

연구용역과제 최종보고서

<p>(뒷면)</p> <p>주의 (편집순서 6 기재)</p>	<p>2022</p> <p>연구과제보고서</p> <p>미세먼지와 지표오존 생성에 관여하는 산화제 반응성 조사연구 (II)</p> <p>국립환경과학원</p>	<p>11-1480523-005023-01</p> <p>BSPG22030-048-5</p> <p>NIER NO. NIER-SP2022-275</p> <p>미세먼지와 지표오존 생성에 관여하는 산화제 반응성 조사연구 (II)</p> <p>Studies on Atmospheric Oxidation Processes to Understand Formation of the Fine aerosols and Surface Ozone (II)</p> <p>극지연구소</p> <p>국립환경과학원</p>
---	--	---



## 제 출 문

### 국립환경과학원장 귀하

본 보고서를 '미세먼지와 지표오존 생성에 관여하는 산화제 반응성 조사연구 (II)' 용역 결과보고서로 제출합니다.

2022. 12.

연구기관명 극지연구소  
연구책임자 이 태 식  
공동연구책임자 구 자 호  
민 경 은  
연구보조원 강 현 규  
남 우 희  
류 호 선  
박 미 경  
윤 채 정  
이 가 현  
이 나 현  
이 다 영  
이 수 진  
조 창 민

Begie Perdigones

보조원 강 희 주

# 요 약 문

## I. 연구개요

연구과제명	국문	미세먼지와 지표 오존생성에 관여하는 산화제 반응성 조사연구(II)			
	영문	Studies on Atmospheric Oxidation Processes to Understand Formation of the Fine aerosols and Surface Ozone (II)			
연구기관	극지연구소	연구책임자	소속	해양연구본부	
			성명	이 태 식	
연구기간	2022. 5. 9. ~ 2022. 12. 5. (약 7 개월)				
연구비	166,500,000 원				
참여연구원수	총 14명	내부 : 3명, 외부 : 11명			

## II. 연구목적 및 필요성

- 오존 및 초미세먼지를 생성시키는 산화제에 가장 큰 영향을 미치는 국내 지표 오존의 농도 결정 인자에 대한 물리적·화학적 요인을 파악

## III. 연구개발의 내용 및 범위

- 실시간 측정 기반 오존 생성의 화학적 원인 추적
  - OH 반응성 현장 적용 최적화: 1차년도에 준비한 OH 반응성 측정 장치를 현장에서 사용할 수 있도록 전(반)자동화 및 규격화 진행
  - OH 반응성 현장 적용 자료 수집( $P_{HOx}$  지시자 역할 추적용): 한반도의 도시, 산업, 농경 권역에서 배출되는 주요 유기화합물을 선별하여 이들의 OH 반응성을 평가하고, 이들 중에서 한반도를 대표할 수 있으면서 접근성이 유리한 지역을 선택하여 자료를 수집 (도심 우선)
  - NOx 및 NO2 동시 관측 자료 수집(HOx 라디칼 소모 인자 직접 추적): 현장에서 OH 반응성 뿐만 아니라 질소화합물을 동시에 관측하여 OH 반응성에 미치는 질소화합물의 영향을 평가
  - 오염 사례별 유관 대기 오염물질과 상관 분석을 통한  $P_{HOx}$  대비 NO2 중요성 평가
- OH 반응성의  $P_{HOx}$  정량화 가능성 확인
  - HOx 라디칼 정상상태(Steady state) 가정 기반  $P_{HOx}$  값과의 상관성 분석
  - OH 반응성과  $P(O_3)$  간의 상관성 분석: 현장에서 OH 반응성과 오존의 농도를 동시에 측정하여 이들간의 관계를 파악하고 국내 오존 증가에 미치는 OH 반응성을 평가
  - OH 반응성의  $P_{HOx}$  지시자로의 활용 적합성 검토

- 지표 오존 연직분포 및 외부유입 영향 파악
  - 지상~14km 오존 분포 관측
  - 고농도 오존 현상 시 외부유입(서해유입 및 잔류층 등) 영향 분석
- 관측 기반 국내 오존 연직분포 특성 분석 및 물리과정 추정
  - 오존존데 관측에 기반하여 2022년 여름 오존 연직분포 패턴 분석 및 오존 대류권계면을 산출하고 이를 통한 성층권 오존의 대류권 유입 사례를 찾고자 함.
  - 2021년 안면도 오존존데 관측자료 특성과의 비교를 수행하고자 함. 유사성을 통해 한반도 서쪽 오존의 연직분포가 갖는 기본특성을 도출할 것이며 차이점이 존재할 경우 그 원인 분석을 수행하고자 함.
  - 지표 대기화학 물질 변화(예: 이산화질소, 일산화질소)에 따른 오존존데 연직분포 특성 변화 여부를 살펴보고자 함.

## IV. 연구 결과

- OH 반응성 유기질소화합물 모니터링 현장 적용 최적화
  - OH 반응성 측정 모듈의 현장 적용을 위한 하드웨어 및 소프트웨어 구축, NO 간섭을 보정하기 위한 방법론을 개발
  - NO2 상세 측정을 위한 최적 온도 설정 방법론을 개발, 현장 적용을 위해 장비 노후화 부품을 수리 완료
- OH 반응성의  $P_{HOx}$  지시자 활용 가능성 확인
  - OHR의 현장 적용을 기반으로  $P_{HOx}$  지시자 활용 가능성 및 ANs를 측정함으로써 실시간  $P_{O3}$  정량 분석 가능성을 검토하고자 광주과학기술원의 ATMOS Lab.에서 10월 29일부터 11월 13일까지의 집중 관측을 진행
  - 1차년도에 문제가 되었던 결로 현상을 해결하기 위해 감압으로 반응기를 운영하며 2주 이상의 연속적인 OHR 측정 결과를 획득
  - 이 과정에서 1차년도 개발 모듈에 최적화된 NO 간섭 보정 방법을 고안, 기존 문헌에 제시된 NO 농도 5 ppb 이하의 적용 제한을 120 ppb이하로 확장
  - 해당 지점에서의 OHR의 일반적인 분포 특성은 fresh plume인 경우를 기반으로 하였을 때, 종합적인 대기 오염도를 나타내는 지표로 활용될 수 있는 가능성을 보여줌.
  - 상대적으로 인근의 지역 배출 오염원의 영향이 적은 공기케를 대상으로 하였을 때는  $O_3$ 과 OHR의 유의한 상관성이 보임. 즉, NOx 대비  $O_3$ 의 상관성에서  $P_{HOx}$ 의 경향성과 OHR이 일치하는 방향성을 나타내,  $P_{HOx}$  지시자로서의 활용 가능성을 보여줌.
  - 다만, 고가의 PTR-ToF-MS 검출기를 활용하다보니, 야외 VOCs 측정과 OHR을 번갈아가며 측정할 수밖에 없어 OHR 전용 검출기 개발의 필요성을 확인
  - 추가적으로 OHR 활용 목적에 맞는 실험 설계 시 다방면의 활용이 가능할 수 있음을 확인하였는데, 이는 구체적으로 대기 오염도를 정량적으로 평가하기 위한 수단으로 오염도 높은 지역에서 OHR 측정 모듈을 활용할 때에는 운영 조건에 맞는 면밀한 NO 보정법 적용이 필요한 반면, OHR 측정 기술을 오존 생성 민감도 평가에 활용하는 경우에는 직접적인 오염원 배출 영향이 적은 지역에서  $P_{HOx}$  지시자로서의 활용인 경우 OHR 전용 pyrrole

검출기 개발과 함께 pptv 이하 농도 수준의 감도와 정밀도를 갖는 NO 측정법 개발되어 동반되어야 함을 확인함.

- 상세 NOy 관측을 통한 P<sub>03</sub> 산정 연구 과업에서는 다양한 NOz 측정을 화학적 간섭이 없는 절대 NO<sub>2</sub> 측정을 함께 진행하며, 관측 결과 집중 관측 지점은 NOx 대비 NOz의 농도가 낮은 fresh emission이 지배적인 특성을 갖는 것으로 나타남.
- PNs는 광화학적 기원을 가져 생성이 소멸을 능가하는 것으로 나타났으며, ROx 라디칼에 의해 함께 생성되는 것으로 기대되는 ANs와 HNO<sub>3</sub>는 오히려 소멸기작에 의해 농도 패턴이 크게 좌우되는 것으로 나타남.
- 관측된 ANs를 기반으로 산출한 ANs 생성 branching ratio는 14%로 계산되어 해당 지점이 C4 이상의 higher alkane이나 방향족 탄화수소의 VOCs에 의해 ANs가 생성되는 특성을 갖는 것으로 유추되며 ANs 세부 화학종별 추적 개발과 함께 이로 인한 초미세먼지 질산염 생성 영향 연구가 추후에 필요할 것으로 예상됨.
- ANs의 branching ratio와 함께 OHR로 추정된 O<sub>3</sub> 농도는 전반적으로 측정된 농도 범위와 평균 값에서 유사한 듯 보이나, 통계학적 분석 결과 두 모집단간의 분포가 유의 차이를 보이며, 다른 화학종이나 기상학적 인자(예, NOx, ClNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> 및 RH) 분석 결과 관측 지점이 국지적으로 배출된 오염물들이나 수직적으로 유입된 오염물들에 직접적인 영향을 받는 것으로 나타남.
- 따라서 ANs를 P<sub>03</sub> 정량 인자로 활용하기 위해서는 화학적으로 어느 정도 평형에 있는 상태의 공기를 분석하는 것이 적합하며, 이를 위해서는 평형 도달 정도를 파악하는 분석 기술 개발과 함께, 평형 도달 속도가 상대적으로 빠른 여름철 관측이나, 수직 유입 오염물 추적의 과업이 추가로 진행되어야 함.

● 지표 오존 연직분포 및 외부 유입 영향 파악

- 2021년 및 2022년 여름 (8월 중심) 도합 56회의 오존존데 관측을 안면도에서 진행하여 고도 25km까지의 자료(오존 분압, 오존 혼합비, 온도)를 고도별로 확보
- 추후 서해안 대기 오존 관측 자료 분석에 활용할 수 있게 각 오존존데 비양일 별로 특이사항을 정리. 이 부분과 관련하여 2022년 8월 ACCLIP 기간 환경과학원 항공관측 자료와 비교 분석한 예시 결과를 제시

## V. 연구결과 활용에 대한 건의

- 국내 오존 연구 위상 파악: 오존 저감을 위한 R&D 로드맵 구축 시 기초 자료로 활용
- 오존 증가의 물리·화학적 원인 파악: 오존 저감 목표 수립의 과학적 근거로 활용
- 국내 오존 오염 개선을 위한 규제 및 관리 정책 방향성 제시에 활용
- 오존존데 자료를 통한 위성 오존 연직분포 검증
- 오존의 장거리 수송 발생 여부 확인 과정에 활용
- NOy 세부 화학종 측정을 통한 대기 내 오염물 변환 과정 추적에 활용
- OHR의 대기 오염 종합 평가 기준으로 활용
- OHR 및 VOCs 반응성 비교를 통한 미지·누락 오염물 추적에 활용



# 목 차

I. 서 론	1
제1장. 연구 배경	1
제2장. 연구 목적 및 필요성	6
1절. 연구 목적	6
2절. 연구 필요성	6
II. 연구내용 및 방법	17
제1장. 연구 체계	17
1절. 연구 추진 체계	17
2절. 연구 내용	18
제2장. 연구 방법	19
1절. 실시간 측정 기반 오존 생성의 화학적 원인 추적: $P_{HOx}$ vs $NOx$	19
2절. 지표 오존 연직분포 및 외부유입 영향 파악	22
III. 연구결과 및 고찰	27
제1장. 실시간 측정 기반 오존 생성 화학 원인 추적	27
1절. OH 반응성 및 유기 질소화합물 모니터링 현장 적용 최적화	27
2절. OH 반응성의 $P_{HOx}$ 정량화 가능성 확인	34
제2장. 관측 기반 국내 오존 연직분포 파악 결과	54
1절. 오존존데 관측 수행 과정	54
2절. 오존존데 관측 결과	60
IV. 결 론	109
제1장. 실시간 측정 기반 오존 생성 화학 원인 추적	109
1절. OH 반응성 및 유기 질소화합물 모니터링 현장 적용 최적화	109
2절. OH 반응성의 $P_{HOx}$ 정량화 가능성 확인	109
제2장. 지표 오존 연직분포 및 외부 유입 영향 파악	110
1절. 지표 오존 연직분포	110
2절. 국내 오존 연직분포 특성 분석 및 물리 과정 추적	111
V. 기대성과, 활용방안 및 향후계획	113
제1장. 기대성과(1, 2차년을 통합하여 기술)	113
제2장. 활용방안	115
제3장. 향후 계획	117
1절. 물리적 특성 분야 향후 계획 기술	117
2절. 화학적 특성 분야 향후 계획 기술	118
VI. 참고문헌	121
VII. 부 록	123

