한국대기환경학회지 제 27 권 제 6 호
J. KOSAE Vol. 27, No. 6 (2011) pp. 734～745
Journal of Korean Society for Atmospheric Environment
DOI: http://dx.doi.org/10.5572/KOSAE.2011.27.6.734

기술자료

환경대기 중 유해성 VOC 측정에 관한 동향과 전망

Current Status and Prospective of Hazardous VOC in Ambient Air

서 영 교 · 정 선 호 · 백 성 옥*
영남대학교 환경공학과

(2011년 11월 3일 접수, 2011년 11월 24일 수정, 2011년 11월 30일 채택)

Young-kyo Seo, Sun-Ho Chung and Sung-Ok Baek*
Department of Environmental Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

(Received 3 November 2011, revised 24 November 2011, accepted 30 November 2011)

Abstract

In this article, we reviewed the monitoring status of hazardous VOC in ambinet air in Korea and some developed countries such as USA, Japan, and UK. In many countries, two types of VOC monitoring stations are being operated, i.e., for hazardous VOC and photochemical VOC. Each country has different target VOC but all includes benzene. Korea, Japan, and UK have a national ambient air quality standard for benzene, but no national standard has been established in the USA. For sampling of the hazardous VOC, the adsorbent method is adopted in Korea and UK, while the canister method is used in the USA. Both of adsorbent and canister methods are used in Japan. USA and UK have only non-automatic method to measure the hazardous VOC, and the individual samples are being sent to their national laboratories for integrated analysis. On the other hand, Korea and Japan have automatic and non-automatic methods to measure the hazardous VOC. Local governments or regional environmental agencies in Korea and Japan have the authorization for the sampling and analysis of VOC. According to a field study to evaluate the performance of automatic VOC monitoring system, controlling the moisture in the air sample was identified as the most important problem. However, careful attention must be given to using a moisture removing device such as Nafyon dryer, because of unexpected artifacts formation. In order to have reliable data, it is highly recommended not only to use internal standards, but to use appropriate hydrophobic adsorbents as a cold trap in any automatic on-line VOC monitoring system.

Key words : Hazardous VOC, Benzene, On-line GC, Nafion dryer, Automatic monitoring

1. 서 론

잔류성 (persistent)과 생물농축성 (bioaccumulative) 그리고 독성 (toxic)을 지닌 물질군을 PBTs로 명칭한다. PBTs는 자연계 여러 매체에 존재할 수 있으며, 특히 대기 중에 존재하는 PBTs가 유해대기오염물질 (hazardous air pollutants, 이하 HAPs)이다. 다이옥신, 중금속, 일부 휘발성유기화합물 (volatile organic compounds, 이하 VOC) 등이 HAPs 범주에 포함된다. 일

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

반적으로 VOC란 상온·상압에서 대기 중에서 가스상으로 존재하는 유기화합물이다. 우리나라는 휘발성 유기화합물 지정고시에서 1기압, 250℃ 이하에서 최소 비등점을 가지는 유기화합물을 VOC로 정의하며 37종의 물질에 대하여 배출시설을 규제하고 있다 (Korea MOE, 2009a).

VOC의 발생원은 자연적인 배출원과 인위적인 배출원으로 나뉜다. 자연적으로 배출되는 VOC는 이소프렌, 모노테르펜, 알코올, 카보닐화합물, 에스테르 등이 식물에서 발생되는 대표적인 VOC들이며, 이 물질들은 기후변화에 영향을 미치고 광화학반응에 의한 오존생성에 중요한 역할을 하는 것으로 보고되고 있다. 반면 인위적인 배출원은 자동차, 선박 등의 도장공정 등을 포함하는 유기용제 사용과 관련된 배출량이 50% 이상을 차지하고 있으며, 자동차 관련 이동오염원의 배출량이 뒤를 이어 13.5%를 차지하고 있다(Kim, 2006). 특히 유기용제를 많이 사용하는 배출원에서는 방향족 화합물이 70% 이상을 차지하는 것으로 보고된 바 있다(Baek *et al.*, 2003).

일반적인 도시의 환경대기 중 VOC의 농도는 대체로 작업환경의 농도에 비하여 매우 낮은 수준으로 건강에 직접적으로 영향을 미치는 수준은 아니다. 하지만 저 농도에서도 장기간 폭로되는 경우에는 만성적 피해를 피할 수는 없을 것으로 예상된다. 특히 벤젠과 같이 역치가 없는 발암성 물질들은 그 농도가 아무리 낮아도 발암위해도가 없어지지 않으므로 환경학적 중요성은 더욱 부각되고 있다(WHO, 2000). 따라서 유해성 VOC의 농도수준과 농도추세를 파악하는 것은 매우 중요하다. 이런 관점에서 이미 영국과 일본에서는 벤젠 등 주요 VOC에 대한 대기환경기준을 마련한 바 있다. 우리나라는 대기환경보전법 제2조 9호에 의거하여 벤젠과 1,3-부타디엔을 포함하는 35종의 화합물을 특정대기유해물질로 지정하고 관리하고 있다. 또한 우리나라는 대기환경기준을 선진화의 일환으로 환경정책기본법 제10조에 의거하여 벤젠 대기환경기준을 연평균 5μg/m^{3}으로 설정하여 2010년부터 적용해오고 있다.

현재의 유해성 VOC 측정은 흡착관이나 캐니스터와 같이 채취매체를 이용하여 실험실에서 분석하는 수동측정법이 널리 사용되고 있다. 하지만 이와 같은 수동측정법은 측정하는 사람의 숙련도에 따라 측정결과의 질이 달라질 수 있다. 또한 수동측정법은 주간뿐만 아니라 야간의 측정을 포함하는 실시간 모니터링에는 어려움이 있다. 반면에 자동연속측정법은 실시간 모니터링이 가능하다. 하지만 자동연속측정법은 운전자의 기기유지보수 및 기기운영의 전문성이 요구된다.

국가적인 HAPs 관리를 위해서는 측정결과를 바탕으로 우선관리대상물질을 선정하고, 궁극적으로는 노출주민에 대한 위해성평가를 통한 환경보건학적 영향평가가 수반되어야 한다. 이러한 과제들은 단기간에 완료되기 어려운 속성이 있으며 결국 중·장기적 계획을 수립하여 체계적인 예산 투입을 통한 종합적인 연구과제를 수행하여야 한다. 특히 VOC 그룹에는 이성질체 등 많은 종류의 물질들이 미량으로 존재할 가능성이 많으므로 측정의 정확성과 정밀성은 다른 기준성 오염물질보다 더 엄격히 요구된다고 할 수 있으며 실시간(real-time) 자동측정방법은 그 필요성이 높은데도 불구하고 아직은 제대로 정립되어 있지 않은 실정이다.

