

## 모 공단 대기 중 휘발성 유기화합물 측정에 관한 연구

신호상\* · 안혜실\*\*

\*공주대학교, 환경교육과, 약물남용연구소

\*\*공주대학교, 환경과학과 대학원

(2003. 8. 26 접수, 2004. 1. 16 승인)

### The study on the measurement of volatile organic compounds in the air of A and B industrial area

Ho-Sang Shin\* and Hye-Sil Ahn\*\*

\*Department of Environmental Education, Drug Abuse Research Center,  
Kongju National University, Kongju, 314-701 Korea.

\*\*Department of Environmental Science, Kongju National University, Kongju, 314-701 Korea.

(Received Aug. 26, 2003, Accepted Jan. 16, 2004)

**요 약 :** 최근 A, B 공단지역 및 주변 지역의 대기오염문제가 중요한 이슈가 됨에 따라 이 지역의 대기 중 VOCs를 측정하였다. 시료는 air sampler를 사용하여 Carbotrap에 흡착시킨 후 열탈착시스템을 사용하여 탈착시켜 가스크로마토그래피/질량분석법(GC/MS)으로 분석하였다. 모든 휘발성유기화합물들은 좋은 크로마토그래프 성질을 보였고 GC/MS-SIM에서 높은 감도를 보였다. 검출한계는 0.01-0.1 ppt(v/v)를 검량선의 직선성은 0.99이상 을 보였다. 분석 결과 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, n-hexane, fluorotrichloromethane, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, 1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene, styrene, 1,3,5-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, sec-butylbenzene, naphthalene 등 16 개의 VOCs 가 검출되었으며 평균 농도로써 0.81, 5.02, 1.30, 3.0, 0.81, 37.9, 0.07, 0.15, 0.15, 0.79, 0.06, 0.33, 0.03, 0.12, 0.23 그리고 0.35 ppb(v/v)로 나타났다. 전반적으로 총 VOCs의 농도는 여름철보다 가을 및 겨울철에 더 높게 검출되었으나 WHO의 기준치를 초과한 경우는 없었다.

**Abstract :** Recently, the air pollution in A and B industrial area has become one of the most important issues, then 60 VOCs in the area were measured using a highly sensitive method. The VOCs were adsorbed onto Carbotrap using air sampler and subsequently desorbed by a thermal desorber system into gas chromatograph-mass spectrometry (TDS-GC-MS). The peaks of all compounds had good chromatographic properties and offered very sensitive response for the EI-MS (SIM). Method detection limits (MDL) ranged from 0.01 to 0.1 ppt(v/v), and linearities of calibration curves were over 0.995. We analyzed total 90 atmosphere air samples of A and B industrial complex using the method. Benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, n-hexane, fluorotrichloromethane,

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)41-850-8811 Fax : +82+(0)41-850-8810

E-mail : hshim@kongju.ac.kr

carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, 1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene, styrene, 1,3,5-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, sec-butylbenzene and naphthalen were identified as the major compounds in the air, and their average concentrations were 0.81, 5.02 1.30, 3.0, 0.81, 37.9, 0.07, 0.15, 0.15, 0.79, 0.06, 0.33, 0.03, 0.12, 0.23, and 0.35 ppb(v/v), respectively. The concentrations of VOCs were low in summer and high in fall or winter. When the concentrations detected in air compare with WHO's norm, no case exceed it.

**Key words** : VOCs, air, TDS-GC-MS(SIM), industrial complex

## 1. 서 론

대기 오염물질 중에는 인체에 유해한 건강영향을 나타내는 아황산가스, 질소산화물, 분진, 오존 등 규제물질에 의한 것뿐만 아니라 인간 활동의 결과로 대기 중으로 배출되는 수많은 휘발성 유기화합물질을 들 수 있다.

현재 우리나라에서 유해화학물질 관리법에서 다루고 있는 것이 약 450종이며 그 중에서 약 140 종의 물질에 대하여는 특정유해화학물질로 분류하여 관리하고 있다. 이에 반하여 현재 우리나라 대기 보전법상에는 47종의 대기오염물질과 특정 대기유해물질로 16종을 지정하여 관리하고 있으며 특히 대기환경기준에 6종의 대기오염물질(O<sub>3</sub>, CO, Pb, PM<sub>10</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>)만을 선정하여 관리하고 있는 실정이다.

그러나, 대기 중에서 자주 검출되거나 그 독성이 문제시되고 있는 휘발성유기물질(volatile organic compounds; VOCs)은 그 자체로도 발암을 일으키는 등 인체에 유해한 영향을 주고 곡식, 식물, 나무들에까지 유해성을 보일 뿐만 아니라, 대기 중에서 질소산화물과 공존하면 햇빛의 작용으로 광화학반응을 일으켜 오존 및 peroxyacetylnitrate (PAN) 등 광화학적 산화물질을 생성시키기도 한다.

이러한 VOC의 배출원은 토양과 습지·초목·초지 등의 자연적 배출원과 유기용제 사용시설·도장시설·세탁소·저유소·주유소 및 각종 운송수단의 배기가스 등의 인위적 배출원이 있는데, 배출량은 세계적으로 유기용제 사용시설과 같은 석유화학 공장 등 특정 배출구 및 자동차 등의 이동 오염원이 대부분을 차지한다. 최근 한 연구보고서('01.12 환경부)에 따르면 국내에서 배출되고 있는 VOC는 자동차 도색 등의 목적으로 사용하고 있는 용매로부터 50% 이상이 배출되고 있고 자동차의 배기가스로부터 약 30%가 배출되며 기타 유류

저장 탱크, 주유소, 인쇄, 도로포장 및 세탁소에서 나머지가 배출되는 것으로 알려져 있다.

대기 중에 VOCs를 측정하기 위해서는 시료채취 및 농축이 필요하다. 대부분의 VOCs가 비교적 낮은 농도로 존재하므로 시료채취 및 농축 과정에서 2차 오염이 발생하지 않도록 해야 한다. 시료 채취 및 농축 후에는 이의 고감도 측정법이 요구된다. 지금까지 활용되어온 대표적인 시료 채취법은 다음과 같다.

흡착제를 이용한 trap법이 있는데 이때 주로 이용되고 있는 흡착제로는 Carbotrap<sup>1</sup>, Carbopack C, Carbograph, Tenax<sup>2,3</sup>, Ambersorb XE-3401, activated carbon 등이 있다. 최근 diffusion denuder technology<sup>4</sup>가 소개되었는데 이는 XAD-4 분말과 같은 특정 흡착제로 코팅된 denuder surface에 air stream을 흐르게 하여 특정 성분을 흡착 농축시키는 방법이다. 흡착 농축된 시료는 분석 장비로 주입시키기 위해 탈착시키게 되는데 주로 thermal desorption system을 활용한 열 탈착 방법<sup>1,3,5,8</sup>과 CS<sub>2</sub>와 같은 특정 용매를 활용하여 탈착시켜 사용하는 방법<sup>9</sup>이 있다.

Canister를 사용한 VOCs 채취법이 활용되고 있는데 이는 cryogenic 농축하여 분석하는 방법이다.<sup>10</sup> 이 방법은 특정 금속재질의 canister에 시료를 채취하여 실험실에서 이를 농축시켜 분석 장비로 주입시키는 방법으로 사용하는 금속재질은 분석하고자 하는 물질의 흡착이 적은 재질을 사용하여야하고 이를 위해 aluminium이 주로 활용되고 있다.

