

청정지역과 도시지역에서 NO₂ 광분해율이 오존농도에 미치는 영향에 관한 연구

이정주[†] · 이동범 · 윤중섭*
용인대학교 환경보건학과
*서울특별시 보건환경연구원

A Study on Effect of NO₂ Photodissociation rate on Ozone concentration from Rural and Urban Area in the Winter

Jeong Joo Lee[†], Dong Bum Lee and Jung Sub Yun*

Department of Environmental Health, Yong-In University

*Seoul Health & Environmental Research Institute

(Received 29 November 2000 ; Accepted 25 December 2000)

ABSTRACT

Due to a rapid rise in automobiles since the 1980's, the concentration of NO, and HC has also increased along with cases of VOCs. These air pollutants have created O₃ concentration, which cause a harmful effect to the human health. This issue has become a subject of great public interest. For this paper, to compare the concentration of O₃, NO, NO₂ between the rural and urban area in the winter, the concentrations of each have been measured every hour during Jan. ~Feb. 2000, 1998, respectively. To calculate the Photochemical Steady State, $\Phi = J_{NO_2}[NO_2]/k_1[NO][O_3]$, temperature and J_{NO_2} has been determined. The NO concentration in the rural area showed at below 10 ppb while the NO concentration in the urban area showed the maximum value of 90~120 ppb. But the O₃ concentration in both areas showed less than 30 ppb. The reason is that the NO₂ photodissociation rate is low due to the temperature being below 2°C and less than 60 degrees in the solar zenith angle during the winter time, which makes the O₃ concentration in both areas, similar in the concentration level. NO₂ photodissociation rate in both areas showed the maximum value of 3.0 mW/cm². Values of Φ determined from the rural area was consistently the unity, approaching 1. But values of Φ determined from the urban was roughly higher than unity, approaching above 1 or 2 for clear sky-high sun(10:00~16:00).

Keywords : O₃, NO, NO₂, NO₂ Photodissociation, Photochemical Steady State

I. 서 론

수도권을 중심으로 한 국내의 대기질의 현황은 80년대 이후 청정연료의 보급 등으로 인하여 개발도상국형인 아황산가스, 먼지 오염도는 크게 개선되어 1993년 이후 세계보건기구의 권고기준치 이내로 달성 유지하고 있으나, 최근 자동차의 배출가스로 인한 이산화질소와 오존오염도가 증가하는 추세로 나타나고 있으며, 이에 따라서 1995년부터 오존 경보제와 1997년부터 오존 예보제가 실행되고 있다. 또한 미세먼지와 오존에 따른

시정장애현상 등 인체에 미치는 체감오염은 개선되지 않는 등 선진국형 대기오염형태로 변화하고 있는 실정이다.¹⁾

오존에 관한 연구는 80년대부터 부각되기 시작하여 시간별, 계절별, 지역별 오존농도의 변화와 그 영향인 자들에 대하여 연구되었으며 오존농도를 예측하기 위하여 CIT(California Institute of Technology), 단상차 모델(Photochemical Box model), UAM(Urban airshed model) 등 많은 예측 모델링이 적용되고 있다.²⁾ 그러나 이들 모델링의 개발에는 정확한 배출원 인자의 농도 측정의 문제, 점·면 오염원 등의 배출계수 결정의 문제, 지형적 특성과 수직 확산의 결정 문제 등에 따라 오존농도 예측 모델링의 재검토를 요하고 있으며 최근 이들을 개선하는 노력을 수행 중에 있다. 뿐만 아니라

[†]Corresponding author : Department of Environmental Health, Yong-In University
Tel: 031-330-2750, Fax: 031-330-2886
E-mail: jjlee@eve.yongin.ac.kr

실험실에서의 챔버 실험을 통하여 오존발생과 그 예측을 비교하기도 했다.³⁾

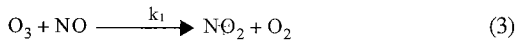
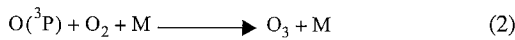
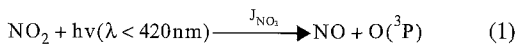
본 연구는 보다 근본적으로 오존농도를 파악하고자 오존과 반응하는 질소산화물과의 광화학적 메커니즘을 이용하여 광화학적 정상 상태(Photochemical Steady State, PSS)를 결정하였으며 이를 위하여 자외선 강도(Ultraviolet Radiation) 측정에 의한 NO₂ 광분해율(photodissociation rate)을 결정하였다. NO₂ 광분해율은 오존 전구물질과 함께 오존 생성의 중요한 인자로서 작용하는 것으로 알려져 있다.^{4,6)}