본 논문에서는 국내 및 미국, 영국, 일본과 같은 선진국의 환경대기 중 유해성 VOC 측정현황을 문헌고찰을 통하여 살펴보았다. 또한 절차가 간단하고, 시료채취에서 분석까지 전 과정을 전자동으로 운영할 수 있는 자동연속측정법에 대한 실제 연구사례를 조사하여 궁극적으로 국내의 유해성 VOC 측정의 자동화에 유용한 정보를 제공하고자 하였다.

2. VOC의 환경학적 중요성

VOC의 환경학적 중요성은 일반적으로 두 가지 측면으로 요약할 수 있다. 첫째는 올레핀계 탄화수소와 같이 그 자체로는 인체에 대한 직접적인 유해성은 크지 않으나 대기 중에서 질소산화물의 광분해반응에 관여하여 이차적으로 오존과 알데히드류와 같은 산화성 물질의 생성을 유발하는 소위 광화학 스모그의 전구물질로서의 역할을 들 수 있다(Parrish and Fehsenfeld, 2000). 둘째는 방향족 탄화수소나 할로겐화 탄화수소류와 같이 그 자체로 인체에 직접적으로 유해한 보건학적 측면이다(WHO, 2000).

광화학 스모그 전구물질로서의 VOC는 현재 총 56개 항목에 대하여 on-line GC와 불꽃이온화 검출기(flame ionization detector, FID)를 이용하는 방법으로

Table 1. Carcinogenicity and unit risk of selected hazardous VOC.

Compounds	Carcinogenicity	
	IRIS	IARC
1,3-Butadiene	B2	1
Methylene chloride	B2	2B
Chloroform	B2	2B
1,2-Dichloroethane	B2	2B
Benzene	A	1
Carbon tetrachloride	B2	2B
Bromodichloromethane	B2	2B
Trichloroethylene	−	2A
1,2-Dibromoethane	−	2A
Tetrachloroethylene	−	2A
Ethylbenzene	D	2B
Bromoform	B2	3
Styrene	−	2B
Benzyl chloride	B2	2A

*Unit risk is quantitative estimate of carcinogenic risk from inhalation exposure.

수도권에 8개, 부산지역에 5개, 광양만권에 2개의 측정소를 운영 중에 있다(Korea MOE, 2009b). 이들 광화학오염물질측정망에서 측정된 자료를 근거로 수도권의 오존생성에 기여하는 개별 VOC 기여도를 산정한 결과 톨루엔이 가장 큰 기여를 하였으며 *m,p*-자일렌과 에틸렌이 그 뒤를 이었다(Lee *et al.*, 2007).

개별 VOC의 유해성은 일찍부터 많은 연구가 있었으며 다양한 종류의 VOC에서 그 발암성이 입증되었다. 표 1에는 발암성이 입증된 일부 유해성 VOC에 대하여 국제암연구기관(the international agency for research on cancer, IARC)과 미국 환경청(environmental protection agency, EPA) 산하기관인 통합위해정보시스템(integrated risk information system, IRIS)에서 지정한 VOC의 발암등급을 나타내었다. 단위 위해도(unit risk)는 해당 물질에 단위농도 1 μg/m^{3}에 평생을 노출 되었을 때 암에 걸릴 확률을 나타낸 것이다. 이중에서 특히 벤젠과 1,3-뷰타디엔은 1급 발암성 물질로 분류되어 환경학적 중요성이 매우 큰 물질이다.

3. VOC의 시료측정방법

환경대기 중에 존재하는 VOC의 시료측정방법은 크게 나누어 현장에서 시료의 채취와 분석을 동시에 병행하는 on-line 자동연속측정법과 캐니스터와 같은 적정용기를 사용하여 VOC 함유공기를 직접 채취하는 방법, 그리고 흡착제나 흡수액과 같은 채취매체를 사용하는 방법으로 구분할 수 있다(Baek, 1996).

On-line 측정법은 도입부에 일정 형태의 저온응축장치를 갖춘 GC를 사용함으로서 공기를 직접 채취하여 채취현장에서 바로 분석하는 방법으로 영국이 처음으로 고안하였다. 이 방법은 시료의 저장이 필요 없으며 채취 즉시 분석이 가능하다는 장점이 있으나 채취현장에 GC와 같은 분석기계와 저온응축에 사용되는 액체냉매 등을 구비해야 하는 단점으로 인해 다양한 종류의 실험에 광범위하게 적용되지 못하고 사용범위가 제한적이다. 하지만 최근에는 기술의 발전으로 저온응축에 액체냉매를 필요치 않고 기기가 단순화 되어 악취물질과 VOC의 연구에 일부 사용되어지고 있다(Kim *et al.*, 2006; Choi *et al.*, 2004).

용기채취법은 현장의 공기를 인위적인 조작 없이 그대로 실험실로 가져올 수 있는 이상적인 방법이나, 채취대상물에 대한 용기의 안정성이 중요한 문제로 작용한다. 특히 채취대상물이 산화물, 질소화물, 황화물을 함유했거나 극성물질일 경우에는 용기 내부의 표면화 반응함으로써 artifact 생성과 상당한 시료손실이 야기될 수 있다. 따라서 미국 EPA TO-14A 방법에서는 캐니스터에 채취되는 공기 중 극성물질 제거를 위해 Nafion-dryer를 사용한다(EPA, 1999a). 하지만 Nafion dryer의 artifact가 측정에 방해를 주기도 한다(Son *et al.*, 2009).

채취매체이용법은 유리나 stainless steel로 만들어진 관에 입상흡착제를 충전시킨 흡착관을 사용하며, 이 흡착관에 펌프를 사용하는 active sampling 방법과 오염물질의 농도구배에 따른 passive sampling 방법이 있다. passive 방법은 경비가 저렴하고 사용하기 용이한 장점은 있으나 농도의 정량에 불확도가 크므로 대기 중 VOC의 측정에는 active sampling 방법을 주로 사용하고 있다. 미국 EPA TO-17 방법에서는 흡착관을 사용한 active sampling을 통한 대기 중 VOC 측정방법을 공인하고 있다(EPA, 1999b).

4. 각국의 유해성 VOC 측정현황

4.1 우리나라의 유해성 VOC 측정현황

국내의 유해성 VOC 측정은 대기환경보전법 시행

Table 2. Target compounds in hazardous air pollutants monitoring stations in Korea.

