

## 서울지역에서의 VOCs 오염원 기여도 추정에 관한 연구 Estimation of Quantitative Source Contribution of VOCs in Seoul Area

봉춘근 · 윤중섭<sup>1)</sup> · 황인조<sup>2)</sup> · 김창녕<sup>3)</sup> · 김동술<sup>2)\*</sup>

경희대학교 산업협력기술연구원/환경연구센터, <sup>1)</sup>서울시 보건환경연구원

<sup>2)</sup>경희대학교 환경응용화학대학/환경연구센터,

<sup>3)</sup>경희대학교 기계 · 산업시스템공학부

(2003년 2월 28일 접수, 2003년 7월 23일 채택)

Choon-Keun Bong, Joong-Sup Yun<sup>1)</sup>, In-Jo Hwang<sup>2)</sup>,

Chang-Ryung Kim<sup>3)</sup> and Dong-Sool Kim<sup>2)\*</sup>

*Industrial Liaison Research Institute/Environmental Research Center,*

*Kyung Hee University, <sup>1)</sup>Research Institute of Environmental & Health of Seoul*

*<sup>2)</sup>School of Environment & Applied Chemistry/Environmental Research Center, Kyung Hee University*

*<sup>3)</sup>School of Mechanical and Industrial Systems Engineering, Kyung Hee University*

(Received 28 February 2003, accepted 23 July 2003)

### Abstract

A field study was conducted during the summer time of 2002 to determine compositions of volatile organic compounds (VOCs) emitted from vehicles and to develop source emission profiles that is applied to CMB model to estimate the source contribution of certain area. Source emission profile is widely used for the estimation of source contribution by the chemical mass balance model and have to be developed applicable for the target area of estimation.

This study was aimed to develop source emission profile and estimation of source contribution of VOCs after application of the chemical mass balance (CMB) receptor model. After considering the emission inventory and other research results for the VOCs in Seoul, Korea, the sources like vehicle emission (tunnel), gas station (gasoline, diesel), solvent usage (painting operation, dry cleaning, graphic art), and gas fuels were selected for the major VOCs sources. Furthermore, ambient air samples were simultaneously collected from 09:00 to 11:00 for four days at eight different official air quality monitoring sites as receptors in Seoul during summer of 2001. Source samples were collected by canisters, and then about seventy volatile organic compounds were analyzed by gas chromatography with flame ionization detector (GC/FID). Based on both the developed source profiles and the database of the receptors, CMB model was intensively applied to estimate mass contribution of VOCs sources.

Examining the source profile from the vehicle, the portion of alkanes of VOCs was highest, and then the portion of aromatics such toluene, m/p-xylene were followed. In case of gas fuel, they have their own components; the

\* Corresponding author

Tel : +82-(0)31-201-2430, E-mail : atmos@khu.ac.kr

content of butane, propane, ethane was higher than any other component according to the fuel usage. The average of the source apportionment on VOCs for 8 sites showed that the major sources were vehicle emission and gas fuels. The vehicle emission source was revealed as having the highest contribution with an average of 49.6 %, and followed by solvent with 21.3%, gas fuel with 16.1%, gasoline with 13.1%.

**Key words :** VOCs, CMB, Receptor model, Source profile, Source identification, Seoul

## 1. 서 론

총 인구의 1/4 정도가 밀집되어 있는 서울은 한국의 교통, 문화, 산업의 중심지로 면적은 605 km<sup>2</sup>로서 동서간 거리는 36.78 km, 남북간 거리는 30.30 km이다. 특히 도시 중심부 동서방향으로 한강이 흐르고 있고 도심의 중앙과 외곽에 크고 작은 26개의 산이 둘러싸인 전형적인 분지 형태이며, 이로 인해 대기 중에 배출된 오염물질이 다른 지역으로의 이동이 용이하지 않은 특성을 가지고 있다. 또한 서울을 중심으로 한 주변에는 크고 작은 도시들이 거대 도시의 형태를 취하고 있어 오존이나 미세먼지 등의 대기오염이 비교적 심각한 지역으로 알려져 있다. 또한 도시 내부에서의 혼잡시간대의 차량 통과속도는 평균 5 km/hr 정도에도 미치지 못할 정도로 통과량이 많아 차량에 의한 영향이 심각한 지역이다. 특히 자동차 등으로부터 배출된 탄화수소는 광화학 반응으로 인해 2차 에어로졸을 생성할 뿐만 아니라 도심 지역에서의 오존농도를 증가시키는 원인물질로 작용하고 있다(Doskey *et al.*, 1999; Chan and Nien, 1996; Chung *et al.*, 1996; Scheff *et al.*, 1996; Field *et al.*, 1992). 서울에서의 각종 활동으로 인해 배출되는 탄화수소의 양은 매우 많아서 이로 인한 고농도 오존 오염 사례는 매년 증가하고 있다(환경부, 2001; 환경부, 2000). 그러나 서울지역에서의 탄화수소 배출원에 대한 정확한 정보는 매우 적을 뿐만 아니라 배출원에 대한 기여도의 산정은 거의 없는 실정이다. 배출원에 대한 기여도의 산정을 위해서는 수용모델 기법을 이용한 연구가 매우 효과적이는데, 이에 대한 연구결과도 불과 한두 사례에 지나지 않고 있다.

수용모델 기법은 미국을 중심으로 한 유럽의 여러 나라에서 활발하게 적용되고 있는데, 대도시에서 입자상 물질 뿐만 아니라 탄화수소에 대한 오염원

기여도를 산정하기 위해 광범위하게 사용되고 있다(Watson *et al.*, 2001; Schauer and Cass, 2000; Vega *et al.*, 2000; Mukund *et al.*, 1996; Fujita *et al.*, 1995; Doskey *et al.*, 1992). 또한 수용모델을 이용한 연구 결과는 분산모델과 함께 지역적인 대기오염문제를 평가하고 적절한 대책을 마련하기 위한 방안으로 많이 사용되어 왔는데, 국내에서 수행된 수용모델 관련 연구를 보면, 김관수 등(2001), 강병욱 등(2000), 이학성(1994)에 의해 주로 미세 입자상 물질의 기여도 분석에 관한 연구가 수행되었다. 또한 Hwang *et al.*(2001), 나광삼(2000), 이영재(2001)에 의해 자동차 배출 가스, 가스연료, 유기용매 등의 오염원으로부터 오존전구 VOCs 성분의 기여도를 추정하기 위한 연구가 수행되었다. 또한 김소영 등(2001)은 자동차 관련 오염원과 유기용매에 대한 오염원 분류표를 개발하였다. 그렇지만 VOCs에 대한 연구는 아직 초기 단계에 머무르고 있는 상황인데, 오존이 문제가 되고 있는 서울 등 대도시에서의 대기 중 VOCs를 합리적으로 관리하기 위해서는 보다 적극적으로 고려되어야 할 것이다.

