◆특 강 2◆

SL2(SM) NOx와 VOC가 대기중 오존 생성과정에 미치는 영향
NOx and VOC Limitations to Ozone Formation

이재훈

광주과학기술원 환경공학과

1. 서론

오늘날 우리는 신문지상에 대기질의 오염상태와 오존(O_3)주의보 발표기사가 대서특필 되도 눈 하나 깜짝하지 않는 시대에 살고 있다. 언제부터 이렇게 되었을까? 우리 나라 대도시의 대기질을 시대적으로 생각해보면 분명하게 두 개의 시기로 구분할 수가 있다. 즉 자동차 문화가 채 발달하지 않았고 화석연료 중 석탄(연탄)이 주 에너지원이이서 아황산가스(SO_2)와 연탄재로 찌들었던 1970년대 이전과 그후 급격한 산업화와 프로판가스와 석유가 연료의 주류를 이루며 자동차 홍수시대로 접어든 후 일찍부터 발전국가들이 골치를 앓고있는 LA형 광화학 스모그와 고농도의 O_3이 대도시 뿐만 아니라 온 국토의 공기를 찌들게 하고 있다는 분명한 두 시기로 나뉜다. (그림.1)

그림 1

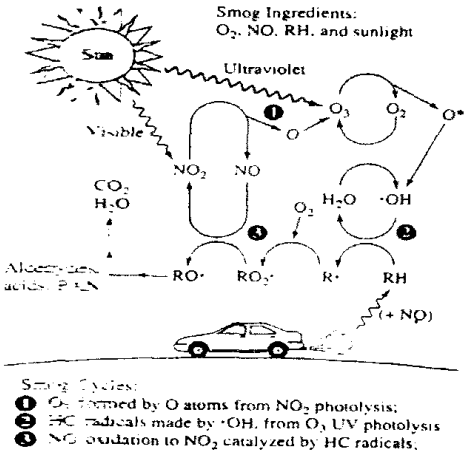

그림 2

대기 중 오존농도가 심각한 수준 이상인 것이 분명한 것은 수도권을 위시해 대도시 지역에 1995년부터 오존 경보체계 실시와 1997년 오존 예보제를 시작한 정부의 노력으로 보아 알 수 있다. 그러나 대기 중 오존생성의 종합적 이해 및 이론적 규명, 그리고 예보 및 오존생성 억제 등을 위한 국내에서의 기초 과학적 연구는 아직도 미미한 상태에 있으며 앞으로의 시급한 연구과제가 되어야 할 것 같다. 이를 위해 미국에서 현재 진행되고 있는 연구상태를 검토해 봄으로 앞으로 우리가 수행해야할 연구 과제 설정에 도움이 되었으면 한다.

J.W. Haagen-Smith에 의해 1950년대에 밝혀진 것 같이 인간 산업활동의 급격한 증가에 따른 대기중에 배출된 1차 오염물질들인 휘발성 유기화합물(VOC)과 질소산화물(NOx

- NO + NO_2)이 태양광선의 작용으로 광화학 반응을 일으켜 2차 오염물질인 오존이 생성된다.(그림.2) 미국의 환경청(US EPA)은 지난 30년 동안 천문학적인 재원과 인원과 노력을 쏟아 부으며 애를 썼지만 대기 중 오존의 농도는 점점 더 높아만 가고 있다. 그러나 오랜 연구들을 통해 오존의 생성량은 VOC나 NOx의 농도와 아주 밀접한 관계가 있을 뿐 아니라 특별히 VOC와 NOx의 농도비에 매우 민감한 것을 발견하게 된다. 그리고 일반적으로 오존농도는 VOC의 농도에 비례하지만 NOx의 경우는 VOC/NOx 농도비에 따라 NOx가 증가할 때 오존의 농도가 증가하기도 하고 감소하기도 한다. 대도시 지역의 고농도 오존 생성사건(High O_3 episode)을 연구하여 얻은 결론은 VOC방출을 규제하는 것이 가장 효과적 오존생성 억제 방법임을 말해주고 있다.(그림.3) 이를 근거로 1980년대 미국에서는 VOC의 대기방출을 규제하기로 결정하고 막대한 경비를 들여 전국의 주유소 가솔린 펌프 시스템을 개량된 것들로 바꾸며 노력했으나 오존으로 인한 공해문제를 해결하지 못하고 원점으로 돌아가 체계적인 기초연구를 다시 시작하게 되었다. 즉 오존 생성 메카니즘을 정확히 규명하기 위해 체계적인 실험과 이를 통해 얻은 결과를 근거로 대기 중 관측해야할 물질들을 정하고 또 측정장치 개발에 많은 자원을 투자했다.