Group		Target compounds	Sampling	
			Time	Period
Common	VOC (13 species)	benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene, m,p-xylenes, styrene, chloroform, methylchloroform, trichloroethylene, tetrachloroethylene, 1,1-dichloroethane, carbontetrachloride, 1,3-butadiene	24 hrs (manual)	once/month
			2 hrs (auto)	continuous
	PAHs (7 species)	benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, dibenzo[a,h]anthracene, Benzo[a]pyrene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene	24 hrs (manual)	once/month

규칙 제11조에 의해 유해대기물질측정망에서 수행되고 있다. 유해대기물질측정망의 공통측정항목은 표 2에 나타낸 바와 같이 VOC와 다환방향족탄화수소류(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 이하 PAHs)이다.

유해대기물질측정망의 시료채취는 지상 1.5 m 이상, 10 m 이하의 높이에서 수행하며, 인근에 고층건물 등이 있을 경우, 30 m를 초과하지 않는 범위에서 장애물을 피하여 측정을 수행한다. 측정주기는 VOC의 경우 수동식은 월 1회, 3～4시간 간격으로 24시간 측정하며 VOC 자동식은 연속측정하며 매 2시간마다 측정치를 산출한다. VOC 수동식은 고체흡착법으로 시료를 채취하고 GC/MS로 분석한며, 자동식은 on-line 측정장비를 사용하여 고체흡착법으로 시료를 채취한 후 GC/PID/ECD를 사용하여 분석한다. 한편 VOC 자동식은 단계적으로 설치하여 2015년까지 총 31개소를 자동측정장비로 전환할 예정이며, 자동식으로 교체된 측정소의 경우 정상가동 후 1년간 수동측정 장비와 병행될 예정이다. 반면에 PAHs는 수동식으로 측정한다.

유해대기물질 측정자료의 선별 및 1차 확정 작업은 수도권대기환경청, 환경관리공단의 담당자가 시료채취 및 분석 시 장비의 이상 유무를 확인하고, 방해물질에 의한 오염 등을 면밀히 조사한 후 국가대기오염정보관리시스템(National Ambient air Monitoring Information System, 이하 NAMIS)에 분석 결과치를 입력함으로써 수행된다. 국립환경과학원은 NAMIS 상의 1차 확정치의 이상 유무를 확인하고 최종확정한다(Korea MOE, 2010a).

4. 2 미국의 유해성 VOC 측정현황

미국의 유해성 VOC 측정은 전국적으로 도시유해대기오염물질 프로그램(urban air toxics monitoring program, 이하 UATMP)에 의해 운영되고 있다(US EPA, 2006). UATMP에 의하면 미국 전역에 걸쳐 총 47개의 측정소에서 24시간 시료를 연간(12개월) 측정하고 있으며, 시료채취 주기는 항목에 따라 매 6일 혹은 매 12일 간격으로 채취하고 있다. 모든 시료는 EPA의 중앙분석센터로 보내어져 분석되며, 시료채취에 관한 사항만 각 주가 분담하여 수행하고 있다. 47개의 측정소에는 기존 운영되던 22개의 국가유해대기오염물질측정망(national air toxics trends station, 이하 NATTS)이 포함되어 있으며, 최근에는 이들에 관한 관리가 UATMP계획에 포함되어 일괄 처리되고 있다. NATTS 측정소에는 반드시 도시지역만 포함되어 있지는 않으며 시골과 청정지역도 일부 포함되어 있다.

미국의 UATMP 상의 측정항목은 다른 나라에 비해 매우 세분화되고, 종류도 다양하다. 이를 물질 특성별로 구분하면, 60종의 VOC와 15종의 카보닐화합물, 80종의 개별비메탄유기화합물(speciated non-methane organic compounds, 이하 SNMOC), 반휘발성유기화합물(semi-volatile organic compounds, 이하 SVOC, PAH 항목이 주류임) 및 11종의 중금속류로 구성되어 있다. 이 물질들은 측정소별로 선택적으로 측정되고 있다. 즉, 46개의 측정소에서 VOC와 카보닐화합물을 동시에 측정하며, 13개의 측정소(일명 PAMS 측정소)에서 SNMOC를 측정하며, 6개 측정소에서 PAH (SVOC)를, 그리고 15개의 측정소에서 중금속을 측정하고 있다. HAPs의 측정 방법은 미국 EPA의 TO-method와 IO-method를 적용하고 있으며, 상세한 내용은 표 3과 같다.

미국의 공기청정법(Clean Air Act)에서는 현재 총 187종의 유해대기오염물질(hazardous air pollutants, HAPs) 또는 대기독성물질을 규제하고 있으며, 대기

Table 3. Monitoring methods of HAPs in USA (USEPA, 2006).

Group	Method	Analysis	Sampling	Preprocessing
VOC	TO-15	GC/MS	Canister	Thermal desorption
Carbonyl	TO-11	HPLC	DNPH cartridge	Organic solvent extraction
PAHs	TO-13A	GC/MS	Hi-vol sampler	Organic solvent extraction
Heavy metal	IO-3.5	ICP/AES	Hi-vol sampler	Acid extraction

Table 4. Target compounds of UATS.

Required (6)	Core (17)	Maximum (33)
Benzene, acrolein, hexavalent, chromium, 1,3-butadiene, arsenic, formaldehyde	Benzene, 1,3-butadiene, carbon tetrachloride, chloroform, 1,2-dichloropropane, dichloromethane, tetrachloroethylene, trichloroethylene, vinyl chloride, arsenic, beryllium, cadmium, hexavalent chromium, lead, manganese, formaldehyde, acrolein	Acrylonitrile, benzene, 1,3-butadiene, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dibromomethane, quinoline, 1,3-dichloropropene, 1,2-dichloropropane, ethylene dichloride, ethylene oxide, dichloromethane, tetrachloroethane, tetrachloroethylene, trichloroethylene, vinyl chloride, arsenic, beryllium, cadmium, hexavalent chromium, lead, mercury, manganese, nickel, acetaldehyde, formaldehyde, acrolein, 2,2,7,8-tetrachlorobenzo-p-dioxin, coke oven emissions, hexachlorobenzene, hydrazine, polycyclic organic matter, polychloronated biphenyls

오염물질에 의한 위해도를 줄이기 위해 정부수행결과법 (government performance results act, GPRA)에서는 대기독성물질 배출을 1993년 수준보다 75% 저감하는 것을 목표로 명시하고 있다. 국가대기독성물질평가 (national air toxic assessment, NATA)에서 가장 중요한 것은 대기독성물질에 대한 영향을 정량화하는 것으로써, NATTS 프로그램의 개발과 실행을 통해 전국에 분포되어 있는 측정소에서 기술적으로 일관성 있게 대기 중 농도를 측정할 수 있다. 여기서 얻어진 자료는 배출원 규제 전략의 개발과 장기적인 효과를 결정하기 위한 모델의 입력자료 및 공중보건과 역학조사의 기본 자료로 이용된다.

