

## 서울지역 고농도 오존발생시 VOCs 지역적 특성

대기환경팀

허미숙 · 안미진 · 유승성 · 김흥주 · 정호진 · 이순희 · 정 권

# Regional Characteristics of Volatile Organic Compounds during High Ozone Concentration Events in Seoul

*Atmospheric Environment Team*

**Mi-sook Hur, Mi-jin Ahn, Seung-seong Yoo, Heung-joo Kim,  
Ho-jin Jeong, Sun-hee Lee and Kweon Jung**

### Abstract

This study was undertaken to understand the characteristics of volatile organic compounds(VOCs) as ozone precursors during high ozone episodes in Seoul between 2003 and 2005. The VOCs concentration distribution, photochemical ozone creation potential(POCP) and nitrogen oxides(NO<sub>x</sub>/VOCs) limited area were evaluated based on air quality and meteorological data measured at 3 photochemical assessment monitoring stations, which are Bangyee, Hwagok and Seongsoo. The results were as follows.

1. The VOCs concentration at Seongsoo was several times higher than those at the other stations, followed by Hwagok and Bangyee. The highest yearly trend was in 2004, with Hwagok, and Bangyee showing increasing trends while Seongsoo showed a distinct decreasing trend. especially for ethylbenzene, and toluene of the Aromatic series.
2. Of the measured items, the aromatic series had the highest concentrations, followed by alkane, alkyne and alkene series in that order. Of the aromatic series, toluene, m/p-xylene and ethyl benzene exhibited high concentrations. Of the alkanes, propane, n-butane and iso-pentane, having low molecular weights, exhibited high concentrations.
3. The Aromatic series POCP accounted for more than 70% at Seongsoo due to the surrounding gas stations, with facilities that used solvents exhibiting a distinct decreasing trend. At both Bangyee and Hwagok, the POCP of alkane series having low molecular weights, such as n-butane, ethane and iso-pentane, were higher than at Seongsoo.

4. At the evaluation of limited area of NO<sub>x</sub> and VOCs, it was identified that the limited area had moved Hwagok and Bangye tended to move from VOC limited area to the middle area of VOCs limited and NO<sub>x</sub> limited gradually, while Seongsoo tended to move from NO<sub>x</sub> limited area to the middle area of VOCs limited and NO<sub>x</sub> limited gradually.

**Key words** : VOCs, NO<sub>x</sub>, POCP

## 서론

휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)은 질소산화물 등과 광분해반응에 관여하여 2차대기 오염물질인 오존 등의 광산화적 산화물을 형성하는 전구물질로 작용하는 것으로 알려짐에 따라 질소산화물과 휘발성유기화합물에 대한 제어과정은 지표면 오존 농도의 저감을 실현하기 위한 가장 중요한 과제로 대두되고 있다(1).

특히 VOCs 중 방향족 화합물과 할로겐족 화합물은 그 자체가 강한 독성을 가지고 있어 직접적으로 발암성과 신경쇠약, 피부자극 등의 인체 장애 및 환경에 유해한 영향을 미치고 있는 것으로 밝혀져 있다(2). 올레핀계 탄화수소는 그 자체의 독성보다는 태양 광선에 의한 광화학 반응성이 큰 특징 때문에 대기권 내 오존을 생성하는 전구물질로서 역할과 함께 식물의 피해와 각종 전자장비에 까지 재산상의 피해를 입히고 있다(3).

미국에서는 이미 80년대부터 Emission Inventory의 작성, 환경 대기 중에서의 거동, 그 침착 정도에 이르기 까지 아주 다양한 연구를 하고 있다. 국내 VOC 연구는 1990년대 초부터 이루어졌으며, 초기 연구는 환경대기 중 에서 주로 BTEX (benzene, toluene, ethylbenze, xylene) 등 일부 항목에 대한 연구가 수행되었으며, 최근 들어 좀 더 다양한 항목에 대한 연구가 수행되었으나 우선적으로 필요한 장기간의 VOCs의 농도 변동 및 특성을 측정 분석한 자료가 제공된 사례는 드물며 대부분 단기간에 걸쳐서 수행되었다(4~8).

환경 대기 중 VOCs의 위해성 평가 및 저감을 위해서는 일정기간 연속적으로 측정된 VOCs의 자료 확보가 선결되어야 하며 이들 측정 자료의 지속적인 연구와 관찰을 통해 VOCs배출원, 오염원

의 특성 및 환경조건의 변화를 파악하기 위한 목적으로 합리적인 규제정책이 수행되어야 한다.