# 그 립 목 차

Fig. I-1-1. 주요 국가별 지표 오존 농도 변화 추이 (출처: Chang et al., 2017) ..... 1

Fig. I-1-2. 한반도 지표 오존 농도 변화 추이 (출처: Yeo and Kim, 2021) ..... 2

Fig. I-1-3. 2016년 5-6월 KORUS-AQ 기간 항공관측으로 확보된 한반도 상공 오존의 연직 관측 결과 (출처: KORUS-AQ rapid science synthesis report, 2017) ..... 3

Fig. I-1-4. 제트류 기압골을 따라 북극 지역 성층권 고농도 오존이 중위도로 유입되는 2006년 3월 26일, 28일 사례. (출처: Park et al., 2012) ..... 3

Fig. I-1-5. NOx 및 HOx 라디칼 생성 속도( $P_{HOx}$ ) 대류권 내 오존 생성의 비선형성 ..... 4

Fig. I-2-1. 지표 오존에 대한 현황 파악을 위한 전 세계 과학자 연대 연구 프로그램 ..... 6

Fig. I-2-2. NOAA GML 운영 관측소에서의 오존 baseline 변화 추이 (출처: Cooper et al, 2020) ..... 7

Fig. I-2-3. 미국 서부 지역 관측소 기반의 오존 배경 농도 변화 추이 (출처: Parrish et al, 2017) ..... 7

Fig. I-2-4. 성층권 오존의 대류권 침투 사례 (2012년 봄, 미국 콜로라도) ..... 8

Fig. I-2-5. 수평방향 대기 수송이 지역 오존 농도에 미치는 영향 (애리조나 사례) ..... 8

Fig. I-2-6. 동아시아에서 북미지역으로 오존이 수송되는 과정(출처: Doherty, 2015) ..... 9

Fig. I-2-7. 미국 LA 지역의 NO2 감소에 따른 오존 기준초과일수 비율 변화율 ..... 10

Fig. I-2-8. 겨울철 초미세먼지 고농도 현상과 오존 생성 민감도 연관성 연구 ..... 10

Fig. I-2-9. 오존 생성 속도 결정 인자별 중요도 ..... 11

Fig. I-2-10. 유타 지역의 겨울철 오존 고농도 현상 원인 파악 (출처: Edward et al, 2014) ..... 11

Fig. I-2-11. 지역별 대류권 오존 증가에 따른 복사강제력 영향도 ..... 12

Fig. I-2-12. 국내 지표 관측소 기반 지난 20년간 서울 도심 오존 생성 특성 분석 결과 (우측 그림: 국내 서울 지역의 오존 생성 속도(검정색) 대비 미국 캘리포니아 LA(분홍 실선) 조건 비교) ..... 13

Fig. I-2-13. 1차년도 구축 OH 반응성 측정 장치의 야외 대기 적용 예비 실험 결과 ..... 14

Fig. I-2-14. 태풍 Ampil과 Jongdari의 진로(왼쪽) 및 Ampil 태풍 진로에 따른 상하이 지역 오존 연직 분포 변동성. 태풍 입출입에 따른 성층권 오존 침투 현상 (출처: Zhan and Xie, 2022) ..... 14

Fig. I-2-15. 2021년 8월 안면도 지역 오존 연직분포의 시계열 특성 ..... 15

Fig. I-2-16. 본 제안 과제 1차년도 개요 ..... 16

Fig. I-2-17. 본 제안 과제 2차년도 개요 ..... 16

Fig. II-1-1. 본 제안 과제 2차년도 참여 기관별 연구 역할 분장 ..... 17

Fig. II-2-1. PO<sub>3</sub>와 OHR, 그리고 RONO<sub>2</sub> 생성 branching ratio( $\alpha$ )와의 관계 (출처: Farmer et al., 2011) ..... 19

Fig. II-2-2. HOx 라디칼 광평형 상태 가정하에서의 PO<sub>3</sub>와 RONO<sub>2</sub> 생성 관계 (출처: Romer et al., 2018) ..... 20

Fig. II-2-3. OHR 측정 모듈 실사(좌) 및 OH 흐름 반응기 실사(우) ..... 20

Fig. II-2-4. OHR CRM 측정 duty cycle 예시 ..... 21

Fig. II-2-5. OHR 현장 적용을 위한 디자인 수정 예시 ..... 21

Fig. II-2-6. NOz 상세 관측 장비 실사 ..... 22

Fig. II-2-7. ECC 오존존데센서의 구성 및 화학셀의 구조 (Smit, 2013) ..... 23

Fig. II-2-8. a) 오존존데 센서, 기본 비양 통신부품; b) ECC 오존존데 비양예시(Smit 2013); c) 오존존데 관측자료수신 및 처리과정(Smit 2013); d) ECC 오존존데로 측정된 적도 오존 연직구조 ..... 24

Fig. II-2-9. 오존존데 관측 자료를 활용한 대류권계면 부근 오존의 2차피크 탐지: Park et al., 2012 ..... 24

Fig. III-1-1. OHR 측정 모듈 모식도 ..... 27

Fig. III-1-2. OHR 성능 평가 실험 결과 - 광분해도 정량화 (pyrrole을 2(좌)와 1(우) 포트에 주입한 결과) ..... 28

Fig. III-1-3. OHR 성능 평가 실험 결과 - OH 생성량 정량 평가 결과 ..... 28

Fig. III-1-4. OHR 성능 평가 실험 결과 - NO 농도에 따른 추가 OH 생성량 평가 결과 ..... 29

Fig. III-1-5. OHR 성능 평가 실험 결과 - 재현성 평가 실험 결과 ..... 30

Fig. III-1-6. NO 간섭 효과 실험 모의 결과 ..... 30

Fig. III-1-7. NO 간섭 효과 실험 모의 결과 - propane 추가 ..... 31

Fig. III-1-8. OHR 측정 시스템의 현장 적용을 위한 모듈화(좌) 및 전(반) 자동화 프로그램(우) ..... 31

Fig. III-1-9. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정 합성 시스템 (좌) 및 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 열분해 장치 (우) 모식도 ..... 32

Fig. III-1-10. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정 합성 시스템 (좌) 및 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 열분해 장치 (우) 모식도 ..... 32

Fig. III-1-11. 문헌상에 보고된 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 열분해 실험 결과 (출처: Womack et al., 2017) ..... 33

Fig. III-1-12. 본 과제의 CEAS 장비 및 열분해 장치를 통해 수집된 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 열분해 실험 결과 ..... 33

Fig. III-1-13. NO<sub>3</sub>의 흡수선과 유사한 파장 영역에서 흡수선을 갖는 오염물 예시 ..... 34

Fig. III-1-14. 과업 추진 계획 및 진행 일정 ..... 35

Fig. III-1-15. OHR 전용 inlet syste 모식도 ..... 36

Fig. III-1-16. 감압 운영 하에서의 OHR 측정 시 NO 간섭(위) 및 원인 메커니즘(아래) ..... 37

Fig. III-1-17. 감압 운영 하에서의 NO 농도에 따른 간섭 보정 전(좌), 후(우)의 OHR 측정 값 ..... 38

Fig. III-1-18. 광주과학기술원 ATMOS Lab. 위치 및 주변 환경 (copyright @Naver map) ..... 39

Fig. III-1-19. 집중 관측 기간의 바람 장비 분석 결과 ..... 39

Fig. III-1-20. 실시간 측정 기반 오존 생성 화학 원인 추적 집중 관측 실사 ..... 40

Fig. III-1-21. OHR 현장 적용 모듈 측정 duty cycle ..... 41

Fig. III-1-22. 표준 시료를 활용한 PTR-ToF-MS 농도 보정 예시 ..... 41

Fig. III-1-23. OHR 측정 모듈 야외 적용 결과 ..... 42

Fig. III-1-24. OHR 및 주요 화합물들의 일변화 분석 결과 ..... 43

Fig. III-1-25. OHR과 O<sub>3</sub> 생성과의 상관성 분석 결과 ..... 44

Fig. III-1-26. 집중 관측 기간 동안의 상세 질소 화합물 관측 결과 ..... 45

Fig. III-1-27. 질소 산화물 및 유관 오염물 일변화 분석 결과 ..... 46

Fig. III-1-28. NO<sub>2</sub> 결대 측정 대비 화학발광법 기반 NO<sub>2</sub> 측정 값 비교 ..... 47

Fig. III-1-29. 오후 (11:00~17:00) 시간의 NO<sub>2</sub> 측정 값 비교 ..... 48

Fig. III-1-30. 오후 ANs와 O<sub>3</sub>과의 상관성 분석 결과; 상단: 사용된 ANs (ppb) 자료, 하단: 시간별 ANs와 O<sub>3</sub>의 농도 상관성 ..... 49

Fig. III-1-31. VOCs 종류 및 그룹별 ANs 생성 branching ratio ..... 49

Fig. III-1-32. O<sub>3</sub> 농도 관측값 대비 OHR과 ANs 생성 branching ratio 기반 추정 농도 ..... 50

Fig. III-1-33. HNO<sub>3</sub> 농도 및 날짜에 따른 O<sub>3</sub>과 ANs의 상관성 분석 결과 ..... 51

Fig. III-1-34. 질소 산화물 및 유관 자료 시계열 - 외부 유입 공기 예시 ..... 52

Fig. III-2-1. 오존존데 관측 및 비양 시 사용 장비 [출처: InterMet 사이트] ..... 54

Fig. III-2-2. 2022년 안면도 오존존데 관측 수행 일정 ..... 55

Fig. III-2-3. 2022년 8월 안면도 오존존데 비양 과정 일련 요약 ..... 55

Fig. III-2-4. 2022년 8월 안면도 오존존데 비양 장소 및 데이터 수신기기 설치 모습 [출처: 구글어스] ..... 56

Fig. III-2-5. 2022년 8월 안면도 오존존데 실험 장소 및 관리 ..... 57

Fig. III-2-6. 오존존데와 오존존데 테스트 유닛을 이용하는 Initial 과정의 일부 ..... 58

Fig. III-2-7. 오존존데 Final 과정 요약 ..... 58

Fig. III-2-8. 오존존데 비양 준비과정 ..... 59

Fig. III-2-9. Skysonde Server 메타 데이터 입력창 [출처: 오존존데 관측 설명서, 2021] ..... 59

Fig. III-2-10. SkySonde Processor 프로그램에서 원본 데이터 파일을 보정하는 작업 ..... 60

Fig. III-2-11. 2022년 7월 27일부터 9월 2일까지 총 38회 관측한 오존 분압 결과 ..... 61

Fig. III-2-12. 2022년 7월 27일부터 9월 2일까지 총 38회 관측한 오존 혼합비 결과 ..... 61



Fig. III-2-46. (a) 2022년 8월 23일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역케적, 파란색은 4km 상공 역케적, 초록색은 7km 상공 바람의 역케적 분석 결과 .....	93
Fig. III-2-47. (a) 2022년 8월 24일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역케적, 파란색은 4km 상공 역케적, 초록색은 7km 상공 바람의 역케적 분석 결과 .....	94
Fig. III-2-48. (a) 2022년 8월 25일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역케적, 파란색은 4km 상공 역케적, 초록색은 7km 상공 바람의 역케적 분석 결과 .....	95
Fig. III-2-49. (a) 2022년 8월 26일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역케적, 파란색은 4km 상공 역케적, 초록색은 7km 상공 바람의 역케적 분석 결과 .....	96
Fig. III-2-50. (a) 2022년 8월 27일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역케적, 파란색은 4km 상공 역케적, 초록색은 7km 상공 바람의 역케적 분석 결과 .....	97
Fig. III-2-51. (a) 2022년 8월 28일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역케적, 파란색은 4km 상공 역케적, 초록색은 7km 상공 바람의 역케적 분석 결과 .....	98
Fig. III-2-52. (a) 2022년 8월 29일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역케적, 파란색은 4km 상공 역케적, 초록색은 7km 상공 바람의 역케적 분석 결과 .....	99
Fig. III-2-53. (a) 2022년 8월 30일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역케적, 파란색은 4km 상공 역케적, 초록색은 7km 상공 바람의 역케적 분석 결과 .....	100
Fig. III-2-54. (a) 2022년 8월 31일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역케적, 파란색은 4km 상공 역케적, 초록색은 7km 상공 바람의 역케적 분석 결과 .....	101
Fig. III-2-55. (a) 2022년 9월 1일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역케적, 파란색은 4km 상공 역케적, 초록색은 7km 상공 바람의 역케적 분석 결과 .....	102
Fig. III-2-56. (a) 2022년 9월 2일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역케적, 파란색은 4km 상공 역케적, 초록색은 7km 상공 바람의 역케적 분석 결과 .....	103
Fig. III-4-1. 2022년 8월 4일 (왼쪽) 및 5일 (오른쪽)의 항공관측 경로 정보: 수평방향 이동 트랙 (위) 및 수직 고도 변화 (아래) .....	105
Fig. III-4-2. 2022년 8월 4일 (왼쪽) 및 5일 (오른쪽)에 관측된 오존의 연직분포 특성: 항공관측(빨강) 및 오존존데 (파랑) 관측 결과 비교. 화살표는 가장 오존량의 변화가 두드러지게 나타나는 고도 표시 ...	106
Fig. III-4-3. 2022년 8월 4일 (왼쪽) 및 5일 (오른쪽)에 항공관측과 오존존데로 관측한 오존 혼합비 비교 .....	106
Fig. III-4-4. 2022년 8월 4일 (왼쪽) 및 5일 (오른쪽)에 항공관측 경로상을 도착지로 하여 계산된 48 시간 역케적 패턴. 항공관측 시작 시점부터 30분 간격으로 계산됨 .....	107



