

대구지역 환경대기 및 VOC 발생원의 BTEX 농도비 특성

최 성 우

계명대학교 에너지환경과학과
(2006년 4월 20일 접수; 2007년 1월 25일 채택)

Characteristic of BTEX Concentration Ratio of VOC Emission Sources and Ambient Air in Daegu

Sung-Woo Choi

Department of Energy and Environmental Science, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Manuscript received 20 April, 2006; accepted 25 January, 2007)

This study assessed the characteristic of BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene) concentration ratios of industrial emission sources and the neighborhoods of industrial area, fuel such as gasoline, light oil, LPG, and similar gasoline, and ambient air in Daegu. The BTEX in aromatic compounds was the most abundant VOC in Daegu. The BTEX ratios were (0.2:2.6:1.0:1.8) for the neighborhoods of industrial area, (2.6:11.3:1.0:1.2) for residential area, (2.2:11.0:1.0:1.6) for commercial area, (1.0:14.9:1.0:1.3) for industrial area, and (0.2:2.6:1.0:1.8) for the neighborhoods of industrial area. Average BTEX ratios in Daegu were B/T ratio (0.1), B/EB ratio (1.5), B/X ratio (1.1), T/EB ratio (12.6), T/X ratio(10), EB/X ratio (0.7). Especially, B/T ratio in Daegu was similar as the other cities, Bangkok, Manila, and Hongkong. Comparing other cities with B/T ratio, the main sources of VOC were vehicular exhaust and emission of industrial facilities. Furthermore, BTEX correlation were evaluated at the emission sources and regional areas. Results showed that correlation coefficient values of emission sources, fuels and neighborhood of industry were significant magnitude above 0.65($p < 0.01$). Also, there showed highly significant correlations among BTEX. Calculated correlation coefficients of ambient air sampling sites were 0.61~0.954 for commercial /residential area and 0.613~0.998 for industrial area. However, they showed different correlation between commercial/residential area and industrial area. It implied that the emission sources were different from each area.

Key Words : VOC emission source, BTEX ratios Urban area, BTEX correlation, TO-14

1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds: 이하 VOC)은 인위적배출원에서 주로 발생되며 오존과 광화학생성에 주요 원인물질이다. 또한 VOC는 TAPs(Toxic Air Pollutions)로 분류되며 일부 물질은 발암원성 물질로 알려져 있는 인체에 유해한 물질이다¹⁾. 특히 방향족계열의 VOC인 BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene)는 산업 공정에서 주로 사용되며 석유화학산업, 도료산업유

리공장, 전기전자산업등 산업공정에서 주로 배출되며 세탁소, 주유소, 사진현상소와 자동차 배기가스에서도 배출된다. 또한 BTEX는 유해성 폐기물 처리과정에서도 배출되는 것으로 알려져 있다²⁾.

VOC에 관한 연구는 도시 대기중 BTEX 농도 평가³⁾ 및 VOC의 농도변동이나 지역별 비교연구^{4~7)}가 수행되어 왔다. 또한 매립지주변의 VOC 배출 특성 연구로⁸⁾ 대부분의 연구가 특정지역과 발생원간의 오염물질 배출농도 또는 지역농도평가 위주로 이루어져 왔다.

VOC는 발생원에서 배출 후 부지경계선으로 이동 및 확산되고 일반대기에 혼합됨으로 다양한 발생원에서 배출되는 BTEX의 발생원을 구별하는 것은 매

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

우 어렵다. 그러나 최근의 연구에 따르면 BTEX간의 농도비로서 배출원을 추정하는 연구가 진행되고 있다. Nelson 등⁹⁾은 m,p-xylene과 ethylbenzene(X/E)의 비를 이용해 대기중 광화학 반응성에 미치는 영향을 분석하였으며, T/B(toluene and benzene)비와 X/B(xylene and Benzene)비를 이용해 대기의 광화학적주기를 분석한 연구도 있다¹⁰⁾. Monod 등¹¹⁾은 유럽, 아시아, 남아메리카의 액체연료와 대기중의 BTEX의 비를 분석하였으며 xylene과 toluene 및 benzene 비를 비교시 연소가 xylene의 주요발생원이라고 보고하였다. Chen 등¹²⁾은 BTEX 비와 X/E비를 통해 공업지역과 인근지역의 대기질을 평가하였다.

본 연구에서는 BTEX를 중심으로 대구지역의 VOC 발생원, 발생원 부지경계 및 일반 대기환경중의 농도를 측정하고 BTEX의 비의 분석 통해 지역의 VOC 배출원 특성을 평가하고자 하였다. 특히 벤젠과 톨루엔은 발암성물질로서 산업공정뿐만 아니라 자동차의 연료중 BTEX 비를 평가하였다. 또한 BTEX의 발생원, 자동차 연료별, 부지경계농도와 환경대기중 BTEX 간의 상관성 분석을 실시하였다.

