

2003년 여름동안 서울지역에서의 오존의 광화학적 특성에 대한 사례 연구

손 장 호
동의대학교 환경공학과
(2005년 4월 9일 접수; 2005년 7월 25일 채택)

Case study of ozone photochemistry in the Seoul metropolitan area during the summer 2003

Zang-Ho Shon

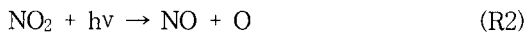
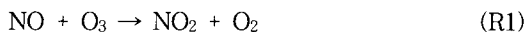
Department of Environmental Engineering, Dongeui University, Busan 614-714, Korea
(Manuscript received 9 April, 2005; accepted 25 July, 2005)

This study examines the local ozone photochemistry in the urban air. The photochemical formation and destruction of ozone was modeled using a photochemical box model. For the model prediction of ozone budget, measurements were carried out from an urban monitoring station in Seoul (37.6°N, 127°E), Korea for intensive sampling time period (Jun. 1~15, 2003). Photochemical process is likely to play significant role in higher ozone concentrations during the sampling period. The results of model simulation indicated that photochemical ozone production pathway was the reaction of NO with HO₂ while ozone destruction was mainly controlled by a photochemical destruction pathway, a reaction of H₂O with O(¹D). The contribution of NMHCs to formation and destruction of ozone in the urban was significant. This was entirely different from remote marine environment. The rates of net photochemical ozone production ranged from 0.1 to 1.3 ppbv h⁻¹ during the study period.

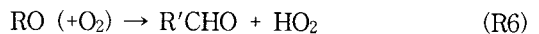
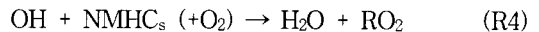
Key Words : Photostationary state, PCBM, Ozone production, HO_x, Seoul

1. 서 론

일반적으로 청정대기인 해양대기의 경계층에서 오존은 수산화물(hydrogen oxide, HO_x=OH+HO₂)과 질소산화물(NO_x=NO+NO₂)의 화학반응, 해수면으로의 침적, 경계층과 경계층 외부 사이의 공기 연직혼합에 의해 조절된다¹⁾. 오염지역인 육지로 옮겨오면, 대도시의 지표 부근에서 오존은 자동차, 사업장, 가정 등에서 배출되는 질소산화물과 휘발성 유기화합물(VOC_s)의 광화학반응에 의하여 크게 지배를 받게 된다. 오존의 생성과정을 화학 반응식으로 표현하면 다음과 같으며,



R1-R3 화학반응 경로만으로는 오존농도는 증가하지 않고 일정 농도로 유지된다(null cycle). 그러나 VOC_s(또는 비메탄계 탄화수소(NMHC_s))가 대기 중에 상당량 존재할 경우, 다음과 같이 표현할 수 있다.



즉, HO₂와 RO₂ 라디칼에 의해 비교적 빠른 반응속도(한 시간 이내)로 NO가 NO₂로 화학적 전환이 일어난다(R5와 R7 참조). RO₂는 CH₃O₂를 포함한 alkoxy radical(R=CH₃, C₂H₅, etc.)를 나타낸다. 이 경우, NO는 O₃과 반응(즉, 오존의 소모반응)에 참여하지 않고, NO₂로 화학적 변환이 되고, 이에 따라

Corresponding Author : Zang-Ho Shon, Department of Environmental Engineering, Dongeui University, Busan 614-714, Korea
Phone: +82-51-890-2076
E-mail: zangho@deu.ac.kr

대기 중의 오존 농도는 증가된다. HO_x는 오존의 형성에 있어서 주요한 역할을 하는 화학 반응성이 매우 강한 산화제이다(R7). 오존의 광화학적 형성에 있어서 VOCs와 NO_x의 상대적 작용은 OH와의 반응에 대한 경쟁의 관점에서 이해할 수 있다. NO_x가 고농도일 경우 NO₂에 의한 OH의 적정(즉, HNO₃ 생성) 및 화학반응 R5, NO와 RO₂의 반응(R7 반응 대신에)으로 인하여 OH 및 RO₂의 농도는 상대적으로 감소할 것이다. 반면 NO_x가 저농도일 경우 페록시(peroxy) 라디칼의 주요도가 강화된다. 따라서 본 연구는 이러한 광화학적 측면에 초점을 두고 진행되었다.

본 논문에서는, 서울의 한 지역에서 측정된 광화학 변수들을 이용하여 오존의 광화학적 생성과 소멸에 대해 기술하고자 한다. 오존의 관측치와 광정류 상태의 오존 추정치와의 비교를 통하여 대기의 광화학적 상태를 평가하고자 한다. 그리고 광화학상자 모델을 이용하여 오존 생성속도, 소멸속도 및 순 오존 증가량을 추정하고자 한다. 특히, 본 논문에서 다루고자 하는 내용은 관측 오존농도의 3차원의 묘사(장거리 수송 및 혼합도의 변화 등 기타 요인에 영향을 받는)가 아닌, 오존의 광화학적 특성만을 평가하고자 한다.

2. 연구 방법

본 연구에서 수행되는 모델 계산을 위해 주요 환경 관측자료(미량가스(O₃, NO_x, CO, CH₄, NMHC_s 등)와 기상자료)를 이용하였다. 현장 관측은 2003년 서울 방이동 지역에서 6월 1일부터 6월 15일까지(15일)의 관측기간 동안 주요 화학종 측정으로 이루어졌다. O₃의 측정 방법은 오존이 254 nm 파장의 자외선을 선택적으로 흡수하는 원리인 UV absorption method를 이용하여 오존의 농도를 정량화하였다. NO_x의 농도는 Mo 재질의 표면 전환기(surface converter)를 이용하여 NO₂를 NO로 전환시켜 NO와 O₃의 반응에서 발생하는 형광(fluorescence)의 세기로서 NO_x의 농도를 측정하는 화학발광법(cemiluminescence)을 이용하여 측정하였다. CO의 측정은 비분산적외선 분광법(GFC-NDIR)을 사용하여 측정되었고, 메탄은 불꽃 이온 검출기(flame ionization detector)를 사용하여 농도를 측정하였다.

한편, 대류권에서 오존의 광화학적 생성과 소멸은 일반적으로 홀산소족(odd oxygen family, O_x = O₃ + O(³P) + O(¹D) + NO₂ + 2NO₃ + 3N₂O₅ + HO₂NO₂)의 생성과 소멸로 정의할 수 있다. 따라서 O_x족에서 이들 구성원 화학종의 생성과 소멸은 결과적으로 O₃의 생성과 소멸을 초래한다. 오존의 광화학적 생성 속도에 영향을 미치는 반응은 R5와 R7이다. 그리고

오존의 광화학적 소멸속도에 영향을 미치는 세 가지 반응은 대기 중의 수증기(H₂O)와 O(¹D) 반응, OH와 O₃ 반응, HO₂와 O₃의 반응이다. 최종적으로, 오존의 광화학적 생성속도(F(O₃))와 소멸속도(D(O₃))는 아래의 식에 의해 구해진다.

$$F(O_3) = [NO] \{ k_7 [HO_2] + k_{NO-CH_3O_2} [CH_3O_2] + k_5 [RO_2] \} \quad (1)$$

$$D(O_3) = k_{O^1D-H_2O} [O(^1D)] [H_2O] + O_3 \{ k_{OH-O_3} [OH] + k_{HO_2-O_3} [HO_2] \} \quad (2)$$