광화학반응을 적용시키기 위한 조건으로서 청정지역과 도시지역에서의 광화학적 정상 상태-태양의 일조변화가 적고, 비로 인한 대기의 washout현상이 없는 상태인 겨울철을 선택하였다.⁷⁾

결과적으로 오염발생이 적은 청정지역과 기상학적으로 대기의 확산과 대류가 원활하며 광화학적으로 안정한 겨울철에 대하여 이론적으로 유도되는 광화학적 평형관계를 알아보기 위하여 NO₂ 광분해율에 의한 NO₂ 산화와 이에 따른 오존의 생성과 소멸이 발생에 대한 정상상태를 알아보았으며, 이는 최근 부각되는 오존농도 최고치들과 비교하여 상대농도로서 근본적인 자료로 활용할 수 있도록 하고자 함에 그 목적이 있다.

II. 이론적 고찰

대기중의 오존농도는 2차 광화학 오염물질로 분류되어 주로 NO_x 및 VOCs 등의 1차 오염물질의 농도와 수직·수평적 기상조건에 따른 물질의 이동과 기온, 일사량 등에 의하여 생성·소멸된다. 대기중 Nitric oxide는 Ozone와 빠르게 반응하여 Nitrogen dioxide를 생성하며 순환한다.⁸⁻¹⁰⁾



위 반응식은 태양광도가 일정하고 외부 오염물질의 영향이 없다면 계속적으로 순환하게 되고, 광화학적 정상 상태(Photochemical Steady State, PSS)를 이루게 된다.¹¹⁾

$$\Phi = \frac{J_{NO_2} [NO_2]}{k_1 [NO][O_3]} = 1 \quad (4)$$

여기서, [NO], [NO₂], [O₃]는 아보가드로수를 적용한 molecule number density이며, J_{NO₂}는 NO₂ 광분해율로

서 [s⁻¹], k₁는 반응속도 상수로서 [cm³/mole·sec]이다.

k₁는 식 (4)에서의 반응속도 상수로서 DeMore 등, (1983)은 k₁=(1.8±0.36)×10⁻¹²exp[(-1370±200)/T]이라 언급했으며, 이 후 DeMore 등, (1992)은 다음과 같은 반응상수 값을 제시했다.^{12,13)}

$$k_1 = 2.0 \times 10^{-12} \exp(-1400/T) \quad (5)$$

NO₂의 광분해율, J_{NO₂}는 경험식으로서, Sasha Madronich, (1987)가 다음과 같은 식으로 나타내었다.¹⁴⁾

$$J_{NO_2} = \frac{1.35 \times E}{(0.56 + 0.03 \times z) \times (\cos\theta + 0.2)}, [s^{-1}] \quad (6)$$

여기서, E = UV radiation [W/cm²]

z = sea level [km]

θ = solar zenith angle

(일반적으로 청정한 상태에서는 60° 이하이다)

UV radiation은 태양광선의 295~385 nm파장의 자외선을 말하며 이는 대기중 광화학반응에 중요한 역할을 수행하게 된다. UV radiation의 측정값은 위도와 고도에 따라 다르게 나타나며 계절에 따라 현저한 차이가 있게 된다.¹⁵⁾

III. 실험방법

1. 측정지점 및 기간

청정지역의 측정지역은 서울을 중심으로 남동쪽으로 45 km 떨어진 용인지역으로 설정하였다. 측정지점(북위 37° 13' 동경 127° 10')은 차도로부터 2 km 이상 떨어진 산림지역으로써 해발 0.210 km에 달한다. 본 지점이 광화학적으로 청정한 곳인가를 알아보기 위하여 Mizoguchi *et al.*,(1985)에 의하여 제시된 오존농도의 상대표준편차를 이용한 청정도를 구하여 청정지역 적합 여부를 알아보았다.¹⁶⁾

청정지역에서의 측정기간은 2000년 1월 10일~2000년 2월 28일로 겨울철에 측정하였다. 측정일수는 광화학적 측면에 있어서 폭설과 구름 낀 날을 제외하였다.⁴⁾

도심지역의 측정은 서울시 보건환경연구원에서 서울시의 대기오염도를 monitoring하고자 관리하는 27개 지점 중 단기환경기준 초과횟수와 최고오염도가 높은 강북구와 강서구의 쌍문동과 회곡동지점을 선정하여 1998년 1월 10일~2월 28일의 시간별 겨울철 자료중 기상악화 등의 영향과 데이터의 부정확한 일수를 제외한 시간별 자료수를 1228개로 하였다.