도시유해대기정책 (urban air toxics strategy, UATS)에서 제시하는 HAPs 33개 항목은 표 4에 나타내었다. 이들 화합물들은 도시지역에서 국민보건과 환경에 가장 큰 영향을 줄 것으로 예상되는 미국 공기청정법의 Section 112에 명시된 187개 물질에 포함되며, 휘발성유기화합물 (VOC), 중금속, 알데하이드류, 반휘발성유기화합물 (SVOC)로 구분된다.

4. 3 일본의 유해성 VOC 측정현황

일본은 1997년 2월 12일에 HAPs 모니터링 지침을 공표하였다 (Japna MOE, 1997). 일본의 경우 다양한 HAPs가 저농도 수준으로 환경대기 중에서 검출되기 때문에, 저농도 수준의 오염물질의 장기적 노출에 의한 건강 영향을 고려하였다. HAPs로 인한 인체의 피해를 미연에 방지하고자 하는 취지로 1996년 5월에 대기오염방지법이 개정되어 HAPs 대책이 마련되었다. 일본에서는 HAPs (234개 물질)에 대해 전국적인 대기오염 상황을 파악하기 위해서 측정을 실시하고 있으며, 지방자치단체는 물질의 유해성이나 대기환경농도 관점에서 볼 때 건강 위해성이 높다고 판단되는 우선취급물질 (22개 물질 중 19개 물질)에 대해서 오염 상황을 파악하기 위해 측정하는 것을 권장하고 있다. 측정대상 물질은 우선취급물질 중 이미 측정방법이 확립되어있는 항목으로서 표 5와 같다. 중금속 및 그 화합물 (수은 및 그 화합물은 제외)에 대해서는 입자상 물질로 한정한다. 수은 및 그 화합물에 대해서는 가스상 물질로 한정한다. 6가 크롬에 대해서는 현재 측정이 곤란하기 때문에 총 크롬을 측정하고 있다.

장기 폭로에 의한 건강 피해가 염려되는 HAPs의 모니터링에 대해서는 원칙적으로 연평균 농도를 구하는 것으로 한다. HAPs의 배출은 사람의 사회 · 경제활동과 밀접한 관련이 있기 때문에 계절 변동, 주중 변동 및 일중 변동이 발생된다. 모니터링에 있어 이러한 변동이 적절히 평균화되도록 원칙적으로 월

Table 5. Target compounds of HAPs and monitoring site in Japan (Japan MOE, 1997).

Item	Number of monitoring site	Item	Number of monitoring site
Benzene	492	1,3-Butadiene	446
Trichloroethylene	439	Benzo(a)pyrene	363
Tetrachloroethylene	440	Formaldehyde	396
Dichloromethane	442	Mercury and compounds	356
Acrylonitrile	417	Nickel and compounds	369
Acetaldehyde	396	Arsenic and compounds	343
Vinyl chloride monomer	415	Beryllium and compounds	329
Chloroform	402	Manganese and compounds	349
Ethylene oxide	307	Chromium and compounds	337
1,2-Dichloroethane	403		

1회 이상의 빈도로 측정을 실시하도록 하고, 연속 24시간 샘플링을 실시해 일중 변동을 평균화하도록 한다. 또한 샘플링을 실시하는 요일이 한쪽으로 치우치지 않게 하여 주중 변동을 평균화하고 있는데, 이는 매우 바람직하다고 판단된다. 샘플링 방법 및 대상 물질에 따라서는 연속 24시간 샘플링을 실시할 경우 파과가 발생할 수 있기 때문에 샘플링을 몇 차례로 나누어 연속해 실시한다.

샘플링에 있어서 시료 채취구의 지상 높이는 입자상이 아닌 물질에 대해서는 원칙적으로 통상 사람이 생활할 수 있는 높이인 지상 1.5～10 m에 두어 실시하도록 하고 있다. 입자상 물질에 대해서는 지상으로부터 토사의 재비산 등에 의한 영향을 배제하기 위해 원칙적으로 지상 3～10 m의 높이에서 실시하고 있다. 또한 고층아파트 등 지상 10 m 이상의 높이에 사람이 다수 생활하고 있는 지역에 있어서는 그 상황을 감안해 시료 채취구의 높이를 선택하도록 지침을 마련하고 있다.

벤젠, 트리클로로에틸렌 및 테트라클로로에틸렌의 모니터링 결과의 평가방법은 1997년 2월 12일자 환대기 제37호에 의하는 것으로 하고, 다이옥신류의 모니터링 결과의 평가방법은 1997년 9월 12일자 환대기 제224호, 환대기 제318호에 의해 통지한 대기환경지침과 비교한다. 모니터링 결과의 공표는 모니터링을 실시한 해의 다음 년도에 정기적으로 실시하는 것으로 한다. 또한 사업자 및 사업자단체의 자주관리 촉진에 이바지하기 위해 자주관리 지침 대상 물질의 제조・사용 등을 행하고 있는 사업자 및 사업자 단체로부터 모니터링 결과를 구할 수 있었을 경우는 이것에 따르도록 한다.

4. 4 영국의 유해성 VOC 측정현황

영국의 HAPs 측정 자료는 영국환경부가 국립물리연구소(national physical laboratory, 이하 NPL)와 장기 계약을 통하여 수집하고 있다. 영국 NPL에서 운영하고 있는 HAPs 관련 측정 항목과 측정 지점 등에 관한 자료는 크게 나누어 VOC와 PAHs로 구분할 수 있다. 또한 VOC는 벤젠과 1,3-뷰타디엔과 같이 대기환경기준이 설정된 두 항목은 수동식으로 측정하고, 미국의 PAMS (photochemical assessment monitoring station) 측정소와 같은 자동식 VOC 측정소를 별도로 운영하고 있다. 탄화수소의 매시간 자동측정은 1991년 영국에서 시작되었으며 당시로서는 최신 자동 GC 분석 시스템을 사용하여 수행되었다. 표 6에 측정항목과 측정 장소를 나타내었다. 1993년부터 1995년까지 3년간에 걸쳐 측정망을 완성한 뒤 도시지역, 산단지역, 교외지역에서 지속적으로 13곳의 측정망에서 26종의 대상물질을 측정하는 등 상당히 확대되어 왔다가 다시 최근에는 측정소를 4개소로 축소한 바 있다.

