

서해연안 도시지역의 대기질 특성 연구: 군산시 산업단지과 전주시 도로변에서 VOCs 농도분포 특성 연구

Characteristics of Air Quality in the West Coastal Urban Atmosphere; Characteristics of VOCs Concentration Measured from an Industrial Complex Monitoring Station at Gunsan and a Roadside Station at Jeonju

유재연 · 김득수^{1),*} · 채수천 · 남두천 · 최양석

전라북도보건환경연구원

¹⁾군산대학교 환경공학과 대기환경연구실

(2010년 6월 30일 접수, 2010년 7월 27일 수정, 2010년 9월 13일 채택)

Jae-Youn Ryoo, Deug-Soo Kim^{1),*}, Soo-Cheon Chae,
Tu-Cheon Nam and Yang-Seock Choi

Jeonbuk Institute of Health and Environmental Research

¹⁾*Department of Environmental Engineering, Kunsan National University*

(Received 30 June 2010, revised 27 July 2010, accepted 13 September 2010)

Abstract

The study was performed to elucidate the characteristics of VOCs at distinct monitoring sites in urban atmosphere; one is at a roadside in downtown inland city of Jeonju, and the other is at an industrial site in Gunsan near coastal area. The ambient samples were collected for 24 hours in two-bed adsorbent tubes by using MTS-32 sequential tube sampler equipped with Flex air pump every 16 days in a roadside and a industrial complex from February to November in 2009. VOCs were determined by thermal desorption coupled with GC/MSD. Major individual VOCs in roadside samples were shown as following order in magnitude: toluene > m,p-xylene > ethyl benzene > decanal; and those in the industrial complex samples were as follows: toluene > ethanol > ethyl acetate > decanal > m,p-xylene. High benzene concentration in the roadside was more frequently occurred than in the industrial complex. However ambient level of toluene in the industrial complex was higher than that in the road side. Results from roadside sample analysis showed that nonane and 1,2,4-trimethylbenzene were very frequently observed with higher concentrations than those in the industrial complex. It seems that nonane and 1,2,4-trimethylbenzene could be the source characteristics for the roadside air. From the diurnal variation, it was found that concentrations of benzene, ethylbenzene, xylene, nonane and 1,2,4-trimethylbenzene in the roadside were higher during rush hours; but those in the industrial complex were higher from 10 to 16 LST when the industrial activities were animated. On weekly

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)63-469-4764, E-mail : dskim@kunsan.ac.kr

base, the concentration of benzene, toluene, ethylbenzene and m,p-xylene in the roadside were higher specifically on Wednesday, but those in the industrial complex were higher on Sunday. It was found that the general trends of VOCs levels at both sites significantly influence on seasonal changes. The results of factor analysis showed that the VOCs in the roadside were mainly affected by the emission of vehicles and the evaporation of diesel fuel, meanwhile those in the industrial complex were influenced by the evaporation of solvents and vehicular emission.

Key words : VOCs, Urban air, Diurnal variation of VOCs, Source contribution, Factor analysis

1. 서 론

휘발성 유기화합물질(VOCs)은 대규모 산업단지 사업장들뿐만 아니라 주거지역의 세탁소, 도로에서의 배출가스, 주유소 등 그 오염원이 매우 다양하다. 이들 VOCs 중 특정 성분은 인체에 직접 작용하여 암을 유발하는가 하면, 대기에서 광화학반응에 의한 2차 에어로졸과 오존 생성에 관여하여 수도권에서는 고농도 오존사례와 오존주의보 발령일수가 증가하는 추세이다(NIER, 2005a; Michael and Hayman, 1999). 특히 도시에서의 VOCs와 질소산화물 등의 농도는 각종 연료관리 정책에도 불구하고 차량배출로 인해 여전히 증가하고 있으며 향후 그 양상은 더욱 심화될 것으로 예상된다. 광화학 오존생성에 따른 도심 오존농도의 증가를 줄이기 위한 효과적인 정책을 수립하기 위해서는 오존생성의 전구물질(precursor)들에 대한 지속적인 감시가 필요하며, 이를 위하여 환경부에서는 2002년 5월부터 수도권지역을 중심으로 광화학 평가측정망(PAMS, Photochemical Assessment Monitoring Stations)을 설치하여 VOCs 농도를 지속적으로 모니터링하고 있다(Han *et al.*, 2006).

VOCs는 시설규모에 관계없이 여러 발생원들로부터 다양한 종류와 수준으로 배출되며 그 변화가 매우 심하다. 결과적으로 시간에 따라 큰 농도편차를 보이는 특징이 있어 효과적인 대기관리 정책 수립을 위해서는 VOCs의 오염원 특성에 따른 농도의 시·공간적 특성 파악이 필수적이다.

이번 연구에서는 인근의 대표적 도시지역인 전주 도심의 도로변 지점과 서해에 인접한 군산시 산업단지의 VOCs 농도분포 특성을 비교·분석하였고, 주요 VOCs에 대한 계절별, 요일별, 시간대별 농도변동 특성 파악 및 기여요인을 통계 방법을 이용하여 조사하

였다. 이러한 결과들은 지역대기의 환경질 개선을 위한 개별오염원 중심의 규제와 효율적인 대기환경정책의 수립 등에 기초자료로 제공될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 연구방법

2.1 시료채취 장소

분석을 위한 시료는 도로변 지역인 전북 전주시 금암동과 연안에 인접한 산업단지인 군산시 소룡동 지방산업단지 내에서 운영되고 있는 대기오염자동측정소에서 채취하였다.

전주시 금암동의 도로변 지역 시료채취지점은 그림 1(a)와 같이 전주시의 도심에 위치하고 있으며, 도로측정지점은 오거리로 전주시 중앙 주도로인 필달로가 통과하고 있다. 주변의 교통량에 영향을 주는 시설물로는 시외버스터미널이 있으며, 교차로 중앙에 설치되어 있는 도로변대기오염자동측정소를 시료채취지점으로 선정하였다. 군산시 소룡동의 산업단지 시료채취지점은 그림 1(b)에 나타내었으며, 서쪽으로 해안에 접한 국가산업단지가 위치하고, 동쪽으로는 지방산업단지가 위치하고 있다. 산업단지 대기오염자동측정소가 위치한 (주)롯데주류는 군산지방산업단지의 중심부에 위치하고 있으므로 산업단지의 시료채취지점으로 선정하였다.

2.2 시료채취 및 분석방법

2009년 2월부터 11월까지 8일 간격으로 두 지점을 교대로 VOCs시료를 채취하였으며, 한 지점 당 16일 간격으로 19회씩 시료채취가 이루어졌다.

연속으로 시료채취가 가능한 MTS-32(UK, Markers)와 Flec air pump(Denmark, Chematec)를 이용하

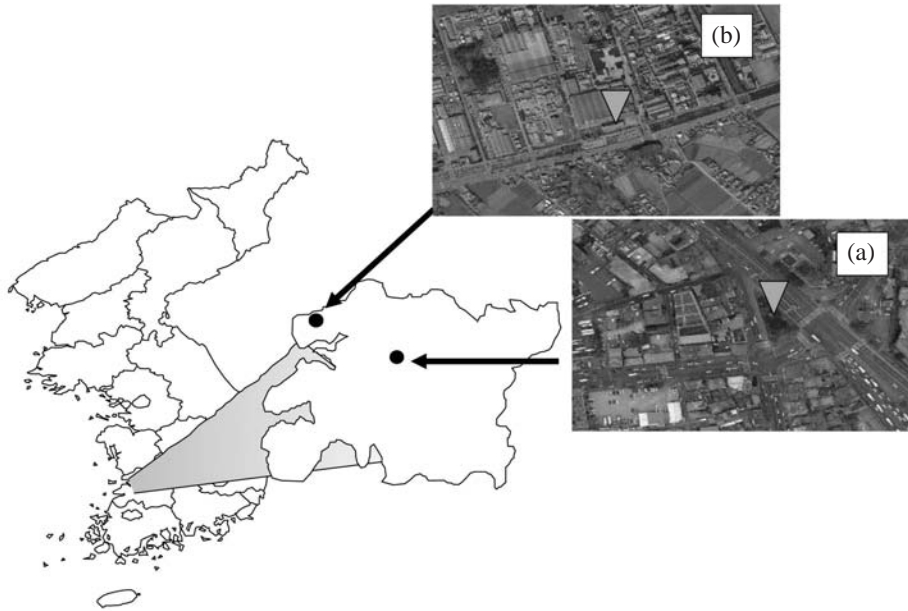


Fig. 1. The locations of the sampling sites at (a) Gumam, Jeonju (roadside) and (b) Soryong, Gunsan (industrial complex).

