

**PA20) ON-line System을 이용한 오존 Precursor의 거동에 대한
연구**

**Studies on the Variation of the Ozone Precursors
using On-Line Air Monitoring System**

조석주, 윤중섭, 여인학, 이민환, 김민영, ¹⁾김신도
서울시보건환경연구원, ¹⁾서울시립대학교

1. 서 론

최근 서울시보건환경연구원에서는 국내 최초로 미국의 PAMS(Photochemical Assessment Monitoring Systems) 측정망을 응용한 VOCs 측정망을 구축하여 대기 중 탄화수소를 포함하는 휘발성유기화합물을 측정 운영 중에 있다. VOCs는 그 종류와 발생원이 복잡·다양할 뿐만 아니라 시료의 채집과 분석방법에 여러 가지 기술적인 어려움이 내재한다. 그러나 최근의 VOCs 연구에 대한 국제적인 추세는 환경대기 중에 존재하는 극미량 유기물질의 측정기법이 급속하게 발달함에 따라 종래의 총탄화수소(THC) 혹은 비메탄계 탄화수소(NMHC)의 개념에서 더 나아가 개별적인 VOC를 질에 대한 관리와 연구가 권장되는 상황이다. 이러한 물질에 대한 거동과 유해성에 대한 정확한 이해가 뒷받침되지 않은 상황에서 이들을 규제한다는 것은 과학적으로 무의미하다는 현실적인 인식에 근거한다고 볼 수 있겠다. 따라서 서울시에서는 오존생성에 깊이 관여하는 VOCs에 대해 실시간으로 분석하여 on-line을 통해 자료를 확인할 수 있는 체계를 구축하고 있으며, 일부 VOC 측정망은 다소의 시행착오를 거쳐 중앙상황실로 직접 자료가 수신되는 체계를 구축하였다. 이 중 일부 측정망을 중심으로 56종의 VOCs를 측정하여 화학적인 특성, 시간적인 특성을 평가하고, POCP를 고려한 기여도도 평가하고자 하였다.

2. 연구방법

본 연구에 사용된 기기로는 Air Server 및 TD(열탈착장치)는 Markes사, GC는 CP-3800(Verian사)을 연결한 on-line장비를 사용하였으며, 실시간으로 대기를 포집하여 VOCs를 분석하는 system이며, TD는 Standby Mode(carrier gas가 TD에서 GC로) → Leak Test(기기의 leak 유무를 검사) → Prepurge(시료 주입구와 cold trap 사이 구간에 새로운 시료를 채워 주기 위한 시간, 약 1분) → Sampling(15mL/min로 40분, 총 600mL의 대기 시료를 cold trap에 농축) → Trap Purge(cold trap의 온도를 올리기 전, -15°C 상태에서 남아 있는 O₂와 수분을 제거하기 위함) → Trap Heat(농축시료 600mL를 interface를 통해 GC에 직접 전달)를 통해 GC에서 분석하는 단계로 나눌 수 있다. 시료 중에 존재하는 수분은 Nafion Dryer를 사용하여 제거하였다. 이 Dryer는 진조공기 250mL/min의 유속으로 시료의 반대 방향으로 흘러 보내 시료 속의 수분이 선택적으로 투과막 밖으로 제거하는데 다른 탄화수소 성분들은 농축관에 그대로 도달하나 일부 극성물질들(amine, ketone, alcohol)의 손실되기도 하며 일부 물질(α -pinene, β pinene)은 재배열 되기도 하지만 대기 중의 수분을 85~95%까지 제거 하는 효율이 있으며, 다른 탄화수소들에는 영향이 없는 것으로 알려져 있다³⁾. Nafion Dryer에서 수분 제거 후 20mg의 Carbotrap과 50mg의 Carbosieve S-III로 충진된 Coldtrap에서 -30°C로 40분 농축한 후 60°C/sec로 순간적으로 325°C까지 온도를 올려 Intreface를 통하여 GC로 전달된다. GC에서는 먼저 BP-1 Column에 모든 시료들이 분리되고 다시 혼산보다 가벼운 C₂~C₅류의 물질들은 Alumina Plot Column에서 재분리를 통하여 하나의 FID에서 검출하고, 혼산이 검출되는 시점에서 Dean's Switch에 의해 C₆ 이상의 무거운 탄화수소류들은 다른 FID에서 검출하였다. 정량을 위하여 100ppb의 혼합표준가스를 10ppb로 수분이 첨가되는 희석장치를 통하여 희석하여 3회 이상 측정하여 이를 평균하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 2002년 2월 1일부터 19일까지 19일간 성수동 측정소에서 VOCs의 종류별 농도에서 n-알칸화합물 44%, 방향족 30%, n-알켄 및 알킨화합물 14%, iso-알칸 11%, cyclo-알칸 1%, iso-알켄화합물 0% 순으로 나타났다. iso-알켄의 경우 화합물농도 단위를 ppmC로 하여서 0%이며, ppbC로 환산하면 미량의 농도를 보일 것이다. ppmC로 하는 이유는 다른 기준성 대기오염물질의 단위와 같이 사용하고자 함이다. 이 경향은 2000년 10월에 본 연구원에서 동일한 장비를 이용하여 윤동이 분석한 자료와 비교하면 비슷한 형태를 보이나 n-알켄이 iso-알칸보다 약간 높게 나타났다. 또한 농도 %도 매우 비슷하게 나타나 양재동과 방학동의 VOCs 종류별 분포도는 거의 유사하다.

