

# 국내 대기 중 독성 휘발성 유기화합물의 오염 특성 (II) - 계절 및 지역적 변동

백성옥\*, 김배갑, 박상곤<sup>1</sup>

영남대학교 토목도시환경공학부 대기환경연구실, <sup>1</sup>혜천대학 환경관리과

## Characteristics of Atmospheric Concentrations of Toxic Volatile Organic Compounds in Korea (II) - Seasonal and Locational Variations

Sung-Ok Baek\*, Bae-Kap Kim and Sang-Kon Park<sup>1</sup>

*School of Civil, Urban, and Environ. Eng., Yeungnam University, Kyungsan 712-749, Korea*

*<sup>1</sup>Dept. of Environmental Eng., Heycheon College, Daejeon, Korea*

### ABSTRACT

This study was designed to investigate the characteristics of atmospheric concentrations of toxic volatile organic compounds (VOCs) in Korea. Target compounds included 1, 3-butadiene, aromatics such as BTEX, and a number of carbonyl compounds. In this paper, as the second part of the study, the seasonal and locational concentrations of atmospheric VOCs were evaluated. Sampling was conducted seasonally at seven sampling sites, each of them representing a large urban area (commercial and residential), a small urban area (commercial and residential), an industrial area (a site within the complex and a residential), and a background place in Korea. In general, higher concentrations were found in the petro-chemical industrial site than other sites, while VOCs measured in commercial (heavy-traffic) sites were higher than residential sites. Seasonality of VOCs concentrations were not so much clear as other combustion related pollutants such as sulfur dioxide, indicating that the VOCs are emitted from a variety of sources, not only vehicle exhaust and point sources but fugitive emissions. Except the industrial site, the concentrations of VOCs measured in this study do not reveal any serious pollution status, since the levels did not exceed any existing ambient standards in the U.K. and/or Japan. However, the increasing number of petrol-powered vehicles and the rapid industrialization in Korea may result in the increased levels of VOCs concentrations in many large urban areas in the near future, if there is no appropriate programme implemented for the control of these compounds.

**Key words :** VOCs, Carbonyls, Air Pollution, Benzene, 1, 3-Butadiene, BTEX

### 서 론

\* To whom correspondence should be addressed.  
Tel: 82-53-810-2544, E-mail: sobaek@yu.ac.kr

대기오염물질은 크게 나누어 기준성 물질과 비  
기준성 물질로 구분된다. 대부분의 국가에서 보건

학적 위해성은 인정되나 아직 적절한 대기환경기준을 설정하지 못한 오염물질들은 별도 규정하여 관리하고 있다. 미국의 경우 소위 유해성 대기오염물질 (hazardous air pollutants)로 189종의 물질들을 등재하고 있으며, 우리나라의 경우도 특정유해물질로 20여종의 물질들을 법적으로 규정하고 있다. 이들 유해성 오염물질들은 공통적으로 발암성, 돌연변이성 등과 같은 유전독성 (genetic toxicity)을 유발할 가능성이 높은 물질들이며, 대부분이 유기물질이다 (Patrick, 1994).

대기 중 휘발성 유기화합물 (volatile organic compounds, 이하 VOCs)의 환경보건학적 중요성은 일반적으로 두 가지 측면으로 요약할 수 있다. 첫째는 방향족 탄화수소나 할로겐화 탄화수소류와 같이 그 자체로서 직접적으로 인체에 유해한 측면과, 둘째는 방향족 탄화수소류 (특히 올레핀계)와 같이 그 자체로는 인체에 대한 직접적인 유해성은 크지 않으나 대기 중에서 질소산화물의 광분해 반응에 관여하여 이차적으로 오존과 aldehyde류와 같은 산화성 물질의 생성을 유발하는 소위 광화학 스모그의 전구물질 (precursors)로서의 역할을 들 수 있다.

이들 VOCs는 그 종류와 발생원이 복잡 다양할 뿐만 아니라 측정 및 분석방법에 내재된 어려움으로 인하여 아황산가스나 분진과 같은 다른 일반적인 대기오염물질에 비해 여러 가지 측면에서 적절한 관리가 힘든 항목으로 인식되어 왔다. 그러나 최근의 VOCs 관리에 대한 국제적 추세는 대기 환경 중에 존재하는 극미량 유기물질의 시료채취와 분석기법의 급속한 발달에 힘입어 VOCs 개별물질들에 대한 조사가 권장되고 있는 상황이다. 더욱이 우리나라의 경우 최근에 그 수가 급속히 증가한 자동차와 생활환경의 급격한 변화 등으로 인하여 특히 도시지역에서의 VOCs와 질소산화물 등의 농도는 각종 연료정책에도 불구하고 여전히 증가하고 있으며 향후 그 양상은 더욱 심화될 것으로 예상된다.

본 연구에서는 현재 환경부에서 추진하고 있는 특정 유해 대기오염물질에 대한 국가 측정망 설치를 위한 기초자료를 확보하기 위하여 오염상황이 서로 다른 양상으로 나타날 것으로 기대되는 국내의 다양한 지역 (대도시, 중소도시, 공단지역, 배경지역 등)을 선정하여 환경보건학적 중요성이 높은 benzene, toluene, formaldehyde 등 주요 휘발성 유

기물질의 농도를 계절별로 측정하여 그 농도 분포 양상을 평가하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 시료채취 장소

조사 대상 지점은 Table 1에 나타낸 바와 같이 국내 실정을 잘 대변할 것으로 판단되는 대도시, 중소도시, 산업단지, 배경지역 등 VOCs 오염 정도가 서로 다를 것으로 예상되는 다양한 측정 지점 7개소를 선정하였다. 측정 지점 선정 시 기본적으로 다른 조사지역과 거리상 서로 적절히 떨어진 지점을 선정하였으며, 가급적 측정 목적에 적합한 지역 대표성이 있는 지점을 선정하고자 하였다. 또한 가능한 장애물로 막히지 않은 개방된 지점으로서 인근지역에서 주요 기상자료 (날씨, 풍향, 풍속, 온도, 습도 등)를 용이하게 획득할 수 있으며, 필요시 전원공급이 가능한 지점 및 측정 인력의 접근이 용이한 지점을 조사 대상 지점으로 선정하였다.

