

서울의 휘발성유기화합물 배출량 자료 검증

김 용 표*

이화여자대학교 환경공학과

(2009년 9월 14일 접수, 2009년 9월 30일 채택)

Validation of the emission inventory of volatile organic compounds in Seoul

Yong Pyo Kim*

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

(Received 14 September 2009, accepted 30 September 2009)

Abstract

In Seoul, the largest emission source for volatile organic compounds (VOCs) based on the emission inventory is solvent usage followed by vehicular exhaust. However, according to a CMB modeling result by Na and Kim (2007), vehicular exhaust was the largest emission source followed by solvent usage. Detailed analyses on the validity of the CMB model result were carried out and it was suggested that the existing emission inventory for VOCs might be underestimating vehicular emission. Scientific considerations that should be considered for the effective control strategy against VOCs are discussed.

Key words : VOCs, CMB, Emission inventory, Vehicle exhaust, Solvent usage

1. 서 론

지난 2003년 12월 ‘수도권 대기환경 개선에 관한 특별법’이 국회를 통과하고, 특별법에 의거해 수립된 ‘수도권 대기환경관리 기본계획’이 2005년 11월에 발표되었다. 이 기본계획에 의하면 서울시의 경우 미세먼지(먼지를 구체로 가정하였을 때 공기역학적 직

경이 10 μm 이하인 먼지, PM10)와 이산화질소(NO_2) 연평균농도를 2014년에 각각 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 22 ppb로 줄이도록 되어있다. 이 목표 달성을 위해 관리대상 오염물질인 질소산화물(NO_x), 황산화물(SO_x), 미세먼지, 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)의 2014년도 배출허용총량을 산정하였으며, 이는 2001년 대비 각각 53.0, 38.7, 38.7, 38.7% 삭감한 양이다(MOE, 2005).

관리대상 오염물질 가운데 휘발성유기화합물은 목표 물질인 미세먼지와 이산화질소는 아니지만 (1) 대

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-3277-2832, E-mail : yong@ewha.ac.kr

기에서의 광화학반응을 통해 미세먼지로 전환될 수 있고, (2) 유해오염물질 성분을 포함하고 있으며, (3) 광화학반응을 통해 오존(O₃) 생성에 기여하므로, 관리대상 오염물질로 선정된 것으로 보인다.

1990년대부터 환경부(MOE)와 국립환경과학원(NIER)에서 공동으로 매년 연료사용(석유·석탄·가스 등)에 따른 대기오염물질 배출량을 산정하였다. 5개 항목(SO₂, NO_x, TSP, CO, HC)의 대기오염물질에 대해 매년 시·도별 연료사용량을 토대로 4개 부문별(난방, 산업, 수송, 발전) 시·도별 배출량을 산정하여 왔으며, 사용연료별 대기 오염물질 배출계수는 주로 미국 환경보호청 계수를 사용해 왔다. 그러나 연료사용에 따른 배출량만을 산정하여 생산공정, 에너지공급, 유기용제 사용 등 비연소부문의 배출량은 산정하지 못하는 문제를 내포하고 있었다. 또한, 시·도 단위로만 배출량을 산정하여 지역별로 세분화된(시·군·구, 격자별) 배출량 산정이 미흡하였다(MOE, 2007a). 특히 유기성분의 경우에는 휘발성유기화합물이 아닌 탄화수소(HC) 배출량으로 계산되어 정확도에 문제가 있었다.

이러한 미비점을 보완하기 위해, 환경부에서는 1999년부터 지역별·부문별로 세분화된 대기오염물질 배출량 산정 및 전산조치시스템 구축을 주요내용으로 하는 ‘대기정책지원시스템’(CAPSS, Clean Air Policy Support System) 구축사업을 추진해 왔다. 이 시스템을 통한 대기오염물질 배출량 산정방식으로 배출원 분류 및 배출량 산정지역의 세분화, 연료를 사용하지 않는 부문의 대기오염물질 배출량 산정, 연간 배출량 산정 등이 가능하게 되었다(MOE, 2007a). 휘발성유기화합물의 경우에는 1997년에 비연소부문의 배출량을 포함한 배출량을 처음 산정하였고(MOE, 2001), 이후 CAPSS에서 배출량을 산출하고 있다.

배출량 자료는 인구나 산업 활동 등의 사회 여건 변화, 자동차 배출허용 기준 변화 등의 규제 변화 등으로 인해 계속 수정, 보완하여야 한다. 특히 휘발성유기화합물의 경우에는 외국에서도 오차가 있을 가능성이 큰 것으로 알려져 있다. 예를 들어 Pierson *et al.* (1990)과 Fujita *et al.* (1992)은 터널에서 측정된 휘발성유기화합물의 농도와 조성자료와 배출량 자료를 비교하여 미국에서는 자동차에서 배출되는 휘발성유기화합물의 양이 과소평가되고 있다고 밝혔다.

배출량 자료의 신뢰성 제고와 보안을 위해서는 관

측이나 모델에 의한 검증이 필요하다. 이 연구에서는 (1) 기존의 서울의 휘발성유기화합물 대기중 농도와 주요 배출원 기여도 연구 결과, 그리고 환경부의 휘발성유기화합물 배출량 자료를 바탕으로 배출량 자료의 신뢰성을 검증하고, (2) 휘발성유기화합물 저감 정책을 결정할 때 고려하여야 할 과학적인 문제점에 대해 검토하였다.

