

대구시 산단지역 대기 중 휘발성유기화합물의 농도

The Concentrations of Ambient VOCs at Industrial Complex Area in Daegu City

김은경[†] · 송희봉 · 박민숙 · 임종기 · 권종대 · 최수진 · 박수경 · 한개희
Eun-Kyung Kim[†] · Hee-Bong Song · Min-Sook Park · Jong-Ki Lim
Jong-Dae Kwon · Su-Jin Choi · Su-Kyung Park · Gae-Hee Han

대구광역시보건환경연구원

Public Health and Environment Institute of Daegu Metropolitan City

(2014년 3월 28일 접수, 2014년 7월 14일 수정, 2014년 7월 31일 채택)

Abstract : This study was carried out to characterize the ambient VOCs concentrations of industrial complex in Daegu city. VOCs concentrations of industrial complex area appeared to be higher than those in the non-industrial complex area as following order toluene > ethylbenzene > m,p-xylenes > o-xylene but benzene and chloroform were similar to each other sites. There was seasonal variation of VOCs concentrations in the industrial complex area, higher in summer and lower in winter. In particular the industrial complex area shows that higher on weekday than weekend and higher in the daytime than in the morning or nighttime because industrial complex area influenced by the chemicals. Correlation coefficients among VOCs were confirmed that VOCs of industrial complex area were more related to each other than those of non-industrial complex area and VOCs concentrations have shown generally negative correlation with wind speed.

Key Words : Industrial Complex Area, Non-industrial Complex Area, VOCs, Chemicals

요약 : 본 연구는 대구광역시 산단지역 대기 중의 휘발성유기화합물 특성을 조사하였다. 산단지역은 비산단지역에 비해 톨루엔, 에틸벤젠, m,p-자일렌, o-자일렌 순으로 높은 농도차를 보였고, 벤젠과 클로로포름은 지역별로 뚜렷한 농도차가 없었다. 측정계절별로는 산단지역은 하계동계형을 보였다. 특히 화학물질 사용 영향으로 인해 산단지역은 측정요일별로는 평일에 휴일에 비해 높게 나타났고, 측정시간대별로는 가동시간을 포함한 오전, 오후 시간대가 상대적으로 높게 나타났다. VOCs 물질간의 상관성은 산단지역이 비산단지역에 비해 유의한 상관이 많았고, 기상인자와는 풍속이 VOCs와 음의 상관을 보였다.

주제어 : 산단지역, 비산단지역, 휘발성유기화합물, 화학물질

1. 서론

대기 중에 존재하는 유해대기오염물질(Hazardous Air Pollutants, 이하 HAPs)은 다환방향족탄화수소류(PAHs), 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, 이하 VOCs), 폴리클로라이네티드바이페닐(PCBs), 다이옥신류와 중금속 등이 포함된다. 이러한 HAPs에 관한 국가적인 관리를 위해서는 측정결과를 바탕으로 우선관리대상물질을 선정하고, 궁극적으로는 인체노출에 대한 위해성평가를 통한 환경보건학적 영향평가가 수반되어야 한다. 이 과제들은 단기간에 완료되기 어려운 속성이 있기 때문에 중·장기적인 계획을 수립하여 체계적으로 종합적인 연구과제를 수행하여야 한다.¹⁾ 그 좋은 사례로 2011년 환경부는 국가 유해대기오염물질 기본계획(Korean Air Toxic Plan)을 수립하기 위해 국내의 대표적인 산단지역을 대상으로 HAPs 물질에 대한 연구를 수행하여 보고한 바 있다.²⁾

일반적인 도시의 환경대기 중 VOCs 농도는 대체로 매우 낮은 수준으로 존재하여 사람의 건강에 직접적인 영향을 미치는 정도는 아니더라도 오랜 기간 동안 노출되는 경우에 건강 피해를 고려해야 한다. 특히, VOCs 중에서도 보건

학적으로 위해성을 지닌 벤젠³⁾의 경우는 유엔(UN) 산하 국제암 연구소(IARC)에서 백혈병을 일으키는 인체발암물질(그룹 1)로 분류하고 있다.⁴⁾

환경부는 특정유해대기물질의 오염실태를 파악하기 위해 대구광역시의 주거지역(2개소)에 대해 매 월(1일, 1회) 시료를 채취하여 13종 VOCs의 측정결과를 발표하고 있다.⁵⁾ 여기서 최근 1년간(2012년 12월~ 2013년 11월)의 평균농도는 낮은 수준(벤젠 0.43 ppb, 톨루엔 3.80 ppb, 에틸벤젠 0.42 ppb, m,p-자일렌 0.64 ppb, o-자일렌 0.20 ppb, 스티렌 0.06 ppb, 클로로포름 0.07 ppb 등)을 보이고 있다.

