



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권으로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

부산 대연동 지역의 지표오존과 전구물질과의 상관관계 분석



2007년 2월

부경대학교 대학원

지구환경공학협동과정

오 재 일

공학석사 학위논문

부산 대연동 지역의 지표오존과 전구물질과의 상관관계 분석

지도교수 옥 곤

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함



2007년 2월

부경대학교 대학원

지구환경공학연합동과정

오 재 일

오재일의 공학석사 학위논문을 인준함

2007년 2월



주 심 이학박사 김 영 섭 (인)

위 원 이학박사 이 민 희 (인)

위 원 공학박사 옥 곤 (인)

<목 차>

List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vi
I. 서론	1
1. 연구배경 및 목적	1
2. 이론적 배경	3
2.1 오존(O ₃) 개요	3
2.2 광화학 생성기작	4
2.3 오존생성잠재력(POCP)	7
3. 우리나라의 오존경보 현황	9
3.1 부산시 오존경보 현황	10
II. 연구방법 및 장비	10
1. 광화학측정망 개요	10
2. 연구지역 및 기간	12
3. 시료채취 및 분석	13
III. 연구결과 및 고찰	14
1. 부산지역 오존농도 현황	14
2. 부산지역 VOCs 농도	15
3. 대연동 지역의 VOCs 경향	16

3.1 고농도 오존발생시기의 VOCs 농도	16
3.2 오존생성 잠재율 상위항목 분포	17
3.3 일변화 경향	18
3.4 풍향 분석	20
3.5 고농도 오존일 분석	23
3.5.1 Case 1 분석	24
3.5.2 Case 2 분석	29
3.5.3 Case 3 분석	34
3.6 오존농도 분포에 따른 특성 평가	39
3.7 전구물질 및 기상인자와의 상관성 분석	41
IV. 요약 및 결론	45
참고문헌	48
감사의 글	50

<List of Tables>

Table. 1	Photochemical ozone creation potentials (POCP) and atmospheric lifetimes of target VOCs as ozone precursors listed in the USA	8
Table. 2	List table of ozonene events in Korea's major cities	9
Table. 3	List table of ozone events in Busan	10
Table. 4	Sampling equipment of daeyeon site	13
Table. 5	Daily variation of major VOCs median concentrations in daeyeon-dong	19
Table. 6	Classification of ozone events	23
Table. 7	Precursor and meteorological parameters classified by surface ozone concentration	39
Table. 8	Precursor and meteorological parameters classified by surface ozone concentration (5~10 hours before exceeding the standards)	40

<List of Figures>

Fig. 1 Photochemical processes responsible for producing ozone in the troposphere	4
Fig. 2 Map shows the PAMS location in Busan	11
Fig. 3 Block diagram of the "On-Line System" for automatic monitoring of VOCs in the atmosphere except distribution	11
Fig. 4 Daily variation of O ₃ in Busan between May and September 2006.	14
Fig. 5 Monthly mean concentration of VOCs in Busan	15
Fig. 6 The frequency distribution at each component of major VOCs	16
Fig. 7 The frequency distribution at each component of major POCP	17
Fig. 8 Daily variation of VOCs in daeyeon-dong	18
Fig. 9 Windrose of danggam and daeyeon, from 01:00 to 08:00	20
Fig. 10 Windrose of danggam and daeyeon, from 09:00 to 11:00	21
Fig. 11 Windrose of danggam and daeyeon, from 12:00 to 18:00	22
Fig. 12 Trend of wind speed, temperature, RH and ozone for 19~21 Jun, 2006.	25
Fig. 13 Trend of solar radiation and ozone for 19~21 Jun, 2006. ·	26
Fig. 14 Trend of NO, NO ₂ and O ₃ for 19~21 Jun 2006.	26
Fig. 15 Trend of PAMHC(VOCs) and O ₃ for 19~21 Jun 2006.	27
Fig. 16 Trend of toluene and O ₃ for 19~21 Jun 2006.	27

Fig. 17 Trend of m,p-xylene, propane, n-butane and O ₃ for 15~21 Jun 2006.	28
Fig. 18 Trend of wind speed, temperature, RH and ozone for 6~9 August 2006.	30
Fig. 19 Trend of solar radiation and ozone for 6~9 August 2006.	31
Fig. 20 Trend of NO, NO ₂ and O ₃ for 6~9 August 2006.	31
Fig. 21 Trend of PAMHC(VOCs) and O ₃ for 6~9 August 2006.	32
Fig. 22 Trend of Toluene and O ₃ for 6~9 August 2006.	32
Fig. 23 Trend of m,p-xylene, propane, n-butane and O ₃ for 6~9 August 2006.	33
Fig. 24 Trend of wind speed, temperature, RH and ozone for 2~6 September 2006.	35
Fig. 25 Trend of solar radiation and ozone for 2~6 September 2006.	36
Fig. 26 Trend of NO, NO ₂ , VOCs and O ₃ for 2~6 September 2006.	36
Fig. 27 Trend of NO, NO ₂ , VOCs and O ₃ for 2~6 September 2006.	37
Fig. 28 Trend of toluene and O ₃ for 2~6 September 2006.	37
Fig. 29 Trend of m,p-xylene, propane, n-butane and O ₃ for 2~6 September 2006.	38
Fig. 30 Relationship between VOCs and surface ozone	42
Fig. 30 Relationship between NO _x and surface ozone	43
Fig. 31 Relationship between meteorological parameters and surface ozone	44

**Correlation Analysis between surface Ozone and Precursors in
Daeyeon-Dong Area of Busan Metropolitan City.**

Jae Il Oh

*Interdisciplinary Program of Earth environmental Engineering,
Graduate school,
Pukyong National University
Busan 608-737, Korea*

Abstract

This study accesses correlation among ground ozone, meteorological parameters and precursors, such as VOCs and NO_x, contributing to generate ozone as well as reports sources of ground ozone and accumulates data for prediction. The experiment was carried out by photochemical assessment monitoring stations in Daeyeon-dong and urban atmosphere automatic monitoring system from May to September, 2006. According to concentration of VOCs, the result shows order of ozone precursors are propane, n-butane, ethane, toluene, and i-butane. However, if photochemical ozone creation potential(POCP) are applied, toluene, m,p-xylene, propane, n-butane, and ethylene are in order. Moreover daily variation indicates the lowest concentration of VOCs is observed from 2 to 3 o'clock in the afternoon. The variation of VOCs concentration shows that low carbonic compounds, such as propane, n-butane, have large difference of concentration by time slots and m,p-xylene differently hasn't great daily changes. Analysis of three cases about ozone events having high concentration indicates that precursors are inversely proportional to humidity. On the contrary, those are directly

proportional to temperature and solar radiation. Especially, during 16 days including a few days exceeding the standard of natural environment from June to September, distributional property of ozone reflects that precursors and meteorological factors were PAMHC 50ppbC, NO_x 0.0223ppm, wind speed 3.0m/s, temperature 31.6°C(minimum 27.9°C) and the relative humidity 60%, when average concentration of ozone is over 90 ppb in the afternoon. When concentration of ozone is over 90 ppb in the afternoon, comparative results between conditions observed 5~10 hours earlier before exceeding the standard and concentration of ozone in the afternoon show PAMHC 137 ppbC, NO_x 0.0257 ppm, wind speed 0.6 m/s, temperature 26.9°C(minimum 23.3°C) and relative humidity 73.5%. Correlation among ozone concentration and precursors by time slots and meteorological parameters indicates that concentration of ground ozone have a negative correlation with precursors, but a positive one with meteorological parameters from 1 to 10 o'clock in the morning. Average concentration of ozone between 12 to 17 in the afternoon have a positive correlation with precursors and temperature from 1 to 10 in the morning that day. However, ozone have a negative correlation with wind speed.

Henceforward, additional research about vertical and long range transportation of ozone, local features and synoptic meteorology of target areas, and examination photochemical mechanism should be carried out to improve scientific exactitude of forecasting and warning about hazardous ozone level in the future works.

Key words: ground ozone, POCP, PAMHC, precursors

I. 서론

1. 연구배경 및 목적

오늘날 전세계적으로 대도시 지역에서 지표면 오존농도가 환경기준을 초과하는 빈도가 증가함에 따라 오존의 생성과 관련있는 전구물질(precursor)인 질소산화물과 휘발성유기화합물에 대한 제어과정이 지표 오존농도의 저감을 실현하기 위하여 가장 중요한 과제로 대두하고 있다.(백성옥, 2000)

동북아시아 우측 끝에 위치한 반도국인 우리나라 역시 90년대 접어들어 뚜렷한 경제성장과 도시화로 인해 대도시를 중심으로 오존농도가 지속적인 증가를 나타내고 있다.(Jo et al, 2000). 부산지역도 수도권 다음으로 오존주위보가 많이 발령되는 곳으로 90년 중반부터 2006년 현재까지 연 2, 3회 정도 오존경보 발령이 계속되는 것으로 보고되고 있다.(환경부)

오존오염은 국지규모에 국한되지 않고 광화학 기작과 기상조건과의 복잡한 상호작용으로 인해 다양한 시·공간 규모로 발생하게 된다(NARSTO, 2000). 따라서 특정지역의 오존오염의 실태와 원인을 정확히 진단하기 위해서는 지역 내 오존전구물질 배출현황과 대기 중 농도 분포를 정확히 파악하여야 하며, 아울러 국지 및 지역규모의 오존의 생성·축적·수송에 관련된 기상학적 이해가 요구된다(NRC, 1992). 특히 우리나라의 경우, 바다와 인접해 있고 복잡한 지형과 계절변화로 인한 일기변동이 심한 기상특성을 가지고 있어, 지역 및 국지 기상조건 분석은 오존의 시·공간적 분포 변화에 매우 중요하다고 볼 수 있다.(백성옥, 2002)

본 연구는 최근 부산 대연동 지역의 지표오존 현황을 알아보고 전구물질(VOCs, NO_x), 기상인자와의 관계 등을 평가·분석하고자 하였고, 오존잠재생성능력(POCP)에 의한 오존생성 기여도가 높은 항목이 무엇인지 조사하였으며, 농도상위 항목과 비교하였다. 또한 연중 지표오존이 가장 높은 시기의 바람장미(windrose)를 그리고 고농도 오존 발생 전후의 풍향·풍속 등의 기상요소에 의한 해안지역에서의 전구물질 농도의 변화를 조사 분석하여 오존생성과의 관계를 알아보았다. 그리고 거시적인 분석보다 지역적이고 국지적인 분석이 필요할 것으로 판단되어 지표오존이 높은 해안지역 중에 광화학 전구물질 측정이 이루어지고 있는 대연동을 중심으로 범위를 제한하였고 본 연구를 통하여 향후 오존생성 예측을 할 수 있는 기초 자료를 도출하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2.1 오존(O₃) 개요

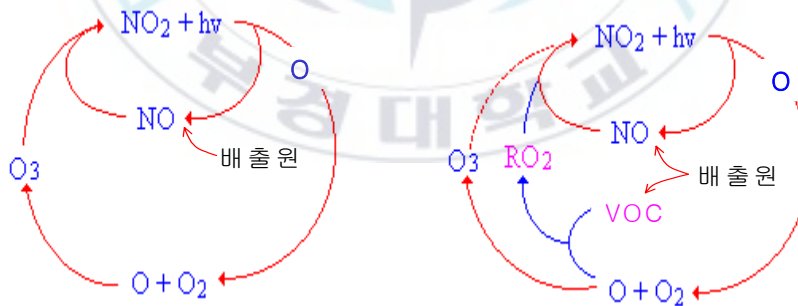
오존은 무색, 무미의 기체로서 냄새를 유발하며 3개의 산소원자로 구성되어 있다. 원래 오존은 자연적으로 생성되는데 자연적으로 생성될 수 있는 오존의 농도는 대략 10~20 ppb정도인 것으로 알려져 있으며, 반응성이 높아 불안정하여 생성된지 오래되지 않아 즉시 분해된다.

오존이 가지고 있는 강한 산화력은 하수의 살균, 악취제거 등에 사용되고 오존층을 형성하여 지구대기의 보호막 역할을 하기도 하지만, 지표면에 생성되는 오존은 인체에 해로운 대기오염물질이 된다. 전체 오존의 약 90%는 지상 10~50km 사이에 있는 성층권에 밀집되어 있으며, 이 때문에 성층권(Stratosphere)을 오존층(Ozone layer)이라고도 부른다. 오존층에 존재하는 오존은 태양광선 중 생명체에 해로운 자외선(UV-B 등)을 95~99% 정도 흡수하여 지구상의 인간과 동식물의 생명을 보호하는 방호막 역할을 하고 있다. 오존층이 없다면 태양으로부터 강력한 자외선이 직접 지표에 도달하여 피부암, 백내장 등을 일으키고, 인간의 면역기능을 떨어 뜨려 건강에 해로운 영향을 미치며, 자연생태계에 중대한 영향을 미친다. 하지만 지표면으로부터 10km 이내의 대류권(Troposphere)에 존재하는 나머지 10%의 오존은 농도가 일정기준 이상 높아질 경우 사람의 호흡기나 눈을 자극하는 등 인체에 해를 미칠 뿐만 아니라 농작물의 성장에도 피해를 주게 된다.

2.2 광화학 생성기작

오존은 대기 중의 휘발성 유기화합물(VOCs: VOCs)과 질소산화물(NO_x)이 바람이 거의 없는 상태에서 강한 태양광선으로 인해 광화학 반응을 일으켜서 생성된다. 오존생성의 주요 요소는 NO_x , VOCs 등 전구물질과 자외선, 일정이상의 온도이며, 햇빛의 세기가 강하고 지속적일 때, 전구물질의 배출량이 많고 오염물질의 확산이 저해되는 기상조건(낮은 풍속)과 지형적인 형태에서 주로 발생한다.

지표의 오존은 자동차, 사업장, 가정 등에서 대기 중으로 배출된 질소산화물($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$: 연소과정에서 90~95% 이상이 NO로 배출됨)과 휘발성유기화합물($\text{VOCs} \Leftrightarrow \text{Hydrocarbon류}$)이 공존하는 상태, 또는 질소산화물만 존재하는 상태에서 햇빛에 의한 광화학반응으로 생성되는 2차 오염물질로 그 생성기작은 Fig. 1과 같다. (국립환경과학원, 2001)



(a) 휘발성유기화합물 없을 때의
일정 오존농도 유지 반응

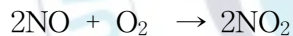
(b) 휘발성유기화합물이 있을 때
오존농도 증가 반응

Fig. 1 Photochemical processes responsible for producing ozone in the troposphere

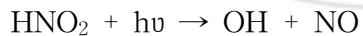
그림 1의 (a)에서 보면 연소과정 등에서 대기 중으로 배출된 NO는 NO₂로 산화되고, 이 NO₂가 UV(장)파와 가시광선 중의 단파에 의해 O와 NO로 광분해된다. 분해된 산소원자(O)는 대기 중의 산소분자와 반응하여 오존을 생성하며, 이 오존은 다시 NO를 NO₂로 산화시키게 되므로 오존농도가 증가하지 않고 일정 농도로 유지되게 된다. 그러나 휘발성유기화합물(비메탄 탄화수소)이 존재할 경우에는 그림 1의 (b)에서 보는 것처럼 산소원자가 비메탄 탄화수소와 반응하여 과산화기(RO₂)가 만들어진다. 이 과산화기에 의해 NO를 NO₂로 산화시키는 빠른 반응이 추가됨으로써 NO를 NO₂로 산화시키는 오존의 소모는 감소하게 되어 대기 중의 오존농도는 증가하게 된다. 이들의 광화학 반응식은 다음과 같다.