2. 배출원 기여도 검증

2.1 주요 배출원의 기여도 산정

대기오염물질 배출원을 파악하고 주요 배출원들의 기여도를 산정하는 방법은 여러 가지가 있다. 그 가운데 수용모델은 현재 특정지역의 특정 대기오염물질 오염도에 어떤 요인들이 얼마나 기여하고 있는지를 3차원 화학이동모델에 비해 간편하게 정량화할 수 있다. 수용모델에 필요한 자료는 대기 농도 자료와 주요 배출원의 조성 자료이다. 수용모델은 서울에서 측정 자료로부터 주요 기여 요인들의 상대적인 기여도를 계산하는 데 널리 쓰이고 있다(Kim, 2006). 예를 들어 Lee and Kim (2007)은 서울 대기에서 입자상 다환방향족화합물 성분을 측정하고, chemical mass balance model(CMB)을 적용하여 겨울에 석탄연소와 생체소각이 중요한 기여원임을 밝히고, 배출량 자료로부터 이들 성분이 중국과 북한에서 이동한 것일 가능성이 높다고 주장하였다.

수용모델은 주로 대기에서의 반응성이 낮은 물질(예를 들어 먼지의 금속 성분)의 배출원 기여도를 파악하는 데 널리 사용되고 있으며, 휘발성유기화합물의 경우에도 사용되고 있다(Watson *et al.*, 2001). 이 연구에서는 CMB 모델을 사용하여 서울에서 기여도를 산정한 결과(Na and Kim, 2007)를 사용하였다.

Na and Kim (2007)의 모델링 결과를 우리나라 배출량 산정 결과와 비교하여 표 1에 보였다. 대기 측정이 1998년에, 그리고 주요 배출원 측정이 1999~2000년에 수행되었기 때문에 1997년부터 2001년 사이의 배출량 자료를 표 1에 같이 비교하였다. 또한 서울의 배출량 자료는 2001년 자료가 측정기간과 가장 가까운 것이어서 비교하였고, 참고로 2004년 서울의 배출량 자료를 같이 보였다. 수용모델 결과와 배출량 자료의 가장 큰 차이는 자동차에 의한 배출

Table 1. Emission inventories of VOCs in Korea and Seoul and CMB modeling result.

Sources (%)	Mobile sources ¹⁾	Solvent usage	Others	Reference
1997 (Korea)	34.9	46.2 ²⁾	18.9	MOE (2001)
2000 (Korea)	18.3	52.9	28.8	MOE (2003)
2001 (Korea)	17.8	54.5	27.7	MOE (2003)
2001 (Seoul)	28.8	65.0	6.2	MOE (2003)
2004 (Seoul)	33.5	58.2	8.3	MOE (2007b)
CMB result (Seoul, 1998~2000)	52 ³⁾	26	22	Na and Kim (2007)

¹⁾On-roan and off-road emissions. In the data of 1997, it was vehicular emission.

²⁾Only paint usage was considered. If considering other solvent usage such as printing, dry cleaning, and pavement, the value increased to 55.2%.

³⁾If including the contribution from gasoline evaporation (15%), the value increased to 67%.

기여도가 수용모델에서는 50%를 넘는 반면 배출량 자료에서는 서울은 30% 내외, 전국적으로는 1997년 자료를 제외하고는 20% 이하라는 것이다.

2.2 모델 결과 신뢰성 검토

앞 절에서 나온 배출량 자료와 수용모델 결과와의 이러한 차이는 (1) 수용모델을 사용할 때 활용한 주요 배출원 추정 자료의 오차, 또는 모델링 과정에서의 오차 등의 모델 입력자료 또는 모델링 과정의 문제이거나 (2) 배출량 자료 산정 시 유기용제 사용량의 과다 산정이나 이동오염원 배출의 과소 산정 등의 배출량 자료의 문제로 인해 발생할 수 있다.

2.2.1 모델 입력 자료

앞에서 설명한 것처럼 CMB에 필요한 자료는 대기 농도 자료와 배출원별 조성 자료이다. 수용지점에서의 대기중 휘발성유기화합물 농도 측정은 1998년 9월 8일에서 13일 사이에 수행되었다. 시료 채취 장소는 서울시 청량리 청량초등학교이며, 매일 오전(07:00~09:00), 오후(14:00~16:00), 저녁(18:00~20:00) 3회 측정을 수행하였다. 대기 채취는 용기법(canister method)으로 수행하였고, 미국환경보호청 TO-14 방법을 따랐다. 분석은 한국과학기술연구원 특성분석센터에서 수행하였다. 측정 장소 특성과, 자세한 측정, 분석, 정도관리 방법은 Na and Kim (2001)에 설명하였다. Na and Kim (2001)에 의하면 결과의

정밀도는 15% 정도이며, 정확도는 성분에 따라 3~49% 정도였다. 따라서 수용지점에서의 대기 농도 결과 신뢰성에는 문제가 없을 것으로 보인다.

다섯 종류의 주요 배출원 성분은 2000년에 측정되었다. 자동차 배출은 서울시 상도터널에서 2000년 2월, 5월, 7월, 8월에 수행하였고, 자세한 측정 방법은 Na *et al.* (2002)에 제시되었다. 휘발유 증발은 Na *et al.* (2001)에서 제시하였다. 이들 결과의 요약과 도장용매와 도시가스, LPG (liquefied petroleum gas)의 조성은 Na *et al.* (2004)에 제시하였다. 채취 및 분석 방법은 대기에서와 같으며, 검출한도는 성분에 따라 0.1~0.5 ppbC였다. 이 다섯 가지 배출원을 선정한 이유는 Na and Kim (2001)에서 시행한 1998년 8월부터 1999년 7월에 수행한 측정결과에서 이들 배출원에서 주로 배출되는 성분들의 농도가 높게 관측되었기 때문이다.

