

PA1) 2003년 여름 동안 서울 지역에서의 오존의 광화학적 특성에 대한 사례 연구

손장호

동의대학교 환경공학과

1. 서 론

일반적으로 청정대기인 해양대기의 경계층에서 오존은 수산화물(hydrogen oxide, $\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$)과 질소 산화물($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$)의 화학반응, 해수면으로의 침적, 경계층과 경계층 외부 사이의 공기 연직혼합에 의해 조절된다 (Shon and Kim, 2002). 오염지역인 육지로 옮겨오면, 대도시의 지표 부근에서 오존은 자동차, 사업장, 가정 등에서 배출되는 질소산화물과 휘발성 유기화합물(VOCs)의 광화학반응에 의하여 크게 지배를 받게 된다. VOCs(또는 비메탄계 탄화수소(NMHCs))가 대기 중에 상당량 존재할 경우, 다음과 같은 반응 ($\text{OH} + \text{NMHC}_s (+\text{O}_2) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{RO}_2$; $\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{RO}$; $\text{RO} (+\text{O}_2) \rightarrow \text{R}'\text{CHO} + \text{HO}_2$; $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$)

즉, HO_2 와 RO_2 라디칼에 의해 비교적 빠른 반응속도(한 시간 이내)로 NO 가 NO_2 로 화학적 전환이 일어난다. 여기서 RO_2 는 CH_3O_2 를 포함한 alkoxy radical($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{etc.}$)를 나타낸다. 이 경우, NO 는 O_3 과 반응(즉, 오존의 소모반응)에 참여하지 않고, NO_2 로 화학적 전환이 되고, 이에 따라 대기 중의 오존 농도는 증가된다.

본 연구에서는, 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.

2. 연구방법

본 대류권에서 오존의 광화학적 생성과 소멸은 일반적으로 홀산소족(odd oxygen family, $\text{O}_x = \text{O}_3 + \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}(^1\text{D}) + \text{NO}_2 + 2\text{NO}_3 + 3\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HO}_2\text{NO}_2$)의 생성과 소멸로 정의할 수 있다. 따라서, O_x 측에서 이들 구성원 화학종의 생성과 소멸은 결과적으로 O_3 의 생성과 소멸을 초래한다. 오존의 광화학적 생성속도($\text{P}(\text{O}_3)$), 소멸속도($\text{D}(\text{O}_3)$), 광정류 상태(PSS)의 농도는 아래의 식에 의해 구해진다.

$$\text{P}(\text{O}_3) = [\text{NO}] \{k_7 [\text{HO}_2] + k_{\text{NO}-\text{CH}_3\text{O}_2} [\text{CH}_3\text{O}_2] + k_5 [\text{RO}_2]\} \quad (1)$$

$$\text{D}(\text{O}_3) = k_{\text{O}^1\text{D}-\text{H}_2\text{O}} [\text{O}(^1\text{D})] [\text{H}_2\text{O}] + \text{O}_3 \{k_{\text{OH}-\text{O}_3} [\text{OH}] + k_{\text{HO}_2-\text{O}_3} [\text{HO}_2]\} \quad (2)$$

$$[\text{O}_3]_{\text{EXT-PSS}} = \frac{J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] - k_5 [\text{RO}_2] [\text{NO}]}{k_1 [\text{NO}]} \quad (3)$$

위 식에서 주요 필수 변수인 반응성이 뛰어난 OH, HO₂, CH₃O₂, RO₂, 들뜬 상태의 산소 원자, O(¹D) 라디칼의 농도를 추정하기 위하여 광화학상자모델(mass balance photochemical box model, MBPCM)을 사용하였다. 전체 HO_x/NO_x/CH₄/NMHCs 시스템의 광화학 상자 모델은 10분 평균시간의 관측 자료인 O₃, NO, NO₂, CH₄, NMHCs, CO, SO₂ 등의 화학자료와 온도, 상대습도, UV 등의 기상자료를 입력 자료로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

6월 6일, 10일에 관측농도와 확장 PSS 오존 농도가상당한 근접성을 보였다. 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 등의 이유를 들 수 있을 것이다. 한편, 관측기간 동안의 오존 생성을 평가함에 있어 중요한 변수들의 특징을 표 1에 나타내었다. NO 관측값과 비교하면, 일계 NO농도는 수십 배 이상 높은 것을 알 수 있다. 즉, 오존의 생성속도가 소멸속도보다 크다는 것을 의미한다. NO_x의 대기 중 체류시간(lifetime)은 짧게는 4.3일에서 길게는 49일 정도를 나타내었다. 산화된 NO_x 분자당 광화학적으로 생성된 오존의 분자수는 8-26 정도의 분포를 나타내었다. 본 연구에서 NO_x(ppbv)의 증가량에 대한 오존 생성속도(ppbv day⁻¹)의 변화량은 0.3-6 ppbv/ppbv-day의 범위를 보였다.

Table 1. 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)

4. 요약

광화학측정이 이루어진 기간 중 일사량이 강한 날에 관측 오존의 농도와 광화학 모델의 광화학 정류상태로 추정된 오존의 농도는 아주 밀접한 근접성을 보였다. 광정류 상태에서부터의 이탈 정도에 영향을 미치는 인자로는 측정 지역 근처에서의 지역적 NO₂ 생성원의 존재, 지역적 NO 또는 오존의 소멸, 비 정류상태 조건, 또는 측정의 오차 등에 기인한 것으로 추정된다. 오존의 생성 속도에 가장 크게 영향을 주는 화학반응은 NO와 HO₂의 화학반응으로 나타났다.

참 고 문 헌

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.