따라서 본 연구에서는 서울에서의 VOCs 농도를 합리적으로 제어하고 관리하기 위한 일환으로 각 VOCs 오염원으로부터의 오염원 분류표를 개발하고, 서울 대기 중에서의 VOCs 농도를 실측한 후 이들 자료를 CMB 모델에 적용함으로써 각 오염원으로부터의 기여도를 정량적으로 추정하고자 하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 시료의 채취 및 분석 방법

본 연구에서 사용된 시료채취방법은 US EPA TO-14 method (US EPA, 1999) 방법으로서, 시료는 Silica로 코팅된 캐니스터(SilcoCan, RESCEK Co.)를 이용하였다. 시료 채취시간을 조절하기 위해

XonTech analyzer (XonTech Inc., USA)를 사용하였는데 이 장치는 일정시간 동안 캐니스터 내에 시료를 정량적으로 흡인할 수 있도록 유량조절기를 장착하고 있으며 캐니스터 내에 60 psi까지 시료를 가압 채취할 수 있다. 캐니스터는 시료를 채취하기 전에 8시간 동안 8회 고순도 공기를 이용하여 세척하였다. 시료의 채취는 오염원 시료의 경우 30분 동안, 대기시료는 60분 동안 채취하였다.

분석은 시료 채취 후 즉시 이루어졌는데, 시료를 분석하기 위해 Automation Thermal Desorption unit (ATD-400, Perkin Elmer, USA)가 연결된 gas chromatography (GC, Perkin Elmer, Auto System XL)를 사용하였다. 사용된 검출기는 FID (flammable ionization detector)였다. 시료는 25 mg Carbotrap과 50 mg Carbosieve S III로 충전된 -30°C의 cold trap에서 농축된 후, 350°C로 가열하여 농축된 시료를 탈착, 10 ml/min의 유량으로 GC내부로 도입되었다. 시료속에 포함되어 있는 수분의 영향을 최소화하기 위해 Nifion drier가 사용되었는데, 본 연구에서는 수분을 배제하기 위해 225 ml/min의 고순도 질소가스(99.9999%)를 사용하였다.

C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>성분의 분석에는 직경 0.32 mm, 길이 50 m, 내부 필름의 두께 5 µm의 Alumina PLOT Column을 사용하였다. 이 때 오븐은 초기 70°C에서 5분간 유지된 후 10°C/min의 속도로 140°C까지 승온,

13분간 유지되었다. 이후 4°C/min의 속도로 160°C까지 승온되었다. 운반가스로는 1.2 ml/min의 고순도의 질소가스를 사용하였다.

C<sub>5</sub>~C<sub>9</sub> 성분의 분석에는 직경 0.32 mm, 길이 60 m, 내부 필름의 두께 3 µm의 100% polydimethylsiloxane으로 코팅된 BP-1 컬럼을 사용하였다. 오븐의 조건은 초기 40°C에서 12분간 유지, 이후 5°C/min의 속도로 100°C까지, 그리고 7°C/min의 속도로 180°C까지 승온되었다. 본 연구에 사용된 ATD-400과 GC 시스템의 운전조건을 표 1에 제시하였다.

2.2 오염원 시료채취

오염원의 선정은 기존의 연구결과를 토대로 하였는데, 연구결과에서는 자동차 배출과 유기용매의 증발가스가 가장 높은 비중을 차지하고 있다. 연구에 의하면 자동차 배출가스의 기여도는 34.5%, 가솔린 증발은 6.0%, 유기용매는 51.6% (페인트 46.2%, 인쇄 3.3%, 세탁 2.1%) 그리고 도로포장은 3.3%의 기여도를 나타냈다(김윤신 등, 2001). Han *et al.* (1996)이 실시한 우리나라 전역의 VOCs 물질의 총 기여도 산정에 대한 연구에서도 역시 자동차와 유기용매의 사용이 가장 커다란 영향을 미치는 것으로 조사되었다. 이 연구에서 추정된 값은 유류저장이 0.9%, 유류 선적이 3.6%, 주유소가 5.3%, 자동차가 39.6%, 세탁소가 2.7%, 페인트가 40.4%, 인쇄가 4.0% 그리고 도로포장이 3.4%로 나타났다. 이들 연구 이외에도 본 연구에서는 서울 대기 중에서의 VOCs 농도를 참고하여 가스연료(LPG, LNG, CNG)의 연소를 주요 오염원으로 추가하였다(Na and Kim, 2000). 따라서 본 연구에서의 오염원으로는 자동차 배출가스(터널), 연료의 증발, 가스연료 연소(LPG, LNG, CNG), 유기용매(페인트, 세탁, 인쇄) 등이 포함되었으며 도로 포장은 여름철 서울 시내에서의 도로포장 공사가 없는 이유로 인하여 오염원에서 제외되었다. 오염원은 또한 각각의 오염원 특성에 따라 적게는 2가지에서 많게는 5가지 정도로 세분하여 시료를 채취하였으며 각각으로부터 최소 3개의 시료를 채취하였다.

2.3 대기시료의 채취

본 연구에서는 대기시료를 채취하기 위해 서울의 대기오염 자동측정소 8지점을 선정하였다. 서울의

Table 1. ATD-400 and GC conditions for analysis.

