

수원시 대기 중 오존과 질소산화물의 장기변동 특성 (1991 ~ 2012)

The Long-term Variations of Ozone and Nitrogen Oxides in Suwon City during 1991 ~ 2012

안현진 · 한지현 · 이미혜 · 강은하^{1)*}

고려대학교 지구환경과학과, ¹⁾수원시정연구원 도시환경연구부
(2015년 5월 6일 접수, 2015년 7월 10일 수정, 2015년 8월 10일 채택)

Hyunjin An, Jihyun Han, Meehye Lee and Eunha Kang^{1)*}

Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University
¹⁾Urban and Environmental Research Group, Suwon Research Institute
(Received 6 May 2015, revised 10 July 2015, accepted 10 August 2015)

Abstract

The long-term variations of ozone and nitrogen oxides in Suwon city, the capital of Gyeong-gi province, were examined from 1991 to 2012. In this period, the annual average O₃ concentration increased from 13.8 ppbv to 22.7 ppbv and that of 99th percentile increased from 58.0 ppbv to 80.0 ppbv. The monthly average and 99th percentile of O₃ concentrations were the highest in June. The increase in O₃ concentration was the greatest in early summer (May and June) before monsoon season began. While the concentrations of NO and NO_x have gradually decreased since 2000, NO₂ remained unchanged. As a result, NO₂/NO_x ratio increased from 0.5 to 0.73 in 2012. The monthly NO₂/NO_x ratio was the highest in early summer, when monthly average O₃ concentration was the highest. It suggests that the enhanced NO₂/NO_x ratio is intimately coupled with increase in O₃ for the last two decades in Suwon.

Key words : Suwon, Long-term variation, Ozone, Nitrogen oxides, NO₂/NO_x ratio

1. 서 론

도시지역에서 O₃는 자동차의 배기가스에서 배출되는 NO_x (NO+NO₂)와 CO, 그리고 VOCs에 의한 광화학반응을 통해 생성된다(Jacob, 1999). O₃는 광분해되어 각종 라디칼을 형성하여 다양한 화학반응으로 대기

오염물질을 산화시키며 대기환경에 영향을 미친다. 우리나라에서는 O₃ 관측이 시작된 후 1994년 전국적으로 기록적인 폭염과 함께 O₃의 고농도 사례가 나타나며 O₃에 대한 관심이 높아졌다(Han *et al.*, 2013; Ghim and Oh, 1999). 그리고 O₃의 중요성과 인체에 미치는 영향 등이 부각됨에 따라 1995년 오존경보제를 도입·실시하였고 광화학 대기오염에 의한 O₃을 줄이기 위해 지방자치단체 및 국가적 차원에서 여러 노력을 기울이고 있다.

대기 중 질소산화물 NO_x는 1차 오염물질일 뿐만 아

*Corresponding author.
E-mail : ehkang09@suwon.re.kr

나라 VOCs와 함께 O₃과 같은 광화학 2차 오염물질의 전구물질로 주로 화석연료의 연소와 자동차 배기가스로부터 배출된다. 우리나라는 도시화 및 산업화에 따라 그 배출량이 지속적으로 증가하였다. 따라서 대기환경보전법을 개정하여 디젤자동차로 인한 NO_x와 PM₁₀ 등 대기오염물질의 배출을 저감하기 위한 규제를 시행(Ministry of Environment, 2010; Ministry of Environment, 2005)하였으며 1998년부터 서울에서 천연가스버스 보급을 시작한 이래로 수원에는 2012년 150대까지 천연가스버스가 보급되었다. NO_x의 배출저감을 위해 2000년대에 들어 주로 대도시와 대규모사업장, 공장 및 대단지 거주지역을 중심으로 ‘저녹스(NO_x)버너 설치지원사업’ 및 ‘자동차 배출저감장치 촉매제 관리제’를 시행하였고, 기술의 발전과 함께 전국적으로 확산되고 있다. NO_x의 주 배출원인 디젤차에는 SCR (selective catalytic reduction), DPF (diesel particulate filter), DOC (diesel oxidation catalyst)와 같은 다양한 오염저감장치 장착을 의무화하였다.