본 연구는 서울지역의 환경 대기 중 여름철 고농도 오존 발생 시 주변 오염원 및 환경조건변화와 관련한 VOC의 특성을 파악하기 위하여 서울시에서 운영하는 광화학측정망 성수, 방이, 화곡 지역의 2003년에서 2005년까지 3년간의 측정결과를 중심으로 분석하였으며 전구물질의 제어와 지표면 오존 농도 저감방안 수립을 위한 기초 연구를 하였다.

## 측정방법

### 1. 측정 지점 및 현황

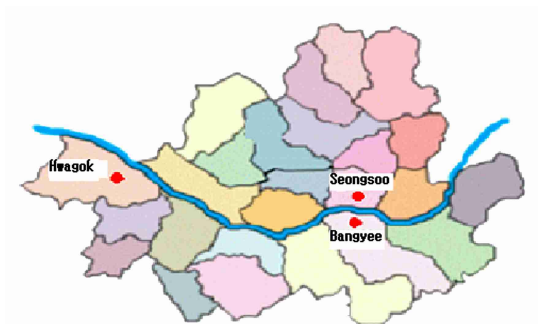
측정지점은 서울지역 광화학 측정망 중 용도지역을 기준으로 하여 성수측정소(준공업지역), 종로 측정소(상업지역), 화곡측정소(주거지역), 방이 측정소(공원지역)로 선정하였다. 시간적 범위는 2003년에서 2005년까지 5월에서 9월의 기간 중 고농도 오존 발생시기인 여름철 자료를 이용하였다. 그 중 1시간 오존 농도가 60 ppb이상이었던 날을 고농도 오존 발생일로 정의하고 오후 시간대(13~17시)의 오존, VOCs, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub> 항목에 대하여 시간대별 평균 농도 값을 취하였다.

성수 측정소는 준 공업지역에서 주거지역으로 전환되고 있고(9), 200 m 거리에 편도 4차선 도로가 있으며, 인접하여 각각 5층, 15층 아파트가 있고 인근에는 세탁시설, 자동차 정비소, 주유소, 금형 공장 등 소규모 공장 등이 밀집해 있다. 화곡 측정소는 용도지역이 주거지역으로 주변이 연립주택, 소형 상가로 둘러싸여 있으며 왕복 8차선 도로에서 약 200 m 지역에 위치하고 있어 자동차와 주거지에서 혼합배출 되는 특성을 반영한 지역으

로 볼 수 있다. 방이 측정소는 녹지지역으로 올림픽공원 내에 위치하여 주거지역이나 교통 환경으로부터 비교적 떨어져 있어, 이동오염원이나 특정 오염원에 대한 영향이 약할 것으로 생각된다.

## 2. 측정 방법

측정방법은 대기 중의 시료를 직접 채취, 저온 농축관에서 농축 후 열탈착하여, 고분리능 칼럼을 이용하여 AUTO Gas Chromatography에 의해 분석대상물질인 56종의 휘발성 유기화합물을 분리하여 FID로 검출하였다(10).



**Fig. 1.** The location of VOCs monitoring stations.

시료를 15 ml/min으로 40분간 총 600 ml를 채취하여 열탈착 장치를 통과한 시료 중 분자량이

작은 VOCs(C2~C6)는 Alumina plot 컬럼으로, 큰 VOCs(C6~C12)는 BP-1 컬럼으로 분리하고 FID 검출기를 통하여 농도를 정량 및 정성하였다 (11).

각 기기의 검량선 작성은 탄화수소류는 FID 검출기에서 탄소수에 따라 선형성을 고려하여 예상되는 농도를, alumina plot 컬럼 기준물질로 프로판 피크 면적을 구한 후 반응인자(RF : Response Factor)를 구하여 계산하고, BP-1컬럼은 기준물질로 벤젠 피크면적을 구한 후 RF값을 구하여 모든 항목의 농도를 계산하였으며, 측정된 농도의 단위는 ppmC로 나타내었다.

$$C_A = AC/RF \text{ 여기서, } C_A = \text{농도(ppmC)}$$

$$RF = \text{반응인자(피크면적/농도 ppmC)}$$

$$AC = \text{면적}$$

RF는 검량상수(피크면적/농도 ppmC)로, 모든 항목의 검량을 위하여 사용되고 다음 방정식에 의하여 기준물질을 분석함으로써 결정된다.

$$RF = MAC/3(CP) \text{ 여기서, } 3 \text{은 프로판의 탄소수(벤젠의 경우는 } 6)$$

$$C_P = \text{프로판의 농도}$$

$$MAC = \text{기준물질의 평균면적}$$

**Table 1.** The analytical conditions of automatic thermal desorber(ATD)/GC

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

## 결과 및 고찰

### 1. 측정지점별 대기 중 VOCs 농도 분포 및 특성

2003년부터 2005년까지 5월에서 9월의 기간 중 고농도 오존 발생일에 측정된 총 VOCs 중 상위 10개 평균 농도를 표 2에 연도별로 나타내었다.

