

71-1
47-22
47
52

이 학 석 사 학 위 논 문

대기 중 휘발성유기화합물(VOCs) 발생원 추정에 관한 연구



2003 년 2 월

부경대학교 대학원

환경대기과학과

박 소 희

박소희의 이학석사 학위논문을 인준함

2002 년 12 월 26 일

주심 공학박사 옥 곤



위원 이학박사 이 동 인



위원 이학박사 한 영 호



<Contents>

List of Tables	ii
List of Figures	iii
Abstract	1
1. 서론	3
2. 실험방법	6
2.1. 측정지점 및 기간	6
2.2. 측정 장치 및 채취 방법	8
2.3. 시료의 분석	10
3. 결과 및 고찰	14
3.1. 대기 중 VOCs 농도와 발생원 기여 특성	14
3.2. 대기 중 VOCs의 농도와 기상학적 특성	23
3.3. VOCs 항목들간 상관관계와 POCP 기여도	25
3.4. 주요 VOCs의 항목별 농도 수준	30
3.5. 쓰레기 연소 가스 및 자동차 배가스의 VOCs 패턴 비교	33
3.6. VOCs 발생원 추정을 위한 통계학적 분석	35
4. 결론	47
참고문헌	50
감사의 글	53

<List of Tables>

Table 1. Instrumental conditions of the TDS (thermo desorption system), CIS (cooled injection compounds) and GC/MSD	11
Table 2. Physical and chemical properties of classified VOCs	13
Table 3. Concentration of selected VOCs.	18
Table 4. Frequency of wind direction	24
Table 5. Contribution ratio of POCP from VOCs	26
Table 6. VOCs concentration of combustion gas and vehicle emission gas	34

<List of Figures>

Fig. 1. Map of sampling location.	7
Fig. 2. Composition of Thermal desorption tube.	9
Fig. 3. GS1 gas sampler (GERSTEL Co., Germany).	9
Fig. 4. TDS-2/CIS-4 (GERSTEL Co., Germany) and Agilent 6890 GC/ 5973 MS.	10
Fig. 5. Total ion chromatogram of VOCs.	12
Fig. 6. Concentration of VOCs components.	20
Fig. 7. Total concentration of VOCs.	21
Fig. 8. Ratio of VOCs components.	22
Fig. 9. Correlation between each component of VOCs at 12h.	26
Fig. 10. Correlation between each component of VOCs at 24h.	28
Fig. 11. Comparison of sampling sites BTEX concentration at 12h.	31
Fig. 12. Comparison of sampling sites BTEX concentration at 24h.	32
Fig. 13. Composition ratio of VOCs components on combustion gas and vehicle emission gas.	34
Fig. 14. Cluster dendrogram and Principle component plot of VOCs during may at 12h.	36
Fig. 15. Cluster dendrogram and Principle component plot of VOCs during may at 24h.	37
Fig. 16. Cluster dendrogram and Principle component plot of VOCs during july at 12h.	39
Fig. 17. Cluster dendrogram and Principle component plot of VOCs during july at 24h.	40

Fig. 18. Cluster dendrogram and Principle component plot of VOCs during august at 12h.	42
Fig. 19. Cluster dendrogram and Principle component plot of VOCs during august at 24h.	43
Fig. 20. Cluster dendrogram and Principle component plot of VOCs during november at 12h.	45
Fig. 21. Cluster dendrogram and Principle component plot of VOCs during november at 24h.	46

A study of source estimation of volatile organic compounds in ambient air

Park So Hee

Department of Environmental Atmospheric Sciences, Graduate School.

Pukyong National University

Abstract

The air samples were collected at Busan bay near area during the period of May in 2002 to November in 2002, to evaluation of concentration and characteristic of volatile organic compounds(VOCs). Sampling and analyzed was carried out by desorption tube of GS1 gas sampling system and gas chromatography(Agilent 6890 GC)/mass spectrometry dectector(Agilent 5973 MSD).

The BTEX(benzene, toluene, ethylbenzene, m,p-xylene, o-xylene) was investigated in total 34 VOCs species, it was occupied 90% and showed the predominant compositions. The concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene,

m,p-xylene, o-xylene, 1,3,5-trimethylbenzene and 1,2,4-trimethylbenzenes showed that, the range of 1.12~27.14 ppb, 0.82~226.42 ppb, 0.10~3.64 ppb, 0.10~4.50 ppb, 0.07~2.23 ppb, n.d~0.09 ppb, 0.05~0.39 ppb, respectively, at 12h. The concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene, m,p-xylene and o-xylene, 1,3,5-trimethylbenzene and 1,2,4-trimethylbenzenes showed that, the range of 0.73~11.58 ppb, 0.16~8.34 ppb, 0.02~1.66 ppb, 0.03~2.23 ppb, 0.03~1.30 ppb, n.d.~0.04 ppb, 0.02~0.27 ppb, respectively, at 24h.

The evaluation of source patterns and relations of VOCs carried out by cluster analysis and principle components analysis.

In this results, it was confirmed that main source of VOCs was influenced by industrial, lumber factory of wood industry and bus terminal in residential area.

1. 서론

대기 중에 존재하는 오염물질들은 식물, 토양 그리고 해양 등과 같은 자연적인 것과 인간의 활동에 따른 인위적인 것으로 크게 분류되고 있다. 대기 오염이 지구적인 차원의 문제로 대두되기 시작한 19세기 이전까지는 자연적 발생원의 기여도가 중요한 부분을 차지하였으나 오늘날에는 인위적인 발생원의 기여도가 점차 더 중요한 부분으로 자리잡고 있다.

여러 가지 발생원으로부터 배출되는 오염물질들은 화학적 특성에 따라 대기질의 여러 형태로 영향을 미치고 있다. 오늘날 대기 환경에 존재하는 여러 오염물질 중에서 휘발성유기화합물질(Volatile Organic Compounds: VOCs)의 역할이 점차 부각되면서 이들 화합물들에 대하여 많은 관심이 모아지고 있다.

최근에 수행되어져온 연구들의 결과에 의하면, 휘발성 유기화합물의 배출은 과거에 비하여 배출량이 매년 10% 정도로 증가하고 있는 실정으로 보고되고 있다(환경부 1999). 이는 자동차의 급증과 각종 유기용매의 사용증가 등과 같은 요인으로 인하여, VOCs는 대기질의 변화를 초래하는 주요인 중의 하나로 지적되고 있다(환경부, 1997).

VOCs는 탄소와 수소만으로 구성된 탄화수소류와 할로겐화 탄화수소, 질소나 황함유 탄화수소등 상온·상압에서 기체 상태로 존재하는 모든 유기성 물질을 통칭하는 의미로 사용되고 있다.

US EPA에서는 대기 중에서 태양광선에 의해 질소산화물(NOx)과 광화학적 산화반응을 일으켜 지표면의 오존농도를 증가시키고 스모그 현상을 일으키는 유기화합물질이라고 정의하고 있다(이규용, 1999).

국내의 경우 대기환경보전법 시행령 제 39조 제 1항에서는 석유화학제품·유기용제 기타 물질로서 환경부 장관이 관계중앙행정기관의 장과 협의하여 고시하는 물질로 정의하고 있으며, 환경부고시 제 2001-26호(2001.3.8)에 따라 벤젠, 부타디엔,

휘발유 등 37개 물질 및 제품을 규제대상으로 하고 있다.

VOCs는 여러 경로를 통하여 대기로 방출된다. 각종 산업공정에서 많은 유기용제로 사용되고, 이러한 유기용제의 수송, 저장 및 취급시 VOCs가 대기로 방출된다(Shah and Singh, 1988). VOCs의 다른 주요 대기 방출경로에는 자동차 배출가스, 소각로, 쓰레기 매립장, 폐수처리시설 및 일반가정에서의 각종 연소과정이 포함된다(Summerhays, 1991; Levin et al., 1991; Weisel et al., 1992; Wixtrom and Stephen, 1992; Hodgson et al., 1992; B. D. Eitzer, 1995).

대기로 방출된 VOCs에 대한 환경오염적 중요성(Significance)은 세 가지 측면에서 의미를 가진다. 첫째, 많은 VOCs들이 암을 유발시키거나 유발시킬 수 있는 물질이라고 알려져 있고(Lioy, 1990; Hisham and Grosjean, 1991; Brodzinsky and Singh, 1983; Lioy and Daisey, 1986; U.S. EPA, 1993; Norback et al., 1995; 김 등, 2000), 둘째, 이러한 VOCs가 대류권에서 광화학 스모그를 발생시키는 이차 오염물질의 생성 유발인자(precursor)(Lioy, 1990; Hisham and Grosjean, 1991; Derwent et al., 1998; S. Leggett, 1996)이며, 마지막으로 공기와 더불어 이동되어 성층권에 도달하는 VOCs가 성층권의 오존과 반응하여 오존층을 파괴할 가능성이 있기 때문이다(Summerhays, 1991; Hodgson et al., 1992).

최근 VOCs와 관련된 주된 연구는 대기 중에서 존재하는 미량의 유기화학물질을 포집·분석 방법의 발달에 의하여 개별적인 탄화수소의 정성·정량이 가능하게 되면서 총탄화수소와 같은 일체적인 개념보다는 개별 유기물에 대한 관리와 규제가 이루어지고 있다.

외국의 경우, 80년 이전부터 VOCs의 환경에서의 중요성을 인식하고 활발한 연구가 진행되어 오고 있으며, 연구분야도 대기뿐만 아니라, 사업장의 규제, 인체 위해성(독성) 연구에 이르기까지 다양하게 이루어지고 있다(Norback et al., 1995; Gee and Sollars, 1998; Rappengluck et al., 1999).

그러나 국내의 경우에는 80년대에 들어 실내환경에 대한 농도 측정(김 등, 1995;

백 등, 1999)과 90년대에 일부 VOCs에 국한된 환경대기 중의 농도 측정이 이루어지고 있으나(靑木 祥市 et al., 1989; 나 등, 1998; 옥 등 1998), 국내 VOCs 실측 연구 자료가 미약하고, 연구 또는 분석의 대상이나 범위 등에 대한 연구도 아직 부족한 실정이다.

따라서 본 연구는 해안 인근지역의 발생원을 가진 대기오염수용에 의한 VOCs의 대기 중 농도를 측정·분석하여 이 지역에서의 농도 수준과 주·야간의 농도 특성을 검토하고 주요 발생원에서의 오염물질의 조성자료에 따른 주변환경에 영향을 미치는 주요 발생원을 추정하기 위함이다.

2. 실험방법

2.1. 측정지점 및 기간

본 연구는 대기 중의 VOCs의 농도수준을 파악하여 환경수용체로서의 대기에 영향을 미치는 VOCs의 발생원을 추정하기 위하여 실시되었다.

본 연구는 해안 인근지역을 대상으로 발생원 지역을 내포하고 환경오염 수용체로서의 대기오염 발생원 추정이 가능한 지역을 대상으로 선정하여 실시하였으며 이들 지역 중에서 총 13개 지점을 선정하여 시료를 채취하였다(Fig. 1).

일반적인 환경 중의 VOCs 측정은 바람이 없는 맑은 날이 연속되고 있는 시점이 가장 이상적이므로 강수현상이 발생하는 기간은 가급적 피하여 시료 채취를 하였다. 따라서 채취 기간은 2002년 5월, 7월, 8월 그리고 11월로 강수현상이 없고 맑은 날에 각 1일(정오와 자정, 총 102개)씩 총 4회 실시하였다.

시료 채취지점 선정은 이동 발생원과 고정 발생원으로서의 산업활동 등 다양한 VOCs 발생원을 포함하고 있어 본 연구의 지역으로 선정하였다.

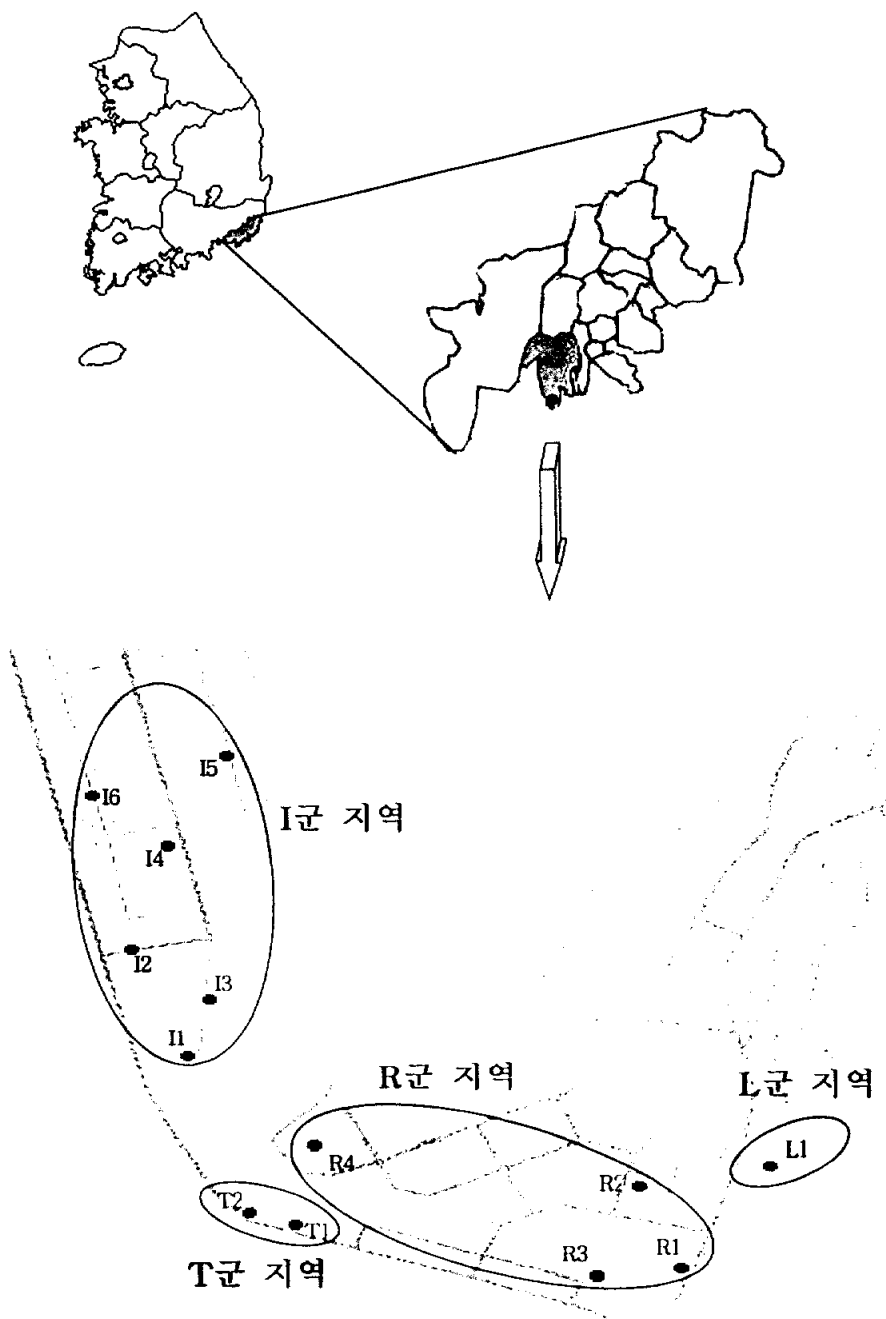


Fig. 1. Map of sampling location.

