

오존발생기전에 미치는 주요인자의 농도특성에 관한 연구

환경조사과

조정구 · 이승민 · 유은철 · 김현실 · 박좌행 · 빈재훈 · 이상훈

A Study on the Characteristics of Major Factors Effecting on the Ozone precursors

Environmental Research Division

Jeong-Gu Jo, Sung-Min Lee, Eun-Chul Yoo, Hyeon-Sil Kim, Jwa-Haeng Park,
Jae-hun Bin and Sang-Hun Lee

Abstract

In this study, O_3 , VOC_S (benzene, toluene, xylene) are measured continuously at a monitoring station Yeonsan-dong in central area of Busan using a DOAS from 2001 to 2002. Instruments based on the Differential Optical Absorption Spectroscopy(DOAS) technique are widely used for monitoring air pollutants in urban areas in recent year.

The seasonal mean concentration of benzene showed 2.44ppb in spring, 3.67ppb in summer, 9.87ppb in fall and 8.63ppb in winter respectively. The benzene concentration level showed seasonal variations, it was maximum in Winter, minimum in Summer. The diurnal variation of surface VOC_S concentration is characterized by high VOC_S concentration in the morning. The VOC_S concentration decreases continuously after at 1400 LST. Thereafter it increases steadily to a high concentration at night. During the rush hours (AM 7~8 and PM 7~9) sharp increase of surface VOC_S concentration was caused by vehicle exhaust.

Key word : VOC_S , DOAS, diurnal variation, vehicle exhaust

서론

도시화와 산업화에 따라 인구가 집중된 도시지역에서는 각종 대기오염물질과 함께 환경대기중의 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)의 농도가 증가하게 되었다.

이러한 VOCs는 휘발성이 높은 유기화합물을 총칭하는 것으로서 대류권 오존형성의 촉매역할을 하여 광화학산화물의 전구체로 작용할 뿐만 아니라 성층권의 오존층을 파괴하고 지구온난화에도 직접 관여하는 것으로 알려져 있다. 최근 들어 도시 대기중에 존재하는 VOCs가 인체에 위대한 영향이 미치는 것으로 밝혀지면서 환경보건학적인 측면에서도 주요한 연구의 대상으로 이들 화합물에 대하여 관심이 모아지고 있다.

최근의 연구결과에 의하면 자동차의 급증과 각종 유기용매의 사용증가 등의 요인으로 인하여 VOCs에 의한 대기질의 변화를 초래하는 주요인의 하나로 간주되고 있다. 우리나라의 경우에는 1994년 이전에는 탄화수소를 환경기준항목으로 설정하여 VOCs의 총량적 개념으로 모니터링을 하였으며, 현재는 도로변지역의 일부 대기오염측정소에서만 탄화수소를 상시 측정하고 있는 실정이다.

미국 등의 선진국에서 오존 저감대책이 성과를 거두지 못한 원인이 VOCs의 역할 및 기여정도에 대하여 명확하게 규명

하지 못한 요인으로 밝혀져(NRC, 1991) 휘발성유기화합물의 발생 및 이동, 시간적 변화를 성분별로 조사 및 추적의 필요성이 강하게 대두되었다(Harley et al, 1991). 따라서, 하절기 광화학 오존 생성 등의 원인을 규명하기 위해서는 총량적인 탄화수소보다는 각 성분별 유기화합물의 농도변화 추이 파악이 더욱 절실한 실정이다.

시료채취 및 분석방법이 복잡하고 장기간 연속적인 측정에 기술적인 문제 등으로 대기중에서 VOCs에 대하여 부분적인 기초조사만 실시한 바 있으며(나광삼·김용표, 1999; 허귀석 등, 1999; 홍민선 등, 1999; 나광삼 등, 1998), 장기간에 걸쳐 연속적으로 VOCs조사에 관한 연구는 미약하며 계절 및 시간에 따른 변화와 영향인자 등에 대한 구체적이고 상세한 정량적인 자료는 많지 않는 편이다. 일본의 경우 가스크로마토그래피(GC)를 이용하여 장기적으로 모니터링 결과에 대한 연구를 찾아 볼 수 있다(Yamamoto et al, 2000).

우리나라의 경우 대부분의 VOCs 조사 방법인 미국 EPA의 TO Method 즉, TO-1, -2, -14, -15, -17 등의 방법인 GC 및 GC/MSD 분석기기를 이용한 Canister법, 고체흡착법 등을 주로 이용하고 있는 상황이다. 이러한 분석법은 측정결과와 재현성·정밀도 등에는 신뢰할 수 있지만, 특정 지역에 대한 부분적인 오염도 현황 파악만 가능하기 때문에, 측

정결과의 대표성 및 신뢰성 등에는 항상 문제점을 갖는 한계성에 봉착하여 왔다. 이러한 한계성을 극복하고자 Canister에 장시간 시료의 샘플이 가능하도록 특수한 샘플러를 부착하기도 한다.

광화학 오존생성의 원인물질 농도를 정량적·연속적·장기적 파악을 위하여 환경부와 일부 지자체에서는 GC 측정법을 응용하여 연속 측정이 가능한 광화학평가측정소를 구축 중에 있다. 부산지역에도 2003년도에 4개소를 구축 목표로 기기를 설치중에 있으며 하반기부터는 VOCs에 대한 측정결과에 대하여 평가가 가능할 것으로 기대된다.