2. 측정항목 및 측정방법

1) NO, NO₂ 측정장치

NO와 NO₂의 농도를 측정하기 위하여 US. EPA에서 권장하는 측정 방법인 화학발광법을 사용하였다 (Advanced Pollution Instrumentation, Model 200A). API 200A분석계는 NO와 NOx를 측정하며, NO₂ 농도는 계산에 의해 결정되어진다.

장치의 적용범위는 0.1~500 ppb이며 측정값의 오차범위(정밀도)는 측정기간동안 ±1.0~1.8 ppb였다. 6초간의 반응시간으로 측정되는 연속적인 값들을 30분간격으로 평균하여 저장하였으며 RS-232 자료 전송 시스템을 사용하였다.

측정기간동안 질소산화물의 농도가 낮은 시간대를 택하여 zero-calibration을 실시하였으며 1개월마다 API Calibration Generator를 사용하여 500 ppb에서의 span-calibration을 실시하였다.

2) O₃ 측정장치

O₃농도를 측정하는 자외선 흡수법의 원리를 적용한 API Model 400A 자동측정 장치를 사용하여 측정하였다.

적용범위는 0.1~500 ppb이며, 측정값의 오차범위(정밀도)는 1.0 ppb로 일정하였다. 4초간의 반응시간으로 측정되는 연속적인 값들을 30분 간격으로 평균하여 저장하였으며 RS-232 자료 전송 시스템을 사용하였다. 측정기간동안 O₃ 농도가 낮은 시간대를 택하여 일마다 zero-calibration을 실시하였다.

3) NO₂ 광분해율, J_{NO₂} 측정

J_{NO₂}를 측정하기 위하여 Eppely laboratory사의 Model TUVR을 사용하여 UV radiation[mW/cm²]을 측정하였다.

장치의 감도는 150 μV/Wm², 온도에 따른 측정값의 변화도는 ±40°C의 온도 범위에 대하여 ±0.3%/1°C이며, 반응시간은 10⁻³sec이다. 또한 J_{NO₂}측정에 필요한 천공각(θ)은 Los Angeles(북위 35°)의 시간별 천공각을

인용하였으며¹⁵⁾ 위도상의 차이는 무시하였다.

4) 기상 측정

GROWEATHER™ SYSTEM(Davis Instruments Co.)장치를 이용하여 상대습도, 기온, 풍향, 풍속, 일사량, 기압 등의 기상요소를 실시간으로 측정하였으며 본 논문에서는 기온, 일사량을 30분 간격으로 측정한 자료를 사용하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 시간별 O₃, NO, NO₂ 농도의 변화

1) 청정지역에서의 농도 변화

인위적 오염원이 없는 청정 지역에서 오존과 같은 2차 광화학물질의 농도변화는 주로 수평 및 연직 방향의 유입/유출의 영향을 받기 때문에 일별 변동성은 대도시에 비해서 상대적으로 작을 수밖에 없다는 가정 하에 다음 값을 청정도를 나타내는 지수로 정의하였다.¹⁶⁾

$$O_{rs} = \left(\frac{1}{N} \right) \sum_{j=1}^N \left(\frac{S}{M} \right) \tag{7}$$

여기서, O_{rs}는 측정소의 청정정도를 나타내는 평균 상대 표준편차이고, N은 측정 일수, S는 일별 표준편차이며 M은 일평균값이다. 식 (7)을 이용하여 계산한 남극 및 일본내 청정 지역의 평균 상대 표준편차값은 0.03~0.3으로 보고되었으며, 용인지역에서는 0.28로 청정한 지역임을 알 수 있다.

Fig. 2은 용인지역과 제주도 고산지역,¹⁷⁾ 충북 청원군¹⁸⁾의 겨울철 시간평균 오존농도를 비교한 것이다. 용인지역에서의 O₃는 4:00에 25.51 ppb로 최고치를, 2:30과 5:30에 17.20 ppb와 17.36 ppb로 2차 피크를 나타냈으며 9:00에 7.17로 최저치를 보이고 있다.

그러나 제주도 고산지역에의 오존농도는 일변동폭이 매우 작을 뿐만 아니라 일최저값이 매우 높게 나타났는데, 그 이유로는 오존의 파괴와 관련된 대기오염물질의 농도가 매우 낮아서 야간에 오존의 소멸이 거의 일어나지 않는 것과 관련이 있다고 보고했으며, 제주도의

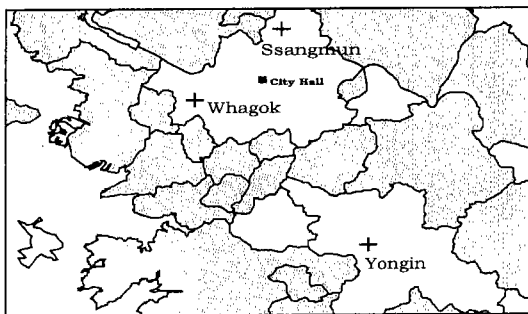


Fig. 1. Map of study area with rural(Yongin) and urban (Ssangmun, Whagok) monitoring sites.

