

# 휘발성유기화합물과 질소산화물의 오존생성 기여도 평가에 관한 연구

## Estimation on the Contribution of VOCs and Nitric Oxides in Creating Photochemical Ozone

정장표\* · 유숙진†  
Jang-Pyo Cheong\* · Sook-Jin You†

\*경성대학교 건설환경공학부 · 부산광역시 보건환경연구원

\*Department of Environmental and Civil Engineering Graduate School Kyungsung University  
Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment

(2009년 09월 22일 접수, 2010년 02월 09일 채택)

**ABSTRACT** : The fifty six components of volatile organic compounds(VOCs) were continuously measured by the hour to see the distributions their of its concentration and the ozone creating contribution of nitric oxides and VOCs in Gamjeon Odor and VOCs Monitoring Network from April to September, 2008. Aromatics occupied 51.3% of VOCs and paraffins, alkanes and olefins came in order. The monthly concentration of VOCs in Gamjeon was high in July and low in September. As for hourly concentration of ozone and nitric oxides, ozone started to increase since 10am having the highest in the daytime, and nitric oxides had the different trend from that of ozone, showing the lowest in the daytime. The photochemical ozone creating potentials(POCPs) of toluene, propane, m/p-xylene, ethylbenzene, and 1,2,4-trimethylbenzene were 30.6%, 10.2%, 9.4%, 7.4% and 5.2% respectively. These five components occupied 62.8% of total POCPs, which means they contributed to the ozone creation mainly. Related with the ozone creating contribution, the ratio of VOCs to NOx was generally under 6 occupied 72.0%, which came under the area coexisting the limit of VOCs. Therefore it is thought that the management of emission source of VOCs is very important for the reduction of ozone.

**Key words** : Volatile organic compounds(VOCs), Photochemical ozone creating potentials(POCPs)

**요약** : 감전동 측정소에서 측정한 일반대기의 휘발성유기화합물 중 방향족화합물이 전체의 51.3%로 가장 높은 농도를 나타내었고 다음이 paraffin류(44.2%), olefin류(2.7%), alkyne류(1.8%)의 순이었으며 대연동 측정소는 paraffin류가 전체의 56.7%를 나타내어 가장 높았으며 다음이 aromatic류(35.9%), olefin류(6.1%), alkyne류(1.3%)순으로 조사되었다. POCP를 고려한 오존생성 기여도는 toluene이 30.6%로 가장 높았으며 그 다음으로 propane, m/p-xylene, ethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene이 각각 10.2%, 9.4%, 7.4%, 5.2%로 높았다 상위 5가지 물질의 기여도가 전체의 62.8%로 다른 물질들의 기여도 보다 비교적 높은 것으로 나타났다. 한편 상위 32종의 VOCs가 전체 VOCs중 97.6%로 조사되어 나머지 14개 VOCs물질의 오존생성 기여율은 미미한 것으로 조사되었다. 고농도 오존이 발생한 시점과 NO<sub>2</sub>/NO의 비의 시간 변화율이 바뀌는 시점은 대체적으로 아주 유사한 현상을 보였다. 이것은 고농도 오존과 광화학적 현상이 밀접한 관계를 보인다는 것을 간접적으로 시사한다. NO의 NO<sub>2</sub>로의 전환이 오존의 고농도 현상에 중요한 역할을 하고 있다는 것을 알 수 있다.

**주제어** : 휘발성유기화합물, 오존생성기여율

## 1. 서론

오존은 이차오염물질로서 원인물질 배출량의 선형적 삭감만으로 적절한 목표를 달성하는 것이 어려우며 다른 대기오염과 달리 원인물질도 다수로서 물질별 대책을 수립하기 어렵다.<sup>1,2)</sup> 뿐만 아니라 원인물질의 배출원도 실질적으로 관리하기 어려운 이동오염원이나 비점오염원이 다수를 차지하여 대책 마련을 더욱 어렵게 하고 있다. 최근의 연구<sup>3~5)</sup>에서 도시

대기오염 문제 중 오존의 형성과 광화학스모그 형성에 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds : 이하 VOCs)이 중요한 역할을 하는 것으로 밝혀지면서 오존의 생성과 관련된 오존전구물질(C<sub>2-n</sub> - C<sub>12</sub> 범위의 탄화수소 성분)에 대한 관심이 모아지고 있다. 그러나 다수의 화학종으로 이루어진 VOCs는 화학종별로 반응성 및 배출원이 상이하고 대기 중 반응이 지속적으로 일어나 측정 시료를 실험실에서 분석하였을 경우 생기는 오차를 예측 할 수 없는 물질이다. 따라서 현

† Corresponding author : E-mail : ysjby@korea.kr Tel : 051-758-6123 Fax : 051-888-6817

장에서 자동연속 측정으로 최대한 신속 하게 분석이 이루어져야 하나 국가 광화학측정망이 있는 지역을 제외하면 측정이 힘든 상태였다. 이점을 감안 부산시보건환경연구원에서「악취 및 VOCs 측정망」을 가동 실시간 연속적으로 VOCs 56종을 측정하여 보다 정확하고 많은 자료를 확보함으로써 오존전구물질로서 VOCs 56종에 대한 역할 규명이 용이하게 되었다. 지금까지의 연구는 오존사례의 광화학적 분석에 있어서 고농도 오존일 전체의 평균적인 농도 분포 특성이나 특정일에 대한 사례분석으로 제한되는 문제점을 보였으나 본 연구에서는 2008년도에 오존 농도가 높은 4월에서 9월까지의 오존농도 증가 원인 파악을 위하여 부산시보건환경연구원에서 운영중인 「악취 및 VOCs 측정망」중 감전동 측정소에서 실시간 연속 측정되고 있는 오존생성전구물질인 VOCs 56종에 대하여 물질별 농도 분포 특성과 오존생성 기여율을 파악 할 수 있었으며 오존주의보 발령이 빈번하였던 대연동 지역의 오존생성 전구물질 VOCs 56종에 대하여는 국가대기측정망인 NAMIS를 통해 국가 광화학측정망 자료를 인용하여 고농도 오존발생시의 VOCs와 질소산화물과의 관계를 규명함으로써 오존발생의 객관성 있는 원인 해석이 가능하도록 하였다

## 2. 연구방법

조사지점은 사상구 감전동(감전 동사무소 3층 옥상)에 설치되어 있는 악취 및 VOCs 측정망으로 용도지역은 도로가 인접해 있으며 공업지역으로 주변에 여러 업종들의 산업체가 산재해 있는 지역이며 국가광화학 측정망이 위치해 있는 대연동 지역은 주거지역으로 주변에 인접한 도로 및 고가 도로가 있는 지역이다. 조사 기간은 일년 중 비교적 오존농도가 높게 나타나는 기간인 2008년 4월부터 9월까지로 하였다.