본 연구에서는 부산의 도심지역이라 할 수 있는 연산동지역에서 open path 방식의 하나이며 자외선 흡수법인 DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) 방법을 이용하여 대기중의 VOCs에 대하여 연속적으로 측정하여 왔다. 연구기간중의 조사 결과를 중심으로 오존농도와 환경학적 상관성이 높은 휘발성유기화합물 등과의 상관관계를 규명하고자 한다.

이론적 배경

1. DOAS의 측정원리

DOAS 측정방식은 측정 대상기체에 의한 빛의 흡수량이 파장에 따라 달라지는 원리를 응용한 것으로 흡광광도법의 기본 원리인 Beer-Lambert 법칙을 근거로

응용된 분석원리이다.

$$I = I_0 e^{-\alpha CL}$$

여기서 I는 일정거리 L을 통과한 후의 빛의 세기, I_0 는 처음에 입사되는 빛의 세기, α 흡수계수, C는 물질의 농도, L은 투사광의 길이 이다. 각 가스화합물들은 고유의 흡수파장을 가지고 있어 농도에 비례하여 빛을 흡수한다.

각 가스에 대한 빛의 투과율(I_0/I)과 흡수계수, 투사광의 길이만 알면 가스상 물질의 농도를 알 수 있다. 에어로졸과 수분, 램프의 수명 등의 영향으로 빛의 세기의 저하 등과 같은 방해인자가 전혀 없을 때의 스펙트럼과, 방해인자의 영향으로 빛의 산란 영향을 받은 스펙트럼은 차이가 있지만 파동 형태의 흡광차(Differential Optical Absorption)에는 변함이 없다. 이 흡광차를 수학적 계산식을 이용하여 각 가스의 농도를 결정하게 된다. 기존의 흡광광도법에 비해 DOAS의 장점은 첫째, 200~2,850nm 범위에서 빛을 흡수하는 가스성분을 비교, 분석이 가능하기 때문에 여러 항목을 측정할 수 있다. 둘째, 흡광도 곡선의 y축 값과 상관없이 흡광도의 파동만을 이용하기 때문에 빛의 산란 및 감소의 영향을 받지 않는다. 셋째, y축과는 상관없이 분석이 이루어지므로 zero calibration이 원칙적으로는 불필요하다. 그림 1은 분석기의 내부 원리를 나타내었다.

분광계는 초점거리가 50cm인 Czerny-

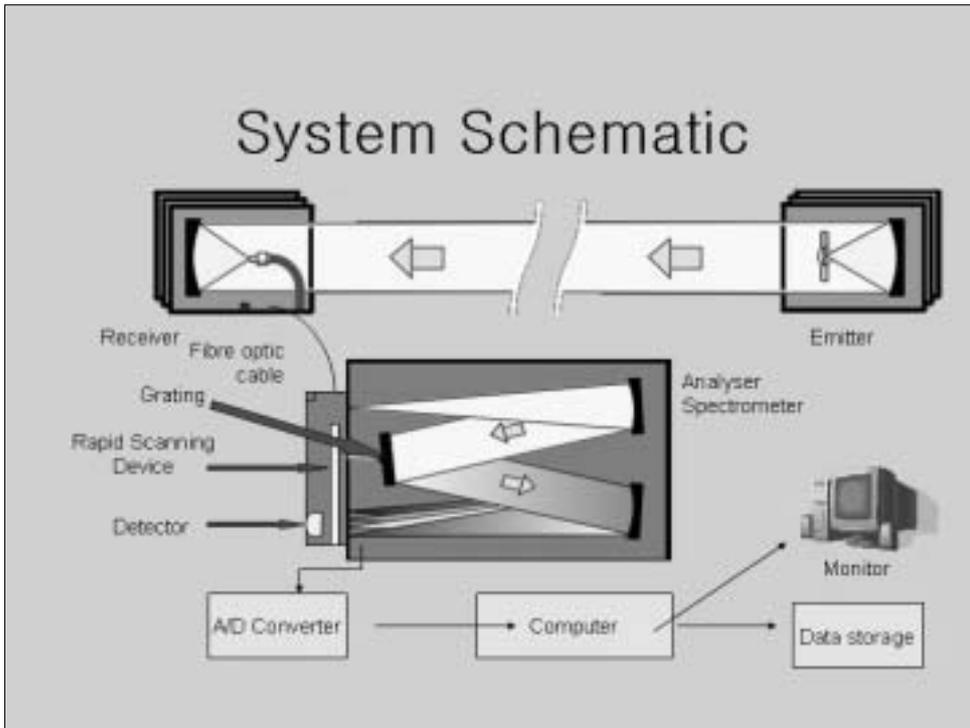


그림 1. DOAS 분석기기의 측정원리

Turner방식의 형태를 하고 있으며, 광케이블의 분석기 내부로 연결된 끝 부분에 위치해 있다. 분석기 내부로 입사된 빛은 Grating 이라는 분광장치에 의해 분석할 가스의 항목에 최적의 파장대로 입사광을 분광시킨다. Grating은 스테핑모터에 의해서 분석하게 될 가스의 정확한 파장대에 위치하도록 조절이 된다. 진동에 의해 생길 수 있는 측정광량의 변화에 따라 스펙트럼의 진동을 막기 위해 하나의 스펙트럼을 기록하는데 걸리는 시간은 10mm 초 이내로 짧은 시간에 이루어지게 된다.

