

오존 Precursor Analyzer의 정도 관리 및 VOC 거동에 관한 연구

환경조사팀

조석주 · 여인학 · 김길식 · 이승천 · 정호진 · 김흥주 · 허미숙
김흥기 · 이상훈 · 임성철 · 김영호 · 박창호 · 이민환 · 김민영

Studies on the Variation and Quality Control of the Ozone Precursors Monitoring System

Environmental Research Team

Seog-ju Cho, In-hak Yeo, Gil-sik Kim, Seung-chon Lee, Ho-jin Jeong,
Heung-ju Kim, Mi-suk Heo, Hong-gi Kim, Sang-hoon Lee, Sung-chul Lim,
Young-ho Kim, Chang-ho Park, Min-hwan Lee, and Min-young Kim

Abstract

This work was carried out to check the quality of measurement instruments for VOCs(Volatile organic compounds), to find out distribution of concentration and to evaluate contribution rates of NO_x or VOCs to ozone by using measurement results of the air in Myunmok-dong in Seoul.

First, for control of the instrument quality, the 56 standard compounds were determined with this VOCs analysis instrument that there was good resolution and high linearity of calibration curves with $R^2=0.9999$ for both of columns. In addition, detection limits were shown to be very low, even below 2ppbc of EPA TAD(Technical Assistance Documents) criteria in both of tested columns.

It was observed that the ratio of aromatic compounds ranged from 34.1-36.9%, higher than any other compounds and the concentration fluctuations with time were larger at rush hour. In addition, during active photochemical reaction time, their concentrations were reduced because of transformation into ozone, and toluene showed the highest contribution rate of 17.9% while at large aromatic compounds tended to contribute more to the ozone. It was assumed that the major sources of ozone is VOCs when the ratio of NO_x versus VOCs was less than 4 in comparison with ozone concentration curve. It was demonstrated that in most cases (about 97%) the ratio was less than 4, suggesting that control of VOCs may be more efficient for reducing of ozone in the air.

Key words : VOCs, Quality control, POCP

서 론

오늘날 전세계적으로 대도시 지역에서 지표면 오존농도가 환경기준을 초과하는 빈도가 증가함에 따라 오존의 생성과 관련 있는 전구물질(precursor)인 질소산화물과 휘발성유기화합물에 대한 제어과정이 지표면 오존농도의 저감을 실현하기 위하여 가장 중요한 과제로 대두하고 있다⁷⁾. 이러한 오존농도의 증가 원인 파악을 위하여 환경부는 서울을 중심으로 한 수도권지역 뿐만 아니라 전국의 대도시의 주변지역에 대한 광화학 평가측정망을 확충하고 고농도 오존 발생기간에 대하여 집중측정 등을 수행하며, 대책수립에 필요한 기초자료를 마련할 수 있도록 하는 방안을 모색하고 있다. 이와 같은 맥락에서 서울시보건환경연구원에서는 국내 최초로 미국의 PAMS(Photochemical Assessment Monitoring Systems)을 적용한 VOCs 측정망을 6지점에 설치하여 대기 중 탄화수소를 포함하는 휘발성유기화합물을 측정 시험운영 중에 있으며 여기에서 측정된 VOCs는 on-line을 통해 실시간으로 자료를 확인할 수 있는 체계를 구축하고 있다. 그러나 오존 전구물질 VOCs는 ppb 이하의 극미량으로 존재하는 경우가 많고, 그 종류도 매우 많아 분석 결과에 대한 신뢰성이 매우 중요하다. 실제 대기 중에는 polar VOC 및 할로젠 탄화수소가 공존하고 있어 이러한 타 성분에 의한 방해로부터 목표가 되는 VOCs를 정확하게 분석하기 위해서는 시료채취 단계부터 분석과정 및 자료의 통계처리 전반에 대한 정도관리(Quality Control) 및 정도평가(Quality Assessments)가 수행되어야 하며 궁극적으로 이 두 과정을 총괄적으로 포함하여 자료의 신뢰성을 평가하는 정도보증(Quality Assurance) 작업이 수행되어야 한다.

