

서울 도심대기의 NO, NO₂와 O₃ 사이의 대기화학적 특성 연구

Characteristics in Atmospheric Chemistry between NO, NO₂ and O₃ at an Urban Site during MAPS (Megacity Air Pollution Study)-Seoul, Korea

김 득 수* · 정 진 상¹⁾ · 안 준 영²⁾

군산대학교 환경공학과, ¹⁾한국표준과학연구원, ²⁾국립환경과학원
(2016년 8월 5일 접수, 2016년 8월 19일 수정, 2016년 8월 22일 채택)

Deug-Soo Kim*, Jinsang Jeong¹⁾ and Joonyoung Ahn²⁾

*Atmospheric Environmental Research, Department of Environmental Engineering,
Kunsan National University*

¹⁾*Korea Research Institute of Standards and Science*

²⁾*National Institute of Environmental Research*

(Received 5 August 2016, revised 19 August 2016, accepted 22 August 2016)

Abstract

This study was conducted to understand roles of NO_x (=NO + NO₂) on high O₃ episodes at an urban monitoring station in Seoul. Concentrations of NO, NO₂, NO_y and O₃ were measured intensively at KIST monitoring station which located at urban center in Seoul metropolitan area during May 18~June 13, 2015. Sampling period was planned because high O₃ and PM occurred frequently during from late spring to early summer months in Seoul. The experimental site locates in NW from center of Seoul and is surrounded by residential area. Belt highway of the city runs from north to west side nearby experimental site. Vehicle exhaust emissions due to heavy traffic influenced NO_x concentration at the site during northwesterly wind. Specific NO₂ concentration was measured by Blue Light photolytic converter, and it was compared to NO₂ concentration measured by molybdenum converter. [NO₂]_{photolysis} was usually lower than [NO₂]_{molybdenum} during the experiment period; however their diurnal variations were very similar. The linear relationship between these NO₂ concentrations was found to be [NO₂]_{photolysis} = 0.64 [NO₂]_{molybdenum} - 2.6, r² = 0.83 during May 16~8, 2015. The difference between NO₂ by molybdenum converter and by photolytic converter (Δ NO₂ = [NO₂]_{molybdenum} - [NO₂]_{photolysis}) accounted for residual NO_y which can represent NO_z (=NO_y - NO_x). O₃ concentration showed typical daily trend which has maximum at late afternoon and minimum during the night. O₃ increased at a rate of 7 ppb/hr since 8 am. and reached the maximum concentration (~80 ppb) at 3 pm.. The diurnal pattern of O₃ was inversely related with that of NO₂, suggesting that the formation of O₃ was the result of photochemical activity of NO₂.

Key words : NO₂, Photolytic converter, Molybdenum converter, Urban ozone, MAPS-Seoul, Megacity air pollution

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)63-469-4764, E-mail : dskim@kunsan.ac.kr

1. 서 론

서울을 중심으로 하는 수도권은 인구와 시설의 집중으로 우리나라 다른 지역에 비해 대기환경이 악화되었고, 전국적인 대기환경기준이 마련된 1978년 이후 지속적으로 대기환경개선을 위한 각종 배출허용기준 등이 강화되어 왔다(Kim and Yeo, 2013). 이와 같은 수도권 대기오염개선을 위한 지속적인 노력에도 불구하고 수도권지역(Seoul Metropolitan Area; SMA)은 여전히 대기질 악화에 따른 가시적인 해결 방안을 마련하지 못하고 있다(NIER, 2015). 대기 중에 존재하는 광화학 산화물 중에서 이산화질소(NO₂)와 오존(O₃)은 건강에 위해를 가하는 물질(Fishman *et al.*, 2010; WHO, 2000)이다. O₃은 대기 중 산화력이 강하며 천식과 기관지 질환을 악화시켜 노약자의 사망률을 높이는 한편 도시건 축물이나 구조물을 부식케 하여 도시환경에도 악영향 주기 때문에(Lee *et al.*, 2013) 신중한 관리가 필요하다. 특히 수도권 배출특성상 미세먼지(PM_{2.5})와 O₃처럼 2차 생성과정으로 인한 농도증가 경향을 보이는 물질들은 도심에서 차량연소배기로 인한 질소산화물(NO_x)의 증가(Chai *et al.*, 2014)와 함께 도심녹지와 그린벨트지역 및 인근산림으로부터의 자연휘발성유기탄소화합물(biogenic volatile organic carbon, BVOC)에 의한 생성 과정에의 영향을 고려해야 한다(Kim *et al.*, 2013; Chameides *et al.*, 1988). PM_{2.5}와 O₃은 광화학 산화과정을 통해 대기 중의 질소산화물(NO_x)과 햇빛, 그리고 VOCs의 존재로 생성되는 2차 생성물질이다. 이때 생성과정에 촉매로 작용하는 VOCs 배출량은 도심 차량에 의한 인위적 배출과 함께 도심과 주변 인근의 숲에서 배출되는 BVOCs에 의해서도 민감하게 영향을 받는다(Calfapietra *et al.*, 2013). 도심환경에서의 오존생성 특성은 이들 NO_x와 VOCs의 농도 비(ratio)에 비선형적으로 달라질 수 있으며(Finlayson-Pitts and Pitts, 1986), 이때 전체 VOCs 농도에는 인위적발생량(AVOC)과 함께 자연발생량(BVOC)이 함께 고려되어야 한다. 그러나 도심환경 개선을 위한 정책 수립과정에서 BVOC 발생량을 AVOC와 정확히 구분하여 측정하는 것에 한계가 있기 때문에 도심에서의 화학반응에 따른 2차 생성물들의 조절을 더욱 어렵게 한다.

정부가 2015년부터 새로이 착수하고 있는 제 2단계 수도권 대기질관리 대책은 새로운 10년간의 수도권대

기질의 실질적 향상을 목표로 하고 있다. 따라서 수도권 도시의 면밀한 VOC 배출 특성과 함께 광화학 2차 생성과정에 중요한 역할을 하고 있는 NO_x(=NO + NO₂)를 함께 고려하고 광화학 과정의 결과물인 O₃과의 관련성을 면밀하게 조사하고 분석한다면, 현재 수도권 대기질 개선에 문제가 되고 있는 O₃ 농도관리와 함께 미세먼지제어에도 기여할 수 있을 것이다.

이번 측정사업은 2016년 4월로 계획된 한미협력대기질(KORUS-AQ)연구사업과 수도권대도시대기오염(MAPS-Seoul)연구의 성공적 수행을 위한 예비측정사업으로 서울 수도권에서 고농도 발생이 빈번한 계절을 택하여 수도권 고농도 미세먼지 사례 기간 중 집중측정을 수행하고, 수집된 자료의 정도관리를 통해 자료의 수준 향상과 더불어 수도권 대기질 특성을 조사, 분석하는 것이다. 결과적으로는 이러한 경험을 통하여 한미협력사업의 성공적 수행과 함께 향후 계획되어지는 관련연구사업 수행 시 시행착오를 줄이고 보다 과학적이고 객관성이 확보된 양질의 자료를 생산할 수 있을 것이다.

2. 연구 방법

2.1 측정지점 및 방법

다음 그림 1과 표 1은 연구수행을 위해 측정기간 동안 한국과학기술원(KIST) 캠퍼스 내에 설치된 KIST 임시지상측정소(도심)가 위치한 위치도(37.603N, 127.046E)와 측정정보(측정항목과 측정기)를 제시한 것이다.