2. 연구 방법

2.1. 시료채취

시료채취는 Silonite가 코팅된 Stainless steel filter가 달린 Entech사의 Passive Canister Sampler (Model CS1200ES)를 장착한 Canister를 사용하였으며 시료채취 유량은 3.4 ml/min 또는 고농도인 경우에는 순간 포집하였다. Canister는 시료 채취 전 Heating band를 부착한 후 Entech사의 Canister

Cleaner(Model 3100)를 이용하여 5 cycle 반복 세척, 준비한 것을 사용하였다. 환경 대기 중 BTEX는 주거, 상업, 공업지역의 특성을 고려하여 선정하였다. 공업지역으로 노원동, 이현동, 갈산동을, 상업지역으로 수창동을, 주거지역으로 대명동, 만촌동을 선정하였다. 시료채취는 Canister를 이용하여 하절기인 2004년 6월, 7월, 8월, 9월을 대상으로 하였다. 시료는 비가 오지 않은 맑은 날을 대상으로 하여 12시간씩 주(오전 7시~오후 7시)·야(오후 7시~다음날 오전 7시)로 나누어 포집하였다. 또한 산업단지내 BTEX의 발생특성을 평가하기 위해 식품제조업, 산업용 화학제품 제조업, 쓰레기 소각시설, 섬유제품 제조업, 펄프 종이제품 제조업, 음료품 제조업에서 시료를 순간 포집하였다. 이번 연구에서 시료채취를 순간 채취한 이유는 발생원의 경우 작업공정이나 여건상 장시간 시료채취 작업이 불가능하여 순간 채취하였으며, 아울러 부지경계에서도 동일한 조건에서 채취작업을 수행하였다. 본 연구의 시료채취지점을 Fig. 1에 나타내었다. 또한 자동차 배기가스 중 오염 물질을 알아보기 위해 H사의 자동차를 이용하여 휘발유, 경유, L.P.G 및 유사휘발유를 공회전시와 정지상태에서 rpm을 2000이상 올린 후 4회 채취하였다.

2.2. 시료분석 방법

Canister에 포집된 VOC는 미국 EPA에서 대기오염 측정방법의 하나인 TO-14 방법¹³⁾을 이용하여 포집 즉시 분석하였다. 본 연구에서는 Supelco 사의 37개 성분물질들이 혼합 함유되어 있는 TO-14 표

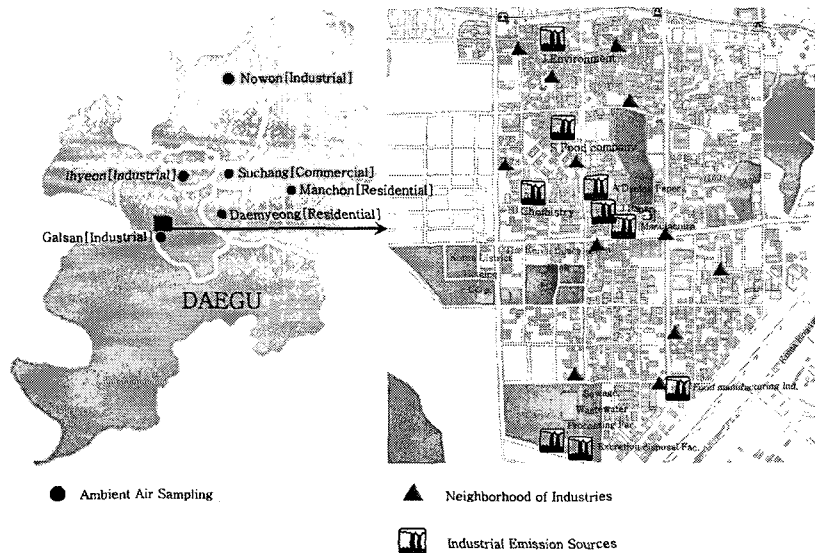


Fig. 1. Sampling sites in this study.

준가스를 사용하였다. 표준가스는 37종 물질로 구성되어 있으며 알칸계 17종, 알켄계 7종, 방향족계 13종이다. 각 물질들의 직선성을 알아보기 위해 Entech사의 Dynamic Diluter(Model 4600)를 사용하여 표준가스를 5 개(2, 5, 10, 50, 100 ppbv)농도로 희석하여 성분별 검량선을 작성하였다. 대표적인 VOC인 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. Canister에 채취한 시료는 GC/MSD 장치에서 분석되기 전 Entech사의 전처리 농축기(Preconcentrator 7100)에 연결하여 분석하였다. 전처리 농축기의 조건은 Module 1은 Glass bead trap (Cryo: -150 °C, Dsorb: 10 °C), Module 2는 Tenex trap (Cryo: -30 °C, Dsorb: 180 °C), Focuser는 (Cryo: -160 °C, Dsorb: 80 °C)이었다. 또한 컬럼은 DB-1 Capillary Column (60 m × 320 μm × 1.0 μm)을 사용하였으며 온도 조건은 40 °C(5 min) → 70 °C(3 min) → 120 °C(3 min) → 200 °C(1 min) → 300 °C(3 min)을 사용하였으며

Column flow는 1.0 mL/min이었다. 본 연구에서는 희석기의 재현성 평가, GC/MSD의 반복 정밀성 평가를 통해 정도관리를 실시하였으며, 표준편차(Standard Deviation: SD), 상대표준편차(Relative Standard Deviation : RSD)를 통해 평가하였다. 희석기의 재현성 평가는 5 ppb 농도의 시료로 실험한 결과 대부분의 VOC 성분들이 8 % 내외의 값을 보였으며 TO-14 물질 중 미량으로 존재하는 일부 물질 성분들만이 다소 높은 값을 나타내어 양호한 것으로 보였다. GC/MSD 반복 정밀성 평가는 표준가스물질 5 ppb를 채취하여 Canister내 VOC를 5회씩 반복 분석하였다. BTEX의 경우 RSD가 5 % 내외로 양호한 결과를 보여 주었다. 또한 BTEX간의 상관분석은 SPSS PC ver 10을 이용하였다.

