

2004년 여름 서울에서 발생한 고농도 오존 사례의 광화학적 분석

Photochemical Analysis of Ozone Episodes in the Metropolitan Area of Seoul During the Summer 2004

손 장 호*

동의대학교 환경공학과

(2006년 1월 11일 접수, 2006년 5월 10일 채택)

Zang-Ho Shon*

Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University

(Received 11 January 2006, accepted 10 May 2006)

Abstract

This study examines ozone episodes occurred during the intensive sampling periods (Jun. 1-30, 2004) in the air of Seoul metropolitan area. During that period, there were 8 events (or days) in which 1 hr averaged ozone concentrations were greater than 100 ppbv. The photochemical analysis of ozone chemistry (i.e., budget and formation and destruction strengths of ozone) was carried out using a photochemical box model. Peaks in diurnal ozone variations during ozone episode periods occurred were concurrent with the sudden change of the slope of NO₂/NO ratio, suggesting significant correlation with photochemical reactivity. In addition, the ozone peaks were concurrent with high concentrations of ozone precursors, peroxy radicals of HO₂, CH₃O₂, and RO₂. High ozone levels during the ozone episodes are likely to be affected by ozone destruction rate.

Key words : Ozone, Peroxy, Seoul, Photochemistry

1. 서 론

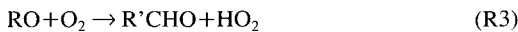
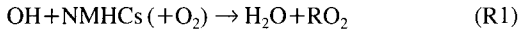
전국 대부분의 도시에서 최근까지 십 수년간의 6개의 환경기준 측정항목 (O₃, NO₂, SO₂, CO, Pb, PM₁₀)을 측정할 결과 CO, SO₂, Pb의 오염도는 대체적으로 계속적으로 감소하는 추세를 보이고 있다(환경부, 2004). PM₁₀ 오염도는 '95년 측정을 시작한 후로 조금씩 감소하다가 '99년을 기점으로 다시 증가

하는 추세이었으나, '03년도는 다시 감소를 보였다. 오존의 전구 물질인 NO₂의 전국적 연간 오염도 변화를 살펴보면 매년 농도값의 증·감소를 반복하는 안정상태 경향을 유지하고 있는 것으로 보고되었다. 그러나 서울의 경우 연평균 NO₂의 농도는 '98년 이후로 꾸준히 증가추세를 보이고 있다. 또한 지난 10년간 ('94~'03)의 광역시에서의 연평균 O₃의 농도 추세를 살펴보면 대체적으로 모든 광역시들이 증가 추세를 보인다. 그러나 최근 4년간 ('00~'03년) 서울 지역의 오존의 연평균 농도 (17~14 ppbv)를 살펴보면 감소 추세를 보이고 있다. 한편 서울의 경우 기타

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)51-890-2078, E-mail : zangho@deu.ac.kr

대도시의 연평균 농도보다 낮은 값을 보이거나 하절기에 다른 지역에 비해 고농도 발생 빈도가 높다. '95년부터 '01년 동안 서울에서의 오존주의보 총 발령일수는 45일이었으나, 기타 도시에서는 11일 미만이었다(환경부 2002). 특히 과거 2년('01년과 '02년) 서울에서 오존주의보 발령일수는 각각 5일과 6일이었으나 '03년에 15일로 2배 이상 증가하였다. 이러한 하절기 고농도 발생빈도의 증가는 대기질 오염도에 쉽게 영향을 받는 노약자나 어린이 호흡기 질환에 심각한 영향을 미친다.

대도시의 지표 부근에서 오존은 자동차, 사업장, 가정 등에서 배출되는 질소산화물(NO_x)과 휘발성 유기화합물(VOCs)의 광화학반응에 크게 지배를 받는다. 따라서 최근 서울지역에서의 질소산화물의 증가는 오존의 광화학적 생성을 촉진할 수 있다. 대기 중에 VOCs(또는 비메탄계 탄화수소(NMHCs))와 NO_x 가 상당량 존재할 경우, 오존의 생성과정을 화학 반응식으로 표현하면



즉, HO_2 와 RO_2 라디칼에 의해 비교적 빠른 반응속도(한 시간 이내)로 NO 가 NO_2 로 화학적 전환이 일어난다(R2와 R4 참조). 여기서 RO_2 는 CH_3O_2 를 포함한 alkoxy radical ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{etc.}$)를 나타낸다. 이 경우, NO 는 O_3 과 반응(즉, 오존의 소모반응)보다 빠르게 NO_2 로 화학적 전환이 되고, 이에 따라 대기 중의 오존 농도는 증가된다. 따라서 본 연구는 이러한 광화학적 측면에 초점을 두고 진행되었다. 본 연구에서는, 서울의 성북구 고려대학교 안암캠퍼스내의 이학관 6층 건물 옥상 측정지점에서 측정된 광화학 변수들을 이용하여 2004년 6월 고농도 오존이 발생한 날의 오존의 광화학적 생성과 소멸에 대해 기술하고자 한다.

2. 연구 방법

일반적으로 대류권에서 오존의 광화학적 생성과

소멸은 홀산소족(odd oxygen family, $\text{O}_x = \text{O}_3 + \text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}({}^1\text{D}) + \text{NO}_2 + 2\text{NO}_3 + 3\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HO}_2\text{NO}_2$)의 생성과 소멸로 정의할 수 있다. 따라서 O_x 측에서 이들 구성원 화학종의 생성과 소멸은 결과적으로 O_3 의 생성과 소멸을 초래한다. 오존의 광화학적 생성속도에 영향을 미치는 반응은 R2와 R4이다. 그리고 오존의 광화학적 소멸속도에 영향을 미치는 세 가지 반응은 대기 중의 수증기(H_2O)와 $\text{O}({}^1\text{D})$ 반응, OH와 O_3 의 반응, HO_2 와 O_3 의 반응이다. 최종적으로, 오존의 광화학적 생성속도($F(\text{O}_3)$)와 소멸속도($D(\text{O}_3)$)는 아래의 식으로 구할 수 있다.

$$P(\text{O}_3) = [\text{NO}] \{k_4[\text{HO}_2] + k_{\text{NO-CH}_3\text{O}_2}[\text{CH}_3\text{O}_2] + k_2[\text{RO}_2]\} \quad (1)$$

$$D(\text{O}_3) = k_{\text{O}^1\text{D-H}_2\text{O}}[\text{O}({}^1\text{D})][\text{H}_2\text{O}] + \text{O}_3 \{k_{\text{OH-O}_3}[\text{OH}] + k_{\text{HO}_2\text{-O}_3}[\text{HO}_2]\} \quad (2)$$

