

광투과 방식을 응용한 서울시 반포지역의 VOC 농도분포 특성에 대한 연구

오상인 · 김민영¹ · 김기현*

세종대학교 지구과학과, ¹서울시 보건환경연구원

Studies of VOC Distribution Characteristics from Ban Po Area Using Optical Open-path Methods

Sang-In Oh, Min-Young Kim and Ki-Hyun Kim*

Dept. of Earth Sciences, Sejong University,
Kun Ja Dong, Seoul

¹Seoul Metropolitan Research Institute of Public Health and Environment,
Yang Jae Dong, Seoul

The concentrations of major VOC species which include benzene, toluene, and xylenes were measured from Ban Po district of Seoul using open-path DOAS technique for a period covering June 1999 through August 2000. According to our study, the concentrations of those species were measured to be 4.27 ± 1.82 (benzene), 10.92 ± 9.43 (toluene), 1.88 ± 1.70 (m-xylene), 1.66 ± 0.89 (p-xylene), and 5.70 ± 1.71 ppb (o-xylene). Comparison of data distribution indicates that toluene is the most dominant specie, amounting to 40 % of all VOCs. If the data are examined over varying time scale, notable differences were apparent for such species as toluene, m-, and p-xylene over diurnal scale. Inspection of seasonal patterns showed that the occurrences of peak concentration differ greatly among different species. Results of statistical analysis confirmed that the pattern of concentration change are quite compatible among VOC species rather than those of external conditions like meteorological parameters.

Key words: DOAS, open path, VOCs, gaseous pollutant, distribution, temporal

1. 서 론

휘발성유기화합물질 (Volatile Organic Compounds: 이하 VOCs)은 여타 주요 오염물질과 마찬가지로 다양한 형태로 대기환경에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 특히 이들은 광화학스모그의 원인물질로써 대류권내 오존발생의 촉매역할을 통해, 지역적·광역적·전지구적 규모로 대기환경의 변화를 유도한다는 것은 잘 알려진 사실이다.²⁾ 뿐만 아니라 지구온난화, 성층권 오존층 파괴의 원인물질, 악취 및 발암성을 지닌 유해물질로써 대기질 관리의 중요한 주제로 부각되고 있다. 따라서 세계 주요 국가들에서는 VOC 감축을 대기질 관리를 위

한 주요 정책적 목표로서까지 삼고있는 실정이다.^{3,4)}

VOC의 종류는 일반탄화수소에서부터 염소계 탄화수소류까지 다양하게 분류된다.³⁾ VOC의 배출오염원은 주로 인위적 배출원 (anthropogenic sources)과 자연적 배출원 (natural sources)으로 구분하는 것이 가능하다. 자연적인 배출원도 VOCs의 배출에 상당 규모로 기여하는 것으로 알려져 있으나, 국내의 경우 자료부족 등의 이유로 인해 아직까지 인위적인 배출원을 중심으로 관리대상을 선정하고 규제하는 실정이다. 인위적인 VOCs의 배출원은 종류와 크기가 매우 다양하며, SO_x, NO_x 등의 일반적인 오염물질과 달리 간헐적인 누출 (fugitive emission)과 같이 불특정배출도 중요한 관리

*Corresponding author

대상으로 간주된다. 따라서 이들에 대한 적절한 관리를 위해서는 여러 가지 제약요소를 극복하는 것이 필요하다. 특히 대류권의 오존오염을 저감하기 위해서는 질소산화물과 함께 VOC에 대한 배출저감 기술개발이 불가피한데, 특히 이에 대한 목적을 달성하기 위해서는 VOC의 절대적 농도는 물론 NO_x 와 대기중의 농도비율, 지역 및 기상특성 등에 대한 전반적인 이해가 수반되어야 할 것이다.

다양한 배출원에서 발생하는 다양한 종류의 VOCs에 대한 농도분포를 파악하기 위한 VOC의 채취와 분석은 높은 수준의 측정기술을 요한다.³⁾ On-line GC를 이용한 자동 측정시스템이 하나의 대안으로 떠오르기는 하지만, 아직까지 이러한 시스템의 관리와 운영에는 많은 기술축적이 요구되고 있다. Open-path 방식의 DOAS (Different Optical Absorption Spectroscopy) system의 도입은 여러 관점에서 그 가능성을 인정받고 있다. 본연구진은 앞서 서울시 반포동에서 DOAS system과 기존측정방식을 동시에 가동하여, 기준성 가스상 오염물질 (SO_2 , NO_2 , O_3)의 측정방식에 대한 비교분석을 실시한 바 있다.⁵⁾ 본연구에서는 DOAS를 이용하여 관측한 5가지 VOC성분 (benzene, toluene, m-xylene, p-xylene, o-xylene)을 주 연구 대상으로 설정하여 농도 분포특성을 파악하고, 시간적 규모의 농도변화에 대한 추세분석과 측정대상물질간의 상호 비교분석을 수행하였다.

2. 연구방법

본 연구의 측정지점은 서울시가 관리 운영하는 서울시 반포동의 대기오염 측정망에 위치 한다. 본 측정점을 중심으로, 1999년 6월부터 2000년 8월까지 총 14개월에 가까운 기간동안 측정을 수행하였다. 본 연구에서는 DOAS system을 이용하여, benzene, toluene 및 3가지 xylene류(m-xylene, p-xylene, o-xylene)를 포함하는 5가지 VOC항목과 SO_2 , NO_2 , O_3 의 3가지 기준성 가스상 오염물질의 농도를 1시간 단위로 측정하였다. 그리고 기존 대기오염 관리망의 일상적인 측정방식을 이용하여 대기 오염물질 (PM_{10} , NO , NO_x , CH_4 , NMHC, THC, CO)과 기상요소 (일사량, 습도, 풍향, 풍속, 기온)에 대한 동일한 시간대의 관측을 수행하였다. 측정에 활용된 DOAS system은 Sweden Opsis사가 제작한 광송신기 (EM150)·광수신기 (RM150)가 결합된 송수신시스템 (ER150)과 이로부터 확보된

spectrum을 분석할 수 있는 광분석시스템(AR500)이 연계된 모델이다. 기기의 RM150와 AR500은 주변 도로변에서 떨어진 반포동의 아파트 밀집지역 내에 위치한 반포동사무소의 옥상에 설치하였다. 이로부터 500여 미터 거리에 광원 EM150을 설치하여 이 거리상의 open-path에서 VOC항목들에 대한 농도측정을 수행하였다. 아울러 비교 자료로써 활용되는 SO_2 등의 대기질 오염물질의 농도측정은 키모토사가 제작한 MCSAM-2를 위시한 in situ monitoring system을 활용하였다. (DOAS system의 분석방식 및 QA/QC와 관련된 내용은 앞서 발표한 논문에서 자세히 소개한 바 있다 (김기현 과 김민형, 2000).)

