

휘발성유기화합물과 질소산화물의 오존생성 기여도 평가에 관한 연구

유숙진 · 조정구
대기보전과

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

Sook-Jin You[†] and Jeong-Gu Jo
Air Preservation Division

Abstract

The fifty six components of volatile organic compounds (VOCs) were continuously measured by the hour to see the distribution 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 Word : Volatile organic compounds (VOCs), Photochemical ozone creating potentials (POCPs)

서 론

최근의 연구에서 도시 대기오염 문제 중 오존의 형성과 광화학스모그 형성에 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds : 이하 VOCs)이 중요한 역할을 하는 것으로 밝혀지면서 오존의 생성과 관련 있는 오존전구물질(C2-n - C12 범위의 탄화수소 성분)에 대한 관심이 모아지고 있다. VOCs는 질소화합물과 함께 자외선과의 광화학반응으로 오존 등 2차 오염물질인 광화학산화물을 형성하는 전구물질로 작용하는 것으로 알려짐에 따라 질소산화물과 VOCs에 대한 제어과정이 지표면 오존농도의 저감을 실현하기 위하여 가장 중요한 과제로 대두되고 있다. 오존은 이차오염물질로서 원인물질 배출량의 선형적 삭감만으로 적절한 목표를 달성하는 것이 어려우며 다른 대기오염과 달리 원인물질도 다수로서 물질별 대책을 수립하기 어렵

다. 뿐만 아니라 원인물질의 배출원도 실질적으로 관리하기 어려운 이동오염원이나 비점오염원이 다수를 차지하여 대책 마련을 더욱 어렵게 하고 있다.

오존 생성의 전구물질들과 광산화 물질들이 대기 중에서 일어나는 오존 생성 및 소멸 반응 과 광화학 반응과정은 Fig. 1과 같다.

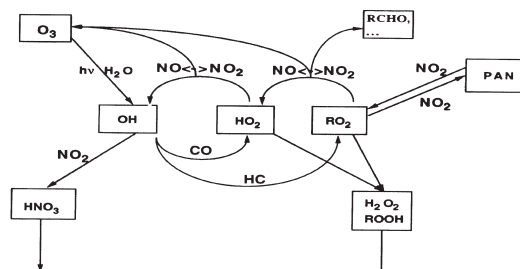
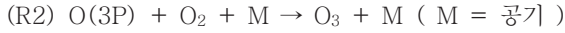
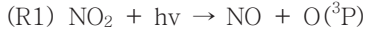


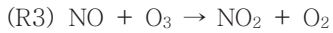
Fig. 1. The creation and extinction of Ozone

[†] Corresponding author. E-mail:ysjsby@korea.kr
Tel:+82-51-888-6816, Fax:+82-51-888-6817

반응 (R1)과 (R2)는 대기 중 오존 생성에 가장 중요한 반응이다. 오존은 NO₂의 햇빛에 의한 광분해로부터 생성된 O(3P)이 대기중의 산소분자와의 결합을 통해 형성된다.



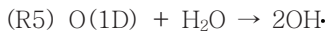
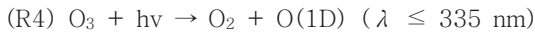
그리고, 오존은 빠르게 NO와 반응하여 다시 NO₂를 생성한다.



이때 반응 (R1), (R2), (R3)은 NO, NO₂, O₃간 Photostationary State(PSS)에 이르게 되어 결국 오존의 알짜 생성(net formation)에는 기여하지 못한다.

$$J\text{NO}_2[\text{NO}_2] = k_3[\text{NO}][\text{O}_2]$$

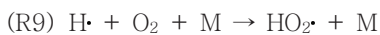
한편, 오존은 (R4)과 (R5)에 의해 OH·를 생성 한다.



여기에 VOCs가 있는 조건에서 VOCs와 OH·라디칼간의 반응으로 RO₂·와 HO₂· 중간체 라디칼이 형성되고, 이 라디칼들은 (R6)과 (R7)에 의해 NO와 반응하여 NO를 NO₂로 산화시킨다. 결국 이들 NO₂는 다시 광분해 되어 (R1)과 (R2)의 오존형성반응에 참여 하게 되고 알짜오존의 생성(Net ozone production)에 기여한다.



도심지의 경우 시골지역, 청정지역과 달리 HO₂·중간체 라디칼의 생성에 기여하는 또 다른 중요한 반응은 CO와 OH·라디칼과의 반응이다. 따라서 CO성분 역시 도심지 오존의 생성 기작 연구에 충분히 고려해야할 성분이다.

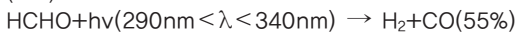


그리고 VOCs 가운데 알데하이드류 화합물들은 광분해 반응을 통해 라디칼 생성에 기여한다. 이중 포름알데하이드 화합물은 광분해 반응으로 HO₂·를 생성한다. HCHO은 정오의 맑은 날 조건에서 광분해 반응의 45%정도가 HO₂·의 생성에 기여하고 나머지 55%는 H₂와 CO로 분해반응이 일어난다. 따라서 각각의 HCHO 분자당 대략 한 개의 HO₂·가 생성된다고 볼 수 있다. (Seinfeld, J.H and Pandis, S.N., 1998)

(R10)



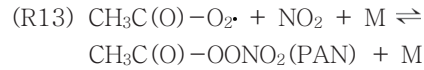
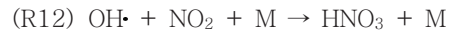
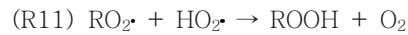
(R11)



위의 반응식들로부터 생성된 HO₂·, RO₂·라디칼들은 NO를 NO₂로 산화한 후 다시 OH·, RO·로 되어 VOCs, CO의 산화에 기여하고 O₃의 생성을 유발하는 연쇄 반응적인 특징을 보여주고 있음을 주목할 필요가 있다.

마지막으로 대기 광 화학의 종결반응을 살펴보면 다음

과 같다.



