

## 서해안 관측점을 중심으로 한 대기 중 주요 방향족 성분의 농도분포 및 배출/침적특성에 대한 연구

김민영 · 윤종섭 · 김준\* · 조석주 · 이강웅\*\* · 김기현\*\*\*†

서울시 보건환경연구원, 연세대학교 대기과학과\*, 한국의국어대학교 환경학과\*\*,  
세종대학교 지구정보과학과\*\*\*

## The concentration and fluxes of BTX compounds at a western coastal area of Korea

Min-Young Kim, Joong-Sup Yun, Joon Kim\*, Suk-Choo Cho, Gangwoong Lee\*\*, Ki-Hyun Kim\*\*\*†

*Seoul Metropolitan Research Institute of Public Health and Environment;*

*\*Dept. of Atmospheric Science, Yonsei University;*

*\*\*Dept. of Environmental Sciences, Han Kuk University of Foreign Studies;*

*\*\*\*Dept. of Earth Sciences, Sejong University, Seoul*

In the present study, the concentrations of major anthropogenic volatile organic compounds (VOCs) which include benzene, toluene, m,p-xylene, o-xylene, and styrene were measured from relatively clean site in Kang Hwa Island during spring 2001. In addition, their flux values were also quantified through an application of micrometeorological approaches. Results of our analysis indicated relatively low concentration level of toluene but comparable values for other species relative to urban environments investigated previously. Comparison of VOCs flux measurement data indicated that the patterns of vertical exchange between different VOCs species clearly contrast, while they generally exhibit the magnitude of exchange at or less than a few  $\text{mg/m}^2 \cdot \text{h}$ . A close inspection of our data also indicated that benzene and toluene exhibit enhanced flux values for downward dry-deposition, while xylene and styrene were showing enhanced magnitude of upward emission. The exchange rate of emission and dry deposition, when examined over 24 h scale, showed that the distinction of vertical exchange processes is apparent between species. According to our study, the rice paddy area were source of xylenes and styrene but sink for benzene and toluene.

**Key words:** BTX, VOCs, flux, deposition, emission

### 1. 서 론

오늘날 오존오염의 심각성이 강조되면서, 오존오염에 대한 저감방안의 수립이 대기질관리의 주요 현안으로 등장하고 있다. 특히 월드컵과 같은 국제적인 이벤트가 하절기에 개최된다는 점 그리고 이러한 행사를 주관할 시설물(상암구장)이 난지도와 같이 다양한 오염물질을 배출하는(면오염원으로 분류되는) 대형 매립시설물에 인접해 있다는 점 등이 이러한 문제의 심각성을 부각시킨다. 오존과 관련된 대기질 문제를 해결하기 위한 가

장 중요한 이슈중의 하나로, 이들의 생성을 직간접적으로 조절하는 주요 원인물질들에 해당하는 휘발성 유기 화합물질(Volatile Organic Compounds: VOCs)에 대한 대기화학적 특성을 규명하는 연구의 중요성이 강조되고 있다.<sup>1-3)</sup> 대기질 관리측면에서 이들의 중요성에 대한 인식이 넓게 확산되었음에도 불구하고, 아직까지 국내에서 진행된 대부분의 선행연구들은 주로 도심환경 권역의 분포특성에 대한 연구에 치우쳐, 배경환경권역에 가까운 조건에서 이들의 농도 또는 수직적 교환현상(배출 또는 침적)을 총괄적으로 포함하는 유동특성을 체계적으로 규명할 수 있는 연구자료의 기반이 대단히 취약한 상황이다.

†Corresponding author: Khkim@sejong.ac.kr

본 연구진은 VOCs와 관련된 DB 구축사업의 일환으로 그리고 배경환경권역에 가까운 청정 지역에서 VOCs의 환경거동을 설명하기 위해, 서해안에 위치한 강화도 하리지점을 중심으로 2001년 봄철 기간중 주요 aromatic VOCs에 해당하는 BTX 성분 등에 대한 환경거동을 파악하기 위한 현장중심의 실험을 시도하였다. 본 연구기간 중에는 이들 성분의 농도분포에 대한 측정을 수행하고 동시에 이들의 배출/침적규모를 정량적으로 평가하기 위한 미기상학적 관측을 동시에 수행하였다. 아직까지 VOCs 성분의 배출 또는 침적과 관련된 교환량의 연구결과가 국내외적으로 드물게 이루어졌다는 점, 또는 이들 성분의 환경거동에 대한 연구가 주로 도심환경권역을 중심으로 진행되었다는 점을 감안할 때, 본 연구의 결과는 VOCs 분야의 연구에서 여러 가지 새로운 가능성을 제시할 수 있을 것으로 기대된다. 특히 이러한 연구는 기존에 시행된(주요 배출원으로 간주되는) 매립장 환경권역에 대한 VOCs 성분의 농도분포나 교환량 관련 연구 결과 등<sup>4,5)</sup>에서 파악한 VOCs의 특성을 비교평가할 수 있는 주요 지표를 제공할 것으로 기대된다. 본 연구기간 중에는 또 다른 연구사업의 일환으로 대기 중 수은의 농도 및 플럭스에 대한 관측도 동시에 시도되었다. 이에 대한 실험결과도 이미 발표된 바 있다.<sup>6)</sup>

