

대구지역 대기 중 VOCs 농도 및 발생원 특성

구민정·최성우
계명대학교 환경과학과
(2004년 12월 29일 접수; 2005년 6월 17일 채택)

Characteristics of Source and Concentration of VOCs in Daegu

Min-Jung Gu and Sung-Woo Choi

Department of Environmental Science & Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Manuscript received 29 December, 2004; accepted 17 June, 2005)

In recent days, photochemical smog due to the rapid industry development and vehicle increasement has become a critical pollutant in the metropolitan area and the number of ozone alarm signal has increased every year. This research was performed to evaluate VOCs emission source characteristics and concentration of VOCs in Daegu. The site average concentration was observed in the following order : industrial area > commercial area > residential area. Most of the VOCs species except toluene showed variations with higher concentration during nighttime, and lower concentration during the daytime. The major VOCs of stationary emission source were BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene) and methylene chloride, trichloroethene and styrene. Also, those of automobile exhaust were toluene and benzene. Also, the major VOCs concentration emitted by the vehicle fuel was observed in the following order : gasoline > light oil > liquefied petroleum gas (L.P.G). Correlation coefficients values were estimated between major VOCs such as toluene, ethylbenzene, m,p-xylene, o-xylene. Results showed that correlation coefficient values were significant magnitude above 0.76. Also, there showed highly significant correlations among ethylbenzene, m,p-xylene, and o-xylene concentration(Pearson correlation coefficients, $r = 0.868 \sim 0.982$). Calculated correlation coefficients among commercial area, industrial area and residential area were 0.934~0.981, they showed high correlation. There showed highly correlation between stationary emission source and industrial area, compared with commercial area and residential area. Also, calculated correlation coefficients among commercial area, industrial area, residential area and automobile exhaust were 0.732, 0.725, 0.777, respectively.

Key Words : VOCs emission source, Stationary emission source, Mobile emission source, Correlation

1. 서론

급격한 도시화와 산업화에 따른 화석연료 사용량의 증가로 인해 인구가 집중된 도시지역에서는 각종 대기오염물질과 함께 환경대기 중의 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds: 이하 VOCs) 농도가 증가하게 되었으며, 따라서, VOCs의 독성 및 발암성으로 인한 건강상의 위해, 실내 및 실외환경에서의 VOCs에 대한 관심은 점차 증가하고 있다.

미국의 EPA에 의하면 VOCs란 일산화탄소, 이산화탄소, 탄산, 금속성 탄산염 및 탄산암모늄을 제외한 탄소화합물로서 대기 중에서 태양광선에 의해 질소산화물과 광화학적 산화반응을 일으키며 지표면의 오존농도를 증가시켜 스모그 현상을 일으키는 휘발성 유기화합물질이다.

석유화학산업, 도료산업 등의 고농도 발생사업장과 상대적으로 낮은 농도수준이기는 하지만 일상생활에서 접하게 되는 자동차, 주유소, 세탁소, 사진현상소 등의 시설들에서 지속적으로 환경계에 배출되는 것으로 알려져 있는¹⁾ VOCs는 인체 독성 및 발암성, 성충권의 오존층 파괴 및 지구온난화 물질로서 영향을 주며, 대기 환경 중에 장기 체류하기도

Corresponding Author : Sung-Woo Choi, Department of Environmental Science & Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
Phone: +82-53-580-5245
E-mail: swchoi@kmu.ac.kr

한다²⁾. 또한, 태양광선에 의해 대기 중의 질소산화물 및 다른 화학물질과 광화학 반응을 하여 인체 및 동·식물에 유해한 2차 오염물질인 광화학 산화물을 생성하는 전구물질(precursor)로 작용한다³⁾. 대기 중 오존 전구물질로서 작용하는 VOCs의 오존 생성 반응을 살펴보면, peroxy radical(RO₂)이 VOCs의 광화학반응으로 생성되며 NO와 반응하여 NO₂를 생성시킨다. 즉, 오존은 NO와의 반응으로 NO₂를 생성하면서 분해되는데 peroxy radical이 NO와 반응하면서 오존과 NO와의 반응을 방해하므로 오존의 소멸은 지연되고 생성된 NO₂는 다시 광분해되어 오존의 생성에 기여하게 된다⁴⁾. 이처럼, 오존의 형성은 VOCs 농도와 아주 밀접한 관련이 있으므로⁵⁾ VOCs의 발생원, 특성과 같은 정보를 얻는 것이 효과적인 오존 저감과 대기 오염 물질 감소 대책에 아주 중요하다⁶⁾. 따라서, VOCs 문제의 어려움과 중요성을 인식하고 인체 피해를 방지하기 위한 대책 수립이 시급한 실정이다.

최근 들어 급격한 자동차의 증가로 VOCs 배출량은 증가 추세에 있으며, 특히 하절기 동안에는 서울을 비롯한 대도시에서 시정거리가 짧아지고 오존 농도가 증가하는 광화학스모그의 징후를 보이고 있다^{7,8)}. 특히 대구시의 경우 오존경보 발령 현황을 살펴보면, 97년 처음 오존경보제를 실시한 이후 97년 1회, 6년만인 2003년 하절기에 7회, 2004년도에는 하절기 동안에만 9회 오존경보제를 집중 발령함으로써 증가추세를 보였다. 그에 따라, 하절기 오존 농도 상승 시기에 포괄적인 자동차 배출가스 단속을 강화하고, 특별 대책 지역을 지정하여 배출 억제 및 저감을 위한 시설 설치 및 관리 기준을 준수하며,

VOCs 사용 자제를 홍보하는 등 행정 수단을 이용한 대책을 적극 추진해 나가고 있다. 그러나, 대구 전 지역 대기의 VOCs의 성장과 농도를 조사한 정량적인 상세한 자료가 빈약하여 그 성과와 실효성에 대해서 만족스럽지 못한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 오존이 고농도로 발생하는 하절기(6월, 7월, 8월, 9월) 동안의 대구시 대기 환경 중 VOCs를 분석·평가 및 대표적인 이동 배출원으로 자동차 배기가스 중 오염물질과 고정 배출원의 오염물질 배출 현황 연구를 통해 대기 환경과 배출원별 VOCs 농도의 상관성을 비교, 평가하였다. 이 연구는 향후 대구시의 오존생성 메커니즘 규명과 체계적인 오존 저감 대책 수립 및 대구지역 대기질 개선을 위한 보다 신뢰성 있는 자료를 제공하는 기초자료로서 기여하고자 한다.