2.2. 측정 장치 및 채취 방법

일반적으로 VOCs는 환경 중에 미량으로 존재하고 있기 때문에 canister나 tedlar bag을 사용한 채취방법은 용기에의 흡착이나 광화학 반응 등이 일어날 수 있으므로 안정하게 오랜 시간 보관하기가 어렵다(나 등, 1998, Dewulf and Langenhove, 1999).

때문에 휘발성유기화합물의 시료채취는 크게 채취장소에서 흡착제가 충전되어 있는 흡착관에 일정량의 시료를 흡착시켜 운송하는 방법과 진공병 등을 이용하여 밀폐된 용기로 실험실로 운송하는 방법 등이 주로 사용되고 있다.

본 연구에서는 VOCs의 시료 채취를 위해 GS1 gas sampler(GERSTEL Co., Germany)에 Carbosieve S-III, Carbopack B 그리고 Carbopack C가 충전된 sampling tube를 사용하여 시료를 채취하였다.

Tube에 충전한 흡착제의 총량은 약 423mg이었으며, 흡착제의 비표면적이 작은 것에서부터 큰 순서로 충전하였으며, 시료 채취시에는 기체의 흐름을 정방향(흡착제 충전 방향)으로 하고, 분석을 위한 탈착시에는 기체의 흐름을 반대 방향으로 함으로써, 탈착 효율이 향상될 수 있게 하였다.

시료 채취용 흡착제가 충전된 sampling tube는 시료를 채취하기 전에 250℃의 온도에 질소가스를 흘려보내어 30분간 conditioning한 후 사용하였다. 흡착 후 밀봉하여 냉동보관 한 후 실험실로 운송하여 분석 때까지 보관하였다. 시료 채취에 사용된 흡착관 및 샘플러(sampler)를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

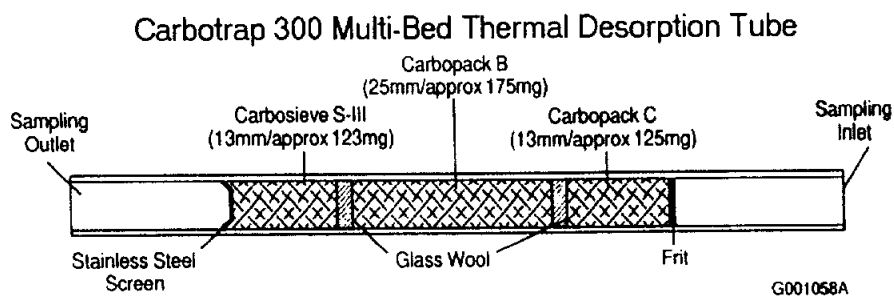


Fig. 2. Composition of Thermal desorption tube.

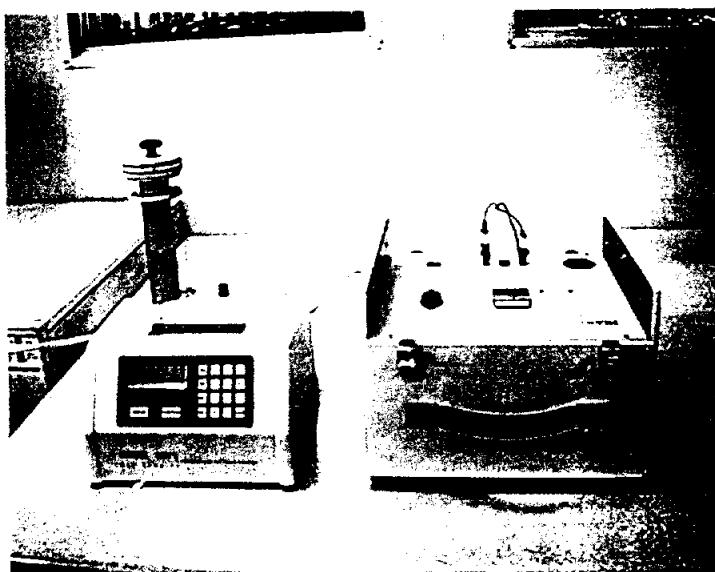


Fig. 3. GS1 gas sampler (GERSTEL Co., Germany).

2.3. 시료의 분석

흡착관에 농축된 대기 시료는 TDS-2/CIS-4 가열탈착 시스템 (GERSTEL Co., Germany)이 장착된 Agilent 6890 GC/5973 MSD를 사용하여 저온농축-가열·탈착하여 GC/MS에 도입되게 하였다.

흡착 농축된 시료 tube를 TDS-2로 순간 가열하여 탈착한 다음, -50℃로 냉각된 CIS-4에 농축시킨다. 그 뒤 CIS-4를 승온시키며 가스크로마토그래피의 캐필러리 칼럼으로 주입하여 분리하고 MSD로 분석하였다.

분석된 시료의 정량은 standard 용액으로 calibration하여 VOCs의 보유시간 (retention time : R.T.)과 농도를 산출한다. 다음은 각각의 시료에 대해 보유시간을 확인하고, 동일한 보유시간을 갖는 피크를 확인, 정성·정량하게 된다. 피크는 다시 Mass Spectrometry로 spectrum을 확인하고, 시료의 spectrum과 standard의 spectrum이 일치하는 피크만을 정량하여 농도를 산정하였다. Fig. 4는 분석과 정량에 사용된 TDS-2/CIS-4와 Agilent 6890 GC/5973 MSD이다.



Fig. 4. TDS-2/CIS-4 (GERSTEL Co., Germany) and Agilent 6890 GC/ 5973 MS.

GC/MSD에 대한 분석조건은 Table 1과 같으며, 분석에 사용된 모세관칼럼은 VOCOL (60m length, 320 μ m inner diameter, 1.80 μ m film thickness, Supelco)을 사용하여 오븐 온도 30℃부터 다단 승온하였다.

또한 각 주요 휘발성 유기화합물의 이온화 크로마토그램을 확인하여 정성·정량하였다.

Table 1. Instrumental conditions of the TDS (thermo desorption system), CIS (cooled injection compounds) and GC/MSD

TDS (Thermo Desorption System)	
Initial Temperature	25℃
Final Temperature	220℃
Condition	60℃/min
CIS (Cooled Injection Compounds)	
Initial Temperature	-50℃
Final Temperature	220℃
Condition	8℃/min
GC/MSD	
GC	Agilent 6890 GC
MSD	Agilent 5973 MSD
Column	Supelco VOCOL (60m $\times$ 320 μ m $\times$ 1.80 μ m)
Flow	Helium 1.2 ml/min
Temperature	30℃ (5min) $\rightarrow$ 3℃/min $\rightarrow$ 60℃ $\rightarrow$ 5℃/min $\rightarrow$ 150℃ $\rightarrow$ 2℃/min $\rightarrow$ 190℃ (2min)

Fig. 5에 Agilent 6890 GC/5973 MSD를 사용하여 Table 1의 분석조건으로 standard를 분석하였을 때의 전체 이온 크로마토그램(Total Ion Chromatogram: TIC)을 나타내었다.

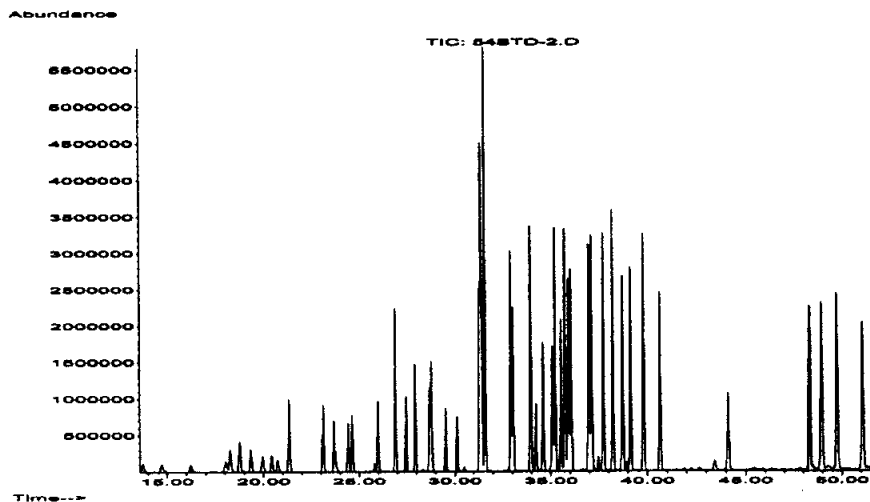


Fig. 5. Total ion chromatogram of VOCs.

휘발성 유기화합물은 물리·화학적 특성에 따라 방향족 탄화수소류(aromatic hydrocarbon), 염소계 방향족 화합물류(chlorinated aromatic compounds) 그리고 기타 화합물질(others hydrocarbon compounds)로 나눌 수 있다. 본 연구에서 분석된 주요 휘발성 유기화합물의 물리·화학적 특성을 살펴보면 Table 2와 같다.

Table 2. Physical and chemical properties of classified VOCs

CAS NO. *	Species Name	Mol. WT	Molecular formula	Melting point(℃)	Boiling point(℃)
Aromatic Hydrocarbon					
71-43-2	Benzene	78.05	C ₆ H ₆	5.5	80.1
108-88-3	Toluene	92.06	C ₇ H ₈	-95	110.8
100-41-4	Ethylbenzene	106.08	C ₈ H ₁₀	-94.95	136.2
108-38-3	<i>m,p</i> -Xylene	106.08	C ₈ H ₁₀	-47.9/13.3	139.1/138.4
100-42-5	Stylene	104.06	C ₈ H ₈	-30.69	145.2
95-47-6	<i>o</i> -Xylene	106.08	C ₈ H ₁₀	-25.187	144.4
108-86-1	Bromobenzene	155.96	C ₆ H ₅ Br	-31	155.2
103-65-1	n-propylbenzene	120.09	C ₉ H ₁₂	-99.2	159.45
95-63-6	1,2,4-Trimethylbenzene	120.09	C ₉ H ₁₂	-43.9	169.4
98-06-6	tert-Butylbenzene	134.11	C ₁₀ H ₁₄	- * *	168.5
135-95-8	sec-Butylbenzene	134.11	C ₁₀ H ₁₄	- * *	173.5
104-51-8	n-Butylbenzene	134.11	C ₁₀ H ₁₄	- * *	183.1

3. 결과 및 고찰

3.1. 대기 중 VOCs 농도와 발생원 기여 특성

본 연구의 휘발성 유기화합물의 지점·시간별 농도를 Table 3에 나타내었다.

분석된 주요 VOCs 중 BTEX 화합물 (benzene, toluene, ethylbenzene, *m,p*-xylene, *o*-xylene)이 차지하는 비율이 95% 이상을 차지하는 것으로 나타났다.

각 화합물의 주간 12시 때의 농도수준은 benzene의 경우 1.12~27.14 ppb(평균 6.24 ppb), toluene은 0.82~226.42 ppb(평균 23.06 ppb), ethylbenzene은 0.10~3.64 ppb(평균 0.87 ppb), *m,p*-xylene은 0.10~4.50 ppb(평균 1.14 ppb), *o*-xylene은 0.07~2.23 ppb(평균 0.65 ppb), 1,3,5-trimethylbenzene은 n.d.~0.09 ppb(평균 0.04 ppb), 1,2,4-trimethylbenzene은 0.05~0.39 ppb(평균 0.20 ppb)로 나타났다.

그 결과 L군 지역 > I군 지역 > T군 지역 > R군 지역 순으로 각 지점별 농도수준은 267.21 > 97.77 > 62.76 > 55.29 ppb로 나타났다.

각 화합물의 야간 24시 때의 농도수준은 benzene의 경우 0.73~11.58 ppb(평균 3.82 ppb), toluene은 0.16~8.34 ppb(평균 2.44 ppb), ethylbenzene은 0.02~1.66 ppb(평균 0.44 ppb), *m,p*-xylene은 0.02~1.66 ppb(평균 0.57 ppb), *o*-xylene은 0.03~1.30 ppb(평균 0.32 ppb), 1,3,5-trimethylbenzene은 n.d.~0.04 ppb(평균 n.d.), 1,2,4-trimethylbenzene은 0.02~0.27 ppb(평균 0.09 ppb)로 나타났다.

그 결과 I군 지역 > R군 지역 > T군 지역 > L군 지역 순으로 각 지점별 농도수준은 41.00 > 26.48 > 23.85 > 22.91 ppb로 나타났다. 한편 주·야간의 농도 상관에 대한 결과는 주간 12시 때의 농도가 야간 24시 때의 농도에 비해 1.5~9배 정도 높은 경향을 나타내었다.

VOCs 항목별 농도를 주간 12시와 야간 24시로 구분하여 Fig. 6에 나타내었다. 주간 12시의 경우 benzene은 2~9 ppb 사이에 각 지점들의 농도가 집중되어있고

toluene은 2~8 ppb 사이에 농도가 집중되어 있는 것으로 나타났으며, toluene이 다른 화합물들과 비교하여 농도수준이 높게 나타났다.