# I. 서론

## 제1장. 연구 배경

미세먼지와 지표 오존은 대기 내 산화 반응 산물로 이들의 생성 원인을 파악하여 효율적으로 제어하기 위해서는 대기 내에서 이루어지는 산화 과정에 대한 전반적인 이해가 필요하여 산화제 자체에 대한 선제적 이해가 필수적이다. 이러한 산화제들 중 오존은 대기 내의 산화 과정을 시발하는 오염물로, 대기질적·기후학적으로 중요하며, 주간 및 야간에 걸쳐 산화 과정을 일으키기 때문에 오존에 대한 이해가 우선적으로 이루어져야 한다.

- 오존은 휘발성 유기화합물 (VOCs) 및 질소산화물 (NOx) 산화에 관여하는 OH 라디칼을 생성시키는 전구체로서 대류권 산화 작용을 시작하는 강력한 산화제로 대류권 내에서의 그 역할이 중요하다.
- 오존 자체가 가지고 있는 산화 능력으로 인해 인체 및 동·식물에 유해하여 이들의 생존에 영향을 미치며, 식물의 경우 생산량에 큰 영향을 미치기도 한다.
- 오존의 전자 분포 특성으로 인해 폭넓은 광흡수 특성을 가지고 있어 지구온난화(GHG, green house gas) 물질로 분류되기도 한다.

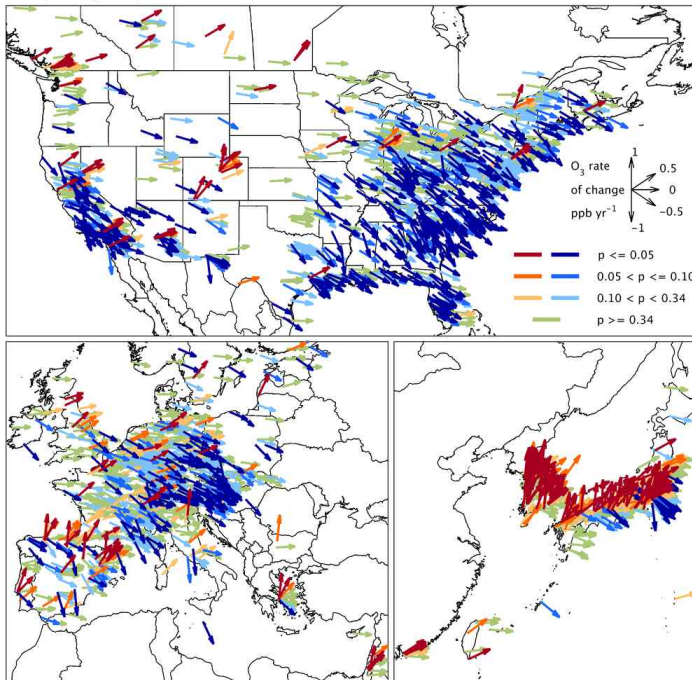


Fig. 1-1-1. 주요 국가별 지표 오존 농도 변화 추이 (출처: Chang et al., 2017)

이러한 오존의 기후 및 대기질적인 측면에서의 중요성으로, 오존은 6대 기본 대기 오염물(static air pollutant, EPA 지정)로 분류되어 국내는 물론 국외에서도 능동적으로 모니터링되고 있으며, 세계 각국에서 지표의 오존 농도 저감을 위한 정책이 수립·이행되어 오고 있다.

- Fig. 1-1-1은 2000년도부터 2014년도까지 국가별 지표 오존 증감 추이를 상시 모니터링 측정지점들 기점으로 분석한 결과이다(Chang et al., 2017).
- 미국 및 유럽의 경우 일부 도시를 제외하고는 전반적인 감소 추세로 나타나고 있으나, 한국 및 일본을 포함한 동아시아의 경우 통계적으로도 유의하게 가파른 상승세를 나타내고 있다고 분석하였다.

국내의 지속적인 지표 오존의 상승세는 국내 상시 관측소 자료를 기반으로 한 연구에서도 보고되고 있다(Yeo et al., 2021; Chang et al., 2020; Oak et al., 2019; Seo et al., 2018).

- Fig. 1-1-2에서 나타나는 바와 같이 오존 전구물질인 NOx의 감소 추세에도 오존은 오히려 증가하고 있으며, 효율적인 고농도 오존 현상 규제를 위해서는 이에 대한 원인 파악이 시급하다.
- 오존은 1차적으로 배출된 오염물(이하 전구물질)에 의해 2차적으로 생성되는 오염물로, 풍상지역에서 유입되어 오는 인자 외에도 전구물질 변화도의 영향을 받으므로, 국내 오존 농도를 결정하는 요인에 대한 과학적 이해를 바탕으로 관리정책 방향 및 계획 수립이 필요하다.

국내 오존 농도를 결정짓는 요인은 크게 물리적 요인과 화학적 요인으로 나눌 수 있으며, 전자는 외부 유입에 의해 좌우되며, 후자는 지역 자체 발생 원인으로 나눌 수 있다. 물리적 요인은 풍상 지역에서 생성된 오존이 수직 혹은 수평적으로 이동되어 국내로 유입되는 경우를 의미하며, 2016년도 시행된 한미 대기질 공동 연구에서 밝혀진 바와 같이 한반도 상공에는 고농도의 오존이 분포(Fig. 1-1-3)하기 때문에 해당 현상으로 인한 지표 오존 농도에의 영향 분석은 필수적이다.

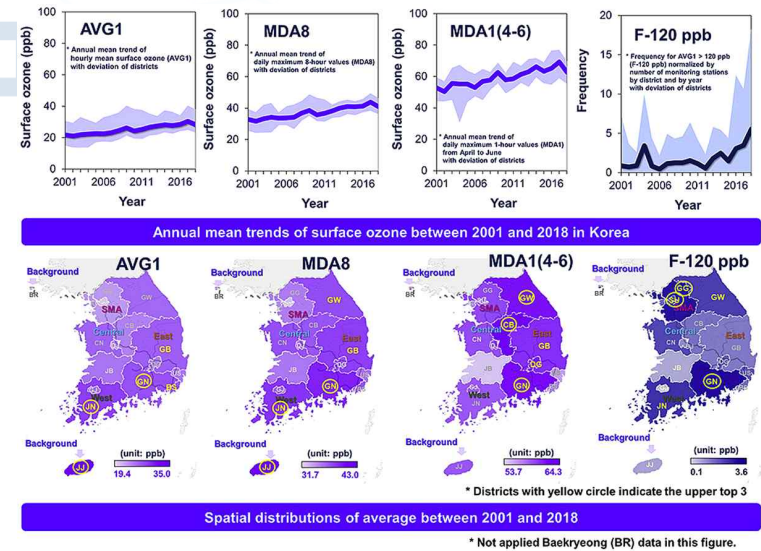


Fig. 1-1-2. 한반도 지표 오존 농도 변화 추이 (출처: Yeo and Kim, 2021)

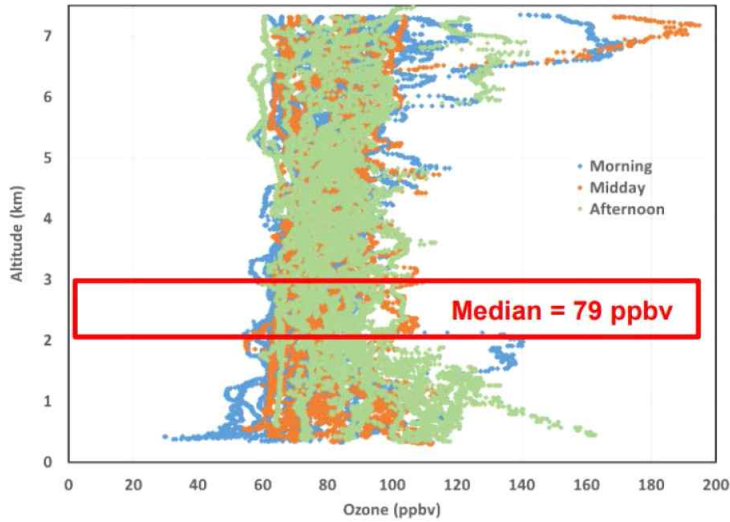


Fig. I-1-3. 2016년 5-6월 KORUS-AQ 기간 항공관측으로 확보된 한반도 상공 오존의 연직 관측 결과 (출처: KORUS-AQ rapid science synthesis report, 2017)

- 한반도 상공의 고농도 오존량은 대기경계층 상부에서도 관측되는 수준으로, 오존의 증가 추세를 이해하기 위해서는 연직분포 특성을 살펴보아야 하며, 위성 관측 및 재분석 자료에서 제공하는 오존의 자료를 검증하기 위해서도 오존의 연직분포 관측 자료 활용이 필요하다.
- 이러한 오존 농도의 수직 분포는 국외로부터의 오존 수송 특성을 이해하는 데 필수적이며, 일반적으로 대기 오염물질의 월경성 수송이 발생하는 경우 대류권계면 상부에서 기류의 이동이 발생하는 것으로 알려져 있었으나 최근 연구(예: 한미 공동 대기질 조사 KORUS-AQ 캠페인)에서는 대류권계면 아래에서 낮게 기류의 수송이 발생하는 것으로 알려졌다. 이 연구는 미세먼지(입자상 물질) 특성 분석 결과로 오존과 같은 기체상 오염물의 이동에 대한 직접적인 수송 특성 파악의 필요성을 제시했다. 이는 오존 역시 월경성 수송이 이루어질 정도의 대기 중 잔존시간을 가지기 때문에 국외로부터의 유입된 오존의 중요성을 살펴볼 필요가 있으며, 주로 수송되어 온 고도를 관측 근거로 이해하는 과정에서 오존 연직분포 관측 자료가 중요하게 활용될 수 있다.

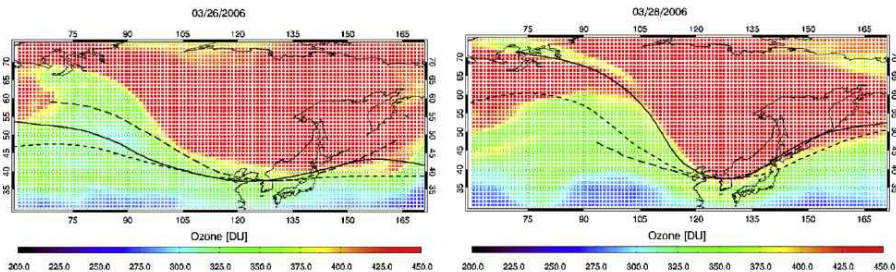


Fig. I-1-4. 제트류 기압골을 따라 북극 지역 성층권 고농도 오존이 중위도로 유입되는 2006년 3월 26일, 28일 사례. (출처: Park et al., 2012)

- 한편, 북반구 중위도 지역 제트류가 약해지면 기압골을 타고 북극 지역 성층권 오존이 중위도 대류권으로 유입되어 한반도/동아시아 지역 대류권 상층에서 2차 오존 최고농도를 생성하는 과정으로 이어질 수 있다(Park et al., 2012). 이런 현상이 빈번할 경우 성층권의 고농도 오존이 대류권 배경 오존 농도를 증가시킨다. 지구 온난화에 따른 북극증폭(Arctic amplification) 현상에 의해 북반구 위도별 기압차가 약화되면 제트류의 세기도 약화되고, 이에 따라 기압골이 더 크고 깊어지면서 북극지역 오존의 중위도 침투가 더 가속화될 가능성도 생각해볼 필요가 있다(Fig. I-1-4).