본 연구는 이러한 관점에서 VOCs 측정기기의 성능에 대하여 미국 환경청 TAD(Technical Assistance Document for Sampling and Analysis of Ozone precursors)를 근거¹⁾로 정성 및 정량분석에 대한 종합적인 평가를 통하여 향후 정도평가 및 정도보증을 위한 기초 자료로 제공될 수 있도록 시도되었다. 이미 서울시에서는 오존생성에 관여하는 VOCs에 대해 실시간으로 분석

하여 on-line을 통해 자료를 확인할 수 있는 체계를 구축하여 운영하고 있다. 이 중 일부 측정망을 중심으로 56종의 VOCs를 측정하여 화학적 특성, 시간적인 특성을 평가하고, 광화학적 오존 생성잠재력(POCP : Photochemical ozone creation potentials)를 고려한 기여도도 평가하고자 하였다.

연구방법

본 연구는 서울시 양재동에서 시험가동한 오존 precursors Analyzer로 Air Server 및 열탈착장치(TD:Markes사), GC는 CP-3800(Verian사)을 연결한 on-line장비이며 미국의 PAMS 측정망 운영시 참조되는 EPA TAD에서 규정하는 정도관리 지침에 의하여 정성분석 및 정량분석을 수행하였다. 오존 측정장비가 설치된 지역은 Fig. 2와 같다. 서울시 면목동 대기오염자동측정소에 설치된 같은 기종의 오존 precursors Analyzer를 이용하여 2002년 6월 1일부터 8월 31일까지 고농도 오존 발현 시기인 여름철 자료를 이용하였다. 면목 대기오염자동측정소는 오존 precursors Analyzer 이외에도 기준성 대기오염물질 측정장비(MCSAM-6, 일본) 및 산성우 측정장비를 보유 가동하고 있다. 오존 precursors Analyzer와 기준성 대기오염물질 측정장비는 대기를 포집하여 VOCs 및 일반 대기오염물질을 분석하는 system이며, VOCs 측정에 대한 흐름도는 Fig. 1과 같고 TD 및 GC에 대한 분석조건은 Table 1과 같다.

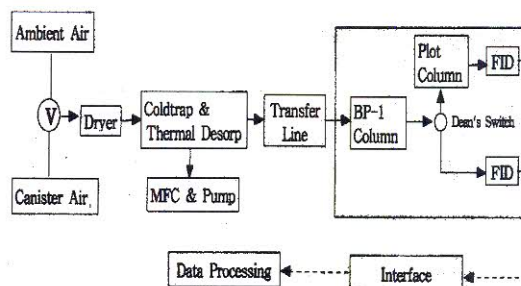


Fig. 1. Block diagram of the "On-Line System" for automatic monitoring of VOCs.

결과 및 고찰

1. 정도관리에 대한 고찰

On-line 오존 precursors Analyze에 대한 정도관리 기초연구에서 도출된 결과를 요약·정리하면 아래와 같으며 본 분석장비는 Dual FID 및 Dual Column을 사용하였으며 가벼운 탄화수소류(C₂~C₆)는 Plot Column에서 무거운 탄화수소류(C₆~C₁₂)는 BP1 Column을 이용하여 분리를 하였다. 표준검정가스는 각 Column에서 분리되는 대표적인 물질이며, 일반 대기 중에서도 쉽게 검출되는 프로판(Plot Column)과 벤젠(BP1 Column)을 이용하였다.

1) 교정

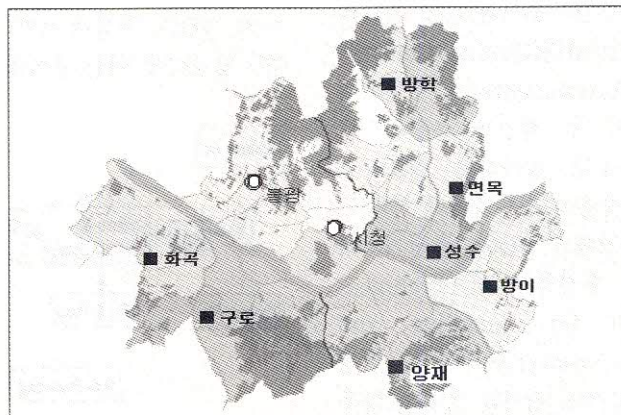
Table 2에서 미국 텍사스 자연자원 보존위원회(TNRCC : Texas Natural Resource Conservation Commission) SOP(Standard Operating Procedure)에서 제안한 1-100ppbC 보다 훨씬 광범위한 농도를 설정하여 실험한 결과, R² 값이 두 Column 모두 0.9999로 양호한 직선성을 보였으며 EPA TAD 기준을 충족하였다.

