

도시지역의 대기 중 휘발성 유기
오염물질(VOCs)의 농도분포 연구
(MTBE와 BTEX를 중심으로)

연세대학교 보건대학원

환경보건학과

강 종 훈

도시지역의 대기 중 휘발성 유기
오염물질(VOCs)의 농도분포 연구
(MTBE와 BTEX를 중심으로)

지도 신 동 천 교수

이 논문을 보건학석사 학위논문으로 제출함

2003 년 6월 일

연세대학교 보건대학원

환경보건학과

강 종 훈

강종훈의 보건학석사 학위논문을 인준함

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

연세대학교 보건대학원

2003년 6월 일

감사의 글

항상 지나고 나면 후회와 아쉬움으로 마음을 달래지만, 그 동안 환경공해연구소에서 접한 소중한 시간들을 되돌아봅니다. 다양한 일들과 경험들이 연구소 생활을 값지게 만들었고 제게 용기와 격려, 사랑을 주셨던 모든 분들이 있었기에 지금의 제가 있었다고 모든 분들에게 감사의 글을 전하고 싶으며, 그 중에서도 환경보건이라는 학문을 할 수 있도록 인도하신 신동천 선생님께 깊은 감사를 드립니다. 바쁘신 가운데서도 세심한 지도와 조언을 주셨을 뿐 아니라 프로젝트의 주축이 되어 함께 연구하며 부족한 저를 채워주셨던 양지연 선생님, 많은 것을 배우고 느끼게 해주신 임영욱 선생님, 김황룡 선생님, 김예신 선생님, 지금은 연구소를 떠나셨지만 관심을 가져주시고 힘을 주신 이보영 선생님, 박성은 선생님께 진심으로 감사 드립니다. 대학시절 따뜻한 말 한마디와 관심으로 저에게 힘이 되었던 옥치상 교수님과 황인철 교수님께도 지금의 기쁨에 감사드리고 싶습니다.

연구소 생활 처음부터 가장 가까운 곳에서 항상 기댈 수 있는 넓은 맘으로 도움을 준 호현이 형, 분석에 도움을 주었고 웃음으로 대했던 황만식 선생님, 조성준 선생님, 강형석 선생님, 준환이 형, 지예씨, 그리고 논문에 큰 힘이 되어주신 노영만 선생님, 김치년 선생님, 김현수 선생님께도 깊은 감사를 드립니다. 항상 물질적으로 도움을 주셨던 이우순 큰 누님, 채윤숙 작은 누님께도 감사의 마음을 전하고 싶습니다.

함께 정을 나누며 지냈던 우리동기 문기 형, 혁표, 용진, 민정, 화성, 진화..... 항상 함께 하며 어려운 고비를 잘 넘겨 지금의 기쁨을 누릴 수 있는 원동력이 되었다고 생각합니다. 어디서든 각자의 자리에서 성공하기 바라며, 결혼을 앞둔 혁표, 용진이는 아름다운 가정을 이루길....., 문기 형은 빨리 결혼할 짝을 찾길 바라며, 민정이는 건강에 항상 신경 쓰고, 화성이는 항상 잘해 왔으니깐 별 걱정이 안되고, 진화는 준비하고 있는 일이 잘 성취되길 바라며, 우리동기들 그 동안 정말 수고하셨습니다. 그리고 연구소의 친구이자 후배인 영수, 영길, 경화, 택수 그 동안 기쁨도 슬픔도 함께 나눌 수 있는 열린 맘으로 서로 잘 지낼 수 있었어 기쁘고,

영수는 빨리 시집갔으면 하는 바람과 영길이는 좀 가까운 곳에서 연구소에 다닐 수 있었음 하는 바람, 경화는 짬을 내서 계속 운동하며 공부할 수 있었으면 하는 바람, 택수는 늘 웃음을 잃어버리지 않았으면 하는 바람으로 모두에게 이 소중한 시간들이 정말 잊지 못할 추억으로 남을 것입니다. 멀리 떨어져 있지만 항상 큰 힘이 되어준 영학, 재권, 성국, 성중, 종필, 동혁...친구들에게도 기쁨을 같이 나누고 싶습니다. 대학교부터 지금까지 우정을 나누고 힘이 되는 무수, 상현, 혁표, 시우, 병철, 인철, 윤식 형, 택수 형과도 이 기쁨을 같이 나누고 싶으며 결혼을 앞둔 무수의 앞길에 행복이 가득하길 바랍니다.

그간 항상 보살펴주시고 신경 써주신 외삼촌과 외숙모, 큰 이모, 막내 이모, 주현, 세영, 나현, 채현, 정은, 항상 나를 위해 잘 되라고 기도와 헌신을 아끼지 않으셨던 외할머니의 영전과 친척들 모두에게 이 기쁨을 같이하고 싶습니다. 그리고 정신적으로 큰 힘이 되어준 형, 첫 조카 희찬이를 낳아주신 형수에게도 이 기쁨을 같이하고 싶습니다. 연구소 생활시작부터 지금까지 멀리 떨어져 있었지만 그 동안 기도와 인내로 큰 도움이 된 영주에게 마음 깊이 감사하다고 전합니다.

마지막으로 항상 자식을 위해 헌신하신 가장 사랑하는 아버님, 어머님께 끝없는 사랑을 담아 감사를 드리고 앞으로도 노력하는 모습으로 열심히 살아가겠습니다.

저를 아껴주고 도와준 모든 분들께 그 무엇으로도 표현할 수 없는 가장 큰 감사로 이 작은 결실을 드립니다.

2003년 6월

강종훈 사됨

제 목 차 례

국 문 요 약	i
I. 서 론	1
II. 연구 방법	6
1. 연구의 틀	6
2. 연구 방법	8
가. 조사대상물질	8
나. 측정지점 및 기간	8
다. 시료 채취 방법	9
라. 분석방법	10
1) 표준물질	11
2) 흡착관으로의 표준물질 주입(Spiking) 방법	11
3) TDS를 이용한 열 탈착 및 농축	12
4) 시료 분석	13
5) 검량선 작성	16
6) 분석의 정확도 측정	18
마. 통계적 평가	20

III. 연구결과	21
1. 분석의 정확도	21
가. 시료채취용 흡착 튜브의 전처리 평가	21
나. 재현성(repeatibility)	23
다. 회수율(recovery)	24
라. 검출 한계(LOD, Limit of detection)	25
2. 도심 도로 주변지역에서의 오염도 평가	26
가. 교통량에 따른 대기 중 MTBE 상관성	26
나. 도로 주변지역의 대기 중 MTBE & BTEX 오염도	27
1) 도로 주변지역의 대기 중 MTBE & BTEX 농도 분포	27
2) 주중과 주말의 MTBE & BTEX 농도 관계	33
다. 도로 주변지역 및 비교지역의 대기 중 MTBE & BTEX 농도	34
라. 도로 주변지역 및 비교지역의 대기 중 MTBE & BTEX 비율	36
1) BTEX/MTBE 비율	36
2) TEXM/Benzene 비율	38
V. 고찰	40
VI. 결론	45
참고문헌	47
영문요약	52

표 차례

표 1. 서울특별시 도로변 측정망	6
표 2. MTBE & BTEX 분석을 위한 열 탈착기 조건	13
표 3. MTBE & BTEX 분석을 위한 GC/MSD의 조건	14
표 4. SIM mode에서 MTBE & BTEX의 분석 조건	15
표 5. MTBE & BTEX의 검량선 신뢰계수	16
표 6. 시간대별 전처리과정(conditioning) 후 chromatogram의 높이	21
표 7. MTBE & BTEX 분석방법의 재현성(repeatibility)	24
표 8. MTBE & BTEX 분석방법의 회수율(recovery)	24
표 9. MTBE & BTEX 분석방법의 검출 한계(LOD, Limit of detection)	25
표 10. 시간대별 교통량에 따른 대기 중 MTBE 농도	26
표 11. 도로 주변지역의 대기 중 MTBE & BTEX 농도	29
표 12. 도로 주변지역의 대기 중 MTBE & BTEX의 평균값	31
표 13. 동대문과 청량리에서 주중과 주말의 농도	33
표 14. 도로 주변지역 및 비교지역의 대기 중 MTBE & BTEX 농도	34
표 15. 도로 주변지역 및 비교지역의 대기 중 BTEX/MTBE 비율	37
표 16. 도로 주변지역 및 비교지역의 대기 중 TEXM/Benzene 비율	39
표 17. 대기 중 휘발성 유기화합물(VOCs)에 대한 연구	43

그림 차례

그림 1. 본 연구의 틀	7
그림 2. 측정지점	9
그림 3. 대기 중 MTBE & BTEX 시료 채취 방법	10
그림 4. SIM mode에서 분석한 MTBE & BTEX의 chromatogram	15
그림 5. MTBE & BTEX의 검량선	17
그림 6. 1시간 전처리과정(conditioning) 후의 chromatogram	22
그림 7. 3시간 전처리과정(conditioning) 후의 chromatogram	22
그림 8. 4시간 전처리과정(conditioning) 후의 chromatogram	23
그림 9. 교통량에 따른 대기 중 MTBE농도의 상관관계	26
그림 10. 도로 주변지역의 대기 중 MTBE & BTEX 농도	30
그림 11. 도로 주변지역의 대기 중 MTBE & BTEX의 평균값	32
그림 12. 도로 주변지역 및 비교지역의 대기 중 MTBE & BTEX 농도 ..	35
그림 13. 도로 주변지역 및 비교지역의 대기 중 BTEX/MTBE 비율	37
그림 14. 도로 주변지역 및 비교지역의 TEXM/Benzene 비율	39

국 문 요 약

휘발성 유기오염물(VOCs)은 우리의 건강에 영향을 미치는 중요한 물질 중 하나이다. 하지만, VOCs의 노출 평가에 있어 물질 자체의 특성으로 인해 많은 기술적 한계를 가지고 있다.

본 연구에서는 차량 연료첨가제인 MTBE와 휘발성 유기오염물(VOCs) 중 대표적 물질인 BTEX의 분석방법을 확립하고 교통량에 따른 MTBE와 BTEX의 관계를 파악하고자 하였다.

도시지역 대기 중 휘발성 유기오염물(VOCs)을 채취하여 purge & trap / thermal desorber / gas chromatography / MSD로 분석하였으며, trap의 전처리, 회수율, 재현성, 검출한계(LOD, Limit of detection)등을 통하여 신뢰성을 확인하였다.

측정결과 도시의 도로 주변지역에서 교통량이 증가하면 MTBE 농도가 증가($r=0.919$, $p=0.0034$)하였고, MTBE 농도가 높으면 BTEX 농도도 높게 나타났다. 그리고 주중과 주말의 MTBE & BTEX 농도에 차이가 없었다.

MTBE & BTEX의 비율에 있어 BTEX/MTBE 비율과 TEX/Benzene 비율은 교통량이 적을수록 높은 값을 가진다는 것을 확인하였다.

도시지역의 대기 중 MTBE & BTEX 농도는 MTBE $2.31\mu\text{g}/\text{m}^3$, Benzene $4.45\mu\text{g}/\text{m}^3$, Toluene $31.55\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ethylbenzene $7.72\mu\text{g}/\text{m}^3$, o-xylene $7.37\mu\text{g}/\text{m}^3$, m,p-xylene $7.35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 였다.

도로 주변지역 평균값의 MBTEX비는 1 : 1.9 : 13.7 : 3.3 : 6.3인 것으로 측정되었으며, 비교지역인 공단의 MBTEX 비는 1 : 4.1 : 22.5 : 9.9 : 18.6, 도

시주거는 1 : 2.9 : 25.4 : 8.9 : 15.1, 도시공원은 1 : 16.9 : 178.9 : 55.4 : 87.4로 측정되었다.

도로 주변지역 평균값의 BETXM 비는 1 : 7.1 : 1.7 : 3.3 : 0.5인 것으로 측정되었으며, 비교지역인 공단의 BETXM의 비는 1 : 5.5 : 2.4 : 4.5 : 0.2, 도시주거는 1 : 8.8 : 3.7 : 5.2 : 0.3, 도시공원은 1 : 10.6 : 3.3 : 5.2 : 0.1인 것으로 측정되었다.

이상과 같이 도시지역의 대기 중 MTBE와 BTEX의 분석방법을 정립하였고, 교통량에 따른 MTBE 농도분포 관계를 확인할 수 있었다.

향후 연구는 대기 중 VOCs에 영향을 주는 각종 요인들을 보다 정확히 확인하고 지역적 특수성을 반영하여 노출 평가에 적용하여야 할 것이다.

핵심어 : 휘발성 유기화합물(VOCs), MTBE, BTEX, 도시 대기, 노출 평가

I. 서론

대기 중에 존재하는 오염물질은 그 발생원의 종류에 따라 크게 자연적 기원과 인위적 기원으로 나눌 수 있다. 대부분의 오염물질은 이들 두 가지 발생원으로부터 발생할 수 있는데, 성분별로 발생원의 기여도는 대단히 다양하게 나타난다. 대체로 대기오염이 지구적인 차원의 문제로 관심을 받기 시작한 19세기 이전의 시점에는 자연적 발생원의 기여도가 중요한 부분을 차지했지만, 현재는 인위적 오염원의 기여도가 점차 더 중요한 부분으로 자리 잡고 있다.

여러 가지 발생원으로부터 배출된 여러 유형의 오염물질들은 화학적 특성에 따라 대기질에 여러 유형의 영향을 미치게 된다. 오늘날 대기환경에 존재하는 여러 오염물질 중에서 오존의 생성과 밀접한 관련이 있는 질소산화물과 휘발성 유기오염물(VOCs)의 역할이 점차 부각되면서 이들 화합물들에 대해 많은 관심이 모아지고 있다. 최근에 이루어진 많은 연구들의 결과에 의하면, 자동차의 급증과 각종 유기용매의 사용증가 등과 같은 요인으로 인해, 휘발성 유기오염물(VOCs)은 대기질의 변화를 초래하는 주요인의 하나로 간주되고 있다(김기현, 2000).