환경부 국립환경과학원 통계에 의하면 대구지역은 2004년 이후 자동차주행거리(VKT)와 유기용제사용량 감소로 인해 VOCs의 배출량이 해마다 감소 추세를 보이며, 2010년 VOCs의 배출량은 유기용제사용(68.3%)과 도로이용오염원(14.1%)이 전체 배출량의 80% 이상을 차지하고 있다.⁶⁾ 2011년 이들 VOCs의 대기배출량은 산업단지가 위치한 곳(북구, 서구, 달서구)이 전체 배출량의 85.5%이고, 화학물질로는 전체 배출량 중 톨루엔이 45.5%로 가장 많았다.⁷⁾

지형적으로 분지형태인 대구지역은 각종 유기용제를 많이 사용하는 공장이 밀집한 서대구공단(서구), 성서공단(달서

[†] Corresponding author E-mail: candy727@korea.kr Tel: 053-760-1323 Fax: 053-760-1334

구), 대구제3공단(북구)과 같은 공단지역이 도심에 위치하여, 이들 공단은 주로 주거지역과 비교적 가까운 거리에 있어 주풍향이 북서풍과 같은 서풍계열로 공단지역에서 배출되는 각종 HAPs와 악취 등이 이들 주거지역까지 영향을 미칠 우려가 예상된다.

따라서 본 연구에서는 대구광역시에 위치한 산단지역 및 이와 대조되는 비산단지역을 대상으로 대기 중 HAPs 물질 가운데 하나인 VOCs에 대한 연구조사를 통해 지역별, 계절별, 요일별, 시간대별로 나타난 농도분포 특성을 파악하여 지역의 대기오염원 관리 및 정책수립을 위한 기초자료를 제공하는데 목적을 두었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 측정지점 및 기간

현재 대구광역시에서 대기질 측정을 위해 운영하고 있는 대기오염자동측정소(건물 옥상)를 측정지점 장소로 활용하였으며, 공업지역 3개소(이하, 산단지역) 및 녹지지역과 주거지역 각 1개소(이하, 대조지역)를 선정하였다. 이들 측정지점의 지리적 위치와 특성은 Fig. 1과 Table 1에 각각 나타내었다. 시료채취는 지역별·계절별·요일별·시간대별로 세분화하였고, 측정지점 5개소에 대해 사계절 동안(2013년 3월~2014년 1월)에 걸쳐 주말은 일요일, 평일은 월요일로 선정하여 매 8시간 간격(오전 : 07~15시, 오후 : 15~23시, 야간 : 23~07시)으로 3회 연속적으로 시료를 채취하였다. 시료채취기간 및 기상조건은 상세하게 Table 2와 같다. 이때 온

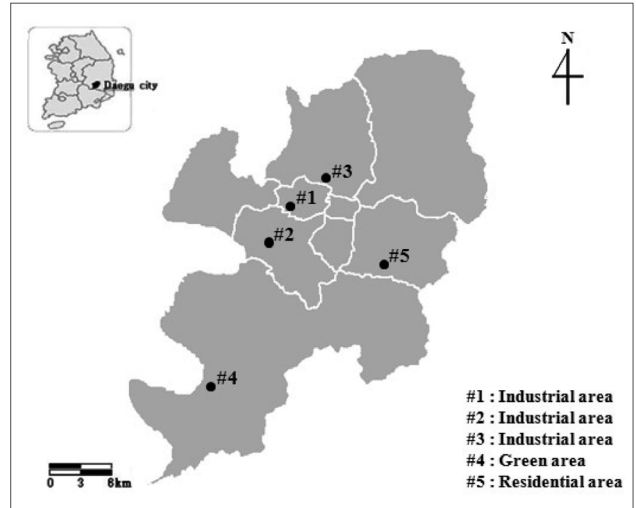


Fig. 1. Sampling sites in Daegu city.

Table 1. Identification of sampling sites

Areas	Sites	Around environment
Industrial complex area	#1 (Ehyun-Dong, Seo-Gu, Daegu)	West Daegu Industrial Complex
	#2 (Galsan-Dong, Dalseo-Gu, Daegu)	Daegu Seongseo Industrial Complex
	#3 (Nowon-Dong, Buk-Gu, Daegu)	Daegu 3rd Industrial Complex
Non-industrial complex area	#4 (Hyeonpung-Myeon, Dalseong-Gun, Daegu)	Paddy field, Mountain
	#5 (Jisan-Dong, Suseong-Gu, Daegu)	Apartment, Household

Table 2. Summary of meteorological data used in this study

	Sampling date	Sampling sites	Temp. (°C)	R,H (%)	W,S (m/s)	Main wind	Weather
Spring	2013.03.17~03.18	#1	12.4	58	1.8	SE	Mist, Rain
	2013.04.14~04.15	#2	12.5	30	3.1	WS	Rain
	2013.04.21~04.22	#3	12.1	44	2.0	WNW	Clear
	2013.03.24~03.25	#4	8.7	38	4.2	NE	Haze, Mist, Clear
	2013.03.31~04.01	#5	10.5	48	1.4	S	Rain, Clear
Summer	2013.08.11~08.12	#1	32.2	61	1.2	WNW	Haze, Mist, Clear
	2013.08.25~08.26	#2	26.1	66	1.9	E	Mist
	2013.08.04~08.05	#3	27.6	94	1.5	W	Mist, Rain, Thunder
	2013.07.21~07.22	#4	30.1	60	4.2	SSW	Clear
	2013.07.28~07.29	#5	29.3	68	0.9	W	Mist, Rain
Fall	2013.10.27~10.28	#1	12.2	57	0.6	N	Mist, Clear
	2013.11.03~11.04	#2	15.1	64	1.4	NNW	Haze, Mist, Rain
	2013.10.13~10.14	#3	18.3	62	1.2	WNW	Clear
	2013.10.20~10.21	#4	17.3	69	3.1	S	Mist, Fog, Clear
	2013.10.06~10.07	#5	22.4	84	0.9	ES	Clear
Winter	2014.01.05~01.06	#1	3.6	40	1.0	NNW	Haze, Clear
	2013.12.22~12.23	#2	2.0	44	1.1	N	Clear
	2013.12.29~12.30	#3	1.9	46	1.7	NW	Clear
	2014.01.19~01.20	#4	1.6	37	2.5	NW	Haze, Mist, Clear, Snow
	2013.12.08~12.09	#5	5.7	66	0.9	WNW	Haze, Mist, Rain