여 당일 12시부터 익일 11시까지 24시간 동안 1시간 간격으로 100 mL/min의 유량으로 대기시료를 채취하였다. Flec air pump는 사용하기 전과 후에 유량을 확인하여 농도계산에 반영하였다.

사용된 고체흡착관은 Tenax TA (150 mg)와 Carbo-pack B (130 mg)가 충전된 흡착관으로 시료를 채취하기 전에 335°C에서 1시간 동안 conditioning을 한 후에 사용하였다.

시료를 채취한 고체흡착관을 열탈착 농축장치(UK, Markers)에서 290°C에서 30 mL/min의 유량으로 7분간 탈착하면서 -10°C의 cold trap에 흡착시킨 후 300°C에서 5분 동안 탈착시켜 GC/MSD로 주입시켜 분석하였다.

GC (USA, Agilent 6890N) 컬럼은 DB-1 (60 m, 0.25 mm, 1 μm)을 사용하였으며, 승온조건은 35°C (5 min)에서 5°C/min의 조건으로 260°C까지 승온시키면서 분석을 마친 후 300°C에서 5분 동안 post run을 하였다. MSD (USA, Agilent 5973 inert)의 스캔범위는 40 ~ 250 amu이었으며 ion source 온도는 230°C이었다.

정량과 정성에 사용된 표준물질은 52 Component Indoor Air Standard (Supelco)를 사용하였다.

2.3 분석방법의 정도관리 및 자료처리

VOCs농도 분석 결과의 정도관리를 위해서 10개 항목(methyl-ethyl-ketone (이하 MEK), benzene, methyl-isobutyl-ketone (이하 MIBK), toluene, n-butyl-acetate, ethyl-benzene (이하 EB), m, p-xylene, styrene, o-xylene, hexadecane)을 선정하여 방법검출한계(method detection limits, MDL), 재현성, 직선성을 확인하였다. 방법검출한계를 추정하기 위하여 13개의 고체흡착관에 spiking 한 후 각 7개 세트에 대해 분석한 결과를 이용하여 계산하였다. 7개의 분석결과의 표준편차에 1% 유의수준에서의 t 통계량인 3.14를 곱하여 추정된 방법검출한계 값은 실제 공기시료 6L (100 mL/min으로 60분)를 채취한 것으로 가정하여 VOCs 농도로 환산하면 0.065 ~ 0.365 ppb가 된다.

VOCs 분석방법의 재현성은 3개의 임의의 시료를 분석하여 체류시간(retention time)과 감응계수(response factor)의 상대표준편차(relative standard deviation)로 평가하였다. 분석결과 체류시간에 대한 상대표준편차는 0.0 ~ 0.05%로 매우 양호하였으며, 감응계수에 대한 상대표준편차는 0.3 ~ 2.7%로 10% 이내를 만족하였다. 직선성은 표준물질의 농도를 4단계로 구

분하여 검량선을 작성한 결과 모두 0.98 이상을 만족하였다.

GC/MSD로 분석한 자료는 52개 항목 중 출현빈도가 20% 이상인 항목을 대상항목(target compounds)으로 선정하였으며, 통계적 처리에 좋은 결과를 얻기 위해 검출되지 않은 값은 검출한계농도의 1/2값으로 대체하여 자료 분석에 이용하였다. 또한, 측정농도가 매우 높게 나타나는 경우가 있었으며 VOCs의 배출 특성상 특정 배출원의 영향일 가능성이 매우 높아 일차적으로는 이상치(outlier)로 분류하지 않고 모든 자료를 대상으로 도로변과 산업단지의 VOCs 특성을 분석하였다.

오염원의 추정은 주성분분석에 따른 요인분석법을 이용하였으며 추출할 요인의 수는 고유값(eigenvalue)이 1 이상을 갖는 요인의 수만큼 추출하였고 요인회전은 직각회전인 varimax 방법을 적용하였다. 요인분석법은 복잡하고 방대한 환경자료에 대한 해석에 주로 사용되며, 오염원의 기여도를 정량적으로 추정할 수 없다는 단점에도 불구하고 주로 오염원 분류표(source profile)의 부재 시 오염원의 추정에 이용되는 통계기법으로서 국내·외에서 보편적으로 사용되고 있다(Hwang *et al.*, 2001).

3. 결과 및 고찰

3.1 비교분석 대상항목의 선택

GC/MSD로 52개 항목을 분석한 결과 불검출 항목이 다수를 차지하여 통계분석 시에 과도한 편향성이 있을 수 있어 출현빈도가 시료채취한 2지점 중 어느 한 지점이라도 20%가 넘으면 대상항목(target compounds)으로 선정하여 분석에 이용하였다. 연구기간 내에 이상의 조건을 만족한 대상항목을 그림 2에 출현빈도와 함께 나타내었으며 대상항목은 ethanol, acetone, MEK, ethylacetate (이하 EA), benzene, toluene, EB, m,p-xylene, o-xylene, m-ethyltoluene (이하 m-ET), 1,2,4-trimethylbenzene (이하 1,2,4-TMB), nonanal, decanal의 14개 항목이었다. 이 중에서 가장 높은 출현빈도를 나타내고 있는 항목은 toluene이었고 그 다음으로는 benzene, xylene, EB, acetone, decanal 등 순으로 나타났다.

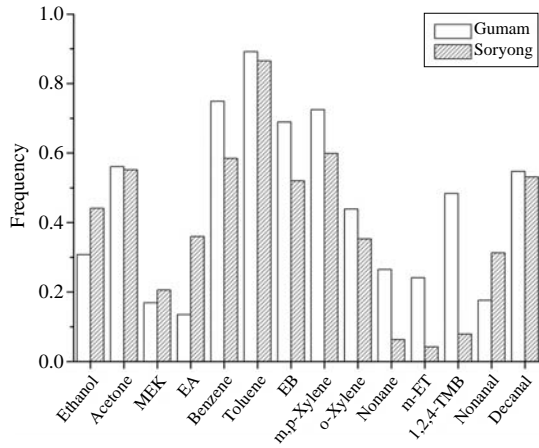


Fig. 2. The frequency of target compounds (which appeared more than 20% relative frequency).

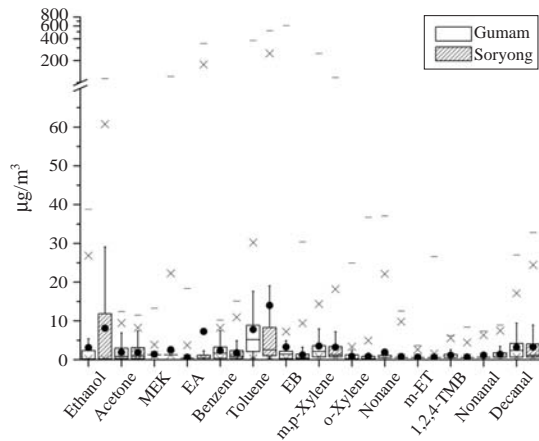


Fig. 3. The comparison of target compounds in two sites. [box: quartile deviation (25~75%), bar: minimum and maximum, x: the value of 1% and 99%, bar in box: median, solid circle: mean value].

3.2 대상 VOCs의 지역별 농도분포

각 측정지점 시료 분석결과 14개 대상항목의 농도 분포는 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 직사각형 상자는 사분편차로 백분위수 25%에서 75% 사이를 나타내며, 최상단의 가로선은 최대값, 그 밑의 X표시는 백분위수 99% 값을 나타낸다. 직사각형 상자안의 가로선은 중앙값을 나타내고 있다.

두 지역 모두 그림에 나타낸 것처럼 거의 모든 항

목이 중앙값보다 평균값이 월등히 높은 것을 볼 수 있다. 이는 전술한 것처럼 VOCs의 배출특성을 확인하기 위해 시료분석 결과와 얻어진 고농도 결과도 포함하여 평균을 계산하였기 때문이다.

도로변 농도분포를 보면 toluene의 사분편차(백분위수 25%에서 75% 사이)가 가장 넓은 분포를 보이고 있으며, ethanol, acetone, benzene, EB, m,p-xylene, decanal이 넓은 분포를 보이고 있다. 그러나 최대농도는 EB이 $\sim 608 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 가장 높은 농도를 보이고 있으며, 그 다음으로는 toluene으로 $\sim 380 \mu\text{g}/\text{m}^3$, m,p-xylene으로 $\sim 251 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 순이었다.

