

## 2009년 봄, 여름철 광양만 지역 오존의 광화학적 특성 분석

### Photochemical Analysis of Ozone Levels in the Gulf of Gwangyang in the Spring and Summer of 2009

손 장 호 · 송 상 근<sup>1),\*</sup> · 이 강 웅<sup>2)</sup>

동의대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>부산대학교 지구환경시스템학부,

<sup>2)</sup>한국의외국어대학교 환경과학과

(2010년 1월 8일 접수, 2010년 2월 12일 수정, 2010년 4월 19일 채택)

Zang-Ho Shon, Sang-Keun Song<sup>1),\*</sup> and Gangwoong Lee<sup>2)</sup>

*Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University*

<sup>1)</sup>*Division of Earth Environmental System, Pusan National University*

<sup>2)</sup>*Department of Environmental Sciences, Hankuk University of Foreign Studies*

(Received 8 January 2010, revised 12 February 2010, accepted 19 April 2010)

#### Abstract

We examined high ozone episodes observed during the intensive measurement periods (11 May~21 June and 30 July~11 August 2009) in the Gulf of Gwangyang. During that period, there were a few events (or days) in which 1 hr averaged ozone concentrations were greater than 100 ppbv. The analysis of ozone budget and photochemical characteristics related to the ozone production was carried out using a photochemical box model. Ozone sensitivity to NO<sub>x</sub> and VOCs was also examined in the study area during the measurement period. Diurnal variation of ozone during the episodes was similar to that of odd hydrogen radicals (HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, and RO<sub>2</sub>), suggesting significant correlation with photochemical production of ozone during the episodes. In general, ozone concentration in the study area during the measurement period was sensitive to VOCs, whereas ozone was sensitive to NO<sub>x</sub> under certain conditions. Ozone sensitivity assessment using a radical budget analysis and NO<sub>x</sub>/VOCs-control strategy was consistent with that using indicator species (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub> ratio).

**Key words** : Ozone, VOCs, Radical, Gwangyang, Sensitivity

#### 1. 서 론

일반적으로, 도시는 대상지역 특유의 지형 및 기상 조건과 함께 풍부한 질소산화물(NO<sub>x</sub>)과 휘발성 유기

화합물(VOCs)의 배출원이 존재하므로, 이들 오염물질의 광화학반응과 수송 및 누적으로 인해 오존의 생성량은 큰 변화폭을 나타내고 있다(Wang *et al.*, 2001; Kleinman *et al.*, 2000). 이러한 도시 내 오존생성에 있어 오존의 주요 전구물질인 NO<sub>x</sub>와 VOCs 사이의 관계(예, 오존생성에 미치는 전구물질의 민감도)는 지역별 환경적 특성에 따라 서로 다른 특징을 나타낸

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)51-583-2652, E-mail : songsk@pusan.ac.kr

다(Mao *et al.*, 2009; Kleinman *et al.*, 2001). 한편, 동일 지역에서도 어떤 특정 조건하에서는 오존생성이 NO<sub>x</sub> 농도의 증가에 비례하고(NO<sub>x</sub>-limited), 또 다른 조건하에서는 NO<sub>x</sub> 농도에 반비례하고 VOCs의 농도에 비례한다(VOC-limited 또는 NO<sub>x</sub>-saturated). 그러므로 특정 지역의 도시에서 어떠한 조건이 오존생성을 주도하는지 판별하는 것은 매우 어렵다. 따라서 대기 중의 오존농도를 감소시키기 위한 효율적인 대책을 강구하기가 어렵다.

오존생성에 대한 전구물질의 민감도(NO<sub>x</sub>-limited vs. VOC-limited)는 3차원 화학-수송 모델의 결과를 바탕으로 판단할 수 있으나 모델에 의한 예측은 입력자료 및 모델링의 불확실성에 의해 상당히 영향을 받는다. 따라서 최근에는 대기 중 오염물질의 직접적인 농도 측정으로 오존과 오존전구물질 사이의 민감도에 대한 정보를 얻으려는 노력을 기울여왔다. 이 방법은 측정자료를 기초로 한 추정법(observation-based methods, OBM)인데 대기 중 NO<sub>x</sub>, NO<sub>y</sub>, peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 등), VOCs 농도를 이용한 평가방법이다. 이 평가방법은 두 가지 시간(현재 및 과거)틀에서 오존생성을 설명할 수 있다(Kleinman, 2000). 첫째는 현재의 시간틀에서 오존의 생성속도와 NO<sub>x</sub>와 VOCs에 대한 오존의 민감도를 살펴보기 위해 공기의 현재시간 특성을 이용하는 것이다. 그리고 둘째는 오존이 어떻게 생성되었는지 그리고 배출량이 변하면 어떻게 달라지는가를 알기 위해 공기의 변화과정을 역추적하는 방법이다. 현재의 시간틀을 이용한 방법으로는 constrained steady state 상자모델(CSS box model) 방법, 광정류상태법(photostationary state, PSS), 라디칼 수지법(radical budget)이 있다. 과거의 시간틀을 이용한 방법으로는 지시종(indicator species) 방법과 측정자료를 기초로 한 모델(observation-based model) 추정법이 있다. 이들 방법에 대한 자세한 내용은 선행연구를 통해 잘 알 수 있다(Kleinman, 2000).

도시에서의 오존 광화학적 생성 및 민감도에 대한 연구는 대상지역의 고농도오존 발생원인을 이해하고, 효과적인 오존농도 저감을 위해 중요한 정보를 제공해주므로 보다 상세한 연구가 필요하다. 따라서 본 연구는 이러한 오존 및 전구물질의 광화학적 측면에 초점을 두고 진행되었다. 본 연구에서는 2009년 봄, 여름철 동안 광양만 지역에서 오존의 광화학적 특성을 살펴보기 위해 오존의 화학적 수지(생성 및 소

멸)와 오존생성에 있어 주요 전구물질(NO<sub>x</sub>와 VOCs)의 민감도를 분석하였다. 본 연구에서는 현재 시간틀의 범주에 속하는 CSS box model 방법과 라디칼 수지법의 혼용을 통하여 민감도를 계산하였다.

## 2. 대상지역 및 연구방법

### 2.1 대상지역

지리적으로 남해안의 중앙부에 위치한 광양만은 오른쪽으로는 수려한 자연경관으로 유명한 한려해상국립공원(한려수도)이 인접해 있어 자연과 산업이 공존하는 해상공간이다. 반면, 이 지역은 인위적 NO<sub>x</sub>와 VOCs를 배출하는 산업단지(남서 방향으로 여수국가산업단지와 북동 방향으로 광양제철소 등)가 위치하고 있어 최근 고농도오존이 빈번하게 발생하여 오존주의보의 발령이 증가하고 있는 추세이다(Korean Ministry of Environment(KMOE), 2009). 이에 환경부에서는 이 지역을 대기보전특별대책지역과 대기환경규제지역으로 지정·고시하여 관리하고 있으나, 여전히 산업단지 확장에 따른 배출량의 증가와 기상학적 요인에 의한 잦은 고농도오존 발생 등으로 인해 지역 대기질이 크게 악화되고 있다(KMOE, 2009). 따라서 이 지역은 고농도오존 발생원인의 주요인자 분석 등을 통한 대기질 개선이 시급하다.

### 2.2 자료 및 방법

본 연구에서는 광양만 지역 오존의 광화학적 특성을 살펴보기 위하여 야외 측정지점인 묘도(그림 1)에서 관측된 주요 화학종(O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, VOCs, CO 등)의 농도 분포 및 기상요소(기온, 상대습도, 일사 등)의 특성을 분석하였다. 또한 이러한 자료를 광화학 상자모델의 입력 자료로 이용하여 오존의 수지 및 전구물질에 대한 민감도를 분석하였다. 본 연구의 목적을 위해 선정된 사례일은 고농도 오존일(1시간 평균 오존농도 100 ppb 이상인 날)과 비교 사례일로 구분되며, 비교적 날씨가 맑고 종관장의 바람이 약한 날로 선택하였다. 고농도 사례일은 5월 25일과 6월 1일, 5일, 16일로 총 4일이며, 비교 사례일은 5월 18일, 22일, 29일과 6월 2일, 11일과 그리고 8월 2일로 총 6일이다.

본 연구에서 관측된 주요 화학종의 측정방법에 대한 세부내용은 다음과 같이 요약된다. 오존은 선택적

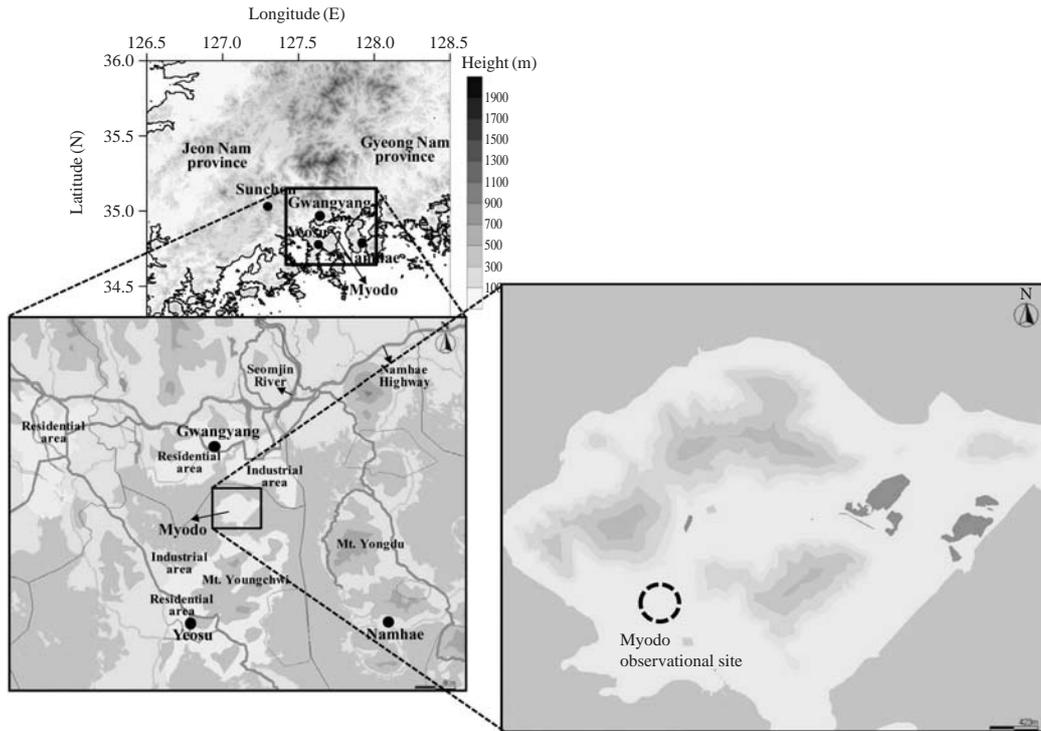


Fig. 1. Sampling location.