한편, 야간 24시의 경우 benzene은 1~7 ppb 사이에 각 지점들의 농도가 집중되어 있고 toluene은 1~3 ppb 사이에 각 지점들의 농도가 집중되어 있는 것으로 나타났으며, benzene이 다른 화합물들과 비교하여 농도수준이 높게 나타났다.

조사연구 기간 동안의 주·야간의 이러한 농도 경향성에 대하여 주요 VOCs의 총 농도 수준의 주간 경향을 살펴보면, 7월의 주간 12시에는 R군 지역과 L군 지역이 9 ppb의 유사한 농도 수준을 나타내고 있었으며 I군 지역의 VOCs 총 농도가 52 ppb로 가장 높은 수준을 나타내었다. 특히 I군 지역의 농도에 가장 큰 영향을 준 물질로는 90% 정도를 차지하고 있는 toluene이 차지하는 기여가 가장 큰 것으로 확인되었다.

한편, 하절기의 8월 주간 12시의 경우 다른 세 지점과 비교하여 L군 지역의 주요 VOCs 총 농도가 240 ppb로써 특이하게 높은 농도를 나타내었으며 T군 지역과 비교하면 30배 이상 높은 농도를 나타내었고 I군 지역과 비교하면 16배 이상의 높은 농도를 나타내었다. 이에 대한 농도 수준을 결정하는 화합종으로서는 toluene으로서 94% 이상을 차지하는 것으로 나타났다. 하지만, 11월 주간 12시의 경우에는 네 지점에서 유사한 농도 수준을 나타내었다.

VOCs의 총 농도에 대한 주간 12시와 야간 24시의 분석 결과를 비교하여 Fig. 7에 나타내었으며, 한편 VOCs 총 농도 변화에 대한 영향을 미치는 정도에 따른 비율을 Fig. 8에 나타내었다. 이상과 같은 결과에 의하면 Fig. 7과 Fig. 8에서 알 수 있듯이 주간 12시에는 R군 지역과 L군 지역이 8월에 농도수준이 높은 것으로 나타났으며 5월과 11월에는 전지역이 유사한 농도 수준을 나타내었다. 이에 대하여 농도수준에 대한 변화의 패턴이 T군 지역과 I군 지역이 유사한 경향성의 패턴을 나타내었으며, L군 지역과 R군 지역의 농도변화 경향성의 유사성이 확인되었다.

한편 야간 24시의 경우에 있어 5월에는 세 지점에서 유사한 농도수준을 나타내었지만 7월의 야간 24시에는 네 지점에서 서로 다른 농도를 나타내었다. 이러한 농도 차이에 있어 대기 중 농도수준은 전지역 낮은 수준을 보이고 있으며, 그 중 I군 지역의 농도가 12 ppb 수준에 불과하지만 농도수준 결정에 toluene의 기여가 다른 지점에 비교하여 57%의 존재비를 나타내는 특성을 나타내었다.

또한, 8월의 야간 24시의 경우 네 지점에서 모두 유사한 농도를 나타내었고 11월 야간 24시의 경우에는 네 지역에서 모두 5월, 7월, 8월의 연구 조사에서 나타난 결과보다 농도 수준이 다소 상승한 것으로 나타났다. 특히 I군 지역의 농도가 24 ppb 이상으로 조사지역 중 가장 높았고 이에 대한 농도 수준의 결정에 가장 큰 영향을 준 물질은 benzene이 45%, toluene이 30%를 차지하고 있어 농도 수준에 지배적인 역할을 하는 화학종인 것으로 확인되었다.

한편, 조사기간 동안의 야간 24시에는 R군 지역과 I군 지역 및 버스 종점 주변을 비롯한 L군 지역 모두 농도 변화의 패턴이 유사하게 나타나고 있었으나, 그 중 특히, I군 지역의 농도수준이 가장 높은 것으로 나타나 야간의 R군 지역의 농도 수준에 미칠 수 있는 기여가 가장 클 것으로 사료된다.

일반적으로 benzene은 연료의 연소시 발생되는 것으로 알려져 있으며, 주요 배출 원으로는 자동차 배출가스, 석유의 저장과 운송 증발 등으로 알려져 있다. 그리고 toluene은 도시 대기 중 0~49 ppb 농도범위를 가지고 산업지역에서 24~4869 ppb 로 알려져 있다. 또한 toluene은 대류권에서 가장 많은 탄화수소류로 알려져 있으며 총 사용량과 오염원은 너무나도 다양한 물질 중의 하나이다(환경부, 1997).

T군 지역은 차량의 영향을 주로 받으므로 benzene의 영향이 높게 나타나고 I군 지역과 L군 지역은 toluene의 영향이 높게 나타났다. I군 지역과 L군 지역이 주간 12시에는 toluene의 농도가 높게 나타나고 있어 이들 발생원의 운영 시간대에 따른 변화의 결과로 판단되었다.

R군 지역은 8월에는 toluene의 농도가 높게 나타났으나 그 외에는 benzene의 농도가 높게 나타났다. 이는 8월의 경우 L군 지역이 toluene의 농도가 226.42 ppb로 나타났으며 8월의 주간 12시의 경우에는 L군 지역의 농도 수준에 따라 R군 지역에 농도 기여의 가능성이 무시할 수 없을 것으로 판단되었다.

그러나 그 외에는 benzene의 농도가 높게 나타나 차량 발생원에 의한 영향이 크게 나타남을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 발생원별에 대한 화학종에 따른 발생원 추정의 가능성이 확인되었으며 또한, 특정지역에 대한 발생원의 기여가 단일 발생원의 영향으로 규정하기는 어려울 것으로 판단되었다.

특히, 야간의 경우 주간보다는 대기가 안정하여 야간의 배출을 비롯하여 주간에 배출된 배출가스가 대기 중에 체류하면서 다른 화합물에 비하여 높은 농도를 나타낼 수 있고 대기 안정도와 상관성도 큰 것으로 사료되어, 기상학적인 고찰의 장기적인 병행된 검토가 이루어져야 명확히 구명될 수 있을 것으로 판단된다.

Table 3. Concentration of selected VOCs.

(unit : ppb)

Compounds		Benzene		Toluene		Ethylbenzene		<i>m,p</i> -Xylene	
Sites	Month	12h	24h	12h	24h	12h	24h	12h	24h
R area	5	1.56	1.34	0.82	0.31	0.11	0.07	0.12	0.07
	7	5.83	2.48	2.12	1.94	0.16	0.59	0.18	0.76
	8	4.38	1.28	18.33	0.47	3.64	0.25	4.04	0.22
	11	7.74	11.58	2.81	3.71	0.10	0.47	0.10	0.58
T area	5	2.26	0.94	1.61	0.16	0.24	0.02	0.23	0.03
	7	27.14	1.91	3.21	1.20	0.31	0.14	0.33	0.19
	8	3.68	1.86	3.30	1.86	0.22	0.13	0.23	0.28
	11	9.02	9.52	8.71	3.82	0.20	0.38	0.24	0.55
I area	5	1.12	0.85	4.97	0.75	1.32	0.16	2.05	0.29
	7	3.02	0.90	45.91	6.85	0.80	1.61	1.03	1.56
	8	3.48	0.73	7.20	0.73	1.19	0.10	1.81	0.02
	11	9.32	11.21	7.41	8.34	0.77	1.66	1.49	2.23
L area	5	-	-	-	-	-	-	-	-
	7	2.86	1.19	5.31	1.40	0.19	0.62	0.23	0.84
	8	3.60	1.08	226.42	1.72	3.53	0.17	4.50	0.29
	11	8.62	10.47	7.77	3.28	0.33	0.29	0.49	0.44

Table 3. Continued.

(unit : ppb)

Compounds		<i>o</i> -Xylene		1,3,5-TMB ^{a)}		1,2,4-TMB ^{a)}	
Sites	Month	12h	24h	12h	24h	12h	24h
R area	5	0.10	0.05	0.01	0.00	0.10	0.02
	7	0.14	0.46	0.04	0.04	0.20	0.27
	8	2.04	0.09	0.09	0.00	0.39	0.02
	11	0.07	0.34	0.00	0.00	0.05	0.09
T area	5	0.19	0.03	0.02	0.00	0.16	0.02
	7	0.27	0.14	0.05	0.00	0.37	0.20
	8	0.18	0.09	0.04	0.00	0.23	0.02
	11	0.15	0.31	0.07	0.00	0.14	0.09
I area	5	1.36	0.20	0.02	0.00	0.14	0.02
	7	0.69	0.88	0.00	0.00	0.19	0.08
	8	1.05	0.10	0.05	0.00	0.26	0.03
	11	0.87	1.30	0.04	0.03	0.22	0.18
L area	5	-	-	-	-	-	-
	7	0.17	0.46	0.00	0.00	0.16	0.15
	8	2.23	0.15	0.09	0.00	0.33	0.05
	11	0.28	0.24	0.00	0.00	0.11	0.08

a : Trimethylbenzene

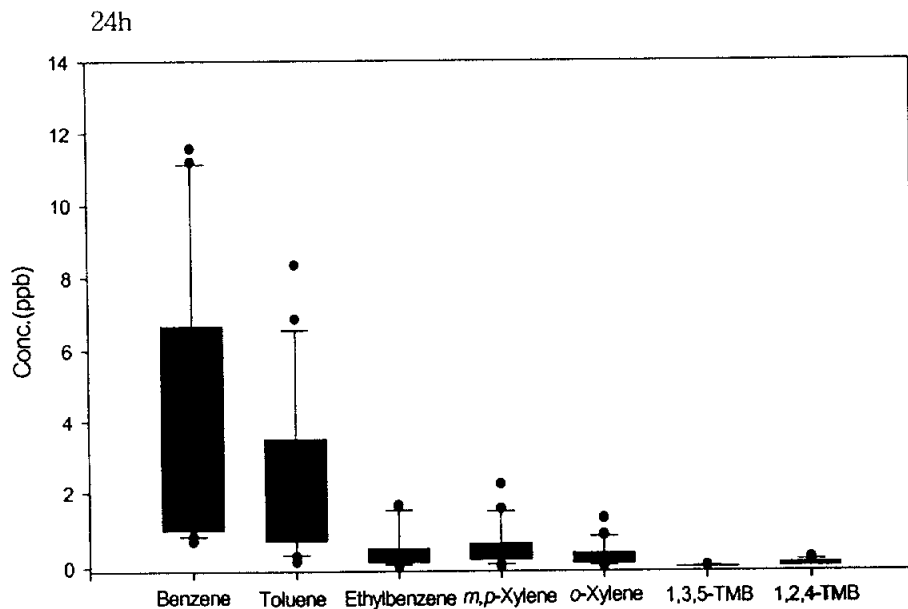
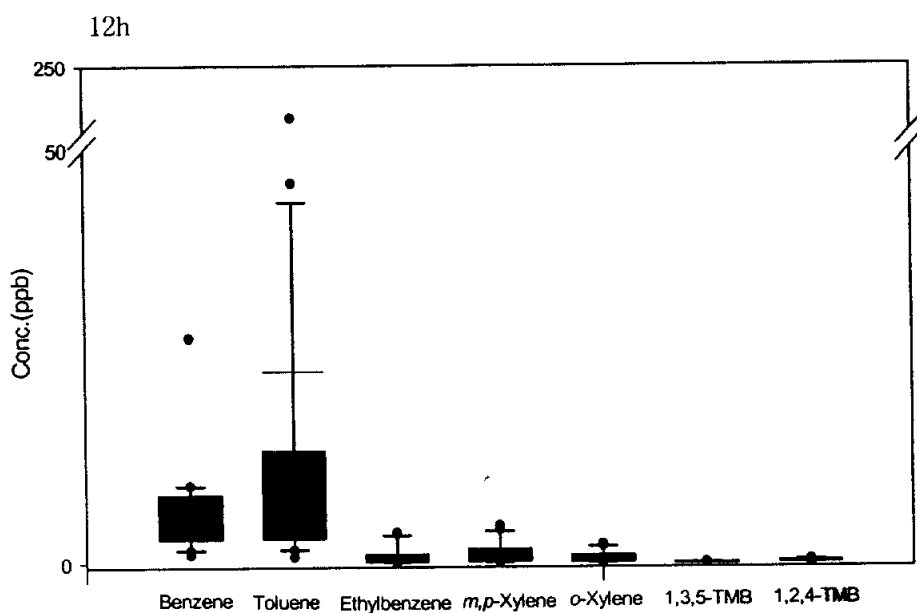
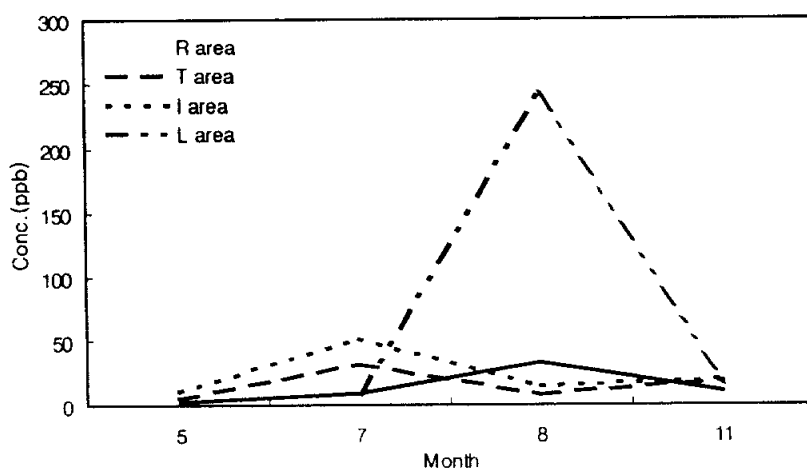


Fig. 6. Concentration of VOCs components.

12h



24h

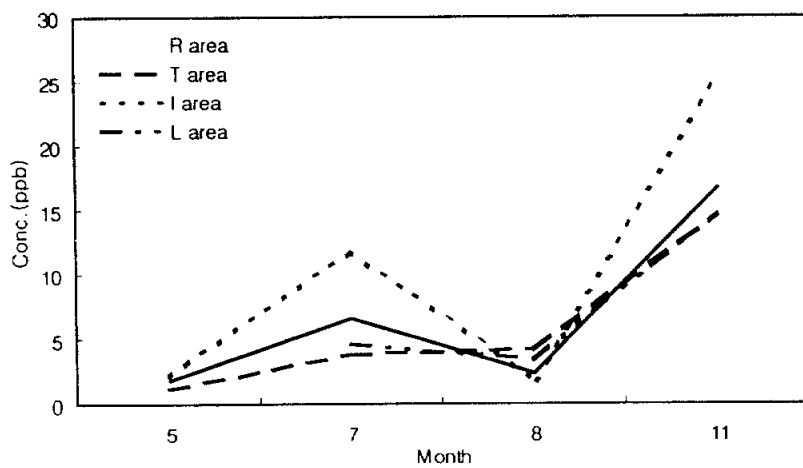


Fig. 7. Total concentration of VOCs.