한편 산업단지 농도분포를 보면 비교적 넓은 사분편차를 나타내는 성분물질의 종류들은 도로변 결과와 유사하지만, 도로변에서 가장 농도 변동 폭이 넓게 나타났던 toluene에 비해 ethanol의 사분편차가 가장 넓은 분포를 보였으며 이어서 toluene, decanal, acetone, m,p-xylene, benzene 등이 넓은 분포를 보였다. 이는 소룡동 대기오염자동차측정소의 위치가 주류공장 옥상으로 주류공장에서 배출되는 ethanol이 채취될 확률이 가장 높았기 때문으로 사료된다. 그러나 최대농도의 경우 toluene이 $\sim 517 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높았으며, 그 다음으로는 EA로 $\sim 343 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다.

Benzene의 경우 2010년부터 대기오염 기준물질로 분류되며 환경정책기본법의 대기환경기준은 연간 평균치 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하이다. 연구기간동안 전주시 금암동의 도로변 측정소에서 측정된 benzene의 평균농도는 $2.301 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 군산시 소룡동의 산업단지 측정소에서 측정된 benzene의 평균농도는 $1.751 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 산업단지보다 오히려 도로변지점의 benzene 농도가 더 높게 나타났으나 대기환경기준을 초과하지는 않았다. 또한 영국 기준치 1 ppb(약 $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 일본의 기준치 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 낮은 농도 수준으로 2009년도 대전시 3개 대기오염측정소(문평동·둔산동·월평동)에서 측정된 평균농도 $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 전주시 도로변의 benzene 농도가 비교적 높게 나타났다.

그림 4(a)에서 보는 바와 같이 도로변에서 14종의 VOCs가 차지하는 질량비율(mass ratio)을 보면 toluene이 23.7%로 가장 높았으며, m,p-xylene 10.7%, EB 10.0%, decanal 9.7%, ethanol 9.5%, benzene 7.0%의 순으로 나타났다. 반면에 그림 4(b)에 나타난 산업단지의 종별 VOCs의 비율을 보면 역시 toluene이 29.4%로 가장 높게 기여하고 있었으며, ethanol 17.1%,

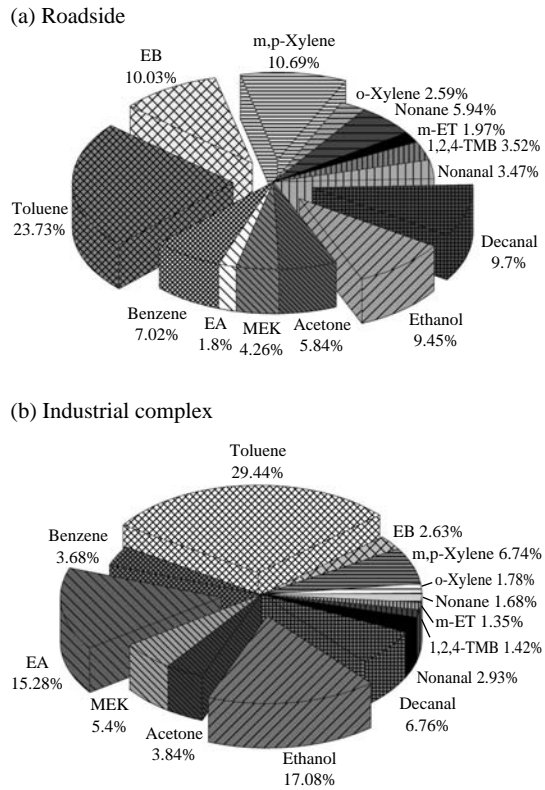


Fig. 4. Mass ratio of target compounds.

EA 15.3%, decanal 6.8%, m,p-xylene 6.7% 기여하고 있음을 보였다.

두 지점의 성분별 VOCs 평균농도의 차이가 통계적으로 의미가 있는지를 알아보기 위해 t-검증(student t-test)을 수행한 결과 ethanol, MEK, EA, benzene, toluene, nonane, 1,2,4-TMB, nonanal의 8개 항목이 모두 $0.000 < p\text{-value} < 0.016$ 으로 나타나 유의수준 0.05에서 두 지점의 평균농도차이가 있는 것으로 확인되었고, acetone, EB, m,p-xylene, o-xylene, m-ET, decana의 경우 통계적으로 두 지점사이의 평균농도 차이가 없는 것($0.165 < p\text{-value} < 0.997$)으로 나타났다. Ethanol, MEK, EA, toluene, nonanal은 산업단지가 위치한 군산시 소룡동의 대기오염자동차측정소에서 높게 나타났으며, benzene, nonane, 1,2,4-TMB은 도로변에 위치한 전주시 금암동의 대기오염자동차측정소에서 높게 나타났다.

산업단지와 도로변의 누적확률분포를 그림 5(a)와

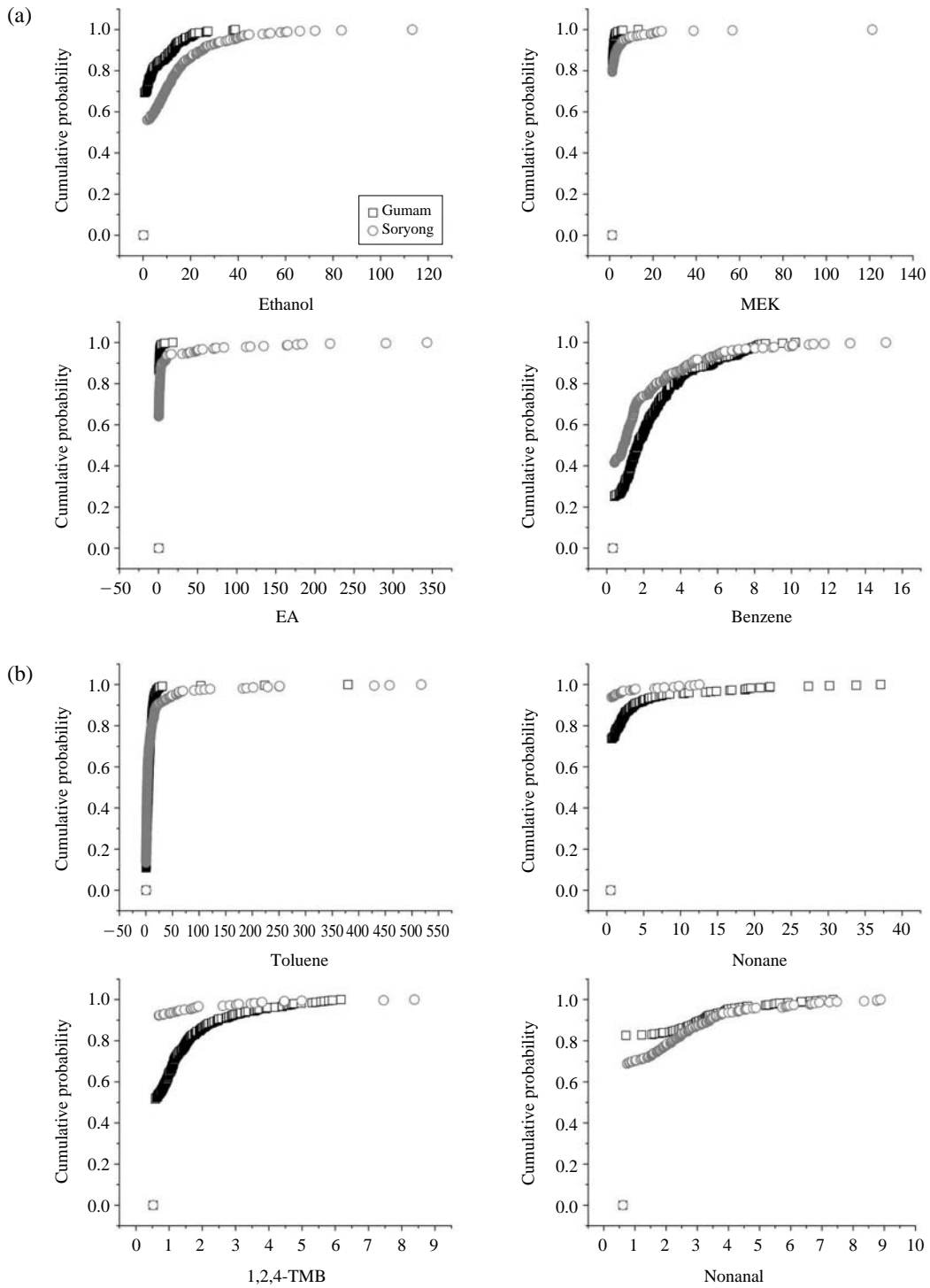


Fig. 5. Cumulative probabilities for major individual VOCs ((a) ethanol, MEK, EA and benzene, (b) toluene, nonane, 1,2,4-TMB, and nonanal) at the sampling sites (roadside, Gumam; industrial complex, Soryong).