그림 1에 제시한 KIST 임시측정소의 입지여건은 서울특별시 성북구 한국과학기술원(KIST) 내에 위치하여 외부의 주거 및 도로지역과 일정 거리 이상 이격되어 있다. 측정지역 주변은 대체로 주거 밀집지역이며, 측정소 왼편으로 북서 축을 주축으로 하는 북부간선도로의 영향으로 서풍, 북풍, 북서풍 계열 바람의 경우 인근을 왕래하는 도심의 이동오염원(주로 차량)으로 인한 영향이 주로 나타날 것으로 예상될 수 있다. 한편 남풍, 동풍과 남동풍의 경우 측정소 인근의 녹지와 주거특성에 따른 영향이 우세할 것으로 예상될 수 있어 풍향 변화에 따른 영향을 비교적 뚜렷이 구분할 수 있을 것으로 판단된다. 이러한 측정소의 입지 특성은 추



Fig. 1. Ground-base urban monitoring station at KIST (NIER, 2015).

후 측정결과를 분석할 때 주요 1차 오염물질과 2차 생성 오염물질들의 특성을 규명하기 위한 시계열 변화 경향의 분석에 유용하게 활용될 수 있을 것이다.

이상 기술된 측정사업의 연구수행목적과 오염물질 측정의 효율적 측면을 고려하여 주요 화학물질들의 측정시기를 수도권 고농도 발생 예상시기인 봄철로 정하고 집중측정기간(2015년 5월 18일~6월 13일)을 계획하여 수행하였으며, 주요 측정물질별로 세분화하여 표 1에 제시하였다. 도심의 대기화학 특성 분석을 위해 측정항목에 따른 측정기기와 적용 원리를 간략히 정리하여 제시한 것이다.

이상의 측정항목들은 서울을 중심으로 한 수도권 도심에서의 대기질특성 분석을 목적으로 선정되었으며, 예비캠페인 기간 중에 KIST 캠퍼스 내 임시측정소로 마련된 컨테이너에 모두 설치하여 측정하였다. 특히 대기환경기준오염물질인 SO_2 , CO , O_3 , NO_x 는 수도권 대기질의 수준을 평가하고, 도심대기에서 대기화학 특성을 결정하는 광화학오존과 미세먼지의 생성과정을 이해하기 위한 것이다. 일반대기오염물질의 측정방식은 환경정책기본법 시행령 환경기준에 제시된 측정방식을 사용하였으며(표 1), 최소검출한계는 SO_2 , NO_x , O_3 의 경우 0.5 ppbv이었으며, CO 의 경우 50 ppbv이었다.

측정기들의 교정은 현장에서 주 1회 수행되었고 자료저장 및 전송을 위한 데이터 로거도 함께 설치하였다. 현장관리와 함께 측정자료 전송과 장비상태의 모니터링을 위한 원격 컨트롤 프로그램을 구축하여 원격으로 관리하였다. 사전 점검으로 현장 설치 전에 환경부 “환경측정기기의 형식승인/정도검사 등에 관한 고

시”에 따라 제로 드리프트, 스펠 드리프트, 반복성, 직선성에 대한 성능시험을 실시하였으며, NO_x 측정기는 컨버터 효율 95% 이상임을 검증하였다. 성능시험을 위해 오존발생기와 측정기가 내장된 가스희석장치를 사용하였고, 희석장치의 유량정확도는 $\pm 1\%$ 이다. 측정기 교정과 정도 관리 시 측정결과에 대한 국제적 소급성을 확보하기 위해 한국표준과학연구원에서 제공한 SO_2 , NO , CO 가 혼합된 표준가스를 이용하여 교정을 수행하였다. 이때 측정기의 교정에 사용된 표준가스에 농도에 대한 불확도는 0.46~0.63% 수준으로 확인되었다.

2.2 연구내용

2.2.1 O_3 , CO , NO_x , SO_2 의 농도경향

2차 생성 미세먼지 발생은 화학적으로 반응성이 높은 가스상 물질의 대기화학 특성이 매우 중요한 요소이다. 특히 질소산화물(NO_x)은 광화학 오존생성과 미세먼지 생성에 영향을 주어 대기질 악화를 초래하고, NO_3 와 같은 대기산화제를 생성하여 산성침적(acidic deposition)에도 기여한다(Fuchs *et al.*, 2010). 측정 지역에서의 대기질 분석을 위해서 광화학 과정에 의해 생성되는 오존과 미세먼지 발생을 유도하는 NO , NO_2 , NO_x 의 대기농도와 함께 주요 가스상 물질들인 SO_2 , CO , O_3 농도를 측정하였다. 농도측정결과들은 주요 물질별로 시간변화 특성을 조사하였고, 도심오존생성에 관여하는 영향인자들을 중점적으로 측정지역의 배출원 특성과 함께 분석하였다.

Table 1. Sampling species measured at ground-base KIST monitoring station (urban) during the 2015 measurement period.

Pollutants	Analyzer	Measurement team	Analyzing technique
VOCs	PTR-TOF-MS	NIER (National Institute of Environmental Research)	Chemical ionization mass spectrometer (Lindinger <i>et al.</i> , 1998)
VOCs	GC-dual FID	NIER	
PAN	Reactive Nitrogen-CIMS	NIER	Chemical ionization mass spectrometer (Sjostedt <i>et al.</i> , 2007)
H ₂ O ₂ , HONO	TILDAS	NIER	
Non-refractory PM1 particle (Ion, Organics)	US/TOFAMS	NIER	TOF (Time of Flight) and EII (Electron Impact Ionization), (Jayne <i>et al.</i> , 2000)
rBC	SP2	NIER	
Carbon (EC, OC)	SOCEC, Model4	NIER	TOT (Thermal-Optical Transmittance) method, (Cassinelli <i>et al.</i> , 1998)
Ion	AIM, US/9000D	NIER	IC (ION Chromatograph) method, (Shin <i>et al.</i> , 2014)
NO _x	TEI42i NO _x Analyzer	NIER	Chemiluminescence
NO _x	TEI42i-TL NO _x Analyzer	NIER	photolytical converter (converter replace)
NO _y	API-T200U NO _y Analyzer	NIER	Chemiluminescence
NH ₃	TEI17i NH ₃ Analyzer	NIER	Chemiluminescence (NO _y pump modul-Model 501Y)
O ₃	TEI49i O ₃ Analyzer	NIER	UV Photometric
PM _{2.5} Auto	BAM 1020	NIER	B-ray
PM ₁₀ Auto	BAM 1020	NIER	B-ray
PM _{2.5} composition	E-FRM	NIER	Filter Pack
OH radical, H ₂ SO ₄	OH-CIMS	NIER	Chemical ionization mass spectrometer (Sjostedt <i>et al.</i> , 2007)
OH reactivity	LP-CIMS	UC. Irvine	Chemical ionization mass spectrometer (Sjostedt <i>et al.</i> , 2007)
Peroxide	HPLC-Fluorescence	Korea University	HPLC-anzyme fluorescence
PAN	Luminol	Korea University	Luminol technique
SO ₂	KENTEC, Mezus110 SO ₂ analyzer	KRISS (Korea Research Institute of Standards Science)	UV fluorescent
CO	KENTEC, Mezus310 CO analyzer	KRISS	NDIR
O ₃	KENTEC, Mezus410 O ₃ analyzer	KRISS	UV photometry
NO _x	KENTEC, Mezus210 NO _x analyzer	KRISS	Chemiluminescence
SO ₂ , CO, NO _x calibration	Calibrator	KRISS	dilution
DATA LOGGER	DATA LOGGER	KRISS	
SO ₂ , CO, O ₃ , NO _x , Calibrator, Data logger rack	Gas analyzer Rack 2 sets	KRISS	