도와 습도, 날씨는 기상청 자료⁸⁾를 활용하였고, 풍향과 풍속은 해당 측정소의 기상데이터를 사용하였다. 이때 시료채취기간 동안의 평균온도는 봄 11.2°C, 여름 29.1°C, 가을 17.1°C, 겨울 3.0°C이었고, 주풍향은 산단지역인 #1지점이 남동풍 혹은 서풍, #2지점이 서풍, #3지점이 서북서풍 계열이 우세하게 보여, 이들 산단지역에서 배출된 오염물질이 주거지역인 #5지점에도 영향을 미칠 수 있는 풍향을 보였다.

2.2. 시료채취 및 분석방법

시료채취는 대기 중 VOCs 분석에 보편적으로 이용되고 있는 흡착관법^{10,11)}을 활용하였고, 시료채취기는 STS-25 연속채취기(Perkin Elmer, Sequential Tube Sampler, USA), 흡착튜브는 Tenax-TA(Supelco, 60/80 mesh, USA)를 사용하였다. 이때 유량은 40 mL/min, 8시간 간격으로 약 20 L를 채취하였으며, 시료채취 전후로 측정하여 평균하였다. 흡착관을 사용하기 전에는 자동전처리장치(KnR, APK 1200 tube conditioner, Korea)를 이용하여 300°C에서 3시간 동안 conditioning을 수행한 후 사용하였다.

표준용액은 EPA 8020/8240 Aromatic Volatiles Mix (Supelco, USA)와 Chloroform 48603 (Supelco, USA)을 사용하였다. 표준시료원액은 메탄올로 희석하여 100 ng/μL를 4가지 농도(0.5 μL, 1.0 μL, 3.0 μL, 5.0 μL) 레벨로 시료주입구 온도를 200°C로 설정하고, GC (Perkin Elmer, Clarus 680, USA)로 함침하였다. 기존 대구지역 도시대기 중 VOCs에 관한 연구⁹⁾에서는 환경보건학적 중요성이 높은 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 등 BTEX로 불리는 4종의 방향족화합물 이외에도 1,3,5-트리메틸벤젠, 1,2,4-트리메틸벤젠 등의 VOCs가 검출된 바 있다. 이를 참고하여 본 연구에서는 대구광역시 산단지역과 대조지역에 대해 분석대상 측정항목은 BTEX(벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, m-자일렌, p-자일렌, o-자일렌)를 포함한 스티렌과 클로로포름 등 총 8가지를 선정하였다.

분석은 자동열탈착장치가 GC컬럼(Rtx-1, 0.32 mm × 60 m × 1.0 μm, Restek Inc., USA)과 직접 연결된 GC/MSD (Hewlett Packard, HP 6890/5973N, USA) 시스템을 사용하였다. 흡착관에 채취된 시료는 자동열탈착장치에서 1차적으로 10분간 열탈착하였고(270°C, 40 mL/min), 탈착된 시료는 다시 -25°C의 저온응축트랩을 통해 응축한 후 320°C까지 급속 가열되는 2차 열탈착 과정을 통해 GC/MSD로 주입하였다. GC/MSD의 승온조건은 50°C (5 min)에서 5~15°C (min)로 단계적으로 상승시켜 280°C까지 승온시켰고, 스캔범위는 35~300 amu, ion source 온도는 230°C이었다.

2.3. 측정분석 정도관리

분석의 정도관리를 위해서는 직선성, 재현성, 검출한계 등 3가지 항목을 평가하였다. 직선성은 0.5~5 ppb의 농도범위에서 4단계의 표준시료를 제조한 후 검량선을 작성하였고,

그 결과 측정항목 모두 R²값이 0.99 이상으로 나타났다. 또한 표준물질의 재현성(RSD) 값은 모두 2% 미만으로, 검출한계(MDL)는 실제 공기시료 20 L를 채취한 것으로 가정했을 때 공기 중 농도로 환산하면 0.3~0.6 ppb의 농도범위에서 각각의 항목이 0.01~0.06 ppb로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전체 VOCs 농도분포

2013년 3월부터 2014년 1월까지 측정된 산단지역과 대조지역의 VOCs 전체평균 농도분포는 Table 3과 같다. 여기에서 peak가 분리되지 않는 m-자일렌과 p-자일렌은 하나의 물질로 간주하였다.

항목별 검출빈도 순위는 톨루엔(91.7%, 110/120회)이 가장 높았고, 에틸벤젠(85.0%, 102/120회), m,p-자일렌(84.2%, 101/120회), o-자일렌(60.8%, 73/120회), 벤젠(47.5%, 57/120회), 스티렌(24.2%, 29/120회)이었으며, 클로로포름(5.8%, 7/120회)은 측정항목 7종 중 검출빈도가 가장 낮았다.