휘발성 유기화합물의 농도는 성수 측정소가 다른 측정소에 비해 수배 이상으로 월등히 높게 나타났으며, 화곡, 방이 측정소의 순서로 나타났다.

항목별로는 전 지역 모두 약간씩 차이가 있으나 톨루엔, m/p-자일렌, 에틸벤젠 등의 방향족 화합물이 전체물질 중 가장 높은 농도를 나타내고 있다. 다음으로 프로판, n-부탄, iso-펜탄, 에탄 등의 저분자 알칸족의 화합물이 높게 측정되었으며, 알킨족 화합물은 에틸렌, 프로필렌 등이 측정되었다.

상위 측정 10항목을 보면 성수측정소는 톨루엔, m/p-자일렌, 에틸벤젠 외에 o-xylene, n-hexane, n-decane 등 방향족 비율이 70%이상으로 높게 나타난 반면, 화곡, 방이 측정소는 톨루엔, m/p-자일렌을 제외한 다른 방향족 ethylbenzene, benzene은 비교적 낮은 농도값을 나타냈으며 저분자 알칸계열인 프로판, iso-pentane, n-butane, ethane의 농도 비율이 성수측정소에 비해 높게 나타났다. 이는 지역별 주된 오염원이 성수지역은 유기용제 등에 의하고, 방이 화곡지역은 휘발유 자동차 등에 원인이 있을 것으로 사료된다.

측정년도별 추세를 살펴보면 2004년이 높은 값을 나타냈으며, 주변 오염원 및 환경 조건의 뚜렷한 변화가 없는 화곡, 방이 지역은 2003년에서 2005년까지 VOCs 오염도가 전체적으로 증가했으나 오염물질의 조성비는 큰 변화를 나타내지 않았다.

반면, 성수측정소는 VOCs 오염도가 뚜렷이 감소하는 경향을 나타냈으며 오염물질의 조성비에서 방향족 화합물의 오염도 감소율이 n-부탄, 프로판, 에탄 등 저분자 알칸류에 비해 뚜렷하게 높았음을 확인 할 수 있었다(표 2, 그림 2). 특히 에틸벤젠은 0.2477 ppmC (2003년), 0.0634 ppmC (2004년), 0.0101 ppmC (2005년), 톨루엔은 0.4144 ppmC (2003년), 0.3918 ppmC (2004년), 0.1824 ppmC

(2005년)로 오염도가 감소하였다.

이는 용제를 사용하는 소규모 공장의 감소와 아파트의 증가 등 주거지역으로의 변화와 함께 측정된 VOCs의 농도 및 오염물질의 조성비도 변하고 있음을 반영한다. 결국 용제 오염원에 의한 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌 등의 오염도가 현저하게 낮아짐으로 일반주거지역의 패턴으로 변화하는 것으로 확인되었다.

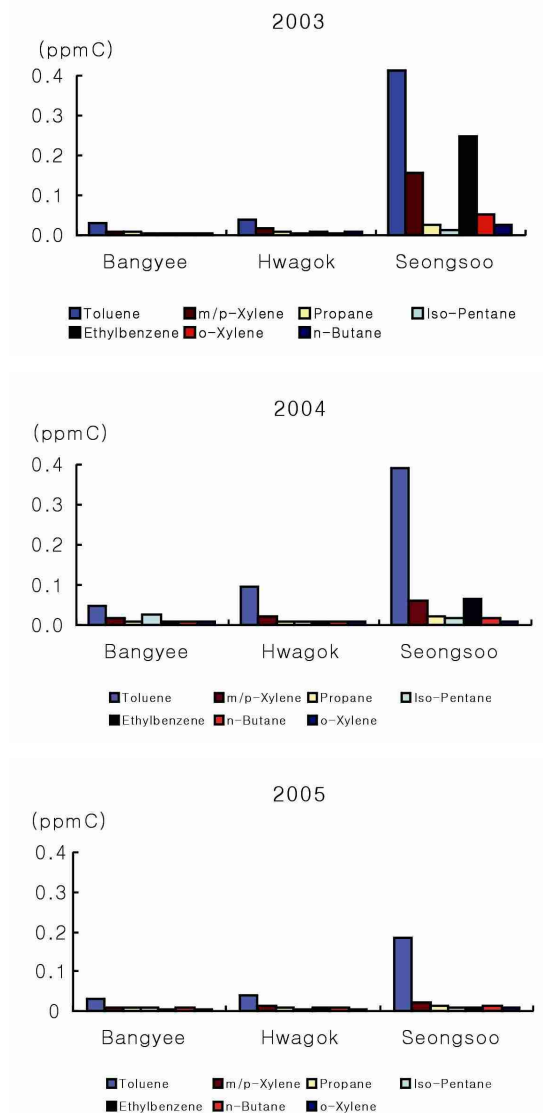


Fig. 2. The Concentration distribution of major VOCs by year.