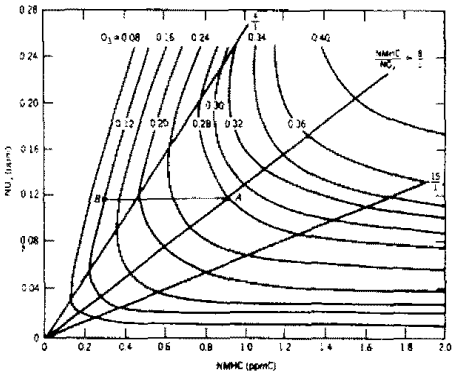

그림 3

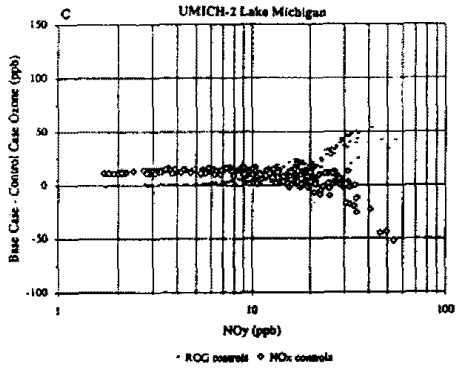

그림 4

2. 본론

실제적 대기질 관측 DB가 쌓이고 그 자료를 이용한 연구결과로 오존과 NOx의 산화물, NOz (총 반응성 질소산화물, NOy-NOx)와의 사이에 직선적인 함수관계를 발견하게 되었으며 이 함수관계(O_3(ppb) = 27+11.4 (NOy(ppb)-NOx(ppb))를 근거로 VOC와 NOx중에 어느 쪽을 규제하면 오존의 생성을 효과적으로 통제할 수 있는지 새로운 방법을 찾을 수 있게되었다. 즉 실제적 대기질 관측자료를 바탕으로 하고 주어진 NOx 농도에서 VOC 농도를 조절하며 3차 모델링을 운영하여 얻은오존생성량과 총 반응성 산화질소(NOy)와의 관계를 찾고, 두 번째로 주어진 VOC 농도에서 NOx 값을 조절했을 때 새로이 생성되는 오존과 NOy와의 관계를 비교 연구하여 대기중 오존생성을 억제할 수 있는 새로운 가능성을 발견하게 되었다. 즉 일정범위의 NOy 농도를 기준으로 하고 측정한 NOy의 농도가 그 기준치보다 높을 때는 VOC의 배출을 규제하면 더 효과적으로 오존생성을 억제시킬 수 있었고 이 기준치 보다 측정한 NOy의 농도가 낮을 때는 NOx를 규제하는 것이 더 효과적으로 오존생성을 억제하는 것으로 나타났다. 그러나 NOy를 indicator로 사용하는데 문제가 된 것은 공통적인 일반 기준치의 NOy 농도를 얻을 수 없는 것이었는데 이것은 NOy농도 측정치의

부성확성이 원인이 될 수도 있고 또 3차 모델링에 문제점이 있을 수도 있는 것이다.(그림.4) 그 후 indicator로 여러 가지 측정농도 비율이 제기되고 비교연구도 되었지만 (예 : O_3/NOz, HCHO/NOy, H_2O_2/HNO_3 등) 십 여 년이 지난 지금까지 일반성 있는 indicator를 발견하지 못하고 있다.

3.결론

위의 indicator들의 설정에 관한 몇 가지 문제점들을 토의하고 SOS(Southern Oxidant Study) 연구를 통해 최근에 제시된 indicator들을 고찰하며 대기중의 오존생성을 억제시키기 위해 우리가 할 수 있는 연구과제들을 의논하고자 한다.