2. 연구 방법

2.1. 시료채취 지점

대구시 대기질을 대표할 수 있는 대기오염측정소가 설치되어있는 지점에서 시료를 채취하였다. 대구시에 설치되어 있는 대기오염 측정소는 주거지역으로 분류된 지산동, 대명동, 신암동, 만촌동, 율하동, 태전동, 현풍면, 상업지역으로 수창동, 공업지역으로 이현동, 노원동, 갈산동이며 총 11개 지점이다. 본 연구는 대구시 대기오염측정소 11개 지점 중 지역별 위치와 특성을 고려하여 선정된 6개 지점에서 시료를 채취하였으며, Fig. 1에 나타내었다.

선정된 6개 지점으로는 북구 노원동 삼영초등학교 옥상(공업지역), 서구 이현동 중리초등학교 옥상(공업지역), 달서구 갈산동 섬유패션기능대학 옥상

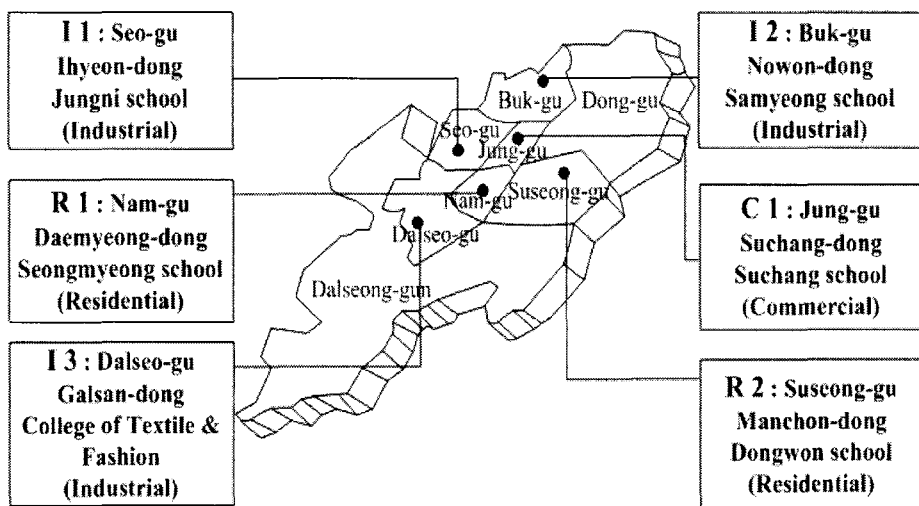


Fig. 1. Sampling site for VOCs analysis.

(공업지역), 중구 수창동 수창초등학교 옥상(상업지역), 남구 대명동 성명초등학교 옥상(주거지역), 수성구 만촌동 동원초등학교 옥상(주거지역)으로 3곳의 공업지역, 1곳의 상업지역, 2곳의 주거지역이다. 선정된 시료채취 지점의 특성을 살펴보면, 북구 노원동 지점과 서구 이현동 지점은 둘 다 도심에 위치한 공업단지 내에 위치하고 있으며 노원동 지점의 경우 동서남북이 모두 영세한 조립 금속형, 기초 소재형 공장으로 둘러싸여져 있고 이현동 지점의 경우는 북쪽과 동쪽으로 4차선 도로와 접해있으며 남쪽과 서쪽으로 중규모의 염색, 섬유, 기계, 화학제조업체가 집중 분포되어 있다. 달서구 갈산동 지점은 남쪽과 동쪽이 4차선의 도로와 인접해있으며 주위로 조립금속, 운송장비, 1차 금속, 비금속, 전기전자, 목재·종이, 식음료 공장이 산재해있다. 중구 수창동의 경우는 동서남북 모두 아주 영세한 상가들로 둘러싸여져 있으며 남구 대명동은 주거 밀집지역으로 북쪽으로 12km 지점에 두류공원, 남동쪽으로 2.7km 지점에 앞산공원이 위치에 있다. 수성구 만촌동의 경우는 북쪽과 서쪽이 4차선 도로에 접해있으며 동쪽과 남쪽은 크고 작은 집들이 밀집 되어있다.

또한, 대표적인 고정 배출원으로 식품품 제조업, 산업용 화학제품 제조업, 쓰레기 소각시설, 섬유제품 제조업, 펄프 종이제품 제조업, 음료품 제조업에서 시료를 채취하여 분석하였으며, 자동차 배기가스 중 오염 물질을 알아보기 위해 1500cc이상, 연식 2000년 이상인 H사의 자동차를 이용하여 휘발유, 경유, L.P.G 3가지 연료조건으로 공회전시와 주행시(rpm=2000)로 나누어 4회 채취, 분석 실험을 실시하였다.

2.2. 시료채취 기간

1997년 1월~2002년 12월까지 전국적으로 6월-32일(105회), 7월-19일(55회), 8월-15일(24회), 9월-9일(27회)동안 오존 정보가 발령되었다. 이를 토대로 시료채취 기간은 고농도 오존이 가장 빈번하게 발생하는 6월, 7월, 8월, 9월을 대상으로 하였다.

시료채취는 눈이나 비가 오지 않은 맑은 날을 대상으로 하여 12시간씩 주(오전 7시~오후 7시)·야(오후 7시~다음날 오전 7시)로 나누어 2004년 6월~9월까지(6월 23일, 29일, 7월 19일~22일, 8월 24일~27일, 9월 21일~24일) 실시하였다. 채취날의 기상자료를 살펴보면, 9월 달을 제외하고는 평균 온도가 20~30℃에 달하며, 대부분 북동풍이 불었다. 또한, 야간보다는 주간 풍속이 약 1m/s 정도 더 높게 나타났으며 전반적으로 8월 27일 풍속이 4m/s 인 것을 제외하고는 평균 풍속이 2.37m/s로 낮아 오염물질의 확산이 적었을 것으로 예상된다.

2.3. 시료채취 방법

각 발생원으로부터 VOCs를 채취하는 방법 중 현재 일반적으로 많이 사용되는 방법으로 용기 채취법이 있다. 용기 채취법은 용기를 이용하여 휘발성 유기화합물을 함유하고 있는 공기를 직접 채취하는 방법으로 우리나라뿐만 아니라, 미국 EPA에서 1990년 수정된 공기 청정법에 명시되어있는 189개의 유해 대기오염물질에 포함되어있는 43개의 휘발성 유기화합물질을 측정하는 방법의 하나로 정의되어 있다. 용기 채취법은 반응성이 낮은 비극성 물질에 적합하며 canister와 tedlar bag을 이용한 방법이 이에 속한다.

