

부산지역 휘발성유기화합물(VOCs)의 농도분포 특성연구

- 당감동, 덕천동 광화학평가측정소를 대상으로 -

생활환경연구실

곽진

A Study on the Concentration Distribution of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Busan Metropolitan City

- Focusing at Danggam-dong, Deokchoen-dong photochemical monitoring station -

Research Team of Living Environment

Jin kwak

Abstract

In this study, VOCs(56 species), NO_x, meteorological factors were measured continuously at a Danggam-dong and Deokchoen-dong photochemical monitoring station in during the period of seven months(April 2004~October 2004). Analytical results are as follows.

Among VOCs, Toluene was the most highly detected at all regions.

The topten of ozone formation contribution ratio of VOCs are Toluene, m,p-xylene, propane, n-butane, ethylene, ethylbenzene, propylene, o-xylene, 1,2,4-trimethylbenzene, n-hexane.

The correlation coefficients of VOCs were ethylene and acetylene(0.71~0.79), n-butane and i-pentane(0.61~0.73), toluene and m, p-xylene(0.49~0.61),

toluene/benzene ratio was 17.5, and m, p-xylene/benzene ratio was 4.9.

Keyword : VOCs, correlation coefficients

서론

도시화와 산업화에 따라 인구가 집중된 도시지역에서는 각종 대기오염물질과 함께 대기중의 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)의 농도가 증가하고 있다.

도시대기 중의 광화학 대기오염의 원인인 동시에 사람의 건강상에 유해한 성분(발암성 혹은 돌연변이성)들이 많이 존재하는 것으로 알려진 VOCs는 그 종류와 발생원이 다양할 뿐만 아니라 대기 중에 미량 존재하며 생활환경의 변화에 따른 자동차의 증가와 난방용 연료의 변화로 대기 중에 분포하는 휘발성유기화합물질의 종류도 변화하고 있어 VOCs에 대한 성분 및 농도 분포에 관한 관심이 높아지고 있다.

최근의 연구결과에 의하면 자동차의 급증과 각종 유기용매의 사용증가 등의 요인으로 인하여 VOCs가 대기질의 변화를 초래하는 주요인의 하나로 간주되고 있다.

이러한 VOCs는 증기압이 높아 대기중으로 쉽게 증발되고, 대기 중에서 질소산화물과 공존시 태양광의 작용을 받아 광화학 반응을 일으켜 오존 및 PAN, Aldehyde, Ketones 등 2차오염물질인 광화학 산화성 물질을 생성시켜 광화학스모그를 유발하는 물질로 대부분 작용하고 있으며 대기중 VOCs의 환경·보건학적 중요성은 일반적으로 두 가지 측면으로 요약할 수 있다. 첫째는 방향족 탄화수소류와 같이 그 자체로서 직접적으로 인체에 유해한 보건학적

측면과, 둘째는 대부분의 olefine계 탄화수소류와 같이 대기 중에서 질소산화물의 광분해 반응에 관여하여 이차적으로 오존과 알데히드류와 같은 산화성 물질의 생성을 유발하는 광화학 스모그의 기인자로서의 역할을 들 수 있다.

최근의 연구에서 도시 대기오염문제 중 오존의 형성과 광화학스모그형성에 VOCs가 중요한 역할을 하는 것으로 밝혀지면서, 도시 대기질에서 VOCs의 모니터링은 오존전구물질(휘발성이 $C_2 \sim n-C_{12}$ 범위의 탄화수소성분)에 대한 측정연구와 대기유해성에 대한 연구로 나누어지는 경향이 있다.

현재 수도권을 포함한 대도시 지역에서 광화학 오존의 생성원인을 파악하고 저감대책을 수립하기 위하여 광화학평가측정소에서 휘발성 유기화합물질을 비롯한 오존전구물질과 기상자료를 모니터링하고 있다. 부산지역에서도 5개 광화학평가측정소가 설치되어 시험운영 중에 있으며 2005년 1월부터 일부가 정상 운영될 예정이다.

본 연구에서는 2004년 4월부터 시험운영 중인 당감동 및 덕천동 광화학평가측정소에서 연속 측정되고 있는 오존생성 전구물질인 VOCs 56종에 대하여 농도분포 특성과 오존생성기여율, VOCs물질간의 상관관계 등에 대하여 살펴봄으로써 향후 VOCs 및 오존농도 저감을 위한 계획수립 시 기초자료로 활용함으로써 부산시민의 건강 및 대기질의 개선에 기여코자 한다.

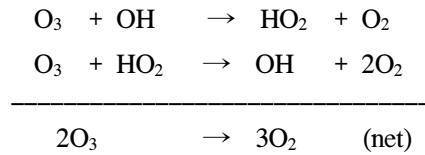
이론적 배경

1. 대기 중 오존 전구물체와 광화학반응

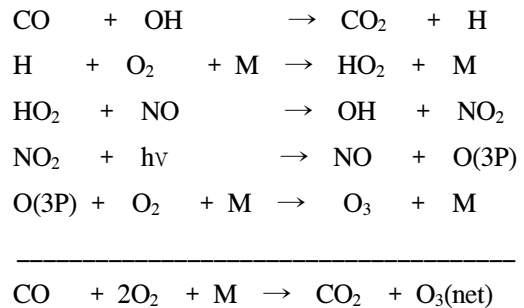
대기를 구성하는 미량성분의 대부분은 육상과 수생생태계 또는 인간활동에 의하여 직접 대기 중으로 방출되는 물질이지만, 대기의 성분 중에는 지표에서의 발생원은 거의 없으면서 대기 중의 광화학 반응만으로 생성되어 일정한 평행농도를 유지하는 물질이 있다. 그 중의 하나가 오존(O₃)이며, 지표면의 발생원을 가지면서 동시에 대기 중에서 광화학 반응 물질의 생성에 주요한 대기 성분으로서 질소산화물(NO_x : NO+NO₂), 이산화황(SO₂), 일산화탄소(CO), 포름알데하이드(HCHO) 등 많은 카보닐화합물이 있다. 지구대기 중 오존의 약 90%는 성층권에 있으며, 대류권 지표대기에서의 백그라운드 오존의 혼합비는 일반적으로 10-30 ppb 정도이지만 이러한 대류권 지표대기의 오존농도를 지배하는 중요한 대기과정은 오존에 대한 고전론적인 입장의 성층권으로부터의 유입과 지표면에서의 침적 및 파괴로 생각되고 있었으며, 대류권대에서는 기본적으로 오존이 화학적으로 불활성으로서 보존되는 것으로 생각되어 왔다. 하지만, 오존의 생성공급에 대하여, 고전론적인 이론과 대류권 오존의 광분해 반응에 의하여 시작되는 대기화학반응에 의하여 OH라디칼이 생성되어 이것이 자연 대기 중에서 메탄의 광 산화 연쇄반응의 유도과 또한, 대기오염의 입장에서 CO 및 비메탄계 탄화수소(NMHC) 또는 비메탄계

유기화합물(NMOCs)과 질소산화물의 공존 하에서 마찬가지로의 OH연쇄반응에 의하여 대류권에서 대기오염적인 광화학반응에 의한 오존의 생성과 소멸에 대한 네 부류로 생각되고 있다.

실질적인 OH의 연쇄반응에 의하여

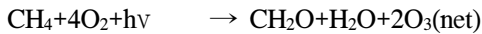
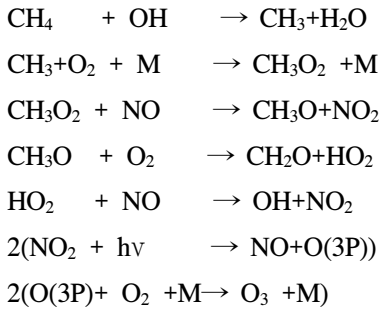


오존은 광화학적으로 소멸한다. 하지만, 역으로 오존의 생성을 가져오는 반응으로서 OH 라디칼의 일부가 오존과 반응하는 반면, CO, CH₄, NMHC 등과 반응하고 이때 질소산화물(NO_x : NO+NO₂)이 공존할 때 다음과 같은 연쇄반응에 의하여 오존이 생성되게 된다.

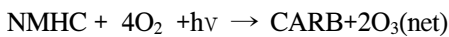
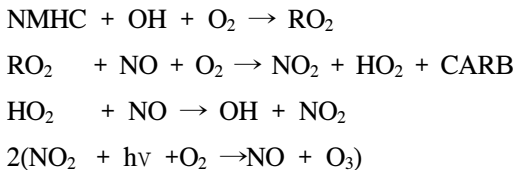


이 연쇄반응에서 실질적인 오존의 생성은 HO₂ 및 NO의 농도에 의존하게 되며 CO 1분자가 OH에 의하여 산화되면 1분자의 오존이 생성되게 된다. 마찬가지로 청

정한 대기에서 CO가 약 80%의 OH와 반응하고 남은 OH와 반응하여 다음과 같은 연쇄반응에 의하여 오존이 생성되는 것으로 알려지고 있다.



한편, 일반대기 중에는 메탄 이외의 비메탄계탄화수소(NMHC)도 OH와의 반응속도가 크기 때문에 OH의 일부를 소모하고 질소산화물(NOx)의 공존하에서 광화학오존의 생성을 다음과 같은 일련의 반응을 거치게 된다.



여기서, CARB는 카보닐화합물을 나타내며, 메탄 및 비메탄 탄화수소 1분자로부터 2분자의 오존을 생성하게 된다.

2. VOCs의 광화학 반응에 따른 오존 생성능력

대기 중 오존의 생성에 있어 앞에서 언급했듯이 질소산화물과 VOCs의 공존 시 태양광선에 의한 광화학반응으로 오존과 다른 광화학 오염물질이 생성된다. 이 과정에서 주요 단계는 peroxy radical에 의한 NO에서 NO₂로의 전환이며 NO₂의 광화학에 의하여 오존의 생성이 초래된다. 이것은 오존의 실질적인 생성을 가져오지 못하며 OH라디칼과 VOCs의 존재에서 organic peroxy radical(RO₂)과 HO₂의 형성에 의하여 그림 1과 같이 대기 중에서 실질적인 오존의 생성 반응의 주요 단계를 거치게 된다.

