

방향족 휘발성 유기화합물의 겨울철 연속 관측 연구

Continuous Measurements of Aromatic VOCs in a Mid-eastern Region of Seoul during Winter 2002/2003

최 여 진 · 오 상 인 · 김 기 현*
세종대학교 지구환경과학과 대기환경연구실
(2003년 4월 9일 접수, 2003년 7월 15일 채택)

Ye-Jin Choi, Sang-In Oh and Ki-Hyun Kim*
Dept. of Earth & Environmental Sciences, Sejong University, Seoul 143-747, Korea
(Received 9 April 2003, accepted 15 July 2003)

Abstract

In the present work, the distribution characteristics of ambient volatile organic compounds (VOCs) were investigated at high temporal resolution from a monitoring station located in a mid-eastern area of Seoul. A total number of 587 samples were collected during December 2002 to January 2003. The measurements of VOC were conducted by a combination of on-line air sampling and thermal desorption unit (TDU) coupled with capillary GC/FID analysis. A total of five aromatic compounds (BTEX: benzene, toluene, ethylbenzene, m, p-xylene, and o-xylene) were measured routinely at hourly intervals during the whole study period. The mean concentrations of BTEX measured in our study period were found in the order: toluene (8.99 ± 5.38 ppb) > benzene (0.92 ± 0.52 ppb) > m, p-xylene (0.51 ± 0.34 ppb) > o-xylene (0.48 ± 0.35 ppb) > ethyl benzene (0.43 ± 0.32 ppb). The BTEX concentrations were generally higher during the daytime than the nighttime, exhibiting certain patterns on a weekly basis. Results of our analysis indicate that the unusually high concentrations of toluene, while showing good correlations with other VOCs, can be a good indicator of air pollution in the study area.

Key words : VOC, Aromatic, Continuous monitoring, Winter, Seoul

1. 서 론

오늘날 대기 환경계에 존재하는 여러 오염물질 중에서 오존의 생성과 밀접한 관련이 있는 질소산화물과 휘발성유기화합물 (volatile organic compound, VOC)의 대기 환경학적 역할의 중요성이 점차 부각

되고 있다(Liu *et al.*, 2000). VOC는 비록 대기 중에 극미량 농도로 존재하지만, 이들 성분이 대기환경의 변화에 미치는 잠재적 영향력은 가늠하기 어려운 정도로 막대하다. 이러한 영향의 몇 가지 사례를 예시하면, VOC는 (1) 광화학 산화물의 전구체로 작용할 뿐 아니라, (2) 성층권의 오존층을 파괴하는데도 일조하고, (3) 지구 온난화에도 직접 간여하며, (4) 일부 성분들의 경우 인체에 대단히 유해한 영향을 줄 수도 있다는 점들이 밝혀지고 있다(Tran *et al.*, 2000;

* Corresponding author
Tel : +82-(0)2-3408-3233, E-mail: khkim@sejong.ac.kr

Singh *et al.*, 1992).

VOC의 화학적 성상은 수 십만 종에 이르는데, 이들의 발생원은 석유화학산업, 도료산업 등을 위시한 고농도 발생원과 우리가 일상생활에서 쉽게 접하게 되는 자동차, 주유소, 세탁소, 사진현상소 시설 등과 같이 상대적으로 낮은 농도에서 지속적으로 작용하는 저농도 배출원으로 양분하는 것이 가능하다(Yamamoto *et al.*, 2000). 이들 배출원을 통해 대기환경으로 배출되는 VOC는 특히 오염원이 밀집한 도심 지역의 대기질에 변화를 초래할 수 있는 주요 변수로 작용할 수 있다(Cardelino and Chameides, 2000).

지금까지 도심환경에 대한 VOC 성분의 분포특성을 설명하기 위해, 많은 연구자들이 주요 인위적 기원에 의해 발생하는 VOC 성분들의 주 구성인자로 간주할 수 있는 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (일반적으로 이들을 총칭하여 BTEX라 한다)을 위시한 방향족 화합물의 핵심성분들에 대한 환경거동 및 단주기적 분포특성을 지속적으로 연구하였다(e.g., Keymeulen *et al.*, 2001). 이들 VOC 성분들을 정밀하고 정확하게 채취 분석하기 위해서는 높은 수준의 측정기술이 요구된다. 이러한 관점에서 on-line GC를 이용한 자동 측정시스템의 개발 및 운용은 이들 성분의 환경거동을 여러 가지 다양한 시간적 관점에서 세밀하게 묘사할 수 있는 중요한 대안으로 간주할 수 있다(Rappengluck and Fabian, 1999).

본 연구에서는 BTEX 성분의 단주기적 분포특성에 대한 이해를 증진하기 위해, 서울시의 중동부에 위치한 연구대상 지점을 중심으로 on-line 방식의 GC-FID시스템을 구동하여, BTEX성분에 대한 연속관측을 시도하였다. 본문에서는 BTEX 성분의 연속관측을 위해 사용한 on-line GC 시스템의 운용을 통해 확보한 자료 및 이와 관련된 일부 기술적인 측면을 소개하고자 하였다. 특히 2002년 12월과 2003년 1월의 겨울철 기간동안 본 시스템을 구동하여 확보한 이들 성분에 대한 연속관측 결과를 토대로, VOC의 단주기적 환경 분포 특성을 여러 가지 관점에서 설명하고자 하였다.

2. 연구방법

본 연구에서 VOC 성분의 관측은 2002년 12월 18

일에서 2003년 1월 27일까지 총 41일의 기간 동안 서울시 광진구의 세종대학교 영실관 4층(12미터: 총 5층 건물)에 위치한 대기환경연구실로부터 외기를 on-line시스템에 직접 유입하여 채취 분석하는 방식으로 진행되었다. 이와 같은 on-line 측정법은 시료 채취의 도입부에 일정 형태의 저온농축장치를 갖춘 시스템을 사용하여, 공기를 직접 채취하고, 이를 곧바로 분석하여, 결과를 제시하는 방식으로서, 비교적 최근에 활발하게 응용이 이루어지는 방법이다(백성욱, 1996). 일차적으로 외기 중에 극미량으로 존재하는 BTEX 성분을(분석에 용이하게) 영국 Markes Inc.가 제작한 UNITY 열 탈착기(Thermal desorber)와 가스 분배기(Air server)가 결합된 열탈착 시스템(Thermal Desorption Unit: TDU)을 활용하여 농축하였다. 실제 시료의 분석에 영향을 미칠 수 있는 수분의 제거는 가스라인 상의 흡습제가 담긴 트랩으로 1차 정제한 후, 다시 열탈착기의 도입부에 장착된 Nafion dryer를 활용하였다. 열탈착된 BTEX 성분의 분석은 Flame Ionization Detector가 장착된 Gas chromatography(GC-FID, Model: DS 6200, Donam Instruments, Korea)를 활용하였다.