2.2.2 질소산화물 측정방법 간 비교

2차 미세먼지와 광화학오존 생성의 관련성을 이해 하기 위해서는 반응성질소산화물(NO_y)의 성분별 분석 이 요구된다. 이를 위해서는 NO_x로 표현되는 NO와 NO₂의 엄밀한 정량분석이 필수적이다. 이번 연구에서는 국내 대기오염측정소에서 NO₂ 측정에 상용되는 몰 리브디늄 (molybdenum)을 촉매로 한 열분해 컨버터

(thermal catalytic converter)방식(그림 2)과 함께 NO₂ 의 광분해특성을 이용하는 blue light 광분해컨버터 (photolytic converter)방식의 NO₂ 측정 장치를 동시에 가동하여 측정값 상호비교 연구를 통해 NO₂ 측정방식 에 따른 차이를 조사하였다. 이미 몰리브디늄 방식에 따른 화학발광법(chemiluminescence)에 의한 NO₂ 측 정 의 경 우 PAN, HONO, HNO₃ 등의 방해물질에 따른

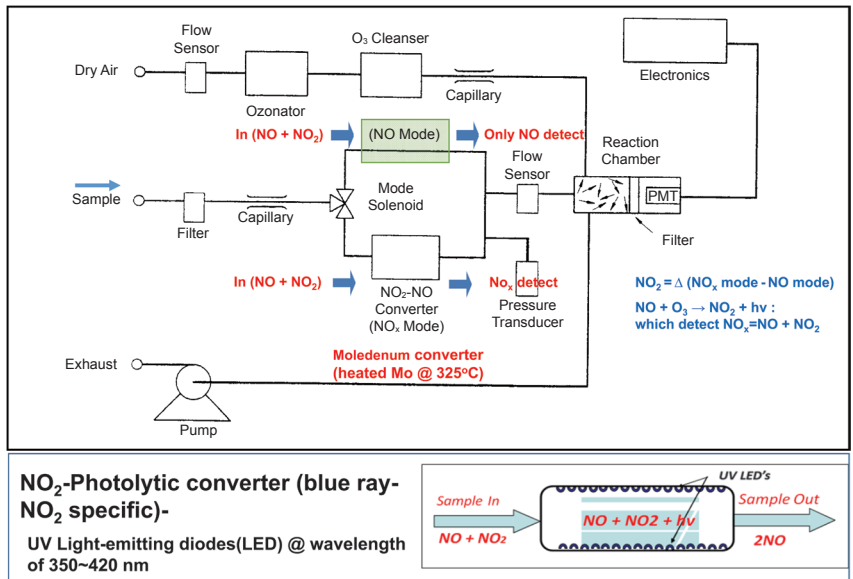


Fig. 2. Conventional NO_x chemiluminescence analyzer with molybdenum converter (above, TEI, 1996), and unit of photolytic converter for replacement of molybdenum converter (below, Teledyne Technology, 2010).

간섭효과로 NO₂가 과대평가되고 있는 것으로 알려져 있다(Kleffman *et al.*, 2013). 이와 같은 간섭을 배제하고 선별적으로 NO₂만(specific NO₂)을 측정하기 위한 방법으로 NO_x 측정기 내부의 몰리브디늄컨버터를 대용으로 판매되고 있는 Air Quality Design, Inc.의 광분해컨버터(Cell volume 17 mL)를 시험적으로 사용하였다. 결과적으로 화학발광을 얻기 위해 몰리브디늄컨버터 대용으로 380~410nm 영역의 UV-LED를 광원으로 하는 광분해컨버터를 사용하여 시료 중의 NO₂를 NO로 전환시키고, 이때 전환된 NO가 후단에 있는 반응챔버에서 오존과의 반응으로 발생하는 NO₂의 화학발광에너지를 탐측하여 시료 중 NO₂를 정량하는 방식으로, 비교적 널리 사용되고 있는 몰리브디늄컨버터 방식에 따른 NO₂ 농도와와의 차이를 시험적으로 비교 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 O₃, CO, NO, NO₂의 시계열 농도변화

그림 3은 측정기간 동안의 주요 가스 상 물질 농도의 측정기간 동안의 농도변화를 나타낸 것이다. 우선 O₃ 농도의 일방적인 하루 중(diurnal) 변화특징을 살펴

보면 한낮에 가장 높고 밤 시간대에 낮은 변화 경향이 전체 측정기간 동안 뚜렷이 나타났다. 측정기간 동안 대부분 나타난 하루 중 낮 동안의 가파른 오존농도 상승(그림 3)은 낮 동안의 차량배출량 등으로 인한 오존전구물질(precursor)인 NO_x와 VOCs 증가와 더불어 강한 태양자외선에 의한 오존의 광화학적 생성특성에 따른 것이며, 밤 시간대로 가면서 낮아지는 원인은 광화학반응의 부재로 오존 생성이 제한되고, 야간 산화반응으로 인한 NO₃와 N₂O₅ 생성에 관여하는 O₃과 NO_x와의 비균질 화학반응으로 인한 오존소멸과 지표침착 과정에 따른 것으로 사료된다.

측정결과에 따르면 100 ppb 이상의 고농도 오존이 발생한 시기가 10일 정도로 나타났으며, 이때 그림 3에서처럼 거의 매일 이른 아침 NO의 빠른 증가를 시작으로 이어져 짧은 시간 동안 NO₂ 증가가 나타나고, NO₂가 급격히 감소하면서 O₃이 증가하고 있는 현상이 거의 반복적으로 관측되고 있음을 보였다. 이러한 경향은 대기 중 낮 동안의 오존 생성이 주로 NO₂ 광분해 반응에 따른 광화학적 2차 생성에 따르고 있음을 의미한다.