### 2. 시료채취 기간

VOCs 시료채취를 위한 측정시기는 년 중 4계절에 대하여 실시하였다. VOCs 시료의 측정 회수는 지점별로 동일 장소에서 1일 3회 및 3일 연속 측정을 원칙으로 하여 매 분기마다 하루 중 오전 시간대를 7시~10시, 오후 시간대를 1시~4시, 저녁

**Table 1.** Summary of sampling locations and surrounding areas

Site	Area	Location	Address
A	Large urban	Commercial	Yeoksam-dong, Seoul City
B	Large urban	Residential	Apkujeong-dong, Seoul City
C	Small urban	Commercial	Chungang-dong, Kyungsan City
D	Small urban	Residential	Oksan-dong, Kyungsan City
E	Industrial	Industrial	Petrochemical industrial complex, Ulsan City
F	Industrial	Residential	Onsan, Ulsan City
G	Rural background	Remote-rural	Cheonsong, Geoyngsangbuk-do

**Table 2.** Sampling periods and weather conditions

Season	Period	Weather	Temp.	R.H.
Winter	2000. 1. 25 ~ 2. 2	clear	-12 ~ 5°C	23 ~ 59%
Spring	2000. 4. 17 ~ 4. 30	clear/cloudy	11 ~ 20°C	30 ~ 68%
Summer	2000. 7. 18 ~ 7. 24	clear	28 ~ 32°C	39 ~ 72%
Autumn	2000. 10. 20 ~ 10. 26	clear	8 ~ 23°C	30 ~ 80%

시간대를 6시~9시로 구분하고, 각 시간대별로 최소 2시간의 시료를 채취하였다. 계절별 측정기간 및 측정 당시의 기상상태는 Table 2에 나타내었다.

### 3. 시료채취 및 분석방법

VOCs 현장시료는 0.6×9cm 스테인레스 스틸 흡착관에 극성이 다른 3종류의 흡착제를 충전하여 사용하였다. 모든 흡착관은 시료를 채취하기 직전에 앞서 언급한 전처리 과정을 통하여 불순물을 깨끗하게 탈착시킨 후 운송 중의 최소한의 인위적인 오염을 막기 위해서 최종적으로 50 ml vial에 Swagelock 마개를 씌워 취급하였다. 공기 시료는 휴대용 미량 펌프를 이용하여 약 50~60 ml/min의 유량으로 2~3시간 동안 측정 당일 기준 각 3회 채취하였으며 시료 당 채취된 공기량은 10 리터가 초과되지 않도록 하였다.

한편, carbonyl 화합물의 측정을 위해 DNPH-Silica 카트리지 (Waters Associates, USA)와 유량 조절장치가 부착된 진공펌프를 사용하여 1.5 m의 높이에서 1.0 L/min의 유량으로 약 2시간 동안 공기를 채취하였다. 이때 오존에 의한 방해물을 제거하기 위해 테플론 튜브에 KI 결정을 채운 오존 scrubber를 DNPH-Silica 카트리지 앞에 장착하여 시료를 채취하였으며, 채취된 시료는 용출 전까지 냉장 보관하였다. 채취된 VOCs 시료는 열탈착 및 GC/MSD 방법으로 분석하였으며, carbonyl 시료는 용매 추출 후 HPLC 방법으로 분석하였다. 이상과 같은 시료채취 및 분석과정과 불확도 등 정도관리에 관한 상세한 내용은 별도의 논문에서 설명하였다 (백성욱 등, 2002).

## 결과 및 고찰

### 1. VOCs의 계절별 농도 분포

본 연구에서 측정된 주요 VOCs 및 carbonyl 화

합물의 전반적인 농도 자료의 분포양상은 Fig. 1에 일간 평균치의 크기 순으로 대수확률분포로서 나타내었다. 한편, 각 측정지점별 측정 결과의 요약된 내용은 다시 계절별로 구분하여 Table 3-6에 나누어 나타내었다. 이들 표에서 나타낸 바와 같이 검출한계 이하의 자료에 대해서는 전체 평균치 계산에 있어서 편의상 검출한계의 절반 값을 대입하여 통계처리에 이용하였다. Carbonyl 화합물의 경우 주 대상물질인 formaldehyde와 acetaldehyde, 그리고 acetone 등의 경우 검출한계 이하로 나타난 값이 하나도 없었으며, 기타 출현 빈도가 낮은 나머지 화합물들은 이들 Table에 수록하지 않았다.

측정 대상물질의 농도는 지점에 따라 매우 다양한 분포로 나타났으며, 이들의 전반적인 농도 분포는 울산 석유화학단지 지점에서 가장 높은 농도를 나타내었다. 한편, 계절별 농도 변화는 특징적인 유형을 찾아보기 힘든 양상으로 나타나 VOCs의 경우 난방연료 사용에 밀접한 아황산가스나 다른 연소관련 오염물질의 계절변동 양상과는 판이한 오염패턴을 갖는 것으로 파악된다.

측정된 10여 종의 VOCs 중 가장 농도가 높은 항목으로는 toluene으로 나타났으며, 다음으로 xylenes인 것으로 나타났다. 환경학적 관심사가 높은 benzene과 ethylbenzene을 포함하는 4종의 방향족 화합물, 소위 BTEX의 경우 배경 지점으로 선정된 청송 주왕산 지점을 제외하고는 측정 전 지점에서 모두 검출되어 이들 물질들은 인위적 활동이 밀집된 대기환경에서는 그 출현 빈도가 높은 물질들인 것으로 조사되었다. 석유화학공단의 경우 BTEX 이외에도 chloroform과 styrene의 농도가 타지역에 비해 높은 농도로 관측되었으며, 이들 물질들은 자동차 배기가스 등과 같은 연소 관련 VOCs와는 거리가 멀다는 점에서 인근 공장에서의 제조공정상 누출로 인한 비산배출 (fugitive emission)의 영향이라고 사료된다.