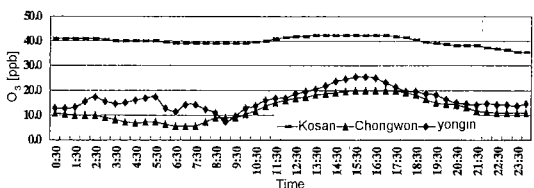


Fig. 2. Half hour of mean surface ozone concentration (ppb) at Yongin area and Kosan and Chongwon during Jan. ~ Feb., 2000, Jan ~ Feb, 1993, Jan., 1994 respectively.

해륙풍의 영향으로 주야에 걸친 대기의 확산이 원활히 이루어져 일정한 오존농도 값을 유지하며 해수면에서 발생하는 iodine의 영향으로 인하여 고농도의 오존을 형성하는 것으로 사료된다.⁵⁾

또한, 청원군의 겨울철 오존농도는 용인지역의 오존 농도와 유사한 추이를 나타내고 있으나 야간의 오존농도가 비교적 낮게 나타나고 있는데, 그 이유는 오존 생성과 파괴에 관여하는 물질인 NOx나 VOCs 등에 의하여 오존 파괴현상이 높게 일어나거나,¹⁾ 새벽의 혼합고가 용인지역보다 높아 오존농도가 낮게 나타나는 것으로 사료된다.¹⁷⁾

따라서 용인지역의 오존농도는 겨울철 청정지역의 시간별 오존농도의 추이와 유사한 변화를 나타내고 있으나 새벽에 2차 피크를 보이고 있는데, 그 이유는 야간의 복사냉각 및 풍속의 약화로 인하여 혼합고가 낮아

져 오존농도의 상승을 가져오는 것으로 사료된다.

이러한 결과는 토양에서의 자연적인(biogenic) VOCs와 질소산화물의 발생되고 수평적 기상요인으로 인하여 최소한의 오염물질이 이동된다고 가정하면(0.3~3 ppb) 태양광선이 가장 높은 정오에 오존농도는 가장 높게 되고 NO와 NO₂는 일정수준의 농도에서 O₃와 함께 순환하게 되며, 일몰과 함께 오존농도는 낮아지고 NO의 생성이 감소되며 야간에는 O₃와 NO의 산화반응만이 이루어지므로 O₃와 NO는 감소하고 NO₂농도는 증가하는 기존의 연구결과와도 일치하는 것으로 보인다.^{19,20)}

Fig. 3은 용인지역에서의 O₃, NO, NO₂ 농도를 2000년 1~2월의 시간별 평균농도 변화를 비교한 것이다. NO는 일출과 함께 증가하기 시작하여 10:30에 8.45 ppb, 13:30에 7.66 ppb의 피크를 보이며 이 후 감소하

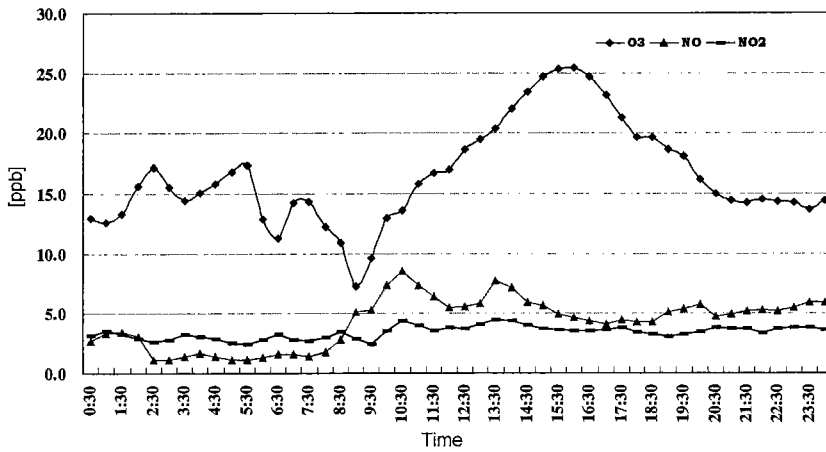


Fig. 3. Hourly mean variations of O₃, NO, NO₂ as monitored at Yongin area.