## 2. POCP를 적용한 VOCs 기여도 평가

휘발성 유기화합물은 물질에 따라 광화학스모그를 유발시키는 정도가 다르므로 단일 화합물 물질별 오존생성에 관여하는 정도를 평가하기 위해서 오존생성능력(photochemical ozone creation potential, POCP)를 많이 이용한다. POCP는 개별 VOC에 대해 질량측면에서의 VOC배출량 변화에

따른 대기 중 오존농도 변화율을 계산하여 에틸렌을 기준물질(POCP=100)로 한 상대적인 값으로 표현한 값이다(12).

본 연구에서는 성수, 화곡, 방이 지역의 3년간 측정된 총 VOCs중 오존생성 기여도 상위 10개 VOCs를 제시하고 각 지점에서 VOCs별 오존생성 기여율을 산출하여 분석했다(표 3).

**Table 2.** Most abundant VOCs by monitoring station

Order	Monitoring station								
	Bangyee			Hwagok			Seongssoo		
	2003	2004	2005	2003	2004	2005	2003	2004	2005
1	Toluene	Toluene	Toluene	Toluene	Toluene	Toluene	Toluene	Toluene	Toluene
	0.0324	0.0460	0.0328	0.0404	0.09274	0.0408	0.4144	0.3918	0.1824
	m/p-xylene	iso-pentane	n-butane	m/p-xylene	m/p-xylene	m/p-xylene	ethylbenzene	ethylbenzene	m/p-xylene
2	0.0077	0.0274	0.0098	0.0153	0.0221	0.0119	0.2477	0.0634	0.0228
3	propane	m/p-Xylene	propane	propane	ethane	ethane	m/p-Xylene	m/p-Xylene	methylcyclopentane
	0.0077	0.0181	0.0095	0.0083	0.0100	0.0112	0.1559	0.0630	0.0191
4	iso-pentane	n-butane	iso-pentane	n-butane	n-butane	n-butane	o-xylene	methylcyclopentane	n-hexane
	0.0062	0.0098	0.0077	0.0076	0.0099	0.0093	0.0522	0.0340	0.0170
5	n-butane	o-xylene	m/p-xylene	ethane	propane	propane	methylcyclopentane	o-xylene	propane
	0.0062	0.0092	0.0073	0.0071	0.0098	0.0081	0.0287	0.0258	0.0128
6	ethane	ethylbenzene	iso-butane	ethylbenzene	ethylbenzene	ethylbenzene	propane	n-hexane	n-butane
	0.0038	0.0080	0.0048	0.0068	0.0092	0.0072	0.0279	0.0254	0.0120
7	ethylbenzene	propane	ethane	o-xylene	iso-pentane	iso-pentane	n-hexane	n-decane	ethylbenzene
	0.0036	0.0080	0.0059	0.0056	0.0083	0.0057	0.0251	0.0228	0.0101
8	iso-butane	methylcyclopentane	ethylbenzene	ethylene	o-xylene	methylcyclopentane	n-butane	propane	2-methylpentane
	0.0034	0.0058	0.0054	0.0048	0.0077	0.0053	0.0250	0.0196	0.0084
9	benzene	n-octane	n-pentane	n-decan	n-hexane	iso-butane	1,2,4-trimethylbenzene	n-butane	iso-pentane
	0.0032	0.0045	0.00340	0.0041	0.0058	0.0048	0.0163	0.0174	0.0083
10	n-pentane	n-heptane	o-xylene	iso-butane	iso-butane	o-xylene	iso-pentane	iso-pentane	o-xylene
	0.0031	0.0045	0.0026	0.0040	0.0056	0.0047	0.0149	0.0161	0.0082

표 3에서 알 수 있듯이 분석 결과 전 지점 공통적으로 오존생성 기여도 상위 10개 VOCs 중 방향족화합물의 기여도가 높게 나타났다 특히 오존생성에 가장 많은 영향을 미치는 VOCs는 톨루엔, 에틸벤젠, m/p-자일렌으로 이들 물질의 기여도가 44~72%로 나타났다.

측정지점별 POCP를 고려한 VOCs 기여도의 연도별 추세 및 특징은 다음과 같다.