본 연구에서는 새로운 측정방식을 이용하여 산출한 VOC data를 분석하고, 이를 통해 여러 가지 VOC 성분간의 관계를 조명하고자 하였다. 현재 우리 나라에서 일반적으로 수행되는 휘발성 유기화합물의 시료채취와 분석방식으로는 Canister와 같은 적정용기를 이용하는 직접채취, 흡착튜브를 이용하는 Active Sampling 방법 등이 있다. 이를 통해 VOC가 함유된 공기시료를 저온 농축과 탈착과정을 거쳐 GC 또는 GC/MS 내에 주입하여, 분석 화학적 방법으로 분석하는 방식이 주로 활용되었다.⁶⁾ 반면에 DOAS system의 경우, 실제로 VOC를 함유한 공기시료의 채취와 이동·운반 과정 등이 생략되므로, 기존방식이 지닌 연속적 장기채취의 제한성, 시료의 안정성과 손실의 문제 등을 최소화한다는 장점이 있다. 반면 가시도에 영향을 미칠 수 있는 기상요인의 변화 등에 따라 기기의 검출능이 민감하게 제약 받을 수 있다는 점은 아직까지 이와 같은 광투과 시스템이 지닌 가장 큰 제한성이라고 할 수 있다. 그리고 본 연구의 주 대상이 되는 방향족 VOC성분의 경우, 250-290 nm의 광과장대에 집중하기 때문에 산소, 오존, 이산화황과 같은 성분에 간섭받기 쉽다. 아직까지 이러한 기술적인 제약에 따른 문제와 분석화학적인 검정 등에서 취약한 문제점 등이 따른다. 향후 연구에서 이러한 기술적인 문제나 분석화학적인 문제 등에 추후 보완이 따라야 할 것이다. 그렇지만 본 연구에서는 이들 물질의 거동을 연속적으로 장기간에 걸쳐 분석한 자료를 활용하여, 이들의 환경화학적 특성을 파악하고자 하였다. 본 연구에서는 실제로 DOAS system의 활용을 통해 산출된 대기중 VOCs의 농도 자료를 이용하여 농도의 분포특성과 시간적 변화경향을 파악하기 위한 세부적인 분석을 수행하였다. 그리고, 이에 수반되는 비교 관측 대상물질들과의 비교분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전체 자료의 분포특성

서울시 반포지역을 중심으로 총 14개월의 연구기간 동안, 매 시간 단위로 관측한 모든 항목에 대한 요약 통계자료가 Table 1과 2에 나누어 제시되었다. Table 1에는 본 연구의 주 관심 대상물질로써, DOAS를 이용하여 측정된 5가지 VOC항목과 아울러 이들 농도자료

로부터 산출된 상호 ratios 등, 총 10가지 항목에 대한 요약 통계자료를 제시하였다. Table 2에는 DOAS로 관측된 SO₂, NO₂, O₃ 그리고 반포 관측망내에 설치된 기존 계측장비들을 이용하여 관측한 7가지 오염물질 항목과 기상요소에 대한 요약 통계자료를 제시하였다. 양 시스템으로 측정된 항목의 개수를 비교하면, DOAS로 관측한 자료의 수가 기존 장비로 관측한 자료수보다 상대적으로 적은 것을 알 수 있다. 이는 측정기간 중 실

Table 1. A statistical summary of VOC concentrations and related ratios measured from the Banpo station during the whole study period (Jun. 1999~Aug. 2000).

	(A) concentrations*					(B) Concentration ratios**			
	ben	tol	o-xy	m-xy	p-xy	TL/BZ	TL/OX	MX/PX	TL/BTX
Mean	4.27	10.92	5.70	1.88	1.66	2.66	2.71	2.76	0.40
Median	4.30	8.05	5.59	1.70	1.82	2.22	1.44	0.79	0.40
SD	1.82	9.43	1.71	1.57	0.89	2.48	6.48	5.90	0.16
Min	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00
Max	22.1	158.7	24.9	76.8	30.0	69.1	313	79.6	0.8
N	8429	8553	8561	6915	8010	8320	8533	6224	8551
Cl (90%)	0.03	0.17	0.03	0.03	0.02	0.04	0.12	0.12	0.00

*All concentrations in **ppb** unit

**Symbols for VOC species including BZ and TL denote benzene and toluene; OX, MX and PX denote o-, m-, and p-xylene, respectively; BTX denote benzene, toluene and xylene.

Table 2. A statistical summary of pollutants concentrations and meteorological parameters measured concurrently from the Banpo station during the whole study period (Jun. 1999~Aug. 2000).