위 식(1)과 식(2)에서 주요 필수 변수인 반응성이 뛰어난 OH, HO₂, CH₃O₂, RO₂, 들뜬 상태의 산소원자, O(¹D) 라디칼의 농도를 추정하기 위하여 광화학상자모델(mass balance photochemical box model, MBPBM)을 사용하였다. 광화학 상자모델에 있어서, 오존 형성에 주요역할을 하는 반응성이 아주 강한 주요 라디칼(OH, HO₂, CH₃O₂ 등)들의 농도는 광정류 상태(photostationary state, PSS)의 가정 하에서 모델을 이용하여 계산하였다. 모델에서 각각의 화학종의 반응속도식은 Gauss-Seidel의 반복법을 사용해서 화학종의 농도를 구한다⁴⁾. 기체상 반응에 대한 반응상수와 광화학반응의 흡수 단면적은 JPL Publication 02-15⁵⁾으로부터 얻었다. 광해리 상수 계산(J 값)에 계산에 필요한, actinic flux는 복사전달(four-stream (4 Gaussian angular quadrature points) discrete ordinates (DISORT) radiative transfer) 모델을 이용하여 계산하였다. 특히, Eppley UV 측정기를 이용한 J_{NO2} 측정값은 기타 광해리 상수에 대한 보정(서울에서 측정된 일사량 반영)에 사용되었다⁶⁾. 광화학상자모델에서 actinic flux량은 태양 고도각, 고도, 오존 칼럼 농도를 이용하여 변수화하였다⁷⁾. 오존 칼럼 농도는 TOMS(total ozone mapping spectrometer) 위성 자료를 사용하였다.

전체 HO_x/NO_x/CH₄/NMHC_s 시스템의 광화학 상자 모델은 오존의 광화학적 생성 및 소멸을 계산하기 위해 필요한 라디칼 농도를 추정하는데 필수적인 10분 평균시간의 관측 자료인 O₃, NO, NO₂, CH₄, NMHC_s, CO, SO₂ 등의 화학자료와 온도, 상대습도, UV 등의 기상자료를 입력 자료로 사용하였다. 광화학상자 모델에서 사용된 화학반응은 Shon et al. (2004)²⁾의 Table 2에 나타나있어, 여기에서는 표를 생략하였다. 이 모델은 57 HO_x-N_xO_y-CH₄ 광화학적 반응과 146 NMHC_s 반응, 7개의 비균질반응들을 포함한다. 수많은 NMHC_s 화학반응을 고려함에 있어서, 비슷한 화학 반응경로를 가지는 화학종들을 그룹화하여 사용하였다³⁾. 광화학 상자 모델에 대한

자세한 내용은 Shon et al.(2004)²⁾에 나타나있다. 한편, 관측 기간 중 강우가 발생한 기간(6월 11일 17시~6월 12일 14시, 6월 15일 03~16시)의 자료는 본 연구에서 제외되었다.

3. 결과 및 토론

3.1. 주요 화학종 관측 자료들의 농도 분포

Fig. 1과 Table 1에 주요관측 자료들의 농도 분포 및 평균값을 나타내었다. 관측기간 동안의 기상적 관점에서 살펴보면 6월 초경(6월 1~9일)에 비교적 맑은 날씨를 보였고(Fig. 1. UV 복사량 자료 참조), 예외적으로 6월 5일은 비교적 UV 복사량이 낮은

조건을 보였다. 그리고 6월 중순경(6월 10~15일)에는 대부분의 날이 구름이 많이 존재하거나 강수를 보인 날이 많았다. 15일간의 관측기간 동안, 오존의 생성과 밀접한 연관이 있는 NO의 하루 동안의 중앙값은 2~23 ppbv(일 평균값 4~40 ppbv) 범위를 나타내었다. 6월 초순경 NO의 농도는 중순경의 NO 농도보다 약간 높은 경향을 보였다. 오존의 농도 중앙값은 4~52 ppbv(일 평균값 5~48 ppbv)범위를 보였다. CO의 농도는 411~828 ppbv(일 평균값 375~820 ppbv)의 범위를 보였다. NO와 O₃ 농도분포는 밀접한 상관관계를 나타내지 않았다(관측기간 동안의 오존과 NO의 상관계수, -0.3). 즉, 고농도의

Table 1. Statistical summary of observations of NO, NO_x, O₃, CO, and NMHCs (in ppbv) at Seoul during the summer 2003

Date (June)	NO		NO _x		O ₃		CO		NMHCs	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1	12±17	2	58±30	55	30±11	33	499±148	502	340±130	300
2	21±26	4	73±37	78	33±26	36	410±183	414	340±100	350
3	30±32	18	95±48	96	26±21	17	472±325	434	420±160	450
4	21±25	7	105±32	96	28±26	19	445±143	411	450±150	440
5	40±35	23	103±58	113	21±13	22	549±198	597	470±100	490
6	15±11	9	59±18	57	31±22	34	375±193	425	460±170	550
7	23±24	13	68±36	70	48±28	49	433±308	471	290±30	290
8	7±11	2	36±25	26	46±16	52	435±278	420	N/A	
9	5±3	4	45±12	47	22±11	23	576±154	562	170±30	160
10	4±3	3	27±11	26	15±7	16	481±96	466	350±90	360
13	5±10	2	38±19	33	19±11	17	645±101	620	290±50	290
14	5±7	2	36±12	35	5±4	4	820±106	828	250±50	240

A: average±standard deviation

B: median

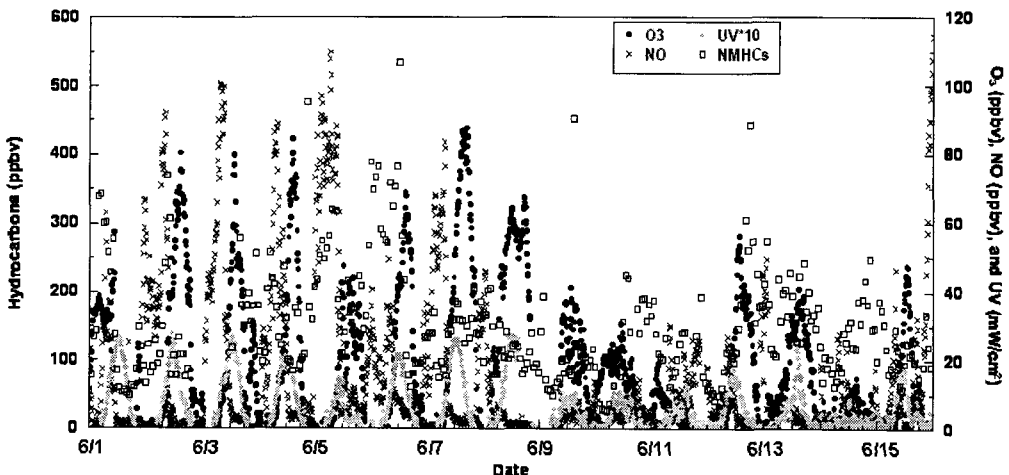


Fig. 1. Time series of trace gases (O₃, NO, and NMHCs) and UV radiation during the study period in 2003 (Jun 1~15, 2003) at Seoul.

NO가 발생한 날에 비교적 높은 농도의 오존이 발생하지는 않았다. 그러나 NO의 농도가 낮은 날에는 고농도의 CO분포를 보여 반비례 관계를 나타냈다(관측기간 동안의 오존과 CO의 상관계수, -0.56). NMHCs 농도는 160~550 ppbv의 농도를 보였다.

