

## 서울에서의 VOCs의 히드록실 및 페록시 라디칼 농도에 대한 상대적 기여도 연구

### Relative Contribution of the Oxidation of VOCs to the Concentrations of Hydroxyl (OH) and Peroxy Radicals in the Air of Seoul Metropolitan Area

손 장 호\*

동의대학교 환경공학과

(2006년 7월 4일 접수, 2006년 11월 20일 채택)

Zang-Ho Shon\*

Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University

(Received 4 July 2006, accepted 20 November 2006)

#### Abstract

This study examines relative contributions of volatile organic compounds (VOCs) to the formation of hydroxyl (OH) and peroxy radicals such as HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> during the intensive sampling period (Jun. 1 ~ 30, 2004) in the air of Seoul metropolitan area. As to the contribution of VOCs to HO<sub>x</sub> levels, the impact of individual VOC concentration change on HO<sub>2</sub> concentration change was more than an order of magnitude higher than that on OH concentration change during the study period. The contribution of change in isoprene concentration to HO<sub>2</sub> concentration change was 38 times higher than OH and that in the concentration of alkene compounds to HO<sub>2</sub> concentration change was 31 times higher than OH. Moreover, the concentration changes of isoprene and aromatic compounds (AROM) played significant roles in HO<sub>x</sub> concentration changes. On the other hands, aldehydes (ALD2) and alkanes (ALKA) showed anti-correlation (negative) in HO<sub>x</sub> concentration changes with low contribution ( $-4 \times 10^{-3}$  pptv/ppbv (OH) and  $-58 \times 10^{-3}$  (HO<sub>2</sub>) for ALD2;  $-1 \times 10^{-3}$  (OH) and  $-15 \times 10^{-3}$  (HO<sub>2</sub>) for ALKA). Unlike other VOCs, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> showed positive or negative contribution to peroxy radicals, depending on ambient air conditions. The contribution of VOC concentration changes to changes in CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> concentration showed similar pattern to HO<sub>x</sub> contribution.

**Key words** : Peroxy radical, Ozone, VOCs

#### 1. 서 론

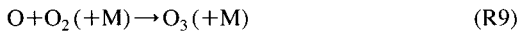
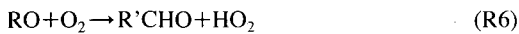
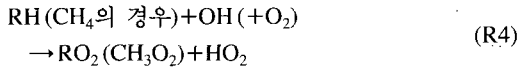
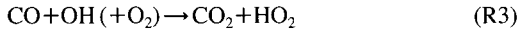
대기 중에서 다른 일반적 미량기체와 달리 OH와

HO<sub>2</sub> 라디칼은 체류시간이 매우 짧지만 산화과정 및 환경 문제 (오존 생성, 산성비, 미세입자 생성 등)에 중요한 역할을 한다. 일반적으로 오존은 CO와 VOCs (아래화학식 R4에 RH로 기호 표시)가 NO<sub>x</sub> 공존하에 촉매역할을 하는 HO<sub>x</sub> (OH+HO<sub>2</sub>)의 연쇄적 광화학 반응에 의해 생성된다 (R1-R9). 그리고 HO<sub>x</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>,

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)51-890-2078, E-mail : zangho@deu.ac.kr

RO<sub>2</sub> (R은 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 등의 alkyl)는 아래 반응에 의해 주도적으로 생성된다.



대기에 존재하는 대부분의 미량기체들은 HO<sub>x</sub>에 의해 연쇄적으로 산화되고 제거된다. VOCs 또한 마찬가지로 OH에 의해 산화과정을 거쳐 최종 안정한 화합물의 형태로 변환된다.

일반적으로 오존의 규제 전략으로서 대기 조건에 따라 VOCs 또는 NO<sub>x</sub> (=NO+NO<sub>2</sub>) 농도 제어를 통해 대기 중의 오존 농도를 감소시키고자 한다. 따라서 오존 농도를 감소시키기 위하여 대기 조건이 VOCs 또는 NO<sub>x</sub> 농도, 아니면 두 가지 혼합에 의해 오존 농도가 제어되는지를 판별하는 것이 우선되어야 한다. 최근 연구에 의하면 서울지역은 VOCs 농도에 의해 오존이 제어될 가능성이 높은 것으로 보고되었다 (이중범과 황경진, 2005). 한편 대도시에서 VOCs의 주요 배출원은 자동차 배기가스, 용매제 사용산업, 에너지 소비산업(산업 및 난방)인 것으로 알려졌다(한진석 등 2006). 최근 환경부의 광화학 측정망(Photochemical Assessment Monitoring Station, PAMS)의 구축으로 인하여 대도시에서의 다수의 VOC 화학종 농도 측정이 이루어졌다. 수도권 지역에서 PAMS에서 측정되는 55개의 VOC 항목 중에서 프로판, 톨루엔, 에탄이 주된 화학종인 것으로 판별되었다(한진석 등, 2006). 한편 수도권 지역에서 오존 생성에 아주 크게 기여하는 VOCs 항목은 이소프렌, 1-부텐, 톨루엔인 것으로 보고되었다(이중현과 조성연, 2004).

대도시에서 오존의 광화학적 생성기작에 크게 작용하는 요인으로는 VOCs의 산화 반응에서 생성되는 CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub> 라디칼의 생성과, 연이은 NO와의 화학반응이다. 일반적으로 고농도 오존 현상은 광화학 현상뿐만 아니라 기상효과(또는 수송효과)에 의해서도 영향을 받는다. 그런데 각각의 VOC는 이들의 산화반응 속도 및 산화반응의 생성물이 상당히 다르다. 그리고 이들의 상이성 때문에 오존 생성에 미치는 영향 또한 상이하다. 따라서 본 연구를 통해 대도시에서 각각의 VOC가 오존 농도에 미치는 화학적 영향을 분석하기 위하여 오존의 광화학적 생성에 밀접한 관계를 나타내는 히드록실 및 페록시 라디칼 농도에 미치는 VOCs의 상대적 기여도를 알아 보고자 한다.

## 2. 연구 방법

일반적으로, 하나의 VOCs 화학종에 대한 광화학적 으로 생성되는 대기 중의 2차 생성물(오존, 유기 에어로졸, PAN(peroxyacetyl nitrate) 등)의 생성 포텐셜(formation potential, FP)은 증분 반응도(incremental reactivity, IR) 방법으로 계산할 수 있다(Carter, 1994, 1995; Carter and Atkinson, 1989). Carter(1995)의 IR 방법 중의 하나인 Maximum IR(MIR)이 오존의 FP를 계산하기 위해 보편적으로 사용되어 왔다. IR 개념과 유사한 방법을 이용하면 본 연구의 기본 목적인 HO<sub>x</sub>와 RO<sub>2</sub> 라디칼의 FP를 계산할 수 있다. 하나의 VOC 화학종에 대한 위 페록시(peroxy) 라디칼의 FP는 주어진 VOC 화학종(VOC<sub>i</sub>)의 농도 변화량(ΔVOC<sub>i</sub>)에 따른 HO<sub>x</sub>, RO<sub>2</sub> 라디칼 농도 변화량(ΔHO<sub>x</sub> 또는 ΔRO<sub>2</sub>)의 비로 계산할 수 있다.

$$HO_x FP = \{HO_x (VOC_i + \Delta VOC_i) - HO_x (VOC_i)\} / \Delta VOC_i \quad (1)$$

$$RO_2 FP = \{RO_2 (VOC_i + \Delta VOC_i) - RO_2 (VOC_i)\} / \Delta VOC_i \quad (2)$$

위 식(1)-(2)에서 ΔVOC<sub>i</sub>는 화학종 VOC<sub>i</sub>의 증분량; HO<sub>x</sub>(VOC<sub>i</sub>)와 HO<sub>x</sub>(VOC<sub>i</sub>+ΔVOC<sub>i</sub>)는 각각 화학종 VOC<sub>i</sub>의 증분 전과 후의 HO<sub>x</sub> 라디칼 농도; RO<sub>2</sub>(VOC<sub>i</sub>)와 RO<sub>2</sub>(VOC<sub>i</sub>+ΔVOC<sub>i</sub>)는 각각 화학종 VOC<sub>i</sub>의 증분 전과 후의 RO<sub>2</sub> 라디칼 농도를 나타낸다. 위

식에서  $\Delta\text{VOC}_i$ 는 기존 관측농도의 5~10% 증·감으로 계산하였다. 농도 변화 시뮬레이션에서 각 VOC의 화학종에 대한 동일한 값의 증·감을 사용하여 최종적으로 농도변화에 대한 각각의 페록시 라디칼 변화량의 평균값을 계산하였다.