직경이 200mm인 슬릿의 원판상에 20개의 슬릿(Rapid scanning wheel)으로 구성되어 있다. 광 분해능은 20개의 슬릿이 달린 슬릿 원판이 분당 300회 회전을 하게 되므로 1/100초의 분해능을 갖게 된다. 슬릿 하나가 지나가면서 자르게 되는 스펙트럼 곡선은 각 측정가스 고유의 파장대 영역이 되고 이렇게 선택된 스펙트럼 곡선은 1초당 100회 그려지게 된다.

분광된 빛은 반사경(Mirror)를 통하여 PMT Detector에 전달된다. UV 영역의 검출에 사용되는 PMT 검출기 앞에는

표 1. DOAS 측정기기의 가스상 오염물질의 흡수파장

Wavelength region(nm)		Pollutants
262	250.1 ~ 277.0	O ₃ , BTX, Phenol
283	270.5 ~ 286.3	O ₃ , Styrene
300	292.7 ~ 308.9	SO ₂
330	324.3 ~ 341.0	HCHO
345	335.0 ~ 357.0	HCHO
355	342.5 ~ 368.0	HCHO, NO ₂
430	422.5 ~ 437.8	NO ₂

Detection Window가 장치되어 있어 특정 범위의 스펙트럼을 통과시킨다. PMT 검출기에 의해 측정된 스펙트럼의 데이터는 A/D변환기에 의해 디지털로 변환되어 분석장치에 입력이 된다. 이 때에 축적되는 데이터의 양은 Micro Processor에 1000개의 채널로 조정이 된다. 이렇게 구해진 스펙트럼의 곡선은 이 중에서 최대 흡수지점인 20nm지점의 파장만을 선택하여 비교 분석하게 된다. 표 1은 DOAS 측정기기의 오염물질의 흡수파장을 나타내었다.

2. 대기 중 휘발성유기화합물질 (Volatile Organic Compounds-VOCs)

2. 1 휘발성 유기화합물

(Volatile Organic Compounds)의 정의 대부분의 휘발성 유기화합물(VOCs)은 연료의 연소 등과 같은 인간활동과 생물 발생원에 의하여 대기 중으로 배출되고 있는 것으로 알려져 있다. 휘발성 유기화합물(VOCs)이라는 용어는 일반적으로

증기압(specific vapour pressure)의 관점으로 접근되고 있다. 국내의 경우는 대기환경 보전법 시행령 제39조 ‘휘발성 유기화합물의 규제’에 의하면 대기환경 규제지역에서의 ‘휘발성 유기화합물질’은 탄화수소류 중 레이드 증기압이 27.6kPa 이상인 물질로 규정하고 있다. 단, 액화석유가스, 메탄, 에탄 등 광화학반응성이 낮은 물질로서 환경부장관이 지정 고시하는 물질은 이 범주로부터 제외하는 것으로 되어있다. 환경과 건강의 측면에서 미국 환경보호청(EPA)은 Clean Air Act(CAA)에서 건강영향에 대하여 유해성의 저감목적으로 광범위하게 규제물질을 설정하고 있으며 설정한 독성 대기오염물질에는 오존생성의 전구체도 포함되어 있다. EPA는 일산화탄소, 이산화탄소, 탄산, 금속성 탄산염, 탄산암모늄을 제외한 탄소화합물로서 대기 중에서 태양광선에 의하여 질소산화물과 반응하여 오존농도를 증가시키는 유기화합물로서 벤젠, 톨루엔 등 광화학 반응성이 에탄보다 큰 318종의 물질과 이들 물질이 포함된 진증기압(True

Vapour pressure ;TVP)이 1.5psia이상의 석유화학제품 및 유기용제 등이 이에 해당하는 것으로 되어 있다. 일본의 경우도 탄소화합물 중 일산화탄소, 이산화탄소, 탄산, 금속성 탄산염 등 염류를 제외한 유기화합물(단, 메탄은 제외)로서,

원유, 가솔린, 납사 등의 이외의 물질로서 단일 물질의 경우는 비점이 1기압에서 150℃이하인 물질, 혼합물질의 경우는 1기압에서 5%유출점이 150℃이하인 물질로 규정하고 있다. 표 2와 표 3에 국내의 규제 대상 VOCs 및 미국 EPA가 규정한

표 2. 국내의 규제대상 VOCs 물질 (37종)

Acetaldehyde	Acetylene	Acetylene dichloride	Acrolein
Acrylonitrile	Benzene	1,3-Butadiene	Butane
1-Butene, 2-Butene	Carbon Tetrachloride	Chloroform	Cyclohexane
1,2-Dichloroethane	Diethylamine	Dimethylamine	Styrene
Ethylene	Formaldehyde	n-Hexane	Isopropyl Alcohol
Methanol	Methyl Ethyl Ketone	Methylene Chloride	Methyl Tertiary Butyl Ether
Propylene	Propylene Oxide	1,1,1-Trichloroethane	Trichloroethylene
휘발유	납사	원유	Acetic Acid
Ethylbenzene	Nitrobenzene	Toluene	Tetrachloroethylene
Xylene	-	-	-

