

환경대기 중 유해성 VOC에 대한 자동연속 측정방법의 성능 최적화에 관한 연구

A Study on the Performance Optimization of a Continuous Monitoring Method for Hazardous VOCs in the Ambient Atmosphere

손은성 · 서영교 · 이동현 · 이민도¹⁾ · 한진석¹⁾ · 백성옥*
영남대학교 환경공학과, ¹⁾국립환경과학원

(2009년 8월 28일 접수, 2009년 10월 29일 수정, 2009년 11월 20일 채택)

Eun-Seong Son, Young-Kyo Seo, Dong-Hyun Lee, Min-do Lee¹⁾,
Jin-Seok Han¹⁾ and Sung-Ok Baek*

Department of Environmental Engineering, Yeungnam University

¹⁾*National Institute of Environmental Research*

(Received 28 August 2009, revised 29 October 2009, accepted 20 November 2009)

Abstract

Recently, there has been a keen demand for real-time automatic monitoring of VOCs not only in Korea but other developed countries. We carried out this study to evaluate and to optimize the performance of a continuous automatic monitoring system for hazardous VOCs (HVOCs) in the ambient atmosphere, using an on-line GC system. The on-line system normally consisted of a Nafion dryer prior to a cold trap of an automatic thermal desorption apparatus and a GC system equipped with two detectors, i.e. PID and ECD. Preliminary tests conducted to check out any contamination of the system revealed an evidence of significant artifact formation of benzene, and it was found that the Nafion dryer (even brand new one) is the source of the benzene artifact. Thus, all the subsequent experiments in this study was carried out inevitably by removing the Nafion dryer.

The on-line GC method was investigated with a variety of QC/QA performance criteria such as repeatability, linearity, lower detection limits, and accuracy. In order to find out the best operating condition for the on-line GC system, three different types (in terms of adsorption strength) of cold trap combinations were tested, i.e. (i) Tenax-TA and Carbopack-B combination (weak and hydrophobic); (ii) Tenax-TA, Carbopack-X and Carboxen-1000 combination (strong and hydrophilic); and (iii) Tenax-TA and Carbopack-X combination (medium and hydrophobic/hydrophilic). The USEPA TO-17 manual method was selected as a reference method to evaluate the performance of the on-line method. A series of experiments revealed that the system performance was superior to others when a cold trap packed with hydrophilic adsorbents (Tenax-TA/Carbopack-X/Carboxen-1000 combination) was used and operated at 25°C. However, the system with a cold trap packed with a combination of Tenax-TA and Carbopack-X is more recommend-

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)53-810-2544, E-mail : sobaek@yu.ac.kr

ed for field applications since the carboxen-1000 adsorbent is too sensitive to water vapor, and hence the performance of the system might be very unstable to humid samples or during rainy days. Furthermore, the precision and accuracy criteria of the Tenax-TA/ Carbopack-X combination were generally compatible with the triple adsorbents cold trap. The continuous automatic monitoring method is, thus, considered very useful to real-time monitoring to understand the variations of VOCs concentrations in ambient air, as it adopts much simpler procedures in sampling, analysis, and data integration steps than manual monitoring methods. However, it should be noted that there is a high possibility of benzene artifacts formation through the Nafion dryer, which is often installed to remove water vapor in air samples before being adsorbed onto the cold trap. Therefore, if a Nafion dryer is used in any studies of monitoring VOCs, the benzene contamination should be carefully examined before carrying out obtaining the data.

Key words : VOCs, Benzene, On-line GC, Adsorbents, NPD, ECD, TO-17, Nafion dryer

1. 서 론

환경대기 중 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, 이하 VOCs)은 대부분 ppb 수준의 낮은 농도로 존재하지만 환경관리 측면에서 이들 물질의 중요성은 매우 크다. VOCs 중 반응성이 강한 물질들은 지표면 오존생성 및 광화학 스모그 발생의 전구물질로 작용하며, 반응성이 낮은 물질들은 대기 중에 오랫동안 존재하여, 성층권의 오존층 파괴와 지구온난화에 관여하기도 한다(Field *et al.*, 1992). 뿐만 아니라 벤젠과 같은 일부 방향족 VOCs와 트리클로로에틸렌과 같은 할로겐화 VOCs는 인체에 직접적으로 유해한 영향을 줄 수 있다(WHO, 2000).

일반적으로 도시 대기환경에서의 유해성 VOCs(Hazardous VOCs, 이하 HVOCs) 농도는 작업환경에 비해 매우 낮은 수준이어서 건강에 직접적으로 영향을 미치는 수준은 아니다. 그러나 저 농도에서도 일반 대중이 이들 물질에 장기간 노출되는 경우에는 만성적 피해를 피할 수는 없을 것으로 예상된다. 특히 벤젠과 같이 역치가 없는 발암성 물질들은 그 농도가 아무리 낮아도 발암위해도가 zero가 되지 않으므로 이들 물질에 대한 상시관측과 관리의 필요성은 더욱 강조되고 있다(WHO, 2000). 이러한 이유에서 이미 1990년대 중반부터 영국과 일본에서는 벤젠 등 주요 VOCs에 대한 대기환경기준을 마련한 바 있다. 우리나라는 현재 벤젠과 1,3-뷰타디엔을 포함하는 35종의 독성물질(혹은 물질군)을 특정대기유해물질로 지정하고 있다(Korea MOE, 2005). 대기환경보전법에

의해 특정대기유해물질로 지정되면 이 물질을 배출하는 시설은 허가를 받아 설치하여야 하고, 대기보전특별대책지역에서는 배출시설의 설치를 제한할 수 있다. 환경부는 대기환경기준 선진화를 위하여 2006년에 환경정책기본법 시행령을 개정하여 벤젠의 대기환경기준치를 연평균 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (약 1.5 ppb 수준)으로 설정하였으며 2010년부터 적용한다고 예고한 바 있다(Korea MOE, 2006).

HVOCs에는 벤젠, 1,3-뷰타디엔과 같은 발암성 물질이 다수 포함되어 있어 위해성 평가 측면에서 이들 물질의 농도수준과 농도 변화 추세를 파악하는 것은 매우 중요한 과제이다. 그러나 지금까지의 HVOCs 측정에는 흡착관과 Canister를 사용하는 수동식 측정방법이 널리 사용되어 왔으며 현장에서의 실시간 모니터링에는 많은 어려움이 있었다. 따라서 환경대기 중 HVOCs 농도를 보다 간편하고 신속하게 파악할 수 있는 자동측정방법의 개발에 대한 필요성이 강조되어 왔으며 최근에 들어서야 몇몇 회사에서 개발한 VOCs 자동연속측정시스템이 시판되고 있는 단계에 이르고 있다. 그럼에도 불구하고 미국, 일본, 영국 등 선진국에서도 HVOCs에 대한 전국적인 상시관측을 위하여 아직까지는 자동측정시스템을 전면적으로 사용하고 있지는 않은 것으로 조사되었다(Baek, 2006). 그 주된 이유는 자동측정시스템의 성능에 관한 평가 자료가 미비하다는 점과 현장에서의 운전 및 유지관리상의 문제가 개선되지 못하였기 때문이다.

본 연구에서는 환경대기 중 VOCs의 시료채취와 분석까지 전 과정을 자동으로 운영할 수 있는 on-line 자동연속측정시스템의 성능을 평가하고, 운전상의 문

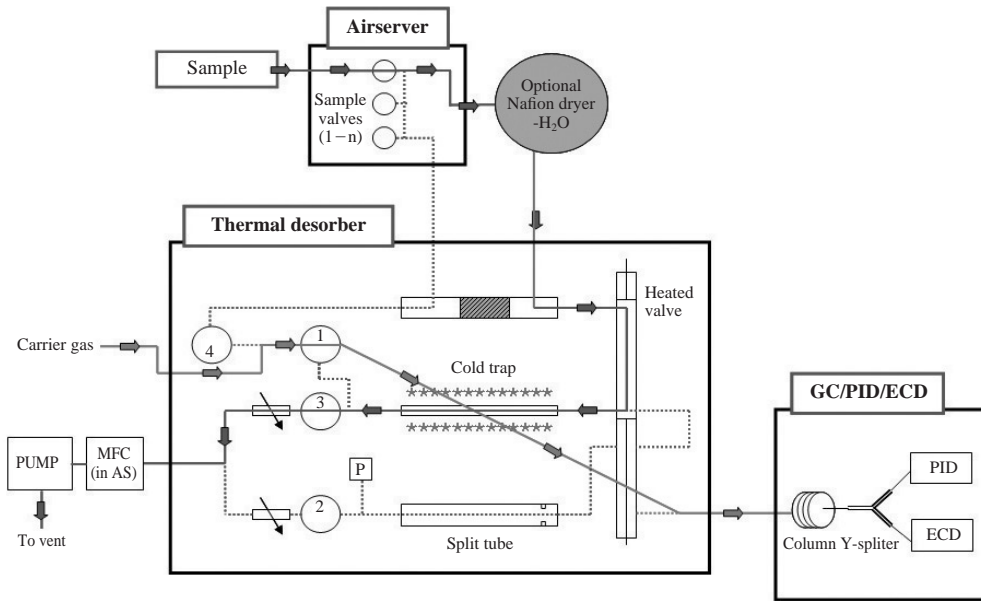


Fig. 1. Schematic diagram of continuous monitoring system for hazardous VOCs used in this study.