Tedlar bag을 사용하여 포집한 후 실험실에서 농축 및 분석 장비로 주입시키는 방법이 활용되고 있다. 이 방법은 tedlar bag으로부터 일부의 VOC들이 오염될 수 있다는 단점이 있고 극성이 큰 VOCs는 tedlar bag에 흡착될 수 있다는 문제점이 있다.

현장에서 직접 흡착시키는 방법으로서 passive sampling 법이 있는데 이는 비록 미량 분석에서는 적용하

기가 어려울지라도 사용하기가 간편하여 자주 사용하는 방법 중에 하나이다.<sup>5,6, 11</sup>

그밖에 solid phase microextraction<sup>12-14</sup> 법이 있는데 이는 canister나 tedlar bag으로 시료를 채취한 후 흡착 섬유로 된 needle 을 일정 기간 채취한 공기에 노출시켜 농축시키는 방법이다.

본 연구에서는 흡착관을 이용하여 현장에서 시료를 채취한 후 열탈착 한 다음 GC/MS로서 61종의 VOCs 를 정량 분석하는 방법을 사용하였다. 이 방법을 사용하여 A·B공단에 있는 3개 지역에 여름, 가을 및 겨울간 VOCs 오염 현황을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 재료 및 시약

본 연구에 사용된 모든 용매는 잔류농약 분석용을 사용하였으며, 바탕시료용 gas는 고순도 질소(99.999%)를 사용하였으며, 표준물질 61종은 Supelco사의 VOC calibration standard kit (VOC Mix 1~6 in methanol)를 동일한 농도가 되도록 혼합하여 사용하였다.

표준 가스는 tedlar bag에 VOC Mix를 일정량 첨가한 후 heat gun으로 가열하면서 고순도 질소로 채워 만든다. 이 가스를 gas tight syringe를 사용하여 농도별로 다른 tedlar bag에 주입한 후 고순도 질소로 채워 검량용 표준가스로 사용하였다.

### 2.2 시료 채취

본 연구에서는 6-7월 15일과 11-12월 15일간 총 30일간의 A, B공단 및 공단 주변 지역 C의 대기를 tinax, silicagel 및 charcoal로 구성된 Carbotrap 300 multi-bed glass tube 2-0382 흡착관을 이용하여 air sampler로 분당 66mL의 유속으로 30분간 흡착하였으며, 이때 온도는 별도로 기록하였다. 흡착 후, 신속하게 원통형의 tube-box에 넣은 후 para-film으로 밀봉하여 4℃ 이하의 아이스박스에 넣어 실험실로 운반하여 2시간 이내에 분석하였다.

### 2.3 측정기기 및 조건

본 연구에서는 Agilent 6890 gas chromatography (GC)에 direct interface로 연결된 5973N MSD를 사용하였다. 모든 시료는 thermal tube desorber model 890 (Supelco)를 사용하여 GC/MS에 주입하였다. Data system으로는

HP GG1701AA MSD Chemstation을 이용하였고 ion source 온도는 150℃, 이온화에 사용한 전자에너지는 70 eV 이었다. Electron multiplier는 auto-tune 값보다 400 V 증가시켜 사용하였으며 dwell time은 100 msec로 조절하였고 다성분을 동시에 분석하기 위해 질량 스펙트럼상의 특성이온으로(characteristic ion)만을 선택하여 분석하는 selected ion-monitoring (SIM) 방법을 이용하였다

자세한 GC/MS 및 thermal tube desorber의 분석 조건들은 각각 Table 1, 2에 제시하였다.

Table 1. Operating conditions of thermal tube desorber

Parameter	Conditions
Flow Gas	to vent : He at 20 mL/min to column in GC : He at 30 mL/min
Transfer line Temp.	210 °C
Desorb Temp.	200 °C
Desorb Time	8 min.
Valve Temp.	210 °C
Prep Temp.	330 °C
Prep Time	30 min

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 크로마토그램

GC/MS(SIM) 크로마토그램은 Fig. 1과 같다. 2L tedlar bag에 고순도 질소가스를 채운 후 VOCs 표준시료(61종)를 2 ppb(v/v)가 되도록 첨가한 후 본 분석법에 따라 얻은 크로마토그램이다. 이들 간의 분리능은 매우 좋았고 추출 후에 방해물질의 간섭을 받지 않았다.

### 3.2 VOCs의 검정곡선, 직선성 및 검출한계

검량선은 2L tedlar bag에 VOCs 표준용액(61종)을 0, 2.0, 5.0, 10.0 ppb(v/v)이 되도록 첨가한 후 66 mL/min의 속도로 흡착관에 흡착시킨 다음 탈착 장치를 사용하여 탈착시켜 GC/MS를 사용하여 정량 분석하였다. 검량선 작성은 각 성분의 농도에 따른 피크 면적을 이용하였고, 이때 0~62.7 ppb(v/v)의 농도범위에서 0.9909-1.0000의 직선성을 보였으며 그 결과는 Table 3과 같다.

Table 2. Operating conditions of GC/MS for analysis of VOCs in air

Parameter	Conditions		
Column	HP-5MS(Cross-linked 5%phenylmethylsilicon)30m×0.2mmI.D. ×0.25 μm F.T		
Carrier Gas	He at 0.8mL/min		
Oven Temp	1.5 °C/min	5 °C/min	
	40 °C (5 min) → 55 °C(2min) → 160 °C		post run 300 °C(5min)
Injector Type	split mode	80 : 1	
Injector Temp	250 °C		
Transfer Line	280 °C		
Selected Ion	Group	Start time(min)	Selected Ions, m/z
Group	1	1.50	41,50,52,53,57,62,64,66,85,87,94,96,101,103
	2	2.25	41,49,52,53,56,57,63,65,73,84,96,98
	3	2.67	41,55,56,57,62,63,65,69,75,77,78,79,83,84,85,93,96,97 98,99,117,119,128,130,132
	4	4.40	36,45,55,60,75,76,77,78,83,91,92,97,98,107,109,127,164
	5	9.90	97,91,104,106,112,114,131,133,171,173
	6	13.50	75,77,83,85,105,120,156
	7	16.00	91,105,120,126
	8	19.00	75,91,92,105,119,120,134,146,148,150,152,157
	9	25.00	51,77,92,123,128,180,182,223,225