가. VOCs가 존재하지 않을 때

- 대기 중에서의 산화



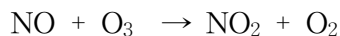
- 광화학 반응(햇빛 중의 자외선 및 가시광선 흡수)



- O₃ 생성 반응



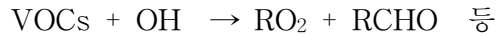
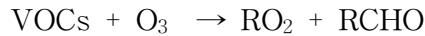
- 순환 반응



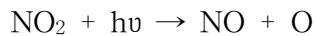
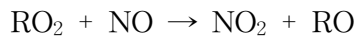
※ 생성된 O₃가 NO와 반응하므로 O₃ 농도는 증가하지 않음

나. VOCs가 존재할 때

- VOCs의 산화



- 과산화기(RO_2)에 의한 반응



※VOCs의 산화로 생성된 RO_2 가 NO와 반응하므로 O_3 농도가 증가함

오존은 산화력이 큰 물질로 대기 중의 다른 오염물질과 반응하여 또 다른 미세입자상 등의 오염물질을 만들기도 한다. 이들 물질과 경유자동차나 공장 등에서 배출되는 먼지와 섞이게 되면 하늘이 뿌옇게 보이는 스모그현상이 나타난다. 한편, 오존은 햇빛이 약해지거나 없으면 NO, H_2O , OH, HO_2 등과 반응하여 소멸된다.

2.3 오존생성잠재력(POCP)

탄화수소 혹은 보다 광범위의 개념에서 휘발성 유기화합물질(VOC)은 질소산화물의 농도가 높은 곳에서는 옥시던트의 생성율을 좌우하기 때문에 지표면 부근의 광화학적 옥시던트 생성에 결정적인 역할을 한다. 탄화수소란 개념은 이러한 관점에서 광화학적 오존생성에 참여하는 유기화합물질을 대변하는 포괄적인 의미로 사용될 수 있다(백성옥)

미국과 영국 등 선진국에서 등재한 오존생성에 깊이 관여하는 주요 VOC에 대한 목록 및 이들 물질에 대한 광화학적 오존생성잠재력 (Photochemical Ozone Creation Potentials, POCP)자료와 대기중 체류 시간 등에 관한 추정치들은 Table. 1에 나타내었다. 여기서 POCP는 특정 VOC의 첨가로 인한 오존 증가량을 특정 VOC와 동일한 량의 에틸렌의 첨가에 따른 오존 증가량으로 나눈 백분율로 정의되며 보통 에틸렌 100(혹은 메탄 1)에 대한 상대적인 값으로 나타내어 진다 (Derwent and Jenkin, 1991).

Table. 1 Photochemical ozone creation potentials (POCP) and atmospheric lifetimes of target VOCs as ozone precursors listed in the USA and the UK

VOC	POCP ^{a)}	Life time ^{b)} (days)	VOC	POCP	Life time (days)
Ethylene	100	3.6	3-Methylhexane	50	N.A. ^{c)}
Acetylene	15	34.5	2,2,4-Trimethylpentane	N.A.	8.4
Ethane	10	116	<i>n</i> -Heptane	55	4.3
Propylene	105	1.2	Methylcyclohexane	356	3.0
Propane	40	27.0	2,3,4-Trimethylpentane	N.A.	4.4
<i>i</i> -Butane	30	N.A.	Toluene	55	5.2
1-Butene	95	1.0	2-Methylheptane	45	N.A.
<i>n</i> -Butane	40	12.2	3-Methylheptane	40	N.A.
<i>trans</i> -2-Butene	100	N.A.	<i>n</i> -Octane	50	3.6
<i>cis</i> -2-Butene	100	N.A.	Ethylbenzene	60	4.4
1,3-Butadiene	105	0.5	<i>m</i> -Xylene	100	1.3
<i>i</i> -Pentane	30	N.A.	<i>p</i> -Xylene	90	2.2
1-Pentene	70	1.0	Styrene	N.A.	N.A.
<i>n</i> -Pentane	40	7.9	<i>o</i> -Xylene	65	2.3
Isoprene	100	0.3	<i>n</i> -Nonane	45	3.0
<i>trans</i> -2-Pentene	95	N.A.	<i>i</i> -Propylbenzene	55	4.8
<i>cis</i> -2-Pentene	95	N.A.	<i>n</i> -Propylbenzene	50	5.2
2,2-Dimethylbutane	25	13.4	<i>m</i> -Ethyltoluene	80	1.6
Cyclopentane	50	6.0	<i>p</i> -Ethyltoluene	75	2.6
2,3-Dimethylbutane	40	4.9	1,3,5-Trimethylbenzene	115	0.5
2-Methylpentane	50	5.5	<i>o</i> -Ethyltoluene	65	2.5
3-Methylpentane	45	5.4	1,2,4-Trimethylbenzene	120	1.0
1-Hexene ^{d)}	50	0.8	<i>n</i> -Decane	45	2.7
<i>n</i> -Hexene	40	5.5	1,2,3-Trimethylbenzene	115	0.9
Methylcyclopentane	50	N.A.	<i>m</i> -Diethylbenzene	65	N.A.
2,4-Dimethylpentane	55	6.1	<i>p</i> -Diethylbenzene	65	N.A.
Benzene	20	25.3	<i>n</i> -Undecane	45	2.4
Cyclohexane	25	4.1	<i>n</i> -Dodecane ^{d)}	40	2.2
2-Methylhexane	50	N.A.	Total NMOC ^{e)}		
2,3-Dimethylpentane	50	N.A.	PAM HC ^{f)}		

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

b) Atmospheric life-times data were taken from Derwent (1993).

c) N.A.: data not available

d) These two compounds have been added as calibration and retention time standards for the verification of retention time.

e) Total non-methane organic compounds.

f) The sum of 58 compounds reported from Photochemical Assessment Monitoring (PAM).

3. 우리나라의 오존경보 현황

Table. 2에서와 같이 우리나라의 오존경보 발령 일수는 꾸준한 수준을 유지하고 있는 것으로 나타나고 있으며, 2004년도에 발생일수(27일)와 횟수(156회)가 가장 많은 것으로 나타나고 있다. 지역적으로는 경기, 서울, 인천, 부산, 울산 순으로 발생일수와 횟수가 많은 것으로 나타났다.

Table. 2 List table of ozone events in Korea's major cities

연도별	계	'95	'96	'97	'98	'99	'00	'01	'02	'03	'04	'05	'06
계	174 (581)	1(2)	6 (11)	12 (24)	14 (38)	16 (41)	17 (52)	15 (29)	9 (45)	17 (48)	27 (156)	19 (84)	22 (52)
서울	61 (111)	1(2)	5 (10)	10 (16)	11 (17)	8 (13)	8 (16)	4(5)	1(1)	2(2)	5(9)	5 (17)	1(3)
부산	22(30)	-	-	-	3(3)	1(2)	3(3)	1(2)	2(2)	2(5)	2(3)	2(2)	7(9)
대구	12(20)	-	-	1(1)	-	-	-	-	-	4(7)	5(9)	1(1)	1(2)
인천	26(37)	-	1(1)	1(2)	2(2)	3(4)	2(4)	2(2)	2(4)	2(2)	6(8)	4(7)	1(1)
대전	2(3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2(3)	-	-
광주	2(3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1(2)	-	1(1)
울산	17(21)	-	-	-	-	-	-	3(3)	-	2(4)	6(7)	3(3)	3(4)
경기	92 (289)	-	-	5(5)	6 (16)	13 (22)	12 (29)	11 (17)	7 (38)	8 (23)	14 (83)	9 (39)	7 (17)
강원	6(6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2(2)	2(2)	2(2)
충북	2(2)	-	-	-	-	-	-	-	-	1(1)	1(1)	-	-
충남													-
전북													-
전남	21(32)	-	-	-	-	-	-	-	-	3(4)	9 (15)	6(8)	3(5)
경북	4(4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3(3)	1(1)
경남	13(23)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4 (14)	2(2)	7(7)

(자료출처: 환경부 홈페이지)

3.1 부산시 오존경보 현황

2006년도 부산권역 오존주의보 발령은 9회(7일)이고 우리나라 전체 발령횟수의 17.3%를 차지하고 있으며 발령지속시간은 최소 1시간에서 최대 8시간까지였다. 8월 7일에는 늦은 시간(21시)까지 오존주의보가 발령되었는데 이날의 일평균 기온이 8월 최고를 기록한 것과 관련이 있을 것으로 판단된다. 또한 Table. 3에서와 같이 해안을 연하고 있는 남부권역이 주의보 빈도가 높은 것으로 나타났다.

Table. 3 List table of ozone events in Busan

날짜	최고농도 (ppm)	발령시각	해제 시각	경과 시간	발령지역
6.5	0.128	16:00	18:00	2시간	서부권역
8.7	0.192	14:00	20:00	6시간	남부권역
8.7	0.153	14:00	22:00	8시간	서부권역
8.8	0.183	13:00	15:00	2시간	남부권역
8.8	0.129	13:00	14:00	1시간	동부권역
8.10	0.137	13:00	15:00	2시간	남부권역
8.13	0.145	13:00	17:00	4시간	동부권역
8.14	0.121	11:00	13:00	2시간	남부권역
9.29	0.151	15:00	19:00	4시간	남부권역

(자료출처 : 부산시보건환경연구원 홈페이지)

Ⅲ. 연구방법 및 장비

1. 광화학측정망 개요

광화학측정망(Photochemical Assessment Monitoring Station Network: PAMS)은 지표면 오존농도가 환경기준을 초과하는 빈도가 증가함에 따라 이와 관련 있는 질소산화물, 휘발성유기화합물 등을 측정하여 광화학반응의 이해를 돕고 오존생성의 원인을 규명하며 저감대책 수립에 필요한 자료제공을 목적으로 구축하였다. 미국에서는 1990년 CAAA(Clean Air Act Amendments)의 section(c)(1)에서는 더욱 포괄적이고 대표성 있는 오존 오염자료를 얻기 위하여 강화된 O_3 , NO_x , VOCs의 모니터링 하도록 하는 법령을 공포하였고, 해당되는 주에서는 대기질 모니터링과 NO_x 및 VOCs 배출량의 모니터링을 개선하기 위한 프로그램을 실행하였다. 해당지역의 각 SIP(State Implementation)는 위와 같은 물질의 모니터링을 위한 측정을 포함하고 있다. 그 다음의 수정된 Title 40 Code of Federal Regulation, Part 58(40 CFR 58)에서는 오존기준 미달성(nonattainment) 지역을 serious, severe, extreme으로 구분하고 SIP monitoring network의 한 부분으로 PAMs를 설치하도록 하고 있다.(TAD, 1998)

우리나라에서는 수도권역에 국가와 서울시에서 운영하고 있는 총 17개의 측정소가 있으며 2006년 현재 부산권역에는 국가에서 운영중인 5개 측정소가 Fig. 2지역에서 2005년부터 가동되고 있다. 측정항목은 질소산화물등 기준성 물질 4항목, 오존전구물질(VOCs) 55항목, 풍향 등 8개 기상항목을 측정하고 있다.

이중 오존전구물질(VOCs) 측정장비 구성을 보면 Fig. 3에서와 같이 전처리부(열탈착장치)와 측정부(가스크로마토그래피), 제어부(컴퓨터) 그리고 전송부 등으로 구성되어 있다



Fig. 2 Map shows the PAMS location in Busan

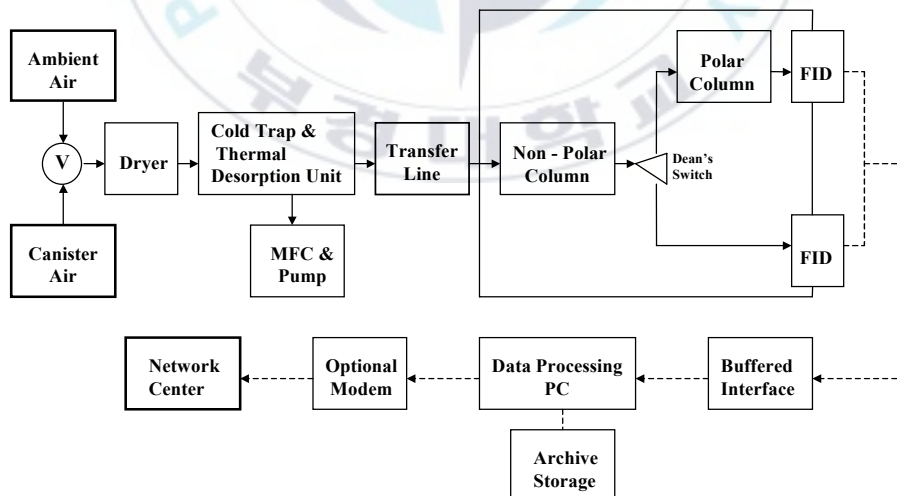


Fig. 3 Block diagram of the "On-Line System" for automatic monitoring of VOCs in the atmosphere except distribution

2. 연구지역 및 기간

이번 연구대상 지역은 부산시 남구 대연3동 부경대학교내에 위치한 광화학측정소를 중심으로 하였다. 오존자료는 도시대기측정소 원시자료를 활용하였고 전구물질 및 기상자료 등은 광화학측정소의 장비 등을 이용하여 생산한 원시자료를 활용하였다. 연구기간은 5월에서 9월 사이가 지표오존이 가장 높은 점에 착안하여 2006년 5월부터 9월까지로 하였다. 특히 남부권역의 오존농도가 1시간평균으로 환경기준을 초과한 날 중 3차례(1차: 2006. 6월 15~21일, 2차: 8월 6~9일, 3차: 9월 2~6일)의 시기를 임의 선정하여 조사·분석하였다.

연구대상 지역을 대연동 지역으로 정한 이유는 측정소가 학교내에 위치하고 있어 특별한 주변 오염원이 없고 해안이 가까워 해풍과 내륙으로부터의 육풍이 빈번한 지점으로 전구물질 교환이 활발할 것으로 예측되어 선정하였다.

3. 시료채취 및 분석

이번 연구에 이용된 주요 측정장비를 Table. 4에 정리하여 나타내었다. VOCs(PAMHC)는 매시간 40분간 시료를 채취(-30℃)후 분자량이 가벼운 VOCs는 Plot column을, 헥산보다 무거운 물질은 BP-1 column을 사용하여 분리 후 FID(Flame Ionization Detector) 검출기를 사용하여 정성·정량 하였다. 검량선 작성을 위한 표준가스는 1, 5, 10ppb 농도를 사용하였으며, Plot column은 프로판, BP-1 column은 벤젠을 기준물질로 사용하여 피크면적을 구한 후 반응인자(RF: Response Factor)을 구하여 다른 항목의 농도를 계산하였고, 매주 1회 5ppb의 표준가스를 이용 기기의 정확·정밀도를 확인 하였다.

Table. 4 Sampling equipment of daeyeon site

장비명	모델	측정방법	제조사	제조국	비고
Gas Chromatograph	Clarus 500 GC	FID	Perkin Elmer	미국	PAMHC
Thermal Desorber	Turbo Matrix TD	-	Perkin Elmer	미국	전처리
NO _x	42C	Chemiluminescent Method (화학발광법)	Thermo	미국	
O ₃	400A	UV Potometric Method (자외선 광도법)	Dasibi	미국	도시대기

Ⅲ. 연구결과 및 고찰

1. 부산지역 오존농도 현황

2006년 5월부터 9월까지 부산지역 17개 도시대기측정소의 오존에 대한 일변화는 아래 Fig. 4과 같다. 오전 8시를 기점으로 점차 높아지기 시작하여 오후 3시에 최고수준이 되고 오후 늦게까지 꾸준히 감소하는 경향이고, 오전 7~8시가 가장 낮은 농도를 나타내고 있다. 지형적 특성을 배제하면 영도구, 강서구, 해운대구, 수영구 순으로 높은 농도를 보이고 있으며 시간대별 평균농도 분포는 0.015(7~8시)~0.041ppb(14시)사이의 농도를 보였다.

