

수도권에서 오존생성 기여도 산출에 관한 연구

Evaluation of Incremental Reactivity and Ozone Production Contribution of VOCs Using the PAMS Data in Seoul Metropolitan Area

이종현 · 한진석 · 윤혜경¹⁾ · 조석연^{1)*}
국립환경과학원 대기환경과, ¹⁾인하대학교 환경공학과
(2006년 12월 13일 접수, 2007년 5월 15일 채택)

J.H. Lee, J.S. Han, H.K. Yun¹⁾ and S.Y. Cho^{1)*}
National Institute of Environmental Research
¹⁾*Department of Environmental Engineering, Inha University*
(Received 13 December 2006, accepted 15 May 2007)

Abstract

Ozone creation potentials suited for Seoul metropolitan area was derived by utilizing the PAMS monitoring data and the source inventory. A simple box model with variable height was developed to calculate the incremental reactivity for all the ozone episode days in the year 2003 and 2004. RIR (Relative Incremental Reactivity) was introduced as a measure of contribution to ozone generation in the Seoul metropolitan area. RIR was defined as a function of ratio of VOC to NO_x and therefore it addresses both VOC and NO_x limited regime.

For the days that more than 10 monitoring stations out of 27 monitoring station in Seoul recorded the daily maximum ozone concentrations higher than 70 ppb, toluene had the highest RIR value in all the type II and type III PAMS site and m/p-xylene followed with the second highest RIR value. Analyses using MIR (Maximum Incremental Reactivity) and POCP (Photochemical Ozone Creation Potential) instead of RIR also yields dominance of toluene and m/p-xylene in generating ozone concentrations to demonstrate the validity of RIR.

Key words : IR, MIR, RIR, VOC, PAMS

1. 서 론

과거 우리나라의 주요 대기오염물질은 SO₂였으나 정부의 청정연료 사용정책으로 SO₂ 농도는 크게 감

소하였다. 그러나, 청정연료 정책에도 불구하고, 자동차 및 산업체에서 배출되는 오존 전구물질인 VOC와 NO_x는 지속적으로 증가하였다. 그 결과, 1990년도부터 수도권 지역에서 고농도 오존이 관찰되었다(김진영과 김영성, 2001; 마창민 등, 1999; 오현선과 김영성, 1995). 수도권의 오존생성 특성은 VOC 한계인 경향이 많은 것으로 조사되고 있다(김정화와 김

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)32-860-7506, E-mail : sycho@inha.ac.kr

용표, 2003). 이에 정부에서는 오존의 생성 과정 규명 및 저감 대책 수립을 위한 기초자료로써, 수도권에 2002년 5월부터 광화학오염물질측정망 (Photochemical Assessment Monitoring Station, PAMS)을 구축하고 오존생성에 관련도가 높은 55개의 VOC 화학종을 관측하고 있다(환경부 국립환경과학원, 2004, 2003).

다수의 화학종으로 이루어진 VOC는 화학종별로 반응성 및 배출원이 상이하다. 따라서, VOC 화학종별로 오존생성 기여도를 산출하고 기여도가 높은 화학종의 배출을 우선적으로 저감하면, 효율적으로 오존생성을 억제할 수 있다. Kowk and Atkinson (1995)은 VOC 화학종별 OH와의 반응성을 오존생성 능력의 척도로 제시하였다(Seinfeld and Pandis, 1998). 그러나, VOC의 광화학반응은 다단계이며 대상 VOC 화학종 1 mole당 생산할 수 있는 오존의 양이 다르므로, OH와의 반응성만으로는 VOC의 오존 생성 기여도를 정확히 평가할 수 없다. 이에 Carter *et al.* (1995)는 상자모형을 이용해서 VOC 화학종별로 1시간동안 생성할 수 있는 최대 오존량을 산출하고 이를 MIR (Maximum Incremental Reactivity)로 명명하고 오존생성 기여도의 척도로 사용하였다. 여러 개의 대도시가 인접하여 있어서 오존 및 오존 전구물질의 중거리 이동이 중요한 유럽에서는 4~6일간 VOC 화학종별로 생성하는 오존량을 산출하였다(Derwent and Jenkin, 1991). 그리고, ethylene의 오존 생성량을 기준으로 타화학종의 오존 생성량을 표준화하여 POCP (Photochemical Ozone Creation Potential)라는 오존생성 기여도 인자를 도출하였다(Derwent, 1996).

오존생성 기작은 VOC와 NO_x의 비에 영향을 받으므로, 대상이 되는 대기의 특성이 다르면 오존생성 특성도 다르게 나타난다. 따라서, MIR과 POCP는 각 대상 지역에서 고농도 오존 사례시에 관측된 VOC와 NO_x의 농도 및 배출량 자료를 수학적 모형에 적용하여 산출하고 있다. 또한, 지역특성을 고려하여 체류시간을 선정하는데, MIR은 체류시간을 1시간으로 하는 반면, POCP는 4~6일을 체류시간으로 하고 있다. 이와 같이 VOC와 NO_x의 농도와 체류시간이 상이하므로, 동일화학종에 대해서 MIR과 POCP는 크게 다르게 나타나는 경우가 빈번하다.

현재 우리나라에서는 유럽에서 개발된 인자인 POCP를 이용하여 VOC 화학종별 오존생성 기여도

를 평가하고 있다. 오존생성 기여도는 과학적이고 효율적인 저감대책을 세우는데 필수적인 요소이므로 우리나라 실정에 맞는 오존생성 기여도가 필요하다. 이에 본 연구에서는 2003년과 2004년의 광화학오염물질측정망 자료와 대기보전정책지원시스템 (Clean Air Policy Support System, CAPSS)의 2001년 배출량 자료를 단순 상자 모형에 적용하여 수도권대기 특성에 적합한 VOC 화학종별 오존생성 기여도를 산출하였다. 또한, 산출된 오존생성 기여도를 이용하여, 수도권에서 오존생성 기여도가 높은 VOC 화학종을 규명하였다.