Benzene보다 단위 발암위해도가 높으며, 도시지

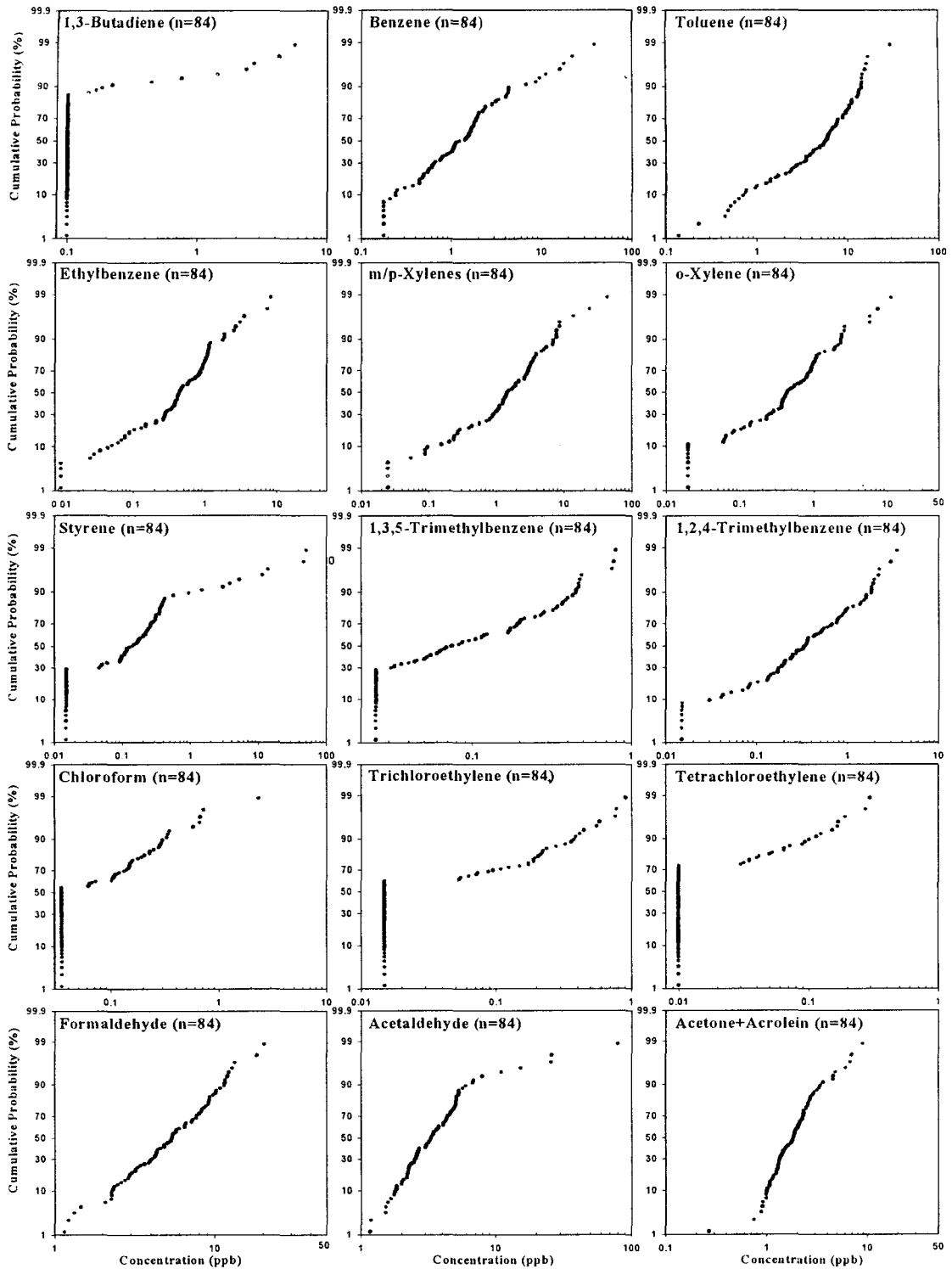


Fig. 1. Overall distributions of VOCs concentrations measured in this study.

**Table 3.** Summary of concentrations (ppb) of VOCs measured in a large urban area (Seoul)

VOCs	Season		Winter		Spring		Summer		Fall		Annual mean	
	Site A <sup>a)</sup>	Site B <sup>b)</sup>	Site A	Site B	Site A	Site B	Site A	Site B	Site A	Site B	Site A	Site B
1, 3-Butadiene	0.13	N.D. <sup>c)</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.12	N.D.	0.11	N.D.		
Chloroform	0.04	N.D.	0.17	0.16	N.D.	N.D.	0.08	0.40	0.08	0.16		
Benzene	3.94	1.83	1.22	1.26	1.39	0.45	2.09	1.24	2.16	1.20		
Trichloroethylene	0.03	N.D.	0.32	0.15	N.D.	N.D.	0.08	0.59	0.11	0.19		
Toluene	9.89	5.26	10.07	6.53	10.38	7.56	9.38	11.72	9.93	7.77		
Tetrachloroethylene	0.15	0.03	0.13	0.02	N.D.	N.D.	0.14	0.06	0.11	0.03		
Ethylbenzene	0.91	0.31	0.76	0.38	1.42	1.00	1.73	1.26	1.20	0.74		
<i>m/p</i> -Xylenes	3.21	0.88	2.42	1.07	4.37	5.67	5.57	3.69	3.89	2.83		
<i>o</i> -Xylene	1.07	0.28	0.62	0.29	1.64	1.89	1.69	1.21	1.26	0.92		
Styrene	0.28	0.13	0.12	0.03	0.32	0.05	0.27	0.54	0.25	0.19		
1, 3, 5-Trimethylbenzene	0.38	0.05	0.08	N.D.	0.54	0.04	0.53	0.42	0.38	0.13		
1, 2, 4-Trimethylbenzene	1.82	0.30	0.34	0.15	2.47	0.34	2.09	1.31	1.68	0.53		
Formaldehyde	11.90	2.47	6.47	5.43	8.34	4.91	6.55	3.43	8.32	4.06		
Acetaldehyde	4.79	2.17	2.68	2.82	3.29	2.89	2.77	2.09	3.38	2.49		
Acetone + Acrolein	7.52	0.78	2.14	1.89	2.09	3.12	3.22	2.78	3.74	2.14		

<sup>a)</sup> Site A was located at a roadside in a commercial area.

<sup>b)</sup> Site B was located at a small park in a residential area.

<sup>c)</sup> N.D. indicates data less than a method detection limit.