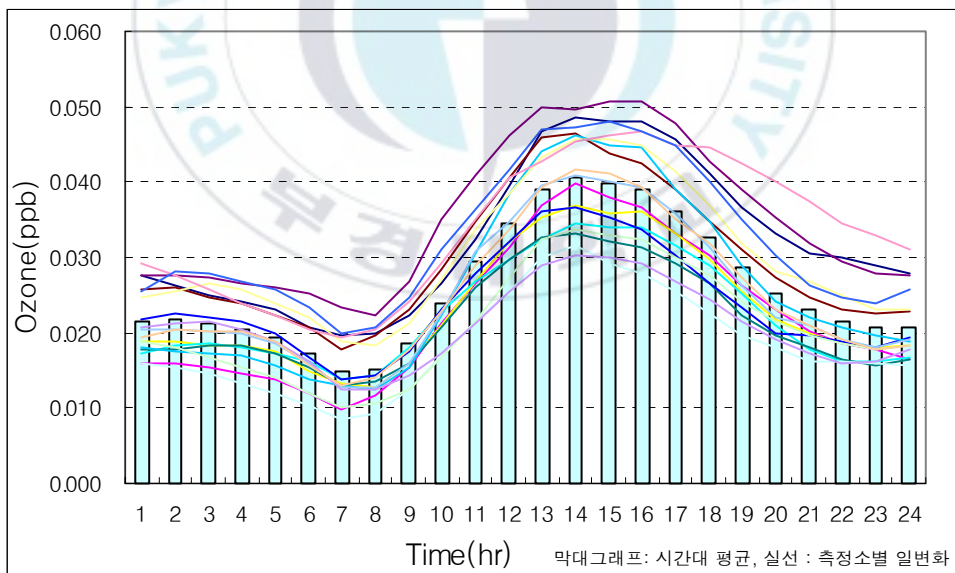


Fig. 4 Daily variation of O₃ in Busan between May and September 2006.

2. 부산지역 VOCs 농도

2005년도 부산지역의 월평균 VOCs는 Fig. 5에서와 같이 당감동, 장전동, 대연동, 정관면 순의 농도 분포를 보였고, 연중 여름철이 높은 농도 경향을 보였음을 알 수 있다. 또한 연평균 자료에 의하면 프로판이 가장 높은 농도를 보였고, 다음으로 톨루엔, n-부탄 순인 것으로 조사되었다. 또한 측정소별 연평균 농도가 1ppb 이상인 항목수를 조사한 결과 대연, 당감 측정소가 프로판 등 6개 항목, 장전측정소가 프로판 등 5개 항목, 도심에서 떨어진 정관지역이 톨루엔 등 3개 항목으로 가장 적으로 것으로 나타났다.

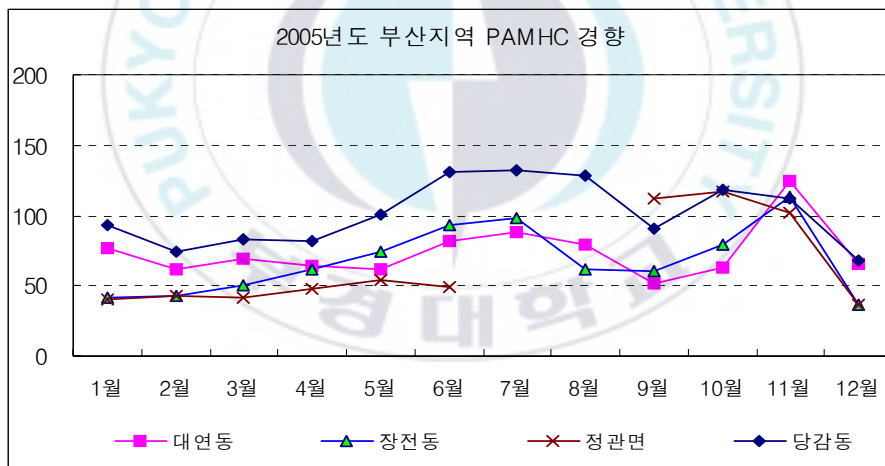


Fig. 5 Monthly mean concentration of VOCs in Busan

3. 대연동 지역의 VOCs 경향

3.1 고농도 오존발생시기의 VOCs 농도

2006년 5~9월 사이의 상위 10개 항목을 살펴보면 프로판, n-부탄, 에탄, 톨루엔, i-부탄, 에틸렌, i-펜탄, m/p-자일렌, n-펜탄, 아세틸렌 순으로 조사되었으며, 파라핀(Paraffin)과 방향족(Aromatic) 화합물이 대부분이고, 10개 항목 외에 프로필렌, 에틸벤젠, 벤젠, n-헥산, o-자일렌 등이 상위에 포함되어 있었다. 또한 대연동 지역에서 나타나는 상위 항목은 Hong et al.(2002)에 의해 조사된 수도권 지역의 프로판, 톨루엔, n-부탄, 에탄, 에틸렌 등 순위와 거의 유사한 것으로 조사되었다. 종별 PAMS 물질 55개 항목 중 상위 10위내에 있는 항목수를 보면 파라핀(Paraffin)계열 5개 항목, 방향족(Aromatic)계열 2개 항목, 올레핀(Olefin)계 2개 항목, 알킨(Alkyne)계 1개 항목이 포함되어 있으며 상위 20위내에는 파라핀계 10개, 방향족계열 6개, 올레핀계 3개, 알킨계 1개 항목으로 구성되어 있는 것으로 조사되었다

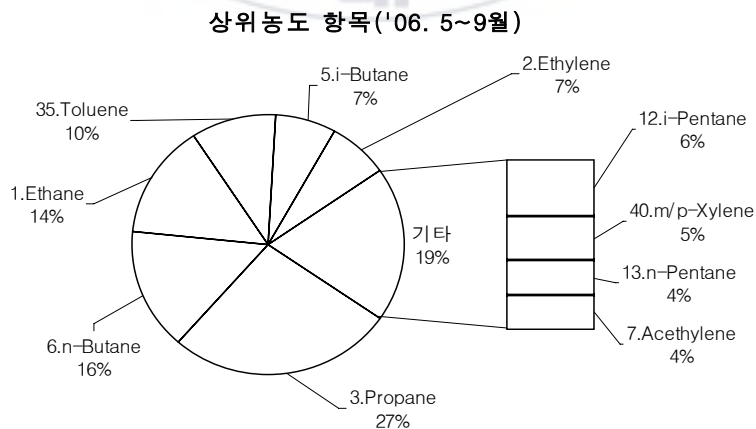


Fig. 6 The frequency distribution of major VOCs at each component

3.2 오존생성 잠재율 상위항목 분포

앞의 Table. 1에 제시한 광화학반응 기여의 오존생성 잠재율과 대기중 농도분포에 의한 오존생성 잠재력(Potochemical Ozone Creation Potential, POCP)을 추산한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

2006년 5~9월 사이 오존생성잠재력(POCP)에 의한 기여율을 계산한 결과 상위 10개 항목만을 가지고 산출한 비율분포를 보면 톨루엔(18%), m.p-자일렌(18%), 프로판(17%), n-부탄(13%), 에틸렌(7%), 에틸벤젠(6%) 순으로 조사되었으며 방향족 화합물이 탄소수가 적은 프로판, n-부탄보다 대기중 농도는 낮지만 오존생성 기여율이 높은 것으로 나타났다.

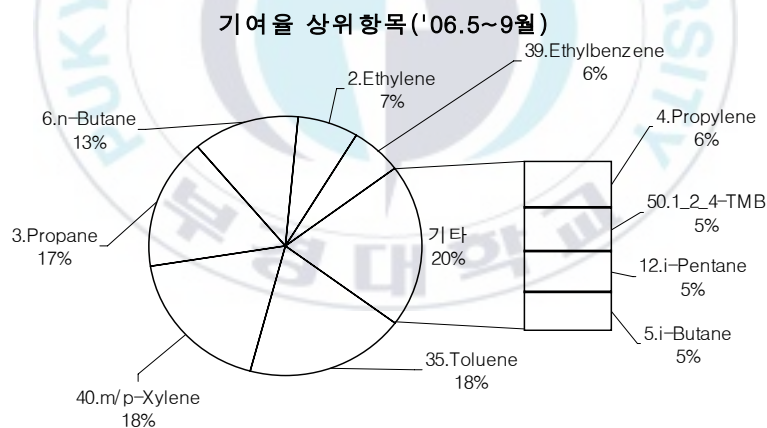


Fig. 7 The frequency distribution of major POCP at each component

3.3 일변화 경향

2006년 5~9월 사이 대연지역 대기중 검출빈도 및 농도수준이 높은 상위항목에 대한 일중 시간대별 중간값 변화를 Fig. 8 및 Table. 5에 나타내었다. Fig. 8에 보면 오전 VOCs 농도가 가장 높은 7~8시를 기점으로 오존농도가 높아지고, 오존농도가 가장 높은 오후 1~3시 경 VOCs 농도가 가장 낮은 수준은 보이고 있음을 확인할 수 있다. 프로판, n-부탄 등이 다른 항목에 비하여 시간대별로 농도 차이가 큰 결과를 나타내었으며, 프로판의 경우 출퇴근 시간대인 오전 7시 경과 저녁 9시 경이 가장 높고 오후 2시 경이 가장 낮은 농도를 나타내었다. n-부탄의 경우는 저녁 10시가 가장 높고 오후 2시경이 가장 낮은 것으로 나타났다. 이는 측정지점 주변의 차량통행량 변화와 광화학 반응에 의한 영향으로 판단된다. m,p-자일렌의 경우는 일변화가 크지 않는 것으로 나타났다.

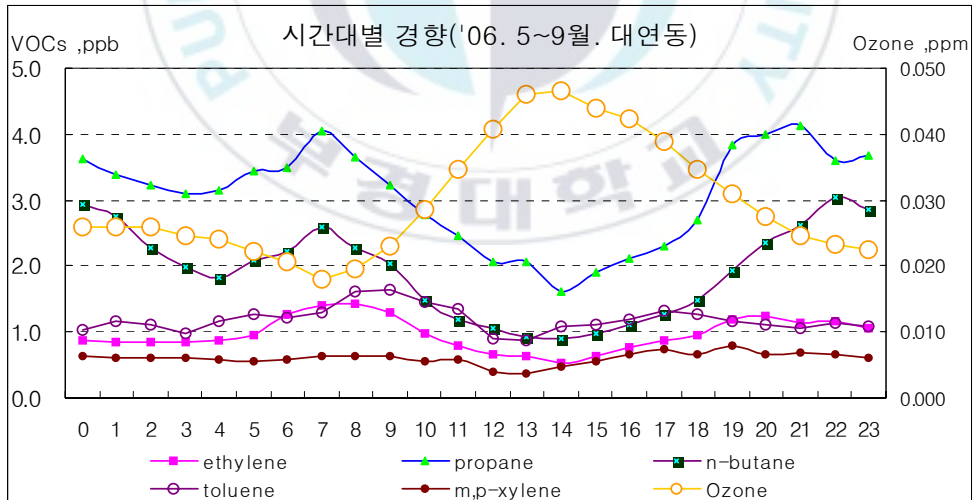


Fig. 8 Daily variation of VOCs in Deayeon-dong

Table. 5 Daily variation of major VOCs median concentrations in Daeyeon-dong

ppbv				
Time	Propane	n-Butane	Toluene	m,p-Xylene
0	^{a)} 0.3~26.9(3.6)±4.0	0.3~18.7(2.9)±3.1	0.2~14.5 ^{b)} (1.0)±2.0	^{c)} N.D~4.7(0.6)± ^{d)} 0.9
1	0.3~25.4(3.4)±3.8	0.2~23.2(2.7)±3.2	0.2~16.9(1.2)±2.2	N.D~6.2(0.6)±0.9
2	0.5~21.1(3.6)±3.6	0.3~23.4(2.3)±3.1	0.2~13.8(1.1)±1.9	N.D~4.4(0.6)±0.9
3	0.3~18.4(3.1)±3.5	0.2~13.7(2.0)±2.5	0.2~11.2(1.0)±1.8	N.D~3.9(0.6)±0.8
4	0.5~46.0(3.2)±5.1	0.3~9.2(1.8)±2.0	0.2~11.9(1.2)±1.8	N.D~6.2(0.6)±0.8
5	0.6~17.6(3.4)±3.5	0.3~9.4(2.1)±1.9	0.1~11.0(1.3)±1.7	N.D~5.3(0.5)±0.8
6	0.2~15.9(3.5)±3.3	0.1~13.4(2.2)±2.2	0.1~7.1(1.2)±1.6	N.D~3.6(0.6)±0.7
7	0.5~16.8(4.0)±3.7	0.2~15.8(2.6)±2.5	0.1~12.0(1.3)±2.1	N.D~2.8(0.6)±0.6
8	0.5~18.4(3.7)±3.4	0.4~12.8(2.3)±2.2	0.2~8.8(1.6)±1.8	N.D~11.0(0.6)±1.1
9	0.4~16.3(3.2)±2.8	0.4~14.4(2.0)±1.8	0.2~14.5(1.7)±2.4	N.D~11.2(0.6)±1.2
10	0.3~23.8(2.8)±3.2	0.3~8.6(1.5)±1.4	0.1~33.6(1.5)±3.8	N.D~7.8(0.6)±1.1
11	0.2~28.2(2.5)±3.2	0.2~8.1(1.2)±1.2	0.1~42.8(1.3)±4.2	N.D~6.8(0.6)±1.0
12	0.2~20.4(2.1)±2.6	0.1~9.2(1.1)±1.3	N.D~34.0(0.9)±3.4	N.D~5.1(0.4)±0.8
13	0.2~12.5(2.1)±2.0	0.2~3.8(0.9)±0.8	N.D~10.1(0.9)±1.6	N.D~2.8(0.4)±0.6
14	0.2~10.4(1.6)±1.8	0.1~13.2(0.9)±1.4	N.D~9.1(1.1)±1.4	N.D~3.3(0.5)±0.7
15	0.2~14.5(1.9)±2.1	0.1~4.2(1.0)±0.9	N.D~15.2(1.1)±2.3	N.D~9.9(0.5)±1.3
16	0.2~13.3(2.1)±2.2	0.2~9.4(1.1)±1.2	0.1~17.1(1.2)±2.4	N.D~11.9(0.7)±1.5
17	0.1~13.0(2.3)±2.4	0.3~5.0(1.3)±1.0	0.1~11.7(1.3)±2.0	N.D~10.4(0.7)±1.6
18	0.2~13.4(2.7)±2.8	0.3~6.2(1.5)±1.2	0.1~9.3(1.3)±1.8	N.D~7.9(0.7)±1.3
19	0.1~26.3(3.8)±3.7	0.2~21.0(1.9)±2.3	0.1~13.6(1.2)±2.5	N.D~17.1(0.8)±2.0
20	0.3~18.7(4.0)±3.5	0.3~11.4(2.4)±2.1	0.2~17.9(1.1)±2.6	N.D~11.2(0.7)±1.7
21	0.3~21.5(4.1)±3.9	0.3~18.7(2.6)±2.6	0.2~22.7(1.1)±2.6	N.D~10.0(0.7)±1.5
22	0.4~23.1(3.6)±3.8	0.3~14.4(3.0)±2.4	0.2~14.0(1.1)±2.1	N.D~8.3(0.7)±1.3
23	0.4~25.7(3.7)±4.2	0.3~19.8(2.9)±3.1	0.1~17.5(1.1)±2.1	N.D~6.4(0.6)±1.1

a) min~max

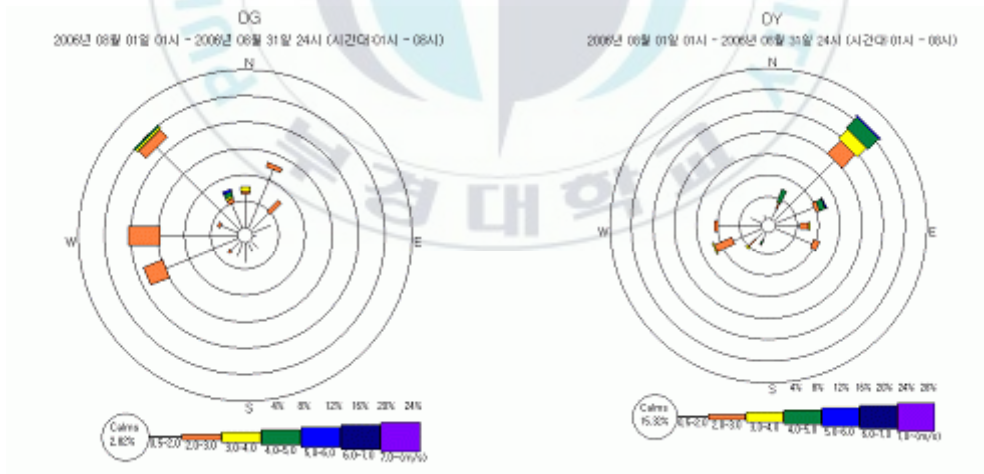
b) (); median

c) N.D; Not Detected

d) Standard Deviation

3.4 풍향 분석

일반적으로 오전의 풍계는 전구물질의 대기 중 축적과 관련하여 중요하며, 오후의 풍계는 생성된 오존의 국지수송과 깊은 관련이 있다(MacDonald et al., 2001; Liu et al., 1994). 따라서 전구물질 거동을 알아보기 위하여 차량통행 등의 영향으로 타 지역에 비해 비교적 높은 농도를 보일 것으로 예측되는 당감동과 대연동지역에서 2006년 8월에 측정된 풍향·풍속 자료를 이용하여 Fig. 9~11에서와 같이 바람장미(wind rose)로 나타내었다. Fig. 9를 보면 새벽시간대(01시~08시)의 당감동 지역은 서풍, 서남풍, 서북풍 계열이 주풍이었고 대연동지역에서는 동북풍 계열의 바람이 주풍이 것으로 나타났다. 풍속은 도심지 주변인 당감동이 2~3m/s, 해안 지역인 대연동이 2~5m/s 으로 나타났다.