2. 연구 방법

2.1 오존생성 기여도의 정의

미국과 유럽에서 사용하는 오존생성 기여도의 척도인 MIR과 POCP는 상세한 광화학반응 기작을 모사하는 수학적 모형을 이용해서 산출한 VOC당 오존생성량에 기초한다. MIR은 닫힌계에서 24시간동안 주어진 조건에서 해당 VOC의 초기조건과 배출량을 변화시켰을 때 오존생성량의 변화를 나타낸 것이다. 따라서 증분반응율 (Incremental Reactivity, IR)은 대기 중 질소산화물의 농도에 따라서 변화하게 된다. 질소산화물 농도의 가변성을 고려하기 위해서, Carter *et al.* (1995)은 오존생성 속도의 변화가 최대가 되도록 질소산화물의 농도를 변화시켜가면서 모사를 하였다.

IR은 초기조건에 민감하다는 단점에도 불구하고 단순하다는 점에서 정책적용에 널리 활용되고 있다. 이에, Derwent (1996)는 IR 개념을 확장하여 POCP를 제안하였다. POCP는 유럽지역에 적합하도록 체류시간을 4~6일로 크게 늘려서 IR을 계산하였는데, Carter *et al.* (1995)의 MIR의 짧은 모사기간과 초기조건 대표성 결여문제를 해결하였다. 또한, ethylene의 오존생성 기여도를 기준으로 오존생성 기여도를 표준화하여 이를 POCP라 명명하였다.

Carter *et al.* (1995)은 VOC 화학종별로 초기 농도 변화에 따른 오존생성량의 변화를 증분반응율로 정의하고, 이를 VOC의 화학종별 오존생성 기여도의 척도로 사용하였다. 본 논문에서 사용한 상자모형은 배출량을 고려하므로, Carter *et al.* (1995)이 제안한

Table 1. Comparison of MIR, POCP and RIR.

	Simulation period	Modeling scenario	Model type	Chemical mechanism	Reactivity scale
MIR	1 hour	EKMA 39 scenario	Simple box model	SAPRAC	Amounts of ozone variation in adjusted NO _x condition
POCP	4~6 day	Ozone episode day in Europe	Lagrangian trajectory model	Master chemical mechanism	Amounts of ozone variation in NO _x condition
RIR	5 hour	Ozone episode day in Seoul metropolitan area	Variable height box model	SAPRAC	Amounts of ozone variation in NO _x condition

증분 반응율을 다음 식(1)과 같이 수정하였다.

$$IR = \frac{\text{changes of calculated ozone concentration}}{\text{changes initial condition} + \frac{\text{changes emissions}}{\text{box height}}} \quad (1)$$

식(1)에서 농도 및 배출량은 무게를 기준으로 하는데, 증분 반응율(IR)은 초기 VOC 농도(μg/m³/hr) 및 배출량(μg/m³/hr)에 VOC를 증가시켰을 때에 증가하는 오존의 무게(μg/m³/hr)를 VOC 증가무게로 나눈 값이다. 본 연구에서는 해당일별로 VOC의 모사 시작시간인 오전 10시의 대상 VOC 농도와 배출량의 0.1%에 해당하는 값을 화학종별 증분율로 선정하였다.

Derwent (1996)는 여러개의 모사결과 도출된 VOC의 오존생성 기여도간의 비교를 원활하게 하기 위해서, ethylene을 기준으로 오존생성 기여도를 표준화하여 POCP를 도출하였다. 본 논문에서는 ethylene의 IR 값을 기준으로 하여 다음과 같이 상대증분반응율(Relative Incremental Reactivity, RIR)을 정의하여 사용하였다.

$$RIR_i = \frac{IR_i}{IR_{\text{ethylene}}} \times 100 \quad (2)$$

식(2)에서 i는 화학종 i를 의미하며 RIR_i는 i 화학종의 IR을 ethylene의 IR값으로 나눈 값에 100을 곱한 값이다.

본 논문에서 개발한 RIR과 기존 연구에서 사용되고 있는 MIR 및 POCP와의 비교는 표 1과 같은데, RIR의 모델링 기법 및 화학기작은 MIR과 유사하되 대상지역의 실제대기환경조건에서 모사한다는 점은 POCP와 유사하다. RIR의 모델링 기법 및 화학기작

에 대한 상세한 내용은 뒷부분에서 설명하도록 하겠다.

2. 2 VOC 오존생성 기여도 산출 모형

본 논문에서는 수도권에서 광화학오염물질측정망과 대기오염자동측정망의 대기환경 농도 측정결과와 CAPSS 배출량 자료를 가변높이 상자 모형에 적용하여 VOC 화학종당 오존생성량을 산출하고, 이를 이용하여 수도권에서 오존생성 기여도를 산출하였다. 가변높이 단순 상자 모형의 주방정식은 다음과 같다 (U.S. EPA, 1972).

$$\frac{dC_i}{dt} = (P_i - D_i) + \frac{Q_i - C_i}{H} \frac{dH}{dt} \quad (3)$$

$$\left(\frac{dH}{dt} > 0 \ C_i = C_i^0, \frac{dH}{dt} < 0 \ C_i = 0 \right)$$

식(3)에서 H는 모사대상지역에서의 혼합고이다. P_i와 D_i는 각각 i-화학종의 광화학 생성반응속도 및 광화학소멸 반응속도이다. 또한, Q_i는 i-화학종의 배출량이며, C_i⁰는 i-화학종의 배경농도이다.