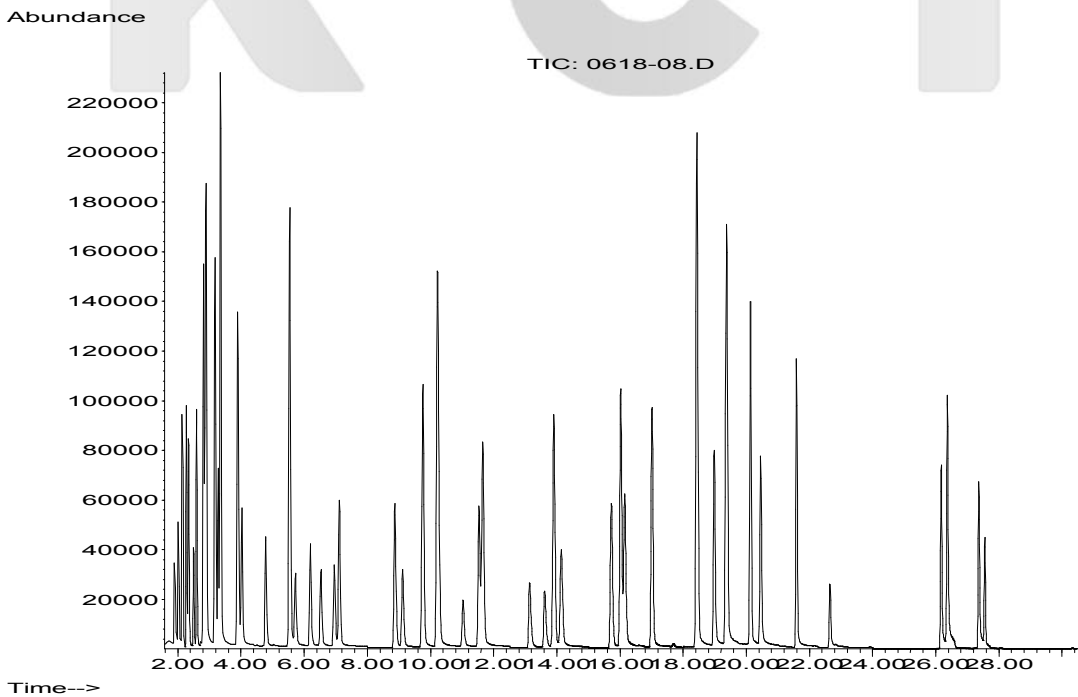


Fig. 1. Chromatogram of VOCs Standard using TDS-GC/MS.

검출한계의 측정결과는 다음과 같다. 5개의 2 L tedlar bag에 VOCs 표준가스를 동일한 양이 되도록 첨가하여 반복 측정값의 signal/noise의 비가 5 이상이 되고 이들의 편차 값이 25% 이내에 들 때를 검출한계(MDL)로 계산하였을

때 Table 4와 같다. 결과적으로 각 VOCs의 검출한계는 0.01-0.10 ppb(v/v)의 값을 보였고, 이는 일반적으로 검출되는 VOCs의 농도가 0.1 ~10 ppb(v/v)의 분포를 보인다는 점을 고려할 때 충분한 감도를 갖는 방법이라고 할 수 있다.

Table 3. Linear equation, linearity and detection limit of VOCs spiked in air sample

No	Compounds	Range (ppb)	Calibration curve	r <sup>2</sup>	MDL (ppb)
5	Fluorotrichloromethane	1.8-9.0	y=1620x + 23.537	0.9986	0.10
6	1,1-Dichloroethylene	2.5-12.7	y=2046.5x - 712.91	0.9963	0.10
7	Methylene chloride	2.9-14.6	y=2337.8x - 47.467	0.9974	0.10
8	Acrylonitrile	4.6-23.1	y=776.09x + 59.429	0.9999	0.10
9	trans-1,2-Dichloroethylene	2.5-12.7	y=1847.2x - 60.762	1.0000	0.10
10	MTBE	6.9-13.9	y=195561x + 20548	0.9993	0.02
11	1,1-Dichloroethane	2.5-12.5	y=8613.6x - 3299.1	0.9951	0.03
12	n-Hexane	2.8-14.2	y=83769x - 34297.0	0.9947	0.04
13	cis-1,2-Dichloropropane	2.5-12.7	y=11376x - 4442.7	0.9954	0.02
14	2,2-Dichloropropane	2.2-10.9	y=75339x + 18735	0.9974	0.02
15	Chloroform	2.1-10.4	y=18375x - 1387.6	0.9963	0.03
16	Bromochloromethane	1.9-9.6	y=1837.4x - 847.39	0.9905	0.03
17	1,1,1-Trichloroethane	1.9-9.3	y=116775x + 3402.4	0.9999	0.05
18	1,2-Dichloroethane	2.5-12.5	y=23457x - 7497.7	0.9969	0.04
19	1,1-Dichloropropene	2.2-11.1	y=74738x - 40067	0.9906	0.02
20	Carbon tetrachloride	1.6-8.0	y=118168x - 2807.6	0.9998	0.04
21	Benzene	3.1-62.7	y=196027x - 82108	0.9997	0.04
22	Trichloroethylene	1.9-9.4	y=97024x + 231.22	0.9999	0.04
23	1,2-Dichloropropane	2.2-10.9	y=57795x - 9999.5	0.9970	0.04
24	Dibromomethane	1.4-7.1	y=10465x - 3070	0.9930	0.01
25	Bromodichloromethane	1.5-7.6	y=90662x + 21516	0.9934	0.02
26	cis-1,3-Dichloropropene	2.2-11.1	y=91864x + 20371	0.9952	0.10
27	Toluene	2.7-39.8	y=313315x + 8953.5	0.9999	0.01
28	trans-1,3-Dichloropropene	2.2-11.1	y=91206x - 17402	0.9965	0.01
29	1,1,2-Trichloroethane	1.9-9.3	y=71008x - 6489.2	0.9988	0.02
30	1,3-Dichloropropane	1.1-10.9	y=99730x - 15539	0.9993	0.01
31	Dibromochloromethane	0.6-5.9	y=105565x - 12194	0.9974	0.07
32	1,2-Dibromoethane	0.7-6.6	y=111016x - 17378	0.9967	0.02
33	Tetrachloroethylene	1.5-7.5	y=142170x + 770.23	0.9998	0.02
34	Chlorobenzene	1.1-10.9	y=195195x - 56788	0.9959	0.04
35	1,1,1,2-Tetrachloroethane	0.8-7.4	y=97242x - 12033	0.9987	0.01
36	Ethylbenzene	2.7-13.3	y=289060x - 5178.6	0.9999	0.04
37	m-/p-Xylene	2.7-13.3	y=461476x - 26668	0.9998	0.05
38	Bromoform	0.5-4.9	y=90803x - 8624.3	0.9973	0.03
39	Styrene	2.3-11.7	y=167971x + 12954	0.9996	0.03
40	o-Xylene	2.7-13.3	y=240269x - 4181.1	0.9986	0.03
41	1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.8-7.4	y=126402x - 27407	0.9947	0.03
42	1,2,3-Trichloropropane	0.9-8.4	y=108390x - 24275	0.9960	0.02

No	Compounds	Range (ppb)	Calibration curve	r <sup>2</sup>	MDL (ppb)
43	Isopropylbenzene	2.0-10.2	y=378089x + 15478	0.9998	0.02
44	Bromobenzene	0.8-7.8	y=118602x - 25769	0.9959	0.04
45	2-Chlorotoluene	1.0-9.7	y=217672x - 55027	0.9956	0.03
46	n-Propylbenzene	1.0-10.2	y=89705x - 28310	0.9950	0.05
47	4-Chlorotoluene	1.0-9.7	y=83054x - 24456	0.9940	0.01
48	1,3,5-Trimethylbenzene	2.0-10.2	y=328904x - 18323	0.9997	0.03
49	tert-Butylbenzene	1.8-9.1	y=366870x - 14738	0.9997	0.03
50	1,2,4-Trimethylbenzene	1.0-10.2	y=261081x - 76431	0.9966	0.03
51	m-Dichlorobenzene	0.9-8.4	y=170938x - 31529	0.9980	0.07
52	sec-Butylbenzene	0.9-9.1	y=409768x - 89047	0.9967	0.03
53	p-Dichlorobenzene	0.9-8.4	y=166646x - 36376	0.9968	0.07
54	p-Isopropyltoluene	0.9-9.1	y=341286x - 79307	0.9964	0.03
55	o-Dichlorobenzene	0.9-8.4	y=149011x - 30692	0.9973	0.05
56	n-Butylbenzene	0.9-9.1	y=250262x - 73861	0.9935	0.04
57	1,2-Dibromo-3-chloropropane	0.5-5.2	y=65073x + 8816.1	0.9975	0.05
58	1,2,4-Trichlorobenzene	0.7-6.8	y=83529x - 19811	0.9941	0.07
59	Naphthalene	1.9-9.6	y=97886x - 16692	0.9962	0.05
60	1,2,3-Trichlorobenzene	0.7-6.8	y=69910x - 15798	0.9948	0.06
61	Hexachlorobutadiene	0.5-4.7	y=143972x - 23029	0.9909	0.33