방이 및 화곡 지역의 오존생성 기여도 상위 10

개 VOCs는 톨루엔, 에틸벤젠, m/p-자일렌 외에 o-자일렌, n-부탄, 프로판, iso-펜탄, n-펜탄, n-옥탄, iso-부탄 등으로 유사한 패턴을 나타냈다. 오존생성 기여도 상위 10개 VOCs 중 방이 지역의 방향족 화합물의 기여도는 53.4~55.6%이고 알칸류의 기여도는 9.8~15.3%였으며, 항목간 기여율, 연도별 추세에 있어 뚜렷한 특징은 없었다. 화곡 지역의 상위 방향족 VOCs 기여도는 64.7%(2003년), 72.5%(2004년), 64.8%(2005년)

**Table 3.** The distribution of most abundant VOCs with POCP by monitoring station

Order	Hawgok			Bangyee			Seongsoo											
	2003		2004		2005		2003		2004		2005							
	Item	Distribution (%)	Item	Distribution (%)	Item	Distribution (%)	Item	Distribution (%)	Item	Distribution (%)	Item	Distribution (%)						
1	toluene	24.6	toluene	40.7	toluene	30.9	toluene	31.97	toluene	22.36	toluene	24.6	toluene	28.9	toluene	40.26	toluene	44.7
2	m,p-xylene	18.5	m,p-xylene	18.51	m,p-xylene	16.6	m,p-xylene	15.16	m,p-xylene	17.56	m,p-xylene	13.9	ethylbenzene	21.72	m,p-xylene	12.87	m,p-xylene	11.1
3	1,2,4-trimethylbenzene	5.91	ethylbenzene	4.86	ethylbenzene	6.9	ethylbenzene	4.51	o-xylene	6.07	n-butane	5.52	m,p-xylene	21.65	ethylbenzene	8.19	1,2,4-trimethylbenzene	3.75
4	ethylbenzene	5.19	o-xylene	4.45	o-xylene	4.8	o-xylene	3.33	isopentane	5.69	ethylbenzene	5.13	o-xylene	4.96	o-xylene	3.61	ethylbenzene	3.42
5	o-xylene	4.61	1,2,4-trimethylbenzene	2.39	1,2,4-trimethylbenzene	3.02	1,2,4-trimethylbenzene	2.85	ethylbenzene	4.88	1,2,4-trimethylbenzene	4.65	1,2,4-trimethylbenzene	3.24	1,2,4-trimethylbenzene	3.16	n-hexane	3.19
6	n-decane	3.13	n-butane	2.23	ethylene	2.64	n-butane	2.78	1,2,4-trimethylbenzene	2.57	propane	3.41	methylcyclopentane	1.66	n-decane	2.96	o-xylene	2.75
7	1,2,3-trimethylbenzene	3.09	n-hexane	1.91	n-decane	1.92	propane	2.64	n-octane	2.46	iso-pentane	3.09	n-decane	1.35	methylcyclopentane	2.90	1,3,5-trimethylbenzene	2.73
8	1,3,5-trimethylbenzene	2.77	1,2,3-trimethylbenzene	1.66	isopentane	1.75	iso-pentane	2.62	n-heptane	2.37	o-xylene	2.78	1,3,5-trimethylbenzene	1.33	1,2,3-trimethylbenzene	2.82	n-decane	1.97
9	n-butane	2.13	iso-pentane	1.54	propane	1.55	n-pentane	1.75	isoprene	2.31	iso-butane	2.02	n-hexane	1.21	n-undecane	1.82	n-undecane	1.89
10	propane	2.12	propane	1.43	n-hexane	1.45	isoprene	1.70	n-butane	2.18	n-pentane	1.79	1,2,3-trimethylbenzene	1.19	n-hexane	1.77	1,2,3-trimethylbenzene	1.68

주) Method for the degree and ratio of POCP the degree of POCP = concentration of each VOC(ppbC) X (Molecular Weight/22.4 m³) X POCP index the ratio of POCP = (POCP for each VOC/sum of POCP) X 100

이며, 저분자 알칸류의 기여율은 5.2%~7.3%로 연도별 추세는 뚜렷한 특징이 없었으며 방향족 기여율은 방이 측정소에 비해 좀 더 높았다. 이는 방이, 화곡 지역은 주변 오염원 및 환경조건 변화 요인이 크지 않은 주거지역으로 오염물질 항목간의 조성 및 기여도의 변화율이 낮게 나타났음을 알 수 있었다.

성수지역은 VOCs 오염물질 배출강도가 서울지역에서 최대인 지역으로 방이, 화곡지역에 비해 상위 기여 10개 VOCs 중 방향족의 기여도가 월등히 높았다.