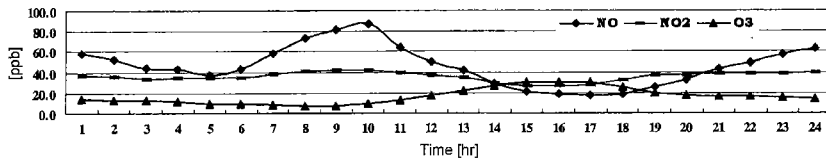


Fig. 4. Hourly mean variations of O₃, NO, NO₂ as monitored at Ssangmun area.

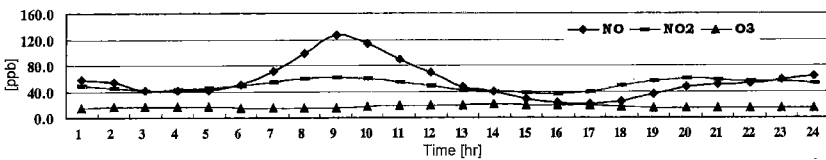


Fig. 5. Hourly mean variations of O₃, NO, NO₂ as monitored at Whagok area.

여 일정한 농도를 유지하고 새벽 2:30 이후 급격히 떨어져 1.5 ppb의 농도수준을 나타냈다. 반면 NO₂는 주간에 다소 높은 농도를 보이나 일정한 농도수준(4.82~2.36 ppb)을 보였다.

2) 도시지역에서의 농도 변화

도시지역에서의 오존농도는 태양광선의 영향을 받아 정오 이후에 최고치를 나타내며 순간 최고값이 청정지역에 비해 높게 나타나고 오존 생성·파괴물질의 영향으로 일간 동일 시간대의 값이 불규칙하는 것으로 보고되고 있다.¹⁷⁾ 또한 오전의 자동차 배기가스의 NO와 HC의 배출로 인하여 질소산화물과 비메탄계탄화수소의 농도가 급증하여 오존농도 상승의 원인이 되고 있다.

Fig. 4와 Fig. 5는 1998년 1~2월 겨울철의 화곡동과 쌍문동에서의 O₃, NO, NO₂, UV radiation을 변화를 나타낸 것이다. 이기원 등(1993)의 서울시 광화문지역 중심의 O₃, NO, NO₂의 겨울철의 오존농도 변화 양상과 유사한 농도변화를 나타내고 있다.²¹⁾

화곡동에서의 오존농도는 15.06~19.57 ppb사이에서 평이한 변화를 보이나 14:00에 최고치를, 5:00에 2차 피크를 보이며 NO와 NO₂는 오전 자동차 급증시간대인 8:00에 59.47과 158.21 ppb로 최고치를 나타내며 감소하여 오후 자동차 증가시간대와 같이하여 농도가 상승하는 것을 나타내고 있다. 또한 쌍문동에서의 농도 변화 역시 이와 유사한 변화를 나타내고 있다.

도시지역에서의 오존과 질소산화물의 광화학적 관계에 따른 변화는 일출과 함께 태양광선에 의하여 NO₂가 광분해되어 O₃와 NO를 생성하게 되고 일몰 후 광화학 반응이 소멸되면, NO와 잔존 O₃의 산화만이 계속되어 NO₂의 증가 추세를 보이게 된다. 그러나 출·퇴근 시간대의 과도한 NO농도가 생성됨에 따라 O₃산화에 필요 이상의 NO농도가 누적되는 양상을 보이고 있다.

2. 광화학적 정상 상태

식 (1)~(3)의 광화학적 정상 상태에 대한 광분해율을

알아보기 위하여 UV radiation을 측정하였다. Fig. 6은 용인과 화곡, 쌍문 지점에서 각각 1-2월에 1시간 간격의 UV radiation 측정치를 시간평균한 값이다. 각 지점의 최대값은 용인이 13:00에 2.97 mW/cm², 화곡과 쌍문이 13:00에 2.92 mW/cm²로 나타났으며 일반적으로 여름철 최대값이 약 5 mW/cm²을 초과하지 않는다는 점을 감안한다면 상대적으로 겨울철 UV radiation의 일정값을 얻은 것으로 사료된다. UV radiation은 측정위치의 위도와 고도에 따라서 그 값이 변화하게 되는데 위도 35.26°, 고도 0.198 km의 North Carolina에서 측정된 여름철 UV radiation의 최고값이 12:00에 약 4.0 mW/cm²을 나타냈다.⁴⁾ 대기중의 에어로졸의 흡수와 산란 및 표면 albedo의 UV의 확산에 의하여 UV radiation의 값이 감소하는 것으로 보고되었다.⁵⁾ 따라서 용인지점과 화곡, 쌍문지점의 측정값의 차이를 약간 보이고 있는데 이것은 지역의 에어로졸 오염도에 의한 영향으로 사료된다.