으로 자외선을 흡수하는 원리(UV absorption)를 이용하여 오존농도를 정량화한다. NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>)는 화학발광법(chemiluminescent method)을 이용하여 농도를 측정하고, CO는 비분산적외선 분광법(non-dispersive infrared method)을 이용하여 측정하였다. 그리고 VOCs 농도는 흡착 튜브를 이용하여 공기를 포집한 다음 GC/FID(gas chromatography/flame ionization detection) 시스템에 의해서 검출된다. 오존을 포함한 주요 화학종의 분석방법 및 기기원리에 대한 자세한 내용은 선행연구에 잘 나타나 있다(Shon *et al.*, 2007).

광화학 상자모델에 있어서, 오존 형성에 주요 역할을 하는 반응성이 아주 강한 주요 odd hydrogen 라디칼(OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 등)의 농도는 가 정상상태(pseudo-steady state, PSS)의 가정 하에서 계산하였다. 즉, 가 정상상태는 화학종의 생성속도와 소멸속도가 같은 상태를 나타낸다.

$$P(X)=L(X) [X] \tag{1}$$

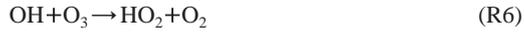
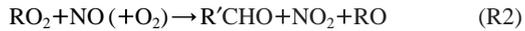
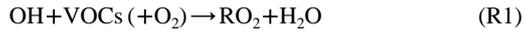
$$[X]_{PSS}=P(X)/L(X) \tag{2}$$

P(X): 화학종 X의 생성속도, L(X): 화학종 X의 준일차(pseudo-first-order) 손실 계수(s<sup>-1</sup>), [X]<sub>PSS</sub>: PSS 상태에 있는 화학종 X의 농도를 나타낸다.

모델에서 사용된 화학반응은 선행연구(Shon *et al.*, 2004)에서 제시한 반응에 새로운 반응을 추가한 것이며, 72개의 HO<sub>x</sub>-N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-CH<sub>4</sub> 광화학적 반응과 227 VOCs 반응, 7개의 비균질반응들을 포함한다. 또한 수많은 VOCs 화학반응을 고려함에 있어서는 비슷한 화학 반응경로를 가지는 화학종들을 그룹화하여 축약된 화학반응 기작을 사용하였다(Lurmann *et al.*, 1986). 일부 주요 화학종(isoprene)의 경우 축약하지 않은 자세한 화학반응 메커니즘을 사용하였으며(Geiger *et al.*, 2003; Carter, 1996; Zimmermann and Poppe, 1996), 일부 VOCs 화학반응은 SAPRC-07 메커니즘을 사용하였다. 기체상 반응에 대한 반응상수와 광화학반응의 흡수 단면적은 JPL Publication 06-2(Sander *et al.*, 2006)과 IUPAC Subcommittee for Gas Kinetic Data Evalua-

tion (Atkinson *et al.*, 2008, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>)으로부터 가장 최신의 자료를 얻었다. 광해리 상수(J 값) 계산에 필요한 actinic flux는 복사전달(four-stream (4 Gaussian angular quadrature points) discrete ordinates (DISORT) radiative transfer) 모델을 이용하여 계산하였다. Actinic flux는 천정각, 고도, 오존 칼럼 농도를 이용하여 변수화하였으며 (Shon, 1999), 오존 칼럼 농도는 TOMS (total ozone mapping spectrometer) 위성 자료를 사용하였다.

일반적으로, 오존의 광화학적 생성에 직접적으로 영향을 주는 반응은 페록시 라디칼( $\text{CH}_3\text{O}_2$ ,  $\text{RO}_2$ ,  $\text{HO}_2$  등)과  $\text{NO}$ 와의 반응이며, 광화학적 소멸에 영향을 미치는 반응은 대기 중의 수증기( $\text{H}_2\text{O}$ )와 들뜬 상태의 산소원자( $\text{O}(^1\text{D})$ )와의 반응,  $\text{OH}$ 와  $\text{O}_3$ 과의 반응,  $\text{HO}_2$ 와  $\text{O}_3$ 과의 반응이 있다 (Seinfeld and Pandis, 1998). 오존의 생성과 소멸에 대한 광화학반응은 다음과 같다.



여기서 R1~R4는 오존의 생성과 관련된 반응이고, R5~R7은 오존의 소멸과 관련된 반응식이다. 또한  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ,  $\text{RO}_2$ ,  $\text{HO}_2$ 에 의해 비교적 빠른 속도로  $\text{NO}$ 가  $\text{NO}_2$ 로 화학적 전환이 일어나면서 오존생성에 기여하게 된다(R2~R4 참조). 오존 수치 계산에 있어 광화학적 오존 생성속도( $F(\text{O}_3)$ )와 파괴속도( $D(\text{O}_3)$ )는 아래 식으로 계산하였다. 그리고 순 오존 생성량( $P(\text{O}_3)$ )은  $F(\text{O}_3)$ 과  $D(\text{O}_3)$  사이의 차이를 나타낸다.

$$F(\text{O}_3) = k_2[\text{NO}][\text{RO}_2] + k_3[\text{NO}][\text{HO}_2] + k_4[\text{NO}][\text{CH}_3\text{O}_2] \quad (3)$$

$$D(\text{O}_3) = k_5[\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O}] + k_6[\text{OH}][\text{O}_3] + k_7[\text{HO}_2][\text{O}_3] \quad (4)$$

$$P(\text{O}_3) = F(\text{O}_3) - D(\text{O}_3) \quad (5)$$

식(3)~(5)에서  $k_2 \sim k_7$ 은 각각의 반응에 대한 반응속도 상수를 나타낸다.

오존의 전구물질인  $\text{NO}_x$  및 VOCs에 대한 오존의 민감도를 평가하기 위해 라디칼 수치법을 사용하였다(Kleinman, 2005; Kleinman *et al.*, 2001, 1997). 라디칼 수치법은 라디칼의 질량 균형 방정식(생성속도=제거속도)에 기초를 한 방법이다. 즉,  $\text{NO}_x$  및 VOCs에 대한 오존의 민감도를 오존 형성에 관여하는 라디칼 반응속도와 오존 소멸에 주요한 역할을 하는  $\text{NO}_x$ 의 제거속도를 통하여 오존의 상대적 민감도를 계산하는 것이다. 이와 관련된 화학반응은 다음과 같다.



$\text{NO}_x$ 와 VOCs에 대한  $F(\text{O}_3)$ 의 상대적인 민감도를 평가하기 위한 식은 다음과 같다(Kleinman *et al.*, 2001, 1997).

$$L_N = k_8[\text{OH}][\text{NO}_2] \quad (6)$$

$$L_R = k_9[\text{OH}][\text{HO}_2] + k_{10}[\text{RO}_2][\text{R}'\text{O}_2] \quad (7)$$

$$Q = 2k_{11}[\text{HO}_2][\text{HO}_2] + 2k_{12}[\text{HO}_2][\text{RO}_2] + L_R + L_N \quad (8)$$

$$\frac{d \ln F(\text{O}_3)}{d \ln [\text{NO}_x]} = \{1 - 3/2L_N/Q\} / \{1 - 1/2L_N/Q\} \quad (9)$$

$$\ln F(\text{O}_3) / d \ln [\text{VOC}] = \{1/2L_N/Q\} / \{1 - 1/2L_N/Q\} \quad (10)$$

여기서,  $k_8 \sim k_{12}$ 은 각각의 반응에 대한 반응속도 상수를 나타내고,  $L_N$ 은 라디칼과  $\text{NO}_x$ 의 반응에 의해 라디칼의 제거 속도를 나타낸다.  $L_R$ 은  $\text{HO}_2$ 와  $\text{HO}_2$  반응,  $\text{HO}_2$ 와  $\text{RO}_2$  사이의 반응을 제외한 다른 모든 라디칼과 라디칼 사이의 반응(예,  $\text{OH} + \text{HO}_2$ ,  $\text{RO}_2 + \text{R}'\text{O}_2$  등)속도를 나타낸다.  $Q$ 는 라디칼 질량 균형을 방정식을 토대로 오존 형성에 관여하는 라디칼 반응식에서 라디칼 제거속도( $L_N$ ,  $L_R$  등)를 계산하여 얻어지는 모든 라디칼( $\text{OH}$ ,  $\text{RO}_2$ ,  $\text{HO}_2$  등)에 대한 생성속도를 의미한다. 식(9)는  $\text{NO}_x$ 에 대한  $F(\text{O}_3)$ 의 민감도를 나타내고 식(10)은 VOCs에 대한  $F(\text{O}_3)$ 의 민감도를 나타

Table 1. Statistical summary of the pollutant species (ppb) and meteorological parameters during the selected model simulation days.