본 연구에서는 용기 채취법 중 canister를 이용하였다. Canister를 이용한 방법은 포집하고자 하는 모든 가스 성분을 용기에 담아 여러 가지의 분석조건에서 여러번 반복 분석이 가능하여 시료의 불확실성을 낮출 수 있으며, 불활성의 내부재질로 내부반응에 의한 농도 변화가 없는 장점이 있다. 그러나, 용기 부피가 크고 이동이나 운반이 어렵고, 용기의 세척이 간단하지 않은 단점이 있다⁹⁾.

Canister에 VOCs를 12시간 연속적으로 채취하기 위해 silonite가 코팅된 stainless steel filter가 달린 entech사의 passive canister sampler(model cs1200es)를 장착하여 사용하였다. Silonite로 코팅된 entech사의 6 liter canister를 사용하여 포집된 VOCs와 용기 내부 표면과의 반응을 최소화하고 안정도를 높였으며 시료채취 유량은 3.4ml/min으로 하였다. Canister는 시료 채취 전 heating band를 부착한 후 entech사의 canister cleaner(model 3100)를 이용하여 5 cycle 반복 세척, 준비한 것을 사용하였다.

2.4. 시료분석 방법

Canister에 포집된 VOCs는 미국 EPA에서 대기오염 측정방법의 하나로 정의한 TO-14 방법을 이용하여 포집 즉시 분석하였다. TO-14방법은 미국 1990년 수정된 공기 청정법에 명시되어있는 189개의 유해 대기오염물질에 포함되어있는 43개의 휘발성 유기화합물질을 canister와 GC를 이용하여 시료를 포집, 분석하는 것을 말한다¹⁰⁾. TO-14물질에는 오존 전구물질로 알려져 있는 BTEX(benzene, toluene, ethyl benzene, xylene)를 비롯한 aliphatic halocarbon, aromatic halocarbon 등이 포함되어 있다. 본 연구에서는 supelco 사의 37개 성분물질들이 혼합 함유되어 있는 TO-14 표준가스를 사용하였다.

그리고, VOCs 물질들의 직선성을 알아보기 위해 entech 사의 dynamic diluter(model 4600)를 사용하여 표준가스를 5개(2, 5, 10, 50, 100 ppbv)농도로 희석하여 성분별 검량선을 작성하였다. 대표적인 VOCs

인 BTEX의 r^2 값이 각각 0.998, 0.996, 0.995, 0.996으로 아주 높게 나타났으며, 그 외 대부분의 물질들의 r^2 값도 0.99 이상의 직선성을 보였다.

각 지점에서 canister에 채취한 시료는 GC/MSD 장치에서 분석되기 전 entech사의 전처리 농축기 (preconcentrator 7100)에 연결되어 필요한 VOCs 시료의 농축과 그 외에 대기 중에 존재하는 N_2 , O_2 , CO_2 , Ar, H_2O 가 GC column으로 도입되는 것을 막기 위한 전처리 과정을 거치게 된다. 전처리 농축기는 2개의 trap과 1개의 focuser으로 구성되어 있으며 trap 1은 내부에 glass bead, trap 2는 tenax가 충전되어 수분과 이산화탄소를 제거하며, 동시에 일반 대기 중에 존재하는 저농도의 시료물질을 저온 농축한다¹¹⁾. 이렇게 전처리된 시료는 고정상이 100% dimethyl polysiloxane인 비극성 DB-1 (60 m \times 320 μ m \times 1.0 μ m) capillary column이 장착된 Hewlett Packard 6890 GC에서 각각의 단일 성분으로 분리한 후 Hewlett Packard 5973 MSD에서 검출하였다. GC/MSD의 사양 및 분석조건은 Table 1과 같다.

3. 연구 결과 및 고찰

3.1. VOCs 분석의 정도관리

VOCs와 같은 유해성 대기오염물질에 대한 농도를 정확하게 측정하고 신뢰성 있는 측정 분석 자료를 산출하기 위해서는 몇 가지 실험을 통한 정도관리(quality control : QC) 및 정도평가(quality assessment : QA)가 이루어져야 한다¹²⁾.

본 연구에서는 희석기의 재현성 평가, canister의 공시험 평가, GC/MSD의 반복 정밀성 평가로 크게 세부분으로 나누어 시료의 포집부터 분석 방법까지 전반적인 절차에 대한 정도관리를 실시하였으며, 표준편차(standard deviation : SD), 상대표준편차(relative standard deviation : RSD)를 통해 평가하

였다.

희석기의 재현성 평가는 희석기를 통하여 제조되는 TO-14 표준가스 물질의 일관성을 알아보는 것으로 고농도 TO-14 표준시료가스를 고순도 질소 희석기체와 혼합하여 깨끗이 세척한 5개의 canister에 같은 양을 주입시키고 각 canister내의 VOCs를 분석하였다. USEPA TO-14방법에서는 1 ppb 시료의 경우 RSD가 5% 이내일 것을 권장하고 있다^{10,13)}. 본 실험에서는 5 ppb 농도의 시료로 실험한 결과 대부분의 VOCs 성분들이 8% 내외의 값을 보였으며 TO-14 물질 중 미량으로 존재하는 일부 물질 성분들이 다소 높은 값을 나타내어 양호한 것으로 보였다.