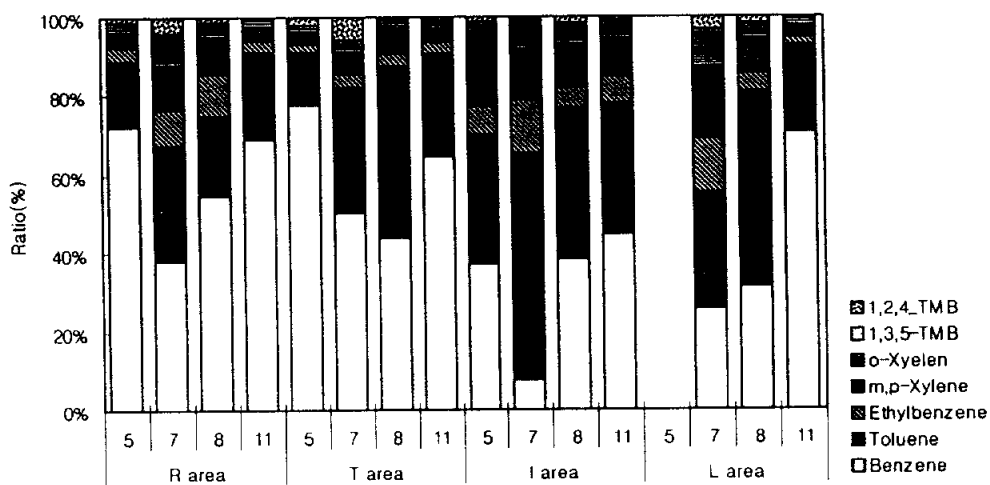
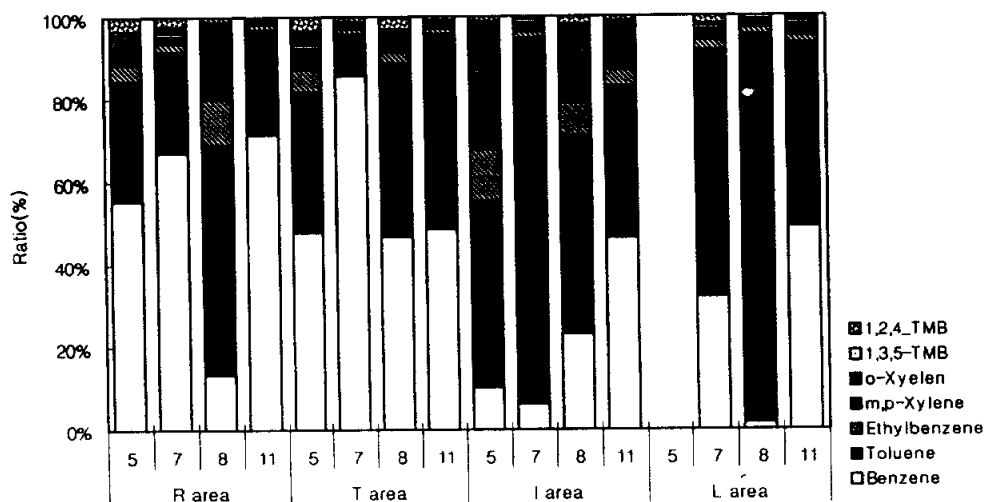


Fig. 8. Ratio of VOCs components.

3.2. 대기 중 VOCs의 농도와 기상학적 특성

Table 4는 시료채취일의 풍향과 풍속의 빈도를 전체 풍향에 대하여 16방향으로 나누어 나타내었다. 기상자료는 T군 지역에 설치된 자동기상시스템의 자료를 사용하였다.

5월에는 주간 12시와 야간 24시에는 무풍의 상태를 나타내었고 그 날의 주풍은 남서풍으로 나타났다. 그 때의 평균 풍속은 1.9 m/s였다. T군 지역이 R군 지역의 남서쪽에 위치함으로써 T군 지역의 오염물질이 다른 발생원에 비교하여 R군 지역에 영향을 미칠 기여도가 클 수 있을 것으로 추정되었다.

7월에는 주간 12시에는 남동풍을 나타내었고 야간 24시에는 무풍으로 대기 정체 현상이 나타나고 있었다. 하지만 이 날의 주풍도 남동풍으로 주간 12시와 동일하였고 평균 풍속은 1.1 m/s였다. 8월 주간 12시에는 북동풍을 나타내었고 그 때의 풍속은 3.4 m/s로 나타났으며 야간 24시에는 동풍이 나타났으며 풍속은 2 m/s로 나타났다. 그 날의 주풍은 동풍으로 나타났고 그 때의 평균풍속은 1.2 m/s로 나타났다. L군 지역이 R군 지역의 동쪽에 위치함으로써 L군 지역의 오염물질이 R군 지역에 영향을 미치는 기여가 다소 클 것으로 판단되었다.

11월에는 주간 12시와 야간 24시 모두 남동풍을 나타내었으며 그 때의 풍속은 주간 12시에는 1.8 m/s, 야간 24시에는 3.7 m/s로 나타났다. 이 날에는 동풍과 남동풍이 주풍으로 나타났고 그 때의 평균풍속은 2.4 m/s로 나타났다. 11월도 8월과 마찬가지로 L군 지역이 R군 지역 동쪽에 위치함으로써 Fig. 7에 나타난 농도수준에 대한 변화의 경향성과의 연계성이 확인되었으며, 이에 따라 L군 지역의 오염물질이 R군 지역에 영향을 미칠 기여도가 다른 발생원에 비교하여 클 것으로 판단되었다.

따라서, 발생원별 주요 화학종의 농도 수준의 변화가 기상학적 요소로서 풍향, 풍속의 변수가 크게 작용할 수 있는 것을 알 수 있었으며, 또한 대기 안정도면의 검토 및 기온과의 관계 등에 대한 향후 접근의 중요성이 필요할 것으로 사료된다.

Table 4. Frequency of wind direction

Month Wind direction	Maximum wind speed (m/s)				Average wind speed (m/s)				Frequency (%)			
	5	7	8	11	5	7	8	11	5	7	8	11
N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NNE	-	1.7	-	2	-	1.0	-	1.3	-	21.7	-	12.5
NE	-	2.7	-	-	-	2.0	-	-	-	8.7	-	-
ENE	-	1.2	3.4	-	-	1.0	1.4	-	-	13.0	17.7	-
E	-	2.4	2.2	4.4	-	2.4	1.2	2.4	-	4.4	35.3	29.2
ESE	0.4	1.8	2.7	3.7	0.4	1.1	1.6	2.4	10.0	26.1	17.7	29.2
SE	-	0.4	-	-	-	0.4	-	-	-	4.4	-	-
SSE	4	1.7	1.1	2.4	4	1.3	1.0	2.1	10.0	21.7	29.4	8.3
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SSW	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SW	0.1	-	-	-	0.1	-	-	-	10.0	-	-	-
WSW	2.2	-	-	6.4	1.9	-	-	4.6	30.0	-	-	12.5
W	1	-	-	-	0.8	-	-	-	20.0	-	-	-
WNW	0.8	-	-	-	0.8	-	-	-	10.0	-	-	-
NW	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NNW	0.1	-	-	4	0.1	-	-	2.9	10.0	-	-	8.3

3.3. VOCs 항목들간 상관관계와 POCP 기여도

주간 12시와 야간 24시 때의 분석항목들간 상관관계를 살펴보았다. 분석항목들간 상관관계 조사결과 대기 중 광화학 반응성 정도의 지표가 되는 오존생성능력(Photochemical ozone creating potential : POCP)이 비교적 큰 ethylbenzene(POCP=60), *m,p*-xylene(POCP=90~105), *o*-xylene(POCP=65)들간의 상관관계가 높게 나타났다. 이에 대하여 Fig. 9와 Fig. 10에 주간 12시와 야간 24시 때의 각 항목들간의 상관관계를 나타내었다.

분석결과 주간 12시에는 *m,p*-xylene과 *o*-xylene의 상관계수 (correlation coefficient, R)가 0.9778로 가장 높게 나타났으며 ethylbenzene과 *m,p*-xylene의 상관계수 R=0.8998, ethylbenzene과 *o*-xylene의 상관계수 R= 0.8277로 나타났다.

야간 24시에는 *m,p*-xylene과 *o*-xylene의 상관계수 R=0.9942로 가장 높게 나타났으며 ethylbenzene과 *m,p*-xylene의 상관계수 R=0.9302, ethylbenzene과 *o*-xylene의 상관계수가 R=0.8934로 나타났다.

VOCs는 물질에 따라 광화학스모그를 유발시키는 정도가 다른데 이러한 대기 중에서의 광화학 반응성 정도는 일반적으로 ethylene을 기준물질(POCP=100)로 하여 오존생성능력으로서 표현된다. 방향족 화합물의 POCP는 benzene POCP=20, toluene POCP=50, ethylbenzene은 POCP=60, *m,p*-xylene POCP=90~105, *o*-xylene POCP=65, 1,3,5-trimethylbenzene POCP=120, 1,2,4-trimethylbenzene POCP=120이다.

이에 대하여 본 조사 결과에 대한 POCP 상관계수를 적용하여 광화학에 미칠 수 있는 기여도를 산출한 결과를 Table 5에 나타내었으며 그 결과를 보면, 방향족 화합물의 기여도는 1,3,5-trimethylbenzene과 1,2,4-trimethylbenzene은 21.52%, *o*-xylene은 17.49%, *m,p*-xylene은 16.14%, ethylbenzene 10.76%, toluene 8.97%, benzene 3.59%의 기여도를 가질 수 있는 것으로 확인되었다.

Table 5. Contribution ratio of POCP from VOCs

Components	POCP coefficient	Conversion contribution ratio(%)
Benzene	20	3.59
Toluene	50	8.97
Ethylbenzene	60	10.76
<i>m,p</i> -Xylene	90~105	16.14
<i>o</i> -Xylene	65	17.49
1,3,5-Trimethylbenzene	120	21.52
1,2,4-Trimethylbenzene	120	21.52

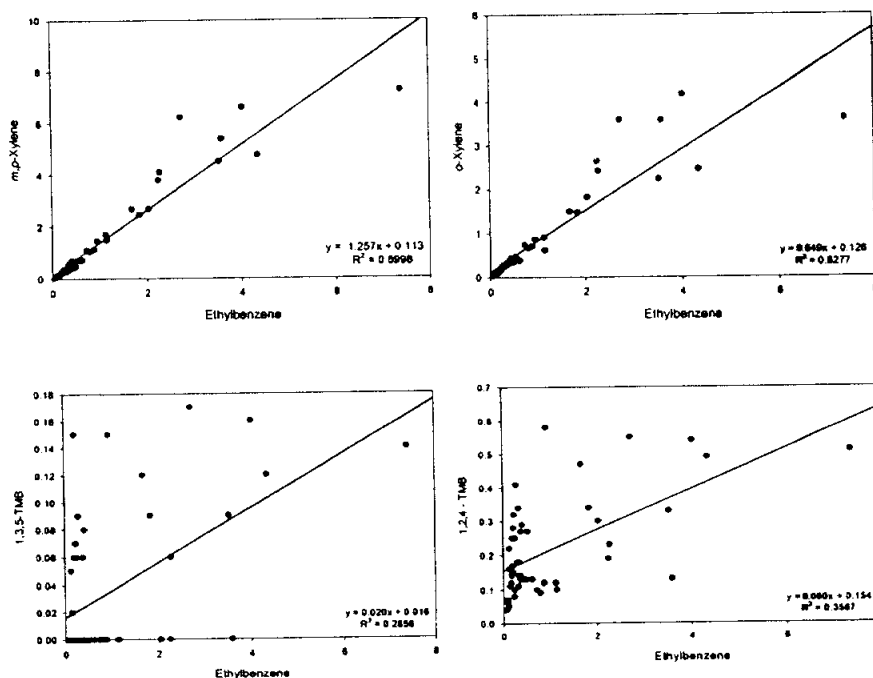


Fig. 9. Correlation between each component of VOCs at 12h.

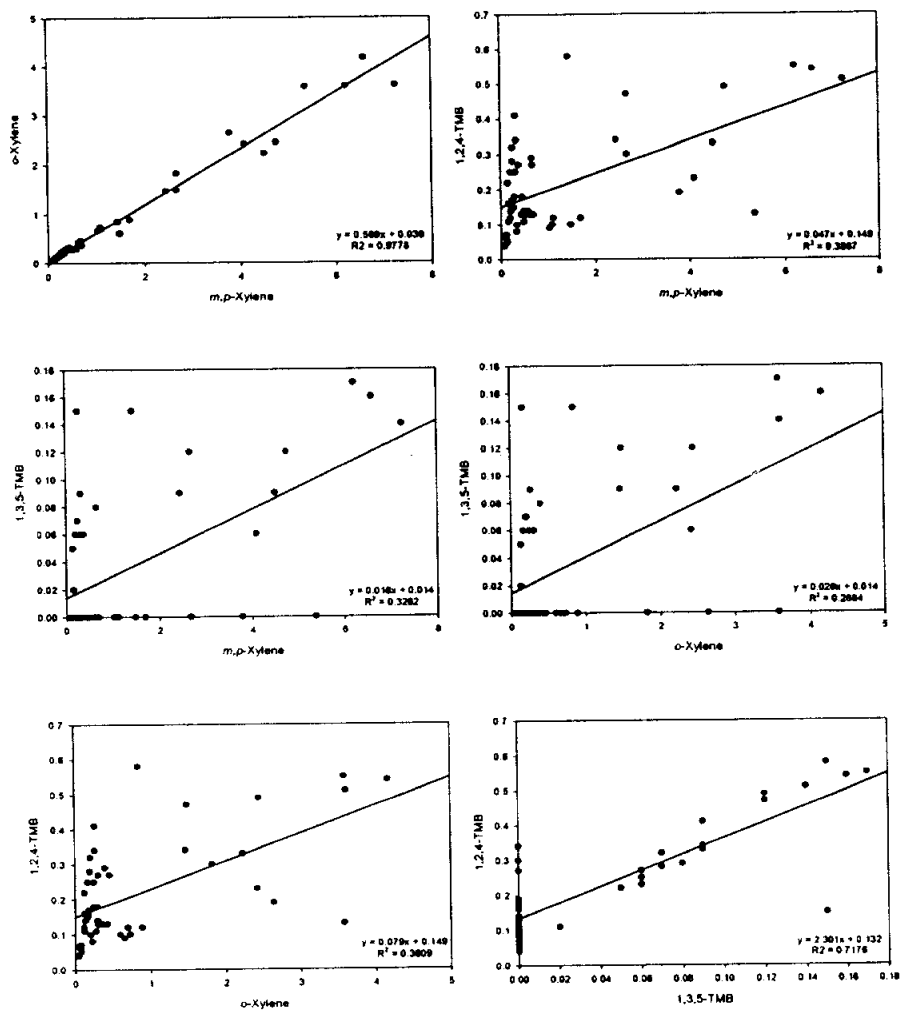


Fig. 9. Continued.