위의 반응 가운데 만일 (R10)과 (R11)반응이 주요한 대기 산화물의 종결반응이라면 현재 대기의 조건이 풍부한 라디칼 생성조건을 암시하며 이 경우 오존의 생성속도는 NOx농도가 증가함에 따라 증가하고 VOCs농도에는 무관하다고 보고되고 있다. 만일 (R12) 반응이 주요한 대기 산화물의 종결 반응 과정인 경우 대기중 NOx가 풍부한 상태로 오존의 생성속도는 VOCs농도가 증가함에 따라 급격히 증가하고 NOx농도가 증가함에 따라 OH·라디칼의 농도가 감소하게 되므로 오존 생성속도는 오히려 감소하는 것으로 나타났다.

본 연구에서는 2008년도에 오존농도가 높은 4월에서 9월까지의 오존농도 증가 원인 파악을 위하여 부산시보건환경연구원에서 운영중인 「악취 및 VOCs 측정망」 중 감전동 측정소에서 연속 측정되고 있는 오존생성전구물질인 VOCs 56종에 대하여 농도분포특성과 오존생성 기여율을 파악하고 국가대기측정망인 NAMIS를 통해 국가 광화학측정망 자료 중 대연동측정소의 VOCs 전구물질 자료를 인용 고농도 오존발생시의 VOCs와 NOx의 경향을 파악함으로써 향후 VOCs 및 오존농도 저감을 위한 계획수립 시 기초 자료로 활용함으로써 부산시민의 건강과 대기질의 개선에 기여 하고자한다.

연구방법

조사지점은 사상구 감전동(감전 동사무소 3층 옥상)에 설치되어 있는 악취 및 VOCs 측정망이다. 용도지역은 도로가 인접해 있으며 공업지역으로 주변에 여러 업종들의 산업체가 산재해 있는 지역이다.

조사기간은 일년 중 비교적 오존농도가 높게 나타나는 기간인 2008년 4월부터 9월까지로 하였다. 측정방법은 온라인 측정망을 통해 휘발성유기화합물 56종을 매시간 측정하였으며 분자량이 가벼운 VOCs(C2~C6)는 Alumina plot column으로, 무거운 VOCs(C6~C12)는 BP-1 column으로 분리하고 FID검출기로 정성 및 정량하였다.

측정기기는 Donam Instrument사의 온라인 열 탈착 장치에 연결된 동사의 GC를 이용하였으며 측정장비의 분석 조건은 Table 1과 같다. 일반 대기오염물질인 O₃, NO, NO₂, NOx는 VOCs와 동일한 지점에서 매시간 측정된 자료를 이용하였다.

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

결과 및 고찰

대기중 휘발성유기화합물의 변동 특성

Fig. 2.는 56종의 VOCs를 alkynes류(1종), olefin류(10종), aromatic류(16종), paraffin류(29종)로 구분하여 월 평균 농도 변동 특성을 나타낸 것으로써 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 다음이

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 방향족화합물은 7월에 농도가 가장 높았고 8월에 낮았으며 파라핀류는 5월이 가장 높았고 8월에 낮았다. 또한 알킨류는 7, 8월에 가장 낮은 농도를 나타내었다.

대연동측정소에서 Olefin류의 월별 변동은 7월에 가장 높고 8월에 낮았다. 대연동측정소에서 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.

감전동과 대연동의 VOCs조성에서는 감전동측정소가 공업지역에 위치한 관계로 방향족화합물의 구성비가 높게 측정되었으며 대연동은 파라핀류의 구성비가 높은 것으로 조사되었다.

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

GC Conditions		FID Conditions		TD Conditions	
Dual Column	BP1(50m×0.32mm×5μm) PLOT(50m×0.32mm×5μm)	Detector temp.	250℃	Sampling flow (Adsorption)	50ml/min
Column flow	2.0ml/min	Flow rate (ml/min)	Air=300 ml/min	Sampling temp (Adsorption)	-20℃
Initial temp.	45℃		H2=30.0 ml/min	Desorption temp.	300℃
Final temp.	200℃	Carrier gas	He (18.8psi)	Desorption time	15min
Initial time	15min	시료채취시간 : 20분 (채취량 : 1L) 분석시간 : 57.8분		Desorption flow	20ml/min
Final time	5min			Split Ratio	10:1
Ramp rate	4℃/min				

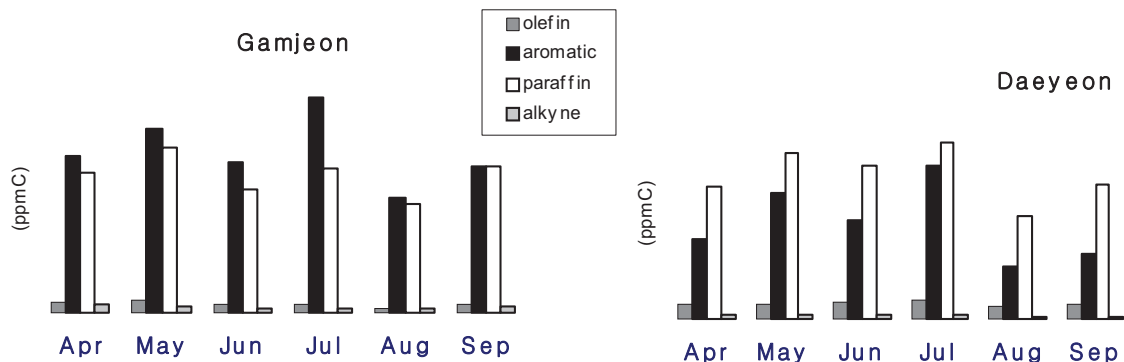


Fig. 2. The monthly variation of VOCs in ambient air, Apr.~Sep. 2008.