Date	Pollutant species (ppb)										Met. Para.		
	O <sub>3</sub>	CO	NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NO <sub>y</sub>	BEN	TOL	EB	MPX	NO <sub>2</sub> /NO	WS (m s <sup>-1</sup> )	T (°C)
Case: High ozone episode													
5/25	55.4±20.3 (50.3/125.2)	233±103 (192/614)	4.0±2.2 (3.8/10.9)	9.8±4.2 (9.1/25.0)	13.8±4.7 (13.6/26.9)	16.1±5.6 (15.4/33.2)	0.4±0.1 (0.3/0.5)	2.6±2.1 (2.6/5.6)	0.3±0.3 (0.2/1.2)	0.3±0.4 (0.2/1.0)	3.7±3.7 (2.6/24.9)	0.8±0.5 (0.7/3.2)	19.6±4.2 (19.7/26.6)
6/1	66.3±17.9 (59.2/111.0)	225±72.2 (223/410)	4.6±2.4 (4.4/14.0)	10.3±5.0 (9.6/24.8)	14.9±5.4 (13.9/29.9)	18.4±6.4 (17.2/32.0)	0.8±0.6 (0.6/1.8)	3.4±3.3 (3.1/10.1)	0.3±0.3 (0.2/0.9)	0.4±0.4 (0.2/1.0)	3.7±5.6 (2.3/55.2)	1.3±0.9 (1.1/4.9)	19.9±3.8 (19.8/25.4)
6/5	47.4±21.9 (44.8/118.8)	328±197 (324/885)	6.0±3.1 (5.6/13.2)	21.4±10.8 (19.6/50.1)	27.4±12.6 (26.0/60.8)	34.5±13.6 (35.7/83.8)	0.1±0.05 (0.03/0.1)	1.0±1.3 (0.7/3.9)	0.01±0.06 (0.01/0.02)	0.1±0.1 (0.04/0.2)	4.6±3.8 (3.4/25.3)	0.7±0.6 (0.6/4.2)	20.0±2.7 (18.9/25.9)
6/16	52.7±21.6 (44.7/135.9)	94.9±15.4 (93.4/136)	1.4±1.2 (0.9/5.4)	18.3±9.6 (14.3/43.4)	19.7±9.9 (16.5/44.2)	25.0±11.1 (22.0/57.3)	0.7±0.6 (0.6/1.7)	0.7±0.4 (0.9/1.1)	0.4±0.4 (0.3/1.3)	0.1±0.05 (0.03/0.1)	26.0±23.6 (14.7/117)	0.9±0.6 (0.8/3.1)	21.0±3.0 (20.5/27.2)
Case: Base case													
5/18	34.8±10.1 (34.1/92.0)	125±78.5 (108/451)	4.8±2.2 (4.7/10.0)	8.2±3.3 (7.6/20.0)	13.1±3.7 (12.7/24.7)	13.9±4.2 (13.0/27.4)	0.7±0.3 (0.6/1.0)	6.0±7.2 (1.7/16.8)	0.2±0.2 (0.2/0.4)	0.9±0.6 (0.8/1.8)	3.4±9.5 (1.7/91.9)	1.4±0.6 (1.5/3.1)	16.9±4.4 (18.0/23.6)
5/22	37.0±8.0 (36.7/61.3)	101±27.5 (97.8/173)	5.1±2.4 (4.9/11.7)	11.6±5.8 (10.7/34.4)	16.6±5.7 (15.9/40.3)	19.3±6.5 (17.9/34.9)	0.1±0 (0.1/0.2)	1.0±1.5 (0.4/4.3)	0.1±0.01 (0.1/0.1)	0.1±0.1 (0.03/0.1)	4.4±9.9 (2.2/82.4)	1.5±0.6 (1.4/3.3)	19.7±3.6 (19.6/27.7)
5/29	55.7±12.8 (58.0/95.1)	293±592 (377/2279)	4.9±2.4 (4.6/11.4)	13.6±6.5 (12.2/32.1)	18.4±7.2 (16.6/39.5)	21.1±8.9 (18.7/43.0)	1.2±0.7 (1.0/2.2)	3.9±1.0 (4.1/4.8)	0.6±0.2 (0.6/0.9)	0.8±0.3 (0.9/1.2)	3.4±2.2 (3.0/13.4)	1.2±0.6 (1.1/3.4)	21.0±3.0 (20.8/26.3)
6/2	53.7±13.7 (36.7/82.6)	187±53.8 (186/304)	4.5±2.7 (4.1/15.6)	13.0±7.3 (11.8/37.7)	17.6±8.7 (15.1/53.3)	22.9±11.3 (19.7/67.6)	0.3±0.2 (0.2/0.7)	3.3±4.3 (3.0/13.1)	0.1±0.1 (0.04/0.2)	0.3±0.3 (0.4/0.9)	4.9±10.3 (2.8/113)	0.9±0.7 (0.8/5.3)	19.5±2.2 (19.3/23.0)
6/11	63.5±5.5 (62.8/82.9)	90.9±71.2 (61.8/265)	0.7±0.7 (0.4/2.9)	2.7±0.9 (2.5/8.2)	3.4±1.4 (3.0/10.5)	4.7±1.3 (4.2/11.3)	0.1±0.1 (0.2/0.2)	1.4±0.6 (1.4/2.4)	0.05±0.03 (0.05/0.1)	0.1±0.03 (0.01/0.1)	8.1±8.0 (6.0/60.3)	1.7±0.8 (1.6/4.5)	21.2±2.6 (20.7/26.7)
8/2	33.0±12.4 (30.7/57.9)	68.0±47.1 (62.8/435)	1.9±3.2 (1.0/24.4)	7.6±4.4 (6.8/22.4)	9.5±6.9 (8.1/46.8)	10.3±7.9 (8.5/56.0)	4.4±2.2 (4.7/6.8)	0.4±0.3 (0.3/1.1)	0.4±0.2 (0.4/0.7)	0.6±0.3 (0.5/1.0)	11.4±12.6 (6.1/72.2)	0.7±0.5 (0.5/2.3)	22.5±1.4 (21.9/26.3)

Mean ± Standard Deviation.  
 The numbers in parenthesis are median/l-h maximum.  
 BEN=benzene, TOL=Toluene, EB=ethylbenzene, MPX=m-p-xylene, and WS=wind speed.

낸다. 또한  $L_N/Q$  값이 0.5 이하인 지역은  $NO_x$ -limited 지역을 나타내고 0.5 이상인 지역은 VOC-limited 지역을 나타낸다(Kleinman, 2005; Kleinman *et al.*, 1997). 즉,  $L_N/Q$ 가 0.5 이하인 경우는  $NO_x$ 와의 반응에 의해 제거되는 라디칼이 상대적으로 적으므로  $NO_x$ -limited를 나타내며, 0.5 이상인 경우는  $NO_x$ 와의 반응에 의해 제거되는 라디칼이 상대적으로 많다는 의미이므로 VOC-limited를 나타낸다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1 측정지역의 화학적 인자의 분포 특성

##### 3.1.1 고농도 사례일

2009년 측정기간(5월 11일~6월 21, 7월 30일~8월 11일) 중 모델링 기간(총 10일) 동안 광양만 지역의 묘도에서 측정된 화학종의 농도 및 기상요소의 분포를 표 1에 요약하였다. 5월 27일은 고농도 사례 기준에 부합하지만 주요 모델링 입력자료 중 하나인 CO 자료의 부재로 사례일 선정에서 제외시켰다. 전반적으로, 고농도 사례일(5월 25일과 6월 1일, 5일, 16일)의 일 평균기온은 19.6~21.0°C를 나타내며, 일 평균 오존농도는 47.4~66.3 ppb 범위를 나타내었다. 오존 전구물질인  $NO_x$  농도와 총 반응성 질소 산화물( $NO_y$ ) 농도는 각각 13.8~27.4 ppb와 16.1~34.5 ppb 범위를 나타내어 비교 사례일보다 다소 높게 나타났다. 또한, CO 농도(94.9~328 ppb)는 비교 사례일과 비교하여 1.5배 높게 나타났다(비교 사례일에 대한 설명은 3.1.2절 참조).  $NO_2/NO$ 의 비는 대부분 3.7~4.6 범위를 나타내고  $NO_2$ 의 농도가 NO 농도보다 다소 높은 것을 알 수 있다. 한편, 6월 16일은 매우 낮은 NO 농도(1.4 ppb)로 인해  $NO_2/NO$ 의 평균 비가 26(중앙값 14.7)을 나타내었다. VOCs의 경우, 벤젠(BEN), 톨루엔(TOL), 에틸벤젠(EB), m,p-자일렌(MPX)의 평균 농도는 톨루엔이 가장 높게 나타나고(0.7~3.4 ppb), 그 다음으로 벤젠(0.1~0.8 ppb), 자일렌(0.1~0.4 ppb), 에틸벤젠(0.01~0.4 ppb) 순으로 나타났으며, 이는 비교 사례일과 비교하여 뚜렷한 차이를 나타내지 않았다(표 1 참조).

측정 기간 동안의 고농도 사례일의 오존,  $NO_x$ , VOCs, 기상인자 및 주요 라디칼의 매 시간별 평균농

도 분포를 그림 2에 나타내었다. 오존농도의 정점(peak)은 이른 오후(14시)에 관측되었고 시간별 최고 농도는 91 ppb를 나타내었다. 사례일 개별의 경우, 6월 5일에 가장 높은 오존농도(107 ppb, 14시)를 나타내었고, 5월 25일은 16시경에 정점(105 ppb)이 관측되었다. 6월 16일은 두 개의 오존농도 정점이 11시와 13시에 관측되었다(그림 생략). NO의 경우 뚜렷한 일 변화 패턴을 볼 수가 없는 반면,  $NO_2$ 의 경우는 NO보다 큰 일변화 폭을 나타내었다. 그리고 오후의  $NO_2$  농도가 오전 농도보다 다소 높은 경향을 보이고 있으며,  $NO_2/NO$ 의 비는 야간이 주간보다 높게 나타났다. 이것은 NO와 오존의 적정 반응에 의해  $NO_2$ 의 농도가 매우 높게 나타난 것으로 추정된다. 또한, odd hydrogen 라디칼 중  $HO_2$ 의 농도(최고 14 ppt)가 가장 높고, 그 다음으로  $RO_2$ (7 ppt),  $CH_3O_2$ (2 ppt) 순으로 나타났다. Odd hydrogen 라디칼의 주간 농도 패턴은 오존농도 패턴과 유사하게 나타나, 이것은 광화학적 오존생성과 매우 밀접한 관계를 가지고 있다는 것을 추론할 수 있다.

##### 3.1.2 비교 사례일

비교 사례일의 화학종 농도 및 기상요소에 대한 통계 자료를 표 1에 요약하였다. 전반적으로, 비교 사례일(5월 18일, 22일, 29일과 6월 2일, 11일과 8월 2일)의 일평균기온은 16.9~22.5°C를 나타내어 고농도 사례일과 유사하였다. 일평균 오존농도는 33.0~63.5 ppb(평균 46.3) 범위를 나타내어 고농도 사례일의 평균농도(55.5)보다 약 20% 낮게 나타났다.  $NO_x$ 와  $NO_y$  농도는 각각 3.4~18.4 ppb(평균 13.1)와 4.7~22.9 ppb(평균 23.5) 범위를 나타내어 고농도 사례일보다 약 45%와 53% 낮게 나타났다. 또한 CO 농도(68.0~293 ppb, 평균 144 ppb)는 고농도 사례일(평균 220 ppb)과 비교하여 낮게 나타났다.