Φ값에 대한 연구는 Colorado-여름철, Hawaii-봄철, North Carolina-여름철, Norfolk (England)-겨울철 등의 청정지역에서 산출되었으며,^{4,6,7)} Φ값이 1 또는 2 이상의 값을 나타내는 것으로 보고되었다. 또한 그 이유로 NO, NO₂ 이외의 다른 오존 생성물질의 존재 여부, 측정의 불확실성을 이유로 제시하였다. Φ값이 1을 초과한다는 의미는 NO₂의 분해속도(=J_{NO₂} · [NO₂])가 크다는 것이며 Φ가 1미만이라는 것은 NO₂의 생성속도(=k₁ · [NO] · [O₃])가 크다는 것을 의미한다.²³⁾

용인과 쌍문, 화곡 지점의 광화학 정상 상태, Φ를 계산하기 위하여 태양광선이 일정한 10:00~16:00의 시간대(clear sky high sun)를 선택하여 매 시간마다 UV, NO, NO₂, O₃, J_{NO₂}, k₁을 계산하였으며 2월 17일의 자료를 Table 1에 나타내었다. 이 기간동안의 Φ값은 용인지점이 0.81~1.70, 쌍문지점이 1.58~2.3, 화곡지점이 0.34~2.38로 나타났으며 그 이외의 모든 자료에서도 이와 유사한 패턴을 나타내고 있다. 용인

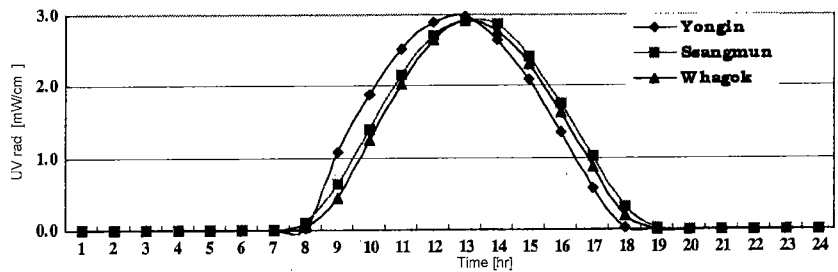


Fig. 6. Hourly mean measurements of UV solar flux.

Table 1. Hourly data measured for calculation rate of O₃ formation on February 17

| Yongin | | | | | | | |
|----------|--------------------------|-----------|------------------------|-----------------------|---|---|------|
| Time | UV mW/cm ² | NO ppb | NO ₂ ppb | O ₃ ppb | J _{NO₂} × 10 ³ s ⁻¹ | k ₁ × 10 ¹³ cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹ | Φ |
| 10:00 | 1.96 | 3.5 | 3.8 | 13.0 | 5.66 | 0.119 | 1.61 |
| 11:00 | 2.47 | 3.9 | 4.1 | 13.7 | 6.54 | 0.120 | 1.70 |
| 12:00 | 3.05 | 2.2 | 2.3 | 25.6 | 7.81 | 0.124 | 1.05 |
| 13:00 | 3.02 | 1.9 | 2.2 | 26.9 | 7.99 | 0.113 | 1.23 |
| 14:00 | 2.79 | 1.9 | 2.4 | 27.3 | 8.06 | 0.107 | 1.42 |
| 15:00 | 2.25 | 1.7 | 1.7 | 30.1 | 7.53 | 0.108 | 0.94 |
| 16:00 | 1.50 | 1.6 | 1.6 | 30.2 | 6.55 | 0.109 | 0.81 |
| Ssangmun | | | | | | | |
| 10:00 | 2.37 | 25 | 36 | 14 | 6.88 | 0.119 | 2.30 |
| 11:00 | 3.31 | 27 | 37 | 18 | 8.78 | 0.120 | 2.04 |
| 12:00 | 4.24 | 18 | 29 | 29 | 10.90 | 0.124 | 1.83 |
| 13:00 | 4.83 | 11 | 18 | 39 | 12.83 | 0.113 | 1.58 |
| 14:00 | 4.66 | 9 | 16 | 44 | 13.52 | 0.106 | 1.60 |
| 15:00 | 3.90 | 8 | 18 | 45 | 13.08 | 0.108 | 1.90 |
| 16:00 | 2.97 | 9 | 21 | 44 | 13.02 | 0.109 | 1.96 |
| Whagok | | | | | | | |
| 10:00 | 1.39 | - | - | 19 | 4.03 | 0.129 | - |
| 11:00 | 2.13 | 47 | 56 | 18 | 5.66 | 0.129 | 1.18 |
| 12:00 | 2.83 | 37 | 46 | 23 | 7.27 | 0.130 | 1.22 |
| 13:00 | 3.22 | 25 | 36 | 18 | 8.54 | 0.136 | 2.04 |
| 14:00 | 3.17 | 18 | 27 | 23 | 9.20 | 0.134 | 1.82 |
| 15:00 | 2.70 | 17 | 32 | 22 | 9.04 | 0.137 | 2.30 |
| 16:00 | 1.96 | 19 | 35 | 19 | 8.58 | 0.142 | 2.38 |

