

서울시 도로변, 터널 및 주거지역 대기 중 유해 휘발성 유기화합물의 특성

Characteristics of Hazardous Volatile Organic Compounds (HVOCs) at Roadside, Tunnel and Residential Area in Seoul, Korea

이제승* · 최유리 · 김현수 · 어수미 · 김민영

서울특별시보건환경연구원

(2011년 6월 12일 접수, 2011년 7월 15일 수정, 2011년 8월 24일 채택)

Je Seung Lee*, Yu Ri Choi, Hyun Soo Kim, Soo Mi Eo and Min Young Kim

Seoul Metropolitan Government Research Institute of Health and Environment

(Received 12 June 2011, revised 15 July 2011, accepted 24 August 2011)

Abstract

Hazardous volatile organic compounds (HVOCs) have been increasingly getting concern in urban air chemistry due to photochemical smog as well as its toxicity or potential hazards. In this study, we investigated their concentrations and the properties in tunnel, urban roadside and residential area. As a result, among 36HVOCs measured in this study, BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene) and dichlorodifluoromethane, 1,2,4-trimethylbenzene, trichlorofluoromethane were detected above the concentration of $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in every sampling site and the most abundant compound was toluene. The other compounds were detected at trace level or below the detection limit. In addition, we found that three CFCs (chlorofluorocarbons), such as CFC-12, CFC-11, CFC-113, were persistently detected because of the emission in the past. Toluene to benzene ratio (T/B) at tunnel and roadside were calculated to be 4.3~5.3 and at residential area 15.4, suggesting that the residential area had several emission sources other than car exhaust. The ratio of X/E (m,p-xylene to ethylbenzene) ratio was calculated to be 1.8~2.1 at tunnel, 1.7 at roadside and 1.2 at residential area, which means this ratio reflected well the relative photochemical reactivity between these compounds. Good correlation between m,p-xylene and ethylbenzene ($r^2 > 0.85$) were shown in every study sites. This indicated that correlation between C_2 -alkylbenzenes were not severely affected by 3-way catalytic converter. In this study, it was demonstrated that the concentration of benzene was very low, compared with national air quality standard (annual average of $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Its concentration were $2.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in roadside and $1.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in residential area. We thought this was the result of persistent policy implementation including the reduction of benzene content in gasoline enforced on January 1, 2009.

Key words : Hazardous volatile organic compounds (HVOCs), Toluene to Benzene ratio (T/B), X/E ratio, CFCs, Benzene

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-570-3360, E-mail : infoban@seoul.go.kr

1. 서 론

휘발성 유기화합물(Volatile organic compounds; VOCs)은 발암성과 독성 등 그 자체의 유해성 뿐만 아니라, 도시 대기에서 광화학반응을 통해 오존 및 광화학산화물을 생성하는 등 도시 대기오염에서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다(Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Reis *et al.*, 2000). 이로 인해 국가 및 지방자치단체에서는 휘발성 유기화합물 저감을 위한 노력을 지속적으로 추진하고 있는 상황이고, 특히 2005년 이후 서울을 포함한 수도권 지역에 수도권대기환경개선에 관한 특별법을 제정하여 시행하고 있다.

또한, 여러 선행연구를 통해 도시 대기 중 휘발성 유기화합물의 주요 발생원이 자동차 배출가스임이 알려졌다(Mohamed *et al.*, 2002; Vega *et al.*, 2000; Pfeffer, 1994). 정부에서는 자동차 배기가스에서의 오염 저감을 위해 1988년 가솔린 자동차에 대해 삼원촉매장치(3-way catalytic converter)의 부착을 의무화하였고, 특히, 발암성 물질인 benzene의 가솔린 연료 중 함량을 지속적으로 강화하여, 2009년 1월 1일부터는 부피기준 0.7% 이내로 규제하고 있다(환경부, 2009).

이와 함께 2010년부터 대기환경기준에 benzene을 추가, 연평균 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 목표치를 설정하여 관리하고 있다. 이러한 강도 높은 정책시행의 결과로 서울 지역의 benzene농도는 환경기준을 이미 충족하는 것으로 보고된 바 있다(Anthwal *et al.*, 2010; 서울특별시보건환경연구원, 2009).

본 논문에서는 미국 EPA의 TO-14에서 규정하는 유해 휘발성유기화합물(Hazardous VOCs; HVOCs) 위주로 도로변, 터널 및 주거지역에서 검출되는 물질의 종류와 그 오염정도를 비교 고찰하였다. 이러한 연구 결과는 향후 HVOCs 관리에 있어 실태파악 및 중점 관리대상을 선정하는데 중요한 자료가 될 수 있을 것이다. 한편, Monod *et al.* (2001)은 여러 도시 대기 중 C_2 -alkylbenzene간의 혼합비(mixing ratio)의 상관성을 파악하여, 이것이 도시 대기의 광화학적 경과 시간(photochemical age)을 알 수 있는 유용한 도구가 될 수 있음을 제시하였고, Heeb *et al.* (1999)은 촉매정화장치의 유무에 따른 자동차 배가스 중 benzene, toluene, C_2 -alkylbenzene의 농도 감소효율(efficiency of conversion)과 상관성을 분석하였다. 본 연구에서는 Monod *et al.* (2001)의 연구와 달리 대부분 삼원촉매

장치가 부착된 상황에서 도로변과 터널 및 주거지역을 대상으로 이러한 물질들 간의 비율과 상관성을 고찰하였고, 또한 BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)간의 농도비 및 toluene과 benzene의 비(T/B)를 터널, 도로변과 주거지역에서 비교, 발생원의 차이를 고찰하였다.

2. 연구방법

2.1 시료채취

HVOCs의 시료채취는 2010년도에 도로변, 터널 그리고 주거지역에서 이루어졌고, 위치는 그림 1과 같다. 도로변 시료채취 지점은 서울시 양재동 염곡사거리(RS)이고, 터널은 남산 3호 터널(NT)과 홍지문 터널(HT), 그리고 주거지역은 광진구 구의동에 위치한 구의정수장 내 서울시 대기오염측정소(GJ)이다.

도로변 지점은 편도 6차선 교차로의 중앙 분리 보도이었고, 도로에서 약 1m 정도 떨어진 지점의 1.5m 높이에서 시료를 채취하였다. 이 지점은 교차로의 중심으로 볼 수 있어 풍향에 관계없이 도로변 오염의 특성을 잘 반영할 수 있다.