**3.3 회수율**

대기 시료 중의 VOCs의 회수율을 측정하기 위해 일정한 양의 표준 가스를 2L tedlar bag 에 5 ppb(v/v) 가 되도록 첨가한 후 흡착관에 흡착시켜 GC-MS 로 정량한 값과 같은 양을 GC-MS 로 정량한 값의 비로서 회수율을 구하였다. 그 결과 Table 4와 같았다. 회수율 측정결과 acrylonitrile과 cis-1,2-dichloropropane 및 trans-1,2-dichloroethylene 을 제외하고 대부분의 VOCs가 60% 이상의 회수율을 보였다. Acrylonitrile은 비교적 극성이 강해 현재 사용하는 흡착제로서는 흡착이 어려워 낮은 회수율을 보이는 것으로 판단된다.

**3.4 정밀도 및 정확도**

본 분석법의 정밀·정확도를 측정하기 위해 2L tedlar bag 5개에 VOCs 표준가스를 첨가하여 같은 종류의 흡착관에 흡착시킨 후 탈착 및 정량분석을 수행하였다. 정밀도는 동일한 양을 첨가했을 때 각각의 경우 검출된 양의 편차로 계산하였고, 정확도는 각 성분별로 해당 농도를 계산하여 검량선에 대입한 후의 농도와 비교하여 계산하였다. 그 결과를 Table 4에 정리하였다 이때 휘발성이 강하거나 흡착

성이 큰 1,1-dichloroethylene, 1,1-dichloroethane, cis-1,2-dichloropropane, chloroform, dibromomethane의 경우 정밀도가 각각 39.7%, 41.4%, 25.1% 24.5% 23.0%로 다른 VOCs에 비해 다소 떨어졌으나, 실제 시료에서 검출된 물질의 경우 거의 대부분 정밀도가 5% 내외였다. 정확도 또한 acrylonitrile, 1,1-dichloropropane을 제외하고는 거의 대부분 실제 주입한 농도와 비슷하게 검출되었다.

**3.5 A, B 공단 및 공단 주변의 대기 분석 결과**

7월2일부터 7월 29일까지 15회, 11월 16일부터 12월 14일까지 15회에 걸쳐 총 30회 A 공단과 B 공단의 및 공단주변의 C지역에서 시료를 흡착관으로 포집하여 탈착시킨 후 GC/MS로 분석하였다. 검출된 항목은 총 61종 중 fluoro-trichloromethane, n-hexane, benzene, toluene, ethylbenzene, m,p,o-xylene, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, 1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene, styrene, 1,3,5-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, sec-butylbenzene, naphthalene 등 16종이 검출된다. Fig. 2는 대표 시료의 크로마토그램이며 A공단에서 검출된 항목들의 측정 날짜별 농도값을 Fig. 3-6에 제시하였다

Table 4. Recovery, precision and accuracy of VOCs in air sample

No.	Compounds	Recovery	Precision	Spiked	Accuracy
		Mean±SD(%)	RSD (%)	Conc.(ppb)	Mean ±SD(ppb)
5	Fluorotrichloromethane	87.5±20.0	20.0	4.5	7.2±2.8
6	1,1-Dichloroethylene	84.2±39.7	39.7	6.4	6.0±2.2
7	Methylene chloride	77.1±17.3	17.3	7.3	5.0±0.9
8	Acrylonitrile	7.1±19.0	19.0	11.6	16.4±3.1
9	trans-1,2-Dichloroethylene	45.8±13.1	13.1	6.4	9.8±1.9
10	MTBE	121.2±6.2	6.2	6.9	8.5±0.5
11	1,1-Dichloroethane	93.5±41.6	41.6	6.3	6.7±3.1
12	n-Hexane	98.2±11.5	11.5	7.1	7.4±0.8
13	cis-1,2-Dichloropropane	15.9±25.1	25.1	6.4	6.4±1.5
14	2,2-Dichloropropane	150.7±13.3	13.3	5.5	5.8±0.8
15	Chloroform	20.6±24.5	24.5	5.2	5.6±1.3
16	Bromochloromethane	5.8±20.1	20.1	4.8	5.9±1.1
17	1,1,1-Trichloroethane	151.7±15.5	8.4	4.7	5.3±0.4
18	1,2-Dichloroethane	40.9±18.6	18.6	6.3	7.2±1.3
19	1,1-Dichloropropene	147.9±6.3	6.3	5.6	8.2±0.5
20	Carbon tetrachloride	159.4±12.4	8.4	4.0	4.6±0.4
21	Benzene	135.9±6.7	6.7	7.9	8.4±0.6
22	Trichloroethylene	142.3±11.7	7.2	4.7	5.4±0.4
23	1,2-Dichloropropane	124.8±6.2	6.2	5.5	6.3±0.4
24	Dibromomethane	43.9±23.0	23.0	3.6	4.3±1.2
25	Bromodichloromethane	105.5±14.9	14.9	3.8	4.0±0.6
26	cis-1,3-Dichloropropene	85.2±6.0	6.0	5.6	6.7±0.4
27	Toluene	110.1±19.9	19.9	6.7	5.8±1.1
28	trans-1,3-Dichloropropene	114.4±7.2	7.2	5.6	6.6±0.5
29	1,1,2-Trichloroethane	98.8±6.8	6.8	4.7	5.9±0.4
30	1,3-Dichloropropane	98.6±6.1	6.1	5.5	7.0±0.4
31	Dibromochloromethane	142.2±6.6	6.6	3.0	3.6±0.2
32	1,2-Dibromoethane	102.3±5.8	5.3	3.3	4.1±0.2
33	Tetrachloroethylene	138.9±6.9	6.3	3.8	4.3±0.3
34	Chlorobenzene	100.2±6.3	5.7	5.5	6.7±0.4
35	1,1,1,2-Tetrachloroethane	106.4±6.2	5.8	3.7	4.5±0.3
36	Ethylbenzene	95.6±6.2	5.1	6.7	6.8±0.4
37	m-/p-Xylene	92.7±6.6	5.1	6.7	6.5±0.4
38	Bromoform	99.1±5.3	4.8	2.5	3.1±0.2
39	Styrene	93.1±5.5	4.6	5.9	7.0±0.4
40	o-Xylene	91.9±6.0	4.9	6.7	6.5±0.4
41	1,1,2,2-Tetrachloroethane	79.4±5.2	4.6	3.7	4.6±0.2
42	1,2,3-Trichloropropane	93.1±5.4	4.9	4.2	5.2±0.3