본 연구에 사용된 모형의 화학기작은 Carter *et al.* (1995)의 SAPRAC 90을 사용하였으며 광화학 반응에 필수적인 자외선 복사는 121~750 nm 파장범위에 적용되는 Tropospheric Ultraviolet-Visible Model (TUV)을 사용하여 계산하였다. TUV 모형은 지표면상의 오존량과 위경도 자료를 기반으로 태양의 고도에 따라 지표면으로의 자외선 복사량을 계산하는 프로그램으로 미국의 NCAR (National Center for Atmospheric Research)의 Atmospheric Chemistry Division에서 개발되었다 (Madronich, 1993). 시간별 온도와 습도자료는 서울 기상대의 값을 사용하였다.

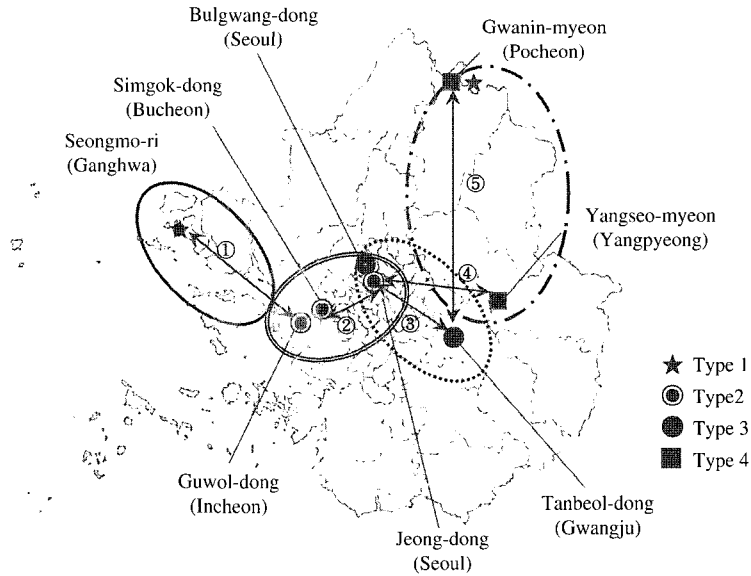


Fig. 1. The separation distances from each the PAMS sites.

Table 2. Site characteristics of PAMS in Seoul metropolitan area.

No.	City/province	District	Land use	Classification
1	Incheon/Ganghwa	Seongmo-ri	Rural	Type 1/4
2	Gyeonggi-do/Bucheon	Simgok-dong	Commercial	Type 2
3	Incheon/Namdong-gu	Guwol-dong	Residential	Type 2
4	Seoul/Jung-gu	Jeong-dong	Residential	Type 2
5	Gyeonggi-do/Gwangju	Tanbeol-dong	Rural	Type 3
6	Seoul/Eunpyeong-gau	Bulgwang-dong	Residential	Type 3
7	Gyeonggi-do/Pocheon	Gwanin-myeon	Rural	Type 1/4
8	Gyeonggi-do/Yangpyeong	Yangseo-myeon	Residential	Type 1/4

2.3 모사조건

2003년부터 2004년까지 환경부 광화학오염물질측정망(PAMS)이 운영되었던 서울시 정동과 불광동, 인천시 구월동, 석모리와 경기도 부천, 광주, 포천, 양평 등 8개소를 대상으로 수치모사를 하여 오존생성 기여도를 산출하였다. 각 측정소는 측정 목적에 따라 풍상지역에 설치되는 1형 측정소, 풍하방향으로 오존전구물질의 배출량이 높은 2형 측정소, 풍하방향으로 대상지역에서 최고의 고농도 오존이 발생하는 3형 측정소, 대상지역 밖으로 유출되는 오존 및 오존 전구물질의 농도를 측정하는 4형 측정소로 나누어진다. 각 광화학오염물질측정소의 위치, 지용도 및 형태 구분은 표 2와 그림 1과 같다.

1형 측정소인 석모리 측정소는 구월 측정소와 48 km 정도 이격되어 있고, 풍상방향에 위치하여 수도권에 유입되는 VOC의 배경농도를 대표한다. 구월동과 심곡동 그리고 정동은 도심에 위치하여 오존전구물질을 많이 배출하는 지역으로 2형 측정소가 설치되어 있다. 고농도 오존이 발생하는 3형인 광주측정소와 4형인 양평 측정소는 2형인 정동 측정소와 각각 28 km, 35 km 정도 이격되어 있다. 또한, 수도권의 북쪽에 위치한 4형 측정소인 포천측정소는 3형 측정소인 광주 측정소에서 약 78 km 이격되어 있다.

이와 같이 측정소 유형 별로 간격이 35~78 km 정도로 나타나 평균적으로 40 km 정도 이격되어 있다. 수도권에 유입된 공기피가 해풍을 타고 이동할 경우

를 가정한다면 2003년 6월과 7월 인천과 서울의 평균 풍속이 2.0m/s이므로 수도권권의 측정소 유형별 영역을 통과하는 시간은 약 5시간이 된다. 따라서 측정소 지역의 모사 시 광화학반응이 활발한 시간이 포함되도록 모사시간을 10시부터 3시까지 5시간동안 모사하였다. 모사에 사용되는 초기 조건으로는 각 측정소에서 관측된 VOC 및 NO, NO₂, 오존의 측정치를 사용하였다. 그리고, 배경농도는 석모리에서 관측된 농도를 사용하였다.

2.4 모사 사례 선정

VOC의 화학종별 오존생성 기여도는 대기의 화학적 조성 및 햇빛의 강도 등에 의하여 결정된다. 도시 지역 오존 연구에서 주 관심사는 장기간 평균농도가 아닌 1시간 혹은 8시간 최고값이므로, 본 논문에서는 고농도 오존 사례기간만을 대상으로 하여 모형모사를 수행하였다. 이를 위해서, 본 논문의 대상기간인 2003년도와 2004년도에 서울시 27개 측정소 중에서 1시간 평균 오존이 70 ppb가 초과한 측정소가 10개 이상인 경우를 고농도 오존 사례로 선정하였다.

