnai, András Gelencsár, Csilla Gél and József Hlavay, Evaluation of the reliability of diffusive sampling in environmental monitoring *Analytica Chimica Acta.*, **2000**, 408, 117-122.
14. Lioy, P.J., J. M. Daisey, Airborne toxic elements and organic substances, *Environmental Science and Technology*, **1986**, 20(1), 8-14.
15. Hisham, M.W., and D. Grosjean, Methylchloroform and tetrachloroethylene in southern California, 1987-1990, *Environmental science and Technology*, **1991**, 25(11), 1930-1936.
16. Brodzinsky, R. and H.B. Singh, Volatile organic chemicals in the atmosphere: An assessment of available data, *Environmental science research laboratory*, **1983**, U.S EPA-600/3-83-027(a).
17. U.S. EPA., Cancer Risk from Outdoor Exposure to Air Toxics. U.S. EPA OAQPS, Research Triangle Park, North Carolina, USA., **1990**.
18. U.S. EPA., Ranking of pollutants with respect to human health, Technical Background Document to support Rulemaking Pursuant to Clean Air Act

- Section 112(g), US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC., **1994**.
19. Norback D., G. Wieslander, and C. Edling, Occupational exposure to volatile organic compounds (VOCs), and other air pollutants from the indoor application of water-based paints. *The Annals of Occupational Hygiene*, **1995**, 39(6), 783-794.
 20. 김미경, 박연신, 정용, VOCs 측정 및 VOCs가 인체에 미치는 영향에 관한 연구 -우리나라 6개 대도시 수도 중 THMs 분석, 한국분석과학회지, **2000**, 13(1), 55-65.
 21. IRIS (Integrated risk information system), U.S. EPA, Guideline for carcinogen risk assessment, **1986**.
 22. Lance A. Wallace, Edo D. Pellizzari, Ty D. Hartwell, Charles M. Sparacino, Linda S. Sheldon and Harvey Zelon, Personal exposures, indoor-outdoor relationships, and breath levels of toxic air pollutants measured for 355 persons in New Jersey, *Atmospheric Environment*, **1985**, 19(10), 1651-1661.
 23. Rinsky RA, Smith AB, Hornung R, et al. Benzene and leukemia, An epidemiological risk assessment, *N Engl. J. Med.*, **1987**, 316(17), 1044 -1050.
 24. Wong O., An industry wide mortality study of vhemical workers occupationally exposed to benzene. II. Dose-response analysis. *Br. J. Ind. Med.*, **1987**, 44(6), 382-395.
 25. Kim Y., Jung K., Hwang T. et al., Hematopoietic and reproductive hazards of Korean electronic workers exposed to solvents containing 2-bromopropane. *Scad J. Work Environ Health*, **1996**, 22, 387-391.
 26. Derwent R.G., M.E. Jenkin, S.M. Saunders, and M.J. Pilling, Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest europe calculated with a master chemical mechanism. *Atmospheric Environment*, **1998**, 32(14/15), 2429-2441.
 27. Leggett, S., Forecast distributions of species and their atmospheric reactivities for the U.K. VOC emission inventory, *Atmospheric Environment*, **1996**, 30(2), 215-226.
 28. Weinstock B., Carbon monoxide, *Trsidence Time in the Atmosphere. Science*, **1969**, 166, 224.
 29. 青木祥市, 玉 坤, 花井 義道, 韓 英鎬, 携帶型 GC自動分析装置による 韓國 大氣汚 染の連續測定. 横浜國立大學環境研紀要, **1989**, 16, 23-28.
 30. 옥근, 문효방, 이동인, 한영호, 도시대기 중 방향족 휘발성 유기화합물의 농도변화와 상관성에 관한 연구. 한국환경분석학회지, **1998**, 1(1), 41-50.
 31. 나광삼, 김용표, 김영성, 서울 대기 중에서 C2~C9 휘발성유기화합물의 농도, 한국 대기보전학회지, **1998**, 14(2), 95-105.
 32. 이용기, 정주용, 임홍빈, 김주열, 경기도 환경대기 중 휘발성 유기화합물의 농도특성에 관한 연구, 한국환경 분석학회지, **1999**, 2(4), 261-266.
 33. 김영민, 박상근, 백성욱, 대구지역 일반 실내 환경 중 VOCs 농도. 대한환경공학회지, 추계학술연구발표회 논문 초록집, **1995**, 348-351.
 34. 백성욱, 황윤정, 김영민, 황승만, 박상근, 송희봉, 대구 지역 공중이용시설의 실내 공기 질 특성에 관한 연구- 휘발성유기화합물질 중심으로, 대한환경공학회지, **1999**, 21(5), 69-885.
 35. 부산광역시, 부산광역시 대기환경 실천계획, **2002**.
 36. 한국소비자보호원, <http://www.cpb.or.kr/>
 37. Michael A. Greene and James Joholske, 2003 Fireworks annual report; Fireworks-related deaths, emergency department-treated injuries, and enforcement activities duringn 2003, U.S. Consumer Product Safety Commission., **2004**.
 38. <http://www.gi.cnpolice.go.kr/>
 39. <http://www.npa.go.kr/>
 40. U.S. EPA, Method TO-17, Determination of VOCs in ambient air using active sampling onto sorbent tubes, **1997**.
 41. U.S. EPA, Method TO-14A, Determination of VOCs in ambient air using specially prepared canisters with subsquent analysis by GC, 2nd Edition., **1997**.
 42. 加藤龍夫, 石黒智彦, 重田芳廣, 臭の機器測定, **1989**.
 43. Dewulf J., and H.Van Langenhove., Anthropogenic volatile organic compounds in ambient air and natural water: A review on recent developments of analytical methodology, performance and interpretation of field measurements. *Journal of Chromatography A.*, **1999**, 843, 163-177.
 44. Bianchi, A.P. and Varney, M.S., Sampling and analysis of volatile organic compounds in estuarine air bu gas chromatography and mass spectrometry. *J. of Chromatography*, **1993**, 643, 11-23.
 45. Cheng L., L. Fu, R.P. Angle, and H.S. Sandhu, Seasonal variations of volatile organic compounds in edmonton, alberta. *Atmospheric Environment*, **1997**, 31(2), 239-246.