## 2. 연구 방법

### 2.1. 연구대상지역의 특성

본 연구진은 강화도 하리지역의 광활한 평야지역을 중심으로 대기 중 benzene, toluene, m, p-xylene, o-xylene(이상 BTX) 및 styrene의 농도, 농도구배, 플럭스 산출을 위한 측정을 2001년 3월 20일부터 27일까지 8일간 매 시간당 간격으로 수행하였다. 연구대상 지역인 강화도는 서해안에 인접한 도서지역이고, 측정지점인 하리는 주변 지역에 특정한 인위적 오염원이 존재하지 않는다. 실제 플럭스의 관측은 미기상학적 측정이 용이한 하리지역의 광활한 농경지를 중심으로 이루어졌다. 따라서 본 연구는 국내에서 비교적 청정한 대기질을 유지하는 지역을 중심으로 VOCs의 환경유동 특성을 실제적으로 규명할 수 있는 기회를 제공할 것으로 사료된다. 본 연구기간 중 이동차량에 탑재된 장비를 통해 현장실측된 주요 환경변수들의 변화양상에 대한 정보는 Table 1.에 제시하였다. 전체 실험기간 중의 시간별 풍향자료를 이용하여, 16 방위로 구분된 sector별 절대 발생 개수를 비교하면, 전체적으로 실험기간 중 북풍이 주를 이루었다. 그러나 이들 자료를 다시 주야간으로 분리하면, 낮시간대에는 북서 그리고 밤시간대에는 북동 방향이 상대적으로 강한 경향을 유지하였다.

**Table 1.** A statistical summary of basic environmental parameters determined concurrently during the whole study period

(A) The concentrations of both gaseous and particulate pollutants

	SO <sub>2</sub> ppb	NO ppb	NO <sub>2</sub> ppb	NO <sub>x</sub> ppb	CH <sub>4</sub> ppm	NMHC ppm	THC ppm	O <sub>3</sub> ppb	CO ppm	PM2.5 µg m <sup>-3</sup>	PM10 µg m <sup>-3</sup>
Mean	2.55	2.18	7.34	9.51	1.67	0.49	2.14	40.9	1.66	132	274
Median	2.00	1.00	5.00	6.00	1.65	0.38	1.99	41.0	0.30	110	217
SD	2.33	2.36	7.71	9.65	0.08	0.34	0.38	12.4	3.48	87.4	233
Min	1.00	1.00	1.00	2.00	1.44	0.09	1.61	18.0	0.00	34.0	42.0
Max	14.0	15.0	47.0	62.0	2.25	1.96	3.57	74.0	21.2	476	1244
N	164	164	164	164	165	165	165	167	167	164	164

(B) Basic meteorological parameters

	TEMP °C	UV MJ m <sup>-2</sup>	RH %	WS m s <sup>-1</sup>	K m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
Mean	6.50	0.04	46.0	3.57	0.28
Median	6.35	0.00	44.0	2.95	0.28
SD	4.15	0.06	19.0	2.54	0.19
Min	-1.60	0.00	18.0	0.10	0.01
Max	16.5	0.23	94.0	11.2	0.67
N	168	168	168	168	104

본 연구가 진행된 총 8일의 기간중, 상당한 기간동안 황사현상의 발현이 목격되었다. Table 1에 제시된 바와 같이 전체기간 중 기온은 초봄의 낮은 온도인 6.5°C 내외를 유지하였고, 시간대별 평균풍속은 3.57 + 2.54 m/s(범위: 0.1~11.2 m/s, N=168)로 비교적 강한 풍속이 기록되었다. 그리고 상대습도는 46% 내외를 기록하였다. 그리고 기간 중 황사현상이 빈번하게 발생한 영향으로 인해, 관측된 분진시료의 상시분석 결과도 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>의 시간평균치가 각각 132, 274 µg/m<sup>3</sup>를 기록할 정도로 대단히 높은 수준이 유지되었다는 것을 알 수 있다.