이러한 정책 실행의 결과 NO, SO₂와 CO는 매년 대기 중 농도가 감소하였고 2000년대 이후 거의 일정한 농도로 유지되고 있다(Han *et al.*, 2013; Kim and Yeo, 2013; National Institute of Environmental Research, 2013). 그러나 NO의 농도 감소와는 달리 NO₂의 농도에는 큰 변화가 없다. 대만(Li *et al.*, 2010), 중국(Tang *et al.*, 2009), 일본(Itano *et al.*, 2007)과 같은 동아시아 외에도 미국(Cooper *et al.*, 2012), 이베리아 반도(Antón *et al.*, 2011) 등에서도 유사한 현상이 관측되었다(Oltmans *et al.*, 2006). 보증기한이 지난 촉매 변환장치에서 NO가 일부 NO₂로 변환되어 배출된다는 보고(Nova *et al.*, 2007)도 있으나 아직 확실하게 밝혀지지 않았다. 우리나라뿐 아니라 전 세계적으로도 NO 농도의 감소가 선행적으로 NO₂ 농도의 감소로 이어지지 않으며 더불어 O₃ 농도가 지속적으로 증가하고 있는 상황이므로 O₃에 대한 특별한 관심과 대책이 필요한 시점이다.

우리나라에서는 대도시 및 공업지역을 대상으로 고농도 오존생성 원인규명을 위한 연구가 수행되어 왔는데 대부분이 서울(e.g., Han *et al.*, 2013; Kim *et al.*,

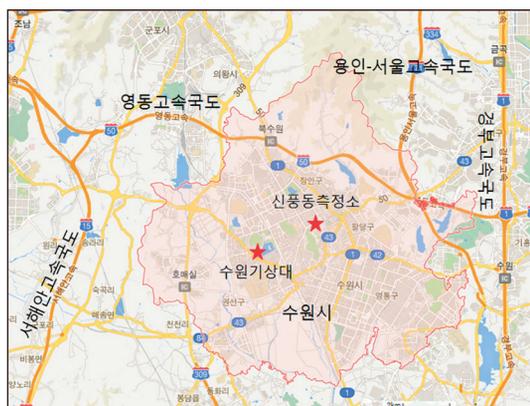


Fig. 1. Location of Sin-pung dong station and Suwon meteorological observatory.

2003)¹이나 부산(e.g., Oh and Kim, 2002; Jeon *et al.*, 1995)과 같은 광역시 이상의 대도시와 울산과 광양 등의 공업지역(e.g., Ha *et al.*, 2006)에서, 그리고 고농도 사례(e.g., Ghim and Oh, 1999)² 위주였다. 수도권에 속하며 경기도청이 위치한 수원시의 경우 1991년부터 관측망 자료가 생산되었으나 이에 대한 상세한 해석과 원인 분석 등 연구가 미흡하였고 따라서 결과가 정책 수립에 반영되기 어려웠다. 본 연구에서는 과거 22년(1991~2012) 동안 측정된 오존 및 질소산화물의 장기 측정자료를 분석하여 오존과 질소산화물 농도의 장기 변화 특성을 파악하고 활용 가능한 자료 범위 안에서 그 원인을 찾아 정책적 제언점을 찾아보고자 하였다.

2. 연구 방법

수원시는 2002년 인구가 100만명이 넘는 경기도청이 위치한 대도시이다. 북쪽과 동쪽에는 영동고속국도와 경부고속국도, 용인-서울고속국도가 위치하고 있어 이동 통행량이 많다. 수원시에 설치되어 있는 9개의 대기오염물질 측정소³ 중 본 연구에서는 장기 변동성 파악을 위하여 최장기간 자료(1991~2012년)를 보유한 신흥동 측정소에서 측정된 1시간 평균 자료를 사용하

¹1999~2011년, 13년간 장기자료 측정 및 분석과 함께 90년대 초부터의 오존 연구를 정리함.

²1990~1997년, 8년간의 서울에서의 오존 고농도 사례를 분석함.