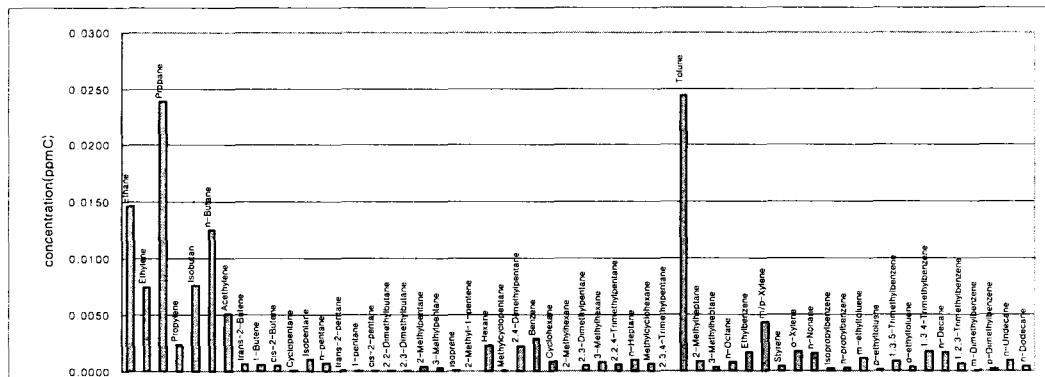


Fig. 1. The mean concentration of VOCs in ambient air

56가지의 VOCs 물질 중 방향족화합물인 톨루엔 0.0243ppmC로 가장 높았으며, 다음으로 포화탄화수소류인 프로판이 0.0238ppmC의 농도를 보였으며, 에탄 0.0146ppmC, 부탄 0.0125ppmC, iso-부탄 0.0076ppmC, 아세틸렌 및 에티렌 0.0075ppmC 순으로 7종의 물질이 전체 VOCs에서 차지하는 비율은 71%로 나타났다. 에탄의 가장 큰 배출원은 천연가스이며, 프로판의 경우에도 역시 천연가스로 나타났다. 부탄류의 경우도 천연가스와 산업공정을 무시할 수 업지만 주로 자동차의 배기ガ스와 휘발유 사용에 기인하며, 알케뉴인 에탄의 경우 주요 배출원은 자동차 배기ガ스이며, 프로판의 경우 산업공정으로부터의 전체의 약 50% 이상이 배출되고 있다. 반면에 아세틸렌은 배출원의 연소에 의한 것으로 자동차 배출의 추적가스로 유용하게 사용할 수 있다고 한다. 본 조사에서 가장 높은 농도를 보였던 톨루엔은 유기용제 43.0%, 자동차 배기ガ스 38.7%, 휘발유 우실 16.3%, 휘발유 증발 1.7%로 자동차 및 유기용제에서 기인한다. 분석된 VOCs에 대한 총량은 0.1318ppmC이며, 같은 장소에서 동시에 시료를 채취하여 분석한 비메탄계 탄화수소(NMHC) 평균농도 총량(0.229ppm)과 비교해 보면 비멘타네 탄화수소 중 약 57%를 VOCs가 차지하는 비율로 볼 수 있으며, 이는 56종의 VOCs 이외에 수 많은 탄화수소류들이 대기 중에 존재하는 것을 의미한다. 또한 ppmC로 환산된 량이므로 실제 농도 비율은 더 적을 것이다.

56개 화합물에 대하여 POCP를 고려한 각각의 화합물에 대한 화학성분 계열비를 산정하였다. 톨루엔 19.09%, n-부탄이 16.96%, 프로판 13.57%, 에틸렌 10.71%, 프로필렌 3.57%, iso-부탄 3.26%, 에탄 2.09%로 올레핀계와 알칸계가 오존 생성 잠재 기여율이 높았다.

참 고 문 헌

- 윤중섭, 김광래, 이상철, 어수미, 김민영, 신재영(2000) 서울지역 휘발성유기화합물의 변동 특성 연구, 보건환경연구원 논문집, 304~309
 대기환경과 휘발성유기화합물질(1998), 한국대기보전학회 측정분석과 위원회
 Mayrsohn, H., H. and J.H. Crabtree(1976), Source reconciliation of atmospheric hydrocarbons, Atmos, Environ, Vol.10
 Nelson, P.F, S.M. Quigley, and M.Y. Smith(1983), Sources of atmospheric hydrocarbons in Signey : a quantitative determination using a source reconciliation technique, Atoms, Environ Vol.17