휘발성 유기오염물(VOCs)은 환경 중에 널리 분포하고 있으며 일상 생활 속에서도 다양한 발생원을 갖고 있으며, 인체피해와 광화학 스모그의 주원인 물질로써 지구 온난화, 성층권의 오존층 파괴 등의 이유로 관심의 대상이 되고 있다.

휘발성 유기오염물(VOCs)은 여러 경로를 통해서 대기로 방출된다. 각종 산업공정에서 많은 유기용제로 사용되고, 이러한 유기용제의 수송, 저장, 취급시

대기로 방출되며(Shah 등, 1988), 또 다른 주요 대기 방출경로는 자동차 배출 가스, 소각로, 쓰레기 매립장, 폐수처리시설, 일반가정에서의 각종 연소과정이 포함된다(Weisel 등, 1992; Wixtrom and Stephen, 1992).

대기 중의 휘발성 유기오염물(VOCs)은 대표적 발암물질인 benzene을 비롯한 많은 이성체로 합쳐진 복합물질로서, 호흡을 통해 체내로 일반 인구집단에 게 노출되며(신동천, 2000; Asger 등, 1996), 또한, 유기물질에 대한 몇몇의 연구에 의하면 공기 중의 금속성분과 휘발성 유기오염물(VOCs)은 도시환경에서 중요한 발암물질(Paul and Joan, 1987)이거나 만성 또는 급성의 건강장해를 일으킴으로써(Sylvia, 1989) 공중보건상에 나쁜 영향을 미치는 것으로 조사되었다(Alex et al., 1989).

휘발성 유기오염물(VOCs)의 인체영향으로, benzene은 호흡을 통해 약 50%가 인체의 흡수되며, 아주 작은 양이지만 피부를 통해 침투되기도 한다. 체내에 흡수된 benzene은 주로 지방조직에 분포하게되며, 급성중독일 경우 마취증상이 강하게 나타나며 호흡곤란, 불규칙한 맥박, 졸림 등을 초래하여 혼수상태에 빠진다. 만성중독일 경우 혈액장애, 간장장애, 재생 불량성 빈혈, 백혈병을 일으키기도 한다. Toluene 또한 호흡에 의해 주로 흡입되고 피부, 눈, 목 안 등을 자극하며 피부와 접촉하면 탈지작용을 일으키기도 한다. 또한 두통, 현기증, 피로 등을 일으키며 고농도에 노출될 경우 마비상태에 빠지고 의식을 상실하며 때로는 사망에 이르기도 한다. Xylene에 의해서는 성장장애, 태아독성영향, 임신독성 등의 영향을 받는다(Wallace, 1987).

이처럼 휘발성 유기오염물(VOCs)의 인체영향은 호흡기를 통하여 영향을 받는다. 따라서, 환경대기 중 휘발성 유기오염물(VOCs)의 농도분포 관측이 광화학스모그의 발생으로 인한 광역적인 피해를 저감하기 위한 효율적인 대책

수립이나 인체 위해성을 파악하기 위해서 필요하다. 그러나, 휘발성 유기오염물(VOCs)의 발생원은 다양하며, 특히 우리 나라에선 도장산업의 배출량이 55%로 가장 큰 비중을 차지하고 있으며, 자동차등의 교통수단이 그 뒤를 이어 28%를 차지하고 있다(2001. 환경부). 따라서 발생원에 따른 휘발성 유기오염물(VOCs)의 농도분포를 파악하기 위한 방안으로 자동차용 연료첨가제인 MTBE(Methyl Tertiary-Butyl Ether)를 동시에 측정하여 자동차등의 교통수단에 따른 휘발성 유기오염물(VOCs)의 농도가 대기 중의 휘발성 유기오염물(VOCs) 농도분포에 얼마만큼 영향을 주는가를 파악하고자 한다.

자동차용 연료첨가제인 MTBE는 가솔린의 옥탄가 향상제로써 환경오염에 대한 세계 각국의 우려에 따라 자동차 배기가스의 공해 배출물을 감소시키고자 하는 노력에 의해 80년대 중반부터 사용되어 왔다.

MTBE의 특성은 무색이며 투명한 액체이다. 냄새는 민트향이 나는 약간의 탄화수소 냄새나며 용해도는 4.8g/100g Water, 끓는점/끓는점 범위는 55℃, 녹는점/녹는점 범위는 110℃, 증기압은 245mmHg (20℃), 비중은 0.5951, 증기밀도는 3.04, 분자량은 88.15이다(1996, 산업안전공단).

MTBE의 위험·유해성은 심한 자극, 눈물등 심각한 증상으로 눈에 대한 영향을 초래할 수 있으며, 피부에 대한 영향은 계속된 접촉은 자극이나 피부염 일으킬 수 있다. 흡입시의 영향은 증기 흡입시 호흡계통 자극 및 메스꺼움, 졸음, 두통, 현기증, 구토등 중추신경계 자극 초래 화학적 폐렴을 일으킬 수 있으며, 섭취시의 영향은 폐 손상 및 메스꺼움, 구토, 설사등의 위장 장애 유발 및 화학적 폐렴을 일으킬 수 있다. 만성 징후와 증상은 코 및 호흡기관의 염증을 유발할 수 있다(1996, 산업안전공단).

MTBE는 산소를 함유하는 화합물 즉, 함산소 화합물로 일정량 첨가하여

사용함으로써 자동차 배기가스 중의 탄화수소, 일산화탄소 배출량을 감소시킬 수 있어 환경보호라는 범세계적인 요구에 부응하게 되었다. 그러나, 대기 중 배기가스 저감의 효율로는 검증 받은 물질이지만, MTBE 물질자체가 가지는 특성으로 인하여 최근 토양 및 수질에 대한 영향으로 논란이 되고 있는 물질이다(2002, 박용하).

휘발성 유기오염물(VOCs)의 대기환경 중 채취방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째, canister와 같은 적정용기를 사용하여 휘발성 유기오염물(VOCs)을 함유한 공기자체를 채취하는 방법과 둘째, 흡착제나 흡수액과 같은 채취매체를 채취하는 방법으로 구분할 수 있다.

휘발성 유기오염물(VOCs) 시료 채취방법은 어느 방법도 그 자체로 완벽하지는 못하며 각 방법마다 상호 보완적인 장·단점을 가지고 있으므로 현실적으로는 특정된 연구의 목적과 분석대상물질의 특성을 고려하여 가장 적절한 방법을 선택하여야 한다. 그러나 특정된 방법으로 얻어진 휘발성 유기오염물(VOCs) 측정자료의 불확실 정도는 방법에 따라 서로 다르게 나타날 수가 있다(백성옥, 1996; 백성옥외, 1999).

도시 대기 중 자동차에 의한 휘발성 유기오염물(VOCs) 발생 정도를 평가하기 위해 자동차 연료첨가제인 MTBE를 이용하여 도시 대기 중 교통량에 따른 MTBE와 BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)의 상관성을 평가하고자 하였다.

따라서 본 연구의 세부목적은

첫째, 도심의 교통량이 많은 지역 및 적은 지역, 그리고 공단지역에서 자동차용 연료첨가제인 MTBE와 대표적 휘발성 유기오염물(VOCs)인 BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)의 분석방법을 정립하고,

둘째, 교통량에 따른 도시 대기 중 MTBE 및 BTEX의 상관성을 평가하며,

셋째, 도시 대기 중 MTBE 및 BTEX의 농도분포를 알아보고자 하였다.

II. 연구 방법

1. 연구의 틀

본 연구는 자동차등의 교통량에 영향을 받을 수 있는 지역으로 대표적 도심인 서울을 선택하여 교통량이 많은 지역과 적은 지역, 그리고 공단을 끼고 주거단지가 위치한 시화지역에서의 자동차용 연료첨가제인 MTBE와 대표적 휘발성 유기오염물(VOCs)인 BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)를 선정하여, 이들 물질에 대한 포집 및 분석방법을 정립한 후 MTBE & BTEX의 농도 분포를 파악하고 연료 첨가제인 MTBE를 통하여 자동차등의 교통량에 의한 대기 중 대표적 휘발성 유기오염물(VOCs)인 BTEX 농도 분포를 파악하고자 하였다.

교통량이 많은 지역은 현재 서울특별시에서 운영 중인 도로변 측정망이 있는 5지역으로 선정하였고, 적은 지역은 신촌에 위치한 봉원사와 봉천동에 위치한 아파트단지 내로 선정하였다. 자동차등의 교통에 의한 영향외 발생원에 영향을 받을 수 있는 공단지역인 시화지역을 선정하였다.

표 1. 서울특별시 도로변 측정망

측정소명	위	치
동대문	중구 을지로7가 135-5(동대문 운동장 지하철역 4거리 인도)	
서울역	용산구 동작동 43(서울역전 식당앞)	
청량리	동대문구 청량리동 746(청량리로타리 중소기업은행앞)	
신촌	마포구 노고산동 31-6(신촌로타리 한일은행앞)	
영등포	영등포구 연등포동 4가66(영등포 로타리 대동은행앞)	

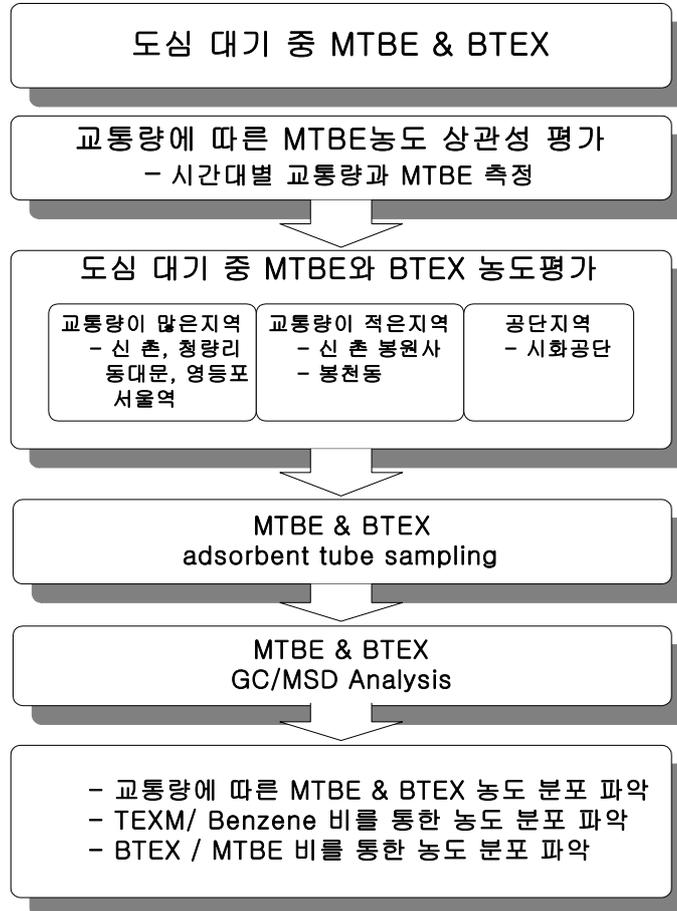


그림 1. 본 연구의 틀

2. 연구 방법

가. 조사대상물질

자동차 연료 첨가제인 MTBE와 대표적 휘발성 유기오염물(VOCs)인 BTEX(benzene, toluene, xylene, ethylbenzene)를 선정하였다.

도심 도로 주변지역에서의 VOCs 발생원은 대부분 자동차등의 배연에 의한 것이므로 연료 첨가제인 MTBE를 통하여 휘발성 유기오염물(VOCs)의 농도에 대한 배연기관의 영향을 파악하기 위해서이다.

나. 측정지점 및 기간

본 연구에서는 자동차등의 교통량에 영향을 받을 수 있는 지역으로 대표적 도심인 서울특별시를 조사대상지역으로 선정하였으며, 그 중 교통량이 많은 지점으로 현재 서울특별시에서 운영 중인 도로변 자동측정망이 있는 5지역(동대문, 서울역, 청량리, 신촌, 영등포), 적은 지점으로 신촌에 위치한 봉원사와 봉천동에 위치한 아파트단지를 선정하였다. 또한, 안산시 시화공단에 위치한 주거지역의 선정은 공단으로 인한 휘발성 유기오염물(VOCs)의 영향과 교통수단으로 받을 수 있는 영향을 고려하기 위함이었다.

측정시간은 첫째, 교통량에 따른 MTBE 농도의 상관성 평가를 위하여 신촌에서 10시 ~ 12시, 12시 ~ 14시, 14시 ~ 16시, 16시 ~ 18시, 18시 ~ 20시, 20시 ~ 22시, 22시 ~ 24시로 2시간씩 나누어 각 시간대로 측정하였으며, 이때 교통량을 같이 조사하였다. 둘째, 도심 대기 중 MTBE와 BTEX 농도평

가를 위해 아침 7시~ 10시, 11시 ~ 14시, 16시 ~ 19시, 19시 ~ 22시의 시간대로 나누어 각각 2시간씩 측정하였으며, 측정기간은 주말과 주중이 되도록 고려하여 2003년 6월 5일 ~ 6월 11일에 측정하였다.



그림 2. 측정지점

다. 시료 채취 방법

Personal air sampler(Gillian Inc, USA)를 사용하여 stainless steel 재질의 Tenax 흡착관(1/4"×20cm, Supelco, USA)으로 채취하였다.

샘플링 유량과 시간은 약 100ml/min에서 2시간 정도 채취하였으며, 시료 채취 후 흡착관을 swagelok에 넣어 양쪽 끝에 teflon cap을 씌워 밀봉하여(그림 3) 시료 분석 전까지 -70℃에서 냉동 보관하였다. 측정기간은 일주일을 넘기지 않았다.