표 3. 미국 EPA의 오존전구물질 VOC 감시목록물질 (55종)

Ethene	2-Methyl-2-butene	trans-2-Hexene	2-Methylheptane
Ethylene	Cyclopentene	cis-2-Hexene	3-Methylheptane
Ethane	trans-2-Pentene	Methylcyclopentane	n-Octane
Propylene	3-Methyl-1-pentene	2,4-Dimethylpentane	Ethyl benzene
Propane	1-Pentene	Benzene	m-Xylene
iso-Butane	cis-2-Pentene	Cyclohexane	p-Xylene
n-Butane	2,2-Dimethylbutane	2-Methylhexane	Styrene
trans-2-Butene	3-Methylpentane	2,3-Dimethylpentane	o-Xylene
1-Butene	2-Methylpentane	3-Methylhexane	n-Nonane
iso-Butene	2,3-Dimethylbutane	2,2,4-Trimethylpentene	iso-Propylbenzene
cis-2-Butene	Isoprene	n-Heptane	n-Propylbenzene
Cyclopentane	4-Methyl-1-pentene	Methylcyclohexane	1,3,5-Trimethylbenzene
iso-Pentane	2-Methyl-1-pentene	2,3,4-Trimethylpentane	1,2,4-Trimethylbenzene
n-Pentane	n-Hexane	Toluene	-

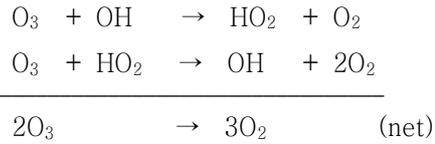
VOCs 오존 전구체와 유럽의 VOCs 오존 전구체 26종을 나타내었다.

2. 2 대기 중 오존 전구물체의 광화학반응

대기를 구성하는 미량성분의 대부분은 자연생태계 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) 등이 있다. 지구대기 중 오존의 약 90%는 성층권에 있으며, 대류권 지표대기에서는 일반적으로 10~30ppb 정도이지만 이러한 대류권 지표대기의 오존농도를 지배하는 중요한 대기과정은 오존에 대한 고전적인 입장은 성층권으로부터의 유입과 지표면에서의 침적 및 파괴로 생각되고 있다. 대류권에서는 기본적으로 오존이 화학적으로 불활성으로서 보존되는 것으로 생각되어 왔다. 하지만, 오존의 생성공급에 대하여, 고전적인 이론과 대류권 오존의 광분해 반응에 의하여 시작되는 대기화학반응에 의하여 OH 라디칼이 생성되어 이것이 자연대기 중에서 메탄의 광 산화 연쇄반응의 유도과 또한, 대기오염의 입장에서 CO 및 비메탄계 탄화수소(NMHC) 또는

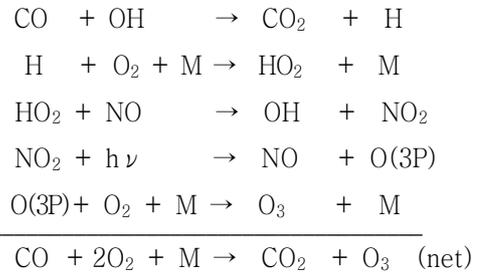
비메탄계유기화합물(NMOCs)과 질소산화물의 공존하에서 마찬가지로의 OH연쇄반응에 의하여 대류권에서 대기오염적인 광화학 반응에 의한 오존의 생성과 소멸에 대한 네 부류로 생각되고 있다.

① 실질적인 OH의 연쇄반응에 의하여



오존은 광화학적으로 소멸한다.

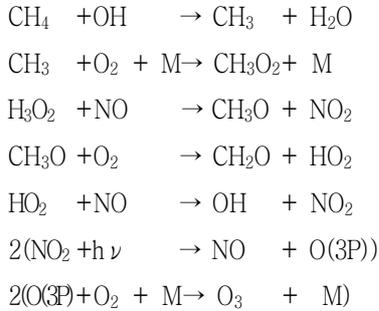
② 역으로 오존의 생성을 가져오는 반응으로서 OH 라디칼의 일부가 오존과 반응하는 반면, CO, CH₄, NMHC 등과 반응하고 이때 질소산화물(NO_x : NO+NO₂)이 공존할 때 다음과 같은 연쇄반응에 의하여 오존이 생성되게 된다.



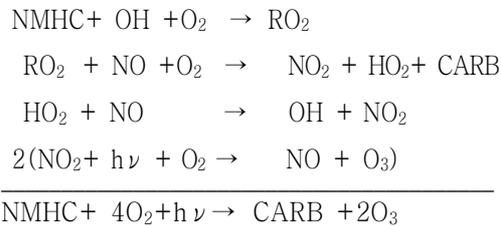
이 연쇄반응에서 실질적인 오존의 생성은 HO₂ 및 NO의 농도에 의존하게 되며 CO 1분자가 OH에 의하여 산화되면 1분자의 오존이 생성되게 된다.