영국의 자동 측정망에서 VOC를 측정하는 목적은 크게 두 가지로 나뉜다. 첫째는 광화학 옥시던트 생성잠재력을 가진 VOC의 대기 중 농도범위를 평가하기 위해서이고, 둘째는 영국대기질 목표의 달성여부를 확인하기 위한 두 개의 유전독성 발암물질(벤젠, 1,3-뷰타디엔)을 측정하기 위해서이다. 이런 대기 독성물질의 측정된 자료는 정기적으로 공공기관에 보고된다. 영국은 세계에서 처음으로 독창적으로 설계된 자동 VOC 측정망을 고안하였으며 고급 소프트웨어 기반 위에 당시로는 최신의 측정기술을 사용하였다. 자동 VOC 측정망은 2002년에 재정비되고 단순화되기 전

Table 6. Target compounds and site number of on-line monitoring in UK.

Parameters measured			Monitoring sites and data
1,2,3-trimethylbenzene	ethane	n-butane	Current sites: 4
1,2,4-trimethylbenzene	ethene	n-heptane	Total sites: 17
1,3,5-trimethylbenzene	ethylbenzene	n-hexane	Data availability:
1,3-butadiene	ethyne	n-octane	01/01/1993 to 07/07/2011
1-butene	iso-butane	n-pentane	
1-pentene	iso-octane	o-xylene	
2-methylpentane	iso-pentane	propane	
3-methylpentane	isoprene	propene	
benzene	m+p-xylene	trans-2-butene	
cis-2-butene	methylpentane	trans-2-pentene	
cis-2-pentene	toluene		

의 10년 동안 성공적으로 운영되었다. 영국의 자동 VOC 측정망은 개별측정지점에 설치되어 있는 환경측정장비(VOC71M, Environment S.A, France)를 사용하여 1,3-뷰타디엔, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌의 농도를 측정 및 보고하도록 구성되어있다. 벤젠 측정값은 영국 대기질 목표와 비교하고, 유럽연합의 벤젠기준을 만족시키기 위해 사용된다. 1,3-뷰타디엔 측정값은 영국 대기질 목표와 비교하기 위해 사용되어진다.

영국은 수동식 VOC 측정망의 총 38개 측정지점에서 환경대기 중 벤젠만을 측정한다. 이 값은 영국대기질 목표치(지역별로 차이가 있는 벤젠 연평균 기준 3.25~16.25 μg/m^3)를 만족하는지를 평가하고 유럽연합 대기질 허용농도(연평균 5 μg/m^3)를 만족하는지 평가하기 위해 측정된다. 2007년까지 수동식 측정망에서 1,3-뷰타디엔의 농도를 측정하였으나 그 농도수준이 영국대기질정책목표(1,3-뷰타디엔 연평균 기준 2.25 μg/m^3)를 충분히 만족할 뿐만 아니라 측정지점의 절반이 검출한계 이하로 나타나 영국 환경부에서 1,3-뷰타디엔 측정을 중단하기로 결정하였다.

주목할 점은 환경대기 중 벤젠이 연평균 농도 형식의 목표치와 허용농도를 가진다는 것이다. 따라서 벤젠은 더 높은 시간 해상도를 가지는 농도측정값이 요구되지 않는다. 벤젠은 Carbopack X가 충전된 흡착관으로 2주간 채취된다. 벤젠 시료채취를 위해 2개의 흡착관에 8분마다 교대로 시료채취하며 각 흡착관에 약 10 mL/min의 유량으로 2주간 채취한다. 이는 흡착관별로 약 100 L의 시료를 채취한 것이 된다. 개별 측정지점 관리자에 의해 흡착관은 2주마다 교체되고 측정장비는 점검된다. 또한 측정지점 관리자는 흡착관 시료를 측정망 시료분석자에게 전달한다(UK DOE, 2011).

4.5 각국의 유해성 VOC 측정현황 총괄 비교

한국, 미국, 일본 및 영국 등 4개국의 벤젠을 포함한 VOC 측정방법을 종합적으로 비교 요약한 결과는 표 7에 수록하였다. 국외의 벤젠 측정 방법을 검토한 결과 아직은 어느 나라에서도 자동측정방법 만을 공식적으로 채택하고 있는 나라는 없는 것으로 나타났다. 우리나라의 경우 자동연속측정법과 수동식방법을 혼용하고 있다. 일본의 경우도 자동측정방법과 수동식시료채취를 혼용하고 있다. 영국은 최근에 유해성 VOC 측면에서 벤젠에 한하여 자동식보다는 수동식으로 시료채취 및 분석을 하는 시스템을 채택하고 있으며, 미국은 캐니스터에 시료를 채취하여 분석센터로 수송한 후 일괄적으로 분석하는 방식을 택하고 있다. 시료채취 방법에 있어서도 영국 등 유럽 국가들은 흡착관법을 채택하고 있으나 미국은 캐니스터 용기법을 채택하고 있다. 한편, 일본은 각 지자체의 보건환경연구원의 여건에 따라 일부지역은 흡착법으로, 일부지역은 캐니스터 방법을 혼용하고 있는 것으로 조사되었다.

5. 환경대기 중 VOC 자동측정 연구사례

Yamamoto *et al.* (1998)이 환경대기 중 유해성 VOC를 자동측정법으로 측정한 연구방법을 표 8에 소개하였다. 이 연구는 환경대기 중의 BTEX를 포함하는 54개 VOC를 측정대상으로 하였다. 시료채취를 위해서 stainless steel 재질의 관(15 cm length × 2.1 mm I.D.)에 Carbotrap B와 Carboxen 1000, Carboxen 1001을 순서대로 충전한 흡착관을 시료채취 및 전처리장치(GAS-30, DKK Inc., Japan)에 설치하여 50 mL/min의

Table 7. Compariosn of monitoring methods of hazardous VOC in Korea, USA, UK, and Japan.

Item	Korea	USA		Japan		UK
Target	13 VOC including benzene, 13BTD	60 VOC including Benzene	Carbonyl 15 components	7 VOC including Benzene	Formaldehyde	Benzene
Benzene criteria	5 μg/m^3	–	–	3 μg/m^3	–	3.25 ~ 16.25 μg/m^3
Sampling	adsorb tube of On-line	Canister	DNPH Cartridge	Canister, adsorb tube, On-line	DNPH Cartridge	adsorb tube
Analysis	GC/MS	GC/MS (TO-15)	HPLC (TO-11A)	GC/MS, GC/FID	HPLC	GC/FID
HVOC monitoring sites	31 sites	46 sites		About 400 sites		38 sites
Period	1 day per month or continuous	Every 6 days for 24 hours		1 day per month for 24 hours		Continuos until 14 days for year
cf. Ozone precursors sites	24 sites	13 sites		Unknown		4 sites

Table 8. Continuous monitoring method of VOC from Yamamoto *et al*. (1998).