제점을 규명하여 최적 운전조건을 제시하고자 하였다. 본 연구에서 사용한 자동측정방법은 현장에서의 on-line 시료채취 및 자동열탈착 후 광이온화검출기 (Photoionization Detector, 이하 PID)와 전자포획검출기 (Electron Capture Detector, 이하 ECD)의 두 개 검출기가 병렬로 부착된 GC 시스템을 사용하였으며, 자동측정시스템의 성능 평가를 위한 표준참조방법 (standard reference method)은 미국 EPA TO-17에서 규정하고 있는 흡착에 의한 시료채취 및 열탈착 GC/MS 분석방법을 적용하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 HVOCs 자동연속측정방법의 원리

On-line GC를 이용한 HVOCs 자동연속측정법은 도입부에 일정 형태의 저온응축흡착장치를 갖춘 GC를 사용함으로써 공기를 직접 채취하여 채취현장에서 바로 분석하는 방법으로 비교적 최근에 개발된 방법이다. 자동연속측정장치는 PID, ECD 두 개의 검출기가 장착되어 있다. PID는 램프에서 UV를 발생시켜 분자가 여기상태에서 기저상태로 돌아오는 스펙

트럼을 인식하는 방식으로, 램프의 이온화잠재력 (Ionization Potential, 이하 IP)보다 높은 IP를 가진 물질은 검출하지 못한다. 본 연구에서 사용한 PID lamp는 IP가 10.6 eV인 것을 사용하였다. PID는 일반적으로 2중 결합과 3중 결합을 가진 불포화족 탄화수소와 방향족 VOCs 물질에 대한 분석 감도가 좋다고 알려져 있다. 한편 ECD는 시료가 검출기 내 전자구름을 통과하면서 전자를 포획할 때 전자구름 내 음전하 분위기가 감소하고 이때 시료 통과 전후의 전위차를 인식하는 방식으로 전자 잘 받아들일 수 있는 물질, 즉 염소계 화합물을 포함하는 할로겐화탄화수소에 대하여 감도가 매우 우수하다고 알려져 있다 (Ogle *et al.*, 1993).

검출기의 설치 방법에는 시료가 하나의 검출기를 지난 후 다음 검출기로 들어가는 직렬 방식과, Y-splitter를 이용하여 각각의 검출기에 동시에 들어가는 병렬방식이 있다. 일반적으로 직렬방식의 경우 칼럼에서 나오는 모든 시료가 검출기 내로 유입되므로 감도가 좋은 장점이 있으나 선형성이 나빠지고, 후단의 검출기에서 바탕선이 깨끗하지 못하다는 단점이 있다. 또한 ECD의 경우 다량의 시료가 도입될 경우 수명이 급격히 줄어든다. 반면, 병렬방식의 경우 일반

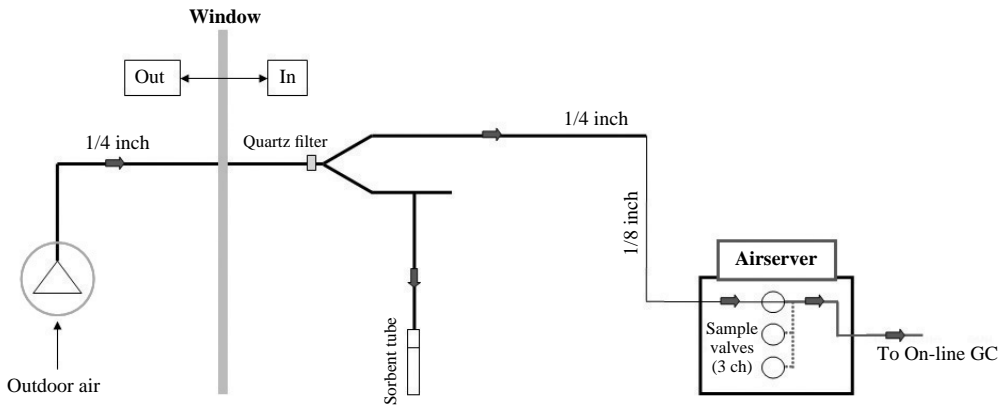


Fig. 2. Schematic diagram of the air sampling part of the on-line GC system.

적으로 신호/잡음비(S/N비)가 높아 검출한계가 낮으며 선형성이 좋다고 알려져 있으며 검출기의 감도에 따라 각각의 검출기로 도입되는 시료량을 적절히 조절할 수 있어 최적의 조건에서 분석을 수행할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 칼럼과 검출기를 병렬방식으로 연결하여 실험을 진행하였다.

2.2 자동연속측정장치의 구성

본 연구에서 사용한 자동연속측정장치의 구성도는 그림 1과 같으며 시스템은 크게 시료채취부와 시료 분석부 및 제어부로 나누어진다. 시료채취부는 스테인리스 재질의 시료도입관, 시료의 도입경로와 유량을 결정하는 air server (Markes, UK), 저온농축장치가 포함된 자동열탈착장치로 구성되어 있다. 또한 air server와 자동열탈착장치 (Unity, Markes, UK) 사이에 수분제거를 위해 Nafion dryer (MD-070, Perma pure, USA)를 선택적으로 부착할 수 있도록 되어 있다. MD-070 Nafion dryer는 길이는 72 inch이며, Nafion ploymer membrane이 스테인리스 스틸 케이스에 장착되어 dry air를 이용하여 수분을 제거하는 타입이다. 시료분석부는 GC와 두 개의 검출기가 병렬로 연결되어 있으며 제어부는 시스템 전체를 제어하는 workstation이 있다. 자동연속측정장치가 설치된 장소는 교외지역에 위치한 대학교 캠퍼스 내 건물 4층(지상 10m 높이)이며 건물 창밖으로 스테인리스 재질(외경 1/4 inch, 길이 약 5m)의 시료채취관을 설치하여 외부 공기시료가 측정장치로 직접 유입되도록 하였다

(그림 2). 시료채취용 스테인리스관은 고순도 methanol로 세척한 후 사용하였다. 자동연속측정법의 VOCs 분석은 GC/PID/ECD (Varian Inc., USA)를 이용하여 수행하였다. 본 연구에서 1회 분석을 위한 공기시료 채취량은 3L로서 비교적 적은 양이었다. 따라서 검출한계를 고려하여 시료주입부를 split-less mode로 설정하여 저온농축관에서 탈착된 모든 시료가 칼럼으로 주입되도록 하였다.

2.3 자동연속측정장치의 운전조건

자동연속측정장치의 운전조건은 표 1에 나타내었다. 이 시스템에서는 공기시료가 저온농축관(cold trap)으로 바로 유입되게 된다. 이때 농축효율을 높이기 위하여 저온농축관의 온도를 영하로 설정하게 되면 공기시료에 함유된 수분이 완전히 제거되지 않을 경우 오히려 수분이 저온농축관에서 응결되어 운반가스의 흐름을 방해하는 blocking 현상이 발생하게 된다. 본 연구에서는 이점을 고려하여 시료채취 시 저온농축관의 온도를 일반적인 수동식 VOCs 분석방법과는 달리 영도 이상(가급적 낮은 온도)을 유지하였으며, 저온농축관에 충전된 흡착제의 종류(3가지 조합)에 따라 설정 온도를 달리하여 연구를 수행하였다. 일반적으로 PID는 방향족 화합물에, ECD는 할로겐족 화합물에 감도가 좋다고 알려져 있으므로 본 연구에서는 하나의 VOC가 두 검출기에서 동시에 검출이 되는 경우 감도가 더 좋은 검출기의 자료를 시료 정량에 사용하였다. 두 검출기에 동시 검출되는 물질의 경우

Table 1. Operating conditions for continuous monitoring system for hazardous VOCs.

| | | | | | |
|---------------------------|--|------------|---------------|------------|-------------|
| Air server | Air server, Markes, UK | | | | |
| Sampling time | 60 min | | | | |
| Sampling flow rate | 50 mL/min (Total 3 L) | | | | |
| Thermal desorber | Unity, Markes, UK | | | | |
| Cold trap hold time | 5 min | | | | |
| Cold trap (low temp) | Tenax-TA/Carbopack-B (4°C), Tenax-TA/Carbopack-X/Carboxen-1000 (25°C), Tenax-TA/Carbopack-X (10°C) | | | | |
| Cold trap high Temp. | 300°C | | | | |
| GC | CP-3800 GC, Varian INC, USA | | | | |
| Column | CP-Sil 5CB Capillary column (60 m × 0.32 mm × 5 µm, Varian INC, USA) | | | | |
| Column carrier gas flow | 5.3 mL/min | | | | |
| Column oven | | | | | |
| | Step | Temp. (°C) | Rate (°C/min) | Hold (min) | Total (min) |
| | initial | 40 | – | 10.00 | 10.00 |
| | 1 | 250 | 5.0 | 5.00 | 57.00 |
| PID | Model 4430, O-I Analytical, USA | | | | |
| Column carrier gas flow | 5 mL/min | | | | |
| Lamp ionization potential | 10.6 EV | | | | |
| Make up gas flow | 16 mL/min (Nitrogen, N ₂) | | | | |
| Sweep gas flow | 16 mL/min (Hydrogen, H ₂) | | | | |
| | Oven power | Temp. (°C) | Electronics | Range | Auto zero |
| | on | 250 | on | 11 | yes |
| ECD | Model 0200197201, Varian INC, USA | | | | |
| Column carrier gas flow | 0.3 mL/min | | | | |
| Contact potential | 400 mV | | | | |
| Make up gas flow | 28 mL/min (Nitrogen, N ₂) | | | | |
| | Oven power | Temp. (°C) | Electronics | Range | Auto zero |
| | on | 300 | on | 10 | yes |

실제 대기시료 분석 시 각 검출기에서 검출되는 체류 시간과 peak 높이의 비를 비교하여 체류시간의 이동에 따른 개별물질의 동정에 오류가 있었는지 파악할 수 있다는 이점이 있다.