위 식(1)과 식(2)에서 주요 필수 변수인 반응성이 뛰어난 OH, HO_2 , CH_3O_2 , RO_2 , 들뜬 상태의 산소원자, $\text{O}({}^1\text{D})$ 라디칼의 농도를 추정하기 위하여 광화학 상자모델(mass balance photochemical box model, MBPCM)을 사용하였다. 전체 $\text{HO}_x/\text{NO}_x/\text{CH}_4/\text{NMHCs}$ 시스템의 광화학 상자 모델은 오존의 광화학적 생성 및 소멸을 계산하기 위해 필요한 라디칼 농도를 추정하기 위해 사용하였다. 2004년 서울소재의 고려대학교에서 6월 1일부터 30일까지의 측정기간 동안 측정된 10분 평균 측정 자료인 O_3 , NO , NO_2 , CH_4 , NMHCs , CO , SO_2 등의 화학측정자료와 온도, 상대습도, UV 등의 기상관측 자료를 입력 자료로 사용하였다. 주요 화학 측정자료의 측정방법에 대해 간략히 설명하면, O_3 의 측정 방법은 오존이 254 nm 파장의 자외선을 선택적으로 흡수하는 원리인 UV 흡수법을 이용하여 오존의 농도를 정량화하였다. 그리고 질소산화물인 NO , NO_2 및 NO_y ($\text{NO}_y = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_3 + \text{HONO} + \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{PAN}$ (peroxy acetyl nitrate)+기타 유기질산염+입자성 질산염)의 농도는 폴리브렌 재질의 표면 전환기를 이용하여 NO_2 및 NO_y 를 NO 로 전환시켜 NO 와 O_3 의 반응에서 발생하는 형광의 세기로서 NO_2 와 NO_y 의 농도를 측정하는 화학발광법을 이용하여 측정하였다. PAN의 농도측정은 가스크로마토그래피(GC)와 전자포획형 검출기(electron-capture detector, ECD)를 사용하였다. HNO_3 ,

HONO 및 이온형태의 질소산화물은 scrubbing 코일과 denuder를 이용한 이온 크로마토그래피(IC) 측정법으로 농도를 분석하였다. CO의 측정은 비분산적외선 분광법(GFC-NDIR)을 사용하여 측정되었고, 메탄은 불꽃 이온 검출기(flame ionization detector, FID)를 사용하여 농도를 분석하였다. NMHCs(에탄, 에틸렌, 프로판 등의 총 55 화합종)의 측정자료는 본 연구의 측정지점과 인접한 은평구 불광동에 위치한 환경부의 광화학오염물질 측정망자료를 이용하였다. 광화학상자 모델에서 사용된 화학반응은 Shon *et al.* (2004)의 표 2에 나타나 있어, 여기에서는 표를 생략하였다. 이 모델은 57 HO_x-N_xO_y-CH₄ 광화학적 반응과 146 NMHCs 반응, 7개의 비균질성(heterogeneous) 반응들을 포함한다. 수많은 NMHCs 화학반응을 고려함에 있어서, 비슷한 화학 반응경로를 가지는 화합물들을 그룹화하여 사용하였다(Lurmann *et al.*, 1986). 광화학 상자 모델에 대한 자세한 내용은 Shon *et al.* (2004)에 나타나 있다.

광화학 상자모델에 있어서, 오존 형성에 주요역할을 하는 반응성이 아주 강한 주요 라디칼(OH, HO₂, CH₃O₂ 등)의 농도는 광정류 상태(photostationary state, PSS)의 가정 하에서 계산하였다. 기체상 반응에 대한 반응상수와 광화학반응의 흡수 단면적은 JPL Publication 02-15(Sander *et al.*, 2002)으로부터 얻었다. 광해리 상수 계산(J 값)에 계산에 필요한 actinic flux는 복사전달 모델을 이용하여 계산하였다. 특히, 구름 낀 날의 광해리 상수는 맑은 날의 일사량을 이용하여 보정하였다. 광화학 상자모델에서 actinic flux량은 태양 고도각, 고도, 오존 칼럼 농도를 이용하여 변수화하였다(Shon, 1999). 오존 칼럼농도는 TOMS(total ozone mapping spectrometer)위성 자료를 사용하였다. 한편, 측정 기간 중 강우가 발생한 기간과 구름이 많이 낀 날, 운량이 8/10 이상인 경우, 주요 측정 화합종인 NO_x 측정에 오류가 발생한 날과 같은 경우(6월 6~8일, 17~20일, 26일, 28~30일)의 자료는 본 연구에서 제외되었다. 즉 오존의 광화학적 생성과 소멸 속도를 추정함에 있어 필수적인 라디칼 농도의 정확한 계산이 이루어지기 어려워 기상조건이 좋지 않은 날이 제외되었다.

3. 결과 및 토론

2004년 서울 고려대학교에서 6월 1일부터 30일까지의 측정기간 동안 주요 화합종(O₃, NO, NO_x, CO, VOCs 등)의 측정 자료를 본 연구에 사용하였다. 이들 측정자료의 농도 분포를 표 1에 나타내었다. 30일간의 관측기간 동안, 오존의 생성과 밀접한 연관이 있는 NO의 하루 동안의 중앙값은 7~24 ppbv 범위를 가지며 NO의 일 평균값은 9~37 ppbv의 범위를 보였다. 6월 초에 NO와 NO_x의 농도는 중순경의 NO 및 NO_x의 농도보다 높은 경향을 보였다. 오존 농도값은 7~55(중앙값) ppbv의 범위를 보였다. CO의 농도는 464~1868 ppbv의 범위를 보였다. NO와 O₃ 농도는 뚜렷한 상관관계를 보이지 않았다(R=-0.44). 즉 다시 말하면, 고농도의 NO가 발생한 날에 고농도의 오존이 발생한다고 할 수 없다. 또한 CO와 NO의 농도도 뚜렷한 상관관계를 보이지 않았다(R=0.50(주·야간), 주간에 R=0.51, 야간에 R=0.48)). 탄화수소의 농도는 13~65 ppbv C의 농도를 보였다. 6월 집중 측정기간 동안 1시간 평균 오존농도가 100 ppbv 이상인 날은 총 8일이었다(6월 1~4, 10~11, 15~16일, 표 1 참조). 특히 6월 3일과 4일에 1시간 평균 오존농도가 각각 145와 121 ppbv까지 상승하였다. 6월 10일과 11일에는 각각 125와 156 ppbv의 고농도로 상승하였다. 6월 15일과 16일에는 각각 101와 112 ppbv를 나타내었다. 본 연구에서는 고농도가 발생한 날(1시간 평균 오존의 농도가 100 ppbv 이상인 날)에 대해 집중적으로 분석하였다. 고농도 오존사례를 광화학적 측면에서 분석하기 위하여 일사조건에 따라 세 부류로 나누었다. 첫 번째는 운량이 0/10~2/10, 둘째는 3/10~5/10, 셋째는 6/10~7/10으로 분류하였다.