본 연구를 위해  $\text{HO}_x/\text{NO}_x/\text{CH}_4/\text{NMHCs}$ (비메탄계) 반응시스템으로 구성된 광화학 상자모델을 사용하였다. 광화학상자 모델에서 사용된 화학반응은 Shon *et al.* (2004)의 표 2에 나타나있어 여기에서는 표를 생략하였다. 광화학 상자 모델은 주요 화학측정 자료인  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , PAN,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , NMHCs 등을 입력자료로(10분 평균 값) 사용하였다. 즉 1일 모델 시뮬레이션에서 측정자료의 10분 평균값을 이용하였다. 측정 간격이 10분 이상인 화학종의 경우는(NMHCs,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ , PAN) 그 측정 시간에 해당하는 동일한 값을 사용하였다.  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 경우 모델의 정확성을 높이기 위해 측정값을 사용하였다.  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 광해리 상수는  $\text{HNO}_3$  광해리 상수보다 상당히 크고,  $\text{H}_2\text{O}_2$  농도도 측정기간 동안  $\text{HNO}_3$  농도와 비슷한 범위를 보이기 때문에  $\text{H}_2\text{O}_2$ 가 OH(및  $\text{HO}_2$ )의 생성(광해리에 의한)에 미치는 영향이  $\text{HNO}_3$  보다 크다. 한편 HCHO, R'CHO, HONO는 모델값을 사용하였다. 이들 화합물의 농도에 관련된 자료가 손장호(2006)에 언급되어있다. 이 모델은 57  $\text{HO}_x$ - $\text{N}_x\text{O}_y$ - $\text{CH}_4$  광화학 반응, 146 NMHCs 반응, 7개의 비균질성(heterogeneous) 반응들을 포함한다. 다수의 비메탄계 탄화수소(NMHCs) 화학반응을 고려함에 있어 비슷한 화학반응경로를 나타내는 화학종을 그룹화하여 사용하였다(Lurmann *et al.*, 1986). 그룹화된 탄화수소의 그룹명은 ALKA, ALKE, AROM, ALD2이다. ALKA는 C 원자수가 4개 이상인 알칸족 탄화수소(부탄, 펜탄, 헥산 등)를 나타내고 ALKE는 C 원자수가 3개 이상인 알켄족 탄화수소(프로펜, 부텐, 헥센 등)를 나타낸다. 그리고 AROM은 알킬벤젠(톨루엔, 에틸벤젠 등)인 방향족 탄화수소를 나타내고 ALD2는 C 원자수가 2개 이상인 알데히드(아세트알데히드, 부틸알데히드 등)를 나타낸다. 광화학 상자 모델에 대한 자세한 내용은 Shon *et al.* (2004)에 나타나있다.

본 연구에 사용된 자료는 2004년 서울 성북구 고려대학교 안암 캠퍼스 내 이학관 6층 건물 옥상에서 6월 1일부터 30일까지의 기간 동안 측정된  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , HONO,  $\text{HNO}_3$ , PAN,  $\text{CH}_4$ , NMHCs,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  등

의 화학측정자료와 온도, 상대습도, UV 등의 기상관측 자료를 사용하였다. 주요 화학 측정자료의 측정방법에 대해 간략히 설명하면  $\text{O}_3$ 의 측정 방법은 오존이 254 nm 파장의 자외선을 선택적으로 흡수하는 원리인 UV 흡수법을 이용하여 오존의 농도를 정량화하였다. 그리고 질소산화물인 NO 및  $\text{NO}_2$ 의 농도는 물리브텐 재질의 표면 전환기를 이용하여  $\text{NO}_2$ 를 NO로 전환시켜 NO와  $\text{O}_3$ 의 반응에서 발생하는 형광의 세기로서  $\text{NO}_2$ 의 농도를 측정하는 화학발광법을 이용하여 측정하였다. PAN의 농도측정은 가스스크로마토그래피와 전자포획형 검출기(ECD)를 사용하였다.  $\text{HNO}_3$ 와 HONO는 스크리빙 코일과 디누더를 이용한 이온 크로마토그래피 측정법으로 농도를 분석하였다. 마이크로 컴퓨터로 조절되는 대기질 모니터링 시스템인 Kimoto MCSAM-6 시리즈를 사용하여 CO 측정은 비분산적외선 분광법(NDIR, 검출한계 0.1 ppm)을 사용하였고, 메탄은 촉매 연소원리를 이용한 불꽃 이온 검출기(FID, 검출한계 0.05 ppmC)를 사용하여 농도를 분석하였다. NMHCs(에탄, 에틸렌, 프로판 등의 총 55개의 화학종)의 측정자료는 본 연구의 측정지점과 인접한 은평구 불광동에 위치한 환경부의 PAMS 측정망자료를 이용하였다. 한편, 주요 측정 장비의 검출한계, 측정에서 수행한 정도 관리 및 측정자료의 정확도/정밀도는 Shon *et al.* (2006)에 자세히 언급되어있다.

한편 광화학 상자모델에 있어서, 반응성이 아주 강한 주요 라디칼(OH,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{O}_2$  등)의 농도는 광정류 상태(photostationary state, PSS)의 가정 하에서 계산하였다. 기체상 반응에 대한 반응상수와 광화학 반응의 흡수 단면적은 JPL Publication 02-15(Sander *et al.*, 2002)으로부터 얻었다. 광해리 상수 계산에 필요한 액티닉 플럭스(actinic flux)는 복사전달 모델을 이용하여 계산하였다. 특히, 구름 낀 날의 광해리 상수는 맑은 날의 일사량을 이용하여 보정하였다. 광화학 상자모델에서 액티닉 플럭스는 태양 고도각, 고도, 오존 칼럼 농도를 이용하여 변수화하였다. 오존 칼럼농도는 TOMS(total ozone mapping spectrometer)위성 자료를 사용하였다. 측정 기간 중 강우가 발생한 기간과 구름이 많이 낀 날, 운량이 8/10 이상인 경우, 모델의 주요 입력자료 중 하나인  $\text{NO}_x$ 의 측정에 오류가 발생한 날과 같은 경우(6월 6~8일, 17~20일, 26일, 28~30일)의 자료는 본 연구에서 제

외되었다. 왜냐하면 기상조건이 좋지 않은 날에는 본 연구에 필수적인 라디칼 농도의 정확한 계산이 이루어지기 어렵기 때문이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 알칸 (Alkane)계 탄화수소

