



우리나라 휘발성유기화합물 화학종의 장기 거동 특성 - 광화학오염물질 측정자료 분석

Characteristics of Long-term Behavior of VOC Species in Korea - PAMS Data Analysis

박지훈^{1,2)} · 강소영²⁾ · 송인호^{1,2)} · 이동원²⁾ · 조석연^{1,*}

¹⁾인하대학교 공과대학 환경공학과, ²⁾국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과
(2017년 12월 20일 접수, 2018년 1월 21일 수정, 2018년 1월 25일 채택)

Ji Hoon Park^{1,2)}, Soyoung Kang²⁾, In-Ho Song^{1,2)}, Dong-Won Lee²⁾ and SeogYeon Cho^{1,*}

¹⁾*Department of Environmental Engineering, Inha University*

²⁾*Climate and Air Quality Research Department, National Institute of Environmental Research*

(Received 20 December 2017, revised 21 January 2018, accepted 25 January 2018)

Abstract

Korean Photochemical Assessment Monitoring Stations (PAMS) have been established since the late 2001 to monitor ambient air concentrations of VOC species, which would enhance understanding photo-chemical formation of ozone and subsequently contribute to developing efficient ozone control strategies. The present study aims at identifying major VOC species and examining their trends by analyzing PAMS monitoring data collected from the year 2006 to 2016. All the 18 PAMS sites operated by the Ministry of Environment were included in the study. PAMS monitored the 56 target VOC species, which are classified into four groups, alkenes, lower alkanes ($C \leq 3$), higher alkanes ($C \geq 4$), aromatics. The higher alkanes and aromatics dominated over the lower alkanes and alkenes in the type 2 and 3 PAMS sites except Joongheung site. N-butane was a major alkane species, toluene was a major aromatic species and most of VOCs showed decreasing trends in these sites. On the other hand, only the alkenes showed decreasing trends at the Joongheung site in Yeosu. Major sources of abundant species such as ethane, propane, n-butane, toluene were estimated by analyzing seasonal variations, correlation with other VOC species, and emission profiles. A major source of n-butane was identified as LPG cars, while major sources of toluene varied considerably from one site to another. The lower alkanes were composed of ethane and propane, both of which showed a strong seasonal variation, low in the summer and high in the winter, indicating that a major source might be the heating by gaseous fuels. Ozone formation potentials of VOC species were evaluated by applying MIR and POCP to the measured VOC species concentrations. Toluene contributed the most to total ozone forming potentials followed by m,p-xylene for all the type 2 and 3 PAMS sites except for two sites in Yeosu-

*Corresponding author.

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

Gwangyang. Ethylene and propylene were the first and second contributors to total ozone forming potentials at Joongheung site in Yeosu.

Key words : VOCs, Trend, PAMS, Ozone, Toluene, POCP, MIR

1. 서 론

기준성 대기오염물질의 하나인 오존은 다른 기준성 오염물질과는 달리 우리나라는 물론 북반구 산업국가의 대부분 지역에서 농도가 증가하고 있다(Lin *et al.*, 2017; Han *et al.*, 2013; Hough and Derwent, 1990). Calvert(1976)가 미국 로스앤젤레스 반응성 대기오염물질 프로그램(Los Angeles Reactive Pollutant Program, LARPP)의 관측자료를 이용하여 VOC가 도시지역 오존생성에 크게 기여함을 밝힌 이래, 대기 중 VOC 농도 관측, VOC 화학종별 오존생성기여도 평가, VOC 배출량, VOC의 오존생성 화학 기작 등 VOC에 대한 많은 연구가 이루어졌다.

유럽과 미국은 1980년부터 대기에서 VOC 농도를 활발하게 측정하고 있다. 유럽은 1983년에 대류권 오존 연구(EUROTRAC Tropospheric Ozone Research; TOR)를 시작하여, 대기 중 VOC 농도 관측과 오존생성 기작을 연구하고 있다(European Environment Agency, 1998). 미국은 1994년도에 오존 전구 VOC 56종을 관측하는 PAMS(photo-chemical assessment monitoring station, 광화학 평가 측정소)를 구축하기 시작하여 현재 70여 개의 측정소를 운영하고 있다(US EPA, 2008).

1990년대 중반부터 고농도 오존현상이 수도권에서 빈번하게 발생됨에 따라서, 우리나라는 미국의 PAMS와 유사한 기능을 갖춘 광화학오염물질 측정소를 계획하고 설치하여 운영하고 있다(MOE, 1997). 2017년 현재 환경부는 수도권 8개소, 부산권 5개소, 여수권 2개소, 대구권에 2개소, 경남 하동에 1개소 등 총 18개소의 국가 광화학오염물질 측정소를 운영하고 있다. 우리나라 광화학오염물질 측정소의 자료는 대기질 모형 배출량 평가(Lee and Hwang, 2005), VOC 화학종별 오존생성기여도 산정(Lee *et al.*, 2007), VOCs 화학종 농도특성연구(Hwang *et al.*, 2007)에 사용되었다. 그러나 이들 연구는 대상기간이 2~3년으로 짧고 대상 측정소

개수도 적었다.

본 연구는 2006년부터 2016년까지 11년간 우리나라 국가 광화학오염물질 측정소 18개소 전체의 측정자료를 검토하여 VOC의 시공간 분포특성, 장기추이, 오존생성 특성을 도출함을 목적으로 한다. 이를 위해서, 광화학오염물질 측정소의 측정활동을 조사하고, 측정자료의 질을 검토하고, 지역별로 VOC 화학종군과 주요 화학종의 거동 특성을 도출하고, 마지막으로 VOC 화학종별 오존생성기여도를 산출하였다.

2. 분석대상 측정자료

2.1 우리나라 광화학대기오염물질 측정망 현황

표 1은 광화학대기오염물질 측정소의 설치 시기 및 지역, 유형(type), 자동 GC 종류를 보여주며 그림 1은 측정소의 위치를 표시하였다. 자동 GC로는 AMA, Perkin Elmer, Varian 등 3개 회사 제품을 사용하였는데, AMA GC는 안정성이 낮다고 판단하여 2000년대 중후반부터 Perkin Elmer 혹은 Varian 제품으로 교체되었다. 참고로 Varian GC 사업부는 2010년에 Bruker에 인수되었으므로, Bruker GC는 Varian GC 계통으로 분류된다.

우리나라는 미국 환경청과 유사하게 광화학오염물질 측정소를 4개의 형(type)으로 구분한다. 1형 측정소는 대상지역 풍상 경계에 설치하여 오존과 오존 전구물질 유입 농도를 측정하고, 2형 측정소는 대상지역 내 풍상지역이면서 VOC 배출 지역에 설치하고, 3형 측정소는 대상지역 내 고농도 오존이 나타나는 지역에 설치하고, 4형 측정소는 대상지역 풍하 경계에 설치하여 오존과 오존 전구물질의 유출농도를 측정한다. 바람 방향에 따라서 풍상과 풍하지역이 바뀔 수 있으므로 1형 측정소는 4형이 될 수 있으며 4형 측정소는 1형이 될 수 있다. 예를 들어서 포천시 관인면 측정소는 북풍

Table 1. Details of GC installment in Korean PAMS.

City	Name	Type	Auto GC Model Name		Remarks
			Period 1	Period 2	
Seoul	Eunpyeong	3	Perkin Elmer auto- system XL (since 02.01)	Perkin Elmer, Calarus 500 (since 08.10)	
Incheon	Kuwol	2	AMA GC-5000 (since 02.01)	Varian 450-GC (since 09.08)	Relocated (01.02)
Incheon	Seogmo	1	AMA GC-5000 (since 01.12)	Bruker SCION 456-GC (since 15.11)	
Gyeonggi Bucheon	Sosabon	2	AMA GC-5000 (since 02.01)	Perkin Elmer, Calarus 500 (since 09.12)	Moving from ShimGog (12.12)
Gyeonggi Gwangju	Tanbeol	3	Varian GC-3800 (since 02.11)		Moving to SongJung (16.10)
Gyeonggi Uiwang	Gocheon	3	Perkin Elmer autosys- tem XL (from 02.01)	Bruker SCION 450-GC (since 15.11)	
Gyeonggi Yangpyung	Gangha	4	Perkin Elmer autosys- tem XL (since 02.01)		Moving from Yangseo (09.05)
Gyeonggi Pocheon	Gwanin	1/4	AMA GC-5000 (since 01.12)	Perkin Elmer, Calarus 500 (since 08.10)	
Busan	Taejong	1	Perkin Elmer, Calarus 500 (since 03.10)	Perkin Elmer, Calarus 580 (since 16.10)	Moving from Deogcheon (07.01)
Busan	Danggam	2	Perkin Elmer, Calarus 500 (since 03.10)	Perkin Elmer, Calarus 580 (since 16.10)	
Busan	Daeyeon	2	Perkin Elmer, Calarus 500 (since 04.01)		
Busan	Jangjeon	3	Perkin Elmer, Calarus 500 (since 03.10)		
Busan	Jeongwan	4	Perkin Elmer, Calarus 500 (since 04.01)		
Daegu	Sangyeog	2	Varian 450-GC (since 09.12)		
Daegu	Daemyung	3	Perkin Elmer, Calarus 500 (since 10.10)		
Jeonnam Yeosu	Joongheung	2	Varian CP 3800 (since 07.08)		
Gyeongnam Gwangyang	Golyag	3	Varian CP 3800 (since 07.08)		
Gyeongnam Hadong	Hadong	1/4	Perkin Elmer, Calarus 500 (since 12.02)		

하에서는 1형 측정소이며, 남풍하에서는 4형 측정소이다. 그래서 포천시 관인면 측정소는 1/4형으로 분류하였다(NIER, 2011).

광화학오염물질 측정소의 측정개시 연월은 표 1의 GC 설치 연월과 같다. 단 태종대 측정소는 덕천동 측정소에서 이전하여 온 2007년 1월을 측정개시 연월로

한다. 그리고, 소사본동과 강하면 측정소는 각각 심곡동과 양서면에서 이전하여 왔지만 이전거리가 짧고 주변환경이 유사하여 이전 전과 동일한 측정지점으로 간주한다.

우리나라 광화학 오염물질 측정소에서 사용하는 자동 GC는 45분간 시료를 채취하고 15분간 분석한다.