표 3은 모사기간으로 선정된 사례를 보여주고 있는데, 고농도 오존 현상이 심각하였던 2003년에는 27일이 선정되었던 반면, 2004년에는 15일만이 선정되었다. 측정소별 최고 오존농도가 100 ppb인 경우는 21일로써 전 모사일의 50%를 차지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 RIR 산출 결과

VOC 화학종별 오존생성 기여도를 의미하는 RIR 값은 광화학반응 특성에 따라서 결정된다. 그러나, RIR값이 대기의 조성 및 기상조건에 민감하여 경우마다 다르게 나타나면 이의 활용도가 매우 낮게 된다. 따라서, RIR 값의 항시성을 검토하고 필요시 RIR 값을 대기환경 인자의 함수로써 표현할 수 있어야 한다. 그림 2는 본 논문에서 산출한 주요 화학종의 RIR 값을 VOC/NO_x 비에 따라서 도해한 것이다. 광화학 반응성이 낮은 알칸인 n-butane과 방향족인 toluene의 VOC/NO_x가 1.5 미만에서는 각각 13과 34로 일정한 값을 가지고, 그 이상에서는 모두 50근처의 값을 가짐을 알 수 있었다. 따라서 VOC/NO_x 비

Table 3. Ozone episode days selected in the present study for the year 2003 and 2004.

Year	Month	Day	Number of stations exceeding 70 ppb O ₃	Maximum O ₃ concentration
2003	5	4	18	91
2003	5	5	23	112
2003	5	11	16	104
2003	5	13	25	122
2003	5	14	13	91
2003	5	17	16	88
2003	5	22	10	94
2003	5	23	13	86
2003	5	24	12	92
2003	5	27	18	116
2003	5	28	10	84
2003	6	1	12	82
2003	6	2	11	85
2003	6	3	22	95
2003	6	4	15	95
2003	6	5	15	98
2003	6	8	26	106
2003	6	9	18	90
2003	6	17	12	88
2003	6	18	23	101
2003	6	26	13	107
2003	7	2	20	109
2003	7	5	11	96
2003	7	15	11	98
2003	7	16	13	94
2003	7	30	12	78
2003	7	31	19	122
2004	4	21	12	97
2004	6	1	17	131
2004	6	2	17	115
2004	6	3	24	136
2004	6	4	23	117
2004	6	10	19	114
2004	6	11	25	140
2004	6	13	14	89
2004	6	15	10	100
2004	6	16	23	134
2004	7	21	17	114
2004	7	29	13	106
2004	8	10	20	117
2004	8	12	24	127
2004	8	31	16	95

가 낮은 수도권에서는 일부 경우를 제외하고는 VOC/NO_x 비가 1.5 이하인 값을 사용하면 된다.

반응성이 높은 올레핀인 1-butene과 isoprene은 VOC/NO_x 비가 증가하면 오히려 RIR 값이 감소하는데, 이러한 현상은 VOC/NO_x 비가 1.5 이하일 때에

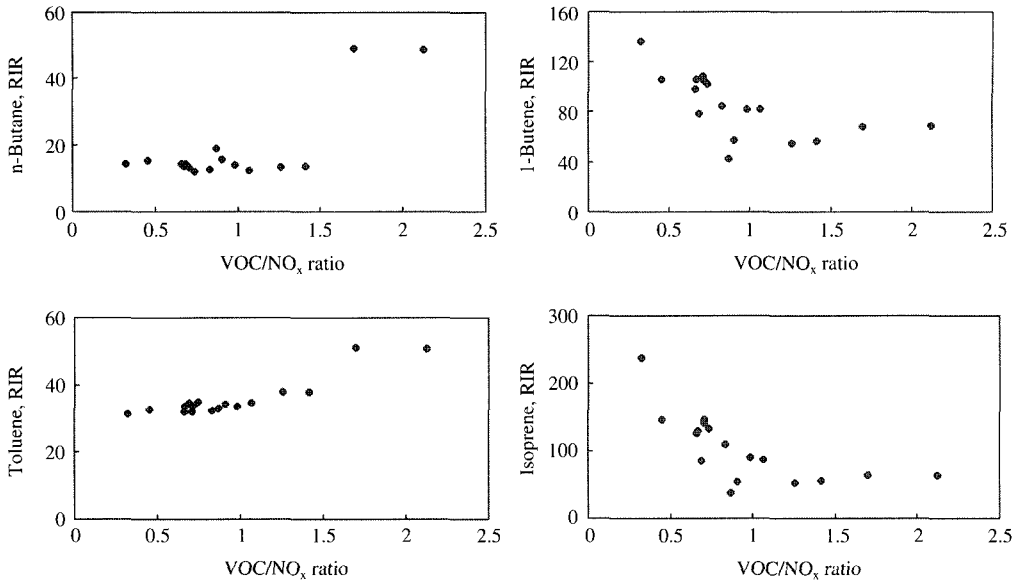


Fig. 2. Calculated RIR values with respect to VOC/NO_x ratios.

두드러진다. VOC/NO_x 비가 1.5 이상이면 모두 65근 처의 값을 갖는다. VOC/NO_x 비가 낮아서 자유기의 농도가 낮은 경우에는 반응성이 높은 올레핀의 오존 생성 기여도가 알칸 및 방향족보다 크게 높기 때문에 올레핀족인 1-butene과 isoprene의 RIR 값이 높게 나타난 것으로 사료된다. 한편, VOC/NO_x 비가 증가하여 자유기 농도가 충분히 높은 경우에는 광화학 반응적으로 안정된 알칸과 방향족 화학종의 오존생성 기여도가 증가하여 올레핀족의 기여도를 상대적으로 낮춘다.