$NO_2/NO$ 의 평균 비는 대부분 3.4~11.4(중앙값 4.7) 범위를 나타내고  $NO_2$ 의 농도가 NO 농도보다 다소 높은 것을 알 수 있다. 이것은 고농도 사례일(중앙값 4.2)과는 뚜렷한 차이를 나타내지 않았다. 한편, 6월 11일과 8월 2일은  $NO_2/NO$ 의 평균 비가 8.1(중앙값 6.0)과 11.4(중앙값 6.1)을 나타내었다. VOCs의 경우, 벤젠(BEN), 톨루엔(TOL), 에틸벤젠(EB), m,p-자일렌(MPX)의 평균농도는 고농도 사례일과 동일하게 톨루엔 농도가 가장 높게 나타나고(0.4~6.0 ppb), 그

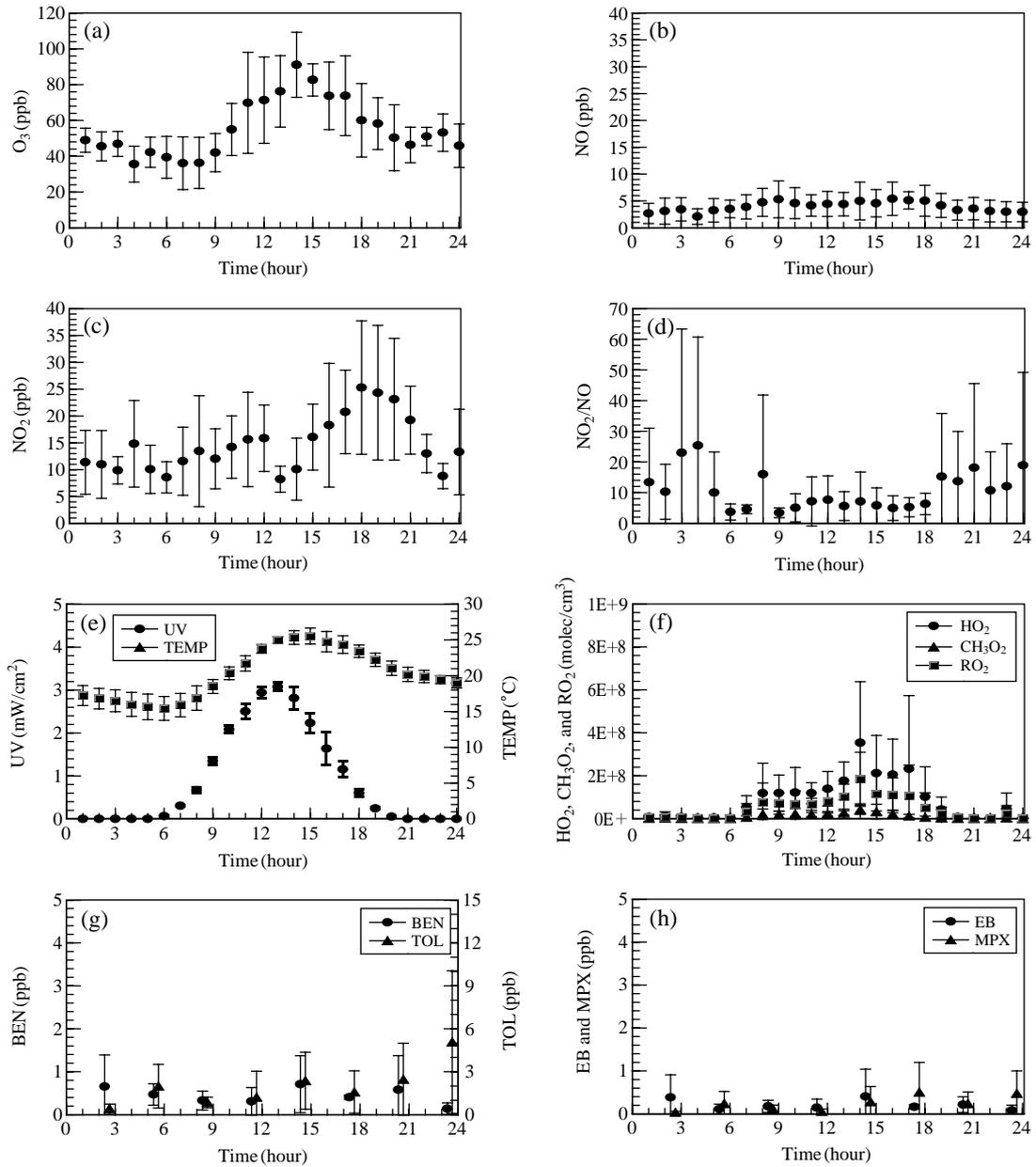


Fig. 2. Diurnal variation of O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, peroxy radicals, VOCs, and meteorological parameters averaged during high ozone episodes.

다음으로 벤젠 (0.1~4.4 ppb), 자일렌 (0.1~0.9 ppb), 에틸벤젠 (0.05~0.6 ppb) 순으로 나타나 이는 고농도 사례일과 비교하여 뚜렷한 차이를 나타내지 않았다(표 1 참조).

측정 기간 동안의 비교 사례일 경우의 오존, NO<sub>x</sub>, VOCs, 기상인자 및 주요 라디칼의 매 시간별 평균농도 분포를 그림 3에 나타내었다. 전반적으로 고농도 사례일과는 달리 오존농도의 정점은 뚜렷하지 않았고

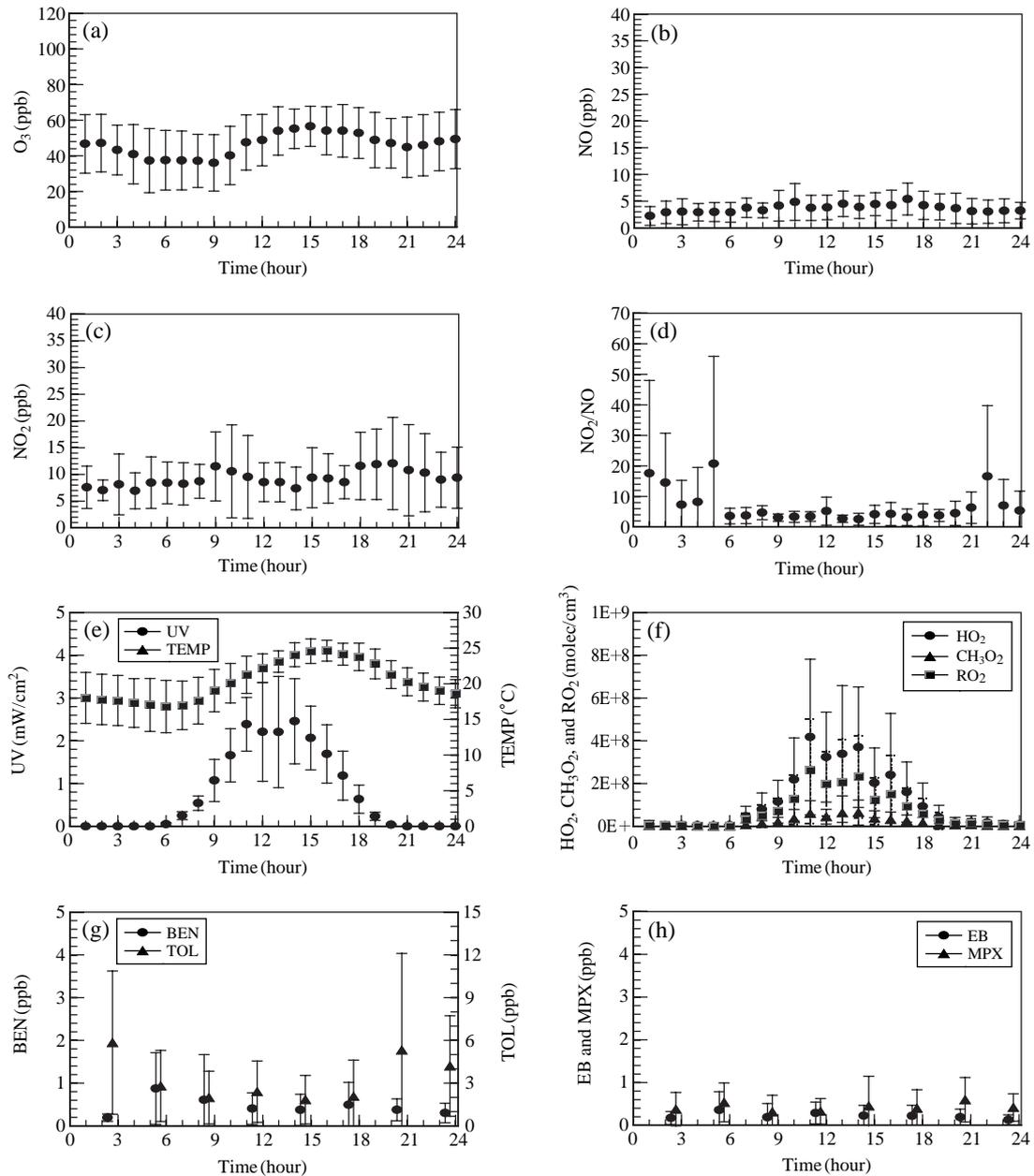


Fig. 3. Diurnal variation of  $O_3$ ,  $NO_x$ , peroxy radicals, VOCs, and meteorological parameters averaged during base cases.

정점이 나타난 시점도 사례일에 따라 매우 다르게 나타났다. 또한, 오존 일변화 폭이 고농도 사례일과 비교하여 매우 낮은 것을 알 수 있으며, 일변화 평균 최고농도는 56.6 ppb를 나타내었다. 이는 고농도 사례

일과 비교하여 볼 때, 비교 사례일은 광화학 현상이 오존농도 분포에 크게 영향을 미치지 못한 것을 시사한다. 한편, 5월 18일과 6월 11일 야간에 정점이 관측되었다(그림 생략). 사례일 개별의 경우, 오존 일변화

Table 2. Statistical summary of the pollutant species (ppb) and meteorological parameters during the measurement period (11 May~21 June and 30 July~11 August 2009).