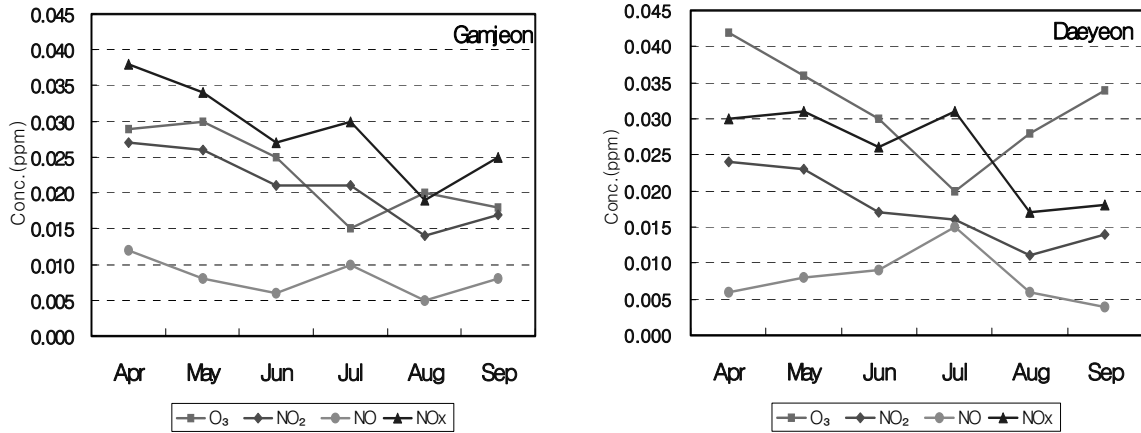


Fig. 3. The monthly variation of nitrogen dioxide and ozone during Apr.~Sep. 2008

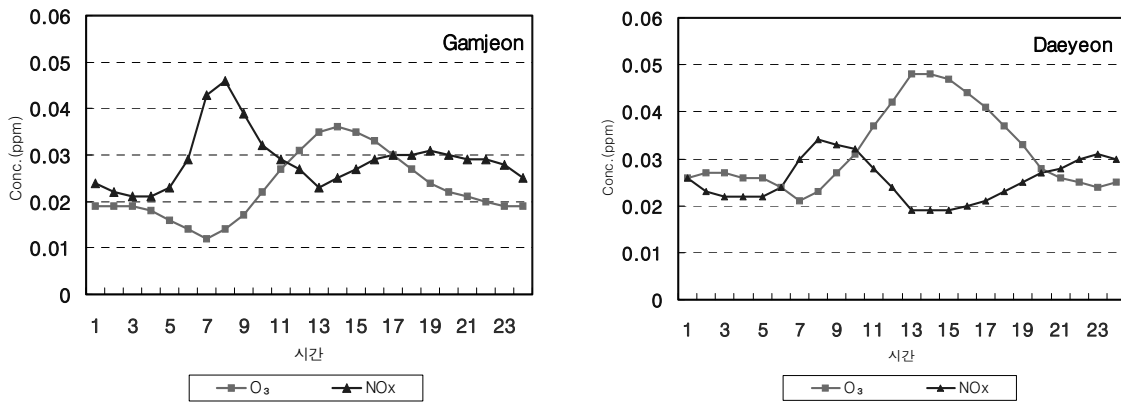


Fig. 4. The diurnal variation of NOx and O₃ concentration

VOCs농도는 7월에 가장 높게 나타났고 Fig. 3에서와 같이 NO₂농도는 4월이 높고 8월이 가장 낮았으며 오존농도는 감전동은 5월이 대연동은 4월이 높게 측정되었고 두 지점 모두 7월이 가장 낮게 나타났다. 오존 및 질소산화물의 시간변화는 Fig. 4에서와 같이 오존농도는 10시 이후 증가하기 시작하여 낮 시간대에 최고치를 나타냈고 질소산화물은 오존과는 반대 되는 경향을 보였으며 낮 시간대에 낮은 농도를 나타내었다.

이는 오전에 질소산화물과 휘발성유기화합물이 공존하여 낮 시간대로 가면서 햇빛의 작용에 의하여 광화학 반응이 활발하면서부터 질소산화물의 양은 감소하는 반면 오존은 이들의 생성에 의하여 낮 시간대에 최고치를 나타내었고 아침 7시경에 최저치를 나타내었다.

오존생성 기여도 평가

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 Atkinson(1995)은 VOCs 화학종별 OH와의 반응성을 오존생성 능력의 척도로 제시하였다 (Seinfeld and Pandis, 1998). 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.(1995)는 상자 모형을 이용해서 VOCs화학종별로 1시간 동안 생성할 수 있는 최대 오존량을 산출하고 이를 MIR(Maximum Incremental Reactivity)로 명명하고 오존생성 기여도의 척도로 사용하였다. 여러 개의 대도시가 인접하여 있어서 오존 및 오존 전구물질의 중거리이동이 중요한 유럽에서는 4-6일간 VOCs화학종별로 생

성하는 오존량을 산출하였다.(Derwent and Jenkin, 1991), 그리고 ethylene의 오존생성량을 기준으로 타 화학종의 오존 생성량을 표준화하여 POCP (Photochemical Ozone Creation Potential)라는 오존생성 기여도 인자를 도출하였다(Derwent, 1996) 개별 VOCs의 POCP는 Table 2와 같다.

POCP를 고려한 오존생성기여도 평가는 56개 항목 전체를 100으로 하였을 때 각 항목이 기여하는 비율을 평가한 것으로 감전동 측정소에서 측정한 VOCs 결과는 Fig. 5에서와 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 0.2ppb로 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.

휘발성유기화합물 대 질소산화물(VOCs/NOx)에 의한 평가(감전동)

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 4이하이면 VOCs 농도를, 15이상이면 NOx 농도를 저감 시키는 것이 오존저감에 효과적임을 알 수 있다(정일록, 2001).

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

광화학시스템에서 아침시간대의 VOCs/NOx비는 그날의 상태를 예측 할 수 있는 주요한 인자로 작용 한다 따라서 오전 6시부터 9시까지의 VOCs/NOx비는 Fig. 6의 우측그림과 같은 형태를 나타내었다. VOCs/NOx비가 6미만이 차지하는 비율이 72.0%를 나타내어 VOCs-limited 환경에 근접함을 간접적으로 나타내고 있다. 감전동에서 발생하는 오존 농도 중 고농도에 속하는 50ppb 이상 발생시의 VOCs/NOx비를 조사한 결과는 Fig. 7의 좌측 그림과 같다.

VOCs/NOx비가 10미만이 차지하는 비율이 83.4%를 나타내었으며 고농도 오존이 오후시간대에 발생시 아침시간대의 VOCs/NOx비를 조사한 결과 Fig. 7의 우측그림과 같이 평균 5.8을 나타내었으며 10미만이 차지하는 비율이 89.0%를 나타내어 오후에 발생하는 고농도 오존의 원인이 VOCs증가로 인하여 일부 발생한 것임을 예측 할 수 있다.

