

## 수도권 지역에서 기상-대기질 모델링을 위한 VOC와 PM<sub>2.5</sub>의 화학종 분류 및 시간분배계수 산정

문 윤 섭\*

한국교육대학교 환경교육학과, 363-791, 충청북도 청원군 강내면 태성탑연로 250

### Estimation of Chemical Speciation and Temporal Allocation Factor of VOC and PM<sub>2.5</sub> for the Weather-Air Quality Modeling in the Seoul Metropolitan Area

Yun Seob Moon\*

Department of Environmental Education, Korea National University of Education,  
Chung-buk, 363-791, Korea

**Abstract:** The purpose of this study is to assign emission source profiles of volatile organic compounds (VOCs) and particulate matters (PMs) for chemical speciation, and to correct the temporal allocation factor and the chemical speciation of source profiles according to the source classification code within the sparse matrix operator kernel emission system (SMOKE) in the Seoul metropolitan area. The chemical speciation from the source profiles of VOCs such as gasoline, diesel vapor, coating, dry cleaning and LPG include 12 and 34 species for the carbon bond IV (CBIV) chemical mechanism and the statewide air pollution research center 99 (SAPRC99) chemical mechanism, respectively. Also, the chemical speciation of PM<sub>2.5</sub> such as soil, road dust, gasoline and diesel vehicles, industrial source, municipal incinerator, coal fired, power plant, biomass burning and marine was allocated to 5 species of fine PM, organic carbon, elementary carbon, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. In addition, temporal profiles for point and line sources were obtained by using the stack telemetry system (TMS) and hourly traffic flows in the Seoul metropolitan area for 2007. In particular, the temporal allocation factor for the ozone modeling at point sources was estimated based on NO<sub>x</sub> emission inventories of the stack TMS data.

**Keywords:** source profile, chemical speciation, temporal allocation factor, stack telemetry system, hourly traffic flows

**요약:** 본 연구의 목적은 휘발성 유기화합물(VOC)과 먼지(PM)의 배출원 프로파일로부터 화학종 분류를 할당하고, 성 김 행렬 조작자 핵심 배출량 시스템(SMOKE) 내에 배출원 분류코드에 따른 배출원 프로파일의 화학종 분류와 시간분배계수를 수정하는 것이다. 가솔린, 디젤 증기, 도장, 세탁, LPG 등과 같은 VOC 배출원 프로파일로부터 화학종 분류는 탄소 결합 IV (CBIV) 화학 메커니즘과 주 규모 대기오염연구센터 99 (SAPRC99) 화학 메커니즘을 위해 각각 12종과 34종을 포함한다. 또한 토양, 도로먼지, 가솔린, 디젤차, 산업기원, 도시 소각장, 탄 연소 발전소, 생체 연소, 해안 등과 같은 PM<sub>2.5</sub> 배출원 프로파일로부터 화학종 분류는 미세 먼지, 유기탄소, 원소 탄소, 질산염과 황산염의 5종으로 할당하였다. 게다가 점 및 선 배출원의 시간 프로파일은 2007년 수도권 지역에서의 굴뚝 원격감시시스템(TMS)과 시간별 교통 흐름 자료로부터 구하였다. 특별히 점 배출원에 있어 오존 모델링을 위한 시간분배계수는 굴뚝 원격감시시스템 자료의 NO<sub>x</sub> 배출량 인벤토리에 근거하여 추정하였다.

**주요어:** 배출원 프로파일, 화학종 분류, 시간분배계수, 굴뚝 원격감시시스템, 시간 교통량 흐름

\*Corresponding author: ysmoon@knu.ac.kr

Tel: 82-43-230-3769

Fax: 82-43-230-3608

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 서 론

대기질 모델링에 의한 환경영향평가에서 나타나는 몇 가지 불확실도는 기상입력 자료, 배출량 인벤토리 자료, 모델 내 물리 화학적 과정의 표현 등이다(Yu et al., 2009). 그 중에서도 배출량자료는 광화학 수송 모델의 입력자료로서 필수적이다. 특히, SMOKE (Sparse Matrix Operator Kernel Emission System)와 같은 배출량 모델에서 시간, 공간 및 화학종의 구성은 모델 분해능과 민감도와 관련하여 매우 중요하게 다루어져 왔다(Kuhlwein et al., 2002).

독일은 배출량 모델에 CORINAIR (CO-ordinated INformation on the Environment in the European Community-AIR, 2001) 자료를 이용하여 Laing et al. (1996)의 시간 할당법을 적용함으로써 VOC (Volatile Organic Compound)의 연별, 시간별 배출량을 산정하였다. 또한 유럽에서는 배출량의 경우 EMEP (the European Monitoring and Evaluation Programme) 인벤토리를 취하고 있다(<http://www.emep.int>). Dove et al. (2004)과 Yu et al. (2009)은 영국을 대상으로 CBIV (Carbon Bond IV) 화학 메커니즘의 VOC 화학종을 분류한 바 있다. 또한 미국 EPA (Environmental Protection Agency)에서뿐만 아니라 국내에서는 WRF (Weather Research Forecasting)-CMAQ/CAMX (Community Multi-scale Air Quality/Comprehensive Air quality Model with Extensions) 기상-대기질 모델의 배출량 전처리 모델인 SMOKE 모델을 이용하여 화학 메커니즘별 화학종 분류와 시간분배계수를 산정하고 있다(Tesche et al., 2006; Moon et al., 2011, 2013, 2014). SMOKE 모델 내 SCC (Source Classification Code)별 배출량 인벤토리는 EPA NEI (National Emission Inventory) 자료를, 총유기탄소 (TOC, Total Organic Compound) 및 먼지(PM, Particulate Matter)에 대한 화학종 프로파일은 화학종 분류 모델 (Speciate 4.4) 자료를 이용하고 있다(Nopmoncol and Allen, 2006, <http://www.epa.gov/ttn/chief/software/speciate/index.html>).

우리나라는 국립환경과학원의 대기정책지원시스템 (CAPSS, Clean Air Policy Support Program)에서 NO<sub>x</sub>, VOCs, PM 등 오염물질에 대해 연간/월간 격자별 총배출량을 유럽의 EMEP 인벤토리 형식으로 제공하고 있다. 하지만 오존 및 미세먼지 모델링을 수행할 경우 VOC와 PM2.5의 화학종 분류와 시간분

배계수는 미국 EPA에서 적용되고 있는 SCC별 값을 그대로 사용하고 있는 실정이다. VOC와 PM2.5의 화학종 분류와 시간분배계수는 그 나라의 대기오염물질 배출 종류와 인벤토리에 따라 다르기 때문에, 특히 대기 광화학모델과 수송모델을 이용하여 그 지역의 대기질 농도, 배출원 프로파일에 대한 기여도 추정, 장래 배출량 시나리오 산정, 관련 정책 입안 등을 결정할 경우에는 그 지역 실정에 맞는 이들 값들과 그 방법론을 제시하는 것이 필요하다.

최근까지 오존과 질소산화물 및 PM2.5의 대기질 모델링에서 CBIV, CB05 (Carbon-Bond 5), SAPRC99, SAPRC07, RADM2 (Regional Acid Deposition Model 2), RACM2 (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism 2) 등의 화학 메커니즘별 비교·분석 연구가 다수 수행되었지만 국내의 경우는 전무한 편이다(Gery et al., 1989; Stockwell et al., 1990, 1997; Carter, 2000, 2007; Tonnesen and Luecken, 2001; Jimenez et al., 2003; Arteta et al., 2006; Byun et al., 2006; Faraji et al., 2008). 미국 EPA나 국내에서는 주로 기상-대기질 모델링 시에 CBIV 화학 메커니즘을 가장 많이 사용하여 왔다. 하지만 최근에는 이보다 화학종이 많은 SAPRC99가 독성 및 제어 전략 연구에 활발하게 이용되고 있다(Luecken, 2008). 참고로 CB05, SAPRC07 및 RACM2는 CBIV, SAPRC99 및 RADM2를 각각 향상 시킨 것이며, RADM2는 산성비 관련 화학 메커니즘을 근거로 하고 있다(Yarwood et al., 2005).

따라서 본 연구의 목적은 수도권 지역에서 기상-대기질 모델링을 위해 굴뚝 TMS 실시간 자료, CAPSS 배출량 자료, 시간별 차종별 통과대수, 배출원 프로파일 자료 등을 이용하여 화학 메커니즘별(CBIV, SAPRC99 등) 화학종 분류와 배출원별 시간분배계수를 산정하고 그 방법론을 제시하는 것이다.