Canister의 공시험 평가는 용기의 세척 횟수를 결정함에 있어 용기의 재사용으로 인한 VOCs의 존재 여부가 농도를 결정할 때 오차를 유발할 수 있으므로 이를 감안하여 결정하는 실험으로 USEPA의 TO-14 방법에서는 canister를 재사용 할 경우, 세척을 거친 후 수분이 zero이고, 대상 VOCs 성분을 포함하지 않은 공기를 100% 채웠을 때 대상 VOCs 검출이 0.2 ppb 이내일 것을 권장하고 있다^{10,13)}. 본 연구에서는 대기환경 중에 일반적으로 존재하는 수준에 근접한 5, 10 ppb의^{14,15)} 표준가스물질을 희석기(diluter)에서 제조하여, 3 cycle과 5 cycle로 세척하고 GC/MSD로 분석하여 잔존하는 VOCs의 농도 수준을 평가하였다. 그 결과 표준가스 5 ppb 농도에서는 3 cycle 세척에서 단지 3가지 성분만이 검출되었으며 검출된 성분들의 농도도 미량으로 존재하였다. 표준가스 10 ppb 농도에서는 3 cycle 세척으로 ethylbenzene을 비롯해서 다성분의 VOCs가 검출되었으나 5 cycle 세척에서는 대부분이 검출되지 않았다. 또한, 3 cycle 세척 실험에서 검출된 농도에 비해 현저한 감소를 보였다. 따라서, 일반 대기 중

Table 1. Analytical conditions of VOCs by GC/MSD

Instrument	Instrumented model and conditions
Preconcentrator	Entech 7100 · Module 1: Glass bead trap (cryo:-150°C, dsorb: 10°C) · Module 2: Tenex trap (cryo:-30°C, dsorb: 180°C) · Focuser: (cryo:-160°C, dsorb: 80°C)
Diluter	Entech Inc. Dynamic Diluter (Model 4600)
Cleaning system	Entech Inc. Canister Cleaner (Model 3100)
GC/MSD	Hewlett Packard 6890 GC/HP 5973 MSD · Column : DB-1 capillary column (60m \times 320 μ m \times 1.0 μ m) · Column temp : 40°C (5min) \rightarrow 70°C (3min) \rightarrow 120°C (3min) \rightarrow 200°C (1min) \rightarrow 300°C (3min) · Ramp rate : 5°C/min to 70°C, 5°C/min to 120°C, 10°C/min to 200°C · Column flow : 1.0ml/min

VOCs는 미량으로 존재하기 때문에 5 ppb농도 수준 일 경우 5 cycle로 충분히 깨끗하게 세척 가능하리라 생각된다.

GC/MSD 반복 정밀성 평가는 표준가스물질 5 ppb를 채취하여 canister내 VOCs를 5회씩 반복 분석하였다. USEPA(1999)에서는 일반 대기환경시료의 농도에서 반복 정밀성은 25% 이내로 규정하고 있다^{10,13)}. 본 실험결과 5 ppb농도에서 1,2,4-trimethylbenzene, halocarbon 11, 1,4-dichlorobenzene, 1,2-dibromoethane, m,p-xylene, ethylbenzene, 1,1,2,2-tetrachloroethane 만이 RSD가 5%보다 크게 높게 나타났고 그 외의 성분들은 5% 내외로 다소 양호함을 보였다. 위와 같이 QC/QA 실험 결과, 본 연구에 사용된 canister와 GC/MSD의 재현성과 정밀성 등은 만족 할만한 수준으로 나왔으며, TO-14 물질의 분석 연구의 신뢰성 있는 정확한 평가가 가능했으리라 생각된다.

3.2. 대기 환경 중 오존 전구성 VOCs 분석 평가

대구시 대기 중 VOCs 배출 현황을 알아보기 위해 11개 대기오염 측정소 중 지역별 위치와 특성을 고려하여 선정된 6개 지점인 북구 노원동, 서구 이현동, 달서구 갈산동, 중구 수창동, 남구 대명동, 수성구 만촌동을 대상으로 하였다. 오존이 고농도로 발생하는 하절기인 6월, 7월, 8월, 9월 달에 12시간씩 주(오전 7시~오후 7시)·야(오후 7시~다음날 오전 7시)로 나누어 채취된 시료의 VOCs 분석 결과 6개 지점의 주요 배출물질은 BTEX를 비롯해 chloromethane, chloroform, trichloroethene, methylene chloride로 나타났다. 또한, 측정된 물질의 평균농도(ppb)는 주간의 경우, toluene(49.48) > methylene chloride(5.38) > trichloroethene(5.34) > ethylbenzene(4.01) > Benzene(3.97) 순으로 나타났으며, 야간의 경우, toluene(41.96) > methylene chloride(9.28) > benzene(6.28) > chloromethane(3.80) > chloroform(3.57) 순으로 주요 배출물질들은 주간과 비슷하지만 배출순은 좀 다르게 나타난 것을 볼 수 있었다. 이렇듯 6개 지점의 주요 배출물질을 살펴보면 공통적으로 석유정제 및 유기화학 산업에서 배출되는 물질들로 인근의 공장, 자동차등과 같은 발생원의 영향을 받은 것을 알 수 있다.

하절기(6월, 7월, 8월, 9월) 지점별 평균 농도를 BTEX를 비롯한 주요배출 물질별로 주간과 야간으로 나누어 Fig. 2에 나타내었다.