* wind master 2.0(Enitech) 사용

Fig. 9 Windrose of danggam and daeyeon from 01:00 to 08:00

Fig. 10에 보면 오존농도가 높아지기 시작하는 오전 시간대(09~11시)의 풍향은 이른 새벽과 달리 당감동의 경우 서남풍이 주풍향이나 남동풍 북동풍 등 다양한 풍계를 보이고 있고, 대연동의 경우 동남풍이 주풍으로 나타났다. 풍속은 두 지역 다 4m/s 이하이며 3m/s 이하의 약한 바람이 많았던 것으로 나타났다.

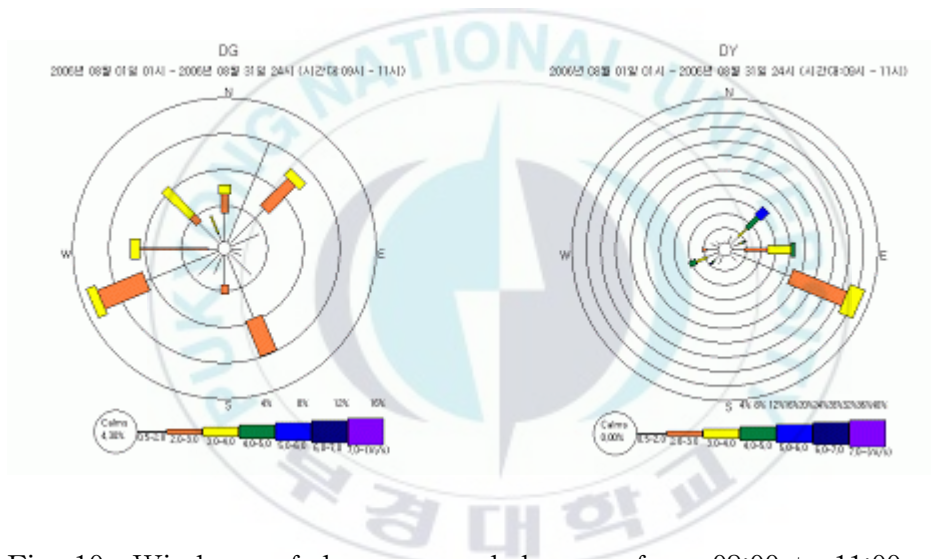


Fig. 10 Windrose of danggam and daeyeon from 09:00 to 11:00

연안도시의 경우 해륙풍 순환으로 생기는 오전의 대기정체현상은 오후의 오존의 광화학 생성과 축정에 기여하게 되며(Liu et al., 1994), 해풍 발달시에는 오존 및 전구물질이 내륙 수송되어 풍하측 지역에 고농도가 나타나게 된다(Zhang et al., 1998). Fig. 11에서와 같이 오존농도가 높은 오후 시간대의 풍향은 해양에서 내륙 쪽으로의 남동풍, 동남풍이 주풍향인 것으로 나타났다. 따라서 대연동 주변지역은 저녁시간대에 발생한 전구물질 등이 새벽시간대에 해양쪽으로 이동하는 것으로 판단되고 오존이 높아지기 이전시점부터 3㎍ 정도의 바람에 의해 내륙쪽으로 다시 이동하는 것으로 판단된다.

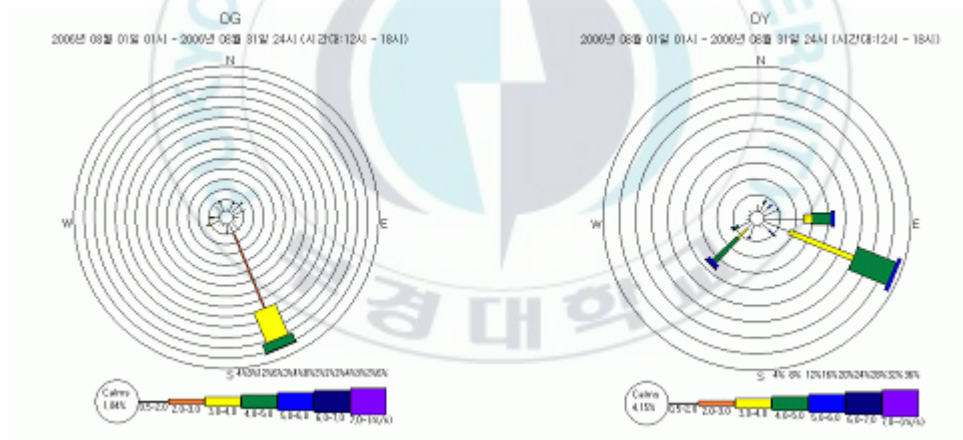


Fig. 11 Windrose of danggam and daeyeon from 12:00 to 18:00

3.5 고농도 오존일 분석

2006년 부산 남부지역에서 환경기준을 초과했던 고농도 오존일 중 세 번의 Case를 Table. 6과 같이 선정하였다. Case 1은 2006년 6월 19일 13시~16시 기장군, 해운대구, 동구 등에서 환경기준을 초과하였고, 일부 지역의 기준초과 지속 시간이 4시간으로 비교적 길었으며, 대연동 지역에서도 13시경 환경기준을 초과했던 시기였다.

Case 2는 8월 7일 13시~21시 사이 부산권의 광범위한 지역에서 환경기준을 초과하였고 연중 가장 높은 오존농도를 기록하였으며, 지속시간도 가장 길었던 시기였다. 8월 8일도 12~14시까지 대연동을 비롯한 여러 지역에서 기준을 초과하였던 시기로 분석대상에 포함시켰다.

Case 3은 타 지역과 달리 대연동 지역만 기준을 초과하였던 9월 4일을 선택하였다. 그리고 오존이 높아지기 전후 관계 알아보기 위하여 기준 초과 일을 포함하여 3~5일 동안의 경향을 분석하였다.

Table. 6 Classification of Ozone events

구 분	기간	환경기준 초과일	O ₃ (ppb)	기상	비 고
Case 1	6/19 ~ 6/21	6/19	103 (대연)	· 온도: 28.0℃ · 습도: 39% · 풍속: 2.7m/s	· 오존: 6/19일 13시 평균임 · 기상: 6/19일 13~16시 평균임
Case 2	8/6 ~ 8/9	8/7, 8	103~151 (광안, 대연)	· 온도: 30.6~32.1℃ · 습도: 60~68% · 풍속: 2.3~3.5m/s	· 오존, 기상은 8/7일 13~21시 사이의 분포임
Case 3	9/2 ~ 9/6	9/4	99~109 (대연)	· 온도: 30.0~30.4℃ · 습도: 59~62% · 풍속: 2.3~3.1m/s	· 오존, 기상은 9/4일 14~17시 사이의 분포임 · 9/5~6일: 비(rain)

3.5.1 Case 1 분석

Case 1의 경우에 있어서 대기 중 오존농도 수준과 기상 상황을 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12에 따르면 6월 19~21일 중 19일만이 환경기준 100ppb를 초과하였고 20~21일 동안은 비교적 낮은 오존농도수준을 나타내고 있다. 또한 20일 새벽 1~3 사이 오존이 갑자기 높아지는 현상도 있었다. 기상인자와의 관계를 살펴보면 동 기간 중 19일 새벽시간대 풍속이 다른 날에 비해 약한 풍속을 보이고 있고 오존농도가 기준을 초과한 오후 1시경 풍속도 3.0m/s 이내로 비교적 약한 바람이 불고 있었음을 나타내고 있다. 온·습도, 일사량 등도 오존생성에 적합하였던 것으로 판단되며, 온도와 일사량과는 비례, 습도와는 반비례 관계인 것으로 나타났다. 또한 20~21일에는 오후시간대의 풍속이 4m/s 이상으로 다소 강한 바람이 불었던 것이 오존 농도를 낮게 한 원인인 것으로 사료된다.

질소산화물 및 VOCs와의 관계는 Fig. 14~17에 나타내었다. 환경기준을 초과한 19일 의 경우 오전 9시를 기점으로 오존이 높아지기 시작하였으며 전구물질과는 반비례 관계를 나타내고 있다. 질소산화물의 경우 8, 9월의 경우보다 두배 이상의 높은 농도분포를 보이고 있으나 VOCs는 비슷한 농도분포로 낮은 VOCs/NO_x 비율을 보여주고 있어 오존농도가 비교적 낮았던 원인으로 작용한 것으로 예측된다. 항목별 VOC와 오존과의 관계를 나타낸 Fig. 16~17를 보면 특정항목에 대한 뚜렷한 패턴을 보이지는 않고 있으며, 19일보다 20일경이 더욱 높은 농도 수준을 보이고 있어 오존이 다른 여러 인자와 관계없이 VOC 농도에만 비례하지는 않는 것으로 나타났다.

Case 1의 경우 환경기준을 초과한 원인으로 새벽 및 오후시간대의 약한 바람이 크게 기여한 것으로 사료된다. 그리고 21일 새벽시간대의 오

존상승 현상은 기류의 영향에 따라 대기 상층부의 오존이 지표면으로 수송되었을 가능성, 오존생성 및 소멸속도의 차이(kim et al., 1994), 또는 전구물질과 기상조건 등에 의해 생성되었을 것으로 예측된다..

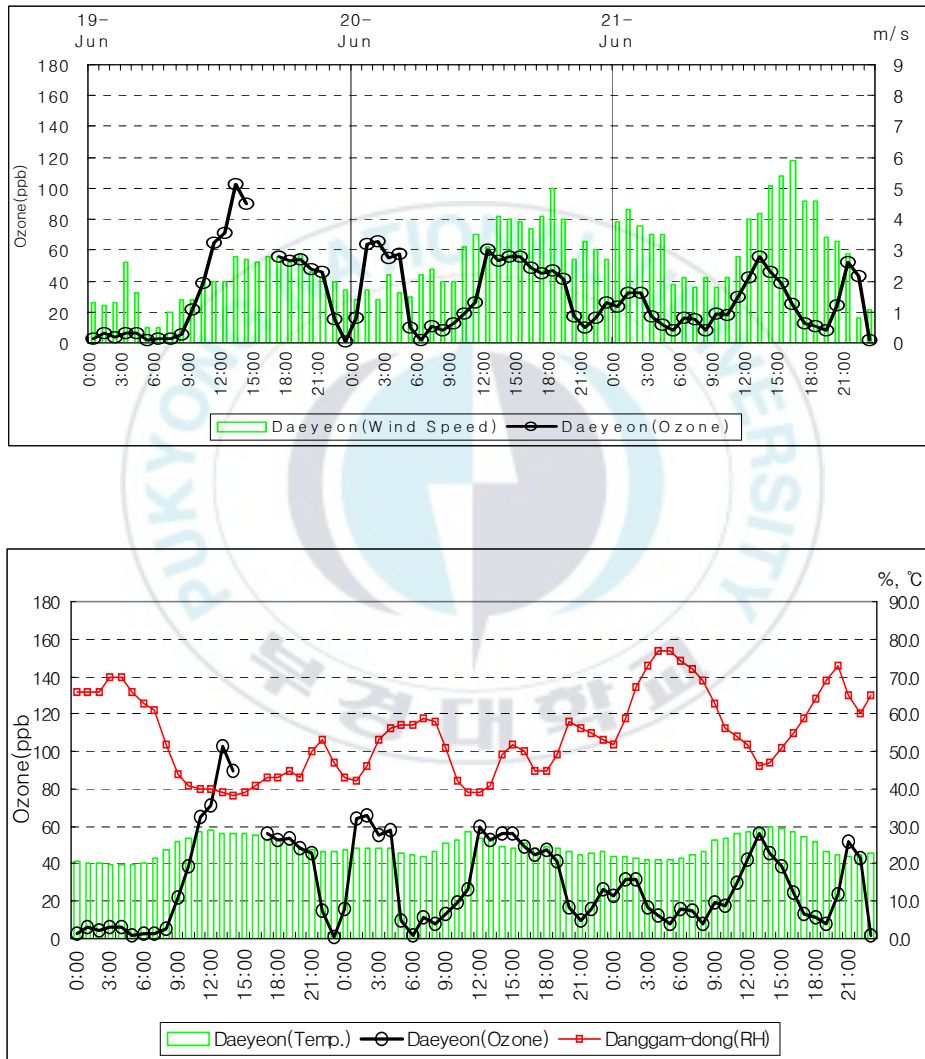


Fig. 12 Trend of wind speed, temperature, RH and Ozone for 19~21 Jun, 2006.

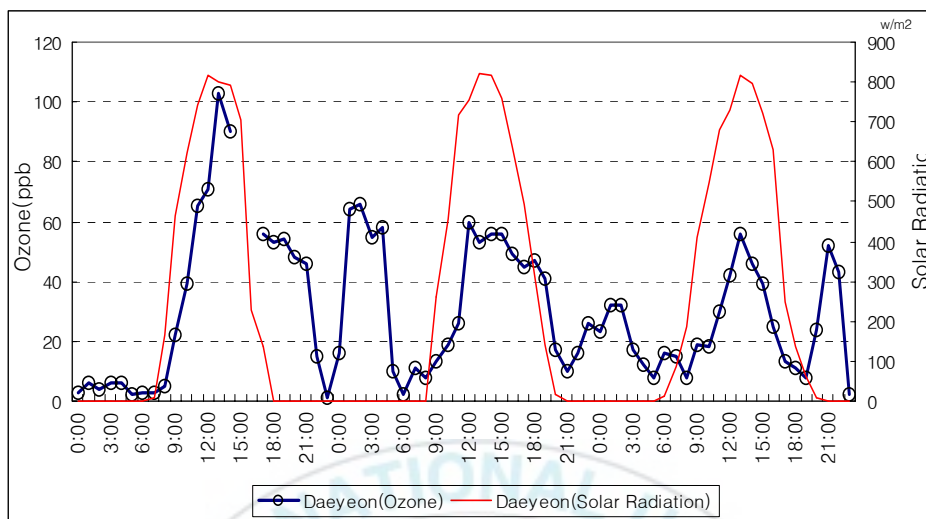


Fig. 13 Trend of solar radiation and ozone for 19~21 Jun, 2006.