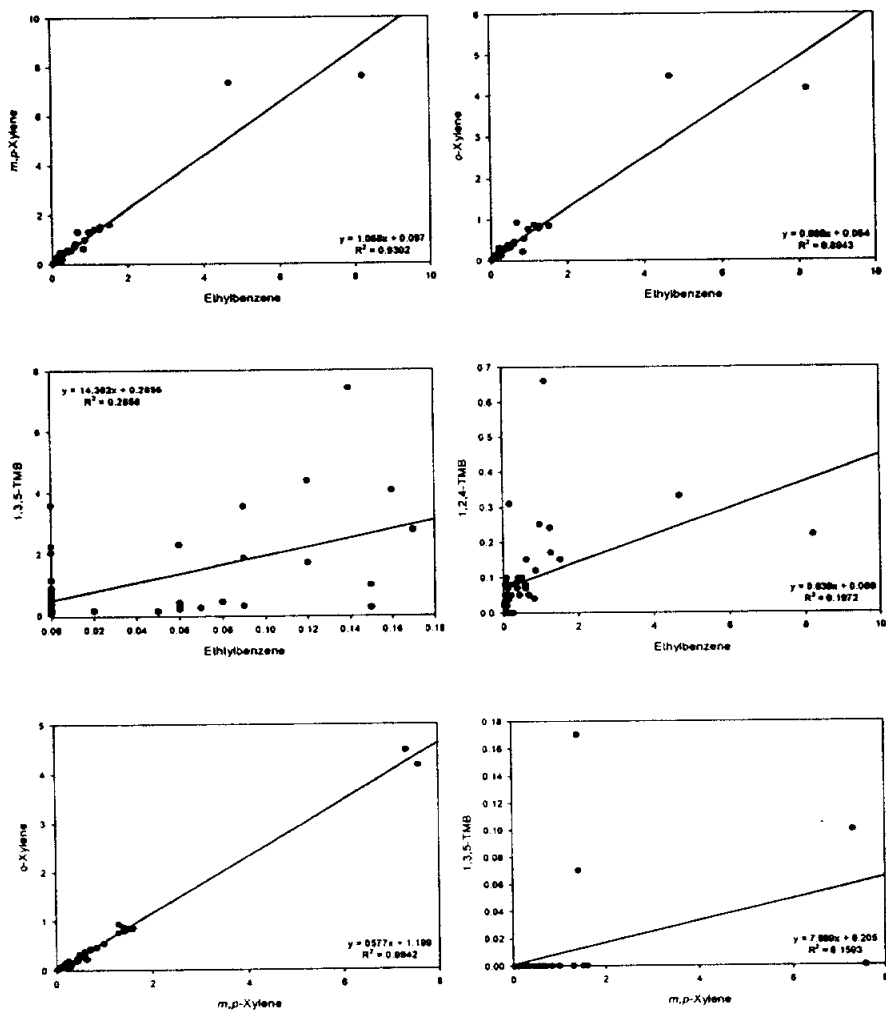


Fig. 10. Correlation between each component of VOCs at 24h.

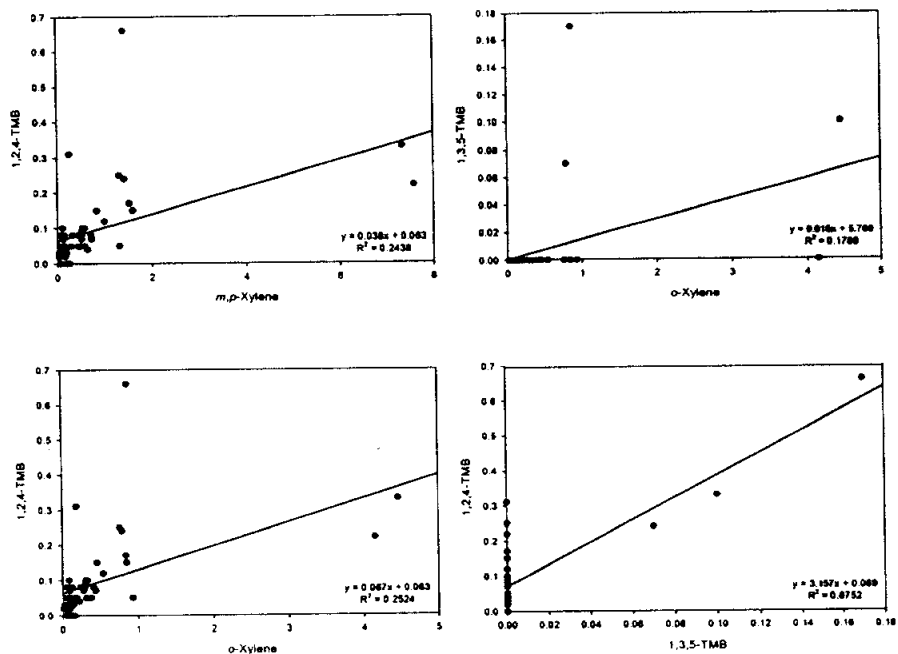


Fig. 10. Continued

3.4. 주요 VOCs의 항목별 농도 수준

조사기간 동안 각 지점의 주간 12시와 야간 24시의 주요 VOCs(benzene, toluene, *m,p*-xylene, *o*-xylene, ethylbenzene) 항목의 개별 농도를 비교하여 Fig. 11과 Fig. 12에 나타내었다.

7월의 주간 12시에 대한 benzene의 농도는 T군 지역이 27 ppb로 특별히 높은 농도를 나타내는 것을 제외하면 모든 지점에서 비슷한 농도를 나타내었다.

8월의 주간 12시에 대한 toluene은 8월 L군 지역이 200 ppb가 넘는 높은 농도를 나타내었다. 8월 R군 지역의 toluene의 농도도 다른 측정일보다 높은 농도를 나타냄으로써 L군 지역의 toluene의 농도가 주변지역의 농도수준에 대한 지배적인 기여를 미칠 가능성이 높은 것으로 판단되었다.

그 외 ethylbenzene, *m,p*-xylene, *o*-xylene의 경우도 8월 L군 지역의 농도가 다른 측정일보다 높게 나타남으로써 이 때의 농도가 8월의 R군 지역의 농도수준에 대한 기여의 영향을 미칠 가능성이 있는 것으로 확인되었다.

한편, 5월~8월의 야간 24시의 benzene의 농도는 모두 비슷한 농도를 나타내었으며 11월 야간 24시에는 모든 지역에서 4~6배 정도 높은 농도를 나타내었다. 그리고 주간 12시와 마찬가지로 ethylbenzene, *m,p*-xylene, *o*-xylene의 경우는 모두 유사한 경향을 나타내었다.

따라서 본 연구 결과 주요 VOCs 화학종에 따른 농도 수준의 변화와 상관성에 대한 발생원 기여의 유사성이 확인됨으로서 발생원 추정에 대한 화학종별 기여도 평가의 가능성을 확인할 수 있었다.

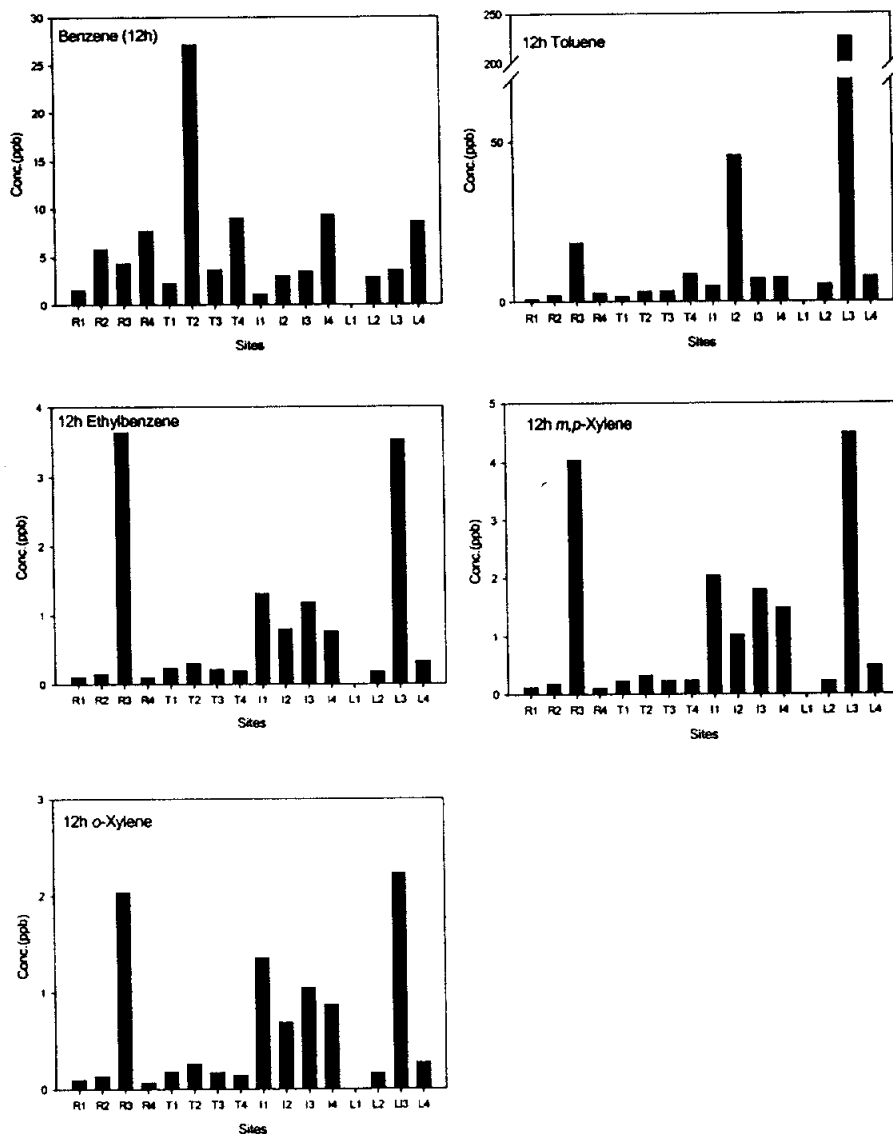


Fig. 11. Comparison of sampling sites BTEX concentration at 12h.

(1=May, 2=July, 3=August, 4=November)

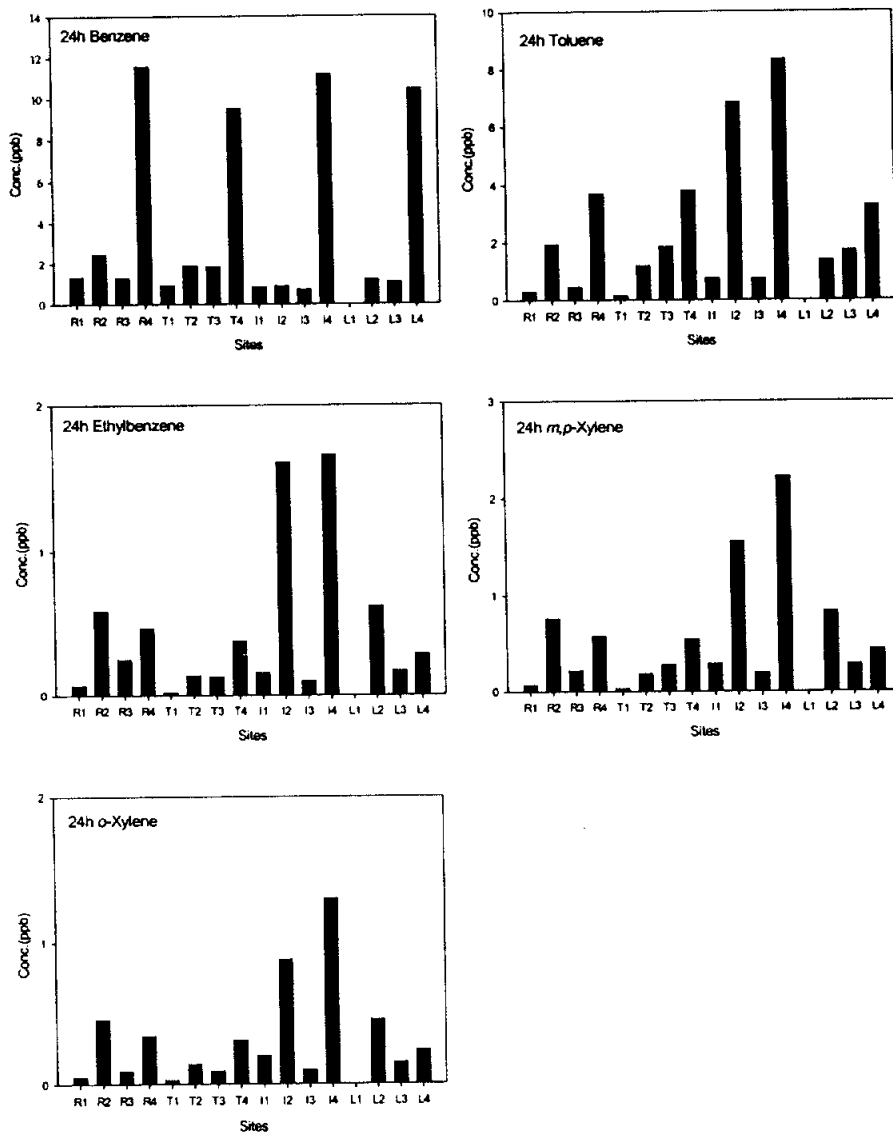


Fig. 12. Comparison of sampling sites BTEX concentration at 24h.
(1=May, 2=July, 3=August, 4=November)

3.5. 쓰레기 연소 가스 및 자동차 배가스의 VOCs 패턴 비교

발생원에 대한 추정의 확인을 위하여 고정 발생원과 이동 발생원 중에서 시료채취가 가능했던 쓰레기 연소 가스를 배출하는 곳과 차량과 관련하여 터널에서 VOCs를 채취, 분석하였다.