GC/FID	
Light compounds (C <sub>2</sub> ~C <sub>6</sub> )	Heavy compounds (C <sub>6</sub> ~C <sub>1</sub> )
Column; Alumina PLOT column -0.32 mm D × 50 m L, 5 µm	Column; BP-1 column -0.32 mmD × 60 m L, 3 µm
Thermal condition; 1st : 70°C (for 5 min) 2nd : 140°C at 10°C/min (for 13 min) 3rd : 160°C at 4°C/min (for 0 min) 4th : 200°C at 20°C/min (for 13 min)	Thermal condition; 1st : 40°C (for 12 min) 2nd : 100°C at 5°C/min (for 0 min) 3rd : 180°C at 7°C/min (for 0 min) 4th : 230°C at 25°C/min (for 5 min)
ATD-400	
Desorption temp. : 350°C Cold trap low temp.: 30°C Trap hold time : 10 min Valve temp. : 200°C Minimum psi : 13 psi	Cold trap high temp. : 300°C Transfer line temp. : 220°C Desorption flow : 50 ml/min Inlet split : No Outlet split : 10 ml/min

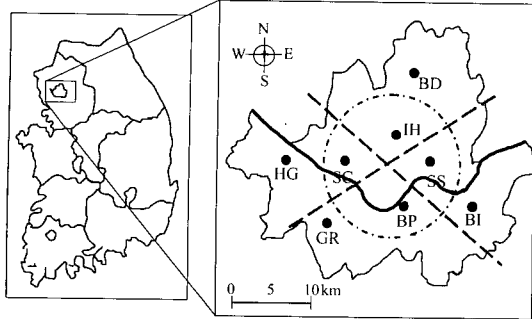


Fig. 1. Map showing the geographical location of sampling sites.

대기오염 자동측정소는 총 27개소에 걸쳐 고르게 분포되어 있는데, 해당 지역별로 그 지역의 대기오염농도를 대표할 수 있는 지점을 선정하고 있다. 본 연구에서의 시료 채취지점은 서울의 특성을 잘 나타낼 수 있도록 지역 규모 및 사용 용도에 따라 고르게 8지점을 선정하였다. 시료채취를 위한 측정소의 선정은 대형도로의 영향을 직접적으로 받을 우려가 있는 곳은 피하고, 도로와 주거지역 또는 도로와 기타 오염물질의 영향을 대표할 수 있을 것으로 생각되는 지점이 선정되었으며, 선정된 시료 채취장소를 그림 1에 나타냈다. 선정된 지점 중 성수(SS)와 구로(GR)는 소규모의 공장이 밀집되어 있는 지역이며, 화곡(HG)과 번동(BD)은 주거지역의 성격을 띠고 있다. 방이(BI)는 상업지구와 주거용 아파트가 밀집되어 있는 중간지점에 위치한 면적 140,000 m<sup>2</sup>의 공원내부 중앙에 위치하고 있다. 신촌(SC)은 상업지역이고, 반포(BP)는 주거 지역, 이화(IH)는 업무용 빌딩이 밀집되어 있는 지역으로 구분할 수 있다. 서울의 특성상 선정된 지점의 주변 교통량은 매우 커서 전체적인 일평균 차량의 운행속도가 25 km/hr에 미치지 못하며, 혼잡시간에는 5 km 미만의 속도로 통과하고 있다.

그림 1에 나타낸 바와 같이 선정된 시료 채취지점은 서울을 동, 서, 남, 북으로 구분하여 각 방향별로 2개 지점씩, 그리고 내부와 외부의 4개 지점으로 구분할 수 있다. 시료는 각 지점별로 하루에 3개 이상의 시료를 채취하였다. 시료 채취시간은 하루 중 오존 농도가 비교적 낮은 09:00~11:00에 실시하였으며, 각 지점별로 동일한 시간대에 시료를 채취하

였다. 채취기간은 2001년 8월 23일~24일, 27일~28일으로서, 총 4일 동안 시료를 채취하였다. 시료 채취시의 날씨는 매우 맑았으며, 평균기온은 26.2°C, 습도는 57%, 풍속은 1 m/s 이하였다.

#### 2.4 CMB 모델

Chemical mass balance (CMB) 모델은 수용방법론의 한 가지 방법으로써 수용체에서의 농도와 오염원으로 배출되는 화학종 특성간의 상관을 이용하여 오염원으로부터의 기여도를 추정하는 방법이다. CMB 모델의 기본 개념은 분석된 물질들에 대한 물질수지와 질량보존이며, 이는 일련의 선형방정식으로 표현될 수 있는데 (Vega *et al.*, 2000; Gorden, 1988; Hopke, 1985), 배출원 기여도는 식(1)에 나타낸 바와 같이 총 VOCs에 대한 최소자승 다중회귀 분석법을 이용하여 산정한다.

$$X_{ij} = \sum_k A_{ik} F_{kj} \quad (1)$$

여기서,  $X_{ij}$ 는  $j$ 번째 시료에서 측정된  $i$ 번째 화학물질의 농도를,  $A_{ik}$ 는  $k$ 번째 배출원으로부터 배출된  $i$ 번째 화학물질의 중량분율(중량농도)를,  $F_{kj}$ 는  $j$ 번째 시료에 대한  $k$ 번째 오염원의 기여도를 질량농도 또는 질량 기여도를 나타낸다. CMB 모델의 기본 가정은: (1) 시료채취 기간동안 배출원에서의 화학물질은 구성은 일정하다; (2) 화학물질은 서로 반응하지 않는다; (3) 수용체에 영향을 미칠 수 있는 모든 배출원을 분류할 수 있으며, 오염원에 따라 고유한 배출 특성을 갖는다; (4) 오염원 분류표는 수학적으로 서로 독립이어야 한다; (5) 오염원의 수는 분석된 화학물질의 수와 같거나 적다; (6) 측정값에 대한 불확실도는 임의적이고 서로 상관없이 정규분포 형태를 취한다(Hopke, 1985). 본 연구에서 식(1)의 계산은 미국의 EPA/Desert Research Institute에서 개발한 CMB8을 이용하였다(Watson *et al.*, 1997). CMB의 수행 정도를 평가할 수 있는 척도로는 (1)  $R^2(0.8 <)$ , (2)  $\chi^2(0 \sim 4)$ , (3) percent mass ( $100 \pm 20\%$ ), (4) 표준편차(STD ERR) < 기여도(SCE), (5) 자유도(5 <), (6) t-statistics value (2 <), (7) 계산된 농도와 측정된 농도의 비(0.5~2.0) 등이 있다(Watson *et al.*, 1998). 이 중  $\chi^2$ 와  $R^2$ 가 CMB 모델의 수행 정도를 파악하기 위해 기본적으로 이용되고 있는데,  $\chi^2$ 는 측정된 값들에 의한 산출결과가 오염원