알칸(또는 파라핀계 탄화수소)은 사슬모양의 탄화수소로서 도시의 대기 중에 상당량 존재한다. 대표적인 알칸 계열의 탄화수소로 메탄이고 메탄의 화학반응에 대해서는 이미 잘 알려져 있다. 메탄의 주요 소멸 과정은 OH 라디칼에 의한 광화학반응이며 이 반응에 의해 메틸 페록시( $\text{CH}_3\text{O}_2$ ) 라디칼이 생성되고, 계속되는 NO와의 반응으로  $\text{HO}_2$  라디칼 및 포름알데히드(HCHO)를 생성한다. 메틸 페록시 라디칼은 다른 페록시 라디칼과도 반응을 하며 HCHO와  $\text{HO}_2$ , 또한  $\text{HO}_2$ 와도 반응을 하며 HCHO를 생성한다. 일부는  $\text{NO}_3$ 와 반응하여 소멸된다. 메탄보다 복잡한 에탄, 프로판, 부탄 같은 종류의 탄화수소도 비슷한 경로의 화학반응에 의해 소멸된다. 프로판과 부탄은 OH 라디칼에 의해 산화되면 아세톤( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ), 메틸에틸케톤(MEK,  $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{O})\text{CH}_3$ ), 아세트알데히드( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) 등과 같은 비교적 안정된 생성물인 알데히드 화합물, 알킬나이트레이트(alkyl nitrate), 및 케톤계 탄화수소를 생성하고 또한 알킬 페록시( $\text{RO}_2$ ),  $\text{HO}_2$  등의 라디칼을 생성한다.

본 연구에서는 메탄, 에탄, 프로판은 개별적으로 독립시켜 광화학반응을 연구하였다. 부탄 이상의 탄소 원자수를 가진 알칸을 ALKA로 묶어 모델을 실행하였다. 한편 일반적으로 탄소 원자수가 많은 탄화수소(6개 이상의 탄소 원자수를 가진)가 산화되어 부차적으로 생성되는 탄화수소의 증기압이 작을 경우 이러한 생성물은 응결(흡수 또는 흡착에 의한) 또는 핵화 작용을 통해 2차적으로 생성되는 유기성 에어로졸을 형성한다(Odum *et al.*, 1996). 따라서 탄소원자수가 많은 탄화수소는 라디칼 생성 이외에도 2차 에어로졸 생성의 측면에서 중요하다.

표 1에 집중 측정기간 동안 측정된 주요 VOCs 농도를 나타내었다. 서울에서 6월 측정기간 동안의 대기 중 일 평균 에탄 농도는 2~6 ppbv 범위를 나타내었고 프로판의 경우는 2~9 ppbv 범위를 나타내었

다. 대체적으로 프로판 농도는 에탄 농도보다 높게 나타났다. 그리고 ALKA의 경우 7~27 ppb 범위를 나타내었다. 일반적으로 알칸 계열의 VOCs가 타 계열의 VOCs 보다 높게 나타났다. 이러한 현상은 전세계적으로 대부분의 대도시에서 발견되는 보편화된 현상이다(Durana *et al.*, 2006; Lai *et al.*, 2004; Thijsse *et al.*, 1999). 그리고 알칸족 VOCs의 광화학적 오존 생성 기여도는 대략 10% 미만의 낮은 기여도를 보인다(Durana *et al.*, 2006). 외국 주요도시에서 에탄 및 프로판의 농도는 각각 4~93와 2~138 ppbv 범위를 나타내었다(Barletta *et al.*, 2002). 최고 에탄 농도는 파키스탄의 카라치에서 천연가스의 누출에 의해 높게 나타났고 최고 프로판 농도는 산티아고시에서 측정되었다.

일반적으로 VOCs의 잠재적 오존 생성 능력을 Carter와 그의 동료(Carter, 1994)가 개발한 Maximum Incremental Reactivity (MIR) 또는 Derwent와 그의 동료(Derwent and Jenkin, 1991)가 개발한 Photochemical Ozone Creation Potential (POCP)을 이용하여 순위 매김을 하였다. IR은  $\text{NO}_x$ 와 태양광의 존재 하에 대기 중의 VOCs가 혼합된 공기에서 소량의 특정 VOC를 증가 또는 감소시켰을 경우 변화되는 오존의 양을 나타낸다. 즉 오존의 변화량/VOC 변화량의 비를 나타낸다. 그리고 MIR은 VOC 혼합기체 조성조건에서  $\text{NO}_x$  농도를 조절하여 최대 IR값을 나타낸다. MIR은 비교적 낮은 VOCs/ $\text{NO}_x$  비(약 3~6 ppmC/ppm)에서 관측된다(Wang *et al.*, 2000). POCP는(특정 VOC로부터 기인된 오존량)/(동일량의 에틸렌으로부터 기인된 오존량) $\times 100$ 에 의해 계산한다. 대체적으로 한 지역의 특정 VOC의 오존 생성효율은 특정 VOC의 농도와 이 가스의 MIR 무차원 계수(Carter (1994)에서 얻어진)와의 곱으로 계산할 수 있다(Barletta *et al.*, 2002; Grosjean *et al.*, 1998). 그러나 이 MIR 무차원 계수는 지역에 따라 대기의 오염물질의 구성조건과 기상조건이 다르기 때문에 위의 방식으로 계산하는 데에는 한계가 있다.

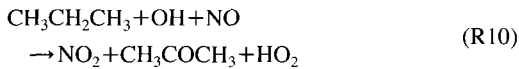
광화학적 오존 생성 포텐셜(POCP)은 OH 라디칼과의 초기 반응의 반응상수의 변화에 민감하나, 이 반응상수가 증가함에 따라 민감도는 감소하는 것으로 알려져 있다(Jenkin and Hayman, 1999). 25°C에서 프로판은 에탄보다 반응속도가 4.6배 빠르다(Sander *et al.*, 2002). 그리고 에탄과 프로판의 경우 POCP는

Table 1. Concentrations of the VOCs during the measurement period (2004 6.1 ~ 2004 6.30) (in ppbv).