Air sampling in

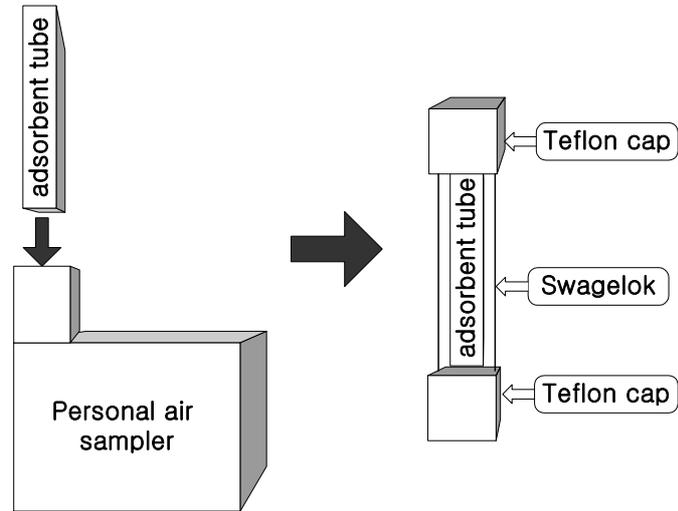


그림 3. 대기 중 MTBE & BTEX 시료 채취 방법

라. 분석방법

우리나라에서 지정한 휘발성 유기화합물(VOCs)의 채취방법으로는 용기채취법, 고체채취법, 저온응축법 등이 있다(환경부, 1996). 미국 EPA에서 지정한 휘발성 유기화합물(VOCs)의 채취 방법에는 흡착물질을 이용하여 대기를 채취한 후 탈착하여 GC/MSD로 분석하는 방법과 현장이나 공기 시료를 냉각 응축한 후 바로 기화시켜서 GC/MSD로 분석하는 방법, 대기를 용기에 채취한 후 분석실에서 냉각 응축한 후 기화시켜 GC/MSD로 분석하는 방법이 있다 (US EPA, 1999).

본 연구에서는 흡착물질을 이용하여 대기를 채취한 후 탈착하여 GC/MSD로 분석하는 방법을 통하여 분석하였다.

1) 표준물질

MTBE & BTEX의 정성·정량을 위한 표준물질로 액체상 표준시료를 사용하였다. MTBE & BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, p-xylene, m-xylene, o-xylene)가 각각 2,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 씩 1ml의 methanol에 들어있는 혼합표준용액 시료(Supelco, USA)를 희석하여 사용하였다.

2) 흡착관으로의 표준물질 주입(Spiking) 방법

본 연구에서는 시료채취방법과 동일한 방법으로 흡착관으로의 표준물질 주입이 되도록 액상시료를 기화시켜 흡착관에 채취되게 하기 위해 GC의 packed column injector를 사용하였다. 이 때 GC 오븐은 상온(대략 20~30 $^{\circ}\text{C}$)를 유지하고 injector의 온도는 150 $^{\circ}\text{C}$, 운반가스의 유량은 60ml/min인 조건에서 GC용 주사기를 사용하여 일정량(보통 0.5 μl)의 혼합된 액상표준용액을 packed column 대신 흡착관이 연결된 injector에 주입한 후 1분간 흡착되게 하였다.

3) TDS를 이용한 열 탈착 및 농축

열 탈착기(Thermal Desorption System, 이하 TDS)는 크게 세 부분으로 구성되어있다.

첫 번째로, Trap을 16개까지 장착하여 program 순서에 따라 순차적으로 열 탈착하는 Tekmar사의 AeroTrap 6016 auto sampler를 사용하였다. 두 번째로, 수분 제거 및 1차 초저온 농축은 Tekmar사의 AeroTrap 6000 desorber를 사용하였다. 세 번째로, 2차 농축 및 GC 주입에는 Tekmar사의 Cryofocusing Module을 사용하였다.

이 system의 모든 조건 program과 이에 따른 조종은 Tekmat의 TekLink S/W를 사용하였으며, 이 TekLink는 GC/MSD의 운용 체제인 ChemStation과 유기적으로 연결되어 조절 가능하도록 되어 있어 TDS와 GC/MSD는 하나의 시스템으로 사용할 수 있었다.

TDS의 각종 valve와 시료 전달 라인은 모두 200℃로 고정하였다. Trap에 흡착된 MTBE & BTEX의 열 탈착은 320℃에서 5분간 행하였으며, 탈착된 MTBE & BTEX는 moisture control system(MCS)에서 수분 제거 과정을 거쳐 액체 질소에 의해 -100℃로 유지된 internal trap(0.1mm glass bead)에 농축시켰다. 농축이 완료된 후 240℃에서 3분간 열 탈착 시켰다. 탈착된 MTBE & BTEX를 GC column과 직접 연결된 Cryofocusing module로 보낸다. 이 module은 액체 질소에 의해 -110℃로 유지하고 있어 휘발성 유기오염물(VOCs)이 column 입구에 응축하게 된다. 응축이 완료되면 225℃로 급속히 온도를 올려 이동상에 실어 GC column으로 바로 이송하여 MTBE & BTEX를 분리하였다.

TSD의 조건은 표 2와 같다.

표 2. MTBE & BTEX 분석을 위한 열 탈착기 조건

Program Parameter	Value	Program Parameter	Value
Line Temp	200℃	Cryo Focus Temp	-110℃
Valve Temp	200℃	Cryo Inject Time	1min
MCS line Temp	200℃	Cryo Inject Temp	225℃
Trap Standby Temp	35℃	Trap Desorb Preheat	220℃
Trap Cool Temp	-100℃	Trap Desorb Time	3.00min
Sweep Mode	Precool	Trap Desorb Temp	240℃
Sweep Time	0.00min	Sample Bake Temp	250℃
Sample Desorb Time	5.00min	Trap Bake Time	25.00min
Sample Desorb Temp	225℃	Trap Bake Temp	270℃
GC Start	End of Desorb	MCS Bake Temp	340℃
GC Cycle Time	45.00min	60XX	On
Cryo	On	60XX Valve Temp	200℃
Cryo Standby Temp	200℃	60XX line Temp	200℃

본 연구에서는 Carrier 가스로 사용되는 He 가스의 압력을 60Kpa로 유지시키고, 내부 trap 온도는 -100℃, Cryo focus 온도가 -110℃일 때 가장 효과적인 분석결과가 나왔다.

4) 시료 분석

Desorber의 carrier 가스는 99.9999%의 He을 60Kpa로 흘려주었다.

Tekmar사의 AeroTrap 6000 desorber를 통해 농축된 시료가 Cryofocusing module로부터 주입되어 시료는 GC에 의해 분리되고 MSD에 의해 대상 물질을 선택적으로 정성·정량한다.

GC/MSD는 Hewlett Packard사의 HP 6890 series를 사용하였으며, Column

은 HP-1(50m, 0.32mm, 1.05 μ m ; Hewlett Packard사)을 사용하였다. GC의 oven 온도는 초기 40 $^{\circ}$ C에서 10분간 머물도록 한 후 5 $^{\circ}$ C/min로 200 $^{\circ}$ C까지 승온 시켰다(표 2).

전체 run time은 42min이며, 열 탈착하여 초저온 농축하는 시간을 합치면 각 시료당 total run time이 65 ~ 80min(LN₂ 압력에 따라 standby time에 약간의 차이가 남)정도였다.

표 3. MTBE & BTEX 분석을 위한 GC/MSD의 조건

내 용	조 건
Injector	-110 $^{\circ}$ C(Direct injection by cryo focuser)
Oven temperature	
Initial	hold at 40 $^{\circ}$ C for 10min
1st step	5 $^{\circ}$ C/min to 200 $^{\circ}$ C
Column	HP-1 capillary colmn(50m, 0.32mm, 1.05 μ m)
Total run time	42.00min
EM volts	1824

MSD는 50 ~ 300amu의 범위에서 total ion을 scanning하여 나온 fragment pattern과 표준 물질의 fragment pattern, data base(willey library)의 fragment pattern을 비교하여 MTBE, benzene, toluene, o-xylene, m,p-xylene, ethylbenzene의 각 물질들을 확인하였다(표 3, 그림 4).

여기서, xylene의 경우 o-xylene과 m,p-xylene으로 분리되어 측정되었으며, 이들의 정성은 각각의 물질을 따로 주입하여 확인하였다.

표 4. SIM mode에서 MTBE & BTEX의 분석 조건

그룹	시 간	m/z	물 질
1	0.00 ~ 7.00	57, 73	MTBE
2	7.00 ~ 12.0	78	Benzene
3	12.0 ~ 19.0	91	Toluene
4	19.0 ~	91, 106	Ethylbenzen, o-xylene, m,p-xylene

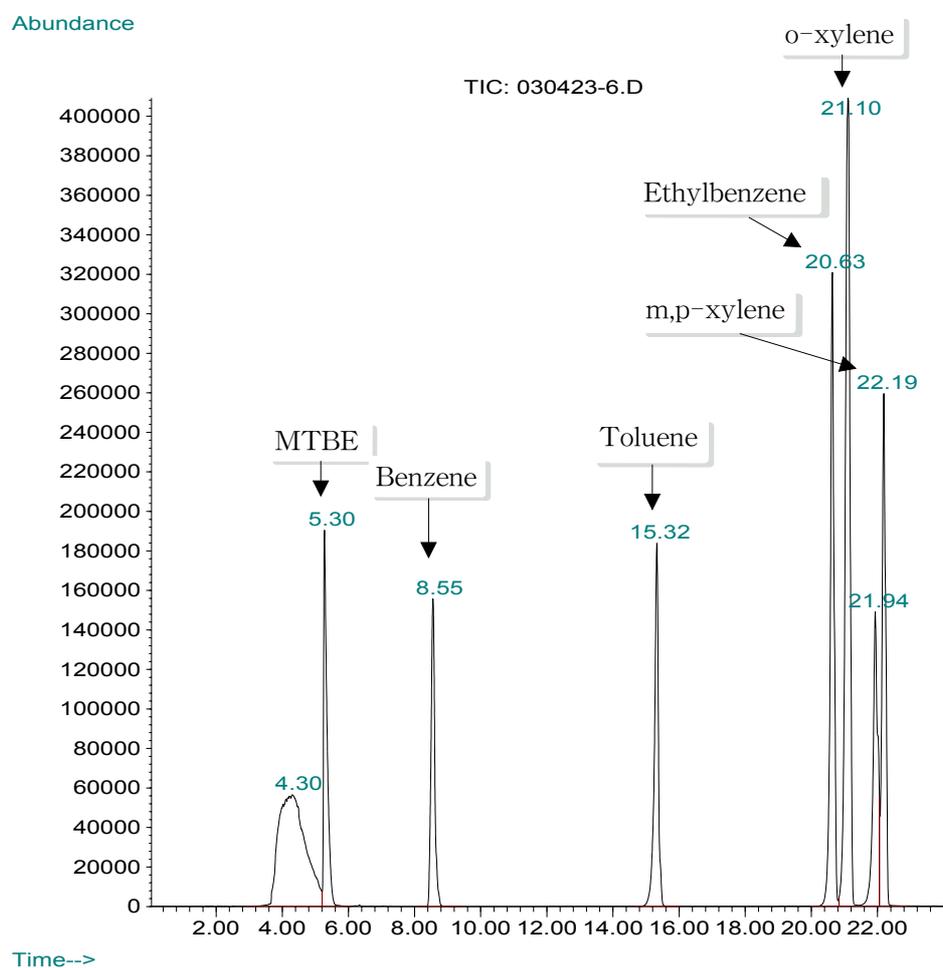


그림 4. SIM mode에서 분석한 MTBE & BTEX의 chromatogram

5) 검량선 작성

MTBE & BTEX의 정성·정량을 위해 MTBE와 BTEX(benzene, toluene, xylene, ethylbenzene)가(각각 2,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 함께 들어있는 표준물질을 희석 조제하여 GC syringe로 각각 0.5 μl 씩 주입하였다.

이때 총 들어간 양은 5, 25, 50, 100, 200, 400ng이었으며 이들 결과로부터 검량선을 작성하였다.

농도별 피크 높이로부터 검량선의 신뢰계수를 표 4에 나타내었다(그림 5).