3.1 고농도 오존 사례

3.1.1 맑은 날의 경우(운량 0/10~2/10)

6월 1~2일의 경우, 최대 오존 농도는 대략 13:00~16:00시 사이에 발생하였다(그림 1a-b 참조). 일반적으로 고농도 오존이 발생한 시점과 NO₂/NO의 비의 시간에 대한 변화율(기울기)이 바뀌는 시점이 유사하였다. NO₂/NO 비의 변화율은 최대 오존 농도

Table 1. A summary of trace gases and environmental parameters measured during the field campaign (ppbv).

Date	1	2	3	4	5	9	10	11	12	13	14	15	16	21	24	25	27
O ₃	24±22 (106)*	36±34 (107)	52±42 (145)	36±34 (121)	32±22 (90)	25±23 (74)	31±35 (125)	46±43 (156)	26±16 (54)	38±28 (88)	21±21 (73)	25±28 (101)	40±36 (112)	21±10 (42)	18±22 (62)	25±22 (68)	23±22 (72)
NO	28±15	29±24	32±26	37±35	16±13	21±13	28±13	21±9	12±8	9±5	18±16	27±17	20±14	11±6	27±17	20±17	18±9
NO _x	63±20	60±34	67±34	70±49	36±20	46±20	63±19	53±17	28±18	21±9	40±23	54±24	45±22	24±11	54±24	28±20	25±8
NO ₂ /NO	1.4±0.5	1.5±0.5	1.4±0.5	1.3±0.6	1.4±0.4	1.5±0.4	1.4±0.5	1.6±0.3	1.5±0.3	1.6±0.4	1.7±0.5	1.2±0.5	1.2±0.4	1.3±0.3	1.2±0.6	1.4±0.5	1.4±0.2
HONO	3.5±1.4	4.6±2.7	5.2±2.9	5.5±3.9	NA	5.3±1.5	5.4±0.7	4.5±1.4	3.5±0.6	3.3±0.5	3.5±1.0	3.7±2.0	4.1±2.7	2.6±1.0	1.7±0.1	1.1±0.8	4.4±2.2
HNO ₃	3.9±2.5	3.5±10.1	4.5±2.8	3.7±1.2	NA	1.4±0.2	1.4±0.3	1.1±0.1	1.1±0.4	1.5±0.2	1.3±0.1	2.3±1.5	2.7±0.6	1.1±0.2	1.9±1.0	0.2±0.1	1.9±0.5
PAN	0.7±0.9	0.7±0.6	2.2±1.8	1.2±1.2	0.5±0.4	0.6±0.7	2.0±1.7	3.1±2.5	0.3±0.2	0.4±0.3	NA	1.1±1.0	1.4±1.1	NA	0.6±0.4	0.5±0.4	0.3±0.3
NO ₂ /NO _y	0.93±0.1	0.95±0.1	0.93±0.1	0.93±0.2	0.94±0.2	0.90±0.1	0.88±0.0	0.86±0.1	0.89±0.1	0.91±0.1	0.96±0.1	0.96±0.1	0.93±0.2	0.92±0.1	0.94±0.1	0.94±0.1	0.98±0.3
NO _y	67±21	62±35	72±35	76±51	39±21	51±21	71±20	61±17	32±19	23±9	42±24	56±23	19±24	26±11	41±22	30±20	28±8
CO	1827±153	1818±187	1797±769	737±285	626±141	946±133	1227±164	1213±167	887±321	775±59	853±184	1060±205	1057±188	463±112	697±191	599±199	549±132
TOL	8.5±3.0	9.2±6.0	13±7.0	7.8±3.2	3.9±3.6	8.0±3.8	13±7.0	17±5.9	6.8±4.9	2.1±1.5	8.7±5.0	12±4.2	1.8±0.7	1.2±1.1	1.3±0.5	1.3±0.7	31±65
XYL	0.6±0.2	0.7±0.2	0.9±0.7	0.6±0.2	0.4±0.5	0.6±0.2	0.8±0.3	0.9±0.3	0.5±0.4	0.2±0.1	0.5±0.2	0.6±0.3	0.3±0.1	0.2±0.1	0.2±0.1	0.2±0.1	14±36
VOCs	35±9	37±18	50±17	35±8	24±11	37±13	51±17	67±21	33±27	17±7	41±20	56±15	21±8	31±12	44±10	34±16	48±18
Temp. (°C)	21.1±4.8	23.2±5.1	26.0±4.8	26.1±3.8	25.0±3.3	20.8±3.1	23.0±4.1	25.2±3.0	25.0±3.8	23.4±3.1	23.5±3.5	25.4±4.3	24.5±3.4	21.7±2.0	24.3±3.3	24.4±2.7	24.0±2.2
UV (mW/cm ²)	2.1±1.6	2.4±1.8	1.7±1.4	1.5±1.4	1.4±1.6	1.9±1.6	1.2±1.2	1.2±1.1	1.9±2.0	2.0±1.8	2.3±1.6	2.0±1.5	1.7±1.4	1.4±1.6	1.7±1.5	1.8±1.5	2.1±1.5

A ± B: mean ± standard deviation
 *: The number in parenthesis represents 1 hr averaged value.
 TOL: Toluene; XYL: Xyloene; VOC: PAMS Hydrocarbons (55 species)

Table 2. Assessment of critical parameters in the formation of ozone.

Date	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-9	6-10	6-11	6-12	6-13	6-14	6-15	6-16	6-21	6-24	6-25	6-27
*O ₃ (ppbv)	18 (106)	29 (107)	55 (145)	29 (121)	27 (80)	18 (74)	13 (125)	38 (156)	20 (54)	27 (88)	13 (73)	12 (101)	34 (97)	22 (37)	7 (56)	18 (61)	18 (67)
^b critical NO (ppbv)	24	21	23	24	11	16	24	19	9	7	12	23	14	10	24	15	16
NO ₂ /NO ratio	1.7 (1.3)	1.6 (1.8)	1.4 (1.7)	1.5 (1.6)	1.7 (1.6)	1.6 (1.4)	1.6 (1.3)	1.7 (1.7)	1.5 (1.3)	1.6 (1.5)	1.8 (1.6)	1.2 (1.4)	1.6 (1.7)	1.4 (1.4)	1.3 (1.4)	1.5 (1.5)	1.4 (1.4)
^c NO _x loss rate (daytime) (10 ⁷ molec/cm ² /s)	5.2	4.8	10	7.8	8.0	6.8	8.4	11.0	4.7	4.0	9.0	6.6	5.8	4.7	2.3	3.2	5.5
^d NO _x loss rate (nighttime) (10 ⁷ molec/cm ² /s)	0.1	0.07	0.06	1.4	1.4	0.08	0.7	1.0	0.5	0.8	0.001	0.2	1.6	0.6	0.2	2.0	0.4
^e NO _x Lifetime (day)	0.26	0.17	0.19	0.20	0.21	0.20	0.16	0.11	0.16	0.13	0.17	0.18	0.11	0.22	0.29	0.14	0.09
^f NO _x -O ₃ chain length	6.4	4.9	7.8	4.5	7.5	6.1	6.2	10.0	9.3	7.6	7.7	9.6	9.5	7.8	9.3	11.9	9.1
^g AP (ppbv-O ₃ /ppbv-NO _x day)	6.4	6.2	9.7	10.6	11.1	11.0	11.1	30.4	27.6	17.1	20.5	11.1	14.8	9.9	5.0	21.2	49.3