자동차에서의 배출은 외국에서 널리 사용되는 방법과 같이 터널 입구에서 충분히 들어간 위치에서 2시간 간격으로 채취 동안의 차량 종류와 대수도 같이 측정하였다. 휘발유 증발에 사용한 휘발유는 그 당시 서울시에서의 5대 정유사의 휘발유 판매량 점유율에 따라 이들 휘발유를 혼합하여 사용하였고, 터널 측정과 마찬가지로 계절별로 분석을 수행하였다. 휘발유 증발 성분은 헤드스페이스법(head space method)을 사용하여 채취하였고, 결과 검증은 기체/액체 열역학 이론에서 유도한 평형식으로 수행하였다. 도장용 페인트 용매는 우레탄, 바니시, 아크릴, 시너 네 종류에 대해 판매량을 고려하여 국립환경과학원 조성 분석 결과로부터 계산하였다. 천연가스는 조성을 분석하여 메탄을 제외한 조성으로 표시하였다. 액화석유가스(LPG)는 가정용 연료의 조성을 분석하였다. 이들 분석 결과는 외국의 결과들과도 비교하였으며(Na *et al.*, 2004), 큰 문제점이 없으므로 결과 신뢰성에는 문제가 없다고 판단하였다.

2.2.2 모델링 과정 검증

모델링 과정에서 입력 자료 외에 오차를 유발할 수 있는 요인은 모델에 내재되어 있는 가정들이 실제 현상을 얼마나 잘 반영하고 있는가 하는 문제이다. 이 연구에서 사용한 수용모델 결과는 미국 환경보호청에서 제공한 CMB8 모델을 사용하여 얻은 결과이다. CMB 모델의 중요한 가정과 제약 조건은 다

음과 같다(Watson *et al.*, 2001).

(1) 배출원 조성은 모델링 대상 기간에는 일정: 대기 측정과 배출원 성분 조사 사이에는 2년이라는 시간 차이가 있으나 휘발유나 경유 페인트 등의 조성 변화는 그 기간에 특별한 변화가 없었다. 단 서울을 포함한 대기환경규제지역은 1999년부터 석유정제 및 석유화학제품제조업, 저유소, 주유소, 세탁시설 등 4개 업종에 대해, 2000년 이후에는 유기용제 및 페인트제조업, 폐기물보관처리시설 등을 포함한 6개 업종에 대해 배출억제·방지시설을 설치·운영하도록 하고 있다(MOE, 2001). 그러나 이는 배출원의 조성 변화와는 관계없는 배출량의 변화이므로 수용모델을 적용하는 데에는 문제가 되지 않는다.

여기에서 하나 고려할 수 있는 것이 상도터널 한 곳에서 측정한 자료가 서울시의 자동차 배출을 대표할 수 있는지는 대표성의 문제이다. 어느 지역의 자동차 배출조성을 측정하는 데에는 다이나모미터를 사용한 측정과 터널에서 측정하는 방법이 쓰인다. 이 가운데 터널 측정이 실제 그 지역의 자동차 운행특성을 보다 잘 대표하는 것으로 알려져 있다(Watson *et al.*, 2001). 상도터널은 경유 자동차의 운행이 허용된 터널로서, 서울의 자동차 배출을 대표한다 할 수 있다.

(2) 모델에서 고려하는 성분은 비반응성: 배출원에서 배출된 오염물질은 중간에서 반응이나 침적 등의 과정으로 제거되지 않고 수용원에서 같은 성분비로 관찰되어야만 정확한 CMB 결과를 얻을 수 있다. 그러나 실제 휘발성유기화합물은 대기에서 광화학반응을 통하여 제거되며, 그 반응정도는 성분에 따라 다르다. 따라서 CMB8 모델에는 이와 같은 반응을 고려할 수 있는 기능이 있다. Na and Kim (2007)은 배출원과 수용원 사이의 거리, 반응속도, 대기에서의 광화학반응에 의한 휘발성유기화합물 제거기작 등을 고려한 경우와 고려하지 않은 경우의 민감도 분석을 수행하였다. 표 2는 반응을 고려한 경우와 고려하지 않은 경우의 모델 성능 평가 결과이다. 반응을 통한 화학 성분의 제거과정을 고려한 경우의 모델 결과가 더 성능이 우수함을 알 수 있다. 그림 1은 배출원과 수용원 사이 거리와 반응 속도 등을 최적화하여 제거기작을 고려한 경우와, 고려하지 않은 두 경우의 기여도 산정 결과 비교를 보였다. 광화학반응을 고려한 결과와 고려하지 않은 결과가 약간의 차이를 보

Table 2. Comparison of the CMB modeling performances with and without chemical loss process (modified from Na and Kim (2007)).

Index	Suggested	Considered	Not considered
R square (r^2)	0.8 ~ 1.0	0.91 ~ 0.94	0.85 ~ 0.86
Chi square (c^2)	< 4.0	2.24 ~ 3.79	4.04 ~ 4.98
Percent mass (%)	100 ± 20	93.09 ~ 96.31	81.88 ~ 91.81

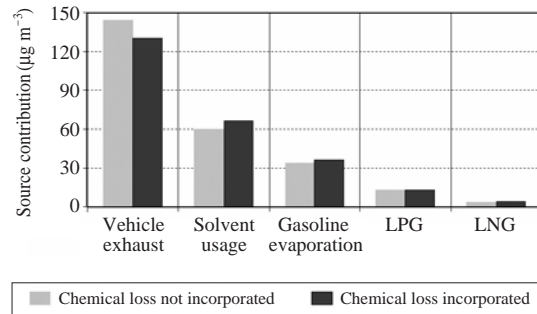


Figure 1. Comparison of the CMB modeling result when chemical loss process was incorporated and not incorporated (Na and Kim, 2007).