**Table 4.** Summary of concentrations (ppb) of VOCs measured in a small urban area (Kyungsan)

VOCs	Season		Winter		Spring		Summer		Fall		Annual mean	
	Site C <sup>a)</sup>	Site D <sup>b)</sup>	Site C	Site D	Site C	Site D	Site C	Site D	Site C	Site D	Site C	Site D
1, 3-Butadiene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.16	N.D.	0.11	N.D.		
Chloroform	0.05	0.07	0.11	N.D.	N.D.	N.D.	0.33	0.18	0.13	0.08		
Benzene	1.85	0.97	1.44	0.79	4.11	0.29	2.31	1.45	2.43	0.88		
Trichloroethylene	0.03	0.03	0.05	0.04	N.D.	0.09	0.31	0.33	0.10	0.12		
Toluene	4.50	2.83	4.02	4.00	7.39	3.50	12.78	9.46	7.18	4.95		
Tetrachloroethylene	0.02	0.02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.03	0.05	0.02	0.02		
Ethylbenzene	0.42	0.24	0.37	0.22	0.55	0.14	1.07	0.86	0.60	0.36		
<i>m/p</i> -Xylenes	1.48	0.77	1.19	0.57	2.33	0.43	3.20	2.42	2.05	1.05		
<i>o</i> -Xylene	0.46	0.23	0.35	0.17	0.78	0.11	1.01	0.73	0.65	0.31		
Styrene	0.13	0.12	0.08	N.D.	0.19	N.D.	0.35	0.31	0.19	0.12		
1, 3, 5-Trimethylbenzene	0.19	0.04	0.12	0.03	0.19	N.D.	0.39	0.33	0.22	0.11		
1, 2, 4-Trimethylbenzene	0.87	0.24	0.46	0.10	0.78	0.05	1.27	0.82	0.84	0.30		
Formaldehyde	12.04	8.63	5.01	3.69	9.79	5.89	6.87	4.27	8.43	5.62		
Acetaldehyde	5.03	3.97	2.52	3.15	4.33	3.58	4.04	2.93	3.98	3.41		
Acetone + Acrolein	2.08	1.84	1.14	1.34	1.81	1.97	3.29	2.21	4.60	4.34		

<sup>a)</sup> Site C was located at a roadside in a commercial area.

<sup>b)</sup> Site D was located at a house loof in a residential area.

역의 경우 주로 자동차 배출가스가 주된 발생원으로 알려진 1, 3-butadiene은 7개소의 측정 지점 중 서울지역과 경산시의 도로변과 울산지역의 석유화학산단 내에서만 낮은 농도수준으로 검출되었다.

특히 석유화학산단 내의 1, 3-butadiene 농도는 겨울철과 봄철 각각 3.2 ppb와 2.4 ppb로 도시지역의 도로변 농도(약 0.1 ppb 수준)보다 높게 나타났으며, 이러한 현상은 자동차 통행량이 적음에도 불구하고

**Table 5.** Summary of concentrations (ppb) of VOCs measured in an industrial area (Ulsan)

VOCs	Season		Winter		Spring		Summer		Fall		Annual mean	
	Site E <sup>a)</sup>	Site F <sup>b)</sup>	Site E	Site F	Site E	Site F	Site E	Site F	Site E	Site F	Site E	Site F
1, 3-Butadiene	3.19	N.D.	2.40	N.D.	N.D.	N.D.	0.44	N.D.	1.53	N.D.		
Chloroform	1.04	0.13	N.D.	N.D.	0.48	N.D.	0.13	0.08	0.42	0.07		
Benzene	21.75	2.79	9.77	0.60	7.73	0.25	6.60	1.61	11.46	1.31		
Trichloroethylene	0.53	0.31	0.10	0.04	0.06	N.D.	0.03	0.05	0.18	0.10		
Toluene	16.25	9.33	10.45	4.80	9.59	3.78	4.06	2.91	10.09	5.20		
Tetrachloroethylene	0.06	0.10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	0.03		
Ethylbenzene	3.65	0.59	2.33	0.51	3.24	0.50	0.39	0.38	2.40	0.49		
<i>m/p</i> -Xylenes	19.02	1.80	4.74	1.61	10.78	1.45	8.21	1.20	10.69	1.51		
<i>o</i> -Xylene	4.86	0.56	1.79	0.48	6.36	0.44	0.53	0.38	3.39	0.46		
Styrene	20.09	0.27	20.22	0.07	5.82	0.08	0.23	0.22	11.59	0.16		
1, 3, 5-Trimethylbenzene	0.21	0.13	0.06	N.D.	0.29	0.03	0.12	0.21	0.17	0.10		
1, 2, 4-Trimethylbenzene	0.95	0.65	0.22	0.20	0.62	0.22	0.30	0.42	0.52	0.37		
Formaldehyde	9.42	9.61	5.29	3.44	13.82	5.58	3.11	2.77	7.91	5.35		
Acetaldehyde	30.49	5.03	12.03	2.29	14.02	8.21	6.35	1.89	15.72	4.35		
Acetone + Acrolein	1.68	2.28	1.80	1.06	1.63	1.42	2.17	1.57	1.82	4.19		

<sup>a)</sup> Site E was located at the Ulsan petrochemical industrial complex.

<sup>b)</sup> Site F was located at a sub-urban residential area near the industrial complex.

**Table 6.** Summary of concentrations (ppb) of VOCs measured in a background area (Chungsong)

VOCs	Season					Annual mean
	Winter	Spring	Summer	Fall		
1, 3-Butadiene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Chloroform	0.07	N.D.	N.D.	0.20	0.08	
Benzene	0.56	0.27	0.32	0.52	0.42	
Trichloroethylene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Toluene	1.11	0.54	0.76	0.75	0.79	
Tetrachloroethylene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Ethylbenzene	0.04	0.03	0.01	0.09	0.04	
<i>m/p</i> -Xylenes	0.14	0.07	0.07	0.21	0.12	
<i>o</i> -Xylene	0.04	N.D.	N.D.	0.08	0.04	
Styrene	0.03	N.D.	N.D.	0.07	0.03	
1, 3, 5-Trimethylbenzene	N.D.	N.D.	N.D.	0.07	0.04	
1, 2, 4-Trimethylbenzene	0.05	N.D.	0.10	0.11	0.07	
Formaldehyde	8.49	2.70	3.79	1.34	4.08	
Acetaldehyde	2.90	3.11	2.33	1.65	2.50	
Acetone + Acrolein	2.05	2.83	1.27	1.46	4.55	

하고 공단 주변에 이들 성분을 취급하는 관련 공정으로부터의 배출에 영향을 받은 것으로 판단된다. 또한, 다른 VOCs와는 달리 1, 3, 5-trimethylbenzene과 1, 2, 4-trimethylbenzene의 경우에는 거

울철과 봄철 울산의 석유화학산단 내에서보다 오히려 서울의 도로변 지점에서의 농도가 높게 나타난 것으로 조사되었으며, 이것은 주로 가솔린 차량의 휘발유첨가제로 가장 많이 사용되고 있는 이들 성분의 상당한 기여분에 의한 것으로 추정된다 (Sing *et al.*, 1992).