표 5. MTBE & BTEX의 검량선 신뢰계수

물 질	기울기	절편	R-square
MTBE	1,064.3	17,360	0.9840
Benzene	693.5	17,407	0.9680
Toluene	940.56	20,020	0.9742
Ethylbenzene	1,725.2	33,401	0.9714
o-xylene	1,986.4	53,385	0.9586
m,p-xylene	1,473.1	25,865	0.9758

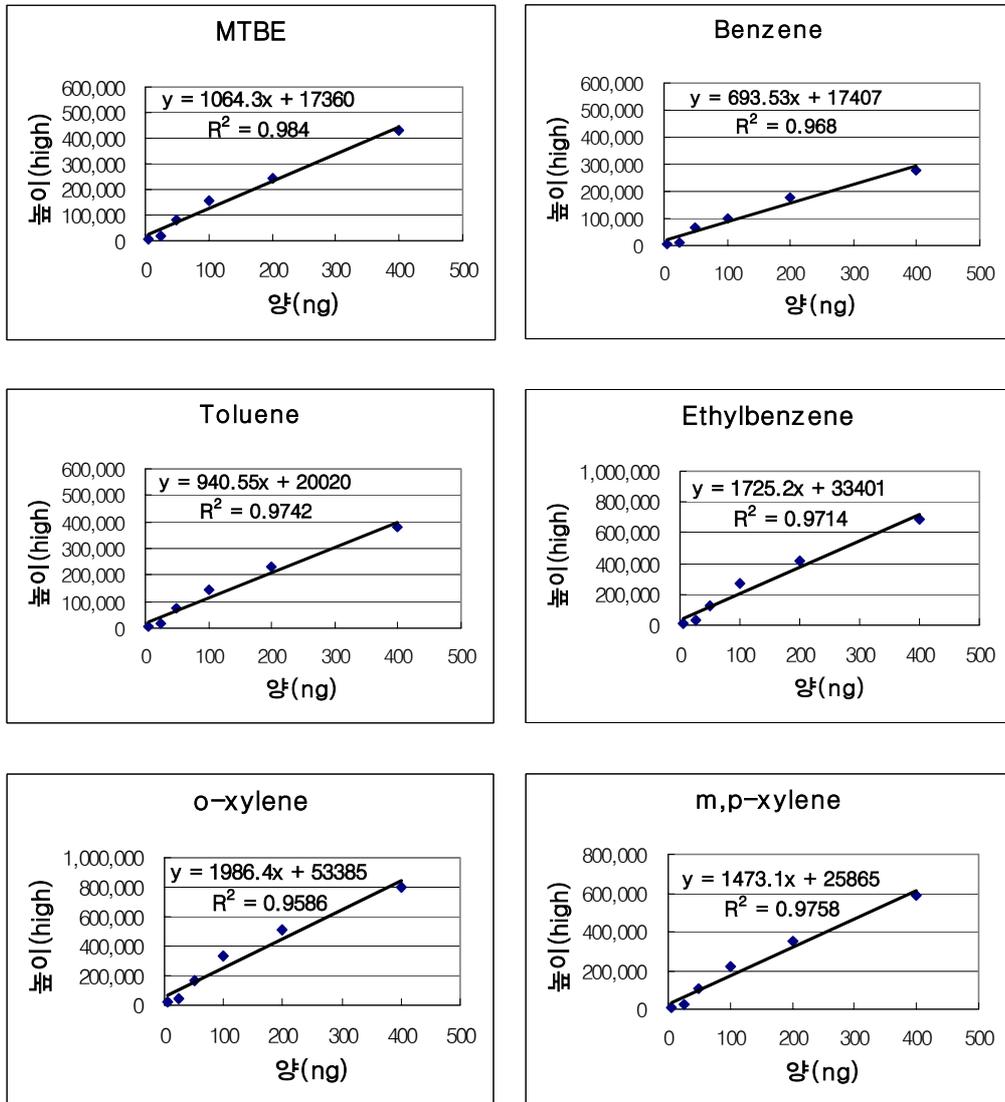


그림 5. MTBE & BTEX의 검량선

6) 분석의 정확도 측정

가) 시료채취용 흡착관의 전처리 평가

시료채취용 흡착관은 흡착제를 충전하는 과정에서 불가피하게 오염될 수 있으며, 사용함으로 인해 흡착제에 남겨진 물질에 의해 오염될 수 있다. 따라서 시료채취에 사용하기 직전에 항상 전처리하여 사용하여야 한다.

EPA Method TO-17에서 350°C에서 50ml/min(He gas)의 유량으로 새로 구입한 흡착관은 30분 정도, 새로 충전한 흡착관은 적어도 2시간이상 전처리 과정(conditioning)을 하도록 권장하고 있다(EPA, 1999).

본 연구에서는 흡착제가 미리 충전된 흡착관을 사용하기 때문에 충전과정으로 인한 오염은 처음 구입할 당시 가능성이 있을 것으로 판단하였다.

따라서, 본 연구에서는 이와 같은 전처리과정(conditioning)의 성능을 평가하기 위하여 첫째, 처음 구입한 흡착관은 8시간 이상 전처리과정(conditioning)을 실시하여 확인하였고, 둘째, 8시간 이상 전처리과정(conditioning)을 거친 tube를 사용하여 시료를 채취한 후 이를 분석한 뒤 Carrier 가스의 유량을 60 ml/min으로 고정하여 1시간, 2시간, 4시간으로 각 시간대 별로 실시하여 최적의 전처리과정(conditioning)시간을 확인하였다.

나) 재현성(repeatibility)

MTBE 및 BTEX의 시료가 GC/MSD 분석에 의한 오차 발생 정도를 평가하기 위해 retention time과 피크 면적으로 재현성을 평가하였다. 표준 혼합용액을 이용한 4회의 반복 실험을 통해 이루어졌으며 재현성은 상대표준편차(RSD %)로 평가하였다.

다) 회수율 (Recovery)

시료의 분석 과정에서 시료의 손실 정도를 알아보기 위해 회수율을 측정하였는데, 회수율 측정에는 표준 용액을 시료채취방법과 동일한 방법으로 흡착관으로의 표준물질 주입이 되도록 액상시료를 기화시켜 흡착관에 채취되게 하기 위해 GC의 packed column injector를 사용하여 흡착관에 주입한 후 분석조건과 동일한 과정으로 시료에 대한 회수율을 검토하였다.

라) 검출 한계(LOD, Limit of detection)

검출한계의 계산은 표준용액의 농도를 검출 한계 수준농도(2~10ng)에서 분석하여 농도와 시그널간의 회귀직선을 구하고 표준오차를 이용하여 아래의 식과 같이 구하였다.

$$LOD = 3 \times \text{표준오차} / \text{기울기} \quad (\text{식1})$$

마. 통계적 평가

조사된 자료의 분석은 SAS 8.0 프로그램을 이용하여 통계분석을 하였다.

주중과 주말에 측정된 MTBE와 BTEX 농도 분포는 paired t-test를 실시하였고, 도시 도로 주변지역에서의 교통량에 따른 MTBE 농도의 상관성을 평가하고자 상관 분석(pearson correlation)을 하였다.

도심 대기 중 MTBE와 BTEX 농도 분포를 평가하기 위해 BTEX/MTBE 비, TEXM/benzene 비를 구하였다.

Ⅲ. 연구결과

1. 분석의 정확도

가. 시료채취용 흡착 튜브의 전처리 평가

표 6은 GC의 packed column의 injector 온도를 150℃, 유량을 60ml/min으로 고정시킨 뒤 시간대별 전처리과정 후 chromatogram의 높이를 나타냈다. 본 연구에서 4시간정도 전처리과정(conditioning)을 수행하였을 때 가장 안전하게 사용할 수 있었다(그림 6).

표 6. 시간대별 전처리과정(conditioning) 후 chromatogram의 높이

높이 (high)	MTBE	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	o-xylene	m,p-xylene
1시간	1,370	1,113,334	110,062	7,162	11,032	11,328
3시간	1,639	1,513	251	121	191	125
4시간	6	171	8	0	103	24

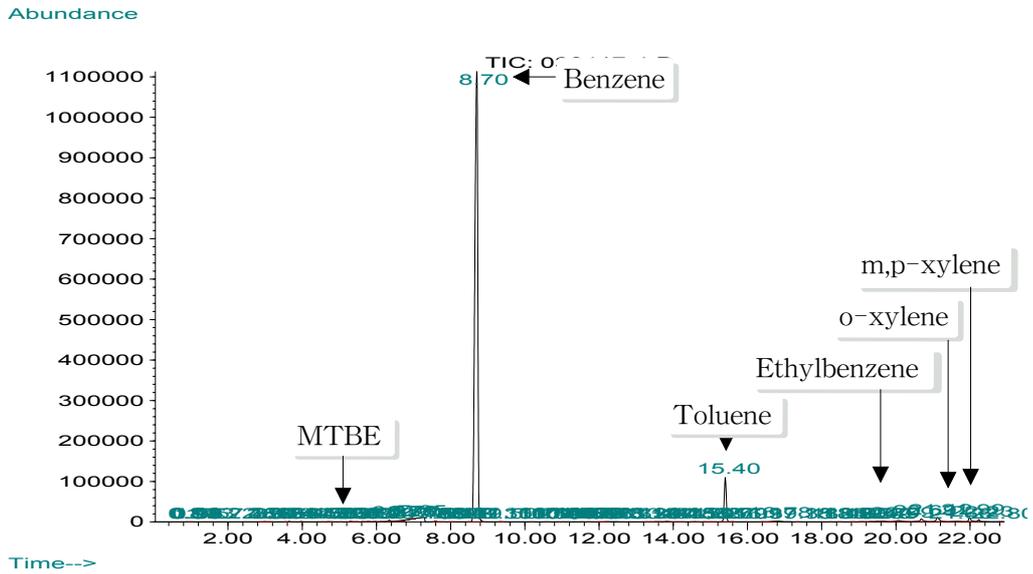


그림 6. 1시간 전처리과정(conditioning) 후의 chromatogram

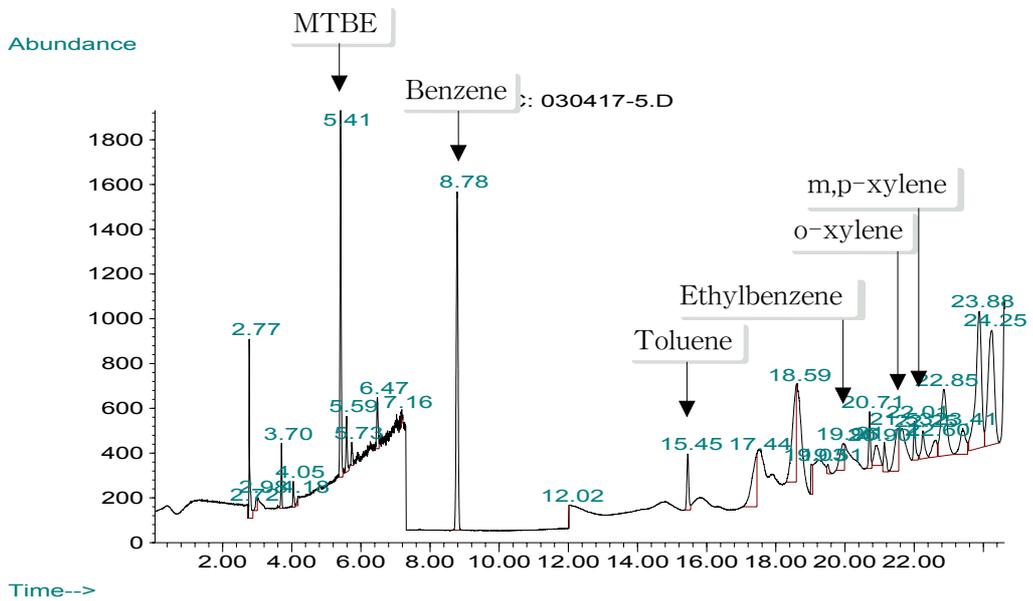


그림 7. 3시간 전처리과정(conditioning) 후의 chromatogram

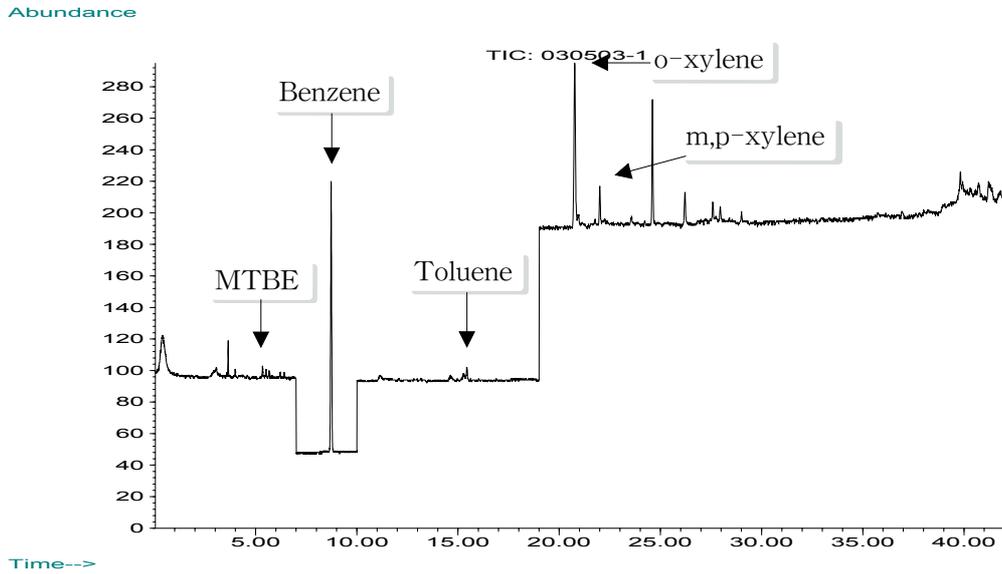


그림 8. 4시간 전처리과정(conditioning) 후의 chromatogram

나. 재현성(repeatibility)

표준 혼합 용액을 이용한 4회 반복 실험을 한 결과, MTBE & BTEX에 대한 retention time의 재현성은 0.05% 이하로 나타났으며, 피크면적에 대한 재현성은 모든 항목에서 0.5%이하로 나타났다. MTBE & BTEX에 대한 retention time과 피크면적의 상대 표준편차는 표 7에 나타내었다.

표 7. MTBE & BTEX 분석방법의 재현성(repeatibility)

물 질	평균 ± 표준편차 (min)	재현성 (RSD %)	
		Retention time	Peak high
MTBE	5.27±0.01	0.00	0.18
Benzene	8.58±0.05	0.01	0.16
Toluene	15.35±0.02	0.00	0.23
Ethylbenzene	20.69±0.05	0.00	0.28
o-xylene	21.13±0.04	0.00	0.24
m,p-xylene	22.25±0.05	0.00	0.26

다. 회수율(recovery)

표준 혼합 용액을 이용한 3회 반복 실험을 한 결과, MTBE & BTEX에 대한 회수율은 표 8에 나타난 바와 같이 세 번 측정된 값으로 100±20% 이내에 값이 존재하였었고, Ethylbenzene의 회수율은 78.55±31.59%로 나타났으나, 다른 항목에서 모두 85%이상의 회수율을 나타내었다.

표 8. MTBE & BTEX 분석방법의 회수율(recovery)

물 질	주입량 50ng에서의 회수율(%)	
	평균 ± 표준편차(ng)	회수율(Recovery)(%)
MTBE	47.40± 9.40	94.80±18.79
Benzene	56.69±13.86	113.39±27.72
Toluene	44.87±13.60	89.73±27.20
Ethylbenzene	39.27±15.79	78.55±31.59
o-xylene	42.52±13.43	85.04±26.86
m,p-xylene	42.51±12.26	85.02±24.51

라. 검출 한계(LOD, Limit of detection)

본 연구의 검출한계(LOD, Limit of detection)는 2ng, 5ng, 6ng, 8ng, 10ng으로 측정된 결과를 표 9에 나타내었다.

