

SM20)

수용 모델에서 화학 반응을 고려한

휘발성 유기화합물의 배출원별 기여도 추정

Estimation of the contributions from major sources of volatile organic compounds using receptor model with chemical loss

나광삼¹⁾²⁾, 김용표¹⁾, 문일²⁾

¹⁾한국과학기술연구원 지구환경연구소, ²⁾연세대학교 화학공학과

1. 서 론

톨루엔, m-자일렌, o-자일렌, 1,2,4-삼메틸벤젠, 에틸렌 그리고 프로필렌 등과 같은 휘발성 유기화합물 (Volatile Organic Compounds, VOC)들은 오존 생성과 직접 관련이 있으며, 벤젠은 발암 물질로 알려져 있다. 이처럼 VOC는 인체 및 환경과 밀접한 관계가 있기 때문에 이들 성분들에 대한 효율적인 관리와 저감 대책을 수립하는 일은 매우 중요하다. 이를 위해서는 이 물질들이 배출되는 주요 배출원을 정확히 파악하고, 이들 배출원이 수용지점 (receptor site)에 얼마만큼 영향을 주는가를 정량적으로 파악하여 인체에 미치는 영향을 최소화하는 관리 방안을 마련해야 한다. 현재, 각 배출원에 대한 배출 비중을 파악하는데 많이 사용되고 있는 방법으로는 수용지점에서 배출원을 추정하는 수용모델 (receptor model)이 있다. 이 모델은 수용지점에서 측정된 농도에 영향을 주는 각 배출원의 배출 기여도를 정량적으로 추정하는 모델이다. 이 모델의 기본원리는 수용지점에서 측정된 물질의 양은 각 오염원으로부터 배출된 오염물질량의 합과 같다는 물질수지식에 기초를 두고 있다. 이러한 모델을 흔히 화학물질수지 (Chemical Mass Balance, CMB) 모델이라 부른다. 이 모델은 지금까지 TSP, PM₁₀, PM_{2.5}와 같은 입자상 물질에 대한 배출원 추적에 많이 이용되어 왔으며 최근에는 VOC의 배출원 추적에도 많이 사용되고 있다 (Aronian et al., 1989; Chan et al., 1996). 그러나 CMB 모델을 VOC에 적용하는 데는 몇 가지 문제점이 있다. CMB 모델 가정 가운데 배출원에서 배출된 성분들의 조성이 수용지점에 도달할 때까지 변화하지 않는다는 가정이 그 중 하나이다. 실제 휘발성 유기화합물들은 대기에서 반응성이 서로 다르기 때문에 조성에 변화가 있다. CMB 모델에서 이를 해결하기 위해 반응을 고려한 모델의 연구가 있었으며 (Lin and Milford, 1994), 현재도 모델 보안을 위한 연구가 진행되고 있다. 이번 연구에서는 반응을 고려한 CMB 모델을 이용하여 중요한 VOC 배출원이 대기 VOC 농도에 기여하는 정도를 정량적으로 산정하고 반응을 고려할 경우의 장점들을 살펴보고자 한다.

2. 연구방법

CMB 모델은 수용지점에서 측정된 성분들의 화학적 조성을 배출원 자료 (source profile)와 배출원의 기여도와 곱의 합으로 표현되는 선형방정식의 집합을 푸는 방법으로 식 (1)과 같이 표현된다.

$$c_i = \sum_{j=1}^m a_{ij}s_j \quad i=1, 2, \dots, n \quad (1)$$

여기서,

$$a_{ij} = a_{ij}q_{ij} \left(\sum_{i=1}^N a_{ij}q_{ij} \right)^{-1} \quad (2)$$

식 (1)과 (2)에서 n 은 채취 성분 가운데 모델 계산에 이용될 성분들 (fitting species)의 수이며, m 은 성분 농도에 영향을 주는 배출원의 수, c_i 는 측정 성분 i 의 농도, s_j 는 성분들의 측정 농도에 기여한 배출원 j 의 기여도, a_{ij} 는 수용지점에서 배출원 j 로부터 배출된 성분 i 의 분율, q_{ij} 는 성분 i 가 배출원 j 에서 수용지점까지 이동하는 동안 반응에 의해 손실되는 정도를 나타내는 무차원 감쇠인자 (decay factor), q_{ij} 는 배출원 j 에서 배출되는 성분 i 의 농도 분율, N 은 배출원에서 채취한 성분들의 수이다. 여기서, 감쇠인자 q_{ij} 를 계산하기 위해 Lin과 Milford (1994)가 제시한 식을 사용하였다. 가정은 대상 지역이 완전