터널 NT는 서울 중심부에 위치하고 있으며, 편도 2차선 도로가 통과한다. 총연장 1,260m이며, 측정지점은 도심방향 터널 내부 320m지점이었다. 시료채취 당시 관찰한 바에 의하면 휘발유 차량의 통행량이 경유 차량에 비해 많은 것으로 나타났다. 터널 HT는 도시외곽에 위치하고 있고, 편도 3차선의 도로가 통과한다. 총연장 1,890m이고 측정지점은 도심방향 1,240m지점이다. 이 지점을 통과하는 차량은 NT에 비해 대형 트럭, 버스 등 경유차들이 상대적으로 많이 통행하고 있었다. 2007년 및 2008년 분기별로 조사한 두 터널의 교통량은 NT지점이 하루 평균 25,576대(± 726 대)이었고, HT지점은 78,959대($\pm 2,075$ 대)로서 대체로 교통량은 일정한 것으로 나타났다.

주거지역인 GJ는 정수장 내부에 위치하며 주변에 아파트 단지 및 주택가가 인접하고 있고, 북동 방향에 아차산이 위치하고 있다.

시료채취 시기는 도로변의 경우 5월(봄), 8월(여름), 11월(가을)에 각각 일주일에 1일(월 3일)로 하였고, 아침(08:45~09:15), 점심(12:45~13:15), 저녁(17:45~18:15)에 실시하였다. 터널시료는 분기별(2



Fig. 1. Map showing the 4 sampling sites in Seoul city. NT and HT indicate the Namsan Tunnel No. 3 and the Hongjimun Tunnel, respectively. RS is the roadside at Yeomgok crossroads, and GJ is Gwangjin-gu, the residential area.

월, 5월, 8월, 11월)로 일주일간 오전과 오후에 채취하였다. 일반 주거지역은 1월부터 격월로 3일에 걸쳐 오후 시간대 (15:00~15:30)에 실시하였다.

HVOCs는 흡착튜브를 이용하여 시료채취 하였고, 3종류의 흡착제 (Carbotrap C, Carbotrap B, Carbosieve S-III)가 충전된 Carbotrap 300 (Supelco)을 사용하였다. 전단부 2종의 흡착제는 소수성 (hydrophobic)이고, 탄소수 4~14개의 VOCs를 흡착하며, 후단부의 Carbosieve S-III는 친수성 (hydrophilic)이며, 탄소수 2~6개의 휘발성이 강한 물질을 흡착할 수 있다.

시료채취 전 흡착튜브를 분당 50 mL 정도의 질소가스가 흐르는 상태로 320°C에서 2시간 동안 세척한 후 swagelok fitting으로 밀봉하였다. 시료는 미니 펌프 (SIBTA Σ30, Japan)를 이용하여, 분당 100 mL 유량 (터널시료는 분당 120 mL)으로 채취하였고, 시료채취량은 1~3 L 정도 내에서 온도와 습도 및 예상되는 시료농도에 따라 약간의 차이를 두었다. 대체로 도로변 2 L, 터널 1.8 L 그리고 주거지역에서는 3 L의 시료를 채취하였고, 분석 전까지 4°C로 냉장보관 후 1주일 이내에 분석하였다.

2.2 분석방법

본 연구에서 분석대상이 되는 HVOCs는 TO-14에서 규정하는 39개 물질들 중 분석 정도관리 (QA/QC)

를 고려하여 1,1,2,2-tetrachloroethane, dichloromethane, bromomethane을 제외한 36개를 물질을 대상으로 하였으며 (표 1), 분석방법은 Compendium Method TO-17을 참고하였다 (US EPA, 1999). 분석장비는 열탈착 장치가 부착된 GC (Agilent 6890)/MSD (Agilent 5975B)를 이용하였다. 열탈착 장치에서는 흡착튜브의 HVOCs를 열탈착하여, 농축트랩 (Focusing trap)에 재흡착/농축한 후, 농축트랩에 재흡착된 물질들을 다시 탈착하여 GC/MSD로 이동하게 한다. 열탈착시 300°C에서 10분간 He가스를 농축트랩 (25°C)으로 흘려주었으며, 열탈착 장치의 He압력은 약 35 psi를 유지하였다.

HVOCs가 농축된 트랩은 300°C에서 3분간 탈착이 이루어지며, 탈착 후 10 mL/min으로 유량분할을 실시하여 실제 컬럼으로 약 1.3 mL/min의 유량이 흐르게 하였다. HVOCs의 분리를 위해 사용된 컬럼은 DB-1 컬럼 (길이 60 m × 내경 0.32 mm × 필름두께 1.0 μm)이며, 열탈착 장비의 He압력을 위해 끝단에 90 cm길이의 불활성 컬럼 (deactivated column, 내경 0.1 mm)을 설치하였다. GC 오븐의 온도상승은 40°C에서 5분 대기 후 분당 7°C로 230°C까지 승온하여 10분간 유지하였다. 질량검출기 (MSD)는 EI방식 (70 eV)이며, 내부온도는 이온원에서 230°C, 사중극자 (quadrupole) 내에서 150°C로 하였다.

정량용 표준 흡착튜브의 제조는 Supelco사의 TO-

Table 1. Average atmospheric concentrations of HVOCs measured at 4 study sites in Seoul.