## 자료 및 연구방법

### 자료

화학 메커니즘별(CBIV, SAPRC99) 화학종 분류를 위해 VOC 배출원 프로파일은 Bong et al. (2003)과 Han et al. (2005)의 연구를 참고하여 12개의 배출원에 대해서 정리하였다. 이들 배출원 중에서 가솔린, 디젤, 도장, 세탁소, LPG (Liquified Petroleum Gas) 등에 대해서는 38종의 VOC를 정리하여 CBIV와

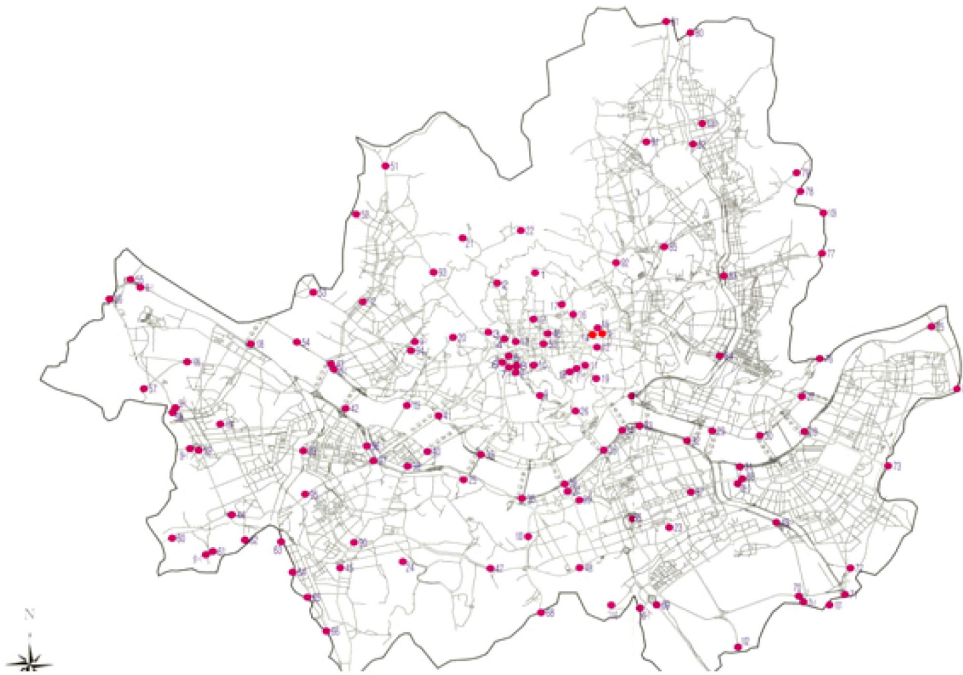


Fig. 1. Transport network associated with line source in the Seoul metropolitan area.

SAPRC99 화학 메커니즘 내 각 12개와 34개 화학종을 분류할 수 있도록 하였다. 또한 수도권 지역에서 PM2.5의 종 분류는 Lee et al. (2005)과 Kim et al. (2000)의 9개 배출원프로파일(토양, 도로먼지, 기술린 자동차, 디젤자동차, 산업배출원, 도시소각장, 화력발전소, 생체연소, 해양) 자료를 근거로 AE5 (Aerosol Emission 5) 화학메커니즘에 대해 미세먼지(PMFINE), 유기탄소(POA), 원소탄소(PEC), 질산염(PNO3), 황산염(PSO4)의 5종으로, 그리고 AE6 화학메커니즘에 대해 유기탄소, 원소탄소, 질산염, 황산염, 암모늄(PNH4), 비탄소유기물질(PNCOM=POC×(OM/OC), 여기서 OM/OC=1.25(자동차), 1.7(목재 연소), 1.4(기타)), 철(PFE), 알루미늄(PAL), 규소(PSI), 티타늄(PTI), 칼슘(PCA), 마그네슘(PMG), 포타슘(PK), 망간(PMN), 나트륨(PNA), 염소(PCL), 물(PH2O, 비연소 배출원에 대해 0.24(PNH4+PSO4), 연소 배출원은 0, 함수물의 경우 측정값을 사용), 기타로 18개 종을 정리하였다.

그리고 시간분배계수 산정은 점오염원의 경우 국립환경과학원의 CAPSS 배출량 인벤토리를 근거로 2007년 실시간 굴뚝 TMS 배출량 자료를, 이동오염원의 경우는 Fig. 1과 같이 서울시내 및 외곽 도로의 2007년 실시간 교통량 관측 자료를 이용하였다.

### VOC와 PM2.5의 물, 배출량 및 시간분배계수 산정법

SMOKE 모델 내 화학메커니즘별 화학종 분류는 CBIV와 SAPRC99 등을 기본으로 한다. VOC의 화학메커니즘별 각 화학종의 연간 몰과 배출량은 식 (1)과 (2)와 같이 총유기가스(TOG, Total Organic Gas) 배출량에 몰 분배계수와 질량 분율을 각각 곱함으로써 구할 수 있다. TOG 배출량은 VOC 배출량에 TOG 환산계수 1.2를 곱하여 구한다. 그리고 VOC 각 화학종의 질량 분율은 SCC별 VOC 배출원 프로파일을 이용하여 VOC 내 화학메커니즘별 화학종인 알데히드(ALD2), 에탄올(ETH), 폼알데히드(FORM), 이소플렌(ISOP) 등에 대해 질량 %로 표시하여 구하고, 여기에 이들 화학종의 분자량을 나누면 몰 분배계수를 추정할 수 있다. 마찬가지로 PM2.5 내 PMFINE, POA, PEC, PSO4, PNO3, PNH4 등의 연간 배출량은 PM2.5 연간 배출량에 SCC별 PM2.5 배출원 프로파일 자료로부터 얻어진 이들 종의 각 질량 분율을 곱하여 구할 수 있다. 예를 들어 공공발전시설 SCC 01010100과 01010200에 대해 연간 15톤의 VOC와 20톤의 PM2.5가 각각 배출된다고 가정할 때, VOC와 PM2.5 각 화학종의 연간 몰과 배출량은 다음 3

단계에 따라 산정할 수 있다.

단계 1에서는 SCC 분류 코드에 따른 오염물질별 프로파일을 할당한다(e.g. SCC 01010100 VOC 1178; SCC 01010200 PM2.5 22101). 만약 SCC가 없다면 오염물질의 프로파일을 디폴트값인 '0'으로 한다. 단계 2에서는 SCC별 연간 배출량과 VOC-TOG 환산계수(1.02)를 이용하여 TOG를 계산한다(e.g. SCC 01010100  $15 \times 1.02 = 15.3$  ton/yr). 단계 3에서는 프로파일별 오염물질별 몰 분배계수, 질량분율 및 Divisor (TOG=1, 평균 분자량 환산 지수)를 이용하여 VOC 또는 PM2.5 관련 화학종의 연간 몰과 배출량을 산정한다. VOC 화학종인 알데히드(ALD2)의 연간 몰과 배출량을 산정 과정을 소개하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{몰(ALD2, 연간)} &= \text{TOG 배출량} \times \text{몰 분배계수} / \text{Divisor} & (1) \\ &= 15.3 \text{ ton/yr} \times 0.000299444 / 1 = 0.0045815 \text{ moles} \\ \text{배출량(ALD2, 연간)} &= \text{TOG 배출량} \times \text{질량 분율} & (2) \\ &= 15.3 \text{ ton/yr} \times 0.007 = 0.107 \text{ ton/yr} \end{aligned}$$

여기서 Divisor=1인 경우 평균 분자량은 질량분율/몰 분배계수=0.007/0.000299444=23.38로 계산하며, 질량 분율과 몰 분배계수 산정은 SCC 01010100에 대해 VOC 각 화학종의 배출원 프로파일에 따라 수정이 가능하고 화학종 분류와 관계가 있기 때문에 다음절에서 상세히 소개하였다. 참고로 PM2.5 화학종의 하나인 미세입자(PMFINE)의 연간 배출량은 식(2)에서처럼 PM2.5 연간 배출량에 SCC 01010200의 PMFINE 질량 분율(0.9671)을 곱한 값으로 20 ton/yr  $\times 0.9671 = 19.342$  ton/yr이다. 이러한 방법으로 SCC별 VOC와 PM2.5의 나머지 화학종에 대한 연간 배출량을 모두 산정할 수 있다.

한편 SCC별 VOC와 PM2.5의 각 화학메커니즘별 화학종별 시간 배출량은 연간 배출량에 시간(월, 요일, 시간) 분배계수를 곱한 것으로 다음 식과 같이 간단히 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{SCC별 VOC와 PM2.5의 시간 배출량} \\ = \text{SCC별 연간 배출량} \times (\text{월분배계수} / \text{해당 월의 일수}) \\ \times \text{요일분배계수} \times \text{시간분배계수} & (3) \end{aligned}$$

여기서 시간별(월, 요일, 시간) 분배계수는 배출량 산정 모델인 SMOKE 모델 내에서 제시되고 있지만 국내 실정에 맞도록 수정하여야 한다. VOC와 NO<sub>x</sub>

등 오존 전구물질에 대한 시간분배계수는 미국 EPA 산정 방식처럼 2007년 수도권에서의 실시간 굴뚝 TMS 배출량 자료 중 NO<sub>x</sub>의 배출량을, PM2.5의 입자상에 대해서는 TSP(Total Suspended Particulate, 총부유먼지) 배출량을 적용하여 산정하였다. 또한 이동오염원에 대한 시간분배계수는 2007년 서울시내 도로의 경우 2종(소형: 자동차, 경차, 승합차, 대형: 버스, 화물, 특수)의 시간 프로파일 자료를, 서울시 외곽 도로의 경우 6종(차종별)의 시간 프로파일 자료를 이용하여 산출하였다.