한편 일변화(daily variation)의 경우 측정기간 중 오존의 일 최고 농도변화경향은 관측기간 전반에 비해

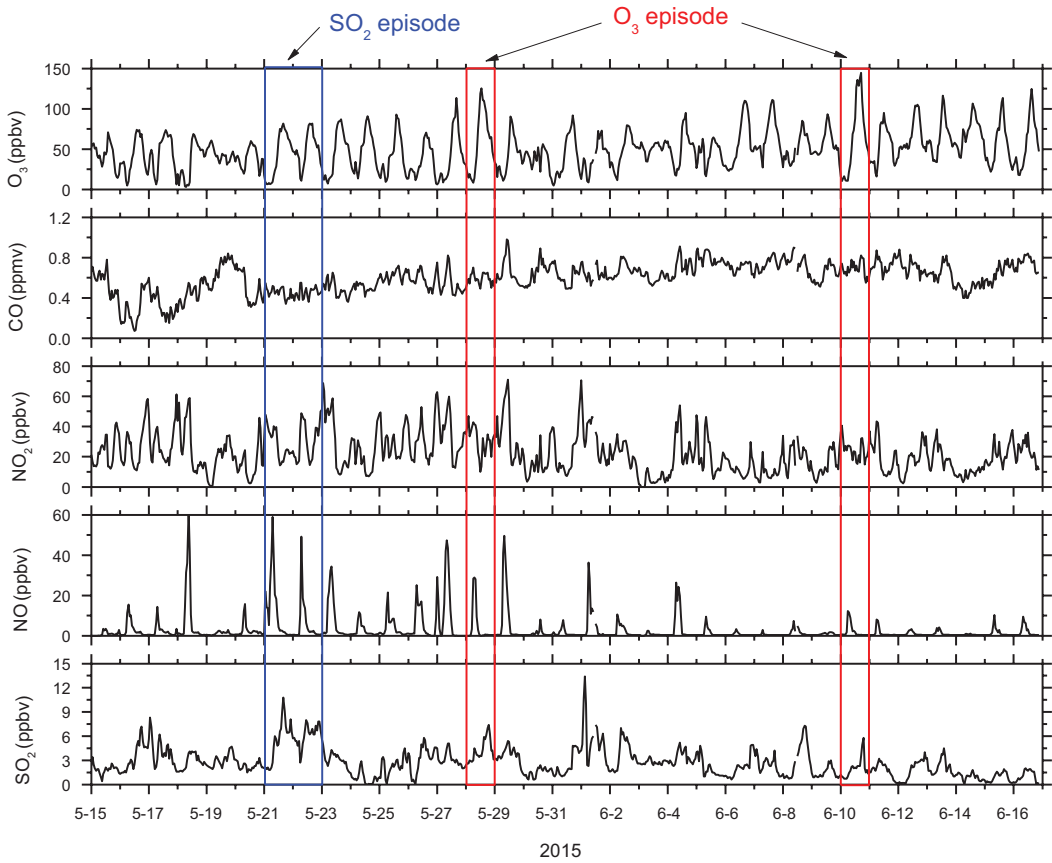


Fig. 3. Temporal variations of criteria pollutant gas concentrations (O₃, CO, NO₂, NO, SO₂) during the experimental period.

후반으로 갈수록 높아지는 경향을 보였고, 일 최고농도 수준 또한 전반적으로 더 높게 나타났다. 그러나 측정 후반부의 NO_x 농도는 전반부에 비해 상대적으로 낮아서(특히 이른 아침 NO 농도의 경우) 이때의 고농도 현상은 지역 NO_x 배출 외에도 외부로 부터의 오염물질 유입에 따른 기여가 예상될 수 있다. Toe *et al.* (2013) 과 Ghozdic *et al.* (2011)은 바람(풍향과 풍속), 기온, UV복사, 상대습도 등이 지역오존농도에 미치는 영향을 조사하였으며, 강한 태양복사, 높은 온도, 낮은 풍속, 낮은 상대습도가 고농도 오존에 기여함을 제시하였다(Toe *et al.*, 2013). 그림 4는 이번 측정기간 동안의 1시간 평균 기온과 상대습도, 풍향과 풍속변화를 나타낸 것이다. 기온은 하루 중 새벽 4~5시경에 최저, 오후 1~2시경에 최고온도를 보이는 거의 일정한 형태의 일

변화를 보이면서 5월 28일과 29일까지 32°C 수준까지 꾸준히 증가하였고 상대습도는 10%를 약간 넘는 수준으로 매우 낮았다. 이 시기에 100 ppb를 상회하는 고농도 오존(그림 3)이 확인되었다. 이후 6월 3일과 6월 4일에서도 30°C 수준의 높은 일최고기온과 낮 동안의 낮은 상대습도가 나타났고 6월 4일에 거의 100 ppb 수준의 고농도 오존 사례를 확인할 수 있었다. 한편 6월 6일의 고농도 오존은 자정 무렵까지도 지속되고 있었는데, 낮 동안 주로 광화학과정으로 생성된 오존이 야간 동안 지표침착과 야간이동오염원 배출에 따른 NO_x 등의 산화과정으로 감소경향을 보이는 것과는 매우 다른 양상을 보였다. 그 차이를 조사해 보기 위해서 동일 시간대의 풍향을 확인한 결과 주로 인접한 북부간선도로의 영향을 받는 서풍계열과는 달리 동풍계열(풍속

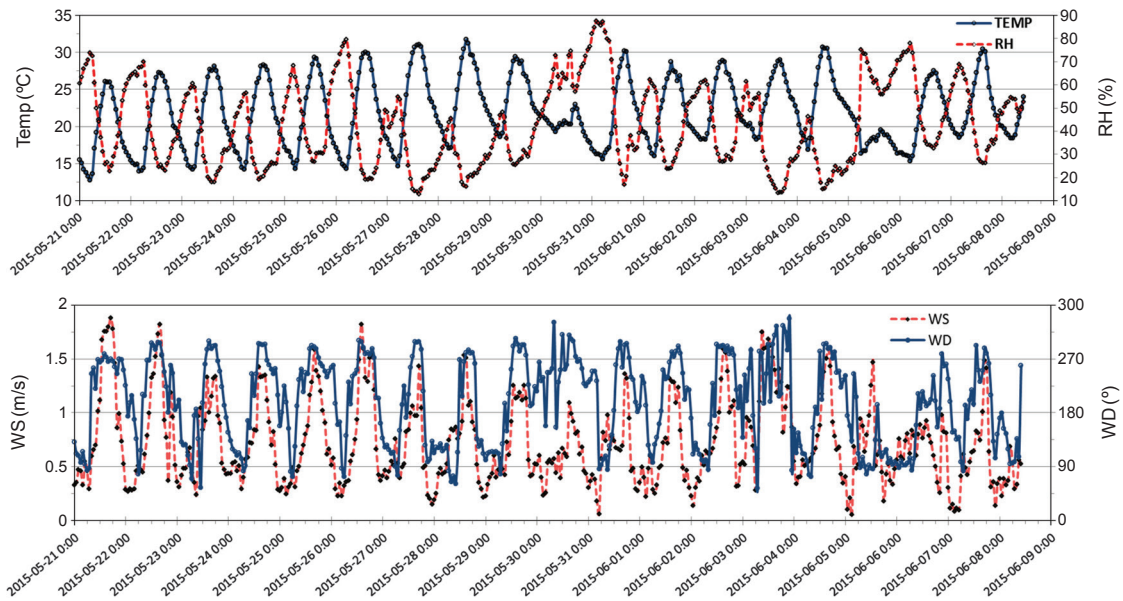


Fig. 4. Temporal variation of temperature, relative humidity, wind speed, and wind direction (hourly average) during the measurement period.

은 0.5~1.0 m/sec)이었고, 이 경우 풍상 측 주변 여건이 밀집된 도심 주거지이어서 야간 오존제거에 기여할 만한 화학적 소멸과정으로 인한 영향이 적었기 때문일 것이다.

오존의 대기환경기준 농도는 1시간 기준으로 100 ppb 이상이며, 이를 넘어서는 고농도 사례 또한 측정 후반에 빈번하게 나타났다. 관측기간 동안 O₃의 농도는 최저 2.8 ppb에서 최고 144.6 ppb, 그리고 평균 49.1 ± 25.5 ppb로 측정되었다.

이른 아침과 저녁에서 특히 밤 시간대에 peak 수준의 농도들이 나타났다. 이른 아침 시간대 증가 후 가파른 감소는 차량배출에 따른 NO 증가에 이어 주변의 퍼록시라디칼(HO₂, RO₂)과의 반응으로 빠르게 NO₂가 증가(NO + HO₂, RO₂ → NO₂ + OH, RO)하고 곧이어 NO₂ 광분해에 이은 광화학 O₃ 생성으로 이어지면서 낮 동안 빠르게 감소하는 경향을 보이는 것으로 판단된다. 하루 중 시간에 따른 O₃ 생성과정과 연계된 NO_x 농도변화와의 관계에 대해서는 이어지는 3.2절에서 보다 상세히 분석한다.

