

E-4

서울 대기 중에서 C₂~C₉ 휘발성 유기화합물의 농도 평가

Evaluation of Concentrations of C₂~C₉ Volatile Organic Compounds in Ambient Air in Seoul

나광삼, 김용표, 김영성, 김태양

한국과학기술연구원 지구환경연구센터

1. 서론

지금까지의 광화학 스모그에 대한 연구는 오존 농도 분석과 입자 중의 수용성 이온 성분 분석이 대부분이었다. 광화학 스모그를 연구하기 위해서 필수적인 대기 중의 유기화합물의 종류와 그 농도에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 또한, 대기중의 유기화합물의 종류와 농도에 대한 충분한 정보 없이 효과적인 저감 대책을 수립할 수 없다는 점을 고려할 때, 서울시 대기 중에서 유기화합물의 종류와 농도 자료를 구하는 것은 매우 중요하다.

대기오염 물질 중 많은 위해성 물질이 유기화합물이거나 질소, 산소, 할로젠족 원소가 치환된 유기화합물이다. 한 예로 1990년 미국 청정대기법에서는 188종류의 위해성 대기오염 물질을 규정하고 있는데, 이 중에서 29 종류를 제외한 160 종류가 유기화합물이거나 그 유도체였다 (Kelly *et al.*, 1994). 대기에서 유기화합물의 종류와 농도를 정량적으로 파악하는 것은 인체에 대한 위해성을 평가하는데 있어 매우 중요한 과정이다. 따라서, 한국과학기술연구원 지구환경연구센터에서는 서울 대기에서 유기화합물들의 종류와 농도를 밝히기 위하여 1996년 4월 26일, 8월 17일 그리고 1997년 1월 23일에 서울 시내에 있는 기상청에서 대기 포집을 실시하였다. 측정을 통해 총 9개의 시료를 얻었으며, 측정 결과를 토대로 유기화합물의 구조별, 성분별 일변화와 유해 성분에 대해 살펴 보았다.

2. 측정 및 분석

시료 포집은 내부표면이 매끄러운 니켈과 크롬 산화물 표면 처리가 된 6 L의 스테인레스 스틸 재질의 canister를 사용하였다. 포집유량은 진공펌프 앞에 설치된 유량조절기를 사용하여 10 mL/min 로 설정하였다. 이 포집 장치는 미국 환경보호청 (US EPA)의 대기중 휘발성 및 반휘발성 유기화합물을 포집하는 방법인 TO-14에서 지정된 것으로 (US EPA, 1988), 대부분의 유기화합물에 대해 안정한 것으로 알려져 있다 (Brymer *et al.*, 1996). 측정은 서울시 종로구 송월동에 있는 기상청의 노장에서 실시하였다. 이곳은 교통량이 많은 서울 중심지의 8차선 중심 도로에서 약 300 m 떨어진 곳이다. 포집시 포집구의 높이는 지면 위 약 1.5 m로 하였다. 이 측정은 1996년 4월부터 1997년 1월 까지 걸쳐 세차례 실시하였다. 유기화합물 농도의 전반적인 추이를 살펴보기 위해 이른 아침, 이른 오후 그리고 늦은 오후에 각각 두 시간씩 대기 시료를 포집하였다.

분석은 미국 AAtm AA, Inc.에서 수행하였으며, 1996년 시료는 약 170 여 종류, 1997년 시료는 약 100 여종의 유기화합물 성분을 분석하였다. 이 발표에서는 그 중 C₂~C₉ 의 약 100여종의 유기화합물 성분에 대해 보고하였다.

3. 결과

1996년 4월, 8월 그리고 1997년 1월 서울에서 측정된 유기화합물의 종류별 농도를 표 1에 나타내었다. 8월 측정에서 산화 유기화합물의 농도는 측정 당시 주변에 의한 일시적 오염으로 판단되어 제시하지 않았다.

계절에 관계없이 세 측정일 모두 산화 유기화합물을 제외한 총 유기화합물들의 농도 (C₂~C₉)는 이른 아침에 높고, 이른 오후와 늦은 오후로 갈수록 낮았다. 산화 유기화합물을 제외하고는 전체적인 농도가 일칸, 방향족 화합물, 알켄의 순서로 높았다.