Date	1	2	3	4	5	9	10	11	12	13	14	15	16	21	24	25	27
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.4±1.2 (1.9)	3.1±1.1 (3.1)	3.6±1.2 (3.1)	2.3±0.4 (2.2)	3.4±0.7 (3.3)	3.2±1.4 (2.7)	4.0±1.0 (3.9)	5.7±1.7 (5.4)	2.9±1.8 (1.7)	2.3±0.4 (2.3)	3.2±1.3 (2.8)	3.4±0.7 (3.3)	3.0±0.9 (2.8)	2.0±0.8 (1.9)	2.3±0.9 (1.7)	2.0±0.9 (1.8)	2.0±0.7 (1.8)
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5.3±1.1 (5.0)	3.7±2.2 (3.2)	3.2±1.4 (2.6)	1.7±0.9 (1.3)	9.1±6.6 (6.3)	3.0±1.2 (3.1)	4.5±1.2 (4.8)	7.3±2.6 (6.7)	4.1±4.1 (1.7)	2.2±1.0 (2.0)	6.5±5.6 (4.3)	9.1±6.6 (6.3)	5.2±2.5 (4.4)	3.0±1.7 (2.7)	3.2±2.7 (2.6)	4.4±2.8 (3.9)	6.4±3.9 (5.2)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.8±0.2 (1.0)	1.3±0.8 (1.2)	2.2±0.5 (2.4)	1.3±0.2 (1.2)	2.1±0.9 (2.1)	1.6±0.8 (1.7)	2.1±0.5 (2.6)	2.5±0.8 (2.5)	1.3±1.1 (0.8)	0.8±0.4 (0.6)	1.8±1.3 (1.6)	2.1±0.9 (2.1)	2.4±1.0 (2.4)	1.3±0.9 (1.2)	1.2±0.7 (0.8)	1.4±0.6 (1.4)	1.2±0.3 (1.2)
HCHO	7.0±0.9 (7.0)	8.7±1.4 (8.5)	11±2.3 (10)	9.6±2.0 (10)	6.7±1.4 (6.8)	5.9±1.6 (7.2)	8.4±3.7 (11)	10±1.9 (11)	6.2±0.8 (6.7)	5.9±1.3 (5.9)	5.0±0.7 (5.2)	7.5±1.0 (7.1)	7.9±0.6 (7.9)	6.9 (6.9)	6.6±0.5 (6.6)	5.8±0.3 (5.8)	6.4±0.4 (6.5)
CH <sub>3</sub> CHO	2.3±0.4 (2.3)	2.4±0.6 (2.4)	3.6±0.9 (3.3)	3.1±1.2 (3.7)	2.3±0.5 (2.3)	2.2±0.8 (2.3)	3.1±1.5 (3.8)	3.5±0.8 (3.8)	1.6±0.4 (1.7)	0.8±0.4 (1.7)	1.8±0.3 (1.9)	2.3±0.5 (2.3)	2.7±0.7 (2.4)	1.8 (1.8)	1.7±0.2 (1.7)	1.4±0.2 (1.5)	1.8±0.2 (1.9)
Benzene	0.5±0.1 (0.4)	0.4±0.1 (0.4)	0.5±0.1 (0.5)	0.3±0.1 (0.3)	0.4±0.3 (0.4)	0.5±0.2 (0.4)	0.7±0.1 (0.7)	0.7±0.1 (0.7)	0.4±0.3 (0.2)	0.2±0.1 (0.2)	0.3±0.2 (0.3)	0.4±0.3 (0.4)	0.5±0.2 (0.4)	0.3±0.1 (0.3)	0.4±0.1 (0.3)	0.3±0.1 (0.4)	0.4±0.1 (0.3)
Isoprene	0.1±0.1 (0.2)	0.3±0.3 (0.2)	0.4±0.2 (0.3)	0.2±0.1 (0.2)	1.3±2.0 (0.8)	0.3±0.1 (0.3)	0.4±0.3 (0.4)	0.4±0.3 (0.3)	0.5±0.3 (0.4)	0.4±0.3 (0.3)	0.4±0.3 (0.3)	0.4±0.4 (0.8)	1.3±2.1 (0.8)	0.9±1.5 (0.4)	0.2 (0.2)	0.4±0.4 (0.4)	0.3±0.1 (0.3)
Acetone*	58±17 (53)	65±22 (60)	73±24 (82)	40±13 (38)	30±12 (29)	64±25 (57)	49±12 (47)	38±14 (34)	20±6 (24)	31±10 (29)	64±27 (52)	31±13 (30)	39±18 (28)	49 (49)	30±9 (32)	34±9 (31)	16±9 (14)
ALKA	12±3 (13)	13±8 (9.8)	17±45 (15)	14±2 (14)	21±9 (20)	15±6 (14)	21±5 (23)	27±7 (26)	13±11 (5.9)	7±3 (5.5)	16±9 (14)	21±9 (20)	19±6 (18)	11±6 (12)	11±7 (8.3)	12±5 (12)	15±7 (13)
ALKE	1.1±0.5 (1.3)	1.0±1.2 (0.5)	1.2±0.6 (0.8)	0.9±0.1 (0.9)	1.6±0.7 (1.4)	1.2±0.8 (1.1)	1.7±0.8 (1.9)	2.0±0.4 (1.9)	0.9±0.8 (0.6)	0.5±0.3 (0.4)	1.1±0.8 (0.9)	1.6±0.7 (1.4)	1.5±0.7 (1.4)	1.0±0.7 (0.9)	0.9±0.9 (0.7)	0.9±0.5 (0.7)	0.8±0.4 (0.7)
AROM	15±2 (15)	13±7 (10)	19±8 (19)	15±3 (17)	16±6 (15)	12±5 (11)	18±7 (17)	24±6 (24)	10±8 (8)	3±2 (2)	12±7 (10)	17±6 (15)	14±4 (13)	7±5 (7)	8±3 (7)	9±4 (9)	10±9 (9)
ALD2	15±2 (16)	12±5 (14)	13±2 (12)	12±4 (11)	11±4 (11)	11±4 (8)	14±4 (16)	9±3 (9)	9±6 (6)	16±4 (15)	13±3 (15)	12±4 (12)	14±3 (14)	10 (49)	18±4 (18)	17±5 (18)	12±3 (10)

Mean ± Standard Deviation; the number in parenthesis is median  
 ALKA=alkane (≥C4); ALKE = alkene (≥C4); AROM = aromatic compounds (toluene, ethylbenzene, etc.); ALD2 = aldehydes (≥C2)  
 Acetone\*=Acetone+Acrolein

기타 VOC보다 아주 낮다(Derwent *et al.*, 1998). 그들에 의하면 북서 유럽 지역에서 알칸족 VOCs의 POCP는 30~54 범위의 값을 보이고 특히 메탄, 에탄, 프로판 등은 이보다 훨씬 낮은 값(18 이하)을 나타내었다. 메탄, 에탄, 프로판의 MIR 값은 0.02~0.48의 범위를 나타내고 C<sub>4</sub> 이상의 알칸족 VOC의 MIR 값은 0.3 이상의 값을 나타낸다(Carter, 1994). HO<sub>x</sub>의 관점에서 도시 대기에서의 프로판과 OH 라디칼 반응을 살펴보면, 하나의 총괄적 반응으로 나타내면 아래와 같다.



즉 OH 라디칼 한 분자의 소멸과 HO<sub>2</sub> 한 분자의 생성을 초래하여 HO<sub>x</sub> 수지의 측면에서는 아무런 영향이 없다. 그러나 NO<sub>3</sub>와의 반응에 의해 일부 HO<sub>x</sub>가 생성된다. RO<sub>2</sub> 라디칼의 경우 프로판의 중간 생성물인 프로필(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) 라디칼과 산소 분자의 반응에 의해 프로필 페록시 라디칼이 생성된다. 그리고 2차 생성물인 아세톤의 계속적인 산화에 의해서도 추가적인 RO<sub>2</sub> 라디칼이 생성된다.

에탄 및 프로판의 OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> 라디칼에 대한 절대 및 상대 기여도는 기타 VOCs과 비교 시 매우 낮은 값을 나타내었다(표 2와 3, 그림 1과 2 참조). 표 2의 기여도 값은 각 항목에 대한 전체 측정 기간(6월 1~30일) 동안의 평균값을 나타낸다. POCP와 비교 시 패턴이 유사함을 알 수 있다. 에틸렌과 비교하면(에틸렌의 절대 기여도 값을 100으로 가정하였을 경우), 에탄과 프로판의 위 라디칼에 대한 상대 기여도는 6 이하의 값을 나타내었다. 그리고 ALKA의 경우 상대 기여도는 -27(HO<sub>2</sub>)에서 -96(OH)을 나타내었다. 여기서 음의 부호는 에틸렌과 반대되는 현상을 나타낸다. 한편 에틸렌 농도를 증가시켰을 경우 HO<sub>x</sub>와 페록시 라디칼의 농도 변화는 감소를 나타낸다. 에탄 및 프로판의 절대 기여도는 OH(각각  $-3 \times 10^{-6}$ 와  $-9 \times 10^{-6}$  pptv/ppbv)와 CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(각각  $-2 \times 10^{-5}$ 와  $-5 \times 10^{-5}$  pptv/ppbv) 라디칼의 경우 아주 낮은 음의 값을 나타내고 HO<sub>2</sub>와 RO<sub>2</sub> 라디칼의 경우는 상대적으로 높은 양의 값을 보였다. 총체적으로 보면 HO<sub>2</sub>와 RO<sub>2</sub> 라디칼의 변화량이 OH와 CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 라디칼 변화량보다 훨씬 크고 양의 값을 나타냄으로써 전체적으로 페록시 라디칼의 농

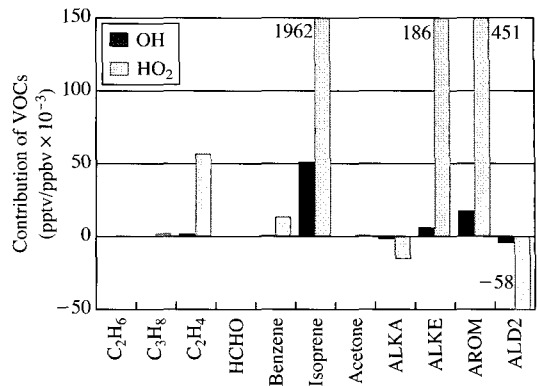


Fig. 1. OH and HO<sub>2</sub> formation potentials of VOCs (calculated from 5 and 10% changes of individual VOC concentration measured during sampling period).