검출된 평균농도 순위는 톨루엔(10.00 ppb)이 가장 높았고, m,p-자일렌(1.31 ppb), 에틸벤젠(1.04 ppb), o-자일렌(0.40 ppb), 벤젠과 스티렌(각각 0.20 ppb)이었으며, 클로로포름(0.02 ppb)은 측정항목 7종 중 평균농도가 가장 낮았다. 이때 모든 측정항목의 농도수준별 출현분포는 0.5 ppb 미만(57.0%)이 가장 많았고, 0.5~1.0 ppb (18.7%), 1.1~2.0 ppb (10.8%), 2.1 ppb 이상(13.5%)이었는데, 특히 톨루엔을 제외한 6종의 VOCs는 대부분 2.0 ppb 이하의 저농도 범위에 속했다.

3.2. 측정지역별 VOCs 농도분포

대기 중 측정지역별로 VOCs의 농도분포 특성을 파악하기 위해 산단지역과 대조지역으로 구분해 채취된 시료에 대한 분석결과는 Table 4와 같다.

측정 항목 중에 벤젠과 클로로포름은 지역별로 뚜렷한 농도차이가 없었다. 이는 산단지역에서 이들 유기용제를 주 화학물질로 취급하는 산업체가 거의 없었고,⁶⁾ 대조지역과

Table 3. Summary statistics for VOCs

	Sample size (n)	Concentrations (ppb)			Detection frequency (%)
		Mean	S,D	Max,	
Benzene	120	0,20	0,22	0,71	47,5
Toluene	120	10,00	15,48	106,08	91,7
Ethylbenzene	120	1,04	1,14	7,38	85,0
m,p-Xylenes	120	1,31	1,36	11,41	84,2
o-Xylene	120	0,40	0,43	2,60	60,8
Styrene	120	0,20	0,38	1,50	24,2
Chloroform	120	0,02	0,08	0,62	5,8

Table 4. Summary of regional concentrations of target VOCs (unit : ppb)

		Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m,p-Xylenes	o-Xylene	Styrene	Chloroform	
Industrial complex area (n=24)	#1	Mean	0,20	10,70	0,76	1,19	0,43	0,00	0,04
		S,D	0,22	13,82	0,60	0,85	0,31	0,00	0,14
		Max,	0,55	54,74	1,92	2,69	0,91	0,00	0,62
	#2	Mean	0,22	18,24	1,30	2,00	0,62	0,39	0,01
		S,D	0,21	16,37	1,05	2,32	0,58	0,41	0,02
		Max,	0,55	66,95	4,69	11,41	2,60	1,06	0,12
	#3	Mean	0,19	17,93	2,04	1,98	0,70	0,02	0,01
		S,D	0,21	22,19	1,81	1,17	0,38	0,12	0,03
		Max,	0,71	106,08	7,38	4,71	1,47	0,58	0,16
Total	Mean	0,20	15,62	1,37	1,72	0,58	0,14	0,02	
	S,D	0,21	17,90	1,35	1,60	0,45	0,30	0,08	
	Max,	0,71	106,08	7,38	11,41	2,60	1,06	0,62	
Non-industrial complex area (n=24)	#4	Mean	0,20	1,36	0,37	0,62	0,10	0,00	0,00
		S,D	0,23	1,05	0,31	0,48	0,21	0,00	0,00
		Max,	0,52	3,68	1,36	2,02	0,75	0,00	0,00
	#5	Mean	0,17	1,78	0,72	0,74	0,16	0,60	0,04
		S,D	0,24	1,28	0,30	0,31	0,20	0,50	0,12
		Max,	0,65	5,45	1,20	1,22	0,48	1,50	0,44
	Total	Mean	0,19	1,57	0,55	0,68	0,13	0,30	0,02
		S,D	0,23	1,17	0,35	0,41	0,20	0,46	0,09
		Max,	0,65	5,45	1,36	2,02	0,75	1,50	0,44

같이 자동차배출가스(자동차 연료첨가제) 등이 주 오염원이기 때문에 사료된다.^{9,12)} 이러한 벤젠은 산단지역(평균 0.20 ppb)과 대조지역(평균 0.19 ppb)에서 모두 우리나라 대기환경기준(1년, 1.5 ppb)을 만족하였다. 그러나 톨루엔과 에틸벤젠, m,p-자일렌, o-자일렌은 산단지역이 대조지역에 비해 높았다. 이들 항목 중 측정지역별로 농도차이가 가장 크게 나타난 물질은 톨루엔으로 산단지역(15.62 ppb)이 대조지역(1.57 ppb)에 비해 평균농도가 9.9배나 높았다. 이는 톨루엔이 산단지역(#1, #2, #3)에서 가장 많이 사용되는 화학물질⁶⁾로 가장 많이 배출되고 있음을 확인할 수 있다.