방향족의 기여율은 82.6%(2003년), 70.9%(2004년), 70.5%(2005년)으로 연도가 지남에 따라 뚜렷이 감소했음을 알 수 있었다. 특히 ethylbenzene의 기여도가 각각 21.72%(2003년), 8.19%(2004년), 3.42%(2005년), m.p-Xylene의 기여도가 21.65%(2003년), 12.8%(2004년), 11.1%(2005년)로 뚜렷한 감소를 나타냈다. 그러나 알칸류의 기여도는 4.2%, 6.49%, 7.05%으로 2003년에서 2005년까지 증가 하였다. 이와 같이 성수지역은 용제 오염원등에 의한 방향족 VOCs의 기여도가 뚜렷이 감소하는 경향을 나타냈고 저분자 알칸계열 VOCs의 기여도는 증가경향을 나타내는바, 성수 지역이 뚜렷한 환경변화와 함께 상위 오존생성 기여 VOCs의 조성비가 변해감을 알 수 있었다. 결국 성수지역은 주변오염원 변화와 함께 준 공업지역에서 주거지역으로 전환되는 VOC 특성을 나타내며 화곡, 방이 지역과 유사한 주거지역의 패턴으로 변해 감을 확인 할 수 있다.

### 3. 전구물질의 농도 및 조성에 의한 평가

오존의 생성량은 NOx나 VOCs의 농도와 아주 밀접한 관계가 있을 뿐 아니라 특히 NOx와 VOCs의 농도비에 따라 오존의 농도가 좌우된다.

그림 3에서 보는 바와 같이 대기 중의 NOx와 VOCs의 농도가 높을수록 오존의 농도는 증가한다(13). 또한 NOx에 비해 VOCs가 희박한 경우는 NOx농도가 낮아지면 오존의 농도는 증가하고, VOCs가 농후한 경우 VOCs가 낮아지면 오히려 오존의 농도는 증가하는 경향을 보인다. 따라서 VOCs/NOx비가 4이하이면 VOCs를, 15이상이면

NOx를 저감 시키는 것이 오존저감에 효과적임을 알 수 있다. 즉 VOC 한계영역에서는 오존 저감에 VOCs 억제가 효과적인 반면, NOx 한계영역에서는 오존 저감에 NOx 억제에 효과적이며, 혼합영역에서는 어느 쪽을 억제해도 오존을 감소시킬 수 있다(14~15).

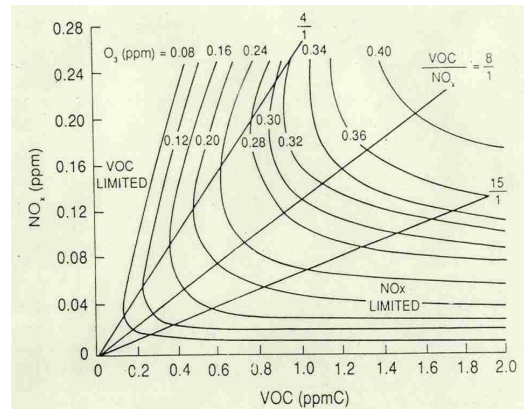


Fig. 3. Ozone concentration curve of VOCs/NOx ratio, and VOCs, NOx.

분기점이 되는 정확한 VOCs/NOx비는 장소와 시간 및 주변 여건에 따라 계속 변화하기 때문에 정확한 비를 산출하기는 불가능하지만 VOCs/NOx의 변화 패턴을 연구함으로써 오존 저감대책에 기여할 수 있다. 이에 오존 생성의 전구물질인 NOx와 VOCs가 계속 증가함에 따라 한계영역 및 한계종을 규명하여 오존 저감 대책의 중점을 어디에 두는 것이 효과적인지 알아 보는 것이 본 연구의 목적이다.

그림 4, 5, 6에 방이, 화곡 및 성수 지점에 대해 각각 56종의 VOCs 시간 평균과 NOx 시간 평균과의 비를 비교하였다. 분석결과 방이, 화곡 측정소는 측정 지점별로 다소 차이는 있으나 2003년 VOCs/NOx비가 4인 VOCs 한계영역으로부터 2005년 VOCs/NOx비가 4~8사이의 혼합영역으로 점차 이동하는 형태를 나타내었다. 즉, 방이 측정소와 화곡 측정소는 VOCs 한계영역으로부터 혼합영역으로 점차 이동하는 형태로 변화함을 알 수 있었다.