측정방법은 온라인 측정망을 통해 휘발성유기화합물 56종을 매시간 측정하였으며 분자량이 가벼운 VOCs(C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>)는 Alumina plot column으로, 무거운 VOCs(C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>)는 BP-

1 column으로 분리하고 FID검출기로 정성 및 정량하였다.

측정장비의 분석조건은 Table 1과 같다. 일반 대기오염물질인 O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>는 VOCs와 동일한 지점에서 매시간 측정된 자료를 이용하였다.

총 분석 횟수는 4392건이며 유효 data는 3820건으로 87%를 대상 data로 하였다. 감전동측정소의 data 분석결과 평균 오존농도가 전체 측정소 중 하위그룹에 속하고 오존주의보가 내려진 경우가 없어 고농도 오존 발생시의 에피소드를 분석할 수 없어 국가 광화학 측정망 가동으로 VOCs측정 data가 있고 2008년 오존농도가 특히 높았던 지점인 대연동측정소에 대한 고찰을 위해 국가 광화학측정망 자료를 국가대기오염정보관리시스템(NAMIS)를 통해 일부 인용하였다.

실시간 측정되는 56종의 VOCs에 대하여 화학 조성에 따른 월별 변동 특성을 조사 하였으며 오존과 질소산화물의 월별 시간별 변동 특성을 조사하였다. VOCs에 대하여 ethylene의 오존생성량을 기준으로 타 화학종의 오존 생성량을 표준화하여 나타낸 광화학오존생성잠재력(POCP : Photochemical Ozone Creation Potential)으로 오존생성 기여도를 평가하였으며, VOCs/NO<sub>x</sub> 비를 조사하여 오존의 발생 원인을 파악 하였고 고농도 오존 발생시 VOCs와 NO<sub>x</sub>의 관계 및 질소산화물 중 NO<sub>2</sub>와 NO<sub>3</sub>의 관계를 규명 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 대기중 휘발성유기화합물의 변동 특성

Fig. 1은 56종의 VOCs를 alkynes류(1종), olefin류(10종), aromatic류(16종), paraffin류(29종)로 구분하여 월 평균 농도 변동 특성을 나타낸 것으로서, 측정기간 전체에 대하여 살펴보면 감전동측정소는 전반적으로 aromatic류가 전체의 51.3%로 높았으며 다음이 paraffin류(44.2%), olefin류(2.7%), alkyne류(1.8%)의 순으로 나타났으며 대연동측정소는 paraffin류가 전체의 56.7%를 나타내어 가장 높았으며

Table 1. The analytical conditions of automatic thermal desorber(ATD)/GC for VOCs

GC Conditions		FID Conditions		TD Conditions	
Dual Column	BP1 (50 m×0.32 mm×5 μm) PLOT (50 m×0.32 mm×5 μm)	Detector temp.	250°C	Sampling flow (Adsorption)	50 mL/min
Column flow	2.0 mL/min	Flow rate(mL/min)	Air=300 mL/min	Sampling temp (Adsorption)	-20°C
Initial temp.	45°C		H <sub>2</sub> =30.0 mL/min	Desorption temp.	300°C
Final temp.	200°C	Carrier gas	He(18.8 psi)	Desorption time	15 min
Initial time	15 min	Sampling time : 20 min Sampling volume : 1L Analyzing time : 57.8 min		Desorption flow	20 mL/min
Final time	5 min			Split Ratio	10:1
Ramp rate	4°C/min				

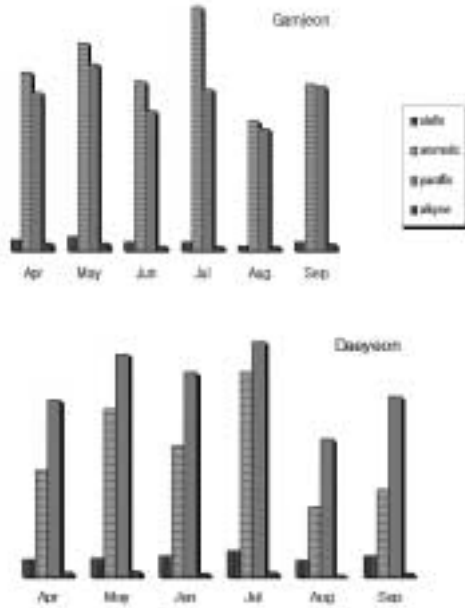


Fig. 1. The monthly variation of VOCs in ambient air, Apr.~ Sep. 2008.

다음은 aromatic류(35.9%), olefin류(6.1%), alkyne류(1.3%)순으로 조사되었다.

Olefin류는 POCP (Photochemical Ozone Creation Potential)가 높아 대기 중 오존생성 기여율이 크다고 보고되어 있지만 감전동측정소에서 대기 중 농도는 다른 그룹에 비해 매우 낮았다.

월별 변동은 5월에 가장 높고 8월에 낮았다. 전체 VOCs중 높은 농도를 나타내는 방향족 화합물은 7월에 농도가 가장 높았고 8월에 낮았으며 paraffin류는 5월이 가장 높았고 8월에 낮았다. 또한 alkynes류는 7, 8월에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 대연동측정소에서 olefin류의 월별 변동은 7월에 가장 높고 8월에 낮았다. 대연동측정소에서 전체 VOCs중 가장 높은 농도를 나타내는 paraffin류는 7월에 농도가 가장 높았고 8월에 낮았으며, 방향족 화합물도 7월이 가장 높았고 8월에 낮았다. 또한 alkynes류는 8월에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 두 지점 모두 8월 휴가기간 중 방향족 화합물을 포함한 paraffin류 등이 낮게 측정되어 산업체 가동 율과 도심 차량 감소가 원인인 것으로 사료된다. 전체적으로 감전동과 대연동의 VOCs조성에서는 감전동측정소가 공업지역에 위치한 관계로 방향족화합물의 구성비가 높게 측정되었으며 대연동은 교통량이 많은 관계로 paraffin류의 구성비가 높은 것으로 조사되었다. 월별 변동특성에서는 주변지역의 산업체 가동 율과 주변의 차량 통행량 등의 조사가 이루어지지 않아 주변의 상황 변화로 인한 오염원 변동을 가늠할 수 없어 정확한 원인 분석이 어려워 추후 연구에는 필요한 조사가 함께 이루어져야 할 것으로 사료 된다.

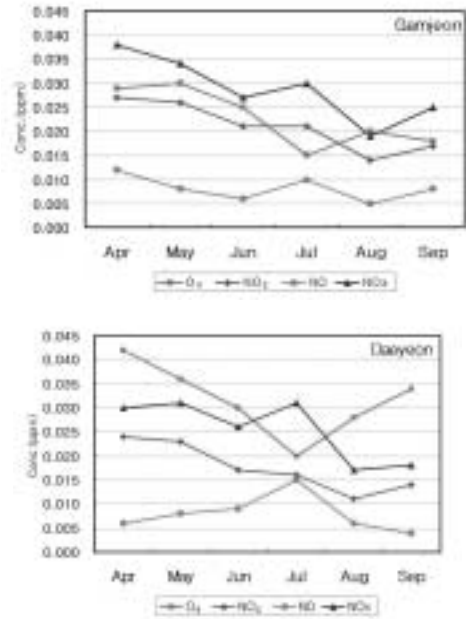


Fig. 2. The monthly variation of NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentration.