점오염원의 시간분배를 위해 사용된 굴뚝 TMS 자료는 82개 자료로서 동일 SCC별로 별도 분류하여 처리되었다. 한편 시간별 굴뚝 TMS 자료 중 이상값은 이전 시간대 값보다 70% 이상 증가 또는 감소하는 경우에 해당하므로 이 경우는 이전 시간대의 배출량으로 바꾸어 주었다. 하지만 70% 이상 배출농도의 증가 또는 감소가 있더라도 그 상태가 6시간 이상 지속되는 경우에는 운전 조건이 변경된 것으로 간주하여 그 값을 그대로 반영하였는데, 최종적으로는 외부 조건의 민감도를 최소화하기 위해 굴뚝 TMS의 시간별 자료를 5시간 이동 평균하여 처리하였다. 이렇게 사업장별 이상 자료를 제거하고 변동 폭도 축소된 굴뚝 TMS 자료들을 동일한 SCC 코드로 분류한 후 시간대별 배출량들을 합산하면 시간 분배계수를 얻을 수 있다.

### 화학메커니즘별 화학종 분류에 따른 질량 분율과 몰 분배계수 산정법

CAPSS에서는 NO<sub>x</sub>, VOCs, 미세먼지 물질에 대해 연간 격자별 총배출량으로 산출하고 있기 때문에 오존 및 미세먼지 모델링을 수행하기 위해서는 미국 EPA에서 적용되고 있는 CBIV와 SAPRC99 등 화학메커니즘별 VOC 및 PM2.5 화학종의 분류를 통한 질량 분율과 몰 분배계수를 산정할 필요가 있다. 한편, NO<sub>x</sub>는 NO와 NO<sub>2</sub>가 각각 90%와 10%를 차지하는 것으로 가정하여 구분한다. CAPSS SCC별 배출원에 대하여 VOC와 PM2.5의 화학종 분류에 따른 질량 분율과 몰 분배계수 산정법을 소개하면 다음과 같다.

먼저 미국 EMCH (Emission Modeling Clearing House)에서 제공되는 EPA SCC 배출원 분류코드를 국내 CAPSS SCC에 맞도록 프로그램화한다. 참고로 국내 CAPSS SCC는 국내산업 분류체계와 유럽의

**Table 1.** Chemical species, molecular weight, and structure of VOCs

Description	Mwt	Structure	Description	Mwt	Structure
1,2,4-Trimethylbenze	120.20	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub> -CH-CH	cyclopentane	70.14	*CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> *
1,3,5-Trimethylbenze	120.20	CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub> -CH	Ethane	30.07	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>
1-Butane	56.11	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Ethylbenzene	106.17	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-CH-CH=CH-CH=CH
1-pentane	70.14	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Ethylene	28.05	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>
2,2-Dimethylbutane	86.18	CH <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Isoprene	68.12	CH <sub>2</sub> =CH-C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>
2,3-Dimethylbutane	86.18	CH <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Methylcyclohexane	98.19	*CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> *
2,3-Dimethylpentane	100.21	CH <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	m-xylene	106.17	C(CH <sub>3</sub> )=CH-C(CH <sub>3</sub> )=CH-CH=CH
2,4-Dimethylpentane	100.21	CH <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>3</sub>	n-Butane	58.12	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
2-methyl-2-butene	70.14	CH <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH-CH <sub>3</sub>	n-Heptane	100.21	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
2-Methylheptane	114.23	CH <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	n-Hexane	86.18	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
2-Methylhexane	100.21	CH <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	n-Nonane	128.26	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
2-Methylheptane (isopentane)	86.18	CH <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	n-Octane	114.23	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
2-methylpropane; isobutane	58.12	CH <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>3</sub>	n-Pentane	72.15	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
3-Methylheptane	114.23	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	o-Xylene	106.17	C(CH <sub>3</sub> )=C(CH <sub>3</sub> )-CH=CH-CH=CH
3-Methylhexane	100.21	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Propane	44.10	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
3-Methylpentane	86.18	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Propylene	42.08	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>
Acetylene	26.04	HC=CH	Styrene	104.15	C(CH <sub>3</sub> )=CH-CH=CH-CH=CH
Benzene	78.11	CH-CH=CH-CH=CH-CH	Toluene	92.14	CH <sub>3</sub> -CH-CH=CH-CH=CH
cis-2-Butene	56.11	CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>	trans-2-Butene	56.11	CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>

**Table 2.** Chemical species and molecular weight of CBIV and SAPRC99

CBIV (mw)	PAR	OLE	TOL	XYL	FORM	ALD2	ETH	ISOP	MEOH	ETOH	UNR	NVOL					
	16	32	112	128	16	32	30	80	16	32	16	16					
SAPRC99 (mw)	CH4	ALK1	ALK2	ALK3	ALK4	ALK5	ETHE	OLE1	OLE2	ISOP	TERP	ARO1	ARO2	HCHO	CCHO	RCHO	BALD
	16.04	30.07	36.73	58.61	77.60	118.89	28.05	72.34	75.78	68.12	136.24	95.16	118.72	30.03	44.05	58.08	106.13
	ACET	MEK	PRD2	MEOH	GLY	MGLY	BACL	PHEN	CRES	MACR	MVK	IPRD	FACD	AACD	PACD	NVOL	NROG
	58.08	72.11	116.16	32.04	58.04	72.07	86.09	94.11	108.14	70.09	70.09	100.12	46.03	60.05	74.08	16.00	47.08

CORINAIR분류체계를 혼용했기 때문에 EPA SCC와 서로 다르다. 다음은 점오염원 및 면오염원의 SCC별 VOC 각 화학종의 배출원 프로파일 데이터베이스를 적용하여 수도권에 맞도록 CBIV와 SAPRC99 등의 화학메커니즘별 화학종 분류에 따른 질량 분율과 몰 분배계수를 산정하는 단계이다.

Table 1은 VOC의 주요 화학종과 분자량 및 화학 구조를, Table 2는 CBIV와 SAPRC99의 화학메커니즘별 VOC의 화학종과 분자량을 각각 나타낸 것이고, Table 3은 Bong et al. (2003)과 Han et al. (2005)의 VOC의 12개 배출원 프로파일에 대한 VOC 각 화학종의 측정값을 질량 분율(%)로 정리한 것이다. Table 3의 VOC 12개 배출원 프로파일에서 측정된 VOC 38종 질량 분율을 이용하여 Table 2의 CBIV와 SAPRC99 화학메커니즘에 있는 각 12개와 34개 화

학종의 질량 분율과 몰 분배계수를 산정할 수 있다.

Table 3의 SCC별로 CBIV와 SAPRC99의 화학메커니즘별 VOC 화학종의 질량 분율을 계산하기 위해서는 Table 3의 VOC 각 화학종의 질량 분율 총합을 1로 하여 Table 2의 CBIV와 SAPRC99의 화학메커니즘별 VOC 화학종에 알맞게 할당해야 한다. 즉 Table 2의 CBIV와 SAPRC99의 화학메커니즘별 VOC 화학종은 Table 3의 SCC별 VOC의 각 화학종의 화학 결합식에 근거한 약자와 식에 포함된 모든 VOC 화학종의 평균 분자량을 표시한 것이므로, Table 3의 SCC별 VOC의 각 화학종을 이들 화학메커니즘별 VOC 화학종에 알맞게 분배하고 그 평균 분자량도 구해야 한다. Table 3의 SCC별 VOC의 각 화학종을 이용하여 CBIV와 SAPRC99의 화학메커니즘별 VOC 화학종에 알맞게 할당하기 위해서는



**Table 4.** Source profiles of PM<sub>2.5</sub> from SCC such as soil, road dust, gasoline, diesel vehicle, industrial source, municipal incinerator, coal fired power plant, biomass burning, marine in the Seoul metropolitan area (unit: % by weight)