결과적으로 NO₂의 경우 NO와는 달리 반복적인 뚜렷한 변화 경향은 없었으나, 대체로 일중 농도변화 폭

이 높았으며, 오전과 저녁 무렵에 자주 고농도 경향을 보였다. 한편 그림 3에서처럼 측정기간 동안 NO의 농도변화 경향은 5월 하순 무렵에 대체적으로 높게 나타났으며, 이른 아침 도심 차량증가 영향으로 판단되는 일중 아침피크가 거의 모든 측정 일에 나타났으나, 6월 중 피크농도는 5월의 피크농도보다 현저하게 적은 것으로 나타났다. 이러한 차이는 이미 그림 4의 풍향풍속 자료를 이용하여 전 단락에서 설명하였듯이 5월과 6월의 주 풍향과 풍속의 차이가 영향을 주었을 것으로 보인다. 바람자료 분석결과에 따르면 5월의 경우 서풍과 북서풍이 주 풍향으로 발생빈도가 각각 18%이었으며, 풍속 1.0 m/sec 이상 발생빈도는 8%와 13% 정도로 나타났다. 한편 6월의 경우는 5월과는 달리 동풍이 발생빈도 14%로 가장 우세하였으나, 풍속은 1.0 m/sec 이하의 풍속이 전체발생빈도 14% 중 10% 정도를 차지하여 비교적 약한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 측정소 위치와 주변 지역 여건을 고려하면 북서풍계열이 주 풍향으로 우세한 6월에는 측정소 북서측에 위치한 북부간선도로의 영향이 우세하여 차량배출 NO_x에 의한 영향이 높을 수 있는 반면 6월에는 동풍에 따른 풍상 측 주거지역으로 인한 영향이 우세하게 될 것이다. 결

Table 2. NO and NO₂ concentration data summary measured by different types of NO₂ converting technology, which are photolytic converter and molybdenum converter.

	Photolytic converter			Molybdenum converter		
	Mean	sd	n	Mean	sd	n
NO _y	32.11 ppb	19.36 ppb	447			
NO ₂ _ph	4.1 ppb (12.8%)	8.55 ppb	543	NO ₂ _mol	4.95 ppb (15.4%)	447
NO ₂ _ph	16.6 ppb (51.7%)	10.45 ppb	543	NO ₂ _mol	31.69 ppb (98.7%)	447
NO ₂ _ph	11.41 ppb (35.5%)			NO ₂ _mol	- 4.53 ppb	

Number of % indicates the ratio of individual of NO, NO and NO₂ to total NO_y.

과적으로 기류흐름에 따른 영향과 함께 측정소 주변 환경 여건의 차이로 5월과 6월 중 NO 피크 농도의 차이가 있었을 것으로 판단된다. 한편 SO₂의 경우도 측정 전반부인 5월 21일과 22일에 고농도 사례가 발생하였고, 관측기간 동안 SO₂의 농도는 최고 13.4 ppbv, 그리고 평균 2.7±1.8 ppb로 측정되었다.

3.2 측정방식에 따른 NO₂ 측정값의 비교

측정캠페인 기간 동안(2015년 5월 18일~6월 13일) 질소산화물의 측정 결과만을 요약하였다. 표 2는 몰리브디늄 컨버터와 광분해컨버터에 의한 NO와 NO₂의 측정값의 차이를 비교하기 위하여 각 측정항목들의 평균, 표준편차 등 주요 통계 값들을 요약하여 제시하였다.

여기서 NO_y는 대기 중 반응성질소산화물의 총량이며, API T2000U(모델번호 501Y)로 NO_y 펌프모듈이 장착된 NO_y 측정기로 측정된 결과를 제시하였다. NO_y와 NO_x의 차이로 정의되는 NO₂는 PAN, HNO₂, HNO₃, NO₃ 등을 포함하여 NO_x를 제외한 기타 질소산화물의 총량을 나타낸다. 따라서 측정된 NO_y 농도에서 광분해 방식으로 측정된 NO_x를 제외한 NO₂ 농도가 11.4 ppb로 약 35.5% 정도의 비율을 보이는 것으로 나타났다. 그리고 이때 NO와 NO₂는 4.1 ppb와 16.6 ppb로 각각 12.8%와 51.7%의 비율로 전체 NO_y의 65.5%로 나타났다. 한편 몰리브디늄 컨버터 방식의 측정결과에 따르면 NO의 농도는 광분해 방식으로 측정된 NO 농도와 거의 차이가 없이 4.6 ppb 수준이었으나, NO₂의 경우는 30.9 ppb로 이들을 더할 경우 36.6 ppb로 총질소산화물인 NO_y의 농도를 초과하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 몰리브디늄(Mo)컨버터에 의한 NO₂ 측정방식이 근원적으로 갖고 있는 NO₂ 이외에도 PAN과 HONO 등 Mo열촉매반응에 따른 간섭(interference)효

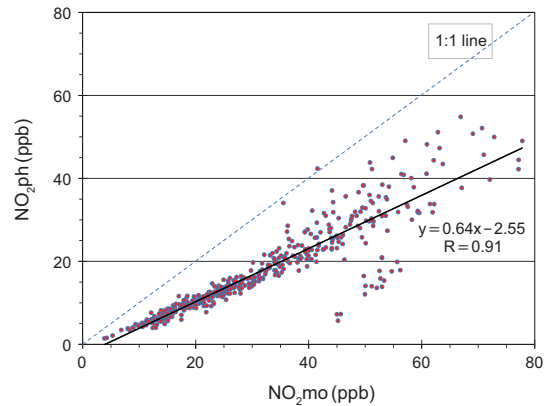


Fig. 5. Inter comparison plot between NO₂ concentrations measured by molybdenum converter and photolytic converter in NO_x analyzer during measurement period.

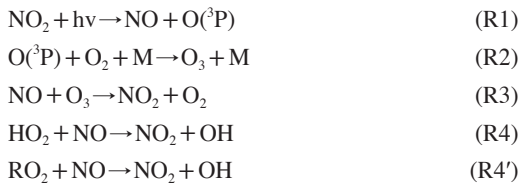
과로 측정 시에 NO₂가 과대평가되고 있음을 보였으며, 그 정도 또한 광분해 방식으로 측정된 NO₂ 농도의 1.9배(표준과학원에서 개발한 국산제작 몰리브디늄 측정결과와 비교 시 1.5배) 정도로 높았다.

한편 측정기간 동안의 이들 서로 다른 측정방식 차이에 따른 측정값들의 변화경향의 유사성을 살펴보기 위해 이들 사이의 농도의 상관성을 그림 5에 제시하였다. 전체 농도수준에서도 확인되었듯이 전체 측정기간 동안에 몰리브디늄 방식에 따른 NO₂ 농도가 광분해 방식의 NO₂ 농도보다 전반적으로 높은 경향을 보였으며 ([NO₂_ph]=0.64 [NO₂_mo]-2.6), 상관도를 나타내는 상관계수(R)는 0.91로 비교적 양호한 선형관계를 확인할 수 있었다. 측정방식의 차이에 따른 농도수준에서는 유의한 차이가 있음을 보였으나 측정기간 중의 시간에 따른 변화 경향은 매우 유사하게 나타나고 있

어, 컨버터 방식 차이에 따른 간섭물질에 의한 농도상승효과가 나타나고 있음을 역시 확인할 수 있었다.

3.3 도심 O₃ 생성과 NO, NO₂ 일변화 농도 특성

그림 6은 대기 중 질소산화물(NO_x)이 오존생성에 관여하는 과정을 보여주는 것으로 NO₂의 광분해(photolysis) 과정을 통해 NO와 O(³P)로 분해(R1)되고 이어서 O(³P)는 대기 중 O₂와 결합하여 O₃을 생성(R2)한다.