단일 조건에서 모사를 하였으므로 화학종당 POCP 값은 상수이며, MIR은 질소산화물의 농도를 변화시키면서 계산된 오존생성 최대 기여도를 의미하며 화학종당 MIR은 상수이다. RIR은 다수의 조건을 대상으로 함으로 초기 조건 및 배출량의 화학종 구성의 함수이다. 그림 2와 같이 수도권지역에서 RIR 값을 산출한 결과를 검토한 결과 식 (4), (5)와 같은 관계를 갖는 것으로 조사되었다.

$$RIR = 상수 \quad (VOC/NO_x > 1.5) \quad (4)$$

$$= a \ln(VOC/NO_x) + b \quad (VOC/NO_x \leq 1.5) \quad (5)$$

POCP, MIR, RIR 모두 VOC의 단위무게 증가 시에 오존생성량을 나타낸다. POCP와 RIR은 ethylene

에 의한 오존생성량을 100으로 표준화하고, 이를 기준으로 다른 VOC의 오존생성량을 산출하는 반면, MIR은 이러한 표준화 과정없이 배출량 및 초기조건 단위무게 증가 시에 오존생성량을 산출한다. 이러한 두개의 서로 다른 척도를 상호 비교하기 위해서 MIR도 ethylene으로 표준화하여 다음 표 4에 나타내었다.

Derwent *et al.* (1998)의 POCP는 ethylene보다 반응성이 높은 일부 올레핀류를 제외하고는 Carter *et al.* (1995)의 MIR보다도 오존생성 기여도를 높게 평가하고 있는데, 이는 POCP는 4~6일에 해당하는 장기간동안 오존생성 기여도를 대상으로 하는 반면 MIR은 단기간동안 오존생성 기여도를 대상으로 하기 때문이다. 따라서 ethylene보다 안정된 화학종이라 하더라도 충분한 반응시간을 주면 오존을 생성할 수 있으므로 POCP로 평가한 기여도가 MIR로 평가한 기여도보다 높게 나타난다. 반면에 ethylene보다 반응성이 큰 propylene, 1-butene은 MIR로 평가한 기여도가 POCP 경우보다 높게 나타난다.

대기가 수도권에 체류하는 시간인 5시간동안의 RIR 계산결과 반응성이 작은 화학종인 알칸 등은 VOC/NO_x ≤ 1.5인 경우는 위 식의 a 값이 0이 되어서 RIR이 상수값을 가지는 것으로 조사되었다. 반면 반

Table 4. Comparison of calculated RIR values to reported MIR and POCP values.

No.	VOC	POCP		MIR		RIR	
		DER98	Carter	VOC/NO _x < 1.5		VOC/NO _x ≥ 1.5	
				a	b		
1	Ethane	12.3	3.3	0.0	2.3	43.1	
2	Ethylene	100.0	100.0	0.0	100.0	100.0	
3	Propane	17.6	6.7	0.0	7.2	46.4	
4	Propylene	112.3	125.0	-54.8	79.1	77.1	
5	i-Butane	30.7	16.3	0.0	15.7	53.7	
6	n-Butane	35.2	13.8	0.0	13.7	50.3	
7	Acetylene	8.5	6.7	0.0	6.8	47.2	
8	t-2-Butene	113.2	133.3	-292.4	221.8	90.3	
9	1-Butene	107.9	120.8	-61.7	69.1	69.5	
10	c-2-Butene	114.6	133.3	-240.0	190.6	85.2	
11	Cyclopentane	-	31.7	0.0	44.3	64.2	
12	i-Pentane	40.5	18.3	0.0	18.9	53.6	
13	n-Pentane	39.5	13.8	0.0	15.1	51.6	
14	t-2-Pentene	111.7	116.7	0.0	18.9	53.6	
15	1-Pentene	97.7	83.3	-77.9	52.9	63.2	
16	c-2-Pentene	112.1	116.7	0.0	0.0	0.0	
17	2, 2-Dimethylbutane	24.1	10.8	0.0	8.6	46.7	
18	2, 3-Dimethylbutane	54.1	14.2	0.0	17.4	54.5	
19	2-Methylpentane	42.0	20.0	0.0	24.3	53.6	
20	3-Methylpentane	47.9	20.0	0.0	21.7	54.8	
21	Isoprene	109.2	120.8	-143.7	67.2	65.6	
22	1-Hexene	87.4	58.3	-51.0	53.4	56.3	
23	n-Hexane	48.2	12.9	0.0	15.2	51.6	
24	MeCycloC5	-	37.5	0.0	44.4	66.1	
25	2, 4-DMeC5	-	20.0	0.0	29.8	54.5	
26	Benzene	21.8	5.6	0.0	4.9	44.2	
27	Cyclohexane	29.0	17.1	0.0	25.5	52.8	
28	2-Methylhexane	41.1	14.2	0.0	23.3	53.2	
29	2, 3-Dimethylpentane	-	17.1	0.0	21.0	53.8	
30	3-Methylhexane	36.4	18.3	-154.1	114.8	72.8	
31	2, 2, 4-Trimethylpentane	-	12.1	0.0	0.0	0.0	
32	n-Heptane	49.4	10.8	0.0	13.3	49.7	
33	MeCyclohexane	-	24.6	0.0	36.2	57.0	
34	2, 3, 4-TriMethylpentane	-	21.3	0.0	0.0	0.0	
35	Toluene	63.7	36.7	0.0	33.3	52.2	
36	2-Methylheptane	-	12.5	0.0	21.9	51.3	
37	3-Methylheptane	-	12.9	0.0	0.0	0.0	
38	n-Octane	45.3	7.9	0.0	11.2	47.9	
39	Ethylbenzene	73.0	35.8	0.0	0.0	0.0	
40	m/p-Xylene	106.0	97.9	0.0	123.8	72.9	
41	Styrene	14.2	29.6	0.0	0.0	0.0	
42	o-Xylene	105.3	87.5	0.0	0.0	0.0	
43	n-Nonane	41.4	7.1	0.0	10.2	46.6	
44	Isopropylbenzene	50.0	29.6	0.0	0.0	0.0	
45	n-Propylbenzene	63.6	28.3	0.0	0.0	0.0	
46	m-Ethyltoluene	101.9	-	0.0	0.0	0.0	
47	p-Ethyltoluene	90.6	-	0.0	0.0	0.0	
48	1, 3, 5-TrimethylBenzene	138.1	133.3	-122.4	205.8	89.5	
49	o-Ethyltoluene	89.8	-	0.0	0.0	0.0	
50	1, 2, 4-TrimethylBenzene	127.8	116.7	-50.4	156.7	80.3	
51	n-Decane	38.4	6.1	0.0	9.6	45.9	
52	1, 2, 3-TrimethylBenzene	126.7	116.7	-50.8	157.4	80.3	
53	m-Diethylbenzene	-	-	0.0	0.0	0.0	
54	p-Diethylbenzene	-	-	0.0	0.0	0.0	
55	n-Undecane	38.4	5.5	0.0	9.2	45.4	
56	n-Dodecane	35.7	4.9	0.0	8.9	45.0	

