

## PA18) 2006년 항공관측자료를 이용한 멕시코시티 주변 기류의 물리-화학적 성질에 따른 오존의 광화학적 특성 분석

### Ozone Photochemistry in Different Physico-chemical Properties of Air Masses around the Mexico City Metropolitan Area(MCMA) using Aircraft Observations in 2006

송상근 · 김유근 · 손장호<sup>1)</sup>

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

#### 1. 서 론

도시 및 교외지역에서의 O<sub>3</sub> 생성에 대한 전구물질의 민감도(NO<sub>x</sub> 혹은 VOC 민감)는 서로 다른 지역 및 환경적 특성에 따라 일부 지역은 NO<sub>x</sub>가 제한인자(limiting factor)로 나타나고 일부 다른 지역은 VOC가 제한인자로 나타나는 등 다양한 특징을 보인다(Mao et al., 2009). 미국 및 멕시코에서 수행된 대대적인 캠페인 연구에 따르면, 2000년과 2006년의 텍사스 Houston과 2003년의 멕시코시티에서는 주로 O<sub>3</sub> 생성이 NO<sub>x</sub> 민감하였으며, 2001년의 뉴욕에서는 VOC에 민감하였음이 보고되었다(Mao et al., 2009). 1996~2000년 동안 우리나라 수도권에서의 O<sub>3</sub> 생성은 주로 VOC 민감 조건하에서 나타났으며(김정화와 김용표, 2003), 해안가를 끼고 있는 부산에서의 O<sub>3</sub> 생성은 내륙(VOC 민감) 및 연안지역(일부 NO<sub>x</sub> 민감 혹은 일부 VOC 민감)이 서로 다른 특징에 의해서 나타난 것을 알 수 있었다(Song et al., 2010; 송상근과 손장호, 2008). 이러한 O<sub>3</sub> 생성 및 민감도 분석 연구는 대류권 O<sub>3</sub>의 광화학을 이해하는데 크게 도움을 줄뿐만 아니라, 대도시 고농도 O<sub>3</sub> 저감정책 수립을 위한 중요한 정보를 제공해준다. 본 연구에서는 2006년 3월 멕시코시티를 포함한 인근지역(MCMA: Mexico City Metropolitan Area)의 상공에서 측정된 항공관측자료(미량 오염물질과 기상요소)를 이용하여 서로 다른 기류의 물리-화학적 성질(physico-chemical properties)에 따라 미량 오염물질의 농도분포 특성과 O<sub>3</sub>의 광화학적 생성 및 소멸 수지를 분석하였다. 또한 O<sub>3</sub> 생성에 중요한 전구물질 및 라디칼에 의해 좌우되는 광화학적 O<sub>3</sub> 생성속도의 민감도를 평가하였다.

#### 2. 연구 방법

본 연구에서는 2006년 3월 MCMA 지역에서의 대기 중 미량 오염물질의 농도분포 특성을 면밀히 분석하기 위하여 항공관측 경로를 포함한 대상영역을 서로 다른 기류의 물리-화학적 성질에 따라 5가지로 분류하였다. 즉, 대기경계층(boundary layer, BL), 바이오매스 연소 기류(biomass burning, BB), 대륙지역의 자유대기(free troposphere continental, FTCC)와 해양지역의 자유대기(free troposphere marine, FTMA), 그리고 Tula 산업단지 기류(Tula industrial complex, TIC)이다. 5가지 기류의 물리-화학적 성질에 따른 자세한 분류 조건 및 기준은 선행연구를 통해 잘 알 수 있다(Shon et al., 2008).

5가지 기류에서 O<sub>3</sub>의 생성과 소멸에 관련된 주요 광화학반응과 각 반응이 O<sub>3</sub> 생성에 미치는 기여도를 평가하기 위하여 측정된 관측 자료를 바탕으로 O<sub>3</sub>의 전구물질에 따라 좌우되는 O<sub>3</sub>의 광화학적 생성속도(F(O<sub>3</sub>))와 소멸속도(D(O<sub>3</sub>))를 계산하였다. 일반적으로 F(O<sub>3</sub>)에 영향을 미치는 반응은 대기 중 OH 라디칼과 VOC 반응에 의해 생성되는 페록시 라디칼(RO<sub>2</sub>와 HO<sub>2</sub>)과 NO와의 반응이며, D(O<sub>3</sub>)에 영향을 미치는 세 가지 반응은 수증기(H<sub>2</sub>O)와 들뜬 상태의 산소원자(O(<sup>1</sup>D))와의 반응, OH와 O<sub>3</sub>과의 반응, HO<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub>과의 반응이 있다. 최종적으로, F(O<sub>3</sub>)과 D(O<sub>3</sub>)을 계산하기 위한 식은 다음과 같다.