③ 청정한 대기에서 CO가 약80%의 OH

와 반응하고 남은 OH와 반응하여 다음과 같은 연쇄반응에 의하여 오존이 생성되는 것으로 알려져 있다.



④ 일반대기 중에는 메탄이외의 비메탄계 탄화수소(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. 3 VOCs의 광화학반응에 따른 소멸

메탄의 방출량은 지구적 규모의 차원에서 중요하며 비메탄계 VOCs는 인간 기

원을 비롯하여 생물기원으로서 도시 및 그 주변의 지역에서 오염대기의 광화학에 있어 중요한 화학종이다. 특히 생물기원의 비메탄계 VOCs의 기원이 큰 것을 알 수 있다. 또한, 식물로부터 방출되는 VOCs도 도시대기 뿐만이 아니라 전원지역에서의 광화학 대기오염에 기여하고 있는 것으로 알려지고 있다. VOCs의 광화학에 의한 대기 중 소실 프로세스에 대한 Atkinson(1988)의 연구결과를 보면 가스상으로서의 VOCs의 화학적 반응에 의한 소실 프로세스는 주간은 OH 라디칼과 VOCs의 광화학반응과 야간은 오존의 존재하에서 NO₃ 라디칼반응에 의한 24시간 동안 진행되는 것으로 보고되고 있다.

2. 4 VOCs의 광화학 반응에 따른 오존 생성 능력

대기 중 오존의 생성에 있어 앞에서 언급했듯이 질소산화물과 VOCs의 공존시 태양광선에 의한 광화학반응으로 오존과 다른 광화학 오염물질이 생성된다. 이 과정에서의 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 2와 같이 대기 중에서 실질적인 오존의 생성반응의 주요 단계를 거치게 된다.

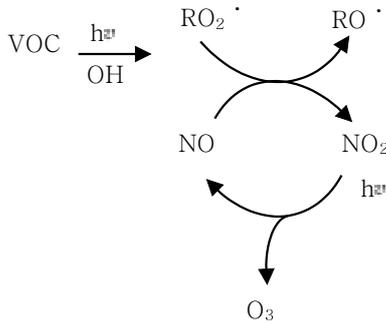


그림 2. 대기 중 오존의 주요 생성과정.
(R=H, alkyl 또는 치환된 alkyl, acyl)

이와 같이 VOCs의 감소에 의하여 오존은 생성되게 되고 이들 화합물에 따라 오존생성에 대한 기여의 정도 차이는 VOCs의 화학종에 따라 크게 달라지며, 이것을 오존 생성 기여에 대한 potential의 차이로서 POCP 값으로 나타내어 정의하고 광화학 모델 계산 등에 적용된다. 표 4에 VOCs의 POCP 능력을 나타내었다.

표 4. 주요 VOCs의 오존생성능력 (POCP)

VOCs	POCP	VOCs	POCP
Methane	1	Benzene	20
Ethane	10	Toluene	55
Propane	40	Ethylbenzene	60
n-Pentane	40	o-Xylene	65
Isopentane	30	m-Xylene	105
n-Hxane	50	p-Xylene	90
Methylcyclopentane	50	Formaldehyde	40
Acrolein	120	Acetaldehyde	55

조사방법

본 연구에서는 부산광역시의 도심지인 연제구 연산동 연제초등학교 옥상의 대기오염측정소로서, 측정소의 동쪽으로 약 300m지점에는 부산의 간선도로인 중앙로가 위치하며, 북쪽으로 약 500m 지점에는 차량 통행이 많은 연산교차로가 위치하고 있다. 본 측정소에는 대기오염측정기와 가시거리측정기, PM-2.5측정기 등이 설치된 부산지역의 대표적인 대기오염측정소이다. 또 측정소에는 DOAS 측정기가 설치되어 있으며 reflect는 약 200m로 남쪽 방향으로 설치되어 있다.