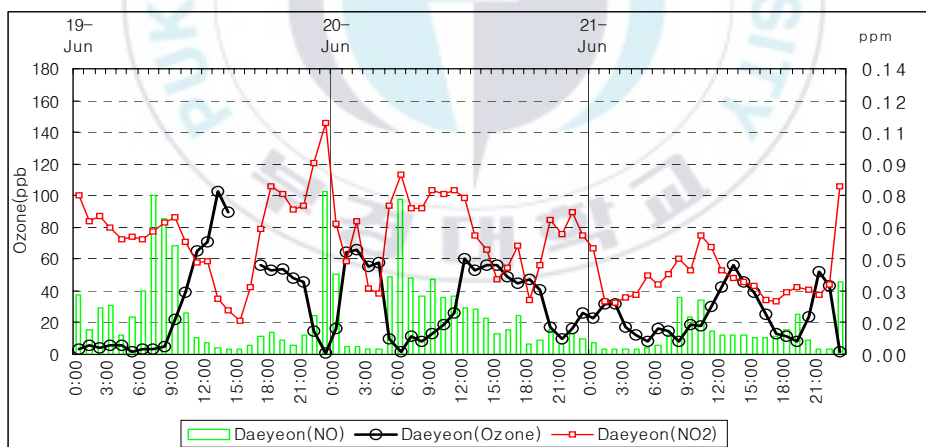


Fig. 14 Trend of NO, NO₂ and O₃ for 19~21 Jun 2006.

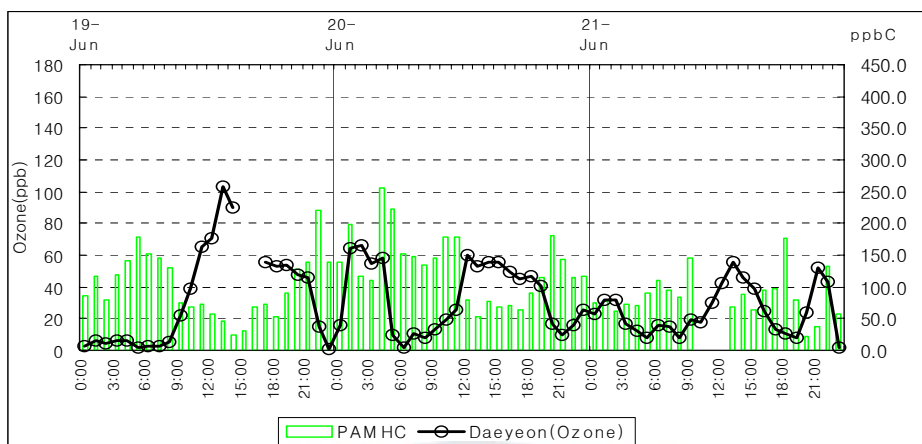


Fig. 15 Trend of PAMHC(VOCs) and O₃ for 19~21 Jun 2006.

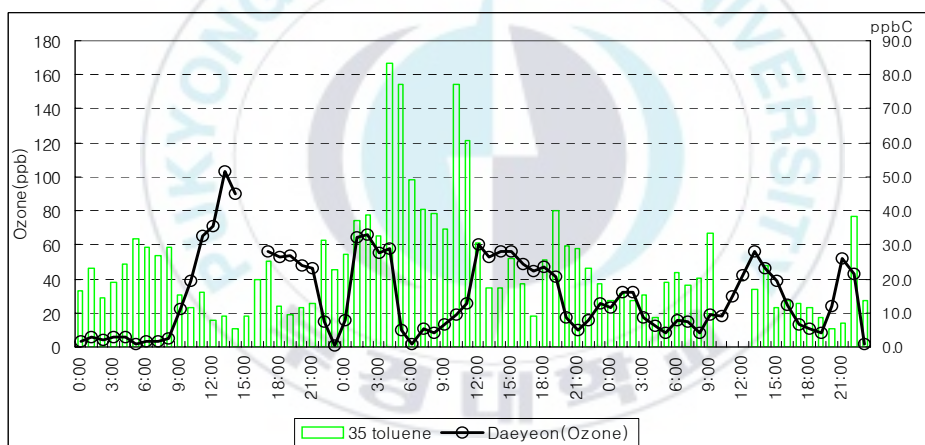


Fig. 16 Trend of toluene and O₃ for 15~21 Jun 2006.

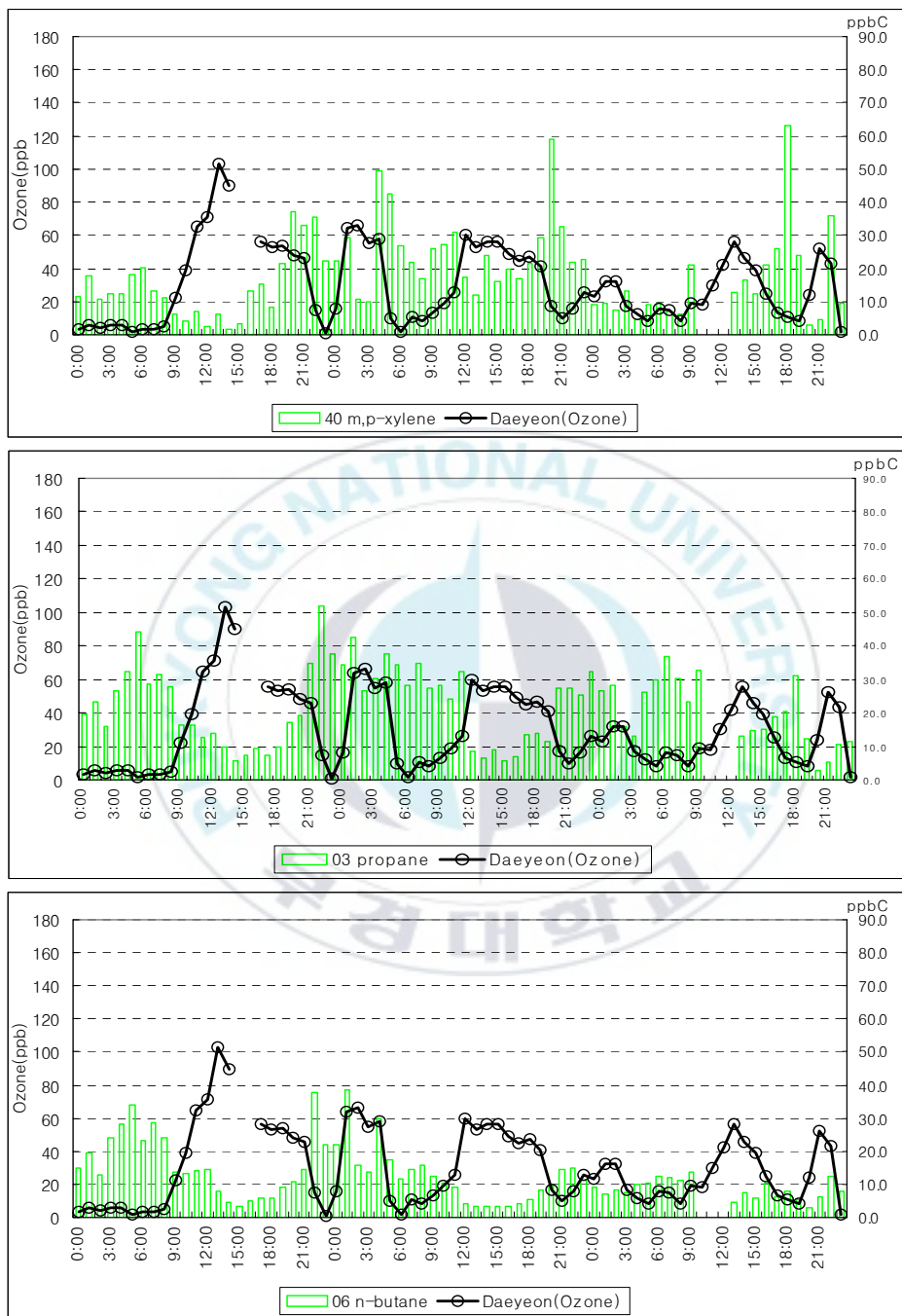


Fig. 17 Trend of m,p-xylene, propane, n-butane and O₃ for 15~21 Jun 2006.

3.5.2 Case 2 분석

Case 2의 경우는 2006년도 부산권역 지표오존이 가장 높은 농도수준과 지속성을 보였던 시기로 대연동 주변인 광안지역의 오존농도가 높아 광안지역의 오존농도 수준과 기상 상황을 Fig. 18~19에 나타내었다. 동기간 오존농도를 살펴보면 광안지역은 8월 7일 151ppb, 8일에는 135ppb 수준이었다. 대연동의 경우에도 8일 오후 3시경 111ppb 수준을 나타낸 것으로 조사되었다.

Fig. 18에서 기상인자와의 관계를 살펴보면 가장 높은 오존수준을 보였던 8월 7일 오후의 풍속이 4㎧ 이내로 대상기간 중 가장 약한 풍속을 보였고, 9일에는 오존이 높을 시간대의 풍속이 5㎧ 근처를 보이고 있어 희석 및 확산에 의한 영향으로 낮은 오존농도를 보였던 것으로 판단된다. 기준 초과일의 새벽시간대 풍속은 Case 1과 같이 1㎧이하로 거의 무풍에 가까웠던 것으로 나타났다. 온도는 8월중 가장 높은 수준이었고, 기상청 자료에 의하면 7일 새벽 남구지역 최저온도가 26.5℃로 다른 날에 비해 높았던 것이 고농도 오존생성에 일조한 것으로 판단된다. 습도, 일사량 등도 오존생성에 충분한 조건이었던 것으로 나타났으며 Case 1과 마찬가지로 온도와는 비례, 습도와는 반비례 관계로 나타났다.

질소산화물 및 VOCs와의 관계는 Fig. 20~23에 나타내었다. Case 1과 비교하여서는 질소산화물 농도수준은 낮아졌고 VOCs 농도는 비슷한 수준으로 나타났다. 다른 Case와 마찬가지로 전구물질과 오존과의 관계는 반비례 관계로 나타났다.

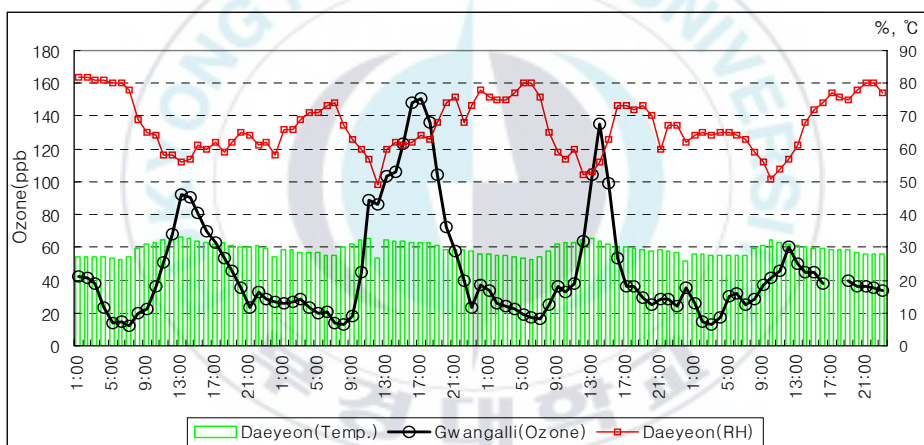
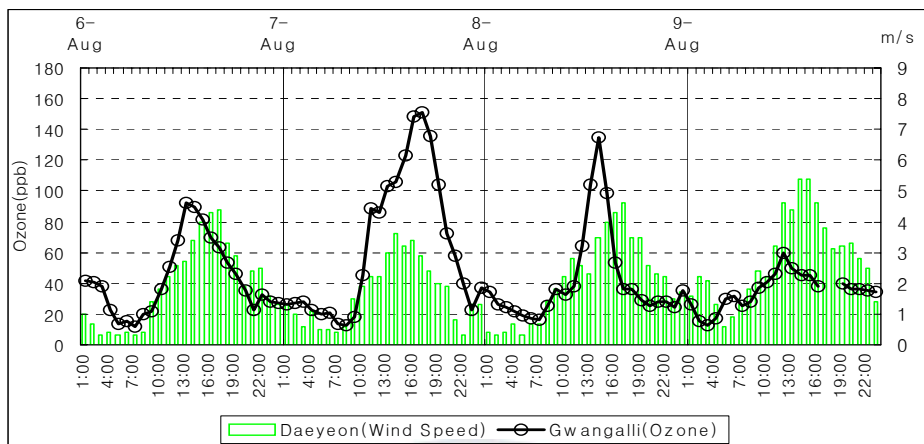


Fig. 18 Trend of wind speed, temperature, RH and ozone for 6~9 August 2006.

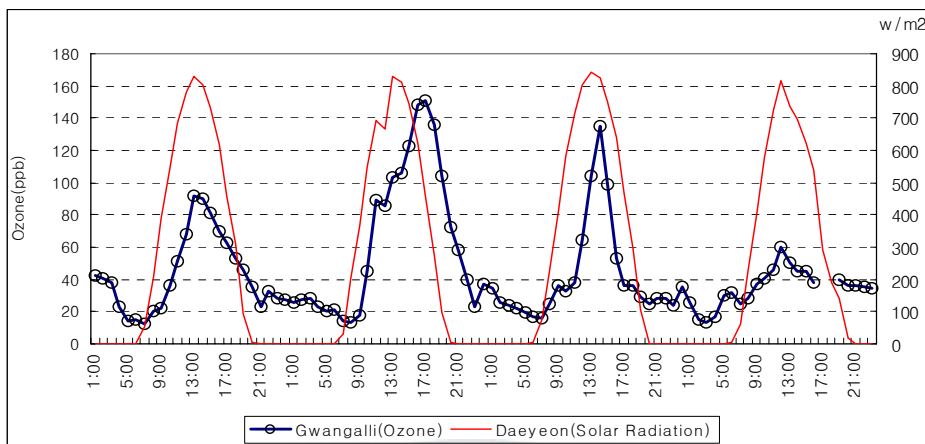


Fig. 19 Trend of solar radiation and ozone for 6~9 August 2006.

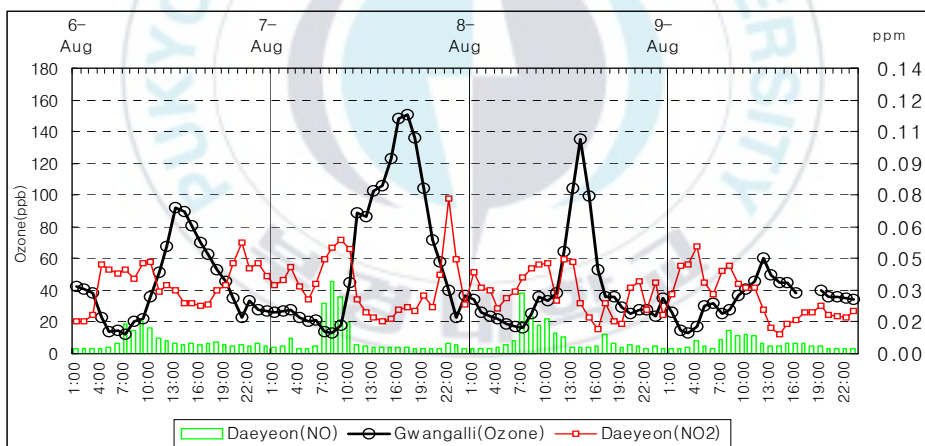


Fig. 20 Trend of NO, NO₂ and O₃ for 6~9 August 2006.

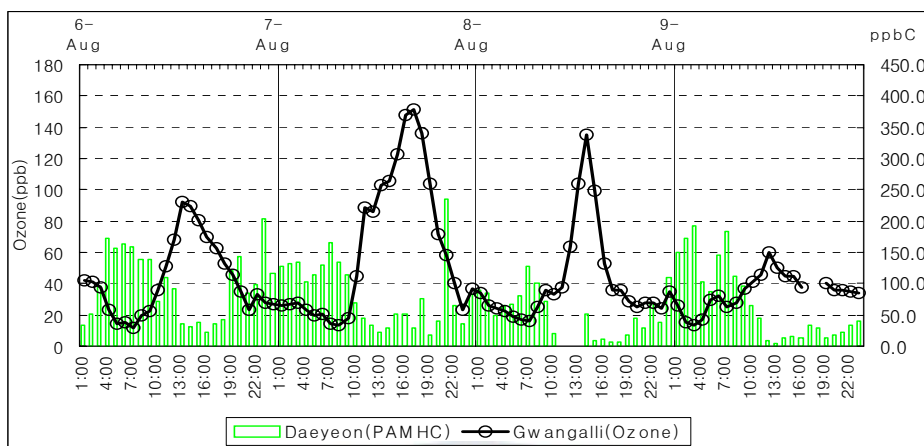


Fig. 21 Trend of PAMHC(VOCs) and O₃ for 6~9 August 2006.