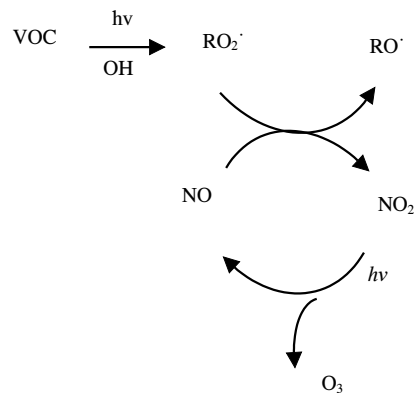


그림 1. 대기 중 오존의 주요 생성과정 (R=H, alkyl 또는 치환된 alkyl, acyl)

이와 같이 VOCs의 소감에 의하여 오존은 생성되게 되고 이들 화합물에 따라 오존생성에 대한 기여의 정도 차이는 VOCs의 화학종에 따라 크게 달라지며, 이것을

표 1. 광화학 평가측정소에서 측정된 VOCs 56종 및 POCP 값

구분	POCP	분자식	화학물질명	구분	POCP	분자식	화학물질명
1	15	C2H2	Acetylene	3	50	C7H16	3-Methylhexane
2	100	C2H4	Ethylene	3	60	C8H18	2,2,4-Trimethylpentane
2	105	C3H6	Propylene	3	55	C7H16	n-Heptane
2	100	C4H8	trans-2-Butene	3	50	C7H14	Methylcyclohexane
2	95	C4H8	1-Butene	3	60	C8H18	2,3,4-Trimethylpentane
2	100	C4H8	Cis-2-Butene	3	45	C8H18	2-Methylheptane
2	95	C5H10	trans-2-Pentene	3	40	C8H18	3-Methylheptane
2	70	C5H10	1-Pentene	3	50	C8H18	n-Octane
2	95	C5H10	Cis-2-Pentene	3	45	C9H20	n-Nonane
2	100	C5H8	Isoprene	3	45	C10H22	n-Decane
2	50	C6H12	1-Hexene	3	40	C11H24	n-Undecane
3	10	C2H6	Ethane	3	45	C12H26	n-Dodecane
3	40	C3H8	Propane	4	20	C6H6	Benzene
3	30	C4H10	Iso-Butane	4	55	C7H8	Toluene
3	40	C4H10	n-Butane	4	60	C8H10	Ethylbenzene
3	50	C5H10	Cyclopentane	4	95	C8H10	m/p-Xylene
3	30	C5H12	Iso-Pentane	4	60	C8H8	Styrene
3	40	C5H12	n-Pentane	4	65	C8H10	o-Xylene
3	25	C6H14	2,2-Dimethylbutane	4	55	C9H12	Isopropylbenzene
3	40	C6H14	2,3-Dimethylbutane	4	50	C9H12	n-Propylbenzene
3	50	C6H14	2-Methylpentane	4	80	C9H12	m-Ethyltoluene
3	45	C6H14	3-Methylpentane	4	75	C9H12	p-Ethyltoluene
3	40	C6H14	n-Hexane	4	115	C9H12	1,3,5-Trimethylbenzene
3	50	C6H12	Methylcyclopentan	4	65	C9H12	o-Ethyltoluene
3	55	C7H16	2,4-Dimethylpentane	4	120	C9H12	1,2,4-Trimethylbenzene
3	25	C6H12	Cyclohexane	4	115	C9H12	1,2,3-Trimethylbenzene
3	50	C7H16	2-Methylhexane	4	65	C10H14	m-Diethylbenzene
3	50	C7H16	2,3-Dimethylpentane	4	65	C10H14	p-Diethylbenzene

※ 구분에서 1:Alkyne계 , 2:Olefin계, 3:Parafin계, 4:Aromatics계를 나타냄

오존 생성 기여에 대한 potential의 차이로 POCP values로 나타내어 정의하고 광화학 모델 계산 등에 적용된다. 표 1에 광화학평가측정소의 VOCs 56종에 대한 POCP values를 나타내었다.

3. 오존생성의 영향요소

3.1. 오존생성 전구물질의 농도 및 조성

오존농도는 오존 생성의 전구물질인 NOx와 VOCs의 농도와 그 비율의 대소 및 VOC의 성분조성에 일차적으로 의존한다. 그림 2에서 보는 바와 같이 대기 중의 NOx와 VOCs의 농도가 높을수록 오존의 농도는 증가한다. 또한, NOx에 비해 VOCs가 희박한 경우는 NOx의 농도가 낮아지면 오존의 농도는 증가하고, 농후한 경우는

VOCs의 농도가 낮아지면 오히려 오존의 농도는 증가하는 경향을 보인다. 따라서 NOx 대비 VOCs의 비율이 4이하인 경우는 VOCs의 농도를, 그 비율이 15이상인 경우는 NOx의 농도를 감소시키는 것이 오존농도의 저감에 효과적임을 알 수 있다.

그리고, 오존의 생성은 VOC의 종류에 따라서도 상이하다. 미국 캘리포니아주가 제안한 VOC 종류별 오존생성의 광화학 반응지수는 표 1과 같다.

표에서 VOC 중의 광화학 반응지수가 큰 프로피렌, 1-부텐, 알데히드류의 성분이 많을수록 오존생성이 활발해져 농도가 증가하게 됨을 알 수 있다. 연료 중에서도 압축천연가스(CNG)는 휘발유에 비해 오존생성의 가능성이 1/5이하임을 볼 수 있다.

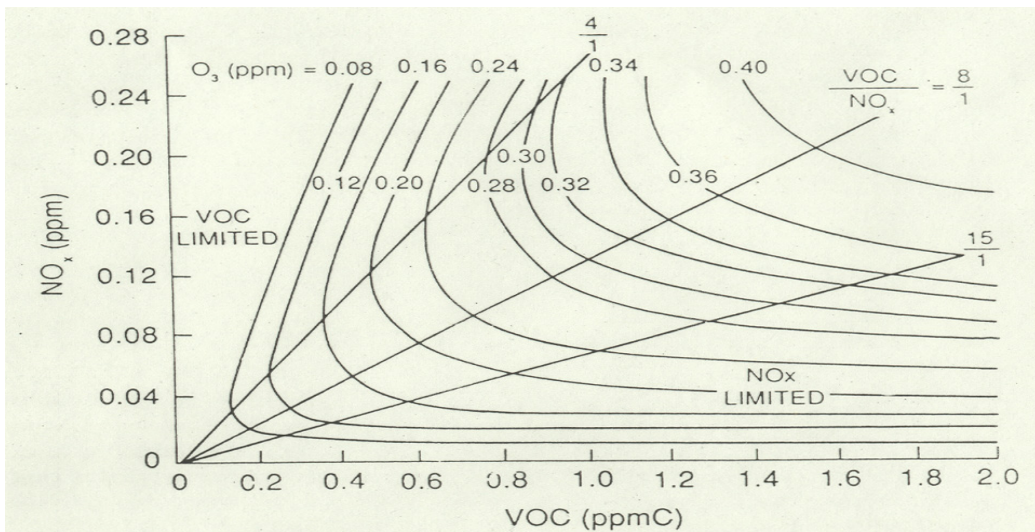


그림 1. NOx 대비 VOCs 비율에 따른 오존농도 곡선

표 2. VOC 종류별 오존생성 광화학 반응지수

성분	반응지수*	비고
메탄	0.031	* 프로판 대한 비율임 ⇒ 연료별 광화학반응 계수 - 휘발유 : 1.0 - LPG : 0.50 - CNG : 0.18
에탄	0.52	
프로판	1.00	
부탄	2.13	
에치렌	15.2	
프로피렌	19.6	
1-부텐	18.6	
톨루엔	5.69	
에틸벤젠	5.63	
메타놀	1.17	
에타놀	2.79	
포름알데히드	14.9	
아세트알데히드	11.5	

연구방법

1. 조사지점

본 조사지점은 그림 2와 같이 현재 구축된 5개측정소 중 2004년 4월부터 시험운영 중인 당감동 및 덕천동 광화학오염물질측정소에 대하여 조사하였으며 이들 지점은 표 3에서 보는 바와 같이 측정소 분류로는 측정소유형 중 제 2형과 제 3형에 속하는 측정소로 강서에서 유입되는 오염물질이

지나가는 지점으로 덕천동지점과 대연동에서 유입된 물질이 서면을 지나 금정구를 통과해 기장으로 빠져 나가는 서면과 가까운 지점으로 당감동 지점에 광화학오염물질 측정소가 설치되었다.

한편 광화학오염물질측정소 유형에 따라 제1형인 대연동측정소와 제3형인 장전동측정소 및 제4형인 정관면측정소는 현재 구축완료 후 '04년 11월부터 시험운영 중에 있으며 '05년 1월부터 5개 광화학오염물질측정소가 정상운영 될 예정이다.