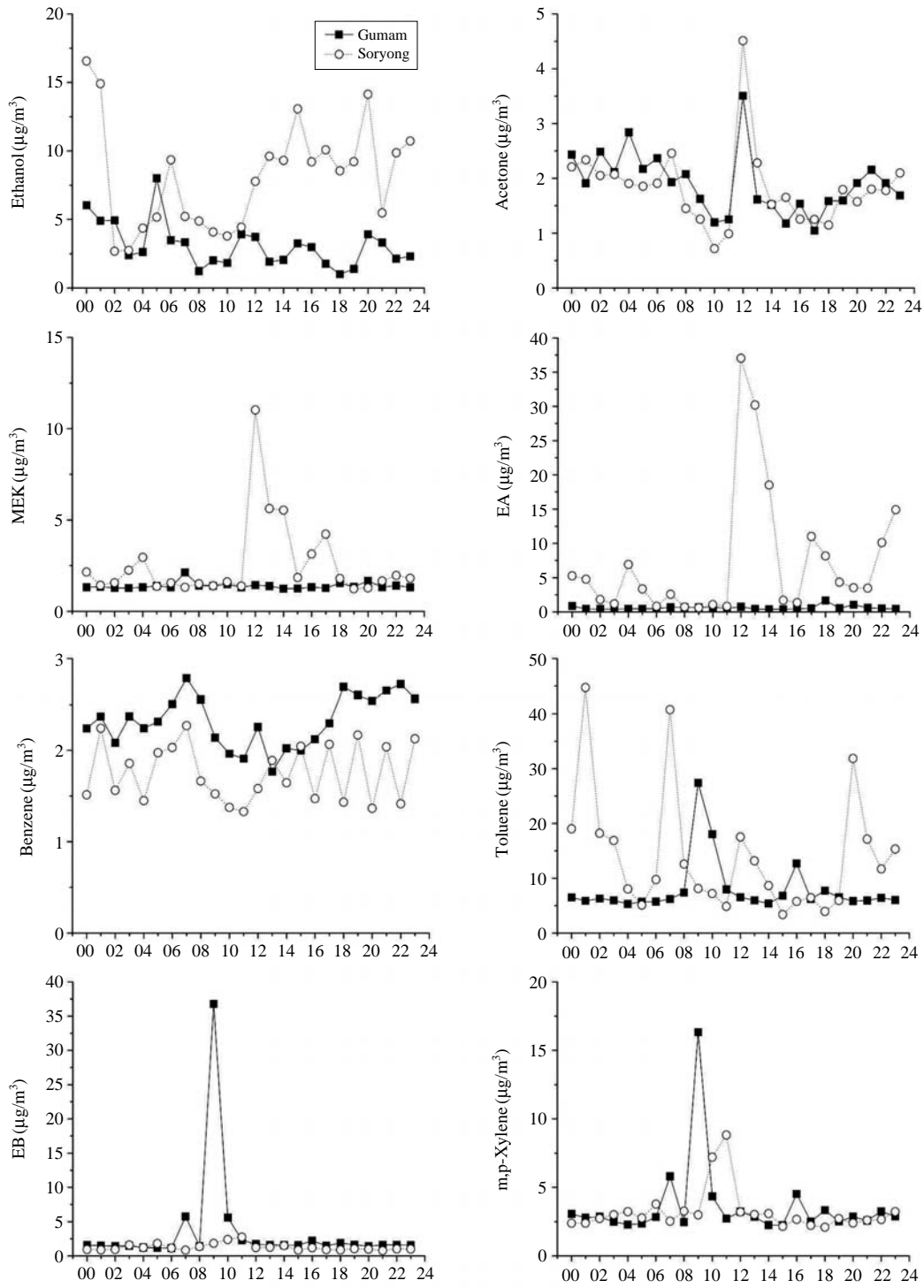


Fig. 6. The hourly average concentrations of ethanol, acetone, MEK, EA, benzene, toluene, EB, m,p-xylene, o-xylene, nonane, m-ET, 1,2,4-TMB, nonanal, decanal.

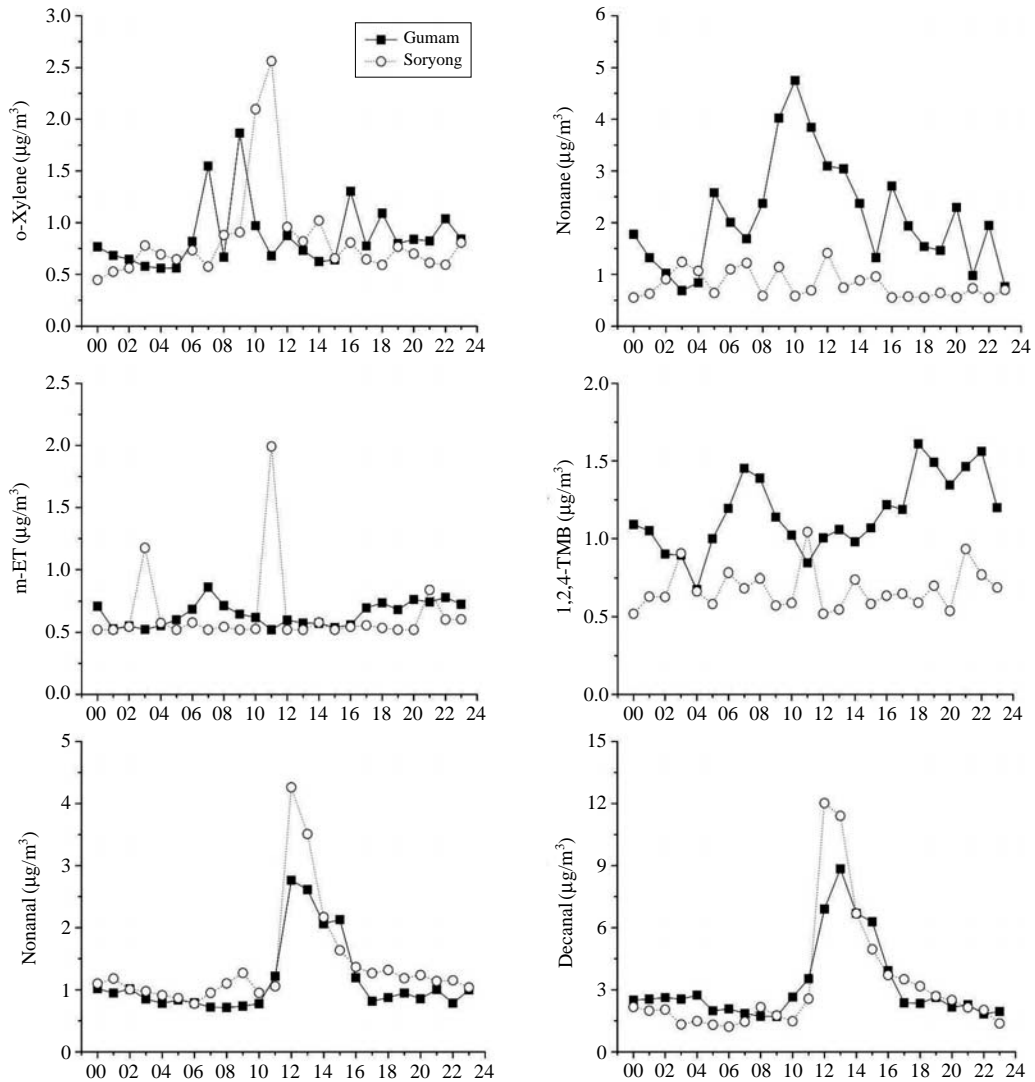


Fig. 6. Continued.

그림 5(b)에 나타내었다. Ethanol, MEK, EA는 산업 단지가 도로변 지역보다 출현빈도가 더 높고, 더 고농도까지 검출되었는데, 이는 도로변에서 보다는 산업단지에서 감지 가능한 수준의 농도가 더 지속적으로 발생되고 있음을 보이는 것이다. 그러나 benzene의 경우 반대로 도로변에서 검출한계 이상의 출현율이 74.9%로 산업단지의 출현율 58.5%보다 더 높았지만(그림 2. 참조), 산업단지에서는 고농도 범위 ($>9\mu\text{g}/\text{m}^3$)에서의 발생율이 더 높게 나타나고 있어

도로변에서는 저농도 benzene이 더 자주 발생하고, 산업단지에서는 상대적으로 고농도 수준의 benzene에 노출되고 있는 것으로 사료된다.