자료로서 잘 표현되는가를 의미하며 완벽하게 표현 될 경우  $\chi^2$ 는 0이고, 4보다 클 경우에는 잘 표현하지 않음을 의미한다.  $R^2$ 는 0에서 1까지의 값을 갖는데 1에 가까울수록 측정된 값을 잘 설명하고 있음을 의미한다 (Thijssse *et al.*, 1999).  
 모델 수행시 모든 측정 자료에 대한 불확실도

(uncertainty)를 고려해 주어야 하는데, 그 이유는 이 불확실도에 따라 오염원 기여도 계산시 각 성분에 대한 비중을 다르게 하기 때문이다. 본 연구에서의 불확실도는 각 성분의 농도를 평균할 때의 표준편차로 하였으며, 자료가 표준편차를 산정하기에 불충분할 경우에는 측정값의 10%, 검출된 농도가 측정

Table 2. VOCs source profiles developed in this study.

(unit : % by weight)

	Vehicle emission	Gasoline vapor	Diesel vapor	Coating	Dry cleaning	Graphic art	LPG (Vehicle)	Propane LPG	Town gas
Acetylene*	5.55	0.00	0.00	0.41	0.42	0.21	0.00	0.00	0.00
Ethylene	15.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ethane*	0.89	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	7.17	5.28	69.26
propylene	3.62	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Propane*	1.90	0.96	0.13	0.23	0.03	0.08	9.92	81.91	18.24
i-Butane*	4.75	7.82	5.27	0.04	0.61	0.08	26.69	4.59	4.97
n-Butane*	12.05	15.71	8.49	0.29	0.33	0.35	54.13	6.22	5.16
1-Butene	1.23	0.65	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
trans-2-Butene	0.07	0.64	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
cis-2-Butene	0.03	0.91	0.04	0.01	0.01	0.00	0.30	0.00	0.00
i-Pentane*	10.02	22.52	15.15	0.50	0.36	2.17	0.00	0.00	1.02
n-Pentane*	2.82	7.71	1.33	0.15	1.00	0.05	0.51	0.00	0.78
Isoprene	1.52	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2-methyl-2-butene	0.50	3.43	3.46	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00
2,2-Dimethylbutane	0.20	0.35	0.12	0.00	0.04	0.01	0.03	0.00	0.00
cyclopentane	0.05	0.95	0.62	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
2-Methylpentane*	2.17	2.64	0.54	0.01	0.47	0.72	0.07	0.00	0.00
3-Methylpentane*	0.96	4.66	1.04	0.22	0.28	0.87	0.03	0.00	0.00
2,3-Dimethylbutane*	1.48	3.57	0.89	0.21	0.81	0.33	0.00	0.00	0.00
n-Hexane*	2.36	4.12	2.72	1.75	0.70	2.05	0.03	0.00	0.00
2,4-Dimethylpentane*	0.58	1.37	0.90	0.23	0.25	0.87	0.00	0.00	0.00
Benzene*	2.79	0.53	1.06	0.28	1.37	1.32	0.18	0.00	0.00
2-Methylhexane*	0.87	2.01	0.37	0.21	0.76	1.20	0.07	0.00	0.00
3-Methylhexane*	0.03	0.55	0.28	0.06	0.02	0.16	0.03	0.00	0.00
2,3-Dimethylpentane*	0.94	2.10	0.87	0.09	0.94	1.53	0.15	0.00	0.00
n-Heptane*	1.96	1.71	1.52	0.56	0.53	1.24	0.02	0.00	0.00
Methylcyclohexane*	0.85	1.15	1.59	0.43	1.43	6.39	0.00	0.00	0.00
Toluene*	7.85	0.87	18.50	65.69	4.94	60.49	0.17	0.00	0.00
2-Methylheptane	0.59	0.18	0.22	0.52	0.42	3.76	0.01	0.00	0.00
3-Methylheptane	0.04	1.00	0.60	0.33	0.02	1.35	0.03	0.00	0.00
Octane	0.28	0.07	0.34	0.00	1.54	0.22	0.00	0.00	0.00
Ethylbenzene	1.15	0.01	3.84	2.80	3.76	1.05	0.04	0.00	0.00
m-/p-Xylene*	5.24	5.64	12.74	17.41	6.65	2.32	0.11	0.00	0.00
Styrene	0.37	0.04	0.19	0.18	1.68	0.18	0.03	0.00	0.00
o-Xylene	2.53	0.01	0.35	5.83	4.02	1.79	0.04	0.00	0.00
Nonane	1.54	0.82	5.24	0.61	33.68	1.51	0.01	0.00	0.00
1,3,5-Trimethylbenze	1.04	1.36	5.93	0.78	11.78	0.70	0.02	0.00	0.00
1,2,4-Trimethylbenze	3.29	3.93	5.24	0.09	20.90	7.02	0.09	0.00	0.00
Aromatic	24.26	12.40	47.86	93.07	55.09	74.86	0.00	0.00	0.00
Alkane	47.26	81.02	47.65	6.45	44.21	24.93	99.69	100.00	100.00
Alkene	28.47	6.59	4.50	0.48	0.70	0.21	0.31	0.00	0.00
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

\* : indicate fitting species.

기의 검출한계에 근접하는 경우에는 측정기의 검출한계를 불확실도로 이용하였다.