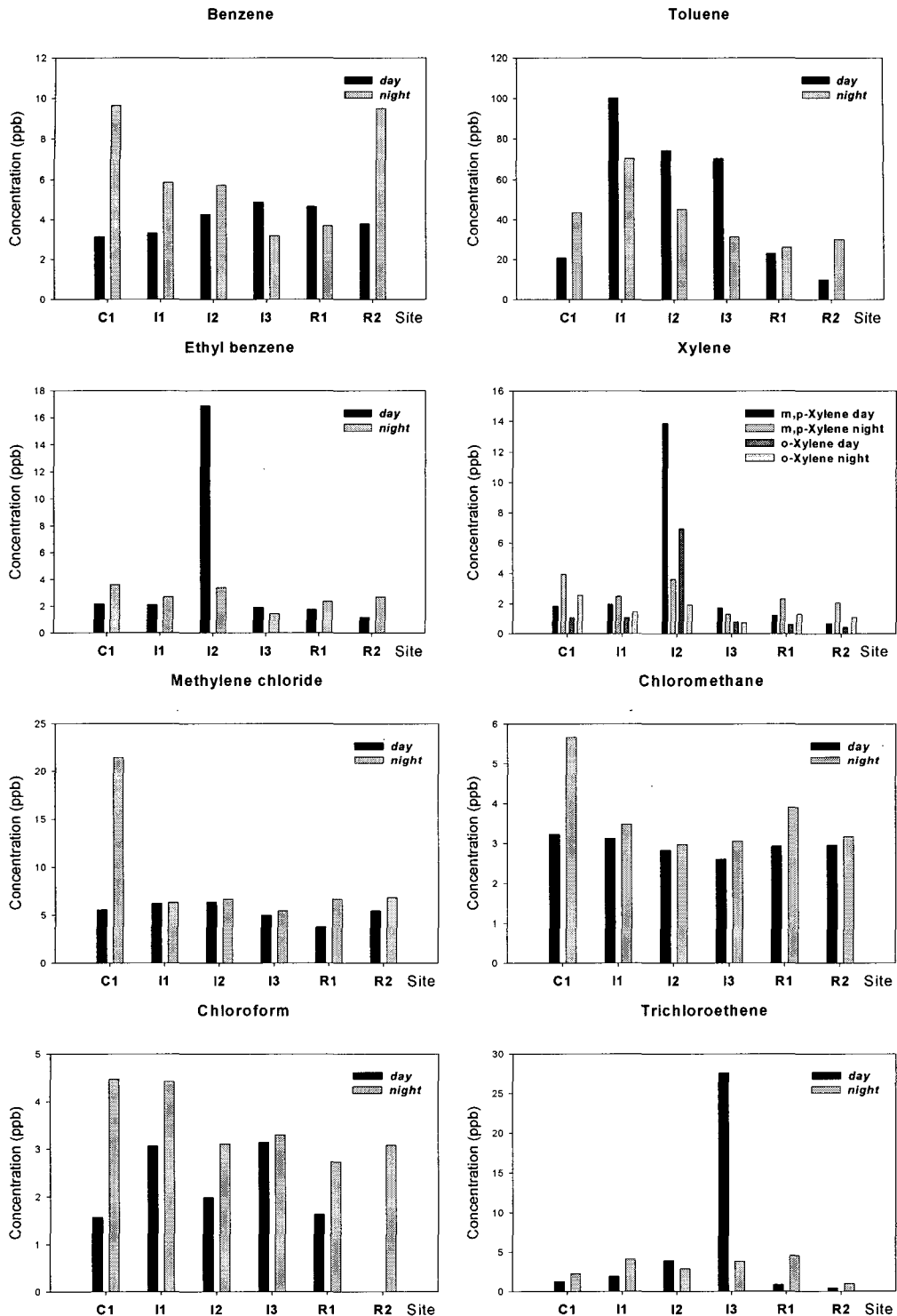
하절기동안의 주요배출 물질에 따른 지점별 평균 농도는 전체적으로 공업지역 > 상업지역 > 주거지역 순으로 나타났다. 물질별 대부분의 성분 평균농도를 살펴보면 toluene을 비롯한 2~3가지 물질을

제외하고는 주간보다 야간의 농도가 더 높게 측정되었다. 이는 첫째, VOCs가 주간에는 태양광을 받아 오존을 생성시키는 과산화기로 변하는 오존 전구물질임을 감안할 때, 야간에는 광화학 반응을 일으키는 양이 적기 때문일 것이며, 둘째, 시료 채취날의 기상자료 중 주간의 풍속보다 야간의 풍속이 1m/s 정도 낮게 나타나는 것으로 보아 야간의 풍속 저하로 인해 오염물질의 희석 및 대기 확산 능력이 떨어져 야간의 농도가 더 높게 측정된 것으로 생각된다. 따라서, VOCs의 대기 중 희석 및 광화학적 반응과 밀접한 관련이 있을 것으로 추정된다. 반면에, toluene, ethylbenzene, trichloroethene의 경우, 공업지역인 I1, I2, I3 지점에서 주간의 농도가 야간의 농도보다 훨씬 높게 측정된 것을 볼 수 있는데, 이는 광화학 반응으로 소멸되는 양보다 훨씬 더 많은 양의 toluene, ethylbenzene, trichloroethene 물질을 배출시키는 기계제조업, 섬유, 염색, 산업용 화학제품 제조업 공장들이 주위에 산재해 있는 지역 특성 때문이라 생각된다. Benzene의 경우, 공업지역보다 상업지역인 C1, 주거지역인 R2 지점에서 더 높은 농도를 보였다. 이는 주변의 자동차 이동이 많은 주요 도로들 때문이라 할 수 있다. 또한, chloromethane와 methylene chloride은 공업지역보다 상업지역에서 더 높은 농도를 보이는 것으로 상업지역인 중구 수창동 지점이 상업지역으로 구분되어 있기는 하지만, 영세한 가내 공업소들이 다량 산재해 있으므로 나타난 결과라 할 수 있겠다.

3.3. 고정 배출원별 오존 전구성 VOCs 분석 평가

대표적인 고정 배출원으로 대구시내에 위치한 식품 제조업, 산업용 화학제품 제조업, 쓰레기 소각 시설, 섬유제품 제조업, 펄프 종이제품 제조업, 음료품 제조업 등 6개 지점을 선정하여 시료를 채취, 분석하였으며, 그 결과는 Table 2와 같다.

고정 배출원인 6개 지점에서는 VOCs의 대표적인 물질인 BTEX를 비롯해 methylene chloride, trichloromethene, styrene이 주요 배출물질로 나타났다. 식품 제조업의 경우 타지점과 비교했을 때 1,4-dichlorobenzene, 1,3-dichlorobenzene 등이 많이 배출되었으며, 산업용 화학제품 제조업의 경우, 1,2,4-trimethylbenzene과 styrene이 많이 배출되었다. 특히, styrene은 타지점보다 약 400배 이상의 고농도로 배출된 것을 확인할 수 있었다. 이는 styrene이 합성고무나, 열가소성 플라스틱을 만드는데 이용되는 물질로 산업용 화학제품 제조업의 필수 재료 성분이기 때문이라 생각된다. 섬유제품 제조업의 경우, 전반적으로 농도가 높은 수치를 나타냈는데 이는 섬유제품 제조업이 타 제조업체에 비해 영세하



* The capital letters of C, I and R denote commercial, industrial and residential, respectively.
 * C1=Suchang-dong Jung-gu. I1=hyeon-dong Seo-gu. I2=Nowon-dong Buk-gu.
 I3=Galsan-dong Dalseo-gu. R1=Daemyeong-dong Nam-gu. R2=Manchon-dong Suseong-gu

Fig. 2. Comparison of major VOCs concentration for each sampling site.

대구지역 대기 중 VOCs 농도 및 발생원 특성

여 배출물질의 관리가 제대로 이루어지지 않기 때문이라 생각된다. 특히, ethylbenzene과 xylene이 다른 지점보다 30배 정도 높게 측정된 것은 xylene이 폴리에스테르인 합성섬유 제조에 이용되는 성분으로 섬유제품 제조업의 필수 재료 성분이기 때문이라 생각된다. 고정 배출원의 전체 주요배출물질 농도를 살펴보면, 섬유제품 제조업에서 ethylbenzene과 xylene이 높게 배출된 것을 제외하고 대부분의 업종에서 BTEX 중 toluene의 수치가 가장 높게 나

타났으며, 식료품 제조업과 음료품 제조업의 경우는 생산과정의 특성상 배출물질 농도가 전반적으로 낮게 나타났음을 알 수 있었다.