Target VOC	VOC including BTEX in ambient air
Sampling volume	1 L (50 mL/min × 20 min)
Sampling temp.	at ambient temperature
Desorption temp.	280°C, 8 min
Sampling media	Adsorbent tube (stainless steel) filled with Carbotrap B 112 mg/Carboxen 1000 83 mg/ Carboxen 1001 17 mg
Analysis device	GC/PID/ELCD, detectors are installed in series
Column	DB-624 (75 m × 0.53 mm × 3 μm, J&W Scientific)
Detection limit	IDL: 0.6 ~ 5.7 ppt

Table 9. Continuous monitoring method of VOC from Badol *et al*. (2004).

Target VOC	VOC ozone precursors in ambient air
Sampling volume	600 mL (20 mL/min × 30 min)
Sampling temp.	−30°C by a Peltier cooling system
Moisture removal device	Using a Nafion dryer (MD-125-48-S)
Desorption temp.	300°C
Sampling media	Cold trap (quartz) filled with Carbopack B 20 mg/ Carbosieve SIII 108 mg
Analysis device	GC/FID/FID
Column	First: CP sil 5CB (50 m × 0.25 mm × 1 μm) for the $C_6 \sim C_9$ Second: Plot Al_2O_3/Na_2SO_4 (50 m × 0.32 mm × 5 μm) for the $C_2 \sim C_5$
Column switching time	11 minutes
Detection limit	0.05 ppb

유량으로 20분간 총 1 L의 시료를 채취하였다. 이 장치는 6-port valve와 MFC (mass folw controller)가 있어 시간에 따라 자동으로 시료채취와 열탈착을 수행하는 장치이다. 시료채취는 상온에서 수행되었으며 채취된 시료는 GC (HP 5890, USA)를 이용하여 분석하였다. 시료는 분석용 칼럼 (DB-624, 75 m × 0.53 mm × 3 μm, J&W Scientific)에서 분리되어 직렬로 연결된 광이온화검출기 (photoionization detector, 이하 PID)와 전해전도검출기 (electrolytic conductivity detector, 이하 ELCD)에서 유해성 VOC를 검출하였다. 검출한계는 기기검출한계로 물질에 따라 차이는 있으나 0.6 ~ 5.7 ppt 수준으로 평가되었다. 이 방법의 특징은 시료채취를 친수성의 강한 흡착제로 별도의 수분제거장치 없이 상온에서 측정 수행한다는 것이다. 이와 같은 경우 상대습도가 높은 날에는 수분에 의한 분석의 오차가 발생할 수 있을 것으로 판단된다.

Badol *et al*. (2004)는 환경대기 중 오존전구물질 측면의 VOC를 자동연속으로 측정하는 방법에 대하여 연구하였으며 그 내용을 표 9에 나타내었다. 시료채취 및 열탈착 장치 (Turbo Matrix TD, Perkin Elmer, USA)를 사용하였다. 시료채취 및 열탈착 장치에 장착된 저온농축관 (Carbopack B/Carbosieve SIII을 충전)을 사용하였으며 20 mL/min의 유량으로 30분간 총 600 mL의 시료를 채취하였다. 시료채취 시 온도는 영하 30°C를 유지하였으며, 수분문제를 고려하여 저온농축관 전단에 Nafion dryer를 수분제거장치로 사용하였다. 시

료의 분석은 두 개의 칼럼 후단에 불꽃이온화검출기 (flame ionization detector, 이하 FID)가 각각 연결되어있는 2차원 구조의 GC 장치를 이용하여 분석하였다. 두 개의 칼럼은 일정시간에 자동으로 전환이 되어 C_2～C_5의 저분자 VOC는 Plot 칼럼으로, C_6～C_9의 고분자 VOC는 CP sil 5CB 칼럼으로 분리되어 각 칼럼의 말단에 연결된 FID로 감응하여 크로마토그램을 형성하게 된다. 이러한 방법은 저분자와 고분자 물질을 효과적으로 분리하면서도 피크가 넓어지는 현상을 방지할 수 있으며, 검출한계 측면에서도 유리하다. 논문의 연구결과에 의하면 검출한계는 0.05 ppb 이하로 나타났다. 현재 우리나라의 광화학오염물질측정망에서 두 개의 칼럼을 전환하여 사용하는 방법을 채택하여 운영하고 있다(Korea MOE, 2010b).

Su *et al.* (2008)은 대기 중 VOC를 자동측정법으로 측정할 때 내부표준물질을 사용하였다. 연구방법을 요약하여 표 10에 나타내었다. 시료채취를 위하여 stainless steel 재질의 흡착관(10 cm × 3 mm I.D)에 Carbotrap과 Carboxen 1003을 2 cm씩 충전하여 자동시료채취장치에 장착한 후 VOC를 채취하였다. 시료채취 온도는 30°C를 유지하였으며 별도의 수분제거장치는 사용하지 않았다. 시료는 20 mL/min의 유량으로 15분간 총 150 mL를 채취하였다. 시료의 분석은 GC/MS (mass spectrometry)를 이용해 TIC (total ion chromatography)와 SIM (selective ion monitoring) 모드를 병행하여 정량하였다. 시료채취 후 분석 전 단계에 1,4-Difluorobenzene; Chloropentafluorobenzene; 1-Bromo, 4-fluorobenzene의 세 가지 물질을 내부표준물질로 사용하여 분석단계에서 발생할 수 있는 불확도를 보정하여 주었다. 칼럼은 DB-1 (J&W Scientific, USA)을 사용하였다.

Table 10. Continuous monitoring method of VOC from Su *et al*. (2008).