응성이 큰 올레핀류 등은 a 값이 0이 아니어서 위 식과 같이 RIR이 VOC/NO_x의 대수함수로 표현되었다.

RIR은 알킨과 방향족에선 높은 값을 나타낸 반면 ethane, propane 등의 알칸들은 낮은 값을 나타내었다. 특히 benzaldehyde가 다른 화학종들과는 달리 음수(-)로 나타났다. 이는 benzaldehyde가 styrene이 산화되어 생성되는 중간 화합물로서 다른 VOC들과는 달리 대기 중의 NO_x와 반응하여 대기 중의 질소

산화물을 감소시켜 오존생성을 억제시키는 peroxy-benzoyl nitrate를 생성하기 때문에 POCP 값이 음수(-)로 나타난다(Tuazon *et al*, 1993).

3. 2 수도권에서 VOC 화학종별 오존생성 기여도 산출결과

본 논문에서 산출하여 표 4에 제시한 RIR 값을 2003년과 2004년 고농도 오존 사례일 VOC 농도에

Table 5. Top 5 VOC species in generating ozone calculated by using RIR, MIR and PCOP for ozone episodes in the year 2003.

		1st	2nd	3rd	4th	5th
Seongmo-ri	RIR	Isoprene (1.89)	Ethane (6.83)	n-Undecane (9.78)	p-Diethylbenzene (10.78)	m-Diethylbenzene (11.78)
	MIR	Isoprene (1.50)	Ethane (6.44)	n-Undecane (9.78)	p-Diethylbenzene (10.78)	m-Diethylbenzene (11.78)
	POCP	Isoprene (2.00)	Ethane (5.11)	n-Undecane (9.78)	p-Diethylbenzen (10.78)	m-Diethylbenzen (11.78)
Guwol-dong	RIR	Toluene (1.43)	m/p-Xylene (1.83)	i-Pentane (3.74)	Ethylene (4.91)	1, 2, 4-Trimethyl Benzene (6.52)
	MIR	Toluene (1.17)	i-Pentane (2.00)	i-Pentane (4.26)	Ethylene (4.57)	o-Xylene (4.57)
	POCP	Toluene (1.17)	m/p-Xylene (2.30)	i-Pentane (3.09)	n-Butane (5.48)	o-Xylene (5.48)
Simgok-dong	RIR	Toluene (1.50)	m/p-Xylene (2.36)	Ethylene (3.57)	1, 2, 4-Trimethyl Benzene (5.07)	n-Butane (6.50)
	MIR	Toluene (1.14)	m/p-Xylene (2.21)	Ethylene (3.50)	o-Xylene (5.00)	Propylene (6.29)
	POCP	Toluene (1.00)	m/p-Xylene (2.36)	n-Butane (4.43)	Ethylene (5.50)	o-Xylene (5.79)
Bulgwang-dong	RIR	Toluene (1.55)	m/p-Xylene (1.70)	Ethylene (4.75)	1, 2, 4-Trimethyl Benzen (5.25)	n-Butane (7.4)
	MIR	Toluene (1.25)	m/p-Xylene (2.00)	o-Xylene (4.10)	Ethylene (4.65)	Ethylbenzen (7.55)
	POCP	Toluene (1.05)	m/p-Xylene (2.15)	n-Butane (5.30)	Ethylbenzene (5.60)	o-Xylene (5.65)
Jeong-dong	RIR	Toluene (1.38)	m/p-Xylene (1.71)	Ethylene (3.10)	1, 2, 4-Trimethyl Benzene (4.67)	Me-Cyc-Pentane (6.33)
	MIR	Toluene (1.05)	m/p-Xylene (2.05)	Ethylene (2.90)	o-Xylene (4.29)	Propylene (5.76)
	POCP	Toluene (1.05)	m/p-Xylene (2.00)	Ethylene (3.33)	n-Butane (4.62)	Ethylbenzene (5.38)
Pocheon	RIR	Toluene (2.29)	Ehtylene (2.82)	Isoprene (2.94)	i-Pentane (6.06)	m/p-Xylene (6.53)
	MIR	Isoprene (1.47)	Ethylene (2.71)	Toluene (2.71)	m/p-Xylene (6.47)	i-Pentane (7.18)
	POCP	Isoprene (1.71)	Toluene (2.24)	Ethylene (2.94)	m/p-Xylene (6.47)	I-Pentane (7.00)

*() denotes the averaged ranking

Table 6. Top 5 VOC species in generating ozone calculated by using RIR, MIR and PCOP for ozone episdoes in the year 2004.