혼합반응기이며, 해당 성분에 대해서는 1차 반응으로 감소 된다고 하였다. 감소인자에 대한 식은 (3)과 같다.

$$\alpha_{ij} = \exp(-k_i \xi) \quad (3)$$

윗 식에서 k_i 는 하이드록실 라디칼과 반응하는 성분 i 의 반응속도상수이며, ξ 는 실험적으로 계산되는 수명계수 (aging coefficient)이다. 이 수명계수를 구하기 위해 우선 $\alpha_{ij}=1$ 의 조건에서 예측된 성분들의 농도 c_i^* 를 구해야 한다. 성분들의 농도 감소 반응이 1차 반응이라고 하면 식 (3), c_i^* 그리고 c_i 와의 관계식을 식 (4)와 같이 표현할 수 있다.

$$\ln\left(\frac{c_i^*}{c_i}\right) = -A + \xi k_i \quad (4)$$

여기서 감소인자를 구하기 위해서는 수명계수 ξ 의 값을 알아야 하므로, ξ 는 식 (4)에서 $\ln(c_i^*/c_i)$ 와 k_i 와의 선형회귀를 통해 구한다.

일반적으로 CMB 모델링은 다음과 같은 6개의 가정을 전제하여 수행된다 (US EPA, 1998): (1) 성분들의 조성은 수용지점과 배출원에서 채취 기간중 변하지 않는다 (배출원에서의 성분 구성비는 수용지점에서의 성분 구성비와 동일하다.); (2) 성분들간의 화학반응은 없다 (성분들은 배출된 만큼 수용지점 검출된다.); (3) 수용지점에 중요한 영향을 주는 모든 배출원의 특성이 파악되어져 모델에 포함되어있다; (4) 배출원의 구성 성분들의 조성은 서로 선형적인 독립성을 지닌다; (5) 배출원의 수 또는 배출 항목은 성분들의 수보다 적거나 같다; (6) 측정에 대한 불확실도는 독립적이며, 그 분포가 정규분포이다. 그러나, 반응을 고려한 CMB 모델링은 반응을 고려하지 경우에 사용되는 6개 가정 이외에 추가적으로 두 개의 중요한 가정이 전제되어있다. 첫째는 모든 성분과 배출원에 대해 수명계수가 동일하게 적용된다는 것이며, 두 번째는 알켄과 NO_3 그리고 O_3 간의 반응은 무시할 만 하며 모든 성분들은 하이드록실 라디칼, OH과의 반응만을 통해 손실된다는 것이다. 이러한 가정 하에서 반응을 고려한 CMB 모델을 미국 EPA에서 개발한 CMB 모델 (US EPA Version 8.0)을 이용하여 풀었다. 이 모델을 작동시키기 위해 (1) 성분에 대한 설명 자료 (2) 배출원에 대한 설명 자료 (3) 성분들의 농도 (4) 성분들의 배출원 등의 입력 자료를 사용하였다.