이들 성분이 함유된 시료는 건물 밖으로(1/8" 외경의) 구리 튜빙 도입부를 향하게 하여 on-line GC 시스템과 연계된 저용량 펌프를 통하여 채취하였다. 외기시료 중의 VOC는 TDU 시스템에 45분간 20 ml min⁻¹의 흡입유량으로 상온 흡착되는 방식으로 이루어졌다. 이와 같은 시료채취는 자동분석 시스템과 연계되어 매 1시간 간격으로 자동적으로 반복되게 하였다. Air sever를 통하여 유입된 시료는 Carboxpack C(60/80 mesh)와 Carboxpack B(60/80 mesh)를 등부피로 장착한 cold trap에서 -10°C의 온도로 농축하고, 330°C의 온도에서 5분간 열탈착시켰다. 이렇게 탈착이 이루어진 시료는 시스템 내부에서 다시 GC의 column으로 주입되었다. GC oven에서 시료의 분리에는 BP1 column (Length: 60 m, ID: 0.32 mm, Film thickness: 5.0 µm, SGE사 제작)이 활용되었다. Column내에 주입된 혼합성분을 각각의 단일성분으로 분리하기 위한 Temperature Programming은 다음과 같이 시행하였다. 최초 70°C에서 1분간 holding time을 거친 후, 6°C/min으로 승온하여, 210°C까지 상승시켰다. 이를 다시 2분간 유지시켜, 순수하게 column을 통한 BTEX 성분의 분석은 1회 30분 동안 이루어지

게 설정하였다.

본 연구에서는 검량선을 작성하기 위하여, BTEX를 위시한 여러 가지 VOC 성분을 2,000 ng μl⁻¹ 수준의 농도로 포함하는 3가지 유형의 액상시료(UST BTEX Mix, EPA VOC Mix 2, EPA 524 VOC Mix A)를 이용하였다. 이들 원표준시료를 1 μl의 용액에 10, 20, 40 ng의 농도를 유지하게 gravimetric 방식으로 희석한 작업용 표준 시료(working standard)를 각각 농도별로 제작하여 사용하였다. 외경 1/4 인치의 스테인리스 강 재질의 튜브에 Carbopack C (60/80 mesh)와 Carbopack B (60/80 mesh)를 각각 0.42, 0.22 ng씩 충전하는 방식으로 자체 제작한 시료 채취용 튜브에 이들 작업용 표준시료를 1 μl씩 주입하고, 이를 기화시킨 후, 열탈착기에서 탈착하여 분석하는 방식으로 검량선을 작성하였다. 이들 액상시료는 다른 유형의 액상시료간 교차비교를 시도하였다. 그리고 또한 가스상 표준시료(Restek, Alpha, NJ, USA)나 실험실에서 자체적으로 제작한 가스상 표준시료 등과의 교차비교도 동시에 시도하므로써 정도 관리를 피하였다. 거의 대부분의 비교분석에서 이질적인 표준시료간의 차이를 발견하기 어려울 정도로 양호한 수준의 일치도를 확인할 수 있었다. Replicate 시료를 반복 분석한 결과를 기준으로, 정밀도를 산출하면, 성분별로 약 3~9% 수준을 유지하는 것으로 나타났다. 또한 절대량을 기준으로 할 때, 본 연구에 활용된 시스템은 벤젠을 기준으로 대략 0.1 ng 수준의 검출한계를 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전체적 분포 특성과 비교

시료채취 기간 동안 발생한 연구지점의 기상관측 결과를 표 1에 요약하였다. 그 결과에 의하면, 기온의 경우 -0.77±5.07°C, 풍속은 1.06±1.24 m/s, 상대습도는 61.9±19.0%로 나타나 일반적으로 겨울철에 관측되는 서울의 날씨와 비슷한 수준으로 확인되었다. 본 연구를 통해 관측된 주성분들의 전체적인 농도분포에 대한 분석 결과도 표 2에 간략하게 제시하였다. 표에는 일반 대기 중에서 발견된 BTEX의 전체 관측결과와 함께 주야간대로 관측자료를 분리한 결과도 요약하였다. 모든 관측은 기본적으로 한

Table 1. A statistical summary of meteorological parameters data from Sejong University during winter season of 2002.

| | Temp. °C | Humidity % | Rainfall mm | Wind speed m/s |
|-----------|----------|------------|-------------|----------------|
| Mean | -0.77 | 61.93 | 0.18 | 1.06 |
| SE | 0.16 | 0.60 | 0.03 | 0.04 |
| SD | 5.07 | 18.97 | 0.88 | 1.24 |
| MIN | -15.60 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| MAX | 11.10 | 100.00 | 7.60 | 5.60 |
| N | 984 | 984 | 984 | 984 |
| CI(95.0%) | 0.32 | 1.19 | 0.05 | 0.08 |

Table 2a. A statistical summary of BTEX measurement data from Sejong University during winter season of 2002. All concentration is ppb unit.

| | Benzene | Toluene | Ethlybenzene | m, p-xylene | o-xylene |
|---------------|----------------|-----------------|--------------|-------------|-------------|
| All (N = 587) | | | | | |
| Mean | 0.92 | 8.99 | 0.43 | 0.51 | 0.48 |
| ±SD | ±0.52 | ±5.38 | ±0.32 | ±0.34 | ±0.35 |
| Range | 0.24 ~ 3.92 | 2.51 ~ 28.04 | 0 ~ 2.03 | 0 ~ 1.97 | 0 ~ 2.06 |
| CI(95.0%) | 0.04 | 0.43 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |

Table 2b. A comparison of BTEX measurement data between day and night periods.

| | Benzene | Toluene | Ethlybenzene | m, p-xylene | o-xylene |
|-------------------------|----------------|-----------------|--------------|----------------|-------------|
| (1) Daytime (N = 201) | | | | | |
| Mean | 0.99 | 9.03 | 0.46 | 0.54 | 0.52 |
| ±SD | ±0.51 | ±5.03 | ±0.34 | ±0.37 | ±0.37 |
| Range | 0.32 ~ 3.00 | 2.75 ~ 26.00 | 0 ~ 1.65 | 0.07 ~ 1.66 | 0 ~ 1.72 |
| CI(95.0%) | 0.07 | 0.70 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| (2) Nighttime (N = 386) | | | | | |
| Mean | 0.89 | 8.98 | 0.42 | 0.49 | 0.45 |
| ±SD | ±0.52 | ±5.51 | ±0.31 | ±0.33 | ±0.33 |
| Range | 0.24 ~ 3.92 | 2.51 ~ 28.04 | 0 ~ 2.03 | 0.05 ~ 1.97 | 0 ~ 2.06 |
| CI(95.0%) | 0.05 | 0.55 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| t | 2.23E+00 | 1.07E-01 | 1.43E+00 | 1.67E+00 | 2.34E+00 |
| P | 0.0264 | 0.9145 | 0.152 | 0.0954 | 0.0197 |

시간 단위로 이루어졌으며, 모든 항목에 대해 본 연구기간 동안 총 587회의 시간대별 측정이 이루어졌다. 그림 1에는 본 연구기간 중 실험실 바깥 공기를 채취하여 검출한 BTEX 성분이 함유된 크로마토그

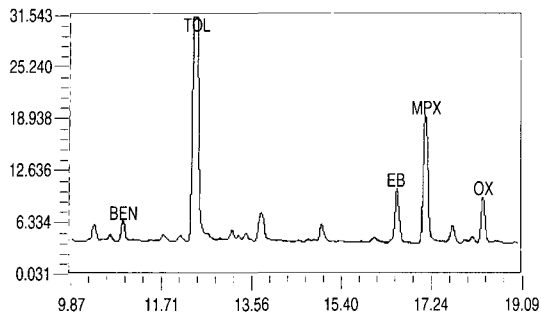


Fig. 1. A Chromatogram of outdoor air samples collected on 16 Jan. 2003.

램의 일예를 제시하였다.