그러나 이렇게 생성된 O₃이 다시 NO와 반응하여 NO₂가 되면(R3), O₃ 농도는 증가하지 않는다(그림 6a). 이와 같이 거치는 R1~R3과정 상태를 광화학적 정상상태(PSS, photo-stationary state)라 하고 NO, NO₂, O₃은 다음과 같이 평형상태를 유지하게 된다(Leighton, 1961).

$\frac{[\text{O}_3][\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} = \frac{j_1}{k_3}$, 이때 j₁, k₃는 각각 NO₂의 광분해(R1) 상수와 R3의 반응상수이다.

그러나 주변에 일정수준의 VOCs 산화에 따른 알킬라디칼(RO₂)과 HO₂의 존재는 생성된 O₃보다 먼저 NO와 반응하여 새로운 NO₂를 만들며(R4, R4') 이후 광분해 과정(R1)을 거쳐 또 다른 O₃을 생성(R3)하면서 오존농도를 증가(그림 6b)시킨다(Finlayson-Pitts and Pitts, 1986). 이러한 과정은 도심대기의 경우 한낮 태양광(λ < 420 nm)에 의한 NO₂의 광분해 과정과 도심 차량 등에 의한 VOCs 배출에 따른 O₃ 생성을 촉진시키면서 일정 기간 동안 나타난다.

표 3은 이번 집중측정기간 동안 NO, NO₂, NO_x, O₃ 농도의 평균값, 표준편차, 최대, 최소값을 제시한 것이다.

하루 중 오존생성관련 대기화학특성을 보다 상세히 살펴보기 위해 하루 중 NO, NO₂와 O₃의 시간변화 경향을 그림 7에 나타내었다. 측정기간 동안 NO 농도는 야간에는 거의 1 ppb 미만으로 매우 낮았으며, 이른 아침 6시경부터 빠르게 증가해서 도심 출근차량의 왕래가 가장 빈번한 시간대인 7시경 최고수준인 50 ppb 이상(평균 ~20 ppv) 수준으로 가파르게 상승하였다. 이

VOCs disrupt the nitrogen oxides-ozone cycle leading to an increase in the production of ozone and other pollutants such as peroxyacetyl nitrate (PAN).

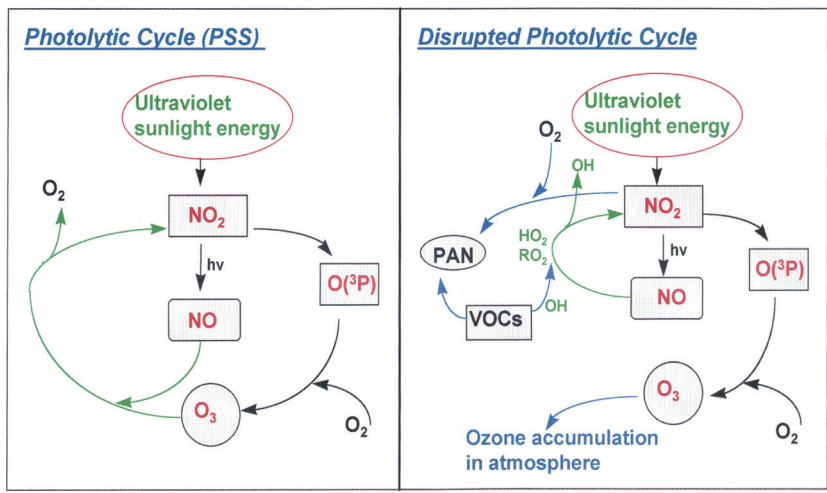


Fig. 6. (a) O₃-NO-NO₂ photo stationary state (PSS), and (b) role of VOCs and PAN for PSS disruption.

Table 3. NO, NO₂, NO_x and O₃ concentrations during the experimental period.

Measurement period		NO (ppb)	NO ₂ (ppb)	NO _x (ppb)	O ₃ (ppb)
2015.05/16~06/08	Mean	4.95	31.69	36.63	45.35
	SD	9.31	15.29	21.72	23.95
	Min.	0.01	3.84	3.86	2.80
	Max.	57.40	77.81	119.27	125.40
	# of data	447	447	447	542

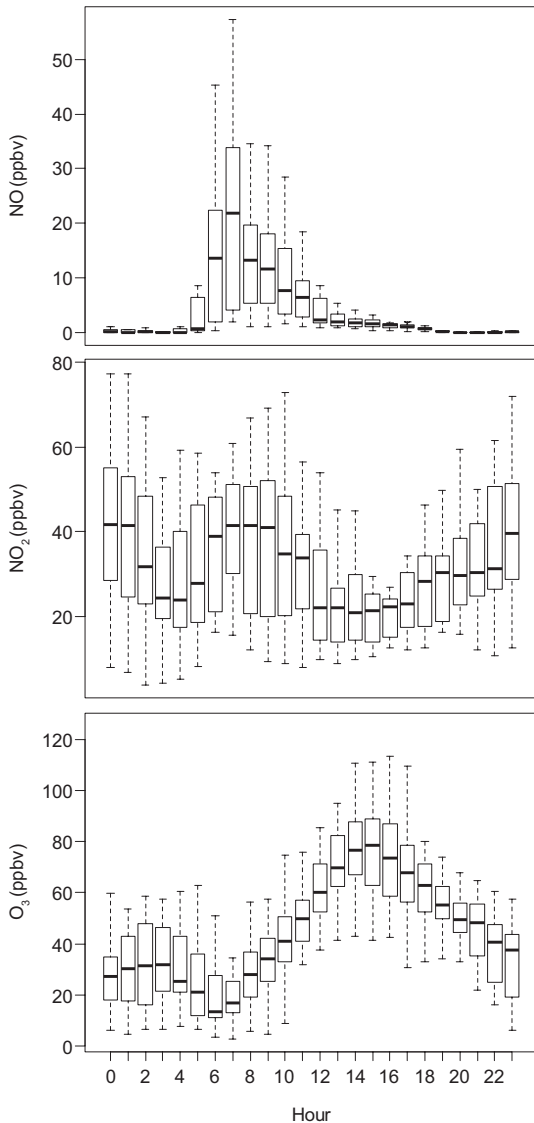


Fig. 7. Diurnal variations of NO, NO₂, and O₃ during the measurement period (May 16 ~ June 8, 2015).

후 정오 무렵까지 빠르게 감소하면서 오후 2시 이후로는 거의 ~1 ppb 수준을 유지하는 경향을 보였다. 변화 경향에 따르면 이른 아침 시간대의 NO 농도 증가는 도심 차량운행에 따른 것으로 도심의 경우 차량에 의한 NO 증가경향은 퇴근시간 무렵에도 나타나는데 (Finlayson-Pitts and Pitts, 1977), 이번 측정에서는 거의 나타나지 않았다.