^a: median-measured O₃ level; the number in parenthesis is 1-hour average value; ^b: NO level at which photochemical production and destruction of O₃ in balance; ^c: loss rate of NO₂ through the reaction with OH
^d: NO_x loss rate via NO₃ and N₂O₅; ^e: sum of c and d; ^f: number of O₃ molecules produced photochemically per NO_x molecule oxidized; ^g: the change in O₃ formation rate (ppbv/day) for a given increment of NO_x (ppbv)

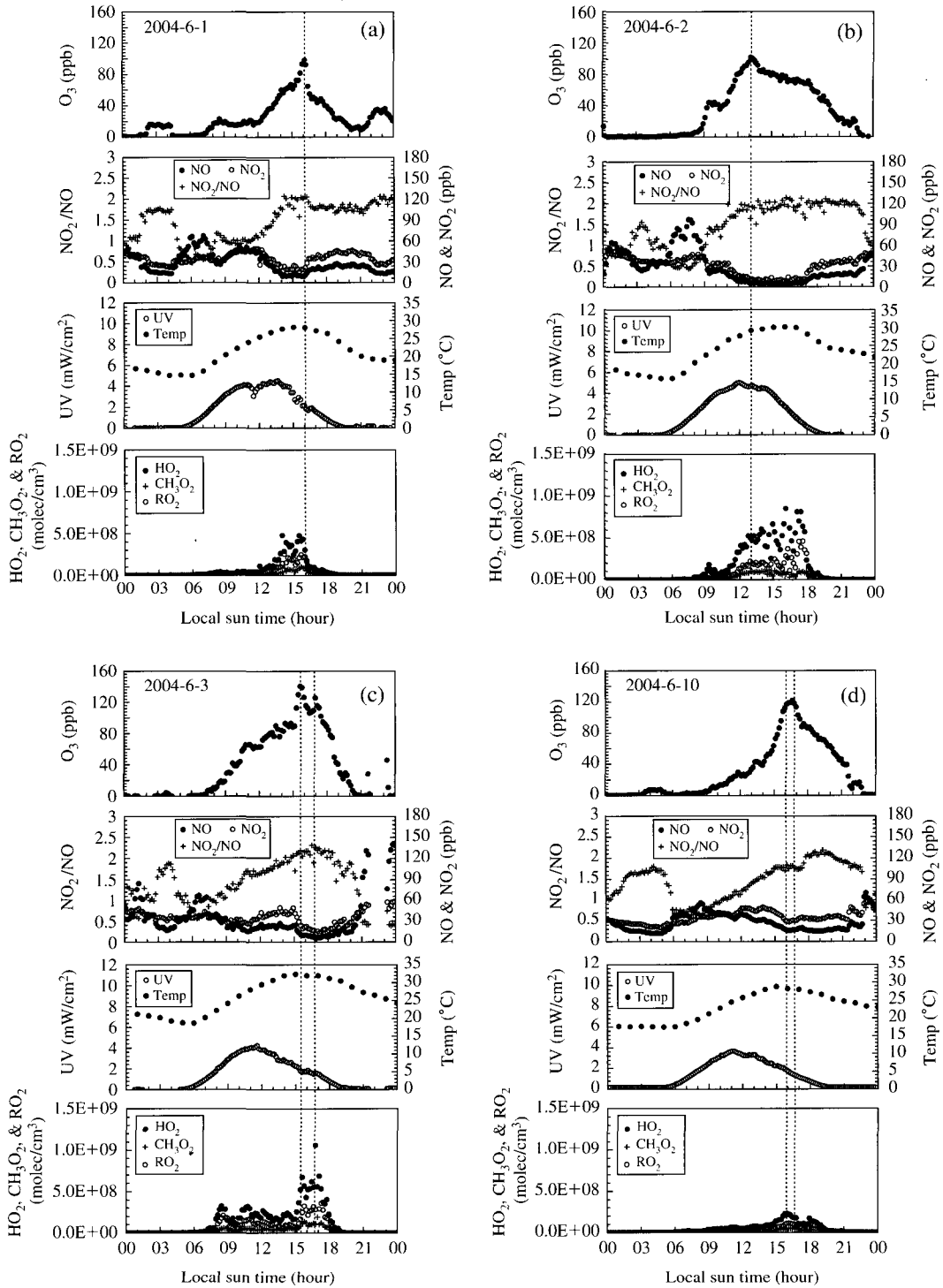


Fig. 1. Diurnal variations of O₃, NO, NO₂, the ratio of NO to NO₂, UV, temperature, CH₃O₂, RO₂, and HO₂ during clear skies of Jun 1 (a), Jun 2 (b), Jun 3 (c), and Jun 10 (d).

가 발생하기 전 3~4 시간 동안에 NO 농도의 감소율이 NO₂의 감소율보다 조금(10%) 큰 것으로 나타났다. 그리고 최대 오존 농도 발생 부근 시점에서는 NO와 NO₂의 농도가 거의 일정함으로써 NO₂/NO 비(기울기)의 최대 오존 농도 발생 부근에서 변화를 보이는 이유로 판단된다. 따라서 상당량의 NO가 NO₂로 변환되면서 오존 생성량이 증가한 것으로 추정된다. 이것은 고농도 오존과 광화학적 현상이 밀접한 관계를 보인다는 것을 간접적으로 시사한다. 그리고 6월 1일과 비교 시 6월 2일에는 최대 오존 시각 이후 오존의 농도 감소가 상대적으로 둔화되는 것을 볼 수 있는데 이 시점에 오존의 전구 물질인 페록시 라디칼인 HO₂, CH₃O₂ 및 RO₂의 농도가 여전히 높은 농도를 보임으로써 NO의 NO₂로의 전환이 여전히 중요한 역할을 하고 있다는 것을 알 수 있다. 이로 인해 오존의 감소 속도가 둔화되는 것으로 생각된다.