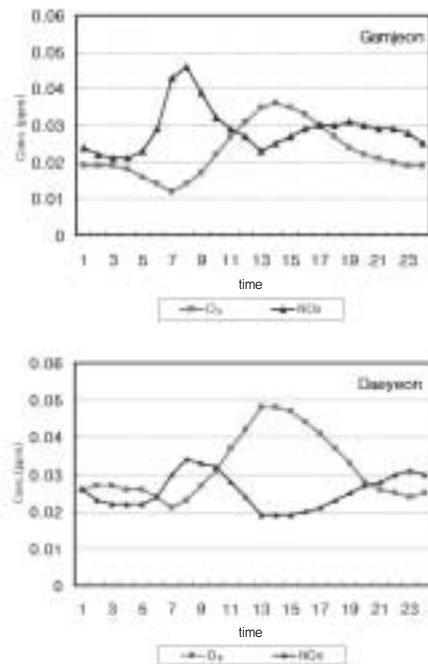


Fig. 3. The diurnal variation of NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub> concentration.

VOCs 농도는 7월에 가장 높게 나타났고 Fig. 2에서와 같이 NO<sub>2</sub>농도는 4월이 높고 8월이 가장 낮았으며 오존농도는 감전동은 5월이 대연동은 4월이 높게 측정되었고 두 지점 모두 7월이 가장 낮게 나타났다. 오존 및 질소산화물의 시간변화는 Fig. 3에서와 같이 오존농도는 10시 이후 증가 하기 시작하여 낮 시간대에 최고치를 나타냈고 질소산화물은 오존과는 반대 되는 경향을 보였으며 낮 시간대에 낮은 농도를 나타내었다. 이는 오전에 질

소산화물과 휘발성유기화합물이 공존하여 낮 시간으로 가면서 햇빛의 작용에 의하여 광화학 반응이 활발하면서부터 질소 산화물의 양은 감소하는 반면 오존은 이들의 생성에 의하여 낮 시간대에 최고치를 나타내었고 아침 7시경에 최저치를 나타내었다.

### 3.2. 오존생성 기여도 평가

#### 3.2.1. POCP를 고려한 VOCs 기여도 평가

다수의 화학종으로 이루어진 VOCs는 화학종별로 반응성 및 배출원이 상이하다. 따라서 VOCs 화학종별로 오존생성 기여도를 산출하고 기여도가 높은 화학종의 배출을 우선적으로 저감하면 효율적으로 오존생성을 억제할 수 있다. Kowk and Atkinson은 VOCs 화학종별 OH와의 반응성을 오존생성 능력의 척도로 제시하였다.<sup>6,7)</sup> 그러나 VOCs의 광화학반응은 단단계이며 대상 VOCs 화학종 1mole당 생산할 수 있는 오존의 양이 다르므로 OH와의 반응성만으로는 VOCs의 오존생성 기여도를 정확히 평가할 수 없다. 이에 Carter et al.는 상자 모형을 이용해서 VOCs화학종별로 1시간동안 생성할 수 있는 최대 오존량을 산출하고 이를 MIR(Maximum Incremental Reactivity)로 명명하고 오존생성 기여도의 척도로 사용하였다.<sup>8)</sup> 여러개의 대도시가 인접하여 있어서 오존 및 오존 전구물질의 중거리 이동이 중요한 유럽에서는 4~6일간 VOCs화학종별로 생성하는 오존량을 산출하였다. 그리고 ethylene의 오존생성량을 기준으로 타 화학종의 오존 생성량을 표준화하여 POCP (Photochemical Ozone Creation Potential)라는 오존생성 기여도 인자를 도출하였다.<sup>9)</sup> 개별 VOCs의 POCP는 Table 2와 같다.

POCP를 고려한 오존생성기여도 평가는 56개 항목 전체를 100으로 하였을 때 각 항목이 기여하는 비율을 평가한 것으로 감전동 측정소에서 측정된 VOCs 결과는 Fig. 4에서와 같이

toluene이 30.6%로 가장 높았으며 다음으로 propane, m/p-xylene, ethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene이 각각 10.2%, 9.4%, 7.4%, 5.2%로 높았다. Toluene은 POCP지수가 55로 비교적 낮으나 대기 중 일평균 농도가 다른 물질보다 고농도이기 때문에 기여도는 가장 높게 평가되었다. 상위 5가지 물질의 기여도가 전체의 62.8%로 다른 물질의 기여도보다 비교적 높은 것으로 나타났으며 특히 감전동에서는 POCP가 120으로 오존생성율이 큰 1,2,4-trimethylbenzene이 0.2 ppb로 높게 검출되었다. 감전동지역에서의 휘발성유기물질 저감을 위해서는 상위 5종의 물질의 발생원에 대한 관리가 이루어져야 할 것으로 보인다.

기여도 평가에서 상위 32종의 VOCs가 전체 VOCs 중 97.6%로 조사되어 나머지 14개 VOCs물질의 오존생성 기여율은 미미한 것으로 조사되었다.

#### 3.2.2. VOCs/NOx에 의한 평가

대기중의 VOCs와 NOx에 의해 오존농도가 변화한다는 것은 일반적으로 알려져 있다. VOCs 농도가 낮고 NOx 농도가 높은 환경에서는 VOCs의 농도가 감소하면 오존의 농도가 감소하는 경향을 보이며 이런 환경을 VOCs-limited 환경이라고 한다. 반대로 VOCs 농도가 높고 NOx 농도가 낮은 환경에서는 NOx의 농도가 감소할수록 오존의 농도가 감소하며 이런 환경을 NOx-limited 환경이라고 한다. 따라서 VOCs/NOx 비가 4 이하이면 VOCs 농도를, 15 이상이면 NOx 농도를 저감 시키는 것이 오존저감에 효과적임을 알 수 있다.<sup>10~12)</sup>

감전동 지역에 설치된 약취 및 VOCs 측정망의 VOCs/NOx 비를 조사한 결과 평균비는 7.3이었으며 VOCs/NOx비가 6미만이 40.3%, 6~10사이가 42.1%로 감전동지역의 VOCs/NOx 비가 2 이상에서 10 이하가 대부분으로 조사되었다.