이고 있으나, 주요 배출원의 기여도 순위는 바뀌지 않아, 모델 결과의 신뢰성에 영향을 줄 정도로 중요하지는 않았다.

(3) 주요 배출원은 모델링 과정에서 모두 고려: 배출량 자료나 대기 휘발성유기화합물 측정 자료에서 주요 배출원을 파악하여 수용모델 배출원을 선정하였다. 표 2에서 보듯이 모델 결과는 관측한 측정농도를 90% 이상 설명할 수 있으므로 이를 뒷받침한다 할 수 있다.

(4) 배출원들의 불확실도는 서로 관련이 없음: 만족하는 것으로 보인다.

(5) 배출원 개수는 성분 수보다 작거나 같음: 주요 배출원은 5개로, 이는 성분 수인 39개보다 작아, 이 조건을 만족한다.

(6) 측정 불확실도는 무작위이며, 서로 상관성이 없고, 정규분포를 이룸: 이 가정은 측정 과정에서 널리 사용되는 가정으로 측정 바이어스(bias)가 있다는 증거가 없으므로 성립하는 것으로 보인다.

따라서 모델에 사용된 측정 자료나 모델링 과정에서 표 1의 결과를 바꿀 만큼의 문제점은 없는 것으로 보인다. 이와 유사한 연구 결과가 환경부의 광화

Table 3. VOCs emission reduction plan for the Seoul Metropolitan Air Quality Improvement Plan (unit: tonne) (MOE, 2005).

Item		Year 2001	Year 2009	Year 2014
Emission amount with the Plan		262,478	341,165	406,327
Emission amount without the Plan (BAU)		-	201,576	145,269
Total reduction amount			139,589	261,058
Point source	Middle and small point source management		2,463	2,690
Area source	Energy demand management		519	1,318
	Solvent control		54,515	103,048
	Fugitive emission control		70,054	140,108
	Sum		125,088	244,474
On-road source	New vehicle emission standard		3,577	8,069
	Existing vehicle emission control		6,930	3,895
	Sum		10,509	11,964
Off-road source	Construction equipment and shipping emissions control		1,531	1,930

학평가측정망 자료에 대해 CMB 모델을 적용한 경우에 보고되었다. Han *et al.* (2004)은 오전 6~9시 사이에 서울과 수도권 지역의 광화학측정망에서 측정된 휘발성유기화합물 분석 자료에 대해 CMB 모델을 적용하였다. 그 결과 서울과 수도권 전체에서 유기용매 부분이 매우 과대평가되고 있고, 자동차와 에너지 연소부분이 과소평가되었을 가능성을 제시하였다. 따라서 이와 같은 수용모델과 배출량 자료와의 불합치 문제는 단순한 측정소 위치나 측정, 분석의 오차, 모델링 과정의 신뢰도 문제가 아닌 실제 현상으로 보인다.

2.3 배출량 자료 보완 필요성

수용 모델 결과와 배출량 자료 결과가 차이를 보이고, 수용 모델 결과의 신뢰성에 문제가 없다면 배출량 자료 산정 시 문제가 있는 것인가? 여기서 휘발성유기화합물을 대상으로 CMB를 활용하여 여러 지역에서 모델링 연구를 수행한 미국의 사례를 검토해보는 것은 우리에게 시사점을 보여줄 것이다. Watson *et al.* (2001)은 그동안 미국에서 수행한 휘발성유기화합물을 대상으로 한 CMB 모델 결과를 종합적으로 검토하였다. 이들의 결론은 (1) CMB 모델은 다른 방법론(예를 들어 배출량 자료나 3차원 모델링 결과)을 대체하는 것이 아니라 보완하는 것이며, (2) 일반적으로 CMB 모델에서 계산한 이동오염원 기여율은 배출량 자료 결과와 비슷하거나 높고, (3) 일반적으로 CMB 모델에서 계산한 용제사용 기여율은 배

출량 자료 결과보다 낮다는 것이었다.

따라서 Na and Kim (2007)에서 제시된 CMB 결과와 CAPSS 배출량 자료의 결과가 다르다고 해서 어느 한 결과가 전적으로 잘못된 것이라고 할 수는 없다. 다만 두 결과가 비록 주요 배출원의 배출비는 다르지만 주요 배출원 순위가 같은 것이 아니라, 주요 배출원 순위 자체가 다른 것은 배출량 자료를 다시 한 번 검증하여 보완할 필요가 있음을 시사하고 있다.

수도권 대기환경 기본계획상의 미래 예측(삭감정책을 시행하지 않은 경우)에서는 휘발성유기화합물 배출량이 2001년 262,479톤에서 2014년 406,327톤으로 55% 증가할 것으로 예상하고 있다. 이 증가는 주로 유기용제 사용량이 2001년 161천 톤에서 2014년 267천 톤으로 66% 증가하는 것에 따른 것이다. 2014년 서울의 미세먼지와 이산화질소 목표 농도를 달성하기 위해 휘발성유기화합물은 2001년 대비 38.7%, 2014년 예상 배출량 대비 64% 삭감할 계획이다. 구체적인 분야별 삭감량을 표 3에 제시하였다. 삭감량의 대부분을 먼오염원에서, 그 가운데에서도 도료 등의 유기용제 함량 강화 등의 정책(103,048톤 저감)과 비산배출관리 강화 등의 정책(140,108톤 저감)에서 대부분의 휘발성유기화합물을 저감하는 것으로 계획되어 있다. 이와는 대조적으로 도로이동오염원에서는 제작 자동차 관리 강화로 8,069톤, 운행 자동차 관리 강화로 3,895톤을 저감하는 것으로 계획되어 있다(MOE, 2005). 이는 유기용제 사용에서

가장 많이 배출된다는 배출량 자료 결과에 바탕을 둔 정책이다.