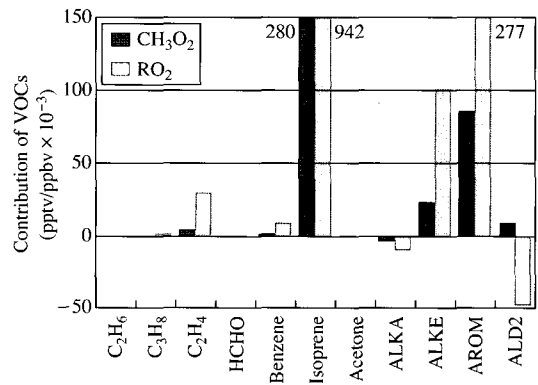


Fig. 2. CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> formation potentials of VOCs (calculated from 5 and 10% changes of individual VOC concentration measured during sampling period).

도의 증가를 초래한다. 또한 에탄 및 프로판 농도의 증가 시 오존의 관점에서 오존 페록시 라디칼 농도의 증가로 인한 오존 농도 증가를 나타내게 된다. 그러나 ALKA의 경우 에탄과 프로판과는 달리 HO<sub>2</sub>와 RO<sub>2</sub> 라디칼의 경우도 음의 값을 나타내었다. 에틸렌과 비교 시 OH 라디칼은 96배 CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 라디칼은 약 82배 정도 큰 기여도를 나타냈다(표 3 참조).

### 3. 2 알켄 (Alkene)계 탄화수소

알켄계 탄화수소는 높은 화학 반응성에도 불구하고 대기 중에서 고농도로 존재한다. 그 이유는 많은

**Table 2. Contribution of individual VOC and lumped species to the formation potentials of OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, and RO<sub>2</sub>.**

VOC	Contribution (pptv/ppbv × 10 <sup>-3</sup> )*			
	OH	HO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	RO <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-0.003±0.002 (-0.003) <sup>a</sup> -0.0001 ~ -0.01 <sup>b</sup>	0.6±0.2 (0.6) 0.2~0.8	-0.02±0.02 (-0.01) -0.0002 ~ -0.09	0.6±0.2 (0.6) 0.2~0.9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-0.009±0.005 (-0.007) -0.002 ~ -0.02	1.8±0.7 (1.8) 0.8~3.1	-0.05±0.05 (-0.03) -0.001 ~ -0.2	1.7±0.6 (1.8) 1.0~2.9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1±1 (1) 1~3	57±22 (54) 13~99	4±2 (4) 1~9	30±11 (27) 8~49
HCHO	3 (1 (3)) 2~5	95±44 (87) 27~189	10±6 (9) 2~26	22±7 (21) 6~35
Benzene	0.4±0.2 (0.4) 0.2~1.0	13.2±5.1 (12.5) 3.6~21.6	1.5±0.9 (1.3) 0.4~3.5	8.7±3.2 (8.7) 2.4~13.2
Isoprene	51±29 (47) 15~126	1962±1162 (1632) 321~4227	280±182 (227) 39~604	942±542 (747) 173~1966
Acetone*	0.05±0.04 (0.05) 0.01~0.1	1.2±0.6 (1.0) 0.5~2.5	0.3±0.2 (0.2) 0.2~0.5	0.2±0.2 (0.2) 0.02~0.5
ALKA	-1±1 (-1) -1~-3	-15±9 (-12) -2~-33	-3±3 (-3) < -1~-10	-10±7 (-8) -2~-25
ALKE	6±2 (6) 3~10	186±71 (193) 70~320	23±10 (19) 9~47	100±41 (97) 38~187
AROM	17±10 (14) 2~45	451±244 (387) 87~1069	85±62 (62) 14~262	278±146 (239) 57~619
ALD2	-4±2 (-4) -1~-8	-58±38 (-50) -6~-147	9±3 (10) 3~14	-48±33 (-44) -7~-130

\*The contribution was calculated based on the results of 5 and 10% changes of individual VOC concentration measured during sampling period.

a: mean ± standard deviation (median)

b: minimum ~ maximum

양이 대기 중 배출되기 때문이다. 즉 자동차 연료의 주성분이고 자동차 배기가스에 의한 배출이다. 특히 오존의 생성에 있어서 높은 반응성을 나타낸다. 에텐 (또는 에틸렌, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 및 프로펜에 대한 화학반응은 이미 잘 알려져 있어 모델링에 있어 독립적으로 취급하였다. 부틸렌 이상의 탄소 원자수를 가진 알켄을 ALKE로 묶어 모델을 실행하였다. 알칸과는 다르게 알켄은 OH, NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>, O(<sup>3</sup>P, 안정상태의 산소 원자)와 반응을 하는데 특히 앞 3가지 반응물질과 잘 반응을 한다. 에틸렌의 경우 OH 라디칼과의 반응 시 에틸렌 으로부터 수소원자를 떼어내지 않고 탄소와 탄소의 이중결합에 달라붙어 페록시 라디칼을 형성하며 알 칸계 탄화수소의 반응처럼 유사한 페록시 라디칼의 반응경로를 따른다. 이 페록시 라디칼은 NO와의 반응에서는 탄소수가 작기 때문에 알킬나이트레이트 (alkyl nitrate) 생성물이 생성되지 않는다 (Carter and

Atkinson, 1989). 생성물로는 안정한 화합물인 HCHO, 글리코알데히드(HOCH<sub>2</sub>CHO)와 HO<sub>2</sub> 라디칼이 존재 한다. 프로필렌(CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>)의 경우 주요 관심 대상 인 HCHO, CH<sub>3</sub>CHO와 HO<sub>2</sub> 라디칼이 생성된다.

알켄과 NO<sub>3</sub> 반응의 경우 OH 라디칼과의 반응과 유사하게 즉 OH 라디칼 자리에 ONO<sub>2</sub>를 대신한 것 과 같은 방식으로 반응한다. 안정한 생성물로는 HCHO, CH<sub>3</sub>CHO, 등의 알데히드 및 유기성 나이트 레이트(organic nitrate)이고 라디칼 생성물로는 nitra-toalkyl peroxy, nitroalkoxy, HO<sub>2</sub> 라디칼 등이 있다 (Seinfeld and Pandis, 1998). 알켄과 오존 반응의 경우 탄소와 탄소의 이중 결합 위치에 오존이 달라붙어 Criegee 라디칼을 형성하여 이 라디칼의 반응 경로에 따라 생성물이 결정된다. 이 반응 경로 중에 OH 및 HO<sub>2</sub> 라디칼의 생성경로가 존재한다. 따라서 알켄과 오존의 반응에 의해 OH 라디칼이 생성될 수 있다.