2. 4 자동측정법의 성능비교 평가를 위한 표준참조방법

본 연구에서는 자동연속측정법의 성능평가를 위한 비교표준방법으로서 독성 VOCs의 측정에 국내·외에서 성능이 검증되어 보편적으로 사용되는 미국 EPA의 TO-17방법을 채택하였다(USEPA, 1997). 자동연속측정방법과 동시에 수동으로 환경시료를 흡착관으로 채취하여 GC/MS방법으로 분석한 후 그 결과를 자동연속측정방법의 측정결과와 비교하여 자동시스템의 정확도를 상대적으로 평가하였다. 시료의

채취는 건물 외부로 연결된 시료채취관에 manifold를 설치하여 자동측정시스템으로 도입되는 시료의 일부를 분취하였다. 본 연구에서 사용한 수동식 시료채취용 흡착관은 Tenax TA (100 mg, 전단)와 Carbotrap (300 mg, 후단)이 이단으로 충전된 것을 사용하였다. 공기시료는 MFC가 장착된 펌프(FLEC 1001, Chematec, Denmark)를 사용하여 150 mL/min으로 한 시간 동안 총 9 L의 환경시료를 채취하였다. 흡착관 시료의 분석에는 자동열탈착장치(UNITY/ULTRA, Markes, UK)가 GC칼럼(Rtx-1, 0.32 mm × 105 m × 1.50 µm)으로 직접 연결된 GC/MS(HP 6890/5973, USA) 시스템을 사용하였다. 자동열탈착장치에 사용되는 저온농축관은 소수성 흡착제 Tenax TA와 Carbopack B가 이중 충전된 것을 사용하였으며 기타 자세한 분석조건은 표 2에 나타내었다.

Table 2. Instrumentations and operating conditions for the standard reference method (TO-17 method).

| Unity/Ultra (Markes, UK) | | GC/MSD (HP6890/5973, USA) | |
|--------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Oven temp. | 300°C | GC column | Rtx-1 (0.32 mm, 105 m, 1.5 µm) |
| Desorb time and flow | 10 min, 50 mL/min | Initial temp. | 50°C (10 min) |
| Cold trap holding time | 5 min | Oven ramp rate | 5°C/min |
| Cold trap high temp. | 320°C | Final temp. | 250°C (10 min) |
| Cold trap low temp. | -10°C | Column flow | 1.5°C/min |
| Cold trap packing | TenaxTA/CarbopackB | Detector type | Quadropole |
| Min. pressure | 16 psi | Q-pole temp. | 150°C |
| Inlet split | No | MS source temp. | 230°C |
| Outlet split | 10 mL/min | Mass range | 35 ~ 300 amu |
| Valve and line temp. | 180°C | Electron energy | 70 eV |

Table 3. Physico-chemical properties of target HVOCs.

| Component | CAS No. | Retention time (min) | | Primary ion | Formula | M.W | B.P (°C) | On-line GC detector |
|-----------------------|----------|----------------------|--------|-------------|---|-------|----------|---------------------|
| | | On-line GC | TO-17 | | | | | |
| 1,3-Butadiene | 106-99-0 | 4.371 | 11.307 | 39 | C ₄ H ₆ | 54.1 | -4.4 | PID |
| Chloroform | 67-66-3 | 15.657 | 20.402 | 83 | CHCl ₃ | 119.4 | 61.7 | ECD |
| 1,1,1-Trichloroethane | 71-55-6 | 18.084 | 22.677 | 97 | C ₂ H ₃ Cl ₃ | 133.4 | 74.1 | ECD |
| Benzene | 71-43-2 | 19.133 | 23.717 | 78 | C ₆ H ₆ | 78.1 | 80.1 | PID |
| Carbon tetrachloride | 56-23-5 | 19.498 | 24.070 | 117 | CCl ₄ | 153.8 | 76.7 | ECD |
| Trichloroethylene | 79-01-6 | 21.489 | 26.011 | 95 | C ₂ HCl ₃ | 131.4 | 86.7 | ECD |
| Toluene | 108-88-3 | 25.585 | 30.300 | 91 | C ₇ H ₈ | 92.1 | 110.6 | PID |
| Tetrachloroethylene | 127-18-4 | 28.188 | 33.086 | 166 | C ₂ Cl ₄ | 165.8 | 121.1 | ECD |
| Ethylbenzene | 100-41-4 | 30.598 | 35.641 | 91 | C ₈ H ₁₀ | 106.2 | 136.2 | PID |
| <i>m</i> -Xylene | 108-38-3 | 31.026 | 36.055 | 91 | C ₈ H ₁₀ | 106.2 | 139.1 | PID |
| <i>p</i> -Xylene | 106-42-3 | 31.026 | 36.055 | 91 | C ₈ H ₁₀ | 106.2 | 138.3 | PID |
| Styrene | 100-42-5 | 31.893 | 37.034 | 104 | C ₈ H ₈ | 104.2 | 145.2 | PID |
| <i>o</i> -Xylene | 95-47-6 | 32.181 | 37.326 | 91 | C ₈ H ₁₀ | 106.2 | 144.0 | PID |

2.5 측정대상물질

본 연구에서는 환경보건학적 중요성이 높은 벤젠과 트리클로로에틸렌을 포함하는 주요 HVOCs 13개 물질을 측정대상물질로 선정하였다. 표준물질은 측정대상물질을 모두 포함하는 EPA TO-14A용 43개 혼합가스 표준물질(공칭 1 ppm, Restek, USA)을 사용하였다. 표준가스에 포함된 본 연구의 주요 측정대상물질의 종류와 화학적 특성 등은 표 3에 나타내었으며 표에 수록된 개별 VOC의 순서는 GC에서 분석하여 얻은 체류시간의 순서를 따랐다. 체류시간은 대체로 끓는점의 순서와 일치하는 모습을 보이고 있으며 본 연구에서는 자동연속측정방법(on-line GC방법)과 수동식 TO-17방법에 다른 칼럼을 사용하였으나 분석대상물질이 검출되는 순서는 동일한 것으로 나타났다. 표에서 특성 이온(primary ion)은 표준참조방법으로 사용한 GC/MS 분석에서 해당물질의 질량스

펙트럼 확인을 통해 정성과 정량에 사용한 이온을 의미하며, 적용한 검출기(on-line GC detector)는 자동연속측정방법에서 해당물질에 선택적인 장점이 있어 정성과 정량에 사용한 검출기를 의미한다.

2.6 측정정도관리(QC/QA)

자동연속측정법의 비교평가를 위하여 표준방법으로 사용한 흡착관/열탈착/GC/MS 시스템의 전반적인 성능을 정도관리 측면에서 평가하기 위하여 재현성, 시료의 검출저한계, 선형성 등을 평가하였다. 시스템의 재현성 평가는 표준물질(벤젠기준 약 100 ng)을 별도로 제작한 장치를 이용하여 깨끗한 흡착관에 함침한 후 이들 시료를 반복 분석하여 평가하였다. 하루 중 연속측정에 대한 재현성(repeatability)과 매일 간의 분석에 대한 재산성(reproducibility)을 별도로 각 10회 씩 수행하였으며 그 결과 개별물질에 따라

일중재현성은 상대표준편차로서 10~15% 수준, 일간 재현성은 이보다 약간 떨어지는 15~20% 수준의 범위로 나타났다.

일반적으로 특정 물질에 대한 검출저한계는 기기 검출한계 (instrumental detection limits, IDL)와 방법 검출한계 (method detection limits, MDL)로 구분하여 추정한다. IDL은 통상적으로 GC 크로마토그램상의 S/N비를 고려하여 유효한 피크로서의 인정기준으로 적용된다. 그러나 IDL에 의한 검출한계 추정은 분석 당사자의 주관적 판단과 GC 운전조건 및 검지기의 감도에 따라 변할 수 있으므로 그 자체로 절대적이라고 할 수 없으며, 상대적인 의미가 크다고 할 수 있다. 반면에 MDL은 99%의 신뢰도(1%의 유의수준)로 분석대상물질의 최저농도가 영 (zero)과 다르다고 보고할 수 있는 수준으로 정의된다(USEPA, 1990). MDL의 추정 방법은 보통 IDL의 3~5배 정도 되는 미량의 표준물질이 함유된 시료를 대상으로 n회(최소 7회 이상)의 반복분석을 수행한 후 각 물질의 측정결과에 대한 표준편차(S.D.)에 유의수준 1% 및 자유도 n-1에서의 student-t 값을 곱하여 계산한다(USEPA, 1997). 이와 같이 추정된 MDL이 주는 의미는 실제 분석기기상에서의 상대적인 검출한계가 아닌 분석 과정 전반에 내재된 불확실성을 고려한 검출한계에 대한 정보를 준다는 측면에서 VOCs나 PAH 측정과 같이 여러 단계의 시료처리과정을 거치는 화학분석방법의 검출저한계 평가에 적합한 것으로 알려져 있다(Baek *et al.*, 2004). 따라서 본 연구에서는 저농도 수준의 자료에 대한 신뢰성을 검증하기 위해 각 분석대상물질의 MDL을 추정하였다. MDL의 추정을 위해 미량의 분석대상물질(벤젠 기준 약 10ng 수준)을 7개의 흡착관에 함침한 후 GC/MS로 분석하여 추정된 결과 물질에 따라 0.7(에틸벤젠)~13.6ng(트리클로로에틸렌) 수준으로 나타났다. 이와 같이 추정된 MDL 값을 기준으로 9L의 공기시료를 채취한 것으로 가정하여 VOCs의 부피농도로 환산하면 물질에 따라 0.01~0.06ppb의 범위인 것으로 나타났다. 또한 검출기의 선형성(linearity)을 확인하기 위하여 1, 2, 5, 10ppb(시료채취량 9L 기준)의 표준시료를 분석한 후 검량선을 작성하였으며, 검량선은 모든 측정대상물질의 상관계수가 0.98 이상으로 만족할 만한 수준이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수분제거장치(Nafion dreyer)에 의한 오염영향 검토