3. 연구 결과

3.1. 대구지역의 BTEX 농도

Table 1은 대구지역의 발생원, 발생원 부지경계와 환경대기중 BTEX 농도 및 연료별 농도를 나타

Table 1. Average BTEX concentrations in different industrial emission sources, each fuel, ambient air in Daegu [unit:ppb]

Sampling Sites		Benzene	Toluene	Ethybenzene	Xylene(m,p,o)	
*Emission Source	WI	218.10 ±346.5	349.00 ±507.4	332.70 ±489.1	281.10 ±249.8	
	FMI	5.20 ±0.9	44.40 ±1.0	9.00 ±3.2	23.80 ±14.9	
	CMI	10.60 ±7.9	119.30 ±37.7	64.40 ±76.7	39.00 ±27.8	
	EDF	4.60 ±0.3	47.20 ±31.7	8.80 ±2.8	17.80 ±5.8	
	SWPF	4.50 ±0.0	177.90 ±124.1	8.40 ±2.2	22.50 ±11.5	
	GGI	4.60 ±0.1	164.70 ±25.0	6.80 ±0.5	13.10 ±1.0	
	FIMI	6.80 ±2.4	150.90 ±42.3	163.40 ±127.8	302.30 ±252.5	
	PMI	4.80 ±0.1	249.10 ±11.0	7.10 ±0.7	14.00 ±1.7	
	FMIA	4.60 ±0.3	17.60 ±10.1	7.70 ±3.4	12.90 ±2.5	
**Fuel	Gasoline	I	705.39 ±155.14	539.50 ±209.04	90.92 ±53.61	335.99 ±180.33
		I2000	353.71 ±291.82	270.77 ±156.33	28.24 ±24.23	121.81 ±119.06
	Light Oil	I	73.59 ±59.63	289.51 ±307.33	42.28 ±45.94	40.17 ±37.85
		I2000	89.37 ±45.32	255.76 ±223.16	41.87 ±27.30	36.38 ±25.33
	LPG	I	4.69 ±2.41	15.13 ±6.54	1.99 ±0.79	2.83 ±2.05
		I2000	49.34 ±71.68	22.23 ±23.63	11.65 ±0.00	1.80 ±3.6
Similar Gasoline	I	506.66 ±348.56	894.90 ±545.31	486.91 ±527.93	229.70 ±169.41	
	I2000	792.97 ±238.81	1425.94 ±441.28	283.12 ±202.90	361.42 ±132.60	
Neighborhoods of Industrial Area		30.80 ±85.98	338.04 ±556.41	128.80 ±294.90	237.06 ±456.18	
Ambient Air	Suchang Area	6.39 ±3.39	32.10 ±20.99	2.91 ±1.42	4.69 ±164.49	
	Ihyeon Area	4.58 ±3.62	85.23 ±78.73	2.40 ±0.86	3.48 ±2.73	
	Nowon Area	4.98 ±1.39	59.78 ±20.82	10.13 ±12.29	13.18 ±1.18	
	Galsan Area	4.04 ±1.61	50.89 ±25.16	1.71 ±0.50	2.27 ±13.61	
	Daemyeong Area	4.17 ±2.13	24.65 ±14.93	2.05 ±1.63	2.74 ±0.71	

*WI: wastewater incinerator, FMI: food manufacturing industry, CMI: chemical manufacturing industry, EDF: excretion disposal facilities, SWPF: sewage wastewater processing facilities, GGI: general garbage incinerator, FIMI: fiber manufacturing industry, PMI: paper manufacturing industry, FMIA: food manufacturing industry with alcohol