2) 정확성 및 정밀도

프로판의 경우 30ppbC, 벤젠의 경우 60ppbC 인 표준물질을 제조하여 7회 연속 실험하여 평가하여 다음과 같은 식

Table 1. The analytical conditions of ATD-400 & GC-FID for ozone precursor VOCs

ATD-400(Automatic Thermal Deserver)			
Oven Temp.	100℃	Split(inlet)	no(zero)
Cycle Time	60min	Min psi	42psi
Trap Low Temp.	-15℃	STD Inj Time	40min
Trap High Temp.	325℃	Nafion Drier Flow	250ml/min
GC/FID			
Oven Temp.(initial)	46℃(hold : 10min)	Oven Temp.(final)	170℃
Detector Temp.(1)	250℃	Detector Temp.(2)	250℃
Midpoint Pressure	17psi	Column Flow	1.8ml/min
Column Type	Alumina PLOT(0.32mm×50m), BP-1(0.32mm×50m×1μm)		



* ○ : Operate by the MDE

Fig. 2. Status of installation of VOCs monitoring system in Seoul.

$$\text{정확도}(\% \text{ Bias}) = (\text{측정값} - \text{참값}) / \text{참값} \times 100$$

$$\text{정밀도}(\% \text{ RSD}) = \text{SD} / \text{Ave} \times 100$$

을 이용하여 산출한 결과를 Table 2에 나타내었다.

프로판 및 벤젠 모두 미국 EPA TAD에서 요구하는 기준보다 훨씬 더 양호한 결과를 나타냈다.

3) 방법상 검출한계

각 Column에서 표준물질 1ppb(3ppbc as propane, 6ppbc as benzen)를 1회 분석시 600 ml를 취하여 연속적으로 7회 분석하여 다음과 같은 식으로 MDL를 구하였다.

$$\text{MDL} = t(n-1, 0.99) * \text{S.D}$$

$$t = 99\% \text{ 신뢰도에서의 students 값}$$

$$n-1 = \text{자유도}$$

$$\text{S.D} = \text{표준편차}$$

Table 3의 결과에서 정밀도 및 정확도 역시 EPA TAD에서 요구하는 기준보다 매우 양호한 결과를 얻었다.

4) 체류시간의 변동(Retention Time Drift)

Table 4에서 BP1 column의 경우 안정적인 체류시간을 보여주었고 PLOT column의 경우 기준값보다 다소 큰 변화를 보였다. 경험상 RT의 변화는 주로 수분에 의한 영향이 큰 것으로 판단된다.

이러한 수분 문제를 해결하기 위해 본 실험장비는 Nafion dryer 및 가스발생장치 하단에 수분 제거장치를 사용하였으나 대기 중 수분농도의 영향을 상당히 받는 것으로 추정되며 이러한 문제를 해결하기 위해 대기 시료가 도입되는 부분에 일정한 수분을 공급할 수 있는 Buffer 수분 장치를 설치하는 것과 N₂ 발생장치 대신에 실린더를 이용하

Table 2. Results of calibration

	Propane(1-300 ppbC)	Benzene(1-600 ppbC)
Acceptance criteria of TAD (R ²)	R ² > 0.995	R ² > 0.995
Result of this study	0.9999	0.9999

Table 3. Precision and Accuracy test

	Frequency	Benzene (60ppbC)	Propane (30ppbC)
	1	60.00	30.00
	2	60.00	30.70
	3	58.70	29.40
	4	58.90	29.20
	5	59.10	29.70
	6	58.70	29.50
	7	58.50	29.40
	AVE	59.129	29.700
	S.D	0.624	0.510
Precision (%RSD)	This study	±1.1	±1.7
	Criteria of TAD	±25	±25
Accuracy (%Bias)	This study	±1.5	±1.0
	Criteria of TAD	±20	±20

는 것도 고려해 볼 수 있으며 다소의 RT변화는 소프트웨어를 이용한 체류시간 보정기능(RRT 기능)을 이용하면 문제가 없을 것으로 판단된다.