본 실험의 초기 단계에서는 자동측정시스템에 시료 중 수분을 제거하기 위하여 Nafion dryer를 장착하고 소수성(비극성) 저온농축(Tenax TA/Carbopack B)을 사용하여 현장시료를 측정하였다. 그러나 측정 결과에서 벤젠의 농도가 예상과는 달리 약 3ppb 이상의 고농도로 나타났다. 측정장소가 비교적 쾌적한 교외지역의 대학 캠퍼스인 점을 고려할 때 이와 같은 고농도는 인위적인 오염에 의한 영향일 가능성이 있다고 판단하여 공시료(zero air) 분석을 통하여 그 원인을 파악하고자 하였다. 자동연속측정시스템 전체의 공시료 분석을 위하여 시료채취관 유입구에 zero air를 채운 Tedler bag을 연결하고 실제 시료와 동일한 방법으로 분석하였다. 그 결과 여전히 2ppb 이상의 벤젠이 검출되었다. 일반적인 도시 및 교외지역의 대기 중 벤젠 농도가 1ppb 수준 이하인 점(Park *et al.*, 2006)을 고려하면 2ppb 이상의 오염은 매우 심각한 수준으로 판단되었다. 이러한 오염이 시스템의 어느 부분에서 발생한 것인지를 파악하기 위하여 일련의 실험을 집중적으로 수행하였다. 먼저 고순도 zero air를 Nafion dryer를 거치지 않고 GC로 바로 유입하여 저온농축관과 GC의 바탕 수준을 분석한 결과 공시료에서는 어떠한 artifact도 검출되지 않았다. 또한 Nafion dryer를 시스템에서 제거하고 air server를 통하여 공시료를 공급하여 분석한 경우에도 벤젠 오염이 없는 것으로 파악되었다. 결과적으로 벤젠 오염은 Nafion dryer에서 발생한 것임을 확인할 수 있었으며 기존 사용하던 dryer 대신 새로이 구입한 dryer를 사용한 재실험에서도 이전과 동일한 현상이 나타났다. 그림 3에는 Nafion dryer의 벤젠 artifact 생성현상을 확인하기 위하여 두 개의 TO-17용 흡착관을 사용하여 하나는 Nafion dreyer를 전단에 장착하고 다른 하나는 장착하지 않은 채 동시에 시료를 채취한 흡착관의 GC/MS 분석 결과를 비교하여 예시하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 벤젠을 제외한 다른 주요 물질들의 농도는 매우 일치하는 결과를 보인 반면 벤젠의 농도는 각각 2.64ppb와 0.74ppb로서 약 2ppb의 차이가 나타남을 알 수 있다.

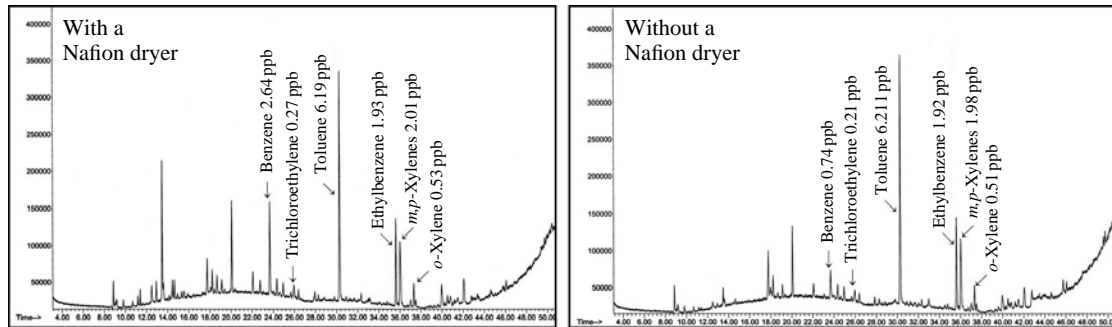


Fig. 3. Comparison of GC/MS chromatograms for ambient air samples simultaneously sampled with and without a Nafion dryer.

Nafion dryer는 침투성의 멤브레인 재질의 관을 통해 수분이 이동하여 시료를 건조시키는 장치로서 많은 물질 속에서 수분을 선택적으로 제거할 수 있어 USEPA의 TO-14방법과 같이 Canister를 이용한 VOCs 분석에서는 그 사용을 권장하고 있기도 하다 (USEPA, 1999). 그러나 일부 케톤류, 알콜류, 알테이드류와 수용성 에스테르와 같은 극성 화합물은 수분과 함께 Nafion dryer에서 제거되는 것으로 알려져 있다 (McClenny *et al.*, 1991). 또한 Shaw (2001)의 연구에 의하면 벤젠, 헵탄, 그리고 일부 테르펜 화합물들이 Nafion dryer에서 흡착되거나 재배열되는 것으로 보고된 바 있다. 그러나 공식적으로는 Nafion dryer와 벤젠 오염에 관한 확인된 연구결과가 밝혀진 바는 없으며, 본 연구진이 개인적으로 문의한 결과 역시 제조사 측에서는 그 가능성을 전혀 인정하지 않았다. 따라서 Nafion dryer 문제는 이 시점에서 유통된 제품이 보관 상태에서 오염된 것인지 그 자체의 구조적인 문제로 인해 발생한 것인지에 대해 명확한 결론을 내릴 수는 없다. 그러나 비극성 올레핀계가 주류인 오존 전구물질의 측정과는 달리 HVOCs 중에는 염소계 화합물과 같이 극성을 가진 화합물이 다수 포함되어 있으며, 본 연구에서와 같이 극성물질을 같이 측정해야만 하는 경우에는 Nafion dryer가 측정 결과에 심각한 오차를 발생시킬 수 있는 가능성을 전혀 배제할 수는 없다고 사료된다. 이러한 이유에서 본 연구에서는 이후의 모든 실험을 Nafion dryer를 제거한 상태에서 수행하였다. 국내에서는 현재 오존전구물질을 측정하기 위한 광화학측정망에서 on-line 자동측정법을 채택하고 있는데 모두 Nafion dryer를

장착하고 사용하고 있다. 이 경우 다른 물질들보다 특히 벤젠의 오염 여부를 반드시 확인할 필요가 있으며 이에 대한 각별한 주의가 요망된다.

3.2 저온농축관의 성능 평가 실험

자동연속 측정장치의 핵심부분은 시료의 흡·탈착이 일어나는 저온농축관이다. 저온농축관은 측정 목적에 맞게 다양한 흡착제를 충전하여 사용할 수 있다. 본 연구에서는 시스템의 성능을 평가하고 최적 조건을 찾기 위하여 서로 다른 흡착제로 충전된 세가지 종류의 저온농축관을 대상으로 실험을 수행하였다. 즉, (i) Tenax-TA와 Carboxen-1000이 이중으로 충전된 흡착력이 비교적 약한 소수성 농축관, (ii) Tenax-TA, Carboxen-X, Carboxen-1000이 삼중으로 충전된 흡착력이 매우 강한 친수성 농축관, 그리고 (iii) Tenax-TA와 Carboxen-X가 이중으로 충전된 중정도의 흡착력을 가진 농축관 등 3가지 저온농축관을 대상으로 시료채취성능과 수분의 영향 및 정확성 등을 평가하였다. 본 연구에서 사용한 흡착제의 특성은 표 4에 요약하였다. 일반적으로 한 종류의 흡착제를 충전하는 것보다 다양한 흡착제의 조합을 이용하는 것이 측정대상물질의 범위를 보다 넓게 할 수 있으며 회수율 측면에서도 유리하다고 알려져 있다 (Ma *et al.*, 1997; Oliver *et al.*, 1995; Heavner *et al.*, 1992). 서로 다른 저온농축관의 성능은 표준시료를 대상으로 분석재현성, 검출저한계 및 선형성의 측면에서 평가하였으며, 정확성은 자동측정장치의 저온농축관에 시료가 채취되는 동안 동시에 별도로 채취된 흡착관 시료를 TO-17방법에 따라 GC/MS로 분석한 결과와 비

Table 4. Characteristics of selected adsorbents used for on-line GC.

| Adsorbent | Analysis volatility range | Max. temp. | Surface area (m ² /g) | Adsorption strength |
|---------------|---------------------------------------|------------|----------------------------------|---------------------|
| Tenax TA | n-C ₇ to n-C ₂₆ | > 350°C | 35 | Weak |
| Carbopack B | n-C ₅ to n-C ₁₂ | > 400°C | 100 | Medium |
| Carbopack X | n-C ₃ to n-C ₅ | > 400°C | 250 | Strong |
| Carboxen 1000 | n-C ₂ to n-C ₅ | > 400°C | 1200 | Strong |

Table 5. Comparison of HVOCs concentrations simultaneously measured by the TO-17 reference method and the on-line GC with a cold trap packed with Tenax-TA/Carbopack-B adsorbents.