한편, 풍향과 오존의 전구물질 NO_x 농도와와 상관관계를 살펴보면, NO_x의 농도는 풍향이 남동쪽(120~180°)일 경우 높게, 남서쪽(180~270°)일 경우 낮게 나타났다. 세 방향의 바람 섹터(0~120, 120~240, 240~360)로 NO와 NO₂/NO 비의 분포를 살펴보면, NO 농도가 감소함에 따라 NO₂/NO의 비는 증가를 보였다. 그리고 NO의 농도가 낮은 경우에 NO₂/NO비의 분산도가 증가하였다. 일반적으로, NO 측정에서 있어서 불확실도는 검출한계에 가까울수록 높아지기 때문에, 낮은 NO 농도범위에서 분산도가 높다. 풍향에 대해 NO 농도와 NO₂/NO의 비는 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

오존의 농도분포 관점에서 살펴보면, 관측기간 중 6월 7일과 8일에 비교적 다른 관측기간 동안보다는 높은 오존 농도를 보였다. 예를 들면 6월 7일 오존의 농도는 6월 3~5일의 오존 농도보다 약 2배 높은 값을 나타내었다(t test, p-value = 1.7×10^{-6} (6월 7일과 6월 3일의 비교); p-value = 9.8×10^{-6} (6월 7일과 6월 4일의 비교); p-value = 2.5×10^{-11} (6월 7일과 6월 5일의 비교)). 6월 5일의 낮은 오존 농도는 낮은 UV 복사량에 영향을 받는 것으로 판단된다. 즉 낮은 UV 복사량에 의한 오존의 광화학 생성 메카니즘이 다른 날보다 활발하지 못하게 된다. 그리고 6월 7일과 8일의 오존 농도는 비슷한 수준을 보였고(t test, p-value = 0.73), 각각 48±28 ppbv(중앙값 49)와 46±16 ppbv(중앙값 52)를 나타내었다.

오존의 농도를 공기기원과 관련해서 살펴보았다. Fig. 2에 나타난 역유적선 모델(NOAA HYSPLIT 모델)에 의하면 상대적으로 높은 농도가 나타난 날의(6월 7일과 8일) 공기 기단의 이동 경로를 살펴보면 대기 경계층에서는 해양기원의 공기 기단임을 나타내었고 하부 대류권에서는 중국 북동부 지역에서의 공기 기단으로 추정된다. 그러나 오존의 전구물질인 NO_x와 NMHCs의 농도는 다른 관측 일에 비해 높은 농도를 나타내지 않았다. 이러한 현상은 대기 경계층의 공기 기단이 해양에서 기원하였음을 뒷받침한다고 할 수 있겠다. 한편, 상대적으로 낮은 농도의 오존(17~22 ppbv)은 6월 3~5일 동안에 관측되었는데, 이 기간 동안에는 대기경계층 및 하부 대류권에서도 공기 기단은 산업화가 활발하지 못한 러시아 지역으로부터 중국의 북동부 지역을 거쳐 이동하였다. 일산화탄소와 비메탄계 탄화수소의 농

도는 비교적 낮은 편이었다. 그러나 NO_x 농도는 상당히 높게 나타났다(95~105 ppbv). 6월 13일과 14일에도 다른 날과 비교 시 낮은 농도의 오존(4~17 ppbv)이 관측되었는데, 이 기간 동안의 유적선 경로는 6월 3~5일의 공기기단 경로와 비교 시 아주 상이하게 나타났다. 즉 6월 13일에는 대기 경계층에서는 공기 기단이 동해안 및 한반도를 거쳐서 서해안에서 유입되는 경로를 보였고 하부 대류권에서는 중국 본토를 거쳐 서해안으로 유입되었다. 6월 14일에는 대기 경계층에서는 중국의 최대 공업도시 중의 하나인 칭다오(청도)에서 출발하여 서해안을 거쳐 유입되었고, 하부 대류권에서는 중국 본토에서 유입되었다. 이 기간 동안 대기오염물질의 인위적 발생원이 강하게 나타남을 보이는 대표적 미량기체인 CO의 농도(620~830 ppbv)가 비교적 높게 나타났다. 한편, 오존의 농도와 관련된 광화학적 변수 분석은 3.3 절에 설명하였다.

사례 연구로서(구름이 많거나 강수를 보인 날(6월 10~15일)을 제외한) Fig. 3에 비교적 오존 농도가 상대적으로 높은 날(6월 7~8)과 낮은 날(6월 5일)에 대한 오존과 전구물질 및 오존의 생성에 기여하는 주요 라디칼의 일변화를 나타내었다. 오존의 일변화와 주요 페록시 라디칼(HO₂, CH₃O₂, RO₂)의 일변화는 매우 유사한 경향을 보였다. 페록시 라디칼 농도 분포에 있어서 RO₂ 농도가 최대를 보였고 HO₂, CH₃O₂의 순으로 낮아졌다. 6월 5일의 경우 페록시 라디칼의 일변화는 오존의 일변화와 일치된 경향을 보였다. 그리고 오존의 농도가 상대적으로 낮은 날인 6월 5일은 페록시 라디칼의 농도는 오존의 농도가 상대적으로 높은 날인 6월 7~8일의 페록시 라디칼 농도보다 각각 9배, 14배 정도 낮은 수치를 보였다(Fig. 3에서 페록시 라디칼 농도 단위 주의 요망). 그러므로 6월 5일 상대적으로 낮은 오존의 농도는 낮은 페록시 라디칼 농도의 영향을 받은 것으로 추정된다. 그리고 페록시 라디칼의 농도 일변화와 마찬가지로 NO₂/NO의 비 일변화도 대체적으로 오존 농도의 일변화와 유사한 경향을 보였다. 한편, 주간 NO₂의 농도는 NO의 농도보다 높게 나타났다(최대 약 20배 정도). 오존의 생성이 활성화되는 오후 시간 동안의 NO₂/NO의 비를 살펴보면 오존의 농도가 상대적으로 낮은 6월 5일의 NO₂/NO의 비는 6월 7~8일의 NO₂/NO의 비보다 아주 낮은 것을 볼 수 있다. 그러므로 오존의 농도 변화는 페록시 라디칼 농도와 NO₂/NO의 비와 밀접한 관련성이 있다는 것이 추정된다. 이에 이들 변수에 대한 상관성을 알아보기 위해 NO-NO₂-O₃의 광정류 상태를 평가하였다.