		1st	2nd	3rd	4th	5th
Seongmo-ri	RIR	Toluene (1.45)	m/p-Xylene (1.64)	Ethylene (3.09)	1, 2, 4-Trimethyl Benzene (5.36)	i-Pentane (5.91)
	MIR	Toluene (1.18)	m/p-Xylene (1.82)	Ethylene (3.18)	o-Xylene (4.09)	Ethylbenzene (5.55)
	POCP	Toluene (1.00)	m/p-Xylene (2.00)	Ethylene (3.91)	Ethylbenzene (4.91)	o-Xylene (5.27)
Guwol-dong	RIR	Toluene (1.53)	m/p-Xylene (1.87)	Ethylene (3.47)	n-Butane (6.40)	1, 2, 4-Trimethyl Benzene (6.47)
	MIR	Toluene (1.33)	m/p-Xylene (1.93)	Ethylene (3.40)	o-xylene (3.87)	Ethylbenzene (6.07)
	POCP	Toluene (1.13)	m/p-Xylene (1.93)	Ethylbenzene (4.27)	n-Butane (4.60)	Ethylene (5.07)
Simgock-dong	RIR	Toluene (1.45)	m/p-Xylene (1.64)	Ethylene (3.09)	1, 2, 4-Trimethyl Benzene (5.36)	i-Pentane (5.91)
	MIR	Toluene (1.18)	m/p-Xylene (1.82)	Ethylene (3.18)	o-Xylene (4.09)	Ethylbenzene (5.55)
	POCP	Toluene (1.00)	m/p-Xylene (2.00)	Ethylene (3.91)	Ethylbenzene (4.91)	o-Xylene (5.27)
Bulgwang-dong	RIR	Toluene (1.56)	m/p-Xylene (1.56)	1, 2, 4-Trimethyl Benzen (4.56)	Ethylene (5.44)	i-Pentane (7.411)
	MIR	Toluene (1.33)	m/p-Xylene (1.89)	Ethylene (5.11)	Ethylbenzene (5.22)	1, 2, 4-Trimethyl Benzen (6.67)
	POCP	Toluene (1.00)	m/p-Xylene (2.11)	Ethylbenzene (3.89)	i-Pentane (5.56)	n-Butane (7.33)
Jeong-dong	RIR	m/p-Xylene (1.44)	Toluene (1.56)	Ethylene (3.22)	1, 2, 4-Trimethyl Benzene (4.44)	Me-Cyc-Pentane (7.11)
	MIR	Toluene (1.22)	m/p-Xylene (1.78)	Ethylene (3.00)	o-Xylene (4.33)	Ethylbenzene (6.00)
	POCP	Toluene (1.00)	m/p-Xylene (2.00)	Ethylene (3.44)	Ethylbenzene (4.56)	o-Xylene (5.00)
Pocheon	RIR	Toluene (2.50)	n-Undecane (11.42)	p-Diethylbenzene (12.42)	m-Diethylbenzene (13.42)	Propane (13.67)
	MIR	Toluene (2.67)	n-Undecane (11.92)	p-Diethylbenzene (12.92)	m/p-Xylene (13.17)	m-Diethylbenzene (13.92)
	POCP	Toluene (2.50)	n-Undecane (12.0)	p-Diethylbenzene (13.00)	m/p-Xylene (13.17)	m-Diethylbenzene (14.00)

*() denotes the averaged ranking

가중하여 오존생성 기여도를 산출하였다. 그리고, 광화학반응이 본격적으로 일어나기 전에 대기조성을

사용하기 위해서, 각 사례일 오전 10시의 VOC 농도를 사용하였다. 또한, 기존방법에 의한 오존생성 기여

도와 비교하기 위해서, MIR과 POCP에 의한 오존 생성 기여도를 산출하여 표 5와 6에 제시하였다.

RIR, MIR과 POCP는 물분율에 기초한 농도개념이 아닌 배출량 즉 질량단위에 기초한 농도개념에 의거한다. 따라서 대기 중 화학종의 농도(ppbV)를 질량 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)로 환산한 다음 RIR, POCP, MIR를 가중하였다. RIR의 경우 표 4에서 구한 근사식에 모사일의 VOC/ NO_x 비를 대입하여 계산한 RIR 값을 사용하였다. 화학종들의 순위는 모사일별 순위를 평균한 평균 순위로 매겨졌다.

수도권에서 RIR에 의한 오존 생성 기여도 산출결과 1형 측정소로 분류되는 석모도와 포천의 경우 자연배출원인 isoprene과 광화학적으로 안정된 화학종인 알칸계 탄화수소의 기여도가 다른 지역보다 높게 나타났다. 이는 isoprene은 본 지역에 배출량이 많고, 광화학 반응성이 높은 다른 화학종들은 본 지역으로의 이동과정에서 파괴되었기 때문으로 사료된다.

2형과 3형 측정소, 즉 배출원 지역과 수용원 지역인 구월동, 심곡동, 불광동, 정동의 경우 1개를 제외하고는 toluene의 오존생성 기여도가 가장 높게 나타났으며 다음으로 m/p-xylene이 높은 것으로 나타났다. 이와 같이 toluene과 m/p-xylene의 기여도가 높은 것은 수도권지역에 본 물질의 배출량이 높아서 본 물질의 농도가 높기 때문이다. Toluene과 xylene은 용매사용과 용매 정제 시설 등에서 배출된다고 사료되는데(한국대기환경학회, 2006), 이에 대한 보다 상세한 연구가 필요하다고 사료된다.