| Component | On-line GC (n=33, ppb) | | | | TO-17 (n=33, ppb) | | | | R ² | MDP* (%) |
|-------------------------------|------------------------|--------|-------|------|-------------------|--------|-------|------|----------------|----------|
| | Mean | Median | Max | Min | Mean | Median | Max | Min | | |
| 1,3-Butadiene | 0.05 | 0.00 | 0.26 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | — | — |
| Chloroform | 0.06 | 0.05 | 0.14 | 0.00 | 0.04 | 0.04 | 0.14 | 0.00 | 0.684 | 46.8 |
| 1,1,1-Trichloroethane | 0.05 | 0.05 | 0.10 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.09 | 0.00 | 0.289 | 55.0 |
| Benzene | 0.44 | 0.43 | 0.82 | 0.16 | 0.53 | 0.49 | 0.91 | 0.25 | 0.730 | 24.3 |
| Carbon tetrachloride | 0.15 | 0.15 | 0.28 | 0.12 | 0.08 | 0.08 | 0.15 | 0.02 | 0.017 | 70.2 |
| Trichloroethylene | 0.44 | 0.44 | 0.99 | 0.01 | 0.35 | 0.29 | 0.89 | 0.00 | 0.896 | 40.0 |
| Toluene | 5.57 | 5.41 | 18.64 | 0.88 | 5.09 | 4.49 | 17.92 | 0.74 | 0.956 | 13.5 |
| Tetrachloroethylene | 0.05 | 0.04 | 0.12 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.623 | 164.6 |
| Ethylbenzene | 0.63 | 0.54 | 1.53 | 0.10 | 0.52 | 0.43 | 1.27 | 0.09 | 0.958 | 22.2 |
| <i>m</i> -/ <i>p</i> -Xylenes | 1.03 | 1.06 | 2.19 | 0.17 | 0.79 | 0.77 | 1.77 | 0.13 | 0.932 | 27.5 |
| Styrene | 0.17 | 0.12 | 0.70 | 0.02 | 0.08 | 0.06 | 0.43 | 0.00 | 0.184 | 100.6 |
| <i>o</i> -Xylene | 0.42 | 0.42 | 0.89 | 0.08 | 0.21 | 0.21 | 0.50 | 0.00 | 0.765 | 70.3 |

*MDP (Mean Duplicate Precision) = $|X_1 - X_2| / \bar{X} \times 100\%$, \bar{X} = mean of X_1 and X_2

교하여 평가하였다.

3.2.1 Tenax-TA/Carbopack-B 조합의 저온농축관 성능평가

Tenax TA와 Carbopack B가 이단으로 충전된 저온농축관은 수분과 같은 극성 물질에 대한 흡착력이 약해 소수성으로 분류된다. 본 실험에서는 소수성 흡착제를 사용하기는 하였으나 수분의 영향을 줄이고 흡착효율을 증대하기 위하여 시료채취 시 저온농축관의 온도를 영도보다 약간 높은 4°C로 유지하였다. 실제 분석과정에서 크로마토그래피에 수분이 미치는 영향을 파악하기 위하여 시료채취 시 대기의 상대습도 50%를 기준으로 습한 시료와 건조한 시료 그룹으로 구분하여 GC의 체류시간을 서로 비교하였다. 그 결과 건조한 시료와 습한 시료 모두 체류시간에 대한 재현성은 0.08% 이하의 값을 보였으며 두 그룹간의 상대오차 역시 0.05% 이내로 나타났다. 따라서 Nafion dryer를 장착하지 않고 시료를 채취·분석하더라도 저온농축관을 영상의 저온으로 유지하는 경우 수분에 의한 영향은 없는 것으로 판단되었다.

Tenax-TA와 Carbopack-B의 조합으로 된 저온농축관의 성능을 평가하기 위하여 시료채취량 3L 기준으로 벤젠농도 약 1 ppb 수준의 표준시료를 분석하여 얻은 감응계수의 재현성, 검출저한계, 선형성 등을 조사하였다. GC 체류시간의 재현성은 측정대상물질 모두 0.4% 이하의 만족스러운 결과를 보였다. 그러나 표준시료의 감응계수의 재현성은 다른 물질들이 모두 10% 이내로 나타난 반면 1,3-뷰타디엔은 107%로 나타나 실질적으로 정량이 불가능한 것으로 평가되었다. 검량선은 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 ppb의 6단계 농도 수준의 표준시료를 각 3회 분석하였다. 그 결과 1,3-뷰타디엔은 상관계수가 0.68로서 만족할 만한 수준이 아닌 것으로 나타났다. PID에서 검출되는 물질은 1,3-뷰타디엔을 제외하고 모두 상관계수가 0.99 이상으로 매우 양호한 선형성을 보였다. 반면에 ECD에서 검출되는 물질의 경우 감도가 검출기의 선형구간을 벗어나 고농도로 갈수록 곡선을 형성하는 것으로 나타났다. 검량선이 선형성을 잃고 곡선으로 나타날 때 1차식의 직선검량선을 적용할 경우 실제 농도보다 과대평가하는 실수를 범하게 된다. 특히 카본테트라클

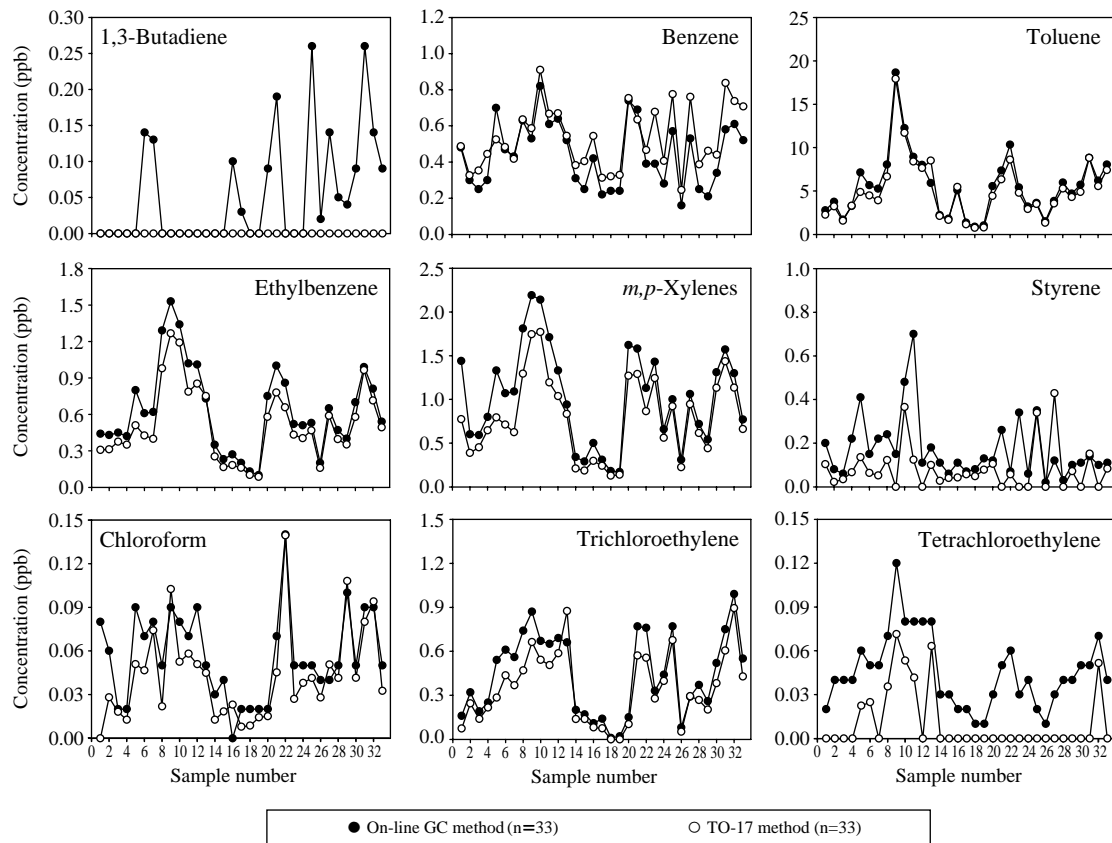


Fig. 4. Variations of measured concentrations of HVOCs analyzed by the TO-17 and the on-line GC methods with a cold trap packed with Tenax-TA/Carbopack-B adsorbents.

로라이드와 테트라클로로에틸렌 등과 같이 염소가 많은 물질은 오차가 더 크게 발생할 가능성이 높다. 따라서 ECD에서 검출되는 물질은 2차식으로 작성한 곡선 검량선을 적용하였다. 본 연구에서는 실제 대기시료 채취결과 염소가 함유된 VOCs는 모든 시료에서 1ppb 이하로 검출되어 정량 시 문제는 없었으나 ECD는 PID와는 달리 매우 민감한 검출기이므로 오염이 심한 현장에 적용할 경우 정확한 정량을 위해 예비실험을 통해 시료채취량을 조절하거나 두 검출기로 들어가는 유량을 조절할 필요가 있다. 한편, 검출저한계는 IDL과 MDL을 각각 평가하였으며 IDL은 S/N비 5에 해당하는 peak area를 작성된 검량선에 넣어 계산하고 MDL은 공칭 1ppm의 표준물질 0.15 mL를 분취하여 벤젠 기준 0.5 ng을 7회 분석하여 얻어진 표준편차를 이용하여 계산하였다. 본 연구에서의 검출저

한계 추정 결과 1,3-뷰타디엔을 제외하고는 모든 물질을 0.05 ppb 수준까지 검출할 수 있는 것으로 나타났다. 미국 EPA의 TO-17방법에 의하면 흡착채취법을 이용한 VOCs 측정에 있어서 분석대상물질의 MDL은 최대 0.5 ppb 이하가 되어야 한다고 권장하고 있다 (USEPA, 1997).