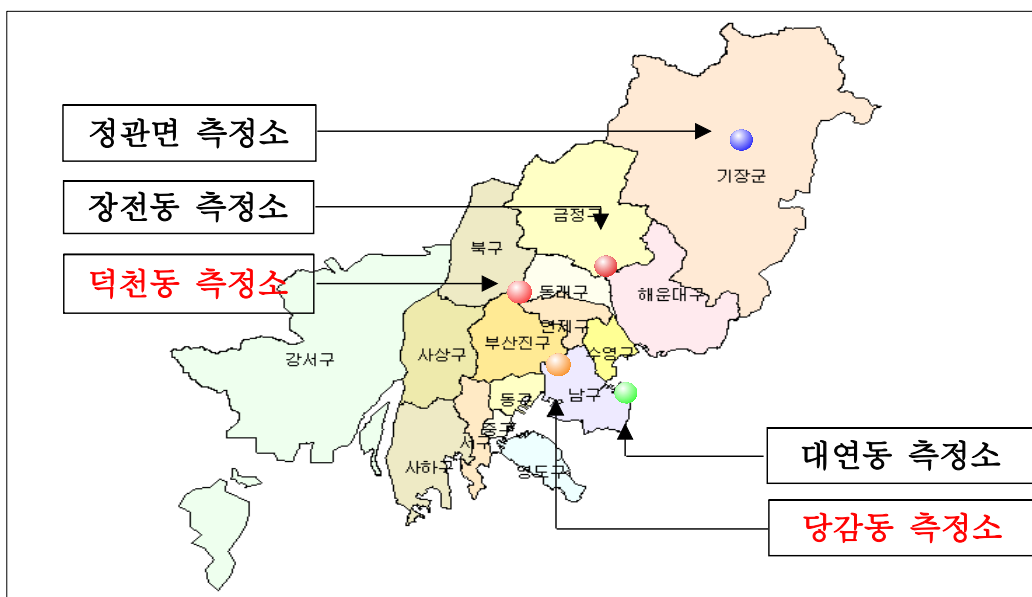


그림 2. 광화학오염물질측정소 유형별 측정지점

표 3. 조사지점 및 향후 가동예정 광화학오염물질측정소 현황

측정소분류	측정소명	측정소 유형
제 1 형	대연동	대상지역 내로 유입되는 오존 및 오존생성 물질의 농도를 측정
제 2 형	당감동	풍하 방향으로 O ₃ 생성물질의 배출량이 최대인 지역에 위치하는 측정소
제 3 형	장전동 덕천동	대상지역 내 최고의 O ₃ 농도를 갖는 지점에서 농도 측정
제 4 형	정관면	제 3형 측정소와 같이 풍하방향으로 교통량이 많은 지역의 경계로부터 충분히 떨어진 지점에 위치하는 도시규모 측정소 (일반적으로 풍하방향 경계에 위치)에서 구간 밖으로 유출 되는 광화학 생성물질 평가

표 4. 휘발성유기화합물질 측정장비 구성 및 현황

품명	모델
GC	Claus 500 GC(PE)
TD	TurboMatix Thermal Desorber(PE)
Hydrogen generator	UHP-20H(Domnick hunter)
Nitrogen generator	UHPZN1000(Domnick hunter)
Air-zero generator	UHP-35ZA(Domnick hunter)
Air Compressor	6002-5MD2(Jun-air)

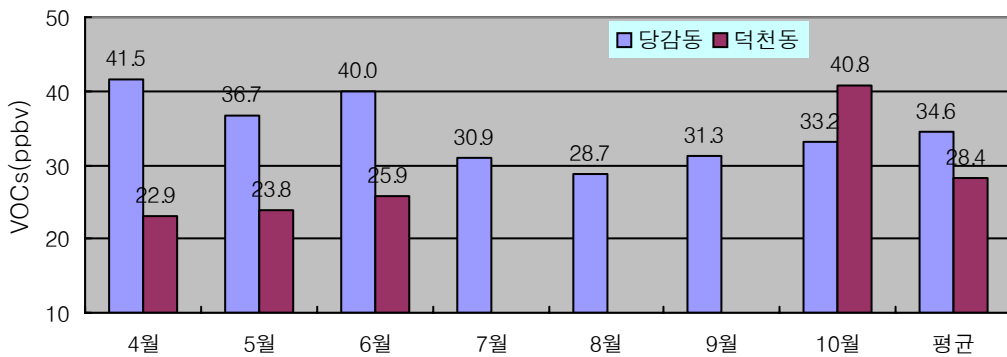


그림 3 . 측정지점별 월별 농도분포

2. 조사 내용

본 조사는 2004년 4월부터 2004년 10월 까지의 당감동 및 덕천동 광화학측정소에서 측정된 VOCs 56종 및 기상자료, 일반 항목에 대한 시간자료를 이용하여 휘발성 유기화합물의 농도분포 및 변화경향과 이들이 오존생성에 기여하는 정도를 알기 위

하여 광화학오존생성잠재력(POCP)을 적용하여 각 측정소 및 공통으로 상위 10개 물질에 대한 오존생성기여도를 산출하였고 VOCs간의 상관관계, VOC/NO_x비 등에 대한 분석을 실시하였다.

결과 및 고찰

1. VOCs의 농도분포

1.1. 월별 농도분포 변화경향

조사기간중 휘발성유기화합물질의 월별 평균 농도값은 그림 4에 나타내었다.

당감동지점의 경우 최소값은 8월이 20.7 ppb, 최대값은 4월로서 41.5 ppb로 나타났고 전체평균은 34.6 ppb으로 조사되었다.

반면 덕천동의 경우 4월이 22.9 ppb로 최소, 10월이 28.4 ppb로 최대값으로 나타났으며 7월에서 9월까지 데이터는 측정지점에 측정값에 영향을 줄 수 있는 건물 신축 공사 및 리모델링 공사 등으로 인해 분석에서 제외하였다.

1.2. 시간대별 농도분포 변화경향

VOCs등의 1차 대기오염물질의 일변화는 배출량 및 대기혼합고, 풍속, 풍향 등의 일변화에 의해 좌우된다. VOCs 일변화

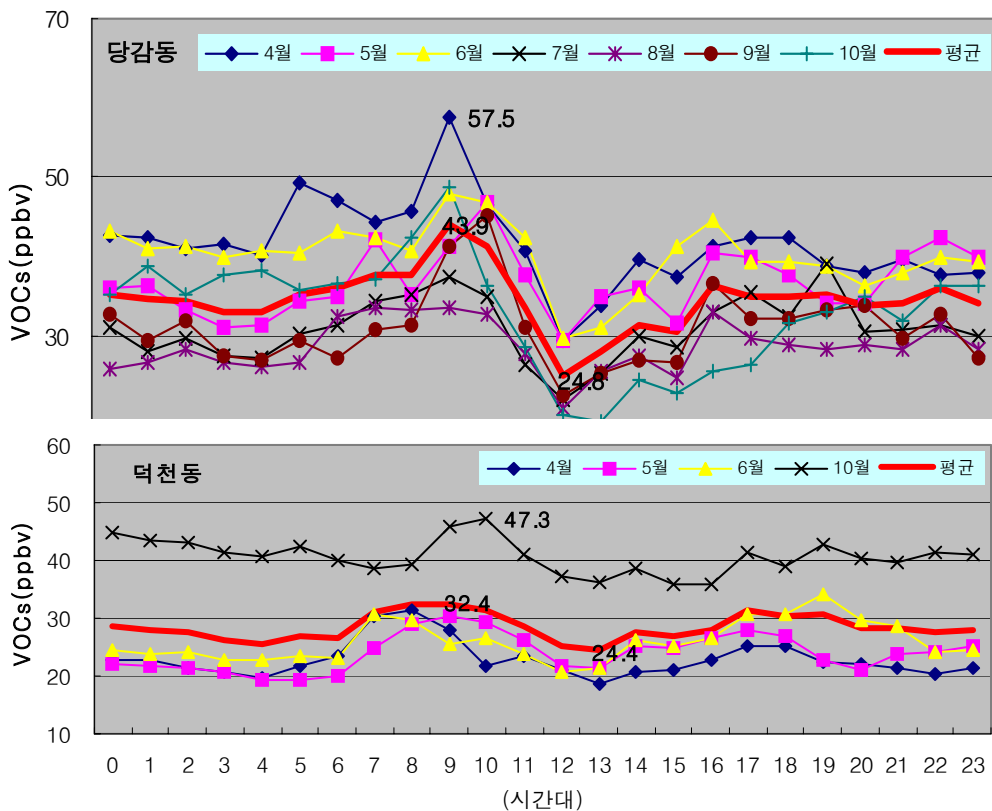


그림 4. 당감동 및 덕천동의 VOCs 시간대별 변화경향

를 파악하기 위하여 당감동, 덕천동 광화학평가측정소에서 측정된 측정값을 월별에 대하여 시간대별로 평균을 구하였다.

시간대별 VOCs의 평균농도 변화경향을 살펴보면 당감동과 덕천동의 경우 오전 9시간대에 가장 높은 값을 보이다가 12시, 13시간대에 최소값을 나타낸 후 점점 증가하여 16시간대 이후로는 큰 변화가 없는 일정한 패턴을 나타내었다. 월별 최고값은

당감 4월의 오전 9시간대에서 가장 높은 57.5 ppb로 조사되었다.

각 물질별 시간대별 변화경향을 살펴보면 ethylene는 당감동, 덕천동이 출근시간인 오전 7시에서 오전 8시간대, 퇴근시간인 18시에서 19시간대에 최고치를 보여 자동차에 의한 영향이 큰 것으로 사료되며, 주로 자동차의 배출가스와 주유소에서 연료를 주유하는 동안에 대기중으로 배출되