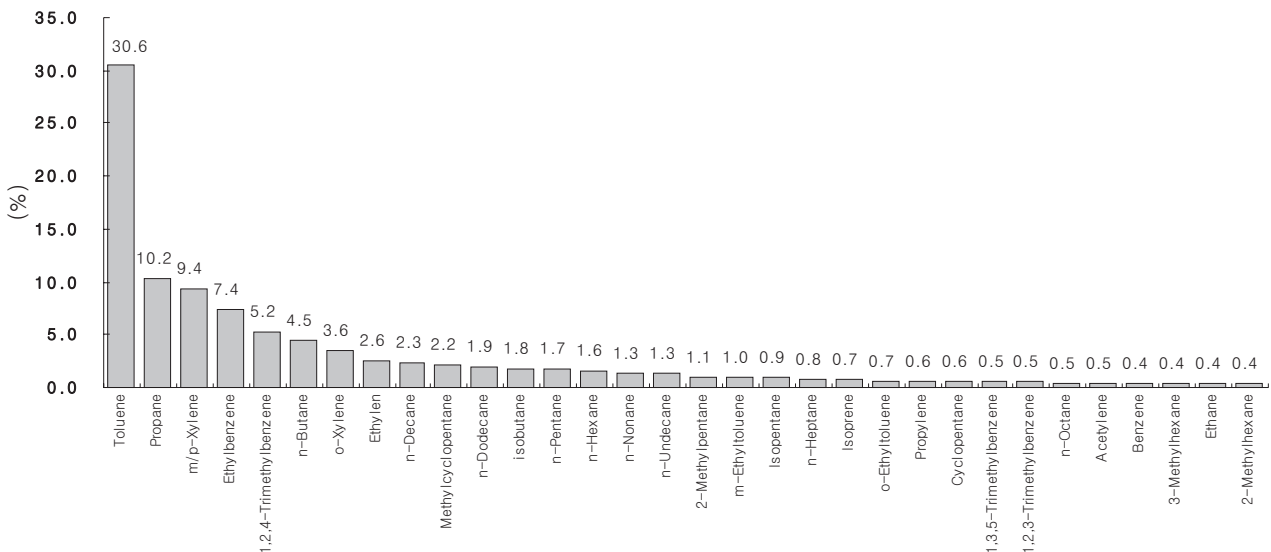


Fig. 5. Distribution using POCP of target VOCs.

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	3,4-Trimethylpentane	60	53	1,2,3-Trimethylbenzene	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

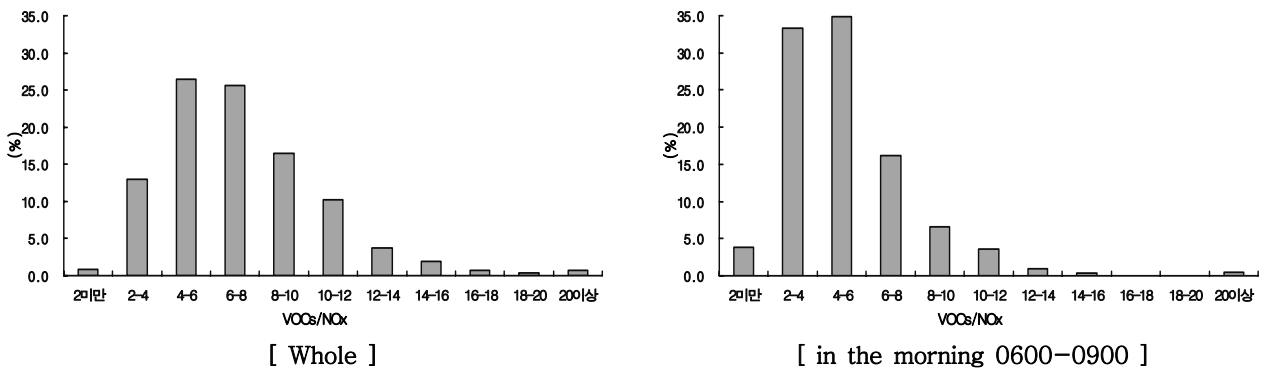


Fig. 6. VOCs/NOx Ratios of Apr.~Sep. 2008 in Gamjeon

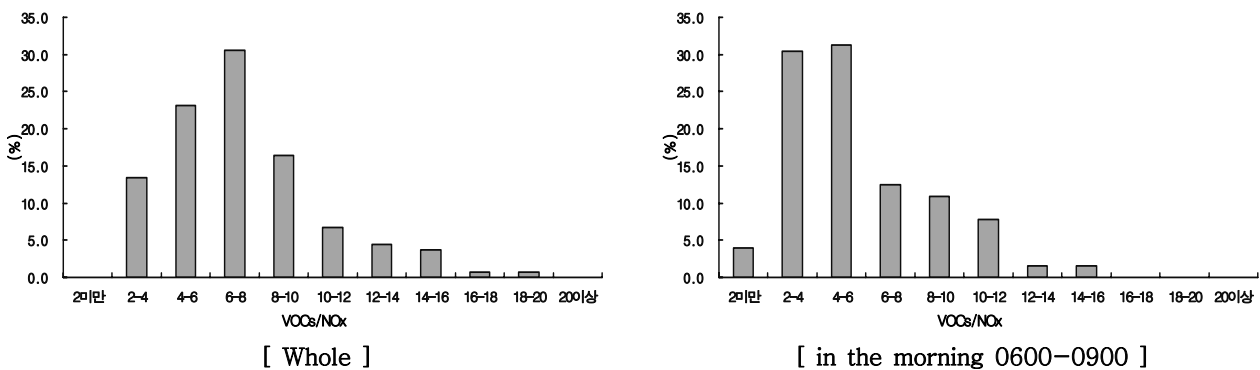
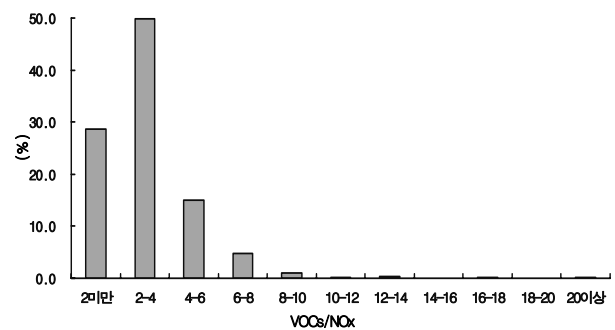
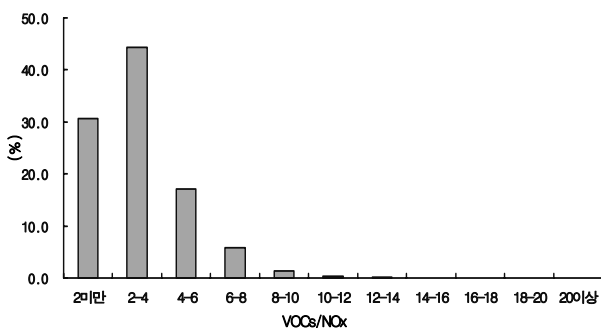