Chloroform, trichloroethylene 및 tetrachloroethylene과 같은 할로젠화 탄화수소는 모든 측정지점에서 검출한계 이하이거나 1 ppb 이하의 아주 낮은 농도로 나타났으며 이러한 현상으로 미루어 볼 때 아직 할로젠화 탄화수소의 경우 국내 대기환경에서의 오염 정도는 그다지 심하지 않은 것으로 보인다. 그러나 이들 물질들은 실외환경에서보다는 유기용제 등을 사용하는 작업환경 혹은 세탁소와 같은 기타 실내환경에서 더 높은 농도로 나타날 수 있으므로 (日本大氣環境學會, 1997) 만약 향후 환경기준 설정을 고려한다고 할 경우 실내 및 실외 환경에서의 일반인의 노출 특성을 반영하여야 할 것으로 사료된다.

본 연구에서 측정된 10여종의 carbonyl 화합물의 경우 역시 동고하저 혹은 하저동고와 같은 뚜렷한 계절변동 특징을 찾아보기 힘든 불규칙적인 양상으로 나타났다. 이러한 이유는 이들 물질들이 자동차 배기가스와 같은 직접 배출원에서 배출되는 일

차 오염물질인 동시에 대기 중에서 광화학 반응을 통해서 생성되는 이차 오염물질이기도 하다는 점과 연관지을 수도 있다. Carbonyl 화합물 중 일반적으로 가장 높은 농도로 나타난 물질은 formaldehyde인 것으로 나타났으며, 다음으로 acetaldehyde, acetone의 순으로 나타났다. 이들 3개 물질 이외에 다른 종류의 carbonyl 화합물은 매우 낮은 농도로 검출되어 아직은 환경상의 오염 정도가 심하지는 않은 것으로 나타났다.

## 2. 시료채취 지점별 VOCs 농도 분포 비교

1,3-Butadiene의 경우 서울과 경산의 주택가, 울산 산단 배후지역 및 배경지역 모두에서 검출한계 이하로 나타난 반면, 서울과 경산의 도로변 지점에서는 0.1 ppb 수준의 낮은 농도로 나타났으며 울산의 석유화학산단 내에서는 겨울철과 봄철에 1 ppb를 초과하는 비교적 높은 농도 수준으로 검출되었다. 또한 지역적으로 서울의 도로변보다 울산 산단 내에서 1,3-butadiene의 농도가 더 높게 나타난 것은 앞서 설명한 바와 같이 산단 내의 이들 성분과 관련된 특정 배출원에 의한 영향인 것으로 사료된다.

Chloroform의 경우 측정 지점별 농도 분포 양상은 전반적으로 모든 측정 지점에 대해서 1 ppb 이하의 낮은 수준으로 조사되었으며, 겨울철 울산 공단지역에서 가장 높은 농도가 관측되었다. 따라서 실외환경에서의 chloroform 농도는 산단지역을 제외하고는 거의 배경농도 수준에 가까운 상태임을 알 수 있었다.

환경학적 중요성이 큰 VOCs 중의 하나인 benzene의 경우 예상한 바와 같이 울산 석유화학산단에서 가장 높은 농도(6~22 ppb)를 나타내었으며, 주로 주택가나 배후지역, 배경지역보다는 자동차 배기가스의 영향을 많이 받는 도로변 측정 지점에서의 benzene의 농도가 더 높게 나타난 것으로 조사되었다. 공단지역을 제외한 타지역의 농도는 대체로 5 ppb 이의 수준으로 나타났다. 한편, trichloroethylene의 농도 역시 chloroform의 경우와 유사하게 대부분 검출한계 이하로 나타나거나 1 ppb 이하의 낮은 농도로 검출되었으며, 겨울철 울산석유화학산단 지역과 배후지역의 농도가 타측정 지점에 비해 비교적 높게 나타났다. 그러나 배경지점으로

선정된 청송에서는 검출되지 않았다.

유기용제로서 그 사용량이 가장 많은 것으로 알려진 toluene과 xylenes 등이 BTEX 계통의 화합물 중에서 가장 높은 농도를 보였으며 역시 울산 산단 내에서 가장 높은 농도로 나타났다. 또한 tetra-chloroethylene의 각 지점별 농도는 trichloroethylene의 경우와 유사하게 검출한계 이하 또는 0.2 ppb 이하의 매우 낮은 수준으로 조사되었다. toluene, xylenes, ethylbenzene 등은 자동차 배기가스의 영향으로 인하여 도시지역에서는 도로변 지점이 주택가 지점에 비하여 높은 수준으로 조사되었다.

xylenes과 styrene의 농도는 울산 산단지역에서 가장 높게 나타났으며, 반면에 자동차 배기가스의 영향을 많이 받는 trimethylbenzene류는 공단지역이 아닌 서울 테헤란 측정 지점에서 가장 높게 나타나 교통량에 따른 이들 물질의 오염 정도와의 관련성을 간접적으로 입증하고 있다. 특히, styrene은 겨울철과 봄철 울산의 석유화학산단 내를 제외하고는 0.4 ppb 이하의 아주 낮은 농도로 검출되었다. BTEX 및 styrene의 농도가 울산의 산단지역에서 특징적으로 높게 나타난 현상으로 미루어 볼 때 이들 성분과 관련된 산업공정상 배출원의 영향을 받은 것으로 판단된다.

