

**PA17) 항공관측으로 알아본 여름철 수도권 상공의 광화학적 이차
 생성물(PAN, VOC, H₂O₂)의 농도분포**

**Distribution of Photochemical Secondary Gases in
Boundary Layer above Seoul in Summer by Aircraft
Measurements**

김영미 · 한진석 · 공부주 · 이석조 · 안준영 · 이상욱 · 이강웅¹⁾ · 이미혜²⁾

국립환경연구원 대기연구부, ¹⁾한국 외국어 대학교 환경학과,

²⁾고려대학교 지구환경과학과

1. 서 론

여름철에 대도시에서 흔히 발생하는 고농도 오존은 질소산화물과 휘발성 유기화합물(VOCs)의 산화로 가속화된다. 이들 오존 전구물질들 중 어느 농도가 더 높은 환경이냐에 따라 오존생성을 효과적으로 감소할 대책을 마련할 수 있으므로(NO_x limited 혹은 VOCs limited) 이들 광화학 물질들의 농도분포를 정확하게 아는 것이 매우 중요하다. 이를 위해 광범위한 측정 지역의 농도 수준을 대표할 수 있으면서 전구물질의 배출원에서 직접적인 영향을 받지 않도록 항공기를 이용하여 서울 상공에서 오존 생성에 중요한 역할을 하는 일부 물질들을 측정하였다.

항공관측은 2004년 6월 15일, 16일 양일간에 걸쳐 오전 10시~12시, 오후 2시~4시로 광화학적 활동이 활발한 시간대에 이루어졌다. 측정항로는 김포에서 출발하여 행주교, 여의교, 잠실, 퇴계를 잇는 선(3730'N-3740'N, 12640'E-12736'E)을 따라 고도별로 500, 1000, 1500m로 변화시켰으며, 대도시의 농도분포와 비교하기 위하여 덕적도 부근의 비교적 깨끗한 해양대기도 같이 측정하였다. 측정항목은 O₃, CO, NO_x, NO_y, PAN, VOCs, 알데히드, 과산화수소 등이며, 알데히드와 과산화수소는 시료만 포집하였고 그 외에는 모두 현장에서 실시간 관측하였다.

2. 연구 방법

외부의 공기는 항공기 하부에 설치된 Inlet을 통하여 들어오는데 이것은 세 개의 stainless steel pipe 안에 Teflon tubing을 끼워 사용하였으며 전체 길이가 모두 2m를 넘지 않도록 하였다. Inlet은 항공기 배출가스에 오염이 되지 않도록 고려하여 Inlet의 입구가 진행방향을 바라보도록 설치하였다.

가스상 측정기(O₃, NO_x, CO, Thermo Environmental Instruments사)는 data logger와 연결하여 위도, 경도, 고도 및 기상정보와 함께 매 5초마다 저장하였다. NO_y는 Mo-converter를 이용하여 NO_y를 모두 NO로 환원시킨 후 NO_x와 마찬가지로 화학 발광법으로 측정하였다. PAN은 GC-luminol법을 이용하여 연속적으로 측정되며 VOCs는 이미 선정된 위, 경도에서 Teflon bag을 이용하여 순간적으로 포집하였다. 과산화수소는 유리코일을 이용하여 매 10분간 모아서 포집하여 냉동보관한 후 실험실에서 엔자임을 이용하여 형광검출기를 연결한 HPLC로 분석되었다. 그리고 알데히드는 선정된 지점에서 DNPH 카트리지로 포집되어 실험실에서 UV-HPLC로 분석되었다. 모든 측정기는 관측 전과 후에 보정 및 교정을 하였다.

관측 자료는 1분 평균을 내어 사용하였으며, 포집시간이 긴 알데히드와 과산화수소와 관련된 자료를 나타낼 때는 이들의 포집시간에 맞추어 평균을 내었다.

3. 결과 및 고찰

광화학 반응에 관련된 가스상 물질들이 항공관측을 통해 종합적으로 서울 상공에서 측정되었다. 각 가스상의 평균농도는 서울 상공에서 O₃, NO_x, NO_y, PAN, 과산화수소가 각각 76.8, 14.3, 17, 0.65, 2.9 ppb의 분포를 보였다. VOCs는 오존 생성에 큰 영향을 끼치는 propane, ethylene, toluen 의 경우

1.3, 3.9, 2.8ppb의 분포를 보였다. 알데히드 중 포름알데히드가 7.6ppb로 가장 큰 농도를 보였다. 이들 광화학물질들은 대체로 오전보다 오후에 더 높은 농도 분포를 이루었으며, 고도가 높아질수록 농도가 높아지는 추세를 보였다.

NO_x limited인 환경에서 NO_y와 오존이 좋은 상관관계를 보이는 것으로 알려져 있으나, 그림 1에 나타난 이들의 관계는 뚜렷한 경향을 보이지 않으며 오존과 PAN은 다소 양의 상관관계를 보이고 있다.

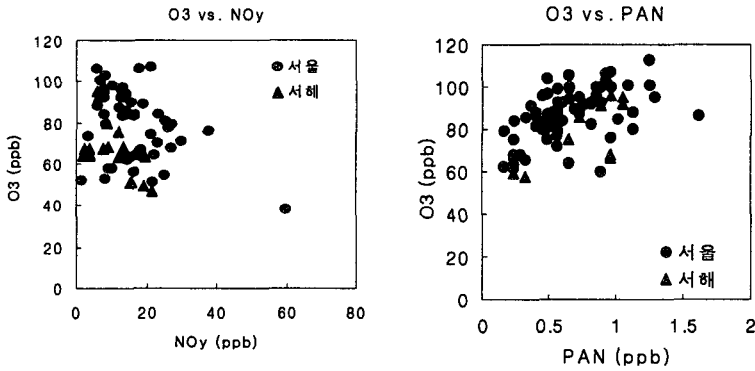


Fig. 1. Correlation of O₃ and nitrate gases in Seoul and West sea.

그러나 16일 서울 양천구에서 오존경보가 발생했을 때 이루어진 항공관측결과를 보면 각 가스상 물질들의 관계가 선형을 이루는 것으로 보인다(그림 2). 다만 자료의 수가 적으므로 해석에 주의가 필요하다.

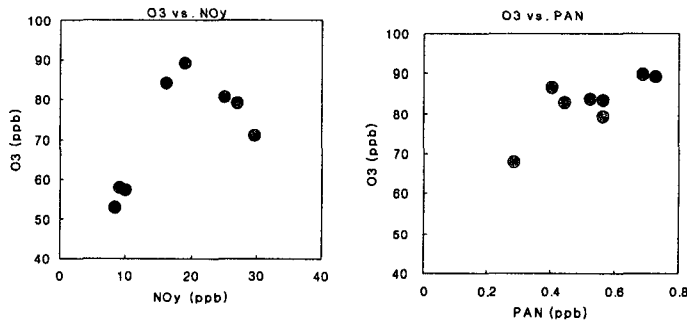


Fig. 2. Correlation of O₃ and nitrate gases in Seoul and West sea, 16 June PM.

O₃/NO_y, HCHO/NO_y, H₂O₂/NO_y 등과 같은 광화학적 지시종들은 대체로 VOC 제한적 환경임을 지시하거나 중도적인 환경임을 지시하였다.

NO_x와 NO_y의 농도값으로 광화학적 연령(Age=1-NO_x/NO_y)을 오전 오후로 나누어 계산하였을 때 각 시간대의 연령은 약 0.1, 0.3으로 각각 나타나 광화학적 연령이 비교적 낮다고 판단된다.