CMB 모델을 이용하여 VOCs 물질에 대한 오염원 기여도를 추정된 결과는 지역의 특성에 따라 일반적으로 5~8가지 정도의 오염원으로 분류되며, 이때 사용되는 화학종은 대기 중에서의 체류시간이 짧은 화학종을 제외한 약 15~25종 내외의 정도인데, 오염원 및 수용체에서의 농도가 높아도 대기 중에서의 반응성이 강한 물질은 제외한다(Vega *et al.*, 2000). 오염원의 경우 자동차 배가스, 가솔린 또는 디젤 증발, 유기용매, 가스연료(LPG, LNG, CNG), 자연발생 그리고 산업시설이다(Watson *et al.*, 2001; Vega *et al.*, 2000). 본 연구에서는 9개의 오염원과 21종의 물질을 기여도 산정을 위해 사용되었다(표 2). 따라서 식(1)에 표현된 변수 중  $X_{ij}$ 가  $n \times m$ 행렬,  $A_{ik}$ 가  $n \times p$ 행렬,  $F_{kj}$ 가  $p \times m$ 행렬이라 할 때 본 연구에서는  $n=21$ ,  $m=12$ ,  $p=9$ 가 된다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 오염원 분류표의 개발

표 2는 본 연구를 위해 개발된 각 오염원에 대한 오염원 분류표를 나타낸 것이다. 분석은 총 58종의 오존 전구물질에 대하여 실시하였는데, 여기에 나타난 자료는 GC의 검출한계 이하로 검출된 물질은 모두 제외하였다.

자동차 배가스로부터 배출되는 성분의 경우 alkane 계열의 성분이 47.26%로 가장 높게 조사되었다. 특히, butane, pentane 등과 같은 항목이 높은 비율을 나타내었다. 또한 ethylene과 toluene도 비교적 높은 비율을 나타내었다. Acetylene의 경우도 5.55%의 비율을 나타내어, 상기의 물질들이 자동차 배출가스에 대한 지표물질로 조사되었다. 이는 Vega *et al.* (2000), Doskey *et al.* (1999), Fujita *et al.* (1995), Watson *et al.* (2001) 등의 연구 결과와 전반적인 경향에서는 비교적 잘 일치하는 결과이다. Gasoline vapor는 butane과 pentane의 비율이 높은 alkane 계열의 성분이 81.02%로 조사되어 타 연구와 유사한 결과를 나타내었으며(Mukund *et al.*, 1996; Aronian *et al.*, 1989), diesel vapor는 toluene과 xylene의 비율이 각각 18.50%와 13.09%, 그리고 i-butane, n-butane, i-

pentane의 비가 각각 5.27%, 8.49%, 15.15%로 조사되어 aromatic 계열과 alkane 계열의 성분비가 거의 유사한 것으로 나타났다(각각 47.86%, 47.65%). 가스연료가 연소된 후 배출되는 물질의 구성은 원료의 본래 성분에 따라 독특한 구성을 하고 있었는데, LPG 연소시에는 n-butane과 i-butane의 비율이 각각 54.13%와 26.69%로 조사되었으며, 상업용으로 사용되는 propane 가스의 경우에는 propane의 비율이 81.91%로 가장 높게 조사되었다. 도시가스의 경우에는 본래 도시가스를 구성하고 있는 주성분인 methane이 분석되지 않아 불순물로 함유된 성분일 것으로 생각되는 ethane의 비율이 가장 높았는데(69.26%), 이 조성은 도시가스의 원래 구성성분과 유사한 구성비이다. 페인트 및 인쇄소에서 배출되는 유기용매에 대한 결과에서는 toluene의 비율이 60.49%로 가장 높은 비율을 나타낸 반면, dry cleaning에서 배출되는 solvent에는 nonane과 1, 3, 5-trimethyl benzene, 1, 2, 4-trimethylbenzene 등의 고분자 물질들이 각각 33.68%, 11.78%, 20.90%로 높은 비율을 차지하는 것으로 조사되어 Scheff *et al.* (1996), Vega *et al.* (2000), Aronian *et al.* (1989) 등의 연구 결과와 유사한 결과를 나타내었다.

#### 3.3 오염원 기여도 산정

여덟 개의 측정 장소에서 채취·분석한 VOCs의 농도를 보면 toluene의 농도가 평균 70~100 ppb 정도를 검출돼 대부분의 측정지점에서 가장 높은 농도로 조사되었다. 그 다음으로는 50 ppb 내외의 propane과 n-butane이 높은 농도를 보였다. i-butane, i-pentane, m/p-xylene의 농도가 높게, 그리고 대부분 자동차로부터 배출되는 것으로 알려진 acetylene의 농도는 15 ppb 내외의 농도를 보였다. 이들 자료를 오염원으로부터의 기여도를 산출하기 위한 수용체 자료로 이용하였다.

여덟 개 측정 장소에 대한 CMB 모델의 수행결과 추정된 오염원 기여도 값과 통계학적 변수( $R^2$ ,  $\chi^2$ , PCMS 등)들을 표 3에 나타내었다.  $R^2$ 값은 최소 0.78에서 최대 0.90, 평균 0.80 정도로 조사되었다. PCMS의 경우 최소 104.6%에서 최대 116.5%로 나타났는데 이 값은 CMB 모델에서 권장하고 있는  $100 \pm 20\%$ 의 조건을 잘 만족하고 있다.  $\chi^2$ 값의 경우는 비교적 값이 크게 나타났는데, 최소 1.1에서 최