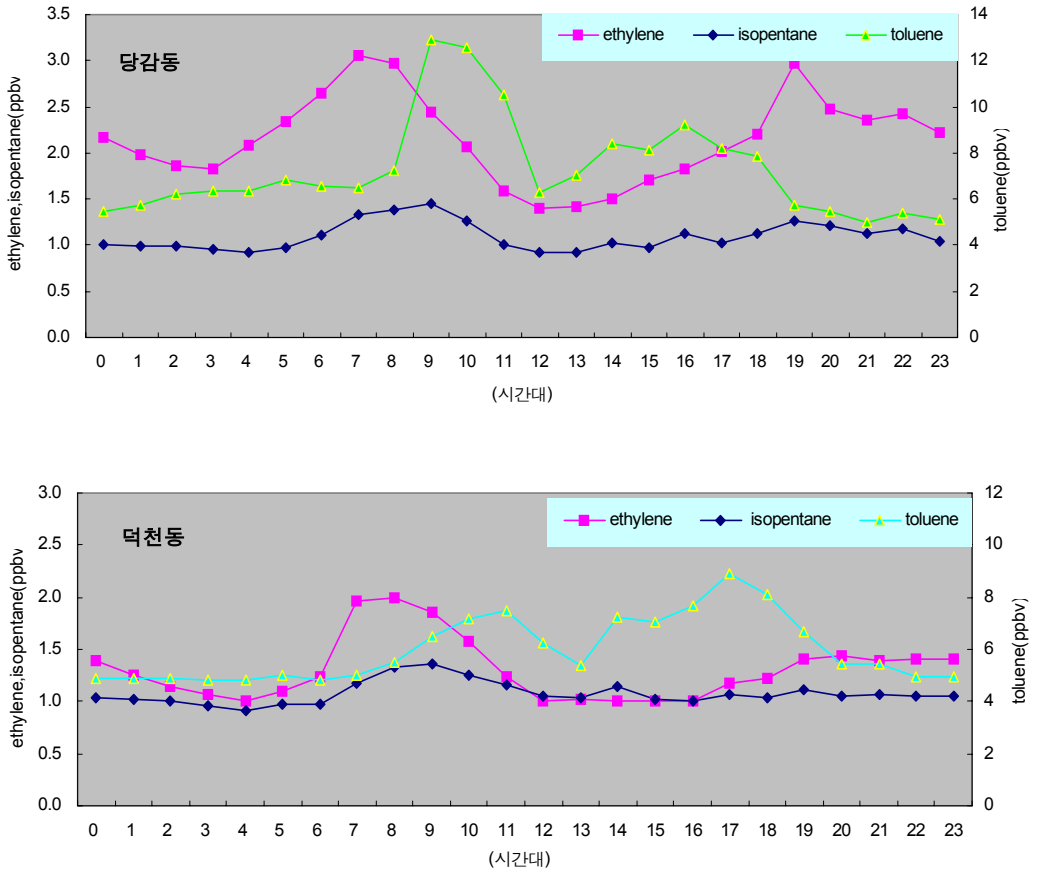


그림 5. ethylene, isopentane, toluene의 시간대별 변화경향

는 증발가스 중에 많이 포함되어 있는 것으로 알려져 있는 iso-pentane 역시 출퇴근 시간에 높은 것으로 조사되었다. 한편 toluene의 경우 당감동은 오전 9시에서 10시간대가 가장 높았고 덕천동의 경우는 17시에서 18시간대에 가장 높은 것으로 나타났다. 오전 9시간대 전후에 가장 높은 농도를 보인 것은 일상생활이 시작되면서 오염물질의 배출량이 증가함과 동시에 대기의 안정상태가 완전히 해소되기 직전으로 오염물의 정체가 지속되는 것과 관련이 있는 것으로 판단된다.

2. 측정소별 VOCs의 농도순위

VOCs의 측정소별 농도순위 10위는 표 5에 나타내었다. 당감동의 경우 8월을 제외하고 toluene이 가장 높은 수치를 나타내었고 다음으로는 propane, n-butane, ethane, ethylene 순으로 조사되었으며 순위 10개 물질/VOCs농도비는 월별로 0.79에서 0.82로 나타났다. 덕천동의 경우도 toluene의 농도값이 전월에 걸쳐 가장 높게 나타났고 다음으로는 propane, ethane, n-butane, ethylene 순으로 나타났으며 순위 10개 물질/전체VOCs농도비는 0.70 ~ 0.80으로 조사되었으며 당감동에 비해 낮은 것으로 나타났다.

3. 측정소별 오존생성기여율 순위

휘발성유기화합물질(VOCs)이 오존의 생성에 기여하는 정도를 알아보기 위하여 VOCs 자체가 가지고 있는 광화학오존생성 잠재력(POCP: Photochemical Ozone Creation Potential)를 적용하여 측정소별로

월별 오존생성 기여율이 높은 물질 및 전체 기여율을 표 6에 나타내었다.

당감동의 경우 전월에 걸쳐 toluene의 오존생성기여율이 VOCs의 26.3~32.1%로 가장 높게 나타났고 다음으로는 m, p-xylene, propane, n-butane, ethylene 순으로 조사되었으며 순위 10개물질의 오존생성기여율은 월별로 76.9%에서 80.3%까지 나타났다.

덕천동의 경우도 toluene의 농도값이 23.1~33.1%로 가장 높게 나타났고 다음으로는 m, p-xylene, propane, n-butane 순으로 나타났으며 순위 10개물질의 오존생성기여율은 월별로 67.0%에서 73.9%로 당감동에 비해 낮게 나타났다.

4. 전측정소 오존생성기여율 순위 10개 물질 및 물질별 농도변화 경향

4.1. 전 측정소 오존생성기여율 순위 10개 물질

표 7은 당감동 및 덕천동 측정소에서 공통적으로 오존생성기여율이 높은 상위 10개 물질을 나타내었고 이들 물질에 대하여 그림 6에 월별 평균 농도값과 오존생성기여율을 비교하였다.

톨루엔이 오존생성기여율과 농도값 모두 제일 높은 것으로 나타났고 2번째로 오존생성기여도가 높은 물질의 농도값은 propane에 비해 낮으나 POCP값이 95로 propane의 40에 비해 높은 m,p-xylene이 두 번째로 나타났고 그 다음으로는 propane, n-butane, ethylene 순으로 나타났다.

표 5. 측정소별 상위 10개 물질 및 농도값

(단위 : ppbv)

순위	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
당 감 동	4월	toluene	propane	ethane	ethylene	n-butane	m,p-xylene	acetylene	isobutane	isopentane	n-pentane	
		9.3	7.6	3.7	2.7	2.4	2.1	1.6	1.4	1.2	1.1	
	5월	toluene	propane	ethane	n-butane	m,p-xylene	ethylene	isobutane	acetylene	isopentane	ethylbenzene	
		8.4	6.3	2.7	2.7	2.2	2.2	1.4	1.3	1.0	1.0	
	6월	toluene	propane	n-butane	ethylene	ethane	m,p-xylene	isobutane	acetylene	isopentane	propylene	
		7.9	7.5	3.8	2.4	2.3	2.3	1.9	1.4	1.3	1.0	
	7월	toluene	propane	n-butane	m,p-xylene	ethylene	isobutane	ethane	isopentane	acetylene	ethylbenzene	
		6.1	6.1	2.8	2.0	2.0	1.6	1.3	1.0	1.0	0.8	
	8월	propane	toluene	n-butane	ethylene	ethane	m,p-xylene	isobutane	isopentane	n-pentane	propylene	
		5.7	5.3	2.8	1.8	1.6	1.5	1.5	1.1	0.8	0.8	
	9월	toluene	propane	n-butane	ethane	ethylene	isobutane	m,p-xylene	isopentane	n-hexane	n-pentane	
		6.6	5.8	3.3	2.1	1.9	1.7	1.5	1.1	0.9	0.8	
	10월	toluene	propane	n-butane	ethane	ethylene	isobutane	m,p-xylene	acetylene	isopentane	n-pentane	
		7.2	6.1	3.1	2.6	2.1	1.6	1.5	1.0	1.0	0.9	
	덕 천 동	4월	toluene	propane	ethane	n-butane	ethylene	acetylene	isobutane	m,p-xylene	isopentane	n-pentane
			4.1	3.9	3.5	1.6	1.2	1.0	0.9	0.9	0.7	0.7
		5월	toluene	propane	ethane	n-butane	ethylene	isobutane	acetylene	isopentane	n-pentane	propylene
			4.3	4.0	3.0	1.9	1.4	1.0	0.9	0.8	0.8	0.6
6월		toluene	propane	n-butane	ethane	ethylene	isobutane	m,p-xylene	isopentane	n-pentane	acetylene	
		4.4	4.0	2.5	2.2	1.4	1.3	1.2	0.9	0.8	0.8	
10월		toluene	propane	ethane	methylcyclopentane	n-butane	isopentane	cyclohexane	methylcyclohexane	m,p-xylene	ethylene	
		11.1	3.3	2.6	2.4	1.9	1.8	1.6	1.4	1.3	1.3	

표 6. 측정소별 오존생성기여율 상위 10개 물질

(단위 : %)

순위	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
당 감 동	4월	toluene	m,p-xylene	propane	ethylene	ethylbenzene	n-butane	o-xylene	propylene	n-pentane	1,2,4-trimethyl benzene	
		31.6	14.1	9.0	5.1	3.8	3.8	2.8	2.5	2.2	2.1	
	5월	toluene	m,p-xylene	propane	n-butane	ethylene	ethylbenzene	o-xylene	1,2,4-trimethylbenzene	propylene	n-hexane	
		30.6	16.3	8	4.5	4.4	4.4	3.3	2.5	2.4	1.8	
	6월	toluene	m,p-xylene	propane	n-butane	ethylene	ethylbenzene	propylene	o-xylene	1,2,4-trimethylbenzene	isobutane	
		27.1	15.8	9	6	4.7	4.5	3.1	3	2.8	2.3	
	7월	toluene	m,p-xylene	propane	n-butane	ethylene	ethylbenzene	1,2,4-trimethylbenzene	o-xylene	propylene	isobutane	
		26.3	17.3	9.1	5.6	4.8	4.4	3.4	3.3	2.6	2.3	
	8월	toluene	m,p-xylene	propane	n-butane	ethylene	ethylbenzene	propylene	o-xylene	n-hexane	1,2,4-trimethyl benzene	
		26.3	15.1	9.7	6.2	4.9	4.1	3.4	3	2.6	2.6	
	9월	toluene	m,p-xylene	propane	n-butane	ethylene	ethylbenzene	propylene	n-hexane	isobutane	o-xylene	
		30.6	13.7	9.3	7.1	4.8	3.6	3.1	2.8	2.7	2.5	
	10월	toluene	m,p-xylene	propane	n-butane	ethylene	ethylbenzene	propylene	n-hexane	methylcyclopentane	isobutane	
		32.1	13.1	9.5	6.3	5.3	3.6	2.9	2.6	2.5	2.4	
	덕 천 동	4월	toluene	m,p-xylene	propane	n-butane	ethylene	ethylbenzene	propylene	n-pentane	o-xylene	1,2,4-trimethyl benzene
			28.3	12.1	9.4	5.0	4.7	3.9	2.8	2.7	2.5	2.4
		5월	toluene	propane	m,p-xylene	n-butane	ethylene	1,2,3-trimethyl benzene	ethylbenzene	propylene	n-pentane	1,2,4-trimethyl benzene
			27.6	8.8	5.8	5.6	4.9	4.4	3.8	3.1	2.8	2.5
		6월	toluene	m,p-xylene	propane	n-butane	ethylbenzene	ethylene	1,2,3-trimethylbenzene	propylene	1,2,4-trimethylbenzene	o-xylene
			23.1	12.6	7.3	6	4.1	4	3.8	2.8	2.6	2.6
10월		toluene	m,p-xylene	methylcyclopentane	ethylcyclohexane	propane	n-butane	3-methylhexane	isopentane	ethylbenzene	ethylene	
		33.7	7.8	6.1	4	3.5	2.7	2.5	2.3	2.3	2.2	