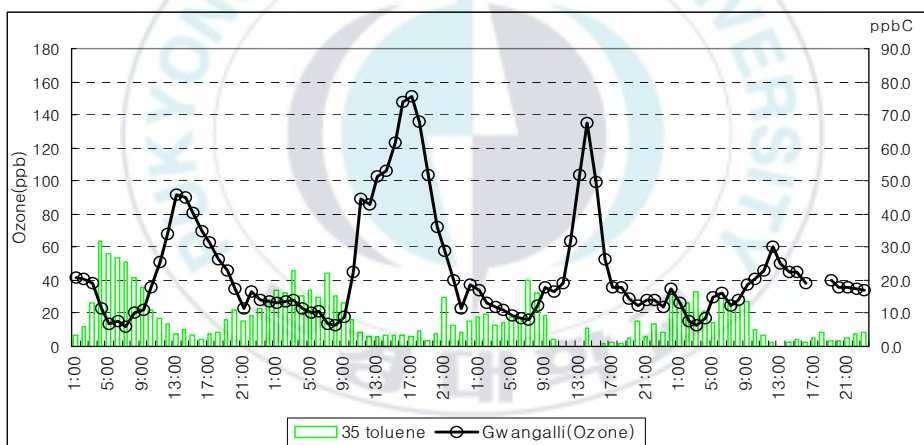


Fig. 22 Trend of toluene and O₃ for 6~9 August 2006.

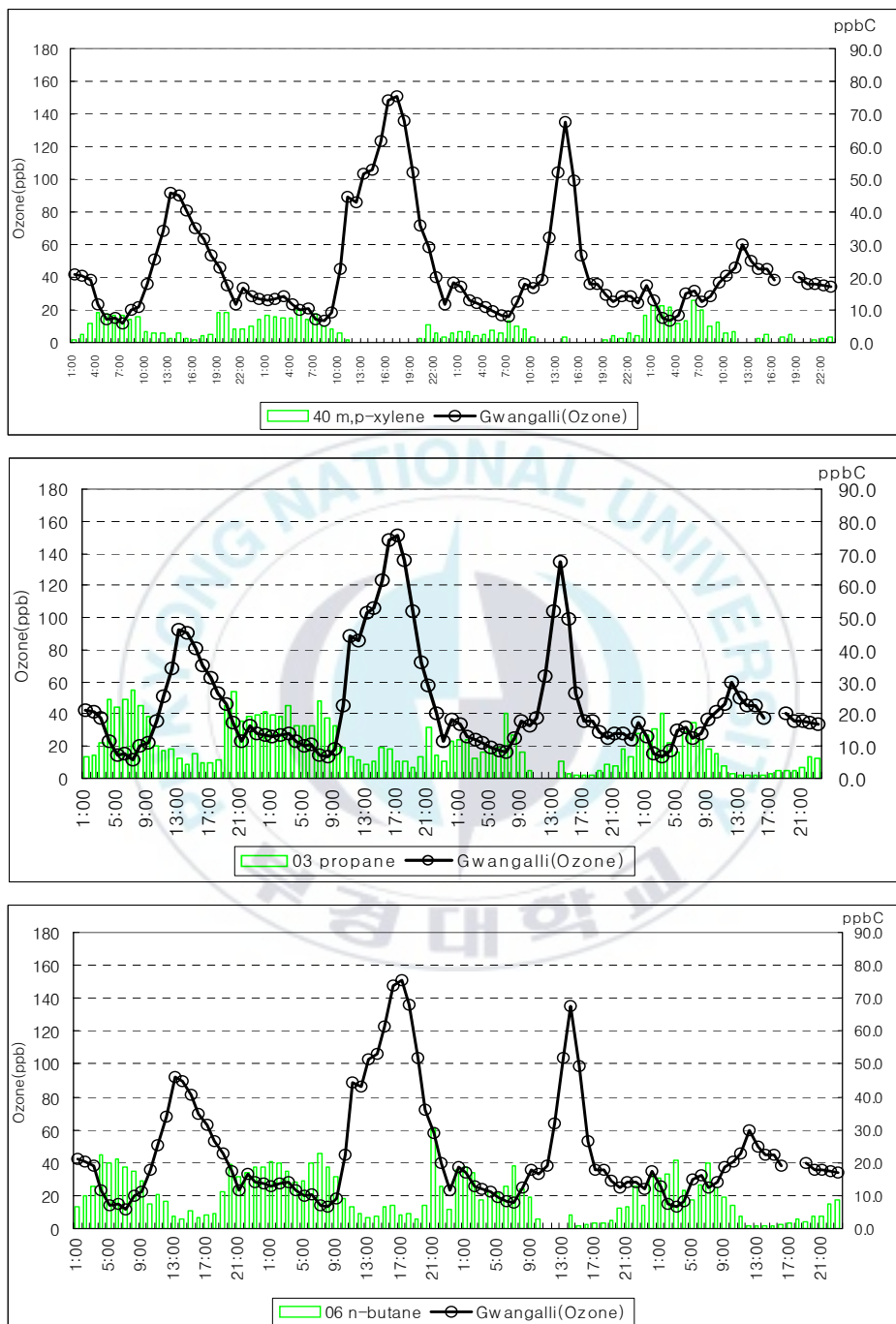


Fig. 23 Trend of m,p-xylene, propane, n-butane and O₃ for 6~9 August 2006.

3.5.3 Case 3 분석

Case 3의 경우는 Case 1, Case 2와 달리 대연동 지역만 유일하게 환경기준을 초과했던 시기이며 하계휴가가 끝나 주말과 평일의 차량통행량 차이가 비교적 뚜렷할 것으로 예측되고 비가 내렸던 경우를 포함하고 있는 기간이다. 동기간 중의 기상인자와 오존과의 관계는 Fig. 24~25에 나타내었다. 오후 시간대의 풍속은 환경기준을 초과하였던 9월 4일과 약한 비가 내렸던 6일에는 3m/s 이내의 약한 바람이었고 그 외의 날에는 5m/s 근처의 비교적 강한 바람이 있었던 것으로 나타났다. 온도 또한 기준 초과 일에만 30℃ 정도였고 그 외의 날은 6월 보다 다소 낮은 온도를 기록한 것으로 나타났다. 일사량도 6월이나 8월에 비하여는 약간 낮은 수치이며 약한 비가 내렸던 9월 5~6일에는 낮 시간 동안 300w/m² 이하의 낮은 일사량을 보였던 것으로 나타나고 있다.

Fig. 26~27에서와 같이 주말인 9월 2~3일의 질소산화물과 VOCs가 다른 요일에 비해 낮은 수준이며 차량통행량이 증가하는 월요일 새벽부터 다시 높아지고 있는 것으로 나타났다. 그리고 환경기준을 초과하기 수 시간전의 VOCs(PAMHC)는 약 100~200ppbC 사이의 농도이며, Fig. 27에서 보면 비가 내렸던 시기에는 약 50ppbC 정도로 낮아진 것으로 나타났다. 또한 다른 Case에서와 같이 상위항목과 PAMHC 농도 변동이 유사한 패턴으로 나타나고 있다.

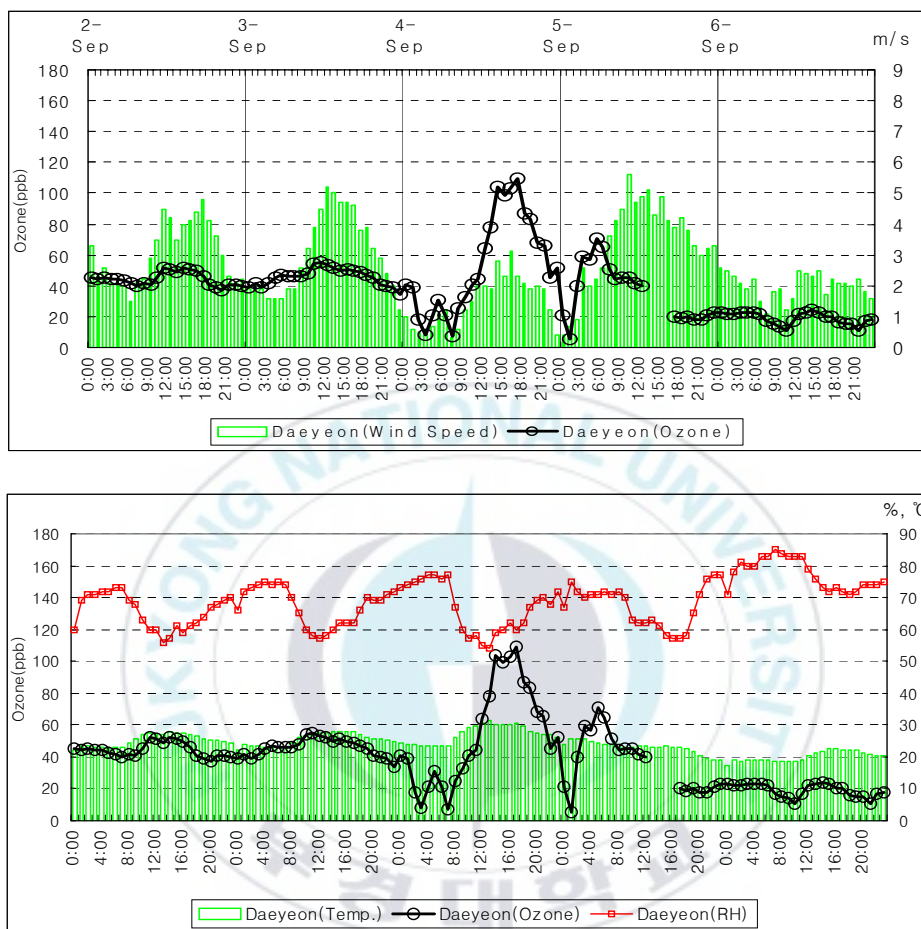


Fig. 24 Trend of wind speed, temperature, RH and ozone for 2~6 September 2006.

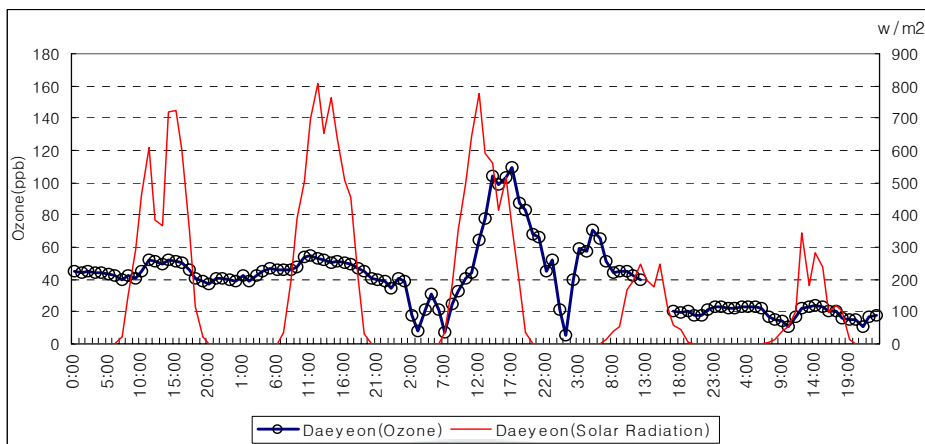


Fig. 25 Trend of solar radiation and ozone for 2~6 September 2006.

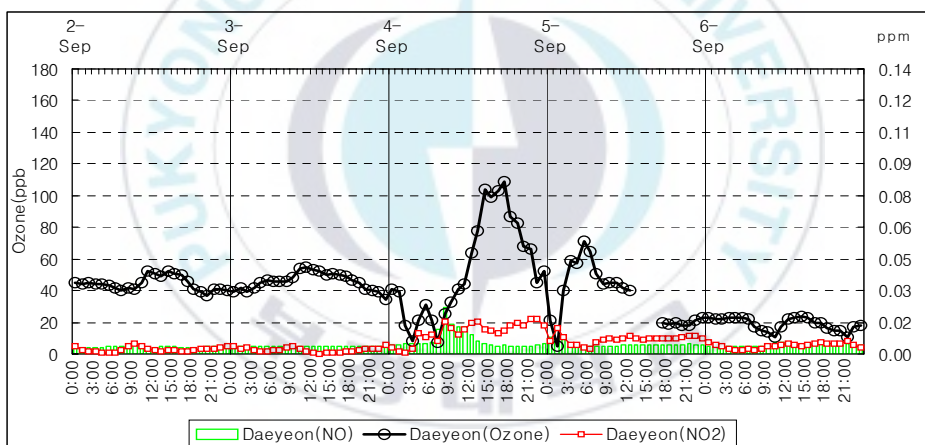


Fig. 26 Trend of NO, NO₂, VOCs and O₃ for 2~6 September 2006.

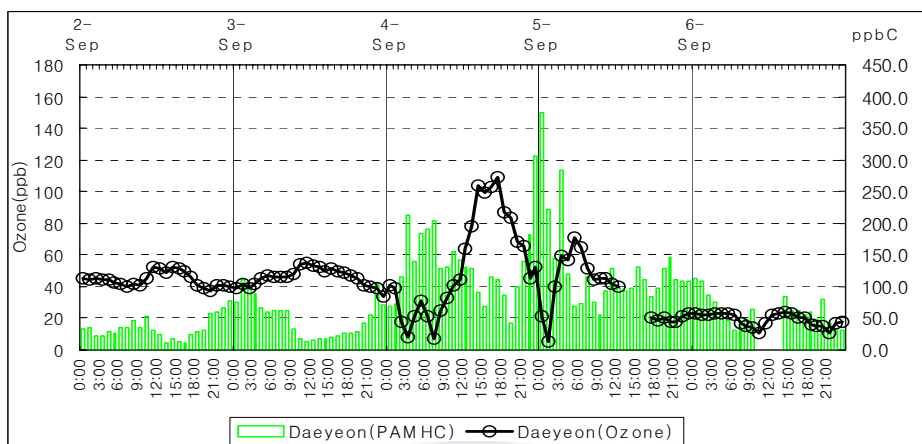


Fig. 27 Trend of PAMHC(VOCs) and O₃ for 2~6 September 2006.

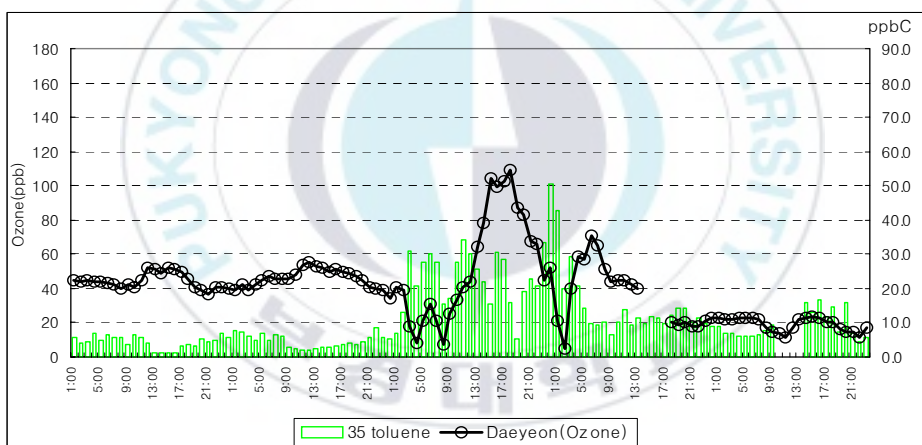


Fig. 28 Trend of toluene and O₃ for 2~6 September 2006.