또한 산단지역은 대조지역에 비해 o-자일렌 4.5배, 에틸벤젠과 m,p-자일렌이 각각 2.5배로 높았다. 그러나 산단지역의 톨루엔은 WHO의 권고기준(1주일, 63 ppb)¹³⁾을 두 차례(측정시료 : 48개 중 2개) 상회하는 순간 고농도 현상(#2 지점 : 66.95 ppb, #3지점 : 106.08 ppb)이 나타나, 이에 대한 지속적인 모니터링과 관리가 필요하다고 사료된다. 한편 검출된 스티렌(산단 0.14 ppb, 대조 0.30 ppb)은 WHO의 권고기준(1주일, 56 ppb)¹³⁾을 훨씬 밑도는 수준이었다.

3.3. 측정계절별 VOCs 농도분포

대기 중 계절별로 VOCs의 변동양상을 파악하기 위해 봄, 여름, 가을, 겨울로 구분해 채취한 시료에 대한 항목별 분석결과는 Table 5와 같고, 전체적인 경향을 보기 위해 총 7 VOCs의 합(sum)도 함께 나타내었다.

전체적인 경향의 특징은 대조지역의 경우엔 동고하저(겨

울 4.54 ppb, 여름 3.02 ppb)로 농도비가 1.5배를 보인 반면에, 산단지역의 경우엔 하고동저(여름 21.89 ppb, 겨울 13.51 ppb)로 농도비가 1.6배를 보였다.

항목별로 살펴보면 산단지역과 대조지역은 공통적으로 벤젠과 클로로포름은 동고하저(벤젠 : 산단 7.8배, 대조 20.5 배)를, 반면에 에틸벤젠과 스티렌은 하고동저(에틸벤젠 : 산단 1.5배, 스티렌 : 대조 3.4배)를 보였다. 그러나 톨루엔과 m,p-자일렌, o-자일렌은 산단지역과 대조지역이 서로 다른 양상(산단 : 하고동저, 대조 : 동고하저)을 보였다. 이러한 결과는 일반대기오염물질의 농도 변화양상이 동고하저형(예, 먼지) 혹은 하고동저형(예, 오존)과 같은 뚜렷한 계절별 유형을 나타내는 것과는 달리 VOCs의 농도는 그다지 뚜렷한 계절별 특징을 나타내지 않는 즉, 측정항목에 따라 계절별 변동양상이 서로 다르게 나타났다.¹⁴⁾ 이는 각종 VOCs 배출원의 배출강도 변화, 대기 중 광화학적 반응, 그리고 기상상태 등 매우 복잡한 요인에 따라 농도가 결정되기 때문으로 다른 일반대기오염물질에 비해 그 거동양상을 명확히 파악하기가 매우 어려운 오염물질로 간주된다.^{9,15)}

3.4. 측정요일별 VOCs 농도분포

대기 중 요일별로 VOCs의 변동양상을 파악하기 위해 휴일(일요일)과 평일(월요일)로 구분해 채취한 시료에 대한 분석결과는 Table 6과 같고, 전체적인 경향을 보기 위해 총 7 VOCs의 합(sum)도 나타내었다.

전체적인 경향의 특징은 대조지역의 경우엔 평일이 휴일

Table 5. Summary of seasonal concentrations of target VOCs

	(unit : ppb)			
	Spring	Summer	Fall	Winter
	Mean±S,D	Mean±S,D	Mean±S,D	Mean±S,D
• Industrial complex area (n=18)				
Benzene	0,22±0,26	0,04±0,10	0,23±0,20	0,31±0,18
Toluene	12,78±14,40	17,87±25,11	21,57±18,24	10,27±9,28
Ethylbenzene	1,09±1,02	1,54±1,54	1,84±1,76	1,02±0,78
m,p-Xylenes	1,54±1,40	1,59±1,06	2,39±2,47	1,38±0,94
o-Xylene	0,50±0,48	0,56±0,34	0,76±0,58	0,50±0,33
Styrene	0,07±0,21	0,29±0,43	0,19±0,32	0,00±0,00
Chloroform	0,03±0,15	0,00±0,00	0,00±0,00	0,03±0,07
Sum of 7 VOCs	16,23	21,89	26,98	13,51
• Non-industrial complex area (n=12)				
Benzene	0,28±0,25	0,02±0,06	0,02±0,08	0,41±0,17
Toluene	1,16±0,78	1,04±0,62	1,57±1,07	2,50±1,52
Ethylbenzene	0,36±0,33	0,63±0,41	0,68±0,34	0,50±0,25
m,p-Xylenes	0,51±0,48	0,64±0,17	0,85±0,47	0,72±0,39
o-Xylene	0,07±0,17	0,11±0,17	0,19±0,26	0,15±0,22
Styrene	0,00±0,00	0,58±0,62	0,45±0,49	0,17±0,25
Chloroform	0,00±0,00	0,00±0,00	0,00±0,00	0,09±0,17
Sum of 7 VOCs	2,38	3,02	3,76	4,54

Table 6. Summary of weekly concentrations of target VOCs

	Industrial complex area (n=36)		Non-industrial complex area (n=24)	
	Weekend	Weekday	Weekend	Weekday
	Mean±S,D	Mean±S,D	Mean±S,D	Mean±S,D
Benzene	0,12±0,18	0,29±0,22	0,14±0,21	0,22±0,24
Toluene	6,14±7,76	25,11±20,13	1,49±1,16	1,64±1,21
Ethylbenzene	0,81±0,92	1,93±1,48	0,48±0,33	0,61±0,36
m,p-Xylenes	1,26±1,90	2,19±1,08	0,65±0,35	0,71±0,46
o-Xylene	0,40±0,48	0,76±0,34	0,11±0,18	0,14±0,22
Styrene	0,09±0,26	0,19±0,34	0,28±0,43	0,32±0,51
Chloroform	0,00±0,02	0,03±0,11	0,02±0,09	0,03±0,09
Sum of 7 VOCs	8,82	30,50	3,17	3,67

에 비해 1.2배(평균 3.67 ppb, 휴일 3.17 ppb) 높았던 반면에, 산단지역의 경우엔 평일이 휴일에 비해 3.5배(평균 30.50 ppb, 휴일 8.82 ppb)나 높았다.