Table 1. Concentrations of VOCs groups (ppbC) measured at Seoul.

	unit : ppbC								
	26 April 1996			17 August 1996			23 January 1997		
	07:30~ 09:30	13:00~ 15:00	17:00~ 19:00	06:40~ 08:40	14:00~ 16:00	17:00~ 19:00	07:25~ 09:25	13:00~ 15:00	17:10~ 19:10
Total Alkanes	309.05	98.36	91.29	519.79	148.88	78.41	467.84	192.10	110.83
Total Alkenes	110.22	34.07	27.32	105.03	39.90	28.56	171.14	53.95	53.69
Total Alkynes	16.86	3.35	3.64	17.57	4.94	4.69	37.73	12.36	9.18
Total Oxy. HC	234.11	476.73	254.16	-	-	-	88.53	49.11	56.07
Aromatics	194.68	123.26	88.34	228.48	112.97	78.91	231.08	107.52	68.54
Napththenes	68.40	78.74	49.44	69.19	30.12	20.79	34.96	20.27	19.45
Total Identified	937.97	816.56	516.47	-	-	-	1031.28	435.30	317.76
Total VOC	1137.40	969.80	644.03	-	-	-	1031.28	435.30	317.76

대기 중의 산화 유기화합물은 생물학적 배출 (biogenic source)을 제외하면, 대부분 연소 과정에서 직접 배출되거나 대기 중의 산화 반응에 의해 생성되는 것으로 알려져 있다 (Nriagu and Simmons, 1994). 표 1의 4월 결과에서 보는 바와 같이 반응성이 높은 알켄과 방향족 탄화수소의 농도가 오후 시간대에 감소한 반면, 산화 유기화합물의 농도는 혼합고의 상승에 의한 희석 효과에도 불구하고 이른 아침보다 오후에 더 높았다. 이는 광화학 반응이 산화 과정이라는 관점에서 볼 때, 측정 일에 광화학 반응에 의한 산화 유기화합물 생성이 오후 농도 상승에 영향을 준 것으로 보인다. 반면, 측정 당시 흐렸던 1월의 경우 산화 유기화합물의 농도는 맑았던 4월의 경우와는 반대로 오후 시간대에 감소하였다. 이러한 현상은 산화 과정이 흐린 날 보다는 맑은 날에 더 활발하기 때문으로 보인다.

서울 대기에서 유기화합물의 종류별 평균 농도는 알칸의 경우 프로판, 알켄은 에틸렌, 알킨은 아세틸렌, 그리고 방향족은 톨루엔이 가장 높았다. 이들은 주로, 자동차 배출원, 가솔린 증발 성분, LPG, 또는 용매 증발 성분들이다. 프로판 농도는 1월, 8월, 4월 순서로 높았으며, 부탄 농도는 8월, 1월, 4월 순서로 높았다. 이들 성분들의 농도는 서울에서의 소비량, 소비형태와 밀접한 관계가 있었으며 (나광삼 등, 1997), 외국 도심과 비교하여 높은 수준이었다. 유기화합물의 반응성과 대기 농도 사이의 관계를 살펴보기 위해 자동차의 주 배출원으로 구성된 에틸렌/아세틸렌 과 프로필렌/아세틸렌 비율 맑은 4월, 8월, 그리고 흐린 1월에 대해 계산하여 보았다. 광화학 반응 관점에서 보았을 때, 두 비의 값은 맑았던 여름 (8월)이 흐렸던 겨울 (1월) 보다 낮아야 하나, 그 반대 현상을 보였다. 위의 결과들은 시료 9개만을 기초로 해석된 것이므로 일반화하기 어렵다. 결과에 대한 신뢰성을 뒷받침 하기 위해서는 보다 많은 자료가 필요할 것으로 본다.

4. 참고문헌

- 나광삼, 김용표, 김영성 (1997) 서울 대기 중에서의 C_2-C_9 휘발성 유기화합물 농도, 한국대기보존학회, 제출.
- Brymer, D., L. D. Ogle, C. J. Johnes and D. L. Lewis (1996) Viability of using SUMMA polished canisters for the collection and storage of parts per billion by volume level volatile organics, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 188-195.
- Kelly, T. J., R. Mukund, C. W. Spicer and A. J. Pollack (1994) Concentrations and transformations of hazardous air pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 378A-387A.
- US EPA (1988) Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, EPA/600/4-89/017, research triangle park, USA.
- Nriagu, J. O. and M. S. Simmons (1994) *Environmental oxidants*, Wiley-interscience publication.