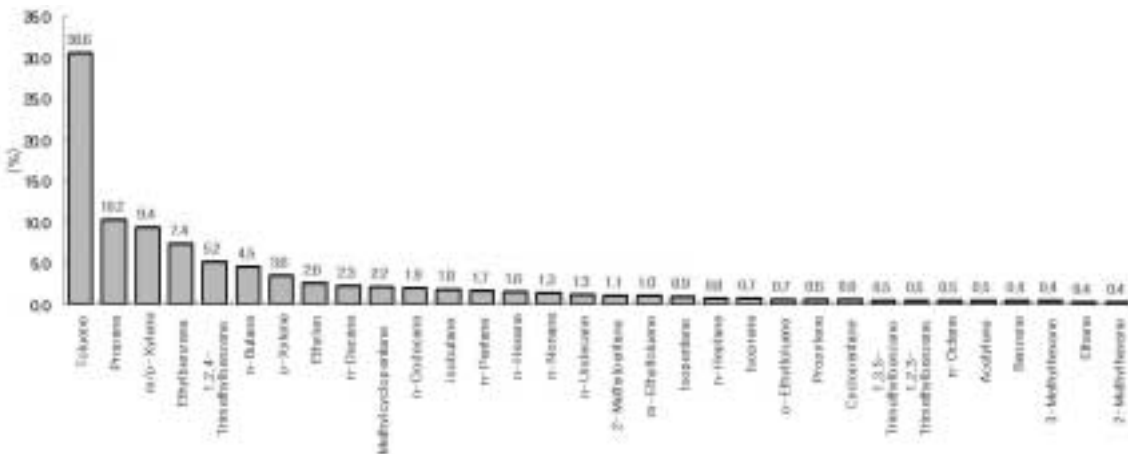


Fig. 4. Distribution using POCP of target VOCs.

**Table 2.** Photochemical ozone creation potentials(POCP) of target VOCs as ozone precursors listed in the USA and UK

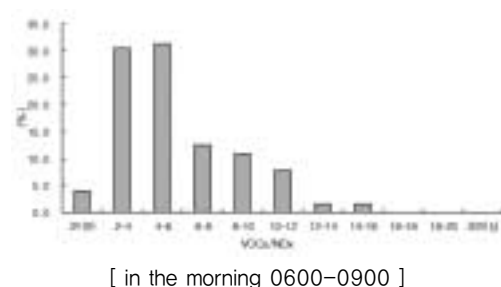
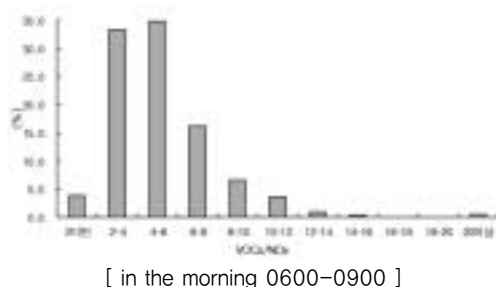
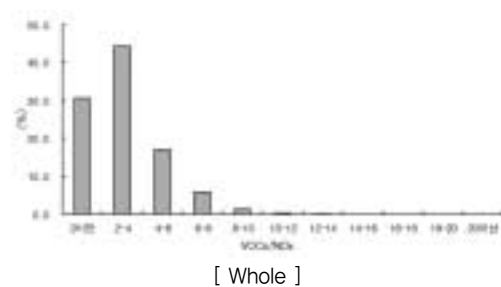
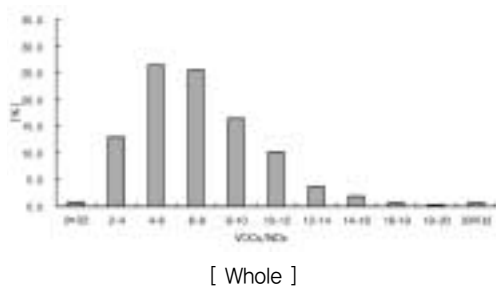
No.	VOCs	POCP	No.	VOCs	POCP	No.	VOCs	POCP
1	Ethylene	100	20	2-Methylpentane	50	39	Ethylbenzene	60
2	Acetylene	15	21	3-Methylpentane	45	40	m-Xylene	95
3	Ethane	10	22	1-Hexene	50	41	p-Xylene	95
4	Propylene	105	23	n-Hexane	40	42	Styrene	60
5	Propane	40	24	Methylcyclopentane	50	43	o-Xylene	65
6	Isobutane	30	25	2,4-Dimethylpentane	55	44	n-Nonane	45
7	1-Butene	95	26	Benzene	20	45	Isopropylbenzene	55
8	n-Butane	40	27	Cyclohexane	25	46	n-Propylbenzene	50
9	trans-2-Butene	100	28	2-Methylhexane	50	47	m-Ethyltoluene	80
10	cis-2-Butene	100	29	3-Methylhexane	50	48	p-Ethyltoluene	75
11	Isopentane	30	30	2,3-Dimethylpentane	50	49	1,3,5-Trimethylbenzene	115
12	1-Pentene	70	31	2,2,4-Trimethylpentane	60	50	o-Ethyltoluene	65
13	n-Pentane	40	32	n-Heptane	55	51	1,2,4-Trimethylbenzene	120
14	Isoprene	100	33	Methylcyclohexane	50	52	n-Decane	45
15	trans-2-Pentene	95	34	2,3,4-Trimethylpentane	60	53	1,2,3-Triethylbenzene	115
16	cis-2-Pentene	95	35	Toluene	55	54	m-Diethylbenzene	65
17	2,2-Dimethylbutane	25	36	2-Methylheptane	45	55	p-Diethylbenzene	65
18	Cyclopentane	50	37	3-Methylheptane	40	56	n-Undecane	40
19	2,3-Dimethylbutane	40	38	n-Octane	50	57	n-Dodecane	45

광화학시스템에서 아침시간대의 VOCs/NO<sub>x</sub>비는 그날의 상태를 예측 할 수 있는 주요한 인자로 작용 한다 따라서 오전 6시부터 9시까지의 VOCs/NO<sub>x</sub>비는 Fig. 5의 하단그림과 같은 형태를 나타내었다.

VOCs/NO<sub>x</sub>비가 6미만이 차지하는 비율이 72.0%를 나타내어 VOCs-limited 환경에 근접함을 간접적으로 나타내고 있다. 감전동에서 발생하는 오존 농도 중 고농도에 속하는 50 ppb 이상 발생시의 VOCs/NO<sub>x</sub>비를 조사한 결과는 Fig. 6의 하단그림과 같다.