표 7. 전체 오존생성기여도 상위 10개 주요 물질

순위	VOC 물질명	POCP	순위	VOC 물질명	POCP
1	toluene	55	6	ethylbenzene	60
2	m,p-xylene	95	7	propylene	105
3	propane	40	8	o-xylene	65
4	n-butane	40	9	1,2,4-trimethylbenzene	120
5	ethylene	100	10	n-hexane	40

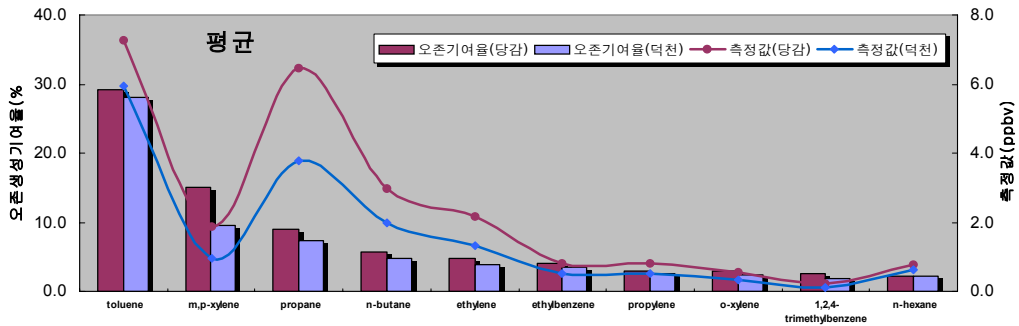


그림 6. 전측정소 오존생성기여도 상위 10개 물질 및 농도값 비교

표 8. 월별 전측정소 오존생성기여도 상위 10개 주요 오염물질의 기여율 (단위 : %)

구 분	당감동								덕천동				
	4월	5월	6월	7월	8월	9월	10월	평균	4월	5월	6월	10월	평균
toluene	31.6	30.6	27.1	26.3	26.3	30.6	32.1	29.2	28.3	27.6	23.1	33.7	28.2
m,p-xylene	14.1	16.3	15.8	17.3	15.1	13.7	13.1	15.0	12.1	5.8	12.6	7.8	9.6
propane	9.0	8.0	9.0	9.1	9.7	9.3	9.5	9.1	9.4	8.8	7.3	3.5	7.3
n-butane	3.8	4.5	6.0	5.6	6.2	7.1	6.3	5.6	5.0	5.6	6.0	2.7	4.8
ethylene	5.1	4.4	4.7	4.8	4.9	4.8	5.3	4.9	4.7	4.9	4.0	2.2	3.9
ethylbenzene	3.8	4.4	4.5	4.4	4.1	3.6	3.6	4.1	3.9	3.8	4.1	2.3	3.5
propylene	2.5	2.4	3.1	2.6	3.4	3.1	2.9	2.9	2.8	3.1	2.8	1.3	2.5
o-xylene	2.8	3.3	3.0	3.3	3.0	2.5	2.3	2.9	2.5	2.5	2.6	2.0	2.4
1,2,4-trimethylbenzene	2.1	2.5	2.8	3.4	2.6	2.4	2.0	2.5	2.4	2.5	2.6	0.0	1.9
n-hexane	1.7	1.8	1.9	1.7	2.6	2.8	2.6	2.1	2.2	2.3	2.4	1.8	2.2

4.2. 전체 오존생성기여율 순위 10개 물질의 농도 변화 경향

전체 오존생성 기여율이 높은 상위 10개 물질에 대한 월별 농도변화 경향을 그림 7에 나타내었다.

먼저 방향족 탄화수소류 중 톨루엔의 경우 월별 농도값은 최저 4.1 ppb에서 최대 11.1 ppb이고 시간 최고값은 당감동 9월에 162.9 ppb를 나타내었다. propane의 경우 월별농도수준은 당감동이 5.3에서 7.6 ppb로 덕천동의 3.3에서 3.9 ppb보다 높은 것으로 나타났다. 에탄의 경우 월별 농도는 큰 차이를 나타내지는 않았다.

5. 수도권 광화학평가측정소와 비교

수도권지역 광화학평가측정소 중에서 측

정소 분류로는 당감동 및 덕천동 측정소와 같은 측정소유형으로 풍하 방향으로 O₃ 생성물질의 배출량이 최대인 지역에 위치하는 제 2형에 속하는 측정소인 심곡동 측정소의 2004년 5, 6월의 농도값 및 오존생성 기여율이 공통으로 높게 나타난 8개 물질에 대하여 표 10에 나타내었다.

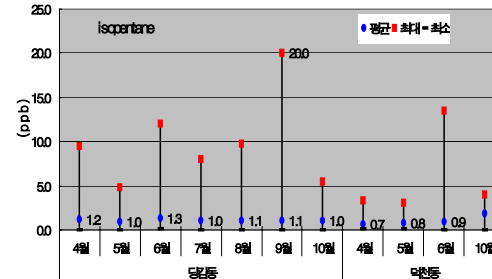
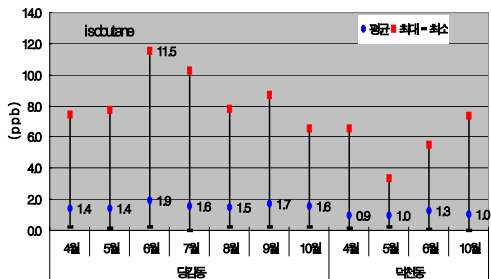
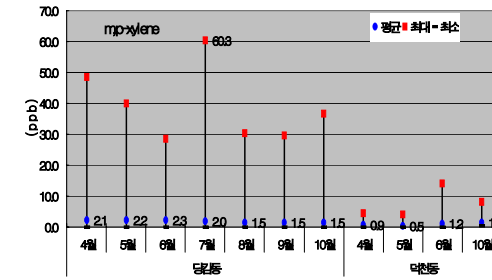
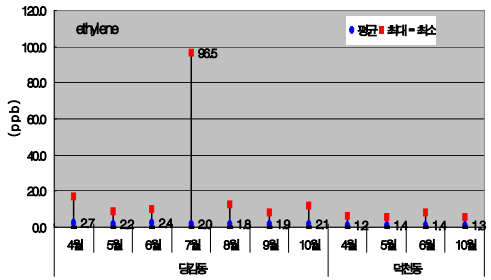
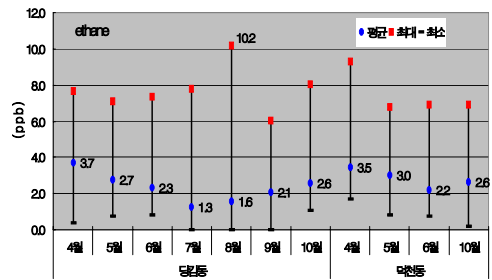
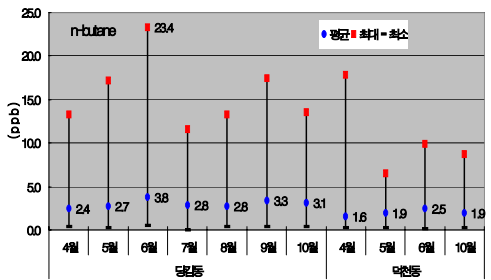
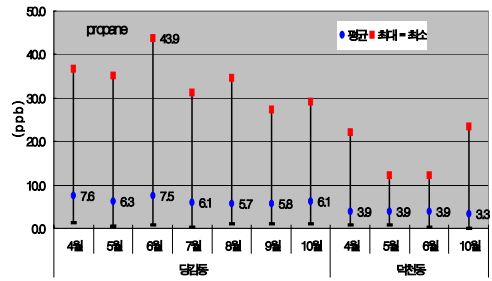
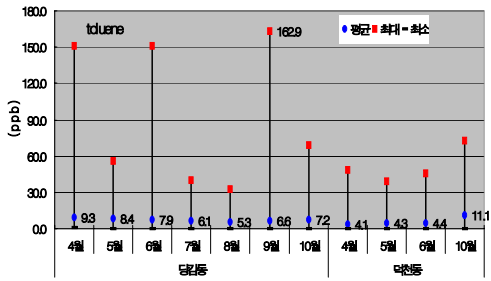
toluene 등 8개 물질에 대한 농도값은 심곡동에 비해 당감동이 약 3.0배, 덕천동이 약 1.6배 높은 것으로 조사되었다. 한편 VOCs 56종에 대한 8개 물질의 오존생성기여율은 심곡동이 69.8%로 당감동 73.1%보다는 낮았지만 덕천동의 62.3%에 비해서는 높게 나타났다.