³수원시에 설치되어 있는 9개 대기오염물질측정소의 측정자료 산출 기간은 다음과 같다: 신흥동(1991년~현재), 인계동(1993년~현재), 우만동(1999, 2002~현재), 영통동(2003~현재), 천천동(2004년~현재), 동수원도로변(2005~현재), 고색동(2007년~현재), 금호동과 광교동(2013년 개소).

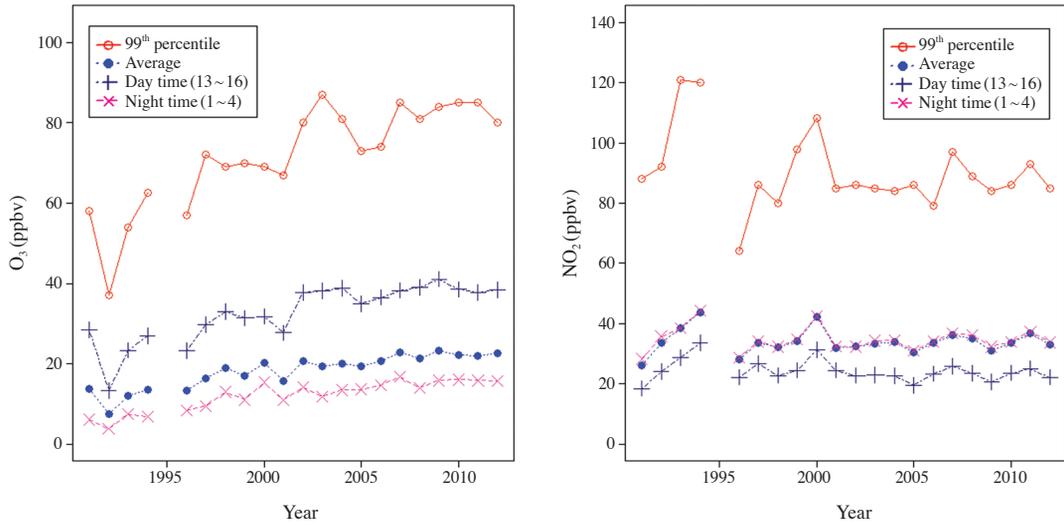


Fig. 2. Annual mean and 99th percentile concentrations of O₃ (left) and NO₂ (right) from 1991 to 2012.

였다. 신평동 측정소는 경기도청사가 위치한 수원 구도심의 선경도서관 옥상에 있으며, 주변에 경수대로와 정조로 등 4차선 이상의 큰 도로가 있으나 산업시설은 인접하고 있지 않다. 따라서 주거와 상업 건물이 대부분이며 통행량이 많은 수원시의 특성을 잘 반영하는 전형적인 도시 측정소로 간주할 수 있다(그림 1).

본 연구에서는 신평동 대기질 자동측정망 측정소에서 1991년 1월 1일부터 2012년 12월 31일까지 22년간 측정된 O₃와 NO_x 자료를 사용하였다. O₃는 자외선광도법(ECOTECH, EC9810b, Australia)으로, NO_x는 화학발광법(ECOTECH, EC9841d, Australia)으로 측정되었다. 대상기간 중 1일에 75% 이상이 측정되었을 시 유효자료로 인정하여 분석에 사용하였으며, 1995년 6월부터 1996년 1월까지 결측으로 1995년 1월~5월 자료는 월변화와 계절변화 분석에만 포함하였고 연변화 분석에는 사용하지 않았다. 기상자료(기온)는 수원기상대에서 측정된 1993년부터 2012년까지의 자료를 사용하였다.