	NT (n=35)			HT (n=35)			RS (n=50)			GJ (n=17)		
	AVE. ± S.D.	MAX. ~ MIN. (f.%) ^a	AVE. ± S.D.	MAX. ~ MIN. (f.%) ^a	AVE. ± S.D.	MAX. ~ MIN. (f.%) ^a	AVE. ± S.D.	MAX. ~ MIN. (f.%) ^a	AVE. ± S.D.	MAX. ~ MIN. (f.%) ^a	AVE. ± S.D.	MAX. ~ MIN. (f.%) ^a
1 Toluene	19.08 ± 10.34	52.01 ~ 6.29 (100)	15.97 ± 11.86	65.51 ~ 5.01 (100)	13.47 ± 10.68	39.75 ~ 3.36 (100)	19.77 ± 11.04	38.54 ~ 5.51 (100)				
2 m,p-Xylene	5.10 ± 2.63	11.25 ~ 0.74 (100)	3.85 ± 2.93	14.15 ~ 0.86 (100)	3.24 ± 3.03	10.68 ~ 0.35 (100)	1.84 ± 0.79	5.49 ~ 0.81 (100)				
3 Benzene	4.09 ± 1.07	6.41 ~ 1.78 (100)	3.74 ± 1.29	6.58 ~ 1.32 (100)	2.52 ± 1.56	5.17 ~ 0.96 (100)	1.34 ± 0.62	2.77 ~ 0.49 (100)				
4 Ethylbenzene	3.22 ± 3.15	15.91 ~ 0.53 (100)	2.36 ± 1.87	8.13 ~ 0.59 (100)	1.96 ± 1.74	5.98 ~ 0.32 (100)	1.67 ± 0.80	4.85 ~ 0.50 (100)				
5 Dichlorodifluoromethane	1.84 ± 0.89	3.13 ~ 0.00 (94)	2.21 ± 0.96	5.20 ~ 0.44 (100)	1.70 ± 0.80	2.44 ~ 0.00 (92)	1.76 ± 0.73	2.87 ~ 0.47 (100)				
6 1,2,4-Trimethylbenzene	3.37 ± 1.76	7.80 ~ 0.00 (89)	1.34 ± 0.91	4.10 ~ 0.00 (89)	1.56 ± 1.15	3.53 ~ 0.34 (92)	0.23 ± 0.30	0.72 ~ 0.00 (39)				
7 o-Xylene	1.95 ± 0.87	4.09 ~ 0.48 (100)	1.36 ± 1.01	4.90 ~ 0.42 (100)	1.17 ± 1.14	3.79 ~ 0.26 (100)	0.89 ± 0.53	2.02 ~ 0.29 (100)				
8 Trichlorofluoromethane	1.09 ± 0.50	2.54 ~ 0.24 (100)	1.02 ± 0.33	1.59 ~ 0.29 (100)	0.77 ± 0.42	1.24 ~ 0.00 (88)	1.70 ± 0.60	2.89 ~ 0.86 (100)				
9 Styrene	0.53 ± 0.38	1.12 ~ 0.00 (71)	0.42 ± 0.33	1.13 ~ 0.00 (69)	0.51 ± 0.65	1.90 ~ 0.00 (60)	0.49 ± 0.62	2.21 ~ 0.00 (65)				
10 Methyl chloride	0.49 ± 0.51	2.26 ~ 0.00 (60)	0.58 ± 0.50	1.39 ~ 0.00 (69)	0.49 ± 0.39	1.05 ~ 0.00 (64)	0.55 ± 0.36	1.14 ~ 0.00 (82)				
11 1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	0.40 ± 0.25	0.81 ~ 0.00 (77)	0.42 ± 0.26	0.80 ~ 0.00 (77)	0.43 ± 0.29	0.78 ~ 0.00 (80)	0.63 ± 0.13	0.88 ~ 0.41 (100)				
12 Carbon tetrachloride	0.59 ± 0.78	1.93 ~ 0.00 (40)	0.68 ± 0.74	2.06 ~ 0.00 (51)	0.32 ± 0.39	0.91 ~ 0.00 (40)	0.41 ± 0.37	1.02 ~ 0.00 (59)				
13 Trichloroethylene	0.13 ± 0.30	0.98 ~ 0.00 (17)	0.10 ± 0.30	1.02 ~ 0.00 (14)	0.21 ± 0.35	0.95 ~ 0.00 (20)	0.23 ± 0.36	0.97 ~ 0.00 (35)				
14 Tetrachloroethylene	0.72 ± 1.05	3.66 ~ 0.00 (43)	0.10 ± 0.31	1.25 ~ 0.00 (11)	0.18 ± 0.32	0.83 ~ 0.00 (28)	0.12 ± 0.24	0.76 ~ 0.00 (24)				
15 1,2-Dichloroethane	0.06 ± 0.12	0.44 ~ 0.00 (20)	0.07 ± 0.12	0.37 ~ 0.00 (31)	0.17 ± 0.33	0.97 ~ 0.00 (28)	0.15 ± 0.13	0.39 ~ 0.00 (71)				
16 1,3,5-Trimethylbenzene	0.71 ± 0.72	2.57 ~ 0.00 (54)	0.06 ± 0.30	1.44 ~ 0.00 (6)	0.16 ± 0.21	0.53 ~ 0.00 (20)	n.d.	n.d.				
17 Dichlorotetrafluoroethane	0.07 ± 0.23	0.97 ~ 0.00 (9)	0.30 ± 0.66	2.61 ~ 0.00 (23)	0.15 ± 0.45	1.35 ~ 0.00 (12)	n.d.	n.d.				
18 Chloroform	0.11 ± 0.18	0.65 ~ 0.00 (31)	0.11 ± 0.17	0.53 ~ 0.00 (37)	0.14 ± 0.22	0.51 ~ 0.00 (36)	0.48 ± 0.33	1.48 ~ 0.00 (94)				
19 1,2-Dichloropropane	n.d. ^b	n.d.	n.d.	n.d.	0.06 ± 0.19	0.57 ~ 0.00 (12)	n.d.	n.d.				
20 1,1,1-Trichloroethane	0.11 ± 0.18	0.46 ~ 0.00 (26)	0.10 ± 0.17	0.45 ~ 0.00 (20)	0.02 ± 0.05	0.12 ~ 0.00 (8)	0.15 ± 0.22	0.62 ~ 0.00 (41)				
21 Vinyl chloride	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
22 Ethyl chloride	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
23 1,1-Dichloroethylene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
24 1,1-Dichloroethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
25 cis-1,2-Dichloroethylene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
26 cis-1,3-Dichloropropene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
27 trans-1,3-Dichloropropene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
28 1,1,2-Trichloroethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
29 1,2-Dibromoethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
30 Chlorobenzene	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
31 m-Dichlorobenzenen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
32 p-Dichlorobenzenen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
33 o-Dichlorobenzenen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
34 1,2,4-Trichlorobenzenen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
35 Hexachlorobutadien	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				

^af: frequency of detection (%), ^bn.d.: concentration below the detection limit

14가스(1 $\mu\text{mol/mol}$)를 gastight syringe (Hamilton Co.)에 분취한 후 세척된 흡착튜브에 질소가스를 분당 100 mL를 흘려주면서 서서히 정량적으로 주입하였다.

2.3 분석정도관리

시료채취에 이용된 흡착튜브와 시료채취 및 시료 운반 과정의 오염 확인을 위해 공시료(blank tube) 및 현장 공시료(field blank) 분석을 하였으며, 오염이 없음을 확인하였다. 시료채취 펌프는 외부 교정기관에서 교정이 된 것을 사용하였고, 정기적으로 디지털 버블유량측정계(SIBATA, BF-05)를 이용하여 측정 유량의 정확성을 유지하였다.