지점의 Φ값은 1에 근사한 값들을 보였으며 쌍문과 화곡 지점의 Φ값은 대부분 1을 초과하여 나타났다. 대기중의 hydroperoxy radicals(HO₂), methyl peroxy radicals (CH₃O₂), other organic peroxy radical (RO₂) 등은 NO를 NO₂로 변환하며, 이 때 O₃의 소모는 없다. 따라서 쌍문과 화곡 지점에서는 O₃생성에 필요한 NO₂보다 많은 NO₂가 과산화기가 존재한다는 것을 알 수 있다.

V. 결 론

1. 청정지역의 겨울철 O₃, NO, NO₂의 농도 변화

용인지점의 겨울철 오존 농도수준은 30 ppb이하의 값을 나타냈으며 새벽에 2차 피크를 나타냈다. 이는 야간의 복사냉각 및 풍속의 약화로 인하여 대기의 수직 확산층이 낮아져 오존농도의 상승을 가져오는 것으로 사료된다.

NO의 농도수준은 일반적인 청정지역의 NO 농도수

준(0.3~3 ppb)을 벗어나 1.5~7.6 ppb로 높게 측정되었는데 이는 측정지점 2 km 밖에 간선도로와 고속도로의 자동차의 영향인 것으로 사료된다. 또한 광화학적인 관점에서 볼 때, 야간의 O₃의 산화반응에 의한 NO의 감소와 주간의 NO₂의 광분해에 의한 NO의 증가 추세와 동일한 양상을 보였다.

NO₂ 농도는 야간에 비하여 주간에 다소 높은 농도를 보이거나 4.82~2.36 ppb의 일정한 농도수준을 보였다. NO₂ 농도는 다양한 과산화기에 의하여 생성되며 태양광선의 UV에 의하여 소멸되므로 주간 농도가 낮게 형성된다. 따라서 용인지역의 NO₂ 농도 변화는 광화학적 반응과 일치하지 않은 추이를 나타냈는데, 그 이유는 겨울철 기후의 특성에 따라 야간의 급격한 온도 저하에 따라 산화반응속도가 낮아지기 때문, O₃ 산화이외에 과산화기의 존재로 인하여 상대적으로 낮 시간대에 NO₂ 농도수준이 높아지기 때문, 측정장비의 문제, 즉 NO₂를 직접 측정하지 않고 계산에 의한 산출했기 때문으로 사료된다.

2. 도시지역의 겨울철 O₃, NO, NO₂ 농도 변화

쌍문과 화곡지점의 O₃ 농도 변화는 16:00에 각각 19.57 ppb, 30.21 ppb의 최고치를 보였으며 일출·일몰과 변화 양상을 같이 했다. NO와 NO₂의 농도는 자동차 이동 시간대에 따라 최고 120 ppb에 최저 20 ppb의 변화를 보였다. 그러나 이러한 질소산화물의 높은 농도에도 O₃농도가 높지 않은 것은 겨울철의 낮은 온도와 60° 이하의 태양의 천공각으로 인한 UV 강도가 낮아 NO₂의 광분해율이 낮기 때문인 것으로 사료된다.

3. 청정지역과 도시지역의 겨울철 광화학적 정상 상태

용인, 쌍문, 화곡 지점의 NO₂ 광분해율은 최고 약 3.0 mW/cm²의 값을 나타냈으며 광화학적 반응식에 의한 Φ은 용인 지점이 1에 근접한 값으로 산출되었으며 광화학적 평형을 유지하는 것으로 보여진다. 그러나 쌍문과 화곡 지점의 Φ값은 1 또는 2 이상의 값을 나타내 질소산화물 이외의 VOCs, 알데히드기, 탄화수소류 등이 존재함을 알 수 있었다. 그러나 이런 물질들의 정량적인 측정 요구되며 또한 지역적인 특성에 따라서 자외선 강도, 반응속도 상수 등의 인자들을 도출시켜 내기 위한 자료의 측정이 필요할 것이다.