Species	AE6	Soil	Road dust	Gasoline vehicle	Diesel vehicle	Industrial source	Municipal incinerator	Coal-fired power plant	Biomass burning	Marine
Mg <sup>2+</sup>	PMG	0.114	0.193	0.832	0.023	0.020	0.088	0.223	0.095	5.163
Al	PAL	21.090	7.954	0.000	0.000	0.000	0.000	18.131	0.007	0.000
Si	PSI	32.595	19.020	2.156	0.532	0.301	0.341	28.468	0.102	0.057
Cl <sup>-</sup>	PCL	1.230	0.975	17.863	2.696	0.591	34.618	0.000	1.316	34.154
K	PK	4.880	3.693	1.334	0.068	0.124	3.073	2.107	0.433	0.056
Ca	PCA	0.641	12.064	2.131	0.071	0.112	1.952	3.172	0.011	0.444
Ti	PTI	1.261	0.705	0.000	0.000	0.000	0.000	1.200	0.000	0.000
Mn	PMN	0.306	0.193	0.000	0.000	0.000	0.000	0.115	0.004	0.000
Fe	PFE	16.058	9.678	0.462	0.031	0.706	17.977	6.294	0.011	0.000
OC	POC	8.251	16.749	12.808	21.519	3.918	4.338	10.516	38.339	0.020
EC	PEC	0.000	2.069	6.774	46.321	4.788	0.580	0.799	4.060	0.001
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PNO3	0.441	0.000	2.406	0.163	0.322	0.576	1.162	0.629	0.000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PSO4	0.363	1.548	23.899	1.192	71.471	3.337	11.866	0.722	9.288
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	PNH4	0.280	0.179	8.608	0.218	4.954	19.770	0.373	0.227	0.000
-	PNCOM	11.552	23.449	16.009	26.898	5.485	6.073	14.723	53.675	0.027
-	PH2O	0.154	0.414	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.229
Other	PMOTHR	0.460	0.932	2.511	0.156	3.641	3.790	0.473	0.186	24.280

해당 VOC 화학종들의 평균 분자량을 나누어 주변 화학메커니즘의 종별로 물 분배계수를 얻을 수 있다. 동일한 방법으로 CBIV와 SAPRC99의 화학메커니즘 외의 기타 CB5, SPRAC07, RADM2, RACM2 등의 화학메커니즘에 대한 질량 분율과 물 분배계수도 구할 수 있다.

Table 4는 Lee et al. (2005)의 수용모델 연구에서 제시된 PM<sub>2.5</sub>에 대한 서울시 SCC별 배출원 프로파일 자료를 참고하여 PM<sub>2.5</sub>의 AE6 화학메커니즘의 종에 맞도록 %로 수정하여 나타낸 것이다. 수도권인 경우 이 자료를 근거로 9개 SCC에 대해 PM<sub>2.5</sub> 내 AE5(PMFINE, POA, PEC, PNO3, PSO4)의 질량 분율과 물 분배계수를 구할 수 있다. 여기서 PM<sub>2.5</sub>의 경우 각 화학종의 질량 분율과 물 분배계수는 같다고 가정한다.

## 연구 결과

### 화학 메커니즘별 VOC 및 PM<sub>2.5</sub>의 화학종 분류

본 연구에서는 Tables 3에서 제시된 12개 SCC의 VOC 화학종을 CBIV 및 SAPRC99 화학메커니즘의 VOC 화학종에 알맞게 할당하여 새로운 질량 분율과 함께 물 분배계수를 계산하였다. Tables 5와 6은 이들 SCC 중 도장시설과 세탁시설에 대한 CBIV 11개 VOC 화학종과 SAPRC99 34개 VOC 화학종의 질량

분율과 물 분배계수를 각각 나타낸 것이다. SCC 06000000은 대분류로 유기용제에 해당하며 SCC 6010000~06010800과 6030000~06030100은 중분류로 각각 도장시설과 세탁시설에 해당한다. 유기용제 중 도장 시설에서 CBIV의 경우는 톨루엔(TOL)의 질량 분율이 50%, 파라핀(PAR)이 34%, 자일렌(XYL)이 14%로 높게 나타났고, SAPRC99의 경우는 톨루엔과 일부 벤젠류(ARO1)가 69%, 자일렌(ARO2)이 24%로 나타났다. 참고로 Table 3의 도장시설 배출원 프로파일에서는 톨루엔의 질량 분율이 66%, 자일렌이 약 23%로 나타나 CBIV와 SAPRC99 화학메커니즘별로 물 분율을 고려할 경우 적절하게 분배되었음을 알 수 있다. 또한 세탁시설에서 CBIV의 경우는 파라핀(PAR)의 질량 분율이 88%, 자일렌의 경우가 약 9%로 나타났고, SAPRC99의 경우는 톨루엔과 일부 벤젠류(ARO1)가 43%, 자일렌(ARO2)이 42%로 나타났다. 그리고 Table 3의 세탁시설 배출원 프로파일에서는 벤젠류의 질량 분율이 36%, n-Nonane이 34%, 자일렌이 11%로 나타났다. Table 7은 미국 EPA의 도장시설(SCC 06010000~06010900)과 세탁시설(SCC 06030000~06030100)에 대한 화학메커니즘의 VOC종에 대한 질량 분율을 나타낸 것으로 Tables 5와 6과 비교할 때, 국내 도장시설과 세탁시설은 미국 EPA 결과와 차이가 있음을 알 수 있다. 이는 국내와 미국에서 도입하는 VOC 관련 원유 성분이 서로 다르고

**Table 5.** Mole and mass fraction of CBIV (a) and SAPRC99 (b) chemical speciation of VOC from coating emission

(a) CBIV								
Coating	Index	Mole fraction	Divisor	Mass fraction	Index	Mole fraction	Divisor	Mass fraction
SCC 06000000- 06010800	PAR	0.003631302	1	0.3423	ETH	0	1	0
	OLE	0.000006333	1	0.0007	ISOP	0.000001076	1	0.0001
	TOL	0.004990954	1	0.5032	MEOH	0	1	0
	XYL	0.001221836	1	0.1412	ETOH	0	1	0
	FORM	0	1	0	UNR	0.000113301	1	0.0078
	ALD2	0.000072075	1	0.0048	Total	0.010036878		1
(b) SAPRC99								
Coating	Index	Mole fraction	Divisor	Mass fraction	Index	Mole fraction	Divisor	Mass fraction
SCC 06000000- 06010800	CH4	0	1	0	MEK	0	1	0
	ALK1	0	1	0	PRD2	0	1	0
	ALK2	0.000181224	1	0.0064	MEOH	0	1	0
	ALK3	0.000056384	1	0.0033	GLY	0	1	0
	ALK4	0.000320227	1	0.0936	MGLY	0	1	0
	ALK5	0.000231574	1	0.0227	BACL	0	1	0
	ETHE	0	1	0	PHEN	0	1	0
	OLE1	0	1	0	CRES	0	1	0
	OLE2	0.000033045	1	0.0024	MACR	0	1	0
	ISOP	0.000001458	1	0.0001	MVK	0	1	0
	TERP	0	1	0	IPRD	0	1	0
	ARO1	0.006810584	1	0.6890	FACD	0	1	0
	ARO2	0.002253230	1	0.2392	AACD	0	1	0
	HCHO	0	1	0	PACD	0	1	0
	CCHO	0	1	0	NVOL	0	1	0
	RCHO	0	1	0	NROG	0.000122951	1	0.0077
	BALD	0	1	0				
	ACET	0	1	0	Total	0.010010676		1

화학공정과정에서 그 차이가 있기 때문으로 판단된다.

Table 8은 PM2.5 화학메커니즘인 AE5의 SCC별 질량 분율과 몰 분배계수를 나타낸 것이다. 단 Table 4에서 AE6 화학메커니즘에서 PNCOM과 PH2O의 성분은 실제 관측된 것이 아니므로 제외하고 계산하였다. 토양에서는 PM2.5의 경우 미세 입자와 유기탄소가 각각 90%와 9%, 도로먼지에서는 미세입자와 유기탄소가 각각 74%와 22%, 가솔린자동차에서는 미세입자, 황산염, 유기탄소가 각각 48, 27, 15%, 디젤자동차에서는 원소탄소 및 유기탄소가 각각 63%와 29%, 산업배출원에서는 황산염과 미세입자가 각각 57%와 35%, 도시소각장에서는 미세입자와 유기탄소가 각각 90%와 5%, 화력발전소에서는 미세입자, 황산염, 유기탄소 각각 72, 14, 12%, 생체연소에서는 유기탄소와 원소탄소가 각각 82%와 9% 순이고, 해양에서는 미세입자와 황산염이 87%와 13% 순으로 나타났다. 한편 비산먼지의 배출량 산정식을 이용하여 PM2.5 화학종의 배출량을 추정할 경우에는 별도

의 PM2.5 배출원 추정 프로파일을 통해 이들 PM2.5 화학종을 추정할 수도 있지만 측정 자료가 없을 경우 Table 4의 SCC에서 도로와 토양의 배출원 프로파일로부터 도로와 토양 구성비를 적절히 고려함으로써 추정할 수 있을 것이다. 따라서 이들 결과에 대한 검증은 국내 SCC별 PM2.5의 배출원 분석 데이터베이스로부터 가능하므로 추후 이에 대한 보다 많은 연구를 통해 자료의 축적이 요구된다.