3. 오존 농도의 변화

연도별 O₃의 평균농도는 1991년 13.8 ppbv에서 2012년 22.7 ppbv로 20여년 동안 8.9 ppbv 증가하였으며, 같

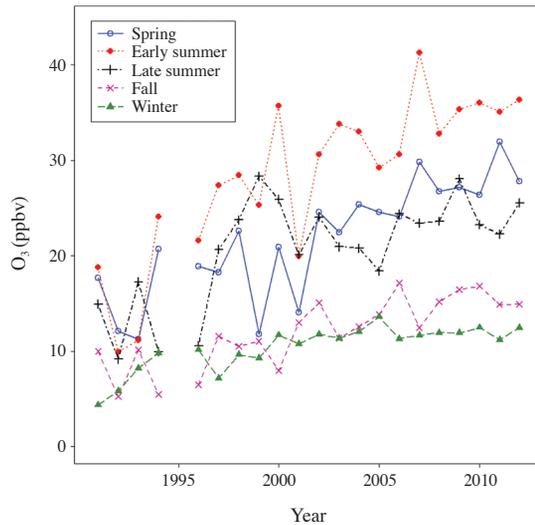


Fig. 3. Yearly variation of seasonal mean concentration of O₃.

은 기간 99th 백분위수의 농도는 58.0 ppbv에서 80.0 ppbv로 22.0 ppbv 상승하여 고농도 O₃의 상승폭이 컸다(그림 2). 연평균 농도는 1990년대의 급격한 상승 이후(Kim *et al.*, 2003; Oh and Kim, 2002) 2001년부터는 증가율이 감소하였지만 연간 약 0.46 ppbv씩 증가하였다. 이를 낮(13~16시)과 밤(1~4시)로 구분하면 낮의

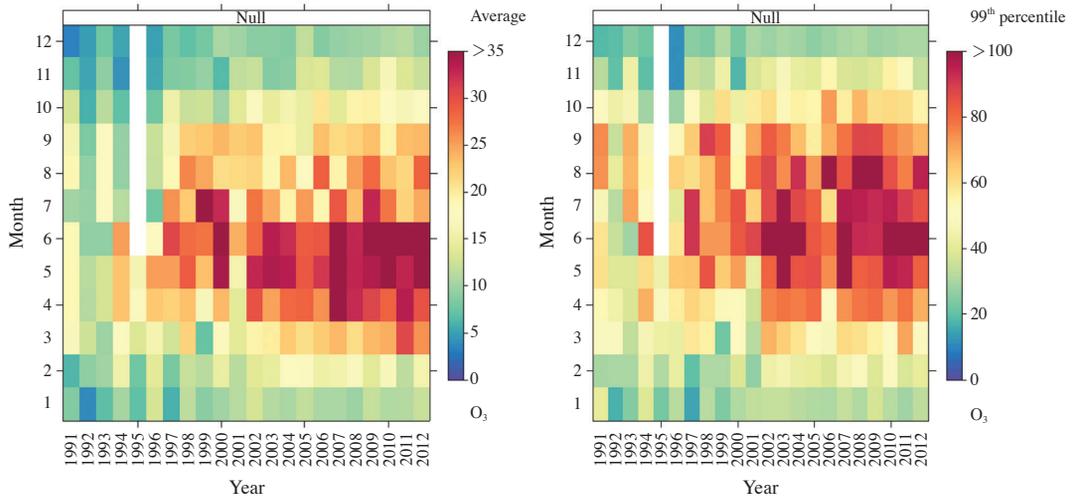


Fig. 4. Yearly variations of monthly mean and 99th percentile concentration (in ppbv) of O₃.

농도는 99th 백분위수 농도와 밤의 농도는 연평균 농도와 유사한 변화를 보인다.

1년을 기상 특성을 고려하여 봄(3~4월), 초여름(dry summer; 5~6월), 늦여름(wet summer; 7~9월), 가을(10~11월)과 겨울(12~2월)의 5계절로 구분한 계절별 평균 O₃ 농도는 1991년에서 2012년까지 22년 동안 모든 계절에서 약 10 ppbv 정도 증가하였다: 봄 10.1 ppbv (17.7 ppbv에서 27.8 ppbv), 초여름 17.6 ppbv (18.8 ppbv에서 36.4 ppbv), 늦여름은 10.7 ppbv (14.9 ppbv에서 25.6 ppbv), 가을 10.9 ppbv (10.0 ppbv에서 14.9 ppbv), 겨울 8.1 ppbv (4.4 ppbv에서 12.5 ppbv). 5계절 중 초여름(5~6월)의 증가가 가장 크고 겨울의 증가가 가장 작았다(그림 3).