Month	Pollutant species (ppb)											Met. Para.		
	O <sub>3</sub>	CO	NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NO <sub>y</sub>	BEN	TOL	EB	MPX	NO <sub>2</sub> /NO	WS (m s <sup>-1</sup> )	T (°C)	
5	45.5±19.2 (45.6/125.2)	244±3013 (151/2279)	4.8±3.9 (4.1/38.9)	12.6±8.6 (10.4/71.5)	17.4±10.5 (14.7/92.7)	22.4±13.6 (19.1/102.6)	0.6±0.7 (0.4/3.1)	3.9±2.9 (4.3/16.8)	0.3±0.3 (0.2/1.5)	0.4±0.4 (0.2/1.8)	6.3±15.2 (2.9/31.4)	1.2±1.5 (0.9/30.0)	19.4±3.7 (18.8/29.3)	
6	45.0±17.9 (43.7/135.9)	165±142 (116/1116)	2.6±3.4 (1.3/42.9)	14.0±10.1 (12.0/66.4)	16.6±12.1 (14.3/105.0)	19.9±13.5 (17.6/134.7)	0.4±0.5 (0.2/2.9)	2.6±1.7 (0.9/13.1)	0.6±0.2 (0.05/1.3)	0.5±0.3 (0.1/1.6)	16.3±26.7 (7.4/462)	0.9±0.7 (0.8/5.3)	20.2±2.8 (19.7/28.4)	
8	21.3±14.8 (17.9/63.2)	369±548 (154/17418)	3.6±5.3 (1.4/44.0)	7.5±4.5 (6.6/31.6)	11.1±8.2 (8.4/55.9)	11.8±8.2 (9.1/56.5)	6.7±4.9 (5.9/28.4)	0.5±0.6 (0.4/3.3)	0.5±0.3 (0.4/1.3)	0.6±0.5 (0.5/2.3)	10.7±19.6 (4.2/217)	0.8±0.4 (0.8/3.0)	22.6±1.5 (22.4/27.3)	

Mean ± Standard Deviation.  
 The numbers in parenthesis are median/1-h maximum.  
 BEN=benzene, TOL=Toluene, EB=ethylbenzene, MPX=m, p-xylene, and WS=wind speed.

분포는 대체적으로 80 ppb 이하의 농도가 나타났다 (그림 생략). 그리고 야간에 농도가 낮지 않아 대도시와는 구별되는 양상을 보였다. 즉, NO titration (적정)이 낮은 것으로 추정된다. NO의 경우 뚜렷한 일변화 패턴을 볼 수가 없었고 보편적으로 5 ppb 이하를 나타내었다. NO<sub>2</sub>의 경우는 고농도 사례일과는 구별되게 9시와 20시 부근에서 높은 농도를 보였다. 또한 NO<sub>2</sub>/NO의 비는 주간보다 야간에 매우 큰 변화폭을 나타내었다. 한편, odd hydrogen 라디칼 중 HO<sub>2</sub>의 농도(최대 17 ppt)가 가장 높고, 그 다음으로 RO<sub>2</sub>(9 ppt), CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(3 ppt) 순으로 나타났으며, odd hydrogen 라디칼의 주간 농도 패턴은 고농도 사례일과는 서로 다른 양상을 보였다. 즉, 비교 사례일의 경우 odd hydrogen 라디칼에 의한 광화학적 오존생성이 약화된 것으로 판단된다.

3.1.3 월별 농도 분포

주요 화학종의 월별 농도 분포를 살펴보면(표 2), 5월과 6월의 평균 오존과 NO<sub>x</sub> 농도는 비슷하고 8월에 다소 낮은 것을 알 수 있다. 2009년 5월 동안(5월 11~31일) 광양만 지역의 묘도에서 측정된 오존의 월평균 농도는 45.5±19.2 ppb였으며, 월평균 NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NO<sub>y</sub>의 농도는 각각 4.8±3.9, 12.6±8.6, 17.4±10.5, 22.4±13.6 ppb를 나타내었다. NO<sub>2</sub>/NO 비는 6.3±15.2(중앙값 2.9)이다. 6월 동안(6월 1~21일) 오존의 월평균 농도는 45.0±17.9 ppb를 보였다. 월평균 NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NO<sub>y</sub>의 농도는 각각 2.6±3.4, 14.0±10.1, 16.6±12.1, 19.9±13.5 ppb를 나타내었다. NO<sub>2</sub>/NO의 비는 16.3±26.7(중앙값 7.4)으로 5월과 8월에 비해 높은편이었다. 8월 측정기간 동안(8월 1~11일) 오존의 월평균 농도는 21.3±14.8 ppb이며, 월 평균 NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NO<sub>y</sub>의 농도는 각각 3.6±5.3, 7.5±4.5, 11.1±8.2, 11.8±8.2 ppb를 나타내었다. NO<sub>2</sub>/NO의 비는 10.7±19.6(중앙값 4.2)이다. 특이한 사항은 VOCs 중 벤젠의 농도가 8월(6.7 ppb)에 매우 높게 나타났다.

본 연구의 사례기간(2009년 5~8월) 동안 광양만 지역에서의 오존농도 변화 특성을 보다 면밀히 분석하기 위하여 최근 고농도오존(1시간 평균 오존농도 100 ppb 초과)이 빈번하게 나타난 2007년(53회)과 2008년(123회)의 자료와 비교해 보았다(KMOE, 2009, 2008). 2007년 5월의 경우 광양시 측정소의 오존과

NO<sub>2</sub>의 농도는 각각 50 ppb와 15 ppb를 나타내어 비슷한 수준임을 알 수 있다(KMOE, 2008). 6월의 오존 및 NO<sub>2</sub> 농도는 각각 37 ppb와 14 ppb를 나타내어 오존의 경우는 2009년이 다소 높고 NO<sub>2</sub>의 농도는 유사하다(KMOE, 2008). 8월의 오존 및 NO<sub>2</sub> 농도는 각각 18 ppb와 11 ppb를 나타내어 크게 뚜렷한 차이를 나타내지 않았다(KMOE, 2008). 2008년의 경우(KMOE, 2009), 5월 광양시의 오존과 NO<sub>2</sub>의 농도는 각각 38 ppb와 16 ppb를 나타내어 2009년의 오존 농도가 더 높은 반면, NO<sub>2</sub>는 약간 낮게 나타났다. 6월의 오존과 NO<sub>2</sub> 농도는 각각 32 ppb와 13 ppb를 나타내어 2009년의 오존농도가 더 높지만 NO<sub>2</sub>는 비슷한 농도 수준임을 알 수 있다. 한편, 8월의 오존과 NO<sub>2</sub>의 농도는 각각 26 ppb와 10 ppb를 나타내어 2009년의 오존 및 NO<sub>2</sub> 농도가 더 낮게 나타났다.

### 3.2 오존 수치 및 광화학 특성

오존 생성속도 및 소멸속도에 미치는 각각의 화학 반응의 기여도를 표 3에 나타내었다. 오존생성은 HO<sub>2</sub>와 NO의 반응이 주도적인 오존 생성경로를 나타내었고, 그 다음으로 RO<sub>2</sub>와 NO, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>와 NO의 반응 순서로 나타났다. 이와 같이 오존생성에 있어 페록시 라디칼(HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> 등)의 기여가 상당히 중요하다는 것은 여러 선행연구에서도 잘 알려져 있다(Shon, 2006a, b). 고농도 사례일 중 5월 25일(72.7 ppb hr<sup>-1</sup>)과 6월 1일(86.2 ppb hr<sup>-1</sup>)의 생성속도는 5월 29일을 제외한 비교 사례일(20.3~66.1 ppb hr<sup>-1</sup>)보다 빠른 오존 생성 속도를 나타내었다. 이 날의 일평균 오존농도(5월 25

일: 55.4 ppb, 6월 1일: 66.3 ppb)도 대부분의 비교 사례일(5월 29일과 6월 11일 제외)보다 높게 나타나 고농도오존이 광화학 현상에 어느 정도 크게 좌우되는 것을 알 수 있다. 한편 고농도 사례일 중 6월 5일과 16일의 경우, 일평균 오존농도는 비교 사례일 중 5월 18일과 22일, 8월 2일보다는 높고 5월 29일, 6월 2일과 11일보다는 낮게 나타났다. 그러나 이 날의 오존 생성속도(6월 5일: 18.8 ppb hr<sup>-1</sup>, 6월 16일: 27.3 ppb hr<sup>-1</sup>)는 대부분의 비교 사례일의 생성속도에 비해 느린 편에 속하는 수치를 나타내었다.

비교 사례일의 5월 29일에 가장 빠른 생성속도(134 ppb hr<sup>-1</sup>)를 나타낸 반면, 일평균 오존농도가 55.7 ppb를 나타내어 최고농도는 아니지만 다소 높은 일평균 오존농도라고 할 수 있다. 그리고 이 날은 1시간 평균 오존농도의 정점이 74.5 ppb를 나타내었다. 즉, 오존 생성속도와 일평균 오존농도는 선형관계라 말할 수 없으며, 서로 다른 대기 조건하에서 다양한 범위를 보였다. 이것은 화학작용 이외에도 기상효과에 의해 오존의 생성 및 소멸이 크게 영향을 받는다는 것을 암시한다. 예를 들어, 비교 사례일(특히 5월 29일)은 오존 생성속도는 빠르지만 고농도 사례일에 비해 북서풍 계열의 바람이 높은 빈도를 보여 측정지점 남서쪽(여수국가 산업단지)과 북동쪽(광양 제철소)에 위치한 인위적 배출원의 영향보다는 비교적 산과 주거지역으로부터의 청정한 기류가 수송되어 상대적으로 낮은 오존농도가 나타난 것으로 사료된다(표 3과 그림 4).

오존 소멸속도를 좌우하는 반응에서, 오존 소멸의

Table 3. Ozone budget analysis for the selected model simulation days.