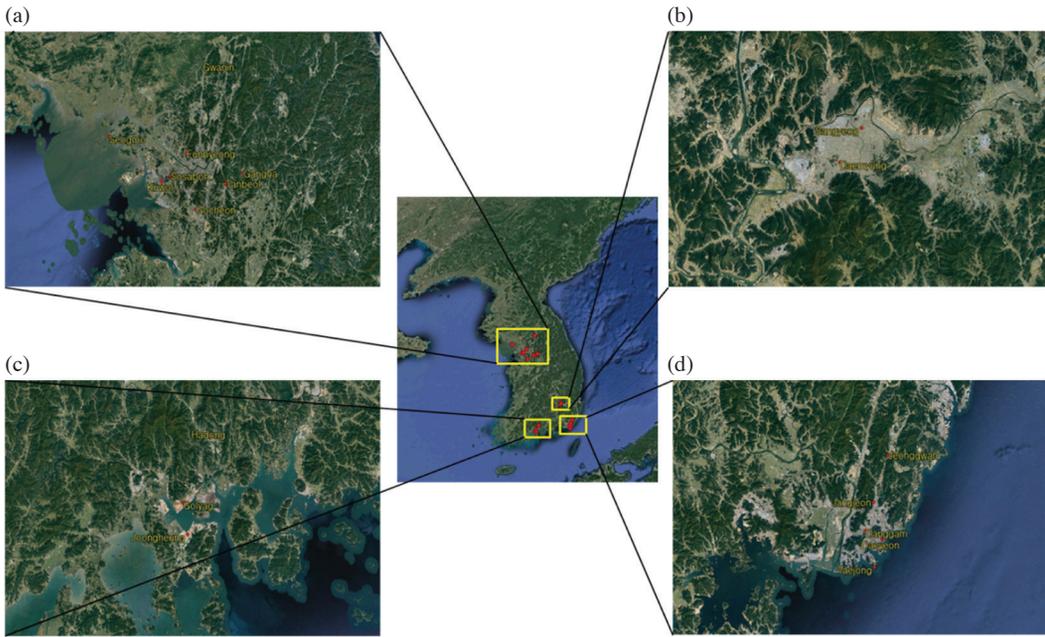


Fig. 1. Location in Korean PAMS (a) Seoul Metropolitan Area, (b) DaeGu Area, (c) Yeosu Gwangyang and Hadong Area, (d) Busan Metropolitan Area.

자동 GC의 성능검사와 정도관리는 주간점검과 연간점검으로 구성된다. 주간점검은 주 1회 수행하며, 표준물질을 사용해서 propane과 benzene의 정확도와 정밀도를 평가하고 필요 시 교정을 한다. 연간점검은 연 1회에 수행하며, 튜브, 컬럼 등 소모품 일체를 교환하고 주간점검 항목에 추가하여 분리능, 농도측정 한계를 시험한다(Cho *et al.*, 2010).

2.2 우리나라 광화학대기오염물질 측정자료의 질

미국 환경청은 VOC 화학종 간 보편적 상호관계를 이용하여 관측치를 검증하는 방법을 개발하고 이를 VOCdat로 명명하였다(NESCAUM, 2002). 보편적 상호관계를 이용한 이상자료 점검조건 (invalid data check points)은 표 1과 같은데, VOCdat는 9번을 제외한 8개 조건을 사용하여 측정자료의 이상 여부를 판정한다. 우리나라는 이상자료 점검조건 1, 2, 5, 8에 해당하는 1% 이하에 불과하여, 본 연구에서는 이들 4개 조건을 고려하지 않았다. 그래서 이를 제외한 4개의 조건과 우리나라의 i-Pentane, Propane과 n-Butane의 분포

특성을 고려하여 개발한 이상자료 점검조건 9를 추가하여 총 5개의 조건을 사용하였는데 구체적 내용은 표 2와 같다. 여기서 “criteria”는 배제기준으로 월간 부적격 판정백분율 상한선을 말하며, 이를 초과하면 해당 월 자료를 제외하였다. 그리고 3개월 이상 자료가 연속적으로 이상자료로 판정되면 해당 연도자료를 제외하였다.

이상자료 점검조건 6은 대기에서 2-methylpentane이 3-methylpentane보다 크다는 점을 이용한 조건이며, 이는 우리나라에서도 성립한다. 그러나 AMA-GC는 화학종 분리능이 낮아서, 본 조건을 위배하는 경우가 다수 발생하여 이를 적용하면 상당수의 과거자료를 사용할 수 없게 된다. 이러한 분리능의 문제에도 불구하고 AMA-GC를 사용하여 측정된 propane, benzene, toluene 등 주요 화학종의 농도에는 큰 이상이 없다고 평가하여 자료 배제기준을 70%로 높이 설정하였다. 그리고 아래에 논한 바와 같이 우리나라 도시가스는 적지 않은 ethane을 포함하여 ethane이 propane보다 높은 경우(이상자료 점검조건 7)가 다수 발생하므로 이에 대한 자료 배제기준을 70%로 높이 설정하였다. 그 결

과 본 연구에서는 이상자료 점검조건 6과 7에 의해서 자료를 제외하는 경우는 없었다.

그림 2와 같이, 부천시 소사본동 2013년과 부산 태종대 2014년에 고급알칸(h_alkane)과 방향족 화합물(aromatics)의 연평균 농도가 평년보다 크게 높았다. 그러나 자료이상 점검조건 4에 해당하는 o-xylene이 m,p-xylene보다 높았던 경우가 2013년 소사본동은 9%와 2014년 태종대는 10%에 달하였다. 따라서 소사본동 2013년과 태종대 2014년에서 나타난 고농도 현상은 측정오류로 판정하여 분석에서 제외하였다. 그리고 태종대 측정소는 2012년과 2013년에 결시를 많이

하여, 본 기간 측정자료도 분석에서 제외하였다.

3. 자료분석 결과

3.1 지역별 VOCs의 거동특성과 중장기 추이

3.1.1 수도권

표 1과 같이, 수도권 2형 측정소는 인천시 구월동과 부천시 소사본동 등 2개소이다. 그림 3과 같이 본 2형 측정소에서는 고급알칸과 방향족 화합물의 농도가 서로 유사한 수준이었으며, 다른 군보다는 높았다. 그 다음으로 농도가 높은 VOC 군은 저급알칸(l-alkane)이었으며, 알켄 농도가 가장 낮았다. 고급알칸(h-alkane)과 방향족 화합물은 2014년까지는 여름철이 다소 높았으나, 2015년과 2016년은 계절적 변화가 뚜렷하지 않았다. 저급알칸은 겨울철이 높고 여름철이 낮은 뚜렷한 계절적 변화를 보였다.

그림 4와 같이 구월동 측정소에서는 저급알칸, 방향족 화합물, 알켄 연평균농도는 완만히 감소하였으며, 고급알칸 연평균농도는 뚜렷한 추이변화가 없었다. 소사본동 측정소는 심곡동에 측정소가 있던 2011년까지는 대상 화학종군이 모두 감소추세였다. 그러나, 소사본동으로 이전한 후인 2012년부터 2014년까지는 표 2에 의해서 배제되는 자료가 많아 연평균농도를 산출하지 못하여서 변화추이를 평가할 수 없었다.

수도권지역 3형 측정소는 서울시 불광동, 의왕시 고천동과 광주시 탄벌동 등 3개소인데, 서울시 불광동 측정자료에는 이상치가 많아서 이를 제외하고 고천동과

Table 2. Invalid data checks and criteria using general relations among VOC species.

	Invalid data check points	Criteria	Reference
1	Ethylene is greater than ethane.	-	VOCdat
2	Propylene is greater than propane.	-	VOCdat
3	n-Pentane is greater than i-pentan.	20%	VOCdat
4	o-Xylene is greater than m,p-xylene.	5%	VOCdat
5	Benzene is greater than toluene.	-	VOCdat
6	3-Methylpentane is greater than 2-methylpentane	80%	VOCdat
7	Ethane is greater than propane.	80%	VOCdat
8	Ethane is less than 2 ppbC and Benzene is greater than 2 ppbC.	-	VOCdat
9	i-Pentane is greater than propane and n-butane	20%	This study

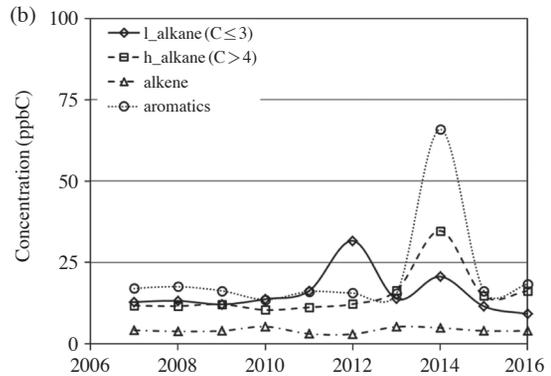
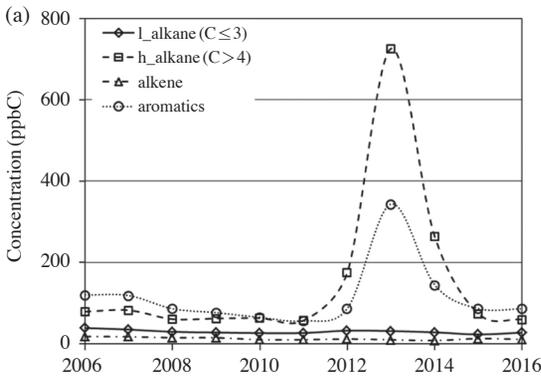


Fig. 2. VOC annual arithmetic mean concentrations by groups (a) Sosabon station, (b) Taejong station.

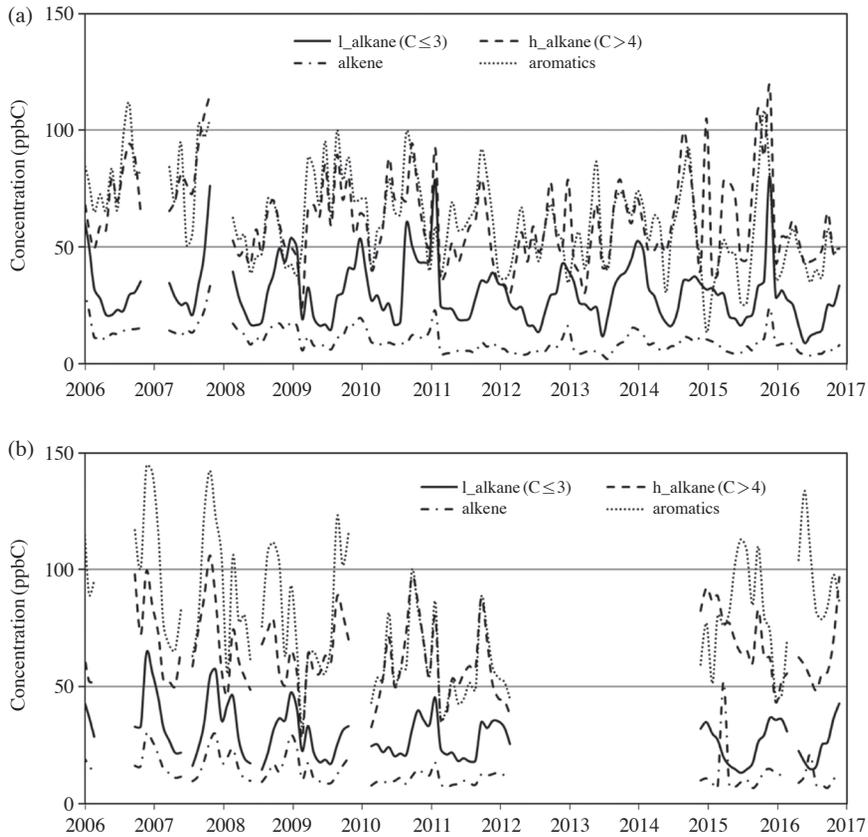


Fig. 3. Monthly arithmetic mean VOC concentration of type 2 Seoul Metropolitan Area PAMS. (a) Kuwol station, (b) Sosabon station.