그러나 CMB 모델 결과대로 도로이동오염원에서 휘발성유기화합물이 가장 많이 배출된다면 기본계획상의 휘발성유기화합물 저감 대책의 실효성이 높지 않을 가능성이 크다.

현재까지의 연구 결과에 의하면 기준년도인 2001년 휘발성유기화합물 배출량이 실제보다 적게 산정되었으며, 비산배출과 유기용제 사용부문에서 누락된 배출원이 있는 것으로 평가되고 있다. 이를 해소하기 위한 방안의 하나로 수용모델을 통한 배출량 전체 점검이 필요한 것으로 나타났다(NIER, 2008). 이를 유기용제 사용부문보다는 이동오염원 부문에서 배출이 더 많다는 CMB 결과와 같이 고려한다면 휘발성유기화합물은 이동오염원 부문에서 배출량이 크게 과소평가되고, 유기용제 사용부문에서도 과소평가되고 있을 가능성이 있다.

이동오염원 부문에서 휘발성유기화합물 배출량이 과소평가될 가능성이 가장 높은 분야는 이륜자동차 분야이다. 한 계산 결과에 의하면 이륜차의 2005년도 휘발성유기화합물 배출량은 기본계획에서 산출한 2005년 배출량보다 수십배가 많을 가능성이 있다(KOSAE, 2008). 또 다른 분야는 노후 자동차이다. 미국 연구 결과에 의하면 정비가 잘 되지 않은 노후 자동차는 제작차에 비해 매우 많은 오염물질을 배출할 수 있다고 한다(Pierson *et al.*, 1990). 따라서 이들 분야에서 특히 배출량 자료 보완에 노력을 기울여야 할 것이다.

3. 휘발성유기화합물 배출 저감 정책 수립 시 고려 사항

대기오염물질 배출을 저감하는 것은 배출허용기준 등 각종 기준을 설정하고, 그에 따른 여러 규제와 제어시설 설치, 운용 등 인력과 시간, 비용이 투입되는 정책 행위이다. 더구나 이러한 저감 정책에 따라 민간부문에서도 비용이 발생하며, 주민의 생활 형태도 변화하여야 할 경우가 발생하므로 신중하게 고려하여야 하는 문제이다. 휘발성유기화합물 배출을 저감하여 대기중 농도를 저하시키는 데에는 1장에서 보인 것처럼 크게 세 가지 관점이 있다: (1) 미세먼지

저감, (2) 위해성 감소, (3) 오존 저감. 어느 관점에 우선순위를 두느냐에 따라 휘발성유기화합물 저감 정책의 방향과 우선순위가 달라질 수 있으므로, 각 관점에 대해 과학적인 배경을 설명하였다.

3.1 미세먼지

대기에 있는 기체상의 휘발성유기화합물은 광화학반응을 통해 증기압이 낮은 성분을 생성하며, 이들은 2차 유기화합물입자(SOA, secondary organic aerosol)를 형성한다. 이들은 주로 미세입자 영역의 크기를 갖게 되어 인체 위해성이나 스모그 현상 등을 일으키게 된다. 이들 SOA는 외국의 경우에는 미세입자, 특히 극미세입자(PM_{2.5}) 질량농도의 상당부분을 차지하는 것으로 알려져 있다(Kroll and Seinfeld, 2008). 그러나 우리나라에서는 SOA에 대한 측정 정보가 거의 없어 이에 대한 명확한 정책을 수립하기 힘들다. CMAQ 등의 3차원 광화학모델에는 SOA의 생성반응이 고려되어 있어, 기본계획을 포함한 저감 대책에서는 3차원 모델 결과를 활용하고 있다. 그러나 서울과 수도권 대기에서의 휘발성유기화합물 조성비 등에 대한 정확한 이해 없이는 모델 결과를 전적으로 신뢰하기는 힘들다.

SOA는 아니지만 휘발성유기화합물과 질소산화물의 광화학반응에 의한 질산 및 황산 생성 및 이에 따른 무기 이온 성분의 입자로의 상평형이동과, 그에 따른 입자 수분 함량 변화에 의해 미세먼지의 질량농도가 변화할 수 있다(Lee *et al.*, 2006). Lee *et al.* (2006)에 의하면 서울의 대기특성은 휘발성유기화합물 배출을 저감할 경우 무기 이온 성분에 의한 미세먼지 질량농도는 저감되지만, 질소산화물 배출을 저감할 경우에는 어느 정도까지는 그림 2에서 보듯이 미세먼지 질량 농도가 증가할 수 있다고 한다.

이 모델링 결과는 질소산화물 저감이 미세먼지 저감에 효과를 보기 위해서는 상당히 많은 양을 감축하여야 한다는 것을 보여주며, 단기적으로는 질소산화물 저감보다는 휘발성유기화합물 배출 저감이 미세먼지 저감에 더 효과적일 수도 있다는 것을 의미한다. 그러나 이러한 결과는 배출량 자료를 바탕으로 모델링을 하여 나온 것이므로, 주요 배출원의 기여도가 실제와 다른 배출량 자료를 사용한다면 정확하지 않은 모델링 결과가 나올 가능성이 크다.