**I: idle of an engine with 0 rpm, I2000: idle of an engine with 2000 rpm

내었다. 본 연구에서 산업공정별 VOC 발생원은 WI(Wastewater Incinerator), FMI(Food Manufacturing industry), CMI(Chemical Manufacturing Industry), EDF(Excretion Disposal Facilities), SWPF(Sewage & Wastewater Processing Facilities), GGI(General Garbage Incinerator), FIMI(Fiber Manufacturing Industry), PMI(Paper Manufacturing Industry), FMIA(Food Manufacturing Industry with Alcohol)의 약자로 나타내었다. BTEX의 배출원은 WI, FIMI, CMI순으로 높게 나타났다. 톨루엔의 경우 FMI, EDF, FMIA를 제외하고 대부분의 배출원에서 100 ppb이상의 농도이었으며 에틸벤젠은 WI, FIMI에서 높게 나타났다. 또한 m,p,o-자이렌의 경우 FIMI, WI순으로 높게 나타났다. 배출원 주변의 부지경계의 농도는 벤젠 31 ppb, 톨루엔이 338 ppb, 에틸벤젠 129 ppb, 자이렌 237 ppb로 대기용량에 의한 희석 효과에도 불구하고 높은 수치를 보여주었다. 특히 벤젠을 제외한 TEX류는 고농도 배출원과 밀접한 관계를 가지는 것으로 사료된다. 즉 다양한 배출원에서 BTEX가 배출 되더라도 고농도 배출원이 존재하면 지역 대기의 농도가 높아질 것으로 예상되며 기상조건 역시 고려되어야 할 것으로 사료된다. 연료중 BTEX농도 비교시 유사휘발유, 휘발유, 경유, LPG순으로 높았으며 아이들링시와 rpm 2000을 올린 경우와 비교시 LPG를 제외하고는 아이들링시 BTEX의 농도가 높았다. 휘발유의 경우 아이들링상태에서의 농도가 2배 이상의 BTEX가 배출되었으며 벤젠 배출량이 가장 높았다. 경유의 경우 톨루엔의 농도가 BEX에 비해 월등히 높았으며 아이들링 상태과 rpm 2000 상태의 농도는 비슷하였다. 특히 유사휘발유의 경우 다른 연료에 비해 BTEX 배출농도가 매우 높았으며 톨루엔의 경우 아이들링시 895 ppb, rpm 2000에서 1,426 ppb로 휘발유에 비해 약 5배, 경유에 비해 7배, LPG에 비해 100배 이상 배출하는 것으로 조사되었다. BTEX가 도시 광화학 스모그의 전구물질로 고려되는 점을 감안한다면 유사휘발유에 대기에 미치는 영향은 매우 클 것으로 사료된다. 환경 대기중 BTEX 농도는 톨루엔이 모든 지역에서 가장 높게 검출되었다. 톨루엔의 경우 이현동, 노원동, 갈산동, 수창동, 대명동 순으로 나타났다. 노원동을 제외하고는 TBXE순으로 높았으며 특히 노원동의 경우 에틸벤젠과 자이렌농도가 타 지역에 비해 상대적으로 높았다.

3.2. 대구지역 BTEX 농도 분포

Fig. 2. 본 연구기간 동안의 BTEX 평균농도의 월별특성을 나타내었다. 벤젠은 월별로 약간 증가하였다. 톨루엔은 6월에 가장 높고 7월과 8월에 감소

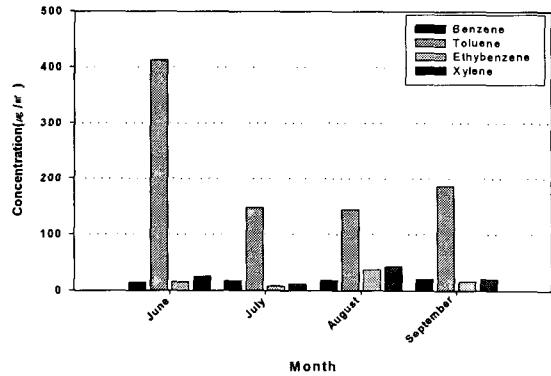


Fig. 2. Monthly variation of average BETX concentration in Daegu.

하다 9월에 점차 증가하는 경향을 보여주었다. 에틸벤젠과 자이렌은 8월에 가장 높았으며 6월부터 7월 까지 감소 8월 이후 9월에 감소하는 경향을 보였다. Fig. 3은 낮과 밤에 따른 주거지역, 상업지역, 공업지역의 농도를 대구지역 평균농도와 비교한 것이다. 주거지역과 상업지역의 농도패턴은 유사하며 공업지역과는 다른 농도패턴을 보여 준다. 본 연구에서 자동측정망의 구분형태에 의해 의거하여 주거지역과 상업지역으로 나누었으나 주변 환경은 매우 유사하여 동일 배출원의 형태를 가지는 것으로 사료된다. 특히 대구지역의 평균 BTEX 농도 패턴은 공업지역의 패턴과 유사하며 이는 공업지역의 농도가 높은 것에 기인한 것으로 사료된다. 낮과 밤 비교시 주거지역과 상업지역의 농도는 밤에 비해 낮의 농도가 높았으며 특히 벤젠과 톨루엔의 경우 2배 이상의 농도차이를 보여 주었다. 반면에 공업지역은 낮에 비해 밤의 BTEX 농도가 상대적으로 높았으며 특히 톨루엔의 경우 1.5배 이상 높아짐을 알 수 있었다. 본 연구를 통해 주거지역과 상업지역의 BTEX 발생원 특성과 공업지역의 발생원특성이 다름을 알 수 있었다. Fig. 4은 대구지역의 BTEX 농도와 타 도시의 농도를 비교하였다. 본 결과는 Lee 등¹⁴⁾의 연구 결과와 비교한 것으로 마닐라와 방콕의 경우 톨루엔, 에틸벤젠, 자이렌의 농도가 높았으며 로마와 홍콩은 유사한 패턴을 보여주었다. 벤젠은 시드니를 제외하고 대부분의 도시가 비슷하게 나타났다. 톨루엔의 경우 8개 도시에 비해 대구의 농도가 가장 높게 나타났다. 에틸벤젠은 8개 도시에 비해 낮았으나 런던, 햄버그, 시드니에 비해서는 높게 나타났다. 자이렌의 경우 마닐라, 방콕, 로마에 비해서 매우 낮았다. 그러나 본 연구의 환경 대기중 VOC 포집기간이 하절기인 점을 고려한다면 동절기에 더욱 증가할 것으로 사료된다.