## 2.2. BTX의 농도, 농도구배 측정

BTX 성분에 대한 농도, 농도구배, 플럭스의 측정은 기본적으로 이미 난지도를 중심으로 한 선행연구<sup>4)</sup>의 관측방식에 어느 정도 변화를 주었다. 본 연구에서는 채취용 튜브는 스테인레스 강 재질의 튜브(90mm × 5mm ID, Supelco사)에 Tenax(60/80 mesh), Carbotrap BTM(60/80 mesh)를 충전한 2중 흡착튜브의 형태를 취한다. 이러한 흡착제의 배치는 주로 BTEX를 위시한 C6 이상의 고분자량 방향족 탄화수소의 채취에 비중을 맞추었다. 본 연구에서는 C4 이하의 저분자량 탄화수소를 채취하기 위해 사용하는 강력한 흡착제(예를 들어, Carboisieve SIII)와 같은 물질의 사용으로 인해 발생하는 분석상의 여러 가지 문제점을 단순화하고, 적절한 분석간격을 유지하기 위하여 이와 같은 변형을 가하였다. 흡착튜브는 사용전에 열탈착장치(ATD-400, Perkin Elmer사)에서 고순도 질소가스를 분당 50 ml로 통과시키면서 350°C에서 1시간 conditioning을 실시하였다. 전처리된 튜브는 Swagelok-type의 fitting과 PTFE 패들들을 이용하여(보관시의 오염을 억제하기 위해) 완전히 밀봉하였다(그리고 가급적 컨디션닝 후 24시간 내에 시료채취를 실시하였다). 전처리된 흡착튜브를 시료분석과 동일조건으로 분석할 때 분석대상 물질이 검출되지 않는 것을 확인하였다.

대기중의 시료채취는 저유속 정량펌프(ALPHA 2, AMETEK사)를 테플론 관을 이용하여 각각의 흡착 튜브에 연결한 연속시료 채취장치(STS-25, Perkin Elmer사)로 실시하였다. 연속시료 채취장치는 대기시료를 지정된 시간동안 일정한 시간 간격으로 순차적으로 최대 24개의 시료까지 채취하는 것이 가능하다. 시료채취를 위한 튜브는 확산제한(diffusion-limiting) 마개로 밀봉하여, 대기 중 VOCs의 확산에 의한 오염을 차단

하였다. 펌프는 자동유량교정기(DC-1 Flow Calibrator, BIOS사)를 사용하여 현장에서 교정하였다. 시료채취 완료 후에 시료채취 전·후의 유량을 점검한 결과, 유량 변화는 5% 이내로 확인되었다. 채취된 시료의 양은 채취전·후, 측정된 유량의 산술 평균값으로 계산하였다. 본 연구에서는 50 ml/min 전후의 유량을 이용하여 1시간 단위로 시료를 채취하였다(확산에 의한 VOCs의 유입에 따른 오차를 최소화하기 위해 10 ml/min 이상의 유량이 권장되고 있다).

시료를 채취한 흡착튜브를 자동열탈착 시료주입장치(Automatic thermal desorption: ATD-400)에 장착한 후, 가스크로마토그래피를 이용하여 VOCs 성분을 분석하였다. 시료흡착관에 흡착된 VOCs는 ATD-400 장치에서 350°C에서 5분간 열탈착되어 -30°C로 유지되는 Cold trap에 농축된 후, 다시 300°C에서 5분간 열탈착하여 가스크로마토그래피에 주입하였다. 주입된 시료는 가스크로마토그래피에서 BP-1 칼럼(0.32mm × 60m, 1 µm)에 의해 분리된 후 FID 검출기를 통해 검출되었다. 가장 분석의 재현성이 좋은 BTX 경우에도 분석 재현성이 10% 내외이기 때문에, 관측이 이루어진 두개의 높이에서 농도차이가 20% 이상 나지 않을 경우, 농도 차가 유의하다고 볼 수 없다. 결국 분석의 재현성이 떨어지는 나머지 화합물의 농도 구배를 평가할 때는 농도 차이가 30-40% 이상 나는 경우에 한해서만 미기상학적 해석이 가능하다. 그런데 현실적으로 이와 같은 기준을 만족하는 경우가 많지 않기 때문에, 이들에 대한 정밀도에 개선이 있기 전에는 이러한 기준을 적용하기가 곤란하다. BTX와 유사한 경향성을 갖으며 주요 방향성 휘발성 물질로 간주되는 ethylbenzene의 경우에도 분석 재현성이 이러한 조건을 만족하지 못하기 때문에 배출량 산정에서 제외하였다.

## 2.3. 미기상학적 기법의 적용

두 높이에서 측정된 오염물질의 농도구배로부터 플럭스를 산출하기 위해서는 오염물질의 수송에 관여하는 난류 교환 계수(K)를 산출하는 것이 필요하다. 그런데 스칼라간의 난류 수송 기작이 같다고 가정하면, 열에 대한 난류 교환 계수(K<sub>H</sub>) 등을 이용하여 VOCs의 난류교환계수를 추정할 수 있다. 본 연구에서 VOCs 플럭스를 산출하기 위하여, 풍속, 온도, 현열, 잠열, 이산화탄소, 운동량 플럭스 등을 에디 공분산 방법으로 측정하였다. 관측 지점은 수평적으로 균일하게 설치되었으므로, 산출된 난류 교환 계수를 VOCs의 플럭스 산