Formaldehyde와 acetaldehyde 및 acetone 등 주요 carbonyl 화합물에 대한 측정 지점별 농도 분포 양상을 검토한 결과, 전반적으로 울산산단 지역에서 높은 농도로 나타났으며, 울산과 배경지역을 제외한 타지역에 대해서는 대체로 유사한 농도 수준을 나타내어 지역 간의 뚜렷한 농도 차이는 보이지 않았다. Carbonyl 화합물(특히 포름알데히드)의 계절별 농도 분포에서 특이한 점은 겨울철과 여름철의 농도가 타 계절에 비하여 약 1.5~2배 정도 높게 나타나고 있다는 점이다. 이는 이들 물질이 연소원에서 배출되는 일차 오염물질인 동시에 대기 중에서의 광화학적 반응을 통하여 생성되는 이차 생성오염물질이기도 하다는 점과 연관지을 수 있다(Zhang et al., 1994).

## 3. VOCs의 하루 중 농도 변화 비교

각 측정 대상물질의 하루 중 농도 변화 양상은 계절별 측정 기간 및 측정 자료의 수가 제한된 점

으로 미루어 볼 때 일관성있는 해석은 현재로서는 어려운 실정이나 몇몇 특징적인 사항은 다음과 같다. 서울지역의 도로변은 계절에 상관없이 모두 차량 통행이 많은 오전과 저녁 시간대에 농도가 상승하며, 차량 통행량이 그리 많지 않은 울산의공단지역 내에서는 일반적으로 복사성 역전으로 인한 혼합고도가 낮아지고 대기가 안정되는 저녁시간대에 가장 높은 농도를 나타내었다. 한편, trimethylbenzene류에 대한 각 측정 지점별 농도 분포 양상은 앞서 설명한 바와 같이 울산 산단지역보다 서울의 도로변에서 가장 높은 농도 분포를 보였으며 이러한 현상은 자동차 배기가스의 기원으로 추정되며 특히 이 측정 지점은 상시적으로 많은 교통량이 운행되고 있어 하루 중 농도 변화에도 큰 폭의 변동은 없었다. 겨울철 울산 석유화학산단에서 formaldehyde와 acetaldehyde의 저녁시간대 농도가 매우 높게 나타난 현상은 대기안정도 등 기상요인과 함께 주변공단의 배출원의 직접적인 영향을 받은 것으로 판단된다.

#### 4. 국내·외 기존 측정결과와의 비교 평가

본 연구에서는 연간 측정된 자료를 토대로 국내·외 자료와의 비교·평가를 위해 최근 10년 이내에 국내·외에서의 대기환경을 대상으로 수행된 VOCs 및 carbonyl 화합물의 측정 사례를 환경분야의 국내·외 유명학술지에 보고된 논문을 대상으로 조사하였다. 대다수의 국내 측정 사례에서는 VOCs의 시료채취를 위해 전반적으로 흡착판법과 canister를 이용한 용기채취법을 사용하였으며 VOCs 분석은 주로 GC/FID와 GC/MSD를 이용하여 수행한 것으로 조사되었다. 측정 대상물질의 선정에 있어서는 환경학적으로 관심이 높은 benzene이 가장 많았으며, 할로젠화 VOCs의 경우는 국내에서의 측정 사례가 상대적으로 미약한 실정이었다.

본 연구의 측정 결과와 타 측정 지점간의 농도 비교 분석에 의하면 1,3-butadiene의 경우 나광삼 등(1998) 및 김용표 등(1999)이 울산 시내에서 1997년(1.2 ppb)과 1998년(0.4 ppb) 여름철에 2회, 석유화학공단내에서 1997년 여름철에 1회(0.1~4.1 ppb)에 걸쳐 측정한 사례와 비교해 볼 수 있다.

이와 같은 연구 결과를 실제로 본 연구에서의 울산 산단 내 겨울철(1.5~5.7 ppb)과 봄철(0.08~4.3

ppb)의 측정 결과와는 계절이 달라 직접적으로 비교하기는 어려울 것으로 판단되나, 본 연구에서 지금까지 측정된 결과는 대체로 나광삼 등(1998)의 여름철 농도와 비슷한 수준으로 나타났다.

또한 서울의 주택가에서 측정한 겨울철과 봄철의 BTEX 성분의 농도 측정 결과는 나광삼 등(1999)이 서울에서 측정한 연간 측정 농도 결과와 대체로 유사한 수준으로 조사되었다. 그리고 본 조사연구의 배경지역으로 선정된 청송에서의 BTEX를 포함한 styrene, 1,3,5-trimethylbenzene 및 1,2,4-trimethylbenzene의 농도 측정결과는 홍민선 등(1999)이 마니산을 비롯한 서울의 일부 교외지역에서 측정한 농도 결과보다 비교적 낮게 나타난 것으로 조사되었다.

한편, 국외의 VOCs 농도 측정 결과를 살펴보면, BTEX에 관한 자료는 매우 많은 반면, 최근에 영국을 위주로 관심을 끌기 시작한 1,3-butadiene에 관한 자료는 그리 많지 않다. 이에 대한 이유는 대체로 두 가지로 요약된다. 첫째는 이 물질이 영국의 경우 무연 휘발유 공급에 따라 영국내 정유업자들이 옥탄가를 높이는 하나의 방편으로 휘발유 중의 올레핀계 화합물에 대한 함량을 증가시킨 적이 있었는데, 그 결과로 배기가스 중 1,3-butadiene이 새로이 합성되어 배출되는 예기치 않았던 새로운 환경문제를 유발한 적이 있다(UK DOE, 1994), 그러나 나라마다 휘발유의 조성이 조금씩 다른 관계로 오염 상황이 다르게 나타날 수 있다. 또 다른 하나의 이유는 이 물질은 반응성이 높고 휘발성도 강하여 BTEX 등에 비해 상대적으로 측정이 어려운 물질이라는 점이다.

Benzene과 1,3-butadiene에 관한 신뢰성 있는 자료로는 호주 시드니에서 이들 두 물질을 대상으로 집중적인 조사를 벌인 사례 연구(Duffy *et al.*, 1997)를 들 수 있다. 본 연구에서 측정한 농도 자료는 울산 석유화학산단을 제외한 일반 대도시의 경우 시드니의 1,3-butadiene 농도보다는 낮게 나타났으므로 아직은 국내 도시지역의 경우 1,3-butadiene의 농도는 우려할 만한 오염 양상을 보이지는 않은 것으로 판단된다. Benzene의 경우는 울산 석유화학산단을 제외하고는 대체로 국외의 도시지역 측정 결과와 유사한 농도 수준으로 나타났으며, toluene이나 xylenes과 같은 비교적 어디에서나 검출되는 물질들의 농도 역시 외국의 도시지역



농도와 유사한 수준으로 나타났다 (Evans *et al.*, 1992; Singh *et al.*, 1992; Leung and Harrison, 1999). 따라서 울산 산단 지역의 경우 VOCs 오염도는 의외로 심각한 수준이라고 판단되며 이에 따른 적절한 조치를 취해야 할 것으로 사료된다.