대구지역 환경대기 및 VOC 발생원의 BTEX 농도비 특성

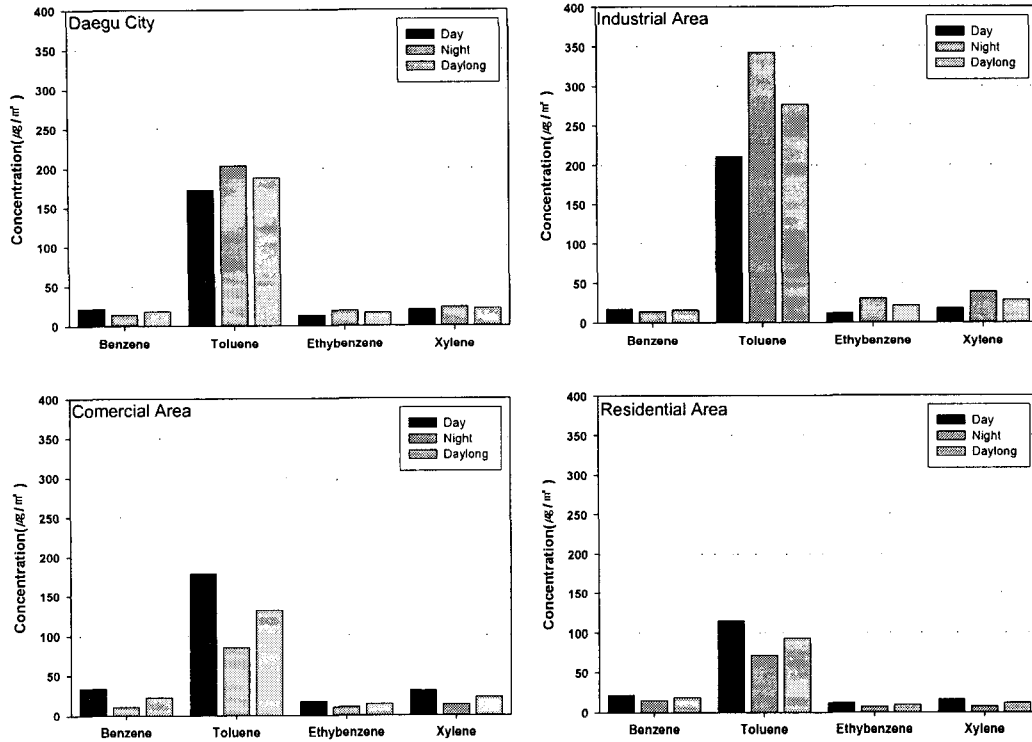


Fig. 3. Comparison of mean BTEX concentrations at daytime, nighttime, daylong in Daegu.

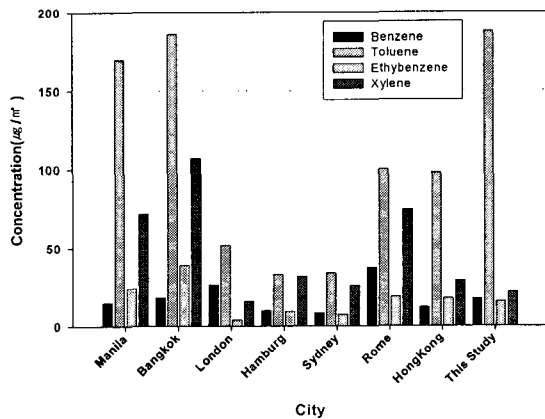


Fig. 4. Comparison of BTEX levels with other studies.

3.3. 대구지역의 BTEX 비

방향족화합물간의 비는 VOC 배출원을 평가하는데 유용하게 사용될 수 있다. 본 연구에서는 BTEX의 발생원, 연료 및 환경대기중의 비를 분석하여 Table 2에 나타내었다. 환경대기중 BTEX비는 주거지역이 2.6:11.3:1.0:1.2 상업지역은 2.2:11.0:1.0:1.6으로 VOC 발생원이 유사한 것으로 사료된다. 반면에 공업지역의 경우 1.0:14.9:1.0:1.3으로 주거지역과 상업지역의 비와는 달라 지역 간의 배출원적 차이를

있음을 보여주었다. 공업지역내의 배출원별 BTEX 비를 살펴보면 WI, CMI, FIMI가 각각 0.7:1.1:1:0.8, 0.2:1.7:1:0.6, 0.1:0.9:1:1.85로 낮은 수치를 보여 주었다. 반면에 SWPF, GGI, PMI에서는 0.5:21.2:1:2.7, 0.7:24.2:1:1.9, 0.7:35.1:1:2.0으로 나타나 고농도 배출원과는 다른 BTEX 비를 보여주었으며, 공업지역내의 BTEX비와 유사한 경향을 보여주어 발생원이 동일함을 보여주었다. Lee 등¹⁴⁾의 연구에 따르면 홍콩의 공업단지 인근지역의 BTEX 비는 MongKok 지역이 1.3:11.5:1:2.8, Kwai Chung 지역이 1.0:10.6:2.1:3.1, Yen Long지역은 1.0:6.9:1.3:2.1로 이들 비의 차이는 지역 간의 VOC 발생원의 차이이며 기상, 지형, 차량 연료 등이 영향을 줄 수 있다고 보고하였다. 본 연구의 공업단지 인근지역의 BTEX비인 0.2:2.6:1:1.8와 비교 하면 홍콩 공업단지 인근과 대구지역의 공업단지 인근 지역의 비가 유사함 알 수 있었다. 차량연료에 따른 BTEX 비는 휘발유는 10.2:5.9:1:4.0, 경유는 2.2:6.5:1:0.9, LPG는 3.3:4.8:1:1, 유사휘발유는 1.9:3.4:1:0.9로 공업지역 배출원의 BTEX 비와는 차이를 보였으며 주거지역 및 상업지역과 유사한 경향을 보여주었다. Harkov 등¹⁵⁾은 터널내 자동차 배기가스의 연구에서 BTEX 비가 3.0:5.0:1:3.0 으로 터널별로 상이하나 혼합 연료 특성과 정치상태의