전체 자료로부터 단순히 평균농도의 크기만을 기준으로 비교하였을 때, 측정된 5가지 BTEX 농도 결과 중 toluene이 8.99 ± 5.38 ppb로 가장 높은 농도를 나타냈으며, 그 다음으로 benzene (0.92 ± 0.52 ppb), m, p-xylene (0.51 ± 0.34 ppb), o-xylene (0.48 ± 0.35 ppb), ethylbenzene (0.43 ± 0.32 ppb)의 순서로 나타났다. 전체 기간동안에 BTEX 성분들의 농도 분포특성을 확인하기 위해, 그림 2에 빈도분포에 대한 분석결과를 제시하였다. 그 결과에 의하면, ethylbenzene, m, p-xylene, o-xylene이 0.4 ppb의 저농도에 가장 밀집된 양상을 보인 반면, benzene은 0.8 ppb에서 최고빈도를 보이므로써, 성분들간 농도분포에 어느 정도 차별성을 확인할 수 있었다. 그리고 toluene이 6 ppb 영역에서 최빈값을 기록하므로써, 가장 고농도를 취하는 것으로 나타났다. 그렇지만 toluene의 경우, 9~12 ppb 사이의 고농도 영역에서도 100개 이상의 자료가 존재하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 대상지역 주변에 toluene의 농도에 영향을 미칠 수 있는 발생원이 존재할 가능성을 시사하는 것으로 사료된다. 표 2의 결과와 빈도분포의 양상을 비교하면, 모든 BTEX 항목에서 평균농도와 최빈값의 농도범위가 거의 유사한 수준이라는 것을 알 수 있다.

그림 3에는 모든 개별 성분들에 대해 전체 측정기간 중의 농도분포를 시간의 함수로 제시하였다. 모든 BTEX 성분에서 2003년 1월 11일 새벽에 가장 높은 농도를 띄는 현상이 나타났으며, 이러한 현상은 다음날 12일 오후까지 계속된 것을 알 수 있다. 1월 11일은 toluene이 최고농도인 28.0 ppb를 기록했으며,

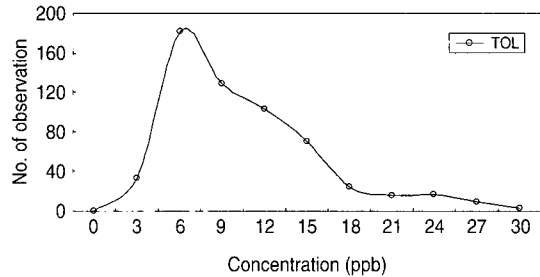
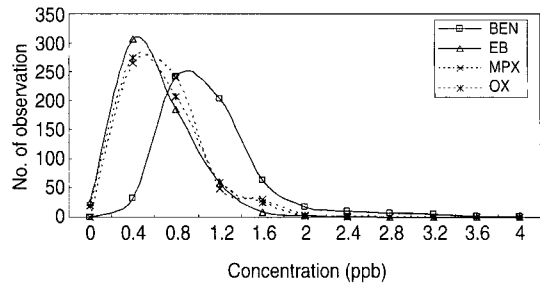


Fig. 2. A plot of frequency distribution for BTEX determined during the whole study period (Dec. 2002~Jan. 2003).

이 농도는 전체 평균농도인 8.99 ppb보다 대략 3배 이상의 농도에 해당한다. 본 연구에서 관측된 대부분의 성분들은 시간의 변화에 대하여, 대체로 유사하게 증가와 감소를 반복하는 경향을 나타내었다.

3.2 단주기 분포특성

3.2.1 일주기별 경향성

그림 4에는 모든 BTEX 항목들의 일주기 농도 경향을 1시간 간격으로 비교해 보았다. 모든 성분들이 대체로 야간대에 비해 주간대에 고농도를 보이는 것으로 나타났다. Benzene의 경우, 오전 9시 (1.14 ppb)에 최고농도를 보이다 점차적으로 감소한 후, 2차적으로 오후 9시 경에 조그만 피크를 기록하였다. Toluene의 경우, 다른 물질들에 비해 변화폭이 큰 것으로 나타났다. 오후 1시 (9.71 ppb)에 높은 농도를 보이다, 농도가 조금씩 감소하지만 다시 오후 6시 (10.5 ppb)에 일중 최고농도를 기록하였다. 또한 toluene의 고농도가 오후 6시 이후에서 9시까지 좁은 시간대에 집중되는 양상을 보였다. 이를 감안하면, 전체적으로 toluene의 농도가 주간대에 비해 야간대에 미세하게나마 낮은 수준을 유지하는데 일조한 것으로 사료된

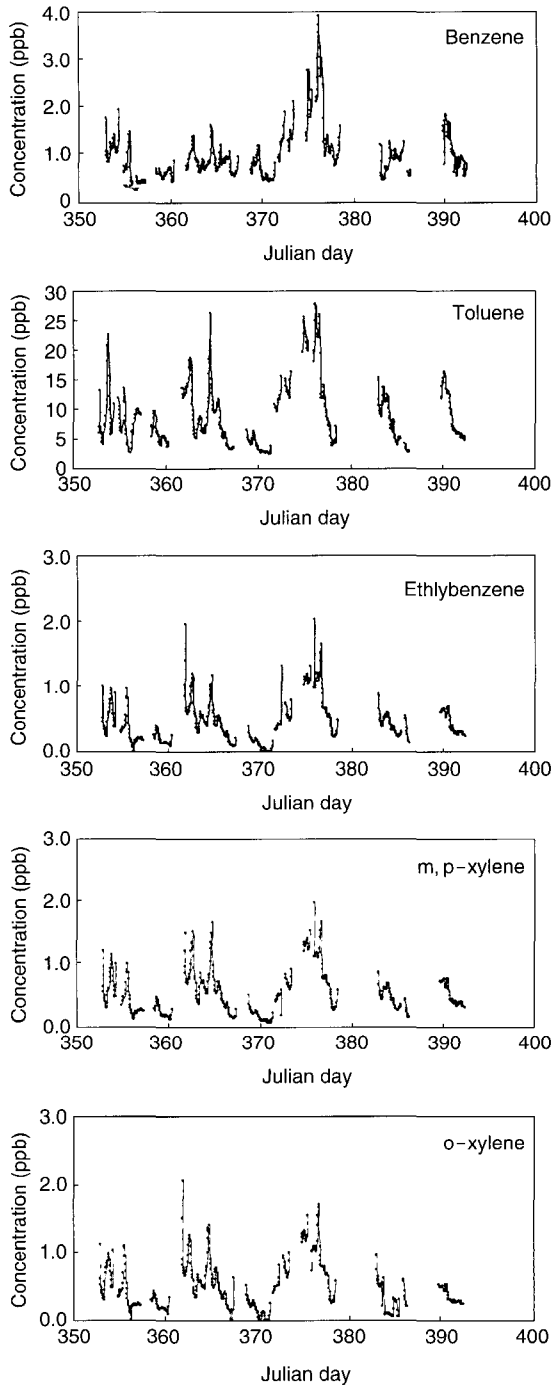


Fig. 3. Results of VOC measurements using on-line system during the study period (Dec. 2002~Jan. 2003). Julian day 352 corresponds to 18 Dec. 2002.