CMB 모델링을 위한 농도 입력 자료로는 1997년 8월에 종로구 송월동에 위치한 구 기상청에서 8일 동안 아침 (07:00-09:00), 점심 (13:00-15:00) 그리고 저녁 (17:00-19:00)에 각각 2시간씩 측정된 값들 가운데 광화학 반응이 가장 활발할 것으로 생각되는 점심의 측정치를 사용하였다. 배출원 자료는 대기 농도에 대한 기여도가 가장 높을 것으로 예상되는 5개의 배출원의 자료 (자동차 배출, 휘발유 증발, 페인트 사용, LNG (Liquefied Natural Gas, 액화천연가스)사용, 주택 및 상가용 LPG (Liquefied Petroleum Gas, 액화석유가스)사용)를 이용하였다. 이들 배출원의 선택 기준으로는 첫째, 1993년 환경부에서 실시한 휘발성 유기화합물의 배출량 산정 결과를 토대로 그 배출 비중이 5% 이상인 배출원을 적용하였으며, 둘째는 측정 자료의 농도 관찰을 통해 배출 기여도가 클 것으로 예상되는 배출원을 선택하였다. 예를 들면 이번 연구에서 프로판의 평균 농도는 4.5 ppb로 전체 VOC가운데 가장 농도가 높은 성분이었다. 프로판의 배출원을 조사한 결과 난방과 취사용으로 사용되는 LPG가 프로판의 주요 배출원으로 밝혀져, LPG 사용에 의한 배출을 모델링을 위한 배출원 자료에 추가하였다. 5개의 배출원 자료 가운데 자동차 배출과 휘발유 증발배출에 대한 배출원 자료가 아직 국내에서 파악되지 않은 점을 감안하여 자동차 배출과 휘발유 증발배출은 Scheff 등 (1994)이 개발한 배출원 자료를 이용하였다. 여기서 자동차 배출은 tail pipe에서의 배출뿐만 아니라 도로 옆과 터널 안에서의 측정을 통해 모든 종류의 자동차 배출을 고려하여 통합 작성된 것이며 휘발유의 증발 배출의 조성은 여름용 무연휘발유를 사용하여 구해진 것이다. 이 배출원 자료는 원래 총 18개 성분에 대해 작성된 것이지만, 본 연구에서는 CMB 모델링을 위해 2,4-디메틸펜탄을 모델계산성분에서 제외한 후 배출원 자료를 재 작성 하였다. 그 이유는 이 연구

에서 이 성분의 평균 농도는 $0.3 \mu\text{gm}^3$ 로 다른 17개 성분들과 비교하여 농도가 매우 낮아 전체 휘발성 유기화합물 농도에 대한 기여도가 낮을 뿐 만 아니라, 이 성분을 포함시킬 경우 배출원 자료와 측정농도 간의 상관관계가 낮아져 모델링 결과에 좋지 않은 영향을 주는 것으로 나타나 이 성분을 제외시켰다. 페인트 사용에 의한 배출원 자료를 구하기 위해 김소영 (1998)이 실시한 실험자료를 이용하였다. 이 자료는 국내에서 가장 생산량이 가장 많은 4종류의 페인트에 대해 온도 따라 각각의 배출 조성을 구한 것이다. 이들을 한 개의 통합된 배출원 자료로 만들기 위해 이 연구에서는 4종의 페인트 생산량에 대한 가중치를 배출 조성에 적용하여 최종적으로 페인트 사용에 대한 배출원 자료를 작성하였다. LNG의 조성은 극동 도시가스 (1998)에서 제공한 자료를 인용하였다. 주택과 상가에서 사용되는 LPG의 조성(mol %) 분석 결과에 의하면 프로판이 85-95 %로 가장 많고 다음은 이소부탄 1-15 %, 노말부탄 0-10 %, 에탄 1-5 % 그리고 메탄이 0-1 %로 알려져 있다 (LG 칼텍스정유, 1999). 그러나 한국과학기술연구원의 특성분석센터에서 실시한 LPG의 분석결과에 의하면 정확히 정량화는 하지 않았지만 프로필렌이 LPG에 포함되어 있는 것으로 확인되었다. 이 번 연구에서는 LPG 조성을 정확히 정량화하지 못하여 LPG 조성에 프로필렌을 포함하고 있는 Fujita 등 (1994)의 LPG 배출원 자료를 인용하였다.

배출 기여도를 계산하기 위해 17개의 모델계산성분을 사용하였으며 이 성분들은 전체 휘발성 유기화합물의 무게 농도에서 80 %이상을 차지하는 주요 성분들로 배출원 자료 적용의 용이성을 함께 고려하여 정하였다.

3. 결과 및 고찰

CMB 모델링을 통해 얻은 계산치의 신뢰도를 판정하기 위해 미국 EPA가 제시한 CMB 모델링 결과의 지표(fit indices)인 R^2 , χ^2 , 퍼센트 질량, C/M (계산치/측정치) 등을 검토한 결과 이 연구에서는 그 지표가 각각 0.90, 0.91, 83.5 % 그리고 2이하로 나타나 측정 농도와 이번 연구에서 사용된 배출원 자료가 잘 일치할 뿐 만 아니라, 계산 결과가 타당한 것으로 나타났다.