Ozone budget	High ozone episode				Base case						
	5/25	6/1	6/5	6/16	5/18	5/22	5/29	6/2	6/11	8/2	
F(O <sub>3</sub> ) (ppbv hr <sup>-1</sup> )	HO <sub>2</sub> +NO	44.5	51.8	13.2	19.0	28.2	19.2	80.2	13.3	17.7	45.4
	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +NO	5.2	4.2	1.0	0.9	2.3	1.8	10.6	0.9	1.5	2.0
	RO <sub>2</sub> +NO	23.0	30.2	4.6	7.4	11.5	10.7	43.4	6.1	8.2	18.7
	Total	72.7	86.2	18.8	27.3	42.0	31.7	134	20.3	27.4	66.1
D(O <sub>3</sub> ) (ppbv hr <sup>-1</sup> )	O( <sup>1</sup> D)+H <sub>2</sub> O	0.23	0.31	0.35	0.34	0.12	0.22	0.20	0.15	0.34	0.20
	OH+O <sub>3</sub>	0.21	0.28	0.09	0.11	0.11	0.09	0.33	0.06	0.17	0.13
	HO <sub>2</sub> +O <sub>3</sub>	0.17	0.21	0.06	0.29	0.05	0.03	0.32	0.05	0.50	0.30
	Total	0.61	0.80	0.50	0.74	0.28	0.34	0.85	0.26	1.01	0.63
P(O <sub>3</sub> ) (ppbv hr <sup>-1</sup> )	72.0	85.5	18.2	26.6	41.7	31.4	133	20.0	26.3	65.5	

Formation rate of ozone: F(O<sub>3</sub>)=[NO]{k<sub>NO-HO<sub>2</sub></sub>[HO<sub>2</sub>]+k<sub>NO-CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub></sub>[CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]+k<sub>NO-RO<sub>2</sub></sub>[RO<sub>2</sub>]}

Destruction rate of ozone: D(O<sub>3</sub>)=k<sub>O<sup>1</sup>D-H<sub>2</sub>O</sub>[O(<sup>1</sup>D)+H<sub>2</sub>O]+[O<sub>3</sub>]{k<sub>OH-O<sub>3</sub></sub>[OH]+k<sub>HO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub></sub>[HO<sub>2</sub>]}

Net production of ozone: P(O<sub>3</sub>)=F(O<sub>3</sub>)-D(O<sub>3</sub>)

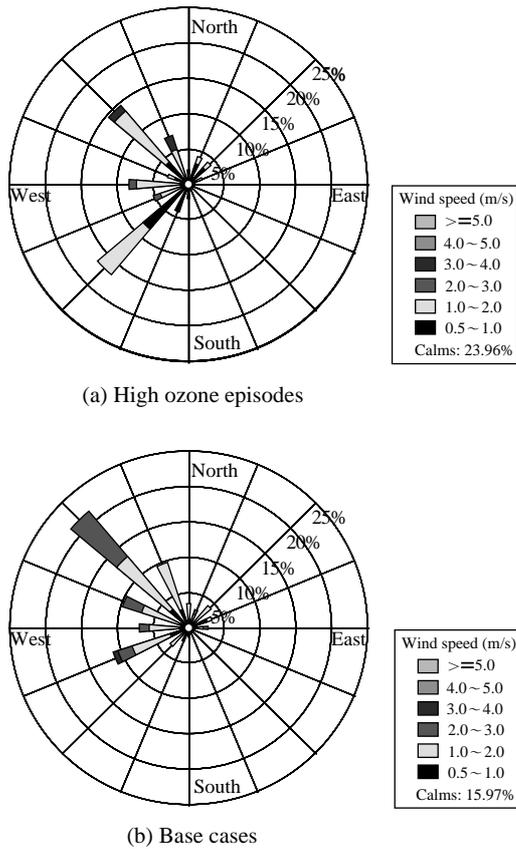


Fig. 4. Comparison of wind rose patterns between (a) high ozone episodes (25 May, 1 June, 5 June, and 16 June 2009) and (b) base cases (18 May, 22 May, 29 May, 2 June, 11 June, and 2 August 2009).

간접 경로인 O(<sup>1</sup>D)와 H<sub>2</sub>O와의 반응, 직접경로인 OH 및 HO<sub>2</sub>와 오존의 반응이 주도적인 역할을 하였다. 특히, 고농도 사례일에는 O(<sup>1</sup>D)와 H<sub>2</sub>O의 반응이 주도적인 역할을 하였다. 이는 2004년 여름 서울지역의 오존 광화학 분석에서 오존 소멸에 영향을 미치는 화학반응 중에서 O(<sup>1</sup>D)와 H<sub>2</sub>O의 반응이 가장 주된 반응이었다는 선행연구와 유사한 결과를 보였다 (Shon, 2006a).

전체 고농도 사례일의 오존 소멸속도는 0.5~0.8 ppb hr<sup>-1</sup>으로 비교 사례일에 비해 다소 빠른 편이었다. 고농도 사례일 중에서 6월 5일은 오존 생성속도와 마찬가지로 소멸속도가 가장 느리게 나타났다 (0.5 ppb hr<sup>-1</sup>). 그리고 전체적으로 오존 소멸속도는 1

ppb hr<sup>-1</sup> 이하로 나타났다. 한편, 비교 사례일의 오존 소멸속도는 0.26~1.01 ppb hr<sup>-1</sup> 범주를 나타내었다. 결론적으로, 오존의 소멸속도는 생성속도에 비해 상당히 작은 값(수십 배 이상의 차이)임을 알 수 있었다. 본 연구에서 언급하지는 않았지만 오존의 건성침적 또한 물리·화학적으로 중요한 소멸과정임이 여러 문헌에서 밝혀진 바 있다(Coyle *et al.*, 2003; Seinfeld and Pandis, 1998; Kramm *et al.*, 1995). 예를 들어, 측정지점인 묘도에서의 오존농도는 33(비교 사례일)~66 ppb(고농도 사례일) 범위를 나타낸다. 육지에서의 오존 건성 침적속도가 0.4 cm s<sup>-1</sup>이고 대기 경계층 고도가 1 km일 경우(Seinfeld and Pandis, 1998), 건성 침적에 의한 오존의 물리·화학적 소멸속도는 약 0.5~1.2 ppb h<sup>-1</sup>(≈2~5×10<sup>6</sup> molecule cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>)의 범위를 가진다. 따라서 오존의 건성침적에 의한 소멸 또한 광화학적 소멸속도만큼 오존의 주요한 소멸과정 중 하나임을 알 수 있다.

오존의 생성 조건에 대한 정보와 NO<sub>x</sub> 배출원으로 인한 오존에 미치는 영향을 평가하는 주요한 변수인 오존 생성 효율(ozone production efficiency, OPE)은 NO<sub>x</sub> 분자가 산화할 때, 광화학적으로 생성되는 산화제(O<sub>3</sub>과 NO<sub>2</sub>)의 분자수를 나타낸다. 즉, O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>와 NO<sub>z</sub>(=PAN+HONO+HNO<sub>3</sub> 등, 즉 NO<sub>y</sub>-NO<sub>x</sub>) 사이의 기울기를 나타낸다. 총 10일의 모델링 기간 중 5일 간의 OPE는 9.5~67 범위를 나타내어 상당히 큰 편차를 보였다(그림 5 참조). 고농도 사례일은 매우 높은 OPE(6월 1일: 58, 6월 5일: 67)를 보여 일관된 패턴을 보였다. 비교 사례일은 고농도 사례일보다 다소 낮은 OPE(9.5~25)를 나타내었다.

오존의 생성과 밀접한 관련이 있는 NO<sub>x</sub>의 소멸은 주간에는 NO<sub>2</sub>와 OH의 반응에 의해 주도되고, 야간에는 약화된 NO<sub>2</sub>와 OH 반응과 NO<sub>x</sub>의 저장소(reservoir) 역할을 하는 NO<sub>3</sub>와 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 라디칼의 형성과 관련된 반응에 의해 결정된다(그림 생략). 주간 동안에 NO<sub>x</sub>의 소멸속도는 고농도 사례일의 경우 대체적으로 빠른 것으로 나타났다. 즉, 3.7~4.8 ppb hr<sup>-1</sup>를 나타내었다. 5월 29일을 제외한, 비교 사례일의 경우에는 고농도 사례일보다 느린 소멸속도인 1.2~3.9 ppb hr<sup>-1</sup> 범위를 나타내었다. 야간 동안의 NO<sub>x</sub> 소멸속도는 주간보다 느리고 고농도 사례일의 경우 1.3~1.9 ppb hr<sup>-1</sup>(6월 16일은 예외적으로 높은 소멸속도인 4.5 ppb hr<sup>-1</sup>)를 나타내었다. 그리고 NO<sub>x</sub>의 대기 중 체류시간은

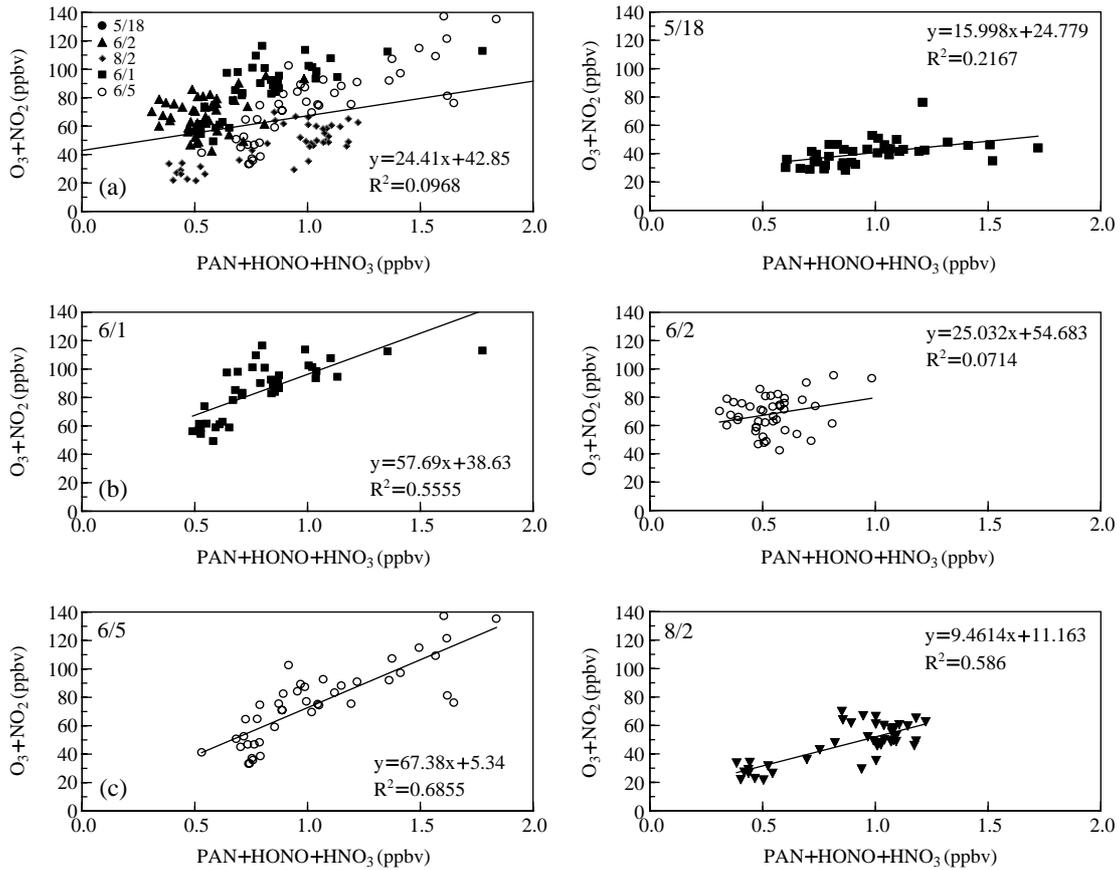


Fig. 5. Ozone production efficiency.