**Table 3. VOCs source apportionment results and corresponding statistical parameters.** (unit : %)

		R <sup>2</sup>	CHI <sup>2</sup>	PCMS*	Vehicle emission	Gas vap.	Coating	Graph art	LPGV	LPGC	LNG
North	IH	0.85	3.1	112.2	51.0±4.5	16.7±4.0	14.2±3.6	0.9±1.0	2.6±2.7	6.5±6.9	8.1±2.8
	BD	0.88	4.1	116.5	46.9±4.7	15.1±2.2	18.7±1.9	1.9±0.8	2.3±1.8	7.7±3.9	7.4±2.5
	AVG.	-	-	-	49.0	15.9	16.5	1.4	2.5	7.1	7.8
South	BP	0.84	4.7	108.7	46.9±6.7	14.2±3.7	19.5±4.9	1.7±1.1	1.8±2.4	5.7±4.1	10.2±4.3
	GR	0.78	3.2	116.4	49.9±3.7	8.7±2.9	30.5±5.7	2.0±0.6	0.8±1.3	4.1±2.7	4.0±2.1
	AVG.	-	-	-	48.4	11.5	25.0	1.9	1.3	4.9	7.1
East	SS	0.9	1.8	115.6	38.7±5.1	16.7±3.3	21.4±6.1	3.6±1.8	3.1±1.8	9.4±3.2	7.1±4.2
	BI	0.83	1.7	111.7	54.9±3.8	10.1±2.0	16.5±4.6	3.3±0.9	1.4±0.8	7.8±2.8	6.0±3.9
	AVG.	-	-	-	46.8	13.4	19.0	3.5	2.3	8.6	6.6
West	SC	0.86	1.1	104.6	55.4±4.1	13.1±3.1	14.1±6.6	2.6±1.2	1.5±2.1	6.1±2.5	7.2±1.5
	HG	0.84	4.1	104.8	52.8±4.8	10.3±2.8	18.3±2.4	0.8±1.1	4.9±1.7	4.4±3.2	8.5±2.7
	AVG.	-	-	-	54.1	11.7	16.2	1.7	3.2	5.3	7.9
Average					49.6	13.1	19.2	2.1	2.3	6.5	7.3

\*PCMS (Percent Mass): the sum of source contribution estimates divided by the total mass or VOCs concentration

대 4.7로 모델에서 권장하는 값을 약간 상회하는 경우가 있긴 하였지만 전반적으로 모델에서 요구하는 조건을 잘 충족하였다.

일반적으로 가장 많은 기여도를 나타내고 있는 오염원은 자동차 배출가스로서, 본 연구에서는 평균 49.6%로 최소 38.7%에서 최대 55.4%의 범위를 나타내었다. Gasoline vapor가 13.1%, 유기용매는 21.5%의 기여도를 나타냈다. 가스연료의 경우 상업용 LNG가 7.3%로 가장 높은 기여도를 나타냈는데, 차량용 LPG의 경우는 자동차 배가스와 중복되기 때문에 순수한 영향은 비교적 적게 산정된 것으로 생각된다. 가스연료 전체를 합할 경우 16.2%로써 gasoline vapor에 의한 기여도에 비해 높게 나타났다. 또한 가스연료를 사용하는 자동차를 포함한 자동차 관련 오염원에 대한 기여도를 모두 합할 경우 65%로서 서울시내에서의 VOCs 오염원의 상당부분을 차지하고 있었다. 이 결과로부터 한낮에 오존 농도를 높일 수 있는 전구물질로서 자동차에서 배출되는 VOCs가 많은 영향을 차지하고 있음을 추측할 수 있다. 가솔린과는 달리 디젤 vapor에 대한 기여도는 나타나지 않았는데, 이는 본 연구에 사용한 물질들이 비교적 저분자 물질들만을 측정대상으로 하였기 때문에 디젤 vapor에 대한 영향을 적절하게 추정할 수 없었던 것으로 사료된다 (Gertler *et al.*, 1996).

시료채취 지점의 선정시 고려하였던 서울의 동,

서, 남, 북에 대한 지역적 분포로 볼 때, 전체적인 기여도 분포는 지역적 특성을 뚜렷하게 나타냈다고 보기는 어려웠다. 이는 서울지역 전체가 비교적 넓은 도로망을 가지고 자동차의 통과대수가 전체적으로 많기 때문인 것으로 생각된다. 또한 gasoline vapor와 차량용 LPG는 측정소 근처에 위치한 주유소에 다소 영향을 받은 것으로 생각된다.

시료채취 지점에 대한 또 다른 분류는 측정소가 위치한 지점에 대한 용도로써 전체적으로 교통의 통행량이 많은 곳(SS, SC), 단독 주택 등의 주거단지가 가까운 곳(HG, BP), 공원지점(BI), 주거지역에 위치하였지만 주변 교통에 의한 영향을 크게 받는 지점(IH, BD)으로 구분할 수 있다. 땅의 사용용도에 따라 분류하였을 경우에도 각각의 오염원에 대한 기여도 특성을 결정하기에는 약간의 무리가 있었다. 다만 BP, HG 등 주택지의 경우 가정에서 사용되고 있는 LNG의 기여도가 높은 특성을 보이고 있다. 자동차 배가스에 의한 영향이 적게 나타난 SS와 HG 지점의 경우는 다른 지역에 비해 측정소가 도로에서 멀리 떨어진 공장지대 내부나 주택가에 위치한 영향으로 생각된다. 기여도 추정결과를 내곽과 외곽으로 구분할 때에도 전반적인 기여도 경향은 가스 연료를 제외하고는 많은 차이를 보이지 않고 있는 것으로 나타났다. 가스연료의 경우 전체적으로 LNG의 기여도가 높은 특성을 보이고 있다. 이는 그림 2~4에 서울 전체 및 내외곽 지역에 대

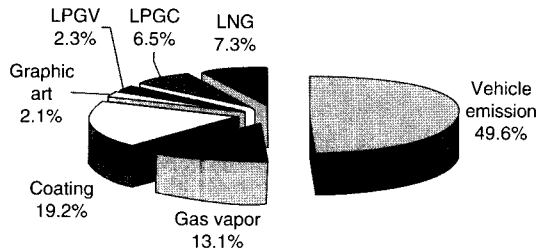


Fig. 2. Average estimated source apportionment of Seoul.

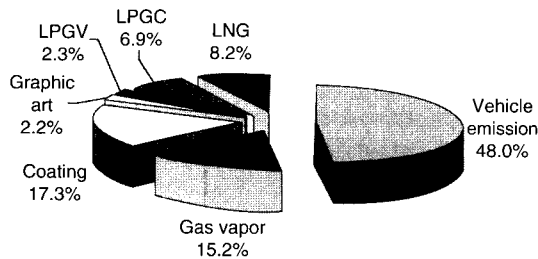


Fig. 3. Estimated source apportionment of inner area of Seoul.