자동측정법과 TO-17방법으로 같은 시간대에 동시에 채취된 대기시료를 분석·비교하여 정확성을 평가하였다. 2007년 10월 9일부터 10월 23일까지(평균 온도 약 16°C, 평균상대습도 45%) 동시에 채취한 33개의 시료 쌍을 분석한 결과는 표 5에 요약하였으며 두 그룹의 시간변동양상을 비교한 결과는 그림 4에 나타내었다. 벤젠의 평균농도는 자동연속 측정방법과 TO-17방법이 각각 0.44 ppb와 0.53 ppb, 트리클로로에틸렌 또한 각각 0.44 ppb와 0.35 ppb로 유사한 수준

Table 6. Comparison of HVOCs concentrations simultaneously measured by the TO-17 reference method and the on-line GC with a cold trap packed with Tenax-TA/Carbopack-X/Carboxen-1000 adsorbents.

| Component | On-line GC (n=29, ppb) | | | | TO-17 (n=29, ppb) | | | | R ² | MDP (%) |
|-----------------------|------------------------|--------|-------|------|-------------------|--------|-------|------|----------------|---------|
| | Mean | Median | Max | Min | Mean | Median | Max | Min | | |
| 1,3-Butadiene | 0.40 | 0.28 | 2.00 | 0.04 | 0.24 | 0.16 | 0.75 | 0.03 | 0.246 | 74.0 |
| Chloroform | 0.13 | 0.11 | 0.38 | 0.02 | 0.07 | 0.05 | 0.18 | 0.01 | 0.373 | 58.7 |
| 1,1,1-Trichloroethane | 0.04 | 0.03 | 0.08 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.07 | 0.01 | 0.772 | 29.7 |
| Benzene | 0.65 | 0.55 | 1.97 | 0.19 | 0.77 | 0.66 | 2.00 | 0.26 | 0.981 | 20.5 |
| Carbon tetrachloride | 0.16 | 0.15 | 0.29 | 0.12 | 0.10 | 0.09 | 0.18 | 0.06 | 0.708 | 48.9 |
| Trichloroethylene | 0.38 | 0.32 | 1.12 | 0.05 | 0.34 | 0.26 | 1.05 | 0.03 | 0.976 | 15.6 |
| Toluene | 4.83 | 4.72 | 11.49 | 1.09 | 5.17 | 5.10 | 12.20 | 1.11 | 0.997 | 6.7 |
| Tetrachloroethylene | 0.06 | 0.04 | 0.19 | 0.01 | 0.04 | 0.03 | 0.14 | 0.00 | 0.838 | 51.5 |
| Ethylbenzene | 0.60 | 0.49 | 2.15 | 0.08 | 0.59 | 0.49 | 2.14 | 0.07 | 0.997 | 5.4 |
| <i>m,p</i> -Xylenes | 1.24 | 0.86 | 5.81 | 0.17 | 1.18 | 0.82 | 5.93 | 0.15 | 0.997 | 8.7 |
| Styrene | 0.14 | 0.13 | 0.66 | 0.02 | 0.12 | 0.08 | 0.59 | 0.02 | 0.900 | 36.5 |
| <i>o</i> -Xylene | 0.44 | 0.30 | 2.06 | 0.06 | 0.32 | 0.22 | 1.60 | 0.04 | 0.994 | 35.6 |

으로 비교적 양호한 결과를 나타내었다. 그림 4에 나타난 농도의 변동양상을 보면 자동측정방법이 수동측정방법에 비하여 약간 높은 경향을 보이고 있으나 그 변동양상은 매우 유사한 경향을 보였다. 1,3-뷰타디엔은 자동측정방법에서 일부 검출되고 있으나 TO-17방법에서는 전혀 검출되지 않아 비교가 불가능하였으며 측정대상물질 중 가장 높은 농도로 나타난 톨루엔의 변동양상은 두 방법이 거의 일치하는 결과를 보여주고 있다. 두 그룹간의 상관성은 염소계 화합물이 상대적으로 낮은 것으로 나타났는데 이는 이들 물질의 농도 수준이 매우 낮아 상대적으로 측정불확도가 커진 것으로 사료된다. 다른 VOCs는 대체로 0.8 이상의 높은 상관성을 보였으며 벤젠도 상관계수는 0.73 이나 양자간의 일치성을 나타내는 중복재현성(MDP)은 24.3%로서 TO-17에서 권장하는 두 시료의 중복재현성 기준인 25% 이내로 나타났다(USEPA, 1997).

3.2.2 Tenax-TA/Carbopack-X/Carboxen-1000

조합의 저온농축관 성능평가

흡착력이 약한 소수성 저온농축관을 사용할 경우 휘발성이 강한 1,3-뷰타디엔은 재현성에 문제가 있어 측정이 사실상 불가능한 것으로 파악되었다. 이런 문제점을 해결하기 위하여 저온농축관을 흡착력이 강한 친수성 흡착제가 충전된 것으로 교체하여 3.2.1절과 동일한 방법의 실험을 반복하였다. 친수성 저온농축관은 흡착제가 3단으로 충전된 것으로 Tenax-TA와 Carbopack-X 및 Carboxen-1000이 순서대로 충전되어

있다. Carboxen-1000은 매우 강한 흡착제이므로 수분에 매우 민감하여 상대습도가 90~95%일 때 농축관의 온도를 영하로 유지하면 수분의 응축으로 인해 시료채취유량이 90%까지 감소할 수 있다고 알려져 있으며(Woolfenden, 1997), 분석재현성과 감도 역시 현저히 저하될 수 있다고 보고된 바 있다(Baek and Moon, 2004). 이점을 고려하여 본 연구에서는 친수성 저온농축관의 시료채취 시 온도를 상온인 25°C로 유지하여 수분이 응축되는 문제를 최대한 배제하고자 하였다. 친수성 저온농축관을 사용할 실험결과 1,3-뷰타디엔의 감도가 앞 절에서 설명한 소수성 저온농축관에 비하여 두 배 이상 상승함을 확인할 수 있었으며, 일중 및 일간재현성 역시 7% 이내로 양호한 결과를 나타내어 흡착력이 강한 친수성 저온농축관을 사용하면서 농축관의 온도를 적절히 조절하면 휘발성이 강한 저분자 VOCs도 분석이 가능할 것으로 판단된다. 검량선의 경우 1,3-뷰타디엔을 포함한 모든 대상물질이 0.99 이상으로 양호한 결과를 보였다. ECD에서 검출되는 물질은 여전히 직선성을 유지하지 못하고 고농도로 갈수록 감도가 떨어져 2차 곡선으로 검량선을 작성하였다. 검출저한계는 모두 시료채취량 3L 기준 0.1 ppb 이하까지 검출 가능하여 검출한계에 따른 문제는 없는 것으로 판단된다.

친수성 저온농축관을 사용하여 자동측정방법과 TO-17방법 간의 실제 대기시료 측정결과를 비교 평가하기 위하여 2007년 11월 19일부터 26일까지 1주일 기간 중 총 29개 쌍의 중복시료를 채취하여 분석하였

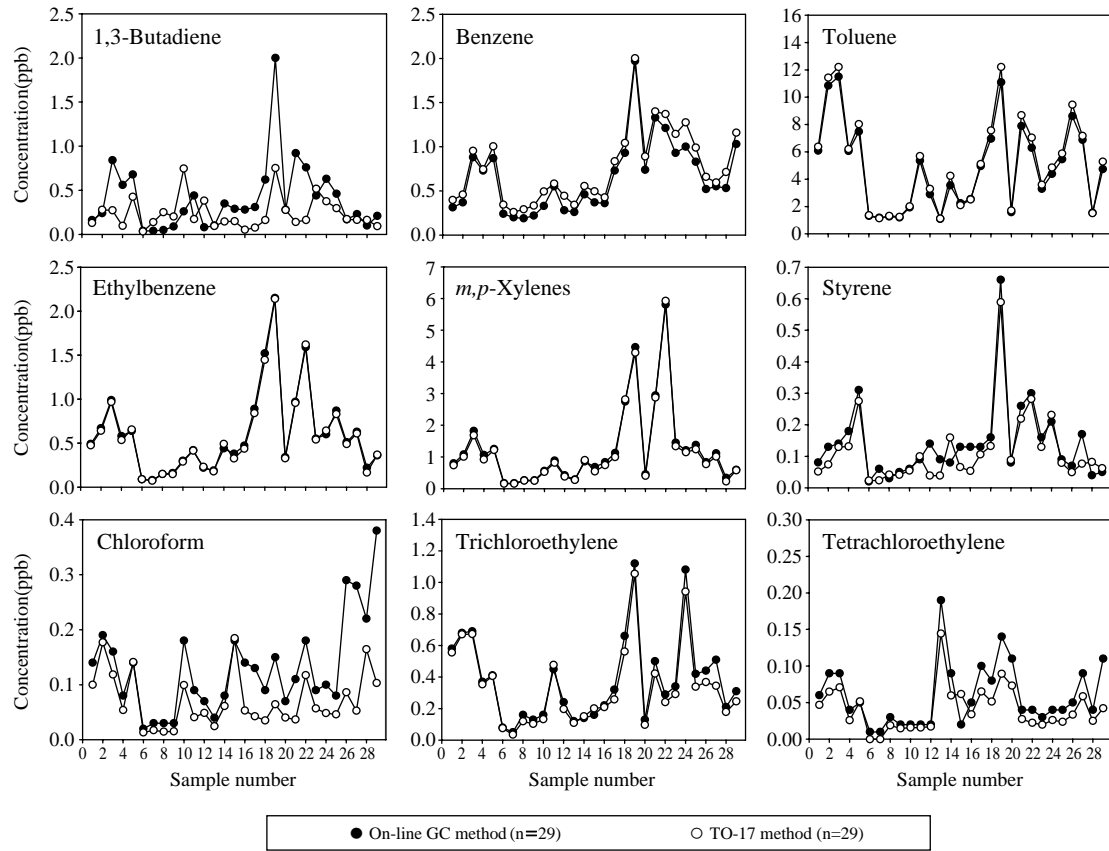


Fig. 5. Variations of measured concentrations of HVOCs analyzed by the TO-17 and the on-line GC methods with a cold trap packed with Tenax-TA/Carbopack-X/Carboxen-1000 adsorbents.