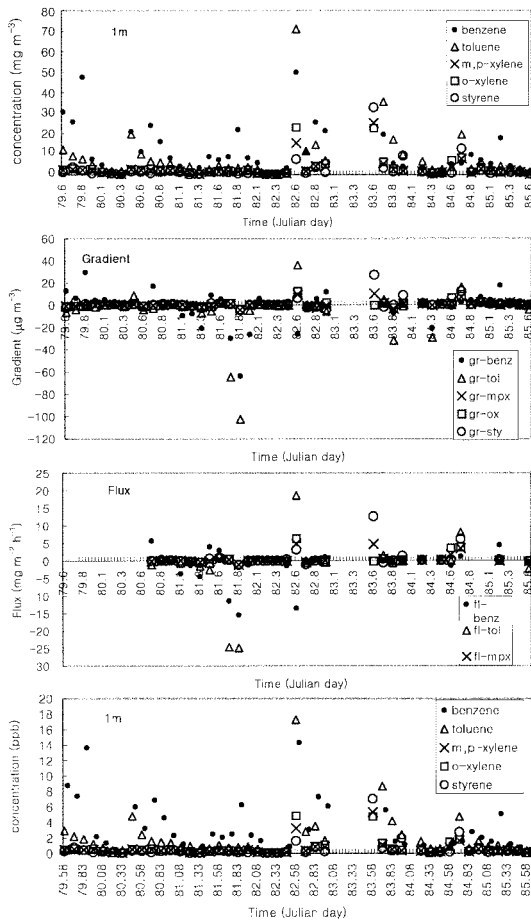


Fig. 1. Time series plot of major aromatic VOCs measured from Kang Hwa Island during spring 2001.

출에 이용할 수 있다. VOCs의 농도구배 1과 5 m의 두 높이에서 결정되었는데, 두 고도 사이의 열에 대한 평균 난류 교환 계수를 추정하기 위해서는 다음과 같이 중간 높이(예를 들어, 3 m)에서의 현열 플럭스와 기타 높이에서의 평균 온도와의 관계를 고려하였다.

$$K_{VOC}/K_M = \Phi_M/\Phi_H \dots \dots \dots (1)$$

여기서 H, M, VOCs는 현열, 모멘텀, VOCs에 해당한다. 이 때, 현열 플럭스 및 온도는 초음파 풍속계로부터 측정된 값을 사용하였다. 이러한 방법은 간단하지만, 이보다 정확한 교환계수를 도출하기 위해 운동량에 기초한 난류 교환 계수( $K_M$ )를 추가적으로 활용하였다. 운동량에 기초한 방법은 Monin-Obukhov similarity theory가 만족된다는 가정 하에, 열에 대한 난류 교환 계수와 운동량에 대한 난류 교환 계수의 관계를 이용하는 방식이다. 이러한 방법을 응용하여 간접적으로  $K_H$ 를

산출하고, 첫 번째 방법으로 산출한 방식과 비교하여 정확한 값을 산출하는데 활용하였다. 본 연구기간 중 VOCs의 플럭스를 도출하기 위한 미기상학적 인자의 관측방법 등에 대한 세부적인 방법은 이미 김민영 등<sup>4)</sup>에 상세하게 제시된 바 있으므로, 이를 참조할 수 있다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 하리지역의 VOCs 분포특성

Fig. 1.에는 전체 관측기간 동안 개별 주요 성분들 각각에 대해, (a) 농도분포, (b) 농도구배, (c) 플럭스를 시간의 함수로 제시하였다. 이들 변수는 대체로 낮은 값들이 주도적으로 나타나다가 일부 기간대에 높은 값이 집중적으로 발견된다는 것을 알 수 있다. 단순히 농도값만으로 전체 결과를 보면, benzene과 toluene 같은 성분이 JD 82일 전후로 10 ppb 수준의 높은 값을 취하는 것을 알 수 있다. 그런데 이와 같은 경향은 xylene와 같은 여타 성분에서도 절대적인 농도값의 경감에도 불구하고, 거의 유사하게 나타난다.

강화도 하리지역에서 주요 VOCs 성분에 대한 관측 결과는 Table 2.에 간략하게 요약하였다. 이 기간동안 관측된 주요 방향족 성분의 자료를 (1) 전체 기간에 대해 그리고 (2) 수직적 교환현상의 방향별로 구분한 상태에서 각각 평균농도를 비교하였다. Table 2.의 전체 결과에서 평균농도만을 감안하면, benzene과 toluene이 거의 대등한 농도수준인 수 ppb 대(1~4 ppb)의 농도를 유지하는 것을 알 수 있다. 대부분의 도심환경 또는 주요 배출원 등에서 대체로 toluene의 농도가 benzene보다 높게 나타난다는 점을 감안하면, 어느 정도 예외적인 경향이라고 할 수 있을 것이다(Kim and Kim, 2002). 반면 xylene과 styrene은 1 ppb를 초과하지 못하는 농도가 일관성있게 나타나, 이들 두 성분보다는 구조적으로 낮은 농도로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 두 고도에서 농도관측이 이루어졌다는 점을 감안하여, 수직적인 농도차이를 비교해 보면, 대체로 benzene과 toluene은 상층(5 m)에서 높은 농도를 보이는 것으로 나타났다. 반면, xylene과 styrene은 하층(1 m)에서 측정된 평균농도가 상대적으로 더 높은 것으로 나타났다.