표 9. 월별 전측정소 오존생성기여도 상위 10개 주요 오염물질의 농도값

(단위 :ppbv)

구 분	당감동								덕천동				
	4월	5월	6월	7월	8월	9월	10월	평균	4월	5월	6월	10월	평균
toluene	9.3	8.4	7.9	6.1	5.3	6.6	7.2	7.3	4.1	4.3	4.4	11.1	6.0
propane	2.1	2.2	2.3	2.0	1.5	1.5	1.5	1.9	0.9	0.5	1.2	1.3	1.0
n-butane	7.6	6.3	7.5	6.1	5.7	5.8	6.1	6.4	3.9	3.9	3.9	3.3	3.8
ethane	2.4	2.7	3.8	2.8	2.8	3.3	3.1	3.0	1.6	1.9	2.5	1.9	2.0
ethylene	2.7	2.2	2.4	2.0	1.8	1.9	2.1	2.2	1.2	1.4	1.4	1.3	1.3
m,p-xylene	0.9	1.0	1.0	0.8	0.7	0.6	0.7	0.8	0.4	0.5	0.6	0.6	0.5
isobutane	0.8	0.8	1.0	0.7	0.8	0.8	0.7	0.8	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5
isopentane	0.6	0.7	0.6	0.6	0.4	0.4	0.4	0.5	0.3	0.3	0.4	0.5	0.3
acetylene	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.0	0.1
n-pentane	0.7	0.7	0.8	0.6	0.8	0.9	0.8	0.8	0.5	0.5	0.7	0.9	0.6

부산지역 휘발성유기화합물(VOCs)의 농도분포 특성연구



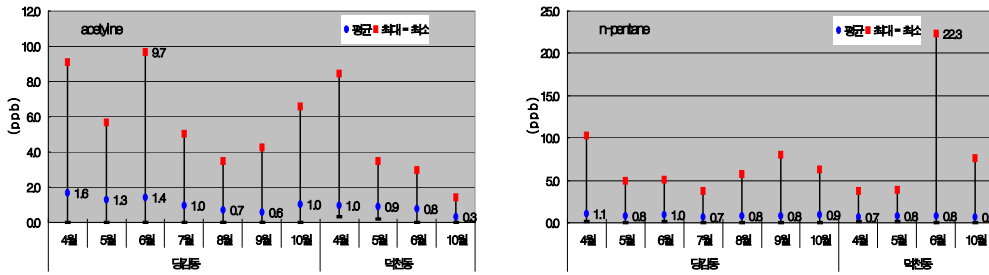


그림 7. 월별 시간 측정자료에 의해 추출된 상위 10개 주요 VOCs의 농도분포

표 10. 수도권지역 광화학평가측정소과 농도값 및 오존생성기여율 비교

구 분	농도값(ppbv)			오존생성기여율(%)		
	당감동	덕천동	심곡동	당감동	덕천동	심곡동
toluene	8.1	4.3	2.0	28.9	25.4	19.2
m,p-xylene	2.3	0.8	0.7	16.1	9.2	7.8
propane	6.9	3.9	2.2	8.5	8.1	13.2
n-butane	3.2	2.2	1.2	5.3	5.8	8.1
ethylene	2.3	1.4	1.8	4.6	4.5	14.0
ethylbenzene	1.0	0.5	0.3	4.5	4.0	2.5
propylene	0.9	0.6	0.4	2.8	3.0	3.6
1,2,4-trimethylbenzene	0.3	0.2	0.1	2.7	2.6	1.3
평 균	25.0	13.9	8.7	73.1	62.3	69.8

6. VOCs 물질간 상관관계

광화학평가측정망에서 측정되고 있는 VOCs 56개 물질간의 상관관계는 배출원에 대한 정보를 담고 있다.

ethylene과 acetylene은 주로 자동차 배출 가스에서 많이 배출되는 것으로 알려져 있으며, toluene과 m,p-xylene은 유기용제 사용시 주로 배출되는 것으로 알려져 있다.

또한 n-butane은 butane을 연료로 사용하는 자동차로부터 배출되는 것으로 알려져 있으며, i-pentane은 주로 자동차 증으로 배

출되는 증발가스에 많이 포함되어 있다.

그림 8과 9는 VOCs 물질간의 상관관계를 나타내었는데 당감동의 경우 ethylene과 acetylene은 0.79, n-butane과 i-pentane은 0.73, toluene과 m,p-xylene은 0.60 순이고 덕천동의 경우도 thylene과 acetylene은 0.71, n-butane과 i-pentane은 0.61, toluene과 m,p-xylene은 0.49 순으로 조사되어 당감동 측정소가 덕천동측정소에 비해 상관관계가 높은 것으로 조사되었다.

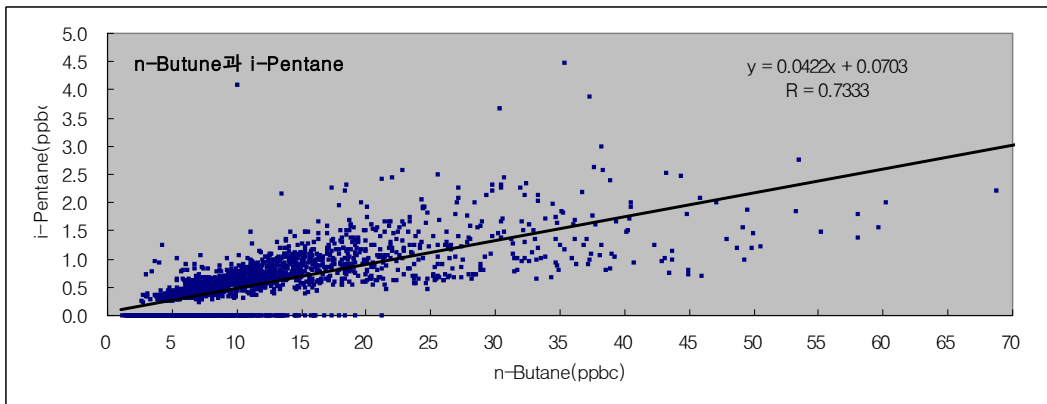
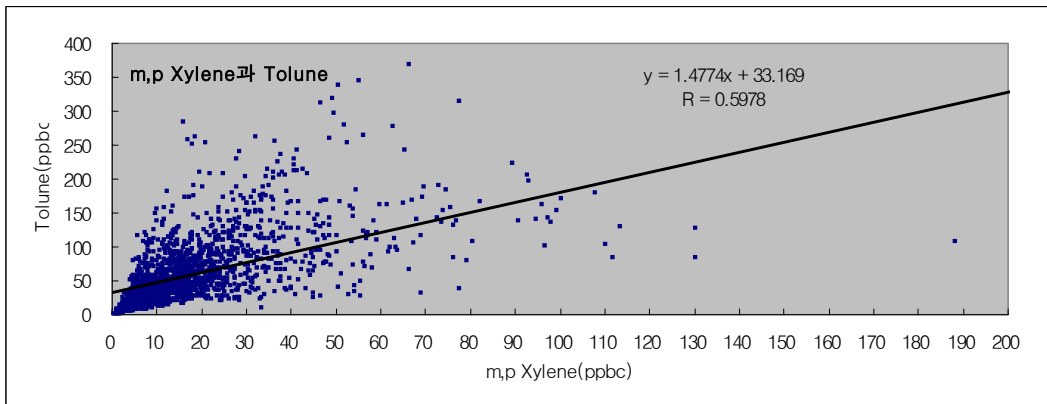
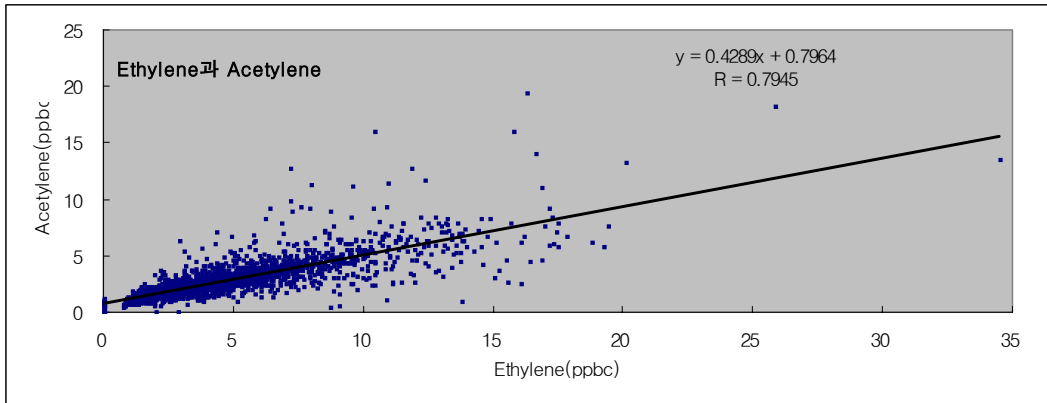


그림 8. 당감동 광화학평가측정소의 VOCs의 상관관계

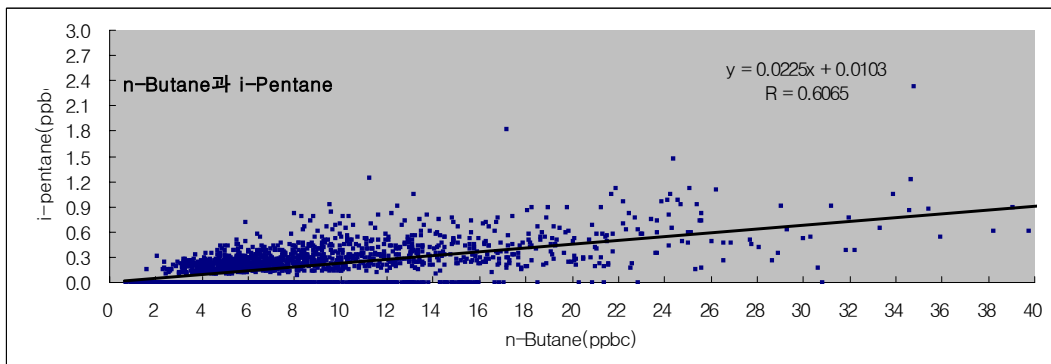
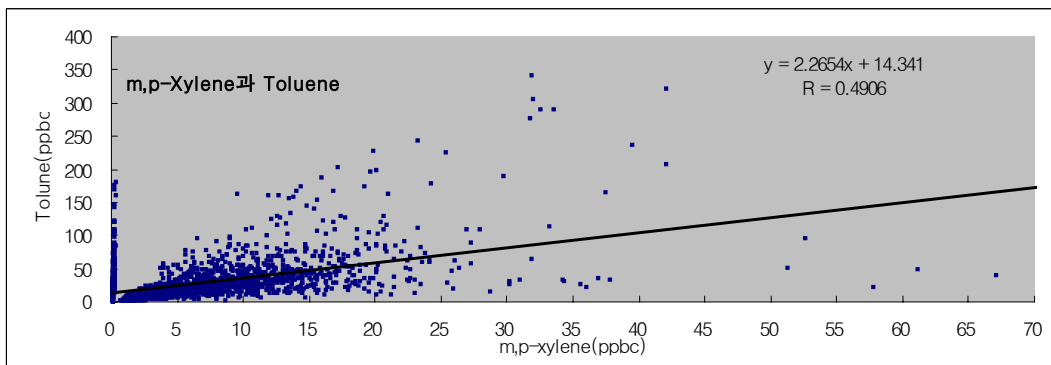
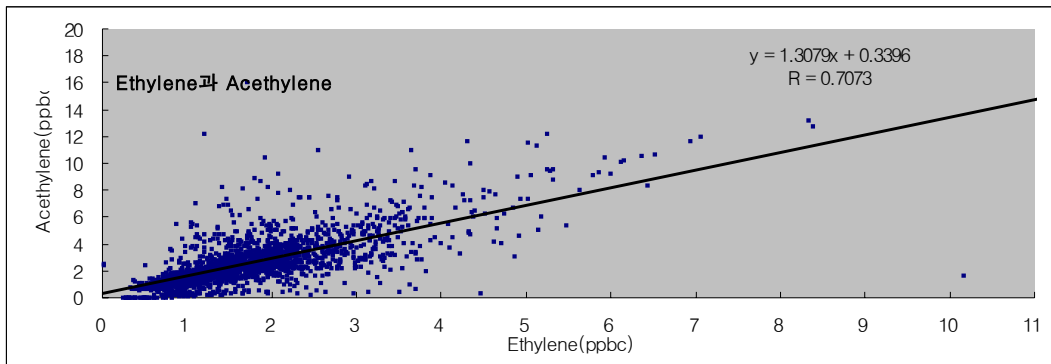


그림 9. 덕천동 광화학평가측정소의 VOCs의 상관관계

우리나라 대도시 대기 중에서 높은 농도로 검출되는 toluene, m,p-xylene과 같은 aromatic 계열의 VOCs는 주로 용제의 사용(인쇄, 도장, 세탁)으로 많이 배출되고 있다.