다. 본 기간 중의 평균온도는 약 13°C, 상대습도는 평균 40% 수준이었다. 표 6에 나타난 바와 같이 벤젠 평균 농도는 자동측정방법과 수동측정방법이 각각 0.65 ppb와 0.77 ppb, 트리클로로에틸렌의 경우 0.38 ppb와 0.34 ppb로 매우 유사한 값을 나타내었다. 1,3-뷰타디엔은 TO-17방법의 농도가 비교적 낮게 나타났는데 이는 TO-17용 흡착관에 충전된 흡착제가 Carbotrap-C/Carbotrap의 조합으로서 비교적 약한 흡착강도를 가지고 있어 휘발성이 강한 1,3-뷰타디엔을 충분히 흡착하지 못한 것으로 판단된다. 상관성을 분석한 결과 1,3-뷰타디엔과 클로로포름을 제외하고 모두 0.7 이상의 양호한 상관을 보여 소수성 저온농축관에 비하여 전반적으로 상관성이 향상된 것을 알 수 있다. 클로로포름의 상관성이 낮은 이유는 검출된 농

도가 매우 낮아 상대적인 불확도가 큰 것으로 판단된다.

동시에 채취된 두 시료그룹간의 농도 변동양상은 그림 5에 나타내었다. 1,3-뷰타디엔을 제외한 모든 물질의 농도 변동양상은 매우 유사한 모습을 보이고 있으며 그림 4에 나타난 소수성 저온농축관을 사용한 결과와 비교해도 정확도가 향상된 것을 알 수 있다. 벤젠의 중복재현성은 20% 수준으로 향상되었으며 특히 톨루엔, 에틸벤젠 및 자일렌의 경우 거의 완벽에 가까운 일치성을 나타내고 있어 본 연구의 HVOCs 자동연속 측정방법이 EPA에 의해 공인된 TO-17 수동측정방법과 비교하여도 손색없는 방법이라 판단된다. 그러나 공교롭게도 흡착력이 강한 친수성 저온농축관을 사용하여 대기시료를 채취한 기간 중 상대습

Table 7. Comparison of HVOCs concentrations simultaneously measured by the TO-17 reference method and the on-line GC with a cold trap packed with Tenax-TA/Carbopack-X adsorbents.

| Component | On-line GC (n=34, ppb) | | | | TO-17 (n=34, ppb) | | | | R ² | MDP (%) |
|-----------------------|------------------------|--------|-------|------|-------------------|--------|-------|------|----------------|---------|
| | Mean | Median | Max | Min | Mean | Median | Max | Min | | |
| 1,3-Butadiene | 0.19 | 0.14 | 0.70 | 0.00 | 0.05 | 0.04 | 0.11 | 0.01 | 0.430 | 108.4 |
| Chloroform | 0.09 | 0.06 | 0.26 | 0.03 | 0.06 | 0.04 | 0.16 | 0.01 | 0.861 | 44.7 |
| 1,1,1-Trichloroethane | 0.04 | 0.03 | 0.17 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.16 | 0.00 | 0.870 | 41.8 |
| Benzene | 0.51 | 0.47 | 0.97 | 0.27 | 0.50 | 0.46 | 0.91 | 0.31 | 0.822 | 9.4 |
| Carbon tetrachloride | 0.15 | 0.13 | 0.26 | 0.12 | 0.09 | 0.09 | 0.19 | 0.03 | 0.731 | 46.6 |
| Trichloroethylene | 0.22 | 0.17 | 0.78 | 0.06 | 0.25 | 0.14 | 2.41 | 0.04 | 0.968 | 26.0 |
| Toluene | 5.80 | 5.11 | 15.34 | 0.94 | 5.13 | 4.53 | 13.43 | 0.81 | 0.947 | 14.2 |
| Tetrachloroethylene | 0.03 | 0.02 | 0.06 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.01 | 0.893 | 29.0 |
| Ethylbenzene | 0.28 | 0.22 | 0.81 | 0.08 | 0.23 | 0.18 | 0.63 | 0.07 | 0.873 | 24.1 |
| <i>m, p</i> -Xylenes | 0.57 | 0.48 | 1.51 | 0.17 | 0.42 | 0.31 | 1.13 | 0.13 | 0.833 | 32.9 |
| Styrene | 0.08 | 0.06 | 0.31 | 0.01 | 0.06 | 0.03 | 0.35 | 0.01 | 0.742 | 69.0 |
| <i>o</i> -Xylene | 0.23 | 0.19 | 0.56 | 0.07 | 0.13 | 0.10 | 0.35 | 0.05 | 0.749 | 49.9 |

도가 50%를 초과하는 날이 없는 건조한 날씨가 계속되어 수분에 의한 영향을 파악하지는 못하였다. 따라서 특별한 수분제거장치를 장착하지 않고 저온농축관에 Carboxen-1000과 같은 친수성 흡착제를 사용할 경우 비록 농축관 온도를 상온으로 유지하여도 상대습도가 매우 높은 날은 수분으로 인한 영향을 완전히 배제할 수는 없다고 판단된다.

3.2.3 Tenax-TA/Carbopack-X 조합의 저온농축관 성능평가

친수성 저온농축관의 Carboxen-1000 흡착제는 매우 강한 흡착제로서 상온에서 시료채취를 하더라도 습도가 높은 상태에서는 수분의 영향에서 자유롭지 못할 가능성이 크다. 따라서 본 연구에서는 추가적으로 Carboxen-1000을 제외하고 Tenax-TA와 Carbopack-X를 이중으로 충전한 저온농축관을 사용하여 자동연속측정방법의 성능평가를 수행하였다. 시료채취 시 저온농축관의 온도는 10°C를 유지하였으며 그 외 분석 조건은 앞 절에서 설명한 다른 종류의 저온농축관 실험과 동일하게 적용하였다. Martin *et al.* (2003)에 의하면 Carbopack X는 상대습도 50%에서 벤젠의 측정 결과 편차가 1.3~10%로 보고된 바 있어 수분의 영향에서 비교적 자유로우며, 공기시료의 평균 체류용량 (retention volume)은 약 10 m³/g, 안전채취용량 (safety sampling volume)은 약 5.4 m³/g로서 일반적으로 많이 사용하고 있는 Tenax-TA, Chromosorb-106, Carbopack-B 및 Carbotrap보다 더 우수한 것으로 알려져 있다.

이러한 이유에서 장기간 시료채취에 적합하여 현재 영국의 국가대기측정망(2주간 연속시료채취)에서 벤젠과 1,3-뷰타디엔의 측정에 사용되고 있다(UKDOE, 2007).

정도관리 실험결과 채취시간에 대한 일중 및 일간 재현성은 모두 0.4% 이내로 양호한 결과를 보였으며 감응계수의 재현성 또한 10% 이내로 나타났다. 1,3-뷰타디엔의 재현성은 5% 수준으로 나타나 다른 물질에 비하여 떨어지지만 Carboxen-1000과 같은 수분에 민감한 흡착제를 사용하지 않더라도 저분자 VOCs 분석에 큰 문제가 없는 것으로 사료된다. 검량선을 작성한 결과 1,3-뷰타디엔을 포함한 모든 물질의 상관계수가 0.97 이상으로 만족스런 결과를 보였다. 검출저한계 또한 IDL은 0.01 ppb 이하로 나타났으며 MDL은 시료채취 3L 기준 모두 0.1 ppb 이하로 나타나 환경대기 중의 VOCs를 측정하는 데 문제가 없는 것으로 판단된다.

표 7에는 자동연속측정방법과 TO-17방법 간에 환경대기시료를 비교 분석한 결과를 나타내었다. 본 실험은 2008년 2월 13일부터 2008년 3월 4일까지(평균 온도 5°C, 상대습도 45%) 채취된 총 34개의 쌍의 시료를 대상으로 하였다. 자동측정방법과 수동측정방법에서 벤젠의 농도는 두 방법이 동일하게 0.50 ppb로 매우 일치된 값(중복재현성은 9.4%)을 보이고 있으며, 트리클로로에탄 역시 0.25 ppb와 0.23 ppb로 상당히 유사한 측정값(중복재현성은 26.0%)을 보였다. 상관성 또한 1,3-뷰타디엔을 제외하고는 상관계수가