연소가스는 쓰레기 연소 가스 배출 발생원의 패턴을 확인할 수 있도록 데이터를 확보하였으며 차량에 의한 패턴의 확인을 위해 밀폐된 공간인 터널 내의 VOCs 화합물은 차량 발생원만에 의한 영향을 알 수 있는 프로파일 패턴과 점유형태로 비교, 평가할 수 있도록 실시하였다.

그 결과, 발생원에서 직접 채취한 두 시료의 VOCs의 농도 분포는 매우 다른 형태를 나타내었으며, 각 발생원에 대한 특이성이 확인되었다. 이에 대하여 쓰레기 연소 가스 시료는 toluene이 주요 화합물로 나타났고 총 농도 10.72 ppb 중 80% 이상을 차지하였다. 차량 배출 가스 시료는 benzene과 toluene이 주요 화합물로 나타났으며 두 화합물의 농도는 527.81 ppb로써 90% 이상을 차지하였다.

한편, 단위체적당이 주요 화학종이 차지하는 농도수준에 대하여 큰 차이를 나타내고 있었으며, 단일 고정 발생원에서 배출되는 농도에 비교하여 이동 발생원 특히 차량에 의한 대기 중 기여가 큰 것을 확인할 수 있었다.

따라서, 발생원별에 대한 VOCs의 총 발생량의 대기 중 기여에 대하여 차량에 대한 영향의 기여도가 상당히 클 수 있는 가능성이 확인되었으며, 향후 교통량과 결부한 평가의 필요성도 본 연구결과에서 확인할 수 있었다.

Table 6. VOCs concentration of combustion gas and vehicle emission gas

(unit : ppb)

Compounds	Combustion gas		Vehicle emission gas	
	Concentration	Ratio	Concentration	Ratio
Benzene	0.00	0.00	282.23	62.04
Toluene	8.70	81.16	140.13	30.80
Ethylbenzene	0.78	7.28	6.43	1.41
<i>m,p</i> -Xylene	0.62	5.78	9.49	2.09
<i>o</i> -Xylene	0.46	4.29	6.42	1.41
1,3,5-Trimethylbenzene	0.00	0.00	2.28	0.50
1,2,4-Trimethylbenzene	0.16	1.49	7.97	1.75
Sum	10.72	100	454.95	100

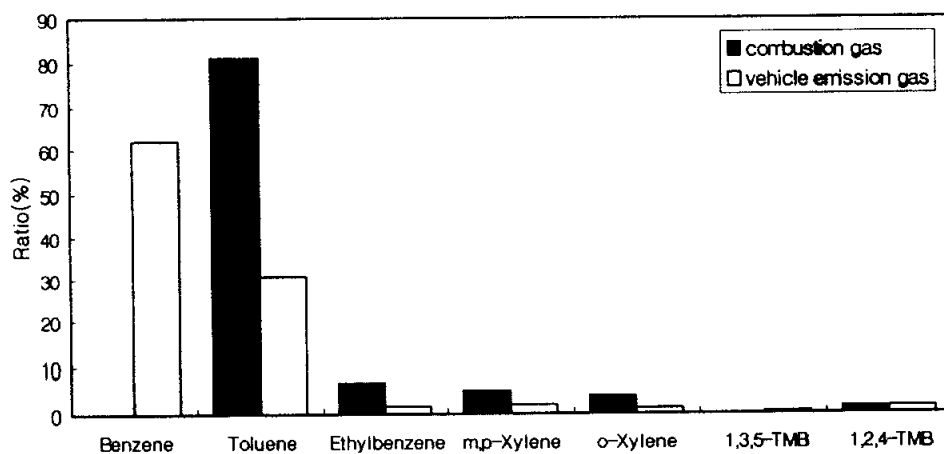


Fig. 13. Composition ratio of VOCs components on combustion gas and vehicle emission gas.

3.6. VOCs 발생원 추정을 위한 통계학적 분석

각 채취 지점별 발생원 추정을 위하여 군집분석(Cluster analysis)과 주성분 분석법(Principle components analysis)을 사용하였다. 본 통계처리 프로그램은 SPSS 10.0 for windows를 사용하였다.

주성분 분석법은 대기 환경과 같이 복잡한 변수들이 상호 작용하는 시스템을 해석하는데 적합한 다변량 통계 분석 방법 중 하나이다. 주성분 분석은 거대한 샘플 집단 내에서 측정된 오염물질의 변동을 기초로 하여 오염원을 추정하는데 유용한 통계 분석 기법으로서 잠재적으로 관련되어 있는 변수를 원자료의 통계적 특성을 잃지 않는 범위 내에서 기존 변수들과의 선형결합인 독립된 인자들과 대체하여 설명하기가 용이하다고 알려져 있다(Henry, R.C. and Hidy, G. M., 1982; G. Ok, et al, 2002; 백 등., 2002).

본 연구에 있어 발생원 추정에 대한 통계학적 분석의 군집분석 결과인 dendrogram과 주성분 분석 결과 loading plot을 5월 주간 12시와 야간 24시에 대하여 Fig. 14와 Fig. 15에 나타내었다.

주성분 분석 결과 주간 12시의 경우 R군 지역과 T군 지역이 하나의 집단을 이루었고 군집 분석의 결과 또한 R군 지역과 T군 지역이 하나의 군집을 이루었다.

한편, 야간 24시의 경우에는 주성분 분석 결과 R군 지역과 T군 지역 그리고 I군 지역 중 몇 지점이 한 개의 집단으로 나타났으며 군집분석 결과에서는 R군 지역과 T군 지역, I군 지역 중 몇 지점이 하나의 군집을 형성하였다.

이상과 같은 주성분 분석 및 군집분석의 결과에 의하면, 주간 12시에는 T군 지역이 R군 지역 등의 주변지역에 영향을 미치는 발생원의 하나로서 확인되었으며 야간 24시에는 I군 지역과 T군 지역이 R군 지역 등의 주변지역에 대한 발생원으로서 기여할 수 있는 것으로 평가되었다.

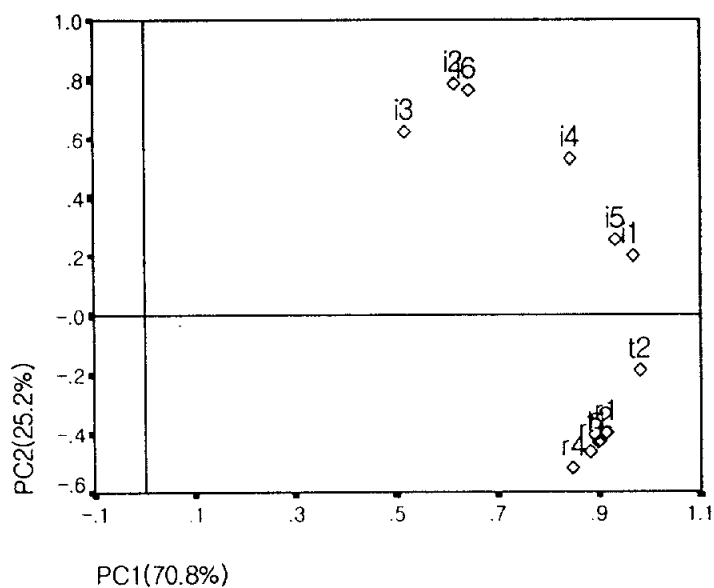
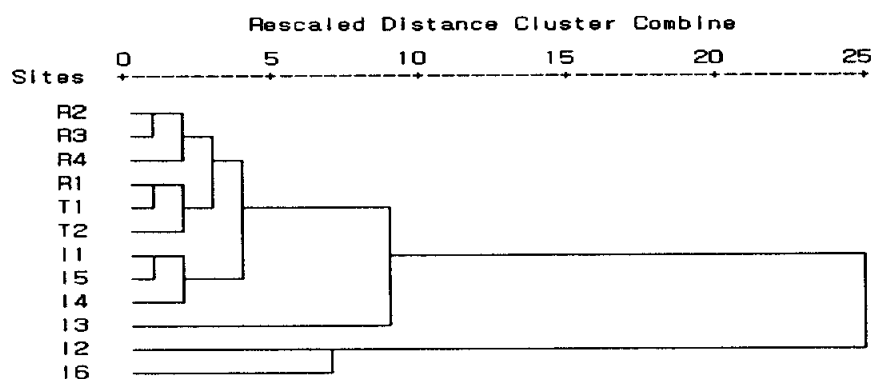


Fig. 14. Cluster dendrogram and Principle component plot of VOCs during may at 12h.

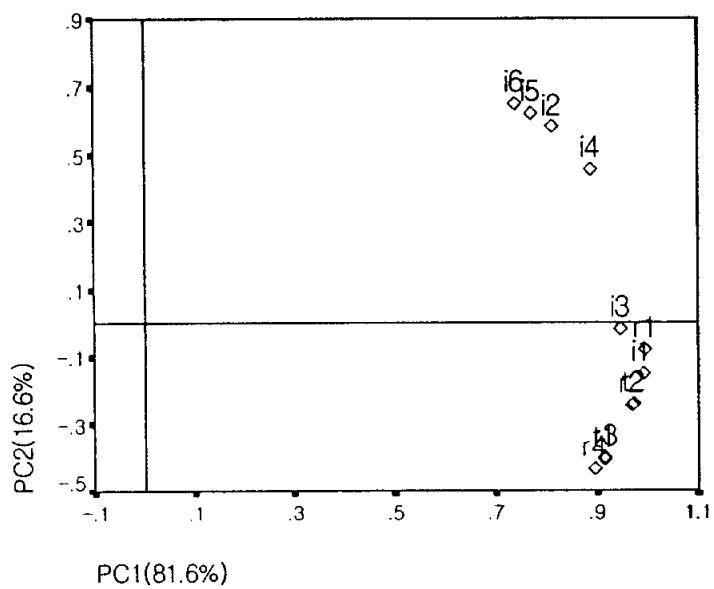
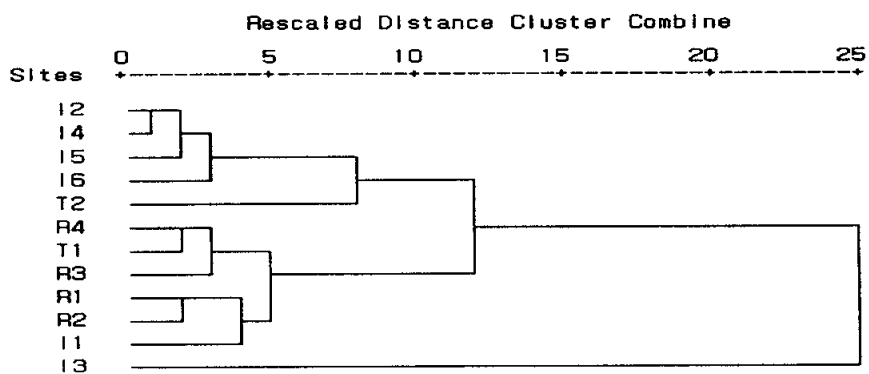


Fig. 15. Cluster dendrogram and Principle component plot of VOCs during may at 24h.

그리고 7월 주간 12시와 야간 24시 때의 군집분석 결과인 dendrogram과 주성분 분석 결과 loading plot을 Fig. 16과 Fig. 17에 나타내었다.

주간 12시의 주성분 분석 결과는 R군 지역과 T군 지역 그리고 I군 지역 중 몇 지점이 하나의 집단을 이루었고 군집 분석의 결과는 R군 지역과 T군 지역, I군 지역의 몇 지점 그리고 L군 지역이 하나의 군집을 형성하였다.

한편, 야간 24시의 경우에는 주성분 분석 결과 하나의 집단은 R군 지역과 T군 지역으로 이루어져 있고 또 다른 하나의 집단은 I군 지역의 몇 지점과 L군 지역으로 이루어져 있다. 군집분석 결과는 I군 지역 중 몇 지점을 제외하고 거의 모든 지점들이 R군 지역과 군집을 형성하였다.

따라서, 주간 12시와 야간 24시 모두 T군 지역, I군 지역 그리고 L군 지역이 R군 지역 등의 주변지역에 대한 발생원으로서의 기여를 할 수 있는 것으로 확인되었다.