정량한계(IDL)는 0.24 ng (methyl chloride)~1.91 ng (1,2,4-trichlorobenzene)의 범위로 나타났으며, 대부분 1 ng 이하로 나타났다(carbon tetrachloride 1.08 ng, trichloroethane 1.49 ng, hexachloro-1,3-butadiene 1.81 ng). 분석오차($X_m \cdot 100 / X_i$, X_m : 평균측정값, X_i : 기지의 농도값)와 정밀도($SD \cdot 100 / X_i$, SD : 표준편차, X_i : 기지의 농도값)는 BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene)의 경우 5% 이내로, 나머지 물질들은 10% 이내로 나타났다. 검량선의 결정계수(r^2)는 BTEX가 0.999 이상이었으며, 나머지도 0.990 이상으로 직선성이 양호하게 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1 검출되는 HVOCs 종류와 농도수준

표 1에서 보는 바와 같이 본 연구에서 분석한 36개 HVOCs 가운데 vinyl chloride, ethyl chloride, 1,1-dichloroethylene, 1,1-dichloroethane, cis-1,2-dichloroethylene, cis-1,3-dichloropropene, trans-1,3-dichloropropene, 1,1,2-trichloroethane, 1,2-dibromoethane, chlorobenzene, m-dichlorobenzene, p-dichlorobenzene, o-dichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, hexachloro-1,3-butadiene 등 15개 물질은 모든 지점에서 불검출로 나타났다.

또한 검출농도가 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상으로 상대적으로 고농도인 물질은 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (m,p,o-xylene), 1,2,4-trimethylbenzene과 프레온 가스인 dichlorodifluoromethane (CFC-12), trichlorofluoromethane (CFC-11)이었으며, 나머지는 미량 검출되는

수준이었다. 전체적으로 검출되는 물질의 종류는 4개 지점에서 크게 차이가 없는 것으로 나타났으며, 모든 지역에서 가장 높게 검출된 물질은 toluene이었다. 1,2,4-Trimethylbenzene은 터널 및 도로변에서 높았는데, 이는 휘발유 차량에서 유래한 것으로 판단되며 (Ho *et al.*, 2004; US EPA, 1994), 터널 HT는 경유 차량의 통행 비중이 많아 터널 NT에 비해 다소 낮게 검출된 것으로 보인다.

한편, 앞서 언급한 두 가지 프레온 가스 외 1,1,2-trichlorotrifluoroethane (CFC-113)도 검출빈도가 높았는데, 이들 물질은 2008~2009년간 한국에서 사용한 프레온 가스의 대부분을 차지하고 있다(지식경제부, 2009). 본 연구에서 검출된 총 HVOCs 중 프레온 가스로 분류되는 물질들은 주거지역에서 16.7%, 도로변에서 13.3% 정도에 달하였다. 프레온 가스는 매우 긴 체류시간으로 인해 성층권까지 이동해서 오존층을 파괴하는 물질이며 또한 지구 온난화 지수가 매우 높은 온실기체(예, CFC-12의 지구온난화지수 19,500)로 알려져 있다(Colin, 1995). 이러한 이유로 1998년 이후 정부에서는 이들 물질의 연차별 감축계획을 수립하여 시행하고 있고, 2010년 이후부터는 국내 신규 생산 및 수입을 전면 금지하고 있다. 따라서 2010년 규제조치 이후의 대기 중 프레온 가스의 농도 변화를 지속적으로 조사할 필요가 있을 것으로 판단된다.

3.2 도로변, 터널 및 주거지역의 BTEX 농도에 관한 고찰

앞서 살펴본 바와 같이 모든 지점에서 공통적으로 풍부하게 존재하는 물질종은 BTEX이다. 이들 물질들은 자동차 배가스 뿐만 아니라 자동차 이외의 연료의 연소와 휘발에 의해 대기 중에 존재할 수 있다.

BTEX 중에서는 toluene, m,p-xylene, benzene, ethylbenzene, o-xylene의 순으로 검출량이 많았고, 주거지역 GJ에서만 benzene에 비해 ethylbenzene 농도가 조금 높게 검출되었다(그림 2). 검출된 총 HVOCs 중 BTEX는 터널 NT, HT에서 각각 76.0, 78.4%, 도로변 RS에서 76.4%, 주거지역 GJ에서 74.3%를 차지하였다.

터널 NT에서의 BTEX 농도가 HT에 비해 다소 높은 것은 휘발유 차량의 통행이 NT가 상대적으로 더 많은데 기인하는 것으로 판단된다. 특이한 것은 주거지역 toluene의 농도가 다른 지역에 비해 매우 높은

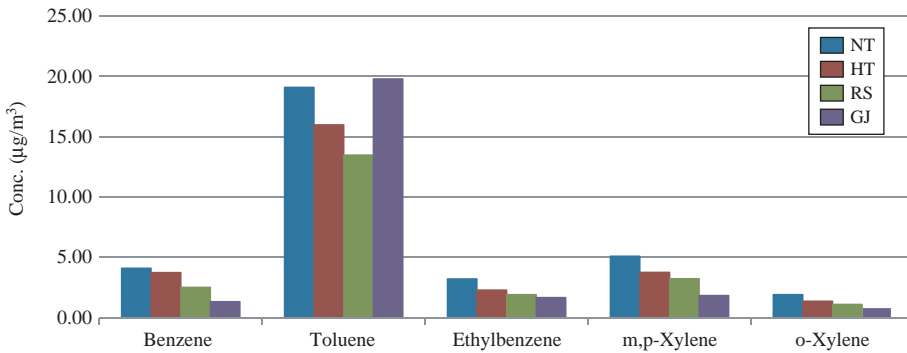


Fig. 2. Average concentrations of BTEX at 4 sampling sites in this study.

Table 2. Comparison of the concentrations of Σ HVOCs and Σ BTEX at 4 study sites in case with and without toluene concentration. Unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	NT	HT	RS	GJ
Σ HVOCs	43.98	34.79	29.25	34.33
Σ HVOCs (without toluene)	24.90	18.83	15.78	14.55
Σ BTEX	33.43	27.28	22.36	25.52
Σ BEX	14.35	11.32	8.89	5.74

것인데, 주거지역 GJ의 toluene 농도는 터널 HT의 1.2배, 도로변 RS의 1.5배로 측정되었다. 표 2는 각 지점별 검출된 HVOCs 및 BTEX 농도의 합을 toluene을 포함한 경우와 그렇지 않은 경우로 나타낸 것이다.