Table 4. Results of method detection limits

Frequency	Benzene (6 ppbC)	Propane (3 ppbC)
1	6.00	3.00
2	5.93	2.95
3	5.94	2.95
4	5.96	2.99
5	5.89	3.12
6	5.92	3.04
7	5.90	3.04
AVE	5.934	3.013
S.D	0.037	0.060
MDL		
This study	0.12	0.19
Criteria of TAD	2	2

Table 5. Results of retention time drift

	PLOT column	BP1 column
Criteria of TAD	0.10min	0.10min
Max	0.21	0.05
Min	0.00	0.00

Table 6. Results of Blank test

	PLOT	BP1
Criteria of TAD	10ppbc ↓	10ppbc ↓
This study		
0ml	0	0
600ml	3.2	18.9

Table 7. The concentrations of VOCs in ambient air (ppmC)

	Toluene	n-Butane	Isopentane	Propane	Isobutane	1,2,4- Trimethylbenzene
AVE	0.0311	0.0186	0.0128	0.0099	0.0094	0.0072
MAX	0.0840	0.0458	0.0246	0.0217	0.0219	0.0103
MIN	0.0103	0.0063	0.0046	0.0039	0.0030	0.0041
SD	0.0165	0.0073	0.0046	0.0040	0.0037	0.0016

5) 블랭크 테스트

장비의 오염도 및 안정성을 알아보기 위하여 N₂를 이용하여 background test를 실시한 결과는 Table 5와 같다. PLOT column의 경우 기준에 만족하였으나 BP1 column의 경우 오염도가 기준을 초과하는 것으로 나타났다. 샘플 채취량을 0ml로 하였을 경우 검출되는 물질이 전혀 없는 것으로 나타나 장비 자체의 문제점은 없었다. 이는 샘플라인의 오염이나 캐니스터의 오염에 의한 기인한 것으로 판단되며, 이러한 경우 고순도 질소로 계속적인 세척을 진행하면 훨씬 더 좋은 결과가 기대된다.

2. 대기 중 VOC의 변동특성

본 연구는 오존농도가 가장 높은 여름철을 대상으로 2002년 6월 1일부터 8월 31일까지 시간대별로 측정된 서울시 소재 면목동 광화학 측정망 자료를 이용하여 일 평균농도 및 시간변동 특성과 오존과의 상관성, 광화학적 오존생성잠재력(POCP : Photochemical ozone creation potentials)를 고려한 VOCs의 오존 생성기여도를 평가하였다.

1) 월평균 및 일평균 농도특성

Table 6에서 56개의 VOCs 중 일평균이 가장 높은 화학종은 Toluene이었으며 n-butane, isopentane, propane, isobutane 순으로 나타났다. Toluene은 많은 연구자에 의해서 다른 여타 VOCs 종들보다 항상 높은 농도를 보였다^{4,5)}. Table 7은 월 평균농도 변화를 각 화합물 단위로 구분하였다. 6월 평균에서 Aromatic류 35.8%, Paraffin류 26.4%, Alkynes류 25.6%, Olefin류

12.4% 순의 비율을 보였으며, 이러한 순위는 비율의 변동은 다소 있지만 7월과 8월에도 같은 순으로 유지되었다. 참고로 Aromatic류는 위해성 평가 대상을 선정한 TO-14 중에 대부분 포함되어 있는 물질이며, PAMs 측정망에 규정하고 있는 56종의 VOCs 중 Alkynes류 1종, Olefin류 10종, Aromatic류 16종, Paraffin류 29종이다. 상위 순위는 2000년 10월에 본 연구원에서 동일한 장비를 이용하여 윤 등이 분석한 자료와 비교하면 비슷한 형태를 보이나 n-알켄이 iso-알칸보다 약간 높게 나타났다. 또한 농도 %도 매우 비슷하게 나타나 먼목동과 방학동의 VOCs 종류별 분포도는 거의 유사한 것으로 보인다. 나¹²⁾ 등에 의하면 1996년과 1997년에 서울시 휘발성 유기화합물의 농도도 알칸, 방향족, 알켄 순으로 본 조사와 같았다. 김¹³⁾ 등이 우리나라 휘발유를 분석한 결과에 의하면 알칸화합물이 37.2%~47.1%, 방향족 화합물이 41.8~52.4%로 조사되었으며, 1996년 환경부 자료에서 국내 VOCs 배출원별 실태에서 자동차가 45%, 유기용제(페인트) 40.4%, 유류저장 및 출하시설 4.6%로 자동차와 유기용제에 의한 VOCs 배출량이 전체의 85% 이상을 차지하는 것으로 나타났으며 본 조사에서도 알칸, 방향족화합물이 62%로 이는 자동차에 사용하는 유류에 기인한 것으로 볼 수 있다.