3.4. 자동차 배기가스 중 오존 전구성 VOCs 분석 평가

대표적인 이동 배출원으로 알려진 자동차의 배기가스 중 오염물질 현황을 알아보기 위해 1500cc이상, 연식 2000년 이상인 H사의 자동차를 이용하여 휘발유, 경유, L.P.G 3가지 연료조건으로 공회전시

Table 2. Average VOCs concentration of stationary emission source [Unit : ppb]

TO-14 compounds	S food	O chemistry	Municipal waste incinerator	A dyeing	J paper manufacture	P alcohol
1) Freon 12	-	-	-	2.92	-	-
2) Chloromethane	1.44	5.30	2.49	6.73	3.81	3.42
3) Freon 114	1.37	1.39	1.38	2.66	1.39	1.37
4) Chloroetene	-	-	4.09	-	-	3.94
5) Bromomethane	-	-	-	-	-	-
6) Chloroetane	-	-	-	-	-	-
7) Freon 11	3.11	2.97	3.03	3.28	2.83	2.77
8) 1,1-Dichloroethene	-	3.61	-	-	-	3.75
9) Methylene chloride	13.62	9.38	43.63	8.30	23.04	47.25
10) Freon 113	2.38	2.45	2.38	-	2.40	2.38
11) 1,1-Dichloroethane	-	-	-	-	-	-
12) cis-1,2-Dichloroethene	-	-	-	-	4.58	-
13) Chloroform	4.10	5.95	4.30	4.68	4.14	4.09
14) 1,2-Dichloroethane	-	-	-	-	4.92	-
15) 1,1,1-Trichloroethane	3.56	3.84	3.63	4.37	3.63	3.58
16) Benzene	4.50	16.14	4.73	8.42	4.87	4.86
17) Tetrachloromethane	3.83	3.94	3.87	-	3.86	3.85
18) 1,2-Dichloropropane	-	4.51	-	-	-	-
19) Trichloroethene	5.13	49.76	9.65	11.03	8.43	5.67
20) cis-1,3-Dichloropropene	-	-	-	-	-	-
21) Trans-1,3-Dichloropropene	-	-	-	-	-	-
22) 1,1,2-Trichloroethane	-	-	-	-	-	-
23) Toluene	43.63	92.61	182.39	180.75	256.84	17.96
24) 1,2-Dibromoethane	-	-	-	-	-	-
25) Tetrachloroethene	-	5.89	6.01	6.69	5.75	-
26) Chlorobenzene	-	5.86	5.92	-	-	5.92
27) Ethyl benzene	6.67	10.21	7.19	253.79	7.58	11.61
28) m,p-Xylene	6.63	10.50	6.64	289.68	7.87	7.96
29) Styrene	4.82	4777.59	2.48	15.54	7.60	12.83
30) o-Xylene	6.68	8.85	7.15	191.22	7.31	7.70
31) 1,3,5-Trimethylbenzene	2.52	5.27	2.66	4.89	2.94	4.40
32) 1,2,4-Trimethylbenzene	2.43	14.88	2.63	14.96	4.63	14.20
33) 1,3-Dichlorobenzene	5.41	5.58	5.47	-	5.43	5.37
34) 1,4-Dichlorobenzene	5.79	5.82	5.87	-	5.77	5.81
35) 1,2-Dichlorobenzene	-	-	-	-	5.75	-
36) 1,2,4-Trichlorobenzene	-	6.11	-	-	-	3.03
37) Hexachloro-1,3-butadiene	-	-	4.99	-	-	-

와 주행시(rpm=2000)로 나누어 시료를 4회 반복 채취하여 분석하였으며, Table 3의 실험 결과는 평균값을 나타내었다.

자동차 배기가스의 전체적인 배출 농도는 휘발유 > 경유 > LPG 순으로 나타났으며, 휘발유와 경유의 경우 공회전시에 오염물질이 더 많이 발생하였다. 주행시보다 공회전시에 오염물질 농도가 더 높게 측정되는 것은 주행시에는 상대적으로 NOx의 농도가 커지게 되면서 VOCs의 농도가 공회전시보

다 낮게 나타나는 것으로 생각된다. 또한, 일반적으로 경유가 휘발유보다 더 많은 오염물질을 발생시키는 것으로 알려져 있는데, 휘발유의 농도가 더 높게 나타난 것은 본 연구에서는 NOx, CO, 황, 그을음과 같은 물질들은 배제하고 TO-14 물질만을 대상으로 하였기 때문이다. 자동차 배기가스의 주요 배출물질은 benzene, toluene으로 나타났으며, L.P.G의 경우, 대부분 물질들의 농도가 낮게 나타났다.

Table 3. VOCs concentration for gasoline, light oil and liquefied petroleum gas(L.P.G) by idling and driving condition [Unit : ppb]