Toluene을 포함한 경우, HVOCs 및 BTEX 농도의 합은 터널, 주거지역, 도로변의 순으로서 도로변보다 주거지역이 더 높게 나타났지만, toluene을 제외하면 예상과 같이 터널, 도로변, 주거지역의 순으로 농도가 높았다. 이것은 본 연구에서 주거지역으로 선정한 GJ 지점에서 자동차에서 기인하지 않은 상당한 수준의 toluene배출이 있다는 것을 의미한다.

각 지점별 B:T:E:X는 NT지점 1.3:5.9:1.0:2.2, HT지점 1.6:6.9:1.0:2.2, RS지점 1.3:7.0:1.0:2.3, GJ지점 0.8:11.8:1.0:1.6으로 나타났다. 터널과 도로변에서는 오염원이 자동차이므로 상대비가 유사하게 나타났다. 반면 주거지역에서는 상대비가 터널과 도로변과 차이가 많은데, 이것은 주거지역의 BTEX가 자동차 배가스 영향 외에 건축물의 표면코팅, 공업용 용제와 화학 원료 등 다른 발생원의 영향을 많이 받는 것을 보여준다(Harley *et al.*, 1992; Aronian

et al., 1989). GJ지점에서는 측정기간 중 측정지점에서 약 350m 떨어진 곳에 고도처리시설 공사가 진행 중이었고, 정수장의 특성상 크고 작은 보수공사 및 작업들이 평상시 수행된다는 점 등을 고려하면, 측정 결과에 영향을 미칠 수 있는 다양한 오염원이 있을 것으로 판단된다.

한편 본 연구의 한계로서, 지점별 시료채취 시기, 시간의 차이 및 이로 인한 기상조건의 차이가 측정 결과에 다소 영향을 미칠 수 있으나, 본 연구에서는 이에 대한 논의를 제외하기로 한다.

3.3 지점별 toluene과 benzene의 비율 (T/B Ratio)

한편, toluene과 benzene은 연료의 주요 성분이지만, OH라디칼에 대한 반응성은 toluene이 benzene에 비해 5배 정도 큰 것으로 알려져 있다(Semadeni *et al.*, 1995; Atkinson, 1994). 따라서 toluene과 benzene의 비(T/B)를 이용해서 이 물질들의 상대적인 행동을 평가할 수 있고(Gelencsr *et al.*, 1997), 도로변의 자동차 배가스로 인한 대기오염의 유용한 지시자(marker)로 활용할 수 있다(Kelessis *et al.*, 2006; Rappengluck *et al.*, 2005; Brocco *et al.*, 1997; Gelencsr *et al.*, 1997).

본 연구에서 계산된 T/B값은 NT 5.1, HT 4.3, RS 5.0, GJ 15.4로 나타났다(표 3). 따라서 자동차로부터 배출되는 배기가스의 T/B값은 터널과 도로변 수치인 4.3~5.1 정도 수준이라고 판단된다. Gee and Sollars (1998)는 여러 나라 도시들의 대기 중 T/B값을 2.0~4.0으로 보고하였고, Sweet and Vermette (1992) 및 Scheff and Wadden (1993)은 자동차 배가스에서의

Table 3. Toluene/Benzene ratios in study period compared with summer season average ratios at 4 sampling sites.

T/B ratio	NT	HT	RS	GJ
T/B	5.1±2.5 ^a	4.3±2.2 ^a	5.0±2.4 ^a	15.4±6.8 ^a
T/B ^b	4.2	4.2	4.4	16.0

^aave. ±s.d.^bratio in summer season (NT, HT in August and RS, GJ in July).

T/B값을 2.0으로 보고하였다. 이러한 수치는 본 연구의 수치와 비교해서 상당히 낮다고 할 수 있는데, 이는 연구대상 도시에 따라 연료의 종류와 운행되는 자동차의 종류가 다른 이유도 있겠지만, 과거 연구에서는 자동차 배기가스 정화장치가 제대로 갖추어지지 않은 상황이었으며, 연료 중 벤젠의 함량 규제가 현재와 달리 엄격하지 않았던 것이 주요 원인일 것으로 판단된다. 또한, T/B값의 표준편차가 상당히 크게 나타나는데, 이것은 이 두 물질의 상관성이 좋지 못함을 의미한다. Ho *et al.* (2004)의 연구에서도 주요염원이 자동차 배가스인 지점을 대상으로 하였지만, T/B값이 겨울철에는 3~8, 여름철에는 5~14로서 광범위하게 나타났었다.

한편, 두 성분의 반응성 차이에 의해 T/B값은 공간적으로 터널, 도로변, 주거지역의 순으로 적고, 계절적으로는 온도가 높고, OH라디칼의 농도가 높은 여름철이 낮을 것으로 예상되었지만, 이번 연구결과에서 이러한 결과를 찾을 수는 없었다. 오히려 공간적으로는 주거지역이 가장 높았는데, 이것은 주거지역 대기는 자동차 배가스 이외의 오염원들의 영향을 받기 때문으로 판단된다. 마찬가지로 이유로 여름철 주거지역의 T/B값도 조금 높게 계산되었다. 다만, 여름철 터널과 도로변에서의 T/B값은 연평균에 비해 다소 낮게 계산되었다.

3. 4 C₂-Alkylbenzene (xylene 및 ethylbenzene) 비율과 상관성

Nelson and Quigley (1983)은 xylene (m,p-xylene)과 ethylbenzene의 비율이 자동차 배가스, 석유계 용제 및 연료의 증발 등 발생원이 다르더라도 비율이 일정함을 보였고, Monod *et al.* (2001)은 이 물질들의 OH라디칼에 대한 반응속도 차이가 커서 도시 대기의 시간에 따른 광화학적 경과를 잘 설명할 수 있으며, 농도의 상관관계 또한 좋은 것으로 보고한 바 있다.