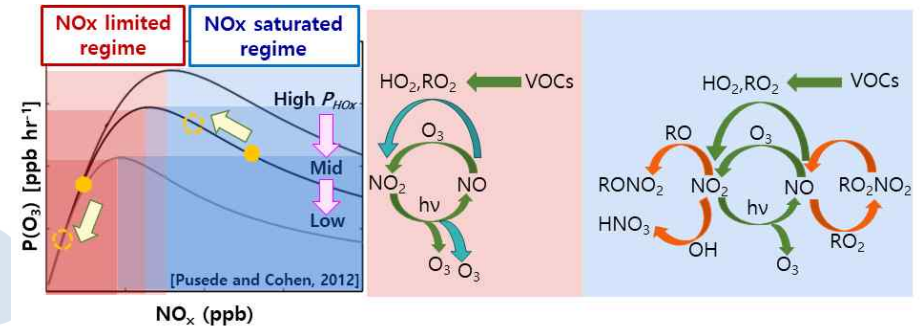


Fig. I-1-5. NOx 및 HOx 라디칼 생성 속도( $P_{HOx}$ ) 대류권 내 오존 생성의 비선형성

- 또한, 지표 오존 농도를 결정짓는 화학적인 요인은 지역 자체적 내에서 발생하는 화학적인 과정에 의해서도 좌우된다.
- 지역 자체 배출 혹은 외부 유입 전구물질들이 대기 중에서 화학 반응을 일으켜 오존을 생성시키므로 이들 전구물질들의 양에 따라 달라진다.
- 화학 과정의 주요 결정인자는 전구물질 간의 비율에 의해 좌우되며, 대표되는 전구물질로는 NOx와 VOCs가 있다.
- VOC는 산화라디칼(HOx)을 생성시키는 역할을 하기 때문에, 오존 생성에 직접적으로 영향을 미치는 인자는 VOCs의 절대량이 아닌 VOCs 반응성에 의해 좌우된다.
- 한편, NOx는 그 농도가 HOx 라디칼 생성 속도( $P_{HOx}$ )에 비해 상대적으로 적은 조건(Fig. I-1-5의 붉은 영역)에서는 대기 내 화학 과정을 촉진 시키며, 라디칼 생성을 가속화 시키나 NOx의 농도가 HOx 라디칼 생성 속도에 비해 풍부한 경우(Fig. I-1-5의 푸른 영역) HOx 라디칼을 생성시키기보다는 HOx 라디칼과 반응하며 NOz(예,  $RO_2NO_2$ ,  $RONO_2$ ,  $HNO_3$  등)를 생성시키며 산화 과정을 억제한다.
- 이러한 대류권 내에서의 NOx의 이중적 역할 때문에, 오존 생성 속도( $PO_3$ )는 NOx의 양이 증가함에 따라 함께 증가(Fig. I-1-5의 붉은 영역)하다가 정점을 이룬 뒤 감소(Fig. I-1-5의 푸른 영역)하는 비선형적인 변화를 보이며,  $P_{HOx}$ 의 경우 그 속도가 빠르면 빠르게  $PO_3$ 를 더 빠르게 가속화하는 양상을 보인다.
- 이론적으로 NOx의 양과  $PO_3$ 가 양의 관계에 있는 지역(Fig. I-1-5의 붉은 영역)을 NOx-부족(NOx-limited) 혹은 라디칼 포화(radical saturated) 지역으로 칭하며, NOx의 양과  $PO_3$ 가 음의 관계에 있는 지역(Fig. I-1-5의 푸른 영역)을 NOx-포화(NOx-saturated) 혹은 라디칼 부족(radical limited) 지역으로 칭하고, 그 중간의 영역을 변이(transitioning) 지역이라고 일컫는다.

- 한편, NO<sub>x</sub>는 대기 중에서의 역할은 복잡하지만, 그 구성 물질이 NO와 NO<sub>2</sub>로 P<sub>HOx</sub>에 비해 추적 및 모니터링이 간단하다는 특성이 있다.
- P<sub>HOx</sub> 모니터링은 HO<sub>x</sub> 라디칼(OH, HO<sub>2</sub>) 관측에 모델적 접근이 필수적으로, 이마저도 선진 몇몇 그룹에서만 이루어지고 있으며, 이들 그룹에서는 모델 모의 정확성 제고를 위해 많은 노력을 투자하고 있는 실정이다. 이에, P<sub>HOx</sub>를 추적하기 위해서는 간접적인 방법을 고려할 수 밖에 없으며, HO<sub>x</sub> 라디칼의 전구물질이 VOCs로 한정되긴 하지만, 실제 대기 내에 존재하는 VOCs 종류의 방대함을 고려할 때 개별 물질별 추적으로는 한계가 존재할 수 밖에 없어, 종합적인 지시자를 통해 P<sub>HOx</sub>를 정량화하는 방법에 대한 고민이 필요하다.

## 제2장. 연구 목적 및 필요성

### 1절. 연구 목적

본 연구는 오존 및 초미세먼지를 생성시키는 산화제에 가장 큰 영향을 미치는 지표인 오존의 농도 결정 인자에 대한 물리적·화학적 요인파악을 최우선 목표로 한다. 이를 위해 물리적 요인과 화학적 요인을 나누어 정밀 분석을 시행하고 연구 분석 기반을 마련함으로써 궁극적으로 국가 대기질 개선을 위한 관리 계획 및 정책 방향성 제시를 목표로 한다.

### 2절. 연구 필요성

#### 1. 국외 연구 동향

선진 연구 그룹에서는 자료를 기반으로 한 분석 연구 외에도 다양한 종류의 모델 모의를 통해 오존 연구를 진행 중에 있으나, 본 보고서에는 과업 특성에 맞는 관측 기반의 연구를 중심으로 연구 동향을 정리하였다. 국외 연구 동향을 중심으로 기술하고, III 연구 결과에서는 국내 연구진의 최근 연구 동향에 대해서 상술하며 본 사업 진행 내용과의 연계성에 대한 논의도 함께 진행하고자 한다.

선진 연구 그룹에서는 연평균 농도의 단순 현황 분석이 아닌 심도 있는 집단 연구를 통해 오존 생성 과정에 대한 물리·화학적 접근을 활발하게 이어가고 있다(Fig. I-2-1). 그 대표적인 사례로, 미국 및 유럽의 과학자들이 함께 TOAR (Tropospheric Ozone Assessment Report, 2019) 보고서를 발간한 바 있으며, 해당 보고서에서는 오존 오염을 국지적 문제로 바라보는 제한적인 시각에서 탈피하여, 전지구 규모의 기후변화, 인간, 작물 및 생태에의 영향을 종합적으로 이해하는 집단 연구가 계속적으로 이어지고 있다(Tarasick et al., 2019). 해당 연구는 전 세계에 분포하는 약 4,800여개 측정소에서 실시간 자료의 빅데이터 베이스를 구축(TOAR I)하여 자료를 공유하고, 각 연구진들의 전문성을 기반으로 심층적인 자료 해석 연구를 진행하고 있으며, 2021년 현재 그 후속으로 TOAR II 프로젝트가 계속되고 있다. 이러한 집단 연구는 지표 오존 오염의 원인 규명이 국지적인 해석으로는 불가하며, 다양한 측면에서의 물리·화학적 이해가 융합되어야 함을 의미한다.

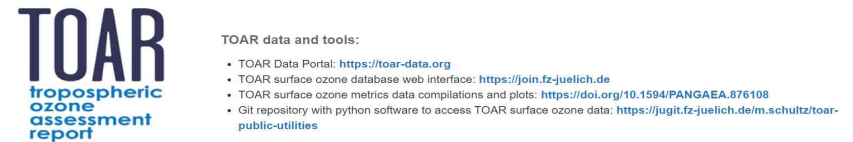


Fig. I-2-1. 지표 오존에 대한 현황 파악을 위한 전 세계 과학자 연대 연구 프로그램

TOAR 프로젝트 외에도 방대한 자료에 기반하여 배경 오존 농도 변화 추이에 대한 심도 있는 현황 분석 연구들도 진행되고 있다. 이는 오존 고농도 현상을 규명하고 이후 변화 양상을 예측하기 위해서는 그 시작 농도인 배경 오존 농도 변화에 대한 이해가 필수적이기 때문이다. 특히, 미국 서부지역의 경우 오존 증가로 인한 위험성이 알려지면서 오존 생성물질을 지속적으로 규제함에도 불구하고 오존 증가가 개선되지 않아 해당 원인을 배경 농도 상승으로 지목하고 있다(Cooper et al., 2020; Parrish et al., 2017).

미국 서부 지역의 오존 배경 농도의 증가(Fig. I-2-2) 원인은 동북아시아 지역의 경제 활동에 의한 배출 증가뿐만 아니라 기후 변화로 야기되는 온도 상승으로 인한 VOCs 배출 증가로 설명할



수 있으며, 해당 변화의 정점을 지났는지 여부에 대한 연구(Fig. I-2-3)도 함께 진행되며, 향후 오존 배경 농도 예측에 대한 정확도 제고를 위한 노력을 지속하고 있다.

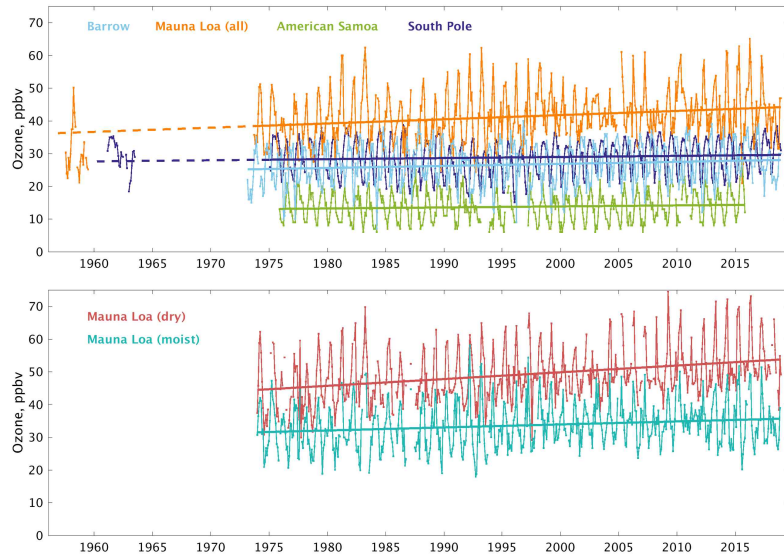


Fig. I-2-2. NOAA GML 운영 관측소에서의 오존 baseline 변화 추이 (출처: Cooper et al, 2020)

이러한 배경 농도 변화 추적 연구는 기류에 의해 외부에서 연직 및 수평 방향으로 수송된 오존량의 증가 연구로 심화 발전되고 있다. 일반적으로 성층권에 오존층이 존재하기 때문에 성층권-대류권 물질 교환(stratosphere-troposphere exchange) 작용이 발생할 때 고농도의 오존이 대류권으로 유입될 수 있으며(Knowland et al., 2017), Fig. I-2-4는 해당 연구의 대표적 사례를 보여주고 있다. 미국 콜로라도의 경우 산악 지형으로 인해 기류의 유동이 가변적이며, 이러한 흐름을 따라 고농도의 성층권 오존이 대류권까지 미칠 수 있음을 단적으로 보여주고 있다.