또한 미세먼지 농도를 저감하기 위해 휘발성유기

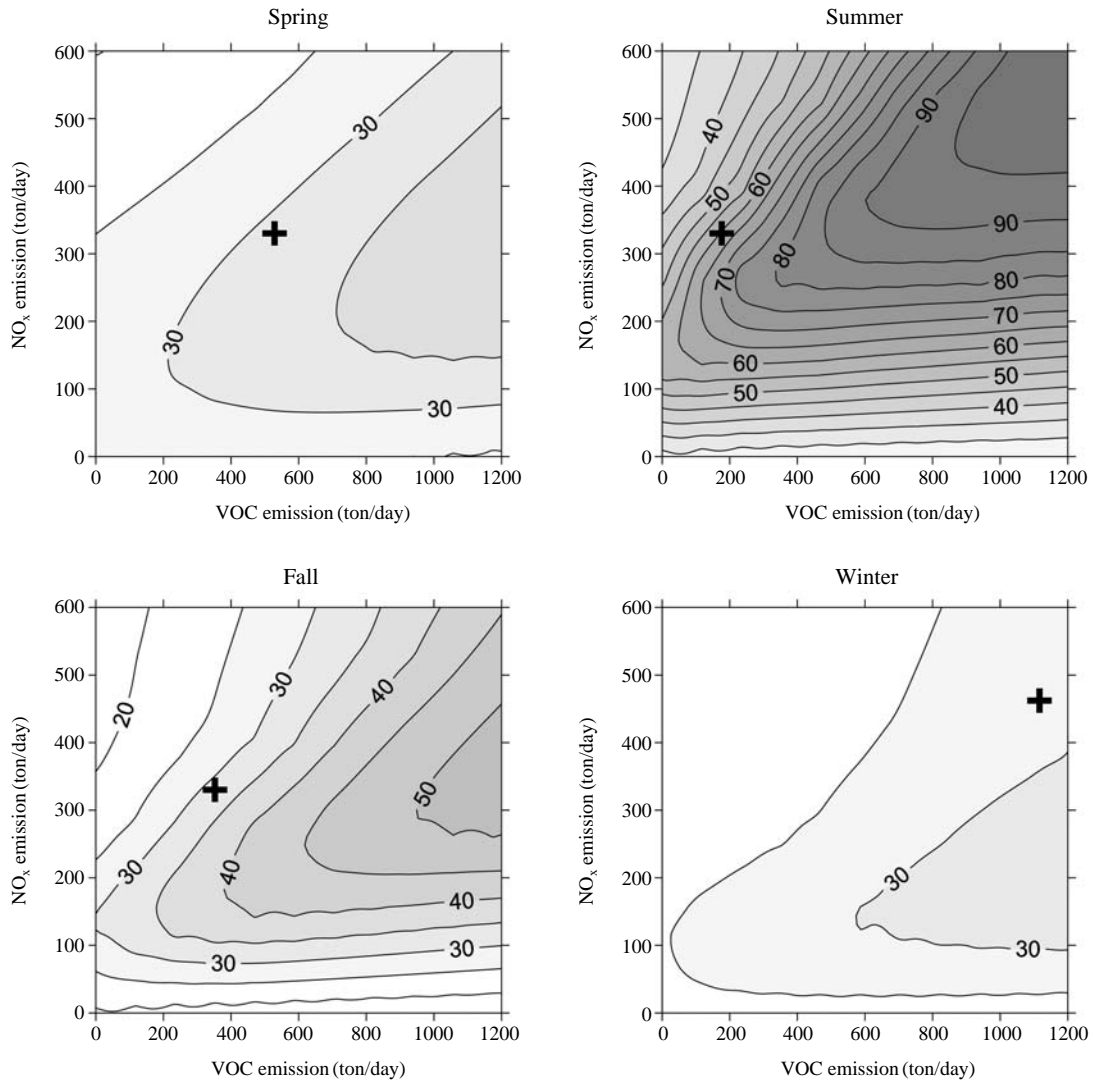


Figure 2. Isopleths of particle mass (ions plus water) concentration by varying NO_x and VOC emissions. Isopleth levels are given in μg/m³. Cross symbol denotes the present case (Lee et al., 2006).

화합물 배출량을 저감할 경우, 서울 대기의 특성을 정확히 이해하여야만 효과적인 저감대책을 수립할 수 있을 것이다. 현재 우리의 서울대기에 대한 이해 정도로는 효과적인 저감대책을 수립하는 데 과학적인 배경 자료를 제공하기 힘들 것으로 보인다. 따라서 서울에서의 광화학반응에 따른 SOA 생성과, 무기 에어로졸 생성에 대한 보다 기본적인 이해를 위한 연구를 수행하여야 할 것이다.

3. 2 위해성

상당수의 휘발성유기화합물이 인체에 위해한 것으로 알려져 있다. 대기환경보전법에서 사람의 건강과 재산이나 동식물의 생육에 직접 또는 간접으로 위해를 끼칠 우려가 있는 대기오염물질을 특정대기유해물질로 정의하여 지정하고 있다. 특정대기유해물질은 2008년 1월 현재 35종류이며, 이 가운데 벤젠, 에틸벤젠 등의 휘발성유기화합물이 포함되어 있다(MOE,

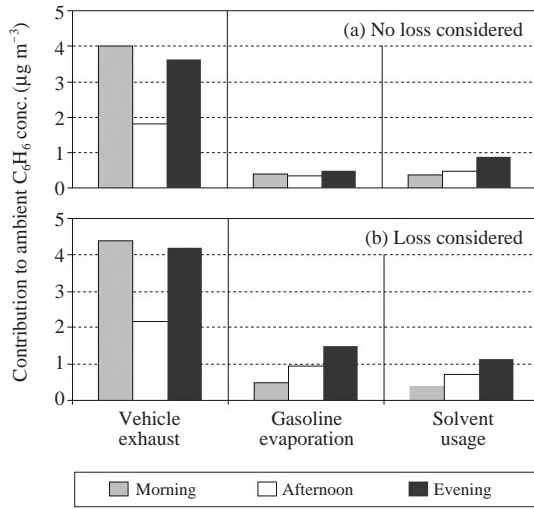


Figure 3. Diurnal variation of the major emission sources' contributions in the benzene concentration in the Seoul atmosphere (Na and Kim, 2007).