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

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

O<sub>3</sub> 생성에 중요한 전구물질(NO<sub>x</sub>와 VOC) 및 라디칼에 의해 좌우되는 F(O<sub>3</sub>)의 민감도를 분석하기 위

하여 지시종(indicator species)을 이용한 분석 방법(Sillman, 1995)과 라디칼 수지법(Kleinman et al., 1997)을 적용하였다. 지시종을 이용한 방법은 O<sub>3</sub> 생성과 관련된 주요 지시종의 농도와 각각의 비를 서로 비교함으로써 대상지역의 O<sub>3</sub>이 NO<sub>x</sub> 또는 VOC의 민감 조건하에서 생성되는지를 나타내며, 이용된 주요 8가지 지시종은 NO<sub>y</sub>, NO<sub>y</sub>-NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub>, O<sub>3</sub>/(NO<sub>y</sub>-NO<sub>x</sub>), O<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/(NO<sub>y</sub>-NO<sub>x</sub>), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NO<sub>y</sub>이다. 한편, 라디칼 수지법은 라디칼의 질량 균형 방정식(생성속도=제거속도)에 기초를 한 방법으로, O<sub>3</sub> 생성에 관여하는 라디칼 반응식을 통해 계산된 라디칼의 제거속도(L<sub>N</sub>과 L<sub>R</sub>)를 산정하고 이를 이용하여 모든 라디칼(OH, RO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub> 등)의 생성속도(Q)를 계산하였다. 이와 관련된 모든 화학반응 및 방정식은 선행연구에 잘 나타나 있다(Kleinman, 2005; Kleinman et al., 1997).

$$\frac{d\ln F(O_3)}{d\ln [NO_x]} = \frac{1 - 3/2 L_N/Q}{1 - 1/2 L_N/Q} \quad (3)$$

$$\frac{d\ln F(O_3)}{d\ln [VOC]} = \frac{1/2 L_N/Q}{1 - 1/2 L_N/Q} \quad (4)$$

여기서, 식 (3)은 NO<sub>x</sub>에 대한 F(O<sub>3</sub>)의 민감도를 나타내고 식 (4)는 VOC에 대한 F(O<sub>3</sub>)의 민감도를 나타낸다. 즉, O<sub>3</sub> 생성이 NO<sub>x</sub> 혹은 VOC에 민감한지는 dlnF(O<sub>3</sub>)/dln[NO<sub>x</sub>]과 dlnF(O<sub>3</sub>)/dln[VOC] 값의 상호 크기를 비교하여 큰 값을 가진 화학종에 의해 결정된다. 또한 L<sub>N</sub>/Q 값이 0.5 이하인 경우는 NO<sub>x</sub> 민감 조건을 나타내고 0.5 이상인 경우는 VOC 민감 조건을 나타낸다(Sillman, 1995).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 O<sub>3</sub>의 생성 및 소멸 수치

항공관측 기간 동안 5가지 기류별로 F(O<sub>3</sub>)과 D(O<sub>3</sub>)에 중요한 화학반응에 대한 각각의 기여도를 산정하였다. BL, FTCO, FTMA에서 F(O<sub>3</sub>)에 주도적인 역할을 하는 화학반응은 대부분 HO<sub>2</sub>와 NO의 반응이며, BB와 TIC에서는 RO<sub>2</sub>와 NO와의 반응이 주도적이었다(그림 1). 하지만 BB와 TIC는 측정 자료의 수가 상대적으로 적어 명확하게 해석하기엔 무리가 있다고 판단된다. O<sub>3</sub> 소멸에 영향을 미치는 화학반응에서 BB와 TIC의 경우는 간접 경로인 H<sub>2</sub>O와 O<sup>1</sup>(D)와의 반응이 그리고 BL, FTCO, FTMA의 경우는 직접 경로인 HO<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub>과의 반응이 O<sub>3</sub> 소멸에 주도적인 역할을 하였다(그림 제외).

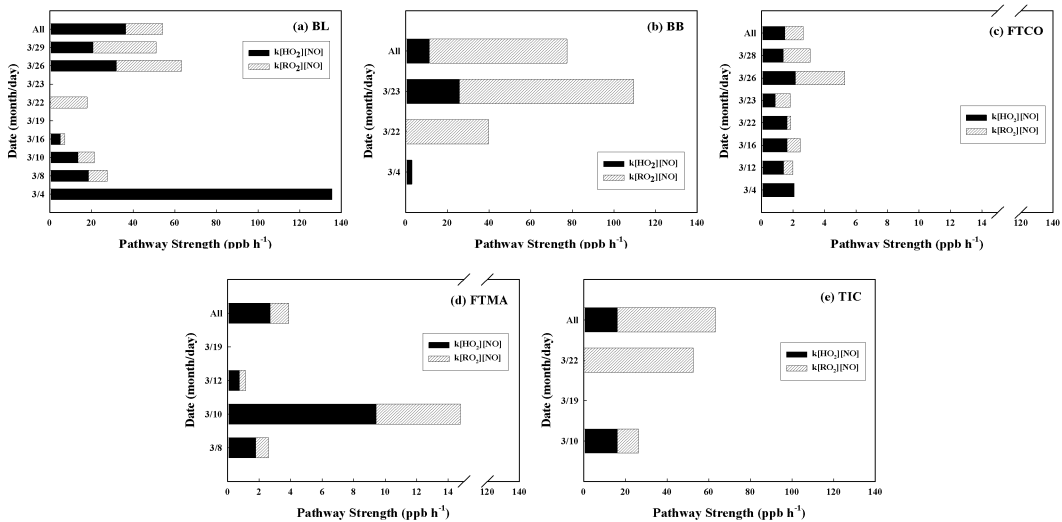


Fig. 1. Strengths of ozone production pathways for 5 air mass categories (e.g., (a) BL, (b) BB, (c) FTCO, (d) FTMA, and (e) TIC) during the MIRAGE field campaign.