TO-14 Compounds	gasoline		light oil		L.P.G	
	Idling	Driving	Idling	Driving	Idling	Driving
1) Freon12	1.11	-	-	-	-	-
2) Chloromethane	1.86	1.73	1.73	1.78	2.57	0.78
3) Freon114	1.71	1.70	1.71	1.71	1.28	0.43
4) Chloroethene	1.91	0.96	3.83	3.86	2.88	0.71
5) Bromomethane	3.49	2.62	2.62	2.62	1.74	0.90
6) Chloroethane	1.88	0.00	1.88	2.82	17.16	1.93
7) Freon11	2.01	1.97	1.99	2.00	1.01	-
8) 1,1-dichloroethene	3.95	3.75	3.73	3.74	2.83	2.95
9) Methylene chloride	5.26	4.78	4.73	5.54	4.96	3.18
10) Freon113	2.05	1.02	2.04	2.04	1.54	-
11) 1,1-dichloroethane	2.82	2.46	2.16	2.16	2.15	0.55
12) cis-1,2-dichloroethene	4.33	4.36	4.35	4.34	4.35	2.41
13) Chloroform	2.79	2.78	2.65	2.72	2.01	0.68
14) 1,2-dichloroethane	4.75	4.33	4.01	3.99	3.01	3.97
15) 1,1,1-trichloroethane	2.37	1.77	2.36	2.36	1.78	1.11
16) Benzene	705.39	465.99	73.59	89.37	4.69	29.02
17) Tetrachloromethane	2.67	2.40	2.36	2.35	1.80	0.59
18) 1,2-dichloropropane	5.24	5.09	5.07	5.11	2.51	2.52
19) Trichloroethene	-	-	-	-	-	-
20) cis-1,3-dichloropropene	4.44	4.34	1.09	2.17	-	1.06
21) trans-1,3-dichloropropene	7.11	7.13	1.78	3.56	-	-
22) 1,1,2-trichloroethane	3.00	3.01	2.87	2.89	-	3.12
23) Toluene	539.50	280.32	289.51	255.76	15.13	22.23
24) 1,2-dibromoethane	-	-	-	-	-	3.62
25) Tetrachloroethene	1.69	1.26	1.26	0.84	1.72	1.68
26) Chlorobenzene	0.67	-	-	0.77	-	-
27) Ethylbenzene	90.92	30.54	42.28	31.40	1.49	2.91
28) m,p-Xylene	199.95	87.48	29.86	20.14	1.09	0.93
29) Styrene	6.29	1.64	-	-	-	-
30) o-Xylene	136.04	61.05	7.73	7.15	0.69	1.31
31) 1,3,5-trimethylbenzene	104.16	53.61	2.24	2.78	-	-
32) 1,2,4-trimethylbenzene	254.85	141.45	6.85	5.75	1.10	0.35
33) 1,3-dichlorobenzene	-	-	-	-	-	-
34) 1,4-dichlorobenzene	-	-	-	-	-	-
35) 1,2-dichlorobenzene	-	-	-	-	-	-
36) 1,2,4-trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-
37) 1,3-butadiene	-	-	-	-	-	-

대구지역 대기 중 VOCs 농도 및 발생원 특성

3.5. 대구시 대기질과 배출원과의 관계 평가

본 연구에서 6지점을 대상으로 한 고정 배출원과 자동차의 3가지 연료별 오염 물질 배출 농도를 비교했을 때 가솔린과 자동차 배출원이 도시 대기오염의 주범이라고 이전에 보고 되어진바와 같이¹⁶⁾ 자동차 배기가스에서 배출되는 오염물질 농도가 고정 배출원의 각 지점별 배출농도 보다 물질에 따라 3배~100배 정도 크게 나타났다.

앞에서 살펴본 고정 배출원과 자동차, 대구시 대기오염 측정망 6지점에서 측정한 데이터를 토대로 각 물질별 상관관계를 Table 4에 나타내었다.

동시에 측정된 VOCs 상호간의 상관계수는 toluene과 ethyl benzene이 0.684, benzene과 toluene이 0.761, benzene과 m,p-xylene이 0.768, benzene과 o-xylene이 0.793, toluene과 m,p-xylene이 0.727, toluene과 o-xylene이 0.686으로 양호한 상관성을 보이며 유의한 관련성(1% 수준)을 나타내었다. 반면에, ethylbenzene과 m,p-xylene, o-xylene은 0.868~0.982로 높은 상관성을 나타내었다. 이러한 결과로부터 서로 양호한 상관성을 갖는 VOCs는 동일한 배출원의 영향을 받고 있다고 추정할 수 있다. 또한, 대구시 대기 환경과 배출원간 VOCs 농도의 관계를 살펴보기 위해 상업지역, 공업지역, 주거지역에서의

전체적인 배출물질 농도와 고정 배출원, 자동차 배기가스 중 배출물질 농도와의 상관관계를 Table 5에 나타내었다.

지역별 상호간의 상관계수는 0.934~0.981로 높은 상관성을 나타내었다. 이는 상업지역, 공업지역, 주거지역은 각각 비슷한 배출원과 물질의 영향을 받고 있다고 생각 할 수 있다. 또한, 공업지역은 상관성이 높지 않지만 상업지역과 주거지역에 비해 고정 배출원과의 상관성이 더 높게 나타났다. 이것은 공업지역의 경우, 상업지역과 주거지역에 비해 다량의 VOCs를 배출하는 공장들의 직접적인 영향에 따른 것이라 할 수 있겠다. 반면에, 자동차 배기가스와 상업지역, 공업지역, 주거지역의 상관계수는 각각 0.732, 0.725, 0.777의 비교적 양호한 상관성을 보였으며, 유의한 관련성(1% 수준)이 있는 것으로 분석되었다. 이것은 어느 지역에 편중 되지 않고 상업지역, 공업지역, 주거지역에 고르게 발달되어 있는 도로와 높은 비율을 차지하고 있는 휘발유를 연료로 하는 자동차들의 이동에 따른 결과라 할 수 있다. 또한, 주거지역에서도 높은 상관성을 나타낸 것은 출·퇴근시 극심한 교통 혼잡으로 인한 오염물질 다량 배출 때문이라 생각된다.

Table 4. Correlation coefficients of major VOCs

(n=72)

Compounds	CM	MC	CF	B	TE	T	EB	MX	OX
Chloromethane (CM)	1.000								
Methylene chloride (MC)	.408**	1.000							
Chloroform (CF)	.526**	.362**	1.000						
Benzene (B)	-.244*	-.108	.007	1.000					
Trichloroethene (TE)	.217	.084	.289*	-.132	1.000				
Toluene (T)	-.187	-.042	.127	.761**	-.064	1.000			
Ethylbenzene (EB)	.061	-.036	.134	.527**	-.017	.684**	1.000		
m,p-Xylene (MX)	-.018	-.057	.100	.768**	-.046	.727**	.908**	1.000	
o-Xylene (OX)	-.002	-.040	.104	.793**	-.036	.686**	.868**	.982**	1.000

** coefficients of correlation are significant at a level of 0.01.

* coefficients of correlation are significant at a level of 0.05.

Table 5. Correlation coefficients among stationary emission source, automobile exhaust and ambient air quality

(n=37)

	Commercial	Industrial	Residential	SS	AE
Commercial	1.000				
Industrial	.934**	1.000			
Residential	.981**	.965**	1.000		
Stationary emission source (SS)	.099	.114	.090	1.000	
Automobile exhaust (AE)	.732**	.725**	.777**	.066	1.000

** coefficients of correlation are significant at a level of 0.01.

4. 결론

본 연구에서는 대구시 대기 측정망 6지점에서 채취한 시료를 분석하여 대구시 대기질 현황을 평가하고, 대표적인 고정 배출원 6지점과 자동차 배기가스에서 배출되는 오존 전구성 VOCs를 측정하여 대기질과 배출원과의 관계를 알아보고자 하였다. 본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 도출 할 수 있었다.