**배출원별 월별, 요일별, 시간별 시간분배계수 산정**

본 연구에서는 2007년 수도권 지역 굴뚝 TMS 자료 중 NO<sub>x</sub> 및 TSP 배출량 자료를 대상으로 13개 SCC 자료에 대해 QC (Quality Control)를 거쳐 월별, 요일별, 시간별 시간분배계수를 산정하였다. Table 9는 점오염원에 대한 NO<sub>x</sub> 월별 시간분배계수를 나타낸 것이다. 상업 및 공공기관시설의 기타 고정 엔진(SCC 02010500)에서 배출되는 월별 자료가 계절 변화에 가장 민감하였으며 주로 여름철로 갈수록 높게



**Table 6.** Same as Table 5 except for dry cleaning

(a) CBIV								
Dry cleaning	Index	Mole fraction	Divisor	Mass fraction	Index	Mole fraction	Divisor	Mass fraction
SCC 06030000- 06030100	PAR	0.009234314	1	0.8759	ETH	0	1	0
	OLE	0.000017207	1	0.0018	ISOP	0	1	0
	TOL	0.000219653	1	0.0221	MEOH	0	1	0
	XYL	0.000800236	1	0.0924	ETOH	0	1	0
	FORM	0	1	0	UNR	0.000089922	1	0.0068
	ALD2	0.000012775	1	0.0009	Total	0.010374107		1
(b) SAPRC99								
Dry cleaning	Index	Mole fraction	Divisor	Mass fraction	Index	Mole fraction	Divisor	Mass fraction
SCC 06030000- 06030100	CH4	0	1	0	MEK	0	1	0
	ALK1	0	1	0	PRD2	0	1	0
	ALK2	0.000081557	1	0.0042	MEOH	0	1	0
	ALK3	0.000181650	1	0.0094	GLY	0	1	0
	ALK4	0.000626506	1	0.0326	MGLY	0	1	0
	ALK5	0.001560704	1	0.0812	BACL	0	1	0
	ETHE	0	1	0	PHEN	0	1	0
	OLE1	0	1	0	CRES	0	1	0
	OLE2	0.000350324	1	0.0182	MACR	0	1	0
	ISOP	0	1	0	MVK	0	1	0
	TERP	0	1	0	IPRD	0	1	0
	ARO1	0.008215783	1	0.4272	FACD	0	1	0
	ARO2	0.008035218	1	0.4178	AACD	0	1	0
	HCHO	0	1	0	PACD	0	1	0
	CCHO	0	1	0	NVOL	0	1	0
	RCHO	0	1	0	NROG	0.000179027	1	0.0093
	BALD	0	1	0				
	ACET	0	1	0	Total	0.019230769		1

**Table 7.** Existed EPA mass fraction of the CBIV chemical speciation of VOC from the CAPSS SCC

SCC	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD2	ETH	CRES	MGLY	OPEN	PNA	NXOY	PAN	HONO	H2O2	HNO3	MEOH	ETOH	ISOP
06000000	0	0.48460	0.24680	0.2378	0	0.0083	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00030	0.0023	0
06010000	0	0.48460	0.24680	0.2378	0	0.0083	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00030	0.0023	0
06010100	0	0.48460	0.24680	0.2378	0	0.0083	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00030	0.0023	0
06010200	0	0.42760	0.23910	0.2962	0	0.0038	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0003	0.01	0
06010300	0	0.79970	0.04870	0.0831	0	0.0074	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00150	0.0129	0
06010400	0	0.72260	0.00630	0.0104	0.002	0.0008	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00020	0.2473	0
06010500	0	0.45220	0.18730	0.3238	0	0.0101	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00030	0.0026	0
06010600	0	0.47490	0.21950	0.2603	0	0.0065	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00040	0.0033	0
06010700	0	0.359	0.38620	0.1991	0	0.0015	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0001	0.037	0
06010800	0	0.50430	0.19070	0.2535	0	0.0067	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00040	0.0104	0
06030000	0.00680	0.81190	0.02930	0.0795	0	0.0127	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
06030100	0.00680	0.81190	0.02930	0.0795	0	0.0127	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

나타났다. 또한 민간발전시설(SCC 01050100)과 생활 폐기물(SCC 09010203)의 경우도 타 SCC 배출 시설에 비해 계절주기 형태가 높게 나타났다. Table 10은 공공발전시설의 1종, 2종, 3종 보일러(SCC 01010100) 시설에 대한 월별 요일별(주간) 시간분배계수를 나타

낸 것으로 특별한 변동 주기는 나타나지 않았다. 참고로 주간 시간분배계수를 결정하기 위해서는 13개 SCC별 NO<sub>x</sub>의 및 TSP의 굴뚝 TMS 자료로부터 선정과 설 연휴, 삼일절, 근로자의 날, 어린이날, 석탄일, 현충일, 광복절, 추석연휴, 개천절, 성탄절 등 법

**Table 8.** Mass fraction of chemical speciation of PM2.5 from SCC such as soil, road dust, gasoline, diesel vehicle, industrial source, municipal incinerator, coal fired power plant, biomass burning, marine in the Seoul metropolitan area

SCC PM2.5	Soil	Dust road	Gasoline vehicle	Diesel vehicle	Industrial source	Municipal incinerator	Coal-fired power plant	Biomass burning	Marine
PMFINE	0.897105	0.736696	0.475505	0.060339	0.352625	0.904556	0.722297	0.059125	0.873806
POC	0.093755	0.216548	0.146394	0.292222	0.031506	0.046888	0.119969	0.824495	0.000266
PEC	0	0.026745	0.077427	0.629028	0.038505	0.006267	0.009112	0.087318	0.000018
PNO3	0.005013	0	0.027504	0.002218	0.002586	0.006222	0.013258	0.013531	0
PSO4	0.004127	0.020011	0.27317	0.016193	0.574778	0.036067	0.135364	0.015531	0.12591

**Table 9.** Monthly time allocation factors of NO<sub>x</sub> by SCCs in the Seoul metropolitan area

SCC	0101	0101	0102	0105	0201	0301	0302	0406	0407	0901	0901	0901	0901
Month	0100	0500	0100	0100	0500	0100	1600	0101	0401	0103	0202	0203	0400
1	97	88	83	125	17	87	102	83	105	68	71	76	82
2	86	87	75	71	17	75	78	72	91	63	73	66	66
3	98	86	71	77	8	99	93	92	87	69	93	87	86
4	84	85	73	60	4	86	81	84	63	75	96	78	85
5	82	85	71	55	28	82	85	96	82	83	77	90	70
6	80	83	77	81	64	83	95	89	83	94	88	82	83
7	80	80	73	101	258	81	98	83	82	113	81	83	98
8	79	79	87	101	272	80	84	70	85	55	86	88	90
9	61	66	82	92	190	73	60	64	78	86	65	83	80
10	81	80	96	80	95	77	78	96	92	104	101	94	88
11	78	91	103	81	6	88	78	95	64	105	98	89	92
12	94	92	108	76	39	90	70	76	87	85	70	83	81
Total	1,000	1,002	999	1,000	998	1,001	1,002	1,000	999	1,000	999	999	1,001

**Table 10.** Weekly time allocation factors of NO<sub>x</sub> in the SCC 01010100

Day of the week	Month												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Mean
Mon.	147	142	156	147	149	145	151	157	177	150	146	157	152
Tue.	167	157	158	165	160	151	154	152	163	154	164	150	158
Wed.	158	146	151	155	152	153	156	148	151	157	159	152	153
Thur.	158	160	154	161	167	144	164	156	156	158	159	151	157
Fri.	162	159	145	157	155	156	165	160	164	156	161	148	157
Sat.	131	152	137	146	141	148	143	136	130	145	139	160	142
Sun.	77	85	98	70	76	104	69	91	59	80	74	82	80