Target VOC	VOC in ambient air
Sampling volume	150 mL (10 mL/min × 15 min)
Sampling temp.	30°C
Desorption temp.	300°C
Sampling media	Adsorbent tube (stainless steel) filled with Carbotrap 2 cm/Carboxen 1003 2 cm
Analysis device	GC/MS
Internal standard	1,4-Difluorobenzene; Chloropentafluorobenzene; 1-Bromo,4-fluorobenzene
Column	DB-1(60 m × 0.32 mm × 1.0 μm, J&W Scientific, USA)

Son *et al.* (2009)은 on-line GC를 이용하여 유해성 VOC의 자동연속측정방법의 성능을 평가하는 연구를 수행하였다. 표 11에 연구결과를 요약하였다. 환경대기 중 유해성 VOC 12종을 측정대상으로 선정하였다. 시료채취용 저온농축관은 3가지로 구성하였으며 각각의 흡착강도와 친수성 등을 고려하여 시료채취 시 온도를 설정하였다. 시료는 50 mL/min의 유량으로 60분간 총 3 L를 채취하였다. 채취된 시료는 GC에 PID와 전자포획검출기 (electron capture detector, ECD)가 병렬로 연결된 시스템을 이용하여 분석하였다. PID는 2중 혹은 3중 결합을 가진 불포화족 VOC와 방향족 VOC에 대한 분석감도가 좋으며 ECD는 염소계 화합물을 포함하는 할로겐화 VOC에 대한 분석감도가 뛰어났다. 손은성의 연구에서 3가지 종류의 시료채취용 저온농축관 중 대기 중 수분문제 및 측정재현성을 고려하여 가장 성능이 우수한 것은 Tenax TA와 Carbopack X를 충전한 저온농축관이었다. 한편 on-line GC의 시료채취 시 수분제거용으로 많이 사용되는 Nafion dryer에서 벤젠 artifact가 생성되는 문제를 발견하였

Table 11. Continuous monitoring method of VOC from Son *et al*. (2008).

Target VOC	VOC in ambient air
Sampling volume	3 L (50 mL/min × 60 min)
Sampling temp.	Different on each adsorbents composition
Moisture removal device	Nafion dryer (optional)
Desorption temp.	300°C
Sampling media (low temp.)	Cold trap (quartz) filled with 1) Tenax-TA 2.5 cm/Carbopack-B 2.5 cm (4°C) 2) Tenax-TA 1.0 cm/Carbopack-X 1.0 cm/Carboxen-1000 3.0 cm (25°C) 3) Tenax-TA 1.5 cm/Carbopack-X 4.0 cm (10°C)
Analysis device	GC/PID/ECD, detectors are installed in parallel
Column	CP-Sil 5CB (60 m × 0.32 mm × 5 μm, Varian INC, USA)
Detection limit	MDL 0.01～0.09 ppb

다. 물론 해당 연구에서 사용된 Nafion dryer에 국한된 문제일 수 있으므로 추가연구가 필요할 것이다.

이상으로 환경대기 중 VOC의 자동측정 사례를 조사하였다. 모든 연구에서 흡착제는 비교적 약한 흡착제를 전단에 배치하고 강한 흡착제를 후단에 배치하는 다중흡착관을 사용하였다. 또한 경우에 따라 후단에 강력한 흡착력을 가진 친수성 흡착제를 충전하여 사용하였다. 따라서 수분문제를 고려하여 시료채취를 상온상태에서 하거나 저온에서 시료채취 하더라도 별도의 수분제거장치를 사용하였다. 하지만 수분제거장치의 오염이 확인되기도 하였다. 따라서 수분제거장치를 사용하기 전에 오염여부를 파악한 후 사용하는 것이 바람직하다.

채취된 시료는 열탈착을 통하여 GC장치로 분석되며 검출기는 FID, PID, ELCD, ECD, MS 등 다양한 종류의 검출기를 사용할 수 있다. 이때 GC에 복수의 칼럼과 검출기를 연결할 수 있으며, 복수의 칼럼을 사용한 경우 분석 도중에 칼럼 운반가스 유로의 전환은 운반가스의 압력에 의해 자동으로 수행된다. 복수의 칼럼을 사용할 경우 서로 다른 특성의 칼럼을 사용하여 저분자의 VOC까지도 분석이 가능하다. 복수의 칼럼을 사용할 때는 최소한 칼럼과 같은 수의 검출기가 필요하다.

하나의 칼럼을 사용할 경우에도 복수의 검출기를 사용할 수 있다. 서로 다른 특성의 검출기를 조합하여 사용할 경우 분석대상 물질에 대해 좋은 감도를 얻을 수 있을 뿐 아니라 시료의 정성과 정량에도 도움이 된다. 예를 들어 방향족 화합물을 포함하는 불포화 탄화수소에 감도가 좋은 PID와 할로겐화탄화수소에 감도가 좋은 ECD를 조합하여 사용할 경우 방향족 화합물과 할로겐화탄화수소 모두 좋은 감도를 얻을 수 있다. 또한 각 검출기에서 해당 물질을 선택적으로 감응하므로, 방향족 화합물과 할로겐 화합물이 유사한 체류시간에 검출되어도 물질을 분리해 낼 수 있어 서로 간에 간섭물질의 영향을 배제해 정확한 정성과 정량을 수행할 수 있는 것으로 보고되고 있다.

6. 결 론

우리나라를 비롯한 일본, 영국, 미국의 경우 유해성 VOC의 측정망 현황을 살펴보면 오존전구물질을 측정하는 광화학 VOC측정망과 별개로 운영되고 있다. 나라마다 측정대상 물질의 수가 다르나 유해성이 높은 물질인 벤젠은 공통적으로 포함되어 있다. 미국을 제외하고 우리나라, 일본, 영국은 벤젠에 대한 국가대기환경기준을 가지고 있다. 시료채취 측면에서 우리나라와 영국은 흡착법을 사용하며, 일본은 흡착법과 용기채취법을 혼용하고, 미국은 용기채취법만을 사용하고 있다.

캐니스터와 같은 용기채취법은 직접 공기를 채취하는 방법이므로 일견 손실 없이 시료를 채취할 수 있는 장점이 있으나 부피가 크고 취급이 까다로운 단점이 있다. 이에 반하여 흡착법은 휴대가 용이하고 취급이 용기채취법에 비해 간단하다. 한편 흡착법은 C_4 이하의 저분자 VOC의 채취에 어려움이 있으나 대부분의 유해성 VOC가 C_4 이상에 존재함을 감안할 때 유해성 VOC의 채취에 비용효과 측면에서 타당한 방법으로 사료된다.

미국과 영국 등 선진국에서는 유해성 VOC 측정을 위해 수동측정법만을 사용하고 있다. 이는 유해성 VOC 측정결과를 연평균 기준과 비교하기 위해 굳이 연속측정을 통한 고해상도 자료가 필요치 않기 때문이다. 따라서 미국과 영국은 유해성 VOC 채취 시 요일이 겹치지 않는 범위에서 정기적으로 측정을 수행하거나 아주 미량으로 장시간 채취하여 시료의 수를 줄이고 있다. 또한 미국과 영국은 측정지점 관리자가 채취한 시료를 중앙분석센터에 보내어 일괄 분석함으로써 자료의 신뢰성을 높이고 있다.