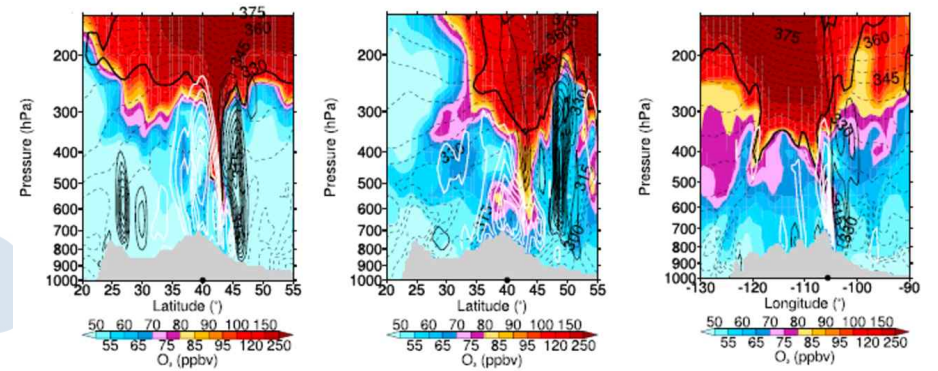


Fig. I-2-4. 성층권 오존의 대류권 침투 사례 (2012년 봄, 미국 콜로라도) (출처: Knowland et al., 2017)

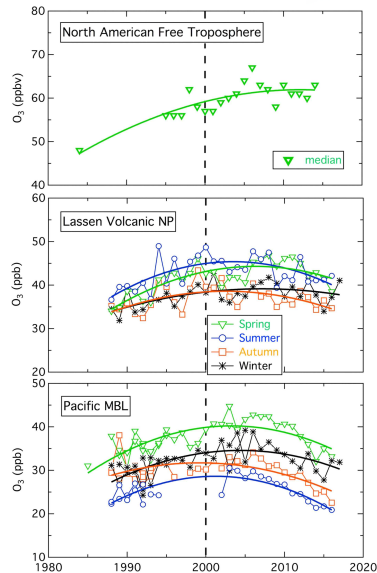


Fig. I-2-3. 미국 서부 지역 관측소 기반의 오존 배경 농도 변화 추이 (출처: Parrish et al, 2017)

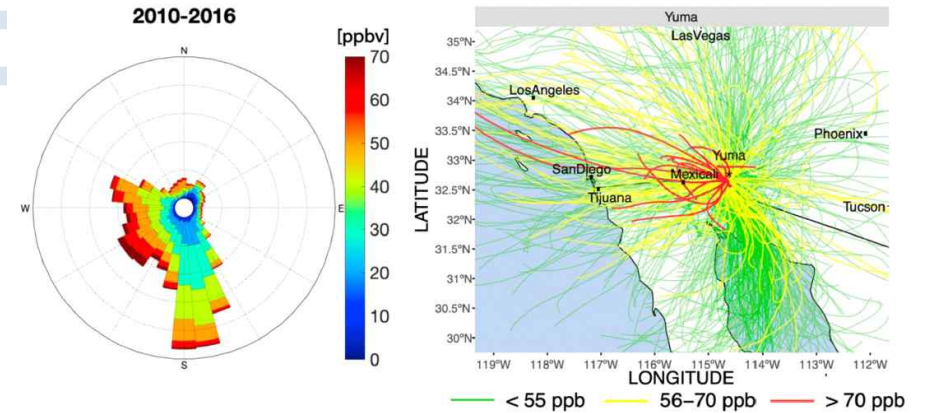


Fig. I-2-5. 수평방향 대기 수송이 지역 오존 농도에 미치는 영향 (애리조나 사례) (출처: Qu et al., 2021)

오존은 연직 방향뿐만 아니라 수평 방향으로도 수송될 수 있으며 오존 생성에 영향을 주는 전구물질들이 증가/감소함에 따라 원거리 지역의 오존 오염도가 변화하는 양상 관련 연구도 활발히 진행 중에 있다(Fig. I-2-5, Qu et al., 2021). 이러한 유입은 한반도 전역의 풍상 지역에 오염원을 두고



있는 우리나라의 경우에서도 발생할 것으로 사료되어 관련 연구 수행이 시급한 실정이다. 지역 규모의 수평·수직 오존 유입 외에도 대륙간 오존 수송 연구도 함께 진행 중(예, 동아시아에서 배출로 생성된 오존이 태평양을 건너 북미 수송 연구, Fig. I-2-6)이다(Doherty et al., 2015). 이런 대륙간 수송은 마찰력이 존재하지 않는 상층에서 주로 발생하므로 수송 고도 파악을 위해 오존의 연직분포를 추적 연구가 필수적이다.

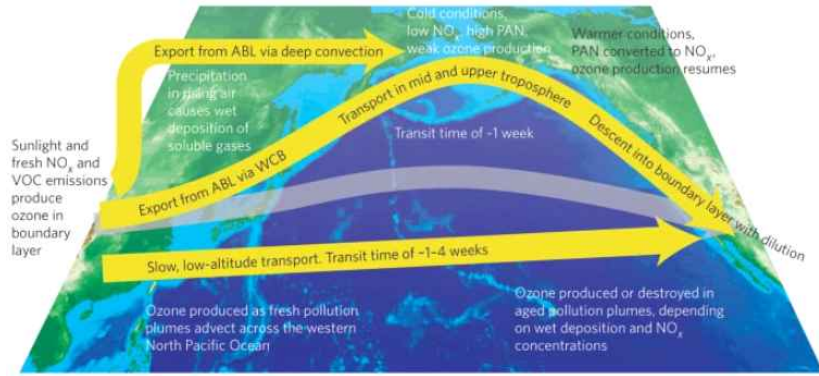


Fig. I-2-6. 동아시아에서 북미지역으로 오존이 수송되는 과정(출처: Doherty, 2015)

이러한 물리적인 수송 관련 연구와 병행하여, 국외 선진 그룹에서는 오존 생성 특성뿐만 아니라 오존 생성에 따른 대기질 및 기후학적 영향 평가 연구도 활발히 진행 중에 있다. 오존 생성 특성은  $PO_3$  값과 전구물질 양에 따라 변화하는 정도(오존생성민감도, OPS, Ozone Production Sensitivity)로 정량화될 수 있으며(Pusede and Cohen, 2012), 일반적으로  $NO_x$ 와 VOCs 배출량 대비 오존 농도 혹은  $PO_3$  값을 등치선으로 나타내는 방식으로 표출한다(Fig. I-2-7 및 Fig. I-2-8).

OPS 분석은 주말-주중의  $NO_x$  대비 VOCs 양의 상대적인 변화에 기반하여 분석되고, OPR (Ozone Production Rate, 오존 생성 속도)은 연중 오존 기준초과 일수의 비율로 정의하여 연도별 상대적 정량화하는 방법이 규제 대비 장기간 변화 추이를 분석하는 데 가장 일반적으로 활용되는 방법이다(Nussbaumer and Cohen, 2020).

Fig. I-2-7은 미국 LA 지역의 오존 생성 특성 파악을 위해 상시 관측소 자료를 1994년부터 2019년까지 분석한 자료로 온도를  $P_{HOx}$  지시 인자로 활용한 사례이다. 해당 결과 지난 30여 년간 LA는  $NO_x$ -포화 지역의 특징을 보이다가 최근 4년에 들어서서야  $NO_x$ -부족 지역으로 바뀌었다는 결론을 도출, 지속적인  $NO_x$  저감 정책을 제안하고 있다.

앞서 서론의 연구 배경에서도 설명한 바와 같이 오존 생성 현상은 대류권의 산화력을 좌우하며, 그 결과 초미세먼지 생성에도 기여한다. 초미세먼지가 생성되기 위해서는 다양한 오염물이 산화 과정을 거치게 되는데, 휘발성이 떨어지거나 수용성이 강해져 새로운 입자를 생성하거나 기존의 입자(seed)에 흡착하여 성장시킨다. 특히, 초미세먼지를 이루는 유기 질산염의 경우 VOCs의 산화에 의해 생성되는  $RO_2$  라디칼이  $NO$ 와 반응하여 해당 반응의 일부(branching ratio,  $\alpha$ )가  $RONO_2$ 를 생성시키며, 이 물질이 입자화되는 방식으로 생성된다. 반면, 무기 질산염의 경우 종래의 암모늄화 질산염 생성 경로뿐만 아니라  $NO_x$ 가 산화되어 생성된  $HNO_3$  및  $N_2O_5$ 의 화학 과정에서 무기 질산염으로

초미세먼지화 되는 경로가 밝혀짐에 따라 해당 과정과 대기 산화 과정이 직접적으로 연계되는 과정에 대한 연구가 심층적으로 이루어지고 있다.

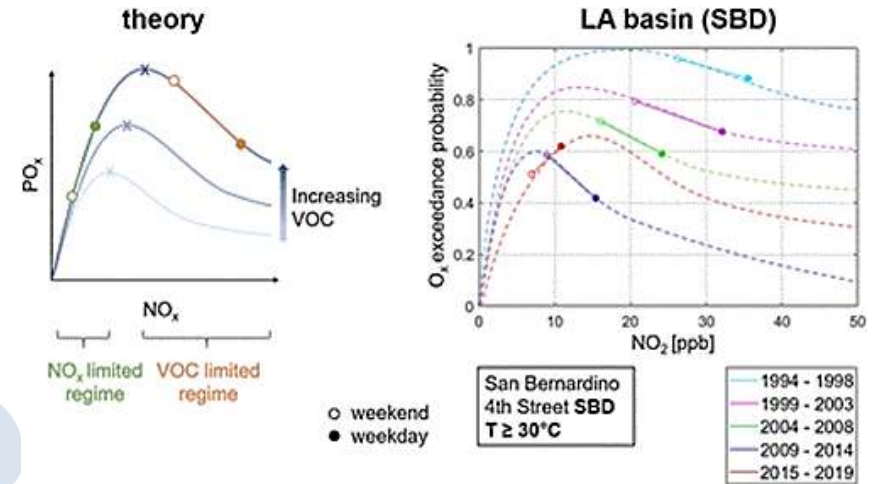


Fig. I-2-7. 미국 LA 지역의  $NO_2$  감소에 따른 오존 기준초과일수 비율 변화율 (출처: Nussbaumer and Cohen, 2020)

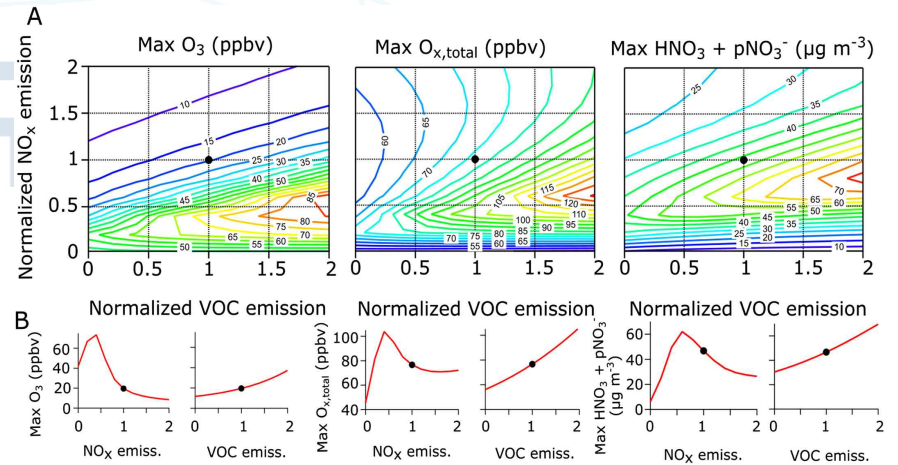


Fig. I-2-8. 겨울철 초미세먼지 고농도 현상과 오존 생성 민감도 연관성 연구 (출처: Womack et al., 2019)

Fig. I-2-8은 미국 유타 지역의 솔트레이크 시티 도심에서 발생하는 겨울철 초미세먼지 고농도 현상을 규명하기 위해 진행된 연구 결과(Womack et al., 2019)로, 지속적인  $NO_x$  규제에도 질산염 고농도 현상을 설명하기 위해 유기 및 무기 질산염 생성 메커니즘을 대기 산화력, 즉 오존 생성

정도와 연관지어 해석한 연구다. 그 결과 지속적이고 집중적인 NO<sub>x</sub> 저감 정책 수행 시 오존 및 초미세먼지 질산염 모두 악화될 것으로 예측, P<sub>HO<sub>x</sub></sub> 규제를 위한 VOCs 저감 노력이 필요하다고 제안하였다.

이러한 연구들은 여름은 물론 겨울철 오존 고농도 현상에 대한 상세 화학 메커니즘을 규명하기 위한 상세 연구로 NO<sub>x</sub> 변환 과정 추적을 통해, NO<sub>x</sub>의 산화과정 축진 정도에 따라 중분화도가 달라지며, 특히 RONO<sub>2</sub> 생성의 α를 파악하는 연구 중심으로 연계 진행되고 있다(Fig. I-2-9, Romer et al., 2018).