(A) Pollutants	SO ₂	NO ₂	O ₃	PM10	NO	NO _x	CH ₄	NMHC	THC	CO
	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(/m ³)	(ppb)	(ppb)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
Mean	5.03	48.5	27.2	53.8	37.0	76.2	2.02	0.26	2.28	0.67
Median	4.06	45.4	22.4	44.0	17.0	56.0	1.94	0.20	2.14	0.50
SD	4.02	23.6	17.7	37.6	51.1	63.4	0.32	0.24	0.50	0.53
Min	0.11	3.45	3.13	1.00	1.00	7.00	0.02	0.00	0.02	0.00
Max	32.7	147	123	532	470	575	8.23	3.78	9.85	4.10
N	8248	8179	7332	10080	9898	9898	9892	9892	9892	10000
Cl (90%)	0.07	0.43	0.34	0.62	0.84	1.05	0.53	0.40	0.83	0.09

(B) Meteorological parameters

	UV	RH	WS	TEMP
	(MJ/m ²)	(%)	(m/s)	(°C)
Mean	40.9	67.7	1.48	15.6
Median	4.00	70.0	1.30	17.3
SD	68.3	19.4	0.85	10.6
Min	0.00	0.00	0.00	-8.60
Max	656	99.0	6.70	34.7
N	10016	10240	10234	10213
Cl (90%)	1.12	0.32	0.01	0.17

제 99년 7, 8, 10월 중에 발생한 호우현상때 DOAS의 작동이 일시 중단된 적이 있고, 최초 설치 이후 2000년 3월경 실시된 교정에 따른 자료유실의 결과를 어느 정도 반영한다.

전체 기간동안에 VOC 성분들의 농도대 분포특성을 확인하기 위한 빈도분포 분석결과는 다음과 같다. Fig. 1에 제시된 빈도분포에 의하면, m-, p-xylene이 1-3 ppb에서 최빈값이 일치하여 VOC중 가장 저농도에 분포하는 것으로 나타났다. 나머지 benzene과 o-xylene은 모두 3-5 ppb의 농도대에서 최고빈도가 발현한다는 것을 확인할 수 있다. 그리고 일반적으로 BTEX류 중 가장 높은 농도를 보이는 것으로 알려진 toluene이 5-7 ppb 영역에서 최빈값을 기록하였다. 이러한 사실은 Table 1의 통계량에서 뚜렷하게 확인이 된다. 가장 고농도인 toluene은 10 ppb를 초과하고, benzene과 o-xylene은 그 절반 수준인 5 ppb대를, 그리고 가장 낮은 농도를 보이는 m-, p-xylene은 2 ppb에 못 미치는 수준을 유지한다. Fig. 1에서 주목할 사실은 15 ppb 이상의 농도대를 기록하는 toluene이 전체 toluene 관측 개수의 약 22% (1871개)를 차지하며, 평균농도의 상승을 이끌어 냈다는 것이다. 이러한 관측결과는 VOC ratios (Table 1b)에서도 확인할 수 있는데, 전체 VOC의 농도합 (BTX)에 대비한 toluene의 비중이 40%에 이르는 것으로 나타났다. 그리고 benzene이나 o-xylene에 대비한 비중은 2.7에 가까운 수준을 유지한다.

3.2. 단주기 분포 특성

과거의 연구결과들에 따르면 BTX류들은 시간적 규모에 따라 여러 가지 다양한 농도분포특성을 취할 수

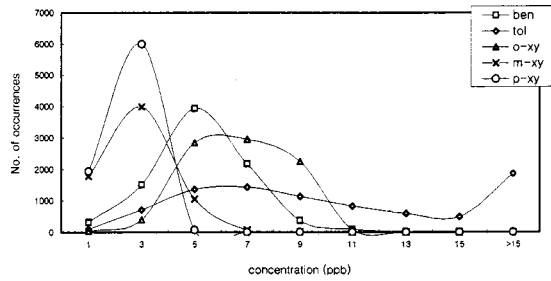


Fig. 1. A plot of frequency distribution for all VOC species determined during the whole study periods (Jun. 1999~Aug. 2000). Notations for symbols are identical to Table 1.

있다는 것을 보여준 바 있다 (김조천과 김기현, 2000). 이러한 특성들을 확인하기 위한 우선적인 방편으로, 본 연구에서 관측된 자료를 주야간대로 구분하여 비교 분석하였다. 시간적 규모에 따라 주야간을 기준으로 자료를 구분한 것과 24시간을 기준으로 각 시간대로 구분한 자료를 단주기 농도분포의 특성을 파악하는데 사용하였다. Table 3에는 주야간으로 구분한 자료의 요약 통계결과를 제시하였다. 자료의 구분은 월별, 혹은 계절별 주야간의 시간대가 일정하지 않으므로 일률적으로 일사량 (UV)을 기준으로 하여 주간 (UV>2 MJ/m²)과 야간 (UV≤2)으로 구분하였다. VOC항목의 주야별 농도차이에 대한 유의성을 통계적으로 분석한 결과 (z-test 등을 통해), toluene, p-xylene과 m-xylene이 주야간의 data group간에 99%이상의 유의수준에서 농도차이가 있는 것으로 나타났다. 이러한 전체화에 주야간의 농도 분포특성을 살펴보았을 때, toluene과 m-xylene은 주간에 비해 야간의 평균농도가 다소 높게 나

Table 3. A statistical summary of diurnally divided VOC data sets (Jun. 1999~Aug. 2000).*

	ben**	tol	o-xy	m-xy	p-xy	TL/BZ	TL/OX	MX/PX	TL/BTX
Day									
Mean	4.27	10.5	5.71	1.81	1.70	2.55	2.45	2.47	0.40
SD	1.73	8.36	1.61	1.68	0.95	2.06	4.73	5.31	0.15
N	4466	4509	4513	3570	4289	4430	4501	3279	4509
Night									
Mean	4.29	11.6	5.71	1.95	1.59	2.84	3.07	3.01	0.41
SD	1.95	10.6	1.82	1.46	0.80	2.95	8.19	6.51	0.17
N	3694	3781	3780	3083	3527	3628	3772	2761	3781
Z	-0.64	-5.45	0.10	-3.71	5.31	-5.07	-4.12	-3.49	-3.07
P	0.53	0.00	0.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