탄벌동 측정소의 VOC 군별 농도를 그림 5에 도해하였다. 고천동과 탄벌동 측정소 모두 고급알칸 농도가 방향족 탄화수소 농도보다 크게 낮았으며 저급알칸 농도보다 약간 높았다. 고천동에서 고급알칸과 방향족 화합물 농도는 계절적 변화가 불분명하였고, 탄벌동에서는 고급알칸과 방향족화합물 모두 여름철이 낮고 겨울철이 높았다. 반면, 두 측정소 모두 2형측정소와 같이 저급알칸 농도는 여름철이 낮고 겨울철이 높았다. 탄벌동은 3형 측정소임에도 불구하고 2012년까지는 방향족 화합물 농도는 같은 3형 측정소인 고천동은 물론이고 2형 측정소인 구월동과 소사본동보다 높았다. 그래서 탄벌동에서 관측된 방향족 화합물은 측정소 인근 지역에서 배출된 것으로 사료된다. 탄벌동 측정소는 2016년 10월에 송정동으로 이전하였는데, 이전 후에 방향족 화합물의 농도에 변화가 있는지는 계속적으로

연구할 과제이다.

고천동과 탄벌동 측정소에서 VOC 연변화 추이를 파악하기 위해서, VOC 군별 연평균 농도를 그림 6에 도해하였다. 검증과정에서 2006~2008년과 2014년 고천동 측정 자료를 표 2에 의거하여 배제하였기 때문에, 자료가 부족하여 고천동에서 VOC 군별 연평균 농도의 중장기 추이를 판단할 수 없었다. 탄벌동은 방향족 탄화수소가 큰 폭으로 감소하였으며, 고급알칸, 저급알칸, 알켄은 약간 감소하였다. 앞에서 언급한 바와 같이 탄벌동 측정소의 방향족 탄화수소는 인근지역에서 기인하는 것으로 사료되므로, 탄벌동 주변 지역에 방향족 탄화수소의 배출량이 동기간에 크게 감소한 것으로 추정된다.

수도권에서 1형 혹은 4형 측정소는 강화도 석모리, 양평군 강하면, 포천시 관인면 측정소인데, 그림 7과

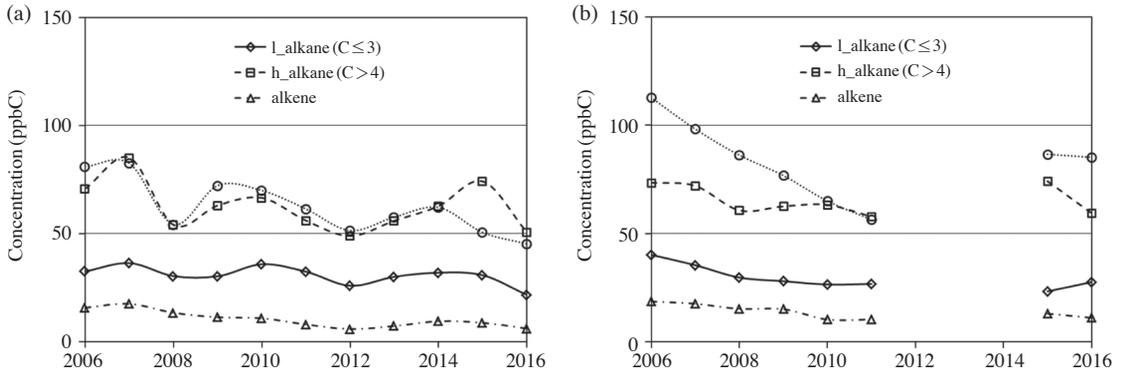


Fig. 4. Annual arithmetic mean VOC concentrations of type 2 Seoul Metropolitan Area PAMS. (a) Kuwol station, (b) Sosabon station.

같이 석모리와 관인면 측정소는 연평균 총 VOC 농도가 40 ppbC 이하였다. 강하면 측정소는 연평균 총 VOC 농도가 30~70 ppbC였는데 변화추이가 석모도 측정소와 유사하여 본 글에서는 생략하였다. Main and O'Brien(2001)는 수동과 자동 GC 간의 비교실험을 수행하고, 총 VOC 농도가 75 ppbC 이하인 경우에 자동 GC의 신뢰도가 낮다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 포천시와 관인면 측정소 자료의 신뢰도는 낮다고 평가하고 연평균농도만을 분석하였다. 그림 7과 같이, 1형과 4형 측정소는 반응성이 높은 고급알칸과 방향족 화합물은 도시지역으로부터 이동하여 오는 중에 반응하여 소멸한다. 따라서 2형과 4형 측정소와 달리 고급알칸 및 방향족 화합물 농도가 저급알칸과 유사하게 낮은 수준으로 관측되었다. 그리고 석모리와 관인면 측정소 모두에서 뚜렷한 증장기추이는 관찰되지 않았다.

3.1.2 부산권

부산권 2형 측정소는 당감동과 대연동 측정소가 있으며, 3형 측정소 장전동 측정소가 있다. 당감동 측정소 주변지역에 교통량이 많았으며, 측정소 형의 다름에도 불구하고 대연동 측정소와 장전동 측정소는 대학캠퍼스 내에 위치하는 등 주변 여건이 유사하다. 그림 8이 보여주는 바와 같이 3개 측정소 모두에서 고급알칸과 방향족 화합물 농도가 높게 나타났으며, 다음으로는 저급알칸과 알켄의 순서로 나타났다. 이는 수도권 2형 측정소와 유사한 거동이다. 저급알칸은 겨울철

이 높고 여름철이 낮은 계절변화를 보였으며, 고급알칸과 방향족 화합물은 뚜렷한 계절변화를 보이지 않았다.

상업지역 주변에 위치한 당감동 측정소에서 VOC 군별 화학종 농도는 수도권의 2형 측정소와 같이 높은 수준으로 관측되었다. 대학캠퍼스에 위치한 대연동과 장전동 측정소는 고급알칸과 방향족 화합물의 농도가 당감동 측정소의 절반 수준으로 나타났다.

그림 9는 부산권 2형 측정소인 당감동 측정소와 3형 측정소인 장전동 측정소에서 관측된 연평균 VOC 군별 농도를 보여준다. 당감동 측정소에서는 고급알칸과 방향족 화합물은 감소추세에 있으나 저급알칸과 알켄류는 정체상태로 평가된다. 장전동 측정소에서는 대상 VOC 4개 군이 모두 2015년까지 감소하다가 2016년에 다소 증가하였다. 본 글에서 그림은 생략하였으나, 대연동 측정소에서 VOC 군별 화학종 농도는 당감동 측정소와 유사하게 감소추세였다.

부산권에 1형 측정소로는 태종대 측정소가 있으며 4형 측정소로는 정관읍 측정소가 있다. 태종대 측정소의 연평균 군별 VOC 화학종농도는 그림 2(b)와 같은데, 이상자료로 간주한 2012~2014년을 제외하면 뚜렷한 추이를 보이지 않고 있으며, 정관읍 측정소는 대상 기간동안 알켄, 저급알칸, 방향족 화합물 모두 약간 감소하였다.

3.1.3 대구권

표 1과 같이 2009년 12월과 2010년 10월에 각각 대

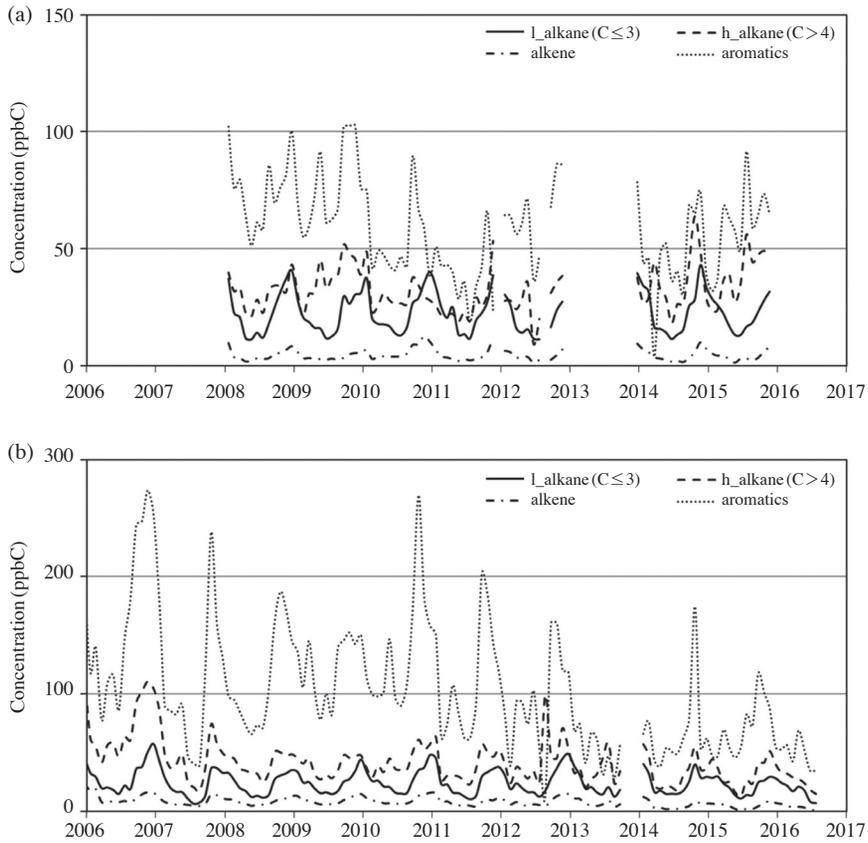


Fig. 5. Monthly arithmetic mean VOC concentration of type 3 Seoul Metropolitan Area PAMS, (a) Gocheon station, (b) Tanbeol station.