No.	Compounds	Recovery	Precision	Spiked Conc.(ppb)	Accuracy
		Mean±SD(%)	RSD (%)		Mean±SD(ppb)
43	Isopropylbenzene	98.0±6.0	5.4	5.1	5.7±0.3
44	Bromobenzene	112.7±5.8	20.0	3.9	5.0±0.3
45	2-Chlorotoluene	105.6±5.2	39.7	4.8	6.2±0.3
46	n-Propylbenzene	88.7±7.0	17.3	5.1	6.8±0.5
47	4-Chlorotoluene	98.8±5.1	19.0	4.9	6.3±0.3
48	1,3,5-Trimethylbenzene	88.9±5.2	13.1	5.1	5.0±0.3
49	tert-Butylbenzene	91.3±5.5	6.2	4.6	5.0±0.3
50	1,2,4-Trimethylbenzene	81.5±5.8	41.6	5.1	6.1±0.3
51	m-Dichlorobenzene	77.1±4.4	11.5	4.2	5.5±0.2
52	sec-Butylbenzene	86.3±5.3	25.1	4.6	5.6±0.3
53	p-Dichlorobenzene	73.2±4.3	13.3	4.2	5.8±0.3
54	p-Isopropyltoluene	84.8±3.9	24.5	4.6	5.6±0.2
55	o-Dichlorobenzene	71.8±5.1	20.1	4.2	5.9±0.3
56	n-Butylbenzene	71.7±3.0	8.4	4.6	5.8±0.2
57	1,2-Dibromo-3-chloropropane	59.8±5.0	18.6	2.6	3.2±0.2
58	1,2,4-Trichlorobenzene	41.5±5.6	6.3	3.6	5.6±0.3
59	Naphthalene	20.1±7.6	8.4	4.8	5.1±0.5
60	1,2,3-Trichlorobenzene	66.4±4.6	6.7	3.4	6.1±0.4
61	Hexachlorobutadiene	50.0±14.1	7.2	2.4	3.3±0.1

Abundance

TIC: 0711-02.D

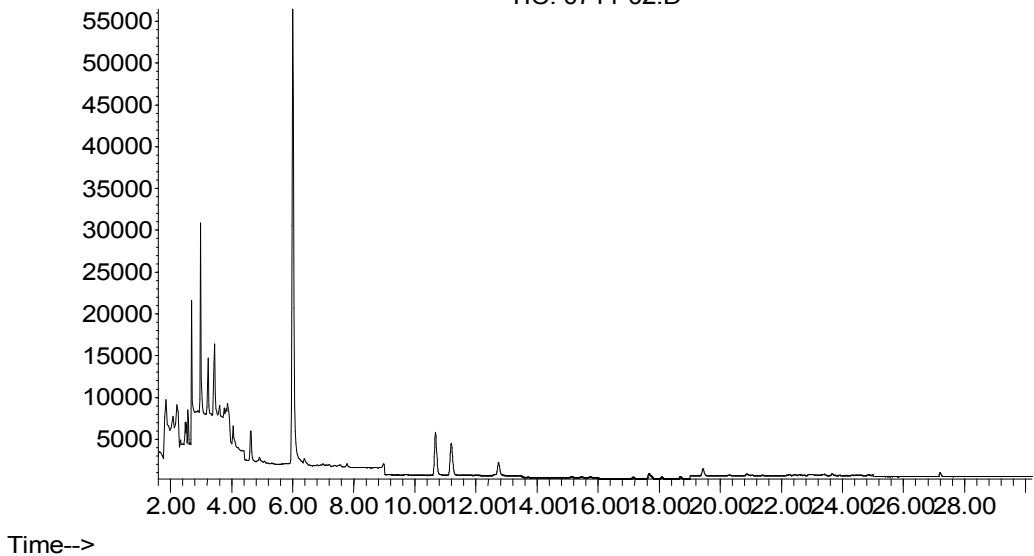


Fig. 2. Chromatogram of VOCs detected in a air sample using Thermal Tube Desorber with GC/MS.

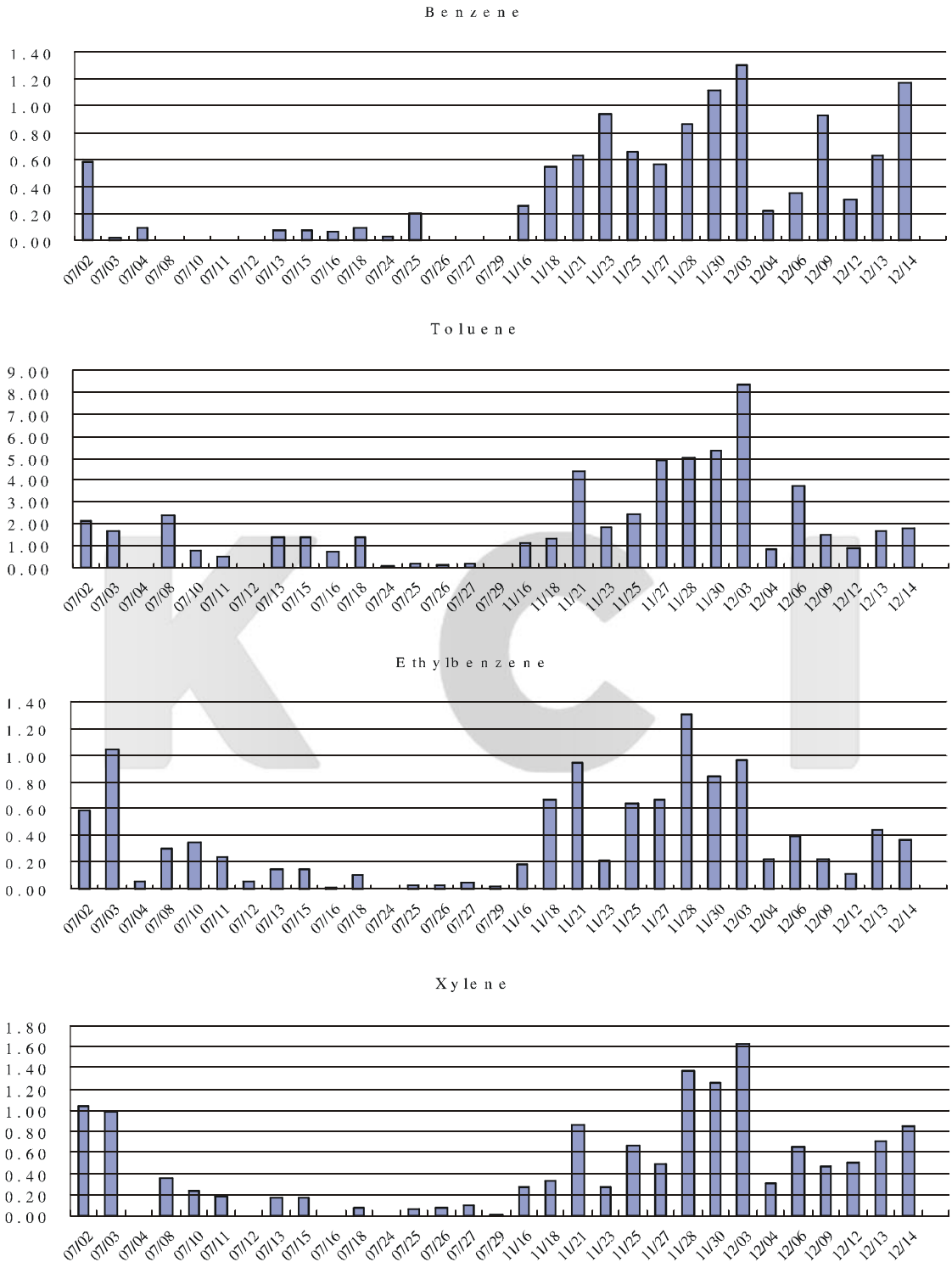


Fig. 3. Concentration of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene measured from industrial complex A.