*All concentrations in ppb unit

**Notations for symbols are identical to those used in Table 1.

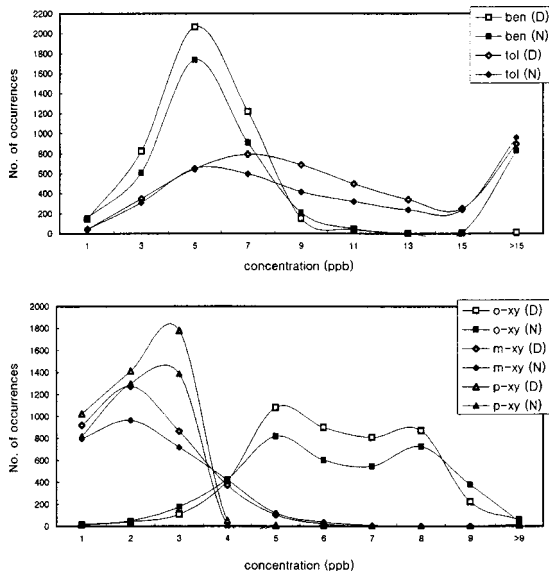


Fig. 2. A plot of frequency distribution for diurnally divided VOC data groups. Symbols D and N denote day and night, respectively.

타났다. 반면 p-xylene의 경우는 주간의 평균농도가 더 높다고 말할 수 있다. 그러나 이러한 주야간의 농도차이는 10% 이내로써 미미한 수준으로 나타났다. 이러한 이유를 빈도분포를 통해 확인한 결과, 모든 BTX항목에 대해서 최빈값이 나타나는 주야간의 농도분포가 거의 일치함을 관찰할 수 있다(Fig. 2). 따라서 구체적인 주야간의 농도분포 특성을 확인하기 위해서는 24시간의 규모로 진행되는 경향성의 파악이 필요하다. Fig. 3에서는 모든 VOC항목의 일주기 농도 경향을 1시간 단위로 비교해 보았다. 각 항목의 시간에 따른 농도변화 폭을 전체적으로 살펴 보았을 때, toluene이 다른 물질에 비해 변화 폭이 큰 것으로 나타났으며, 이는 고농도의 분포특성과 더불어 주야간의 농도분포 차이가 크게 나타나는데 따른 것으로 사료된다. 실제로 각 항목별로 보다 세밀한 시간 단위의 추세분석을 위해 임의적으로 오전 1시를 기준시점으로 설정하여 개별성분 농도를 표준화(normalization)한 결과는 다음과 같다. 먼저, 주야간의 농도분포 차이가 뚜렷한 것으로 밝혀졌던 toluene, m-xylene과 p-xylene 3가지 항목의 경우, (실제로 benzene과 o-xylene보다) 농도변화의 폭이 상대적으로 큰 것으로 나타났다. 모든 항목을 주야간의 특성별로 살펴보면, o-xylene과 p-xylene이 주고야저(晝高夜低)의 특성을, toluene과 m-xylene은 주저야고(晝低夜高)의 특성을 갖는 것으로 분류할 수 있었다. 반면 benzene은

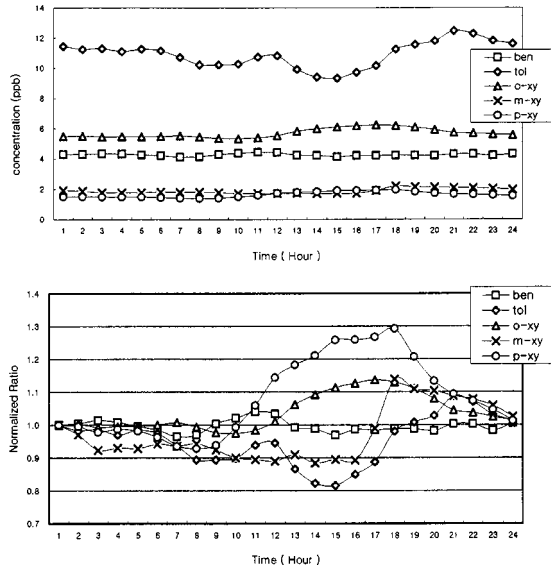


Fig. 3. Comparison of temporal variabilities of each VOC species over diurnal scale: (a) upper: absolute concentrations and (b) lower: normalized to data sets of 1 AM.

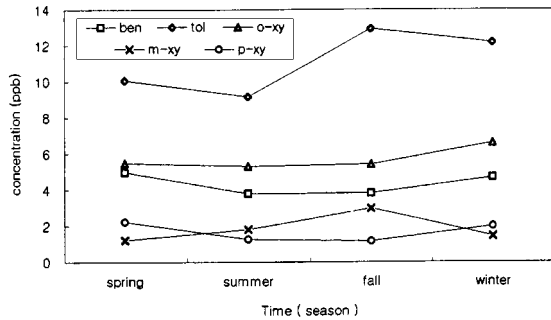


Fig. 4. Comparison of seasonal mean concentrations of each VOC species determined during the whole study period.

일주기를 기준으로 한 농도분포가 거의 일정한 것으로 나타났다. Fig. 4에는 VOC항목의 상호간에 발견되는 ratios를 이용한 일주기 추세분석의 결과를 제시하였다. 주저야고의 추세는 toluene에 대비한 여타 성분들의 비에서는 물론 m-xylene 대 p-xylene의 비에서도 뚜렷하게 유지되었다.

Table 4에 분류된 계절별 자료군을 이용하여 각 성분의 24시간 주기의 분포특성을 비교해 보았다. Benzene과 toluene의 경우, 겨울과 가을의 평균농도가 시간의 흐름에 따라 대칭적인 분포를 띠고 있다. 특이한 사실은 앞의 전체자료에 대한 분석에서 benzene은 특별히 주야간에 차이가 약하고, toluene은 주저야고의 경향이