구시 산격동과 대명동에 측정소가 설치되었다. 그림 10과 같이, 산격동 측정소는 방향족 화합물의 농도가 가장 높았고, 그 다음으로는 고급알칸, 저급알칸, 알켄 순으로 농도가 높았다. 대명동 측정소는 고급알칸과 방향족 화합물의 농도가 2014년까지 유사하였으며, 저급알칸이 이들보다 농도가 낮았고 알켄이 가장 농도가 낮았다. 이러한 산격동과 대명동 측정소의 VOC 화학종 균의 거동과 농도 수준은 부산권과 유사하였다. 산격동과 대명동 측정소에서 VOC 화학종균의 월변화는 부산권과 유사하여 본 글에서는 생략하였다.

산격동 측정소에서는 방향족 화합물, 고급알칸, 저급알칸, 알켄이 모두 감소추세였으며 대명동 측정소는 2014년까지는 방향족 화합물은 감소추세였고 고급알칸은 증가추세였으며, 2014년 이후부터는 모든 화학종균이 감소추세였다.

3.1.4 여수광양권

여수광양권에서는 여수국가산업단지에 위치한 2형 측정소인 중흥동 측정소와 광양항 배후에 위치한 3형 측정소인 골약동 측정소가 있다. 그리고 2012년 2월에 광양시에서 약 15 km 동쪽에 위치한 경남 하동군 하동읍 측정소가 설치되었다. 하동읍 측정소는 1/4형 측정소로 연평균농도가 75 ppbC 이하로 낮아서 측정의 정확도가 낮으며 측정기간이 5년에 불과하여 추이 검토를 하지 않았다.

그림 11과 같이, 중흥동 측정소에서는 알켄의 농도가 저급알칸과 방향족 화합물의 연평균농도보다 높게 나타나고, 저급알칸은 계절적 변화가 적은 반면 고급알칸, 알켄, 방향족 화합물은 여름철에 농도가 높은 동지하고의 계절적 변화를 하는 등 수도권과 부산권의 2형 및 3형 측정소와 크게 달랐다.

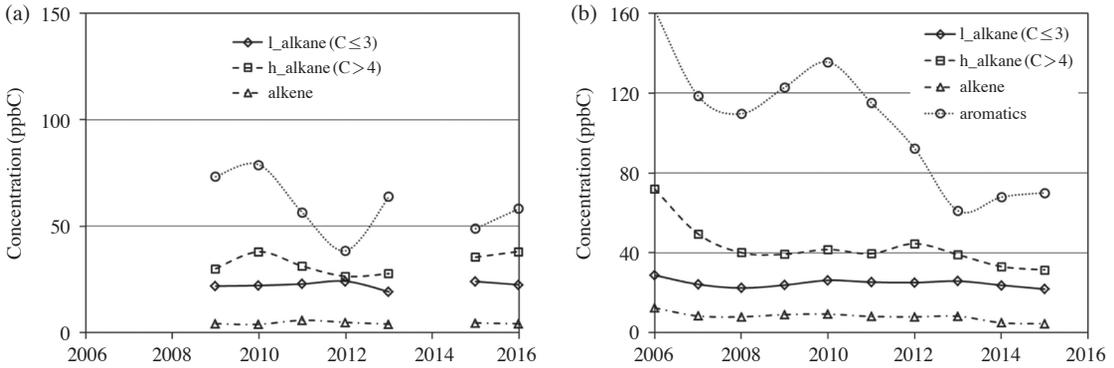


Fig. 6. Annual arithmetic mean VOC concentrations of type 3 Seoul Metropolitan Area PAMS. (a) Gocheon station, (b) Tanbeol station.

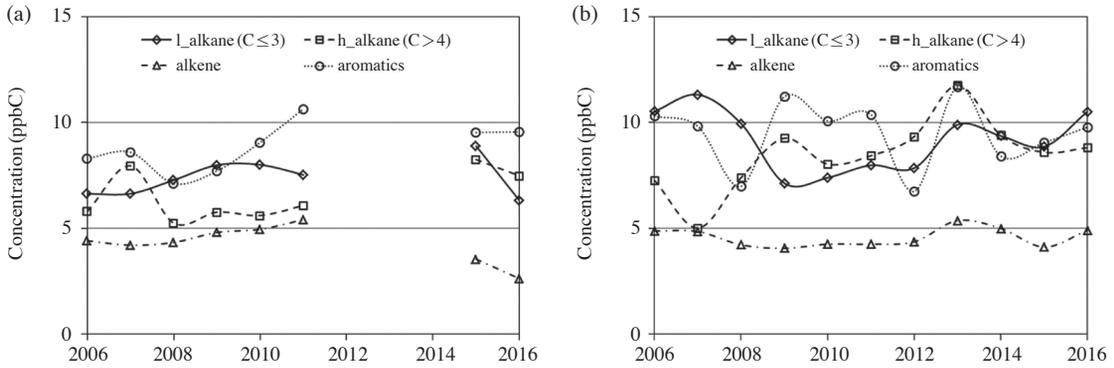


Fig. 7. Annual arithmetic mean VOC concentrations of type 1/4 Seoul Metropolitan Area PAMS. (a) Seogmo station, (b) Gwanin station.

2012년까지는 고급알칸이 알켄 혹은 방향족 화합물과 유사한 농도 수준이었는데, 2013년부터는 고급알칸의 농도가 다른 군보다 크게 높게 나타났다. 중흥동 측정소에서 관찰된 VOC 화학종 분포는 우리나라는 물론 미국, 유럽 등과 크게 다르므로 표 2의 보편적 상호관계를 적용하여 이상자료를 제거하지 않았다. 따라서 2013년을 기점으로 한 우세 VOC 군의 변화가 실제현상인지는 확실하지 않다.

골약동 측정소는 중흥동 측정소의 북쪽으로 약 8 km 지점에 위치하여 있으며 주변에는 광양항이 있다. 이렇게 중흥동 측정소의 근거리에는 있음에도 불구하고, 골약동 측정소는 중흥동 측정소와 달리 수도권 3형 측정소와 유사하게 방향족 탄화수소, 고급알칸, 저급알칸, 알켄 등의 순으로 VOC 군별 농도가 관찰되었다.

이는 여수 산업단지의 영향은 중흥동 등 인근지역으로 국한됨을 의미한다.

그림 12와 같이 중흥동 측정소에서 고급알칸은 증가 추세이며, 알켄은 감소추세이다. 방향족 화합물과 저급알칸은 추세가 뚜렷하지 않았다. 골약동 측정소에서 방향족 화합물과 알켄은 감소추세이며, 고급알칸과 저급알칸은 각각 2014년과 2013년까지 감소하다가 다시 증가하였다.

3.2 지역별 VOCs의 오존생성기여도

VOC는 화학종별로 광화학 반응속도와 반응생성물이 다르므로 오존생성기여도가 다르다. VOC 화학종별 오존생성기여도는 MIR (Maximum Incremental Reactivity), POCP (Photo-chemical ozone creation poten-

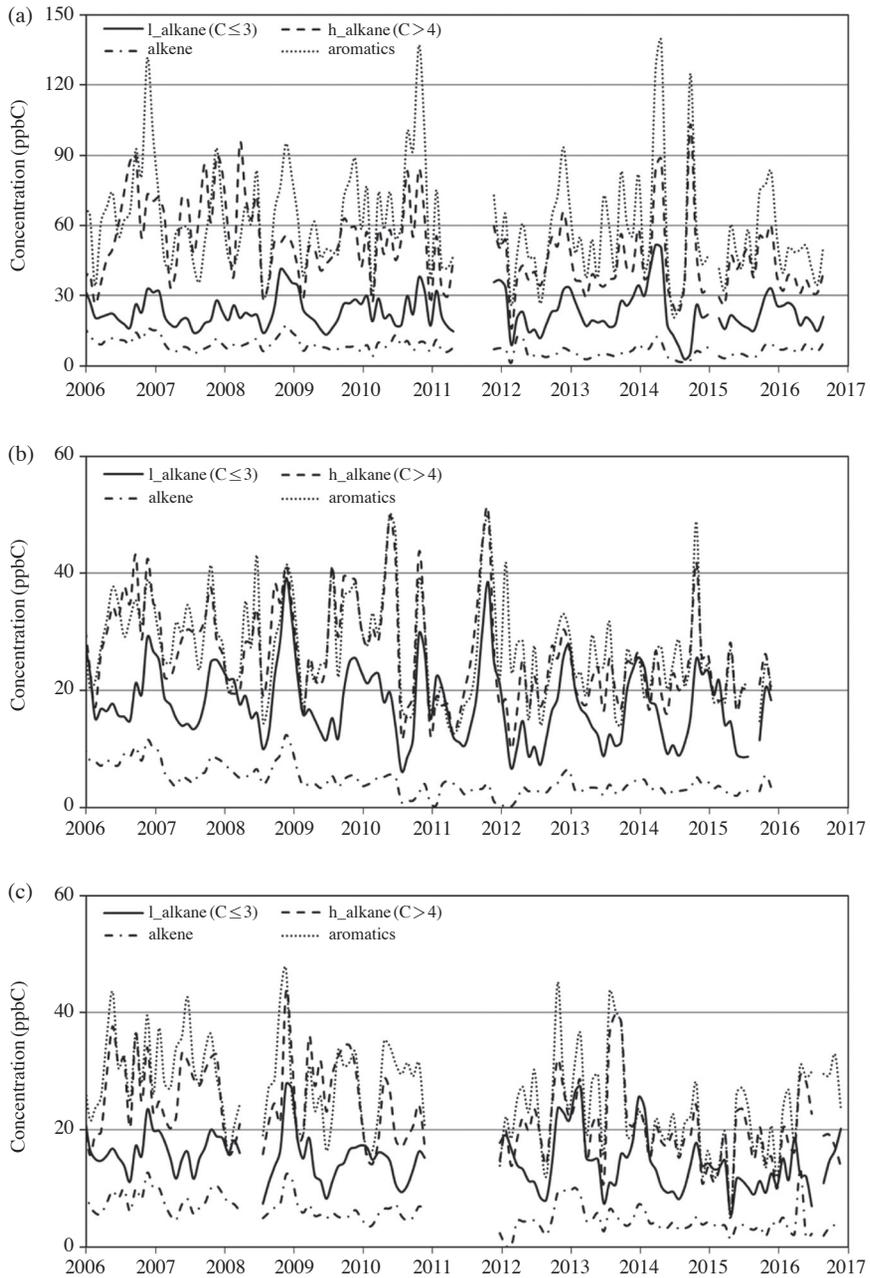


Fig. 8. Monthly arithmetic mean VOC concentration of type 2 and 3 Busan Metropolitan Area PAMS, (a) Danggam station, (b) Daeyon station, (c) Jangjeon station.