2007a). 대기환경 개선이 미세먼지와 질소산화물 연평균 농도 저감으로 목표가 설정되어 있기는 하나, 대기환경 개선의 궁극적인 목표가 대기오염물질로 인한 인체 위해성과 생태계 피해를 저감하는 것이므로, 이런 관점에서 휘발성유기화합물 배출저감 정책을 고려할 수도 있을 것이다.

그림 3에 대표적인 특정대기유해물질인 벤젠의 주요 배출원의 기여도를 시간대별로 추산한 결과를 보였다. 벤젠은 2010년부터 대기환경기준물질에 포함될 오염물질로, 휘발성유기화합물 가운데 대표적인 발암물질이다. 벤젠의 주요 배출원은 자동차의 배출가스임을 알 수 있다. 따라서 벤젠의 대기중 농도를 저감하기 위해서는 자동차 배출가스에서의 저감이 가장 효율적이다. 벤젠 이외의 다른 유해성 휘발성유기화합물을 저감할 경우, 신뢰성 있는 배출량 자료가 있어야만 효과적인 저감 정책을 수행할 수 있을 것이다.

3.3 오존

오존은 수도권 대기환경관리 기본계획상 관리대상 오염물질에서 제외되어 있다. 그러나 광화학반응에 의한 SOA와 무기 이온 성분 입자의 생성과 오존의 생성은 밀접하게 연관되어 있어 미세먼지 저감 대책

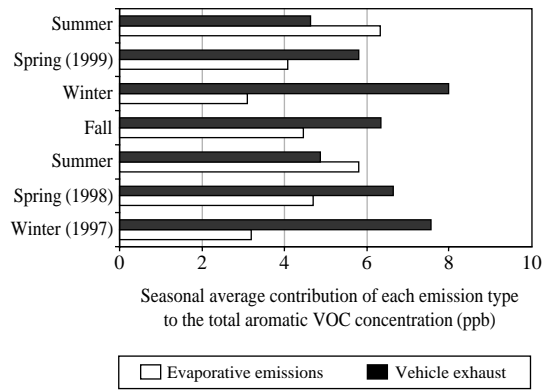


Figure 4. Seasonal variation of the contributions of vehicle exhaust and evaporative emissions to the total aromatic VOC concentration in ppb (Na *et al.*, 2005).

을 수립할 때 오존 저감 대책을 같이 수립하는 것은 당연한 일이다. 그러나 Meng *et al.* (1998)이 밝힌 것과 같이 오존 저감을 위한 배출량 조정 방안과 미세먼지 저감을 위한 배출량 조정 방안이 다를 수 있다. Meng *et al.* (1998)은 오존 저감을 위해 질소산화물과 휘발성유기화합물 배출을 저감할 경우 미세먼지 농도는 오히려 증가할 수 있다는 것을 모델을 통해 밝혔다.

Na and Kim (2007)은 오존 생성에 기여하는 주요 배출원의 상대적인 기여도를 계산하였다. 그 결과에 의하면, 유기용제 사용이 가장 큰 기여를 하지만 자동차 배출가스와 휘발유 증발을 고려하면 이동오염원의 기여도가 가장 크다. 이는 오존 저감을 위해서는 유기용제 사용과 이동오염원에 의한 영향을 동시에 저감하는 것이 효과적이라는 것을 의미한다.

Na *et al.* (2005)은 1997~1999년에 측정된 방향족 유기화합물의 계절별 오존 농도에 영향을 미치는 주요 배출원 기여도를 산출하였다. 방향족유기화합물은 서울 대기의 휘발성유기화합물에 중요한 성분이다. 그림 4에서 보듯이 여름을 제외하고는 오존 생성에 자동차 배출가스의 기여율이 증발(유기용제 사용+ 휘발유 증발)에 의한 기여율보다 높은 것으로 나타났다. 서울 대기에서 방향족유기화합물의 농도가 높은 것을 고려하면 Na and Kim (2007)의 결과와 비슷한 결과를 할 수 있다. 여름에는 기온 상승에 따라 포화증기압이 증가하므로 방향족유기화합물의 증발

이 증가하여, 증발이 자동차 배출가스보다 오존 생성에 더 크게 기여하는 것으로 나타났다.

이상적으로는 미세먼지 저감, 인체 위해성 감소, 오존 농도 저감을 동시에 달성할 수 있는 휘발성유기화합물 저감 대책을 수립, 시행하는 것이 바람직하다. 그러나 앞에서 검토한 것과 같이 오존 저감을 위한 대책이 미세먼지 농도를 증가시킬 수 있다. 또한 인체 위해성 관점에서 유해성이 큰 휘발성유기화합물 농도를 저감하는 경우, 미세먼지나 오존 농도 저감에는 거의 영향을 끼치지 않을 수 있다. 따라서 휘발성유기화합물 배출을 저감하는 경우는 저감의 구체적인 방향을 설정하고, 그를 위한 효과적인 정책 목표를 설정, 집행하는 것이 필요할 것이다.