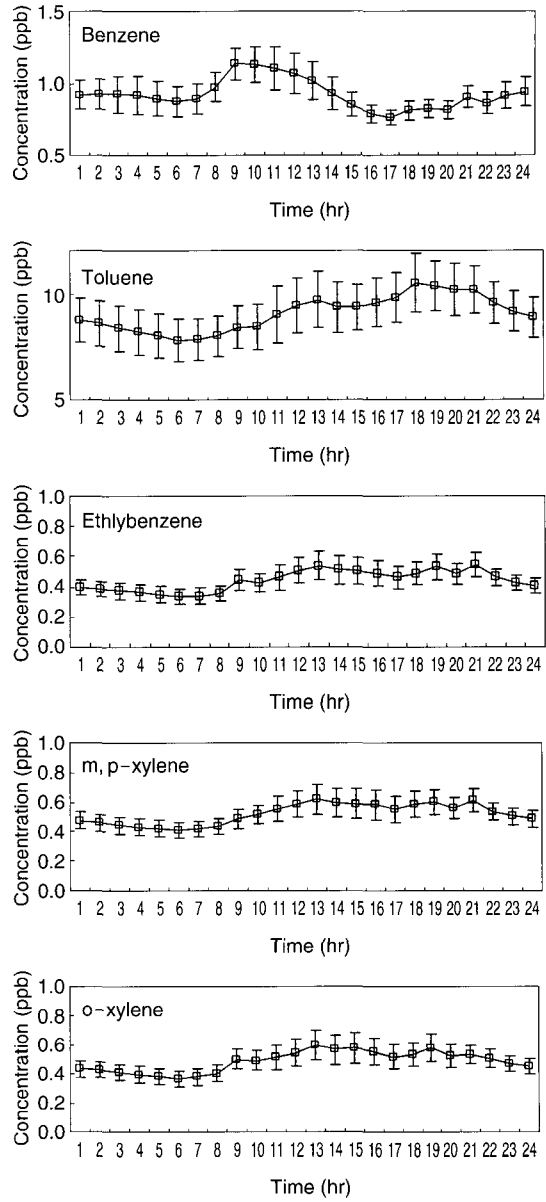


Fig. 4. Diurnal variation of BTEX concentration in the study area.

다. 이와 비슷한 경향성을 보이는 ethylbenzene, m, p-xylene, o-xylene도 야간보다 주간에 농도가 더 높은 현상을 보이지만, 그 차이는 크게 뚜렷하지는 않다. 각 성분별 최고농도를 나타내는 시간은 9시 (benzene), 18시 (toluene), 13시 (ethylbenzene, m, p-

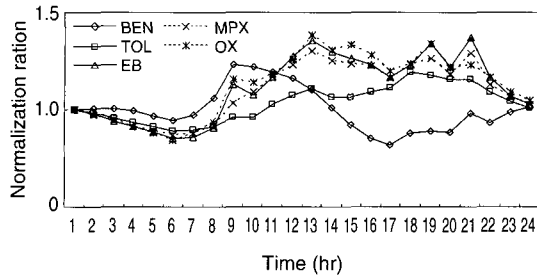


Fig. 5. Comparison of diurnal variation of each VOC after normalization at 1 AM data sets.

xylene, o-xylene)로 나타났다. 주야간으로 구분한 자료군에서 농도크기를 비교해 본 결과, benzene, m, p-xylene, o-xylene 성분들은 (90%의 유의수준에서) 주간대의 농도가 야간대보다 더 높은 것이 확인되었다. 반면, toluene과 ethylbenzene의 경우, 수직상으론 주간대의 농도가 야간대보다 높게 나타났지만, 이러한 차이는 통계적으로 유의하지 않은 것으로 확인되었다. 각 항목별로 보다 세밀한 시간단위의 변화 추세를 분석하기 위해 임의로 오전 1시를 기준시점으로 설정하여 개별성분의 농도를 표준화한 결과를 그림 5에 제시하였다. Benzene과 toluene이 순서대로 피크를 기록하고, 기타 성분들은 오후로 시간이 변화할수록 완만하게 증가하는 양상을 보였다. 또한 그 변화의 폭이 benzene, toluene에 비해 크다는 것을 알 수 있었다.

이와 같이 주야간별 VOC의 농도분포에 관한 연구결과는, 과거에 Rappengluck and Fabian (1999)이 독일의 뮌헨지역을 중심으로 on-line GC를 이용하여 BTEX의 주야간별 분포현황을 비교한 결과와 좋은 대조를 이룬다. 이들은 뮌헨의 도심과 부도심, 도심 외각 지역 등으로 구분하여, 각각 여름과 가을 (1993), 봄(1994)에 걸쳐 4대 성분의 농도를 연속적으로 채취, 분석하였다. 이들이 관측한 도심지역 측정지점의 하나인 UMW (Umweltschutzreferat)의 관측결과를 보면, toluene은 모든 계절에 일주기농도 분포 경향이 오전 6~8시와 오후 6~9시 등 주로 출퇴근 시간대에 고농도현상을 보이는 것으로 나타났다. 반면, 야간 시간대인 오후 6시 이후와 주간 시간대인 오전 10~4시 사이에는 비슷한 수준의 저농도를 보이는 것으로 나타났다. 이들의 분석 결과에

의하면 전체적으로 야간 시간대에 주간 시간대보다 약간 더 높은 농도현상을 보인다. 이 연구에서 benzene을 비롯한 모든 BTEX 항목이 toluene과 동일한 시간대에 비례적으로 증감하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 지역에 따른 시간대별 농도를 비교했을 때, 부도심지역에서는 도심지역보다 농도가 수 배 정도 낮게 나타났지만, 오전 및 오후 출퇴근 시간대에 고농도를 보이는 현상이 지속되었다. 이러한 현상은 도심지역에서 불어오는 바람의 영향 등에 의한 것이라고 추정되고 있다. 이에 반해 도심 외곽 지역의 농도는 부도심과 유사한 수준을 보이나, 상대적으로 큰 변화 없이 일정한 것으로 나타났다. 이러한 연구 외에도, Barletta *et al.* (2002)은 Pakistan의 Karachi를 중심으로 canister를 사용하여 1998년에서 1999년 사이에 BTEX 성분들을 연속 측정하고, 이들 자료를 이용하여 일주기 분포특성을 비교한 바 있다. 이들의 연구결과에 의하면, 오전 7시 30분부터 오후 8시 사이 주간대의 농도가 오후 8시부터 다음날 오전 7시 30분까지 야간대의 농도보다 더 높은 것으로 나타났다. 특히 toluene의 경우 주간엔 28.7 ppb 수준이었지만 야간 시간대엔 9.3 ppb로 현저하게 줄어드는 양상을 보였다. 단주기적 경향성을 파악하기 위한 또 하나의 비교 대상으로 Liu (2000) 등이 1997~1998년에 중국의 창천지역에서 연구한 결과도 비교해 보았다. 이들의 연구결과에 따르면, 24시간 기준 농도 중 주간시간에 속하는 오전 8시에서 10시 사이에 가장 높은 농도를 보이고, 오후 3시에서 5시 사이에 두 번째로 높은 농도를 보이는 것으로 확인되었다. 이러한 현상은 도로와 인접한 지역일수록 더 뚜렷했다. 결과적으로 본 연구에서 주간대에 BTEX의 농도가 상대적으로 높게 유지되는 현상은 이들 선행연구들의 결과와도 어느 정도 유사성이 있다. 이러한 현상을 야기하는 주요인으로는 여러가지 배출원의 영향이 추정된다. 2003년 환경부의 추정에 의하면, 서울 지역에서 전체 휘발성 유기화합물의 배출에 결정적인 주발생원은 도장시설이 55%로 가장 크고, 운행 중인 자동차의 배출가스가 28%로 두 번째로 큰 것으로 나타났다. 그밖에, 주유 및 저장시설이 8%, 인쇄, 세탁업 6%, 아스팔트 도로포장이 3% 등으로 보고되고 있다 (환경부, 2003). 이러한 자료를 근거로 볼 때, 도로가에 인접한 서울 시내 지역의 경우, 대기 중 휘발성 유기화합물의 조성은 주로 자동차 배출가스

의 영향이 중요한 역할을 할 것으로 추정된다. 서울의 중심가에 인접한 본 연구지역 또한 인접한 성수동 지역의 여러 가지 소규모 공장 및 도장시설 그리고 비교적 큰 도로가 인접한 위치적 특성 등이 모두 중요한 역할을 하였을 것으로 추정된다.