VOCs/NO<sub>x</sub>비가 10 미만이 차지하는 비율이 83.4%를 나타내었으며 고농도 오존이 오후시간대에 발생시 아침시간대의 VOCs/NO<sub>x</sub>비를 조사한 결과 Fig. 6의 하단그림과 같이 평균 5.8을 나타내었으며 10 미만이 차지하는 비율이 89.0%를 나타내어 오후에 발생하는 고농도 오존의 원인이 VOCs증가로 인하여 일부 발생한 것임을 예측 할 수 있다

조사 기간중 오존의 평균농도가 0.032 ppm으로 감전동지역의 평균 0.023 ppm보다 높은 것으로 조사된 대연동지역에 대한 VOCs/NO<sub>x</sub>비를 조사한 결과 전체 측정 data는 평균 3.1을



**Fig. 5.** VOCs/NO<sub>x</sub> Ratios of Apr.~Sep. 2008 in Gamjeon site.

**Fig. 6.** VOCs/NO<sub>x</sub> Ratios of Apr.~Sep. 2008 in Gamjeon site (more than 50ppb).

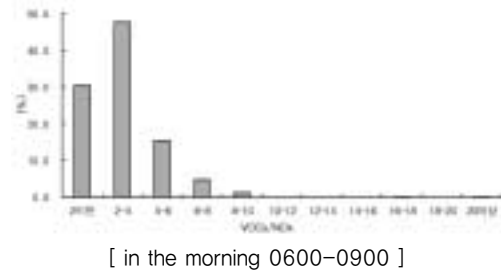
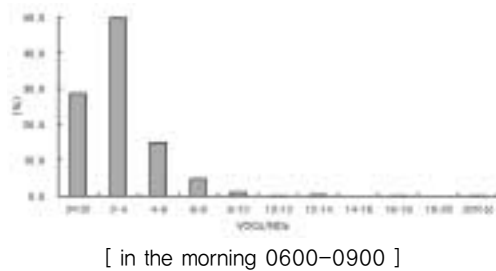
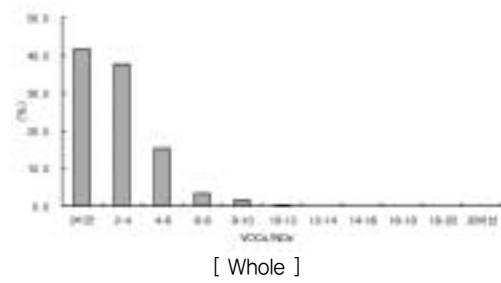
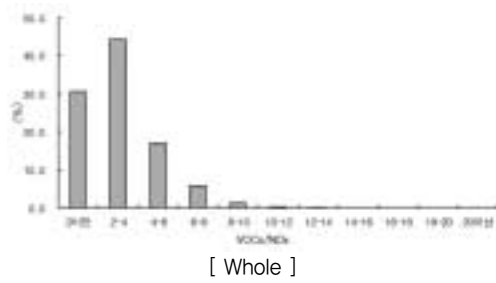


Fig. 7. VOCs/NOx Ratios of Apr.~Sep. 2008 in Daeyeon site.

Fig. 8. 8VOCs/NOx Ratios of Apr.~Sep. 2008 in Daeyeon site (more than 50 ppb).

나타내었고 6 미만이 차지하는 비율이 92.2%를 나타내었다. 0.050 ppm 이상의 오존이 발생하기 전 오전 시간대의 VOCs/NOx비는 6 미만이 차지하는 비율이 93.4%를 나타내었으며 0.080 ppm 이상의 고농도 오존이 발생하였을 때 VOCs/NOx비중 6 미만이 차지하는 비율은 97.9%를 나타내어 대연동지역에서의 오존생성은 VOCs 농도가 낮고 NOx 농도가 높은 환경으로 VOCs의 농도가 감소하면 오존의 농도가 감소하는 경향을 보일 수 있는 VOCs-limited 환경에 가깝다는 것을 간접적으로 나타내고 있다. 대연동은 감전동과는 달리 공업지역에 위치해 있지 않으므로 VOCs의 농도가 낮게 측정되었으나 광화학반응에 VOCs가 오존 형성의 주요 변수로 작용하는 VOCs-limited 환경에 더 근접해 있어 VOCs농도가 조금이라도 증가하면 오존형성이 급격히 상승할 수 있다 따라서 이 지역 오존 저감에는 VOCs의 증가 억제가 중요 변수임을 인식해야 될 것 같다.

### 3.3. 고농도 오존 발생시 VOCs와 NOx

낮 시간 동안의 NO<sub>2</sub>는 밤 시간이 되면서 NO<sub>3</sub>와 반응하여 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 형성하고 다시 이 성분은 H<sub>2</sub>O와 반응하여 HNO<sub>3</sub>가 되면서 침강된다. 그리고 밤 시간 동안 VOCs는 NO<sub>3</sub>와의 반응을 통해 유기질산(organic nitrate), carbonyl 화합물을 생성한다. 또한 밤 시간동안에 형성된 HONO는 이른 오전 시간에 OH radical의 공급원으로 작용한다. 결국 밤 시간 동안의 대기화학적 특징은 다음날 대기 광화학에 큰 영향을 미친다.<sup>13)</sup> 따라서 고 농도 오존 발생 지역의 밤 시간 동안의 대기화학반응 특성을 조사하여 다음날 발생하는 고농도 오존과의 관계를 규명할 필요가 있다.

조사 기간 중 평균오존 농도가 감전동 지역의 평균농도인 0.023 ppm보다 높은 0.032 ppm을 나타낸 대연동 지역에서는 고농도 오존발생 횟수가 감전동과 비교해 많았던 것으로 조사되었으며 오존주의보 발령 기준인 0.120 ppm을 상회한 경우도 발생하였다

따라서 이 지역에 대한 고농도 오존 발생 하루 전부터의 VOCs와 NOx의 시간대별 변동 사항을 조사하니 Fig. 9와 같이 전날 밤과 새벽시간대에 0.200 ppmC 이상의 VOCs와 0.05 ppm 이상의 NOx가 발생시 그날 오후에는 0.100 ppm 이상의 고농도 오존이 발생한 것을 볼 수 있었으며 조사기간 중의 Fig. 9 전체 평균농도와 비교 시 월등히 높은 VOCs가 새벽과 아침에 걸쳐서 발생한 날 오후에 높은 오존 농도를 나타내고 있는 것으로 조사되었다.

Fig. 9의 5월 2일과 3일 그래프를 보면 오존주의보가 발생되기 전날 23시부터 당일 13시까지 0.200 ppmC 이상의 고농도의 VOCs가 지속적으로 검출된 것을 볼 수 있으며 0.100 ppm에 근접한 농도의 NOx가 검출되고 있는 것으로 조사되었고 8월 4일 고농도 오존 발생전날 밤부터 당일 오전에 걸쳐 높은 농도의 VOCs와 0.150 ppm정도의 고농도 NOx가 지속적으로 검출된 것을 볼 수 있다. 9월11과 9월13일에서는 고농도 NOx의 검출은 없었으며 고농도의 VOCs가 고농도 오존 발생 전날 오후부터 지속적으로 검출된 것으로 조사되었다.