Table 4. A statistical summary of seasonally divided VOC data sets (Jun. 1999~Aug. 2000).*

	spring	summer	fall	winter
	Mean \pm SD (N)	Mean \pm SD (N)	Mean \pm SD (N)	Mean \pm SD (N)
ben**	4.99 \pm 1.11 (1718)	3.79 \pm 1.79 (2699)	3.82 \pm 2.01 (1866)	4.69 \pm 1.87 (2146)
tol	10.08 \pm 8.00 (1718)	9.18 \pm 6.84 (2843)	12.93 \pm 11.51 (1846)	12.17 \pm 10.84 (2146)
o-xy	5.50 \pm 1.30 (1718)	5.33 \pm 1.65 (2842)	5.42 \pm 1.85 (1857)	6.60 \pm 1.65 (2144)
m-xy	1.24 \pm 0.79 (1703)	1.82 \pm 1.14 (1380)	2.97 \pm 2.27 (1866)	1.43 \pm 0.82 (1966)
p-xy	2.2 \pm 40.45 (1718)	1.26 \pm 0.81 (2679)	1.16 \pm 1.20 (1468)	1.99 \pm 0.48 (2145)
TL/BZ	1.90 \pm 1.05 (1718)	3.01 \pm 3.85 (2611)	3.11 \pm 1.62 (1845)	2.44 \pm 1.33 (2146)
TL/OX	2.16 \pm 2.33 (1718)	2.41 \pm 6.13 (2842)	3.62 \pm 9.18 (1833)	2.75 \pm 6.34 (2140)
MX/PX	0.55 \pm 0.35 (1703)	5.57 \pm 8.69 (1119)	5.78 \pm 7.95 (1441)	0.84 \pm 1.33 (1961)
TL/NMHC	0.07 \pm 0.06 (1623)	0.07 \pm 0.09 (2755)	0.04 \pm 0.04 (1787)	0.06 \pm 0.03 (1971)
TL/BTX	0.38 \pm 0.15 (1718)	0.41 \pm 0.15 (2843)	0.43 \pm 0.18 (1844)	0.40 \pm 0.17 (2146)

*All concentrations in **ppb** unit

**Notations for symbols are identical to those used in Table 1.

강했다는 점을 유의해 볼 필요가 있다. 실제 이들 자료를 계절별로 분류하였을 때는 전체 자료의 경향성에서 나타난 점이 덧붙여 겨울철 기간에는 모두 뚜렷하게 주고야저의 경향을 취하며 가장 고농도를 유지한다는 점이 확인되었다. Toluene의 계절별 일주기 농도변화의 폭은 가을철의 주야간 변화에서 가장 크게 나타났다. 겨울철의 고농도는 o-xylene에서 뚜렷하게 유지되지만, m-xylene과 p-xylene에서는 그러한 경향이 약해진다. 시간적 인자를 기준으로 나타나는 이러한 현상들의 원인을 뚜렷하게 설명하기는 쉽지 않지만, 이들은 주로 발생과 소멸에 이르게 하는 작용들이 환경적 요인과 복잡하게 교감하는데 따른 결과로 보인다.

이와 같은 주야간별(혹은 계절별 주야간) VOC의 농도분포에 관한 연구결과, 과거에 Rappengluck 등⁷⁾이 독일의 뮌헨지역을 중심으로 on-line GC를 이용한 BTEX의 주야간별 분포현황을 비교한 결과와 좋은 대조를 이룬다. 이들은 뮌헨의 도심과 부도심, 그리고 도심 외각 지역으로 구분하여 각각 여름과 가을(1993), 봄(1994)의 4대 성분 농도를 연속적으로 채취, 분석하였다. 이들의 도심지역 측정지점의 하나인 UMW (Umweltschutzreferat)의 관측자료를 비교 분석에 사용하였다. 그 결과, 이 지역의 toluene은 모든 계절에서 일주기 농도 분포 경향이 6-8 시와 18-21 시 사이에서 고농현상을 보이며, 구조적으로는 야간 시간대인 6시 이전과 주간 시간대인 10-16시 사이에서 비슷한 수준의 저농현상이 나타났다. 계절별로는 여름(중앙값 5.7 ppb), 봄(4.6), 가을(4.1)의 고농도 순서로 분포하며, 이는 반포 지역의 가을(평균값 12.9 ppb), 겨울(12.2), 봄(10.1), 여름(9.2)의 순서와 대조를 이룬다. 한편, toluene 대 benzene

의 비(TL/BZ)는 반포 지역에서 주야간에 유의한 차이가 있는 것(Table 3)으로 밝혀진 반면, UMW에서는 주야간에 걸쳐 일정한 수준의 분포를 이루고 있는 것으로 나타났다. 이는 UMW의 일주기 농도 분포에서 benzene을 비롯한 모든 VOC 항목이 toluene과 동일한 시간대에 비례적으로 증감함으로써 나타나는 현상인 것으로 사료된다. 뮌헨 지역의 비교분석에 뒤이어, 또 다른 지역의 비교 자료를 제시하는 바이다. Kourtidis 등⁸⁾은 Thessaloniki, Greece를 중심으로 DOAS system을 이용하여, 1994년 1월과 7월, 각각 한 달간 한시간 단위로 benzene과 toluene을 연속 측정하였으며, 이를 계절별(겨울과 여름) 일주기 분포특성을 비교하는데 사용하였다. 겨울철 benzene은 일주기적으로 고른 분포 형태를 띠는 반면에, toluene은 시간별 진동폭이 매우 크며 주야간을 한 주기로 대칭적 분포를 이룬다. 따라서 두 항목 모두 겨울철 주야간의 분포특성을 정의하기에는 난해한 것으로 보인다. 반면, 여름철에는 두 항목이 거의 비슷한 일주기 분포특성을 갖는 동시에, 뚜렷한 주저야간의 특성을 보이는 것으로 나타났으며, 이는 반포 지역과 유사한 결과를 보여주었다.