이와 같은 수직적인 농도분포의 경향성은 Table 3.에 제시한 농도구배와 플럭스값의 경향성 비교에서도 어느 정도 확인이 된다. Table 3.의 결과를 보면, benzene과 toluene은 수직적인 교환방향을 구분하지 않고, 전체 관

**Table 2.** A statistical summary of VOC concentration measured at Kang Hwa Island during March 2001. The data are also expressed in terms of mixing ratio.

	Concentration					Concentration					Concentration gradient				
	benzene $\mu\text{g m}^{-3}$	toluene $\mu\text{g m}^{-3}$	m,p-xylene $\mu\text{g m}^{-3}$	o-xylene $\mu\text{g m}^{-3}$	styrene $\mu\text{g m}^{-3}$	benzene ppb	toluene ppb	m,p-xylene ppb	o-xylene ppb	styrene ppb	benzene $\mu\text{g m}^{-3}$	toluene $\mu\text{g m}^{-3}$	m,p-xylene $\mu\text{g m}^{-3}$	o-xylene $\mu\text{g m}^{-3}$	styrene $\mu\text{g m}^{-3}$
	<u>A. All data (1 m)</u>					<u>A. All data (1 m)</u>									
Mean	10.9	7.94	2.64	3.08	2.42	3.12	1.93	0.56	0.65	0.52	-1.75	-4.63	0.49	0.53	1.01
Median	6.99	3.82	1.60	1.85	1.09	2.01	0.93	0.34	0.39	0.23	0.01	-0.16	0.01	0.00	0.41
SD	11.8	11.9	4.25	4.66	5.23	3.38	2.89	0.90	0.98	1.13	15.1	20.5	2.64	2.63	4.88
Min	0.03	0.49	0.17	0.22	0.07	0.01	0.12	0.04	0.05	0.02	-64.1	-103	-4.69	-4.41	-5.02
Max	49.9	71.0	25.1	22.9	32.6	14.3	17.3	5.30	4.84	7.02	29.2	35.9	9.93	12.0	26.7
N	43	43	44	44	44	43	43	44	44	44	43	43	44	44	44
Cl (90%)	3.02	3.04	1.08	1.18	1.33	0.87	0.74	0.23	0.25	0.29	3.86	5.27	0.67	0.67	1.24
	<u>B. All data (5 m)</u>					<u>B. All data (5 m)</u>									
Mean	12.15	18.06	2.24	2.55	1.73	3.49	4.40	0.47	0.54	0.37					
Median	6.00	5.08	1.04	1.17	0.61	1.72	1.24	0.22	0.25	0.13					
SD	17.54	39.89	2.90	3.80	3.21	5.04	9.71	0.61	0.80	0.69					
Min	0.01	0.65	0.12	0.02	0.00	0.00	0.16	0.03	0.00	0.00					
Max	85.85	250.54	15.13	22.82	20.60	24.65	61.00	3.20	4.82	4.44					
N	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49					
Cl (90%)	4.20	9.56	0.69	0.91	0.77	1.21	2.33	0.15	0.19	0.17					
	<u>C. Upward emission (1 m)</u>					<u>C. Upward emission (1 m)</u>									
Mean	12.6	10.9	3.69	3.56	3.31	3.61	2.65	0.78	0.75	0.71	6.73	4.56	1.95	2.02	2.64
Median	7.19	4.37	1.60	1.95	1.26	2.07	1.07	0.34	0.41	0.27	4.67	1.86	0.81	1.19	0.78
SD	11.9	16.9	5.79	4.80	6.52	3.42	4.11	1.22	1.01	1.40	6.90	8.48	2.88	2.91	5.55
Min	0.03	1.73	0.19	0.63	0.07	0.01	0.42	0.04	0.13	0.02	0.01	0.03	0.03	0.07	0.04
Max	47.6	71.0	25.1	22.9	32.6	13.7	17.3	5.30	4.84	7.02	29.2	35.9	9.93	12.0	26.7
N	23	19	22	22	27	23	19	22	22	27	23	19	22	22	27
Cl (90%)	4.27	6.71	2.12	1.76	2.14	1.22	1.63	0.45	0.37	0.46	2.47	3.37	1.06	1.07	1.82
	<u>D. Downward deposition (5 m)</u>					<u>D. Downward deposition (5 m)</u>									
Mean	9.36	5.62	1.60	2.60	1.00	2.69	1.37	0.34	0.55	0.22	-12.1	-11.9	-0.97	-0.96	-1.58
Median	5.26	3.61	1.59	1.79	0.69	1.51	0.88	0.34	0.38	0.15	-3.34	-3.76	-0.54	-0.82	-1.58
SD	11.7	4.65	1.10	4.57	0.97	3.37	1.13	0.23	0.97	0.21	16.3	24.3	1.24	1.04	1.53
Min	0.03	0.49	0.17	0.22	0.14	0.01	0.12	0.04	0.05	0.03	-64.1	-103	-4.69	-4.41	-5.02
Max	49.9	17.0	3.95	22.5	3.54	14.3	4.15	0.83	4.75	0.76	-0.01	-0.04	-0.02	-0.08	-0.02
N	19	24	22	22	17	19	24	22	22	17	19	24	22	22	17
Cl (90%)	4.66	1.63	0.41	1.68	0.41	1.34	0.40	0.09	0.35	0.09	6.48	8.49	0.45	0.38	0.65

**Table 3.** A statistical summary of VOC related parameters which include concentration gradient and fluxes measured at Kang Hwa Island during March 2001.