Table 2. BTEX relative ratios for different industrial emission sources, each fuel, ambient air in Daegu

Sampling Sites		B:T:E:X ratios			
*Emission Source	WI	0.7	: 1.1	: 1	: 0.8
	FMI	0.6	: 4.9	: 1	: 2.6
	CMI	0.2	: 1.7	: 1	: 0.6
	EDF	0.5	: 5.4	: 1	: 2.0
	SWPF	0.5	: 21.2	: 1	: 2.7
	GGI	0.7	: 24.2	: 1	: 1.9
	FIMI	0.1	: 0.9	: 1	: 1.9
	PMI	0.7	: 35.1	: 1	: 2.0
	FMIA	0.6	: 2.3	: 1	: 1.7
Fuel	Gasoline	10.2	: 5.9	: 1	: 4.0
	Light Oil	2.2	: 6.5	: 1	: 0.9
	LPG	3.3	: 4.8	: 1	: 1.0
	Similar Gasoline	1.9	: 3.4	: 1	: 0.9
Boundary	Neighborhoods of Industrial Area	0.2	: 2.6	: 1	: 1.8
	Residential Area	2.6	: 11.3	: 1	: 1.2
Ambient Air	Commerical Area	2.2	: 11.0	: 1	: 1.6
	Industrial Area	1.0	: 14.9	: 1	: 1.3

*WI: wastewater incinerator, FMI: food manufacturing industry, CMI: chemical manufacturing industry, EDF: excretion disposal facilities, SWPF: sewage wastewater processing facilities, GGI: general garbage incinerator, FIMI: fiber manufacturing industry, PMI: paper manufactruing industry, FMIA: food manufacturing industry with alcohol

rpm을 고려한다면 본 연구의 결과와 유사하였다. Table 3는 대구지역의 BTEX 비와 타 도시의 비를 비교한 것이다. B/T는 방콕, 마닐라, 홍콩 PU지역의 여름과 동일하게 나타났으며 B/EB 비는 1.5로 타 도시의 평균치로 나타났다. 또한 B/X 비는 홍콩의 지역별 겨울철과 유사한 경향을 보여 주었다. T/EB 비는 13.6, T/X비는 10, EB/X 비는 0.7로 나타나 홍콩지역의 비와 비슷한 경향을 보여 주었다. Lee 등¹⁴⁾은 T/B 비가 교통량의 증가, 산업배출원 등에 의해 증가한다고 보고하였으며 Gee 등¹⁶⁾의 연구에선 라틴아메리카 도시의 공기중 B/T비는 0.3~0.5로 이 도시의 VOC 주요 배출원은 자동차라고 보고

하였다. 그러나 방콕, 마닐라는 아주 낮았으며 이는 도시 내의 또 다른 배출원, 연료의 특성차이, 자동차의 종류에 기인한 것으로 보고하였다. Hsieh 등¹⁷⁾은 서부타이완의 산업단지 주변의 평균 T/B비는 1.3~8.6이라고 보고하였으며 T/B비가 8.6 까지 높이 올라간 이유는 산업단지에 톨루엔을 배출하는 방대한 배출원이 있거나 연료에 기인한 것으로 제안하였다. 타 도시와의 T/B 비의 비교 분석시 대구지역의 T/B 비의 증가 원인은 자동차와 산업단지에서 배출되는 VOC에 의한 것으로 사료되며 대구지역의 지형학, 기상학적 요인도 영향을 미칠 것으로 생각된다. 또한 본 연구의 BTEX는 하절기에 측정된 것으

Table 3. Comparison of BTEX relative ratios for other cities

Cities	B:T(T:B)	B:EB	B:X	T:EB	T:X	EB:X
Bangkok*	0.1(10)	0.6	0.2	5.4	2	0.4
Manila*	0.1(10)	0.6	0.2	7.7	3	0.4
Caracas*	0.4(2.5)	2.8	0.9	6.5	2	0.3
Quito*	0.3(3.3)	2.3	0.8	7.0	2.4	0.3
Santiago*	0.4(2.5)	2.3	0.6	5.5	1.4	0.3
Sao Paulo*	0.5(2.0)	2.6	0.9	5.4	1.8	0.3
PU winter in HongKong**	0.2(5)	2.0	1.1	10.2	5.5	0.5
PU summer in HongKong**	0.1(10)	0.9	0.4	8.2	3.7	0.5
KT winter HongKong**	0.2(5)	1.9	1.3	10.4	6.8	0.7
This Study	0.1(10)	1.5	1.1	13.6	10.0	0.7