2003년 여름 동안 서울 지역에서의 오존의 광화학적 특성에 대한 사례 연구

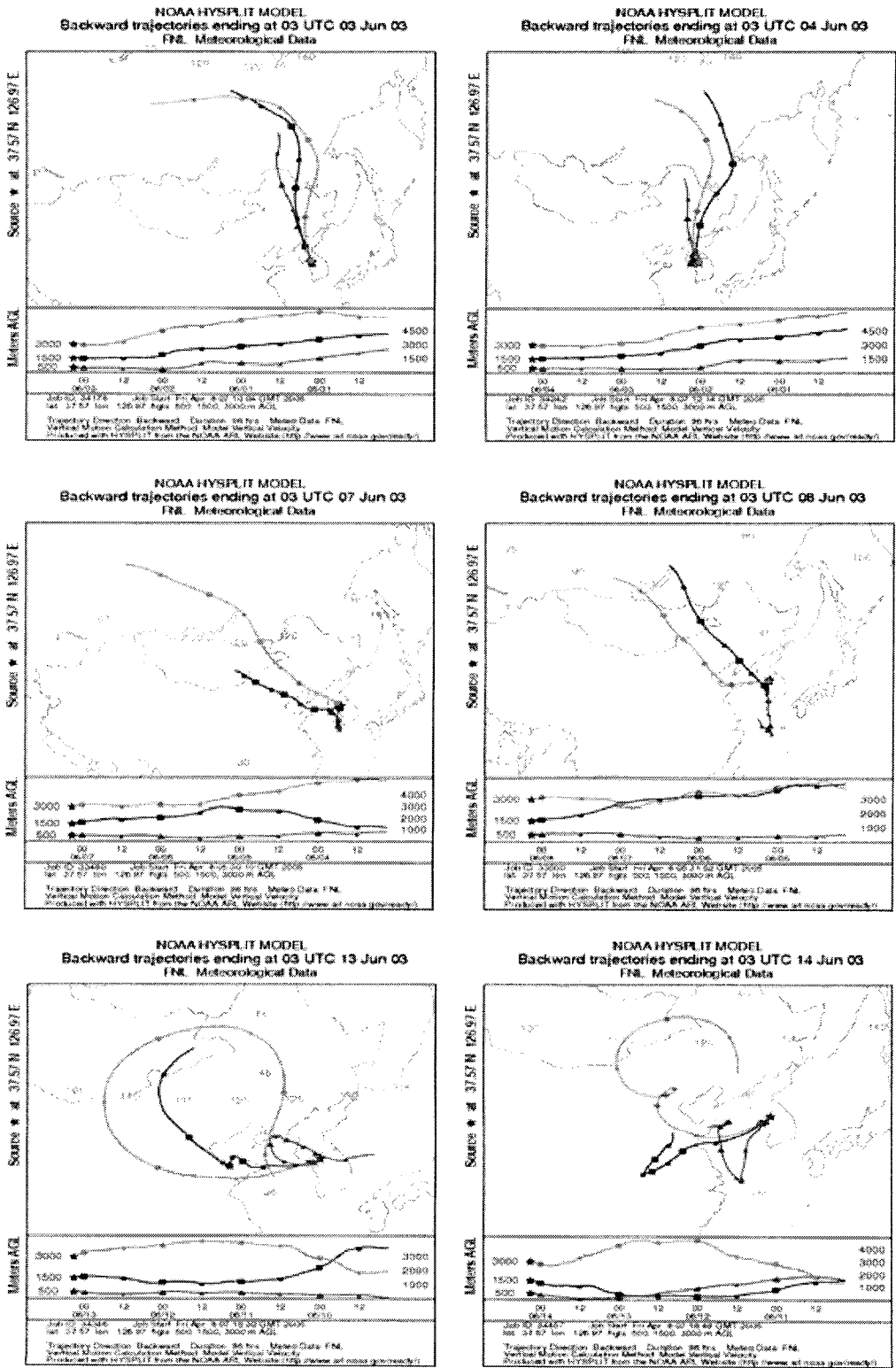


Fig. 2. Four-day air mass backward trajectory analysis during sampling periods (Jun. 3~4, Jun. 7~8, and Jun 13~14).

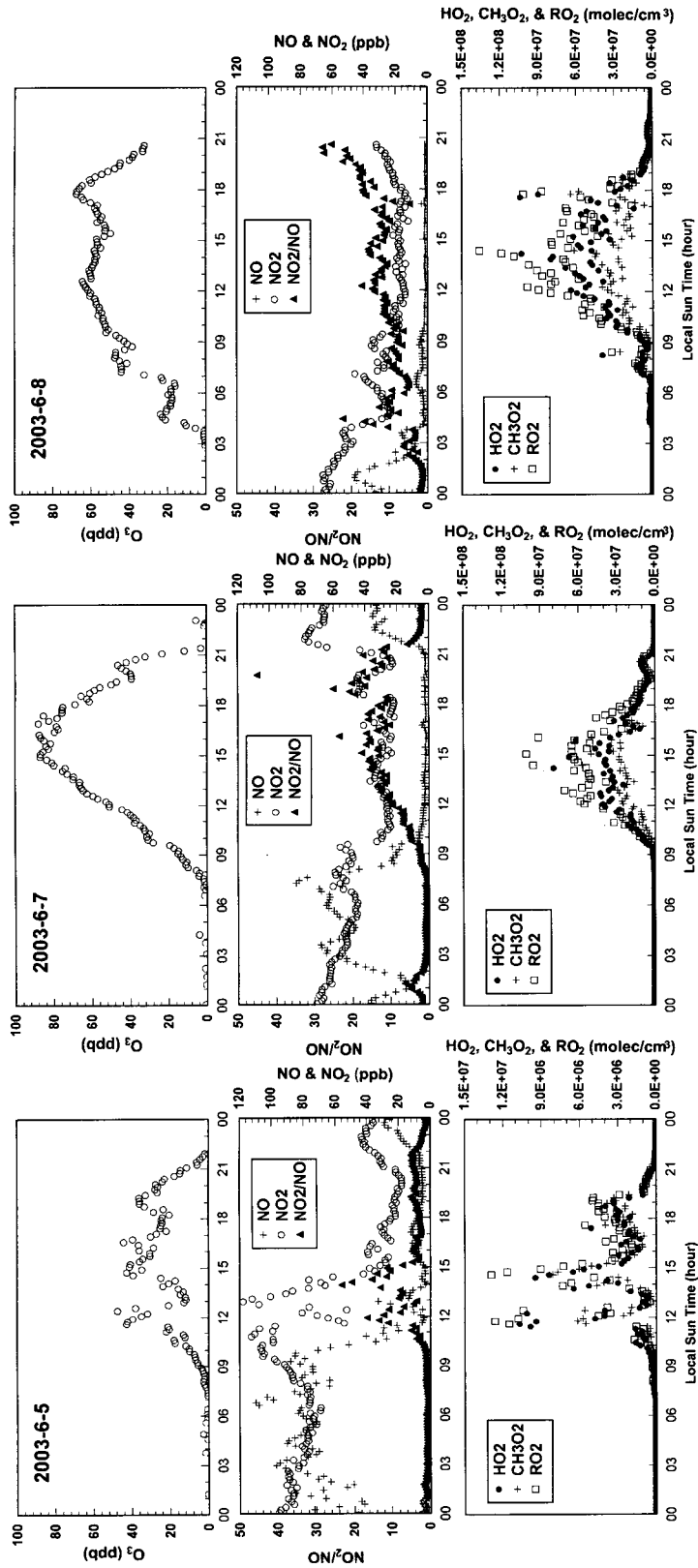


Fig. 3. Diurnal variation of trace gases (O_3 , NO, and NO_2), the ratio of NO_2/NO , and peroxy radicals (HO_2 , CH_3O_2 , and RO_2) during Jun 5 and 7 ~8, 2003 at Seoul.

3.2. NO-NO₂-O₃ 광정류 상태 평가

대류권에서 NO는 오존과 반응하여 NO₂로 변환되고 또한 NO₂는 낮 동안 광해리에 의하여 빠르게 NO로 되돌아간다. 이 두 과정은 약 100초 정도의 시간 규모의 평형상태를 이룬다. 이 과정은 광정류 상태로 알려져 있다. 광정류 상태의 오존농도 식은 아래와 같이 표현된다.

$$[O_3]_{PSS} = \frac{J_{NO_2}[NO_2]}{k_1[NO]} \quad (3)$$

그리고 광정류 상태 변수 (Φ)는 다음 식으로 표현할 수 있다.