	Concentration gradient					Flux					
	benzene $\mu\text{g m}^{-3}$	toluene $\mu\text{g m}^{-3}$	m,p-xylene $\mu\text{g m}^{-3}$	o-xylene $\mu\text{g m}^{-3}$	styrene $\mu\text{g m}^{-3}$	K $\text{m}^2\text{s}^{-1}$	benzene $\text{mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$	toluene $\text{mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$	m,p-xylene $\text{mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$	o-xylene $\text{mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$	styrene $\text{mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$
	<u>A. All data</u>										
Mean	-1.75	-4.63	0.49	0.53	1.01	0.28	-1.29	-1.01	0.46	0.42	0.75
Median	0.01	-0.16	0.01	0.00	0.41	0.28	-0.19	-0.04	0.00	-0.01	0.07
SD	15.1	20.5	2.64	2.63	4.88	0.19	4.83	7.77	1.41	1.51	2.62
Min	-64.1	-103	-4.69	-4.41	-5.02	0.01	-15.5	-24.9	-1.14	-1.07	-1.22
Max	29.2	35.9	9.93	12.0	26.7	0.67	5.67	18.6	4.80	6.20	12.5
N	43	43	44	44	44	104	28	28	29	29	29
CI(90%)	3.86	5.27	0.67	0.67	1.24	0.03	1.55	2.50	0.45	0.48	0.83
	<u>B. Upward emission</u>										
Mean	6.73	4.56	1.95	2.02	2.64		1.85	2.85	1.17	1.33	1.53
Median	4.67	1.86	0.81	1.19	0.78		0.99	0.33	0.25	0.33	0.23
SD	6.90	8.48	2.88	2.91	5.55		2.01	5.71	1.77	2.03	3.22
Min	0.01	0.03	0.03	0.07	0.04		0.12	0.04	0.00	0.03	0.00
Max	29.2	35.9	9.93	12.0	26.7		5.67	18.6	4.80	6.20	12.5
N	23	19	22	22	27		11	11	14	12	17
CI(90%)	2.47	3.37	1.06	1.07	1.82		1.10	3.12	0.84	1.05	1.36
	<u>C. Downward deposition</u>										
Mean	-12.1	-11.9	-0.97	-0.96	-1.58		-3.52	-3.51	-0.20	-0.21	-0.35
Median	-3.34	-3.76	-0.54	-0.82	-1.58		-1.29	-0.52	-0.08	-0.06	-0.17
SD	16.3	24.3	1.24	1.04	1.53		5.16	8.04	0.30	0.30	0.43
Min	-64.1	-103	-4.69	-4.41	-5.02		-15.5	-24.9	-1.14	-1.07	-1.22
Max	-0.01	-0.04	-0.02	-0.08	-0.02		0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.01
N	19	24	22	22	17		16	17	15	17	12
CI(90%)	6.48	8.49	0.45	0.38	0.65		2.26	3.41	0.13	0.13	0.22

측결과로부터 평균값을 구하면  $-1.29$ 와  $-1.01 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ 로 나타나 침적이 우세한 것으로 나타났다. 이에 반해, xylene과 styrene은  $0.42 \sim 0.75 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ 로서 배출이 우세한 경향을 보였다. 이들 자료를 엄격하게 수직적인 교환방향별로 구분하여, 배출과 침적에 대한 평균 플럭스값을 산출하여 비교하면 위와 같은 결과의 경향이 보다 자세하게 나타난다. 예를 들어, benzene과 toluene은 배출플럭스가  $1.85$ 와  $2.85 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ 인데 반해, 침적플럭스는 그 보다 두 배 가까이 큰  $-3.5 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ 의 수준을 유지하였다. 이와는 정반대로 xylene과 styrene은 침적이  $-0.2 \sim -0.3 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ 의 수준인데 반해, 배출 플럭스는 이보다 6, 7배가 큰  $1.2 \sim 1.5 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ 의 수준으로 나타났다. 이러한 농도나 플럭스의 절대적 크기를 비교하는 것도 중요하지만, 이들의 수직적 교환특성을 제대로 이해하기 위해서는 교환현상의 방향성에 대한 발생빈도를 비교하는 것도 중요하다. 보다 많은 자료가 확보된 농도구배를 이용하여, 수직적 교환의 빈도