고농도 오존이 발생한 날 NOx가 오존에 미치는 영향을 분석하기 위하여 NOx의 소멸과정을 살펴보았다. 즉 대기 중에서 NOx의 체류시간에 영향을 미치는 소멸속도는 균질상(광화학

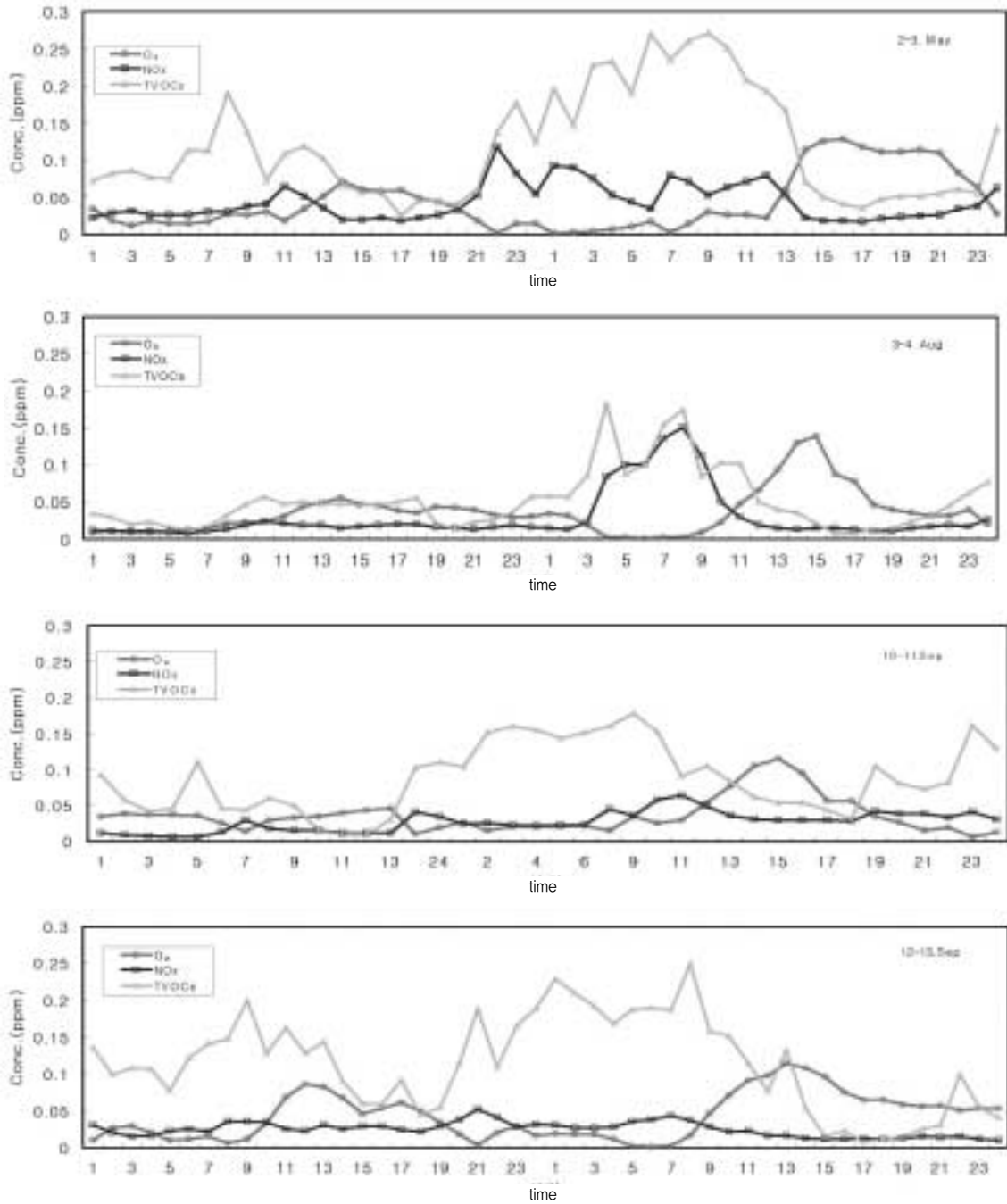


Fig. 9. Diurnal variations of O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> and VOCs(ppmC) at the high level of O<sub>3</sub>.

적 반응, 기체상 반응)과 비균질상 반응에 의해 결정된다. NO<sub>x</sub>의 체류시간이 길게 되면 대기 중에서 NO<sub>x</sub>가 순환하는 시간이 길어져서 오존의 생성량이 증가한다. NO<sub>x</sub>의 소멸속도는 대부분 주간 및 야간에 NO<sub>2</sub>와 OH의 반응이 주도한다. 그러나 야간에 NO<sub>3</sub>와 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 소멸에 의한 NO<sub>x</sub>의 간접적 소멸도 상당량 차지한다(주간의 NO<sub>2</sub>와 OH반응에 의한 소멸속도의 30%).

NO<sub>3</sub>에 의한 NO<sub>x</sub>의 간접적 소멸과정은 NO<sub>3</sub>와 HCHO의 기체반응, 건성 침적이다. 또한 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 의한 NO<sub>x</sub>의 간접적

소멸과정은 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 수증기의 기체반응, 건성침체에 의한 것이다. NO<sub>3</sub>와 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 비균질상 반응(에어로졸)에 의한 제거 과정 또한 NO<sub>x</sub>의 간접적 제거과정이라 할 수 있다.<sup>5)</sup> 고농도 오존발생시 NO<sub>x</sub>의 소멸속도를 보면 고농도 오존발생 근처 시간대에 NO<sub>x</sub>의 소멸 속도가 최대값을 보였다.