Fig. 7. VOCs/NOx Ratios of Apr.~Sep. 2008 in Gamjeon(more than 50ppb)

휘발성유기화합물 대 질소산화물(VOCs/NOx)에 의한 평가(대연동)

조사 기간중 오존의 평균농도가 0.032 ppm으로 감전동 지역의 평균 0.023ppm보다 높은 것으로 조사된 대연동지역에 대한 VOCs/NOx비를 조사한 결과 전체 측정 data는 평균 3.1을 나타내었고 6미만이 차지하는 비율이 92.2%를 나타내었다. 0.050ppm이상의 오존이 발생하기 전 오전 시간대의 VOCs/NOx비는 6미만이 차지하는 비율이 93.4%를 나타내었으며 0.080ppm이상의 고농도 오존이 발생하였을 때 VOCs/NOx비중 6미만이 차지하는 비율은 97.9%를 나타내어 대연동지역에서의 오존생성은 VOCs

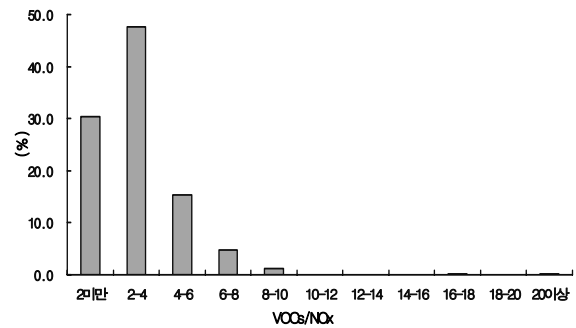
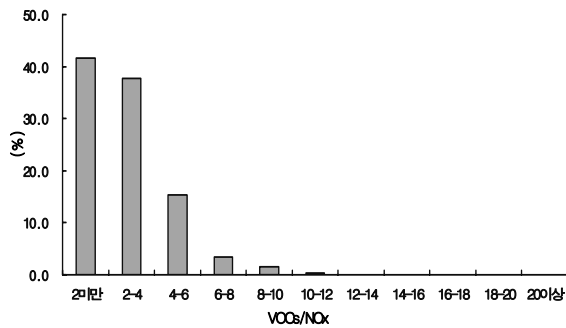
농도가 낮고 NOx 농도가 높은 환경으로 VOCs의 농도가 감소하면 오존의 농도가 감소하는 경향을 보일 수 있는 VOCs-limited 환경에 가깝다는 것을 간접적으로 나타내고 있다. 대연동은 감전동과는 달리 공업지역에 위치해 있지 않으므로 VOCs의 농도가 낮게 측정되었으나 광화학반응에 VOCs가 오존 형성의 주요 변수로 작용하는 VOCs-limited 환경에 더 근접해 있어 VOCs농도가 조금이라도 증가하면 오존형성이 급격히 상승할 수 있다 따라서 이 지역 오존 저감에는 VOCs의 증가 억제가 중요 변수임을 인식해야 될 것 같다.



[Whole]

[in the morning 0600-0900]

Fig. 8. VOCs/NOx Ratios of Apr.~Sep. 2008 in Daeyeon



[Whole]

[in the morning 0600-0900]

Fig. 9. VOCs/NOx Ratios of Apr.~Sep. 2008 in Daeyeon (more than 50ppb).

고농도 오존 발생시 VOCs와 NOx

낮 시간 동안의 NO₂는 밤 시간이 되면서 NO₃와 반응하여 N₂O₅를 형성하고 다시 이 성분은 H₂O와 반응하여 HNO₃가 되면서 침강된다. 그리고 밤 시간 동안 VOCs는 NO₃와의 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. 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 0.023ppm보다 높은 0.032ppm을 나타낸 대연동 지역에서는 고농도 오존발생 횟수가 감전동과 비교해 많았던 것으로 조사되었으며 오존주의보 발령 기준인 0.120ppm을 상회한 경우도 발생하였다

따라서 이 지역에 대한 고농도 오존 발생 하루 전부터의 VOCs와 NOx의 시간대별 변동 사항을 조사하니 Fig. 10과 같이 전날 밤과 새벽시간대에 0.200ppmC 이상의 VOCs와 0.05ppm 이상의 NOx가 발생시 그날 오후에

는 0.100ppm이상의 고농도 오존이 발생한 것을 볼 수 있었으며 조사기간 중의 Fig. 10의 전체 평균농도와 비교 시 월등히 높은 VOCs가 새벽과 아침에 걸쳐서 발생한 날 오후에 높은 오존 농도를 나타내고 있는 것으로 조사되었다.