- 1) 전체적인 대구시 하절기 동안의 지점별 평균 농도는 공업지역 > 상업지역 > 주거지역 순으로 나타났으며, 물질별 대부분의 성분 평균 농도를 살펴보면, toluene을 비롯한 2~3가지 물질을 제외하고는 주간보다 야간의 농도가 더 높게 측정되었다. 이는 첫째, VOCs가 주간에는 태양광을 받아 오존을 생성시키는 과산화기로 변하는 것을 감안할 때, 야간에는 광화학 반응을 일으키는 양이 적기 때문에 야간의 농도가 더 높게 측정된 것으로 사료된다. 둘째, 시료 채취날의 기상자료 중 주간의 풍속보다 야간의 풍속이 1m/s 정도 낮게 나타나는 것으로 보아 야간의 풍속저하로 인해 오염물질의 대기 확산 능력이 떨어져 야간의 농도가 더 높게 측정된 것으로 생각된다.
- 2) 고정 배출원의 주요 배출 물질은 BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)를 비롯한 methylene chloride, trichloroethene, styrene으로 나타났으며, 자동차 배기가스에서는 toluene과 benzene이 주요 배출 물질이었다. 또한, 자동차 연료별로 오염 물질 배출 농도를 살펴보면, 휘발유 > 경유 > L.P.G 순으로 나타났다.
- 3) VOCs 각 물질별 상호간의 상관계수는 toluene과 ethyl benzene이 0.684, benzene과 toluene이 0.761, benzene과 m,p-xylene이 0.768, benzene과 o-xylene이 0.793, toluene과 m,p-xylene이 0.727, toluene과 o-xylene이 0.686으로 양호한 상관성을 보이며 유의한 관련성(1% 수준)을 나타내었다. 반면에, ethylbenzene과 m,p-xylene, o-xylene은 0.868~0.982로 높은 상관성을 나타내었다. 이러한 결과로 부터 서로 양호한 상관성을 갖는 VOCs는 동일한 배출원의 영향을 받고 있다고 추정할 수 있다.
- 4) 상업지역, 공업지역, 주거지역에서의 전체적인 배출물질 농도와 고정 배출원, 자동차 배기가스의 배출물질 농도와와의 상관관계를 살펴보면, 지역별 상호간의 상관계수는 0.934~0.981으로 높은 상관성을 나타내었으며, 유의한 관련성(1% 수준)을 나타내었다. 또한, 공업지역의 경우 상관성이 높지 않지만 상업지역과 주거지역에 비해 고정 배출원과의 상관성이 더 높게 나타났다. 그에 비해

자동차 배기가스와 상업지역, 공업지역, 주거지역의 상관계수는 각각 0.732, 0.725, 0.777의 비교적 양호한 상관성을 보였으며 유의한 관련성(1% 수준)이 있는 것으로 분석되었다.

마지막으로, 본 연구에서는 다루지 못하였으나, 다음 연구에서는 배출원과 대구시 대기질 오염물질 측정·분석을 토대로 오존과 VOCs 농도와의 상관관계를 검토하여야 할 것으로 사료된다.

참고 문헌

- 1) 김학민, 김선태, 2001, Passive Sampling-GC/FID에 의한 VOCs 분석시 기기검출한계 평가와 시료 채취시간 산정에 관한 연구, 대한환경공학회지, 23(5), 839-848.
- 2) 전준민, 허당, 김동술, 2002, Canister와 GC/MSD를 이용한 대기 중 VOCs 분석시스템의 정도관리(QC), 한국대기환경학회지, 18(6), 527-538.
- 3) Zielinska, B. B., J. C. Sagebiel, G. Harshfield, A. W. Gertler and W. R. Pierson, 1996, Volatile organic compounds up C₂₀ emitted from motor vehicles; measurement methods, Atmospheric Environment, 30(12), 2269-2286.
- 4) 김현숙, 2000, '97년 강릉지역의 야간 오존농도 상승에 관한 연구, 석사학위논문, 한국고원대학원, 1-2.
- 5) Carter, W. P. L., 1994, Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds, Journal of the Air and Waste Management Association, 44, 881-899.
- 6) Na, K. S., Y. P. Kim and K. C. Moon, 2003, Diurnal characteristics of volatile organic compounds in the Seoul atmosphere, Atmospheric Environment, 37(6), 733-742.
- 7) 김영성, 1996, 1991-1993년 사이 우리나라의 오존 농도 변화, 한국대기보전학회지, 12(1), 55-66.
- 8) 백성욱, 김성렬, 김배갑, 2002, 도시 대기 중 휘발성 유기화합물의 농도변동 및 영향인자, 대한환경공학회, 24(8), 1391-1404.
- 9) 허귀석, 1997, 환경 대기 중 VOC의 포집과 분석, 국내 VOC관리의 현황과 문제점, 한국대기보전학회 측정 분석분과회 워크샵, 27-42.
- 10) USEPA, 1997, Compendium Method TO-14A Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters with Subsequent Analysis by

- Gas Chromatography, Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, 2nd ed., EPA/625/R-96/010b.
- 11) 전선주, 허귀석, 1999, 캐니스터와 tedlar bag 시료채집법을 이용한 대기 중의 휘발성유기화합물의 측정, 한국대기환경학회지, 15(4), 417-428.
 - 12) 백성옥, 김기현, 허귀석, 2004, 대기환경측정과 정도관리(I)-원리와 방법론, 한국대기환경학회지, 20(2), 237-249.
 - 13) USEPA, 1999, Compendium Method TO-15 Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected in Specially Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, 2nd ed., EPA/625/R-96/010b.
 - 14) 이영재, 2001, 광주지역 대기 중 휘발성 유기화합물의 농도 및 배출원 특성에 관한 연구, 박사학위논문, 조선대학교.
 - 15) 나광삼, 김용표, 진현철, 문길주, 1998, 울산대기 중의 입자상, 기체상 물질의 수용성 이온성 성분과 휘발성 유기화합물의 농도, 한국대기보전학회지, 14(4), 281-292.
 - 16) Daisey, J. M., A. T. Hodgson and W. J. Fisk, et al, 1994, Volatile organic compounds in twelve California office buildings, classes, concentrations and sources, Atmospheric Environment, 28(22), 3557-3562.