0.4~2.4일로 나타났다. OPE와 동일 개념인 산화된 NO<sub>x</sub> 분자당 광화학적으로 생성된 오존의 분자수를 나타내는 NO<sub>x</sub>-O<sub>3</sub>의 chain length는 고농도 사례 일중 5월 25일과 6월 1일 다소 높은 값을(17.9~22.2) 나타내었다. 그러나 6월 5일과 6월 16일은 낮은 값인 6.5와 9.3을 나타내었다. 이것은 오존 생성속도와 유사한 경향을 보여주고 있다.

### 3.3 오존 민감도

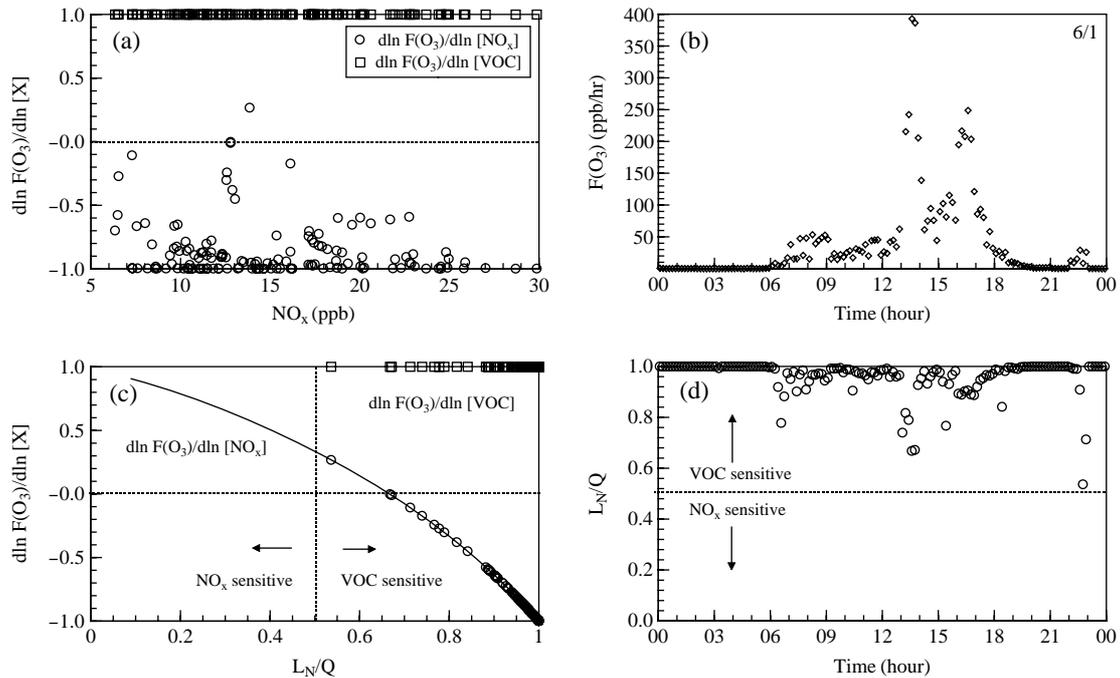
대기 중 오존의 농도는 전구 물질인 NO<sub>x</sub> 또는 VOCs의 배출량/농도에 아주 민감한 것으로 알려져 왔다(Kleinman, 2000; Kleinman *et al.*, 1997). 연구 지역에서의 라디칼 수치법을 이용한 오존 민감도를 그림 6(고농도 사례일 중 6월 1일)과 그림 7(전체 모델

링 기간)에 나타내었다. NO<sub>x</sub> 농도에 대한  $\frac{d \ln F(O_3)}{d \ln [NO_x]}$  및  $\frac{d \ln F(O_3)}{d \ln [VOCs]}$ 는 뚜렷한 경향을 볼 수 없었으며, 각각 음수와 양수(1) 값을 나타내었다(그림 6(a)). 대부분의 모델링 기간 동안에  $\frac{d \ln F(O_3)}{d \ln [NO_x]}$ 은 음수 값을 나타내었고, L<sub>N</sub>/Q 값은 “0.5” 이상을 나타내었다(그림 6(c)). 그리고  $\frac{d \ln F(O_3)}{d \ln [VOCs]}$ 은 “1”을 나타내었고, L<sub>N</sub>/Q 값은 0.5 이상을 나타내었다(그림 6(c)). 전체 모델링 기간 동안  $\frac{d \ln F(O_3)}{d \ln [VOCs]}$  값이 1을 나타낸 것은 L<sub>N</sub> 값과 Q 값이 거의 동일하였기 때문이다. 즉, NO<sub>2</sub>+OH 반응속도가 odd hydrogen (HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>)라디칼 생성속도인 Q 값과 동일함을 의미한다. 하루 동안의 오존 민감도 일변화를 살펴보면, 대부분 VOC-limited(또는 VOC-sensitive)임을 알 수 있다(그림

**Table 4. Analysis of photochemical parameters for the selected model simulation days.**

Ozone budget	High ozone episode				Base case					
	5/25	6/1	6/5	6/16	5/18	5/22	5/29	6/2	6/11	8/2
<sup>a</sup> O <sub>3</sub> (ppb)	50.3 (105)	59.2 (104)	44.8 (107)	44.7 (97.1)	34.1 (54.5)	36.7 (50.3)	58.0 (74.5)	53.7 (75.1)	62.8 (77.3)	30.7 (54.5)
<sup>b</sup> NO (ppb)	4.0	4.4	5.6	0.9	4.7	4.9	4.6	4.1	0.4	1.0
<sup>c</sup> NO <sub>2</sub> /NO ratio	2.6	2.3	3.4	14.4	1.7	2.2	3.1	2.8	6.0	6.1
<sup>d</sup> NO <sub>x</sub> loss rate (daytime, ppb hr <sup>-1</sup> )	4.8	4.2	3.7	3.7	3.9	2.9	6.8	2.4	1.2	3.7
<sup>e</sup> NO <sub>x</sub> loss rate (nighttime, ppb hr <sup>-1</sup> )	1.3	1.7	1.9	4.5	0.8	1.3	2.0	1.5	0.6	0.9
<sup>f</sup> NO <sub>x</sub> Lifetime (day)	1.5	0.5	1.8	1.1	1.0	2.4	1.1	1.6	0.4	0.6
<sup>g</sup> NO <sub>x</sub> -O <sub>3</sub> Chain length	17.9	22.2	6.5	9.3	13.4	9.4	14.4	12.7	28.6	25.1
<sup>h</sup> P (ppb-O <sub>3</sub> /ppb-NO <sub>x</sub> hr)	4.5	5.2	1.0	2.3	2.8	1.7	6.9	1.7	7.7	6.6

a: O<sub>3</sub> median (the max of 1 hours average); b: NO median; c: NO<sub>2</sub>/NO median; d: NO<sub>x</sub> destruction rate of gaseous reaction with NO<sub>2</sub> and OH during the daytime; e: NO<sub>x</sub> destruction rate of reaction with NO<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> during the nighttime; f: Day and night with a gas reaction of OH with NO<sub>2</sub> and NO<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> through the night in the main destruction process of the NO<sub>x</sub> calculations assumed Lifetime; g: The number of ozone molecules produced per oxidized NO<sub>x</sub> molecule, CL={k[HO<sub>2</sub>]+k[CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]+k[RO<sub>2</sub>]}[NO]/{k[OH][NO<sub>2</sub>]}; and h: The change of ozone production rate per NO<sub>x</sub> (ppb) concentration change (=CL/Δ[NO<sub>x</sub>])



**Fig. 6. Ozone sensitivity based on radical budget method on 1 June 2009.**

6(d)). 여기서,  $dln F(O_3)/dln [VOCs]$  또는  $dln F(O_3)/dln [NO_x]$ 의 값이 1이면 VOC/NO<sub>x</sub> 농도의 n% 변화는 오존 생성속도인 F(O<sub>3</sub>)의 n% 변화를 의미한다. 따라서 1:1 관계로 비례하는 것을 의미한다. 즉, 광양만 지역 묘도에서의 오존 생성은 VOCs 농도에 영향

을 받는 VOC-limited를 나타낸다.

전체 모델링 기간 중 대부분의 날들은 시간에 따라 오존 민감도(O<sub>3</sub>-sensitivity)가 거의 VOC-limited로 나타났다(그림 7). 하지만 6월 11일과 8월 2일의 낮 동안에는 NO<sub>x</sub>-limited가 나타나기도 하였다. 추가적으

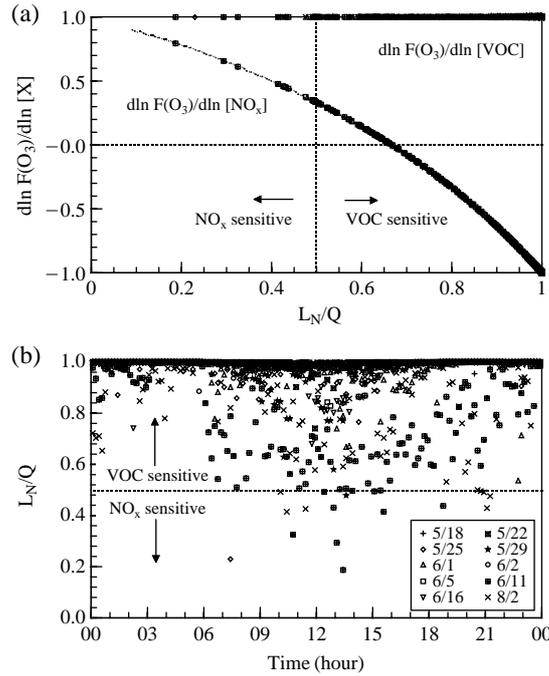


Fig. 7. Ozone sensitivity based on radical budget method during all model simulation days.

로, NO<sub>x</sub>와 VOCs 농도변화에 대한 오존 민감도를 살펴보기 위하여 사례일 동안의 NO<sub>x</sub>와 VOCs 농도를 각각 25% 감소시켰을 때의 오존 생성속도의 차이를 산출하였다(그림 8). 또한 오존 생성속도 감소를 O<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub> 지시종의 비의 함수로 나타내었다. VOCs 농도 25% 감소는 모델 입력에 사용되는 모든 VOCs 화학종에 일괄적으로 적용하였다. 그림 8에서 y축의 오존 생성속도 값은 NO<sub>x</sub> 또는 VOC-control 한 후의 결과 값에서 기존의 오존 생성속도를 뺀 값을 나타낸다. 즉, 음수 값은 오존 생성속도의 감소를 의미한다.