6월 3일과 10일 경우, 최대 오존 농도는 각각 대략 16:00시와 17:00시에 발생하였다(그림 1c-d). 특히 6월 3일의 오존농도는 6월 1일과 2일의 오존 농도와 비교 시 급격한 증가를 보였다. 6월 2일 밤에 NO와 NO₂의 농도는 이전 날에 비해 농도의 증가속도가 빨랐다. 이 두 날에도, 고농도 오존이 발생한 시점과 NO₂/NO의 비의 시간에 대한 변화율이 바뀌는 시점이 유사함을 보였다. 6월 1일과 2일의 경우에 비해, 6월 3일에 비교적 높은 고농도 오존이 발생했다. NO₂/NO의 비는 이전과 뚜렷한 차이를 나타내지 않았다. 그리고 페록시 라디칼의 농도는 1일과 2일의 경우에 비해 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 오존 농도가 최대가 나타나는 시각에 페록시 라디칼의 농도 또한 최대를 보였다. 즉 이 시기에 페록시 라디칼의 NO를 NO₂로의 전환이 활발하여 오존의 농도의 증가를 초래한 것으로 보인다.

고농도 오존이 발생한 날, NO_x가 오존에 미치는 영향을 분석하기 위하여 NO_x의 소멸과정을 조사하였다. 즉 대기 중에서 NO_x의 체류시간에 영향을 미치는 소멸속도는 균질상(광화학적 반응, 기체상 반응)과 비균질상 반응에 의해 결정된다. NO_x의 체류시간이 길게 되면 대기 중에서 NO_x가 순환하는 시간이 길어져서 오존의 생성량이 증가한다. NO_x의 소멸 속도는 대부분 주간 및 야간에 NO₂와 OH의 반응이 주도한다. 그러나 야간에 NO₃와 N₂O₅의 소멸

에 의한 NO_x의 간접적 소멸도 상당량 차지한다(주간의 NO₂와 OH 반응에 의한 소멸속도의 30%). NO₃에 의한 NO_x의 간접적 소멸과정은 NO₃와 HCHO의 기체 반응, 전성 침적이다. 또한 N₂O₅에 의한 NO_x의 간접적 소멸과정은 N₂O₅와 수증기의 기체반응, 건성 침적에 의한 것이다. NO₃와 N₂O₅의 비균질상 반응(에어로졸)에 의한 제거 과정 또한 NO_x의 간접적 제거과정이라 할 수 있다. 흥미롭게도 6월 1, 3, 10일의 경우, NO_x의 소멸속도의 일변화는 오존의 일변화 패턴과 아주 유사함을 보였다(페이지수의 제약상 나타내지 못하였음). 6월 1, 3, 10일의 경우, 고농도 오존이 발생한 근처 시간대에 NO_x의 소멸속도가 최대값을 보였다. 그러나 6월 2일의 경우는 NO_x의 소멸속도가 고농도 오존 발생 시간 약 4시간 전에 최대가 되는 현상이 나타났다. 야간의 오존 농도변화는 NO₃와 N₂O₅의 변화 패턴과 유사함을 보였다.

한편, 고농도 오존이 발생하기 전의 NO_x 농도가 다음날의 고농도 오존 농도 에피소드에 영향을 미치는지 살펴보았는데, 고농도 오존이 발생하기 전날 밤의 경우 NO₂/NO의 비(1.5~1.6)는 고농도 오존이 발생하지 않은 전날 밤의 경우의 NO₂/NO(1.7~1.9) 비 보다 약간 낮은 것을 볼 수 있었다. 따라서 이전 날 밤의 NO_x 농도가 다음 날 고농도 오존 생성에 소규모로 기여한 것으로 추정된다. 최근의 Aumont *et al.* (2003) 연구에 의하면, 여름 및 특히 겨울에 HONO 농도가 NO_x/HO_x/O₃ 농도 프로파일에 영향을 준다고 보고하였다. HONO의 농도를 살펴본 결과 6월 3일 고농도 오존이 발생한 날 오전에 HONO의 농도가 다른 날에 비해 비교적 높았다(약 7 ppbv). HONO의 경우 일출 시간에 광해리에 의해 OH의 농도가 증가하는 것이 알려져 있다. 따라서 증가된 OH가 오존의 농도의 증가 또한 초래할 수 있다. NO_x/NO_y의 비가 일몰 후 일출 전까지의 기간 동안에도 0.9 이상을 보였는데, 이는 NO_x의 배출에 의해 지배되는 것으로 추정된다. 6월 1일과 2일 동안의 밤 동안에는 NO와 NO₂의 농도 변화가 비교적 작았다. 그러나 6월 3일 밤 동안에는 NO의 농도가 한 밤중에 매우 높았다(약 160 ppbv까지 상승). 이것은 NO의 인위적 배출원에 기인한 것으로 추정된다. 따라서 이전 날밤의 비교적 높은 NO 농도가 다음날의 오존형성에 기여한 것으로 추정된다.

3. 1. 2 구름 약간 낀 날 (운량 3/10~5/10)

구름이 약간 낀 날 즉 운량이 3/10~5/10의 해당되는 경우에 일사조건이 맑은 날의 경우에 비해 오존 형성에 있어서 광화학조건 (특히 NO₂의 광해리)이 우세하지는 않다. 위 조건에 해당되는 날들에 있어서 1시간 평균 오존 농도가 100 ppbv를 초과하는 날이 6월 집중 측정기간 동안에 총 3일 이었다(6월 4, 11, 15일). 6월 4, 11, 15일의 경우, 최대 오존 농도는 각각 대략 14:00, 15:00, 18:00시에 발생하였다(그림 2a-c 참조). 그리고 이들 3일에 해당하는 각각의 최대 오존 농도는 121, 156, 101 ppbv를 나타내었다. 특히 6월 11일에 가장 높은 오존 농도를 보였다.

맑은 날 고농도 사례에서 나타난 것처럼 고농도 오존이 발생한 시점과 NO₂/NO의 비의 시간변화율이 바뀌는 시점 또한 이전과 같이 유사함을 보였다. 맑은 날 고농도 오존이 발생한 날(6월 1, 2, 3, 10일)과 비교 시, 오존의 전구 물질인 페루시 라디칼인 HO₂, CH₃O₂ 및 RO₂의 농도는 약간 높은 농도를 보였다. 비교적 높은 오존 농도를 보인 6월 4일과 11일에 페루시 라디칼의 농도가 최대를 보인 시각과 오존의 최대를 보인 시각이 유사한 것을 볼 수 있다. 따라서 이러한 현상 역시, 오존 생성에 광화학적 역할이 중요한 부분임을 나타낸다. 6월 11과 15일의 경우 6월 4일의 경우와는 달리 일사량이 가장 강한 시기에 오존 최대를 보이지 않았다. 이러한 고농도 현상은 광화학적 현상 이외에 기상학적 요인이 고농도 오존 사례에 영향을 끼친 것으로 추정된다. 최근에 발표된 오인보 등(2005)의 연구에 의하면, 서울을 중심으로 수도권 전역에 높은 농도가 나타난 패턴의 경우는 광화학 오존생성에 좋은 기상조건 하에 형성된 해풍의 지연과 이와 관련한 오염공기괴의 재순환 과정이 중요한 기상효과로 파악되었다.