O₃의 월별 평균과 99th 백분위수 농도는 모두 6월에 가장 높았으며 월별 평균농도는 4~6월에, 99th 백분위수의 경우 6~8월에 높은 분포를 보였다(그림 4). 이러한 계절적 특성은 서울과 같은 대도시에서도 나타나는데 이는 종관기상상의 변화에 의한 공기 이동경로와 강수 등 기상요소로 인한 전구물질의 농도와 광화학 활동도의 차이에 기인한다. 우리나라는 대부분 봄에는 북서풍으로 중국 대륙에서 이동하는 공기의 영향을 주로 받아 전구물질의 농도가 높지만 광화학 활동도가 여름에 비해 낮다. 반면 늦여름에는 태평양을 거쳐오는 공기와 집중 호우로 인해 전구물질의 농도가 1년 중 가장 낮지만 온도와 수증기 농도가 가장 높고 광화학

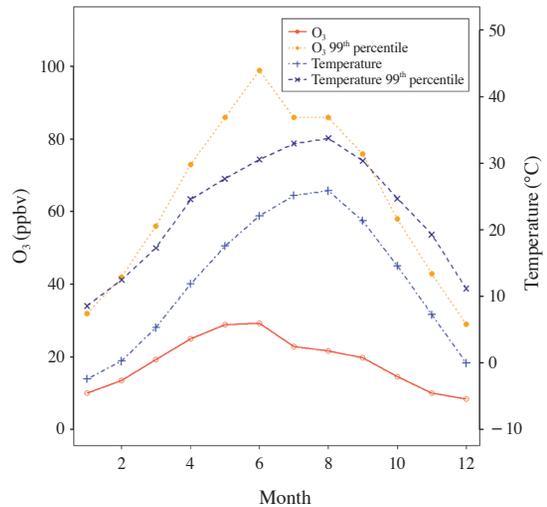


Fig. 5. Monthly variations of mean and 99th percentile concentration of O₃ and temperature.

활동도가 높다.

6월에는 이 두가지 특성이 중첩되어 평균과 99th 백분위수 농도가 모두 높으며 전구물질의 농도가 낮은 늦여름에는 O₃ 생성에 적절한 조건이 형성될 경우 고농도 발생이 용이하다. 서울의 고농도 오존은 기온이 30°C 이상에서 발생하여 자외선양 보다는 온도에 민감함을 보인다(Lee *et al.*, 2008). 이 기간 동안 기온의 월평균과 99th 백분위수 모두 8월에 가장 높았다(그림 5).

4. 질소산화물의 농도 변화

2000년대 이후 NO와 NO_x의 농도는 감소한 반면 NO₂의 연평균과 99th 백분위수 농도는 2000년까지는 O₃와 함께 증가하다 이후 일정한 농도를 유지하였다(그림 2, 7). 서울에서도 이와 유사하게 2004년 이후에는 NO₂의 농도가 크게 변하지 않았다(그림 2)(Han *et al.*, 2013; Kim and Yeo, 2013). 오존과 같이 낮과 밤으

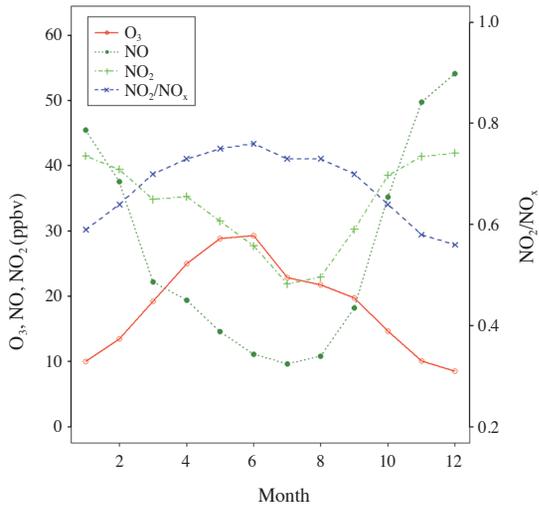


Fig. 6. Monthly variations of O₃, NO, and NO₂ concentration, and NO₂/NO_x ratio.