반면에 한국과 일본은 유해성 VOC 측정을 위해 자동연속측정법과 수동측정법을 병행하고 있다. 또한 시료채취와 분석을 지자체 혹은 지방환경청에서 담당하고 있다. 특히 분석의 경우 숙련자를 양성하는데 시간이 많이 걸릴 뿐만 아니라 정도관리가 잘 되지 못하면 양질의 측정값을 얻을 수 없다. 따라서 시료채취와 분석을 동시에 수행할 수 있는 자동연속측정법을 적절히 활용하는 것으로 사료된다. 하지만 자동연속측정법의 경우 측정기기의 유지보수에 전문성이 요구되며 유해성 VOC 측정의 측면에서 과도한 해상도의 측정값을 구하는 것으로 판단된다.

한편 여러 연구자의 자동연속측정법 연구사례 결과를 종합해 보면 분석에 방해를 주는 대기 중 수분문제를 해결하는 것이 중요하다. 되도록 소수성의 흡착제를 사용하여 영하의 온도보다 4°C 정도의 상온에

서 유해성 VOC를 흡착시키는 것이 좋다. 저분자 VOC를 측정하기 위해 친수성의 강한 흡착제를 사용하게 되면 수분문제가 발생하게 되고 수분제거를 위해 Nafion dryer와 같은 수분제거장치를 장착하게 된다. 이 수분제거장치에서 오염이 발생하기도 하므로 Nafion dryer와 같은 수분제거장치를 사용하지 않는 것이 좋다. 또한 분석 시에 내부표준물질을 넣어 감도변화를 보정한다면 신뢰성 있는 측정결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

특정대기유해물질 중 많은 부분을 차지하고 있는 독성 VOC에 대한 위해성 평가를 위해서는 첫째 선결조건은 신뢰성있는 노출자료의 확보이다. 노출량 추정을 위해서는 모니터링이 필수적이며 이를 위해서는 무엇보다도 측정에 대한 신뢰성 있고 보편화 된 방법론을 확립하고 있어야 한다. 그러나 아직 HAPs의 범주에 포함되는 많은 종류의 VOC에 대한 측정방법이 국내뿐만 아니라 국외 선진국의 경우에도 완전히 정립되어 있지는 않은 실정이다. 특히 자동연속측정방법은 기술적인 문제로 일부 물질에만 적용되고 있는 수준이다. 국내에서도 2004년 제안된 48종의 우선관리대상물질 중 약 30여종이 VOC이며 실제 환경대기 측정에 있어서 기존 방법으로는 어려운 항목들이 많이 있다. 따라서 환경부에서는 아직 환경대기 중 미량으로 존재하는 일부 유해성 VOC 중 측정방법이 정립되지 않아 노출량 자료를 확보하기 어려운 항목들에 대한 측정기술 개발 및 향후 대두될 미지의 VOC물질에 대한 첨단 측정기술개발을 촉진하기 위한 투자가 필요하다고 사료된다.

감사의 글

본 연구는 영남대학교 교비연구비지원(209-A-251-098)에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

Badol, C., A. Borbon, N. Locoge, T. Leonardis, and J.C. Galloo (2004) An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis, Anal. Bioanal. Chem., 378(7), 1815-1824.

Baek, S.O. (1996) Sampling and analytical methods for the determination of volatile organic compounds in ambient air, Korean J. of Atmos. Environ., 12(1), 1-13. (in Korean with English abstract)

Baek, S.O., M.H. Kim, and Y.K. Seo (2003) Evaluation of fugitive emission characteristics of airborne volatile organic compounds from different source categories, Korean J. of Atmos. Environ., 19(4), 363-376. (in Korean with English abstract)

Choi, Y.J., K.H. Kim, S.I. Oh, and Z.H. Shon (2004) Continuous measurements of reduced sulfur gases in urban air, Korea, Korean J. of Atmos. Environ., 20(2), 195-204. (in Korean with English abstract)

Japan MOE (1997) Guidelines of hazardous air pollutants monitoring.

Kim, J.C. (2006) Trends and control technologies of volatile organic compound, Korean J. of Atmos. Environ., 22(6), 743-757. (in Korean with English abstract)

Kim, K.H., D.W. Ju, Y.J. Choi, Y.J. Hong, E.C. Jeon, C.R. Choi, and Y.S. Koo (2006) An on-line GC analysis of odorous VOCs and S gas in ambient air from a residential area at Ansan city, Korea, Korean J. of Atmos. Environ., 22(6), 929-939. (in Korean with English abstract)

Korea MOE (2009a) Notification No. 2009-198 of the Ministry of the Environment.

Korea MOE (2009b) Atmosphere environment annual report, 71 pp.

Korea MOE (2010a) Guidelines of air pollutants measurement station installation and operation, 31 pp.

Korea MOE (2010b) Guidelines of air pollutants measurement station installation and operation, 182 pp.

Lee, J.H., J.S. Han, H.K. Yun, and S.Y. Cho (2007) Evaluation of incremental reactivity and ozone production contribution of VOC using the PAMS data in Seoul metropolitan area, Korean J. of Atmos. Environ., 23(3), 286-296. (in Korean with English abstract)

Parrish, D.D. and F.C. Fehsenfeld (2000) Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors, Atmos. Environ., 34(12-14), 1921-1957.

Son, E.S., Y.K. Seo, D.H. Lee, M.D. Lee, J.S. Han, and S.O. Baek (2009) A study on the performance optimization of a continuous monitoring method for hazardous VOC in the ambient atmosphere, Korean J. of Atmos. Environ., 25(6), 523-538. (in Korean with English abstract)

Su, Y.C., C.C. Chang, and J.L. Wang (2008) Construction of

an automated gas chromatography/mass spectrometry system for the analysis of ambient volatile organic compounds with on-line internal standard calibration, Journal of Chromatography A, 1201(2), 134-140.

UK DOE (2011) http://uk-air.defra.gov.uk/networks/network-info?view=nahc (searching date: 2011.7.8.)

US EPA (1999a) 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.

US EPA (1999b) Compendium of method TO-17, Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes, 2nd Ed., EPA/625/R-96/010b.

US EPA (2006) Urban air toxics monitoring program (UATMP) final report, EPA-454/R-07-001.

WHO (2000) Guidelines for air quality, geneva, 2000.

Yamamoto, N., H. Okayasu, T. Hiraiwa, S. Murayama, T. Maeda, M. Morita, and K. Suzuki (1998) Continuous determination of volatile organic compounds in the atmosphere by an automated gas chromatographic system, Journal of Chromatography A, 819(1-2), 177-186.