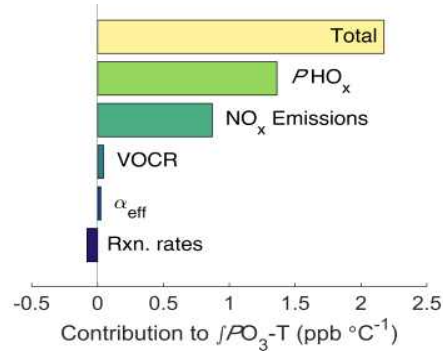


Fig. I-2-9. 오존 생성 속도 결정 인자별 중요도 (출처: Romer et al., 2018)

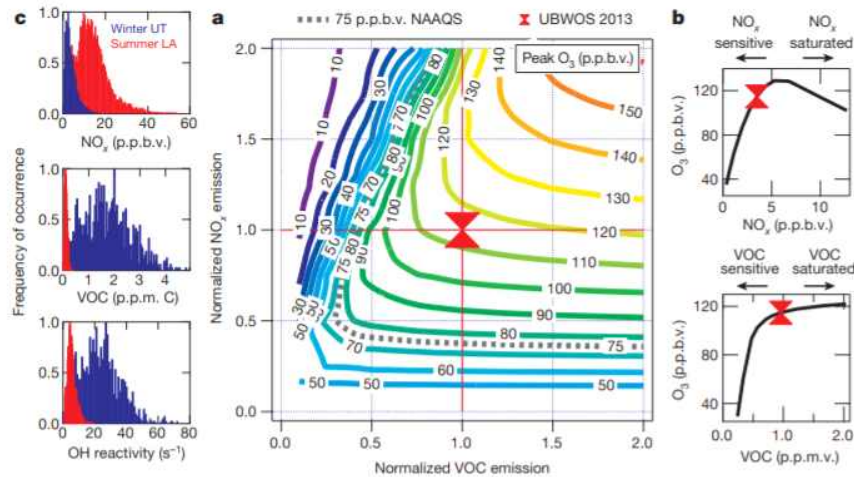


Fig. I-2-10. 유타 지역의 겨울철 오존 고농도 현상 원인 파악 (출처: Edward et al., 2014)

또 다른 연구로는 P<sub>HO<sub>x</sub></sub> 규제를 위한 지시자 개발로, HO<sub>x</sub> 라디칼 생성 속도 추정할 수 있는 인자물 OH 라디칼 반응성(OH reactivity, Edward et al., 2014; Farmer et al., 2011)이나 VOCs 반응성 (VOC reactivity, Sarkar et al., 2021) 혹은 온도에 따른 VOCs emission rate 증가를 가정의 간접 추정 법 (Nussbaumer and Cohen, 2020) 등을 기반으로 그 가능성을 여러 그룹에서 확인하고 있다(Fig. I-2-10).

선진 그룹에서는 상기 기술한 오존 생성에 따른 대기질적 영향 및 뿐만 아니라 대류권 오존 증가에 따른 기후변화에의 영향 연구도 활발히 진행 중에 있다. Fig. I-2-11는 항공기 활용 관측 네트워크 수집 자료를 기반으로 북반구 지역별 대류권 오존 증가에 따른 지구 복사 강제력 변화 추이를 분석한 연구 결과(Gaudel et al., 2020)로 1990년대 중반부터 총 11개 지역의 오존이 증가함을 밝혀내고, 그 원인이 지속적인 NO<sub>x</sub> 규제 및 이의 감소에도 불구하고 인류 배출의 전구물질의 양이 증가했기 때문으로 파악했다. 지표 오존 증가는 IPCC 2013 (Myhre et al., 2017) 보고서에 비해 월등한 복사 강제력을 나타낼 것으로 예측하였다.

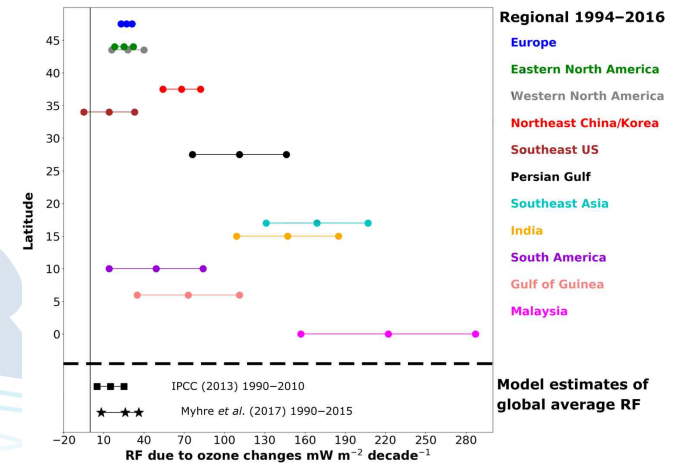


Fig. I-2-11. 지역별 대류권 오존 증가에 따른 복사강제력 영향도 (출처: Gaudel et al., 2020)

## 2. 국내 연구 동향

국내 연구진들에 의해 수행되었고, 또 수행되고 있는 지표 오존 연구는 지역별 연평균 농도 변화 추이 분석(Yeo et al., 2021) 등 현황 파악 연구 중심으로 이루어지고 있다(Lee et al., 2020). 국내 연구진의 최근 연구 동향에 대한 세부 연구 결과는 본 사업의 1차년도 과업으로 이루어졌으며, 2021년도의 최종 보고서 “Ⅲ. 연구 결과”에 보다 자세히 기술되어 있으며, 간략하게는 다음과 같이 요약될 수 있다.

- 한반도 오존을 대상으로 진행된 국외 연구진의 배경 농도 및 장거리 이동 관련 연구 보고로 KORUS-AQ 항공 관측 자료 기반 기상 패턴 및 연직분포 분석 연구(Peterson et al., 2019)가 있으며, 항공 관측 자료에 기반한 오존 생성 민감도 모델 모의 연구(Schroeder et al., 2020)도 존재한다. 한편, 국외 연구진에 의한 야간 산화 반응으로 인한 일일 오존 영향 연구가 2건 (Jeong et al., 2019; Kenagy et al., 2020) 보고된 바 있으며, 본 사업 제안 그룹이 외국 연구진과의 협업으로 야간 산화 과정의 중요성에 관한 연구도 일회성으로 진행된 바 있다(Brown et al., 2017).
- 한반도 상공에서 성층권의 오존이 대류권계면을 뚫고 내려와서 대류권 상층에 영향을 줄 수 있는 가능성은 조사된 바 있으나(예: 포항 오존존데 분석 연구 - Shin et al., 2020; Park et al., 2012) 대기 오염 수준이 높은 한반도 서해안에 대해서는 연구가 진행된 바가 없다.



- 최근, 중국은 코로나19의 발생 이후 대기화학적 특성에 의해 오히려 오존 농도가 증가하는 모습을 보여(Shi and Brasseur, 2020), 수평방향 장거리 수송에 의해 한반도 오존량이 영향 받을 수 있는 여지를 살펴볼 필요가 있으나 현재까지 그와 같은 연구가 본격화된 부분은 없다.

한편, 본 사업의 1차년 연구 과업의 일환으로 수행된 지난 20년간의 대기화학 측정망 관측 자료를 기반으로 심층 분석한 결과, 서울의 오존 생성 화학 특성은 미국 LA의 경우와 확연한 차이를 보여주고 있으며, 이러한 연구 결과를 바탕으로 미루어 지역 자체 발생 특성에 대한 실시간 분석의 필요성이 밝혀졌다. 세부적인 연구 결과는 앞서 언급한 바와 같이 1차년도 최종 보고서에 상술되어 있으며, 간략하게는 아래와 같이 요약될 수 있다.

- 서울 지역의 경우, 지난 20년간 NOx-saturated 혹은 transitioning에서 NOx-limited 지역으로 변화되어 있으며, 오존 생성 속도는 미국 LA에 비해 2배 이상 높게 (1.3 ppt/s vs 0.53 ppt/s, Fig. I-2-12) 나타나 그 원인 파악이 시급함을 밝혔다.
- 뿐만 아니라, NOx 전이 농도가 40.7 ppb로 나타나 (25 °C의 오존 고농도 현상의 경우에는 30.8 ppb) LA의 7.9 ppb에 비해 5배 정도 높게 (Fig. I-2-12) 나타났으며, 이는 현재 NO2로 수집되는 항목에 NOz에 의한 간섭효과가 어느 정도인지를 직접적으로 파악해야할 필요성과 함께, HOx 라디칼 생성 속도( $P_{HOx}$ )에 의한 전이 농도에의 영향 연구가 추가적으로 필요함을 알 수 있었다. 전자의 경우 상세 NOx 측정을 통한 순수 NO2 측정 정확도를 제고하는 본 사업의 2차년도 과업과 일맥상통하며, 후자는  $P_{HOx}$ 를 실시간으로 정량해 냄으로써 오존 고농도 현상 발생 원인을 파악할 필요와도 연계되어 본 사업의 OH 반응성 측정 활용과 깊은 연관성이 있다.

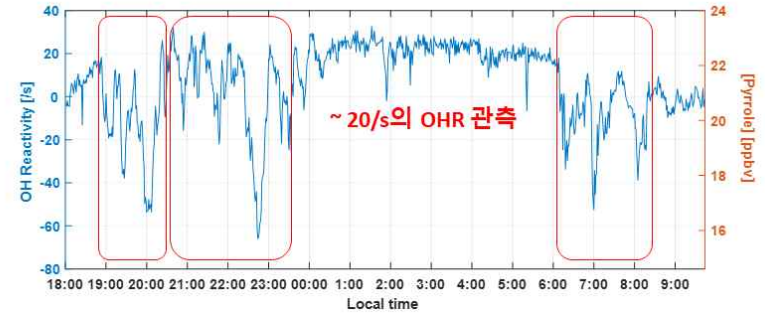


Fig. I-2-13. 1차년도 구축 OH 반응성 측정 장치의 야의 대기 적용 예비 실험 결과

반면, 대류권 오존량의 증가를 성층권 오존 기여도에 의해 설명하는 선행연구들이 다수 존재하며, 이들은 기본적으로 성층권에 오존층이 존재하기 때문에 성층권-대류권 물질 교환(stratosphere-troposphere exchange) 작용이 발생할 때 오존의 고농도가 발생할 수 있음으로 해석(Knowland et al., 2017) 한다. 이러한 특성은 관측 뿐 아니라 재분석 자료(예: NASA MERRA-2) 분석만으로도 쉽게 확인되는 현상이다. 베트남 하노이 같은 대도시 상공에서도 성층권 오존이 대략 3 km 고도까지 침투하는 현상이 봄에 잘 발견되는 것으로 나타나고 있으며(Ogino et al., 2022), 도시 지역에서 이런 성층권 고농도 오존의 대류권 침투가 일어날 경우 대류권 오존 오염 문제를 배경 오존 농도를 상승시킴으로써 장기간 오존의 증가 트렌드에 기여 할 여지가 있다. 동아시아 지역 여름의 경우, 태풍이 지나갈 때 상하층 공기가 혼합되어 성층권의 오존이 대류권으로 유입되는 경우가 있는 것이 확인되고 있으며(Zhan and Xie, 2022), 이러한 현상은 오존이 가장 강하게 발생하는 여름에 태풍에 의해 지표 오존이 확산되어 농도가 감소하더라도 오히려 배경대기는 성층권의 고농도 오존 유입으로 인해 높아질 가능성이 있음을 시사한다(Fig. I-2-14).