Table 4. Correlations of concentrations between C₂-alkylbenzenes at 4 study sites.

	m,p-Xylene/ Ethylbenzene		o-Xylene/ Ethylbenzene		m,p-Xylene/ o-Xylene	
	Slope	r ²	Slope	r ²	Slope	r ²
NT	2.09	0.85	0.76	0.84	2.69	0.99
HT	1.38	0.70	0.45	0.63	2.84	0.99
RS	1.41	0.95	0.50	0.91	2.71	0.96
GJ	1.15	0.91	0.41	0.86	2.65	0.97

본 연구에서 나타난 X/E (m,p-xylene/ethylbenzene) 비는 NT 2.1±0.4, HT 1.8±0.4, RS 1.7±0.4, GJ 1.2±0.3으로 나타났다. 터널과 도로변 지역에 비해 주거지역인 GJ가 다소 낮게 계산되었다. 이는 xylene의 반응성이 더 커서 발생원으로부터 멀리 떨어질수록 분해가 더 빨리 일어난 결과라고 볼 수 있다. Ho *et al.* (2004)는 홍콩의 터널에서 X/E비를 3.2, 일반 대기에서 1.5~2.2로서 본 연구에 비해 약간 높게 보고하였다. 그러나 대기 중 체류시간 차이로 인한 대기 중에서 X/E비의 변화양상은 본 연구와 동일하였다.

표 4는 C₂-alkylbenzene간의 상관성을 보여주고 있다. Monod *et al.* (2001)의 연구에서 xylene과 ethylbenzene의 상관성은 도시 대기나 도로변에서 r²값이 0.98로 나타났지만, m-xylene의 농도가 1,200 pptv 이하로 저농도인 도시 대기에서는 0.70 수준으로 나타났었다. 그러나, 본 연구에서의 m,p-xylene 농도는 1,200 pptv 보다 저농도 수준이지만 r²값이 0.70~0.95로 더 양호하게 나타났으며, Monod *et al.* (2001)의 연구와 달리 대부분의 휘발유 차량이 삼원촉매장치가 부착된 상황에서도 양호한 상관성을 보였다.

그러나 benzene과 toluene 및 이 물질들과 C₂-alkylbenzene간의 상관성은 r²값이 0.1~0.5 정도로 매우 좋지 않게 나타났다. 이것은 배가스 촉매장치에서의 탈알킬화(dealkylation)과정과 관련이 있을 것으로 판단된다. C₂-alkylbenzene은 이성질체들이고, 특히 상관성이 좋은 3가지 xylene은 위치 이성질체로서 탈알킬화 후에도 비율이 일정하게 유지되는 것으로 보인다. 본 연구에서의 m,p-xylene과 o-xylene의 상관성은 터널, 도로변 그리고 주거지역 모두에서 r²값이 0.96 이상으로 매우 양호하였으며, 기울기(slope)값도 2.7±0.1로서 상당히 일정한 것으로 나타났다. 이를 통해 도시대기 중 m,p-xylene과 o-xylene이 2.7:1 정도의 농도비로 존재하는 것으로 추정할 수 있다.

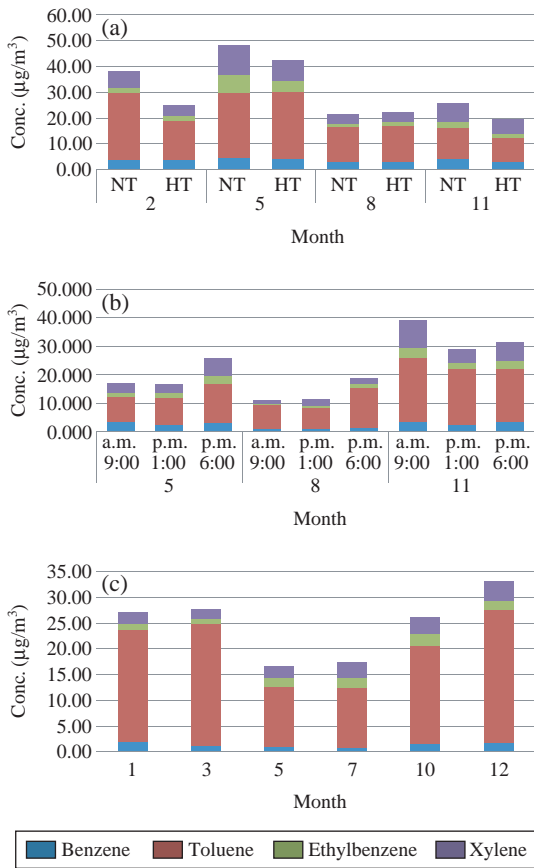


Fig. 3. Monthly variations of BTEX concentrations at 4 study sites. (a) NT and HT, (b) RS, (c) GJ.

3.5 계절별 BTEX 농도변화

본 연구대상 지점들에서 BTEX 농도의 월별 농도변화는 그림 3과 같다. 터널인 NT, HT지점(그림 3(a))의 경우 시료채취 지점이 터널인 이유로 월별 농도변화가 크지 않을 것으로 예상했으나, 두 터널에서 모두 봄철(5월)에 가장 높은 농도를 보였으며, 나머지 계절에서는 NT지점의 2월 농도가 상대적으로 높은 것을 제외하고는 두드러진 차이를 보이지 않았다. 이러한 결과는 조사연도의 차이가 크지만, 서울의 다른 터널을 대상으로 같은 시기(2월, 5월, 7~8월)에 조사한 Na *et al.* (2002)의 결과와 상당히 일치한다.

도로변 RS지점(그림 3(b)) 및 주거지역인 GJ지점(그림 3(c))의 경우, 봄, 가을 및 겨울에 비해 여름철에 농도가 낮은 것으로 나타났다. 휘발성 유기화합물

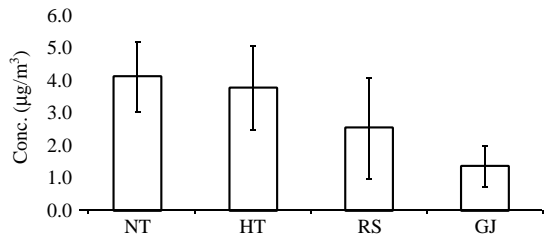


Fig. 4. Mean atmospheric concentrations of benzene at 4 study sites. The bars in the figure represent standard deviation.

의 계절적인 변동은 연구자에 따라 다르게 보고되고 있다. 전체적인 휘발성 유기화합물 농도의 계절적 변화는 주로 겨울에 높고, 여름에 낮은 경향을 보이지만, 방향족 화합물인 BTEX에 대해서는 이와 달리 여름철 가장 높은 농도를 보이는 것으로 보고된 논문이 있고(Nguyen *et al.*, 2009; Na and Kim, 2001), BTEX에 대해서 겨울철이 높고, 여름철이 낮은 결과를 보인 연구도 있다(Hoque *et al.*, 2008; Brocco *et al.*, 1997). 본 연구에서는 도로변과 주거지역에서 여름철 BTEX가 낮게 나타났다. 이것은 알려진 바와 같이 여름철 자외선량 증가로 인한 OH라디칼과의 반응, 대기 혼합고 상승에 의한 희석효과와 함께 여름철 강우량 및 빈도 증가, 휴가철 도심 교통량의 대폭적인 감소 등 복합적인 요인이 작용한 것으로 판단된다.