tial), RIR (Relative Incremental Reactivity) 등을 이용하여 산출할 수 있다. MIR은 VOC 화학종 단위 무게당 1시간 동안 생성할 수 있는 최대 오존량이며 (Carter *et*

al., 1995), POCP는 유럽에서 VOC 화학종 단위 무게당 4~6일 동안 생성한 오존량이다 (Derwent, 1996). RIR은 우리나라 수도권에서 VOC 화학종 단위 무게당

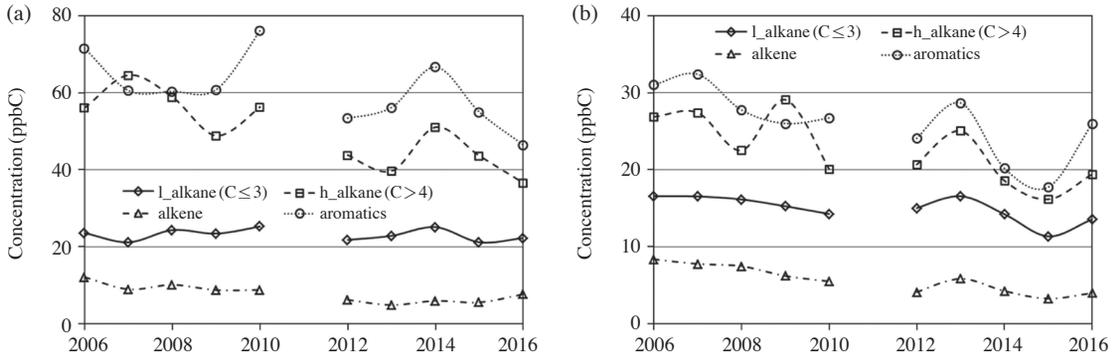


Fig. 9. Annual arithmetic mean VOC concentrations of type 2 and 3 Busan Metropolitan Area PAMS, (a) Danggam station, (b) Jangjeon station.

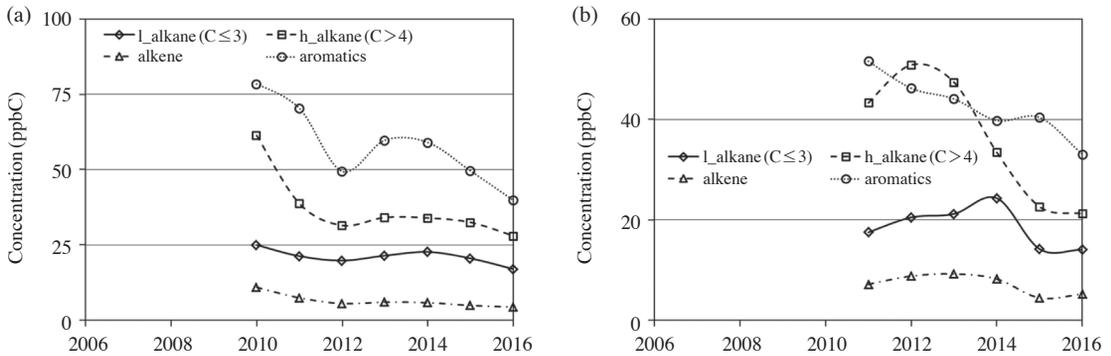


Fig. 10. Annual arithmetic mean VOC concentrations of type 2 and 3 DaeGu Area PAMS, (a) Sangyeog station, (b) Daemyung station.

5시간 동안 생성한 오존량(Lee *et al.*, 2007)인데, 여기서 반응시간 5시간은 수도권에서 평균 공기정어리 이동시간으로부터 산출되었다.

POCP는 4~6일 즉, 장시간 동안 오존생성량이고, MIR과 RIR은 1시간과 5시간 즉, 단시간 동안 오존생성량이다. 표 3은 Lee *et al.*(2007)의 연구에서 발췌하였는데, 반응성이 낮은 propane, benzene, toluene 등은 반응시간이 긴 POCP가 MIR과 RIR에 비해서 각각 약 2.5배, 약 4배, 약 2배 크다. 그러나 반응성이 높은 isoprene과 m,p-Xylene 등은 POCP가 MIR 및 RIR과 유사하다.

RIR은 수도권에 한해서 산정된 것이고 NO_x 자료를 요구하는 등의 문제가 있다. 그래서 RIR처럼 단기간을 대상으로 하며 RIR과 값과 유사한 MIR을 사용하여

VOC 화학종당 오존생성기여도를 산출하였다. 그리고 국내 오존생성 시와 반응시간과 반응조건은 다르지만 대기환경연보 등 국내에서 널리 사용되는 POCP에 의한 오존생성기여도를 추가 산정하였다.

그림 13은 본 연구대상기간인 2006년부터 2016년까지 유효측정자료의 평균치를 다음 식에 적용하여 총 MIR과 POCP를 산출하여 각 측정소별로 나타낸 것이다.

$$\text{총 MIR} = \sum_{i=1}^{i=56} \text{MIR}_i \times C_{\text{avg},i} \quad (1)$$

$$\text{총 POCP} = \sum_{i=1}^{i=56} \text{POCP}_i \times C_{\text{avg},i} \quad (2)$$

여기서 “i”는 화학종을 의미하며, 농도의 단위는 mg/m³를 사용하였고, MIR은 POCP와 같이 ethylene의 값

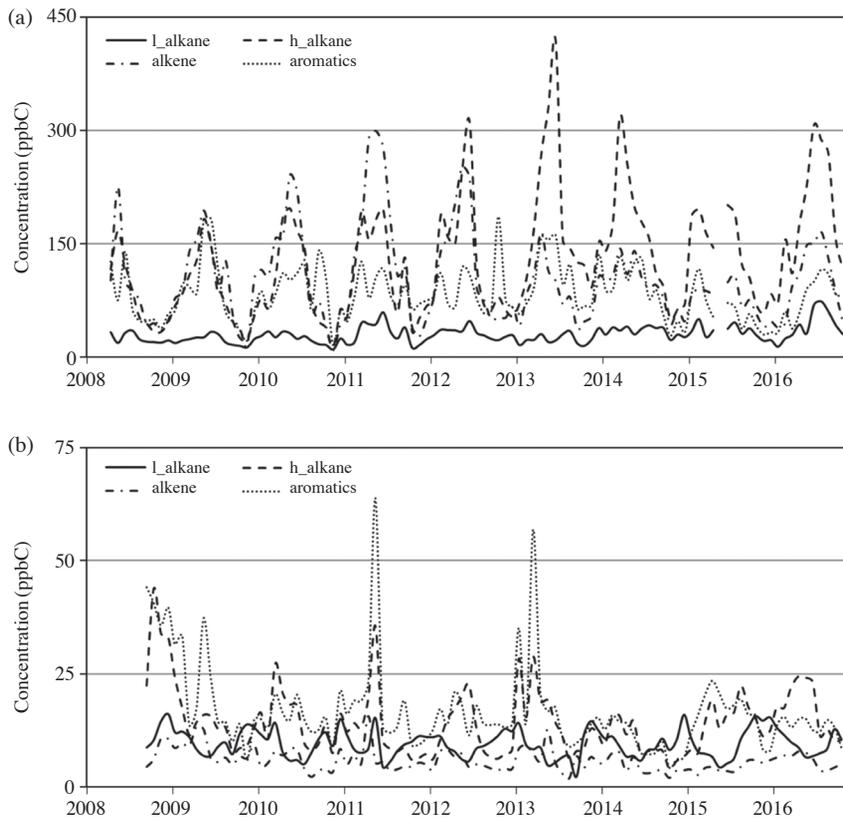


Fig. 11. Monthly arithmetic mean VOC concentration of type 2 and 3 Yeosu, KwangYang Area PAMS, (a) Joongheung station, (b) Golyag station.

을 100으로 정하여 환산한 값을 사용하였다.

그림 13과 같이, 측정소에 따른 크고 작음은 유사하였지만, 수치로는 총 POCP가 총 MIR보다 크게 나타났다. 이는 POCP는 반응성이 낮은 VOC 화학종에 MIR보다 높은 값을 부여하였기 때문이다.

수도권은 2형 측정소인 구월동과 소사본동 측정소와 3형 측정소인 탄벌동에서 총 POCP와 총 MIR이 높게 산출되었으며, 1형/4형 측정소인 석모도, 강하면, 관인면에서 총 POCP와 총 MIR이 낮게 산출되었다. 부산과 대구의 2형과 3형 측정소는 수도권보다 총 POCP와 총 MIR이 낮았다. 다만, 정관읍 측정소는 4형 측정소임에도 불구하고 VOC 농도가 높아서 2형 측정소인 대연동과 3형 측정소인 장전동 측정소와 총 POCP와 총 MIR이 유사하였다. 여수 산업단지에 위치한 중흥동 측정소의 총 POCP와 총 MIR은 수도권 측정소의

약 2배에 달하였으며 인근 골약동 측정소와 하동 측정소의 8~9배에 달하였다. 이는 그림 11과 같이 중흥동 측정소에 광화학반응성이 높은 알켄 농도가 높았기 때문이다. 알켄은 큰 광화학 반응성으로 인해 이동성이 약하여 인근지역인 골약동과 하동읍에 미치는 영향이 적고 따라서 골약동과 하동읍에 총 POCP와 총 MIR이 작게 나타난 것으로 사료된다.

표 4는 수도권에서 오존생성기여도가 큰 상위 5개 화학종을 보여주고 있는데, 농도가 높으면서 POCP와 MIR 값이 큰 방향족 화합물, POCP와 MIR 값은 낮지만 농도가 높은 n-butane, 농도는 낮지만 POCP와 MIR 값이 큰 알켄의 오존생성기여도가 크게 나타났다. 구체적으로는 toluene이 POCP와 MIR이 모두 가장 큰 것으로 나타났고, 1형과 1/4형 측정소인 석모도와 관인면을 제외하면 toluene 다음으로는 m,p-xylene이 크게

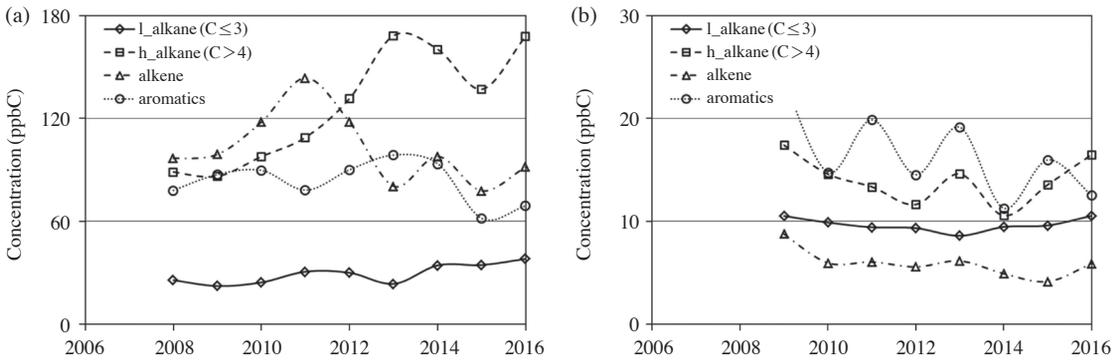


Fig. 12. Annual arithmetic mean VOC concentrations of type 2 and 3 Yeosu, Gwangyang PAMS, (a) Joongheung station, (b) Golyag station.