NO₂ 평균농도는 31.7±15.3 ppb이었다. 농도경향은 밤 동안은 평균보다 높은 40 ppb 수준을 유지하다가 새벽 무렵에는 평균 20 ppb 수준으로 일중 최저수준을 보였으며, 아침 6시경 NO가 증가하는 시기부터 함께 상승하여 9시경까지 일중 평균 최고농도인 ~40 ppb를 유지하였다. 이후 11시 무렵까지 감소하면서 정오 이후에는 20 ppb 수준의 일중 가장 낮은 농도를 도심 퇴근시간 무렵인 오후 5시까지 유지하였으나, 이후 NO₂ 농도는 다시 증가하면서 다음날 새벽 2시경까지는 30~40 ppb로 비교적 일중 고농도 수준을 유지하였다. 이러한 야간의 고농도 현상으로는 우선 오후 퇴근 차량배출에 따른 NO_x 증가와 야간의 대기경계층의 감소로 낮아진 경계층의 영향과 더불어 잔류층(residual layer)에 존재하고 있는 물질 간의 야간산화반응에 따른 영향일 수 있다. 결과적으로 하루 중 NO₂는 이른 아침 출근 이후와 자정 이후 수 시간 동안에 고농도를 유지하였고, 한밤중(2~4시)과 한낮(12시~17시) 동안 ~20 ppb 수준으로 일중 가장 낮은 농도를 나타냈다. 한편 O₃ 농도 변화를 보면 자정 이후 한밤중 동안과 오전 8시 무렵까지 일중 가장 낮은 농도(평균 15~30 ppb)를 보였고 이후 급격히 증가하여 최고농도에 이르는 오후 3시경에는 평균 80 ppb 수준으로 이 기간 동안 ~7 ppb/hr 정도의 오존증가율을 보였다. 오후 시간대의 오존증가는 차량배출에 따른 NO_x 증가와 함께 광화학과정의 활성화에 따른 것으로 사료되며, 이러한 조건이 늦은 오후로 가면서 태양광 감소에 따른 광화학

정의 약화와 오존의 산화반응, 지표침적 등의 영향으로 생성과정보다는 소멸과정이 우세하게 나타나면서 O₃이 감소하는 것으로 판단된다. 측정기간 동안의 오존농도 경향은 오후 3시경에 최고였고 다음날 새벽 시간대까지 지속적으로 감소하는 경향을 보였다. 이러한 일중 농도 변화경향은 대도시에서의 공통적으로 나타나는 현상(Yadav *et al.*, 2016)으로 한낮 동안의 O₃ 상승은 주로 도심 차량배출에 기인한 NO가 라디칼과의 반응으로 NO₂로 전환(R4, R4')되고 이어서 NO₂ 광분해과정(R1)을 통해(동 시간대에 NO₂는 감소경향을 보이고 있음) O₃ 생성에 기여(R2)하기 때문일 것이다.

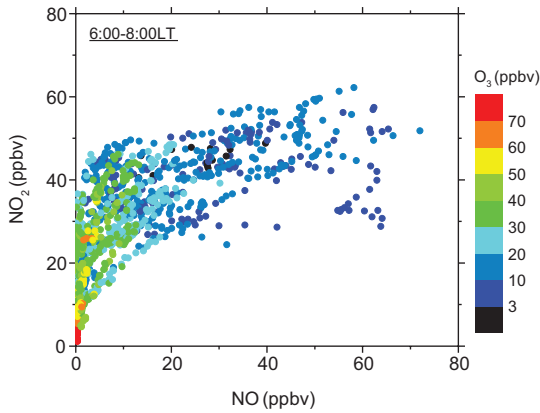


Fig. 8. (a) NO, NO₂ and O₃ concentration during morning hours (6:00 ~ 8:00 LST) for the measurement period (May 16 ~ June 8, 2015).

그림 8(a)와 그림 8(b)는 하루 중 아침시간(6시~8시) 동안 오존 생성과 관련된 NO, NO₂와 O₃ 농도의 변화를 살펴보기 위한 것으로 집중관측 기간 중 측정된 NO, NO₂ 농도의 변화에 따른 O₃ 농도의 분포도를 나타낸 것이다. 그림 8(a)에서 보면 O₃ 농도가 낮을 때 NO는 비교적 높은 농도를 유지하였고, 반대로 O₃ 농도가 높을 때 NO 농도는 대체로 낮았다. 동일한 측정 결과를 O₃ 농도변화에 따른 NO 농도변화를 정리하여 그림 8(b)에 나타내었다.

그림 8(b)에서 아침시간 O₃의 농도가 10 ppbv 이하일 때 측정된 NO의 농도는 평균 23.7±15.8 ppbv이었고, O₃의 농도가 증가함에 따라 NO의 농도가 감소하기 시작하여 O₃의 농도가 40 ppbv 이상일 때는 NO의 평균 농도가 1 ppbv이하로 측정되었다. 한편 O₃의 농도와 NO/NO_x 비와의 관계에서도 이미 살펴보았던 O₃과 NO와의 관계와 매우 유사하게 나타났다. 전체 NO_x에 대한 NO 농도비(NO/NO_x)는 O₃의 농도가 10 ppbv 이하일 때 평균 33.5±15.9%이었고, O₃의 농도가 증가함에 따라 NO/NO_x가 감소하기 시작하여 O₃의 농도가 40 ppbv 이상일 때는 NO/NO_x는 10% 이하로 산출되었다. 이와 같은 결과는 이른 아침시간 대의 출근차량으로부터 배출된 NO가 전날에 이어 이미 대기 중에 존재하고 있는 O₃과의 반응으로 다른 형태의 질소 산화물로 전환될 수 있음을 유추할 수 있다. 이러한 일련의 화학과정은 이른 아침 알데하이드(RCHO)와 OH, HO₂, RO₂ 라디칼의 존재와 함께 광화학적 오존생성을

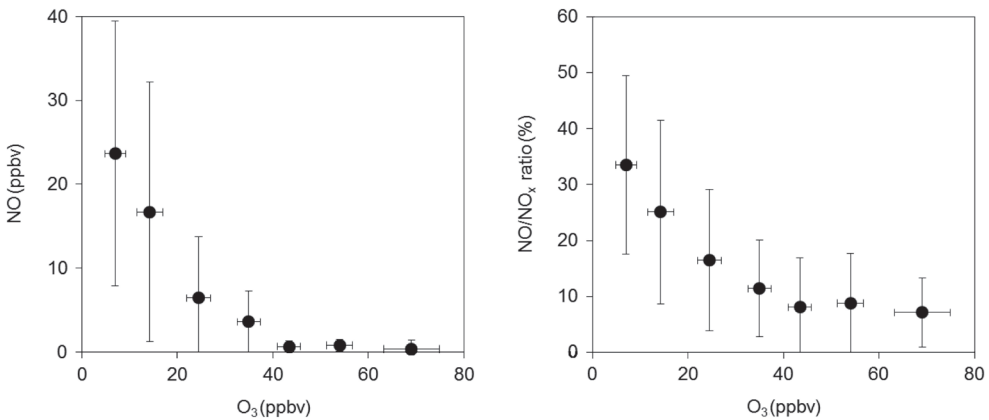


Fig. 8. (b) NO vs. O₃ concentration, and NO₂ vs. O₃ concentration during morning hours (6:00 ~ 8:00 LST) for the measurement period (May 16 ~ June 8, 2015).

촉진시켜 다음날 지속적인 오존증가에 기여할 수 있을 것으로도 생각된다.