Toluene은 두 지점 모두 출현빈도가 매우 높아 저농도부터 고농도까지 모두 유사한 출현빈도를 보였지만, 산업단지에서 고농도가 상대적으로 더 많이 출현하였다.

Nonane, 1,2,4-TMB은 도로변 지점에서 더 출현빈도가 높고, 고농도도 더 빈번히 발생한 것으로 나타

나 이러한 물질은 도로변의 VOCs 배출특성으로 판단되며, 주로 가솔린 차량의 휘발유첨가제로 가장 많이 사용되고 있는 이들 성분들이 상당히 기여한 것으로 추정된다(Baek *et al.*, 2002; Sing *et al.*, 1992). 한편 nonanal은 산업단지에서의 출현빈도가 더 높지만, 고농도의 경우는 두 지점에서 거의 비슷한 수준인 것으로 판단되었다.

3.3 VOCs 일중 농도분포 특성

대상 VOCs의 일중 변화 특성을 비교·분석하기 위하여 두 지점에서의 매시간별 농도분포를 그림 6에 나타내었다. Ethanol의 경우 모든 시간대에서 산업단지가 도로변보다 뚜렷이 더 높게 나타났다. 이는 산업단지의 측정지점이 주류공장 옥상이었으며, 인근에 주정공장 등 유사 사업장들이 위치해 있기 때문일 것이다. Ethanol 이외에 MEK, EA, toluene, EB과 nonanal이 산업단지의 경우에서 도로변보다 비교적 높게 측정되었다. 한편, acetone의 시간별 농도분포의 경우, 두 지점 모두 비슷한 수준과 일 변화경향으로 시간대별 평균도 유사하게 나타나 acetone의 경우 도로변과 공업지역의 지역적 배출특성에 크게 영향을 미치는 성분이 아닌 것으로 판단된다. MEK와 EA는 도로변에서와는 달리 산업단지에서 12시에서 14시 사이가 확실한 첨두(peak) 농도가 나타나서 해당 시간대에 측정점이 위치한 인근 사업장의 영향에 따른 배출특성으로 추정된다. 이들 이외의 성분들의 일중 농도는 도로변에서 상대적으로 높은 것으로 나타났으며, benzene, nonane, 1,2,4-TMB의 경우도 도로변에서의 농도가 뚜렷이 높게 나타났다. 이는 일반적으로 산업단지의 경우 유기용제로서 벤젠의 사용이 제한적인 반면, 도로변의 경우 빈번한 차량 소통에 따른 배출로 연료에 포함된 벤젠에 의한 기여가 있었을 것으로 판단된다. 도로변과 산업단지에서 두 물질의 상대적 변화를 보여주는 일평균 benzene/toluene 비율(ratio)은 도로변에서 0.293 ± 0.134 , 산업단지의 경우 0.324 ± 0.329 로 산업단지의 평균 비율과 편차가 더 높게 나타나 산업단지가 도로변보다 상대적으로 대상물질 농도의 변동 폭이 크고, 배출원 또한 다양하다고 해석할 수 있으며, 도로변의 경우 주요 발생원에 의한 기여도가 높아 배출 변동 폭이 상대적으로 적었을 것으로 해석할 수 있다. 한편 toluene의 경우, 두 지역 모두 시간 변화에 따른 특별한 변동 양상이

있는 것으로는 보이지 않으며, 일부 오전과 늦은 오후에서 저녁시간대에 상대적으로 높게 나타난 부분들은 아침과 저녁 무렵에 낮아진 혼합공에 의한 영향이 주로 나타났기 때문으로 사료된다. 두 지역에서 측정된 toluene의 평균농도는 전반적으로 산업단지가 도로변지역 보다는 상대적으로 높은 경향을 보이고 있는 것으로 나타났다.

해당 성분물질별로 살펴보면, EB, m,p-xylene 그리고 o-xylene는 도로변지점에서 출근시간대인 9시 경이 가장 높게 나타났지만, 산업단지의 경우 10시에서 12시 사이에서 가장 고농도가 출현되었다. 또한, o-xylene의 가장 높은 시간평균은 산업단지의 11시 평균농도이었지만, EB과 m,p-xylene의 가장 높은 시간평균은 도로변 지점의 9시 평균농도이었다.

Nonane은 일상이 시작되는 9시부터 14시경까지 높은 농도를 보이고 있으며, 1,2,4-TMB은 출퇴근 시간대에 높은 농도를 보이고 있다. 한편, nonanal과 decanal은 도로변과 산업단지 구별 없이 acetone과 유사한 양상의 시간대별 농도 패턴을 보이고 있으며, 활동이 활발한 11시부터 16시까지 고농도로 분포되어 있다.

3.4 주간특성 분석을 위한 요일평균 농도분포

분석대상 성분들 중에서 배출특성 연구가 빈번한 BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)와 nonane, 1,2,4-TMB에 대해서 주중(월~금), 주말(토~일)의 변화특성을 살펴보기 위해 각 요일별 평균을 나타내었다. 그림 7에서 보는 바와 같이, BTEX의 모든 항목이 주중에 가장 높은 농도를 보이는 요일은 도로변과 산업단지 모두 수요일이었으며, EB의 경우는 산업단지에서 목요일이 가장 높은 농도를 보였다. 그리고 주말에는 토요일의 경우 도로변에서 평균농도가 산업단지보다 상당 수준 높게 나타났으며, 일요일의 경우는 산업단지의 평균농도가 도심 도로변보다 매우 높게 나타나 주말의 경우에도 해당지역의 활동 특성에 따른 영향이 반영된 것으로 사료된다.

분석성분들 중 nonane은 산업단지에서는 거의 나타나지 않았지만, 도로변에서는 주중에는 수요일, 주말에는 토요일의 평균농도가 가장 높았다. 또한, 1,2,4-TMB은 산업단지보다 도로변의 요일평균농도가 더 높게 나타났으며, 일요일을 제외한 모든 요일에 비슷한 농도로 나타나 주로 차량배출에 기인하고