Table 3. Comparison of POCP with MIR and RIR for selected VOC species.

	POCP	MIR [#]	RIR		POCP	MIR	RIR
Propane	17.6	6.7	7.2	Propylene	112.3	125.0	84.9*
n-Butane	35.2	13.8	13.7	1-Butene	107.9	120.8	75.6*
Benzene	21.8	5.6	4.0	Isoprene	109.2	120.8	101.5*
Toluene	63.7	36.7	33.3	m,p-Xylene	106.0	97.9	123.8
Ethylbenzene	73.0	35.8	—	o-Xylene	105.3	87.5	—

[#]Normalized value by setting the MIR of ethylene 100.

*RIR is a function of VOC/NO_x for these species, and therefore calculated by setting VOC/NO_x to be 0.8, a typical value in the Ozone episodes in Seoul Metropolitan Area.

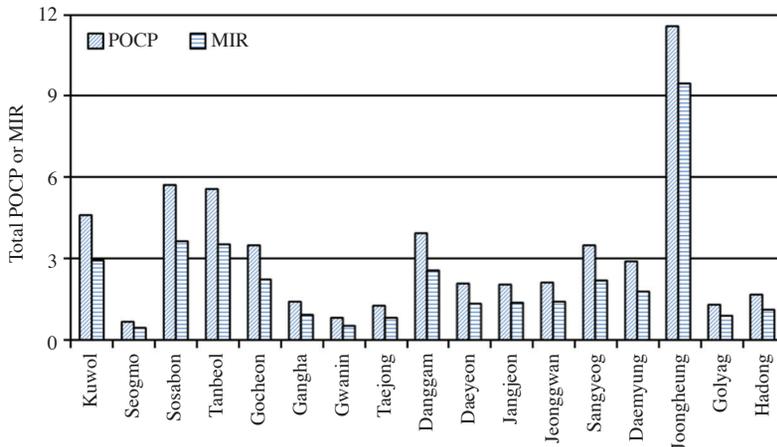


Fig. 13. Total POCP and MIR calculated by using averaged VOC species concentrations at the photochemical assessment stations.

나타났다. 석모도와 관인면에서는 농업활동으로 배출되는 ethylene의 농도가 높아서, toluene 다음으로 ethylene의 기여도가 높게 나타났다. 그러나, 석모도와 관

인면은 VOC 농도 수준이 낮으므로 오존생성기여도의 의미는 크지 않다고 사료된다.

앞에서 언급한 바와 같이 toluene은 POCP가 MIR보

Table 4. The top five VOC species ranked by POCP and MIR in the Seoul Metropolitan Area.

Kuwol	POCP	Toluene (26%)	m,p-Xylene (12%)	n-Butane (7%)	Ethylene (6%)	Ethylbenzene (5%)
	MIR	Toluene (23%)	m,p-Xylene (17%)	Ethylene (9%)	o-Xylene (5%)	Propylene (5%)
Seogmo	POCP	Toluene (27%)	Ethylene (13%)	Isoprene (7%)	m,p-Xylene (6%)	n-Butane (5%)
	MIR	Toluene (24%)	Ethylene (20%)	Isoprene (11%)	m,p-Xylene (8%)	Propylene (5%)
Sosabon	POCP	Toluene (33%)	m,p-Xylene (10%)	n-Butane (6%)	Ethylbenzene (5%)	Ethylene (5%)
	MIR	Toluene (30%)	m,p-Xylene (14%)	Ethylene (8%)	1,2,4-TMB (6%)	o-Xylene (4%)
Tanbeol	POCP	Toluene (51%)	m,p-Xylene (9%)	Ethylbenzene (6%)	n-Butane (4%)	Propane (3%)
	MIR	Toluene (46%)	m,p-Xylene (13%)	Ethylene (5%)	Ethylbenzene (4%)	o-Xylene (4%)
Gocheon	POCP	Toluene (32%)	m,p-Xylene (16%)	Ethylbenzene (7%)	o-Xylene (5%)	n-Butane (5%)
	MIR	Toluene (28%)	m,p-Xylene (23%)	o-Xylene (7%)	Ethylene (6%)	Ethylbenzene (5%)
Gangha	POCP	Toluene (29%)	m,p-Xylene (9%)	Ethylene (7%)	Propane (6%)	Ethylbenzene (6%)
	MIR	Toluene (25%)	m,p-Xylene (13%)	Ethylene (11%)	Propylene (7%)	Ethylbenzene (4%)
Gwanin	POCP	Toluene (21%)	Ethylene (11%)	Isoprene (9%)	Propane (6%)	Propylene (6%)
	MIR	Toluene (18%)	Ethylene (17%)	Isoprene (14%)	Propylene (10%)	m,p-Xylene (6%)

*The number in the parenthesis denotes a percentage contribution

다 1.73배 크므로, POCP를 사용하면 toluene의 기여도가 MIR을 사용하였을 경우보다 크게 나타난다. 즉, 구월동에서 toluene의 기여도는 POCP를 사용하면 26%이고, MIR을 사용하면 23%이다. 그리고 POCP를 사용하면 안정된 화학종인 n-butane, propane, ethylbenzene의 순위가 높게 나타나고, MIR을 사용하면 반응성이 높은 ethylene, o-xylene 등의 순위가 높게 나타났다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 안정된 화학종은 POCP가 MIR보다 커서 POCP를 사용하면 상대적 기여도 크게 나타나기 때문이다.

표 5와 같이, 수도권지역과 유사하게 부산시 모든 측정소에서 toluene의 POCP가 가장 높았으나 기여도 2위인 m,p-xylene과 격차는 현저히 감소하였다. MIR로 평가하면 태종대, 대연동, 장전동 등 부산시 5개 광화

학 오염물질 측정소 중 3개에서 m,p-xylene의 기여도가 toluene보다 높게 나타났다. 이는 부산에서는 수도권보다 toluene 대비 m,p-xylene 농도가 높았기 때문이다. 그리고 수도권과 유사하게, POCP를 사용하였을 경우에 propane, n-butane, ethylbenzene 등 안정된 화학종의 순위가 높았으며, MIR을 사용하였을 경우에 ethylene, o-xylene, propylene 등 반응성이 높은 화학종의 순위가 높았다.

수도권과 유사하게, 대구권에서는 POCP와 MIR을 사용한 경우 모두에서 toluene의 오존생성기여도가 가장 높게 나타났다. 그 다음으로 오존생성기여도가 높은 VOC는 m,p-xylene였으나 toluene보다 POCP와 MIR 값이 크게 작았다. 오존생성기여도가 3위인 화학종은 POCP를 사용한 경우는 n-butane이었으며 MIR

Table 5. The top five VOC species ranked by POCP and MIR in Busan and Daegu.

Taejong	POCP	Toluene (17%)	m,p-Xylene (15%)	Ethylene (7%)	Propane (7%)	Ethylbenzene (6%)
	MIR	m,p-Xylene (21%)	Toluene (15%)	Ethylene (11%)	Propylene (7%)	o-Xylene (6%)
Danggam	POCP	Toluene (33%)	m,p-Xylene (12%)	Ethylbenzene (6%)	n-Butane (5%)	Propane (4%)
	MIR	Toluene (29%)	m,p-Xylene (17%)	Ethylene (6%)	o-Xylene (5%)	Ethylbenzene (4%)
Daeyeon	POCP	Toluene (21%)	m,p-Xylene (15%)	n-Butane (7%)	Ethylbenzene (6%)	Propane (6%)
	MIR	m,p-Xylene (22%)	Toluene (18%)	Ethylene (7%)	Propylene (6%)	o-Xylene (6%)
Jangjeon	POCP	Toluene (22%)	m,p-Xylene (15%)	Ethylbenzene (6%)	Ethylene (6%)	n-Butane (5%)
	MIR	m,p-Xylene (21%)	Toluene (19%)	Ethylene (8%)	o-Xylene (6%)	Propylene (6%)
Jeongwan	POCP	Toluene (30%)	m,p-Xylene (16%)	Ethylbenzene (6%)	o-Xylene (6%)	Ethylene (5%)
	MIR	Toluene (25%)	m,p-Xylene (23%)	o-Xylene (7%)	Ethylene (7%)	Propylene (5%)
Sangyeog	POCP	Toluene (38%)	m,p-Xylene (9%)	n-Butane (5%)	Ethylene (5%)	Ethylbenzene (4%)
	MIR	Toluene (35%)	m,p-Xylene (14%)	Ethylene (8%)	Propylene (5%)	1,2,4-TMB (4%)
Daeyung	POCP	Toluene (36%)	m,p-Xylene (9%)	n-Butane (8%)	Propane (5%)	Ethylene (5%)
	MIR	Toluene (33%)	m,p-Xylene (13%)	Ethylene (7%)	Propylene (6%)	n-Butane (5%)

*The number in the parenthesis denotes a percentage contribution

을 사용한 경우는 ethylene이었다. 오존생성기여도가 4 위인 화학종은 POCP를 사용한 경우는 산격동이 ethylene, 대명동이 propane이었으며, MIR를 사용한 경우는 propylene이었다. 이렇게 오존생성기여도가 3~5위인 화학종에서 반응성에 따라서 POCP와 MIR의 순위가 다르게 나타나는 이유는 앞에 설명한 바와 같이 안정된 화학종은 POCP가 MIR보다 커서 POCP를 사용하면 상대적 기여도 크게 나타나기 때문이다.

표 6은 여수국가산업단지에 위치한 중흥동에서는 반응성이 높은 ethylene이 MIR은 물론 POCP도 가장 높았으며 그 다음이 propylene이었다. 타 지역에서 오존생성기여도가 가장 높았던 toluene은 POCP가 3위였으며 MIR이 4위로 크게 순위가 낮았다. 골약동에서는 toluene의 POCP 순위가 1위였으나 비율은 13%로 낮

았고 toluene의 MIR 순위는 4위에 불과하였다. 하동에서는 ethylene이 POCP와 MIR 모두 가장 값이 높았고 그 다음이 toluene으로 나타났다. 따라서 중흥동에서 농도가 높았던 알켄의 높은 반응성 때문에 이동성이 낮아서 인근지역에 총 POCP와 총 MIR을 크게 높이지는 못하지만, 오존생성기여도가 높은 화학종의 분포에는 영향을 준다고 평가된다.