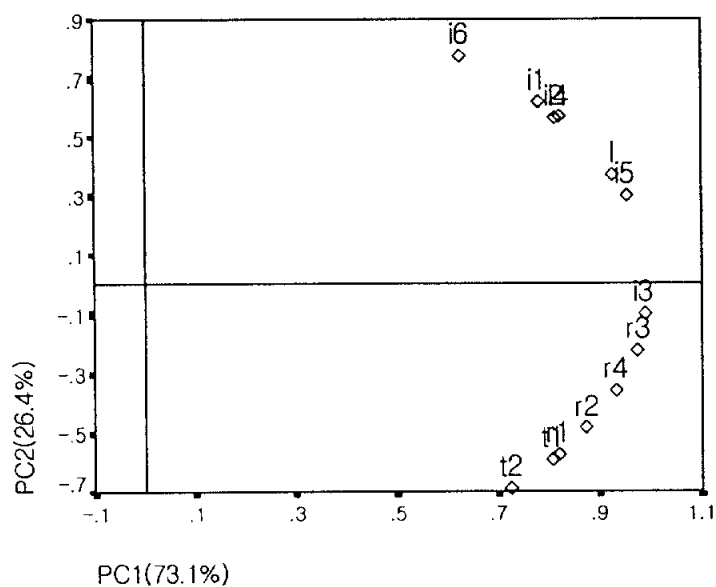
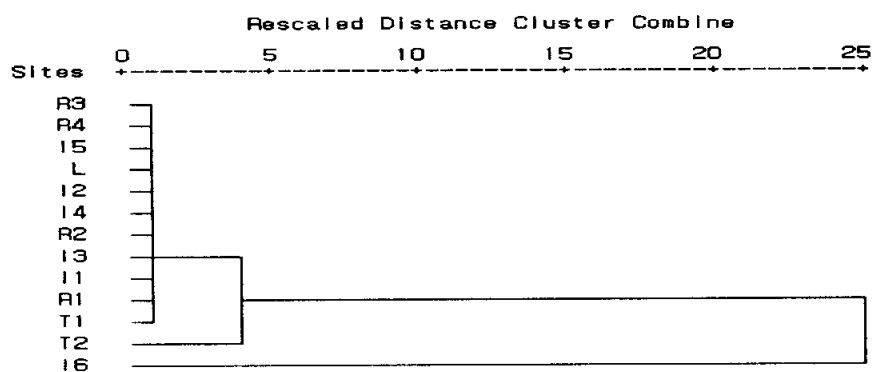


Fig. 16. Cluster dendrogram and Principle component plot of VOCs during July at 12h.

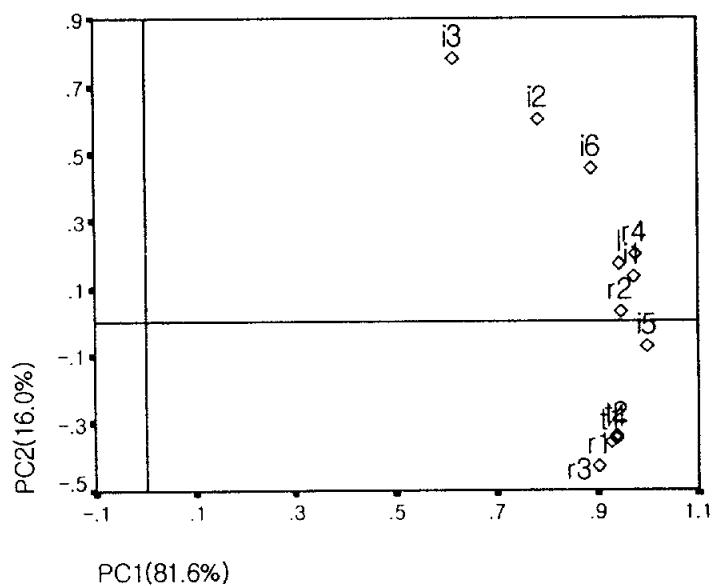
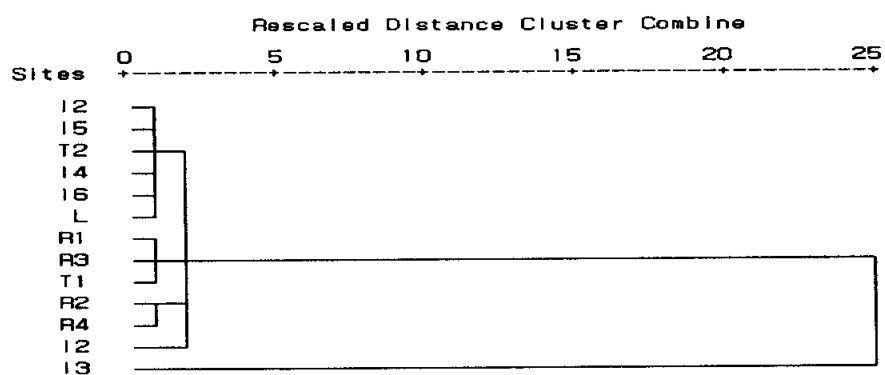


Fig. 17. Cluster dendrogram and Principle component plot of VOCs during july at 24h.

8월 주간 12시와 야간 24시 때의 군집분석 결과인 dendrogram과 주성분 분석 결과 loading plot을 Fig. 18과 Fig. 19에 나타내었다.

주간 12시의 경우 주성분 분석 결과는 하나의 집단은 R군 지역과 T군 지역, I군 지역의 몇 지점으로 이루어져 있고 또 다른 하나의 집단은 R군 지역과 I군 지역의 몇 지점, L군 지역으로 이루어져 있다. 군집 분석의 결과에서는 R군 지역과 T군 지역, I군 지역이 군집을 형성하였다.

한편, 야간 24시의 주성분 분석 결과는 R군 지역과 T군 지역, I군 지역의 몇 지점이 하나의 집단을 형성하였고 군집 분석 결과는 T군 지역과 I군 지역이 하나의 군집을 형성하였다.

따라서, 주간 12시에는 T군 지역, I군 지역 그리고 L군 지역 세 지점 모두가 R군 지역 등의 주변지역에 대한 발생원으로서 기여를 할 수 있는 것으로 확인되었으며, 야간 24시에는 I군 지역과 T군 지역이 R군 지역 등의 주변지역에 대한 발생원으로서의 기여를 할 수 있는 것으로 평가되었다.

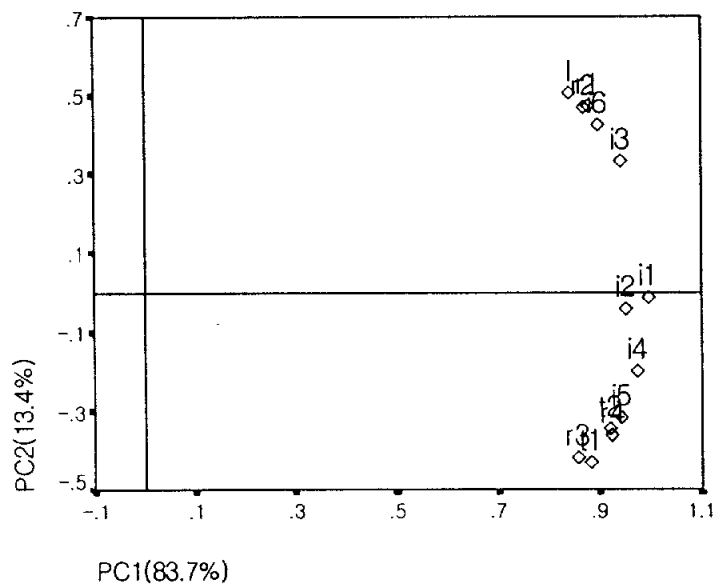
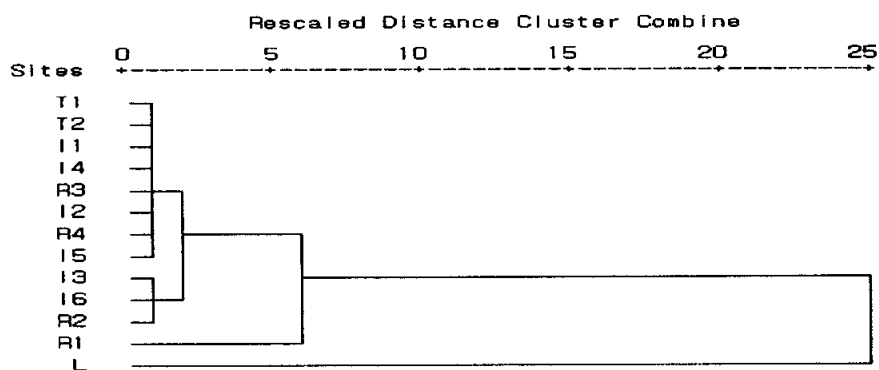


Fig. 18. Cluster dendrogram and Principle component plot of VOCs during august at 12h.

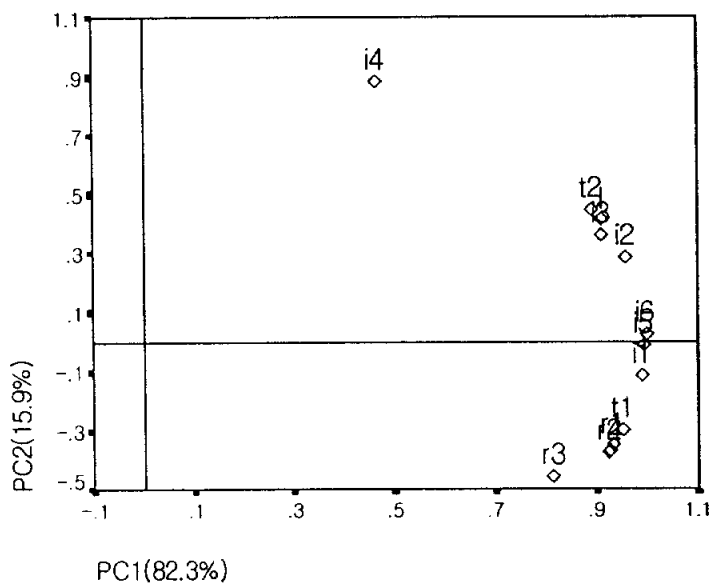
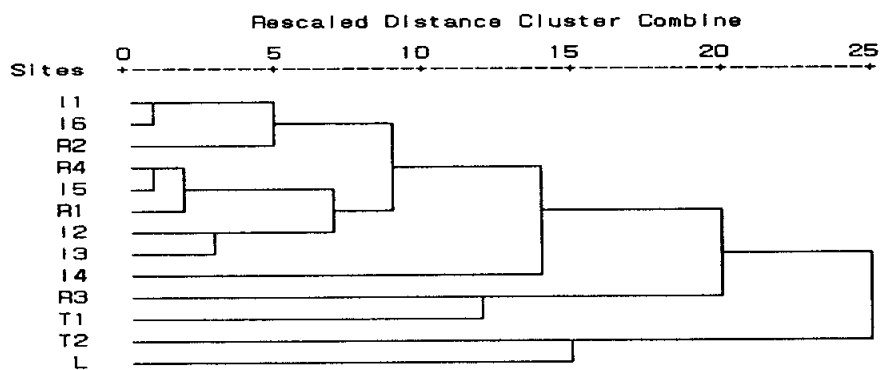


Fig. 19. Cluster dendrogram and Principle component plot of VOCs during august at 24h.

11월의 주간 12시와 야간 24시의 경우에 대한 군집분석 결과인 dendrogram과 주성분 분석 결과 loading plot을 Fig. 20과 Fig. 21에 나타내었다.

이에 대하여 11월의 주간 12시의 주성분 분석 결과는 R군 지역과 I군 지역의 몇 지점이 하나의 집단을 이루었고 군집 분석 결과도 R군 지역과 I군 지역의 몇 지점이 하나의 군집으로 나타났다.

한편, 야간 24시의 주성분 분석 결과 R군 지역과 T군 지역, I군 지역의 몇 지점 그리고 L군 지역이 하나의 집단으로 나타났고 군집분석 결과는 주성분 분석의 결과와 동일하게 나타났다.

따라서, 주간 12시에는 I군 지역이 R군 지역 등의 주변지역에 대한 발생원으로서의 기여를 할 수 있는 정도가 가장 큰 원인으로 확인되었으며, 야간 24시에는 T군 지역, I군 지역 그리고 L군 지역이 발생원으로서의 기여를 할 수 있는 것으로 확인되었다.

본 연구 결과 주요 VOCs 화학종에 대한 통계학적 측면의 주성분 및 군집 분석을 병행하여 평가한 결과 계절별, 주·야간별에 대한 발생원으로서의 기여에 있어 다소 차이는 있을 수 있지만, 특정 발생원에 의한 조사지역에서의 단일 발생원에 의한 대기 중 농도 수준을 결정할 수 있는 것이 아닌 것으로 확인되었다.

또한, 발생원에 의한 대기중 농도 수준의 기여도에 대하여 화학종의 수용체 입장의 발생원 추정과 발생원에 의한 양방향 접근의 필요성이 확인되었으며, 각각의 발생원에 의한 기여도의 평가는 발생량적 실측 평가에 의한 접근에 의하여 정량적 규명이 향후 필요할 것으로 사료된다.

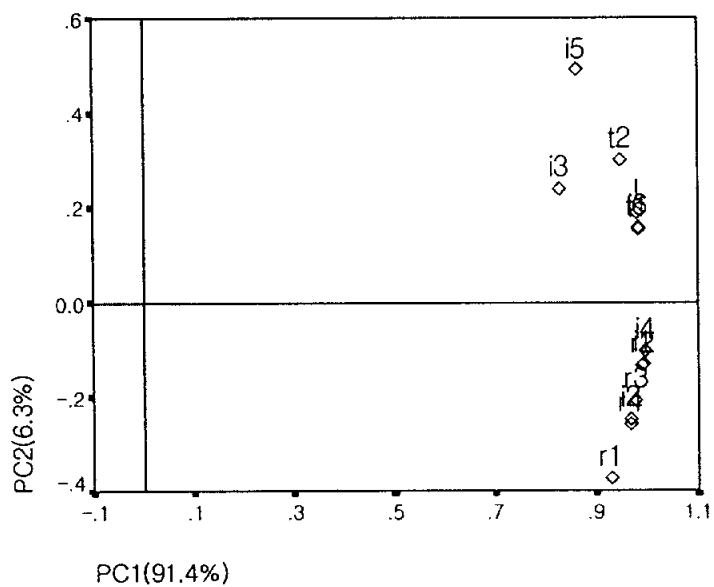
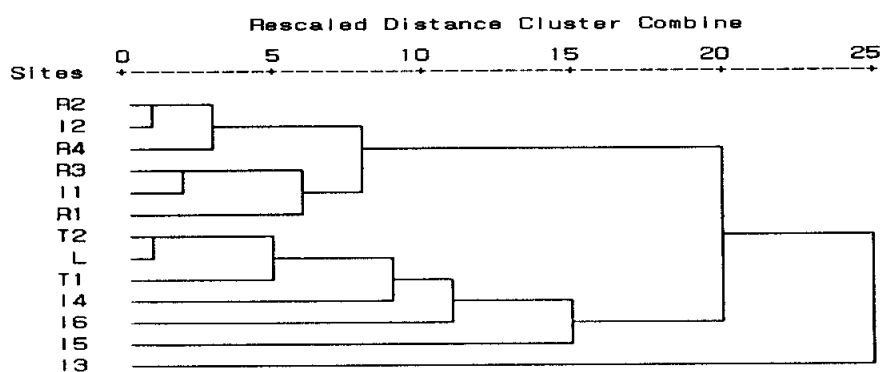


Fig. 20. Cluster dendrogram and Principle component plot of VOCs during november at 12h.