성수 측정소는 VOCs/NOx 비가 2003년에는 15이상이었으며 2005년에는 4~15 사이의 값으로

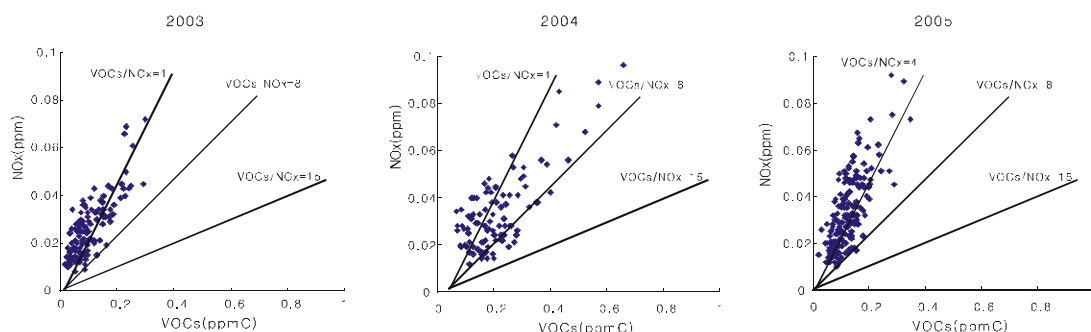
이동하였으며 총 VOCs 농도가 낮아짐을 확인 할 수 있다. 즉, 성수 측정소는 NOx 한계영역에서 NOx와 VOCs 혼합영역으로 전환하는 다른 형태를 나타냄을 알 수 있었다.

따라서 서울지역의 오존 전구물질 조성비에 의한 평가에서 NOx와 VOCs 혼합영역으로 전환했음을 알 수 있었고 이는 2007년 환경부 발표 서울 지역의 전구물질 농도 조성비가 NOx와 VOCs 혼

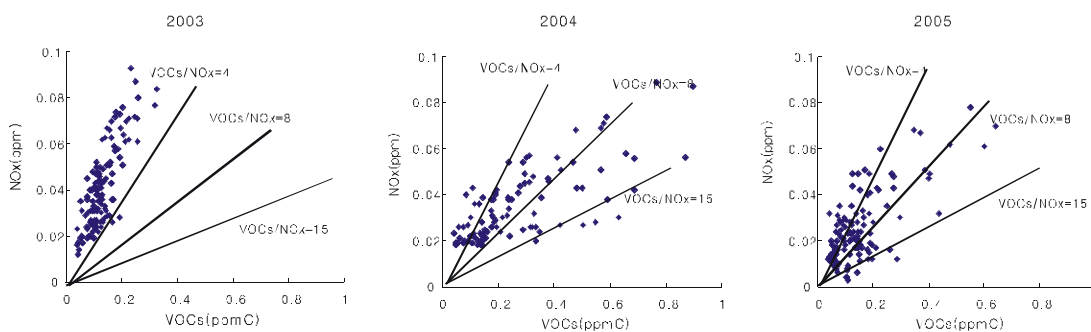
합영역과 일치하였다.

## 결론

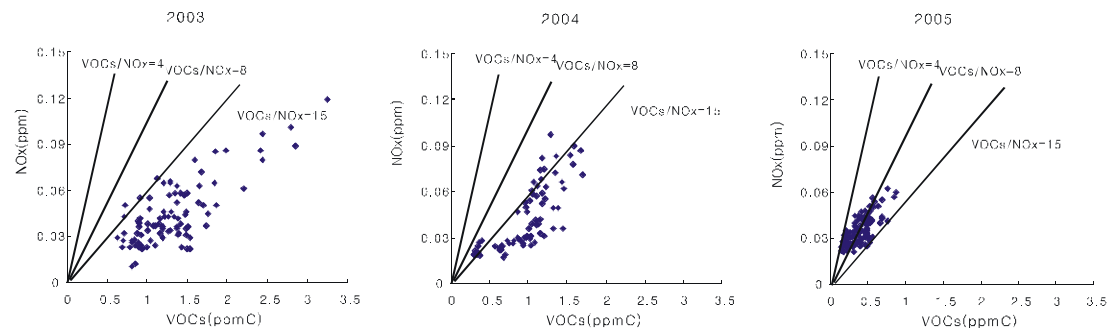
본 연구는 2003년부터 2005년까지 서울지역을 중심으로 여름철 고농도 오존 발생 시 주변오염원 및 환경조건과 관련하여 VOCs의 거동 특성을 파악하였으며 결과는 다음과 같다.