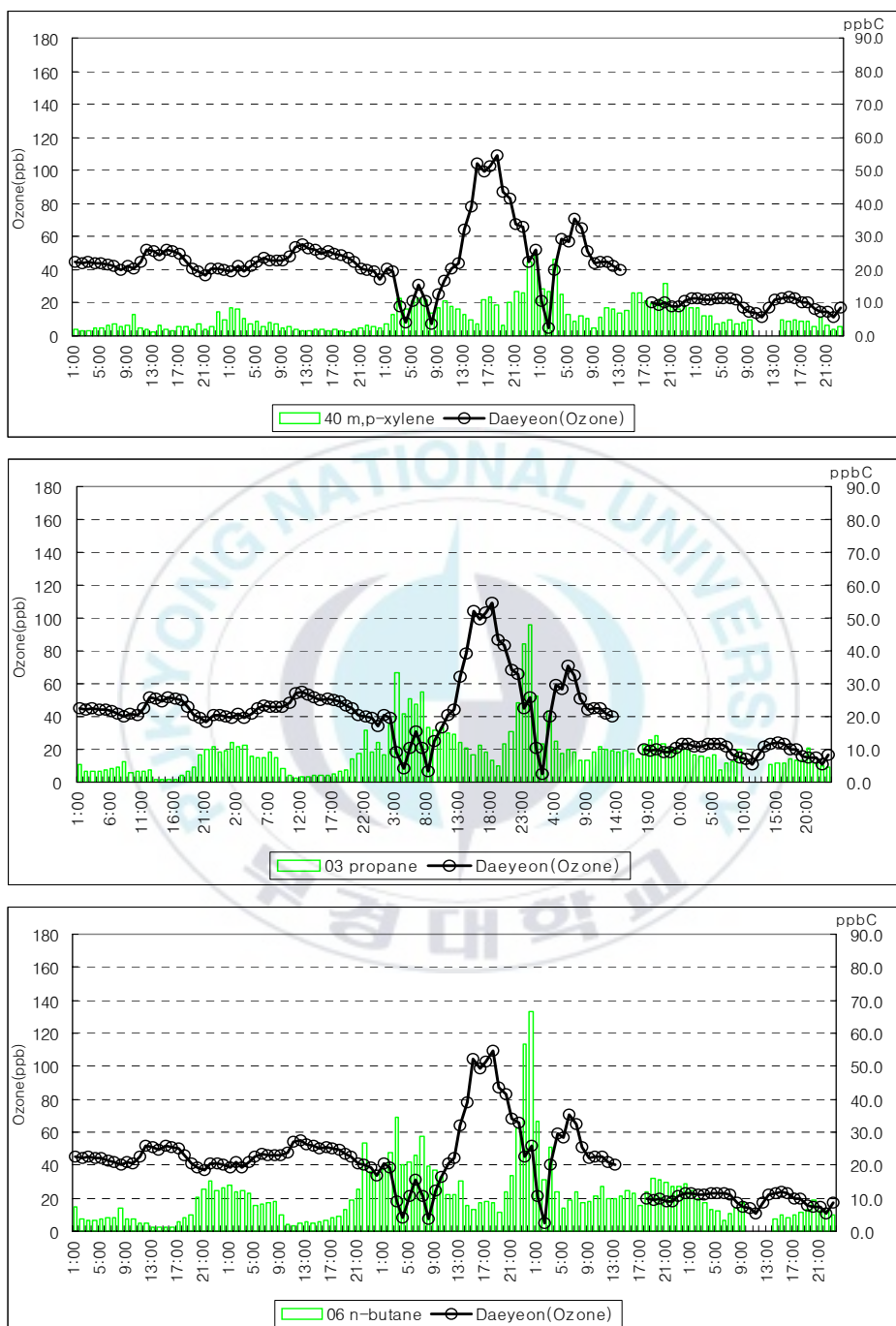


Fig. 29 Trend of m,p-xylene, propane, n-butane and O₃ for 2~6 September 2006.

3.6 오존농도 분포에 따른 특성 평가

오존농도 분포별 전구물질 및 기상조건 경향을 알아보기 위하여 고농도 오존일 분석 대상기간인 6월 15~21일, 8월 6~9일, 9월 2~6일 사이의 데이터를 정리하여 Table. 7에 나타내었다. Table. 7의 데이터는 정오부터 오후 17시까지의 데이터에 대한 중간 값이며, 환경기준이 한 시간평균으로 100ppb임을 감안하고 기준을 초과하였을 때의 전구물질 및 기상 특성 등을 알고자 하였다. Table. 7에서와 같이 90ppb 이상일 때를 살펴보면 VOCs(PAMHC) 50ppbC(최대 114), NO_x 0.0223ppm, 풍속 3.0㎧, 온도 31.6℃(최소 27.9), 상대습도 60%로 조사되었다. 오존농도가 90ppb 미만일 때와 비교하여 보면 VOCs, 질소화합물 등의 농도는 낮고 온도와 상대습도, 일사량은 높게 나왔다. 이는 낮 시간의 온도와 일사량 등이 높을 때 광화학반응이 활발히 일어나며 전구물질 소비량은 많아져 상대적으로 낮은 농도수준이 되기 때문인 것으로 판단된다.

Table. 7를 참고로 지표오존이 환경기준을 초과할 수 있는 오후 시간대의 기상조건을 정리하면 습도 65%이하, 풍속은 4㎧ 이하, 온도는 28℃이상, 일사량 360w/m²이상으로 추정할 수 있다.

Table. 7 Precursor and meteorological parameters classified by surface ozone concentration

O ₃ (ppb)	PAMHC (ppbC)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	일사량 (W/m ²)	풍속 (㎧)	온도 (℃)	상대습도 (%)
90이상	50 (max.114)	0.0033	0.0190	772 (min.360)	3.0 (max.4.0)	31.6 (min.27.9)	60.0 (max.63)
90미만	76	0.0059	0.0435	681	3.1	28.1	45.0
70미만	64	0.0048	0.0249	677	4.1	27.6	56.0
50미만	45	0.0048	0.0191	577	3.9	28.7	52.0

또한 광화학스모그 챔버실험을 한 Hong et al.(2002)의 연구에 의하면 1~2시간 사이에 반응이 일어나기 시작하고 3~4시간 후에 최고조에 도달하는 것으로 나타났고 Dong and Ahn(2004)에 의해 VOCs(톨루엔)이 분해되면서 NO가 NO₂로 산화되고, 이에 따라 2차 오염물질인 오존 등의 농도가 증가했다는 연구결과에 의하여 고농도 오존발생에 따른 조건을 분석하기 위하여 기준을 초과하기 5시~10시간 전의 전구물질 및 기상조건을 조사하여 Table. 8에 나타내었다. 오존이 90ppb 이상이었을 때 새벽시간대의 조건은 VOCs가 중간값으로 137ppbC(최소 102ppbC)였고, NO_x 0.0257ppm, 풍속 0.6㎧/s(최고 1.2), 온도 26.9℃(최소 23.3), 상대습도 73.5%(최고 77)로 나타났다. 90ppb미만 조건과 비교하면 온도, 습도, C/N비 등이 높고 클수록, 풍속은 약할수록 오존은 높은 농도분포를 보이는 것으로 나타났다.

Table. 8 Precursor and Meteorological parameters classified by surface ozone concentration (5~10 hours before exceeding the standards)

O ₃ (ppb)	PAMHC (ppbC)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	^{a)} C/N비	풍속 (㎧/s)	온도 (℃)	상대습도 (%)
90이상	137 (min.102)	0.0052	0.0205	5.3	0.6 (max.1.2)	26.9 (min.23.3)	73.5 (max.77)
90미만	166	0.0070	0.0441	3.2	1.2	21.6	70.0
70미만	65	0.0037	0.0126	4.0	1.5	23.1	72.5
50미만	129	0.0089	0.0323	3.1	2.2	23.2	64.0

a) C/N; VOC/NO_x

3.7 전구물질 및 기상인자와의 상관성 분석

환경기준 초과일이 포함된 기간인 6월 15~21일, 8월 6~9일, 9월 2~6일 등 총 16일 동안의 전구물질과 기상인자와 지표오존에 대한 1시간 데이터 가지고 상관관계를 분석하여 Fig. 30~32에 나타내었다.

Fig. 30~31의 위 그림은 오전 1~10시 사이의 지표오존과 전구물질(VOCs, NO_x)에 대한 추세선이며 음의관계를, 아래그림은 정오부터 오후 17시까지의 평균 오존농도와 같은 날의 오전 1~10시까지의 전구물질과의 관계에 대한 추세를 나타내었으며 양의 관계를 보이고 있다. 이는 상관성이 높게 나타나고 있지는 않지만 새벽과 오전에는 전구물질 농도가 높을수록 같은 시간대의 오존농도 수준은 낮은 편이나 정오 이후의 오존농도는 높게 하는 경향이 있음을 보여주고 있다.

Fig. 32의 위 그림은 오전 1~10시 사이의 지표오존과 기상(풍속, 온도)에 대한 추세선이며 양의 관계를, 아래 그림은 정오부터 오후 17시까지의 평균 오존농도와 같은 날의 오전 1~10시까지의 기상과의 관계에 대한 추세선으로 온도는 양의 관계를 풍속은 음의관계를 나타내고 있다. 이는 새벽과 오전의 지표오존은 풍속이 빠르고 온도가 높을수록 높다는 것을 뜻하고, 정오 이후의 오존과는 새벽 및 오전 온도가 높고 풍속이 약할수록 높게 하는 관계인 것을 나타낸다. 그리고 이른 새벽과 오전중의 풍속과 지표오존의 관계도 3% 이하의 약한 풍속에서의 경향일 것으로 판단된다.

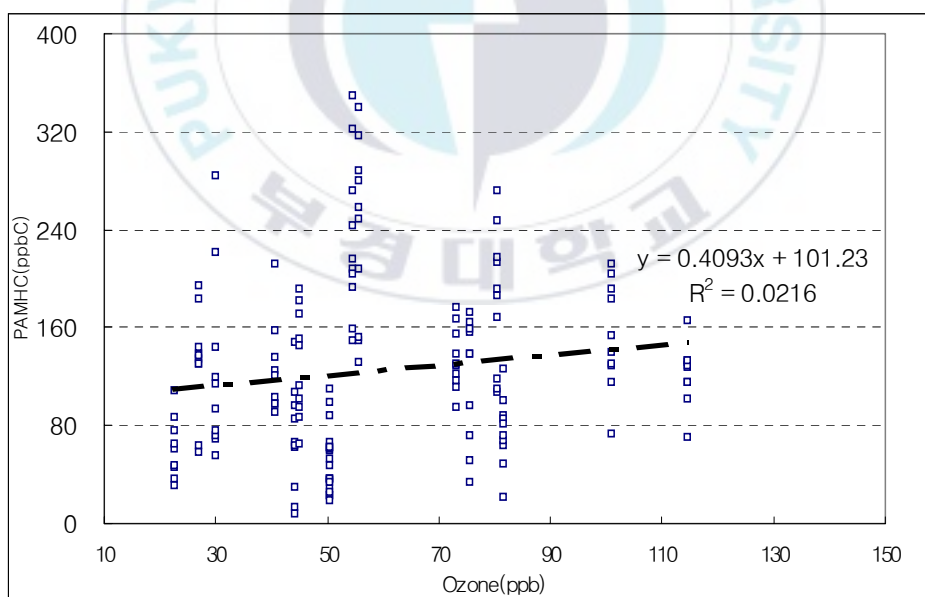
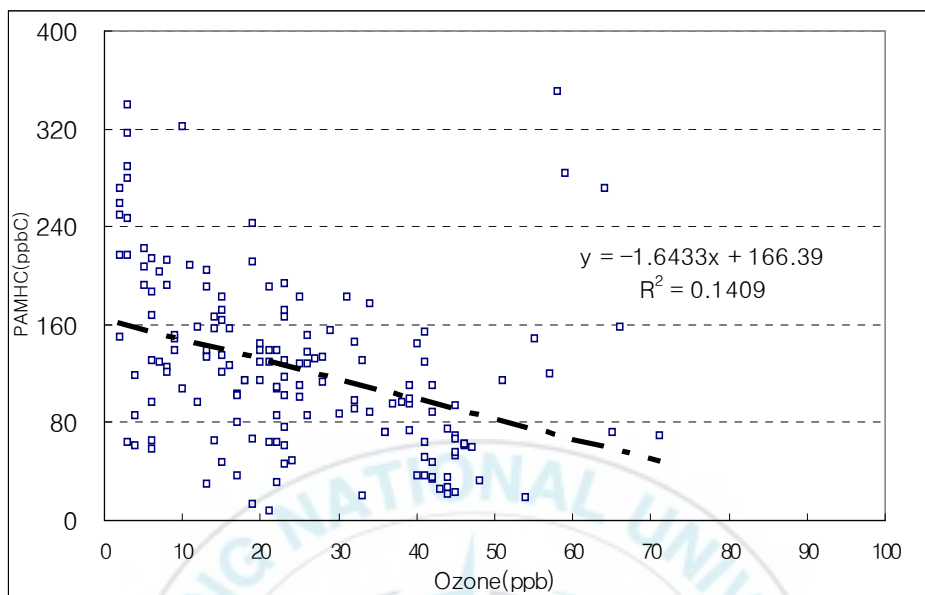


Fig. 30 Relationship between VOC_s and surface ozone

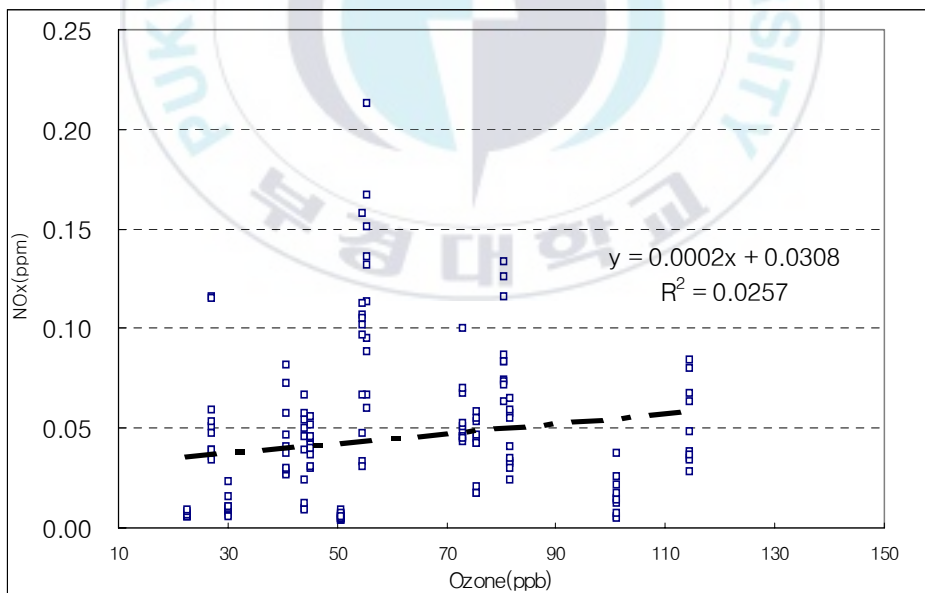
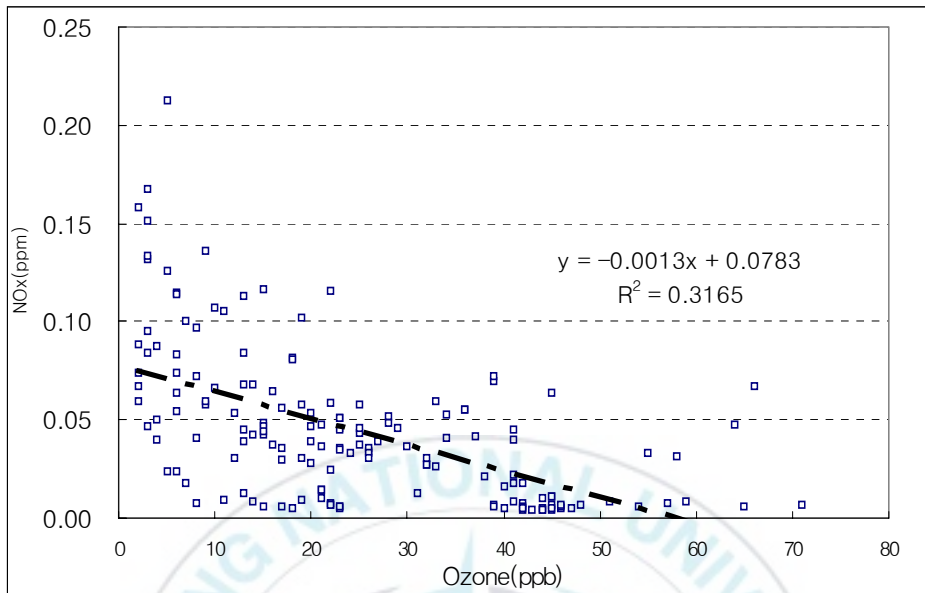