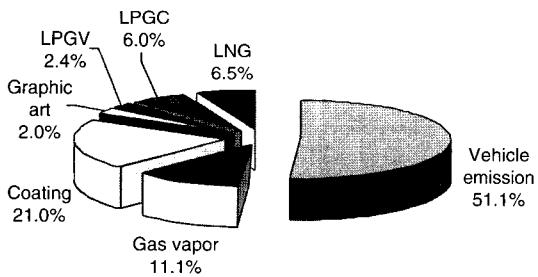


Fig. 4. Estimated source apportionment of outer area of Seoul.

한 평균 기여도를 그림으로 나타내었다.

### 3. 4 연구결과의 비교

CMB 모델을 이용한 VOCs 오염원의 기여도 추정 연구결과를 본 연구결과와 비교하여 표 4에 나타내었다. 나광삼(2000)은 여름철 서울의 동부에 위치한 지점에서 VOCs 오염원의 기여도를 추정한 것이며, 이영제(2001)는 광주시에서의 VOCs에 대한 오염원 기여도를 추정한 결과이다. 두 연구 모두 emis-

Table 3. Comparing the source contribution with other research results in Korea. (unit : %)

	Emission inventory (2001)*	Lee (2000)**	Na (2000)**	This study***	
Vehicle	39.6	51.2	51.3	49.6	
Gasoline vapor	5.3	3.4	7.2	13.1	
Gasoline storage	0.9	24.5	-	-	
Oil shipping	3.6	-	-	-	
Solvent usage	Coating	40.4	4.2	-	19.2
	Dry cleaning	2.7	0.4	-	-
	Solvent	-	-	35.6	-
	Graphic art	4.0	-	-	2.1
Road covering	3.4	16.4	-	-	
LPGV	-	-	4.5	2.3	
LPGC	-	-	-	6.5	
LNG	-	-	1.4	7.3	

\*Ambient samples were collected during the daytime of summer season in Kwangju

\*\*Ambient data were averaged for all day of summer season in Seoul

\*\*\*Ambient samples were collected at 09:00 ~ 11:00 in the middle of summer in Seoul

sion inventory에 기초하여 오염원을 결정하였고, 이들 각 오염원에 대한 기여도를 추정하였다.

먼저, 자동차 오염원의 경우 모든 연구결과에서 거의 유사한 기여도를 나타내고 있었다(각각 51.2%, 51.3%, 49.6%). 자동차 오염원과 gasoline vapor 오염원을\* 합한 자동차 관련 오염원의 기여도는 각각 54.6%, 58.5%, 62.7%로, 약간의 차이는 존재하였지만 모든 연구결과에서 대기질에 영향을 미치는 VOCs의 가장 큰 오염원으로 조사되었다. 또한 전술한 두 연구결과와 본 연구결과에서 solvent 오염원과 gasoline vapor 오염원에 대한 기여도에서 큰 차이가 존재하였다. 특히, 나광삼(2000)의 연구결과에서는 solvent 오염원이 35.6%의 기여도를 나타낸 반면 이영제(2001)의 연구결과에서는 coating과 dry cleaning 오염원이 각각 4.2%와 0.4%의 기여도를 나타내었다. 본 연구에서는 coating과 graphic art 오염원이 각각 19.2%, 2.1%의 기여도를 나타내었다. 이러한 결과는 수용체가 위치하고 있는 지역적인 차이에서 기인한 것으로 사료되며, 또한 여름철 중 오존의 농도가 높은 시기에 정부에서 페인트(건축물의 칠 작업, 도로 도색작업 등)의 사용 자체를 권장하기 때문에 여름철 전체의 기여도와 차이가 발생하는 것으로 보인다. 또한 본 연구에서 도로포장 오염원에 대한 기여도에서 이영제(2001)의 연구결



과에서는 16.4%의 비교적 큰 기여도를 나타내었는데, 나광삼(2000)의 연구와 본 연구에서는 도로포장 오염원은 고려되지 않았다. 이는 계절적 요인으로 인해 서울에서의 도로포장 작업이 금지되어 있기 때문이다.

전술한 바와 같이 본 연구결과와 다른 연구자들의 연구결과와의 비교에서 유의해야 할 점은 시료 채취의 시기, 기상학적인 요인 및 시료채취 장소의 지역적인 특성에 따라 여러 가지 많은 변수들이 작용하기 때문에 수치적으로 직접 비교하기에 무리는 있을 것으로 생각되며, 다만 전술한 여러 변수들을 고려하여 참고자료로서의 비교는 무리가 없을 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

CMB 모델은 도시 및 준 도시 지역에서 VOCs 및 입자상 물질의 배출원 기여도를 추정하고 오염원을 효과적으로 관리하기 위해 광범위하게 사용되고 있다. 그렇지만, 한국에서는 아직도 이에 관한 연구가 비교적 적은 편이다. 특히, VOCs 물질의 오염원 기여도 추정에 관련된 연구는 매우 적은 편이어서 대기 중의 VOCs 농도에 영향을 미치는 오염원을 합리적으로 규명할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 CMB 모델을 이용하여 서울지역의 VOCs 농도에 영향을 미치는 각 오염원의 기여도를 추정하기 위해 VOCs에 대한 오염원 분류표를 개발하였으며, 각 오염원의 기여도를 추정하기 위해 8개 장소에서 측정된 VOCs 농도자료를 이용하였다. CMB 모델 수행시 주요 오염원은 7개이었으며, 모델링시 사용된 오염물질의 수는 21개였다. CMB 모델 수행시  $R^2$ ,  $\chi^2$ , PCMS 등과 같은 통계학적 변수의 평균값은 각각 0.8, 3.0, 111.0으로 모델에서 요구하는 수준을 잘 만족하고 있다. 전반적으로 vehicle emission에 대한 기여도가 서울 전역에서 가장 높게 나타났으며 (49.6%), 그 다음으로는 coating 과 graphic art를 합한 solvent가 21.3%를 차지하였다. 연료 중 가스상 연료로 인한 기여도는 총 16.1%, gasoline vapor는 13.1%로 나타났다. 특히, 차량과 관련 오염원의 기여도는 gasoline vapor, LPG 그리고 vehicle emission을 모두 포함하였을 때 65%를 차지

하여 자동차에 의한 영향이 매우 큼을 알 수 있었다. 본 연구의 결과를 emission inventory 연구 및 기존의 연구결과와 비교하였을 때 emission inventory와는 자동차 및 solvent에서, 기존의 연구와는 solvent와 gasoline vapor에서 비교적 많은 차이를 나타냈다.