를 비교해보면 플럭스의 절대값 비교에서 나타난 경향과 달리 대부분의 항목에서 발생빈도의 강도가 배출과 침적간에 어느 정도 유사한 수준을 유지하는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 수온과 같은 미량성분을 동시에 관측하였는데, 이들 관측결과에서는 거의 일관성 있게 배출이 침적을 발생빈도면에서 압도적으로 초과한 것과는 상당히 대조적인 결과라고 할 수 있다.<sup>6)</sup>

### 3.2. VOCs의 일주기적 교환특성

본연구에서 VOCs에 대한 관측이 두 시간 단위로 24시간 연속으로 이루어졌다는 점을 감안하면, VOCs의 농도분포나 유동특성 등에 대한 일주기적 기준의 분석이 가능하다. Fig. 2.에는 각 성분의 농도, 구배, 플럭스의 일주기 분포를 각각 도식하였다. 이들 성분의 농도에 대한 비교분석의 결과에 의하면, 배출이 이루어진 경우 오후 3시 부근에 고농도의 VOCs가 유지되었다는 것을 알 수 있다. Toluene의 경우 거의  $10 \text{ ppb}$ 에 가

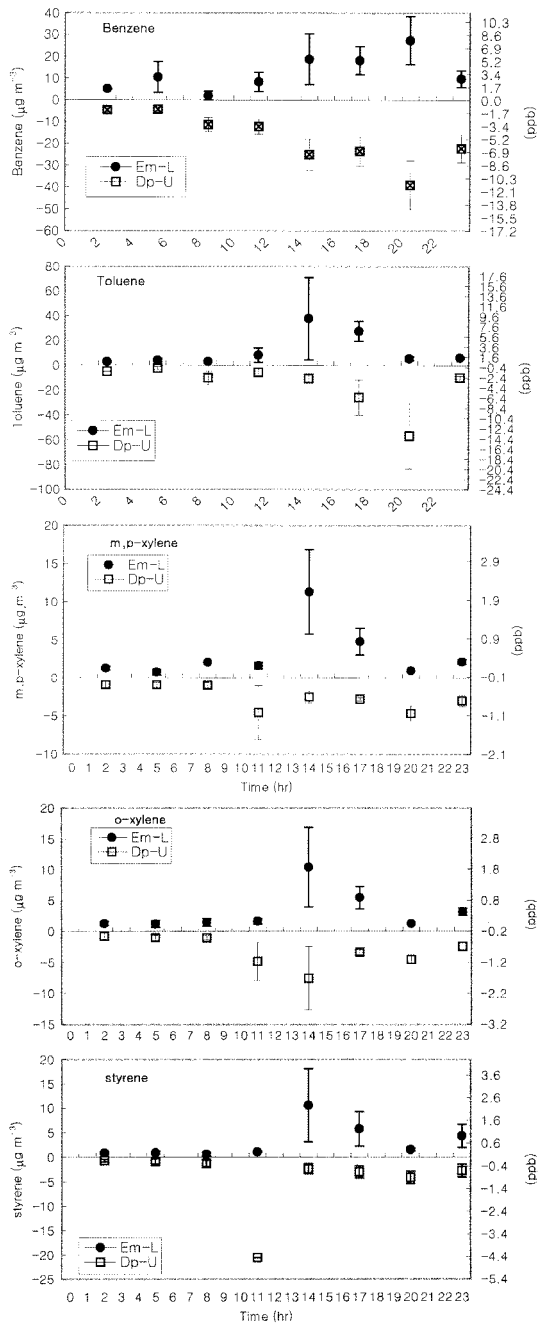


Fig. 2. Diurnal variabilities of aromatic VOCs measured at Hari, Kang Hwa Island during 2001.

까운 농도가 관측이 되고 있다. 대부분의 성분들이 이처럼 주고야지의 현상을 보이는데 반해, benzene의 경우 저녁 9시경에 8 ppb에 가까운 가장 고농도를 보이는 것이 예외적이다. 이들 배출시의 자료에 대한 경향성 결과는 달리 침적시에는 저녁 9시경에 가장 높은 농도

를 유지하였다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 경향성은 대부분의 VOCs 성분들에서 거의 일관성있게 발견이 된다. 과거에 김민영 등<sup>4)</sup>은 인위적 오염원에 해당하는 난지도 매립장의 일반대기에서 관측한 BTX 성분의 일주기 경향을 비교분석한 바 있다. 그 결과에서는 toluene 등이 봄과 가을철에 모두 일관성있게 주저야고의 경향을 보이지만, 기타 성분들은 일주기 경향이 계절별로 가변적으로 나타난다는 점을 확인시켜 주었다. 그리고 이와 유사하게 비교적 청정한 대기질을 유지하는 나주지역 등에서 BTEX 성분의 일주기를 분석한 결과에서도 관측이 이루어진 5가지 BTEX 항목의 주야간대 농도비(D/N)는 봄철의 경우 1.0을 초과하지만, 가을철에는 benzene을 제외한 항목들의 D/N값이 1.0보다 낮은 값을 취하는 것으로 나타났다.<sup>7)</sup> 따라서 계절별로 다수의 VOCs 항목에서 상당히 상반된 분포특성을 나타내는 사례가 있었음을 주시할 필요가 있다.