### 3.4. 고농도 오존 발생시 질소산화물(NO<sub>2</sub>/NO)

일반 대기 중 질소산화물과 오존의 관계를 보면 NO와 오존

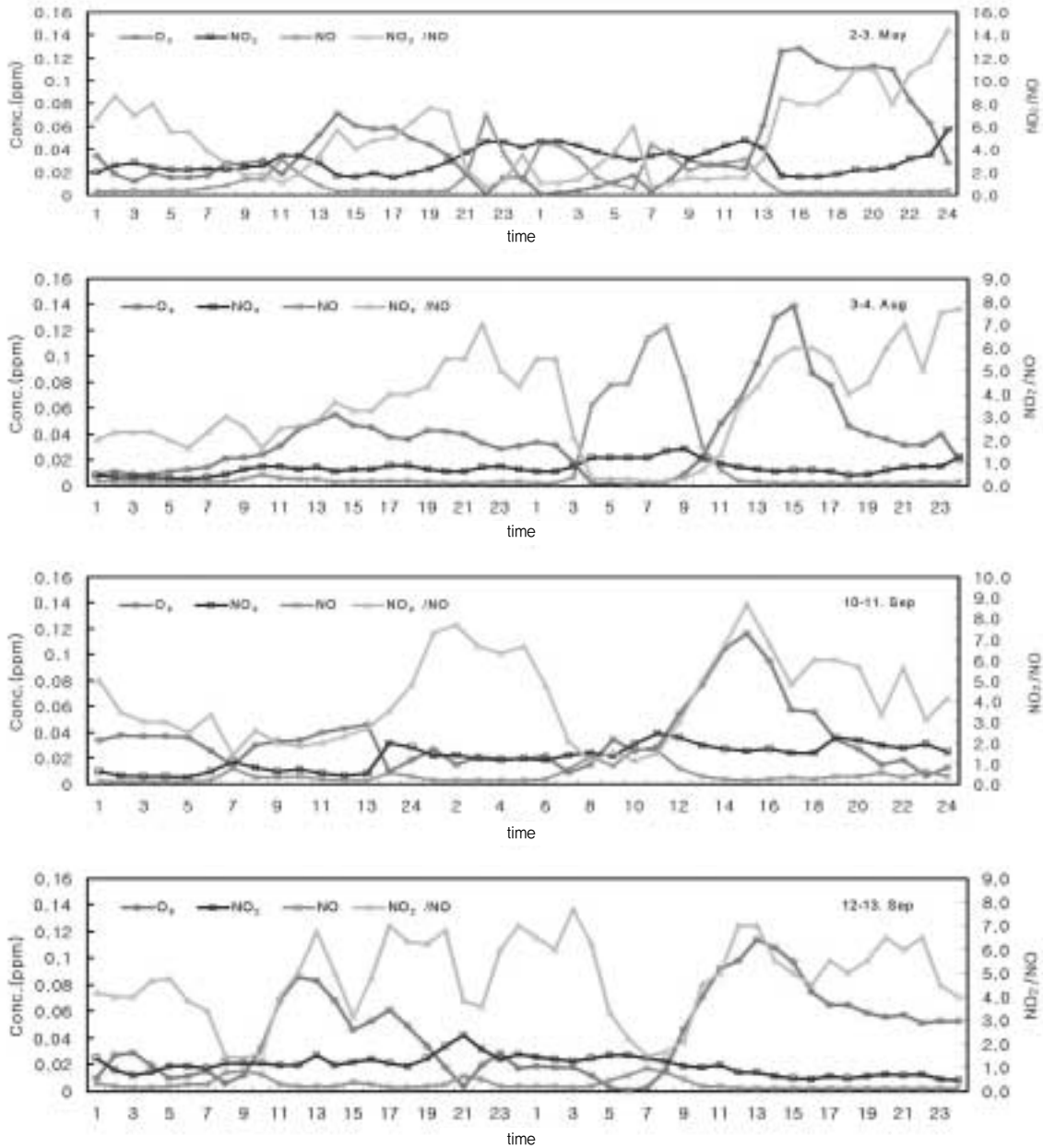


Fig. 10. Diurnal variations of O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, and the ratio of NO to NO<sub>2</sub> at the high level of O<sub>3</sub>.

농도는 뚜렷한 상관관계를 보이지 않았다. 즉 고농도의 NO가 발생한 날에 고농도의 오존이 발생한다고 할 수 없다. 따라서 질소산화물중 NO와 NO<sub>2</sub>가 어떤 유기적인 관계로 움직이면서 오존 생성에 기여하는가를 알아보기 위해 NO<sub>2</sub>/NO비를 조사하였다.

일반적으로 고농도 오존이 발생한 시점과 NO<sub>2</sub>/NO비의 시간에 대한 변화율이 바뀌는 시점이 유사하였다. NO<sub>2</sub>/NO비의 변화율은 최대 오존 농도가 발생하기 전 3~4시간 동안에 NO농도의 감소율이 NO<sub>2</sub>의 감소율보다 조금 큰 것으로 조사되었다. 따라서 NO<sub>2</sub>/NO비는 상승하게 되고 최대 오존 농도

발생 부근 시점에서는 NO와 NO<sub>2</sub>의 농도가 거의 일정함으로써 지속적인 고농도 오존이 발생한 것으로 판단된다. 따라서 상당량의 NO가 NO<sub>2</sub>로 변환되면서 오존 생성량이 증가한 것으로 추정된다. 이것은 고농도 오존과 광화학적 현상이 밀접한 관계를 보인다는 것을 간접적으로 시사한다. 고농도 오존이 발생한 날의 전날과 당일의 NO<sub>2</sub>/NO비와 오존과의 관계를 Fig. 11에서 4종류의 사례를 보면 고농도 오존이 발생한 시점과 NO<sub>2</sub>/NO비의 시간에 대한 변화율이 바뀌는 시점이 유사함을 보였다. NO<sub>2</sub>/NO비가 상승 시 즉 NO의 감소율이 NO<sub>2</sub>의 감소율보다 커질 때 최대 오존농도가 발생하고 있는



것을 4종류의 고농도 오존 발생 일에 동일하게 보여주고 있는 것을 볼 수 있다.

고농도 오존이 발생하기 전의 NO<sub>x</sub>농도가 다음날의 고농도 오존 농도 에피소드에 미치는 영향을 살펴보면 고농도 오존이 발생하기 전날 밤의 경우 NO<sub>2</sub>/NO의 비는 평균 4.5로 고농도 오존이 발생하지 않은 전날 밤의 경우의 NO<sub>2</sub>/NO의 비 5.0보다 약간 낮은 것을 볼 수 있다. 따라서 전날 밤의 비교적 높은 NO<sub>2</sub>농도가 다음날 고농도 오존 생성에 소규모로 기여한 것으로 추정된다.

오존은 오염원에서 배출되는 일차오염물질이 아니고, 일차오염물질이 대기 중에서 반응하여 발생하는 이차오염물질이다. 이차오염물질은 원인물질인 일차오염물질들의 이동, 확산, 반응에 따라서 오염도가 달라지게 된다.<sup>14)</sup> 따라서 배출원 대책이 직접적인 효과를 얻기 어려우며 같은 대책이라도 지역적 특성에 따라 그 효과에 큰 차이가 있다.

Los Angeles(CA)에서는, 반응성유기화합물질(ROG) 배출량을 35% 감소시켰을 때, 오존농도가 10-60% 정도 감소되었으나, NO<sub>x</sub> 배출량을 35% 감소시켰을 때는 감소와 함께 오존농도가 증가한 경우도 있었다.<sup>15)</sup> 반면 Atlanta(GA)에서는 NO<sub>x</sub> 배출량 감소시 오존농도가 10-20% 감소되었으며 ROG 감소시에는 오존농도 감소효과가 거의 없거나 적었다(Eric C. Apel et al., 1995)는 보고도 있다.<sup>16)</sup>

#### 4. 결론

2008년 4월부터 9월까지 감전동 약취 및 VOCs 측정망에서 매 시간 연속으로 휘발성유기화합물 56종을 측정하고 국가 광화학측정망이 설치되어있는 대연동 측정소의 자료를 NAMIS를 통해 일부 인용 농도 분포와 질소산화물과 휘발성유기화합물의 오존생성 기여도를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 감전동 측정소에서 측정한 대기질 휘발성유기화합물중 방향족화합물이 전체의 51.3%로 가장 높은 농도를 나타내었고 다음이 paraffin류(44.2%), olefin류(2.7%), alkyne류(1.8%)의 순이었으며 대연동 측정소는 paraffin류가 전체의 56.7%를 나타내어 가장 높았으며 다음이,aromatic류(35.9%), olefin류(6.1%), alkyne류(1.3%)순으로 조사되었다.
2. 월별 변동은 5월에 높고 9월에 낮았다. 전체 VOCs 중 높은 농도를 나타내는 방향족화합물은 7월에 61.8%로