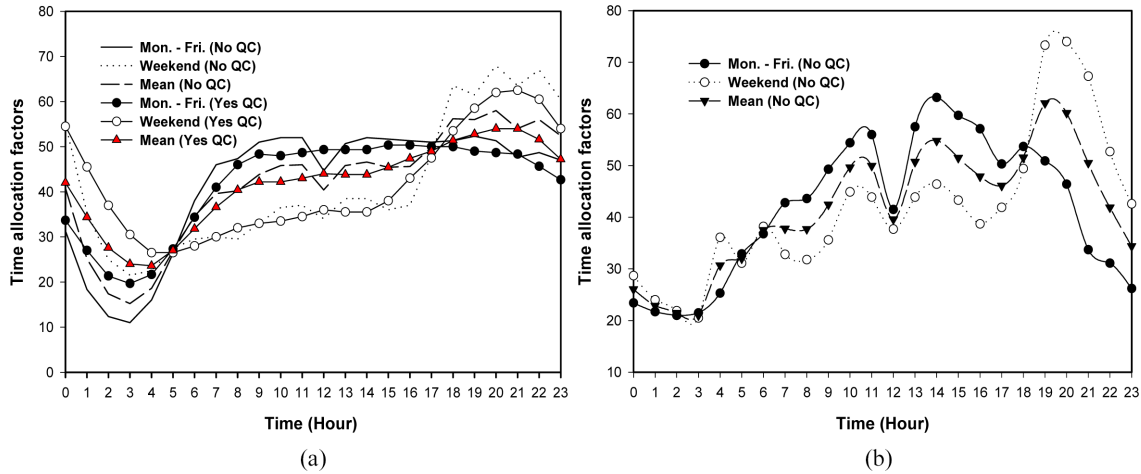
정 공휴일을 제외하고 각 월별로 7개 요일별 배출량의 평균을 구하였다. 다음, 이 값을 월간 배출총량에 대한 천분율로 나타내어 주간 시간분배계수로 정하였다. Table 11은 일주일간 일일 조업 패턴을 고려하여 주중과 주말 및 평균값으로 구분하여 시간별(일간) 시간분배계수를 추정하였는데, 주중과 주말에 차이가 있음을 알 수 있다. 주간 시간분배계수 작업과 마찬가지로 13개 SCC별 일별 시간분배계수를 산정하기 위한 자료 준비과정에서 공휴일을 제외하고 시간대별로 NO<sub>x</sub> 및 TSP 배출량을 합산하였다. 처음에는 조업 패턴이 동일할 것으로 예상되는 화, 수, 목요일은

같은 요일 그룹으로 묶었고, 토요일과 일요일을 서로 다른 휴일로 분리하였으며, 공휴일 전·후인 금요일과 월요일도 분리하였으나, 결과적으로는 조업 패턴이 주중과 주말로 분리되는 경우와 평균으로 지속되는 경우 세 가지만 제시하였다. 그리고 다음으로 각 그룹에 따라 하루 24시간의 각 시간대별로 1년간 배출량의 평균을 구하였다. 이 값을 일간 배출량에 대한 천분율로 나타내어 시간별 시간분배계수로 정하였다. 따라서 이들 SCC별 각 시간분배계수는 대기질 모델링 기간을 고려하여 알맞게 선택할 수 있을 것이다.

Fig. 2는 SCC 01010100에 대한 이상값 제거를 위

**Table 11.** Hourly time allocation factors of NO<sub>x</sub> in the SCC 01010100

Day of the week	Hour	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Mon.-Fri.		34	27	21	20	22	27	34	41	46	48	48	49	49	49	49	50	50	50	50	49	49	48	46	43
Weekend		55	46	37	31	27	27	28	30	32	33	34	35	36	36	36	38	43	48	54	59	62	63	61	54
Mean		44	36	29	25	24	27	31	36	39	41	41	42	43	42	42	44	47	49	52	54	55	55	53	48



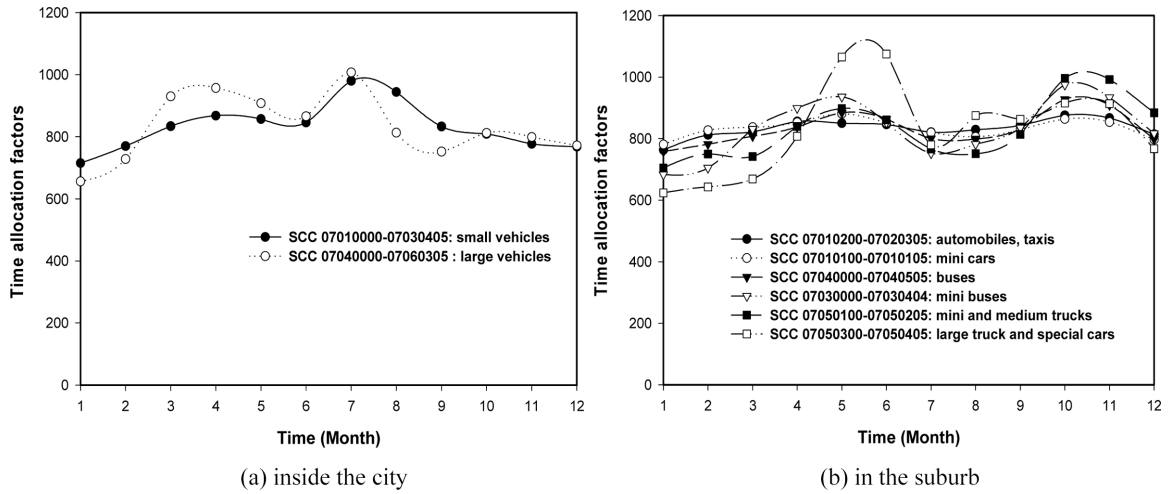
**Fig. 2.** Comparison of hourly time allocation factors between with and without data QC of (a) NO<sub>x</sub> and (a) TSP emissions in the SCC 01010100.

한 QC 과정 적용 유무에 따른 NO<sub>x</sub>와 TSP의 시간별 시간분배계수의 차이를 나타낸 것이다. SCC 01010100과 04060101의 경우는 시간별 시간분배계수를 산정할 때 주중과 주말을 나누어서 산정하여야 하지만, 나머지 SCC의 경우는 주중, 주말 상관없이 평균값으로 사용해도 됨을 확인하였다. SCC 01010100에 대해 QC 과정 적용 유무에 따라 시간별 시간분배계수를 산정한 결과를 보면 이상값 제거 유무에 따라 시간분배계수 일부가 달라짐을 알 수 있다. 월별, 요일별 시간분배계수와는 달리 시간별 시간분배계수는 고해상도의 자료 분해능을 요구하는 것이기 때문에 이상값의 처리 유무나 주말 여부에 따라 시간분배계수의 변동 폭에 차이가 있다는 것을 알 수 있다. Fig. 2a에서 NO<sub>x</sub> 배출량의 시간별 시간분배계수의 전체 평균은 41.6으로 유사하지만 주중과 주말 및 평균의 표준편차는 QC 적용 전에는 각각 14.15, 15.08, 12.69였지만 적용 후에는 각각 10.67, 12.03, 9.32로 줄어들었다. 한편 Fig. 2b처럼 TSP 배출원 프로파일로부터 유추 가능한 PM<sub>2.5</sub> 농도의 시계열 변화는 1차적으로 지역성에 영향을 많이 받아 주중과 주말에 변동폭이 크기 때문에 그 지역에 적합한 시간분배계

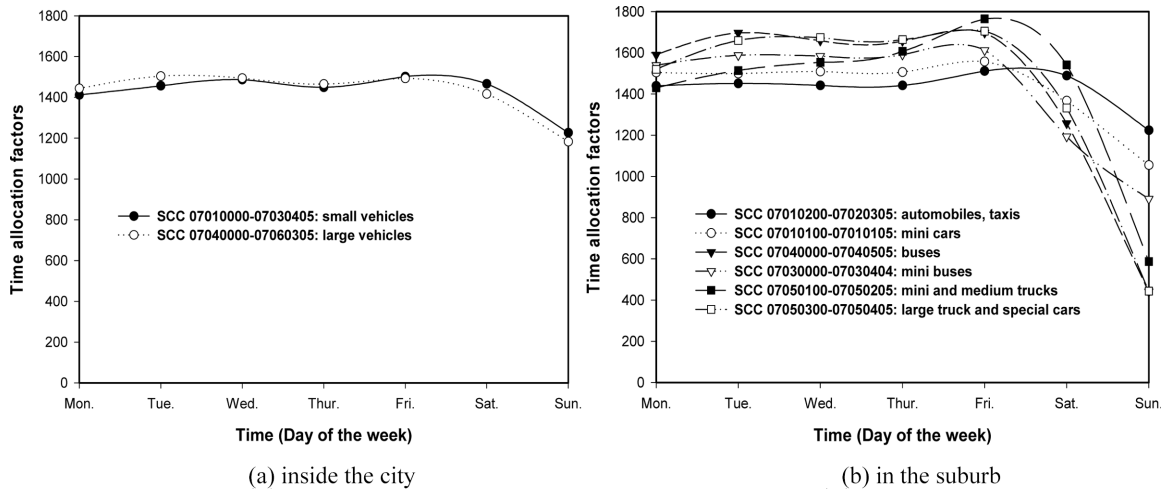
수를 산출하여 모델링할 필요가 있다.