4. 지역별 VOC 배출 특성

VOC는 배출원에 따라서 화학종 구성이 다르므로 대기 중 VOC 조성을 분석하면 주요 배출원을 추정할 수 있다. 수용원 모형을 사용하여 주요 배출원을 파악

Table 6. The top five VOC species ranked by POCP and MIR in Busan and Daegu City in Yeosu, Kwangyang, Hadong.

Joongheung	POCP	Ethylene (25%)	Propylene (15%)	Toluene (8%)	1-Butene (7%)	n-Hexane (6%)
	MIR	Ethylene (31%)	Propylene (20%)	1-Butene (9%)	Toluene (6%)	Isopropyl-benzene (4%)
Golyag	POCP	Toluene (13%)	Ethylene (12%)	m,p-Xylene (11%)	Propylene (7%)	Ethylbenzene (5%)
	MIR	Ethylene (17%)	m,p-Xylene (14%)	Propylene (11%)	Toluene (10%)	1,2,3-TMB (6%)
Hadong	POCP	Ethylene (15%)	Toluene (13%)	Propane (7%)	m,p-Xylene (6%)	1-Hexene (6%)
	MIR	Ethylene (22%)	Toluene (11%)	Propylene (9%)	m,p-Xylene (9%)	1-Hexene (6%)

*The number in the parenthesis denotes a percentage contribution

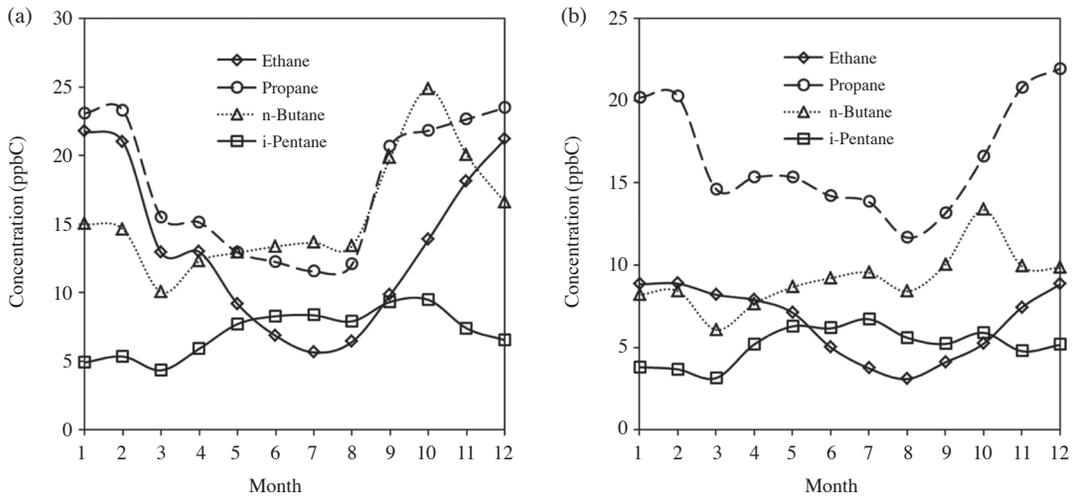


Fig. 14. The monthly variation of major alkane species at two type 2 PAMS. (a) Kuwol station (b) Danggam station.

할 수 있다(US EPA, 2014). NIER (2006)과 Han *et al.* (2006)은 광화학오염물질 측정망 자료를 수용원 모형에 적용하여 수도권에서 주요 VOC 배출원 파악을 시도하였다. 그러나 수용원 모형이 기초하는 질량보전법칙을 충족하기에는 VOC의 광화학반응 소멸속도가 크다는 문제점이 있다. 본 연구에서는 VOC 배출특성을 정량적으로 파악한다기보다는 주요 VOC 화학종의 계절변화 특성과 주요 화학종 간 상관성을 검토하여 VOC 배출특성을 정성적으로 파악하였다.

그림 14와 같이 광화학오염물질 2형 측정소인 인천시 구월동 측정소와 부산시 당감동 측정소에서 ethane

과 propane의 농도는 겨울철에 높고 여름철에 낮다. 따라서 난방에 사용되는 도시가스과 프로판가스가 주 배출원으로 추정된다. 참고로 도시가스의 주성분은 methane이지만, 약 9%의 ethane과 약 1%의 propane을 함유하고 있다. 그리고 프로판가스는 propane이 주성분이다(Kim *et al.*, 2017).

Ethane과 propane 간의 상관계수는 구월동이 0.63, 당감동이 0.58로 높아서, ethane과 propane의 배출특성이 같다고 추정된다. 그림 14의 구월동 측정소와 유사하게, 수도권 2형과 3형 측정소에서는 겨울철에 propane의 월평균 농도가 ethane보다 약간 높았으며, 시간

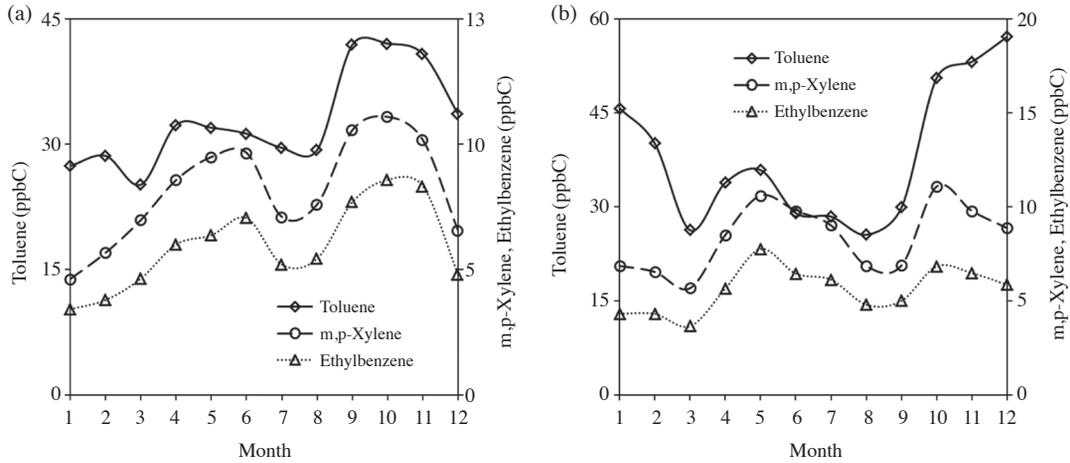


Fig. 15. The monthly variation of major aromatic species at two type 2 PAMS. (a) Kuwol station, (b) Danggam station.

평균농도는 ethane이 propane보다 높은 경우도 다수 발견되었다. 이는 propane의 농도가 월등히 높은 미국과는 크게 다른 결과인데, 이러한 현상이 자동 GC의 부정확도에서 기인하는 것인지 우리나라 특성인지는 불명확하다.

그림 14의 당감동 측정소와 유사하게, 부산권과 2형과 3형 측정소에서는 수도권 측정소보다 propane이 ethane보다 크게 높았다. 이는 부산권에 도시가스 보급률이 서울보다 2006년에는 30%, 2016년에는 10% 낮았기 때문으로 사료된다. 고급알칸과 방향족 화합물에서 화학종 구성은 수도권과 유사하였다. 대구권에서도 propane이 ethane보다 크게 높게 나타났다.

n-Butane은 가을철이 다른 계절보다 약간 높게 나타나는데, 이는 난방이 n-butane의 주배출원이 아님을 의미한다. n-Butane의 유력한 배출원으로는 차량용 LPG가 있다. 차량용 LPG는 n-butane과 propane를 혼합하여 제조하는데, 「액화석유가스의 품질기준과 검사방법·검사수수료 및 검사 소요경비 지원방법 등에 관한 고시」를 따라서 n-butane의 혼합률은 여름철에는 85% 이상으로 하고, 겨울철에는 액화를 방지하기 위해서 n-butane의 혼합률을 60~70%로 낮춘다. 이러한 차량용 LPG의 조성변화로 인하여 광화학반응속도가 빠르고 대기혼합이 활발한 여름에도 n-butane 농도가 크게 감소하지 않은 것으로 사료된다.

Iso-pentane은 2,2,4 trimethyl pentane과 함께 휘발유

의 표시종(marker species)로 알려져 있다(Main and Roberts, 2001). 그러나 구월동과 당감동 측정소를 포함한 우리나라 2형 및 3형 광화학오염물질 측정소에서 Iso-pentane과 2,2,4 trimethyl pentane의 농도는 미국보다 크게 낮게 나타났다. Iso-pentane은 여름철에 농도가 높게 나타났는데, 여름철은 광화학반응에 의한 소멸과 대기혼합이 활발한 계절이라는 점에서 여름철에 배출량이 크게 증가하는 증발배출의 기여도가 크다고 추정된다.

우리나라에서 방향족 탄화수소의 주된 화학종은 toluene인데, 그림 15와 같이 m,p-xylene과 ethylbenzene보다 3~5배 많게 검출된다. 구월동에서는 toluene, m,p-xylene, ethylene이 모두 여름철과 겨울철에 농도가 낮으며 봄철과 가을철에 농도가 높은 경향을 보였다. 그리고 toluene과 m,p-xylene의 상관계수(R^2)는 0.5로 나타나서 서로 상관성이 있음을 알 수 있었다. Toluene과 m,p-xylene을 모두 배출하는 배출원은 자동차와 용제사용이 있는데, 자동차 배가스에서 m,p-xylene 대비 toluene의 농도가 구월동 대기 관측치보다 크게 낮다. 따라서, 용제사용이 구월동 toluene의 주배출원으로 추정된다. 이와 달리 당감동 측정소에서 toluene은 그림 15와 같이 가을철과 겨울철에 높고 봄과 여름철이 낮으며, toluene과 m,p-xylene의 상관계수는 0.3으로 낮게 나타났다. 광화학오염물질 측정소가 운영되기 시작한 2000년 중반에 toluene은 구월동 측정

Table 7. The top eight VOC species ranked by ppbC concentration at Joongheung station compared with those at Kuwol station.