*Gee, et al¹⁶⁾ **HO, et al¹⁸⁾

대구지역 환경대기 및 VOC 발생원의 BTEX 농도비 특성

Table 4. Summary of BTEX correlation coefficients(r) at each sampling site

Sampling Site		Benzene(B)	Toluene(T)	Ethylbenzene(EB)	Xylene(X)
Industrial Emission Source (N=32)	B	1.000			
	T	0.929**	1.000		
	EB	0.957**	0.922**	1.000	
	X	0.653**	0.663**	0.824**	1.000
Vehicle Fuel (N=32)	B	1.000			
	T	0.798**	1.000		
	EB	0.672**	0.859**	1.000	
	X	0.942**	0.780**	0.662**	1.000
Neighborhoods of Industries (N=36)	B	1.000			
	T	0.971**	1.000		
	EB	0.955**	0.972**	1.000	
	X	0.836**	0.955**	0.962**	1.000
Residential & Commercial Area (N=32)	Day	B	1.000		
		T	0.667*	1.000	
		EB	0.610*	0.926**	1.000
		X	0.391	0.767**	0.910**
	Night	B	1.000		
		T	0.460	1.000	
		EB	0.581*	0.459	1.000
		X	0.398	0.518	0.954**
Industrial Area (N=32)	Day	B	1.000		
		T	0.250	1.000	
		EB	0.330	0.613*	1.000
		X	0.356	0.461	0.977**
	Night	B	1.000		
		T	-0.200	1.000	
		EB	-0.135	-0.063	1.000
		X	-0.133	-0.039	0.998**

**Correlation is Significant at the 0.01 level.

* Correlation is Significant at the 0.05 level.

로, 홍콩의 PU지역의 여름과 겨울철의 B/T비의 차이를 고려한다면 동절기시 그 비는 더 증가할 것으로 사료된다.

3.4. 대구지역 BTEX 상관분석

BTEX 농도와 산업단지내 배출원, 자동차 연료별, 환경대기로 나누어 상관성 분석을 실시하였다. 특히 BTEX농도 분석에서 공업지역과 비교를 위해 동일한 배출양상을 보인 주거 및 상업지역은 한 그룹으로 묶고 낮과 밤의 상관성분석을 실시하였다. 산업배출원은 B:X, T:X를 제외하고 0.8이상의 양호한 상관성을 보이며 유의한 관련성(p<0.01)을 보여주었다. 자동차 연료의 상관성분석에서 벤젠과 자이렌의 상관성이 0.942로 가장 높았으며 대부분의 BTEX가 p<0.01에서 유의한 상관성을 보여주었다. 산업단지 주변의 상관성 분석결과 대부분의 BTEX의 상관성이 산업 배출원과 유사하게 나타났으나

B:X, T:X 와 EB:X 비는 산업배출원에 비해 더 높은 상관성을 보여주었다. 이는 자이렌의 대기체류시간과 관련이 있는 것으로 사료된다. 또한 배출원적 특성이 같은 주거와 상업지역의 상관성의 낮에는 B:T, B:EB 및 T:X 비가 0.667, 0.610, 0.767로 약 상관성(p<0.05)을 보여주었으나 T:EB, EB:X는 강한 상관성을 보여주었다. 그러나 밤의 경우 B:EB 비와 EB:X 비만이 상관성이 나타났다. 이는 주거 상업지역의 교통량과 관련된 것으로 사료된다. 반면에 공업지역의 경우 낮에는 T:EB, EB:X 비가 0.613 (p<0.05), 0.977(p<0.01)로, 밤에는 EB:X 비만이 0.998 (p<0.01)의 상관성이 나타났으며 대부분의 BTEX가 음의 관계를 가지나 유의한 상관관계를 보이지는 않았다. 본 연구의 결과 주거와 상업지역의 배출원 특성과 공업지역의 배출원 특성이 매우 다르며 상관관계 분석결과도 상이하게 나타났다.

4. 결 론

본 연구는 대구지역의 VOC 배출특성과 BTEX 비를 평가하기 위해 VOC를 알칸, 알켄, 방향족 계열로 분류 후 비율을 평가하였으며, 방향족 VOC인 BTEX를 중심으로 지역의 산업 배출원 및 연료별 BTEX 비를 분석하였으며 대구지역의 환경대기와 공업단지 주변 지역의 BTEX 배출농도 및 비를 평가하였다. 본 연구의 결론의 다음과 같다.

첫째, 대구지역의 발생원, 발생원 부지경계와 대기환경중 BTEX 농도 및 연료별 농도를 비교시 BTEX의 주요 배출원은 WI, FIMI, CMI 순이었으며 배출원 주변의 부지경계의 농도는 톨루에, 자이렌이 높았다. 연료중 BTEX 농도 비교시 유사휘발유, 휘발유, 경유, LPG순으로 높았으며 환경대기중 BTEX 농도는 톨루엔이 모든 지역에서 가장 높게 검출되었다.

둘째, 대구지역의 평균 BTEX 농도 패턴은 주거지역과 상업지역의 농도와 공업지역의 농도가 차이를 보여 주었으며 주거지역과 상업지역은 낮에 공업지역은 밤에 BTEX의 농도가 높았다. 이는 주거지역과 상업지역의 BTEX 발생원 특성과 공업지역의 발생원특성이 차이로 사료된다.