이동배출원에 대한 월별, 요일별, 시간별 시간분배계수는 1차적으로 차종별 분류를 소형(SCC 07010000-07030405: 승용차, 경차, 승합차)과 대형(SCC 07040000-07060305: 버스, 화물, 특수)으로 구분하여 서울시 전체 교통량 조사값을 평균하여 산정하였고, 2차적으로는 서울시 도시외곽고속도로 안양부근에서 실시간 관측된 차종별 교통량 자료를 근거로 각 시간분배계수를 산출하였다. 이 때 차종별 분류는 1종 일반(SCC 07010200-07020305: 승용차-택시), 1종 경차(SCC 07010100-07010105: 승용차- 경차), 2종 버스(SCC 07040000-07040505), 3종 승합차(SCC 07030000-07030404), 4종 화물차(SCC 07050100-07050205: 소형, 중형 트럭), 5종 화물차(SCC 07050300-07050405: 대형트럭, 특수차)로 구분하여 제시하였다.

Figs. 3~5는 서울시 이동배출원에 따른 시내와 교외에서의 월별, 요일별, 시간별 시간분배계수의 시계열을 각각 나타낸 것이다. 월별 시간분배계수의 시계열 변화에서는 대형트럭과 특수차를 제외하고 큰 변동이 없었으나 시내 교통량의 월 변화는 3월 및 4월과 7월 및 8월에 약간 높게 나타났고, 12월과 1월이



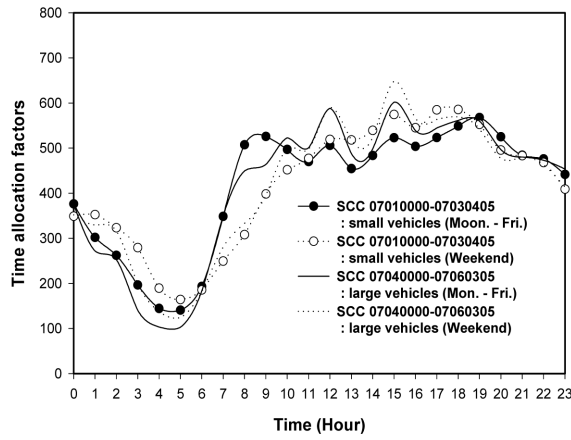
**Fig. 3.** Monthly time allocation factors estimated by SCCs at all traffic monitoring sites in Seoul. Traffic flows (a) such as SCC 07010000-07030405 (small vehicles such as automobiles, mini cars, mini bus) and SCC 07040000-07060305 (large vehicles such as bus, truck and special) inside the city, and (b) such as SCC 07010200-07020305 (automobiles, taxis), SCC 07010100-07010105 (mini cars), SCC 07040000-07040505 (buses), SCC 07030000-07030404 (mini buses), SCC 07050100-07050205 (mini and medium trucks), and SCC 07050300-07050405 (large truck and special cars) in the suburb.



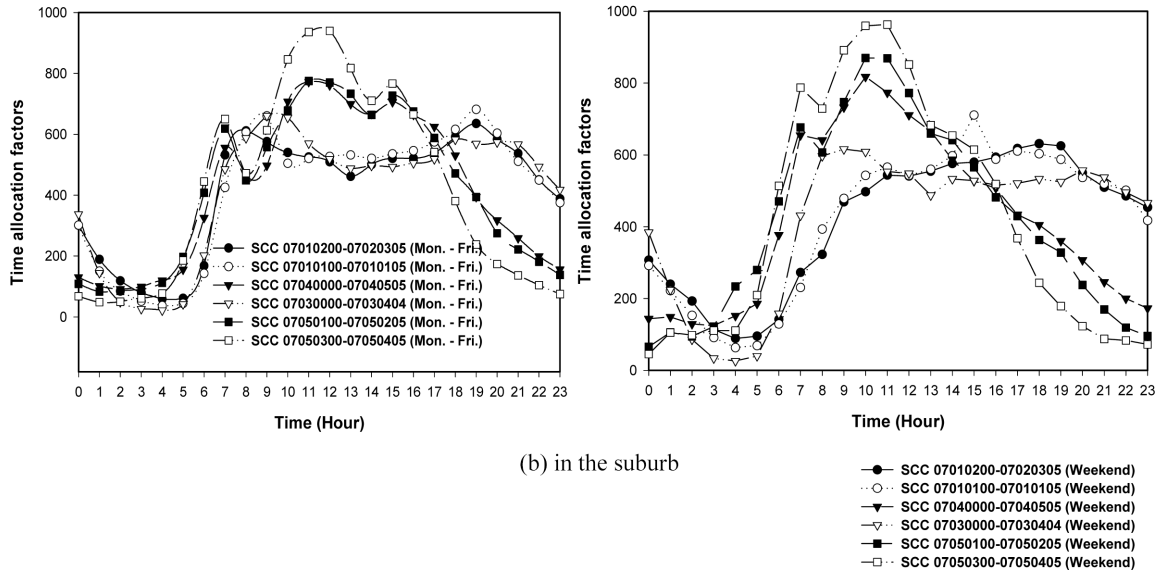
**Fig. 4.** Same as Fig. 3 except for weekly.

낮았다. 반면 교외의 경우는 대형트럭과 특수차를 제외하고 10월과 11월에 높았고, 여름과 겨울에는 약간 낮게 나타났다(Fig. 3). 또한 요일별 시간분배계수의 시계열 변화에서는 주중과 주말에 교통량 흐름의 차이가 있음을 알 수 있는데 특히 일요일에 감소하였다. 차종별로는 시내의 경우 큰 차이가 없었으나 교외의 경우는 버스나 화물차 이동이 더 많았고 시내 주말보다 더 감소하여 나타났다(Fig. 4). 그리고 시간별 시간분배계수의 시계열 변화에서는 주중과 주말로

구분하여 Fig. 5에 나타내었다. 시내의 경우 주중 및 주말의 차종별 교통량 변화는 출근 시간대를 제외하고 큰 차이가 없었으며, 오전 출근 시간을 기점으로 급격히 증가한 후 오전 10시부터 오후 7시까지 서서히 증가하다가 그 이후에는 새벽 5시까지 직선적으로 감소하였다. 반면 교외에서의 시간별 시간분배계수는 소형차의 경우 주중과 주말에 시내 교통량과 유사한 경향을 나타내었으나 대형차의 경우는 정오 근처에서 정점을 이루었다가 주중에 오후 3시, 주말



(a) inside the city



(b) in the suburb

Fig. 5. Same as Fig. 3 except for hourly.

에 오후 1시를 기점으로 직선적으로 감소하였다. 따라서 이동배출원의 SCC별 각 시간분배계수는 1차 및 2차 자료를 근거하여 수도권지역 도심은 1차 자료를, 교외지역인 외부순환도로 및 외곽 고속도로는 2차 자료를 사용할 수 있을 것이다.

### 결론

본 연구에서는 수도권의 점 및 선 배출원으로부터 VOC 화학메커니즘별 화학종 분류에 따른 배출량을 산정하기 위해 배출원 중에서 가솔린, 디젤, 도장, 세탁소, LPG 등의 VOC 관련 12개 SCC에 대해 38종

의 VOC 측정 자료를 이용하여 CBIV 및 SAPRC99 화학메커니즘의 12개 화학종과 34개 화학종에 적절히 할당함으로써 화학메커니즘별 질량 분율과 몰 분배계수를 산정하였고 그 방법론도 제시하였다. 또한 PM2.5의 9개 배출원인 토양, 도로먼지, 가솔린자동차, 디젤자동차, 산업배출원, 도시소각장, 화력발전소, 생체연소, 해양에 대해 AE6 17개 화학종 프로파일을 이용하여 PM2.5의 AE5 화학메커니즘 화학종인 미세입자(PMFINE), 유기탄소(POA), 원소탄소(PEC), 질산염(PNO3), 황산염(PSO4)의 질량 분율과 몰 분배계수를 산출하였다. 도장시설과 세탁시설에 대한 화학메커니즘별 VOC 화학종에 대한 질량 분율을 미국

EPA 경우와 비교한 결과 다소 차이를 나타내었는데, 이는 국내와 미국에서 도입하는 VOC 관련 원유 성분과 화학공정 처리과정 등에서의 차이에 기인할 수 있기 때문에 보다 많은 SCC별 VOC 및 PM2.5 배출원 측정 자료의 데이터베이스 구축을 통하여 이를 검증할 필요가 있다.