#### 감사의 글

본 연구는 학술진흥재단(KRF)의 대학교 연구지원센터 지원 프로그램의 지원 (Subject No.: 99-005-E00025)으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 강병욱, 이학성, 김희강 (2000) 수용모델을 이용한 청주시 미세입자 (PM2.5)의 기여도 추정, 한국대기환경학회지, 16(5), 477-485.
- 김관수, 황인조, 김동술 (2001) 수원지역 대기 중 PM-10 오염원의 정량평가를 위한 수용방법론의 개발, 한국대기환경학회지, 17(2), 119-131.
- 김소영, 한진석, 김희강 (2001) 휘발성유기화합물의 주요 배출원의 배출물질 구성비에 관한 연구; 오존 생성 전구물질을 중심으로, 한국대기환경학회지, 17(3), 233-240.
- 김윤신, 황순용, 전준민, 안진호, 장기석 (2001) VOCs의 발생원별 관리방안에 관한 연구, 한국대기환경학회 2001년 추계학술대회논문집, pp. 379-380.
- 나광삼 (2000) Characteristic of atmospheric volatile organic compound in Seoul; measurement and chemical mass balance receptor modeling, 연세대학교 박사 학위논문.
- 이영재 (2001) 광주지역 대기 중 휘발성유기화합물의 농도 및 배출원 특성에 관한 연구, 조선대학교 박사 학위논문.
- 이학성 (1994) Receptor modeling, 한국대기환경학회 1994년 추계학술대회논문집, p. 109.
- 환경부 (2000) 환경백서.
- 환경부 (2001) 환경통계연감.
- Aronian, P.F., P.A. Scheff, and R.A. Wadden (1989) Winter-time source-reconciliation of ambient organics, Atmospheric Environment, 23(5), 911-920.
- Chan, C.C. and C.K. Nien (1996) Receptor modeling of VOCs, CO, NO<sub>x</sub>, and THC in Taipei, Atmospheric Envi-

- ronment, 30(1), 25-33.
- Chung, J., R.A. Wadden, and P.A. Scheff (1996) Development of ozone-precursor relationships using VOC receptor modeling, *Atmospheric Environment*, 30 (18), 3167-3179.
- Doskey, P.V., Y. Fukui, M. Sultan, A.A. Maghraby, and A. Taher (1999) Source profile for nonmethane organic compounds in the atmosphere of Cairo, Egypt, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 49, 814-822.
- Doskey, P.V., J.A. Porter, and P.A. Scheff (1992) Source fingerprints for volatile non-methane hydrocarbons, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 42, 1437-1445.
- Field, R., M. Goldstone, J.N. Lester, and R. Perry (1992) The sources and behavior of tropospheric anthropogenic volatile hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, 26A, 2983-2996.
- Fujita, E.M., J.G. Watson, J.C. Chow, and K.L. Magliano (1995) Receptor model and emissions inventory source apportionments of nonmethane organic gases in California's San Joaquin Valley and San Francisco bay area, *Atmospheric Environment*, 29(21), 3019-3035.
- Gertler, A.W., E.M. Fujita, W.R. Pierson, and D.N. Wittorff (1996) Apportionment of VOC Tailpipe vs Non-tailpipe Emissions in the Fort McHenry and Tuscarora Mountain Tunnels, *Atmospheric Environment*, 30(12), 2297-2305.
- Gordon, G.E. (1988) Receptor models, *Environ. Sci. & Technol.*, 22(10), 1132-1142.
- Han, H.J., S.G. Choi, and S.W. Kim (1996) A study on the Source Emission Estimate and Reduction Strategies, Korea Petroleum Association.
- Hopke, P.K. (1985) *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*, John Willy & Sons.
- Hwang, I.J., C.K. Bong, J.S. Yun, and D.S. Kim (2001) Source identification and quantification of VOCs in Seoul metropolitan area during the winter time, 12th World Clean Air & Environment Congress and Exhibition (IUAPPA 2001), Seoul, Korea.
- Mukund, R., T.J. Kelly, and C.W. Spicer (1996) Source attribution of ambient air toxic and other VOCs in Columbus, Ohio, *Atmospheric Environment*, 30(20), 3457-3470.
- Na, K.S. and Y.P. Kim (2000) The Composition of Non-methane Hydrocarbons Determined from a Tunnel of Seoul During Winter 2000, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 16(E-2), 69-77.
- Schauer, J.J. and G.R. Cass (2000) Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers, *Environ. Sci. Technol.*, 34(9), 1821-1832.
- Scheff, P.A., R.A. Wadden, D.M. Kenski, and J. Chung (1996) Receptor model evaluation of the Southeast Michigan ozone study ambient NMOC measurements, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 46, 1048-1057.
- Thijssse, T.R., R.F. van Oss, and P. Lenschow (1999) Determination of source contribution to ambient volatile organic compound concentrations in Berlin, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 49, 1394-1404.
- US EPA (1999) Compendium method TO-14A, Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters with Subsequent Analysis by Gas Chromatography, Center for Environmental Research Information Office of Research and Development, Cincinnati, OH 45268.
- Vega, E., V. Mugica, R. Carmona, and E. Valencia (2000) Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the chemical mass balance receptor model, *Atmospheric Environment*, 34(24), 4121-4129.
- Watson, J.G., J.C. Chow, and E.M. Fujita (2001) Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance, *Atmospheric Environment*, 35(9), 1567-1584.
- Watson, J.G., N.F. Robinsin, E.M. Fujita, J.C. Chow, T.G. Pace, C. Lewis, and T. Coulter (1998) CMB8 Applications and Validation Protocol for PM<sub>2.5</sub> and VOCs, Desert Research Institute, Document NO. 1808.2D1.
- Waston, J.G., N.F. Robinsin, C. Lewis, and T. Coulter (1997) Chemical Mass Balance Receptor Model, Version 8 (CMB8) User's Manual, Desert Research Institute, 1808.1D1.