겨울철 서울 주택가에서 측정된 formaldehyde 농도 (10.2~13.4 ppb)와 acetaldehyde의 농도 (4.1~6.0 ppb)는 이용근 등 (1995)이 서울지역에서 측정된 formaldehyde (6.0~14.0 ppb) 및 acetaldehyde (3.0~8.0 ppb) 농도 결과와 대체적으로 비슷한 수준으로 나타났다. 울산의 석유화학산단을 제외한 다른 지점의 측정 결과들은 전반적으로 황윤정 등 (1996)과 송희봉 등 (1996)이 대구지역의 광범위한 공중이용시설을 대상으로 4계절에 걸쳐 실내 및 실외에서 측정된 결과와도 대체로 유사한 분포를 보이는 것으로 나타났다. 그러나 다른 연구자들에 의해 보고된 VOCs 및 carbonyl 화합물의 측정 결과와 본 연구 결과와의 비교에 있어서 측정 시간과 장소, 방법 등 많은 요인이 복합적으로 영향을 줄 수 있으므로 이들 자료의 비교 해석에 있어 특별한 주의가 있어야 할 것으로 사료된다.

**5. 영국, 일본 및 WHO의 환경기준과의 비교**

본 조사연구의 분석 대상물질의 농도 측정 결과를 비교·분석하기 위해서 WHO의 권고기준 (WHO, 1990) 및 일부 선진국에서 설정하고 있는 VOCs 측정항목별 환경기준 (UK DOE, 1994; 日本大氣環境學會, 1997)을 요약하여 Table 7에 나타내었다. 1, 3-butadiene의 경우 울산 석유화학단지 내에서 측정된 농도 결과가 겨울철과 봄철 각각 3.2 ppb와 2.4 ppb로 나타나 영국의 연평균 대기환경기준인 1 ppb와 비교할 경우 대략 2~3배 정도 초과하는 수준임을 알 수 있었다. 한편, benzene의 각 측정 지점별 농도와 측정 당시 시점의 영국 대기환경기준인 연평균 5 ppb와 비교할 경우 울산 산단 내에서의 겨울철 및 봄철의 농도는 대략 기준치의 4배와 2배 정도 초과하는 것으로, 여름철과 가을철은 약 1.5 배 정도 초과하는 것으로 조사되었다. 그러나 울산을 제외한 모든 측정지점에 대해서는 상기 대기환경기준을 초과하지 않는 것으로 조사되었다.

또한 trichloroethylene과 tetrachloroethylene의 농

**Table 7.** WHO guidelines and ambient air quality standards established in U.K. and Japan for selected VOCs

VOCs	Averaging time	WHO ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	U.K. (ppb)	Japan ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1, 3-Butadiene	1 year		1	
Benzene	1 year		5 (1)*	3
Trichloroethylene	1 year			200
Toluene	1 week 30 minues	260 1000		
Tetrachloroethylene	1 year 24 hours 30 minues			200 250 8000
Xylenes	24 hours 1 year	4800 870		
Styrene	1 week 30 minues	7 260		

\* Benzene standard of 1 ppb was recommended after 2002 year (UK DOE, 1994).

도는 모든 측정 지점에서 일본의 대기환경기준 34 ppb와 27 ppb를 초과하지 않는 매우 낮은 수준임을 알 수 있었다. 그러나 이들 물질의 경우 그 출현 특성이 실외환경보다는 실내환경에서 더 심각할 수 있으므로 향후 기준 설정에 있어서 이러한 환경 특성을 고려하여야 할 것으로 사료된다. Toluene의 경우도 모든 측정 지점에 대해 WHO 권고치인 주평균 63 ppb를 초과하는 지역은 없었으며, xylenes의 경우도 WHO 연평균 기준 (184 ppb)을 초과하는 지역이 없는 것으로 나타났다. 그러나 울산 석유화학공단의 경우 styrene의 대기환경 중의 농도는 WHO 주간 평균 기준인 1.5 ppb를 빈번히 초과하는 지역으로 나타났다.

우리나라의 경우 향후 VOCs 관련 항목에 대한 대기환경기준 설정을 고려한다면 이들 물질에 대한 환경기준을 이미 마련하고 있는 영국과 일본의 사례에 대한 충분한 연구가 필요하다고 사료된다. 환경독성학 및 환경역학 분야의 역사가 일천한 우리로서는 이미 그 유해성이 입증된 물질에 대하여 선진국의 접근 방향을 최대한 숙지하여 우리의 경우에 적절한 대안을 마련하는 것도 현실적으로는 효과적인 방안의 하나가 될 수 있다고 판단된다.

**결 론**

1. 본 연구에서 측정된 VOC 및 carbonyl 화합물

의 농도는 지역에 따라 매우 다양한 분포를 나타냈으며, 전반적인 농도 분포는 울산 석유화학공단 지역이 타 지역에 비해 높은 농도를 나타내었다. 한편, 계절별 농도 변화는 특징적인 유형을 찾아보기 힘든 양상으로 나타나 VOCs의 경우 난방 연료 사용에 밀접한 아황산가스나 다른 연소 관련 오염물질의 계절변동 양상과는 판이한 오염패턴을 갖는 것으로 파악되었다.

2. 측정된 10여 종의 VOCs 중 가장 농도가 높은 항목으로는 toluene으로 나타났으며, 다음으로 xylenes 계통 화합물인 것으로 나타났다. Benzene의 경우 울산 석유화학공단에서 가장 높은 농도를 나타내었으며, 주로 주택가나 배후지역, 배경지역보다는 자동차 배기가스의 영향을 많이 받는 도로변 측정 지점에서의 benzene의 농도가 더 높게 나타난 것으로 조사되었다. 한편, 1,3-butadiene은 7개소의 측정 지점 중 서울지역과 경산의 도로변 및 울산 석유화학공단 내에서만 검출되었다.