Benzene이 2.00ng/trap으로 가장 낮은 값을, m,p-xylene은 3.83ng/trap으로 가장 높은 값을 나타냈다. BTEX & MTBE의 검출한계(LOD) 범위는 1.86 ~ 3.83ng/trap으로 2.94ng/trap의 평균 검출한계(LOD)를 보였다.

실제 샘플링 채취유량(100 l/min)과 채취시간(120min)을 고려하여 계산하면 0.17 ~ 0.32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도분포를 보였다.

표 9. MTBE & BTEX 분석방법의 검출 한계(LOD, Limit of detection)

	MTBE	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	o-xylene	m,p-xylene
상관계수	0.9696	0.9823	0.9712	0.9503	0.9582	0.9396
기울기	1153.5	405.8	660.9	1546.4	2242.8	1998.5
표준오차	1305.2	607.9	769.5	1347.2	2145.7	1565.9
LOD (ng/trap)	2.65	2.00	2.58	3.44	3.14	3.83
LOD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.22	0.17	0.21	0.29	0.26	0.32

2. 도심 도로 주변지역에서의 오염도 평가

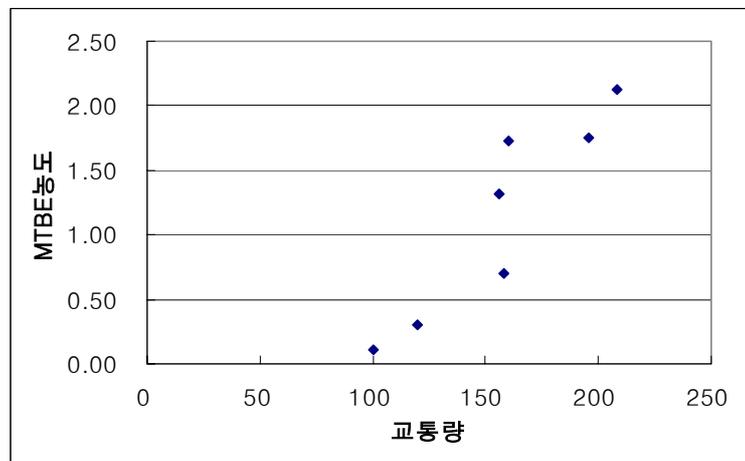
가. 교통량에 따른 대기 중 MTBE 상관성

표 10은 신촌에서 시간대별로 교통량과 MTBE농도를 조사한 결과이다.

10시 ~ 24시 사이에 측정한 교통량과 MTBE 농도 결과에서 교통량이 증가할수록 MTBE농도가 증가하는 것으로 나타났다($r=0.919$, $p=.0034$).

표 10. 시간대별 교통량에 따른 대기 중 MTBE 농도(n=7) 단위 : $\mu\text{g}/\text{m}^3$

시간대	10~12	12~14	14~16	16~18	18~20	20~22	22~24
교통량 (대/분)	158	100	156	196	160	208	120
MTBE	0.70	0.11	1.32	1.75	1.73	2.13	0.30



pearson correlation ($r=0.919$, $p=.0034$)

그림 9. 교통량에 따른 대기 중 MTBE농도의 상관관계

나. 도로 주변지역의 대기 중 MTBE & BTEX 오염도

1) 도로 주변지역의 대기 중 MTBE & BTEX 농도 분포

표 11는 도로 주변 지역의 대기 중 시간대별 MTBE & BTEX 측정결과이다(N=120).

동대문에서 시간대 별로 측정한 결과(N=24) Benzene을 제외한 나머지 물질이 7~10시 시간대에서 가장 낮은 농도분포를 보였다. 전체 평균은 MTBE $4.53\mu\text{g}/\text{m}^3$, Benzene $7.34\mu\text{g}/\text{m}^3$, Toluene $44.26\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ethylbenzene $11.02\mu\text{g}/\text{m}^3$, o-xylene $10.57\mu\text{g}/\text{m}^3$, m,p-xylene $10.51\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 측정되었다. 특이한 사항은 16~19시간대의 MTBE 농도가 $8.13\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 측정당시 교통체증에 의한 것이라 추측된다.

청량리에서 시간대 별로 측정한 결과(N=24) 7~10시 시간대에서 Benzene을 제외한 나머지 물질이 가장 낮은 농도분포를 보였다. 전체 평균은 MTBE $9.04\mu\text{g}/\text{m}^3$, Benzene $4.61\mu\text{g}/\text{m}^3$, Toluene $30.02\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ethylbenzene $7.56\mu\text{g}/\text{m}^3$, o-xylene $7.31\mu\text{g}/\text{m}^3$, m,p-xylene $7.34\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 측정되었다. 특이한 사항은 16~19시간대의 MTBE 농도가 $26.30\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 측정당시 교통정체가 있었던 것으로 추측된다.

신촌에서 시간대 별로 측정한 결과(N=24) 19~22시 시간대에서 Ethylbenzene을 제외한 나머지 물질이 가장 높은 농도분포를 보였으며 나머지 시간대에서는 비슷한 농도분포를 보였다. 전체 평균은 MTBE $2.13\mu\text{g}/\text{m}^3$, Benzene $4.27\mu\text{g}/\text{m}^3$, Toluene $30.52\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ethylbenzene $6.90\mu\text{g}/\text{m}^3$, o-xylene $6.31\mu\text{g}/\text{m}^3$, m,p-xylene $6.65\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 측정되었다.

서울역에서 시간대 별로 측정한 결과(N=24) 7~10시 시간대에 가장 높은 농도분포를 보였다. 전체 평균은 MTBE $15.02\mu\text{g}/\text{m}^3$, Benzene $3.75\mu\text{g}/\text{m}^3$, Toluene $29.24\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ethylbenzene $7.19\mu\text{g}/\text{m}^3$, o-xylene $7.60\mu\text{g}/\text{m}^3$, m,p-xylene $7.48\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 측정되었다. 특이한 사항은 11~14시 시간대의 MTBE 농도가 $54.28\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 교통체증에 의한 영향으로 추측된다.

영등포에서 시간대 별로 측정한 결과(N=24) 7~10시 시간대에 가장 높은 농도분포를 보였으며, 시간이 지날수록 농도가 낮아지는 분포를 보였다. 전체 평균은 MTBE $3.90\mu\text{g}/\text{m}^3$, Benzene $2.26\mu\text{g}/\text{m}^3$, Toluene $23.73\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ethylbenzene $5.94\mu\text{g}/\text{m}^3$, o-xylene $5.08\mu\text{g}/\text{m}^3$, m,p-xylene $4.75\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 측정되었다. 특이한 사항은 7~10시간대의 MTBE 농도가 $12.79\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 교통체증에 의한 것이라 추측된다.

표 11. 도로 주변지역의 대기 중 MTBE & BTEX 농도(N=120)

단위 : $\mu\text{g}/\text{m}^3$

지역	시간대	MTBE	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	o-xylene	m,p-xylene
동대문 (n=24)	7~10	2.53	8.27	25.53	5.15	5.89	5.80
	11~14	4.42	7.86	55.41	12.36	12.13	12.39
	16~19	8.13	5.65	50.54	10.96	9.27	8.68
	19~22	3.04	7.58	45.56	15.61	14.98	15.19
청량리 (n=24)	7~10	1.54	4.85	16.92	2.15	2.58	2.76
	11~14	4.63	2.23	42.29	10.35	10.77	11.29
	16~19	26.30	5.29	27.41	8.56	6.36	5.88
	19~22	3.70	6.06	33.45	9.17	9.55	9.42
신촌 (n=24)	7~10	1.46	4.47	28.64	8.63	7.35	7.16
	11~14	0.28	2.09	28.48	6.56	5.41	5.93
	16~19	1.02	1.87	23.56	5.28	3.04	3.80
	19~22	5.74	8.64	41.40	7.14	9.43	9.69
서울역 (n=24)	7~10	2.93	6.28	48.67	9.64	9.94	9.77
	11~14	54.28	2.94	22.13	5.95	4.05	4.60
	16~19	1.27	0.81	20.96	8.17	9.64	9.26
	19~22	1.60	4.97	25.21	5.03	6.77	6.31
영등포 (n=24)	7~10	12.79	4.37	31.63	8.33	7.27	7.25
	11~14	1.01	1.08	28.24	8.84	6.07	6.06
	16~19	0.71	1.83	21.17	6.17	4.88	5.09
	19~22	1.10	1.77	13.87	0.44	2.10	0.62

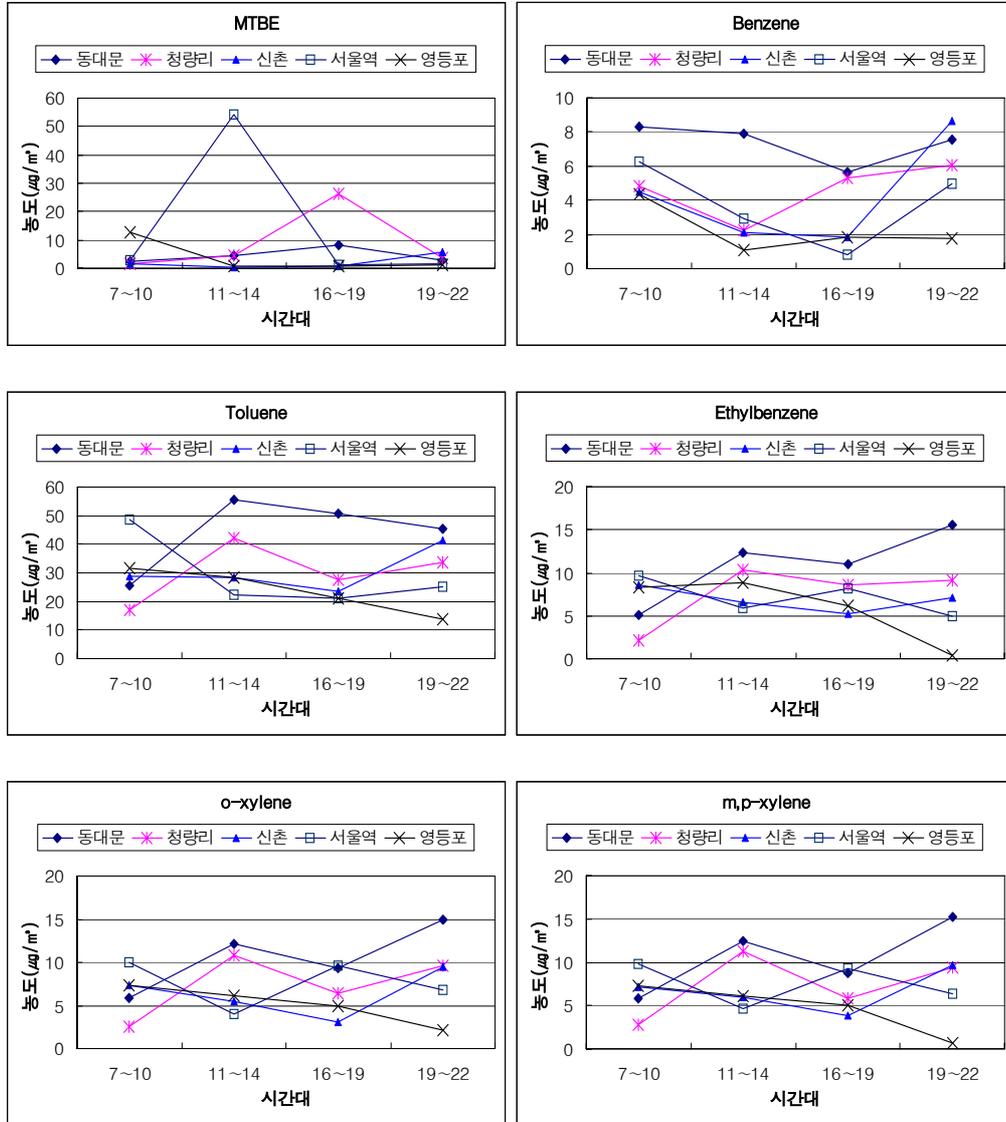


그림 10. 도로 주변지역의 대기 중 MTBE & BTEX 농도

표 12은 교통체증에 의한 영향이 있을 것이라 판단되는 MTBE 측정결과 (N=4)를 제외시킨 후 도로 주변지역에서의 대기 중 MTBE & BTEX 측정결과를 평균값으로 나타냈다. 그 결과 MTBE 농도가 0.94~3.33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 분포로 측정되었으며, 전반적으로 평균값들이 MTBE 농도가 증가할수록 BTEX 농도가 증가하는 것으로 측정되었다.