3.3. 계절 및 장주기 분포 특성

계절별로 구분한 data group의 평균값, 표준편차, 자료개수를 Table 4에 제시하였다. 아울러 이에 따른 계절별 분포특성을 살펴보기 위한 방법으로, 계절 규모의 평균값을 비교하였다(Fig. 4). 계절별 고농도의 발생빈도를 조사한 결과, 항목별로 다음과 같이 나타났다(benzene은 봄, o-xylene은 겨울, m-xylene은 가을, p-xylene은 봄과 가을). 이러한 계절별 고농도의 분포특성은 그림

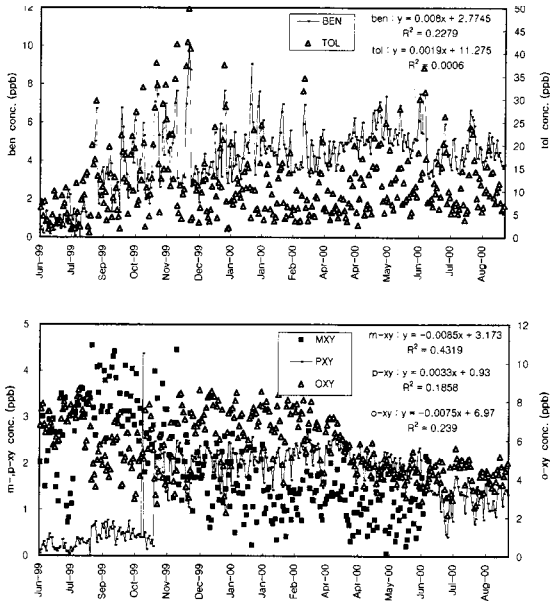


Fig. 5. Changes of daily VOC concentration through the whole measurement period (Jun. 1999~Aug. 2000). Results of linear regression analysis are also presented.

4에서 확인할 수 있다. 한편, toluene은 계절간에 일정한 최빈값 (8 ppb)을 갖는 것으로 나타나 대부분이 일정한 농도대에서 분포함을 알 수 있었다. 그러나, 가을과 겨울철 (특히 가을철 야간)에 매우 큰 농도의 발생으로 인해 이 기간의 평균 농도값을 상승시킨 것으로 보인다. 이러한 결과는 앞서 살펴본 계절별 일주기 분석결과와도 일관성 있는 것으로 나타난다.

이러한 계절요인의 작용에 기초한 농도분포의 특성을 보다 구체적으로 설명하기 위해서 전체기간동안의 일별 평균농도를 이용한 장기적 경향성을 확인해 볼 필요가 있다(Fig. 5). Benzene과 toluene은 전체기간동안 일별 평균농도의 변화가 여타 항목들 보다 매우 큰 규모의 변화를 보이며, 전체적으로 불규칙적인 양상을 띠고 있는 것으로 나타났다. 아울러 전체기간에 관측된 일별 평균농도에 기초하여, 농도분포의 장기적 경향성에 대한 확인을 위해 회귀분석을 실시하였다. Benzene과 같은 항목은 전체 기간동안 뚜렷한 증가추세를 보여 주었다(Fig. 5). 반면 m-xylene은 감소추세를 강하게 보여 주었다. 그런데 이러한 경향성은 통계적으로

Table 5. A summary of correlation analysis between VOCs and relevant parameters for both all and diurnally divided data sets.

	(a) all data					(b) daytime					(c) nighttime				
	BEN	TOL	OXY	MXY	PXY	BEN	TOL	OXY	MXY	PXY	BEN	TOL	OXY	MXY	PXY
BEN	1					1					1				
TOL	0.695*	1				0.672*	1				0.718*	1			
OXY	-0.563*	-0.448	1			-0.557*	-0.418	1			-0.583*	-0.495	1		
MXY	-0.139	0.314	0.179	1		-0.167	0.307	0.252	1		-0.098	0.338	0.109	1	
PXY	0.211	0.020	0.225	0.081	1	0.247	0.103	0.176	0.232	1	0.155	-0.079	0.296	-0.132	1
SO ₂	0.448	0.429	-0.092	-0.090	0.167	0.459	0.466	-0.131	-0.075	0.148	0.437	0.393	-0.066	-0.107	0.196
NO ₂	0.483	0.693*	-0.320	0.136	0.030	0.510*	0.732*	-0.358	0.083	0.030	0.463	0.662*	-0.293	0.190	0.039
O ₃	0.009	-0.266	0.218	-0.140	0.208	0.024	-0.235	0.265	-0.124	0.248	-0.029	-0.383	0.183	-0.204	0.142
PM10	0.305	0.338	-0.264	0.082	-0.030	0.297	0.355	-0.234	0.044	0.005	0.308	0.333	-0.304	0.142	-0.091
NO	0.459	0.666*	-0.380	0.217	-0.142	0.439	0.658*	-0.371	0.145	-0.153	0.493	0.692*	-0.398	0.293	-0.135
NO _x	0.483	0.706*	-0.390	0.217	-0.123	0.476	0.717*	-0.391	0.148	-0.131	0.503*	0.717*	-0.400	0.294	-0.117
CH ₄	0.231	0.430	-0.310	0.201	-0.225	0.190	0.425	-0.271	0.161	-0.223	0.280	0.453	-0.352	0.245	-0.234
NMHC	0.482	0.764*	-0.371	0.448	-0.053	0.469	0.788*	-0.314	0.430	0.027	0.501*	0.758*	-0.428	0.482	-0.138
THC	0.386	0.654*	-0.383	0.352	-0.172	0.361	0.673*	-0.333	0.326	-0.126	0.425	0.661*	-0.436	0.395	-0.220
CO	0.380	0.611*	-0.238	0.242	-0.172	0.354	0.600*	-0.208	0.169	-0.186	0.420	0.641*	-0.266	0.325	-0.144
UV	0.001	-0.117	-0.020	-0.087	0.091	0.009	-0.154	-0.037	-0.098	0.089	-0.109	0.078	0.255	0.194	-0.054
HUM	-0.049	0.038	-0.209	0.148	-0.365	-0.076	0.061	-0.195	0.153	-0.382	-0.019	0.008	-0.206	0.112	-0.327
WS	-0.190	-0.336	0.391	-0.127	0.211	-0.165	-0.324	0.382	-0.112	0.192	-0.236	-0.359	0.425	-0.115	0.210
TEMP	-0.173	-0.089	-0.347	0.207	-0.342	-0.211	-0.166	-0.247	0.134	-0.253	-0.135	0.003	-0.464	0.322	-0.506*
STAB	0.039	0.136	-0.016	0.057	-0.068	0.038	0.160	0.032	0.053	-0.015	0.108	0.176	-0.130	-0.028	-0.072
MHEI	-0.123	-0.209	0.209	-0.093	0.037	-0.103	-0.221	0.166	-0.104	0.008	-0.176	-0.208	0.271	-0.025	0.041

*denotes probability of no correlation <0.0001

Table 6. A summary of varimax rotated factor analysis for VOCs and relevant parameters for both all data and diurnally divided data sets.