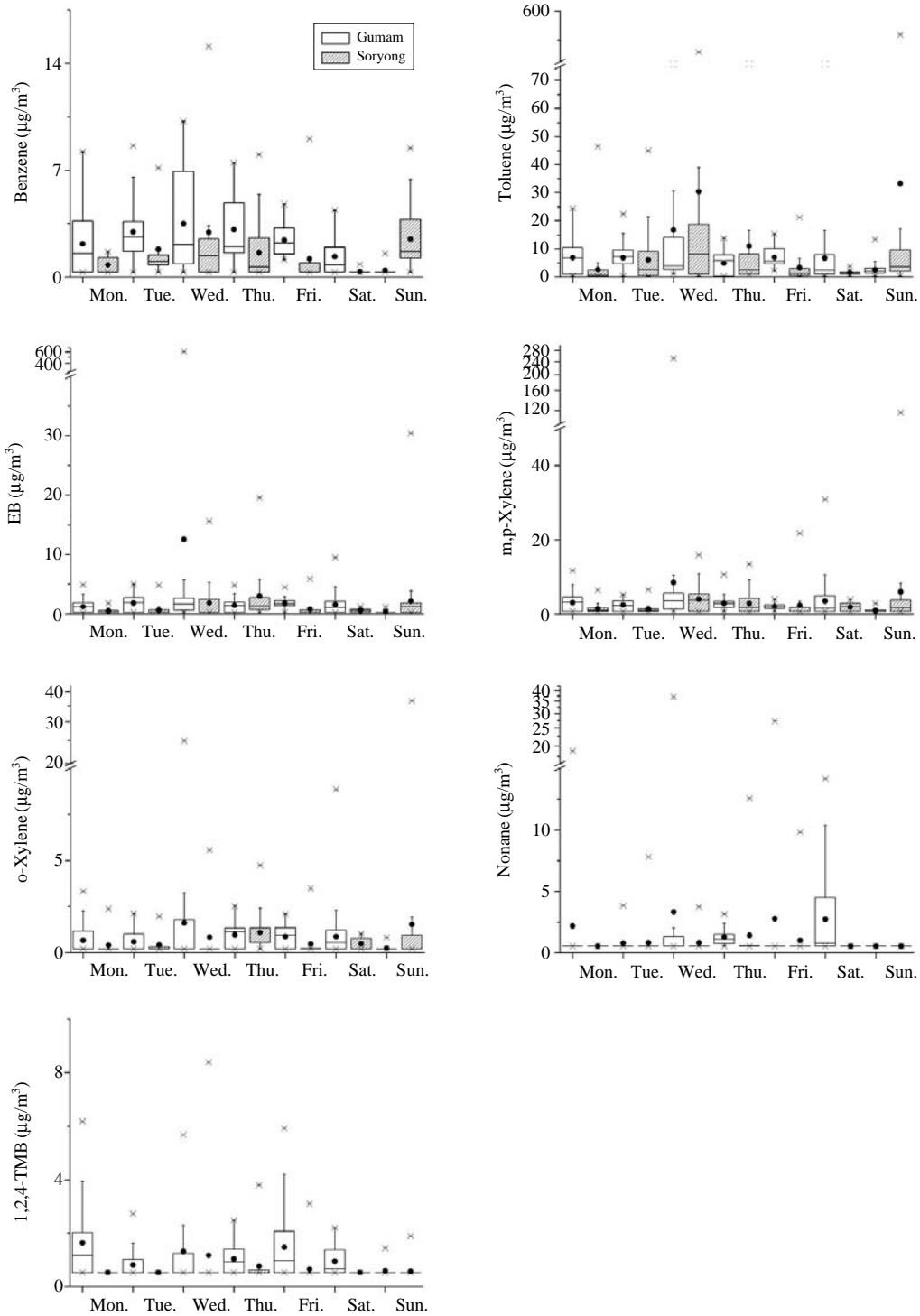


Fig. 7. The weekly variation of VOCs (BTEX, nonane, and 1,2,4-TMB) concentrations during the measurement period (The symbols have the same meaning as in Fig. 3).

있는 것으로 추정된다.

3.5 월평균 농도분포 특성

그림 8은 BTEX와 1,2,4-TMB, nonane의 월별 평균 농도분포를 나타낸 것이다. Benzene의 월평균농도 변화는 도로변과 산업단지 모두에서 2월에서 4월까지가 다른 월보다 월등히 높은 농도를 보이고 있다. 전체적으로 2월, 3월과 7월의 benzene 평균농도는 산업단지에서 높은 양상을 보이고 있지만, 나머지는 도로변의 benzene 평균농도가 더 높게 나타났다.

한편, toluene은 도로변에서는 3월과 4월이, 산업단지에서는 4월, 9월과 10월의 평균농도가 뚜렷이 높게 나타났으며, 전체적으로는 2~4월 사이와 가을철인 9~11월에 높아서 benzene과 유사한 월변화 경향을 보였다.

EB, m,p-xylene 그리고 o-xylene은 뚜렷한 월별 변화 양상을 감지할 수 없었으나, 산업단지에서 월평균 농도가 높게 나타난 빈도가 약간 우세함을 보였다.

Nonane과 1,2,4-TMB은 도로변과 산업단지에서 확연한 차이를 나타내고 있다. Nonane은 도로변에서 3월 평균농도가 전체기간 중 가장 높게 나타났고 농도 분포도 가장 큰 폭으로 변화가 있었으며, 1,2,4-TMB은 도로변의 4월 평균농도가 가장 높게 나타났다. 반면에 두 성분들 모두 산업단지에서 매우 낮은 농도로 나타났으며 출현빈도도 적었다.

3.6 계절평균 농도분포

도로변과 산업단지의 계절별 평균농도를 비교하여 표 1에 요약해서 나타내었다. 두 지점의 계절별 평균 농도를 비교하기 위해 일원분산분석을 수행하였으며, 사후 비교는 각 계절별 자료의 수가 다르므로 Bonferroni와 Scheffe법(Neter *et al.*, 1974)을 이용하여 두 계절간의 평균 차이의 유의성을 유의수준 0.05에서 검정하였다.

일반적인 대기오염물질의 농도변화 경향은 동고저저 혹은 하고동저와 같은 뚜렷한 계절유형을 나타내는 데 비해 VOCs의 농도분포는 그다지 뚜렷한 계절 유형을 나타내지는 않으며, 항목에 따라 계절변동 양상이 서로 다르게 나타나고 있다. 따라서 VOCs의 경우 다양한 배출원에서의 서로 다른 배출강도 및 대기 중에서의 광화학 반응성, 극지기상요인 등 매우 복잡한 요인에 따라 농도가 결정되고 있어 다른 오염물질

에 비해 그 거동양상을 명확히 파악하기가 매우 어려운 오염물질임을 알 수 있다(Kim *et al.*, 2002).

유의성 통계를 이용한 검정결과에 따르면, benzene의 계절별 변화는 두 지점 모두 겨울과 봄철의 평균값이 유의수준 0.05에서 각 계절의 평균에 대한 차이(도로변 여름-가을 p-value=0.805, 나머지 계절 간의 p-value=0.000, 산업단지 여름-가을 p-value=0.892, 나머지 계절 간의 p-value=0.000)가 있다고 할 수 있다. 따라서 두 지점의 계절별 농도 순은 겨울이 가장 높고, 그 다음으로는 봄, 그리고 여름과 가을은 차이가 없다고 할 수 있다.

Toluene의 경우 도로변에서는 봄 평균이 다른 계절 평균들과 유의수준 0.05에서 유의한 차이(봄-여름 p-value=0.006, 봄-가을 p-value=0.002, 봄-겨울 p-value=0.035)를 나타내고 있었고, 여름, 가을, 겨울 간의 평균 차이는 없는 것으로 판단할 수 있었다. 결과적으로 도로변 지점에서 toluene은 봄철에 가장 높은 농도를 나타내었지만, 여름, 가을, 겨울철 간에는 통계적 유의성에 따른 차이가 없었다. 산업단지에서는 가을철 평균값이 봄, 여름철의 평균들과 유의한 차이(가을-봄 p-value: 0.005, 가을-여름 p-value: 0.000)가 있었고, 나머지 계절 간에는 평균의 차이가 없는 것으로 나타났으며, 산업단지에서 toluene은 가을에 가장 높은 농도를 보였다.

도로변 EB의 계절별 평균농도의 차이는 분산분석 결과 유의수준 0.05에서 유의한 차이가 없는 것으로 나타났지만, 산업단지에서는 겨울의 평균농도가 다른 계절의 평균농도와 차이(겨울-봄 p-value: 0.004, 겨울-여름 p-value: 0.001, 겨울-가을 p-value: 0.048)가 있는 것으로 나타났다. 결과적으로 유의성 검정 결과에 따르면, 산업단지의 EB은 겨울 평균이 가장 높았으며, 나머지 계절은 거의 같은 수준인 것으로 판단할 수 있다.

m,p-Xylene은 두 지점 모두 유의수준 0.05에서 계절적 평균의 차이가 없는 것으로 판단된다. o-Xylene은 산업단지의 경우 계절적 평균의 차이가 없는 것으로 나타났지만, 도로변의 경우 봄과 가을의 평균차이(봄-가을 p-value: 0.002)가 있는 것으로 나타났으며, 봄이 가을보다 평균농도가 높았으나, 나머지 계절 간의 차이는 없는 것으로 나타났다.