RIR, MIR과 POCP는 오존생성 기여도가 높은 3위 이상 화학종에 대해 일치된 결과를 보이는 등 상호간 일치성이 높았다. 그러나 4위 이하 화학종에 대해서는 POCP가 안정된 화합물인 알칸족 화학종의 기여도를 높게 산출하는 경향을 보였다. 이는 POCP에 선 장시간동안의 반응을 가정하기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

도시 지역 오존은 VOC와 NO_x 간의 복잡한 화학 반응에 의해서 생성되는 대표적 2차 오염물질이다. 1990년대에 들어서 수도권에 고농도 오존 현상이 발생하면서, 오존에 대한 사회적 관심은 크게 높아지고

있다. VOC 화학종별 오존생성 기여도를 산출하는 본 연구는 고농도 오존 현상 해소를 위하여 우선적으로 고려하여야 하는 VOC 화학종을 규명한다는 점에서 의미가 있다.

미국과 유럽에서 개발되어 사용되어온 MIR과 POCP가 한국의 대기조성 및 기상특성을 반영하지 못하므로, 본 연구에서는 2003년과 2004년 고농도 오존 사례시에 관측된 VOC와 NO_x 농도를 이용해서 한국에 적합한 화학종별 오존 기여도 평가 인자인 RIR을 산출하였다. MIR 및 POCP와는 달리 RIR은 VOC/ NO_x 비의 함수로 표현함으로써 다양한 대기조성에서 VOC 화학종별 오존생성 기여도를 평가할 수 있게 하였다. RIR 분석결과 toluene과 xylene이 수도권 오존생성에 가장 기여도가 높았으며, 이는 POCP와 MIR에 의한 분석결과에서도 일치하였다.

배출원에서 배출된 VOC는 대기에서 화학반응에 의해서 파괴되거나 건성 및 습성침착으로 제거되기 때문에 VOC 화학종별의 오존생성 기여도는 대상 대기조성과 VOC의 반응성뿐만 아니라 체류시간에 의해서 결정된다. 본 연구에서는 수도권내의 대기의 흐름을 고려하여 체류시간을 5시간으로 설정하였다. 체류시간의 설정은 많은 불확실성을 내포하지만, 감도 조사결과 체류시간 3시간에서 8시간까지는 RIR 값의 큰 변화는 없었다. 그러나, 체류시간이 3시간 미만인 경우에는 올레핀의 RIR 값이 체류시간에 민감하게 변화하였다.

본 연구에서 개발한 RIR과 기존 연구에서 사용되고 있는 POCP 및 MIR은 VOC 화학종의 오존생성 능력을 간단하고 명료하게 보여주기 위해서 복잡한 수학적 모형보다는 단순한 상자모형 혹은 라그랑지안 모형을 사용한다. 이렇게 단순 모형으로 산출된 RIR, POCP, MIR 등의 타당성은 복잡한 대기작용을 포함한 3차원 종합 대기오염모형을 통해서 검증되어야 한다. 3차원 종합 대기오염 모형을 이용한 오존생성 기여도를 산출하기 위한 방법론은 아직 정립되지 않았으므로, 이에 대한 보다 많은 연구가 이루어져야 하겠다.

감사의 글

이 논문은 환경부의 『광화학 대기오염 및 미세먼

지 생성과정 규명과 저감대책 수립』과제의 지원으로 연구되었습니다.

참 고 문 헌

김정화, 김용표 (2003) 관악과 시청의 요일별 오존 농도: 1996~2000년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(5), 611-620.

김진영, 김영성 (2001) 상세한 기상관측 자료를 이용한 1997년 서울·수도권 고농도 오존 사례의 모델링, 한국대기환경학회지, 17(1), 1-17.

마창민, 박진수, 진형아, 김병근, 박철진, 한진석 (1999) 우리나라 주요도시의 장기간 오존농도 분포 특성, 한국대기환경학회 추계학술대회논문집, 57-58.

오현선, 김영성 (1995) 1991~1993년 수도권 지역의 오존농도 변화 특성, 한국대기환경학회 추계학술대회논문집, 129-130.

환경부 국립환경과학원 (2004) 대기환경연보 2003.

환경부 국립환경과학원 (2005) 대기환경연보 2004.

한국대기환경학회 (2006) 광화학 대기오염의 생성과정 규명과 저감대책 수립-대도시 대기질 관리방안 조사·연구(V), 환경부.

Carter, W.P.L., J.A. Pierce, D. Luo, and I.L. Malkina (1995) Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds. Atmospheric Environment, 29, 2499-2511.

Derwent, R.G. (1996) Photochemical ozone creation poten-

tials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions, Atmospheric Environment, 30, 181-199.

Derwent, R.G. and M.E. Jenkin (1991), Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe, Atmospheric Environment, 25(8), 1661-1678.

Derwent, R.G., M.E. Jenkin, S.M. Saunders, and M.J. Pilling (1998) Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism, Atmospheric Environment, 32, 2429-2441.

Kwok, E.S.C. and R. Atkinson (1995) Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update, Atmospheric Environment, 29, 1685-1695.

Madronich, S. (1993) UV radiation in the natural and perturbed atmosphere, in environmental effects of UV (Ultraviolet) radiation, Lewis Publisher, Boca Raton, 17-69.

Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) Atmospheric chemistry and physics, John Wiley & Sons, New York.

Tuazon, E.C., J. Arey, R. Atkinson, and S.M. Aschmann (1993) Gas-phase reactions of 2-vinylpyridine and styrene with OH and NO₃ radicals and O₃, Environ. Sci. Technol., 27, 1032-1041.

U.S. EPA (1972) Mixing heights, wind speeds, and potential for urban air pollution throughout the contiguous United States, EPA Publication No. AP-101.