Joong-heung	Ethylene 50.7	Cyclo- hexane 31.3	Toluene 27.2	Propylene 26.7	n-Hexane 26.2	I-propyl- benzene 20.6	Propane 19.0	1-Butene 12.9
Kuwol	Toluene 33.0	Propane 17.6	n-Butane 15.6	Ethane 12.9	m,p- Xylene 8.3	i-Butane 8.3	i-Pentane 7.2	Ethyl- benzene 6.1

*The number in the parenthesis denotes concentration in ppbC

소와 같이 봄가을철에 농도가 높았으나 2010년 들어서 구월동을 제외한 대부분의 2,3형 측정소가 당감동 측정소와 같이 겨울철에 농도가 높은 거동을 보여주고 있다. 그러나 이렇게 겨울철 toluene 농도가 증가하는 원인은 아직은 확실하지 않다.

우리나라 광화학 오염물질 2형과 3형 측정소는 주로 인구밀도가 높은 대도시지역에 위치하여 있는데 반하여 중흥동 측정소는 여수국가산업단지에 위치하여 있어서 주요 VOC 화학종이 다른 측정소와 크게 다르다. 표 7과 같이, 구월동 측정소에서는 toluene, m,p-xylene, ethylbenzene 등 방향족화합물 3종과 C2-C5 alkane 5종이 ppbC 크기 농도 상위순위를 점하였다. 중흥동 측정소에서는 화학공정 중간생성물이고 반응성이 높은 C2-C4 알케인 농도 상위순위를 차지하였다. 그리고 석유 화학제품의 원료인 cyclohexane이 두 번째로 농도가 높았으며, 원유 및 정제유에서 발견되는 iso-propylbenzene도 높은 농도로 검출되었다. 따라서 중흥동 측정소는 인근 석유화학공장으로부터 배출된 VOC에 직접적 영향을 받는다고 사료된다. 중흥동 측정소 인근에 위치한 골약동 측정소와 하동 측정소에서는 이러한 화학종이 낮은 농도로 검출되었다. 이는 여수산업단지에서 배출된 VOC의 대부분은 반응성이 높아서 타 지역으로 이동하기 전에 소멸되기 때문이다.

5. 결 론

도시지역 대기 중 오존을 저감하는 가장 효과적인 방법 중의 하나가 VOC 배출량 저감이다. 광화학오염물질 측정소는 56개 오존전구 VOC를 실시간으로 측정하여 오존 저감에 가장 효율적인 VOC 배출량 저감안의 도출에 도움을 준다. 우리나라는 2001년 말부터 수도권을 시작으로 광화학오염물질 측정소를 설치하여

운영하고 있는데, 본 연구에서는 수도권, 부산권, 대구권, 여수광양권에서 VOC의 시공간 분포특성, 장기추이, 오존생성 특성을 조사하였다.

우리나라 광화학평가 측정소는 자동 GC를 사용하여 실시간 VOC 농도 측정을 하고 있다. 그러나 자동 GC는 신뢰도가 낮기 때문에 주기적 검량은 물론이고 보편적 상호관계를 이용한 자료의 이상성 평가, 동일 지점 측정기간 비교와 TVOC를 이용한 VOC 정확도 검증 등을 수행하여야 한다. 본 연구에서는 우리나라에 적합한 보편적 상호관계를 도출하고 이를 이용해서 이상자료를 제거하였다. 그러나 보편적 상호관계는 절대적으로 만족시켜야 하는 조건이 아니며 보편적 상호관계의 만족이 자료의 정확도를 보장하지 않는다는 점에서 향후보다 나은 정도관리 방법의 개발과 적용이 요망된다.

수도권, 부산권, 대구권에서 2형과 3형 측정소에는 방향족 화합물과 고급알칸이 주요 VOC로 파악되었으며, 고급알칸에서는 n-butane, 방향족 화합물에서는 toluene이 우세 화학종이었다. 일부 예외는 있으나 대체적으로 2형과 3형 측정소에서는 VOC는 감소추세였다. 1형/4형 측정소에서 VOC 총농도는 75 ppbC 이하로 낮게 검출되어 VOC의 증장거리 이동에 영향은 미미하다고 평가된다. 그리고 저농도로 인하여 1형/4형 측정소는 1시간 간격 측정의 정확도가 낮으므로 3시간 간격 측정 혹은 수동 GC를 이용한 측정이 요망된다.

오존생성기여도가 높은 VOC 화학종은 수도권과 대구권에서는 toluene으로 평가되며 다음으로는 m,p-xylene으로 나타났다. 그러나 toluene의 기여도가 약 50% 혹은 그 이상으로 크게 나타난 측정소는 경기도 광주시 탄벌동 측정소 1개소에 불과하였다. 그 외 측정소에서는 toluene의 기여도가 약 33% 혹은 그 이하였다. 더욱이 부산권에서는 toluene의 기여도가 수도권과

대구권보다 낮았다. 따라서 오존생성 저감을 위해서는 toluene의 배출량을 줄이는 것은 물론이고, 지역에서 오존생성기여도가 높은 타 VOC 화학종 배출량을 저감하여야 한다. 이를 위해서 미국과 유럽에서 개발한 오존생성잠재력척도인 MIR과 POCP보다는 한국의 광화학반응 특성을 고려한 RIR 등의 인자를 발전시켜 사용할 것이 바람직하다. 그리고 향후에는 광화학오염물질 측정소의 측정항목을 2차 유기에어로졸(SOA, Secondary Organic Aerosol)을 생성하는 VOC 화학종으로 확대하고 국내에 적합한 화학종별 2차 유기에어로졸 생성잠재력척도를 개발하여 2차 유기에어로졸 생성에 기여도가 높은 VOC 화학종을 도출하는 것이 추천된다.

감사의 글

본 논문은 정부(환경부)의 재원으로 국립환경과학원 ‘권역별 배출원, 기상, 지형을 고려한 대기질 특성 심층 분석 연구’ 사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

References

- Calvert, J.G. (1976) Hydrocarbon involvement in photochemical smog formation in Los-Angeles Atmosphere, *Environmental Science & Technology*, 10(3), 256-262.
- Carter, W.P.L., Pierce, J.A., Luo, D., Malkina, I.L. (1995) Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds, *Atmospheric Environment*, 29, 2499-2511.
- Cho, J.C., Park, Y.H., Lee, B.M., Lee, J.P., Choi, K.S., Moon, K.J., Ahn, S.H., Oh, S.H. (2010) QA/QC for PAMS Station, Proceeding of 51th meeting of Korean Society for Atmospheric Environment in 2010, 241-241.
- Derwent, R.G. (1996) Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions, *Atmospheric Environment*, 30, 181-199.
- European Environment Agency (EEA) (1998) Tropospheric Ozone in EU-The consolidated report, <https://www.eea.europa.eu/publications/TOP08-98>, (accessed on Dec. 18, 2017).
- Han, J.H., Kim, H.Y., Lee, M.H., Kim, S.Y., Kim, S.W. (2013) Photochemical Air Pollution of Seoul in the Last Three Decades, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29(4), 390-406. (in Korean with English abstract)
- Han, J.S., Moon, K.J., Kim, R.H., Shin, S.A., Hong, Y.D., Jung, I.R. (2006) Preliminary Source Apportionment of Ambient VOCs Measured in Seoul Metropolitan Area by Positive Matrix Factorization, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 22(1), 85-97. (in Korean with English abstract)
- Hough, A.M., Derwent, R.G. (1990) Changes in the global concentration of tropospheric ozone due to human activities, *Nature*, 344, 645-648.
- Hwang, S.M., Shin, D.S., Lee, B.M., Kim, H.H., Cho, H.G., Moon, G.J., Jeong, S.H. (2007) A Study on the Distribution Characteristics of Air Pollutants at PAMS in Seoul Metropolitan Area, Proceeding of 43th meeting of Korean Society for Atmospheric Environment in 2007, 1396-1399.
- Kim, Y.W., Lee, J.S., Lee, J.J., Kim, D.S., Cho, J.C. (2017) Optimization Study on the Open-Loop Rankine Cycle for Cold Heat Power Generation Using Liquefied Natural Gas, *The Korean Hydrogen and New Energy Society*, 28(3), 295-299.
- Lee, C.B., Hwang, K.J. (2005) Evaluation of VOCs Emissions Using PAMS Data and Model-3/CMAQ, Proceeding of 39th meeting of Korean Society for Atmospheric Environment in 2005, 194-195.
- Lee, J.H., Han, J.S., Yun, H.K., Cho, S.Y. (2007) Evaluation of Incremental Reactivity and Ozone Production Contribution of VOCs Using the PAMS Data in Seoul Metropolitan Area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 23(3), 286-296. (in Korean with English abstract)
- Lin, M., Horowitz, L.W., Payton, R., Fiore, A.M., Tonnesen, G. (2017) US surface ozone trends and extremes from 1980 to 2014: quantifying the roles of rising Asian emissions, domestic controls, wildfires, and climate, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 2943-2970.
- Main, H.H., O'Brien, T. (2001) Statistical summary of PAMS data collected in the Northeast and Mid-Atlantic states, Report prepared for NESCAUM, <http://www.nescaum.org/projects/regional-pams-assessment/nescaum-marama-epa-2000-pams-assess->

- ment/documents-and-resources/statistical-summary-of-pams-data-collected-in-the-northeast-and-mid-atlantic-states/summary_report2.pdf (accessed on Dec. 18, 2017)
- Main, H.H., Roberts, P.T. (2001) Recommendations for the pams network in the northeast and mid-atlantic states. final report, http://www.nescaum.org/projects/regional-pams-assessment/nescaum-marama-epa-2000-pams-assessment/documents-and-resources/recommendations-for-the-pams-network-in-the-northeast-and-mid-atlantic-states/recommendations_report.pdf (accessed on Dec. 18, 2017)
- Ministry of Environment (MOE) (1997) 2000s Air Pollution Monitoring Network Plan, http://webbook.me.go.kr/DLi-File/F000/069/6991_1_9011.PDF (accessed on Dec. 18, 2017).
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2006) Study on Air Quality Management Plan of Metropolitan Area (V).
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2011) A study on ozone formation characteristics using the ambient VOC monitoring data, <http://webbook.me.go.kr/DLi-File/NIER/06/013/5511493.pdf> (accessed on Dec. 18, 2017).
- Northeast States for Coordinated Air Use Management (NESCAUM) (2002) PAMS Data Validation for the Northeast States 2000-2001, <http://www.nescaum.org/projects/regional-pams-assessment/nescaum-2002-pams-assessment/document-and-resources/data-validation/pdf/download> (accessed on Dec. 18, 2017).
- U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) (2008) The National Ambient Air Monitoring Strategy, <http://www.epa.gov/ttn/amti1/monstratdoc.html> (accessed on Dec. 18, 2017).
- U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) (2014) EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide, http://www.epa.gov/sites-production/files/2015-02/documents/pmf_5.0_user_guide.pdf (accessed on Dec. 18, 2017).