Nonane은 도로변 지점의 경우 봄의 평균농도가 다른 계절의 평균농도와 유의수준 0.05에서 유의한 차

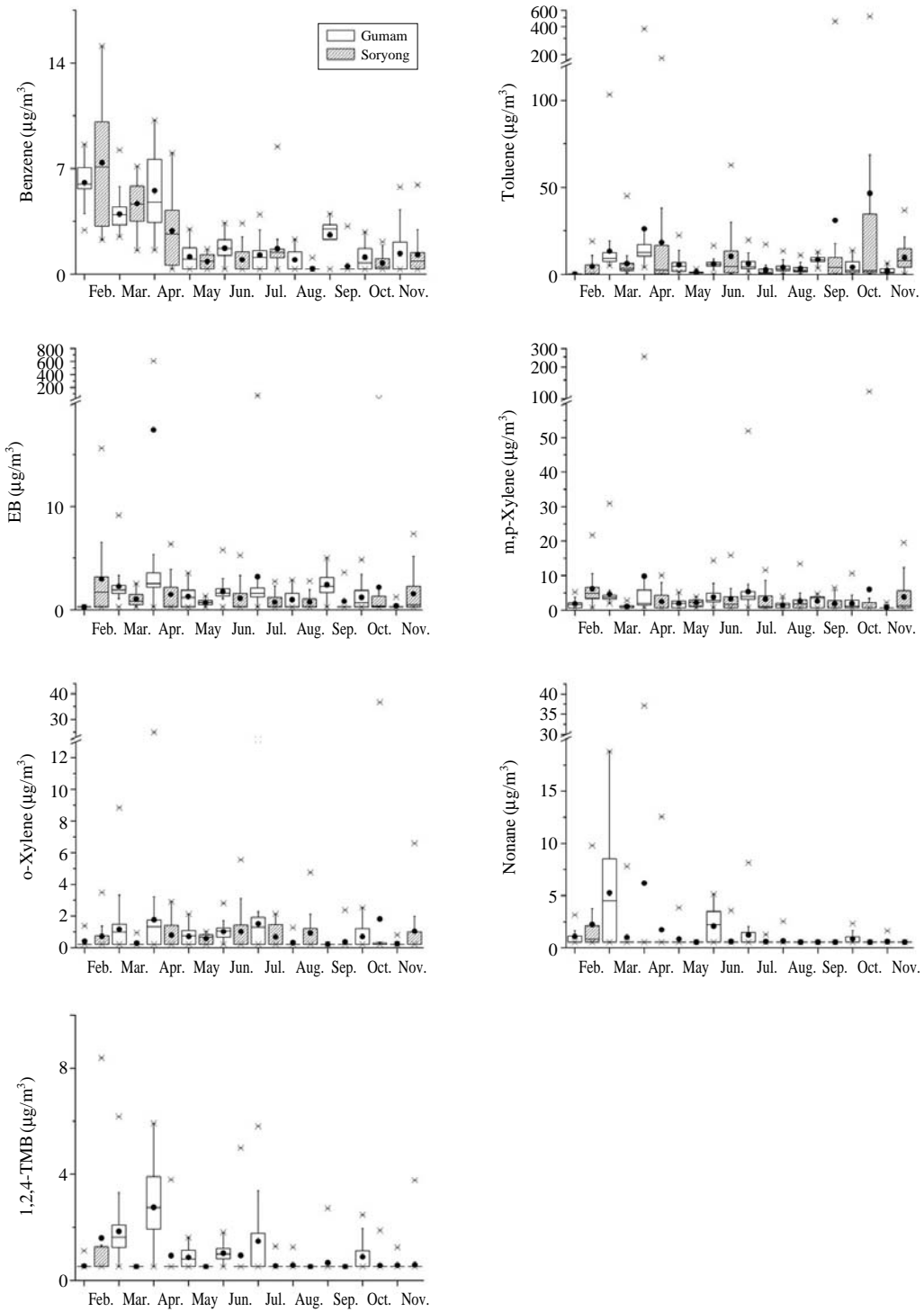


Fig. 8. The monthly variation of VOCs (BTEX, nonane, and 1,2,4-TMB) concentrations during the measurement period (The symbols have the same meaning as in Fig. 3).

Table 1. The seasonal average concentrations of major individual VOCs.

(a) Roadside

Target compounds	Spring		Summer		Fall		Winter	
	Mean ± STDEV	Median	Mean ± STDEV	Median	Mean ± STDEV	Median	Mean ± STDEV	Median
Benzene	3.474 ± 2.459	3.229	1.305 ± 0.815	1.282	1.508 ± 1.316	1.172	6.061 ± 1.279	5.947
Toluene	14.995 ± 38.808	9.249	5.412 ± 3.697	4.721	4.273 ± 3.565	2.807	0.342 ± 0.000	0.342
EB*	7.298 ± 53.717	1.974	1.976 ± 6.273	1.467	1.123 ± 1.172	0.522	0.267 ± 0.000	0.267
m,p-Xylene	5.490 ± 22.339	2.795	3.513 ± 4.729	2.595	1.667 ± 1.512	0.700	1.879 ± 1.232	1.590
o-Xylene	1.213 ± 2.439	0.833	0.949 ± 1.305	0.879	0.426 ± 0.441	0.225	0.409 ± 0.372	0.225
Nonane	3.956 ± 7.404	0.554	1.324 ± 1.465	0.554	0.696 ± 0.341	0.554	1.079 ± 0.812	0.554
1,2,4-TMB*	1.805 ± 1.372	1.394	1.027 ± 0.960	0.519	0.717 ± 0.436	0.519	0.545 ± 0.125	0.519

(b) Industrial complex

Benzene	2.616 ± 2.079	2.266	0.998 ± 1.003	0.333	0.849 ± 0.929	0.333	7.391 ± 3.808	7.308
Toluene	7.958 ± 20.737	2.024	5.492 ± 9.368	2.040	29.104 ± 78.267	4.747	4.562 ± 6.107	0.861
EB*	1.042 ± 1.065	0.709	0.875 ± 0.977	0.267	1.517 ± 3.469	0.267	2.972 ± 3.860	1.789
m,p-Xylene	1.950 ± 1.742	1.138	3.019 ± 3.490	1.589	3.941 ± 12.335	0.700	6.215 ± 4.849	5.171
o-Xylene	0.558 ± 0.547	0.225	0.884 ± 1.114	0.225	1.078 ± 3.876	0.225	0.715 ± 0.926	0.225
Nonane	1.051 ± 2.120	0.554	0.595 ± 0.271	0.554	0.554 ± 0.000	0.554	2.251 ± 2.744	1.188
1,2,4-TMB*	0.644 ± 0.511	0.519	0.669 ± 0.626	0.519	0.556 ± 0.299	0.519	1.599 ± 2.206	0.519

*MEK: Methyl ethyl ketone, EA: Ethyl acetate, EB: Ethyl benzene, m-ET: m-Ethyl toluene, 1,2,4-TMB: 1,2,4-Trimethyl benzene

이(봄-여름 p-value: 0.000, 봄-가을 p-value: 0.000, 봄-겨울 p-value: 0.032)가 있는 것으로 나타나, nonane의 봄 평균농도가 가장 높고 나머지 계절의 평균농도는 차이가 없는 반면에, 산업단지의 경우 겨울이 가장 높은 농도를 보이고 있으며, 그 다음으로는 봄이 높은 농도를 보이고 있고, 여름과 가을은 통계적으로 유의한 차이(여름-가을 p-value: 0.995)가 없는 것으로 나타났다.

1,2,4-Trimethylbenzene의 경우 도로변에서 봄의 평균농도가 가장 높은 농도로 다른 계절의 평균농도와 유의수준 0.05에서 유의한 차이(봄-여름 p-value: 0.000, 봄-가을 p-value: 0.000, 봄-겨울 p-value: 0.000)를 보이고 있지만, 다른 계절들 간의 차이는 없는 것으로 나타났으며, 산업단지의 경우 겨울의 평균농도가 다른 계절보다 높은 농도로 유의수준 0.05에서 유의한 차이(겨울-봄 p-value: 0.000, 겨울-여름 p-value: 0.000, 겨울-가을 p-value: 0.000)를 보이고 있으며, 다른 계절들 간의 차이는 없는 것으로 나타났다.

3.7 요인분석 결과

본 연구에 사용된 요인분석법은 주성분분석법으로, 요인회전은 직각회전인 varimax 기법을 사용하였으

며, 도로변과 산업단지에 따른 분석결과를 표 2에 제시하였다.

도로변 지역의 VOCs의 특성의 28%를 설명해주는 요인 1의 주 오염물질은 m,p-xylene, EB, toluene, o-xylene, nonane으로 구성되어 있으며, 15.6%를 설명해주는 요인 2는 1,2,4-TMB, m-ET, benzene로 구성되어 있다. 요인 3은 도로변 지역의 VOCs의 특성의 12.9%의 설명력이 있으며 decanal, nonanal로 구성되고, 요인 4는 EA와 MEK로 10.6%, 요인 5는 ethanol과 acetone으로 구성되며 10%를 설명하고 있다. 이는 주로 디젤의 증발, 자동차 배출가스 등에 기인하는 것으로 판단된다(Bong *et al.*, 2003). Bong *et al.* (2003)에 따르면 휘발유의 증발가스의 구성비는 alkane 계열의 성분이 80% 정도이며, 디젤의 증발가스의 구성비는 aromatic 계열과 alkane 계열의 성분이 거의 유사하게 나타난다. 한편 이번 연구에서 측정된 도로변 지역의 VOCs의 구성비는 aromatic 계열인 xylene, toluene 등이 alkane 계열의 성분보다 더 높은 비율을 차지하고 있어 휘발유보다는 디젤의 증발에 기인하는 것으로 판단된다. 그러한 원인으로는 전주시 금암동 도로변지역에 접한 측정지점은 전주 시외버스 공용터미널, 고속터미널과 200여 m의 거리를 두고 있으며, 많은 시외버스들이 측정지점의 교차

Table 2. The summary results of factor analysis for VOCs.