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

식(3)과 (4)에서 J_{NO₂}는 NO₂의 광해리 상수, k₁는 NO와 O₃ 반응의 반응상수를 나타낸다. NO를 NO₂로 변환시키는 다른 화학반응과 이들 두 화합물의 지역 배출량이 없다면 Φ 의 값은 1이 될 것이다. 특히 peroxy radical은 추가적으로 NO를 NO₂로 변환 시킴으로써 화학반응 (5)와 (7)에 의해 대기 중 오존의 농도를 PSS 농도 이상으로 증가시켜준다. 일반적으로, 고농도의 NO_x 조건하에서는, 1) 효율적 NO₂와 OH의 화학반응(HNO₃ 생성을 초래하는)에 의해 RO₂의 전구물질인 OH의 효율적인 제거와 2) NO와의 반응에 의해서 RO₂ 소멸의 증가가 이루어지기 때문에 고농도의 peroxy radical이 존재할 수 없다. 그러나 저농도의 NO_x 조건하에서는 peroxy radical의 주요성이 부각된다. 즉 PSS에 변화를 야기한다. 이러한 경우에 Φ 의 값은 1 이상이 된다(이러한 것은 교외지역에서 종종 발견된다). 그러나 NO, NO₂, J_{NO₂}, O₃ 및 peroxy radical 측정이 이루어진 현장관측 연구에서, 측정된 peroxy radical의 농도는 PSS로부터 벗어난 Φ 값을 설명하기에는 여전히 낮은 농도를 보였다. 일부에서는 NO를 NO₂로 변환시켜주는 추가적인 산화제의 존재를 의심하고 있는 실정이다. Peroxy radical의 NO를 NO₂로 변환시키는 기여도를 고려하면, 이에 상응하는 PSS도 아래와 같이 확장이 가능하다.

$$\Phi_{EXT} = \frac{J_{NO_2}[NO_2]}{k_1[NO][O_3] + \{k_7[HO_2] + k_{NO-CR_2O_2}[CH_3O_2] + k_5[RO_2]\}[NO]} \quad (5)$$

본 연구에서는 peroxy radical의 측정이 이루어지지 않은 단계이므로 모델의 의해 계산된 RO₂ 추정치가 이용되었다. 집중 관측기간 동안의 광정류 상태 변수 Φ_{EXT} 값의 변화량을 Table 2에 나타내었다. 이들의 값은 주간 동안의 중앙값을 나타낸다. 6월 9일에 최소값 0.79를 보였고, 6월 14일 최대값 2.42를 나타내었다. 오존의 농도가 상대적으로 낮은 날인 6월 5일의 Φ_{EXT} 값은 0.84를 나타내었고 오존의 농도가 상대적으로 높은 6월 7~8일의 경우 이 수치는 각각 1.3과 1.7을 나타내었다. 6월 5일의 경우는 1보다 낮은 수치를 보였고, 6월 7~8일은 1보다 높은 수치 즉 광정류 상태에서 벗어나는 정도도 큰 상태를 보였다. 따라서 오존 농도가 높게 나타나는 날은 광화학적 인자 이외에도 기타 다른 인자들에 의한 영향도 있는 것으로 추정된다. 관측 오존농도와 광정류 상태 오존농도(NO_x와 RO₂가 광정류 상태라는 가정 하에)와의 비교를 Fig. 4에 나타내었다(지면 제약에 의해 Fig. 4에는 4일 동안, 즉 6월 4일, 6일, 10일, 13일의 비교 그림을 나타냄). 대부분, 관측된 오존의 농도가 확장 PSS(extended PSS, [O₃]_{EXT-PSS}, 아래 식 참조) 농도보다 낮게 나타났다.

$$[O_3]_{EXT-PSS} = \frac{J_{NO_2}[NO_2] - \{k_7[HO_2] + k_{NO-CR_2O_2}[CH_3O_2] + k_5[RO_2]\}[NO]}{k_1[NO]} \quad (6)$$

한편 6월 6일, 10일에 관측농도와 확장 PSS 오존 농도가 상당한 근접성을 보였다. 즉 위 언급된 날은 광정류 상태에 도달하였다고 볼 수 있다. 그러나 이 두 관측일의 경우, 상당히 구름이 많은 날씨를 보였고 일사량 또한 다른 날에 비해 낮은 값을 나타내었다. 그리고 이미 앞 절에서 언급된 것처럼 오존의 농도 또한 다른 날에 비해 낮게 나타났다(6일 34 ppbv, 10일 16 ppbv). 따라서 비록 일사량이 강하지 않을지라도 경우에 따라서는 광화학적 작용이 오존의 농도 결정에 주요하게 작용할 수 있다는 것을 간접적으로 증명한다. 그러나 일부의 경우, 오후 시간 동안에 관측 오존농도와 확장 PSS 오존 농도 사이가 차이가 큰 경우가 6월 2~4, 7~8일에 관측되었다. PSS로부터의 이탈 정도에 영향을 미치는 인자로는 측정 지역 근처에서의 지역적 NO₂ 생성원의 존재, 지역적 NO 또는 O₃의 소멸, 비 정류상태 조건, 또는 측정의 오차, 수평적 이류 등의 이유를 들 수 있을 것이다. 한편, 풍향에 대한 Φ_{EXT} 의 분포의

Table 2. The summary of photostationary state parameter (Φ_{EXT})

Date (June)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	13	14
Φ_{EXT}	1.01	1.61	1.6	1.53	0.84	1.12	1.3	1.74	0.79	0.97	1.64	2.42

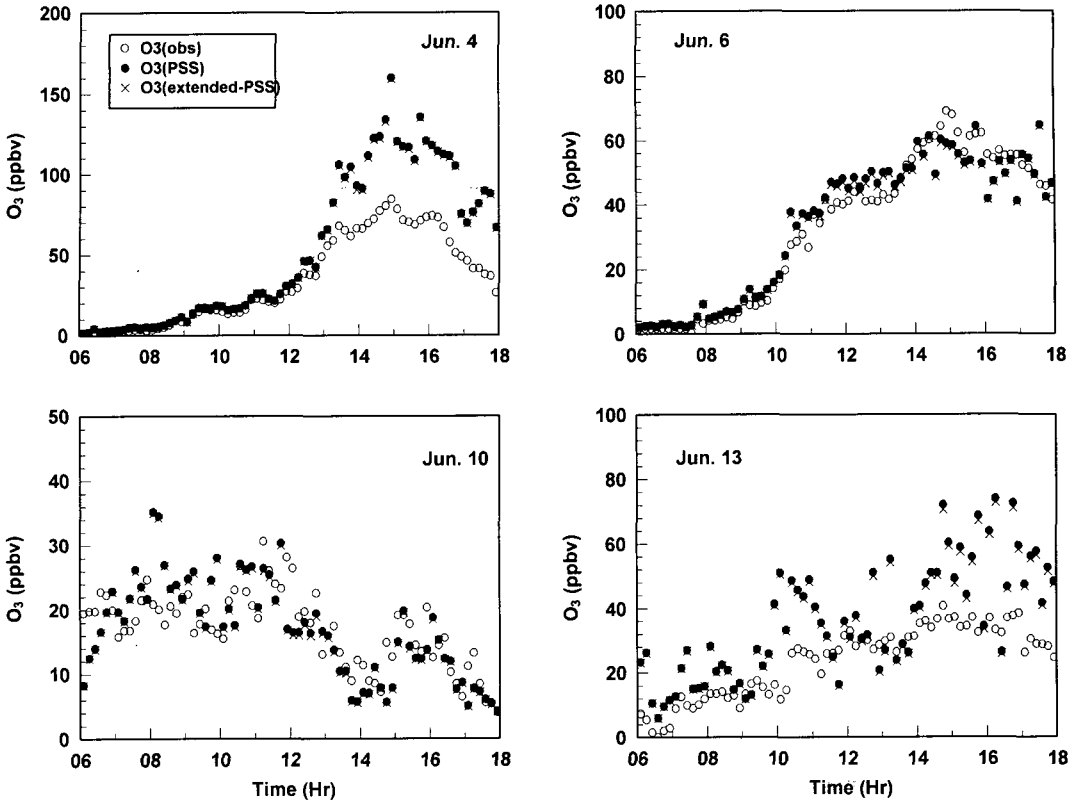


Fig. 4. Comparison of the observed O₃ concentrations with those calculated from the PSS. Detailed descriptions of [O₃]_{PSS} and [O₃]_{EXT-PSS} are given in text.