2) 시간대별 변동 특성

Fig. 3에서 시간대별 평균농도는 전체적으로 방향

족 화합물이 일관되게 높았으며 다음으로 paraffin 화합물이 높은 농도를 보였다. olefin 화합물은 가장 낮은 농도에서 변동특성을 보이지만 오존 생성 기여도를 나타내는 POCP 지수가 높은 화학종이 많아 중요하게 다루어지는 화합물이다(Table 8).

4개 화합물 모두 새벽 3시에서 4시 사이에 가장 낮은 농도를 보였으며 출근 시간대인 7시에서 9시 경 상승하다가 광화학 반응이 활발한 11시에서 15시 사이에는 대체로 감소하는 경향이 있었다. 퇴근 시간대인 18시에서 20시 사이에 가장 높은 경향을 보였으며 22시 이후로 감소하는 경향을 보였는데 먼목 광화학 측정망 바로 옆에는 대형 할인점의 넓은 주차장이 위치하고 있어 22시까지는 상승폭이 크게 나타났으며 할인점 운영시간 이후에는 급격히 감소하는 것으로 보아 도로의 퇴근 차량 및 할인점 주차장의 자동차 배출가스에 의한 영향도 매우 큰 것을 알 수 있다.

3) POCP를 고려한 오존 생성 기여도 평가

오존 생성에 깊이 관여하는 VOCs 화합물에 대한 광화학적 오존 생성 잠재력(Photochemical Ozone Creation Potentials, POCP)을 Table 8에 제시하였다.

여기서 POCP는 특정 VOC의 첨가로 인한 오존 증가량을 특정 VOC와 동일한 양의 에틸렌의 첨가에 따른 오존 증가량으로 나눈 백분율로 보통 에틸렌 100(또는 메탄 1)에 대한 상대적인 값으로 나타내기도 한다⁹⁾.

Table 8. The mean concentration of VOC species in ambient air(2002)

		Jun.	Jul.	Aug.
Alkynes(1)	AVE	0.0028	0.0020	0.0025
	%	25.6	21.1	20.3
Olefin(10)	AVE	0.0013	0.0013	0.0022
	%	12.2	13.7	18.0
Aromatic(16)	AVE	0.0039	0.0035	0.0042
	%	35.8	36.9	34.1
Paraffin(29)	AVE	0.0029	0.0027	0.0034
	%	26.4	28.4	27.6

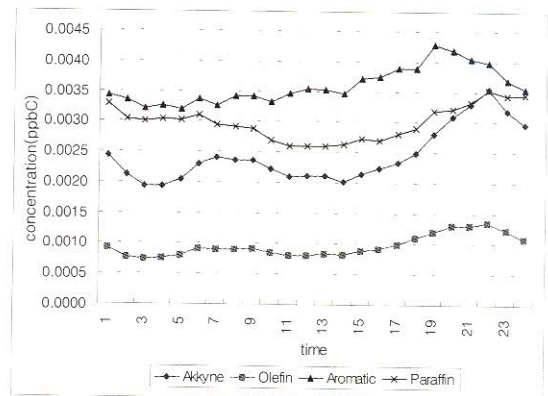


Fig. 3. The diurnal variation of concentrations of each species.

오존 생성 잠재력의 평가 기법은 여러 가지가 있으나 본 연구에서는 POCP를 사용하였다.

POCP를 고려한 기여도 평가방법은 단순히 56개 화합물에 대하여 POCP를 고려하여 화합물 전체 합을 100으로 하였을 때 각각의 화합물에 대한 화학성분 계열비를 산정하였다(Table 9).