항목별로 살펴보면 산단지역과 대조지역은 측정항목 모두 평일이 휴일에 비해 VOCs 농도가 높았는데, 특히 산단지역의 경우는 산업체에서 평일에 제품생산을 위한 각종 유기용제사용 등으로 인해 인위적인 유해대기오염물질이 다량 배출되었기 때문으로 사료된다. 세부적으로 살펴보면 벤젠의 경우는 산단지역과 대조지역이 모두 평일(산단 0.29 ppb, 대조 0.22 ppb)이 휴일(산단 0.12 ppb, 대조 0.14 ppb)에 비해 평균농도가 2배 전후로 높았다. 그러나 그 외의 항목은 대조지역의 경우엔 평일과 휴일에 큰 농도차이가 없는 반면에 산단지역의 경우엔 평일과 휴일에 큰 농도차이

를 보였다. 즉 대조지역은 평일이 휴일에 비해 항목에 따라 1.1~1.3배(톨루엔 1.1배, 에틸벤젠 1.3배, m,p-자일렌 1.1배, o-자일렌 1.3배, 스티렌 1.1배)로 높았고, 산단지역은 평일이 휴일에 비해 항목에 따라 1.7~4.1배(톨루엔 4.1배, 에틸벤젠 2.4배, m,p-자일렌 1.7배, o-자일렌 1.9배, 스티렌 2.1배)로 높았다. 특히, 이들 항목 중 톨루엔은 다른 항목과는 달리 산단지역이 대조지역에 비해 농도차이를 크게 보여 산단지역의 평일날 조업 중에 톨루엔 사용량이 가장 많았기 때문으로 사료된다.⁶⁾

3.5. 측정시간대별 VOCs 농도분포

하루 중 시간대별로 VOCs의 변동양상을 파악하기 위해 오전, 오후, 야간으로 구분해 각 8시간 간격으로 3차례 채

Table 7. Summary of time period concentrations of target VOCs (unit : ppb)

	Industrial complex area (n=24)			Non-industrial complex area (n=16)		
	Morning	Afternoon	Nighttime	Morning	Afternoon	Nighttime
	Mean±S,D	Mean±S,D	Mean±S,D	Mean±S,D	Mean±S,D	Mean±S,D
Benzene	0.19±0.21	0.17±0.20	0.24±0.23	0.21±0.25	0.15±0.23	0.19±0.21
Toluene	17.28±15.84	17.88±25.25	11.71±8.78	1.79±1.49	1.34±0.79	1.57±1.17
Ethylbenzene	0.96±0.72	1.69±2.05	1.46±0.76	0.53±0.34	0.49±0.27	0.60±0.44
m,p-Xylenes	1.26±0.75	1.96±2.44	1.95±1.03	0.68±0.33	0.63±0.30	0.73±0.56
o-Xylene	0.45±0.28	0.61±0.62	0.69±0.34	0.10±0.18	0.09±0.17	0.19±0.25
Styrene	0.09±0.25	0.15±0.31	0.17±0.35	0.32±0.46	0.29±0.40	0.30±0.55
Chloroform	0.04±0.14	0.01±0.02	0.01±0.03	0.02±0.07	0.05±0.14	0.00±0.00
Sum of 7 VOCs	20.27	22.47	16.23	3.65	3.04	3.58

취한 시료에 대한 분석결과는 Table 7과 같고, 전체적인 경향을 보기 위해 총 7 VOCs의 합(sum)도 나타내었다.

전체적인 경향의 특징은 시간대별로 산단지역과 대조지역의 VOCs 농도 변동양상은 다르게 나타났다. 즉 대조지역은 오전시간대(3.65 ppb)와 야간시간대(3.58 ppb)가 오후시간대(3.04 ppb)에 비해 모두 농도비가 1.2배 높았다. 이는 산단지역에 비해 인위적인 오염원의 영향을 적게 받는 대조지역의 경우엔 대기 안정으로 정체된 상태에서 오염물질이 상승하는 시간대인 야간(녹지지역)과 출근시간 때 자동차통행량과 일상생활 등 인간의 활동이 활발한 시간대인 오전(주거지역)에 배출되는 오염물질의 영향을 다소 받은 원인으로 사료된다.⁹⁾

또한 산단지역은 오전시간대(20.27 ppb)와 오후시간대(22.47 ppb)가 야간시간대(16.23 ppb)에 비해 각각 1.2배와

1.4배 높았다. 이는 산업체(조업시간 : 08시~20시)에서 공장가동을 위해 사용하는 각종 화석연료연소와 제품생산을 위해 사용하는 특정유기용매 등으로부터 배출되는 오염물질의 영향을 비교적 많이 받은 원인으로 사료된다.^{6,7)}