결과 및 고찰

1. 계절적 분포특성

본 조사를 통하여 측정된 VOC 성분들

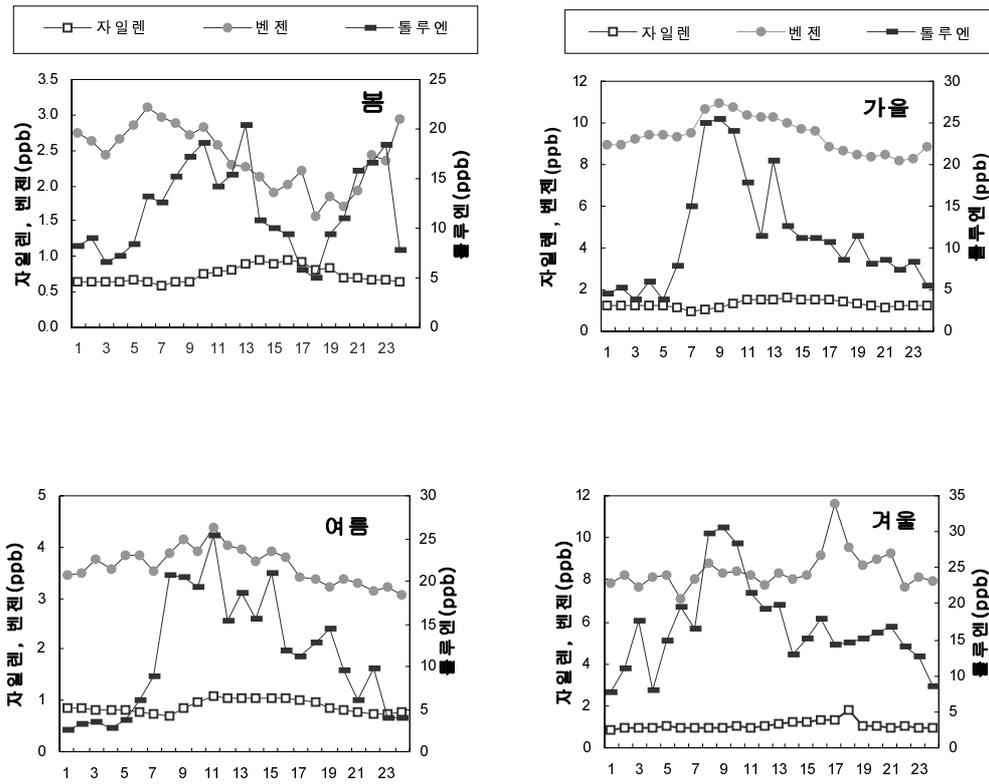


그림 3. 벤젠, 톨루엔, 자일렌의 계절별 시간대별 변화 추이.

표 5. 벤젠, 톨루엔, 자일렌의 농도분포 (ppb)

Season	Spring	Summer	Fall	Winter
B.T.X.	mean ± S.D.	mean ± S.D.	mean ± S.D.	mean ± S.D.
Benzen	n=1099 2.44 ± 3.15	n=1808 3.67 ± 3.22	n=2182 9.87 ± 3.17	n=652 8.63 ± 6.78
Tolune	n=349 12.38 ± 15.12	n=331 14.30 ± 20.07	n=564 12.99 ± 16.62	n=411 18.04 ± 25.11
Xylene	n=2018 0.75 ± 0.35	n=1812 0.89 ± 0.36	n=2157 1.30 ± 0.47	n=1208 1.08 ± 1.25

의 전체적인 농도분포의 측정자료는 표 5 (100)을 기준으로 20을 차지하는 벤젠의 와 그림 3에 나타내었다. 방향족 탄화수 경우 자동차의 감속시에 다량 발생한다고 소류 중 오존생성능력(POCP)이 에틸렌 알려져 있다. 농도 수준은 봄철 평균 2.44

ppb, 여름 3.67ppb, 가을 9.87ppb, 겨울 8.63ppb를 나타내었다. 계절적으로 봄철이 농도가 낮고 가을과 겨울철에 높은 농도의 범위를 보였다. 농도범위는 2.44~9.87ppb로서 외국의 도시와 비교하여 유사한 농도의 분포 범위를 보인다. 벤젠은 일반 대기중의 주 발생원은 자동차 연료인 가솔린이며, 대기중 체류시간은 약 12일 정도이며, 일반 대기중에서 약 4.6ppb 정도의 농도 수준을 유지하는 것으로 알려져 있다.

톨루엔의 경우는 계절별로는 뚜렷한 농도 수준의 차이는 크게 보이지 않으며 12.38~18.04ppb의 범위로 겨울철이 다소 높은 농도를 나타내었다. POCP 생성

능력이 90~105를 차지하는 m,p-Xylene의 경우 0.75~1.30ppb의 범위로서 타 도시에 비하여 낮은 수준을 나타내고 있다.

이러한 농도에 대하여 표 6에 국내의 주요도시 서울·경기·울산 등의 대기 중 주요 VOCs에 대한 조사 결과 등과 비교하여 나타내었다.

타 시도의 경우에 있어서도 측정조사 결과를 보면 주요 VOCs의 각 항목에 있어 Toluene이 점유하는 농도의 기여가 큰 것으로 나타나고 있으며, 국지적 여건의 차이에 따라 농도 수준의 차이를 나타내고 있다.

외국의 주요 VOCs에 대한 조사결과를 표 7에 나타내었다. 벤젠의 경우 조사결

표 6. 부산과 국내 주요도시의 봄철 VOCs 농도 비교 (ppb)

구 분	Benzene	Toluene	m,p-xylene	o-xylene	
부 산 연 산 동	2.44 (2.05)	12.38 (39.13)	0.75 (2.63)	- (2.06)	
서 울	화 곡 동	2.60	23.40	10.00	4.20
	반 포 동	3.00	42.6	13.50	5.00
	한 남 동	1.60	7.40	2.80	1.20
	방 학 동	1.60	8.80	3.20	1.20
	테헤란로	1.22	10.07	2.42	0.62
경 기도	안 양 시	2.07	41.73	0.76	0.56
	안 산 시	4.35	149.96	1.69	0.91
	수 원 시	3.22	31.51	0.53	0.07
	화 성 군	5.36	35.35	0.17	0.04
울 산	석유공단	9.77	10.45	4.74	1.79
	석유공단	2.42	11.53	-	3.37
온 산	온산공단	0.89	37.06	11.29	3.79
	덕 신 리	0.60	4.80	1.61	0.48

()는 부산광역시 대기환경개선실천계획의 부산지역 전체 평균농도임.