3.2.2 요일별 경향성

전체 연구기간 동안 농도분포의 특성을 또 다른 각도에서 설명하기 위해서, 요일별 경향성을 하나의 비교기준으로 활용하였다(그림 6a). Benzene, ethylbenzene, xylene 성분들은 금요일에 가장 높은 농도

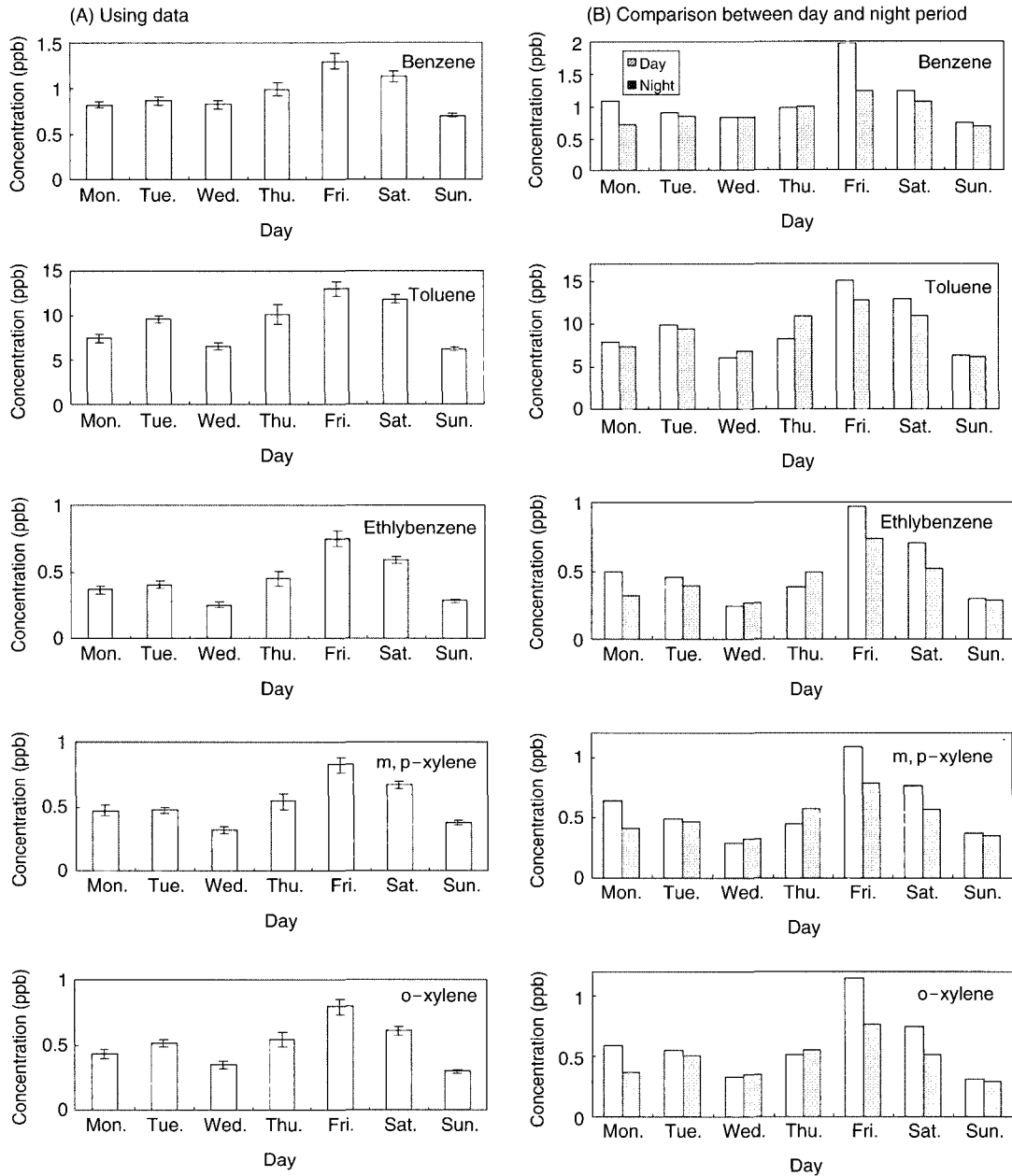


Fig. 6. Comparison of the mean concentrations of each VOC on weekly basis.

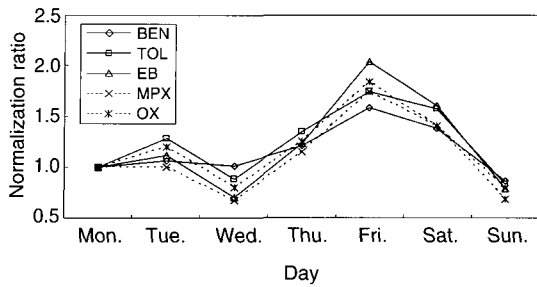


Fig. 7. Comparison of the weekly mean concentrations by normalizing to the Monday data sets.

를 보이며, 토요일에 두 번째로 높은 농도를 보이는 것으로 확인되었다. 금요일과 토요일의 농도에 대해 상호간의 유의성을 검토해 본 결과, 90%의 유의수준에서 금요일이 높은 것으로 나타났다. Toluene의 경우, 금요일과 토요일에 비슷하게 고농도를 보였다. 이러한 비교와 동시에 요일에 따른 주간별 농도의 차이를 확인해 보았다. 주간과 야간 모두 금요일에 가장 높은 농도를 보이고 수요일에 가장 낮은 농도를 보이며, 성분들간의 요일별 증감의 경향성은 유사하게 나타났다. 그러나 야간대에는 주간대보다 각 요일 간의 차이가 줄어든다는 것이 확인되었다.

이러한 요일별 BTEX 농도의 차이는 이미 Yamamoto *et al.* (2000)이 일본의 Yokohama 지역을 중심으로 연구한 바 있다. 이들의 연구 결과에 의하면, 1997년 여름 중 일요일의 농도가 다른 주일의 농도보다 낮게 나타난다는 것을 보여 주었다. 특히 toluene은 월요일의 경우 4 ppb 수준을 보이는 반면, 일요일의 경우 1 ppb 수준으로 경감되는 것으로 나타났다. 다른 성분들도 마찬가지로 월요일엔 1 ppb 이상의 농도를 보이지만, 일요일에는 0.5 ppb 이하의 농도로 줄어들었다. 일반적으로 일요일에 농도가 낮아지는 현상은 출퇴근 교통량이 줄어들면서 BTEX를 배출하는 발생원의 영향이 줄어들며 따른 결과로 설명하는 것이 가능할 것이다.