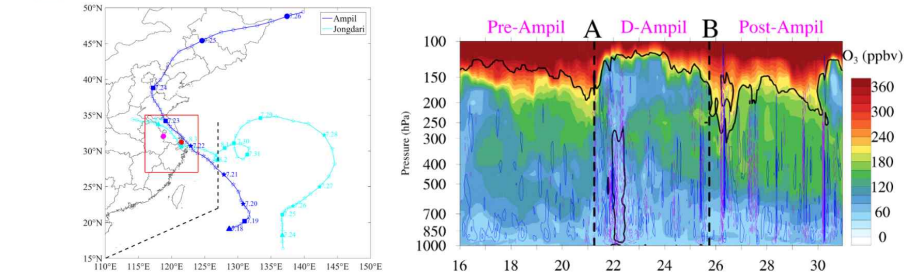


Fig. I-2-14. 태풍 Ampil과 Jongdari의 진로(왼쪽) 및 Ampil 태풍 진로에 따른 상하 지역 오존 연직분포 변동성. 태풍 입출입에 따른 성층권 오존 침투 현상(출처: Zhan and Xie, 2022)

	NOx		NOx	
	Filtered out	limited	Transitions	saturate
2001-2004	36.6%	12.2	33.0	18.2
2005-2008	35.3%	20.4	30.2	14.0
2009-2012	32.6%	26.6	27.3	13.5
2013-2016	28.4%	32.2	27.1	12.4
2017-2020	28.5%	43.6	21.7	6.3

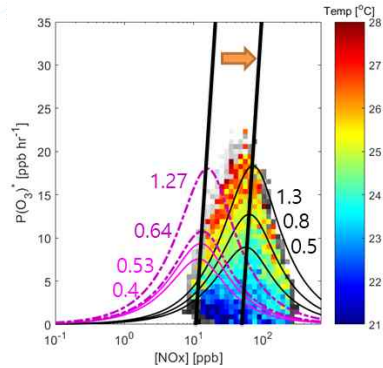


Fig. I-2-12. 국내 지표 관측소 기반 지난 20년간 서울 도심 오존 생성 특성 분석 결과 (우측 그림: 국내 서울 지역의 오존 생성 속도(검정색) 대비 미국 캘리포니아 LA(분홍 실선) 조건 비교)

- 이를 위해 본 사업의 지난 1차년도 사업에서 CRM(Comparative Reactivity Method) 방법 OH 반응성(OHR) 측정 연구 기반을 마련하였고, 구체적으로는 Pyrrole 기준 물질로 활용하였다. 1차년도 사업 말미에 실제 야외에 CRM 방법을 기반으로 한 OHR 측정 결과는 Fig. I-2-13 NO 간섭으로 인한 측정 오류가 무시할 수 없는 수준이며, 추가적인 NO 간섭도 파악 연구를 통한 보정법 개발을 통해 현장 적용 가능성을 판단해 볼 필요성을 제기하여, 해당 과업을 2차년 최우선 과제로 진행하고자 한다.

이에 본 연구 사업에서는 1차년도인 2021년 여름 안면도 지역 오존존대 관측에서도 선명한 성층권 오존의 대류권 유입이 확인(2021년 8월 10일, 8월 17일-19일) 한 바 있다(Fig. I-2-15). 이는 이러한 현상이 일반적으로는 대기역학 특성이 강하게 나타나는 겨울철-초봄에 집중하여 발생하고 여름철에는 상대적으로 약하게 나타나는 것(Park et al., 2012)과는 달리 한여름에도 유사한 특징이 나타나,

이러한 특이 현상이 일시적인 현상인지 매년 정기적으로 발생하는 상황인지에 대한 판단이 필요하다. 이에 같은 지역에서의 지속적인 관측의 필요성이 있으며, 최소 2-3년 동안의 오존존데 관측 자료의 수집을 통한 세부 분석이 요구된다.

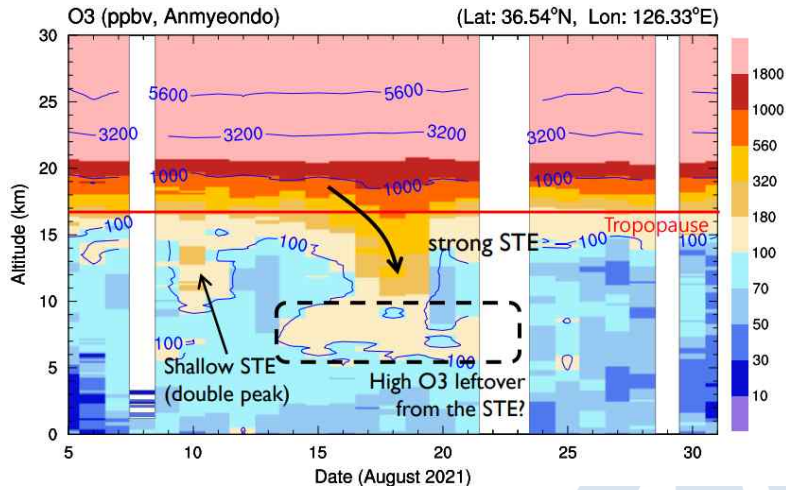


Fig. 1-2-15. 2021년 8월 안면도 지역 오존 연직분포의 시계열 특성  
성층권 오존이 대류권 중층까지 투입되는 현상 발견

### 3. 연구 개요

앞서 살펴본 바와 같이 지표 오존 농도는 수직·수평 수송의 물리적 요인 외에도 지역 자체 혹은 유입 전구물질들에 의한 생성의 화학적 요인에 의해 좌우된다. 기존 국내 연구진들의 해당 요인들에 대한 이해도는 기존에 수행되어온 연구들이 제한적으로 이루어져 왔음에 따라 지속적인 연구와 함께 연구의 확장이 필요한 실정이며, 지표 오존 오염의 중요성에 대한 인식이 최근에서야 범국민적으로 받아들여짐에 따라, 보다 활발한 연구의 기틀을 마련하고자 본 사업이 제안되었다.

우선, 본 과제의 1차년도에는 지표 오존 농도를 결정하는 주요 인자를 파악하기 위한 정밀 분석 연구를 실현하고자 하는 비전을 바탕으로 물리·화학적 요인 파악의 큰 틀을 목표로 과제를 구성하였다(Fig. 1-2-16).

이후에 진행되는 본 과제의 2차년도 사업은 지표 오존 농도를 결정하는 물리인자에 대한 연구를 지속함과 동시에 화학인자의 경우 신속한 오존 생성 특성 파악을 위해 아래와 같은 과업을 중심으로 과제를 진행하고자 함으로써 효율적 오존 저감정책 마련의 근간을 제시하고자 한다(Fig. 1-2-17).

- 가. 실시간 측정 기반 오존 생성 화학 원인 추적
- 나. OH 반응성의 P<sub>HOx</sub> 정량화 가능성 확인
- 다. 지표 오존 연직분포 및 외부 유입 영향 파악
- 라. 국내 오존 연진 분포 특성 분석 및 물리 과정 추적

### 비전: 오존 농도 결정 인자 파악 정밀 분석 연구 실현



Fig. 1-2-16. 본 제안 과제 1차년도 개요

### 비전: 오존 농도 결정 인자 파악 정밀 분석 연구 실현



Fig. 1-2-17. 본 제안 과제 2차년도 개요

## II. 연구내용 및 방법

### 제1장. 연구 체계

#### 1절. 연구 추진 체계

앞서 기술한 바와 같이 본 연차 사업은 네 운영체계를 통해 진행되며, 과업을 중심으로는 아래와 같이 정리하였다.

- 가. 실시간 측정 기반 오존 생성 화학 원인 추적
- 나. OH 반응성의  $P_{HOx}$  정량화 가능성 확인
- 다. 지표 오존 연직분포 및 외부 유입 영향 파악
- 라. 국내 오존 연직분포 특성 분석 및 물리 과정 추적

해당 운영 체계는 이태식 박사(극지연구소)의 총괄 하에 구자호(연세대학교), 민경은(광주과학기술원) 교수 연구팀의 협업으로 진행하며, 세부 업무 분장은 아래 Fig. II-1-1과 같다.

본 보고서는 세 분야의 운영 체계에 따라 상세 연구 내용, 방법 및 결과, 결론을 나누어 과업 진행 상황을 기술하고, 현재까지 진행된 사항에 대한 고찰을 포함한다.

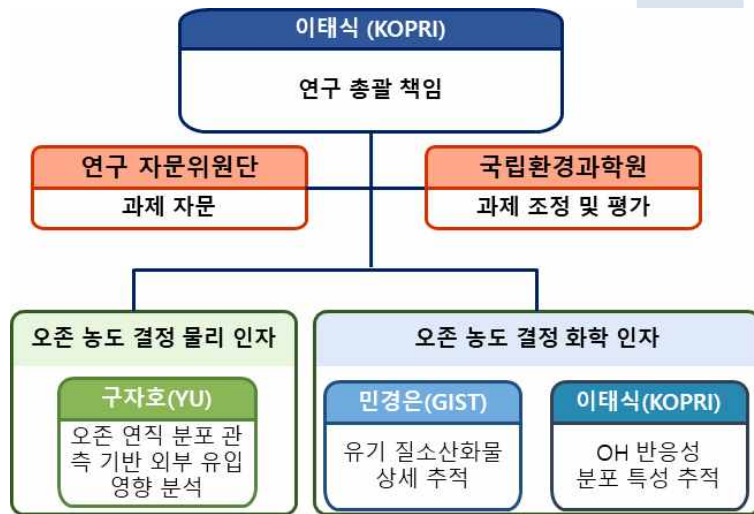


Fig. II-1-1. 본 제안 과제 2차년도 참여 기관별 연구 역할 분장

### 2절. 연구 내용

#### 1. 실시간 측정 기반 오존 생성의 화학적 원인 추적

- OH 반응성 현장 적용 최적화: 1차년도에 준비한 OH 반응성 측정 장치를 현장에서 사용할 수 있도록 전(반)자동화 및 규격화를 진행한다.
- OH 반응성 현장 적용 자료 수집( $P_{HOx}$  지시자 역할 추적용): 한반도의 도시, 산업, 농경 권역에서 배출되는 주요 유기화합물을 선별하여 이들의 OH 반응성을 평가하고, 이들 중에서 한반도를 대표할 수 있으면서 접근성이 유리한 지역에서 자료를 수집한다. (도심 우선)
- $NOx$  및  $NOz$  동시 관측 자료 수집( $HOx$  라디칼 소모 인자 직접 추적): 현장에서 OH 반응성 뿐만 아니라 질소화합물을 동시에 관측하여 OH 반응성에 미치는 질소화합물의 영향을 평가한다.
- 오염 사례 별 유관 대기 오염물질과 상관 분석을 통한  $P_{HOx}$  대비  $NOz$  중요성 평가를 실시한다.

#### 2. OH 반응성의 $P_{HOx}$ 정량화 가능성 확인

- $HOx$  라디칼 steady state 가정 기반  $P_{HOx}$ 값과의 상관성을 분석한다.
- OH 반응성과  $P(O_3)$ 간의 상관성 분석: 현장에서 OH 반응성과 오존의 농도를 동시에 측정하여 이들간의 관계를 파악하고 국내 오존 증가에 미치는 OH 반응성을 평가한다.
- OH 반응성의  $P_{HOx}$  지시자로 활용 가능한지 적합성을 검토한다.

#### 3. 지표 오존 수직 연직분포 및 외부유입 영향 파악

- 지상~14km 오존 분포를 관측한다.
- 고농도 오존 현상시 외부유입(서해유입 및 잔류층 등) 영향을 분석한다.

#### 4. 관측 기반 국내 오존 연직분포 특성 분석 및 물리과정 추정

- 오존존데 관측에 기반하여 2022년 여름 오존 연직분포 패턴 분석 및 오존 대류권계면을 산출하고 이를 통한 성층권 오존의 대류권 유입 사례를 찾고자 한다.
- 2021년 안면도 오존존데 관측자료 특성과의 비교를 수행하고자 한다. 유사성을 통해 한반도 서쪽 오존의 연직분포가 갖는 기본특성을 도출할 것이며 차이점이 존재할 경우 그 원인 분석을 수행하고자 한다.
- 지표 대기화학 물질 변화(예: 이산화질소, 일산화질소)에 따른 오존존데 연직분포 특성 변화 여부를 살펴보고자 한다.