한편, 맑은 날의 사례 연구와 유사하게, NO_x의 소멸속도의 일변화는 오존의 일변화 패턴과 아주 유사함을 보였다. 즉 NO₂의 광화학적 소멸이 궁극적으로 오존의 생성을 초래한다. 그리고 야간에 NO_x의 간접적인 소멸과정 즉 NO₃와 N₂O₅ 질소화합물의 형태로 소멸되는 과정이 상당히 NO_x의 중요한 소멸과정임을 알 수 있었다. 한편, 고농도 오존이 발생하기 전날 밤의 경우 NO₂/NO의 비(0.7~2.1)는 고농도 오존이 발생하지 않은 전날 밤의 경우의 NO₂/NO(1.7~1.9)비와 대조되는 현상은 보이지 않았다. 6월 4일과 11

일의 경우 고농도 발생 전 밤 동안의 NO_x/NO_y 비의 경우 맑은 날 고농도 오존이 발생하기 전날의 비와 비교 시 상대적으로 낮은 값을 보였다. 그리고 HONO의 농도는 맑은 날의 HONO 농도보다 상대적으로 낮게 관측되었다. 본 집중 측정 기간 동안에 HNO₃의 농도는 HONO의 농도보다 낮게 나타나는 현상을 보였다.

3. 1. 3 흐린 날(운량 6/10~7/10)

흐린 날인 6월 16일의 경우, 최대 오존 농도(112 ppbv)는 대략 14:00시에 발생하였다(그림 2d 참조). 일반적으로 고농도 오존이 발생한 시점과 NO₂/NO의 비의 시간 변화율이 바뀌는 시점 또한 이전과 같이 유사함을 보였다. 구름이 약간 낀 날의 고농도 오존이 발생한 날(6월 4, 11, 15일)과 비교 시, 오존의 전구 물질인 페루시 라디칼, HO₂, CH₃O₂ 및 RO₂의 농도는 별 차이가 나타나지 않았다.

한편, NO_x의 소멸속도의 변화는 오존의 농도변화 패턴과 상이하였다. 즉 NO_x의 소멸속도가 최대인 시각에 오존 농도가 최대를 보이지 않았다. 한편, 고농도 오존이 발생하기 전날 밤의 경우 NO₂/NO의 비(2.1)는 고농도 오존이 발생하지 않은 전날 밤의 경우의 NO₂/NO(1.7~1.9)비보다 높은 값을 나타냈다. NO_x/NO_y 비 또한 뚜렷한 경향을 보이지 않았다. 맑은 날 고농도 오존이 보인 날의 비와 비슷한 양상을 보였다. NO_x 소멸속도는 구름이 약간 낀 날 고농도 오존 사례가 발생한 날과는 상이성을 보였다. 6월 16일 새벽에 오존의 농도가 다른 날에 비해 상당히 높게 나타났다. 일반적으로 야간에 오존의 농도가 높은 시각에 NO₂/NO의 비가 비교적 높았다(저농도의 NO에 의해 오존의 적정 반응의 약화).

3. 2 NO_y와 오존과의 관계와 오존 생성 및 소멸의 수치

표 2는 관측기간 동안의 오존 생성을 평가함에 있어 중요한 변수들의 특징을 나타낸다. 즉 NO_x의 소멸속도가 느리고 대기 중 체류시간이 길수록 오존의 생성량이 증가한다 그리고 NO_x-O₃의 chain length는 산화된 NO_x 분자당 생성된 오존 분자수로 정의되는데, 즉 NO_x가 소멸되기 이전 동안의 오존의 생성 효율을 의미한다. 일 평균 NO₂/NO의 비는 1.2~1.8의 범위를 보여 큰 폭의 변화가 관측되지 않았다. 도시