3. Chloroform, trichloroethylene 및 tetrachloroethylene과 같은 할로겐화 탄화수소는 모든 측정지점에서 검출한계 이하이거나 1ppb 이하의 아주 낮은 농도로 나타났다. 이러한 현상으로 미루어 보아 할로겐화 탄화수소의 경우 아직은 국내 대기환경에서의 오염 정도는 심하지 않은 것으로 보인다. 그러나 이들 물질들은 실외 환경에서보다는 작업장 환경이나 일반 실내 환경에서 더 높은 농도로 나타날 수 있는 물질들이므로 만약 향후 환경기준 설정을 고려한다고 할 경우 실내 및 실외 환경에서의 일반 대중의 노출 특성을 반영해야 할 것으로 사료된다.

4. Carbonyl 화합물의 농도 역시 계절 특징이 뚜렷하지는 않은 것으로 나타났다. Formaldehyde와 acetaldehyde의 계절별 농도 분포에서 특이한 점은 겨울철과 여름철의 농도가 타 계절에 비하여 약 1.5~2배 정도 높게 나타나고 있다는 점이다. 이는 이들 물질이 연소원에서 직접 배출되는 일차 생성 오염물질인 동시에 대기 중에서의 광화학반응을 통하여 생성되는 이차생성 물질이기도 하다는 점과 연관지을 수 있다.

5. 각 측정 대상물질의 하루 중 농도 변화 양상은 서울지역의 도로변은 계절에 상관없이 모두 차량의 통행이 많은 오전과 저녁시간대에 농도가 상승하며, 차량 통행량이 그리 많지 않은 울산의 공

단지역 내에서는 일반적으로 복사성 역전으로 인한 혼합고도가 낮아지고 대기가 안정되는 저녁시간대에 가장 높은 농도를 나타내었다.

6. 이상과 같은 결과를 종합해 볼 때 국내 도시 지역 및 공단 배후지역에서의 VOCs 오염 정도는 아직은 국내·외 타 도시와 비교해 볼 때 심각한 수준은 아니라고 판단된다. 그러나 석유화학공단 등 VOCs 오염도가 타 지점에 비해 높게 나타난 지점에 대해서는 중장기 대책으로서 지역환경기준 설정 등의 방안을 검토해 볼 필요성이 있다고 사료되며, 이와 아울러 대도시 및 공업지역 배후지점과 배경지점 등에서의 정기적이고도 지속적인 VOCs 측정을 통한 VOCs 오염도의 경향 분석을 위한 자료를 확보해 나가야 할 필요가 있다고 판단된다.

## 참 고 문 헌

- 김용표, 나광삼, 문길주. 울산공단지역의 휘발성 유기화합물 농도 : 1998년 6월 측정 결과, 한국대기환경학회 1999년도 춘계학술대회 논문집, 1999; 48-49.
- 나광삼, 김용표, 문길주. 서울 대기에서 방향족 탄화수소의 계절적 농도특성, 한국대기환경학회 1999년도 춘계학술대회 논문집, 1999; 214-215.
- 나광삼, 김용표, 김영성. 서울 대기 중에서 C<sub>2</sub>~C<sub>9</sub> 휘발성 유기화합물의 농도, 한국대기보전학회지, 1998; 14(2) : 95-105.
- 나광삼, 김용표, 진현철, 문길주. 울산 대기 중 입자상, 기체 상물질의 수용성 이온성분과 휘발성유기화합물의 농도, 한국대기보전학회지, 1998; 14(4) : 281-292.
- 백성욱, 김미현, 김배갑, 박상곤. 국내 대기 중 독성 휘발성 유기화합물의 오염 특성(I) - 측정방법론 평가, 한국환경독성학회지, 2002; 17(2) : 95-107.
- 송희봉, 민경섭, 홍성희, 김중우. 대구지역 공중이용시설의 실내·외 공기 중 기준성오염물질과 영향인자, 대한환경공학회지, 1996; 18(9) : 1027-1044.
- 이용근, 정태우. 액체크로마토그래프법에 의한 대기시료중 미량 알데히드류의 정량, 한국대기보전학회지, 1995; 11(4) : 339-349.
- 홍민선, 김순태, 허귀석. 여름철 휘발성 유기물질 배경농도 측정, 한국대기환경학회 1999년도 추계학술대회 논문집, 1999; 87-88.
- 황윤정, 박상곤, 백성욱. DNPH 카트리지와 HPLC를 이용한 대기 중 carbonyl 화합물의 농도 측정, 한국대기보전학회지, 1996; 12(2) : 199-209.
- 日本大氣環境學會. 最近の大氣環境行政に關する 資

- 料. 日本大氣環境學會誌 特輯號. 1997; 32 (4) : 17-78.
- Duffy BL and Nelson PF. Exposure to emission of 1,3-butadiene and benzene in the cabins of moving motor vehicles and buses in Sydney, Australia. *Atmos. Environ.* 1997; 31 (23) : 3877-3885.
- Evans GF, Lumpkin TA, Smith DL and Somerville MC. Measurements of VOCs from the TAMS network. *JAWMA*, 1992; 42 : 1319-1323.
- Patrick DR. *Toxic Air Pollution Handbook*. Van Norstrand Reinhold, New York. 1994; 287.
- Singh HB, Salas L, Viezee W, Sitton B and Ferek R. Measurement of volatile organic chemicals at selected sites in California, *Atmos. Environ.* 1996; 26A : 2929-2946.
- UK DOE. Expert Panel on air quality standards: Benzene, London, HMSO, 1994; 20.
- UK DOE. Expert Panel on air quality standards: 1,3-Butadiene, London, HMSO, 1994; 24.
- USEPA. Definition and procedure for the determination of the method detection limit, Code of Federal Leung PL and Harrison RM Roadside and in vehicle concentration of monoaromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.* 1999; 33: 191-204. Regulations, Part 136, Appendix B, 1990; 537.
- USEPA. Compendium method TO-17: Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes (2nd ed.), 1997; EPA/625/R-96/010b.
- WHO. Guidelines for Air Quality, WHO, Geneva, 2000; 190.
- Zhang J, He Q and Liyo PJ. Characteristics of aldehydes: concentrations, sources, and exposure for indoor and outdoor residential microenvironments. *Environ. Sci. Technol.* 1994; 28 : 146-152.