또한 도로변 농도의 오전, 정오, 저녁시간대의 자료는 출퇴근 시간대에 상대적으로 고농도를 나타내고, 정오 무렵(pm1:00)에 저농도를 보이고 있다. Ho *et al.* (2004)의 연구에서도 이러한 결과를 볼 수 있는데, 이것 역시 출퇴근시와 비교한 정오 무렵의 교통량 감소 및 대기 혼합고 증가의 영향으로 사료된다.

3.6 Benzene 농도 수준

Benzene은 일반 도시대기에서 흔하게 존재하지만, 발암성이 있는 물질로 우선관리 대상인 물질이다. Benzene의 대기환경기준은 5 µg/m³으로 2010년 설정되었다. 이번 연구결과 터널 지점인 NT와 HT에서 각각 4.09 µg/m³, 3.74 µg/m³, 도로변인 RS에서는 2.52 µg/m³, 주거지역인 GJ에서는 1.34 µg/m³으로 나타났다.

그림 4에서 보는 바와 같이 자동차 오염물질의 농도가 높은 터널과 도로변의 평균농도가 환경기준을 만족하는 것은 매우 고무적인 사실이라 할 수 있다.

더구나 도로변에서의 평균값은 환경기준의 50% 정도로 나타났다. 도로변의 시료채취지점이 편도 6차선 도로의 중앙이었고, 도로와의 간격이 불과 1m인 점을 감안하면 이 수치는 매우 낮은 수준으로 판단된다.

Vo *et al.* (2007)은 베트남 하노이(Hanoi)의 교통량이 많은 도로변과 교통량이 적은 도로변에서의 benzene농도(기하평균값)를 각각 $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 보고하였고, Chan *et al.* (2002)은 홍콩의 4개 지점의 도로변에서 $26.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 보고하였다. 또한, Tanaka *et al.* (2001)은 일본의 2개 도로변 지점에서 각각 $18.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 및 $13.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 보고하였다. 대부분의 보고된 수치는 본 연구보다 확연히 높은 값을 나타내고 있는데, 이것은 연구 시점의 차이와 각 나라별로 자동차 배기가스 정화장치 및 연료 규제 상황, 교통상황 등이 다르기 때문이다. Vo *et al.* (2007)의 연구는 비교적 최근의 연구이지만, 이 당시 베트남에서는 배가스 정화장치가 일반화되지 않았었고, 가솔린 연료 중 benzene함량을 5%로 규제하고 있었기 때문에 높은 농도를 나타낸 것으로 판단된다.

한편, Anthwal *et al.* (2010)은 서울시 4개 주거지역의 benzene농도를 $1.78 \sim 2.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2009년 1~6월 평균)로 보고하였고, Nguyen *et al.* (2009)은 2004년 서울의 상업지역에서 수행한 연구에서 $2.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 그리고 Na and Kim (2001)은 주거지역과 상업지역에서 1998~1999년간 측정하여 $3.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 보고하였다.

이러한 대기 중 benzene농도의 감소원인은 정부가 연차적으로 시행하고 있는 가솔린 연료 중 benzene함유량 규제(2002년 이후 1.5% 이하, 2006년 이후 1% 이하, 2009년 이후 0.7% 이하)의 효과가 큰 것으로 판단된다. Simon *et al.* (2004)의 연구에서도 이와 유사한 결과를 나타냈었다. 이 연구는 프랑스에서 2000년 1월 이후 강화된 benzene함유량 규제(5% 이하에서 1% 이하로 강화)의 효과를 보기 위해 1999년과 2001년에 BTX의 농도를 조사하였고, 그 결과 benzene농도가 45% 감소하였음을 확인하였다(1999년 $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2001년 $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

또 다른 시사점은 대기환경기준이 다양한 정책수단을 통해 달성해야 할 목표치임을 고려하면, 설정된 목표치가 서울시 대기질에 적합한지에 대한 추가적인 연구가 필요하다는 점이다. 이러한 연구에는 더 많은 시료채취 지점과 다양한 공간 및 시간대에서의 조사가 필요할 것이고, 이를 통해 국가 대기환경기준

과 별도로 benzene에 대한 지역 대기환경기준의 설정을 고려할 필요도 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

도시지역 터널, 도로변 및 주거지역을 대상으로 총 36개 항목의 HVOCs를 조사하였다. 그 결과, $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상으로 검출되어 상대적으로 고농도인 물질은 BTEX와 dichlorodifluoromethane(CFC-12), 1,2,4-trimethylbenzene, trichlorofluoromethane(CFC-11)으로 나타났고, 나머지는 미량이거나 검출되지 않는 것으로 나타났다.

Toluene은 모든 지점에서 가장 높은 농도로 검출되었고, 프레온류 중 국내 사용량이 많았던 CFC-12, CFC-11, CFC-113이 지속적으로 검출되었다. 지점별 BTEX 농도의 합은 터널>주거지역>도로변으로 나타났다. 주거지역의 BTEX 농도가 도로변에 비해 높은 것은 본 연구대상 주거지역의 toluene농도가 상대적으로 높았기 때문이다.

BTEX간의 비율 및 B/T값을 볼 때, 주거지역은 터널과 도로변과 달리 다양한 오염원의 영향이 있음을 알 수 있었다. X/E(m,p-xylene/ethylbenzene)비는 터널 1.8~2.1, 도로변 1.7, 주거지역에서 1.2로 나타나, ethylbenzene과 xylene의 대기 중 체류시간 차이를 잘 반영하고 있었다. 또한 두 물질간의 r^2 는 모든 지점에서 0.85 이상으로 양호하게 나타났다.

한편, 2010년 환경기준에 추가된 benzene의 평균농도는 터널 $3.74 \sim 4.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 도로변 $2.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 주거지역 $1.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 환경기준에 비해 낮게 나타났다. 특히 주거지역 및 도로변의 수치가 환경기준에 비해 매우 낮은 것은 고무적이라 할 수 있으며, 이런 결과는 가솔린 연료 중 benzene함유량 규제 등 정부의 강력한 저감 정책이 실효를 거둔 것이라 사료된다. 이러한 결과를 볼 때, 서울시내의 다양한 토지이용상황과 주야 시간대별 벤젠 농도측정 등 추가 조사를 통해 지역 환경기준으로서 서울시 벤젠농도의 설정을 고려할 필요가 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

서울특별시보건환경연구원(2009) 보건환경백서.