Fig. 4에서 Toluene이 POCP를 고려한 기여도에서 17.9%로 여타 VOCs종보다 매우 높은 기여도를 나타냈다. 이는 Toluene이 POCP 지수는 50(에틸렌 100기준시)으로 비교적 낮은 오존 생성력을 가지고 있으나 대기 중 농도가 일평균 0.0311ppmC로 다른 VOCs종보다 고농도이기 때

문에 생성력은 낮아도 기여도는 가장 높게 평가되었다. 다음으로 1,2,4-trimethylbenzene으로 9.98%, n-butane 8.55%, m,p-Xylene 7.79%, propane 4.57%의 기여도 비율을 보였으며 상위 5종은 전체 56종의 기여도 평가를 100%로 하였을 때 절반 정도인 49%를 보여 오존 저감 대책 수립 시 면목동 지역은 상위 5종의 화합물을 배출하는 시설에 대한 평가가 먼저 진행되어야 할 것이다. 특히 Toluene의 경우는 많은 연구자에 의해 대기 중 농도도 고농도로 평가되었으며 POCP를 고려한 기여도 평가에서도 높은 기여도를 나타냈다¹⁴⁾.

Table 9. Photochemical ozone creation potentials(POCP) of target VOCs as ozone precursors listed in the USA and UK

No.	VOCs	POCPs ^{a)}	No.	VOCs	POCPs	No.	VOCs	POCPs
1	Ethylene *	100	20	2-Methylpentane *	50	39	Ethylbenzene *	60
2	Acetylene *	15	21	3-Methylpentane *	45	40	m-Xylene *	100
3	Ethane *	10	22	1-Hexene	50	41	p-Xylene *	90
4	Propylene *	105	23	n-Hexane *	40	42	Styrene	N.A.
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	N.A. ^{b)}	50	o-Ethyltoluene	65
13	n-pentane *	40	32	n-Heptane *	55	51	1,2,4-Trimethylbenzene	120
14	Isoprene *	100	33	Methylcyclohexane	356	52	n-Decane	45
15	trans-2-pentene *	95	34	2,3,4-Trimethylpentane	N.A.	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	45
19	2,3-Dimethylbutane	40	38	n-Octane	50	57	n-Dodecane	40

* Ozone precursor List in U.K.

a) POCP data were taken from Derwent and Jenkin (1991)

b) N.A. : data not available

그러나 1,2,4-trimethylbenzene의 경우는 다른 지역의 평가에서는 상당히 낮은 기여도¹⁴⁾를 보였는데 본 연구에서는 높은 기여도를 나타냈다. 이는 1,2,4-trimethylbenzene의 POCP 지수는 120(에틸렌 100기준)으로 높으나 대기 중 농도가 낮아 기여도가 낮게 평가되는 것이 일반적이었으나 여름철 면목동 지역에서 상대적으로 높은 농도를 보여 기여도가 높은 것으로 판단되며 이에 대한 발생원 조사가 진행되어야 할 것이다.

기여도 평가에서 상위 25종의 VOCs가 전체 VOCs 중 87%로 대부분 영국에서 규제하는 유해 대기 측정항목에 해당된다. 또한 백성옥 등이 조사한 자료에서는 88%로 나타나 거의 유사한 비율을 보이고 있다.

4) VOCs 대 NOx에 대한 평가

VOCs와 오존의 관계 및 NOx와 오존의 관계에서 오존의 생성에 영향을 많이 주는 요인에 따라 VOCs에 의한 오존, 또는 NOx에 의한 오존으로 구분한다.

오존농도는 오존 생성의 전구물질인 NOx와

VOCs의 농도와 그 비율의 대소 및 VOC의 성분 조성에 일차적으로 의존한다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 대기 중의 NOx와 VOCs의 농도가 높을수록 오존의 농도는 증가한다. 또한, NOx에 비해 VOCs가 희박한 경우는 NOx의 농도가 낮아지면 오존의 농도는 증가하고, VOCs가 농후한 경우 VOCs의 농도가 낮아지면 오히려 오존의 농도는 증가하는 경향을 보인다. 따라서 NOx 대비 VOCs의 비율이 4 이하인 경우는 VOCs의 농도를, 그 비율이 15 이상인 경우는 NOx의 농도를 감소시키는 것이 오존농도의 저감에 효과적임을 알 수 있다¹¹⁾.