셋째, 환경 대기중 BTEX비는 주거지역이 2.6:11.3:1.0:1.2 상업지역은 2.2:11.0:1.0:1.6 공업지역은 1.0:14.9:1.0:1.3으로 주거지역과 상업지역의 비와는 달라 지역간의 배출원적 차이를 있음을 보여주었다. 공업단지 인근지역의 BTEX 비인 0.2:2.6:1:1.8로 홍콩 공업단지 인근과 대구지역의 공업단지 인근 지역의 비가 유사함 알 수 있었다. 또한 차량연료에 따른 BTEX비는 휘발유는 10.2:5.9:1:4.0, 경유는 2.2:6.5:1:0.9, LPG는 3.3:4.8:1:1, 유사휘발유는 1.9:3.4:1:0.9로 나타났다.

넷째, 대구지역의 B/T 비는 0.1, T/EB 비는 13.6, T/X 비는 10, EB/X 비는 0.7로 나타나 홍콩등 외국의 도시와 비슷한 경향을 보여 주었다. 특히 대구의 T/B 비는 10으로 매우 높았으며 T/B 비의 증가 원인은 자동차와 산업단지에서 배출되는 VOC에 기인한 것으로 사료된다.

다섯째, BTEX와 배출원, 연료, 산업단지 주변 및 주거, 상업, 공업단지로 나누어 상관성 분석을 실시하였다. 산업배출원, 자동차연료와 공업단지 주변의 상관관계 분석결과 대부분의 BTEX가 $p < 0.01$ 에서 유의한 상관성을 보여주었다. 반면에 배출원적 특성이 같은 주거와 상업지역의 상관성분석 결과 밤과 낮의 상관성이 달랐으며 이는 배출원의 특성과 관련이 있는 것으로 사료된다. 또한 공업지역의 경우 낮에는 T:EB, EB:X 비가, 밤에는 EB:X 비만이

0.998 ($p < 0.01$)의 상관성이 나타났다. 본 연구의 결과 대구지역의 주거와 상업지역의 배출원 특성은 유사하나 공업지역의 배출원 특성이 매우 다르다고 사료되며 상관관계 분석결과도 상이하게 나타났다.

참 고 문 헌

- 1) Hanson D. J., 1996, Toxics releas inventory report shows chemical emissions continuing to fall, Chemistry Engineering News, 74, 29-30.
- 2) ATSDR, 2001, Interaction Profile for BETX, Atlants, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services.
- 3) Wathne B. M., 1983, Measurement of benzene, toluene and xylenes in urban air, Atmospheric Environment, 17, 1713-1722.
- 4) 구민정, 최성우, 2005, 대구지역 대기중 VOCs 농도 및 발생원 특성, 한국환경과학회지, 14(6), 543-553.
- 5) 백성옥, 김성렬, 김배갑, 2002, 도시 대기 중 휘발성 유기화합물의 농도변동 및 영향인자, 대한환경공학회, 24(8), 1391-1404.
- 6) 나광삼, 김용표, 진현철, 문길주, 1998, 울산대기 중의 입자상, 기체상 물질의 수용성 이온성 성분과 휘발성 유기화합물의 농도, 한국대기보전학회지, 14(4), 281-292.
- 7) 김조천, 이강웅, 김기현, 2000, 서울과 나주의 산림지역을 중심으로 한 환경대기 중 VOC관측-지역 및 시간적 차이에 따른 농도분포의 변화특성연구, 한국환경분석학회지, 3(1), 37-43.
- 8) 백성옥, 송정환, 김미현, 김수현, 원양수, 공익철, 김승현, 2003, 도시 쓰레기 매립장 지표면에서의 VOC배출 특성, 대한환경과학회지, 25(10), 1258-1270.
- 9) Nelson P. F., Quigley S. M., 1984, The hydrocarbon composition of exhaust emitted from gasoline fueled vehicles, Atmospheric Environment, 18(1), 79-87.
- 10) Heieh C. C., Tsai J. H., 2003, VOC concentration Characteristics in Southern Taiwan, Chemosphere, 50(4), 545-556.
- 11) Anne M., Barkley C. S., Pasquale A., Tai C., Donald R. B., Sherwood Rowland F., 2001, Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene. Atmospheric

- Environment, 35(1), 135-149.
- 12) Hsieh L. T., Yang H. H., Chen H. W., 2006, Ambient BTEX and MTBE in the neighborhoods of different industrial park in southern Taiwan, *Journal of Hazardous Material*, 128, 106-115.
 - 13) 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, EPA/625/ R-96/ 010b.
 - 14) Lee S. C., Chiu M. Y., Ho K. F., Zou S. C., Wang Xinming, 2002, Volatile organic compounds(VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong, *Chemosphere*, 48(3), 375-382.
 - 15) Harkov R., Kezbekus B., Bozzelli J. W., Liroy P. J., 1983, Measurement of selected volatile organic compounds at three locations in New Jersey during the summer season, *Journal of Air Pollution Control Association*, 33, 1177-1183.
 - 16) Gee I. L., Sollars C. J., 1998, Ambient air levels of volatile organic compounds in latin american and asian cities, *Chemosphere*, 36(1), 2497-2506.
 - 17) Ho K. F., Lee S. C., Guo H., Tsai W.Y., 2004, Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds(VOCs) in the atmosphere of Hong Kong, *Science of the Total Environment*, 322, 115-166.