**Fig. 4.** Distribution of VOCs and NOx concentration at Bangyee.



**Fig. 5.** Distribution of VOCs and NOx concentration at Hwagok.



**Fig. 6.** Distribution of VOCs and NOx concentration at Seongsoo.



1. 지점별 VOCs 농도값은 성수 측정소가 방이, 화곡 측정소에 비해 수 배 이상 월등히 높게 나타났으며, 화곡, 방이 측정소 순이었다. 연도별 추세는 2004년이 가장 높았으며, 방이, 화곡 측정소는 오염도가 증가하는 경향인 반면, 성수측정소는 오염도가 뚜렷이 감소하는 경향을 나타냈다.
2. 측정항목별로는 전 측정지점 공통적으로 톨루엔, m/p-자일렌, 에틸벤젠이 높게 측정되었다. 상위 주요 측정 항목에서 성수측정소는 톨루엔, 에틸벤젠 등 방향족 탄화수소류가 70%이상 높게 측정되었고 방이, 화곡 측정소는 상위 3개 물질을 제외하고 프로판, n-부탄, 에탄, iso-펜탄등의 저분자 알칸계열이 높았다.
3. POCP를 고려한 2003년에서 2005년까지의 오존 생성 기여도에서 성수지역은 방향족의 기여율이 82.6, 70.9, 70.5%로 뚜렷이 감소했고 특히 에틸벤젠의 기여율은 21.7%에서 8.2%, 3.4%로 감소했다. 반면 저분자 알칸류의 기여도는 4.2, 6.5, 7.1%로 증가경향을 나타내는 바, 성수지역의 주변오염원 및 환경조건 변화와 함께 오염물질의 조성비가 변화되는 것이 확인 되었다.
4. 반면 화곡 및 방이 지역은 연도별 방향족 기여율이 화곡은 64.7, 72.5, 64.8%이었으며, 방이 지역은 방향족의 기여율이 57.7, 53.4, 55.6%이며, 저분자 알칸의 기여도는 9.8~15.3% 였다. 항목간 연도별 기여도 추세 및 오염물질의 조성비의 뚜렷한 변화가 없었으며 주변오염원 및 환경조건이 변화가 없었다.
5. 질소산화물 대 휘발성 유기화합물에 의한 평가를 통한 한계종과 한계영역 평가에서 방이, 화곡 측정소는 VOCs가 오존생성의 제한인자로 작용한 VOCs 한계영역에서 VOCs와 NOx가 혼재된 중간조건인 한계영역으로 점차 이동했으며, 성수 측정소는 NOx가 오존생성의 제한인자로 작용한 NOx 한계영역에서 VOC와 NOx가 혼재된 중간조건인 한계영역으로 점차 이동하였다.

## 참고문헌

1. 백성옥 : 한국형 광화학 측정망의 초기운영 평가 및 VOC 측정기술, 대기환경학회 측정 및 분석 학회, 2002.
2. Sweet CW and Vermette SJ : Toxic Volatile Organic Compounds in Urban Air in Illinois. Environ. Sci. Technol., 26(1):165~173, 1992.
3. Helen CS and Weschler : Volatile organic compounds measured at a telephone switching center from 5/30/85-12/6/88 : a detailed case study. JAWMA, 42:792~804, 1992.
4. 백성옥 : 대기환경과 휘발성 유기화합물질, 제6장 실내.외 환경에서의 휘발성 유기화합물의 농도분포와 관리방안. 한국대기보전학회, 한국대기보전학회 측정분석위원회, p134 ~158, 1988.
5. 신혜수, 김운신, 허귀석 : 실내의 공기 중 휘발성 유기화합물질(VOCs)의 농도 조사에 관한 연구. 한국대기보전학회지, 9(4):310~ 319, 1993.
6. 백성옥, 김영민 : 도시지역에서의 실내 .외 주변공기 중 휘발성 유기화합물의 농도측정에 관한 연구. 대기환경공학학회지, 18(2):181~197, 1996.
7. 나광삼, 김용표 : 대기중 VOC의 계절적 농도에 영향을 주는 요인 관찰. 한국대기환경 학회 춘계학술대회논문집, p60~61, 2000.
8. 백성옥, 김미현, 황승만, 정진욱, 박상근 : 대도시 도로변 대기중 휘발성 유기화합물의 농도 측정(II). 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, p108~109, 2000.
9. 환경부 : 측정망 설치 운영 실태평가 및 기본 계획 조정을 위한 연구, p54, 2004.
10. US EPA : Photochemical Assessment Monitoring Station Implementation Manual. PA-454/B-93-051, 1994.
11. EPA : Technical assistance document of

- sampling and analysis of ozone precursors. 1998.
12. Michael EJ and Hayman GD : Photochemical ozone creation potential for oxygenated volatile organic compounds: sensitivity to variations in kinetic and mechanistic parameters. *Atmos. Environ.*, 33:1275~1293, 1999.
  13. National Research Council : Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution. National Academy Press, Washington D. C., 1991.
  14. 환경부 : 광화학 대기오염의 생성과정 규명과 저감대책 수립을 위한 종합 조사. 연구(1)제1권(비 측정분야), 2002.
  15. 조석연 : 광화학 대기오염 및 미세먼지의 생성과정 규명과 저감대책 수립. VOC 해석 및 모델링, 2003.