농도구배나 플럭스에 대한 경향성의 비교에서도 농도에서 발견한 결과와 거의 유사한 일주기 경향성을 보여 주었다. 농도구배에 비해 플럭스의 경우 측정자료의 수가 어느 정도 부족하지만, 전체적인 배출규모의 수치적 특성을 비교하면 여러 가지 경향성이 확인된다. Benzene과 toluene의 경우 배출시 최고 플럭스값이 4 또는 10 mg/m<sup>2</sup>·h 수준에 간신히 달하지만, 침적시의 최대 플럭스 값은 이 보다 훨씬 크거나 규칙적으로 -6 또는 -10 mg/m<sup>2</sup>·h수준에 달하는 것으로 나타났다. 이처럼 배출과 침적시 플럭스의 규모차이는 궁극적으로 하리지역에서 관측한 이들의 교환현상에 대한 전반적인 특성을 배출보다 침적이 더 주도적인 경향을 결정짓는 주인자로 분석된다. 두 성분을 제외한 여타 성분에서는 앞서 제시한 결과와는 완전히 정반대의 경향을 확인할 수 있다. Xylene 성분들 및 styrene의 경우 배출시 상당히 큰 플럭스값들이 일관성있게 발견되는 반면, 침적시의 플럭스값은 0에 근접할 정도로 대부분 미미한 값들을 보여 준다. 따라서 이들 성분은 수직적 방향에 대한 구분없이 교환현상의 특성을 분석하면 배출이 침적보다 더 뚜렷하게 나타나는 경향을 보이는 것으로 확인된다.

#### 4. 결 론

비교적 청정한 대기질을 유지하는 것으로 알려진 강화도 하리의 광활한 논지역을 중심으로 미기상학적 기법에 기초하여 주요 VOCs 성분들의 농도수준 및 교환

울에 대한 측정을 2001년 봄철 기간동안 수행하였다. 이러한 연구결과에 의하면 toluene의 농도가 일반 도심 환경권역에서 발견되는 수준보다는 일정 수준 낮게 나타난다는 점을 확인할 수 있었지만, benzene을 위시한 기타 성분들의 경우 뚜렷한 차이를 확인하기는 어려웠다. 수직적인 교환현상에 대한 결과자료의 분석에 따르면, 대체로 유사한 VOCs 성분간에도 상당한 차이를 발견할 수 있었다. Benzene과 toluene의 경우, 전반적으로 배출보다 침적의 규모가 조금 더 우세한 것으로 나타났다. 이에 반해, 기타 xylene 등은 침적에 비해 배출의 규모가 압도적으로 크게 나타나서, 전반적으로 강한 배출의 경향을 유지하는 것으로 확인되었다. 각 성분간 증기압의 차이 등이 이와 같은 수직적 교환현상의 차별화를 유도한 것으로 사료된다. 그러나 전반적으로 VOCs 물질의 교환량에 대한 실측 중심의 연구결과가 대단히 부족한 점을 감안하면, 이들 성분의 배출량을 실측중심으로 산출할 수 있는 DB의 추가적인 확보를 위한 노력이 지속적으로 이루어져야 할 것 같다. 이러한 연구자료의 축적은 단순히 이들의 배출규모를 추정하는데 유용할 뿐 아니라, 이들의 환경유동 특성을 정확하게 규명하는데도 대단히 중요한 단서를 제공할 것으로 기대된다.

## 감사의 글

본 연구의 일부는 한국과학재단이 지원하는 SRC 기후환경시스템 연구센터의 지원을 통해 이루어졌습니다.

## 참고문헌

- 1) Cheng, L., L. Fu, R. P. Angle, and H. S. Sandhu, *Atmospheric Environment*, **1997**, 31, 239-246.
- 2) Derwent, R. G., T. J. Davis, M. Delaney, G. J. Dollard, R. A. Field, P. Dumitrescu, P. D. Nason, B. M. R. Jones, and S. A. Pepler, *Atmospheric Environment*, **2000**, 34, 297-312.
- 3) Ferrari, C. P., Kaluzny, P., Roche, A. *et al.*, *Chemosphere*, **1998**, 37, 1587-1601.
- 4) 김민영, 김기현, 이강웅, **2001**, 미기상학적 기법을 이용한 난지도 매립지에서 방향족 화합물의 Air/Soil 교환량 산정. 한국대기환경학회지 (투고중).
- 5) 장영기, 서정배. 한국대기환경학회지, **1998**, 14(5), 499-505.
- 6) 김민영, 김기현, 이강웅, 신재영. 한국지구과학회지, **2000**, 21(5), 644-622.
- 7) 김조천, 이강웅, 김기현, 한국환경 분석학회지, **2000**, 3, 37-43.