경우, 세 번의 피크를 제외하면 대부분의 높은 값은 남서쪽에서 보였다. 그리고 Φ_{EXT} 의 분포가 1에 근접하는 바람 벡터는 남동쪽에서 나타났다.

3.3. 오존 생성에 영향을 미치는 변수들의 특징

관측기간 동안의 오존 생성을 평가함에 있어 중요한 변수들의 특징을 Table 3에 나타내었다. 두 번째 줄에 표시한 임계 NO(critical NO)는 식2와 식3이 균형을 이루는 NO의 농도를 나타낸다. 따라서 임계 NO 농도는 P(O₃)의 부호가 변하는 농도이다. 즉 생성속도와 소멸속도가 같을 때의 NO의 농도를 나타낸다. 임계 NO값은 모든 모델 입력 자료의 중앙값을 기초로 계산하였다. NO 관측값과 비교하면, 임계 NO 농도는 수십 배 이상 높은 것을 알 수 있다. 즉, 오존의 생성속도가 소멸속도보다 크다는 것을 의미한다. 임계 NO값과 오존과는 뚜렷한 상관관계가 보이지는 않았다. NO_x의 대기 중 체류시간(life-time)은 짧게는 4.3일에서 길게는 49일 정도를 나타내었다. 6월 7일과 8일에 경우에 해당되는 높은 오존 농도를 보인 날에 NO_x의 대기 중 체류시간이 상대적으로 매우 짧아지는 추세를 보였다(4.3~5.7일).

반대로 대기 중 NO_x의 체류시간이 길어지면 오존의 농도는 낮게 나타났다. 6월 5일의 경우 NO_x의 대기 중 체류시간은 약 21일을 보였다. 즉 NO_x의 체류시간이 짧은 경우에 매우 빠르게 광화학적으로 오존이 생성되었음을 간접적으로 나타낸다. 한편, 산화된 NO_x 분자당 광화학적으로 생성된 오존의 분자수는 8~26 정도의 분포를 나타내었다. 이 개념은 오존 생성효율이란 개념으로 Liu et al.(1980)⁸⁾에 의해 최초로 언급되었다. 준정상 상태(pseudo-steady state)라는 가정 하에, NO_x-O₃ Chain-length(CL, 화학반응의 초기 단계와 종결단계 사이에서 존재하는 평균적으로 연속되는 화학반응 단계 수, 아래 식) 식으로 표현할 수 있다.

$$CL = \frac{\{k_7[HO_2] + k_{NO-CH_3O_2}[CH_3O_2] + k_5[RO_2]\}[NO]}{\{k_{OH-NO_2}[OH][NO_2]\}} \quad (7)$$

분자 항은 오존 생성속도 항을 나타내고, 분모 항은 낮 동안의 NO₂와 OH와의 반응으로서, NO_x의 소멸 항을 나타낸다. 본 연구에서 NO_x(ppbv)의 증가

Table 3. Assessment of critical parameters in the formation of ozone

Date (June)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	13	14
^a NO (ppbv)	2	4	18	7	23	9	13	2	4	3	2	2
^b Critical NO (pptv)	36	9	21	18	15	25	34	20	22	8	5	2
^c NO _x (ppbv)	55	78	96	96	113	57	70	26	47	26	33	35
^d Critical NO _x (ppbv)	1.1	0.3	0.6	1.1	1.0	0.8	0.8	0.5	0.5	0.4	0.4	0.1
^e NO _x Lifetime (days)	6.7	12.3	12.1	12.4	20.8	10.5	5.7	4.3	21.9	20.1	13.2	49.1
^f NO _x -O ₃ Chain Length	13.2	13.3	8.7	8.1	14.6	21.5	17.1	21.7	13.4	25.8	17.4	12.0
^g P (ppbv-O ₃ /ppbv-NO _x -day)	2.0	1.3	0.62	0.64	0.53	1.0	3.24	5.61	0.72	1.18	1.61	0.27

- a: median-measured NO level
- b: NO level at which photochemical production and destruction of O₃ in balance
- c: 24-hour average NO_x level
- d: NO_x level at which photochemical production and destruction of O₃ in balance
- e: loss of NO₂ through the reaction with OH
- 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)

량에 대한 오존 생성속도(ppbv day⁻¹), P의 변화량은 0.3~6 ppbv-O₃/ppbv-NO_x-day의 범위를 보였다. 다른 날보다 비교적 높은 오존을 보인 6월 7일과 8일에 높은 P의 값을 보여 일치된 결과를 나타내었다. 또한 비교적 낮은 오존 농도를 보인 6월 3일과 4일에는 아주 낮은 P 값을 보였다. 따라서 상대적으로 높은 농도의 오존이 발생한 날인 8일(52 ppbv)에 NO_x-O₃ CL 값(약 22)과 P 값(5.6)이 최대를 보여 일관된 현상을 나타내었다. 이 날은 또한 오존 관측농도와 확장 광정류 상태 오존 농도와 큰 차이를 보인 날이기도 하다. 광화학적인 효과 이외에도 기상효과 및 다른 인자에 의해 상대적으로 높은 농도의 오존 현상을 보인 것으로 추정된다. 6월 5일의 경우 CL의 값과 P 값은 각각 15와 0.53을 보였다. 그러나 CL 값은 최소 값을 나타내지는 않았지만, P 값은 최소값을 보여 광화학적 생성이 활발하

지 못함을 시사하여 낮은 오존 농도와 일관된 현상을 보였다. 도시에서의 NO_x-O₃ CL는 상대적으로 오염이 덜한 지역인 해양 대기에서보다 상당히 낮은 수치를 보였다. Davis et al.(1996)⁹⁾에 의하면, 태평양의 북서지역에서의 해양대기에서 CL은 본 연구에서의 수치보다 높은 값인 73~246 범위를 나타내었다. 즉 다시 말하면, 고농도의 NO₂와 저농도의 페록시 라디칼에 때문에 산화된 NO_x 분자당 생성된 O₃의 분자수는 해양대기가 훨씬 많은 것으로 추정된다.