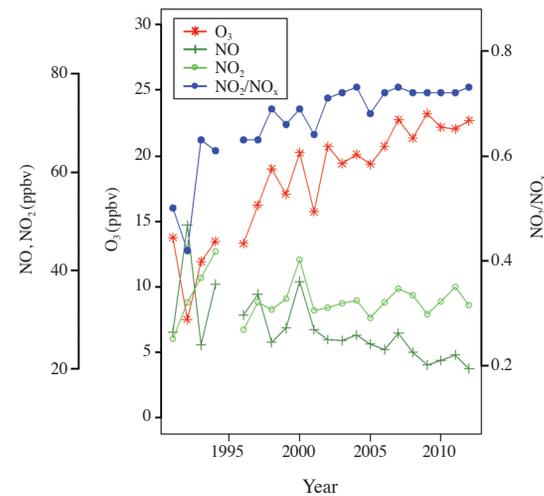


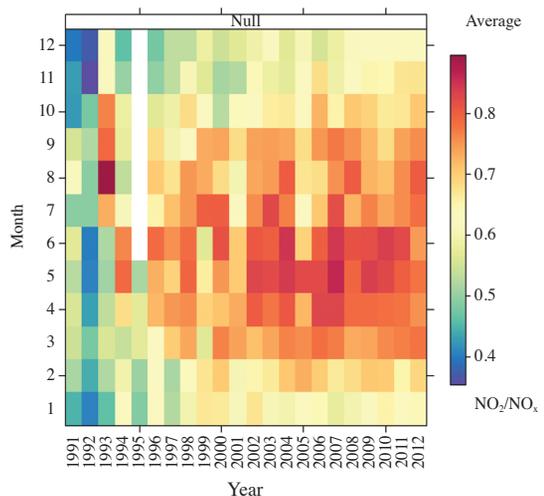
Fig. 7. Variations of NO, NO₂, and NO_x concentrations and NO₂/NO_x ratio (left) and monthly mean ratio of NO₂/NO_x (right).

로 구분하여도 연변화 양상이 모두 유사하였다.

NO 농도의 감소와는 달리 NO₂가 크게 감소하지 않은 원인으로서는 먼저 NO₂의 직접배출에 의한 영향을 들 수 있다. 대기오염물질 저감장치를 장착하지 않은 노후차량과 저감장치의 성능이 저하된 자동차에서 질소산화물과 VOCs가 더 많이 배출될 수 있음이 제시되었다(Kim and Choi, 2013). 또한 NH₃-SCR을 장착한 디젤기관에서도 400°C 이상의 고온환경에서는 NO나 NO₂가 반응에 참여하지 않고 NH₃만 소모하게 되어 NO_x 저감 효율을 낮출 수 있으며(Jung and Yoon, 2008), DPF와 같은 촉매환원장치를 장착한 버스 대형차량에서 NO₂/NO_x 비가 높게 나타난다(Carlaw, 2005). 따라서 산화과정에서 촉매 혹은 저감장치의 효율이 떨어진 경우 대기 중의 N₂, 혹은 배기가스 중 NO가 불안전연소에 의한 산화로 NO₂가 생성되어 배출될 수도 있다.

NO와 NO₂의 22년간 월평균 농도는 모두 7~8월이 가장 낮고 겨울에 가장 높았다(그림 6). 하지만 변화폭은 NO가 NO₂에 비해 훨씬 크며 이는 5~6월에 최대가 되는 NO₂/NO_x 비의 변화에서도 잘 나타났다. 또한 O₃의 월평균 농도 역시 NO₂/NO_x의 비와 유사한 경향을 보였다.

NO₂/NO_x의 비는 O₃의 생성효율을 결정하므로(Jacob, 1999) NO_x의 총량이 감소하더라도 생성효율이 커져 O₃ 농도가 감소되지 않을 수 있다. 우리나라 수도권 지역은 일반적으로 VOCs-limited에 근접한 것으로 판단



되므로 NO_x 배출 감소가 오존 생성효율을 증가시키는 방향으로 작용하였을 가능성이 있다. 수원시에서 22년간 NO_x의 농도는 감소하였으나, NO₂/NO_x 비는 1991년 0.5에서 2012년 0.73으로 증가하였고 오존도 그와 유사하게 증가하는 추세를 보였다(그림 7). 이는 또한 HO₂(하이드록시)와 RO₂(퍼록시) 라디칼에 의한 대기 중 NO-NO₂의 화학적 변환과정의 영향을 암시한다(Kurtenbach *et al.*, 2012).