Publication list

- Sillman, S, D. He, M. Pippin, P.H. Daum, J.H. Lee, L. Kleinman, and J. Weinstein-Lloyd, Model correlation for ozone, reactive nitrogen and peroxides for Nashville in comparison with measurements: Implications for O_3-NOx-hydrocarbon chemistry, J. Geophys. Res, 1998 (in press)

- Weinstein-Lloyd, J.,J.H. Lee, P.H. Daum, L.I. Kleinman, L.J. Nunnermaccker, S.R. Springston, L. Newman, Measurements of peroxides and related species in the 1995 SOS Nashville Study, J. Geophys. Res, 1998 (in press)

- Tonnesen, G.S., R.L. Dennis, An Analysis of Radical Propagation Efficiency to Derive Combinations of Long-lived Species as Indicators of Ozone Sensitivity to NOx and Hydrocarbons, J. Geophys Res., (in press)

- Chameides, W.L., R.D. Saylor, and E.B. Cowling, Ozone pollution in the rural United states and the new NAAQS, Science, **276**, 916, 1997

- Kleinman, L.I., P.H. Daum, J.H. Lee, Y.-N. Lee, L.J. Nunnermacker, S.R. Springston, L. Newman, J. Weinstein-Lloyd, and S. Sillman, Dependence of ozone production on NO and hydrocarbons in the troposphere, Geophys. Res. Lett., **24**, 2,299-2,302, 1997

- Weinstein-Lloyd, J, P.H. Daum, L.J. Nunnermacker, J.H. Lee, and L.I. Kleinman, Measurement of peroxides and related species in the 1993 North Atlantic regional Experiment, J. Geophys. Res, **101**, 29,081-29,090, 1996

- Jacob, D.J., L.W. Horowitz, J.W. Munger, B.G. Heikes, R.R. Dickerson, R.S. Artz, and W.C. Keene, Seasonal transition from NOx- to hydrocarbon-limited conditions for ozone production over the eastern Unites States in September, J. Geophys.Res, **100**, 9315-9324, 1995

- Sillman, S., The use of NOy, H_2O_2 and HNO_3 as indicators for O_3-NOx-ROG sensitivity in urban location, J. Geophys. Res., **100**, 14175-14188, 1995a

· Sillman, S., K. Al-Wail, F.J. Marsik, P. Nowatski, P.J. Sampson, M.O. Rosgers, L.J. Garland, L.J. Garland, J.E. Martinez, C. Stoneking, R.E. Imhoff, J.-H. Lee, J.B. Weinstein-Lloyd, L. Newman, and V. Aneja, Photochemistry of ozone formation in Atlanta, GA: Models and measurements, Atmos. Environ, **29**, 3055, 1995b

· Milford,J., D. Gao, S. Sillman, P. Blossey, and A. G. Russel, Total reactive nitrogen(NOy) as an indicator for the sensitivity of ozone to NOx and hydrocarbons. J. Geophys. Res., **99**, 3533-3542, 1994.

· Olszyna, K.J., E. M. Bailey, R. Simonaitis, and J.F. Meagher, O_3 and NOy relationships at a rural site, J. Geophys. Res., **99**, 14557-14563, 1994

· Kleinman,L.I., Y-N. Lee, S.R. Springston,L.J. Nunnermacker, X. Zhou, R. Brown, K. Hallock, P. Klotz, D. Leahy, J.H. Lee, and L. Newman, Ozone formation at a rural site in the southeastern United States, J. Geophys. Res, **99**, 3469-3482, 1994

· Trainer, M., D.D. Parrish, M.P. Buhr, R.B. Norton, F.C. Fehsenfeld, K.G. Anlauf, J. W. Bottenheim, Y.Z. Tang, H.A. Wiebe, J.M. Roberts, R.L. Tanner, L. Newman, V.C. Bowersox, J.M. Maugher ,K.J. Olszyna, M.O. Rodgers, T. Wang, H. Berresheim, and K. Demerjian. Correation of ozone with NOy in photochemicallly aged air, J. Geophys. Res., **98**, 2917-2926, 1993.

· Lee, J.H., I.N. Tang, and L. Newman, Measurement and speciation of gas phase peroxides in the atmosphere, J. Geophy. Res, **98**, 2911, 1993

· National Research Council, Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution, National Academy Press, Washington, D.C., 1991

· 김경렬,이강웅, 화학으로 보는 오존의 두 얼굴, 화학세계, **37권**, 6호, 1997