그림 7은 각 항목에 대해 임의적으로 월요일을 기준시점으로 설정하여, 개별성분 농도를 표준화한 결과이다. 모든 성분들이 비교적 비슷하게 요일별 농도가 변화하는 경향을 확인할 수 있다. 전체적으로 수요일에 농도가 낮아졌다가 금요일에 다시 농도가 증가하는 경향성을 보인다. 이러한 요일별 특성은 과거

선행연구의 결과와는 어느 정도 차별화되는데, 이러한 결과를 정확하게 설명하기는 어렵지만, 본 연구대상 지역에 어린이 대공원과 같은 큰 휴양시설이 있어, 주변 환경여건과 관련된 교통량 변화패턴을 어느 정도 반영한 결과로 유추할 수 있을 듯 하다.

3.3 선행연구와의 비교

본 연구에서 관측한 분석결과를 이용해서 이 지역 BTEX 성분들의 농도분포 특징을 객관적으로 검토하기 위하여, 과거에 유사한 방식(또는 목적)으로 시도된 선행연구들의 결과를 이용하여, BTEX 농도의 절대적 및 상대적 분포의 차이를 비교하였다. 비교 대상지역으로는 최근 10년간 국내외에서 BTEX 관측이 실시되었던 다수의 지역 중 관측지점에 대한 특징 등이 비교적 잘 정의된 지역을 선택하였다. 관측결과와 관측지점의 특성 및 시료채취 기간 등을 표 3에 제시하였다. 국내의 비교대상 총 8개 관측지점에 대한 대략적인 소개는 다음과 같다. 청량(Cheongryang)은 서울의 북동쪽에 위치하며, 대상 관측지점은 왕복 4차선 도로로부터 약 100 m 정도 떨어진 지점에 위치한다. 화곡(Hwagok), 방학(Banhak), 성수(Sungsu)는 서울시가 한국형 광화학 측정망의 구축을 목적으로 시범적으로 설치, 운영하고 있는 측정소가 위치한 지역들에 해당한다(2002년 5월 현재 9개 측정소). 이들은 서울시를 중심으로 고농도 오존현상이 발생하는 시간대와 주 풍향 등을 고려하여, 차동적으로 선정된 지역이다. 화곡은 서울시의 풍상방향에서 최외각에 위치하여 서울시로 유입되는 오존 및 전구물질의 농도수준을 관측할 수 있다. 방학과 성수는 교통량과 주거가 밀집된 풍하 방향의 지역으로 오존전구물질의 배출량이 비교적 큰 지역으로 추정된다. 울산(Ulsan)과 나주(Naju)는 각각 공업단지와 청정지역을 대표한다고 간주할 수 있다. 따라서 이들 지역의 관측점들은 이러한 특성을 잘 반영하는 인근 공장과 산림지대에 위치한다. 비교대상으로 선정한 국내외 지역들은 on-line GC 분석방식을 비롯하여, tube와 canister 등 저마다 다양한 시료 채취방식을 활용하여 관측이 수행되었다. 아울러 상이한 관측시기와 기간, 기후조건에서 분석이 이루어졌다.

본 연구지역에서 나타나는 BTEX의 분포특성은 toluene이 다른 성분들에 비해 상대적으로 고농도를 유지한다는 점을 들 수 있다. 다수의 선행 연구결과

Table 3. Comparison of BTEX concentrations measured at Korea, Asia and Europe/America.

| Site | Benzene | Toluene | Ethylbenzene | m, p-xylene | o-xylene | Period | Authors | Method | Area type |
|-------------------------------|-----------|-----------|--------------|-------------------|-----------|-----------------------|--------------------------------|------------|------------|
| (1) Korea | | | | | | | | | |
| SJU ^a | 0.92 | 8.99 | 0.43 | 0.51 | 0.48 | 2002~2003 | This study | on-line | urban |
| Banghak ^b | 0.57 | 4.86 | 0.30 | 0.73 | 0.28 | Jan.~Feb., 2002 | Kim <i>et al.</i> (2002) | on-line | inhabitant |
| Banpo ^b | 4.27 | 10.92 | 1.88 | 1.66 | 5.7 | 1999~2000 | Oh <i>et al.</i> (2000) | DOAS | urban |
| Cheongryang ^b | 1.1 | 6.7 | 0.8 | 2.7 | 1.0 | Oct., 1998 | Na and Kim (2001) | canister | roadside |
| Hwagok ^b | 0.70 | 7.37 | 0.61 | 1.10 | 0.44 | Jan.~Feb., 2002 | Kim <i>et al.</i> (2002) | on-line | inhabitant |
| Kwangju | 0.25 | 3.32 | 0.29 | 0.67 | 0.3 | 1999 | Lee <i>et al.</i> (2000) | canister | urban |
| Naju | 0.41 | 0.98 | 0.60 | 1.11 | 0.17 | Sep., 1998 | Na and Kim (2001) | tube | rural |
| Sungsu ^b | 1.20 | 38.16 | 1.79 | 3.37 | 2.61 | Feb., 2002 | Kim <i>et al.</i> (2002) | on-line | downtown |
| Ulsan | 2.1 | 3.9 | 0.9 | 3.8 | 1.1 | Jun., 1997 | Na and Kim (2001) | canister | industrial |
| (2) Asia | | | | | | | | | |
| Bangkok | 5.6 | 48.5 | 8.3 | 18.4 | 6.6 | 1995 | Gee and Sollars (1998) | bag & tube | roadside |
| Changchun A (CHN) | 13.50 | 20.50 | 4.30 | 5.30 ^c | | Sep., 1997~Jul., 1998 | Liu <i>et al.</i> (2000) | bag | downtown |
| Changchun B (CHN) | 6.35 | 12.69 | 3.32 | 3.65 ^c | | Sep., 1997~Jul., 1999 | Liu <i>et al.</i> (2000) | bag | inhabitant |
| Changchun C (CHN) | 6.87 | 17.09 | 3.53 | 4.58 ^c | | Sep., 1997~Jul., 2000 | Liu <i>et al.</i> (2000) | bag | industrial |
| Chiba (JAP) | 1.48 | 6.37 | 0.90 | 0.45 | 0.53 | Feb., 1999 | Uchiyama <i>et al.</i> (1999) | tube | urban |
| Karachi (Pakistan) | 5.2 | 7.1 | | 3.2 | 1.0 | Dec., 1998~Jan., 1999 | Barletta <i>et al.</i> (2001) | canister | roadside |
| Manila | 3.9 | 43.8 | 5 | 12.6 | 3.8 | 1995 | Gee and Sollars (1998) | bag & tube | roadside |
| Yokohama (JAP) | 1.13 | 5.84 | 0.88 | 0.35 | 0.18 | 1995 | Yamamoto <i>et al.</i> (2000) | tube | urban |
| (3) Europe / America | | | | | | | | | |
| MPE (GER) | 0.4 | 0.5 | 0.2 | 0.5 | 0.3 | Sep.~Oct., 1994 | Rappengluk and Fabian (1999) | on-line | rural |
| Rome | 10.9 | 25.9 | 4 | 12.3 | 5.7 | 1992~1993 | Brocco <i>et al.</i> (1997) | DOAS | urban |
| UC London (UK) | 1.87 | 3.62 | 0.73 | 2.14 | 0.80 | 1996 | Derwent <i>et al.</i> (2000) | on-line | roadside |
| UMW (GER) | 3.6 | 7 | 1.4 | 3.8 | 1.5 | 1993~1997 | Rappengluk and Fabian (1999) | on-line | urban |
| 3 Euro Countries ^d | 0.74~2.50 | 1.98~8.73 | 0.20~1.25 | 0.31~1.74 | 0.30~1.80 | Apr.~May, 1995 | Keymeulen <i>et al.</i> (2001) | tube | roadside |
| 13 Cities (US) | 0.24~1.25 | 0.36~2.67 | 0.08~0.41 | 0.21~1.29 | 0.11~0.56 | 1996~1997 | Mohamed <i>et al.</i> (2002) | canister | urban |

^aSejong University

^bAll of these sites belong to the district of Seoul, Korea.