3.4. 오존의 광화학적 수치

15일 기간 동안의 오존의 광화학적 생성속도(F(O₃)), 소멸속도(D(O₃)) 및 오존 경향(P(O₃)=F(O₃)-D(O₃))을 Table 4에 요약하였다. P(O₃)은 1~9.1×10⁶ molecule cm⁻³ s⁻¹의 범위를 보였고, F(O₃)는 1.0~9.1×10⁶ molecule cm⁻³ s⁻¹의 범위, D(O₃)은 0.1~7.3×10⁴ molecule cm⁻³ s⁻¹의 범위를 보였다. 최대 오존 농도

Table 4. Comparison of ozone tendency(P(O₃)=F(O₃)-D(O₃)), ozone formation Rate(F(O₃)), and ozone destruction rate(D(O₃)). Their values are calculated from standard model runs and standard model runs without NMHCs

Date (June)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	13	14
^a P(O ₃)												
Standard	7.4	4.0	2.2	2.6	3.2	2.2	3.8	9.1	1.5	1.5	6.0	1.0
No NMHC	0.5	0.6	0.6	0.4	0.4	0.4	0.6	1.5	0.3	0.4	0.6	0.3
^a F(O ₃)	7.7	4.0	2.2	2.6	3.2	2.2	3.8	9.1	1.6	1.5	6.0	1.0
Standard	0.6	0.6	0.6	0.4	0.4	0.4	0.6	1.5	0.3	0.4	0.6	0.3
No NMHC												
^b D(O ₃)	4.6	1.1	1.3	0.4	0.3	0.3	2.4	7.3	0.8	0.5	3.4	0.1
Standard	3.7	0.6	0.2	0.4	0.1	0.3	0.6	6.7	0.7	0.4	1.9	0.1
No NMHC												

a: × 10⁶ molecule/cm³/s
 b: × 10⁴ molecule/cm³/s

를 보인 6월 8일에 오존의 광화학적 생성속도($9.1 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)가 최대를 나타내어 오존의 관측농도는 광화학적 생성에 아주 크게 영향을 받는 것으로 알 수 있다. 비교적 낮은 오존 농도를 보인 6월 3-5일 경우, 오존 생성속도는 $2.2\text{-}3.2 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 를 보였다. 광화학적 소멸속도는 생성속도에 비해 상당히 작은 것임을 알 수 있었다. 그러나 오존의 광화학적 소멸속도가 작을지라도 물리화학적 소멸과정(건식 및 습식 침적 및 에어로졸로의 흡수 등), 하부 대류권에서의 대기 경계층으로의 이동과정, 다른 지역에서의 수평적 이류현상 등이 관측오존 농도를 결정하는데 중요한 인자임을 명심해야 한다. 즉 예를 들면, 오존의 건성 침적 속도가 0.4 cm s^{-1} , 오존의 농도가 10~50 ppbv 농도이고 대기 경계층의 고도가 1 km 일 경우, 건성 침적에 의한 오존의 물리화학적 소멸 속도는 $1\text{-}5 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 의 범위를 가진다¹⁰⁾. 따라서 오존의 광화학적 소멸속도와 비교할 시, 오존의 건성침적에 의한 소멸은 광화학적 소멸속도보다 약 10 배 이상으로 크고 이는 오존의 주요한 소멸 과정중의 하나임을 알 수 있다. 이것은 해양 대기에서 오존의 수지와는 상이한 결과를 보인다¹⁾. 그리고 비메탄계 탄화수소의 오존 생성 및 소멸에 대한 영향을 분석하기 위하여 비메탄계 탄화수소의 농도를 무시하였을 경우에, $F(O_3)$ 과 $D(O_3)$ 에 미치는 영향은 상당하였다. 평균적으로 65%정도 오존생성에 있어 감소를 보였고, 소멸속도는 35%의 감소를 보였다. 따라서 관측기간 동안 비메탄계 탄화수소가 오존의 농도 분포에 매우 중요한 역할을 한다는 것을 나타낸다. 즉 오존의 생성메카니즘 중 NO를 NO_2 로 광화학적으로 전환시키는 RO_2 의 농도를 증가시키는 역할을 한다. Fig. 5는 관측 기간 동안 평균한 이들 세 변수의 일변화를 나타낸다. $F(O_3)$ 와 $P(O_3)$ 은 14시경에 최대값을 나타내었다. 즉 가장 왕성한 오존 생성 및

축적 시기는 이 시간임을 의미한다.

오존의 생성속도에 가장 중요하게 영향을 주는 화학반응은 대부분 NO와 HO_2 의 화학반응이었다. 그리고 CH_3O_2 와 NO의 반응과 RO_2 와 NO의 반응 또한 비슷한 크기의 기여도를 나타내었다(Fig. 6). 오존의 생성속도는 HO_2 와 NO 반응 및 RO_2 와 NO의 반응 주도하에 6월 13일에 최대값을 나타내었다. 그러나 6월 13일 관측된 오존농도를 살펴보면 6월 중순경에서는 높은 편이었지만 초순경에 비해서는 농도가 높게 나타나지는 않았다. 따라서 광화학적 생성 이외에 다른 요인(하부대류권에서의 대기경계층으로의 이동, 수평적 이류 등)이 관측된 오존농도에 기여한 것으로 추정된다. 6월 13일을 제외하면, 비교적 오존 농도가 높은 6월 7~8일의 경우 오존의 주요 생성 반응인 HO_2 와 NO의 반응 및 RO_2 와 NO의 반응이 다른 날에 비해 상대적으로 빠른 것을 볼 수 있다. 오존 농도가 비교적 낮은 날 중(6월 3~5일) 하루인 6월 4일에 비교적 주요 오존 생성반응속도가 느린 것을 알 수 있다(6월 7일에 비해 약 5배 느림). 한편, 오존의 소멸에 영향을 미치는 화학반응 중에서 수증기와 들뜬 상태의 산소분자와의 반응이 오존 소멸에 있어 가장 중요한 반응이었다. 오존 소멸속도는 수증기와 들뜬 산소원자 반응과 HO_2 와 O_3 반응 주도하에 6월 8일 날에 최대를 나타내었다. 비

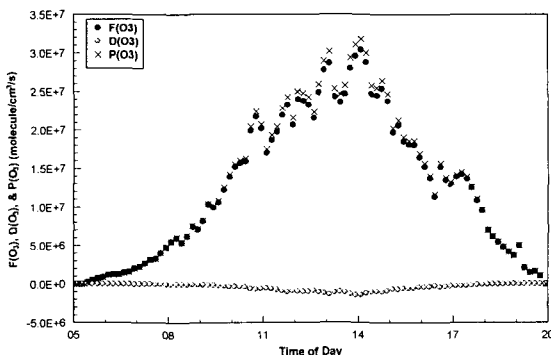


Fig. 5. Diurnal profiles of $F(O_3)$, $D(O_3)$ and $P(O_3)$ ($=F(O_3)-D(O_3)$).

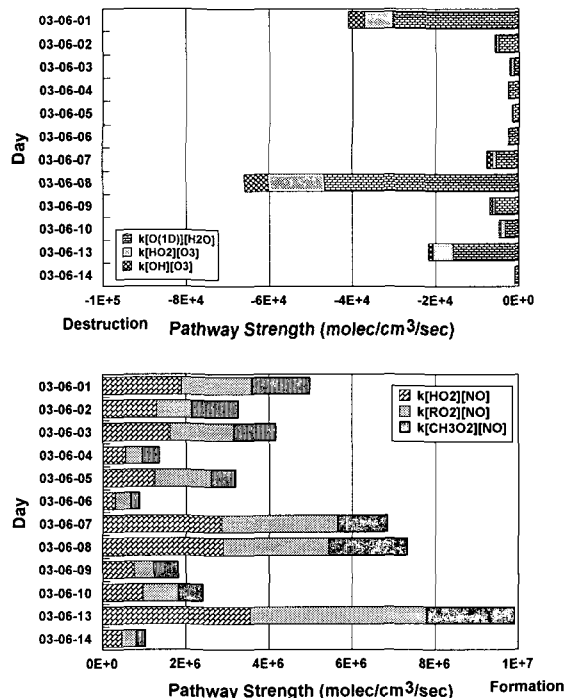


Fig. 6. Ozone destruction rate($D(O_3)$) and formation rate ($F(O_3)$).