NO<sub>x</sub>-control에 대한 오존 생성속도의 감소가 큰 점들은 NO<sub>x</sub>-limited라고 표현할 수 있으며, 반대로 VOC-control에 대한 오존 생성속도가 큰 점들은 VOC-limited라고 표현할 수 있다. 지시종을 이용한 오존 민감도 판별에 있어서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub>가 매우 효과적임이 보고되었다(Sillman, 1995). 오존 민감도에서 NO<sub>x</sub>-limited와 VOCs-limited 범위 사이의 중첩은 지시종인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub>에서 적게 나타나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub> 지

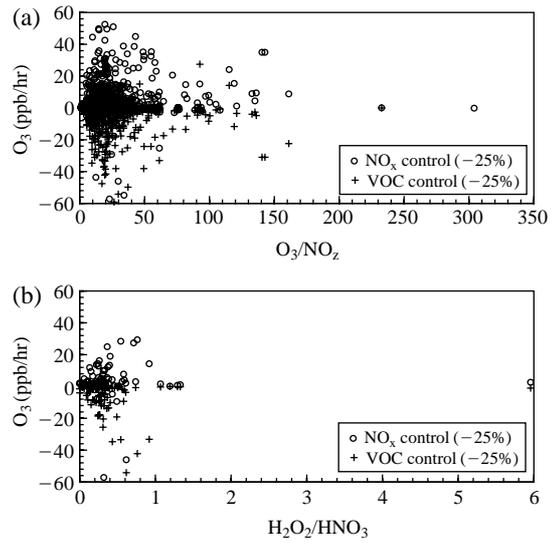


Fig. 8. Ozone sensitivity based on NO<sub>x</sub> and VOCs control (25% reduction) during all model simulation days.

시종이 더욱 더 효과적인 판단 변수임을 알 수 있다(그림 8). 선행 연구 결과에 의하면 지시종을 이용한 오존 민감도 평가에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub>의 비가 0.1 이하(Sillman and West, 2009)와 0.4 이하(Sillman, 1995)에서 VOC-limited임이 보고되었다. 그림 8에서도 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub>의 비가 낮은 영역에서 뚜렷한 VOC-limited임을 잘 알 수 있다. 즉, 지시종의 비에 의한 오존 민감도 추정(표 생략)과도 일치하는 것을 알 수 있다. 결과값들이 VOC-control에 의해 음수 값을 나타내었고 NO<sub>x</sub>-control에 의해 양수 값을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 즉, VOC-limited가 주도적이라는 것을 알 수 있으며, 앞선 분석에서 사용된  $L_N/Q$ 에 의한 오존 민감도 분석과 동일한 결과를 나타내었다.

#### 4. 결 론

2009년 봄 및 여름철의 광양만 지역의 오존의 광화학적 특성(오존 수지, 전구물질의 민감도)을 분석하기 위해 4일의 고농도 사례일과 6일의 비교 사례일을 선정하여 모델링을 수행하였다. 고농도 사례일의 경우, 오존의 광화학적 생성에 매우 주도적인 역할을 하는 odd hydrogen 라디칼(HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>)의

주간 농도 패턴은 관측된 오존농도 패턴과 유사하게 나타났다. 이는 광화학적 오존생성과 odd hydrogen 라디칼은 매우 밀접한 관계를 가지고 있다는 것을 추론할 수 있다. 그리고 odd hydrogen 라디칼 중 HO<sub>2</sub>의 농도(최고 14 ppt)가 가장 높고, 그 다음으로 RO<sub>2</sub>(7 ppt), CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(2 ppt) 순으로 나타났다. 또한 오존 농도의 일변화가 고농도 사례일이 비교 사례일보다 변화폭이 크게 나타나므로 이는 광화학현상이 고농도 오존과 밀접한 관계가 있다는 것을 암시한다.

오존 수치 분석의 결과, 전반적으로 오존농도는 광화학 반응(예, 오존 생성속도)에 의해 어느 정도 크게 좌우된다는 것을 알 수 있으며, 이는 서로 다른 대기 조건하에서 다양한 범위를 보였다. 한편, 일부 고농도 및 비교 사례일의 오존 생성속도와 일평균 오존농도는 선형관계를 나타내지는 않았다. 이것은 화학작용 이외에 기상효과(예, 풍향 변화의 특성 등)에 의해 오존농도가 크게 영향을 받는다는 것을 암시한다.

모델링 기간 동안의 연구지역에서 라디칼 수치법과 NO<sub>x</sub> 및 VOCs 제어를 통한 오존 민감도 분석에 의하면 대부분 VOC-limited임을 알 수 있었으며, 이는 지시종을 이용한 오존 민감도 평가 결과와 동일하게 나타났다. 하루 동안의 오존 민감도 일변화를 살펴보면 대부분 VOC-limited(또는 VOC-sensitive)임을 나타낸 반면, 일부 특정일은 NO<sub>x</sub>-limited로 나타나 동일 지역이라도 대기 조건에 따라 서로 달라질 수 있음을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 국립환경과학원의 “고농도 오존발생 원인 규명을 위한 정밀 조사” 사업의 지원과 한국환경산업기술원의 지원(KEITI-2009-01002-0059-0)으로 이루어졌습니다.

## 참 고 문 헌

- Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson, R.G. Hynes, M.E. Jenkin, M.J. Rossi, J. Troe, and T.J. Wallington (2008) Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume IV-gas phase reactions of organic halogen species, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4141-4496.
- Carter, W.P.L. (1996) Condensed atmospheric photooxidation mechanisms for isoprene, *Atmos. Environ.*, 30, 4275-4290.
- Coyle, M., R. Smith, and D. Fowler (2003) An ozone budget for the UK: using measurements from the national ozone monitoring network; measured and modelled meteorological data, and a ‘big-leaf’ resistance analogy model of dry deposition, *Environ. Pollut.*, 123, 115-123.
- Geiger, H., I. Barnes, I. Benjan, T. Benter, and M. Splitter (2003) The tropospheric degradation of isoprene: an updated module for the regional chemistry mechanism, *Atmos. Environ.*, 37, 1503-1519.
- Kleinman, L.I. (2000) Ozone process insights from field experiments-part II: Observation-based analysis for ozone production, *Atmos. Environ.*, 34, 2023-2033.
- Kleinman, L.I. (2005) The dependence of tropospheric ozone production rate on ozone precursors, *Atmos. Environ.*, 39, 575-586.
- Kleinman, L.I., P.H. Daum, D.G. Imre, J.H. Lee, Y.-N. Lee, L.J. Nunnermacker, S.R. Springston, J. Weinstein-Lloyd, and L. Newman (2000) Ozone production in the New York city urban plume, *J. Geophys. Res.*, 105, 14495-14511.
- Kleinman, L.I., P.H. Daum, J.H. Lee, Y.-N. Lee, L.J. Nunnermacker, S.R. Springston, L. Newman, J. Weinstein-Lloyd, and J. Rudolph (2001) Sensitivity of ozone production rate to ozone precursors, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 2903-2906.
- 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 (1997) Dependence of ozone production on NO and Hydrocarbon in the troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 2299-2302.
- Korean Ministry of Environment (2008) Monthly Report of Air Quality in Korea 2007.
- Korean Ministry of Environment (2009) Monthly Report of Air Quality in Korea 2008.
- Kramm, G., R. Dlugi, G.J. Dollard, T. Foken, N. Mölders, H. Müller, W. Seiler, and H. Sievering (1995) On the dry deposition of ozone and reactive nitrogen species, *Atmos. Environ.*, 29, 3209-3231.
- Lurmann, F.W., A.C. Lloyd, and R. Atkinson (1986) A chemical mechanism for use in long-range transport/acid deposition computer modeling, *J. Geophys. Res.*, 91, 10905-10936.

- Mao, J., X. Ren, S. Chen, W.H. Brune, Z. Chen, M. Martinez, H. Harder, B. Lefer, B. Rappenglück, J. Flynn, and M. Leuchner (2009) Atmospheric oxidation capacity in the summer of Houston 2006: Comparison with summer measurements in other metropolitan studies, *Atmos. Environ.*, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.01.013 (in press).
- Sander, S.P., R.R. Friedl, A.R. Ravishankara, D.M. Golden, M.J. Kurylo, M.J., Molina, G.K. Moortgat, H. Keller-Rudek, B.J. Fimlayson-Pitts, P.H. Wine, R.E. Huie, and V.L. Orkin (2006) *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*, Evaluation Number 15.
- Seinfeld, J.H. and S. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics*, Wiley Interscience, New York.
- Shon, Z.-H. (1999) *Photochemical Assessment of Oceanic Emissions of DMS and Its Oxidation to SO<sub>2</sub> Based on Airborne Field Observations*, Ph. D. Dissertation, Georgia Institute of Technology.
- Shon, Z.-H. (2006a) Photochemical analysis of ozone episodes in the metropolitan area of Seoul during the summer 2004, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(3), 361-371. (in Korean with English abstract)
- Shon, Z.-H. (2006b) Relative contribution of the oxidation of VOCs to the concentrations of hydroxyl (OH) and peroxy radicals in the air of Seoul metropolitan area, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(6), 779-790. (in Korean with English abstract)
- Shon, Z.-H., G. Lee, S.-K. Song, M. Lee, J. Han, and D. Lee (2007) Characteristics of reactive nitrogen compounds and other relevant trace gases in the atmosphere at urban and rural areas of Korea during May-June, 2004, *J. Atmos. Chem.*, 58, 203-218.
- Shon, Z.-H., K.-H. Kim, K. Bower, G. Lee, and J. Kim (2004) Assessment of the photochemistry of OH and NO<sub>3</sub> on Jeju Island during the Asian dust-storm period in the spring of 2001, *Chemosphere*, 55, 1127-1142.
- Sillman, S. (1995) The use of NO<sub>y</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> as indicators for O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-VOC sensitivity in urban location, *J. Geophys. Res.*, 100, 14175-14188.
- Sillman, S. and J.J. West (2009) Reactive nitrogen in Mexico City and its relation to ozone-precursor sensitivity: results from photochemical models, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3477-3489.
- Wang, T., Y.Y. Wu, T.F. Cheung, and K.S. Lam (2001) A study of surface ozone and the relation to complex wind flow in Hong Kong, *Atmos. Environ.*, 23, 1812-1826.
- Zimmermann, J. and D. Poppe (1996) A supplement for the RADM2 chemical mechanism: The photooxidation of isoprene, *Atmos. Environ.*, 30, 1255-1269.