Fig. 10의 5월 2일과 3일 그래프를 보면 오존주의보가 발생되기 전날 23시부터 당일 13시까지 0.200ppmC이상의 고농도의 VOCs가 지속적으로 검출된 것을 볼 수 있으며 0.100ppm에 근접한 농도의 NOx가 검출되고 있는 것으로 조사되었고 8월 4일 고농도 오존 발생전날 밤부터 당일 오전에 걸쳐 높은 농도의 VOCs와 0.150ppm정도의 고농도 NOx가 지속적으로 검출된 것을 볼 수 있다. 9월 11과 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(광화학적 반응, 기체상 반응)과 비균질상 반응에 의해 결정된다. NOx의 체류시간이 길게 되면 대기 중에서 NOx가 순환하는 시간이 길어져서 오존의 생성량이 증가한다. NOx의 소멸속도는 대부분 주간 및 야간에 NO₂와 OH의 반응이 주도한다. 그러나 야간에 NO₃와 N₂O₅의 소멸에 의한 NOx의 간접적 소멸도 상당량 차지한다(주간의 NO₂와 OH반응에 의한 소멸속도의 30%).

NO₃에 의한 NOx의 간접적 소멸과정은 NO₃와 HCHO의 기체반응, 건성 침적이다. 또한 N₂O₅에 의한 NOx의 간접적 소멸과정은 N₂O₅와 수증기의 기체반응, 건성침적에 의한 것이다. NO₃와 N₂O₅의 비균질상 반응(에어로졸)에 의한 제거 과정 또한 NOx의 간접적 제거과정이라 할 수 있다(손장호, 2006). 고농도 오존발생시 NOx의 소멸속도를 보면 고농도 오존발생 근처 시간대에 NOx의 소멸 속도가 최대값을 보였다.

고농도 오존 발생시 질소산화물(NO₂/NO)

일반 대기 중 질소산화물과 오존의 관계를 보면 NO와 오존농도는 뚜렷한 상관관계를 보이지 않았다. 즉 고농도의 NO가 발생한 날에 고농도의 오존이 발생한다고 할 수 없다. 따라서 질소산화물중 NO와 NO₂가 어떤 유기적인 관계로 움직이면서 오존 생성에 기여하는가를 알아보기 위해 NO₂/NO비를 조사하였다.

일반적으로 고농도 오존이 발생한 시점과 NO₂/NO비의 시간에 대한 변화율이 바뀌는 시점이 유사하였다. NO₂/NO비의 변화율은 최대 오존 농도가 발생하기 전 3~4시간 동안에 NO농도의 감소율이 NO₂의 감소율보다 조금 큰 것으로 조사 되었다. 따라서 NO₂/NO비는 상승하게 되고 최대 오존 농도 발생 부근 시점에서는 NO와 NO₂의 농도가 거의 일정함으로써 지속적인 고농도 오존이 발생한 것으로 판단된다. 따라서 상당량의 NO가 NO₂로 변환되면서 오존 생성량이 증가한 것으로 추정된다. 이것은 고농도 오존과 광화학적 현상이 밀접한 관계를 보인다는 것을 간접적으로 시사한다. 고농도 오존이 발생한 날의 전날과 당일의 NO₂/NO비와 오존과의 관계를 Fig. 11에서 4종류의 사례를 보면 고농도 오존이 발생한 시점과 NO₂/NO비의 시간에 대한 변화율이 바뀌는 시점이 유사함을 보였다. NO₂/NO비가 상승 시 즉 NO의 감소율이 NO₂의 감소율보다 커질 때 최대 오존농도가 발생하고 있는 것을 4종류의 고농도 오존 발생 일에 동일하게 보여주고 있는 것을 볼 수 있다.

고농도 오존이 발생하기 전의 NOx농도가 다음날의 고농도 오존 농도 에피소드에 미치는 영향을 살펴보면 고농도 오존이 발생하기 전날 밤의 경우 NO₂/NO의 비는 평균 4.5로 고농도 오존이 발생하지 않은 전날 밤의 경우의 NO₂/NO의 비 5.0보다 약간 낮은 것을 볼 수 있다. 따라서 전날 밤의 비교적 높은 NO농도가 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(전의찬 1999). 따라서 배출원 대책이 직접적인 효과를 얻기 어려우며 같은 대책이라도 지역적 특성에 따라 그 효과에 큰 차이가 있다.

Sillman et al. (1997)에 따르면, Los Angeles(CA)에서는, 반응성유기화합물질(ROG) 배출량을 35% 감소시켰을 때, 오존농도가 10~60% 정도 감소되었으나, NOx 배출량을 35% 감소시켰을 때는 감소와 함께 오존농도가 증가한 경우도 있었다. 반면 Atlanta(GA)에서는 NOx 배출량 감소시 오존농도가 10~20% 감소되었으며 ROG 감소시에는 오존농도 감소효과가 거의 없거나 적었다(Eric C. Apel et al., 1995)는 보고도 있다.