3.6. VOCs 및 기상인자간의 상관분석

측정된 VOCs 물질 상호간의 상관관계를 분석한 결과는 Table 8과 같다. 공통적으로는 산단지역과 대조지역에서 벤젠과 톨루엔($r = 0.403, 0.445$), 톨루엔과 에틸벤젠($r = 0.676, 0.586$), 톨루엔과 m,p-자일렌($r = 0.530, 0.718$), 톨루엔과 o-자일렌($r = 0.602, 0.659$), 그리고 에틸벤젠과 m,p-자일렌($r = 0.774, 0.770$), 에틸벤젠과 o-자일렌($r = 0.822, 0.662$), m,p-자일렌과 o-자일렌($r = 0.960, 0.751$) 등이 유의수준 1%에서 양의 상관성을 보였다. 그러나 대조지역(11개) 보다 산단지

Table 8. Correlation coefficients among VOCs

• Industrial complex area (n=72)							
	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m,p-Xylenes	o-Xylene	Styrene	Chloroform
Benzene	1						
Toluene	**0.403	1					
Ethylbenzene	**0.317	**0.676	1				
m,p-Xylenes	**0.435	**0.530	**0.774	1			
o-Xylene	**0.473	**0.602	**0.822	**0.960	1		
Styrene	0.077	**0.457	*0.294	**0.397	**0.383	1	
Chloroform	*0.262	0.161	- 0.028	0.006	0.014	- 0.091	1

* significant at a level of 0.05, ** significant at a level of 0.01

• Non-industrial complex area (n=48)							
	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m,p-Xylenes	o-Xylene	Styrene	Chloroform
Benzene	1						
Toluene	**0.445	1					
Ethylbenzene	- 0.025	**0.586	1				
m,p-Xylenes	0.097	**0.718	**0.770	1			
o-Xylene	0.180	**0.659	**0.662	**0.751	1		
Styrene	- 0.168	0.137	**0.682	0.164	0.234	1	
Chloroform	**0.424	**0.391	0.160	0.244	**0.370	0.110	1

* significant at a level of 0.05, ** significant at a level of 0.01

Table 9. Correlation coefficients between VOCs and meteorological factors

	Industrial complex area (n=72)			Non-industrial complex area (n=48)		
	W,S	Temp.	R,H	W,S	Temp.	R,H
Benzene	- 0.185	** - 0.467	0,084	- 0.050	** - 0.655	* - 0.414
Toluene	- 0.086	0,148	0,138	- 0.278	* - 0.355	- 0,081
Ethylbenzene	- 0.163	0,183	0,131	** - 0.461	0,259	0,211
m,p-Xylenes	* - 0.237	0,033	0,218	- 0.171	0,042	0,254
o-Xylene	** - 0.351	0,020	*0,247	- 0.178	- 0.026	0,121
Styrene	0,011	0,226	**0,458	** - 0.602	**0,496	#
Chloroform	- 0.100	- 0,133	0,085	- 0.200	- 0,171	#

* significant at a level of 0,05, ** significant at a level of 0,01, # non available data as non-detected

역(15개)의 항목간의 유의적인 상관성($p < 0.05$)이 많은 것을 확인 할 수 있고, 이는 BTEX가 용매나 원재료 가공시 배출되는 특성이 있다는 것과 관련지어 생각해 볼 수 있다.¹²⁾

그리고 산단지역은 벤젠과 에틸벤젠($r = 0.317$), m,p-자일렌($r = 0.435$), o-자일렌($r = 0.473$)이, 스티렌과 톨루엔($r = 0.457$), m,p-자일렌($r = 0.397$), o-자일렌($r = 0.383$)이, 대조지역은 에틸벤젠과 스티렌($r = 0.682$)이, 클로로포름과 벤젠($r = 0.424$), 톨루엔($r = 0.391$), o-자일렌($r = 0.370$)이 유의수준 1%에서 양의 상관성을 보였다.

또한 VOCs와 기상인자간의 상관관계를 분석한 결과는 Table 9와 같다. 전반적으로 기상인자 중 풍속은 온도, 습도와는 달리 산단지역과 대조지역에서 대부분의 VOCs와 음의 상관성을 보여, 풍속이 증가하면 VOCs 농도가 감소한다는 사실을 알 수 있었다.

또한 VOCs와 기상인자간의 상관관계를 분석한 결과는 Table 9와 같다. 전반적으로 기상인자 중 풍속은 온도, 습도와는 달리 산단지역과 대조지역에서 대부분의 VOCs와 음의 상관성을 보여, 풍속이 증가하면 VOCs 농도가 감소한다는 사실을 알 수 있었다.

세부적으로 풍속의 경우는 산단지역에서 o-자일렌($r = -0.351$)과 대조지역에서 에틸벤젠($r = -0.461$), 스티렌($r = -0.602$)이 유의수준 1%에서 음의 상관성을 보였다. 온도의 경우는 산단지역에서 벤젠($r = -0.467$)과 대조지역에서 벤젠($r = -0.655$), 스티렌($r = 0.496$)이 유의수준 1%에서 음과 양의 상관성을 보였다. 습도의 경우는 산단지역에서 스티렌($r = 0.458$)이 유의수준 1%에서 양의 상관성을 보였다.