록 6월 8일에 최대 오존 소멸속도를 나타내었지만 이전에 언급한 것처럼 오존의 생성속도가 소멸 속도보다 월등히 크기 때문에 오존의 농도분포는 오존의 생성속도에 좌우된다.

4. 결 론

2003년 서울 방이동 지역에서 6월 1일에서 15일 간의 관측기간 동안 주요 화학종(O₃, NO, NO_x, CO, NMHC 등)의 측정자료를 이용하여 도시 대기에서의 오존의 광화학적 생성과 소멸에 관해 분석하였다. 오존의 농도분포 관점에서 살펴보면, 관측기간 중 6월 7일과 8일에 비교적 다른 관측기간 동안보다는 높은 오존 농도를 보였다. 구름이 많거나 강수를 보인 날(6월 10~15일)을 제외하면, 오존의 상대적으로 낮은 농도는 6월 3~5일 동안에 나타났다. 오존의 일변화와 주요 페록시 라디칼(HO₂, CH₃O₂, RO₂)의 일변화는 매우 유사한 경향을 보였다. 페록시 라디칼 농도 분포에 있어서 RO₂ 농도가 최대를 보였고 HO₂, CH₃O₂의 순으로 낮아졌다. 그리고 페록시 라디칼의 농도 일변화와 마찬가지로 NO₂/NO의 비 일변화도 대체적으로 오존 농도의 일변화와 유사한 경향을 보였다. 그러므로 오존의 농도 변화는 페록시 라디칼 농도와 NO₂/NO의 비와 밀접한 관련성이 있다는 것이 추정된다. 따라서 O₃-NO-NO₂의 광정류 상태(PSS)를 알아보기 위하여 광정류 상태 변수 Φ_{EXT} 값을 분석하였다. 이 변수의 변화량은 0.79~2.42의 범위를 나타내었다. 오존의 농도가 상대적으로 낮은 날인 6월 5일의 Φ_{EXT} 값은 0.84를 나타내었고 오존의 농도가 상대적으로 높은 6월 7~8일의 경우 이 수치는 각각 1.3과 1.7을 나타내었다. 광정류 상태에서 벗어나는 정도가 낮은 경우는 오존이 비교적 낮은 날에 나타났고, 이탈 정도가 큰 경우는 오존의 농도가 높게 나타난 날에 나타났다. 따라서 오존 농도가 높게 나타나는 날은 광화학적 인자 이외에도 기타 인자들에 의한 영향도 있는 것으로 추정된다. 관측 오존농도와 광정류 상태 오존 농도와의 비교 시, 다수의 경우가 관측오존의 농도가 확장 PSS 농도보다 낮게 나타났다. 한편 6월 6, 10일(흐린 날)에 광정류 상태 범주에 속할 수 있는, 관측농도와 확장 PSS 오존 농도가 상당한 근접성을 보였다. 따라서 비록 일사량이 강하지 않을지라도 경우에 따라서는 광화학적 작용이 오존의 농도 결정에 주요하게 작용할 수 있다는 것을 간접적으로 증명한다. PSS로부터의 이탈 정도에 영향을 미치는 인자로는 측정 지역 근처에서의 지역적 NO₂ 생성원의 존재, 지역적 NO 또는 O₃의 소멸, 비 정류상태 조건, 또는 측정의 오차 등의 이유를 들 수 있을 것이다.

관측기간 동안의 오존 생성을 평가함에 있어 중요한 변수들의 특징을 살펴보면, NO 관측값과 비교하여, 임계 NO 농도는 수십 배 이상 높아 오존의 생성속도가 소멸속도보다 매우 빠르다는 것을 알 수 있다. 그러나 육지의 경우 오존의 물리화학적 소멸속도가 광화학적 소멸속도 보다 훨씬 크다는 것을 인식하여야만 한다. 또한, 상대적으로 높은 농도의 오존이 발생한 날에 NO_x의 대기 중 체류시간이 짧았고 NO_x-O₃ Chain-length, P(O₃)과 P(NO_x)의 농도 증가에 따른 오존의 변화량) 값들이 최대를 보여 일관된 현상을 나타내었다. 다수의 경우, 오존 관측 농도와 확장 광정류 상태 오존 농도와 큰 차이를 보여 광화학적인 효과 이외에도 기상효과 및 다른 인자에 의해 상대적으로 높은 농도의 오존 현상이 나타나는 것으로 추정된다. 오염도가 아주 낮은 해양 대기와는 다르게, 도시에서는 오존 생성과 소멸에 있어, 비메탄계 탄화수소의 기여도가 아주 중요하였다. 즉 F(O₃)과 D(O₃)에 미치는 영향은 매우 컸다(평균적으로, 65%정도 오존생성에 있어 감소, 소멸 속도는 35%의 감소). 비교적 오존 농도가 높게 나타나는 날은 오존의 주요 생성 반응인 HO₂와 NO의 반응 및 RO₂와 NO의 반응이 다른 날에 비해 상대적으로 빠른 날에 나타났다. 오존의 생성속도에 가장 중요하게 영향을 주는 화학반응은 대부분 NO와 HO₂의 화학반응이었고, CH₃O₂와 NO의 반응과 RO₂와 NO의 반응 또한 비슷한 크기의 기여도를 나타내었다. 오존의 소멸에 영향을 미치는 화학반응 중에서 H₂O와 O(¹D)와의 반응이 오존 소멸에 있어 가장 중요한 반응이었다. 궁극적으로 오존의 생성속도가 소멸속도보다 월등히 빠르기 때문에 오존의 농도분포는 오존의 생성 메카니즘에 의해 크게 좌우된다. 그리고 향후 연구에 있어 오존의 광화학적 생성 현상 이외에 장거리 수송 및 기타 요인들에 대한 평가는 3차원 수송 모델을 통해 광화학적 현상과 비교 시 이들 인자에 대한 평가가 용이하리라 판단된다.

감사의 글

관측 자료를 제공해주신 한국외국어대학교 이강웅 박사님과 고려대학교 이미혜 박사님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Shon, Z. H. and N. Kim, 2002, A modeling study of halogen chemistry's role in marine boundary layer ozone, *Atmos. Environ.*, 36, 4289-4298.
- 2) Shon, Z. H., K. H. Kim, K. Bower, G. Lee and J. Kim, 2004, Assessment of the photochem-

- istry of OH and NO₃ on Jeju Island during the Asian Dust-Storm Period in the Spring of 2001, *Chemo.*, 55, 1127-1142.
- 3) 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.
 - 4) Burden, R. L. and J. D. Faires, 1989, *Numerical Analysis*, PWS Kent, Boston.
 - 5) 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., Pasadena, California, 02-25.
 - 6) Madronich, S., 1987, Intercomparison of NO₂ photodissociation and UV radiometer measurement, *Atmos. Environ.*, 21, 569-578.
 - 7) 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.
 - 8) Liu, S. C., D. Kley, M. McFarland, J. D. Mahlman and H. Levy II, 1980, On the origin of tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 85, 7546-7552.
 - 9) Davis, D., J. Crawford, G. Chen, W. Chameides, S. Liu, J. Bradshaw, S. Sandholm, G. Sachse, G. Gregory, B. Anderson, J. Barrick, A. Bachmeider, J. Collins, E. Browell, D. Blake, S. Rowland, Y. Kondo, H. Singh, R. Talbot, B. Heikes, J. Merrill, J. Rodriguez and R. E. Newell, 1996, Assessment of ozone photochemistry in the western North Pacific as inferred from PEM-West A observations during the fall 1991, *J. Geophys. Res.*, 101, 2111-2134.
 - 10) Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis, 1998, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Wiley Interscience, Canada.