**Table 3. Relative contribution of individual VOC and lumped species to the formation potentials of OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, and RO<sub>2</sub>.**

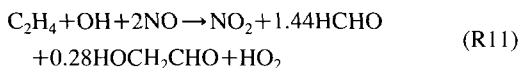
VOC	Relative contribution*			
	OH	HO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	RO <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	< -1	1	< -1	2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-1	3	-1	6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	100	100	100	100
HCHO	213	167	243	74
Benzene	29	23	35	29
Isoprene	3634	3451	6713	3198
Acetone*	4	2	7	1
ALKA	-96	-27	-82	-34
ALKE	419	328	551	342
AROM	1220	793	2047	942
ALD2	-301	-102	211	-162

\*The relative contribution of individual VOC was calculated by considering the reference VOC, which is taken to be the ethene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) being 100.

The contribution was calculated based on the results of 5 and 10% changes of individual VOC concentration measured during sampling period.

OH 라디칼 생성율이 1(알켄 한 분자가 반응 시 OH 한 분자가 생성)에 가까운 것도 보고되었다(Seinfeld and Pandis, 1998). 안정화된 생성물로는 HCHO, 카보닐 화합물, 카르복실산이 있다.

서울 지역에서의 측정 기간 동안의 대기 중 에틸렌의 일 평균 농도는 0.8~2.4 ppbv 범위를 나타내었다. 외국 도시의 경우에 에틸렌 농도는 3~48 ppbv 범위를 보였다(Barletta *et al.*, 2002). 고농도 오존(1 시간 평균 값 145와 156 ppbv)이 발생한 날(6월 3일과 11일)에 에틸렌의 농도 또한 다른 날에 비해 상대적으로 높은 값(각각 2.2와 2.5 ppbv)을 보였다. 고농도 오존 사례에 대한 자세한 내용은 손장호(2006)에 언급되어있다. 따라서 고농도 오존과 에틸렌 사이에 밀접한 상관 관계가 존재하리라 여겨진다. 그리고 ALKE는 에틸렌과 비슷한 농도 범위인 0.5~2.0 ppbv를 나타내었다. 도시 대기에서의 에틸렌과 OH 라디칼과의 반응을 간단히 요약하면(Seinfeld and Pandis, 1998)



R2 반응에서 반응계수 1.44와 0.28은 중간 생성물인 라디칼과 NO의 반응 경로에서 분할에 의해 형성

되었다. 즉 HO<sub>x</sub>의 수지적 관점에서 아무런 영향을 미치지 않는다. 그러나 실제 에틸렌의 오존과 NO<sub>3</sub>의 반응에 의해 HO<sub>x</sub>의 생성이 이루어진다. 메틸프로펜, 메틸부텐(2-메틸-1-부텐 등), 스티렌을 제외하면, 대체적으로 ALKE 계열의 VOC는 상대적으로 높은 POCP 값(100~113)을 나타낸다(Derwent *et al.*, 1998). 에틸렌과 프로펜 등의 탄소 원자수가 적은(C5 이하) 알켄족의 MIR 값이 높게 나타났다(Carter, 1994). 알켄족의 VOCs 반응도가 알칸족의 VOCs의 반응도보다 매우 빨라 오존 생성에 필수적인 라디칼 생성을 촉진시킨다. 한 예로써 에틸렌과 OH의 반응도는 에탄과 OH 반응보다 약 37배가 빠르다.

에틸렌의 OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> 라디칼에 대한 절대 및 상대 기여도는 기타 VOC들과 비교 시 중간 범위의 값을 나타내었다(표 2와 3, 그림 1과 2 참조). ALKE의 경우는 에틸렌보다 높은 값을 나타내었다. POCP와 비교 시 상대 기여도는 높은 값을 나타낼 수 있다. 에틸렌의 절대 기여도는  $1 \times 10^{-3}$  pptv/ppbv(OH) ~  $57 \times 10^{-3}$  pptv/ppbv(HO<sub>2</sub>) 범위를 보였다. 에틸렌의 절대 기여도를 살펴보면 OH와 CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 라디칼은 낮은 값을 나타내고 HO<sub>2</sub>와 RO<sub>2</sub> 라디칼의 경우는 상대적으로 높은 값을 보였다. 또한 에틸렌 농도의 증가 시 오존의 관점에서도 페록시 농도의 증가로 인한 오존 농도 증가를 나타내게 된다. 또한 ALKE의 경우 ALKA는 달리 OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> 라디칼 모두 양의 값을 나타내었다(표 2). 에틸렌과 ALKE의 농도 또한 도시 대기 중에서 상당량을 차지하고 HO<sub>x</sub> 및 페록시 라디칼을 생성하는 효율성도 있기 때문에 오존 형성에도 주요한 역할을 하는 것으로 판단된다.

한편 생물기원의 탄화수소는 대기화학에서 아주 중요한 역할을 한다. 생물기원의 탄화수소 중 대표적인 화학종이 이소프렌(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>, 또는 2-메틸-1,3-부타디엔)이다. 이소프렌은 유기성 에어로졸 형성에는 크게 기여하지 않는 것으로 여겨졌으나 최근 연구에 의하면 중요성이 다시 부각되었다(Edney *et al.*, 2005). 오존 생성에 있어서는 기타 다른 탄화수소보다 효율적으로 오존을 생성한다. 특히 도시 지역이 아닌 곳에서 오존 생성에 기여하는 바가 매우 크다. 이소프렌은 대기 중에서 OH, NO<sub>3</sub> 및 O<sub>3</sub>과 반응을 한다. 이소프렌과 OH의 반응은 전적으로 탄소와 탄소의 이중결합 위치에 OH가 첨가되어 이루어



지는데, 생성물로는 HCHO, 메타크로레인 (CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)CHO), 메틸에틸케톤이 있다. 오존과의 반응에서도 대체적으로 OH 반응에서 생성되는 화합물을 형성한다. 이 반응에서 상당량(0.27 생성율)의 OH 라디칼 형성이 측정되었다 (Atkinson and Aschmann, 1993). 이소프렌과 NO<sub>3</sub>의 반응에서는 HCHO, hydroxynitrate carbonyl, nitrate carbonyl 등이 생성물로 측정되었다.

서울 지역에서의 측정 기간 동안의 대기 중 이소프렌의 일 평균 농도는 0.1~1.3 ppbv 범위를 나타내었다. 외국 도시에서 이소프렌의 농도는 0.1~0.8 ppbv를 보여 서울과 비교 시 큰 차이를 보이지 않았다 (Barletta *et al.*, 2002). 한편 고농도 오존 사례와 이소프렌의 농도와는 무관한 것처럼 보인다. 이것은 이소프렌의 경우 오존의 광화학적 생성효율이 뛰어난 지라도 농도가 비교적 낮기 때문에 광화학적 오존 생성 기여도가 크지 않은 것으로 판단된다. 왜냐하면 이소프렌이 인위적 공급원에 의해 일부 배출되기도 하지만 (Derwent *et al.*, 1995) 주된 공급원은 생물학적 기원인 활엽수이다 (Kesselmeir and Staudt, 1999). 이소프렌의 POCP는 비교적 높은 값(110)을 나타낸다 (Derwent *et al.*, 1998). 그리고 이소프렌의 MIR 값은 9.1을 나타낸다 (Carter, 1994).

이소프렌의 OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> 라디칼에 대한 절대 및 상대 기여도는 기타 VOC들과 비교 시 매우 높은 값을 나타내었다 (표 2와 3 참조). POCP와 비교 시 페틴이 유사함을 알 수 있다. 절대 기여도는 5.1 × 10<sup>-2</sup> (OH) ~ 2.0 (HO<sub>2</sub>) pptv/ppbv을 나타내었다.