^cConcentration denotes the sum of m-, p-, and o-xylene simultaneously.

^dThree countries imply Belgium, Hungary and Latvia.

들에서 toluene과 benzene의 농도비가 2~3배 수준 이란 점을 감안하면, 본 연구의 결과에서 나타나는 8~9배 수준은 상대적 및 절대적 관점에서 toluene 이 과다하게 존재한다는 것을 시사한다. 그러나 절대치를 기준으로 보면, 비교 대상 지역 중 toluene의 농도가 가장 높은 성수동의 절반 수준으로 나타난다. 성수동 지역은 중소공장시설들이 밀집하여, 대단히 높은 toluene 농도를 유발하는 데 기여하는 것으로 파악되고 있다. 본 연구지역은 성수동으로 부터 약 2km 미만의 가까운 거리에 위치하여, 주 풍하 방향에 가까운 특성을 보인다는 점을 간과할 수 없다. 이를 미루어 볼 때, 본 연구지역 또한 성수동 지역의 배출원으로 부터 일정수준 영향을 받을 가능성을 짐작할 수 있다. 성수동의 관측시기 또한 본 연구와 같이 연료사용의 빈도가 높은 겨울철에 이루어졌다는 점을 감안한다면, 본 연구지역의 toluene 농도 또한 그러한 관점에서 설명하는 것이 어느 정도 타당할 것이다. 아울러 본 연구지역과 더불어 서울시에 위치한 여타 관측지역들에서도 어느 정도 확인되는(다른 성분에 대비하여) toluene의 고농도 분포현상은 일본의 Chiba와 같은 도심환경에서도 유사하게 확인된 바 있다(Uchiyama *et al.*, 1999). 따라서 이들을 제외한 지역과는 매우 뚜렷하게 구별되는 특징으로 사료된다. 교통과 인구가 밀집된 시내중심 지역을 비롯하여 도로주변과 공장지대에서는 toluene 이외의 다양한 성분들도 고농도로 분포한다. 반면 비교적 청정한 지역에서는 모든 성분이 1 ppb 이하의 수준을 유지하는 것으로 나타났다. 전체적으로 본 연구지역의 VOC 농도분포를 국내외 지역과 비교해 보았을 때, toluene 이외의 성분은 특별히 오염 정도가 심한 Changchun (Liu *et al.*, 2000)을 제외한 국내외 도심지

역과 청정지역에서 발견되는 농도범위를 크게 벗어나지 않는 것으로 볼 수 있을 듯 하다. 따라서 toluene과 같은 성분은 서울과 같은 도심지역의 대기질 오염을 평가하는데 상당히 민감한 성분으로 간주할 수 있을 것으로 사료된다.

3. 4 연구지역에 VOC 농도를 조절하는 요인

본 연구를 통해 관측된 개별 항목들 간의 분포특성을 보다 자세하게 이해할 수 있는 기반을 제시하기 위해, 모든 개별 성분들에 대한 분석 자료를 이용하여 상관분석을 실시하였다. 표 4에는 5가지 BTEX 항목과 주요 환경변수들 간의 상관성 분석결과를 제시하였다. 그 결과 BTEX 항목들 간에는 통계적으로 상당히 높은 유의수준($p < 10^{-20}$)에서 강한 양의 상관관계($r = 0.6 \sim 0.9$)가 빈번하게 확인되었다. 일반적으로 모든 BTEX 성분들 간에는 높은 상관성을 유지한다는 사실이 많은 연구자들에 의해 이미 확인된 바 있다. Tran 등(2000)이 도심지역을 대상으로 실시한 연구결과에서도 본 연구 결과와 유사하게, 모든 BTEX 성분들 간에 매우 높은 양의 상관관계가 존재하는 것을 보여주었다. Tran 등의 연구에서는 Benzene과 toluene의 상관계수가 약 0.9, ($p < 0.001$)에 달하며, 다른 BTEX 성분들도 서로 간에 강한 상관성을 보였다. 이러한 결과는 Kim *et al.*(2001)이 실내공기를 분석한 연구결과에서도 확인할 수 있었다. Kim 등의 연구결과에 따르면, BTEX 성분들은 모두 95% 이상의 높은 상관성을 보이는 것으로 나타났다. 본 연구에서 동시에 측정된 기상인자들과 BTEX 간의 상관성을 분석한 결과, benzene을 제외한 나머지 항목들은 대체로 온도와 높은 상관성을 보였다($r = 0.3$, $p < 10^{-10}$). Benzene은 풍속과 강한 음의 상관

Table 4. A summary of correlation analysis of between BTEX and relevant parameters.

| | BEN | TOL | EB | MPX | OX | Temp. | Humidity | Rainfall | Wind speed |
|------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|--------------------|---------------------|----------|------------|
| BEN | 1 | | | | | | | | |
| TOL | 0.758 ^{III} | 1 | | | | | | | |
| EB | 0.738 ^{III} | 0.886 ^{III} | 1 | | | | | | |
| MPX | 0.703 ^{III} | 0.885 ^{III} | 0.969 ^{III} | 1 | | | | | |
| OX | 0.655 ^{III} | 0.826 ^{III} | 0.925 ^{III} | 0.929 ^{III} | 1 | | | | |
| Temp. | 0.115 | 0.283 ^I | 0.299 ^I | 0.299 ^I | 0.269 ^{II} | 1 | | | |
| Humidity | -0.003 | 0.057 | 0.055 | 0.061 | 0.028 | -0.08 | 1 | | |
| Rainfall | -0.029 | 0.017 | 0.041 | 0.017 | 0.041 | 0.038 | 0.265 ^{II} | 1 | |
| Wind Speed | -0.323 ^{III} | -0.156 | -0.184 ^I | -0.154 | -0.088 | 0.126 ^I | -0.154 ^I | 0.023 | 1 |

* Superscript I, II, and III denote the cases with probability of no correlation at P values of less than 10^{-5} , 10^{-10} , and 10^{-20} , respectively.

성을 보인다는 점에서 여타 성분들과는 어느 정도 구분이 된다 ($r = -0.32, p < 10^{-10}$). 이러한 결과를 종합해보면, 온도가 높을수록 TEX의 농도도 증가하고 풍속이 감소할수록 benzene의 농도가 증가한다는 것을 시사한다. 이러한 결과는 2000년 봄철에 광주에서 이영재 등(2000)이 연구한 결과와는 어느 정도 차별이 이루어진다. 이영재 등의 연구에서는 풍속과 기온은 주야간 모두 BTEX 농도와 대체로 역상관관계를 나타낸다고 보고하였다. 또한 1996년 미국의 13개 지역에서 연구한 Mohamed *et al.* (2002)의 연구에서도 BTEX 성분들과 온도와는 역 상관관계가 존재한다는 것을 시사한 바 있다. 기상과 BTEX 농도와는 어느 정도 상관관계를 형성할 수 있으나, 보다 본질적으로는 환경대기 중의 BTEX 농도는 배출원에서의 배출강도와 배출량 등에 직접적으로 더 강한 영향을 받을 것으로 추정된다(e.g., 이영재, 2001).