(a) Roadside

Items	Factors				
	1	2	3	4	5
m,p-Xylene	0.976	0.086	-0.016	0.049	0.053
EB	0.960	0.032	-0.046	0.002	0.007
Toluene	0.915	0.240	-0.002	-0.028	0.069
o-Xylene	0.896	0.206	0.025	0.170	0.026
Nonane	0.519	0.431	0.224	-0.005	-0.028
1,2,4-TMB	0.196	0.873	0.002	-0.124	0.082
m-ET	0.197	0.820	-0.048	0.031	-0.002
Benzene	0.063	0.648	-0.104	0.203	0.444
Decanal	0.006	-0.041	0.933	-0.024	0.028
Nonanal	0.014	-0.015	0.923	-0.029	0.121
EA	-0.083	0.064	-0.055	0.817	0.019
MEK	0.208	-0.063	0.004	0.784	0.032
Ethanol	0.035	0.031	0.050	-0.182	0.788
Acetone	0.037	0.146	0.128	0.274	0.742
Eigenvalue	28.0%	15.6%	12.9%	10.6%	10.0%

(b) Industrial complex

Items	Factors					
	1	2	3	4	5	6
m,p-Xylene	0.981	0.036	0.066	0.030	-0.016	-0.006
o-Xylene	0.980	-0.026	0.009	0.042	0.005	-0.019
EB	0.919	0.138	0.129	0.010	-0.045	0.094
Benzene	0.080	0.770	0.256	-0.072	-0.054	0.030
Acetone	0.056	0.694	0.011	-0.060	0.212	0.512
Ethanol	-0.095	0.652	-0.241	0.229	-0.070	-0.327
Nonane	0.094	0.503	0.270	0.058	0.044	0.137
m-ET	-0.019	0.077	0.892	-0.022	-0.022	-0.048
1,2,4-TMB	0.221	0.220	0.848	0.192	-0.075	0.007
MEK	0.002	0.006	0.002	0.898	0.083	0.069
EA	0.070	0.056	0.126	0.897	0.086	0.020
Decanal	-0.004	-0.091	-0.008	0.102	0.893	0.013
Nonanal	-0.044	0.129	-0.066	0.063	0.880	-0.063
Toluene	0.021	0.075	-0.048	0.111	-0.095	0.906
Eigenvalue	20.4%	13.3%	12.5%	12.4%	11.8%	8.8%

로 전방과 후방에서 신호를 대기하다가 목적지로 이동하는 지점으로, 시외버스의 디젤연료 사용에 의한 영향이 크게 나타난 것으로 사료된다.

산업단지의 VOCs 특성의 20.4%를 설명해주는 요인 1의 주 오염물질은 m,p-xylene, o-xylene, EB으로 구성되어 있으며, 13.3%를 설명해주는 요인 2는 benzene, acetone, ethanol, nonane로 구성되어 있다. 12.5%의 설명력이 있는 요인 3은 m-ET, 1,2,4-TMB으로 구성되고, 요인 4는 EA와 MEK로 12.4%, 요인 5는 de-

canal과 nonanal로 구성되며 11.8%, 요인 6은 toluene와 acetone으로 구성되며 8.8%를 설명하고 있다. 이는 세척시설, 주류 및 자동차 배출가스에 기인하는 것으로 판단된다(Bong *et al.*, 2003).

4. 결 론

2009년 2월부터 11월까지 전주시 중심으로 교통량이 빈번한 도로변 지점과 군산시 산업단지 측정지

점에서 채취된 시료의 VOCs 농도 특성을 분석한 결과 도로변 지점에서의 주요성분 농도는 toluene > m,p-xylene > EB > decanal 순이었으며, 산업단지의 경우 toluene > ethanol > EA > decanal > m,p-xylene 순으로 toluene의 경우 두 지점 모두에서 가장 높게 기여하고 있었으며, 측정기간 동안의 두 지점에서의 VOCs 총 평균농도는 산업지역 (~47.595 µg/m³)이 도로변 (~32.784 µg/m³)에서 보다 상대적으로 높은 것으로 확인되었다.

2010년부터 적용하는 benzene의 대기환경기준인 연간 평균치 5 µg/m³ 이하와 비교해보면, 연구기간동안 전주시 금암동의 도로변에서 측정된 benzene의 평균농도는 2.301 µg/m³이었으며, 군산시 소룡동의 산업단지 지점의 평균농도는 1.751 µg/m³으로 산업단지보다 오히려 도로변지점의 benzene 농도가 더 높게 나타났지만, 대기환경기준을 초과하지는 않았다.

Ethanol, MEK, EA, toluene, nonanal은 산업단지에 서, benzene, nonane, 1,2,4-TMB은 도로변 지점에서 높게 나타났다. Benzene은 도로변 지점이 더 출현빈도가 높고 대체적으로 고농도로 출현하여 산업활동 보다는 자동차의 영향이 많은 것으로 판단되며, toluene은 출현빈도는 두 지점에서 매우 높았지만 산업단지가 농도가 더 높았다. 또한, nonane, 1,2,4-TMB은 도로변 지점에서 더 출현빈도가 높고, 고농도도 더 많이 발생한 것으로 판단되어 이러한 물질은 차량배출과 함께 도로변 상업지역에 산재한 VOCs 배출에 기인한 특징으로 추정된다.

도로변 지점에서 시간대별 평균농도를 살펴보면 benzene, EB, xylene, nonane, 1,2,4-TMB 등이 출근 및 퇴근 시간대에 높은 농도를 보이고 있으며, 산업단지에서는 산업활동이 활발한 10부터 16시 사이에 높은 농도를 보이고 있다.

요일별 농도의 경우 benzene, toluene, EB, m,p-xylene은 도로변 지점에서 주중에는 수요일, 주말에는 토요일에 높은 농도를 보이고 있으며, 산업단지에서는 일요일에 높은 농도를 보이고 있어, 지역의 활동 특성으로 인한 영향이 높게 나타남을 보였으며, 계절별 변동은 전체적으로 뚜렷한 양상을 찾을 수 없었다.

오염물질의 기원을 추정할 수 있는 요인분석결과 도로변 지점의 VOCs는 주로 디젤의 증발, 자동차 배출가스 등에 기인하는 것으로 판단되며, 산업단지의 경우 세척시설, 주류 및 자동차 배출가스에 기인하는

것으로 판단된다. 이상의 결과들은 도시와 혼재되어 있는 연안공업지역과 교통량이 높은 도심도로변의 VOCs의 시간·공간적 분포 특성을 분석한 것으로 지속적인 감시와 분석연구를 통해 지역 대기질 특성을 이해하고 도시의 광역화에 따른 장래 지역대기질 관리를 위한 기초자료 확보에도 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2007년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(KRF-2007-521-C00296)이며, 시료분석에 도움을 주신 전북보건환경연구원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Baek, S.-O., B.-K. Kim, and S.-G. Park (2002) Characteristics of atmospheric concentrations of toxic volatile organic compounds in Korea (II)-Seasonal and locational variations, *KOR, J. ENVIRON. TOXICOL.*, 17(3), 207-217.
- Bong, C.-K., J.-S. Yun, I.-J. Hwang, C.-R. Kim, and D.-S. Kim (2003) Estimation of quantitative source contribution of VOCs in Seoul area, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 18(4), 387-396. (in Korean with English abstract)
- Han, J.S., K.J. Moon, R.H. Kim, S.A. Shin, Y.D. Hong, and I.R. Jung (2006) Preliminary source apportionment of ambient VOCs measured in Seoul metropolitan area by positive matrix factorization, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(1), 85-97. (in Korean with English abstract)
- Hwang, I.-J., T.-O. Kim, and D.-S. Kim (2001) Source identification of PM-10 in Suwon using the method of positive matrix factorization, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 17(2), 133-145. (in Korean with English abstract)
- Kim, M.-H., S.-G. Park, and S.-O. Baek (2002) Characteristics of atmospheric concentration of volatile organic compounds at a heavy-traffic site in a large Urban area, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 18(2), 113-126. (in Korean with English abstract)
- Michael, E.J. and G.D. Hayman (1999) Photochemical ozone

- creation potential for oxygenated volatile organic compounds: sensitivity to variations in kinetic and mechanistic parameters, *Atmos. Environ.*, 33, 1275-1293.
- Neter, J. and W. Wasserman (1974) *Applied linear statistical models*, Irwin, p. 482.
- NIER (National Institute of Environmental Research) (2005a) 대기환경연보(2004), 환경부.
- Sing, H.B., L. Salas, W. Viezee, B. Sitton, and R. Ferek(1992) Measurement of volatile organic chemicals at selected sites in California, *Atmos. Environ.*, 26A, 2929-2946.