표 12. 도로 주변지역의 대기 중 MTBE & BTEX의 평균값

단위 : $\mu\text{g}/\text{m}^3$

지 점	MTBE	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	o-xylene	m,p-xylene
	평균±SD (n=16)	평균±SD (n=20)	평균±SD (n=20)	평균±SD (n=20)	평균±SD (n=20)	평균±SD (n=20)
동대문	3.33±0.98	7.34±2.20	44.26±13.12	11.02±4.37	10.57±3.90	10.51±4.12
청량리	3.29±1.58	4.61±1.66	30.02±10.65	7.56±3.68	7.31±3.66	7.34±3.79
신촌	2.13±2.46	4.27±3.14	30.52±7.63	6.90±1.39	6.31±2.73	6.65±2.46
서울역	1.94±0.88	3.75±2.39	29.24±13.07	7.19±2.09	7.60±2.76	7.48±2.46
영등포	0.94±0.20	2.26±1.44	23.73±7.89	5.94±3.85	5.08±2.22	4.75±2.90

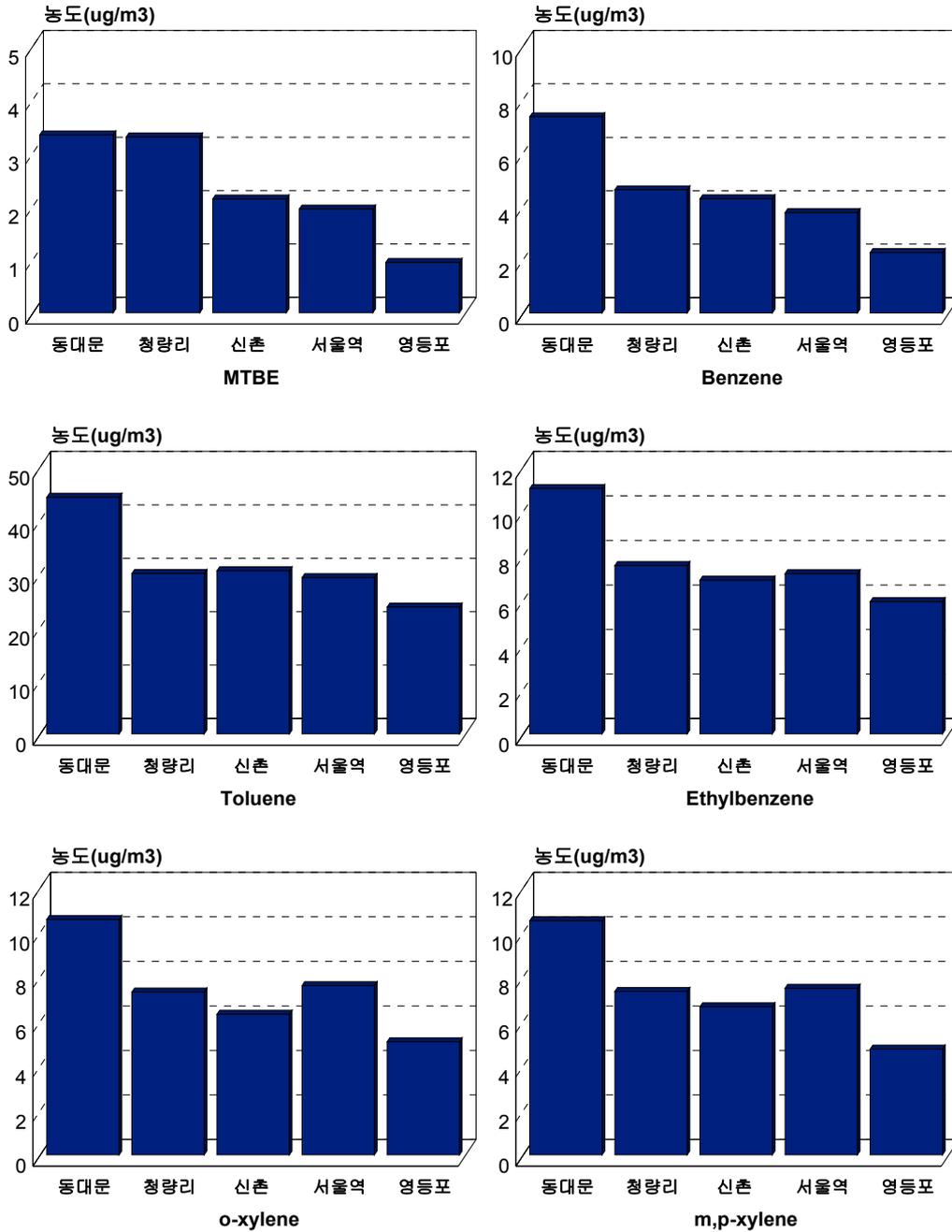


그림 11. 도로 주변지역의 대기 중 MTBE & BTEX의 평균값

2) 주중과 주말의 MTBE & BTEX 농도 관계

표 13은 동대문과 청량리에서 주중과 주말에 측정된 결과이다(주중 : 동대문 n=24, 청량리 n=24, 주말 : 동대문 n=24, 청량리 n=24). 측정결과 주중보다 주말이 다소 높게 측정되었다. 그러나 통계학적으로 Benzene의 경우 주중과 주말 측정값에서 차이를 보였으며(p<.001), 나머지 물질에서는 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 주중과 주말의 BTEX & MTBE 농도에 차이가 없는 것으로 볼 수 있었다.

표 13. 동대문과 청량리에서 주중과 주말의 농도(N=96) 단위 : $\mu\text{g}/\text{m}^3$

지역	MTBE	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	o-xylene	m,p-xylene	
주중	7~10	7.95	5.08	26.37	1.46	0.85	1.98
	동대문 11~14	7.34	4.63	54.28	22.80	20.67	20.34
	(n=24) 16~19	1.11	1.24	47.98	7.70	7.38	7.12
	19~22	28.37	2.28	25.64	3.48	3.78	3.78
	7~10	1.88	2.47	24.43	3.81	4.75	4.47
	청량리 11~14	1.69	0.56	30.16	7.66	8.43	7.97
	(n=24) 16~19	1.29	1.84	15.18	0.68	0.76	1.10
	19~22	0.21	1.70	32.37	3.01	3.66	3.65
평균	6.23	2.47	32.05	6.33	6.28	6.30	
주말	7~10	2.53	8.27	25.53	5.15	5.89	5.80
	동대문 11~14	4.42	7.86	55.41	12.36	12.13	12.39
	(n=24) 16~19	8.13	5.65	50.54	10.96	9.27	8.68
	19~22	3.04	7.58	45.56	15.61	14.98	15.19
	7~10	1.54	4.85	16.92	2.15	2.58	2.76
	청량리 11~14	4.63	2.23	42.29	10.35	10.77	11.29
	(n=24) 16~19	26.30	5.29	27.41	8.56	6.36	5.88
	19~22	3.70	6.06	33.45	9.17	9.55	9.42
평균	6.79	5.97*	37.14	9.29	8.94	8.92	

* : p<.001 paired t-test

다. 도로 주변지역 및 비교지역의 대기 중 MTBE & BTEX 농도

표 14는 도로 주변지역(5지점)에서 측정한 평균값과 비교지역으로 교통량 외 다른 오염원이 있는 시화(n=12), 도심의 거주지인 봉천동(n=12), 도심의 공원인 봉원사(n=24)에서 측정한 평균값을 함께 나타내었다. 측정결과 중 도로 주변지역(5지점)에서 측정한 평균값은 교통체증에 의한 것이라 추측되는 MTBE 측정값(n=4)을 제외시켜 MTBE의 평균값으로 나타내었다.

도로 주변지역 전체평균값(n=116)과 비교지점들의 평균값(n=48)을 비교한 결과 MTBE의 평균값이 도로 주변지역($2.31\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 공단($1.61\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 도시주거(0.98) > 도시공원($0.15\mu\text{g}/\text{m}^3$) 순으로 측정되었으나, BTEX에서는 공단 > 도로 주변지역 ≥ 도시주거 ≥ 도시공원 순으로 측정되었다.

MTBE 농도 분포는 교통량에 영향을 많이 받는 순으로 측정되었다고 볼 수 있으며, BTEX 농도 분포에 있어서 교통량외 다른 오염원으로 인한 영향이 있다는 것으로 판단할 수 있는 근거를 MTBE 농도 분포에서 알 수 있었다. 즉, BTEX 농도 분포에 있어 교통량 외의 영향을 파악하기 위해서는 MTBE를 측정하는 것이 보다 정확 결과를 가져올 수 있다고 판단된다.

표 14. 도로 주변지역 및 비교지역의 대기 중 MTBE & BTEX 농도(n=164)

단위 : $\mu\text{g}/\text{m}^3$

지역	MTBE	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	o-xylene	m,p-xylene
도로주변(n=116)	2.31	4.45	31.55	7.72	7.37	7.35
공단(n=12)	1.61	6.60	36.17	15.86	14.81	15.14
도심거주(n=12)	0.98	2.83	24.86	8.70	7.71	7.02
도심공원(n=24)	0.15	2.50	26.48	8.20	6.55	6.39

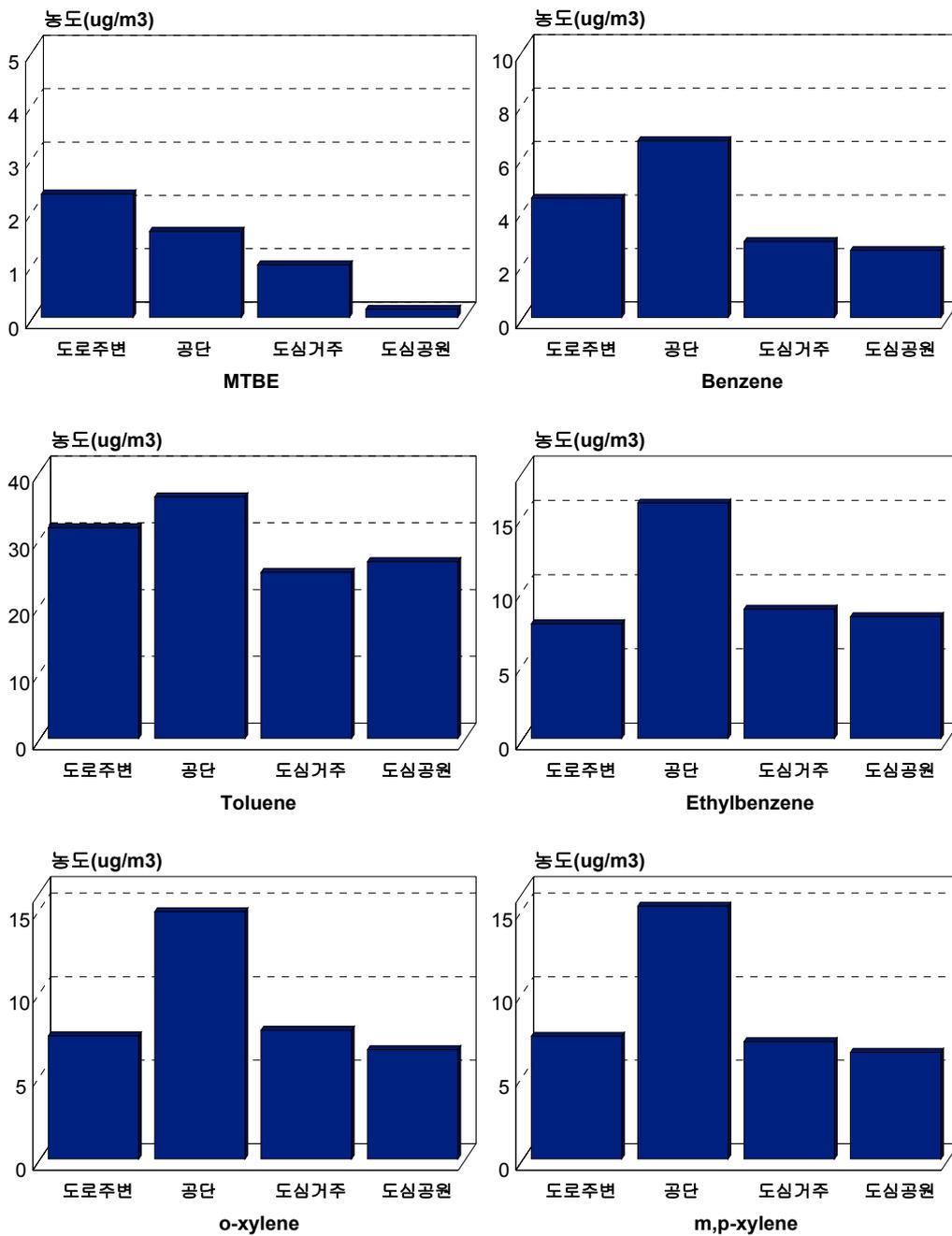


그림 12. 도로 주변지역 및 비도시지역의 대기 중 MTBE & BTEX 농도

라. 도로 주변지역 및 비교지역의 대기 중 MTBE & BTEX 비율

1) BTEX/MTBE 비율

표 15는 자동차 연료 첨가제인 MTBE를 기준으로 BTEX에 대한 상대비를 구하였다. MTBE : Benzene : Toluene : Ethylbenzene : xylene(MBTEX)의 비는 동대문의 경우 1 : 2.2 : 13.3 : 3.3 : 6.3, 청량리 1 : 1.4 : 9.1 : 2.3 : 4.5, 신촌 1 : 2.0 : 14.4 : 3.3 : 6.1, 서울역 1 : 1.9 : 15.1 : 3.7 : 7.8, 영등포 1 : 2.4 : 25.3 : 6.3 : 10.5로 측정되었으며, 도로 주변지역 평균값의 MBTEX비는 1 : 1.9 : 13.7 : 3.3 : 6.3인 것으로 측정되었다.

비교지역인 공단의 MBTEX 비는 1 : 4.1 : 22.5 : 9.9 : 18.6, 도시주거는 1 : 2.9 : 25.4 : 8.9 : 15.1, 도시공원은 1 : 16.9 : 178.9 : 55.4 : 87.4로 측정되었다.

전체적으로 MBTEX 비가 도시공원>공단>도시주거>도로주변의 순으로 측정되었다.

즉, MBTEX 비가 교통량에 대한 영향이 적은 지역>그외 오염원>교통량에 대한 영향이 많은 지역의 순으로, 교통량에 대한 영향이 적을수록 높게 측정되었다.