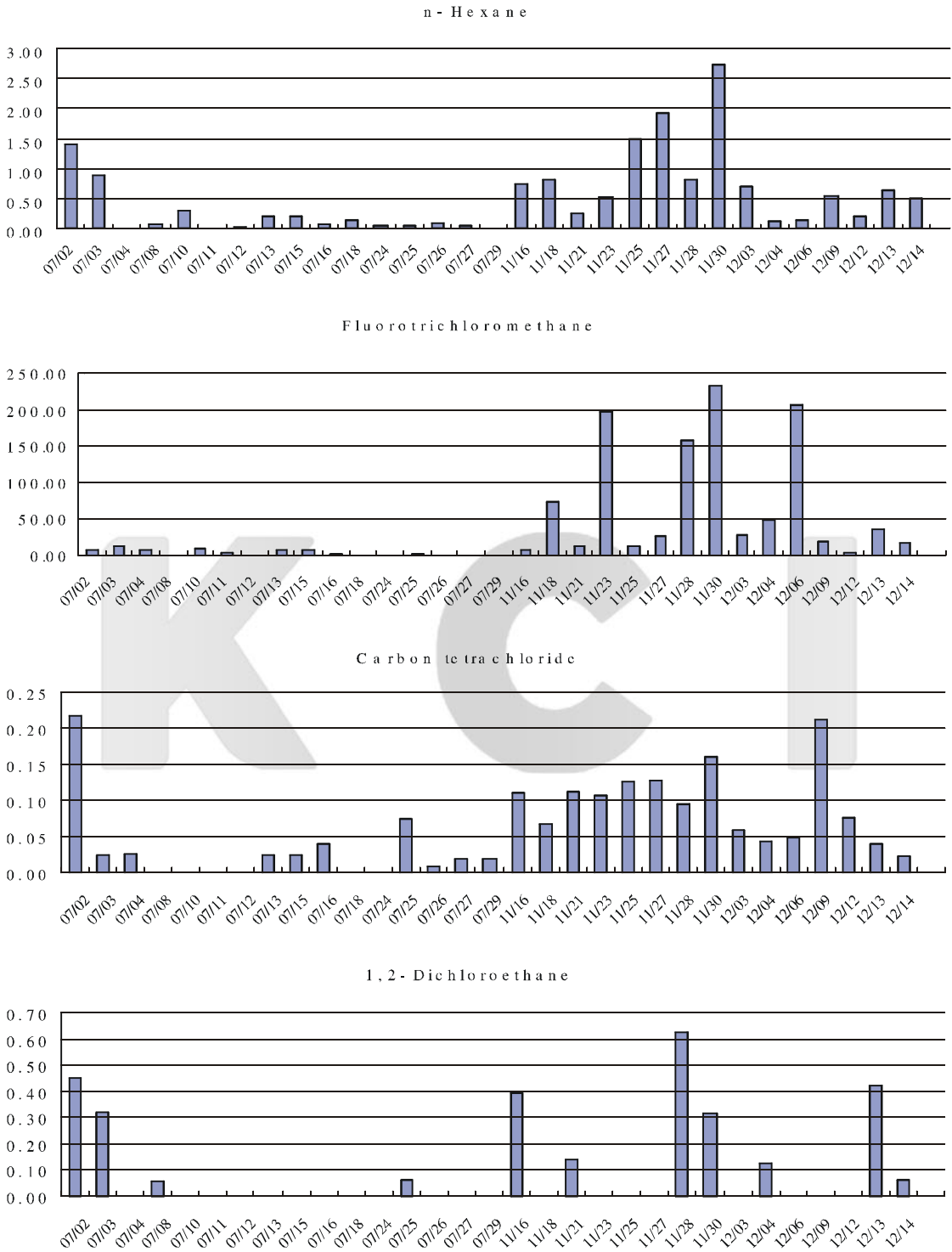


Fig. 4. Concentration of n-hexane, fluoro trichloromethane, carbon tetrachloride and 1,2-dichloroethane measured from industrial complex A.

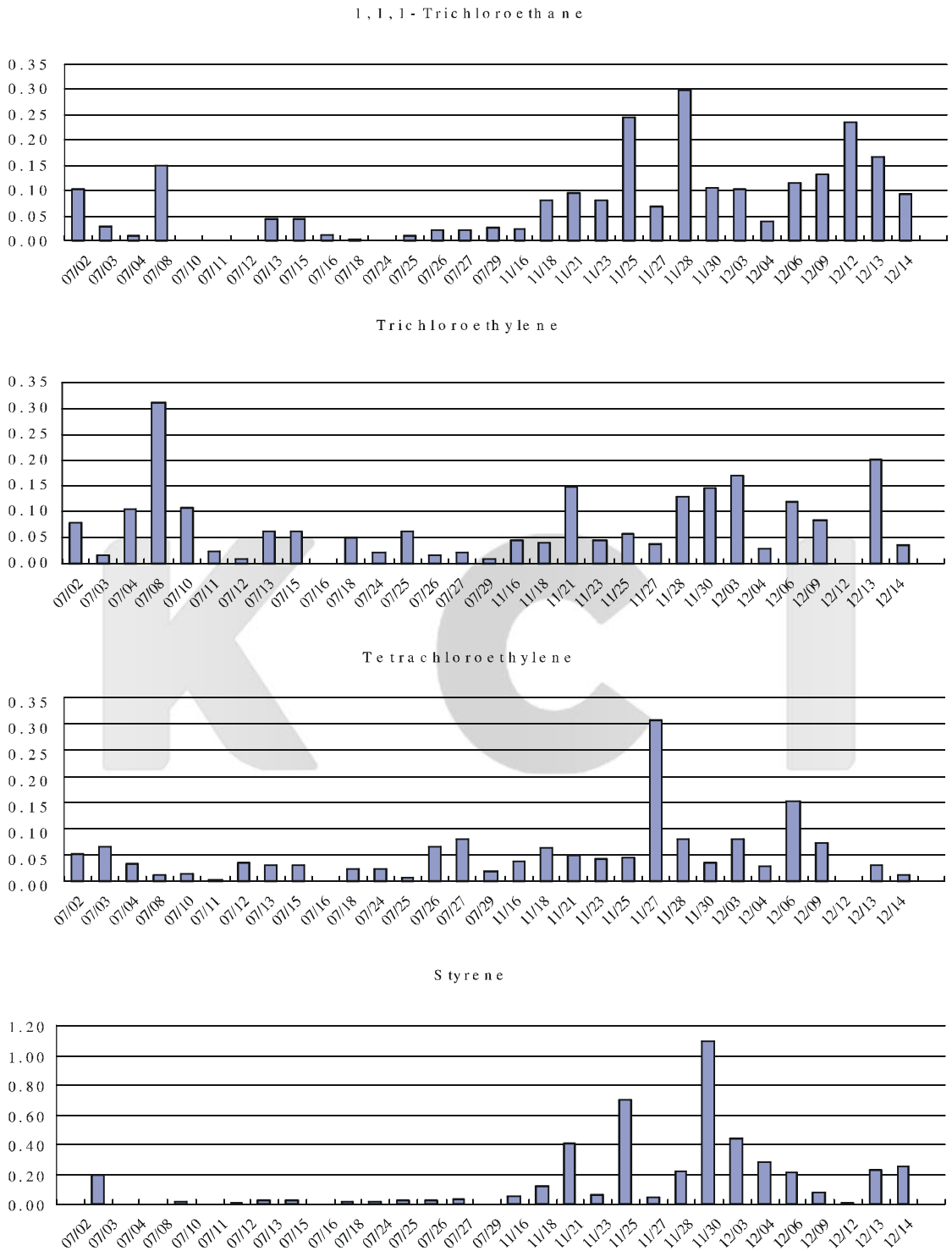


Fig. 5. Concentration of 1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene and ethylene measured from industrial complex A.