본 연구에서는 NOx 대비 VOCs 비율을 56종의 VOCs 일평균과 NOx의 일평균과의 비를 비교하여 Fig. 6에 도식하였다. 총 80여개의 빈도수 중 VOCs/NOx비가 4이하인 경우가 98% 이상이며 NOx와 VOCs가 공동으로 오존농도에 영향을 미치는 8보다 큰 경우가 나타나지 않았다. 따라서 2002년 여름철 면목동 지역에서 오존농도는 VOCs의 영향을 주로 받고 있음을 시사하며 이의 관리가 고농도 오존 생성을 제어할 수

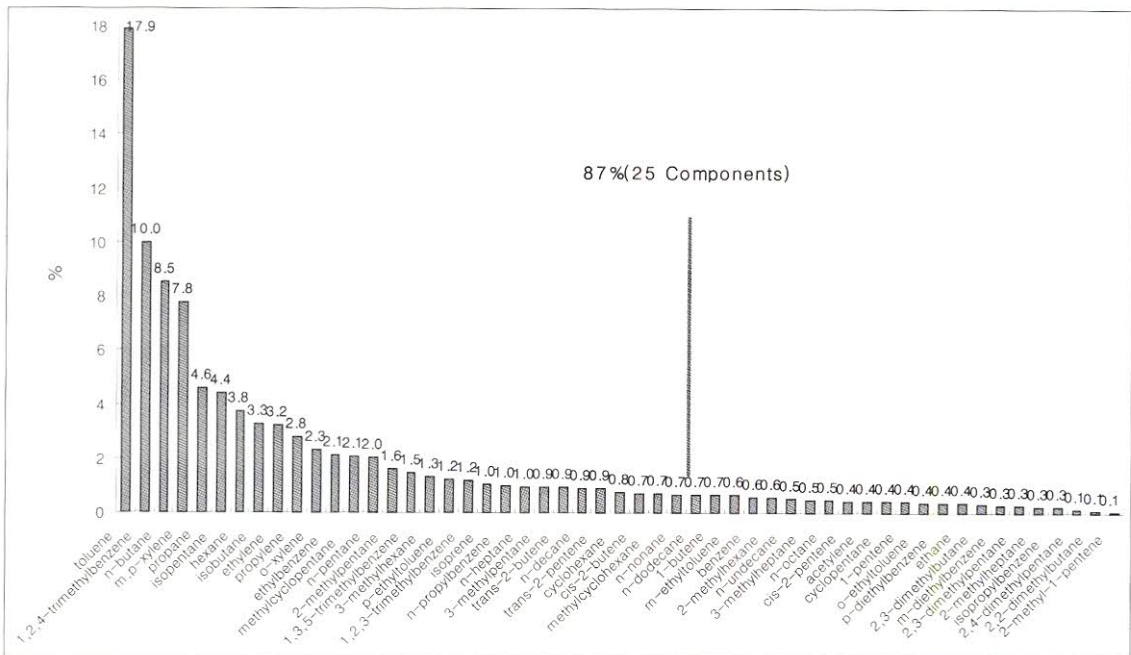


Fig. 4. Distribution(%) using POCP of target VOCs.

있을 것이다.

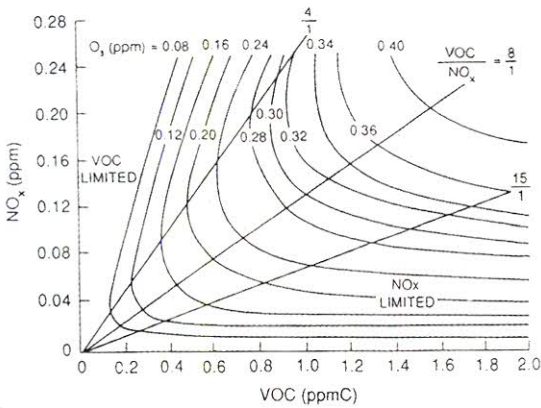


Fig. 5. An example of ozone isopleths associated with VOC and NOx concentrations.

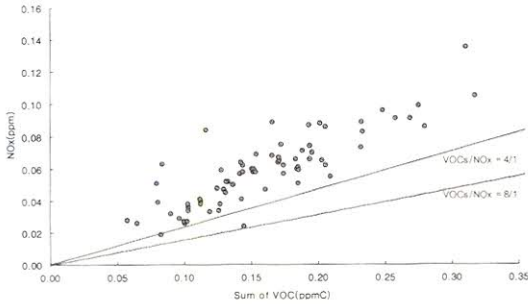


Fig. 6. Ratio of NOx and VOCs.