### 3.3 방향족 탄화수소

방향족 탄화수소는 다량의 자동차 배기가스의 주요 성분이고 오존 및 유기성 에어로졸 생성의 주요 원인 제공 화합물이기 때문에 도시에서의 광화학반응 연구에 많은 관심을 갖게 하는 탄화수소 계열이다. 방향족 탄화수소의 주요 소멸과정은 OH와의 반응이다. 벤젠에 대한 광화학반응은 잘 알려져 있어 모델링에 있어 독립적으로 취급하였다. 톨루엔 이상의 탄소 원자수를 가진 방향족 탄화수소(자일렌, 에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 에틸톨루엔 등)를 AROM으로 묶어 모델을 실행하였다. 생성물로는 아크롤레인 (CH<sub>2</sub>CHCHO), 글리옥살 (CHOCHO), 메틸글리옥살 (CH<sub>3</sub>COCHO), 방향족 알데히드 (벤즈알데히드 등)

등의 안정한 화합물과 HO<sub>2</sub> 라디칼 및 hydroxycyclohexadienyl (벤젠반응에서), methyl hydroxycyclohexadienyl (톨루엔 반응에서) 등의 라디칼을 들 수 있다 (Seinfeld and Pandis, 1998). 그런데 방향족 탄화수소의 반응속도 상수에 대한 연구가 활발히 이루어져 있으나, OH 라디칼에 의한 부차적인 산화과정의 정확한 기작은 아직 불확실한 실정이다.

서울 지역에서의 측정 기간 동안의 대기 중 벤젠의 일 평균 농도는 0.2~0.7 ppbv 범위를 나타내었다. 그리고 톨루엔의 농도는 2~31 ppbv 범위를 나타내었다. 외국의 주요 도시에서의 벤젠과 톨루엔 농도는 각각 1~6 ppbv와 2~21 ppbv를 나타내었고, 멕시코 시티에서 벤젠 및 톨루엔의 농도가 최고를 나타내었다 (Barletta *et al.*, 2002). 벤젠 또한 에틸렌처럼 고농도 오존이 발생한 날(6월 3일과 11일)에 비교적 높은 농도(각각 0.5와 0.7 ppbv)를 보였다. 최근의 Lee *et al.* (2005) 연구에 의하면, 2003년 겨울(2월) 동안 서울에서 긴 경로의 DOAS 시스템을 이용한 2회의 야외 측정을 통한 벤젠과 톨루엔의 농도는 각각 0.8와 3.7 ppbv를 나타내어 서로 유사한 농도 패턴을 보였다. 그리고 p-자일렌과 m-자일렌 농도는 각각 0.4와 0.5 ppbv를 나타내었다. 한편 방향족 탄화수소의 POCP 값은 다양하게 존재한다. 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 프로필벤젠의 경우는 상대적으로 높은 값(101~138)을 나타낸다 (Derwent *et al.*, 1998). 그리고 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠의 MIR 값은 0.4~2.7을 나타내었고 o-, m-, p-자일렌은 6.5~8.2 범위를 나타내었다 (Carter, 1994).

벤젠의 OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> 라디칼에 대한 절대 및 상대 기여도는 기타 VOC들과 비교 시 에틸렌보다 약 3~4배 낮은 상대 기여도를 나타내었고 절대 기여도에서는 OH와 CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 라디칼 부분에서 상대적으로 낮은 값을 나타냈다 (표 2와 3 참조). POCP와 비교 시 페틴이 유사함을 알 수 있다. 벤젠의 절대 기여도는 4 × 10<sup>-4</sup> (OH) ~ 13 × 10<sup>-3</sup> (HO<sub>2</sub>) pptv/ppbv 범위의 값을 나타내었다. AROM의 경우는 벤젠보다 절대 및 상대기여도에서 상당히 높은 것을 알 수 있다. 특히 HO<sub>2</sub> 라디칼 농도 변화에 많은 영향을 끼치는 것을 알 수 있다 (표 2와 3). 그러므로 대도시에서 고농도 톨루엔이 발생하면 페록시 라디칼 농도 변화에 큰 영향을 끼치게 되고 결국 오존 농도 변화에도 영향을 끼치게 된다.

### 3.4 카보닐 (Carbonyl)계 탄화수소

알데히드는 일차적으로 자연 및 인위적 배출원에서 배출될 뿐만 아니라 탄화수소 화합물의 산화과정에 의해 2차적으로 생성이 된다. HCHO에 대한 광화학반응은 잘 알려져 있어 모델링에 있어 독립적으로 취급하였다. HCHO는 광해리와 OH 및 NO<sub>3</sub>에 의해 산화되어 CO와 HO<sub>2</sub> 라디칼을 생성한다. 아세트알데히드 이상의 탄소 원자수를 가진 알데히드 탄화수소(부틸알데히드 등)를 ALD2로 묶어 모델을 실행하였다. ALD2와 OH의 반응에서 대부분의 생성물은 PANs( peroxyacyl nitrates, RC(O)OONO<sub>2</sub>)와 라디칼로는 아실(RCO), 아실페록시(RC(O)OO), RO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub> 라디칼을 들 수 있다.

알데히드와 유사하게 아세톤은 광해리와 OH 반응이 주요 소멸 과정이다. 그러나 아세톤을 제외한 대부분의 케톤(R<sub>1</sub>CH<sub>2</sub>C(O)R<sub>2</sub>)은 OH와의 반응이 주요 소멸과정이다. 아세톤 또한 독립적으로 모델에 이용하였다. 케톤의 화학반응에서 주된 안정한 생성물로는 알데히드와 PANs이 형성되고, 주요 라디칼 화학종으로 아세틸기(CH<sub>3</sub>CO)가 생성된다.

서울 지역에서의 측정 기간 동안의 대기 중 HCHO의 일 평균 농도는 5~11 ppbv 범위를 나타내었다. 그리고 CH<sub>3</sub>CHO의 농도는 0.8~3.6 ppbv를 나타내었다. ALD2 농도는 9~18 ppb를 나타내었다. HCHO의 경우에 고농도 오존이 나타난 날에 높은 값(각각 11과 10 ppbv)을 나타내었으나, CH<sub>3</sub>CHO의 경우는 그렇지 않았다. 그리고 아세톤(실제는 아세톤+아크롤레인 농도를 나타냄) 농도는 기타 탄화수소보다 상당히 높은 농도를 나타내었고 16~73 ppbv 범위를 보였다. Sin *et al.* (2001)에 의하면, 도시 및 시골지역에서의 아세톤 농도는 각각 1~10 ppbv, 3~6 ppbv를 보여 시골지역에서 농도 범위가 좁게 나타났다(배경농도). HCHO와 CH<sub>3</sub>CHO의 POCP 값은 52와 64를 나타내었다(Derwent *et al.*, 1998). 그리고 대체적으로 ALD2의 POCP는 벤즈알데히드를 제외하고 위 두 알데히드보다 높은 값(77~80)을 나타낸다(Derwent *et al.*, 1998). 반면 아세톤은 매우 낮은 POCP 값(9)을 나타낸다(Derwent *et al.*, 1998). HCHO와 CH<sub>3</sub>CHO의 MIR 값은 각각 7.2와 5.5를 나타내었다(Carter, 1994).

HCHO의 OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> 라디칼에 대한 절대 및 상대 기여도는 기타 VOC들과 비교 시 높은

값을 나타내었다(표 2와 3, 그림 1과 2 참조). 특히 HO<sub>2</sub> 라디칼에 대한 기여도가 매우 높음을 알 수 있다. ALD2의 경우는 HCHO와 상당히 다른 경향을 보였다. 즉 CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 라디칼을 제외하면 모두 음의 절대 기여도 값을 나타내었다. 한편 아세톤의 경우 OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> 라디칼에 대한 절대 및 상대 기여도는 매우 낮은 값을 나타내었다.