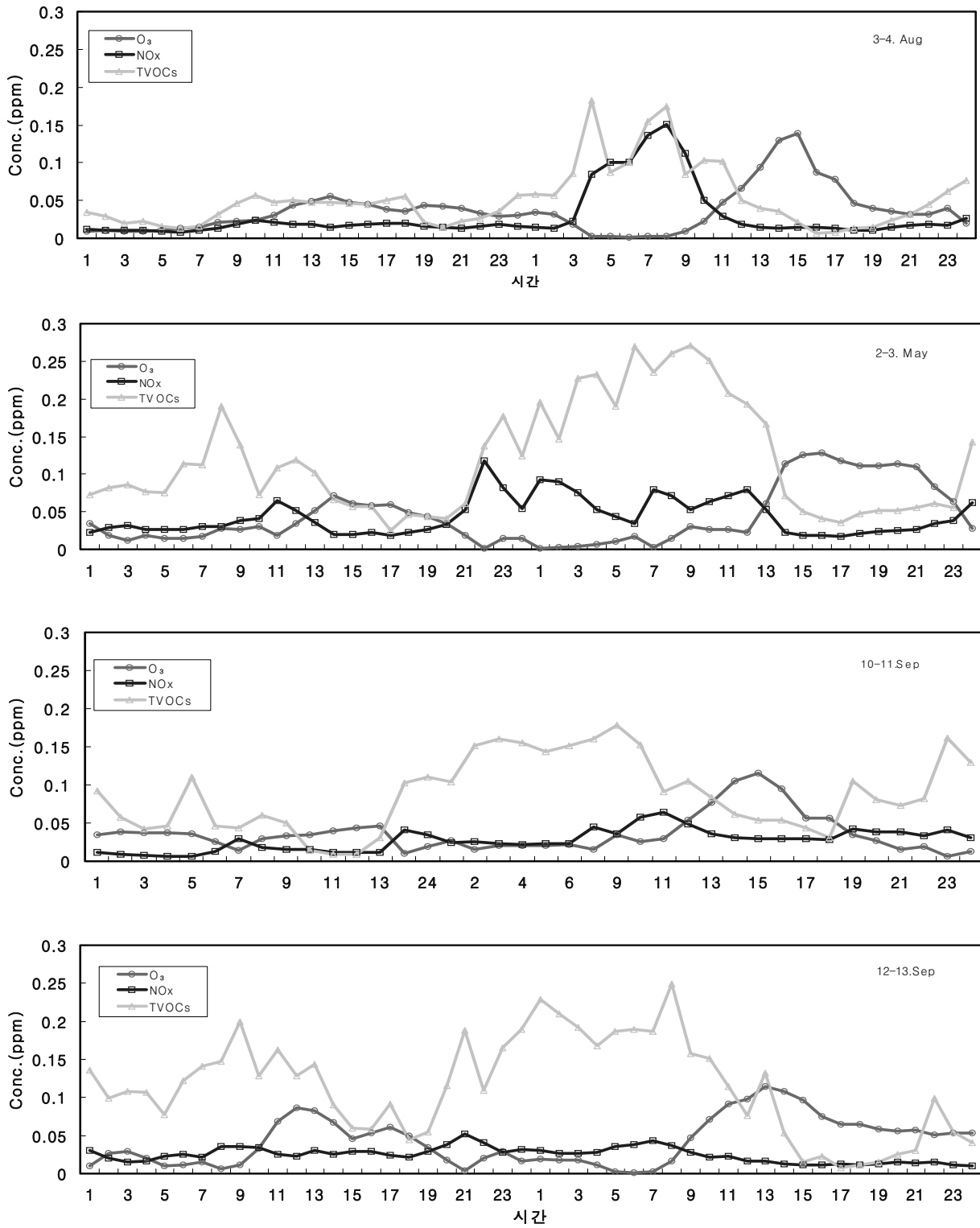


Fig. 10. Diurnal variations of O₃, NO_x and VOCs(ppmC) when high level O₃ occur

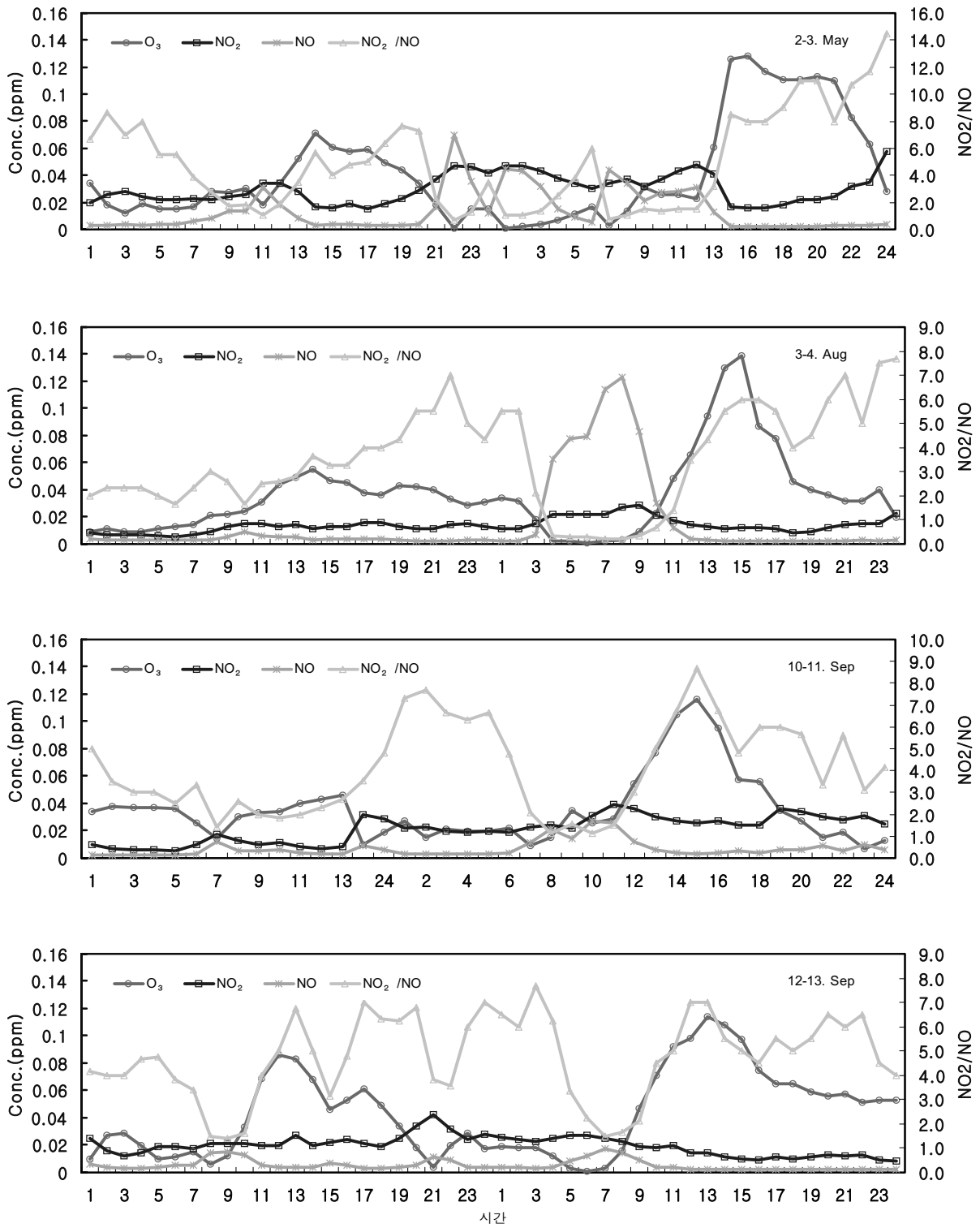


Fig. 11. Diurnal variations of O₃, NO, NO₂, the ratio of NO to NO₂ when high level O₃ occur.