	(a) alldata						(b) daytime						(c) nighttime					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
BEN	0.506*		0.221	-0.381	0.477	-0.396	0.372		0.796*		0.230		0.634*	0.437	-0.498	-0.111		0.148
TOL	0.726*		0.263	-0.325	0.266	0.132	0.576	0.264	0.506*			0.406	0.843*		-0.211			
O-XY	-0.345	-0.161	-0.319	0.607*		0.467	-0.190	-0.226	-0.748	-0.154	0.240	0.315	-0.485		0.692*	0.215		-0.203
M-XY	0.164		0.111			0.929*		0.152	-0.246		-0.138	0.892*	0.311	-0.620	0.270	0.155	0.141	
P-XY					0.871*	0.187	-0.120	-0.243	0.278		0.553 *	0.602*		0.748*			-0.127	-0.132
SO ₂	0.509*	-0.185	0.193		0.383	-0.281	0.518*	0.135	0.401	-0.115	0.356		0.470	0.496		-0.182	0.200	
NO ₂	0.721*	-0.246	0.227	-0.253	0.148		0.636*	0.262	0.513*	-0.177			0.761*		-0.158	-0.161	0.175	-0.379
O ₃	-0.476	0.622 *	0.143		0.212		-0.538	0.128		0.512*	0.368		-0.501	0.169	-0.218	0.249	-0.107	0.524*
PM10	0.191	0.198	0.642 *	-0.142				0.670*	0.282	0.150			0.286		-0.325		0.421	0.418
NO	0.925*				-0.116		0.892*	0.130	0.182		-0.165		0.890*		0.117	-0.153		
NO _x	0.924*		0.150	-0.141			0.852*	0.259	0.272		-0.164		0.916*			-0.148		
CH ₄	0.322	-0.182	0.758*		-0.233		0.288	0.801*		-0.116	-0.109		0.331	-0.196	-0.116	-0.159	0.776*	
NMHC	0.758*		0.386	-0.193		0.285	0.602*	0.461	0.246		-0.103	0.457	0.848*	-0.154			0.243	
THC	0.598*	-0.113	0.696*		-0.127	0.181	0.504*	0.752*	0.138		-0.124	0.235	0.640*	-0.208	-0.108	-0.148	0.644*	
CO	0.886*	-0.140	0.117		-0.168		0.871*	0.234		-0.147	-0.112		0.852*		0.271	-0.144	0.147	0.173
UV		0.835*					-0.104			0.829*			0.192	-0.146	0.712*	0.117	-0.121	0.136
HUM		-0.278	0.165	-0.259	-0.491	0.112		0.228	-0.114	-0.242	-0.574			-0.290		-0.169		0.689*
WS	-0.246	0.267	-0.212	0.591*	0.144		-0.156	-0.202	-0.398		0.533*		-0.303		0.278	0.701*	-0.107	
TEMP	-0.350	0.552*	0.377	-0.435	-0.286	0.133	-0.536	0.403		0.501*	-0.377		-0.134	-0.635	-0.651			0.168
WD	-0.165		0.349	0.598*	0.349	-0.248	-0.166	0.254			0.708*	-0.176	-0.161	0.492	0.106	0.323	0.494	-0.207
STAB		-0.862								-0.810				0.119		-0.819	0.149	-0.184
MHEIGHT		0.387		0.426	-0.108				-0.354	0.422	0.165	-0.158	-0.148		0.115	0.527*	0.101	-0.202
Total	5.730	2.672	2.348	1.944	1.885	1.597	4.837	2.645	2.598	2.253	2.110	1.767	6.379	2.306	2.183	1.926	1.724	1.381
% of Variance	26.05	12.15	10.67	8.84	8.57	7.26	21.99	12.02	11.81	10.24	9.59	8.03	28.99	10.48	9.92	8.75	7.83	6.28
Cumulative %	26.05	38.19	48.87	57.70	66.27	73.53	21.99	34.01	45.82	56.06	65.65	73.68	28.99	39.47	49.40	58.15	65.98	72.26

강후 추세를 형성하였다. 기타 VOC 항목에서는 이와 같은 경향성을 확인하기가 어려웠다.

3.4. 농도 조절인자

3.4.1. 상관분석

본 연구에서는 VOC의 분포특성에 영향을 주는 인자들을 확인하고자, 5가지 VOC항목에 대한 전체 개별항목의 상관성 분석을 수행하였다. 동시에 주야간과 계절별로 세분화하여 각각의 상관성을 분석함으로써 객관성을 파악하고자 하였다. 아울러 이들 단·장주기적 시간규모가 상관성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. Table 5에 제시된 전체와 주야간의 자료를 통한 분석결과를 살펴보면, 다양한 상관성의 존재가 확인된다. 항목별로 자세히 살펴보면, benzene과 toluene의 상관계수가 약 0.7에 달하며, benzene과 o-xylene이 음의 상관성 (약 -0.57)을 띠는 것으로 나타났다. Toluene은 기상인자를 제외하면, 비교적 고르게 여러 항목들과 강한 상관성을 보였다. 특히 질소산화물과 탄화수소계 화합물과의 상관성이 높은 것으로 나타났다. 이와 같은 분석을 계절별로 유사한 경향성이 확인되었다.