표 15. 도로 주변지역 및 비교지역의 대기 중 BTEX/MTBE 비율

단위 : BTEX/MTBE

	Ben /MTBE	Tol /MTBE	Ethyl /MTBE	o-xyl /MTBE	m,p-xyl /MTBE	xyl /MTBE
동대문	2.2	13.3	3.3	3.2	3.2	6.3
청량리	1.4	9.1	2.3	2.2	2.2	4.5
신촌	2.0	14.4	3.3	3.0	3.1	6.1
서울역	1.9	15.1	3.7	3.9	3.9	7.8
영등포	2.4	25.3	6.3	5.4	5.1	10.5
평균	1.9	13.7	3.3	3.2	3.2	6.3
공단	4.1	22.5	9.9	9.2	9.4	18.6
도시주거	2.9	25.4	8.9	7.9	7.2	15.1
도시공원	16.9	178.9	55.4	44.3	43.2	87.4

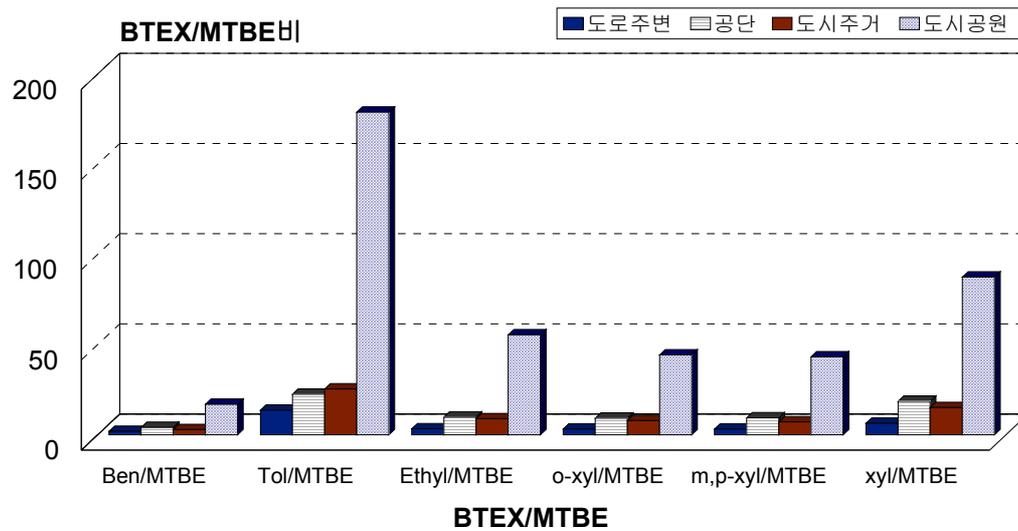


그림 13. 도로 주변지역 및 비교지역의 대기 중 BTEX/MTBE 비율

2) TEXM/Benzene 비율

VOC농도에 미치는 발생원의 영향을 평가하는 방법 중의 하나로 Benzene을 기준으로 한 특정물질에 대한 상대비를 이용하는 방법이 있다.

표 16은 본 연구에서 측정된 VOC의 상대비를 각 지점에서 측정된 결과의 평균값으로 나타낸 결과이다.

Benzene : Toluene : Ethylbenzene : xylene(BETXM)의 비가 동대문의 경우 1 : 6.0 : 1.5 : 2.9 : 0.5, 청량리 1 : 6.5 : 1.6 : 3.9 : 0.7, 신촌 1 : 7.2 : 1.6 : 3.0 : 0.5, 서울역 1 : 7.8 : 1.9 : 4.0 : 0.5, 영등포 1 : 10.5 : 2.6 : 4.4 : 0.4로 측정되었으며, 도로 주변지역 평균값의 BETXM 비는 1 : 7.1 : 1.7 : 3.3 : 0.5인 것으로 측정되었다.

비교지역인 공단의 BETXM의 비는 1 : 5.5 : 2.4 : 4.5 : 0.2, 도시주거는 1 : 8.8 : 3.7 : 5.2 : 0.3, 도시공원은 1 : 10.6 : 3.3 : 5.2 : 0.1인 것으로 측정되었다.

BETX 비가 도시공원 > 도시주거 > 공단 > 도로주변의 순으로 측정되었으나 그 중 BM의 비는 도로주변 > 도시주거 > 공단 > 도시공원의 순으로 BETX 비와는 반대로 측정되었다.

즉, BETX 비는 교통량에 대한 영향이 적은 지역 > 그외 오염원 > 교통량에 대한 영향이 많은 지역으로, 교통량에 대한 영향이 적을수록 높게 측정되었으며 BM 비는 교통량에 대한 영향이 많은 지역으로 > 그외 오염원 > 교통량에 대한 영향이 적은 지역을, 교통량에 대한 영향이 많을수록 높게 측정되었다.

표 16. 도로 주변지역 및 비교지역의 대기 중 TEXM/Benzene 비율

단위 : TEXM/Ben

	Tol/Ben	Ethyl/Ben	o-xyl/Ben	m,p-xyl/Ben	xyl/Ben	MTBE/Ben
동대문	6.0	1.5	1.4	1.4	2.9	0.5
청량리	6.5	1.6	1.6	1.6	3.2	0.7
신촌	7.2	1.6	1.5	1.6	3.0	0.5
서울역	7.8	1.9	2.0	2.0	4.0	0.5
영등포	10.5	2.6	2.3	2.1	4.4	0.4
평균	7.1	1.7	1.7	1.7	3.3	0.5
공단	5.5	2.4	2.2	2.3	4.5	0.2
도시주거	8.8	3.1	2.7	2.5	5.2	0.3
도시공원	10.6	3.3	2.6	2.6	5.2	0.1

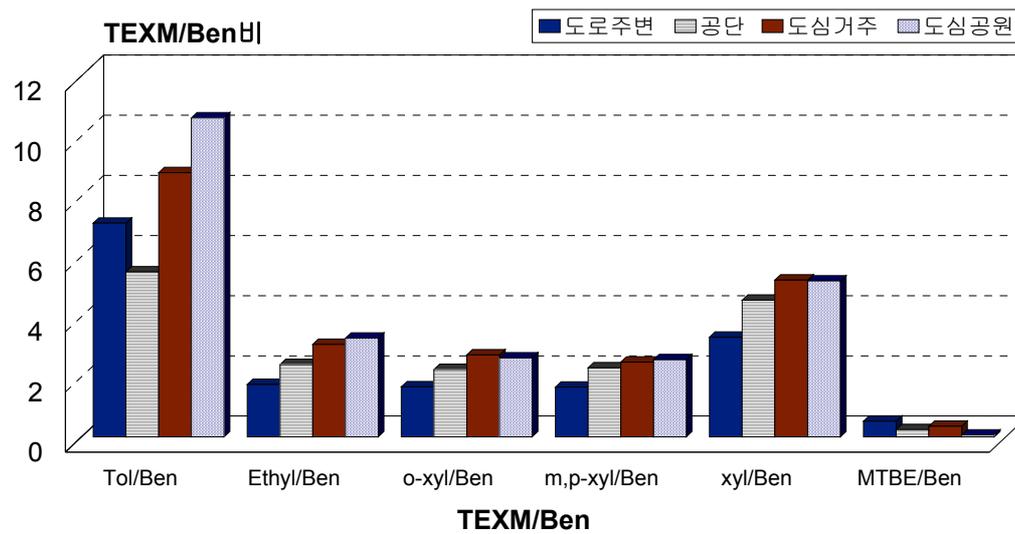


그림 14. 도로 주변지역 및 비교지역의 TEXM/Benzene 비율

V. 고찰

본 연구는 도심의 대기 중 휘발성 유기 화합물(VOCs)의 대표적 물질인 BTEX & MTBE의 분석방법과 교통량에 따른 BTEX & MTBE의 농도분포, 연료 첨가제인 MTBE를 통하여 자동차등의 교통량에 의한 대기 중 휘발성 유기오염물(VOCs)인 MTBE 농도 분포에 대한 영향 및 노출량을 파악하고 자 하였다.

휘발성 유기 화합물(VOCs)은 저장 및 이송·운반시설, 제품제조공정, 환경 오염방지시설, 비정상 조업(청소, 보수, 사고 등)등에 의한 수많은 오염원이 있다(환경부, 2003). 특히, 가솔린과 자동차 배출원은 도시 대기오염의 주범이 되고 있다(Daisy et al, 1994).

휘발성 유기 화합물(VOCs)은 공기를 매체로 널리 분포되어 있기 때문에 대부분 호기를 통해 인체로 유입되어 유해를 야기한다, 이들 중 상당수(benzene, vinyl chloride 등)는 발암물질로 증명된 것들이 있어 매우 중요시되는 물질 군으로 알려져 있으며 이들 오염도 및 위해도는 실내에서 높은 것으로 보고되고 있으며, 노출정도는 개인의 특성에 따라 변이가 크기 때문에 개인 노출평가가 필수적이라고 할 수 있다(Wallace, 1984). 이와 같은 오염원에 의해 발생된 대기중의 휘발성 유기 화합물(VOCs)는 만성 노출시에는 인체내 기관에 축적되어 폐부종, 신장독성, 혈액암 등의 유해한 영향을 끼치게 된다(Wallace, 1987).

MTBE는 사용시 자동차 배출가스의 유해물질 및 미세입자의 배출이 저감되는데, MTBE 등 함산소화합물을 산소함량으로 2.1wt% 혼입한 개질휘발유

(RFG, Reformulated Gasoline)을 사용할 때 자동차 배출가스 중의 유해물질은 18%, 일산화탄소는 12%감소시키며, MTBE를 11vol% 함유한 자동차용 휘발유를 사용할 때 미세입자의 배출은 42% 저감시킨다(Piel, 2002).

반면 MTBE 영향은 배기가스 개선이나 옥탄가 향상 등의 좋은 영향만 있는 것이 아니다. MTBE는 대체로 섭취나 피부접촉, 호흡등의 경로로 체내로 들어오는데 노출에 따라 대사산물, 연소 도는 산화작용에 의한 부산물 등 다양한 화학물질로 전환된다. MTBE의 주요 대사산물로는 포름알데하이드(Formaldehyde), TBA(Tertiary Butyl Alcohol), 이소부틴(Isobutene)등이 있다(박용하, 2002). 이로 인한 인체에 대한 영향 중 급성독성은 두통, 메스꺼움/구토, 눈과 입에 타는 듯한 통증, 기침, 어지러움, 방향감각 상실 등 다양한 급성독성이 관찰된다(Mehlman, 1998). 그러나 대부분의 급성독성 증상이 비특이적이며, 연구 및 조사방법에 따라 그 증상이 매우 다양하며 일관성 있는 증상이 나타나지 않고 있다고 한다. 만성독성은 신경독성과 생식 및 발생독성, 발암성으로 나눌 수 있는데, 신경독성은 두통, 어지러움, 구토, 방향감각 상실 등 중추신경계에 영향을 미치고, 생식 및 발생독성은 사람에 대한 생식 및 발생독성은 아직 연구된 바 없고 최근 연구에서 설치류의 고환에서 MTBE 및 TBA가 내분비계 장애물질로 작용함이 일부 확인되었다(Moser, 1998). 발암성도 아직 사람에 대한 자료는 없다. 그러나 쥐(rat과 mouse)에 MTBE를 장기간 경구 또는 흡입으로 노출시 암이 유발됨이 확인되었다. 쥐(Sprague Dawley rat)에 MTBE를 경구 투여시 암컷에서 림프암이 발생되었으며, 수컷의 고환에서 LCTs(Leydig interstitial Cell Tumors)가 발생되었다(Belpoggi, 1998). 이와 같은 실험동물에서의 발암성자료를 근거로 미국 EPA는 MTBE의 발암가능성을 B2(인체발암가능성이 높은 물질; 동물에서는 발암에 대한 충분한 증거

가 있으나, 인간에게는 부적절한 증거 또는 증거가 없음을 나타냄)로 분류하고 있다.

이처럼 MTBE가 좋은 영향이 있는 반면 그렇지 않은 영향에 대한 지속적인 연구를 통하여 하나씩 알려지기 시작하여 미국과 같은 선진국에서는 2002년 5월 시카고와 14개 주가 향후 합산소침가제로서 MTBE 사용을 금지한 상태이다. 아직 대기 중 MTBE의 인체나 생태영향이 밝혀지진 않았으나 가능성이 있으므로 대기 중 MTBE 농도분포를 파악하는 것 또한 중요한 사안이라 할 수 있겠다(박용하, 2002).

휘발성 유기 화합물(VOCs)의 환경 노출 평가에서 중요한 사항으로는 인체가 노출되는 기간에 따라 그 대표성이 변한다는 것이다. 따라서 포집방법이 중요한 변수가 된다. 미국 EPA에서는 공기를 canister에 직접 모아 노출량을 측정하는 방법과 trap을 이용하는 방법을 권장하고 있다. 노출평가를 위해서는 일정기간의 평균 노출량이 중요한 의미를 갖는다. 때문에 비특이적으로 여러 종류의 물질을 한번에 정확한 측정을 할 수는 있으나 오랜 시간의 노출량을 측정하는데 많은 한계가 있는 canister를 사용하는 방법보다는, trap 방법을 선호하고 있다. trap 방법은 사용이 비교적 간단하다는 장점이 있으나, 충전물에 따라 해당 물질의 흡착능과 이에 따른 break through가 발생함으로 유량과 이에 따른 시료 채취시간이 중요한 변수로 작용한다. 또한 외부의 습도와 온도에도 영향을 받는다. 따라서 연구내용에 따라 알맞은 포집방법의 선택이 중요하다.

대기 중 휘발성 유기화합물(VOCs)에 대한 연구를 살펴보면 나라와 지역에 따라 농도분포가 많이 다르게 나타났다(표 17).