4. 결 론

이번 연구는 수도권 미세먼지의 생성 매커니즘 규명을 위한 예비연구의 성격으로 도심에서 미세먼지와 오존 생성에 관여하는 주요 기체상 물질 측정을 중심으로 수행되었다. 연구결과는 주로 질소산화물을 중심으로 제시하였으며, 측정사업의 연구수행 목적을 고려하여 수도권 미세먼지와 오존의 고농도 발생 예상시기인 봄철을 집중측정기간(5월 18일~6월 13일)으로 계획하고 수행하였다. 질소산화물(NO, NO₂, NO_x)과 주요 가스 상 대기오염물질인 CO, SO₂, O₃을 대상으로 KIST에 설치된 도심 집중측정소에서의 농도수준과 농도변화 경향을 측정·분석하였다. NO의 경우 아침 출근시간대인 오전 6시에서 오전 10시 사이에 가장 높은 농도가 관측되었고, O₃ 농도가 낮을수록 NO 농도는 높게 관측되었다. NO₂의 경우 아침 출근 시간대와 야간에 높은 농도를 나타내었다. O₃의 경우 오후 1시에서 4시 사이에 가장 높은 농도를 나타내는 일변화 경향을 보였으며, 이는 도심환경에서 광화학 오존생성과정의 특성에 따른 일반적으로 나타나는 경향으로 사료된다. O₃ 농도의 일반적인 일 중 변화 특징을 살펴보면 한낮에 가장 높고 밤 시간대에 낮은 변화 경향이 전체 측정기간 동안 뚜렷이 나타났으며, 측정기간 동안 대부분 나타난 하루 중 낮 동안의 가파른 오존농도 상승은 낮 동안의 차량배출량 등으로 인한 NO_x와 VOCs 증가와 더불어 강한 태양자외선에 의한 오존의 광화학적 생성 특성에 따른 것으로 보인다. 일상적인 경우, 야간에 낮아지는 원인으로는 광화학반응의 부재에 따른 오존 생성의 제한과 야간 NO₃와 N₂O₅ 생성 등에 관여하는 O₃과 NO_x와의 비균질 화학반응으로 인한 감소와 지표침착과정에 따른 것으로 사료된다.

CO의 경우 일중 뚜렷할만한 주기적인 변동은 보이지 않았으며 관측기간 동안 특별한 이벤트도 나타나지 않았다. 한편 도심에서의 CO와 OH 반응에 따른 CO₂로 산화과정은 HO₂ 생성으로 이어질 수 있고, 도심 O₃ 생성에 영향을 미칠 수 있을 것으로 판단되어 측정기간 동안이 CO 농도변화에 따른 O₃ 농도변화를 살펴보

았으나 이들 사이에서 서로의 연관성을 설명할 수 있는 상관관계는 나타나지 않았다.

측정기간 동안 NO₂ 측정방식 차이에 따른 측정값들의 변화경향의 유사성을 살펴보기 위해 이들 사이의 농도의 상관성을 조사하였다. 전체 농도수준에서도 확인되었듯이 전체 측정 기간 동안에 몰리브덴음 방식에 따른 NO₂ 농도가 광분해 방식의 NO₂ 농도보다 전반적으로 높은 경향을 보였으며 비교적 양호한 선형관계를 확인할 수 있었다. 측정방식의 차이에 따른 농도수준에서는 유의한 차이가 있음을 보였고, 측정기간 중의 시간에 따른 변화 경향은 매우 유사하게 나타나고 있어, 컨버터 방식 차이에 따른 간섭물질에 의한 농도상승이 나타나고 있어 상용되고 있는 molybdenum 방식에 의한 측정결과가 실제 NO₂ 농도를 과대평가하고 있으며, 도심환경에서 주로 2차 생성에 의해 증가하고 있는 오존과 미세먼지의 효과적 관리를 위해서는 이들에 대한 지속적인 측정 개선연구가 지속되어야 할 것이다.

감사의 글

이 연구는 2015년 국립환경과학원 연구사업 “수도권 2차 생성 미세먼지 생성과정 규명(I)” 연구사업 지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

References

- Calfapietra, C., S. Fares, F. Manes, A. Morani, G. Sgrigna, and F. Loreto (2013) Role of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) emitted by urban trees on ozone concentration in cities: A review, *Environmental Pollution*, 183, 71-80.
- Chai, F., J. Gao, Z. Chen, S. Wang, Y. Zhang, J. Zhang, H. Zhang, Y. Yun, and C. Ren (2014) Spatial and temporal variation of particulate matter and gaseous pollutants in 26 cities in China, *Journal of Environmental Science*, 26, 75e82.
- Chameides, W.L., R.W. Lindsay, J. Richardson, and C.S. Kiang (1988) The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog Atlanta as a case-study, *Science*, 241, 1473-1475

- Finlayson-Pitts, B.J. and N.J. Jr. Pitts (1986) *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, New York.
- Fishman, J., J.K. Creilson, P.A. Parker, E.A. Ainsworth, G.G. Vining, J. Szarka, F.L. Booker, and X. Xu (2010) An investigation of widespread ozone damage to the soybean crop in the upper Midwest determined from groundbased and satellite measurements, *Atmospheric Environment*, 44, 2248-2256.
- Fuchs, H., S.M. Ball, B. Bohn, T. Brauers, R.C. Cohen, H.-P. Dorn, W.P. Dube, J.L. Fry, R. Haseler, U. Heitmann, R.L. Jones, J. Kleffmann, T.F. Mentel, P. Musgen, F. Rohrer, A.W. Rollins, A.A. Ruth, A. Kiendler-Scharr, E. Schlosser, A.J.L. Shillings, R. Tillmann, R.M. Varma, D.S. Venables, G. Villena Tapia, A. Wahner, R. Wegener, P.J. Wooldridge, and S.S. Brown (2010) Intercomparison of measurements of NO₂ concentrations in the atmosphere simulation chamber SAPHIR during the NO₃ Comp campaign, *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 21-37.
- Gvozdic, V., E. Kovac-Andric, and J. Brana (2011) Influence of meteorological factors NO₂, SO₂, CO and PM₁₀ on the concentration of O₃ in the urban atmosphere of eastern Croatia, *Environmental Modeling & Assessment*, 16, 491-501.
- Kim, S.-Y., X. Jiang, M. Lee, A. Turnipseed, A. Guenther, J.-C. Kim, S.-J. Lee, and S. Kim (2013), Impact of biogenic volatile organic compounds on ozone production at the Taehwa Research Forest near Seoul, South Korea, *Atmospheric Environment*, 70, 447-453.
- Kim, Y.P. and M.I. Yeo (2013) The trend of the concentrations of criteria pollutants over Seoul, *Korean Journal of Atmospheric Environment*, 29(4), 369-377. (in Korean with English abstract)
- Kleffmann, J., G.V. Tapia, I. Bejan, R. Kurtbach, and P. Wiesen (2013) NO₂ Measurement Techniques: Pitfalls and New Developments, in *Disposal of Dangerous Chemicals in Urban Areas and Mega Cities. I*. Barnes and K.J. Rudzinski (eds.), NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, DOI 10.1007/9789-94-007-0534-0_2, Springer Science+Business Media Dordrecht 2013. 15-28.
- Lee, K.-Y., K.H. Kwak, S.B. Park, and J.-J. Baik (2013) Sensitivity of Ozone to NO_x and VOCs in a Street Canyon, *Korean Journal of Atmospheric Environment*, 29(3), 307-316. (in Korean with English abstract)
- Leighton, P. (1961) *Photochemistry of Air Pollution*. Academic press, New York (300 pp).
- Lindinger, W., A. Hansel, and A. Jordan (1998) On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): medical applications, food control, and environmental research, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 173, 191-241.
- NIER (2015) Investigation for Formation of Secondary Particulate Matters in Seoul Metropolitan Area (I), NIER-SP2015-329.
- NIER (2015) Megacity Air Pollution Studies-Seoul (MAPS-Seoul), National Institute of Environmental Research.
- TEI (1996) Model 42C Instrumrnt Manual P/N 9996, Thermo Environmental Instrument.
- Toh, Y.Y., L.S. Fook, and R. von Glasow (2013) The influence of meteorological factors and biomass burning on surface ozone concentrations at Tanah Rata, Malaysia, *Atmospheric Environment*, 70, 435-446.
- Yadav, R., L.K. Sahu, G. Beig, and S.N.A. Jaaffre (2016) Role of long-range transport and local meteorology in seasonal variation of surface ozone and its precursors at an urban site in India, *Atmospheric Research*, 176, 96-107.