계절별로 분석한 자료에서 상관성의 강도가 큰 대비쌍의 빈도를 비교해 보면, 결과는 다음과 같다. Benzene은 가을과 겨울에서 각각 10회 (기상요인을 제외한 전체 대비쌍의 67%), o-xylene은 겨울에 10회 (67%), p-xylene은 봄과 겨울에 각각 8회 (53%)와 10회 (67%)를 차지하였다. Toluene은 계절별로 대비쌍의 개수가 큰 차이가 없이 모든 계절에서 고르게 나타나고 있으며, 대체로 겨울철에 대비쌍의 상관강도가 커짐을 알 수 있다. 반면 m-xylene은 계절과는 관계없이 상관강도가 대체로 작은 것으로 나타났다. VOC항목간의 상관계수를 이용하여 상호간의 상관관계를 살펴보았을 때, benzene은 toluene과 줄곧 높은 상관성을 유지하며, 특히 가을에 두드러진 것으로 나타났고, 여름에는 나머지 4가지 항목과 고른 상관관계를 이루고 있다. Toluene은 VOC 이외의 전체 개별항목과 높은 상관성을 보이지만, xylene류와는 그나마 겨울철에만 제한적으로 상관관계를 보일 뿐이다. 특히 o-xylene과 p-xylene은 나머지 VOC항목 및 전체 개별항목에 대해 모든 계절에서 대체로 음의 상관성을 띠지만, 상호간에 봄과 겨울에는 강한 양의 상관성을 띠는 것으로 나타났다.

3.4.2. 요인분석

요인분석은 주분석 대상물질의 농도분포 특성이 주

로 어떤 발생원들에 의해 영향을 받는가의 여부를 개략적으로 추정하는데 유용하게 사용된다.⁹⁾ 본 연구에서는 상관분석과 마찬가지로 전체, 주야간 그리고 계절별로 자료를 구분한 후, 모든 개별 자료군들을 대상으로 요인분석(factor analysis)을 수행하였다. 동일한 요인에 의해 구분되어진 자료군과 개별 항목의 결정계수를 Table 6에 제시하였으며, 이를 VOC항목을 중심으로, 이와 관계가 큰 요인들에 대해 살펴보았다. 모든 data group별 요인분석에서 나타나는 각각의 첫 번째 자료군에서는 benzene과 toluene에 관계된 요인들을 조사할 수 있는데, 이는 전체 자료군의 약 30%를 차지하는 것으로 나타났다. 항목별로는 O₃를 제외한 대기 오염물질이 가장 중요하게 나타났으며, 일주기적으로는 야간에, 그리고 계절별로는 가을과 겨울에 이들과 관계성이 증가하는 것으로 나타났다. xylene류에서는 뚜렷한 요인들을 밝힐만한 자료군이 나타나지 않았지만, 대체로 오염물질 보다는 몇몇 기상요인에 대해서 간헐적으로 높은 상관성이 나타났을 뿐이다.(이들 자료군이 차지하는 비율도 약 10% 안팎으로 나타난다.) 따라서 이들의 발생원은 benzene이나 toluene 등과는 상당히 차별화된 것으로 보인다. 특히 이들의 결과는 상호간의 관계가 보다 더 중요한 것으로 나타난다. 이와 같은 분석을 계절별로 확대하였을 경우, 봄과 가을에 꾸준히 그와 유사한 경향성이 확인되었다.

4. 결 론

여러 유형의 불특정 배출원으로부터 발생하는 다양한 VOCs의 효과적인 저감을 위해서는 무엇보다 각각의 성분에 대해 개별적인 정량·정성화를 통해 체계적으로 분포특성을 규명하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 주요 VOC 성분의 관측을 위한 새로운 대안으로 DOAS system을 이용하였다. 이러한 시스템의 활용을 통해 장기간에 걸친 관측과 상시측정이 가능하다는 부분을 실험적으로 확인하였다. 그렇지만 기상요인(특히 가시도)에 민감하게 반응하는 분광학적 기기의 특성과 관련된 다양한 특성을 확인할 수 있었다. 이러한 분석방법의 운용을 통해, VOC 항목별로 차별화 되는 다양한 분포 특성을 일주기 규모 또는 계절 규모의 시간대별로 확인할 수 있었다. 또한 VOC 농도와 동시에 관측된 기상인자를 이용하여 상관분석이나 요인분석과 같은 통계적 분석을 실시하였을 때, VOC 항목별로 상호관계 및 기상인자와의 관계를 다각도로 해석 할 수 있었다.

향후, VOC와 광화학 오염을 체계적으로 설명할 수 있는 기반을 조성하기 위해 보다 광역적인 관측과 체계적인 모델링의 수립이 필요하며, 이를 위해 광역적으로 장기적인 현장분석이 점차 확대되어야 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2000년 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2000-015-DP0453).

참고문헌

- 1) Berry, J. C. (1996) VOC & HAP emission control for the coatings industry, AWMA Professional Development Program AIR-208, Nashville, TN.
- 2) 김조천, 이강웅, 김기현 (2000) 서울과 나주의 산림지역을 중심으로 한 환경대기 중 VOC 관측, 한국환경분석학회지 3, 37-43.
- 3) 김기현, 백성욱 (1998) 대기환경과 휘발성 유기화합물질, 한국대기보전 학회 측정 분석 위원회.
- 4) Wiederkehr, P. (1994) Emission reduction programmes for VOC in some OECD countries. Environmental Science 61, 11-28
- 5) 김기현, 김민영(2000) 광투과 관측시스템의 분석특성 연구: DOAS system의 분석능과 기상인자에 대한 관계. 한국지구과학회지. In Press.
- 6) 허귀석, 백성욱(1998) 대기환경과 휘발성 유기화합물질, 한국대기보전 학회 측정 분석 위원회.
- 7) Rappengluck, B., Fabianm, P.(1999) Nonmethan hydrocarbons (NMHC) in the Greater Munich Area / Germany. Atmospheric Environment 33, 3843-3857.
- 8) Kourdis et al. (2000) Benzene and toluene levels measured with a commercial DOAS system in Thessaloniki, Greece. Atmospheric Environment 34, 1471-1480.
- 9) Kim K.-H. and Kim M. Y. (2001) Some insights into short-term variability of total gaseous mercury in urban air. Atmospheric Environment 35(1), 49-59.