가장 높았고 8월에 낮았으며, 파라핀류는 5월이 높았고 8월에 낮았다. 또한 알킨류는 4, 5월에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 대연동측정소에서 Olefin류의 월별 변동은 7월에 가장 높고 8월에 낮았으며 전체 VOCs중 가장 높은 농도를 나타내는 파라핀류는 7월에 농도가 가장 높았고 8월에 낮았으며, 방향족화합물도 7월이 가장 높았고 8월에 낮았다. 또한 알킨류는 8월에 가장 낮은 농도를 나타내었다.

3. 오존 및 질소산화물의 시간변화에서의 오존농도는 10시 이후 증가하기 시작하여 낮 시간대에 최고치를 나타냈고 질소산화물은 오존과 상반된 경향을 보였으며 낮 시간대에 낮은 농도를 나타내었다.
4. POCP를 고려한 오존생성 기여도는 톨루엔이 30.6%로 가장 높았으며 그 다음으로 propane, m/p-xylene, ethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene이 각각 10.2%, 9.4%, 7.4%, 5.2%로 높았다 상위 5가지 물질의 기여도가 전체의 62.8%로 다른 물질들의 기여도보다 비교적 높은 것으로 나타났다. 한편 상위 32종의 VOCs가 전체 VOCs중 97.6%로 조사되어 나머지 14개 VOCs물질의 오존생성 기여율은 미미한 것으로 조사되었다.
5. 질소산화물과 휘발성유기화합물의 오존생성 기여도 평가에서 감전동 측정소의 VOCs/NO<sub>x</sub> 비는 6 미만이 40.3%, 6~10사이가 42.1%로 감전동 측정소의 VOCs/NO<sub>x</sub> 비는 대부분 2 이상에서 10 이하의 분포로 나타났으며 오전 6시부터 9시까지의 VOCs/NO<sub>x</sub>비는 6 미만이 72.0%를 나타내어 VOCs-limited 환경에 가깝다는 것을 간접적으로 나타내고 있다 대연동측정소는 VOCs/NO<sub>x</sub> 비는 6 미만이 92.2%를 나타내었고 0.050 ppm 이상의 오존이 발생하기 전 오전 시간대의 VOCs/NO<sub>x</sub> 비는 6 미만이 93.4%로 대연동측정소의 오존생성은 VOCs농도가 낮고 NO<sub>x</sub> 농도가 높은 환경으로 VOCs의 농도가 감소하면 오존의 농도가 감소하는 경향을 보일 수 있는 VOCs-limited 환경에 근접해 있는 것을 볼 수 있다.
6. 전날 밤과 새벽시간대에 0.200 ppmC 이상의 VOCs와 0.05 ppm 이상의 NO<sub>x</sub>가 발생시 그날 오후에는 0.100 ppm이상의 고농도 오존이 발생한 것을 볼 수 있었으며 조사기간 중의 전체 평균농도와 비교 시 월등히 높은 VOCs가 새벽과 아침에 걸쳐서 발생한 날 오후에 높은 오존 농도를 나타내고 있는 것으로 조사되었다.
7. 고농도 오존이 발생한 시점과 NO<sub>2</sub>/NO의 비의 시간 변화율이 바뀌는 시점은 대체적으로 아주 유사한 현상을

보였다. 이것은 고농도 오존과 광화학적 현상이 밀접한 관계를 보인다는 것을 간접적으로 시사한다. NO의 NO<sub>2</sub>로의 전환이 오존의 고농도 현상에 중요한 역할을 하고 있다는 것을 알 수 있다.

#### KSEE

## 사 사

이 논문은 2009학년도 경성대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

## 참고문헌

1. Menachem, L. and Ralph, J., "Airborne study of ozone formation over Dalls, Texas," *Atmos. Environ.*, **42**, 6951-6958 (2008).
2. Xiaobing, P. and Yujing M., "Contribution of isoprene to formaldehyde and ozone formation based on its oxidation products measurement in Beijing, China," *Atmo. Environ.*, **43**, 1-6 (2009).
3. Steven, G., Brown and Anna, F., "Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization" *Atmos. Environ.*, **41**, 227-237(2007).
4. 이종현, 한진석, 윤혜경, 조석연, "수도권에서 오존생성 기여도 산출에 관한 연구," *한국대기환경학회지*, **23**(3), 286-296(2007).
5. 손장호, "2004년 여름 서울에서 발생한 고농도 오존 사례의 광화학적 분석," *한국대기환경학회지*, **22**(3), 361~371, (2006).
6. KWOK, E, S, C. and R. Atkinson., "Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship," *Atmos. Environ.*, **29**, 1685-1695(1995).
7. Seinfeld, J. H. and S.N. Pandis., "Atmospheric chemistry and physics," John Wiley & Sons, New York(1998).
8. Carter, W. P. L., JA. Pierce, D. Luo. and I. L. Malkina., "Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds," *Atmos. Environ.*, **29**, 2499-2511(1995).
9. Derwent, R. G. and M. E. Jenkin., "Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe," *Atmos. Environ.*, **25**(8), 1661-1678(1991).
10. 유승성, 김흥기, 이상훈, "질소산화물과 휘발성유기화합물의 오존생성 기여도 평가," *서울시 보건환경연구원보*, pp. 380~386(2005).
11. 정일록, "지표 오존생성의 기작과 영향요소," *국립환경연구원*, (2001).
12. US EPA Photochemical Assessment Monitoring Station Implementation Manual. EPA-454/B-93-051(1994).
13. 김유근, 김영성등, "대도시 오존오염의 근원적인 저감대책 수립 추진방안 마련 최종보고서," *환경부*, p. 116, (2001).
14. 전의찬, "광화학산화제 단기예측모형 개발," *서울대학교* (1999).
15. Sanford, S., Dongyang, H., Carlos C. and Robert E. Imhoff., "The Use of Photochemical Indicators to Evaluate Ozone-Nox-Hydrocarbon Sensitivity," *Case Studies from Atlanta, New York, and Los Angeles, J. Air Waste Manage. Assoc.*, **47**, 1030-1040 (1997).
16. Eric C. Apel, Jack G. Calvert, Michael O. Rodgers, Viney P. Aneja, James F. Meagher, and William A. Lonneman, "Hydrocarbon Measurements During the 1992 Southern Oxidants Study Atlanta Intensive: Protocol and Quality Assurance," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **45**, 521-528(1995).