본 연구에서는 대기오염 측정망에서 산출되는 기본 측정자료 외 HO_x라디칼과 같은 화학종 측정자료는 활용이 가능하지 않으므로 NO_x-NO_y 변환과 오존 생성과정에 대한 상세한 분석은 어렵다. 하지만 오존 농도의 장기간 증가 추세에 NO₂/NO_x의 증가가 관련됨을, 즉 복잡한 화학 반응에 의한 오존 생성에 NO₂/NO_x 비가 제어 인자로 작용할 수 있는 가능성을 제시하였다.

5. 결 론

1991년부터 2012년까지 22년간 경기도 수원시 신평동에서 측정된 O₃와 NO_x의 장기간 농도 변화 특성을 분석하였다. O₃의 평균농도는 22년간 지속적으로 증가하였고 2000년 이후 연간 0.46 ppb의 증가율을 나타내었다. 특히 연중 5~6월(초여름)의 농도 증가가 가장 컸다. 그리고 월평균농도는 4~6월에 높았고, 99th 백분위수 농도는 6~8월에 높아, 전구물질의 농도는 O₃의 평균농도 증가에, 고농도 O₃ 생성에는 광화학 활동도가 상대적으로 더 큰 영향을 주는 것으로 판단되었다.

NO와 NO_x의 농도는 점진적으로 감소하였으나 NO₂의 농도는 2000년 이후 거의 유사한 수준을 유지하고 있다. 그 결과 NO₂/NO_x 비는 1991년 0.5에서 2012년 0.73으로 증가하였고 월평균 비는 O₃ 농도와 유사하게 5~6월 최고값을 보였다. NO의 농도 감소에도 불구하고 NO₂/NO_x의 비가 증가한 것은 엔진 연소 시 NO₂의 직접배출의 증가 뿐 아니라 HO_x라디칼과의 반응에 의한 NO_x의 변환(recycling)이 훨씬 더 효율적이었음을 의미한다.

하지만 이는 오존과 NO_x의 장기 변동성 분석을 기반으로 한 결과로 향후 연구를 통해 VOCs와 NO_y 종을 비롯한 RO₂와 HO₂ 등의 라디칼 측정과 화학모형을 사용한 상세한 오존 생성 기작에 대한 이해가 기반되어

야 하며, NO₂ 저감을 위한 정책 수립이 필요함을 시사한다.

감사의 글

이 논문은 수원시정연구원 기본과제와 2011년 한국연구재단 기초연구사업(NRF-2011-355-C00174)의 지원을 받아 경기보건환경연구원의 자료를 바탕으로 수행되었습니다.

References

- Antón, M., D. Bortoli, P. Kulkarni, M.J. Costa, A.F. Domingues, D. Loyola, A.M. Silva, and L. Alados-Arboledas (2011) Long-term Trends of Total Ozone Column over the Iberian Peninsula for the Period 1979-2008, *Atmos. Environ.*, 45, 6283-6290.
- Carshaw, D.C. (2005) Evidence of an Increasing NO₂/NO_x Emissions Ratio from Road Traffic Emissions, *Atmos. Environ.*, 39, 4793-4802.
- Cooper, O.R., R.S. Gao, D. Tarasick, T. Leblanc, and C. Sweeney (2012) Long-term ozone trends at rural ozone monitoring sites across the United States, 1990?2010, *J. Geophys. Res.*, 117 (D22307).
- Ghim, Y.S. and H.S. Oh (1999) Studies of High-Ozone Episodes in the Greater Seoul Area Between 1990 and 1997, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 15, 267-280. (in Korean with English abstract)
- Ha, H., S.D. Lee, J.K. Lee, C.O. Park, and T.R. Mun (2006) On Characteristics of Surface Ozone Concentration and Temporal · Spatial Distribution in Kwangyang-bay, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22, 642-652. (in Korean with English abstract)
- Han, J.H., H.Y. Kim, M.H. Lee, S.Y. Kim, and S.W. Kim (2013) Photochemical Air Pollution of Seoul in the Last Three Decades, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 29, 390-406. (in Korean with English abstract)
- Itano, Y., H. Bandow, N. Takenaka, Y. Saitoh, A. Asayama, and J. Fukuyama (2007) Impact of NO_x Reduction on Long-term Ozone Trends in an Urban Atmosphere, *Sci. Total Environ.*, 379, 46-55.
- Jacob, D. (1999) *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press.