특히 대부분의 용제에는 benzene이 포함되어 있지 않기 때문에 toluene/benzene비와 m,p-xylene/benzene의 비는 하루 중 오후 시간대에 용제의 증발에 의하여 toluene 및 m,p-xylene 농도의 증가여부를 판단하는 기준이 된다.

외국의 지역별 toluene/benzene비, m,p-xylene/benzene비를 표에 나타내었다. 부산의 toluene/benzene비는 17.5 m,p-xylene/benzene비는 4.9로서 서울이나 다른 나라 도시에 비해 현저하게 높은 경향을 나타내고 있다. 이는 toluene은 자동차에 의한 기여도 외에 다른 배출원에 의한 기여도가 높다는 것을 의미하며, 다른 도시에 비해서 부산(당감동, 덕천동 광화학측정소)은 측정소 주변에 유기용제 사용이 현저히 많다는 것을 알 수 있다.

7. VOCs/ NOx 비

오존농도는 오존 생성의 전구물질인 NOx와 VOCs의 농도와 그 비율의 대소 및 VOC의 성분조성에 일차적으로 의존한다. 월별 VOCs/ NOx비를 보면 당감동의 경우 평균값이 4.5로서 4월이 3.7로서 최소값을 8월이 5.9로서 최대값을 나타내었고, 덕천동의 경우는 평균값이 3.2이고 4월이 2.0으로 최소값을 10월이 5.4로서 최대값을 나타내었다.

두 측정소의 VOCs/NOx비는 수도권 광화학측정소에서 측정된 VOCs/NOx비와 비슷하여 주된 영역이 8이하에 위치하고 있다고 할 수 있으며, 이는 부산지역의 대기 상태가 오염된 도시지역에 속하며, 그림1에서와 같이 VOC의 농도가 증가하거나 NOx의 농도가 감소할 경우 최대오존농도가 증가할 수 있는 VOC-limited의 영역에 속한다고 할 수 있다.

표 11. 여러도시의 toluene/benzene와 m,p-xylene/benzene 비

구 분	Sydeny	Chicago	Osaka	Taiwan	Seoul ¹⁾	Pusan ²⁾
toluene/benzene	3.4	1.6	6.1	5.6	11.8	17.5
m,p-xylene/benzene	2.0	0.8	2.1	2.0	2.7	4.9

1) 정동, 불광동, 심곡동, 구월동 광화학평가측정소의 평균값

2) 당감동, 덕천동 광화학평가측정소의 평균값

표 12. 월별 시간대별 VOCs/NOx비

구분	당감동								덕천동				
	4월	5월	6월	7월	8월	9월	10월	평 균	4월	5월	6월	10월	평 균
0시	3.8	4.9	5.6	4.9	6.7	5.7	4.2	5.1	2.0	2.5	3.0	5.5	3.3
1시	3.8	5.7	5.7	5.4	7.8	5.9	5.3	5.6	2.0	2.6	3.0	5.5	3.3
2시	4.0	6.2	6.7	5.5	9.3	7.2	5.3	6.3	2.0	2.8	3.2	6.0	3.5
3시	4.4	6.5	6.7	5.0	9.8	6.7	6.2	6.5	2.1	2.8	3.2	5.8	3.5
4시	4.2	5.9	6.3	5.0	9.2	6.7	6.5	6.3	2.0	2.7	3.3	6.1	3.5
5시	4.8	4.6	4.8	4.3	6.6	6.1	4.9	5.2	2.0	2.6	3.3	6.4	3.6
6시	3.9	2.9	3.8	3.2	4.8	3.3	3.3	3.6	1.9	2.4	3.0	6.0	3.3
7시	2.6	2.9	3.2	3.1	4.3	3.0	2.4	3.1	1.8	2.0	2.6	4.7	2.8
8시	2.3	2.5	3.1	3.3	4.4	3.5	2.8	3.1	1.6	2.0	2.1	2.9	2.1
9시	4.0	3.7	4.2	4.4	5.9	5.1	4.8	4.6	1.8	2.4	2.1	3.3	2.4
10시	4.3	5.2	4.5	4.1	5.4	4.2	5.1	4.7	1.8	2.8	2.8	3.9	2.8
11시	4.0	5.3	4.9	4.3	5.7	5.7	5.8	5.1	2.2	2.6	2.8	4.6	3.1
12시	2.8	4.5	3.8	4.0	4.5	4.8	4.1	4.1	2.0	2.4	2.5	4.8	2.9
13시	3.4	4.0	3.8	4.1	6.4	5.3	3.6	4.4	1.8	2.3	2.5	5.7	3.1
14시	4.1	3.7	4.1	4.3	6.1	5.4	4.4	4.6	2.0	2.8	3.1	6.4	3.6
15시	3.9	2.9	4.3	4.0	4.3	4.7	3.8	4.0	2.2	2.5	2.5	5.8	3.3
16시	4.3	3.8	4.5	4.8	6.1	6.5	3.9	4.9	2.4	3.0	2.4	5.9	3.4
17시	3.9	3.1	3.6	4.9	4.8	5.0	4.2	4.2	2.4	2.8	3.2	6.6	3.7
18시	3.9	3.1	3.6	3.7	4.4	5.0	3.4	3.9	2.4	2.7	3.2	6.1	3.6
19시	3.4	3.0	2.9	3.8	4.5	4.1	3.3	3.6	1.9	2.4	3.8	7.0	3.8
20시	3.3	2.6	2.7	3.2	4.2	4.0	3.3	3.3	2.0	2.2	3.3	5.9	3.3
21시	3.8	3.0	2.9	3.6	4.2	3.9	3.0	3.5	1.9	2.4	3.2	5.6	3.3
22시	3.6	3.2	3.5	3.6	5.2	4.2	3.6	3.8	1.9	2.4	2.8	5.3	3.1
23시	3.4	4.1	4.4	3.9	5.7	4.1	3.4	4.2	1.9	2.6	2.9	4.9	3.1
평균	3.7	4.1	4.3	4.2	5.9	5.0	4.2	4.5	2.0	2.5	2.9	5.4	3.2