CMB 모델로 계산된 배출 기여치의 정확성을 살펴보기 위해 1993년 환경부에서 서울 지역을 대상으로 실시한 휘발성 유기화합물의 배출량 산정 결과 (대한석유협회, 1996)와 모델을 통해 얻은 결과를 표 1에 나타내었다. 또한 반응을 고려한 경우와 그렇지 않은 경우를 비교하기 위해 표 1에 이 두 경우를 함께 나타내었다. 환경부에서는 LNG와 LPG 사용 과정에서 배출되는 배출량 산정은 실시하지 않았으며, 총 7개 항목에 대해서만 배출량 산정을 실시하였다.

Table 1. Comparison of emission inventory data to CMB source coefficients.

Source	CMB					
	Emission inventory ¹⁾		Without reaction		With reaction	
	(ton year ⁻¹)	(%)	($\mu\text{g m}^{-3}$)	(%)	($\mu\text{g m}^{-3}$)	(%)
Vehicle exhaust	31,008	45.6	24.0	34.3	24.5	35.0
Gasoline evaporation	5,289	7.8	8.8	12.6	8.8	12.6
Paint usages	23,924	35.2	15.6	22.3	16.3	23.3
Dry cleaning & Graphic art	4,974	7.3	NE ²⁾	NE	NE	NE
LNG usages	NE	NE	2.2	3.1	2.1	3.0
LPG usages	NE	NE	6.6	9.4	6.7	9.6
Other	2,800	4.1	12.8	18.3	11.6	16.6
Total	67,995	100.0	70.0	100.0	70.0	100.0

¹⁾ 대한석유협회, 1996

²⁾ NE: Not evaluated

이 표에서 Other는 배출량 자료의 경우 아스팔트 포장시 발생하는 배출을 의미하며 CMB 모델링으로 설명되지 않은 기여도 (unexplained fraction)를 나타낸다. 세탁과 인쇄과정에서 각각 배출되는 양은

휘발성 유기화합물의 환경부의 배출량 산정 결과 5 %이하로 나타나 CMB 모델링의 배출원 자료에 포함시키지 않았다.

표 1을 보면 CMB 모델링 결과로 설명되지 않는 배출 기여도는 반응을 고려한 경우가 $11.6 \mu\text{g m}^{-3}$ (16.6 %)로 반응을 고려하지 않는 $12.8 \mu\text{g m}^{-3}$ (18.3 %)보다 작게 나타나 반응을 고려한 경우가 더 많은 부분을 설명할 수 있음을 알 수 있다. 5개의 배출원 가운데 가장 높은 배출 기여도를 보인 것은 자동차 배출원으로 전체 배출원의 35%를 차지하여 자동차 배출원이 서울 대기에서의 오염도가 가장 큰 것으로 나타났다. 표 1에서 환경부에서 산정한 배출량 자료와 모델링 결과를 비교해보면 수치적으로는 차이가 있으나 배출원의 기여도 순서는 자동차 배출원, 페인트 사용 그리고 휘발유 증발 배출로 잘 일치함을 알 수 있다.

참고문헌

- 극동도시가스 (1998) 천연가스 조성, 개인교신.
- 김소영 (1998) 「휘발성 유기화합물의 주요 배출원별 배출특성에 관한 연구」 건국대학교 석사학위논문.
- 대한석유협회 (1996) VOC 배출원별 배출량 산정 및 저감기술 연구.
- LG 칼텍스 정유 (1999) 액화석유가스, <http://www.lgcaltex.co.kr/business/products/lpg.html>.
- Aronian, P. F., P. A. Scheff and R. A. Wadden (1989) Wintertime source-reconciliation of ambient organics, *Atmos. Environ.*, 23(5), 911-920.
- Chan, C. C., C. K. Nien and J. S. Hwang (1996) Receptor modeling of PM_{10} , CO, NO_x, and THC in Taipei, *Atmos. Environ.*, 30(1), 25-33.
- Fujita, E. M., J. G. Watson, J. C. Chow and Z. Lu (1994) Validation of the chemical mass balance receptor model applied to hydrocarbon source apportionment in the southern california air quality study, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1633-1649.
- Lin, C. and J. Milford (1994) Decay-adjusted chemical mass balance receptor modeling for volatile organic compounds, *Atmos. Environ.*, 28(20), 3261-3276.
- US EPA (1998) Chemical mass balance receptor model version 8 user's manual.