표 17. 대기 중 휘발성 유기화합물(VOCs)에 대한 연구

	MTBE	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	o-xylene	m,p-xylene	xylene
서울시 ¹⁾	-	12.9	19.6	6.3	5.3	6.8	12.0
대구시 ²⁾	-	1.82	18.4	1.79	1.29	3.77	5.06
나주시 ³⁾	-	0.51	1.14	0.75	0.45	1.48	1.93
China urban ⁴⁾	-	33.8	62.0	15.6	18.2	38.1	56.3
China landfill ⁴⁾	-	73	113	24	3.7	42	45.7
UK urban ⁴⁾	-	22.6	59.7	3.5	N/A	10.2	10.2
LosAngeles ⁴⁾	-	19.5	45.0	10.2	N/A	20.3	20.3
Taiwan urban ⁵⁾	0.03	0.45	0.92	0.17	-	-	0.50
Hong Kong ⁶⁾		26.7	77.2	6.7	11.9	19.4	31.3
Brazil urban ⁷⁾		24.6	43.1	13.7	11.0	28.0	39.0
본 연구	2.31	4.5	31.6	7.7	7.4	7.4	14.7

1)유영대, 2000 2)백성옥, 2002 3)김기현, 2000 4)S.C. Zou a, 2003
 5)Perng-Jy Tsai, 2002 6)C.Y. Chan, 2002 7)E. Grosjean, 1998

서울지역 도심에서의 BTX 비가 1 : 1.5 : 0.9(유영대, 2000), 대구지역의 도로변 BTX 비는 1 : 12 : 3(백성옥, 2002), 나주시에서의 BTX 비는 1 : 2.2 : 3.8(김기현, 2000), 중국 광주시에서의 BTX 비는 1 : 1.8 : 1.7(S.C. Zou a, 2003), 중국 광주시의 매립장에서의 BTX 비는 1 : 1.5 : 0.6(S.C. Zou a, 2003), 미국 Los Angeles에서의 BTX 비는 1 : 2.3 : 1.0, 중국 홍콩에서의 BTX 비는 1 : 2.9 : 1.2(C.Y. Chan, 2002), 타이완 도시에서의 BTX 비는 1 : 2.0 : 1.1(Perng-Jy Tsai, 2002), 브라질 Porto Alegre에서의 BTX 비는 1 : 1.8 : 1.6(E. Grosjean, 1998), 본 연구에서는 BTX 비가 1 : 7.1 : 3.3으로 각 나라의 도시와 BTX 비가 다르게 나타났다.

특히 대기 중 MTBE를 같이 분석한 연구는 드물었다. 그 중 타이완 도시에서 MTBE를 포함하여 측정하였는데 MTBE 0.03ppb, Benzene 0.45ppb, Toluene 0.92ppb, Ethylbenzene 0.17ppb, xylene 0.50ppb로 MBTX비가 1 : 15

: 30.7 : 16.7로 본 연구에서 측정된 MBTX비 1 : 1.9 : 13.7 : 6.3과는 많은 차이가 났다.

중국 광주시 도시와 매립지에서 측정된 BTX 비가 본연구에서 측정한 도시와 공단사이의 BTX 비처럼 도시의 교통량외의 오염원이 있는 지역에서의 BTX 비가 적게 측정되었다.

따라서, 휘발성 유기 화합물(VOCs)의 배출원은 각 나라와 지역에 따라 다르기 때문에 대기 중 VOCs에 영향을 주는 각종 요인들을 보다 정확히 확인하고 지역적 특수성을 반영하여 지속적인 monitoring이 필요하다고 본다.

VI. 결 론

도시지역의 대기 중 MTBE와 휘발성 유기오염물(VOCs)의 대표적 물질인 BTEX의 분석 방법을 확립하고 교통량에 따른 BTEX & MTBE의 농도분포, 연료 첨가제인 MTBE에 따른 자동차등의 교통량에 의한 대기 중 휘발성 유기오염물(VOCs)인 MTBE 농도 분포를 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 도시지역의 대기 중 MTBE와 휘발성 유기 화합물(VOCs)의 대표적 물질인 BTEX의 측정을 위한 trap 방법의 확립을 위하여 trap의 전처리 평가, 재현성(repeatibility), 회수율 (Recovery), LOD(Limit of detection)를 통하여 정확성을 확인하였다.

2. 도시지역의 대기 중 교통량에 따른 MTBE 농도분포에 있어 교통량이 증가할수록 MTBE 농도가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며($r=0.919$, $p=0.0034$), MTBE 농도에 따른 BTEX 농도도 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

3. 도시의 도로 주변지역의 MTBE & BTEX 오염도는 MTBE $2.31\mu\text{g}/\text{m}^3$, Benzene $4.45\mu\text{g}/\text{m}^3$, Toluene $31.55\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ethylbenzene $7.72\mu\text{g}/\text{m}^3$, o-xylene $7.37\mu\text{g}/\text{m}^3$, m,p-xylene $7.35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 오염도 분포율은 Toluene(51.9%) > Ethylbenzene(12.75%) > o-xylene(12.1%) > m,p-xylene(12.1%) > Benzene(7.3%) > MTBE(3.8%)으로 Toluene이 가장 높게 나타났다.

4. 도시지역의 대기 중 MTBE & BTEX농도에 있어 주중과 주말의 차이가 없는 것으로 나타났다.

5. 도시지역의 대기 중 BTEX & MTBE 농도에 있어 BTEX/MTBE비와 TEX/benzene비에서 교통량에 따른 변화가 교통량이 적을수록 공히 두 비율 값이 커지는 것을 확인 할 수 있었다.

6. 도로 주변지역 평균값의 MBTEX비는 1 : 1.9 : 13.7 : 3.3 : 6.3인 것으로 측정되었으며, 비교지역인 공단의 MBTEX 비는 1 : 4.1 : 22.5 : 9.9 : 18.6, 도시주거는 1 : 2.9 : 25.4 : 8.9 : 15.1, 도시공원은 1 : 16.9 : 178.9 : 55.4 : 87.4로 측정되었다.

7. 도로 주변지역 평균값의 BETXM 비는 1 : 7.1 : 1.7 : 3.3 : 0.5인 것으로 측정되었으며, 비교지역인 공단의 BETXM의 비는 1 : 5.5 : 2.4 : 4.5 : 0.2, 도시주거는 1 : 8.8 : 3.7 : 5.2 : 0.3, 도시공원은 1 : 10.6 : 3.3 : 5.2 : 0.1인 것으로 측정되었다.

참고문헌

- 환경부. 악취물질 발생원 관리방안 개선을 위한 조사연구. 2001
- 환경부. 화학물질 배출량조사 지침. 2003
- 환경부. 대기오염, 소음, 진동 공정시험방법(환경부 고시 제91-73호, 91-49호), 동화기술, 1996
- 환경부. VOC 배출억제, 방지시설의 저감효율 및 농도기준 설정 등에 관한 연구, 2001
- 산업안전공단. Genium Publishing Corporated MSDS Handbook University of Utar MSDS Databas. 1996
- 박용하 외, 연료첨가제 MTBE의 위해성 및 관리필요성에 관한 연구, 한국환경 정책·평가연구원, 2002
- 조성준, 대기 중 휘발성 유기오염물질의 환경, 개인 및 인체 모니터링을 통한 노출평가 연구, 연세대, 1999
- 유영대, 서울시 휘발성 유기화합물질의 지역별 오염도 분석을 통한 위해도 결정, 연세대, 2000
- 김기현 외, 대기 중 휘발성유기화합물의 시간적 농도 변화에 대한 연구, 한국 환경 과학회지 2000; 9(6): 483-488
- 김기현 외, 난지도를 중심으로 한 대기 중 BTEX 성분의 농도분포 특성에 대한 연구, 한국 대기 환경 학회 2001; 17(6): 463-474

- 백성옥 외, 도시지역에서의 실내·외 주변공기 중 휘발성 유기화합물의 농도 측정에 관한 연구, 대한 환경 공학회, 1996; 18(2): 181-197
- 백성옥, 환경 대기중 휘발성 유기화합물의 포집과 분석방법, 한국 대기 보전 학회, 1996; 12(1): 1-13
- 백성옥 외, 흡착포집 및 열탈착/GC 분석에 의한 공기 중 휘발성 유기화합물의 측정방법론 평가, 한국 대기 환경 학회, 1999; 15(2): 121-138
- 백성옥 외, 대도시 교통밀집지역 도로변 대기 중 휘발성유기화합물의 농도분포 특성, 한국 대기 환경 학회 2002; 18(2): 113-126
- 신동천, 공단지역 주민에서 휘발성 유기오염물질의 호흡기 노출에 대한 생체 지표 평가, 환경 독성 학회, 2000; 15(3): 81-91
- 이영재 외, 광주지역 여름철 대기 중 주야간 VOC 농도 특성, 한국 대기 환경 학회 2001; 17(2): 169-177
- Asger B. Hansen, Finn Palmgren; VOC air pollutants in Copenhagen. The Science of the Total Environment, 1996; 189/190; 451-457
- Baldasano, J.M., Delgado, R., Calbo, J.; Applying receptor models to analyse urban/suburban VOCs air quality in Martorell(Spain). Environ. Sci. Technol. 1998; 32(3); 405-412
- Belpoggi F, Soffritti M, Maltoni C., Methyl-tertiary-butyl ether (MTBE)-a gasoline additive-causes testicular and lymphohaematopoietic cancers in rats. Toxicol Ind Health. 1995; 11(2): 119-49.

- Cohen, M.A., Ryan, P.B., Spengler, J.D., Ozkaynak, H., Hayes, C.; Source-receptor study of volatile organic compounds and particulate matter in the Kanawha Valley-II. Analysis of factors contributing to VOC and particulate exposures, *Atmos. Environ*, 1991; 25(1); 95-107.
- C.Y. Chan, L.Y. Chan, X.M. Wang, Y.M. Liu, S.C. Lee, S.C. Zou, G.Y. Sheng and J.M. Fu, Volatile organic compounds in roadside microenvironments of metropolitan Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 2002; 36(12) ; 2039-2047
- Daisey. JM., Hodgson. AT., Fisk. WJ., et al, Volatile organic compounds in twelve California office buildings, classes, concentrations and sources. *Atmospheric environment*, 1994; 28(22); 3557-3562.
- E. Grosjean, R.A. Rasmussen and D. Grosjean , Ambient levels of gas phase pollution in Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment*, 1998 ;32(20); 3371-3379.
- Edward JC, Elaina MK. *Air toxics and risk assessment*. Lewis publishers 1991
- Glenda J. Moser, Douglas C. Wolf, Madhabananda Sar, Kevin W. Gaido, Derek Janszen and Thomas L. Goldsworthy, Methyl Tertiary Butyl Ether-Induced Endocrine Alterations in Mice Are Not Mediated through the Estrogen Receptor; *Toxicological Sciences*; 1998; 41(1); 77-87
- J. Leach, A. Blanch, A.C. Bianchi; Volatile organic compounds in an urban airborne environment adjacent to a municipal incinerator, waste collection centre and sewage treatment plant. *Atmospheric Environment* 1999; 33; 4309-4325

- J. Leach, A. Blanch, A.C. Bianchi; Volatile organic compounds in an urban airborne environment adjacent to a municipal incinerator, waste collection centre and sewage treatment plant; *Atmospheric Environment* 1999; 33; 4309-4325
- J. J. Shah, and H. b. Singh; Distribution of volatile organic chemicals in outdoor and indoor air; *Environ. Sci. Techno*; 1988; 22(12); 1381-1388.
- J. Staehelin, C. Keller, W. Stahel, K. Schlapfer and S. Wunderli, Emission factors from road traffic from a tunnel study (Gubrist Tunnel, Switzerland). Part III: Results of Organic Compounds, SO₂ and Speciation of Organic Exhaust Emission. *Atmos. Environ*, 1998; 32; 999-1009.
- Mahmoud F. Mohamed, Daiwen Kang and Viney P. Aneja, Volatile organic compounds in some urban locations in United States, *Chemosphere*, 2002; 47(8); 863-882
- Perng-Jy Tsai, Ching-Chang Lee, Mei-Ru Chen, Tung-Sheng Shih, Ching-Huang Lai and Saou-Hsing Liou; Predicting the contents of BTEX and MTBE for the three types of tollbooth at a highway toll station via the direct and indirect approaches; *Atmospheric Environment*; 2002; 36(39-40); 5961-5969
- S.C. Zou a, S.C. Lee b, Z.X. Zhang, a; Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China; *Chmosphere*; 2003
- Sweet, C.W., Vertmette, S.J.; Toxic volatile organic compounds in urban air in Illinois, *Environ. Sci. Techno*; 1992; 26(1); 165-173.

- Wallace LA. et al., personal exposure to volatile organic compounds, Environmental Research; 1984; 35; 293-319.
- Wallace LA. and Pellizzari ED. Personal air exposures and breath concentrations of benzene and other volatile hydrocarbons for smokers and nonsmokers, Toxicology Letters; 1987; 35(1); 113-116
- Viney P. Aneja, Daiwen Kang, Mahmoud F. Mohamed; Volatile organic compounds in some urban locations in United States, Chmosphere 2002; 47; 863-882
- Piel, W. J.; MTBE Use in Reformulated Gasoline, Hart World Fuel Conference, 2002
- US EPA, Exposure factors handbook. volume I. General factor. EPA-ORD. EPA/PB98-124255. Washington DC 1997
- US EPA, Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Washington D.C., USA, 1999
- US EPA, Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants; Procedures for Detection and Quantitation; Federal Register; 2003; 68(48); 11770-11790.

ABSTRACT

Concentration of Volatile organic compounds(VOCs) in Urban Ambient Air

Kang, Jong Hoon

Department of Environmental Health

Graduate School of Public Health

Yonsei University

(Directed by Professor Shin, Dong Chun, M.D., Ph. D)

Volatile organic compounds(VOCs) are an important public health problem. Many important questions remain to be addressed in assessing exposure to these compounds. Because they are ubiquitous and highly volatile, special techniques must be applied in the analytical determination of VOCs.

This study subjected MTBE, benzene, toluene, ethylbenzene, m,p-xylene, o-xylene (6germs).

This study was conducted to establish the analytic procedure of MTBE & BTEX in traffic discharge the relationships among MTBE & BTEX Concentration.

Collected samples were analyzed by purge & trap, thermal desorber, gas chromatography and mass selective detector.

Every analytical procedure was validated with the "conditioning", "repeatability", "recovery", "Limit of detection".

This study was traffic discharge relationships MTBE & BTEX Concentration. The amount of MTBE & BTEX formed to MTBE(3.8, 2.31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), benzene(7.3, 4.45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), toluene(51.9, 31.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), ethylbenzene(12.75, 7.72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$),o-xylene(12.1, 7.37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), m,p-xylene(12.1, 7.35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

That is to say, Contribution of toluene was appeared to be more than 52% in Urban ambient air.

Key words : Volatile organic compounds(VOCs), MTBE, BTEX, Urban Ambient Air, Exposure Assessment