결 론

2008년 4월부터 9월까지 감전동 악취 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 측정된 대기질 휘발성유기화합물중 방향족화합물이 전체의 51.3%로 가장 높은 농도를 나타내었고 다음이 paraffin류(44.2%), olefin류(2.7%), alkyne류(1.8%)의 순이었으며 대연동측정소는 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 VOCs 중 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/NOx 비는 6미만이 40.3%, 6~10사이가 42.1%로 감전동측정소의 VOCs/NOx 비는 대부분 2이상에서 10이하의 분포로 나타났으며 오전 6시부터 9시사이의 VOCs/NOx비는 6미만이 72.0%를 나타내어 VOCs-limited 환경에 가깝다는 것을 간접적으로 나타내고 있다 대연동측정소

는 VOCs/NOx 비는 6미만이 92.2%를 나타내었고 0.050ppm이상의 오존이 발생하기 전 오전 시간대의 VOCs/NOx 비는 6미만이 93.4%로 대연동측정소의 오존생성은 VOCs농도가 낮고 NOx 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 0.200ppmC 이상의 VOCs와 0.05ppm 이상의 NOx가 발생시 그날 오후에는 0.100ppm이상의 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 NO₂/NO의 비의 시간 변화율이 바뀌는 시점은 대체적으로 아주 유사한 현상을 보였다. 이것은 고농도 오존과 광화학적 현상이 밀접한 관계를 보인다는 것을 간접적으로 시사한다. NO의 NO₂로의 전환이 오존의 고농도 현상에 중요한 역할을 하고 있다는 것을 알 수 있다.

오존 저감을 위한 대책

오존저감 대책은 발생원 대책, 연료대책, 대국민 홍보대책으로 나누어 볼 수 있다. 먼저 발생원 대책은 주로 자동차에 주안점을 두고 이동오염원을 관리하려는 대책으로 자동차 배출가스 단속, 승용차 운행 억제 등이 방법론으로 제시되고 있다. 또한 배출시설 및 도장·도로포장에서 발생하는 VOCs 발생량을 최소화하기 위한 대책으로 여름철 건물 차량도색, 도로포장을 자제하도록 유도하고 있으며, 주요 VOCs 배출시설의 배출억제·방지시설 조기 설치를 유도하고 있다.

연료정책으로는 하절기 증기압이 낮은 양질의 휘발유 공급, CNG 버스의 보급, 자동차 휘발유 품질기준 강화 등이다. 특히 연료 대책 중 CNG버스의 보급은 서울시, 경기도 등의 지방자치단체가 공통적으로 추진하고 있는 시책이다.

오존경보 확대 및 홍보대책으로는 에피소드 시 시민협조사항의 인터넷, 반상회를 통한 홍보, 자동차 주유 중 시동 끄기, 연료탱크 가득 채우지 않기 등의 홍보, 과학적인 예·경보 제도를 통한 효율적인 전달체계도 구축, 오존 교육용 인터넷 Site 운영 및 인터넷 상황실 운영, 대기오염전광판의 효과적인 활용 등의 대책이 제시되고 있다.

위와 같은 여러 대책을 나열하기보다는 기존의 대책에 대한 적용성을 평가하고 시민들의 참여정도를 파악하여 일회성으로 끝나지 않는 시민 참여대책을 도출해내는 것이 필요하며 아울러 시민 편의적 측면을 해치지 않도록 하는 대책에 대한 연구가 필요하다. 즉 기존의 억제 정책보다는

적극적인 오염물질 저감대책을 강구하는 것이 필요하며 오존오염과 밀접한 관련이 있는 것으로 제시되고 있는 온도 및 습도효과를 효과적으로 이용하기 위하여 도심 온도 상승의 주요한 원인이 되는 간선도로 및 주요 도로를 중심으로 한 대책이 강구되어야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

- 백성옥 : 오존 및 오존 Precursors의 측정. 민관공동 오존오염대책 workshop, p49~70, 2000.
- 한국대기보전학회 측정분석분과위원회 : 대기환경과 휘발성유기화합물질. 사단법인 대기보전학회 p48~89, 1998.
- 김미현, 박상근, 백성옥 : 대도시 교통밀집지역 도로변 대기중 휘발성유기화합물의 농도분포 특성. 한국대기환경학회지, 18(2) : 113~126, 2002.
- 정일록 : 지표 오존생성의 기작과 영향요소. 국립환경연구원, 2001.
- 국립환경연구원 : 광화학 대기오염 생성과정 규명과 저감 대책 수립. p14~43, 2004.
- 전의찬 : 광화학산화제 단기에측모형 개발, 서울대학교, 1999
- 손장호 : 2004년 여름 서울에서 발생한 고농도 오존 사례의 광화학적 분석. p361~371, 2006
- US EPA Photochemical Assesment Monitoring Station Implementation Manual. EPA-454/B-93-051, 1994.
- KWOK, E,S,C. and R. Atkinson(1995) Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship : an update, Atmospheric Environment, 29, 1685-1695
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis(1998) Atmospheric chemistry and physics, John Wiley & Sons, New York.
- Carter, W.P.L.,JA. Pierce, D. Luo, and I.L. Malkina(1995) Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds. Atmospheric Environment, 29, 2499-2511.
- Derwent, R.G. and M. E. Jenkin(1991), Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe, Atmospheric Environment, 25(8), 1661-1678
- Derwent, R.G.(1996) Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions, Atmospheric Environment, 30, 181-199
- Eric C. Apel and Jack G. Calvert, Michael O. Rodgers, Viney P. Aneja, James F. Meagher, William A. Lonneman (1995) Hydrocarbon Measurements During the 1992 Southern Oxidants Study Atlanta Intensive: Protocol and Quality Assurance, Journal of Air & Waste Management Association, Vol. 45, 521-528
- Sanford Sillman and Dongyang He, Carlos Cardelino, Robert E. Imhoff 1997) The Use of Photochemical Indicators to Evaluate Ozone-Nox-Hydrocarbon Sensitivity: Case Studies from Atlanta, New York, and Los Angeles, Journal of Air & Waste Management Association, Vol. 47, 1030-1040