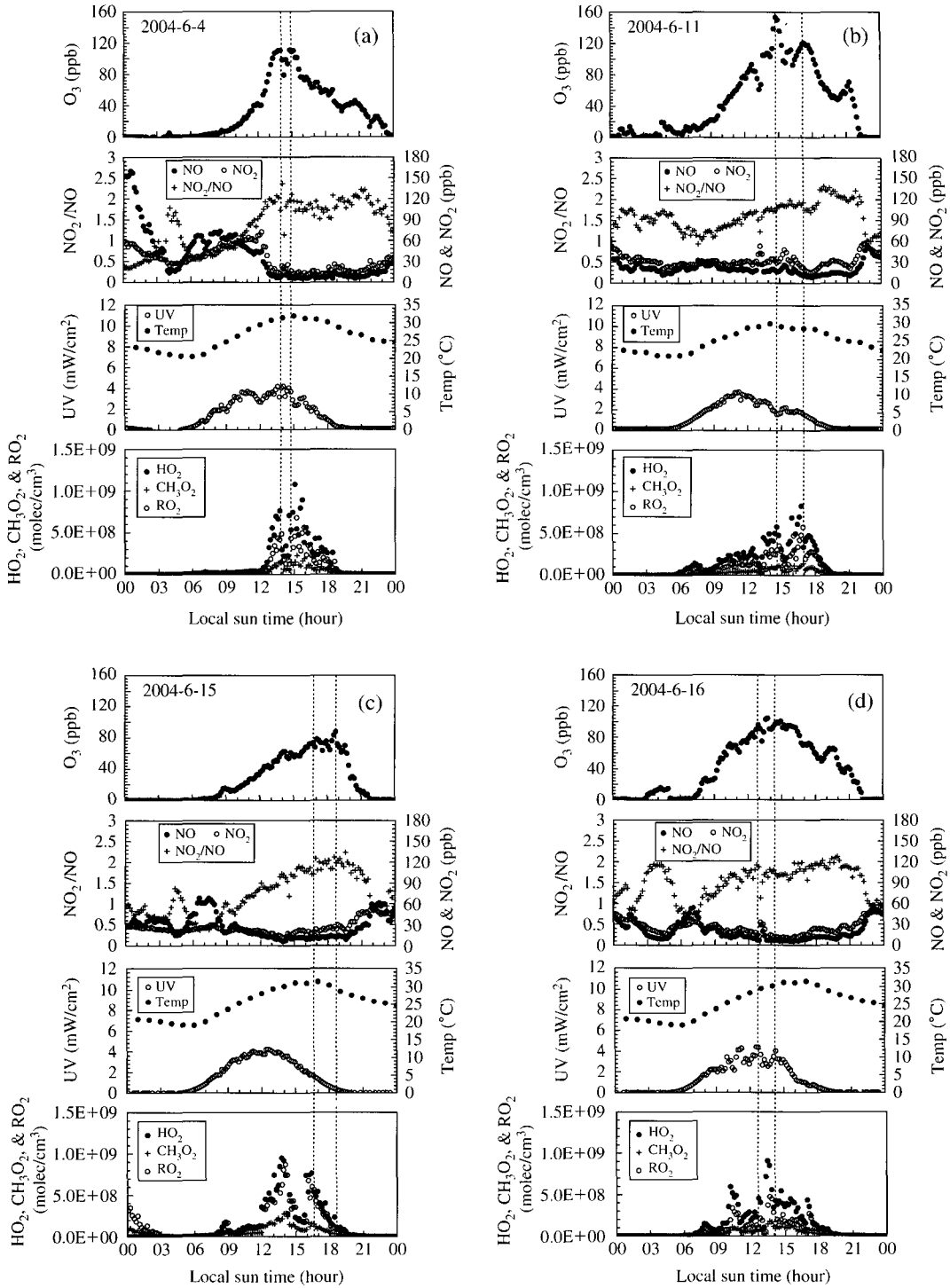


Fig. 2. Diurnal variations of O₃, NO, NO₂, the ratio of NO to NO₂, UV, temperature, CH₃O₂, RO₂, and HO₂ during slightly cloudy skies of Jun 4 (a), Jun 11 (b), and Jun 10 (d) and during a cloudy sky of Jun 16 (d).

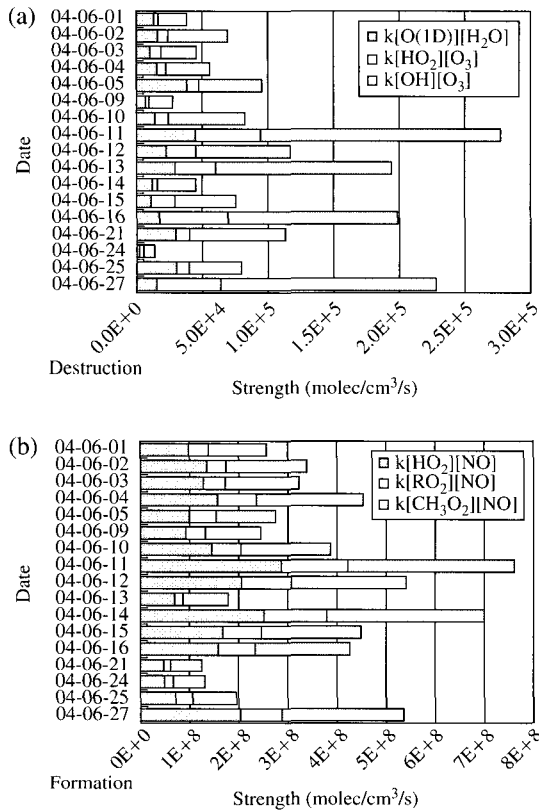


Fig. 3. Strengths of ozone destruction and formation pathways during sampling periods.

외곽지역인 양평과 비교 시 약 10배 정도 낮은 값을 나타낸다. 이것은 도시에서의 인위적 자동차 배출원에 기인한 것으로 추정된다. NO_x/NO_y 의 일변화 (0.88~0.98)는 측정기간 동안에 NO_x 와 NO_y 가 화학적 평형상태에 있지 않음을 시사하였다. NO_y 화학종 중에서 PAN (peroxy acetyl nitrate)은 주된 NO_y 화학종이 아니며, 뚜렷한 PAN/ NO_y 일변화를 보였다 (최대 0.02, 오전 7시).

NO_x 의 광화학적 산화와 산화 생성물은 주간 동안에 오존의 생성과 상호 관련되어있다. 오존과 NO_x 의 산화 생성물 사이의 선형회귀곡선의 기울기는 오존 생성 효율로서 해석이 가능하다. 흡산소족 ($\text{O}_3 + \text{NO}_2$)와 NO_z ($\text{HONO} + \text{HNO}_3 + \text{PAN}$)의 상관관계를 산출 시 주간 및 비가 오지 않은 기간 동안의 자료가 이용되었다. 선형회귀곡선의 기울기는 9.5를 나타내었다. 이들의 R^2 은 0.37이고 이것은 오존 생성이 NO_x

산화와 약한 상관 관계를 가지고 있음을 시사한다. NO_y 의 주요 구성원이 NO_x 임을 나타내는 것은 제한된 화학적 노화 (chemical aging) 과정을 가지고 있음을 나타내고 주요 반응성이 강한 질소화합물이 대부분 NO_x 의 형태로 존재함을 나타낸다.

화학적 노화과정의 진행 정도는 NO_x 산화물 (NO_z/NO_y 의 비로 결정할 수 있다. 왜냐하면 비는 인위적 배출원에 의해 강하게 영향을 받는다. 즉 인위적 배출원의 영향이 강하게 되면 NO_x 농도의 증가로 NO_z/NO_y 의 비가 감소하게 되고 반대로 배출원 영향이 약하면 광화학적 변환과정 (화학적 노화)에 의해 이 비가 증가한다. 서울지역에서의 NO_z 농도는 양평지역의 NO_z 농도보다 약 2.5배 높게 나타났다. 그러나 두 지역 사이의 NO_z/NO_y 의 비의 공간적 분포에서 통계적으로 유의할 수준의 차이를 보이지는 않았다. 서울에서 NO_z 는 NO_y 의 약 15%를 차지하였고, 양평에서 13%를 차지하였다. 일반적으로 NO_z/NO_y 비의 증가는 공기 기단 나이의 증가를 의미한다. 양평지역에서 약간 높은 비 값을 나타내는 것은 배출원이 서울보다 작은 것에 기인한 것으로 추정된다. 아주 흥미로운 결과로서 서울지역에서 HONO/ NO_y 의 비가 HNO_3/NO_y , PAN/ NO_y 비보다 높게 나타났다. 이러한 결과는 관측기간 동안의 대기조건에서 NO_x 의 화학적 산화과정이 HNO_3 와 PAN보다는 HONO를 더 선호하게 형성하는 것으로 여겨진다.