한편 측정항목 중 고농도 물질인 톨루엔은 Table 2와 Table 4에서 보듯 측정당일 박무 혹은 연무·박무가 동시에 발생하고 평균풍속이 1.5 m/s로 낮았을 때 최고농도(#1지점 : 54.74 ppb/2013년 10월 28일, #2지점 : 66.95 ppb/2013년 11월 4일, #3지점 : 106.08 ppb/2013년 8월 5일)를 보였는데, 이는 대기 안정화에 따른 정체로 인해 순간 고농도 현상에 영향을 주었다고 사료된다.⁹⁾

4. 결론

대구광역시의 산단지역과 대조(비산단)지역에 대한 대기 중 VOCs의 농도분포 특성을 파악하기 위해 2013년 3월부터 2014년 1월까지 지역별·계절별·요일별·시간대별로 세분화한 시료채취와 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 측정항목별 VOCs 검출빈도는 톨루엔 > 에틸벤젠 > m,p-자일렌 > o-자일렌 > 벤젠 > 스티렌 > 클로로포름 순으로, 평균농도는 톨루엔 > m,p-자일렌 > 에틸벤젠 > o-자일렌 > 벤젠, 스티렌 > 클로로포름 순으로 높았다.

2) 측정지역별 VOCs의 농도는 산단지역이 대조지역에 비해 톨루엔과 에틸벤젠, m,p-자일렌, o-자일렌이 높은 농도를 보였고, 벤젠과 클로로포름은 지역별로 뚜렷한 농도차이가 없었다.

3) 측정계절별 VOCs의 농도는 산단지역이 여름철에 높고 겨울철에 낮은 하고동저를 보였고, 이와는 반대로 대조지역은 겨울철이 높고 여름철이 낮은 동고하저를 보였다.

4) 측정요일별 VOCs의 농도는 측정항목 모두 평일이 휴일에 비해 높았고, 특히 화학물질의 사용량이 많은 산단지역이 대조지역에 비해 평일과 휴일의 농도차가 크게 나타났다.

5) 측정시간대별 VOCs의 농도는 대기가 정체된 야간시간대와 인간의 활동이 많은 오전시간대엔 대조지역이, 그리고 산업체의 활동이 많은 오전과 오후시간대엔 산단지역이 높았다.

6) VOCs 물질간의 상관성은 산단지역이 대조지역에 비해 유의한 상관성이 많았고, 기상인자와는 풍속이 VOCs와 음의 상관을 보여 풍속이 증가하면 VOCs 농도가 감소함을 알 수 있었다.

KSEE

Reference

- Seo, Y. K., Chung, S. H. and Baek, S. O., "Current Status and Prospective of Hazardous VOC in Ambient Air," *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **27**(6), 734~745(2011).
- Ministry of Environment, Korea, Korea Air Toxics Plan (2011).
- Feron, V. J., Til, H. P., Flora, D. and Bladeren, P. J., "Toxicology of volatile organic compounds in indoor air and strategy for further research," *Indoor Environ.*, **1**, 69~81 (1992).
- International Agency for Research on Cancer Home Page,

- [http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification\(2013\)](http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification(2013)).
5. Ministry of Environment, Korea, Monthly Report of Air Quality Home Page, [http://library.me.go.kr\(2012, 2013\)](http://library.me.go.kr(2012, 2013)).
 6. Ministry of Environment, Korea, Pollutant Release and Transfer Registers Home Page, [http://ncis.nier.go.kr\(2011\)](http://ncis.nier.go.kr(2011)).
 7. Ministry of Environment, Korea, National Air Pollutants Emission Home Page, [http://airemiss.nier.go.kr\(2010\)](http://airemiss.nier.go.kr(2010)).
 8. Korea Meteorological Administration Home Page, [http://www.kma.go.kr\(2013, 2014\)](http://www.kma.go.kr(2013, 2014)).
 9. Baek, S. O., Kim, S. R. and Kim, B. K., "Variation of and Affecting Factors on the Atmospheric Concentrations of Volatile Organic Compounds in an Urban Area," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **24**(8), 1391~1404(2002).
 10. Ministry of Environment, Korea, ES 02602.1 : Determination of volatile organic compounds in indoor and emitted from building materials by sorbent tube and gas chromatograph using MS/FID(2010).
 11. U.S. Environmental Protection Agency, Compendium Method TO-17 : Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, 2nd Ed., EPA/625/R-96/010b(1999).
 12. Byeon, S. H., Lee, J. G. and Kim, J. K., "Patterns of the main VOC_S concentration in ambient air around Shiwha Area," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **32**(1), 1229~1236(2010).
 13. World Health Organization, Air Quality Guidelines for Europe, 2nd Edition(2000).
 14. Ryoo, J. Y., Kim, D. S., Chae, S. C., Nam, T. C. and Choi, Y. S., "Characteristics of Air Quality in the West Coastal Urban Atmosphere; Characteristics of VOC_S Concentration Measured from an Industrial Complex Monitoring Station at Gunsan and a Roadside Station at Jeonju," *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **26**(6), 633~648(2010).
 15. Kim, M. H., Park, S. G. and Baek, S. O., "Characteristics of atmospheric concentration of volatile organic compounds at a heavy-traffic site in a large Urban area," *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **18**(2), 113~128(2002).