- Jeon, B.I., Y.K. Kim, and H.W. Lee (1995) On Characteristics of Surface Ozone Concentration and Important Meteorological Parameters in Pusan, Korea, *J. Korea Air Pollut. Res. Assoc.*, 11, 45-56. (in Korean with English abstract)
- Jung, S.C. and W.S. Yoon (2008) Modeling of NH₃-SCR Diesel NO_x Reduction and Effects of NO₂/NO_x, NH₃/NO Ratios on the De-NO_x Efficiency, *Transactions of KSAE*, 16, 179-187. (In Korean with English abstract)
- Kim, W.S., Y.J. Choi, and J.A. Kim (2013) A Study on the Policy Options Considering Life Cycle Management for PM · NO_x Emissions of Deisel Vehicles in Seoul, The Seoul Institute, Report 2012-PR-58, 1-206. (in Korean with English abstract)
- Kim, Y.K., I.B. Oh, and M.K. Hwang (2003) Meteorologically Adjusted Ozone Trends in the Seoul and Busan Metropolitan Areas, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 19, 561-568. (in Korean with English abstract)
- Kim, Y.P. and M.J. Yeo (2013) The Trend of the Concentration of the Criteria Pollutants over Seoul, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 29, 369-377. (in Korean with English abstract)
- Kurtenbach, R., J. Kleffmann, A. Niedojadlo, and P. Wiesen (2012) Primary NO₂ Emissions and Their Impact on Air Quality in Traffic Environments in Germany, *Environ. Sci. Europe*, 24, 1-8.
- Lee, G.W., Y.W. Jang, H.Y. Lee, J.S. Han, K.R. Kim, and M.H. Lee (2008) Characteristic Behavior of Peroxyacetyl Nitrate PAN) in Seoul Megacity, Korea, *Chemosphere*, 73, 619-628.
- Li, H., K. Chen, C. Huang, and H. Wang (2010) Meteorologically Adjusted Long-term Trend of Ground-level Ozone Concentrations in Kaohsiung County, Southern Taiwan. *Atmos. Environ.*, 44, 3605-3608.
- Ministry of Environment (2005) Basic Plan on the Metropolitan Area Air Quality Management.
- Ministry of Environment (2010) Revised Basic Plan on the Metropolitan Area Air Quality Management.
- National Institute of Environmental Research (NIER)(2012) Annual Report of Air Quality in Korea 2012, 139-159. (in Korean)
- Nova, I., C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, and M. Weibel (2007) NH₃-NO/NO₂ SCR for Diesel Exhausts after Treatment: Mechanism and Modelling of a Catalytic Converter, *Topics Cataly.*, 42, 43-46.
- Oh, I.B. and Y.K. Kim (2002) Surface Ozone in the Major Cities of Korea: Trends, Diurnal and Seasonal Variations, and Horizontal Distributions, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 18, 253-264. (in Korean with English abstract)
- Oltmans, S., A. Lefohn, J. Harris, I. Galbally, H. Scheel, G. Bodeker, E. Brunke, H. Claude, D. Tarasick, and B. Johnson (2006) Long-term Changes in Tropospheric Ozone, *Atmos. Environ.*, 40, 3156-3173.
- Tang, G., X. Li, Y. Wang, J. Xin, and X. Ren (2009) Surface Ozone Trend Details and Interpretations in Beijing, 2001-2006, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8813-8823.