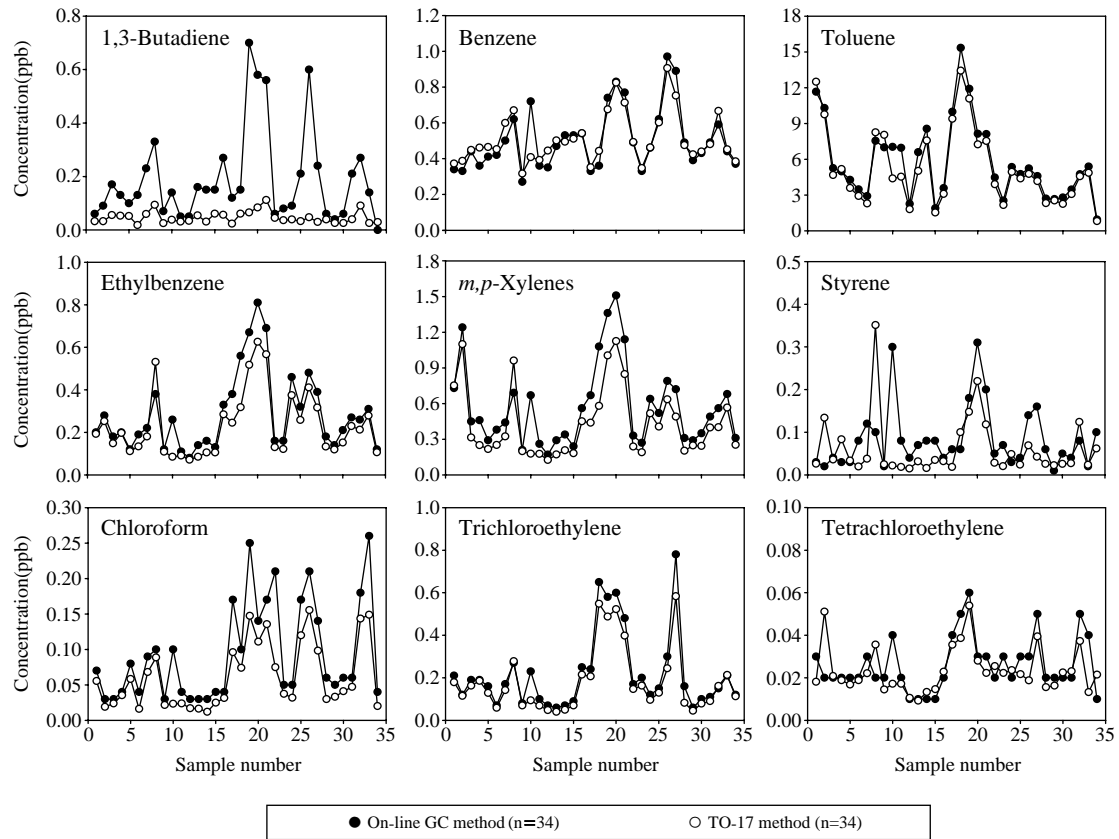


Fig. 6. Variations of measured concentrations of HVOCs analyzed by the TO-17 and the on-line GC methods with a cold trap packed with Tenax-TA/Carbopack-X adsorbents.

모두 0.7 이상으로 만족스런 값을 보였다. 1,3-뷰타디엔은 on-line 방법보다는 TO-17방법에서 사용한 시료채취용 흡착관이 부적절한 점을 고려할 때 양자간의 정확성을 평가하는 것은 부적절하다고 보인다. 그림 6에 나타난 시계열성을 고려한 농도의 변동양상은 3.2.2절의 친수성 저온농축관을 사용한 것과 유사한 경향을 나타내었으며, 1,3-뷰타디엔과 스타이렌을 제외하고는 정확성 측면에서도 아주 좋은 결과를 보여 주고 있다. 따라서 굳이 수분에 민감한 Carboxen-1000을 사용하지 않고 Tenax-TA와 Carbopack-X로 조합을 이룬 저온농축관을 사용하여도 환경대기 중 벤젠과 트리클로로에틸렌과 같은 주요 HVOCs의 측정에는 미국 EPA TO-17에서 권장하는 검증정확도 (audit accuracy)가 0.5~25 ppb의 범위에서 30% 이내 (USEPA, 1997)인 점을 고려할 때 큰 문제가 없을 것

으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 on-line GC를 이용한 위해성 독성 VOCs의 자동연속 측정방법의 성능을 평가하고 최적 운전조건을 제시하고자 하였으며 연구의 결론은 아래와 같이 요약할 수 있다.

첫째, 소수성 저온농축관을 사용한 실험에서 1,3-뷰타디엔은 일간 재현성이 107%로 분석에 어려움이 있음을 나타내었다. 벤젠을 포함한 다른 측정대상물질은 10.7% 이내의 재현성을 나타내었다. 대기시료에 소수성 저온농축관을 사용한 자동측정방법을 적용한 결과 농도의 경향성은 유사하게 나타나고 있으나 일

부 물질은 수동측정법과 비교하여 정확성이 떨어지는 결과를 나타내었다.

둘째, 친수성 저온농축관을 사용한 실험에서 측정 대상물질에 대하여 재현성이 8.8% 이내로 향상되었으며, 대기시료에 적용한 결과 역시 수동측정방법과 매우 일치되는 결과를 보여 자동측정방법의 성능이 우수함을 보였다. 그러나 수분 친화력이 강한 Carboxen-1000을 사용하여 습도가 높은 날에는 HVOCs의 측정에 어려움이 예상된다.

셋째, Tenax-TA와 Carbopack-X를 충전한 저온농축관을 사용한 경우 자동측정장치의 성능은 친수성 저온농축관을 사용한 것과 거의 유사한 성능을 나타내었다. Carbopack-X는 소수성이면서 흡착력이 강한 흡착제이므로 대기 중 수분 문제를 고려하면 친수성 저온농축관을 사용하는 것보다 Carbopack-X를 충전한 소수성 저온농축관을 사용하는 것이 유리하다 판단된다.

마지막으로, HVOCs 자동연속 측정장치의 성능평가 과정에서 수분제거장치로 널리 이용되는 Nafion dryer에서 벤젠 artifact가 생성되는 문제를 발견하였다. 그러나 본 연구만의 국한된 문제일 수 있으므로 추가연구가 필요하며, 향후 VOCs 연구에 Nafion dryer를 사용해야 할 필요가 있을 경우 사전 오염평가를 수행한 후 사용하여야 할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 국립환경과학원의 “벤젠 및 HAPs (VOC) 자동연속측정방법에 관한 연구”사업의 일환으로 수행되었습니다. 본 실험을 위해 관련 장비를 협조해 주신 ITC21 및 한국 Varian의 관계자 여러분께 감사의 말씀을 전합니다.

참 고 문 헌

Baek, S.O. and Y.H. Moon (2004) Evaluation of adsorbent sampling methods for volatile organic compounds in indoor and outdoor air, Korean J. of Anal. Sci. Technol., 17(6), 496-513. (in Korean with English abstract)
 Baek, S.O., K.H. Kim, and G.S. Heo (2004) Air quality mea-

surements and QC/QA (I) - principles and methodology, Korean J. of Atmos. Environ., 20(2), 237-249. (in Korean with English abstract)
 Baek, S.O. (2006) A study on hazardous air pollutants in Siwha and Banwol industrial area, Final Report of NIER. 109-169.
 Field, R.A., M.E. Goldstone, J.N. Lester, and R. Perry (1992) The sources and behaviour of tropospheric anthropogenic volatile organic compounds. Atmos. Environ., 26A, 2983-2996.
 Heavner, D.L., M.W. Ogden, and P.R. Nelson (1992) Multisorbent thermal desorption/gas chromatography/mass selective detection method for the determination of target volatile organic compounds in indoor air, Environ. Sci. Technol., 26, 1737-1746.
 Korea MOE (2005) Additional specification of HAPs 10 species including ethylbenzene and hydrazine, etc., Ministry of Environment Official Press Release (2005. Oct. 5th).
 Korea MOE (2006) Enforcement decree of the framework act on environmental policy, President Executive Directive No. 21621.
 Ma, C.Y., J.T. Skeen, A.B. Dindal, C.K. Bayne, and R.A. Jenkins (1997) Performance evaluation of a thermal desorption/gas chromatographic/mass spectrometric method for the characterization of waste tank headspace samples, Environ. Sci. Technol., 31, 853-859.
 Martin, N.A., D.J. Marlow, M.H. Henderson, B.A. Goody, and P.G. Quincey (2003) Studies using the sorbent Carbopack X for measuring environmental benzene with Perkin Elmer type pumped and diffusive samplers, Atmos. Environ., 37, 871-879.
 McClenny, W.A., M.W. Holdren, K.D. Oliver, J.D. Pleil, G.F. Evans, and W.T. Winberry (1991) Canister-based method for monitoring toxic VOCs in ambient air, J. Air Waste Manage. Assoc., 41, 1308-1318.
 Ogle, L.D., D.A. Brymer, and R.L. Carlson (1993) Detector selection for the analysis of volatile organic air toxic compounds using U.S. EPA compendium method TO14. In Sampling and Analysis of Air Pollutants. Edited by E.D. Winegar and L.H. Keith, Lewis Pub., Boca Raton, 103-131.
 Oliver, K.D., W.A. McClenny, and E.H. Daughtrey (1995) Analysis of VOCs in ambient air using multisorbent packings for VOCs accumulation and sample drying, J. Air Waste Manage. Assoc., 45, 792-800.
 Park, J.H., Y.K. Seo, and S.O. Baek (2006) A study on the comparison of atmospheric concentrations of volatile

- organic compounds in a large urban area and a sub-urban area, Korean J. of Atmos. Environ., 22(6), 767-778. (in Korean with English abstract)
- Shaw, S.L. (2001), The production of non-methane hydrocarbons by marine plankton, Doctoral Thesis, MIT, 138-140.
- UKDOE (2007) http://www.airquality.co.uk/archive/networks_home.php (accessed 2007.10.10).
- USEPA (1990) Definition and procedure for the determination of the method detection limit, 40 CFR Part 136 (analytical procedure), appendix B, 319-321.
- USEPA (1997) Compendium of methods TO-17, Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes, 2nd Ed., EPA/625/R-96/010b.
- USEPA (1999) Compendium of Methods TO-14A, Determination of volatile organic compounds in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography, 2nd Ed., EPA/625/R-96/010b.
- WHO (2000) Guidelines for Air Quality, geneva, 2000.
- Woolfenden, E. (1997) Monitoring VOCs in air using sorbent tubes followed by thermal desorption-capillary GC analysis, J. Air Waste Manage. Assoc., 47, 20-36.