4. 요약

2003년 12월 ‘수도권 대기환경 개선에 관한 특별법’이 국회를 통과하면서, 서울을 포함한 수도권 대기에서 미세먼지와 이산화질소 농도를 저감하는 것을 주요 목표로 하는 ‘수도권 대기환경관리 기본계획’이 수립되었다. 휘발성유기화합물도 저감대상물질이며, 여러 오염배출원에서 저감하기 위한 계획이 수립되어 추진중이다. 효과적인 저감 대책을 수립, 시행하기 위해서는 정확한 추이와 현황, 그리고 주요 기여원을 알아야만 한다. 여기에서는 휘발성유기화합물의 서울에서의 대기 농도, 주요배출원에서의 배출 조성 측정 결과를 바탕으로 수용모델의 하나인 CMB를 활용한 결과와 배출량 자료를 비교하여 주요배출원을 파악하고 휘발성유기화합물 저감 대책을 수립할 경우 고려하여야 할 문제들을 검토하였다.

배출량 자료는 유기용제 사용이 가장 중요한 배출원이라고 산정하였으나, 이와는 다르게 CMB 모델 결과는 자동차 배출가스가 서울 대기의 휘발성유기화합물의 가장 중요한 배출원임을 보였다. CMB 모델에 사용된 대기 측정자료와 주요 배출원의 조성비, 모델 운용 과정을 검토한 결과 모델 결과는 신뢰도가 높은 것으로 판단하였다. 따라서 우리나라의 휘발성유기화합물 배출량 자료의 검증, 보완이 필요하다.

이와 함께 휘발성유기화합물 배출을 저감하는 목표(미세먼지 저감, 위해성 저감, 오존 저감 등)에 따라 구체적인 대상 성분과 대상 배출원을 정확하게

파악하여 정책을 집행하여야 함을 논의하였다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(No. 2009-0066341)과 환경부의 수도권 대기환경개선 기본계획 개선·보완 대책 마련 과제의 지원으로 작성되었습니다.

참고 문헌

- Fujita, E.M., Croes, B.E., Bennet, C.L., Lawson, D.R., Lurmann, F.W., and Main, H.H. (1992). Comparison of emission inventory and ambient concentration ratios of CO, NMOG, and NO, in California's South Coast Air Basin, *J. Air and Waste Management Association*, 42, 264-276.
- Han, J.S., Hong, Y.D., Shin, S.A., and Lee, S.J. (2004). Assumption of the VOCs source contribution rate by receptor model, *Proceedings of 2004 Spring KOSAE Conference*, pp. 276-277.
- Kim, Y.P. (2006). Air pollution in Seoul caused by aerosols, *J. Korean Soc. Atmospheric Environment*, 22, 535-553.
- KOSAE, Korean Association for Atmospheric Environment (2008). Public hearing on the improvement of the Basic Metropolitan Atmospheric Environment Management Plan.
- Kroll, J.H., and Seinfeld, J.H. (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 42, 3593-3624.
- Lee, J.Y., and Kim, Y.P. (2007). Source apportionment of the particulate PAHs at Seoul, Korea: Impact of long range transport to a megacity, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 3587-3596.
- Lee, S.H., Ghim, Y.S., Kim, Y.P., and Kim, J.Y. (2006). Estimation of the seasonal variation of particulate nitrate and sensitivity to the emission changes in the greater Seoul area, *Atmospheric Environment*, 40, 3724-3736.
- Meng, Z., Dabdub, D., and Seinfeld, J.H. (1998). Size-resolved and chemically resolved model of atmospheric aero-

- sol dynamics, *J. Geophysical Research*, 103, 3419-3435.
- MOE, Ministry of Environment (2001). Environment Whitepaper 2001.
- MOE, Ministry of Environment (2003). 2003 Environmental Statistics Yearbook.
- MOE, Ministry of Environment (2005). The Basic Metropolitan Atmospheric Environment Management Plan.
- MOE, Ministry of Environment (2007a). Environment Whitepaper 2007.
- MOE, Ministry of Environment (2007b). 2007 Environmental Statistics Yearbook.
- Na, K., and Kim, Y.P. (2001). Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, *Atmospheric Environment*, 35, 2603-2614.
- Na, K., and Kim, Y.P. (2007). Chemical mass balance receptor model applied to ambient C₂-C₉ VOC concentration in Seoul, Korea: Effect of chemical reaction losses, *Atmospheric Environment*, 41, 6715-6728.
- Na, K., Kim, Y.P., Moon, I., and Moon, K.-C. (2004). Chemical composition of major VOC emission sources in the Seoul atmosphere, *Chemosphere*, 55, 585-594.
- Na, K., Moon, K.-C., and Kim, Y.P. (2001). Measurement and estimation of VOC composition from gasoline evaporation, *J. Korean Soc. Atmospheric Environment*, 17E, 101-107.
- Na, K., Moon, K.-C., and Kim, Y.P. (2002). Seasonal variation of the C₂-C₉ hydrocarbons concentrations and compositions emitted from motor vehicles in a Seoul tunnel, *Atmospheric Environment*, 36, 1969-1978.
- Na, K., Moon, K.-C., and Kim, Y.P. (2005). Source contribution to aromatic VOC concentration and ozone formation potential in the atmosphere of Seoul, *Atmospheric Environment*, 39, 5517-5524.
- NIER, National Institute of Environmental Research (2008). Final Report on the Forum on the Metropolitan Atmospheric Environment Management-Non-point source.
- Pierson, W.R., Gertler, A.W., and Bradow, R.L. (1990). Comparison of the SCAQS tunnel study with other on road vehicle emission data, *J. Air and Waste Management Association*, 40, 1495-1504.
- Watson, H.G., Chow, J.C., and Fujita, E.M. (2001) Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance, *Atmospheric Environment*, 35, 1567-1584.