참고문헌

- 1) 환경부 : 1988년도 서울시 환경 백서, 53-95, 1998.
- 2) 김영성 : 오존 자동측정망 자료 중의 이상치 점검, 한국대기환경학회지, **15**(2), 139-150, 1999.
- 3) 건국대학교 : 도시지역 광화학반응과 2차 오염물질 생성에 관한 연구 보고서, 국립환경연구원, 51-98, 1999.
- 4) O. Poulida, K. L. Civerolo, R. R. dickerson: Observations and tropospheric photochemistry in central North Carolina, *J. of Geophysical Research*, **99**(D5), 10,553-10,563, 1994.
- 5) D. D. Parrish, P. C. Murphy, D. L. Albritton, F. C. Fehsenfeld: The measurement of the Photodissociation rate of NO₂ in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, **17**(7), 1,365-1,379, 1983.
- 6) K. O. Lantz, R. E. Shetter, C. A. Cantrell *et al.*: Theoretical, actinometric, and radionetric determinations of the photolysis rate coefficient of NO₂ during the Mauna Loa Observatory photochemistry experiment 2, *J. of Geophysical Research*, **101**(D9), 14,613-14,629, 1996.
- 7) 정용승, 정재섭 : 서울 수도권 지역의 광화학오존에 관한 연구, 한국대기보전학회지, **7**(3), 169-179, 1991.
- 8) B. J. Finlayson pitts, J. N. Pitts.: Atmospheric chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 59-208, 1986.
- 9) Cantrell, G. A., *et al.*: Peroxy radicals in the ROSE experiment: Measurements and theory, *J. Geophysical Research*, **97**(D5), 20,671-20,686, 1992.
- 10) D. Kley, M. Kleinmann, H. Sanderman, S. Krupa : Photochemical oxidants: state of the science, *Environmental Pollution*, **100**, 19-42, 1999.
- 11) D. A. Hauglustaine, S. Madronich, B. A. Ridley, *et al.*: Observed and model-calculated photostationary state at Mauna Loa Observatory during MLOPEX 2, *J. of Geophysical Research*, **101**(D9), 14,681-14,696, 1996.
- 12) DeMore, W. B., M. J. Molina, R. T. Watson, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, and A. R. Ravishankara: Chemical Kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Evaluation number 6, JPL Publ., 83-62, 1983.
- 13) DeMore W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, M. J. Molina, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, and C. E. Kolb: Chemical Kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Evaluation number 10, JPL Publ., 92-20, 1992.
- 14) Sasha Madronich: Intercomparison of NO₂ photodissociation and UV radiometer measurements, *Atmos. Envir.*, **21**(3), 569-578, 1987.
- 15) Seinfeld, John H.: Atmospheric chemistry and physics of air pollution, John Wiley & Sons, Inc., 111-181, 1986.
- 16) Mizoguchi, T., M. Kunugi and M. Nishikawa.: Background air pollutant measurements and selection of background sites in Japan, Res. Rep. Natl. Inst. Environment study, No. 79, 476-485, 1985.
- 17) 서명석, 박경윤, 이호근, 장광미, 강창희, 허철구, 김영준 : 청정지역과 도시지역의 오존농도 특성 연구, 한국대기보전학회지, **11**(3), 253-262, 1995.
- 18) 윤병마, 정승용 : 충북 청원군에서 관측된 지표면 부근의 오존, 한국대기보전학회지, **11**(1), 85-93, 1995.
- 19) R. E. Shetter *et al.*: Measurements and model simulations of the photostationary state during the Mauna Los Observatory photochemistry experiment: Implications for radical concentration and ozone production and loss rates, *J. of Geophysical Rdeach*, **97**(D10), 375-10, 388, 1992.
- 20) D. D. Parrish, M. Trainer, *et al.*: Measurements of the NOx-O₃ photostationary at Niwot Ridge, Colorado, *J. of Geophysical Research*, **91**(D5), 5,361-5,370, 1986.
- 21) 이기원, 권숙표, 정 용 : 서울시 대기중 오존오염도의 연도별 변화와 그 영향인자 분석 광화문 지역을 중심으로-, 한국대기보전학회지, **9**(1), 107-115, 1993.
- 22) Kelly, T. J., D. H. Stedman, *et al.*: Measurements of oxides of nitrogen and nirtic acid in clean air, *J. Geophys. Res.*, **85**(D5), 7,417-7,425, 1980.
- 23) L. J. Carpenter, *et al.*: Investigation and evaluation of the NOx/O₃ photochemiacal steady state, *Atmospheric Environment*, **32**(19), 3,353-3,365, 1998.