표 7. 외국 주요도시 도심지의 VOCs 농도 (ppb)

Site	Period	Benzene	Toluene	(m+p)-xylene	o-xylene
Sydney	1982	2.6	8.9	3.9	1.5
Milan	1992	6.7~18	-	-	-
Rome	1992~1993	10.9	25.9	12.3	5.7
Athens	1993	0.8~18.7	0.4~8.2	2.6~29.8	1.4~6.4
Osaka	1992	5.1	31.1	7.7	2.8
Bangkok	1995	5.6	48.5	18.4	6.6
Manila	1995	3.9	43.8	12.6	3.8
Changchun	1997~1998	13.5	20.5	-	-

과에서의 농도 수준은 아시아 지역의 조사결과 3.9~5.1ppb의 농도 수준과 유사성을 가지고 있는 것으로 나타났다. 중국의 장춘지역이 타 지역에 비해 다소 벤젠의 농도가 높은 편이다. 아시아 지역에서 톨루엔은 20.5~48.5ppb의 수준이나, 본 조사연구 결과인 12.38ppb 보다는 다소 높은 농도 수준을 보이고 있다. 이는 부산시 대기환경개선 대책의 일환으로 조사된 결과와 유사성을 나타내고 있으며 이는 측정방법의 차이로 인한 오차로 생각된다. 1996년의 Robert. et al.(2001)의 paso del norte의 오존 연구결과와 비교하면, 본 조사에서의 농도 수준은 전반적으로 다소 낮은 농도 수준을 나타내고 있고, 풍향 등 국지적인 기상 현상 등에 의해 많은 영향을 받을 수 있는 것으로 지적하고 있다. 이러한 농도 수준은 아시아에서의 방콕과 마닐라에서 측정한 연구결과에 비해 다소 낮은 농도 수준으로 나타나고 있다.

2. 시간적 분포특성

주요 VOCs의 일 중 농도 수준 변화 및 그 경향을 파악하기 위하여 그림 4에 나타내었다. 그림에서 나타낸 바와 같이 몇몇의 특이한 예외를 제외하고는 도심지의 지표면 대기중의 VOCs 농도는 주로 오전 시간대에 최대를 나타낸 후 오후에는 감소하였다가 다시 저녁에는 농도가 증가하는 양상을 보이고 있으며, 이는 다른 보고와도 일치한다(김미현 et, al 2002 : Yamamoto et, al 2000). 자일렌의 경우는 산업공정과 자동차 등이 주 배출원으로서 비교적 시간대별 변동폭이 적게 나타났다. 이는 자일렌이 갖는 분자간의 결합에너지가 다른 물질들에 비하여 다소 크므로 자외선 에너지로는 자일렌의 광분해가 다소 어렵다는 보고와도 일치한다. 톨루엔의 경우에는 봄철의 변동양상이 다른 계절에 비해 특이한 양상을 보이고 있으며, 봄철을 제외하고는 다른 VOCs 와 유사한 영향을 보이고 있다. 봄철에 있어

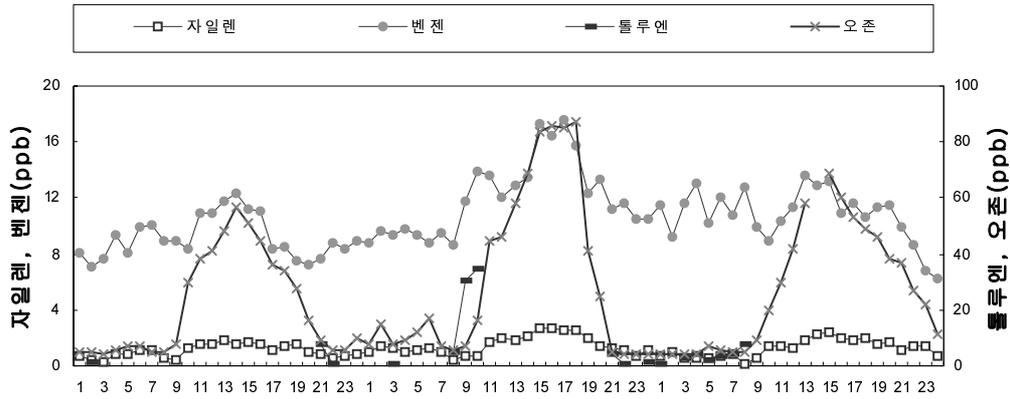


그림 4. 고농도 오존 발생시 VOCs 및 오존의 농도 변화.

톨루엔의 특이한 현상을 김미현 등은 봄철 건물 도장작업에 의한 영향일 것이라는 견해와 Yamamoto 등은 봄철이 갖는 기상학적인 상황으로 이해하는 경우도 있다. 출퇴근 시간대인 오전과 저녁 시간대에 VOCs의 농도가 증가하는 것은 자동차의 배기가스의 영향인 것으로 사료된다. 교통량과 일사량이 많은 오후 시간대에 농도가 감소하는 이유는 이 시간대가 하루 중 대기혼합층이 가장 높게 발달하므로 VOCs의 희석과 반응을 통한 소멸 반응의 요인으로 사료된다.