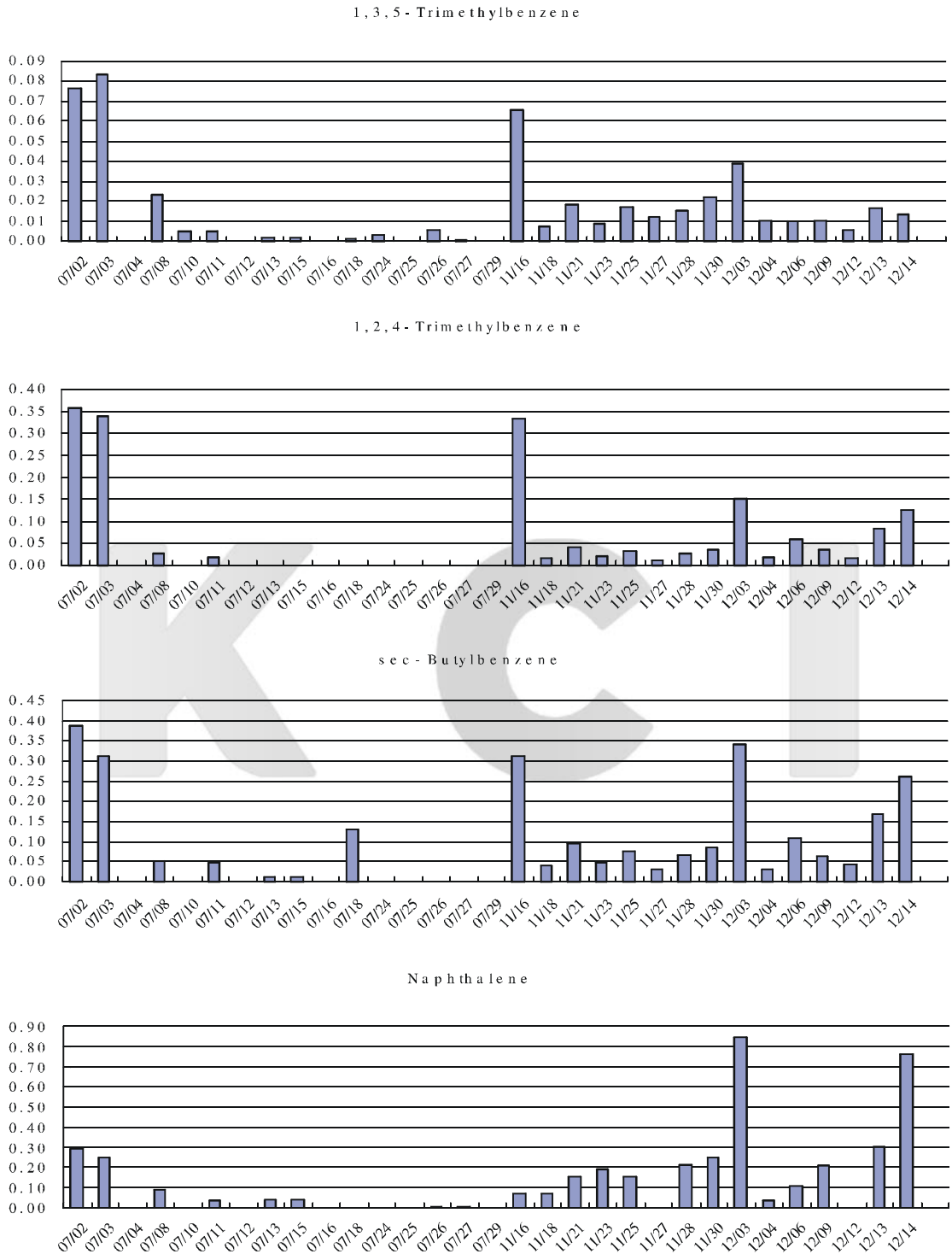


Fig. 6. Concentration of 1,3,6-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, sec-butylbenzene and naphthalene measured from industrial complex A.

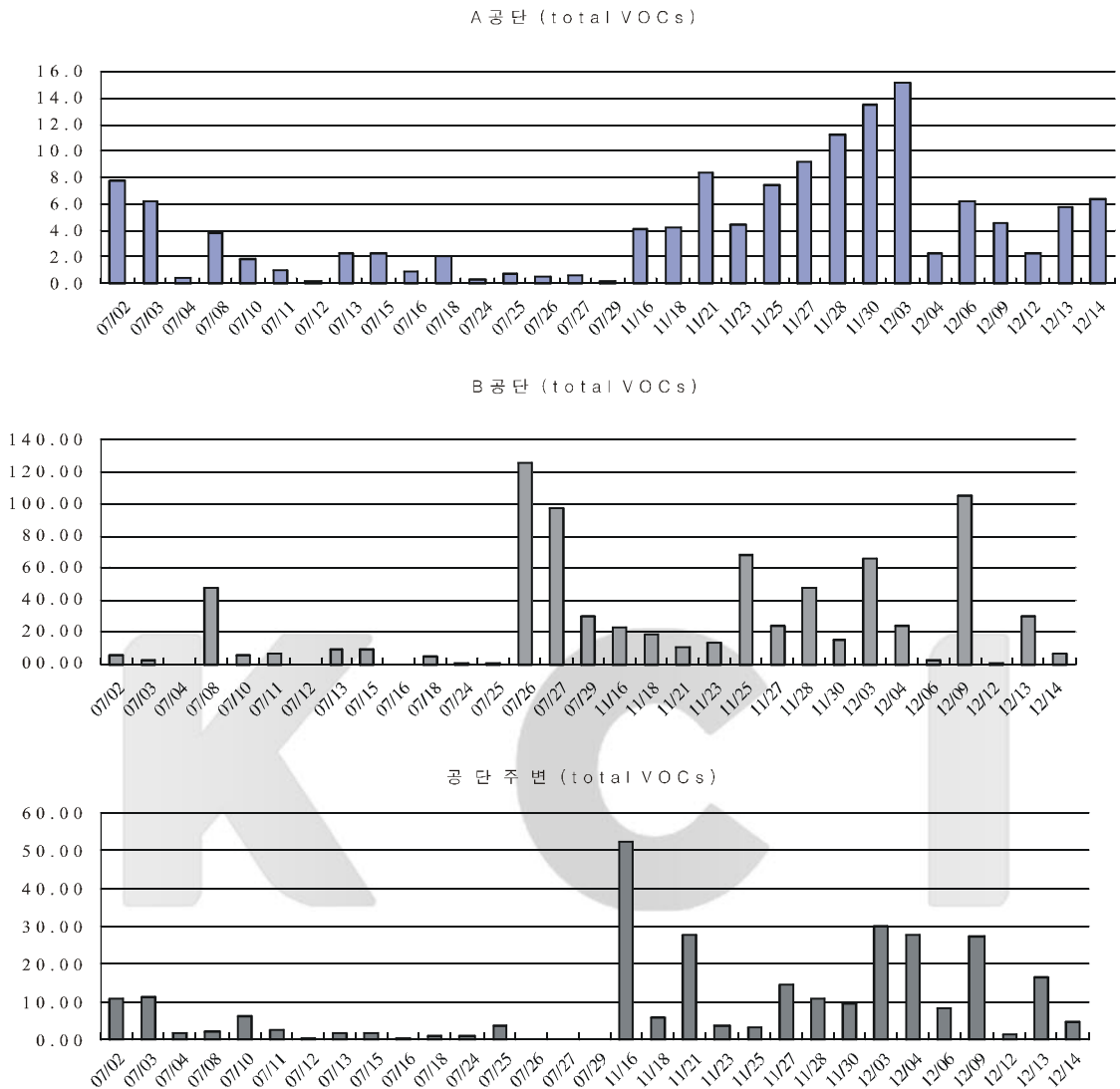


Fig. 7. Concentration comparison of VOCs of industrial complex A, B and their environs.