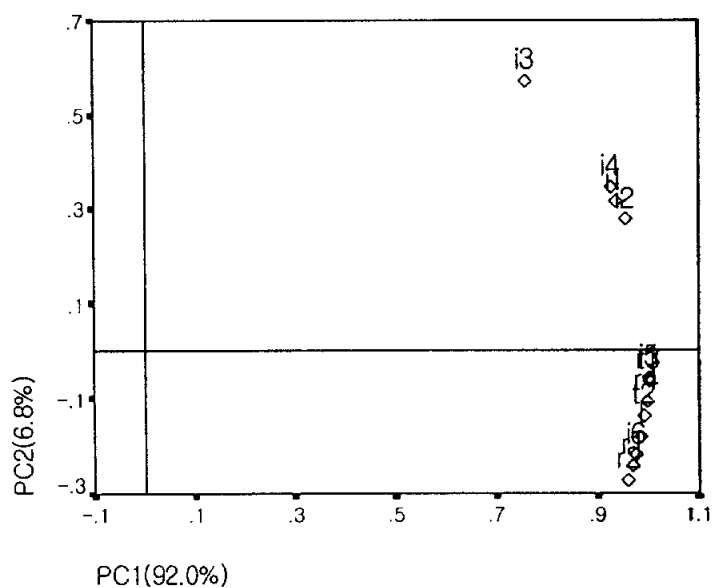
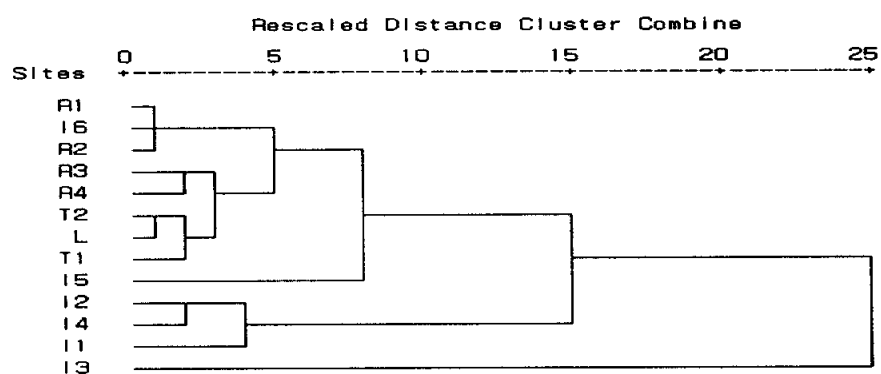


Fig. 21. Cluster dendrogram and Principle component plot of VOCs during november at 24h.

4. 결론

본 연구는 해안 인근 지역의 휘발성 유기화합물의 VOCs 농도 수준을 조사하였고, 대기 중 VOCs 농도수준의 기여에 대한 영향을 미치는 발생원 추정을 위한 통계처리 방법으로 군집 분석(Cluster analysis)과 주성분 분석법(Principle Components analysis)을 사용하였다. 이상의 연구 결과를 살펴보면 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 분석된 주요 VOCs 중 BTEX 화합물이 차지하는 비율이 95% 이상을 차지하는 것으로 나타났고 그 중에서도 특히 benzene과 toluene의 점유율이 높게 나타났다. R군 지역과 T군 지역은 benzene의 기여가 높게 나타났고 I군 지역과 L군 지역은 toluene의 기여가 높게 나타났다.

2) 본 연구 결과 주간 12시의 경우 농도 변화의 패턴이 T군 지역과 I군 지역이 유사한 경향을 나타내었고 L군 지역과 R군 지역이 농도변화의 증감양상이 유사한 경향을 나타내었으며 해안지역 대기 중 VOCs 농도수준 영향에 대한 발생원으로서의 기여가 L군 지역의 영향을 많이 받고 있는 가능성이 확인되었다.

한편, 야간 24시의 경우 R군 지역과 I군 지역 및 T군 지역을 비롯한 L군 지역 모두 농도 변화의 패턴이 유사하게 나타남과 동시에 I군 지역의 농도수준이 가장 높은 것으로 나타나 야간의 R군 지역의 농도 수준에 미칠 수 있는 기여가 가장 클 것으로 나타났다.

3) 본 연구기간에 있어 조사 시기별 풍향과 풍속등의 기상학적 요소와 관련하여 고찰해보면, 5월에는 주풍이 남서풍으로 R군 지역의 남서쪽에 위치하는 T군 지역의 오염물질이 R군 지역에 영향을 미칠 기여가 다소 큰 것으로 추정되었고, 8월과

11월의 주풍은 남동풍으로 L군 지역이 R군 지역의 남동쪽에 위치함으로서 L군 지역의 오염물질이 R군 지역에 영향을 미칠 가능성이 다소 클 것으로 추정되었다.

4) 각 항목들간의 상관관계를 살펴본 결과 주간 12시에는 *m,p*-xylene과 *o*-xylene의 상관계수 $R=0.9778$ 로 가장 높게 나타났으며, 야간 24시에는 *m,p*-xylene과 *o*-xylene $R=0.9942$ 로 가장 높게 나타났다. 각 화학종의 POCP 상관계수를 적용하여 광화학에 미칠 수 있는 기여도를 산출한 결과 POCP가 120으로 가장 높은 1,3,5-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene이 21.52%로 가장 높은 기여도를 가질 수 있는 것으로 확인되었다.

5) 발생원에 대한 추정의 확인을 위하여 고정 발생원과 이동 발생원에서 VOC를 채취 분석한 결과 고정 발생원에서는 toluene이 총 농도의 80% 이상을 차지하였고 이동 발생원에서는 benzene과 toluene이 총 농도의 90% 이상을 차지하는 것으로 나타났다.

6) 영향을 미치는 발생원을 추정하기 위하여 주성분 분석 및 군집 분석 등의 다변량 통계처리 분석 결과에 의하면 주간 12시와 야간 24시에 T군 지역과 I군 지역의 경우는 R군 지역 등의 주변지역에 영향을 미치는 발생원으로 확인되었고 L군 지역의 경우는 8월 주간 12시와 11월 야간 24시에 R군 지역 등의 주변지역에 영향을 미치는 발생원으로 확인되었다.

따라서 해안 인근지역의 대기 중 VOCs 농도 기여에 영향을 주는 발생원은 특정한 하나의 발생원으로 규정하기 어렵고 모든 발생원이 R군 지역에 영향을 미칠 수 있는 가능성을 가지고 있다는 것을 나타내었다. 성분분석, 함량정도, 통계 분석의 종합적 결과 분석에 따르면, 그 영향의 정도는 주간의 경우 I군 지역과 L군 지역의

기여가 큰 것으로 확인되었으며 야간의 경우는 화학종의 농도수준에 대하여 I군 지역의 영향이 가장 클 것으로 추정되었지만 향후 장기간의 측정으로 자료의 충분한 확보가 이루어져야 그 영향 정도의 규명이 명확해져 불확실성을 최소화 할 수 있을 것으로 본 연구 결과 확인되어 향후 종합적 평가의 필요성이 있는 것으로 판단된다.

참고문헌

- 환경부, 1997: 휘발성유기화합물질 규제대상 설정 및 관리방안에 관한 연구
- 환경부, 1997: 환경위해성 평가 및 관리 기술
- 이규용, 1999: 대기환경규제지역 휘발성유기화합물질 배출시설 규제 업무 편람, pp.3-10, 환경부
- 김미경, 박연신, 정용, 2000: VOCs 측정 및 VOCs가 인체에 미치는 영향에 관한 연구-우리나라 6개 대도시 수도수 중 THMs 분석, 한국분석과학회지, 13(1), 55-65.
- 김영민, 박상곤, 백성옥, 1995: 대구지역 일반실내환경 중 VOCs 농도. 대한환경 공학회지, 추계학술연구발표회 논문 초록집, 348-351
- 백성옥, 황윤정, 김영민, 황승만, 박상곤, 송희봉, 1999: 대구지역 공중이용시설의 실내 공기질 특성에 관한 연구-휘발성유기화합물질 중심으로, 대한환경 공학회지, 21(5), 869-885
- 나광삼, 김용표, 김영성, 1998: 서울 대기 중에서 $C_2 \sim C_9$ 휘발성유기화합물의 농도. 한국대기보전학회지, 14(2), 95-105
- 옥곤, 문효방, 이동인, 한영호, 1998: 도시대기 중 방향족 휘발성유기화합물의 농도 변화와 상관성에 관한 연구. 한국환경분석학회지, 1(1), 41-50
- 백성옥, 김기현, 송동현, 1998: 대기 중 휘발성 유기화합물의 정의와 환경학적 중요성. 한국대기보전학회, 1, 1-7
- 백성옥, 김성렬, 김배갑, 2002: 도시 대기 중 휘발성 유기화합물의 농도변동 및 영향인자, 대기환경공학회지, 24(8), 1391~1404
- 윤중섭, 어수미, 김광진, 김민영, 신재영, 2000: 서울시 대기 중 휘발성 유기화합물 농도에 관한 연구, 2(4), 267~273

- 장영화, 2002: 대기 중 휘발성 유기화합물(VOCs)의 특성에 관한 연구, 부경대학교
교육학석사 학위논문
- G. Ok et al., 2002: Monitoring of air pollution by polychlorinated dibenzo-*p*-
-dioxins and polychlorinated dibenzofurans of pine needles in Korea,
Chemosphere, 46, 1351-1357
- Brodzinsky, R. and H.B. Singh, 1983: Volatile organic chemicals in the
atmosphere: An assessment of available data, *Environmental science
research laboratory*, U.S EPA, EPA-600/3-83-027(a)
- Hisham, M.W., and D. Grosjean, 1991: Methylchloroform and Tetrachloroethylene
in southern california, 1987-1990, *Environmental Science and Technology*,
25(11), 1930-1936
- Hodgson, A. T., K. Garbesi, R.G. Sextro and J.M. Daisey, 1992: Soil-gas
contamination and entry of volatile organic compounds into a house
near a landfill, *J. Air waste Manage. Assoc.* 277-283
- Jo, W.K., C. P. Weisel, and P. J. Lioy, 1990a: Chloroform exposure and the
health risk and body burden from showering with chlorinated tap water,
Risk Analysis, 10, 581-585
- Jo, W.K., C. P. Weisel, and P. J. Lioy, 1990b: Routes of chloroform
exposure and body burden from showering with chlorinated tap
water, *Risk Analysis*, 10, 575-580
- Levin, A., D. B. Fratt, A. Leonard, R. J. F. Bruins, and L. Fradkin, 1991:
Comparative analysis of health risk assessment for municipal waste
combustors, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 41, 20-31
- Lioy, P.J., and J. M. Daisey, 1986: Airborne toxic elements and organic
substances, *Environmental Science and Technology*, 20(1), 8-14

- Summerhays, J., 1991: Evaluation of risks from urban air pollutants in the southeast Chicago area, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 41, 844-850.
- Shah, J. J., and H. B. Singh, 1988: Distribution of volatile organic chemicals in outdoor and indoor air , *Environmental Science and Technology*, 22(20), 1381-1388
- Norback D., G. Wieslander, and C. Edling, 1995: Occupational exposure to volatile organic compounds(VOCs), and other air pollutants from the indoor application of water-based paints, *The Annals of Occupational Hygiene*, 39(6), 783-794
- Gee, I.L., C.J. Sollars, 1998: Ambient air levels of volatile organic compounds in latin american and asian cities, *Chemosphere*, 36(11), 2497-2509
- Rappengluck B., and P. Fabian, 1999: Nonmethane hydrocarbons(NMHC) in the greater munich area/germany, *Atmospheric Environment*, 33, 3843-3857.
- Henry, R. C. and Hidy, G. M., 1982: Mult variate analysis of particulate sulfate and other air quality variables by principal components-II Salt lake city, Utah and St. louis, Missouri, *Atmospheric Environment*, 16(5), 929-943.
- Brian D. Eitzer, 1995: Emission of volatile organic chemicals from municipal solid waste composting facilities, *Environmental Science and Technology*, 29(4), 896-902
- S. Leggett, 1996: Forecast distributions of species and their atmospheric reactivities for the U.K. VOC emission inventory, *Atmospheric Environment*, 30(2), 215-226

감사의 글

이 논문이 나오기까지 항상 아낌없이 보살펴 주시고 많은 가르침으로 이끌어주신 한영호 교수님께 정말 감사 드립니다. 교수님과의 만남을 감사히 생각하며, 앞으로의 길에 좋은 밑거름이 되리라 생각합니다.

또, 깊은 관심과 학문의 길로 인도하여 주신 옥곤 교수님, 이동인 교수님, 김영섭 교수님, 변희룡 교수님, 정형빈 교수님, 오재호 교수님 그리고 정용현 교수님께도 감사의 말씀을 전합니다.

논문에 있어 많은 도움을 준 성용 선배와 지훈 선배 그리고 옥곤 교수님 실험실의 선배님들과 동기, 후배들에게도 감사의 마음을 전합니다.

함께 생활하면서 기쁜 일은 함께 기뻐해주고, 힘들고 지친 때면 격려해주고 이해해 준 동기 미정아, 민정아, 향미 그리고 종민 선배에게도 이 자리를 빌어서 감사의 마음을 전합니다.

바쁘다는 핑계로 제대로 연락도 못한 이 친구를 따뜻하게 대해 준 성미, 미나, 미영, 문주, 경희, 은영, 정은, 병건이를 비롯한 친구들과 동기 은경, 현경, 미영이게도 감사의 마음을 전합니다.

마지막으로 지금껏 공부하는 동안 믿고 지켜봐 주신 부모님과 착한 동생 정환이에게도 감사의 마음을 전합니다. 그리고 많은 도움을 주신 큰아버지와 큰어머니께도 감사의 뜻을 전합니다.