야간에 NO_z/NO 의 비는 6월 4일과 9일을 제외하고 일평균과 크게 상이하지 않았다. 일반적으로 주간 NO_x 의 소멸 속도가 큰 경우 고농도 오존이 발생하였다. NO_x 의 대기 중 체류시간은 짧게는 0.09일 (약 2 hr)에서 길게는 0.29일 (약 7 hr) 정도를 나타내었다. 산화된 NO_x 분자당 광화학적으로 생성된 오존의 분자수는 6~12 정도의 분포를 나타내었다. 이 개념은 Liu *et al.* (1980)에 의해 오존생성효율이란 개념으로 최초로 언급되었다. 준정상 상태라는 가정 하에 NO_x - O_3 Chain-length 값이 위에 나타난 식으로 표현될 수 있다. 즉 분자항은 오존 생성속도 항을 나타내고, 분모항은 낮 동안의 NO_2 와 OH와의 반응으로서, NO_x 의 소멸항을 나타낸다. 최고농도의 오존이 발생한 날인 11일에 NO_x - O_3 Chain-length 값이 비교적 다른 고농도 오존 발생 일에 비해 높은 값을 보였다. 그러나 6월 초 (1~4일)는 그다지 높은 값을 나타내지 않았다 (4.5~7.8). NO_x (ppbv)의 증가량에 대한

오존 생성속도(ppbv/day)의 변화량은 6~49 ppbv/ppbv-day의 범위를 보였다. 최고 농도의 오존이 발생한 날에 이 값 또한 최대를 보였다(6월 27일을 제외시키면).

오존의 생성속도에 가장 중요하게 영향을 주는 화학반응은 대부분 NO와 HO₂의 CH₃O₂와 HO₂의 화학반응이 가장 주요하였고, RO₂와 NO의 반응의 역할이 가장 작게 나타났다(그림 3). 오존이 가장 높게 나타난 6월 11일을 제외하고 일반적으로 높게 나타난 날과 오존의 생성속도와는 선형관계를 나타내지 않았고 다소 소멸속도에 영향을 받는 것으로 추정된다. 즉 고농도 오존이 발생하지 않은 날에 비해 고농도 오존 발생일에 오존의 소멸속도가 상대적으로 낮은 값을 가졌다. 대체적으로 6월 초순에는 생성속도와 오존의 농도와 비례관계를 보이나, 특히 6월 중반과 후반기에는 전반기와 달리 뚜렷한 상관관계를 나타내지 않았다. 한편, 오존의 소멸에 영향을 미치는 화학반응 중에서 수증기와 들뜬 상태의 산소분자와의 반응이 오존 소멸에 있어 가장 중요한 반응이었다.

4. 결 론

2004년 6월 집중 측정기간(6/1~6/30일)동안의 기상자료(UV, 기온, 풍속 등)와 화학자료(O₃, NO_x 화학종, CO, CH₄, VOCs 등)를 이용하여 서울지역에서의 오존과 관련된 광화학적 현상을 고찰하고자 하였다. 6월 집중 관측기간 동안 1시간 평균 오존의 농도가 100 ppbv 이상인 날은 8일이었다. 측정 결과에 의하면 최대 오존 농도는 대략 13시와 16시 사이에 발생하였다. 흥미롭게도 고농도 오존이 발생한 시점과 NO₂/NO의 비의 시간 변화율이 바뀌는 시점은 대체적으로 아주 유사한 현상을 보였다. 이것은 고농도 오존과 광화학적 현상이 밀접한 관계를 보인다는 것을 간접적으로 시사한다. 그리고 오존의 농도가 최대가 되는 시점에 오존의 전구물질인 페록시 라디칼, HO₂, CH₃O₂ 및 RO₂의 농도가 일반적으로 높게 나타났다. 대체적으로 고농도 오존이 발생한 날에 NO_x-O₃ chain-length 값이 높게 나타났다. 따라서 NO의 NO₂로의 전환이 오존의 고농도 현상에 중요한 역할을 하고 있다는 것을 알 수 있다. 그리고 고농도 발

생 이전 날 밤의 NO_x 농도가 다음 날 고농도 오존 생성에 기여할 가능성도 있으리라 보여졌다. 한편으로는 일부 고농도 오존이 발생한 날에 광화학적 현상 이외에도 기상효과가 주요한 역할을 한 것으로 추정되었다.

NO_x의 광화학적 산화와 산화 생성물은 주간 동안에 오존의 생성과 상호 관련되어있다. 오존과 NO_x의 산화 생성물 사이의 선형회귀곡선의 기울기는 오존 생성 효율로서 해석이 가능한데, 환산소족과 NO_x의 상관관계를 분석한 결과 오존 생성이 NO_x 산화와 어느 정도 상관관계를 가지고 있음을 시사하였다. NO_y의 주요 구성원 중에서 NO_x가 가장 주된 성분이었고 NO₂/NO_y의 비 분석에 의하면 공기기단이 제한된 화학적 노화과정을 가지고 있음을 나타내었다.

오존의 생성속도에 가장 중요하게 영향을 주는 화학반응은 대부분 NO와 HO₂의 CH₃O₂와 HO₂의 화학반응이 가장 주요하였고, RO₂와 NO의 반응의 역할이 가장 작게 나타났다. 오존이 가장 높게 나타난 6월 11일을 제외하고 일반적으로 높게 나타난 날과 오존의 생성속도와는 선형관계를 나타내지 않았고 오존의 소멸속도에 영향을 받은 것으로 추정되었다.

감사의 글

관측자료를 제공해주신 한국외국어대학교 이강웅 박사님과 고려대학교 이미혜 박사님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 오인보, 김유근, 황미경 (2005) 수도권지역 오존오염 패턴과 기상학적 특성, 한국대기환경학회지, 21(3), 357-365.
- 환경부 (2002) 대기환경연보 (2001)2002: Annual Report of Ambient Air Quality in Korea, 2001.
- 환경부 (2004) 대기환경연보 (2003)2004: Annual Report of Ambient Air Quality in Korea, 2003.
- Aumont, B., F. Chervier, and S. Laval (2003) Contribution of HONO sources to the NO_x/HO_x/O₃ chemistry in the polluted boundary layer, Atmos. Environ., 37, 487-498.
- Liu, S.C., D. Kley, M. McFarland, J.D. Muhlman, and H. Levy II (1980) On the origin of tropospheric ozone,

- J. Geophys. Res., 85, 7546-7552.
- Lurmann, F.W. and A.C. Lloyd (1986) A chemical mechanism for use in long-range transport/acid deposition computer modeling, J. Geophys. Res., 91, 10905-10936.
- Sander, S.P., D.M. Golden, M.J. Kurylo, G.K. Moortgat, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, and B. Finlayson-Pitts (2002) Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies, Jet Prop. Lab. Pub. 02-25, Jet Prop. Lab., Pasadena, California.
- Shon, Z.-H. (1999) Photochemical assessment of oceanic emissions of DMS and its oxidation to SO₂ based on airborne field observations, Ph.D. dissertation, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, USA.
- Shon, Z.-H., K.-H. Kim, K. Bower, G. Lee, and J. Kim (2004) Assessment of the photochemistry of OH and NO₃ on Jeju Island during the Asian Dust-Storm Period in the Spring of 2001, Chemo., 55, 1127-1142.