야간 시간대의 오염농도에 미치는 영향은 측정소 주변 점오염 발생원에 의한 야간의 연료연소, 오염원 시설의 운영관리에 대한 문제점 등과 주야간의 기온차에 따른 기온 역전 등의 대기 안정도와 관계가 있는 것으로 판단된다. 따라서, 이들 휘발성유기화합물질에 대한 지속적인 관측에 의한 장기적이고 다수의 자료

확보와 기상학적인 평가방법을 고려한 접근이 요망되며 체계적인 평가를 위한 지속적인 자료의 확보가 필요할 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 부산 연산동 지역을 중심으로 2001년부터 2002년까지 DOAS 측정기기로부터 측정된 VOCs인 벤젠과 톨루엔, 자일렌을 중심으로 오존생성에 관여하는 요인을 살펴본 바 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

계절적 분포특성은, 첫째, 벤젠의 농도 수준은 봄철 평균 2.44ppb, 여름 3.67ppb, 가을 9.87ppb, 겨울 8.63ppb를 나타내었다. 계절적으로 봄철이 농도가 낮고 가을과 겨울철에 높은 농도의 범위를 보였다. 농도범위는 2.44~9.87ppb로서 외국의 도시와 비교

하여 유사한 농도의 분포 범위를 보인다. 둘째, 톨루엔의 경우는 계절별로는 뚜렷한 농도 수준의 차이는 크게 보이지 않으며 12.38~18.04ppb의 범위로 겨울철이 다소 높은 농도를 나타내었다.

셋째, POCP 생성능력이 90~105를 차지하는 m,p-Xylene의 경우 0.75~1.30 ppb의 범위로서 타 도시에 비하여 낮은 수준을 나타내고 있다.

넷째, 벤젠의 경우 조사결과에서의 농도 수준은 아시아 지역의 조사결과 3.9~5.1ppb의 농도 수준과 유사성을 가지고 있는 것으로 나타났다.

시간적 분포 특성은

첫째, 도심지의 지표면 대기중의 VOCs 농도는 주로 오전에 시간대에 최대를 나타낸 후 오후에는 감소하였다가 다시 저녁에는 농도가 증가하는 양상을 보이고 있다.

둘째, 출퇴근 시간대인 오전과 저녁 시간대에 VOCs의 농도가 증가하는 것은 자동차의 배기가스의 영향인 것으로 사료된다.

셋째, 교통량과 일사량이 많은 오후 시간대에 농도가 감소하는 이유는 이 시간대가 하루 중 대기혼합층이 가장 높게 발달하므로 VOCs의 희석과 반응을 통한 소멸 반응의 요인으로 사료된다.

그리고, 휘발성유기화합물질에 대한 지속적인 관측에 의한 장기적이고 다수의 자료확보와 기상학적인 평가방법을 고려한 접근이 요망되며 체계적인 평가를 위

한 지속적인 자료의 확보가 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 김미현, 박상곤 외 : 대도시 교 통밀 집지역 도로변 대기중 휘발성유기화합물의 농도분포 특성. 한국대기환경학회지. 18(2) 113~126, 2002.
2. 김기현, 김민영 : 장기관측자료를 이용한 DOAS와 점측정 분석시스템의 바이어스 구조에 대한 평가. 한국대기환경학회지. 17(5) 395~405, 2001.
3. 김조천, 김기현 : 대기 중 휘발성유기화합물의 시간적 농도 변화에 대한 연구. 한국환경과학회지. 9(6) 483~488, 2000.
4. 이영재, 신대운 외 : 광주지역 여름철 대기 중 주야간 VOC 농도 특성. 한국대기환경학회지. 17(2) 169~177, 2001.
5. 이진홍, 김윤신 외 : 석유화학 단지의 휘발성유기화합물로 인한 인체 위해도 평가에 관한 연구. 한국대기환경학회지. 13(4) 257~267, 1997.
6. 오인보, 김유근 : 한반도 주요 대도시 지역의 지표오존 특성 : 추세, 일변화, 월변화, 수평분포. 한국대기환경학회지. 18(4) 253~264, 2002.
7. 이진홍, 류영태 외 : 공단지역의 휘발성유기화합물 및 주음속으로 인한 인체 위해도 평가에 관한 연구. 충남대학교 환경연구보고 제14권 1~26, 1996.

8. 김세웅, 이강웅 외 : 도시지역과 청정지역에서의 대기 중 PAN 측정. 한국대기환경학회지. 17(2) 157~167, 2001.
9. 김상우, 원재광 외 : Differential Optical Absorption Spectroscopy를 이용한 대기오염측정 및 분석. 한국대기환경학회지. 17(5) 375~384, 2001.
10. 김기현, 김민영 외 : 난지도를 중심으로 한 대기 중 BTEX 성분의 농도분포 특성에 대한 연구. 한국대기환경학회지. 17(6) 463~474, 2001.
11. 부산광역시 : 부산광역시 대기환경개선 실천계획, 2002.
12. Noriko Yamamoto et. al : Measurement of volatile organic compounds in the urban atmosphere of Yokohama, Japan, by an automate gas chromatographic system. *Atmospheric Environment*. (34) 4441~4446, 2000.
13. Chunming Liu et. al : Analyses of volatile organic compounds concentrations and variation trends in the air of Chanchun, the north east of China. *Atmospheric Environment*. (34) 4459~4466, 2000.