배출량 모델 내 시간분배계수는 점배출원의 경우 2007년 실시간 굴뚝 TMS 자료를, 이동배출원의 경우 2007년 서울 시내 및 외곽 교통량 자료를 이용하여 산정하였다. 그 결과, 오존 전구물질과 같이 가스상의 점배출원에 대해서는 NO<sub>x</sub> 프로파일을, 입자상(PM10, PM2.5)의 점배출원에 대해서는 TSP 프로파일을 월별, 요일별, 시간별 시간분배계수로 구분하였다. 이 때 굴뚝 TMS 자료의 통계처리는 이상값의 제거 유무에 따른 시간별 적산 자료를 사용하였다. 다른 점배출원에 비해 보일러 NO<sub>x</sub> 배출량의 시간별 시간분배계수의 경우는 주중과 주말로 구분하였는데, QC 적용 전후의 전체 평균은 유사하였지만 주중과 주말의 표준편차가 QC 적용 후에 각각 25%와 20% 만큼 줄어들었다. 그리고 이동배출원에 대한 시간분배계수는 서울 시내 차종별 분류의 경우 서울시 전체를 평균하여 대형과 소형으로 구분하였으며, 서울시 외곽 도시고속도로의 경우 6개 차종별(SCC별)로 월별, 주간 및 일일 시간분배계수를 제시하였다. 시간분배계수의 시계열 변화는 주중과 주말 교통량 흐름의 차이를 보여 일요일에 특히 감소하는 특징을 가지고 있고, 일변화로 아침 출근시간에 증가하여 저녁 퇴근시간에 감소하는 일중 시간변화 경향을 나타내었다. 차종별로는 버스나 화물차 등 대형차의 이동 경우가 타 차종과 구별되었는데, 주중에는 시내보다 교외의 경우가 더 교통량이 많았고 오후 3시 이후부터 감소하였지만 주말에는 오히려 시내보다도 교통량이 더 감소하였을 뿐만 아니라 1시 이후부터 직선적으로 감소하여 나타났다.

결과적으로 VOC와 PM2.5의 SCC별 화학메커니즘별 화학종 분류를 위한 질량 분율과 월별, 요일별, 시간별 시간분배계수는 SCC별 VOC와 PM2.5의 배출원 성분과 주간 및 주말의 활동량 등 지역적 영향을 크게 받기 때문에 미국 EPA 결과와 다소 다르게 나타나므로 추후 연구에서는 수도권을 포함한 한반도 전체를 대상으로 이들 계수를 검토하여 보완할 필요가 있다.

## References

- Arteta, J., Cautenet, S., Taghavi, M., and Audiffren, N., 2006, Impact of two chemistry mechanisms fully coupled with mesoscale model on the atmospheric pollutants distribution. *Atmospheric Environment*, 40, 7983-8001.
- Bong, C.G., Yoon, J.S., Whang, I.J., Kim, C.N., and Kim, D.S., 2003, Estimation of quantitative source contribution of VOCs in Seoul area. *Journal of Korean Atmospheric Environment Society*, 19(4), 387-396.(in Korean)
- Byun, D.W., Kim, S.T., Czader, B., and Coarfa, V., 2006, Comparison of CB4 & SAPRC mechanism for Houston-Galveston airshed. Presented at the TexAQSII Rapid Science Synthesis Workshop, /http://www.tceq.state.tx.us/implementation/air/airmod/texaqs-files/TexAQSII.html#workshopsS.
- Carter, W.P.L., 2000, Implementation of the SAPRC-99 chemical mechanism into the models-3 framework. Report to the United States Environmental Protection Agency, /http://www.cert.ucr.edu/carter/absts.htm#s99mod3S.
- Carter, W.P.L., 2007, Documentation of the SAPRC-07 chemical mechanism and updated ozone reactivity scales. Final Report to the California Air Resources Board, /http://pah.cert.ucr.edu/carter/SAPRC/saprc07.docS.
- CORINAIR, 2001, EMEP/CORINAIR Atmospheric Emission Inventory Guide book, 3rd Edition. European Environment Agency (EEA), Copenhagen, http://reports.eea.eu.int.
- Dove, C.J., Watterson, J.P., Goodwin, J.W.L., Murrells, T.P., Passant, N.R., Hobson, M.M., Baggott, S.L., Thistlethwaite, G., Coleman, P.J., King, K.R., Adams, M., and Cumine, P.R., 2004, UK Emissions of air pollutants 1970-2002. AEA Technology, Harwell, UK.
- Faraji, M., Kimura, Y., McDonald-Buller, E., and Allen, D., 2008, Comparison of the carbon bond and SAPRC photochemical mechanisms under conditions relevant to southeast Texas. *Atmospheric Environment*, 42(23), 5821-5836, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.07.048.
- Gery, M.W., Whitten, G.Z., Killus, J.P., and Dodge, M.C., 1989, A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. *Journal of Geophysical Research* 94 (D10), 12925-12956.
- Han, J.S., Hong, Y.D., Shin, S.A., Lee, S.U., and Lee, S.J., 2005, Receptor model (CMB) and source apportionments of VOCs in Seoul metropolitan area, *Journal of Environmental Impact Assessment*, 14(4), 227-235. (in Korean)
- Jimenez, P., Baldasano, J.M., and Dabdub, D., 2003. Comparison of photochemical mechanisms for air quality modeling. *Atmospheric Environment* 37, 4179-

- 4194.
- Kim, B.U., Lee, H.S. and Kim, H.G., 2000, Source identification of fine particle (PM<sub>2.5</sub>) in Chongju using a chemical mass balance model. *Journal of Korean Atmospheric Environment Society*, 16(5), 477-485. (in Korean)
- Kuhlwein, J., Wickert, B., Trukenmuller, A., Theloke, J., and Friedrich, R., 2002, Emission-modeling in high spatial and temporal resolution and calculation of pollutant concentrations for comparisons with measured concentrations. *Atmospheric Environment* 36(1), S7-S18.
- Laing, R., Wickert, B., and Friedrich, R., 1996, Careaira computer aided modeling toolbox to generate and analyze emission data in high temporal and spatial resolution. *Journal of the Air and Waste Management Association* 48, 1175-1182.
- Lee, H.S., Kang, C.M., Kang, B.U., and Lee, S.G., 2005, A study on the PM<sub>2.5</sub> source characteristics affecting the Seoul area using a chemical mass balance receptor model. *Journal of Korean Atmospheric Environment Society*, 16(5), 477-485. (in Korean)
- Luecken, D.J., Phillips, S., Sarwar, G., and Jang C., 2008, Effect of using the CB05 vs. SAPRC99 vs. CB4 chemical mechanism on model predictions: Ozone and gas-phase photochemical precursor concentrations. *Atmospheric environment*, 42, 5805-5820.
- Moon, Y.S., Lim, Y.K., and Lee K., 2011, An estimation of concentration of Asian dust (PM<sub>10</sub>) using WRF-SMOKE-CMAQ (MADRID) during springtime in the Korean peninsula. *Journal of the Korean Earth Science Society*, 32(3), 276-293. (in Korean)
- Moon, Y.S., Lim, Y.K., Hong, S., and Chang, E., 2013, Verification and estimation of the contributed concentration of CH<sub>4</sub> emissions using the WRF-CMAQ model in Korea. *Journal of the Korean Earth Science Society*, 34(3), 209-223. (in Korean)
- Moon, Y.S., Koo, Y.S., and Jung, O.J., 2014, Analysis of sensitivity to prediction of particulate matters and related meteorological fields using the WRF-Chem model during Asian dust episode days. *Journal of the Korean Earth Science Society*, 35(1), 1-18. (in Korean)
- Nopmoncol, U. and Allen, D.T., 2006, Modeling of surface reactions on carbonaceous atmospheric particles during a wood smoke episode in Houston, Texas. *Atmospheric Environment*, 40, S524-S537.
- Stockwell, W. R., Middleton, P., Chang, J.S., and Tang, X. 1990, The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. *Journal of Geophysical Research*, 95, 16343-16376.
- Stockwell, W.R., Kirchner, F., Kuhn, M., and Seefeld, S., 1997, A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research*, 102, 25847-25880.
- Tesche, T.W., Mornis, R., Tonnesen, G., McNally, D., Boylan, J., and Brewer, P., 2006, CMAQ/CAMx annual 2002 performance evaluation over the eastern US. *Atmospheric Environment*, 40, 4906-4919.
- Tonnesen, G.S. and Luecken, D., 2001. Intercomparison of photochemical mechanisms using response surfaces and process analysis. In: Gryning, S.-E., Schiermeier, F.A. (Eds.). *Air Pollution and its Application XIV*, Kluwer, New York.
- Yarwood, G., Rao, S., Yocke, M., and Whitten, G., 2005, Updates to the carbon bond chemical mechanism: CB05. Final report to the U.S. EPA, RT-0400675, www.camx.com.
- Yu, Y., Sokhi, R.S., Kitwiroon, N., Middleton, D.R., and Fisher, B., 2009, Performance characteristics of MM5-SMOKE-CMAQ for a summer photochemical episode in southeast England, United Kingdom. *Atmospheric Environment*, 42, 4870-4883.

---

Manuscript received: February 9, 2015

Revised manuscript received: February 24, 2015

Manuscript accepted: February 26, 2015