결론

On-line 오존 precursors Analyzer를 EPA TAD에서 규정하고 있는 방법에 준하여 정도관리 및 서울시 면목동에서 여름철 실제 대기 중에서 측정된 자료를 이용하여 농도분포특성과 오존생성 기여도의 평가, 서울시 면목동 지역의 오존은 VOCs에 의한 영향인가, 아니면 NOx에 의한 영향 인지를 판단하고자 본 연구를 실시하여 다음과 같은 결론을 유도할 수 있었다.

먼저 기기의 정도관리 부분에서 전체적으로 STD에 대한 56종의 VOCs에 매우 양호한 분리능을 얻었으며 실제 대기 중에서도 일부 불검출 되는 항목은 있었으나 양호한 분리형태를 보였으며,

STD의 농도별 직선성에서는 두 컬럼 모두에서 $R^2=0.9999$ 로 매우 양호한 직선성을 보였다. 방법상 검출한계에서도 두 컬럼 모두에서 미국 EPA TAD 기준인 2ppbc 보다 매우 낮은 검출한계를 보였다. 대체적으로 정도관리 부분은 본 장비에 대한 정도관리지침을 세부적으로 지정한 미국 EPA TAD 기준을 모두 만족하였다.

실제 대기 시료 중 방향족 화합물이 34.1~36.9%로 다른 화합물보다 높은 농도를 유지하였으며 선행연구에서도 방향족이 높게 나타났다. 시간대별 변동특성은 출퇴근 시간대에 상승하며 광화학 반응이 활발한 시간대에는 오존으로 변환되어 VOCs의 농도는 감소하였으며, POCP 기여율은 톨루엔이 17.9%로 가장 높고 대기 중 농도가 높은 방향족 화합물이 높았다. 면목동 오존은 VOCs 변환에 의한 것인지 NOx의 변환에 의한 것인지를 NOx 대비 VOCs 비율에 따른 오존농도 곡선에 대비하여 그 비가 4이하인 경우는 VOCs에 의한 오존 생성으로 본 연구에서는 4이하의 경우가 97% 이상으로 VOCs 농도를 감소시키는 것이 오존농도 저감에 효과적임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. EPA Technical Assistance Document for sampling and analysis of ozone precursors(1998)
2. 한국표준과학연구원 : 대기측정분석의 정확도 관리의 문제점 조사연구(1998)
3. 대기환경과 휘발성유기화합물질 : 한국대기보전학회 측정분석과 위원회(1998)
4. 환경관리공단 : 오존전구물질 측정시스템의 정도관리 체계 수립(2002)
5. 윤중섭, 김광래, 이상철, 어수미, 김민영, 신재영 : 서울지역 휘발성유기화합물의 변동 특성 연구, 보건환경연구원 논문집, 34:309 (2000)
6. 대기환경과 휘발성유기화합물질 : 한국대기보전학회 측정분석과 위원회(1998)
7. Mayrsohn, H., and Crabtree, J.H. :

- Source reconciliation of atmospheric hydrocarbons, Atmos, Environ, Vol.10 (1976)
8. Nelson, P.F., Quigley, S.M., and Smith, M.Y., Sources of atmospheric hydrocarbons in Signey : a quantitative determination using a source reconciliation technique, Atmos. Environ, 1983, Vol.17 (1983)
 9. 백성욱 : 오존 및 오존 Precursors의 측정, 민관 공동 오존오염대책 workshop, p49 (2000)
 10. 한진석, 광역 대기질 모니터링과 광화학측정망 평가, 민관공동 오존오염대책 workshop, p71(2000)
 11. 정일록 : 지표 오존생성의 기작과 영향요소, 국립환경연구원(2001)
 12. 나광삼, 김용표, 김영성 : 서울 대기 중에서 $C_2 \sim C_9$ 휘발성 유기화합물의 농도, 대기보전학회지, 14:95(1998)
 13. 김수연, 차준석, 임철수, 조강래 : 휘발유 중 휘발성 유기화합물 분석, 한국대기환경학회추계발표집(1995)
 14. 조석주, 윤중섭, 여인학, 이민환, 김민영, 김신도 : On-line system을 이용한 오존 Precursor의 거동에 대한 연구, 한국대기환경학회 춘계발표집(2002)