4. 결 론

본 연구에서는 BTEX 성분들에 대한 환경거동을 정확하게 묘사하기 위한 목적으로 on-line GC system을 이용하여 BTEX 성분의 농도를 겨울철 기간 동안 연속적으로 관측하였다. 이러한 결과를 토대로 여러 가지 통계적인 분석을 실시하였고, 농도분포의 특징을 객관적으로 평가하기 위하여 선행연구 결과들과 비교분석을 시행하였다. 본 연구결과에 의하면, 전체 연구결과 중 toluene이 8.99 ppb로써 가장 높은 농도를 나타냈으며, toluene을 제외한 나머지 4가지 성분들은 모두 1 ppb 수준 또는 그 이하의 낮은 농도를 나타냈다. 또한 benzene, m, p-xylene, o-xylene의 경우 주간의 농도가 야간의 농도보다 (90% 이상의 높은 유의성을 보이며) 더 높은 것으로 나타났다. 선행연구들에서 보고된 분석결과와 비교하면, 본 연구 지역에서 나타나는 toluene의 고농도 분포 현상은 일부 도심 환경영역에서도 어느 정도 확인할 수 있었다. 그러나 그와 동시에 일부 비 도심권 지역에서는 그러한 양상과 현저히 차별화되는 특징들도 확인되었다. 주간 시간대에 일부 성분들이 높은 농도를 나타내는 현상은 야간의 교통량 감소와 발생원의 활동 중단과 같은 요인들에 영향을 받은 것이라 사료된다. BTEX 각 성분들 간의 상관분석을 시행한 결

과 성분들 상호간에 높은 유의수준에서 양의 상관관계가 빈번하게 확인되었다. BTEX 성분들과 기상인 자들과의 상관분석을 한 결과, benzene을 제외한 다른 4가지 성분에서 거의 일관성 있게 온도와 높은 상관성을 보였다. Benzene은 풍속과 높은 음의 상관성을 보인다는 점에서 다른 성분들과 어느 정도 차별화되는 특성을 보였다. 그러나 이들 성분과 기상인 자들과의 관계는 환경여건에 따라 상당히 가변적일 수 있다는 점을 간과할 수 없다.

On-line GC system은 채취와 분석이 동시에 가능한 장점을 가지고 있으며, 일반 대기 중 BTEX의 농도수준과 분포특성을 보다 정확하게 파악하는데 있어서 높은 효용가치를 보여주는 것으로 사료된다. 그러나 앞으로 광학 측정 방식 등 여타 분석 기술들과의 비교분석을 통해 연속 관측기술의 객관성을 비교 검증하고, 이러한 기술의 보급이 확대될 수 있는 기반이 조성되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구의 일부는 환경부 차세대연구 과제에 지원으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

김민영, 윤중섭, 조석주, 서울특별시보건환경연구원 (2002) 한국형 광화학 측정망의 초기운영 평가. 한국형 광화학 측정망의 초기운영 평가 및 VOC 측정기술, pp. 1-16.
 김조천, 김기현 (2000) 대기 중 휘발성 유기화합물의 시간적 농도 변화에 대한 연구 나주지역의 분포특성에 대한 비교, 한국환경과학회지, 9(6), 483-488.
 백성욱 (1996) 환경 대기 중 휘발성 유기화합물의 포집과 분석방법, 한국대기보전학회지, 12(1), pp. 1-13.
 오상인, 김민영, 김기현 (2000) 광투과 방식을 응용한 서울시 반포지역의 VOC 농도분포 특성에 대한 연구, 한국 환경분석학회지, 3(4), 229-238.
 이영재, 신대윤, 이학성, 강병욱, 한종수 (2001) 광주지역 여름철 대기 중 주야간 VOC 농도특성, 한국대기환경학회지, 17(2), 169-177.
 환경부 (2003) 대기환경규제지역에서의 휘발성유기화합물 배출시설관리, pp. 4.

- Barletta, B., S. Meinardi, I.J. Simpson, H.A. Khwaja, D.R. Blake, and F.S. Rowland (2002) Mixing ratio of volatile organic compounds in the atmosphere of Karachi, Pakistan. *Atmospheric Environment* 36, 3429-3443.
- Brocco, D., R. Fratarcangelli, L. Lepore, M. Petricca, and I. Ventrone (1997) Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Atmospheric Environment*, 31, 557-566.
- Carlos A. Cardelino, and William L. Chameides (2000) The application of data from photochemical assessment monitoring stations to the observation-based model, *Atmospheric Environment*, 34, 2335-2332.
- Derwent, R.G., T.J. Davies, M. Delaney, G.J. Dollard, R.A. Field, P. Dumitrean, P.D. Nason, B.M.R. Jones, and S.A. Pepler (2000) Analysis and interpretation of the concentration of the continuous hourly monitoring data for 26 C2-C8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. *Atmospheric Environment*, 34, 297-312.
- Gee, I.L. and C.J. Sollars (1998) Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asian cities. *Chemosphere*, 36, 2497-2506.
- Keymeulen, R., M. Gorgenyi, K. Heberger, A. Priksane, and H. Van Langenhove (2001) Benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in ambient air and *Pinus sylvestris* L. needles: a comparative study between Belgium, Hungary and Latvia, *Atmospheric Environment* 35, 6327-6335.
- Kim, Y.M., S. Harrad, and R.M. Harrison (2001) Concentration and sources of VOCs in urban domestic and public microenvironments. *Environmental Sci. & Technol.*, 35(6), 997-1004.
- Liu, C., Z. Xu, Y. Du, and H. Guo (2000) Analysis of volatile organic compound concentrations and variation trends in the air of Changchun, the northeast of China. *Atmospheric Environment*, 34, 4459-4466.
- Mohamed, M.F., D. Kang, and V.P. Aneja (2002) Volatile organic compounds in some urban locations in United States. *Chemosphere*, 47, 863-882.
- Na, K. and Y.P. Kim (2001) Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 35, 2603-2614.
- Na, K., Y.P. Kim, K. Moon, I. Moon, and K. Fung (2001) Concentration of volatile organic compounds in an industrial area of Korea. *Atmospheric Environment*, 35, 2747-2756.
- Tran, N.K., S.M. Steinberg, and B.J. Johnson (2000) Volatile aromatic hydrocarbons and dicarboxylic acid concentration in air at an urban site in the southwestern US. *Atmospheric Environment*, 34, 1845-1852.
- Rappengluck, B. and P. Fabian (1999) Nonmethane hydrocarbons (NMHC) in Greater Munich Area/Germany, *Atmospheric Environment*, 33, 3843-3857.
- Singh, H.B., L. Salas, W. Viezee, B. Sitton, and R. Fer (1992) Measurement of volatile organic chemicals at selected sites in California, *Atmospheric Environment*, 26A, 2929-2946.
- Uchiyama, S., M. Asai, and S. Hasegawa (1999) A sensitive diffusion sampler for the determination of Volatile organic compounds in ambient air, *Atmospheric Environment*, 33, 1913-1920.
- Yamamoto, N., H. Okayasu, S. Murayama, S. Mori, K. Hunahashi, and K. Suzuki (2000) Measurement of volatile organic compounds in the urban atmosphere of Yokohama, Japan, by automated gas chromatographic system. *Atmospheric Environment*, 34, 4441-4446.