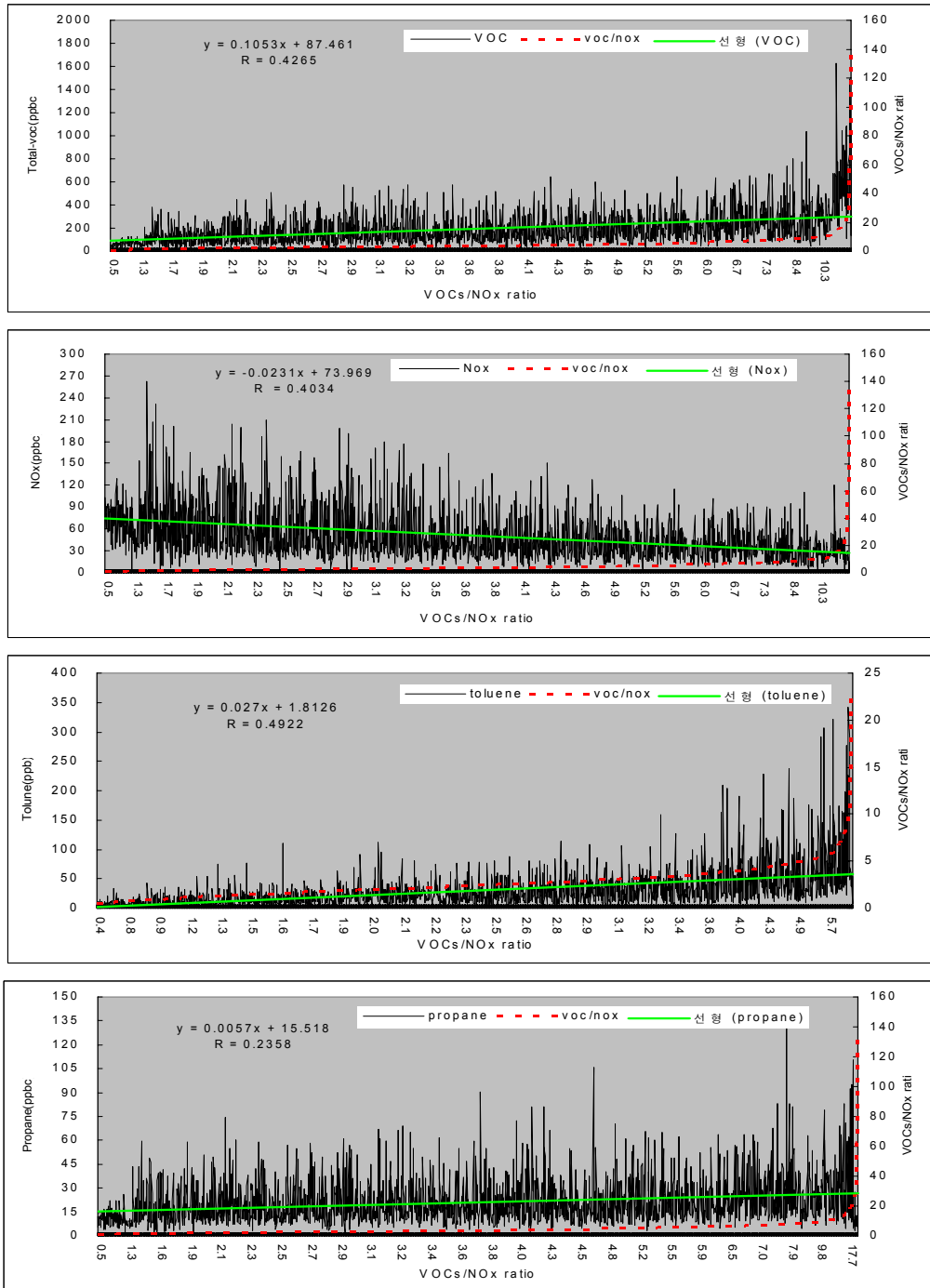


그림 10. 당감동측정소의 VOCs/NOx비와 VOC, NOx 등 상관관계

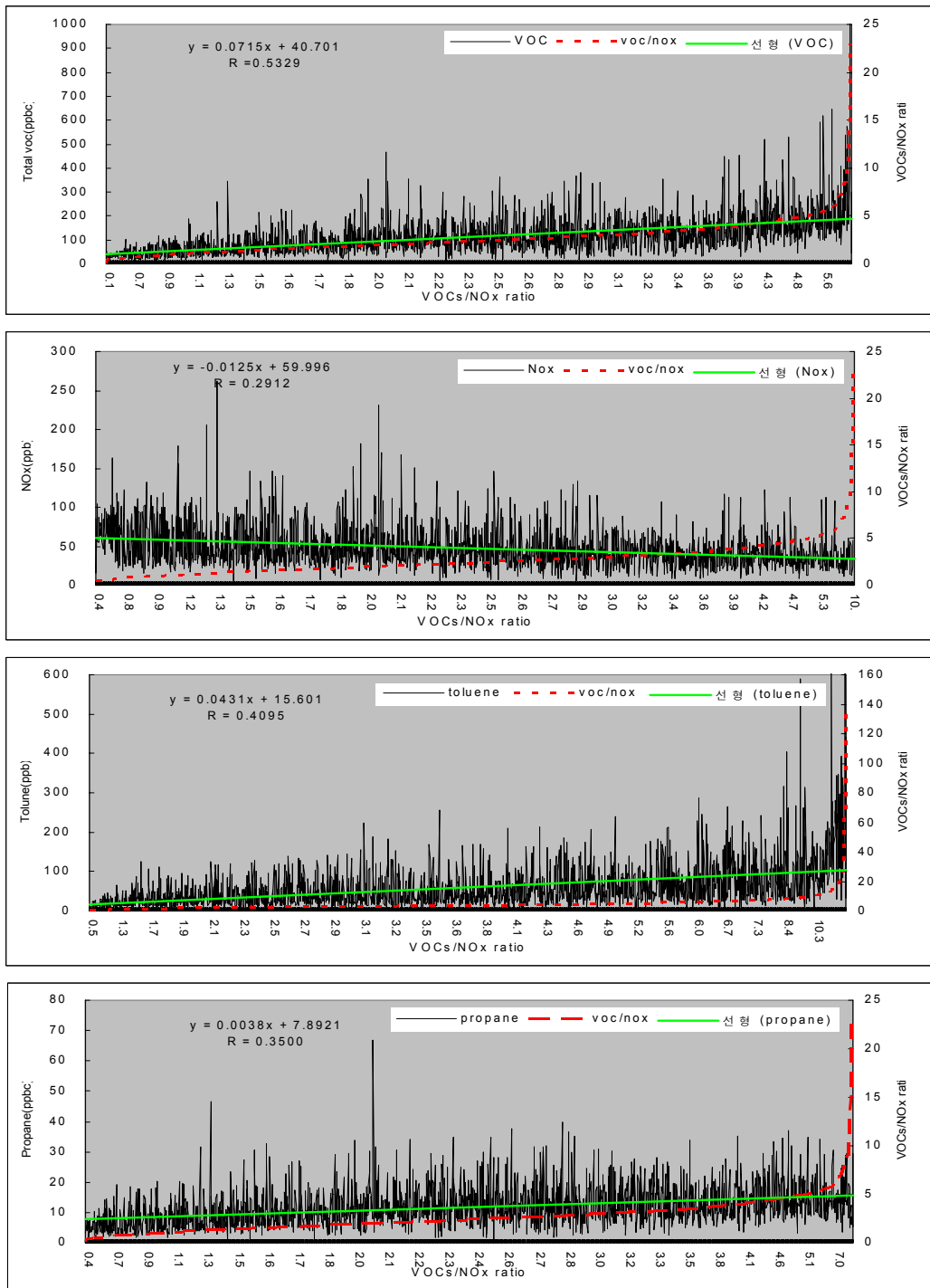


그림 11. 덕천동측정소의 VOCs/NOx비와 VOC, NOx 등 상관관계

8. VOCs/ NO_x비의 증가에 미치는 요인

VOCs/ NO_x비의 증가에 미치는 요인을 알기 위하여 당감동 및 덕천동 측정소의 '04년 4월부터 6월까지의 측정된 VOCs/ NO_x비, NO_x농도 그리고 측정값 중에서 농도가 높은 VOC와 상관성 여부를 알아보았다.

NO_x의 경우 두 측정소 모두 VOCs/NO_x비와 음의 상관관계를 보였고 VOCs는 VOCs/ NO_x비가 증가하면 같이 증가하는 것으로 조사되었다. 이와 같이 VOCs/NO_x비의 증가는 NO_x농도의 감소와 VOCs의 증가라는 두가지 요인이 동시에 작용하고 있는 것으로 사료된다. 또한 VOCs 중에서는 toluene, propane이 이들 총 VOC 양을 증가시키는데 많은 기여를 하는 것으로 나타났다.

결 론

본 연구는 당감동 및 덕천동에서 시험운영중인 광화학평가측정소에서 측정된 2004년 4월부터 10월까지 VOCs 56종 및 NO_x, 기상항목 등의 시간자료를 이용하여 VOCs 농도특성 및 물질별 오존생성기여율, 상관관계를 구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) VOCs의 시간별 농도분포는 오전 9시간대에 최고치를 보였고 물질별로는 ethylene과 iso-pentane은 출 퇴근시간대에

최고치를 보인 반면, toluene은 다른 물질과 같이 측정소별로 일정한 패턴을 보이지 않았다.

2) 측정소별 상위 10개물질/VOCs의 오존생성기여율은 월별로 당감동이 76.9%에서 80.3%, 덕천동이 67.0%에서 73.9%로 조사되었다.

3) VOCs 중에서 Toluene이 농도값 및 오존생성기여율이 가장 높은 물질로 나타났다.

4) 전체 오존생성기여율 순위 10개 물질은 Toluene, m,p-xylene, propane, n-butane, ethylene, ethylbenzene, propylene, o-xylene, 1,2,4-trimethylbenzene, n-hexane으로 조사되었다.

5) 수도권지역 광화학평가측정소 중 같은 유형의 측정소인 심곡동측정소에 비해 toluene 등 8개 물질의 농도값은 당감동이 약 3.0배, 덕천동이 약 1.6배 높은 것으로 조사 되었으나 오존생성기여율은 큰 차이를 나타내지 않았다.

6) 배출원과 서로 관련된 VOCs물질간의 상관계수를 살펴보면 당감동의 경우 ethylene과 acetylene은 0.79, n-butane과 i-pentane은 0.73, Toluene과 m,p-xylene은 0.60 순이고 덕천동의 경우도 thylene과 acetylene은 0.71, n-butane과 i-pentane은 0.61, toluene과 m,p-xylene은 0.49 순으로 조사되어 당감동이 덕천동에 비해 상관관계가 높은 것으로 조사되었다.

7) 여러 도시에 비하여 toluene/benzene비가 17.5 m,p-xylene/benzene 비가 4.9로 가장

높게 나타나 측정소 주변의 유기용제 사용량이 현저히 많다는 것을 알 수 있었다.

8) VOCs/NO_x비는 당감동의 월별로 3.7~5.9, 덕천동이 2.0~5.4로 나타나 VOC의 농도가 증가하거나 NO_x의 농도가 감소할 경우 최대오존농도가 증가할 수 있는 VOC-limited의 영역에 속하는 것으로 나타났다.

9) VOCs/NO_x비의 증가는 NO_x의 감소와 VOCs 농도의 증가라는 두가지 요인이 동시에 작용하는 것으로 나타났으며 toluene, propane이 VOCs양을 증가시키는데 많은 기여를 하는 것으로 조사되었다.

참고문헌

- 1) 고농도 오존발생과 광화학오염현상 규명을 위한 연구(I), 국립환경연구원 대기연구부, 2001
- 2) 고농도 오존발생과 광화학오염현상 규명을 위한 연구(Ⅱ), 국립환경연구원 대기연구부, 2002
- 3) 국내 휘발성유기화합물질관리의 현황과 문제점, 한국대기보전학회, 1997
- 4) 대기환경자료(휘발성유기화합물질), 국립환경연구원, 2000
- 5) 대기환경과 휘발성유기화합물질, 한국대기보전학회, 1998
- 6) 부산광역시 대기환경개선 실천계획 수립, 부산광역시, 2002
- 7) 국내 VOCs 현황과 배출원 기여율 추정, 첨단환경기술, 2004
- 8) 도시지역 광화학반응과 2차오염물질 생성에 관한 연구(Ⅲ), 국립환경연구원 대기연구부, 1999
- 9) 대도시 교통밀집지역 도로변 대기중 휘발성유기화합물의 농도분포 특성, 한국대기환경학회, Vol.18, No.2, 2002
- 10) 서울대기중 휘발성유기물질 일중변화에 대한 연구, 서울특별시보건환경연구원, 1997
- 11) "Predicting Volatile Organic Compounds Concentration in Residential Buildings", Xiaofeng Li et al., www.roomvent.dk/papers/p157.pdf, 2001