Fig. 31 Relationship between NO_x and surface ozone

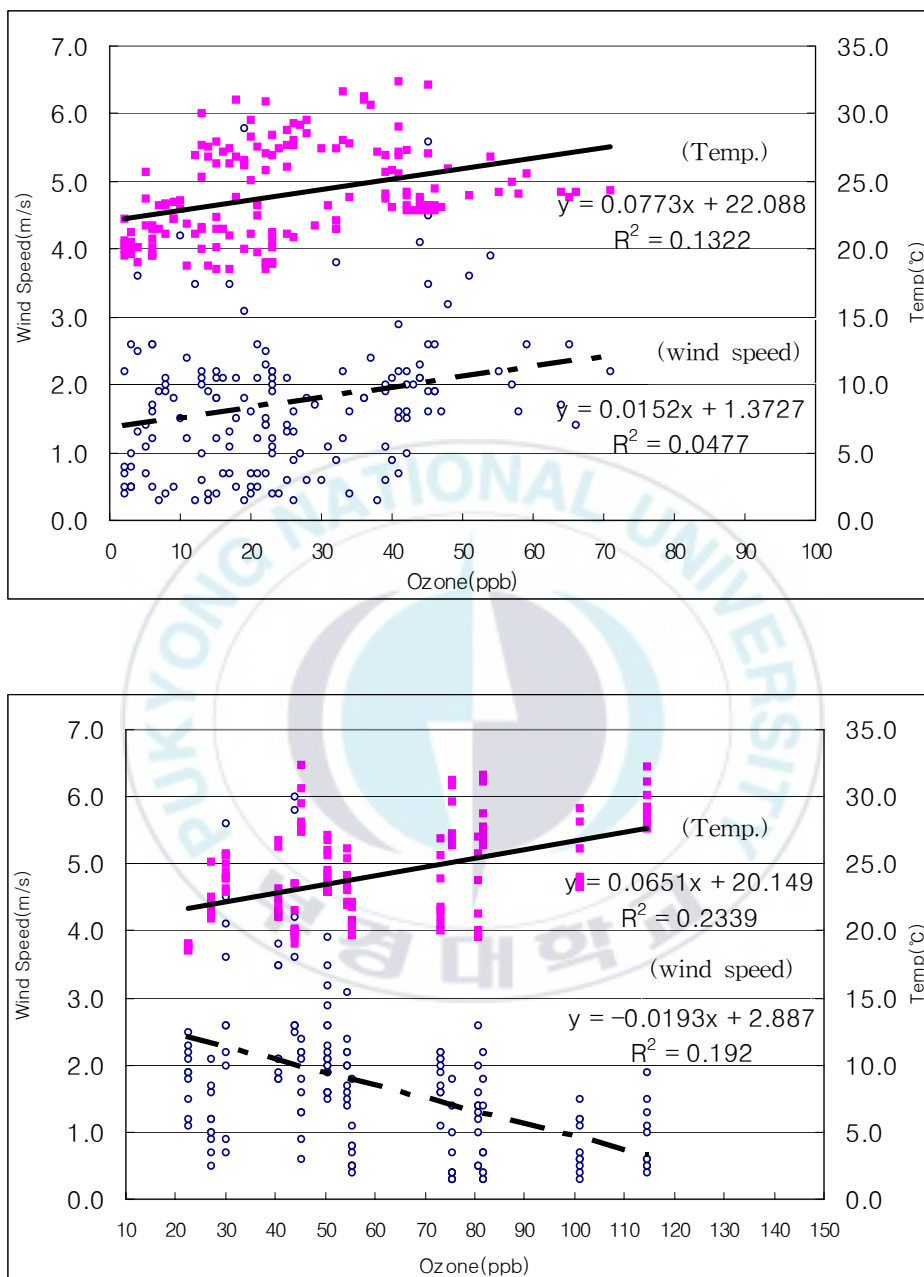


Fig. 32 Relationship between meteorological parameters and surface ozone

IV. 요약 및 결론

본 연구는 해안지역에 위치하여 하절기에 지표오존이 높고 해륙풍에 의한 전구물질 거동이 심할 것으로 예측되는 대연동 주변지역의 지표오존과 전구물질, 기상인자 등과의 상관관계를 연구하고자 하였다.

지표오존 생성메커니즘에 기여하는 것으로 알려진 전구물질(VOCs) 중 농도상위 항목과 오존생성기여율(POCP)을 적용했을 때의 상위에 분포하는 항목을 알아보았으며, 오존이 높아지는 시점을 전후로 한 동지역의 풍향변화도 조사하였다. 또한 오존이 높아지기 시작한 5월부터 9월 사이 한시간 평균이 환경기준을 상회한 날 중 3번의 Case를 선정하여 분석하였고 오존농도 분포별 전구물질과 기상특성 그리고 상관성을 분석하였다.

1. 오존농도가 높은 시기인 5월에서 9월 사이의 대연동 지역 오존전구물질(VOCs) 상위 항목은 프로판, n-부탄, 에탄, 톨루엔, i-부탄 순이었으며, 오존생성잠재력(POCP)을 고려하여 분포를 확인한 결과 톨루엔, m,p-자일렌, 프로판, n-부탄, 에틸렌 순으로 바뀌었고 방향족화합물이 대기중 농도는 낮지만 오존생성에 기여율은 높은 것으로 나타났다.
2. 오존전구물질(VOCs)의 일변화를 확인한 결과 오존농도가 높은 시간대인 오후 2시~3시 사이의 VOCs 농도가 타 시간대 보다 낮은 것으로 나타났으며, 프로판, n-부탄 등 낮은 탄소수 화합물들이 시간대별 농도차가 크고 m,p-자일렌의 경우에는 일변화가 크지 않는 것으로 나타났다.

3. 2006년 오존주의보가 가장 많이 발령됐던 8월의 풍향을 분석한 결과 새벽시간대에는 도심에 위치한 당감동 지역은 서풍, 서남풍, 서북풍, 대연동은 동북풍이 주풍이었으며 풍속은 당감동이 2~3㎧, 해안이 가까운 대연동이 2~5㎧ 으로 나타났다. 오전시간대(09~11)는 당감동이 서남풍, 남동풍, 대연동은 동남풍이 주풍으로 3㎧ 이하의 비교적 약한 바람이 많았던 것으로 나타났다. 그리고 오존이 높아지는 정오부터 오후의 바람은 당감동이 남동풍과, 대연동이 동남풍이 주풍으로 해양에서 내륙으로의 해풍이 3~5㎧ 정도의 세기로 자주 불었던 것으로 나타났다.
4. 6월에서 9월 사이 고농도오존이 발생했던 사례일중 비가 많이 내렸던 7월을 제외하고 월별 각 1회 씩 임의 선별하여 분석한 결과 대연동 주변지역의 오존은 오전 7~8시가 가장 낮은 것으로 나타났으며 기온차가 큰 6월의 경우 13~14시를 기점으로 자정까지 낮아지다가 오전 1~3사이 조금 높아지는 경향도 나타나고 있었다. 또한 주말보다는 차량통행량이 많은 월요일이 오존농도수준이 높은 편으로 나타났으며 습도와 반비례하고 온도, 일사량과는 비례관계인 패턴을 나타냈다.
5. 오존농도 분포에 따른 특성을 분류한 결과 90ppb 이상일 때 VOCs(PAMHC) 50ppbC, NO_x 0.0223ppm , 풍속은 3.0㎧, 온도 31.6℃, 상대습도가 60%인 것으로 나타났다. 오존농도가 90ppb 미만일 때의 조건과 비교하면 VOCs, 질소화합물 등의 농도는 낮고 온도와 상대습도, 일사량 등 기상인자는 높은 것으로 나타났다. 이것은 온도와 일사량 등이 높을 때 광화학반응이 활발히 일어나며 전구물질 소비량은 많아져 상대적으로 낮은 농도가 되기 때문인 것으로 판단된다.

또한 오존기준을 초과하기 5시~10시간 전의 전구물질 및 기상조건과 정오 이후의 오존농도와의 관계를 조사한 결과 오존이 90ppb 이상이 될 때 새벽시간대의 조건은 VOCs 137ppbC, NO_x 가 0.0257ppm, 풍속은 0.6m/s, 온도 26.9℃, 상대습도 73.5%로 나타났다. 90ppb 미만일 때와 비교하면 온도, 습도 등이 높고 바람은 약할수록 그날의 오존은 높은 농도수준이 되는 것으로 나타났다.

6. 오존과 전구물질 그리고 기상인자와의 상관성을 파악한 결과 오전 1시에서 10시 사이의 지표오존과 전구물질(VOCs, NO_x)과는 음의관계를, 기상인자와는 양의 관계로 나타났다. 정오부터 오후 17시까지의 평균 오존농도와 같은 날의 오전 1시에서 10시까지의 전구물질과의 관계는 양의 관계, 기상인자 중 온도와는 양의 관계를 풍속과는 음의 관계인 것으로 나타났다.

향후 특정지역의 오존 예·경보에 대한 정확성을 높이기 위해서는 오존의 연직이동, 장거리 수송에 대한 연구와 지표면 기상 및 국지적 특성에 대한 분석 등 여러 분야에 대하여 좀더 다양하고 심층적인 연구노력이 필요한 것으로 사료되며, 본 연구결과는 이에 대한 기초 자료로서 연구방향 등을 제시하는 데 활용할 수 있을 것이다.

참고문헌

- 구민정, 최성우, 2004. 하절기 대구시 대기 중 오존 전구물질 분석 및 평가, 한국대기환경학회 추계학술대회논문집, 318~321.
- 국립환경과학원, 2002. 고농도 오존발생과 광화학오염현상 규명을 위한 연구(Ⅱ), 국립환경연구원보 제 24권, 209~225.
- 김유근, 홍정혜, 1998. 야간 지표 고농도 오존에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(6), 545~554.
- 김유근외, 2002. 서울 및 부산지역에서 기온과 국지풍이 지표 고농도 오존 발생에 미치는 영향, 한국기상학회지, 38, 319~331.
- 동종인, 안홍순, 2005. 실내/외 스모그 챔버에서의 방향족계 탄화수소의 광화학 반응 비교 연구, 한국환경과학회지 14(2), 231~240.
- 백성욱, 2000. 오존 및 오존 Precursors의 측정-국내외 현황과 과제
- 손장호, 2005. 2003년 여름동안 서울지역에서의 오존의 광화학적 특성에 대한 사례연구, 한국환경과학회, 14(8), 749~760.
- 신범철, 이미혜, 이재학, 2005. 이어도 해양과학기지 오존 농도변화와 공기계적 분석, 한국대기환경학회 추계학술대회논문집, 453~454.
- 안재호, 박준환, 2003. 광화학 모델을 이용한 Mexico City 지역에서의 오존 고농도 현상에 대한 연구, 환경관리학회지, 9(4), 445~454.
- 옥곤외, 2002. 부산광역시 대기환경 개선 실천계획
- 원경미, 김유근, 이화운, 김희정, 2006. 대기내 발생하는 복잡한 광화학반응에 대한 수치실험, 한국환경과학회지 15(3), 203~209.
- 유승성, 김홍주, 김홍기, 허미숙외, 2006. 종로지역 VOCs 와 NO_x 의 오존생성 기여도에 대한 평가, 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 314~316.

- 이종범, 천태훈, 2006. 오존 및 오존전구물질의 장거리수송이 우리나라 중부지방의 오존농도에 미치는 영향, 한국대기환경학회 2006 추계 학술대회, 453~454.
- 이정환, 최성우, 2006. 대구시 고농도 오존 사례일의 오존농도 특성 연구, 한국대기환경학회 2006년 추계학술대회 논문집, 419~420.
- 전병일, 김유근, 이화운, 1994. 부산 연안역의 오존농도 변화 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회 학술대회논문집, 2, 123~124.
- 조정구, 이승민, 유은철, 김현실외, 2002. 오존발생기전에 미치는 주요인자의 농도특성에 관한연구, 부산광역시보건환경연구원보 제12권, 155~169.
- 환경부, 2002. 광화학 대기오염의 생성과정 규명과 저감대책 수립을 위한 조합조사·연구
- 환경부, 2006. 대기오염측정망 설치·운영지침
- Derwent, R.G., M.E. Jenkin and S.M. Saunders and M.J. Pilling, 1998. Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest europe calculated with a master chemical mechanism. Atmospheric Environment, 32(14/15), 2429-2441.
- Chang, T.Y., B.I. Nance. and N.A. Kelly, 1999. Modeling Smog Chamber Measurements of Incremental reactivities of Volatile Organic Compounds, Atmospheric Environment, 33, 4695~4708.
- EPA, 1998. TECHNICAL ASSISTANCE DOCUMENT FOR SAMPLING AND ANALYSIS OF OZONE PRECURSORS.

감사의 글

역시 무언가를 성취한다는 것은 자신에게 무한한 기쁨을 주는 일인 것입니다. 오랜만에 캠퍼스 정문을 들어 선지가 엇그제 같은데 벌써 세 번째 겨울을 맞이하며 무상함에 대한 쓸쓸함 보다 무사히 학업을 마친 것에 대한 안도와 성취에 대한 기쁨이 앞서는 것이 솔직한 심정입니다.

대과없이 석사과정을 마무리 하게 되어 기쁜 마음과 함께 그동안 저를 격려해 주시고 이끌어 주셨던 모든 분들께 감사의 말 전하고자 합니다. 먼저 부족한 저에게 기회를 주시고 이끌어 주신 옥곤 교수님, 김영섭 교수님, 이민희 교수님께 깊은 신뢰와 감사의 인사를 전하고 싶습니다. 항상 건강하시고 뜻하시는 모든 일이 순조롭기 만을 기원 드립니다. 그리고 저에게 시간을 주시고 격려로 채찍질을 해주셨던 이두원 차장님, 신동석 팀장님께도 감사의 말 전하고 싶습니다. 또한 옆에서 여러 편의와 도움을 제공해 주셨던 송재택 지사장님, 김대승 팀장님에게도 지면을 빌어 고마움 마음을 전하고 싶습니다. 멀리 떨어져 있지만 관련 자료를 챙겨주시고 이해와 배려로 도움을 주셨던 이병만 차장님, 유재천 차장님, 황승만 과장님, 대기측정망팀 직원 여러분께도 지면을 빌어 감사드립니다. 학업 일정을 챙겨주고 연락 주었던 이석형, 김동욱 학우께도 축하와 고마움을 전합니다.

불비한 논문으로 석사과정은 마무리하게 되었지만 앞으로도 게으름을 멀리하고 주어진 업무에 충실 하는 것이 모든 분들에게 조금이나마 보답하는 길이라고 여기고 열심히 살아가겠습니다. 그리고 후배들에게 도움이 될 수 있는 사람이 되도록 노력하겠습니다. 앞으로도 많은 조언과 충

고로 이끌어주시길 바라겠습니다.

마지막으로 항상 자애로움으로 저를 지켜보시는 부모님과 나보다 더 힘든 하루하루를 보내고 있지만 내색 없이 늘 웃음을 잃지 않는 우리 집사람 그리고 창협, 태협 두 아들에게 사랑한다는 말 전하고자 합니다.