- 지식경제부(2009) 보도자료, <http://www.mke.go.kr>.
- 환경부(2009) 대기환경보전법.
- Anthwal, A., C.G. Park, K. Jung, M.Y. Kim, and K.H. Kim (2010) The temporal and spatial distribution of volatile organic compounds (VOCs) in the urban residential atmosphere of Seoul, Korea, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 4(1), 42-54.
- Aronian, P.F., P.A. Scheff, and R.A. Wadden (1989) Wintertime source-reconciliation of ambient organics, *Atmospheric Environment*, 23(5), 911-920.
- Atkinson, R. (1994) Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds, *Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph*, 2, 1-216.
- Brocco, D., R. Fratarcangeli, L. Lepore, M. Petricca, and I. Ventrone (1997) Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome, *Chemosphere*, 31, 557-566.
- Chan, C.Y., L.Y. Chan, X.M. Wang, Y.M. Liu, S.C. Lee, S.C. Lee, S.C. Zou, G.Y. Sheng, and J.M. Fu (2002) Volatile organic compounds in roadside microenvironments of metropolitan Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 36, 2039-2047.
- Colin Baird (1995) *Environmental Chemistry*, W.H. Freeman and Company, 156-165pp.
- Finlayson-Pitts, B.J. and J.N. Pitts (2000) *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press, U.S.A., 969pp.
- Gee, I.L. and C.J. Sollars (1998) Ambient air levels of volatile organic compounds in Latin American and Asia Cities, *Chemosphere*, 36(11), 2497-2506.
- Gelencsr, A., K. Siszler, and J. Hlavay (1997) Toluene-benzene concentration ratio as a tool for characterizing the distance from vehicular emission sources, *Environmental Science and Technology*, 31, 2869-2872.
- Harley, R.A., M.P. Hannigan, and G.R. Cass (1992) Respeciation of organic gas emissions and the detection of excess unburned gasoline in the atmosphere, *Environmental Science and Technology*, 26, 2395-2408.
- Heed, N.V., A.M. Forss, and C. Bach (1999) Fast and quantitative measurement of benzene, toluene and C₂-benzene in automotive exhaust during transient engine operation with and without catalytic exhaust gas treatment, *Atmospheric Environment*, 33, 205-215.
- Ho, K.F., S.C. Lee, H. Guo, and W.Y. Tsai (2004) Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong, *Science of the Total Environment*, 322, 155-166.
- Hoque, R.R., P.S. Khillare, T. Agarwal, V. Shridhar, and S. Balachandran (2008) Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India, *Science of the Total Environment*, 392, 30-40.
- Kelessis, A.G., M.J. Petrakakis, and N.M. Zoumaki (2006) Determination of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in the urban air of Thessaloniki, Greece, *Environmental Toxicology*, 21(4), 440-443.
- Mohamed, M.F., D. Kang, and V.P. Aneja (2002) Volatile organic compounds in some urban locations in United States, *Chemosphere*, 47, 863-882.
- Monod, A., B.C. Sive, P. Avino, T. Chen, D.R. Blake, and F.S. Rowland (2001) Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene, *Atmospheric Environment*, 35, 135-149.
- Na, K. and Y.P. Kim (2001) Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 2603-2614.
- Na, K., Y.P. Kim, and K.C. Moon (2002) Seasonal variation of the C₂-C₉ hydrocarbons concentrations and compositions emitted from motor vehicles in a Seoul tunnel, *Atmospheric Environment*, 36, 1969-1978.
- Nelson, P.F. and S.M. Quigley (1983) The m,p-xylenes: ethylbenzene ratio. A technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres, *Atmospheric Environment*, 17(3), 659-662.
- Nguyen, H.T., K.H. Kim, and M.Y. Kim (2009) Volatile organic compounds at an urban monitoring station in Korea, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 163-174.
- Pfeffer, H.U. (1994) Ambient air concentrations of pollutants at traffic-related sites in urban areas of North Rhine-Westphalia, Germany, *Science of the Total Environment*, 146(147), 263-273.
- Rappengluck, B., R. Schmitz, M. Bauerfeind, F. Cereda-Balic, D. von Baer, H.Y.S. Jorquera, and P. Oyola (2005) An urban photochemistry study in Santiago de Chile, *Atmospheric Environment*, 39, 2913-2931.
- Reis, S., D. Simpson, R. Friedrich, J.E. Jonson, S. Unger, and A. Obrmeier (2000) Road traffic emission-predictions of future contributions to regional ozone levels in Europe, *Atmospheric Environment*, 34, 4701-4710.
- Scheff, P.A. and R.A. Wadden (1993) Receptor modelling of volatile organic compounds. 1. Emission inventory and validation, *Environ. Sci. Technol.*, 27(4), 617-625.
- Semadeni, M., D.W. Stocker, and J.A. Kerr (1995) The temperature dependence of the OH radical reactions with some aromatic compounds under simulated tro-

- ospheric conditions, *International Journal of Chemical Kinetics*, 27, 287-304.
- Simon, V., M. Baer, L. Torres, S. Olivier, M. Meybeck, and J.P. Della Massa (2004) The impact of reduction in the benzene limit value in gasoline on airborne benzene, toluene and xylenes levels, *Science of the Total Environment*, 334-335, 177-183.
- Sweet, C.W. and S.J. Vertmette (1992) Toxic volatile organic compounds in urban air in Illinois, *Environmental Science and Technology*, 26(1), 165-173.
- Tanaka, M., M. Warashina, Y. Itano, Y. Tsujimoyo, and S. Wakamatsu (2001) Effect of super-light-duty gasoline and LPG-fueled cars on 16 ambient hydrocarbons at roadsides in Japan, *Chemosphere-Global Change Science*, 3, 199-207.
- U.S. EPA (1994) Chemical summary for 1,2,4-Trimethylbenzene, EPA 749-F-94-022a.
- U.S. EPA (1999) Compendium methods TO-17, determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes.
- 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, 4121-4129.
- Vo Thi, Q.T. and K.O. Nguyen Thi (2007) Roadside BTEX and other gaseous air pollutants in relation to emission sources, *Atmospheric Environment*, 41, 7685-7697.