A공단, B공단 및 공단 주변 지역에서 총 VOCs의 농도를 비교해 보았다. 그 결과 Fig. 7에서 보는 바와 같이 B공단이 더 높은 농도로 VOCs가 검출되었고 오염도가 더 심각하다는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 B공단에서 체감 냄새가 가장 심했으며 민원 발생도 높았다. 공단 주변지역의 경우는 공단과는 100 m 이상 떨어진 지역임에도 불구하고 공단지역과 비슷한 수준으로 VOCs가 검출되었으며 경우에 따라 더 높은 농도로 검출된 물질도 있었다. 이는 두 공단에서 발생한 VOCs가

주변 환경에 얼마나 크게 영향을 주고 있는지를 나타내고 있다.

A공단에서의 총 VOCs의 농도는 여름철에는 5.57 ppb(v/v), 가을 및 겨울철에는 79.21 ppb(v/v)로 여름철보다 약 15배정도 증가하였으며, B공단의 총 VOCs의 농도는 여름철에는 40.38 ppb(v/v), 가을 및 겨울철에는 55.14 ppb(v/v)로 약간 증가하였고, 공단주변지역에서의 총 VOCs의 농도는 여름철에는 14.14 ppb(v/v), 가을 및 겨울철에는 120.30 ppb(v/v)로 약 8배정도 증가하였다.

따라서, 전반적으로 총 VOCs의 농도는 여름철보다 가을 및 겨울철에 더 높게 검출되었다. 이러한 원인으로 기상청에 따르면, 이 지역의 여름철인 2002년 7월 평균 기온이 25.8℃로써 가을철인 2002년 11월 평균 기온인 4.9℃보다 높아 대부분의 휘발성이 강한 물질들의 확산이 클 것으로 판단된다. 특히 가을철부터 봄철에 이르는 기간에는 날씨가 좋고 바람이 적으며(기상청에 따르면 이 지역의 7월의 평균 풍속은 2.3 m/sec이며, 11월의 평균 풍속은 1.8 m/sec이었다)<sup>15</sup>, 습도가 적어(기상청에 따르면 이 지역의 7월 평균 상대습도는 75.1%이며, 11월의 상대 습도는 63.9%이었다.) 저녁부터 아침까지 복사 역전층이 잘 발달한다. 복사 역전층이 발생하게 되면 매연이 분산되지 못하여<sup>16</sup> 배출된 대기오염 물질은 지표부근에 쌓이게 된다. 따라서 이 지역도 여름철보다 가을 및 겨울철에 VOCs가 더 높은 농도로 검출된 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 A공단, B공단 및 공단 주변지역의 휘발성이 강한 유기오염물질(VOCs)을 정확히 모니터링하는 방법을 연구하였다. 본 연구대상 지역은 오래 전부터 각종 냄새로 인한 민원이 자주 발생되어 왔으나 이에 대한 정확한 실태조사가 이루어지지 않고 있었다.

조사 지점인 A공단, B공단 및 공단주변의 여름철인 7월에 15회, 가을 및 겨울철인 11월~12월에 15회 총 30회에 걸쳐 대기 중 61종의 VOCs를 분석한 결과 16종이 검출되었다. 검출된 VOCs는 여름철보다는 가을 및 겨울철에 더 높게 검출되었다. 특히 지역주민이 거주하고 있는 공단 주변지역에서도 공단지역과 비슷한 수준으로 VOCs가 측정되었으며 경우에 따라 더 높은 농도로 검출된 물질도 있어 VOCs의 농도저감대책이 필요하다고 판단된다.

현재 우리나라는 대기중의 VOCs의 농도규제가 전혀 없는 실정이다. 따라서 미국의 USEPA의 목표기준치 및 세계보건환경기구인 WHO의 기준치와 비교해 보았다. 그 결과 EPA의 목표기준치를 초과한 경우는 benzene의 경우 A공단이 20회, B공단이 23회, C공단이 22회 초과하였고, trichloroethylene의 경우는 A공단이 9회 B공단이 20회, C공단이 9회 초과하였으며, tetrachloroethylene의 경우는 A공단이 2회, B공단이 2회 C공단이 9회 초과하였다. Styrene의 경우는 B공단에서 1회 초과하였다. 세계

보건환경기구인 WHO의 기준치와 비교해 볼 때 WHO의 기준치를 초과한 경우는 단 한 건도 없었다. 비록 WHO의 기준치를 초과한 경우는 단 한 건도 없었으나, EPA의 목표기준치를 초과한 경우가 많아 신속한 저감대책이 필요하다.

#### 감사의 글

본 연구는 2002년도 대전충남 대전지역환경기술 개발센터의 지원을 받아 수행하였음을 밝힙니다.

#### 참고 문헌

1. J. F. Pankow, W. Luo, L. M. Isabelle, D. A. Bender and R. J. Baker, *Analytical Chemistry*, **70**(24), 5213-5221(1998).
2. P. Karpe, S. Kirchner and P. Rouxel, *Journal of Chromatography A*, **708**(1), 105-114(1995).
3. W.S. Bouhamra, S.S. BuHamra and M.S. Thomson, *Environment international*, **23**(2), 197-204(1997).
4. J. Pešková, P. Parizek and Z. Vecera, *Journal of Chromatography A*, **918** (1), 153-158(2001).
5. Y. S. Fung and Z. Wu, *The Analyst*, **121**(12), 1955-1961(1996).
6. N. Yamamoto, T. Matsubasa, N. Kumagai, S. Mori and K. Suzuki, *Analytical Chemistry*, **74**(2), 484-487(2002).
7. K. Dettmer and W. Engewald, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **373** (6), 490-500(2002).
8. R.A. Hallama, E. Rosenberg and M. Grasserbauer, *Journal of Chromatography A*, **809**(1/2), 47-63 (1998).
9. J. Begerow, E. Jermann, T. Keles, T. Koch and L. Dunemann, *Journal of Chromatography A*, **749**(1/2), 181-191(1996).
10. S.-J. Jeon, B.-J. Kim, J.-S. Kim and G.-S. Heo, *Analytical Science & Technology*, **12**(4), 332-340 (1999).
11. S. Uchiyama, M. Asai and S. Hasegawa, *Atmospheric Environment*, **33** (12), 1913-1920 (1999).
12. A. Saba, A. Raffaelli, S. Pucci and P. Salvadori,

*Rapid Communications in Mass Spectrometry* :  
*RCM*, **13**(19), 1899-1902(1999).

13. L. Tuduri, V. Desauziers and J. L. Fanlo, *Journal of Chromatographic Science*, **39**(12), 521-529 (2001).
14. L. Tuduri, V. Desauziers and J.L. Fanlo, *Journal of Chromatography A*, **963**(1/2), 49-56(2002).
15. 대기환경연구회, "대기환경개론", 26p(2000)
16. 기상청 홈페이지 <http://daejeon.kma.go.kr/>

K C I