## 4. 결 론

본 연구는 2004년 서울소재의 고려대학교에서 6월 1일부터 30일까지의 측정기간 동안 측정된 화학 측정 자료 및 기상관측 자료를 사용하여 오존의 광화학적 생성에 아주 밀접한 관계를 나타내는 HO<sub>x</sub>(=OH+HO<sub>2</sub>), CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 및 RO<sub>2</sub>(R은 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 등의 alkyl) 라디칼의 농도에 미치는 VOCs의 상대적 기여도를 살펴보았다. 일반적으로 VOCs의 HO<sub>x</sub> 기여도에 있어서 VOCs 농도 변화에 대한 HO<sub>2</sub> 라디칼 농도변화가 OH 라디칼의 농도변화보다 훨씬 크게 나타났다. 그리고 특히 이소프렌 및 AROM이 HO<sub>x</sub> 농도 변화에 매우 중요한 변수임을 알 수 있었다. 한편 ALD2와 ALKA의 경우는 다른 VOC와 다르게 HO<sub>x</sub> 및 RO<sub>2</sub> 농도 변화에 반대되는 변화현상을 보였다. VOCs의 CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>와 RO<sub>2</sub> 라디칼 기여도에 있어서도 HO<sub>x</sub> 라디칼 기여도에서처럼 비슷한 양상을 보였다. 즉 이소프렌과 AROM이 중요한 변수임을 보였다. VOCs의 POCP 패턴처럼 페록시 라디칼의 기여도에서도 유사한 경향을 보였다. 따라서 페록시 라디칼의 변화가 오존의 변화에 아주 민감하게 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

## 감사의 글

이 논문은 2005학년도 동의대학교 교내 연구비에 의해 연구되었다(과제번호 2005AA176).

## 참고 문헌

손장호(2006) 2004년 여름 서울에서 발생한 고농도 오존 사례의 광화학적 분석, 한국대기환경학회지, 22(3),

- 361-371.
- 이종범, 황경진 (2005) PAMS 자료와 MODEL-3/CMAQ을 이용한 수도권 지역의 VOCs 배출량 평가, 한국대기환경학회 2005년 춘계학술대회논문집, 194-195.
- 이종현, 조석연 (2004) 수도권지역에서 VOC 증분반응을 및 오존생성기여도 산출에 관한 연구, 한국대기환경학회 2004년 추계학술대회논문집, 252-253.
- 한진석, 문광주, 김록호, 신선아, 홍유덕, 정일록 (2006) PMF를 이용한 수도권지역 VOCs의 배출원 추정, 한국대기환경학회지, 22(1), 85-97.
- Atkinson, R. and S.M. Aschmann (1993) OH radical production from the gas-phase reaction of O<sub>3</sub> with a series of alkenes under atmospheric conditions, *Environmental Science and Technology*, 27, 1357-1363.
- Barletta, B., S. Meinardi, I.J. Simpson, H.A. Khwaja, D.R. Blake, and F.S. Rowland (2002) Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan, *Atmospheric Environment*, 36, 3429-3443.
- Carter, W.P.L. and R. Atkinson (1989) A Computer Modeling Study of Incremental Hydrocarbon Reactivity, *Environmental Science and Technology*, 23, 864-880.
- Carter, W.P.L. (1994) Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 44, 881-899.
- Carter, W.P.L. (1995) Computer Modeling of Environmental Chamber Measurements of Maximum Incremental Reactivities of Volatile Organic Compounds, *Atmospheric Environment*, 29, 2513-2527.
- Derwent, R.G. and M.E. Jenkin (1991) Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe, *Atmospheric Environment*, 25A, 1661-1678.
- Derwent, R.G., D.R. Middleton, R.A. Field, M.E. Goldstone, J.N. Lester, and R. Perry (1995) Analysis and interpretation of air quality data from an urban roadside location in Central London over the period from July 1991 to July 1992, *Atmospheric Environment*, 29, 923-946.
- 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.
- Durana, N., M. Navazo, M.C. Gomez, L. Alonso, J.A. Garcia, J.L. Ibardia, G. Gangoiti, and J. Iza (2006) Long term hourly measurement of 62 non-methane hydrocarbons in an urban area: Main results and contribution of non-traffic sources, *Atmospheric Environment*, 40, 2860-2872.
- Edney, E.O., T.E. Kleindienst, M. Jaoui, M. Lewandowski, J.H. Offenberg, W. Wang, and M. Claeys (2005) Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub>/air mixtures and their detection in ambient PM<sub>2.5</sub> samples collected in the eastern United States, *Atmospheric Environment*, 39, 5281-5289.
- Grosjean, E., R.A. Rasmussen, and D. Grosjean (1998) Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brazil, *Atmospheric Environment*, 32, 3371-3379.
- Jenkin M.E. and G.D. Hayman (1999) Photochemical Ozone creation potentials for oxygenated organic compounds: sensitivity to variations in kinetic and mechanistic parameters, *Atmospheric Environment*, 33, 1275-1293.
- Kesselmeier, J. and M. Staudt (1999) Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33, 23-88.
- Lai, C.H., K.S. Chen, Y.T. Ho, and M.S. Chou (2004) Characteristics of C2-C15 hydrocarbons in the air of urban Kaohsiung, Taiwan, *Atmospheric Environment*, 38, 1997-2011.
- Lee, C., Y.J. Choi, J.S. Jung, J.S. Lee, K.H. Kim, and Y.J. Kim (2005) Measurement of atmospheric monoaromatic hydrocarbons using differential optical absorption spectroscopy: Comparison with on-line gas chromatography measurements in urban air, *Atmospheric Environment*, 32, 2225-2234.
- Lurmann, F.W., A.C. Lloyd, and R. Atkinson (1986) A chemical mechanism for use in long-range transport /acid deposition computer modeling, *Journal of Geophysical Research*, 91, 10905-10936.
- Odum, J.R., T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1996) Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields, *Environmental Science and Technology*, 30, 2580-2585.
- Sander, S.P., D.M. Golden, M.J. Kurylo, G.K. Moortgat, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, and B. Finlayson-Pitts (2002) Chemical kinetics and pho-

- tochemical data for use in atmospheric studies, Jet Prop. Lab. Pub. 02-25, Jet Prop. Lab., Pasadena, California.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998): Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change. John Wiley and Sons, New York, 1326pp.
- Shon, Z.-H., K.-H. Kim, K. Bower, G. Lee, and J. Kim (2004) Assessment of the photochemistry of OH and NO<sub>3</sub> on Jeju Island during the Asian Dust-Storm Period in the Spring of 2001, Chemosphere, 55, 1127-1142.
- Shon, Z.-H., G. Lee, M. Lee, J. Han, S.-K. Song, and D. Lee (2006) Characteristics of reactive nitrogen compounds and other relevant trace gases in the atmosphere at urban and rural areas of Korea during May-June, 2004, Chemosphere, submitted.
- Sin, D.W.M., Y.-C. Wong, and P.K.K. Louie (2001) Trends of ambient carbonyl compounds in the urban environment of Hong Kong, Atmospheric Environment, 35, 5961-5969.
- Thijsse, R.R., R.F. Van Oss., and P. Lenschow (1999) Determination of source contribution to ambient volatile organic compound concentrations in Berlin, Journal of the Air and Waste Management Association, 49, 1394-1404.
- Wang, L., J.B. Millford, and W.P.L. Carter (2000) Reactivity estimates for aromatic compounds. Part 2. Uncertainty in incremental reactivities, Atmospheric Environment, 34, 4349-4360.