### 3.2 O<sub>3</sub> 전구물질에 대한 O<sub>3</sub> 생성의 민감도 분석

각 기류별로 O<sub>3</sub> 생성에 있어 전구물질의 민감도(NO<sub>x</sub> 민감 및 VOC 민감)를 보다 정확하게 추정하기 위하여 NO<sub>x</sub>, VOC, 라디칼에 의해 좌우되는 F(O<sub>3</sub>)의 민감도를 분석하였다(그림 2). 그러나 해양의 자유 대기(FTMA)와 Tula 산업지역(TIC)에서는 O<sub>3</sub> 생성에 주요한 라디칼(RO<sub>2</sub>와 HO<sub>2</sub>) 농도 자료의 결측으로 인해 그림에서 제외하였다. BL과 FTCO는 0.5 이하의 낮은 L<sub>N</sub>/Q와 높은 dlnF(O<sub>3</sub>)/dln[NO<sub>x</sub>] 값을 보여 NO<sub>x</sub> 민감 조건으로 나타났다(특히, FTCO에서 가장 뚜렷함). 한편, BB는 측정 자료의 수가 너무 적어 NO<sub>x</sub> 혹은 VOC 민감 조건을 명확하게 설명하기에는 무리가 있다고 판단된다.

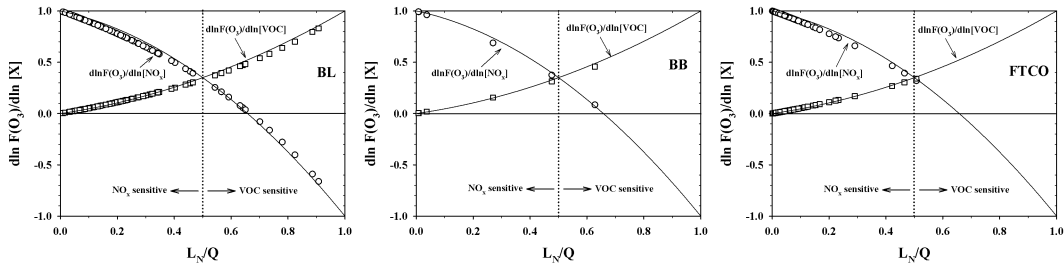


Fig. 2. Relative sensitive of O<sub>3</sub> production rate(F(O<sub>3</sub>)) to [NO<sub>x</sub>] and [VOC], dlnF(O<sub>3</sub>)/dln[NO<sub>x</sub>] and dlnF(O<sub>3</sub>)/dln[VOC], as a function of the fraction of radicals removed by reactions with NO or NO<sub>2</sub>, L<sub>N</sub>/Q for 3 air mass categories(e.g., BL, BB, and FTCO). A value of 1(-1) for dlnF(O<sub>3</sub>)/dln[X] means that an n% increase in [X] produces an n% increase(decrease) in F(O<sub>3</sub>).

### 참 고 문 헌

- 김정화, 김용표 (2003) 관악과 시청의 요일별 오존 농도: 1996~2000년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(5), 611-619.
- 송상근, 손장호 (2008) 부산시 해안 및 내륙지역에서 광화학 오염물질의 농도 차이에 영향을 주는 화학 및 기상조건 분석, 한국환경과학회지, 17(10), 1169-1182.
- 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 hydrocarbons in the troposphere, Geophysical Research Letters, 24, 2299-2302.
- Kleinman, L.I. (2005) The dependence of tropospheric ozone production rate on ozone precursors, Atmospheric Environment, 39, 575-586.
- 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, Atmospheric Environment, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.01.013 (in press).
- Shon, Z.-H., S. Madronich, S.-K. Song, F.M. Flocke, D.J. Knapp, R.S. Anderson, R.E. Shetter, C.A. Cantrell, S.R. Hall, and X. Tie (2008) Characteristics of the NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> system in different chemical regimes during the MIRAGE-Mex field campaign, Atmospheric Chemistry and Physics, 8, 7153-7164.
- Sillman, S. (1995) The use of NO<sub>y</sub>, HCHO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> as indicators for ozone-NO<sub>x</sub>-hydrocarbon sensitivity in urban locations, Journal of Geophysical Research, 100, 14175-14188.
- Song, S.-K., Z.-H. Shon, Y.-K. Kim, Y.-H. Kang, I.-B. Oh, and C.-H. Jung (2010) Influence of ship emissions on ozone concentrations around coastal areas during summer season, Atmospheric Environment, 44, 713-723.