## 제2장. 연구 방법

### 1절. 실시간 측정 기반 오존 생성의 화학적 원인 추적: $P_{HOx}$ vs $NO_x$

#### 1. 이론적 배경

- 이에 오존 생성 화학적 요인의 두 가지는 크게  $P_{HOx}$ 와  $NO_x$ 로 나눌 수 있다(Fig.I-1-5).  $P_{HOx}$ 는 오존 생성속도,  $P(O_3)$ 와 비례 관계이며,  $NO_x$ 의 양이 커질수록 그 변화 양상이 뚜렷해진다.  
⇒ 이러한 특성에 착안, OH 반응성을 기반으로  $P_{HOx}$  정량화 가능성을 확인하고자 한다.
- 반면,  $NO_x$ 는  $NO_x$ -limited 환경에서는  $P(O_3)$ 와 비례 관계이나,  $NO_x$ -saturated 환경에서는 반비례 관계로 이는 HOx 라디칼이  $NO_x$ 에 의해 소모되어  $NO_2$ 가 생성되기 때문이다.  
⇒ 상세  $NO_2$  관측으로 HOx 라디칼 소모 인자를 직접 추적하고자 한다.
- 이론적으로  $PO_3$ 는  $RONO_2$  외에도  $P_{HOx}$ 와 연관이 있기 때문에, 실제로 Farmer et al.(2011)은 무차원 모델식에 의해 이들 간의 상관성을 밝힌 바 있으며, Rosen et al.(2004)는 산술해(analytical solution)를 기반으로 이들 간의 상관성을 아래 수식과 같이 나타낸다. 여기서  $\alpha$ 는 branching ratio로  $RO_2$ 가 NO와 반응 시  $RONO_2$ 를 생성시키는 비율을 의미하고,  $\gamma$ 는 해당  $RO_2$ 가 오존을 몇 분자를 생성시키는지에 대한 yield를 의미한다(Fig. II-2-1).

$$P_{O_3} = \sum_i \gamma_i (1 - \alpha_i) k_{OH+VOC_i} [OH][VOC_i] = OHR \times \sum_i \gamma_i (1 - \alpha_i) [OH]$$

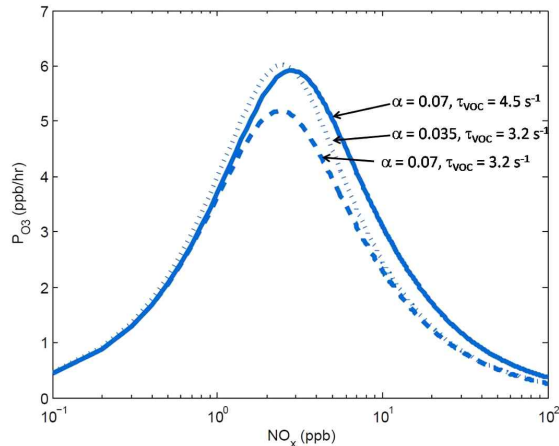


Fig. II-2-1.  $PO_3$ 와 OHR, 그리고  $RONO_2$  생성 branching ratio( $\alpha$ )와의 관계 (출처: Farmer et al., 2011)

- 이에 본 사업에서는 해당 이론을 바탕으로  $P_{HOx}$ 를 근사할 수 있는 지시자로서 OHR을 활용할 수 있는지에 대한 검토를 진행하고자 1차년도에 해당 장치를 준비하는 것으로 과업으로 삼았으며, 2차년도에 현장 적용을 통해 그 가능성을 가늠하고자 한다.

- 한편, 유기 질소 화합물( $RO_2NO_2$ ,  $RONO_2$ )은 HOx 라디칼이 NO 혹은  $NO_2$ 와 반응하며 생성되는 물질로,  $NO_x$ 로 인한 촉진 반응을 억제함으로써 HOx 라디칼을 소모 시키는 역할을 하므로, 이들 물질을 직접적으로 정량화할 경우  $PO_3$ 의 최고점에서  $RONO_2$  생성이 최대화되기 때문에 (Romer et al., 2018) 이러한 메커니즘을 기반으로  $PO_3$ 를 실시간으로 추적하기 위한 간접적 지시자로서의 가능성을 평가하고자 한다(Fig. II-2-2).
- 실시간 유기질소 화합물( $RO_2NO_2$ ,  $RONO_2$ ) 추적 및 화학적 간섭 없는  $NO_2$  측정 실현하기 위해 다파장의 광원을 활용하여 자체 개발한 공동증폭흡수분광 장비(CEAS: Cavity Enhanced Absorption Spectrometry)를 활용하고, 열분해 기법(Garner et al., 2020)을 활용함으로써  $RO_2$ 와  $NO_2$ 를 분리하는 원리를 적용한다.

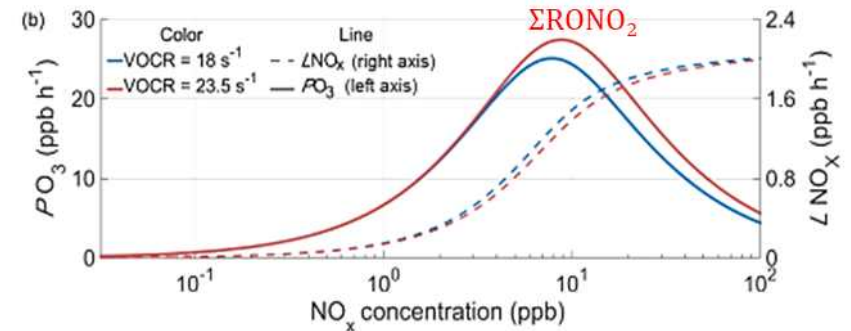


Fig. II-2-2. HOx 라디칼 광평형 상태 가정하에서의  $PO_3$ 와  $RONO_2$  생성 관계 (출처: Romer et al., 2018)

#### 2. 과업 수행 세부 방법

##### (1) OH 반응성 및 유기 질소화합물 모니터링 현장 적용 최적화

- 1차년도 사업 성과물(Fig. II-2-3)의 모듈화 및 현장 운영 duty cycle(Fig. II-2-4) 확립
- OH 반응성 NO 간섭도 보정 전략 확립

다양한 범위에서의 NO 간섭도 실험 및 NO 주입 위치 최적화 실험 수행

무차원 상자모형 (F0AM)을 이용한 OH 반응성 흐름 반응기 내 radical budget 분석 수행

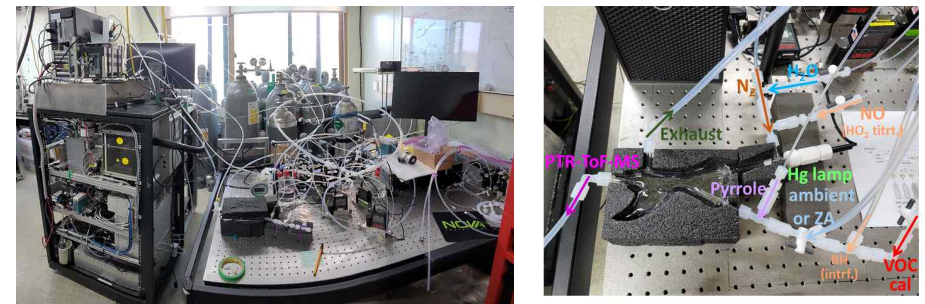


Fig. II-2-3. OHR 측정 모듈 실사(좌) 및 OH 흐름 반응기 실사(우)

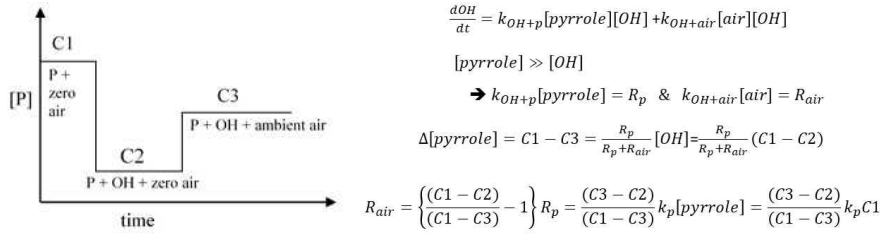


Fig. II-2-4. OHR CRM 측정 duty cycle 예시

(2) OH 반응성 현장 적용을 위한 세부 디자인 최적화

- 흐름 반응기 가압 운영 문제 시 감압 운영 방안 고민 (coaxial overflow inlet 시스템 적용 여부 판단)

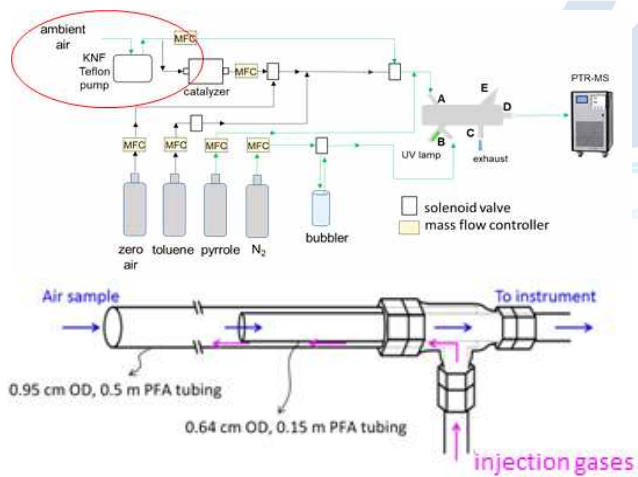


Fig. II-2-5. OHR 현장 적용을 위한 디자인 수정 예시

- 상세 NOz 관측은 1차년도 현장 적용한 NOz 측정 모듈을 활용할 예정(Fig. II-2-5) CEAS (Cavity Enhanced Absorption Spectrometry) 기법에 열분해 기법을 적용 ΣPN<sup>1)</sup>과 ΣAN<sup>2)</sup> 및 NO<sub>2</sub>를 다른 NOz의 간섭 없이 측정하는 분광학적인 방법

(3) OH 반응성 및 유기 질소화합물 모니터링 현장 자료 수집 및 분석

- OH 반응성 및 상세 질소 화합물(NOz) 현장 적용 측정 자료 확보 (2주)(Fig. II-2-6)

1) ΣPN은 RO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>의 형태를 같은 모든 화합물을 통칭 함  
2) ΣAN은 RONO<sub>2</sub>의 형태를 같은 모든 화합물을 통칭 함

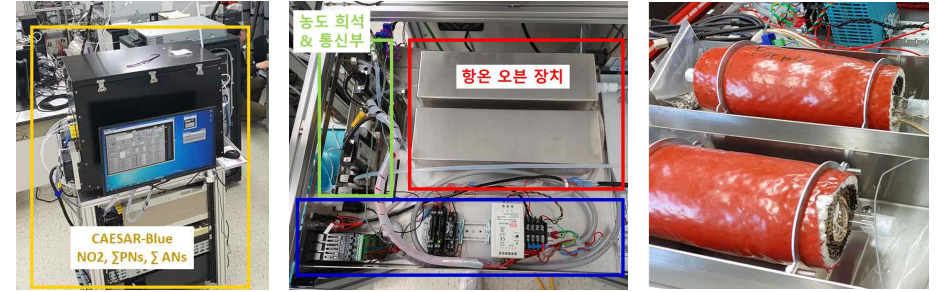


Fig. II-2-6. NOz 상세 관측 장비 설치

- 오염 사례별 OH 반응성 및 유기 질소 화합물 분포 특성 및 상관성 분석  
OH 반응성과 오존의 상관성 분석 진행(NO에 의한 소모량 제외량 해석 도모)  
ΣPN과 ΣAN과 오존의 상관성 분석 진행  
기상 인자들에 따른 상관성 분석 진행  
기본 대기 오염물질과 OH 반응성과의 상관성 분석 진행

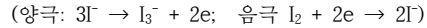
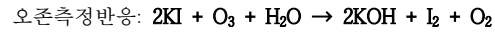
3. OH 반응성의 P<sub>HOx</sub> 정량화 가능성 확인

- 정오 시간 전후 HOx 라디칼이 steady state라는 가정을 기반으로 P<sub>HOx</sub>값과 오존의 상관성이 이론을 따르는지를 분석하여 파악한다. 해당 시간대에 고농도 현상이 관측될 경우 자료를 집중적으로 분석할 예정이다.
- OH 반응성과 오존 생성 속도, P(O<sub>3</sub>)와의 상관성을 아래 수식에 의거하여 확인한다.  
$$P_{O_3} = \sum_i \gamma_i (1 - \alpha_i) k_{OH+VOA} [OH] [VOC_i]$$
- OH 반응성의 P<sub>HOx</sub> 지시자료의 활용 적합성을 검토한다.  
운영 편의성, 소모품 등의 측정 전반에 걸친 실행적 측면에서의 적합성을 검토한다.

2절. 지표 오존 연직분포 및 외부유입 영향 파악

1. 오존 연직분포 관측

- ECC (Electro Chemical Concentration) 기반 오존존데 활용 관측을 수행하였다. ECC 오존존데 KI (potassium iodide) 기반의 화학 전지로 대기 중 오존량에 비례하는 전류량을 기반으로 대기의 오존을 빠르게 관측한다. KI 용액에 오존이 반응하면서 발생하는 전류와 배경전류의 차이를 통해 대기중의 오존량을 추정하며, 용액의 pH 유지를 위해 KBr, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 버퍼 물질을 활용한다. 경량화된 구조로 연구용 풍선(sonde)에 설치하여 지상부터 평균 29 km 고도까지의 오존 분포를 측정할 수 있다. 오존측정에 활용되는 반응식과 오존 분압의 계산은 다음과 같다(Johnson et al. 2002; Fig. II-2-7).



$$PO_3 = 4.307 \times 10^{-4} (I - I_{BG})T_p/F$$

( $PO_3$ : 오존 분압[millipascals];  $I/I_{BG}$ : 센서셀 전류/배경전류[microamperes];

$T_p$ : 센데 펌프의 온도 [K]; F: 유입공기의 체적유량 [100 cm<sup>3</sup>/sec])

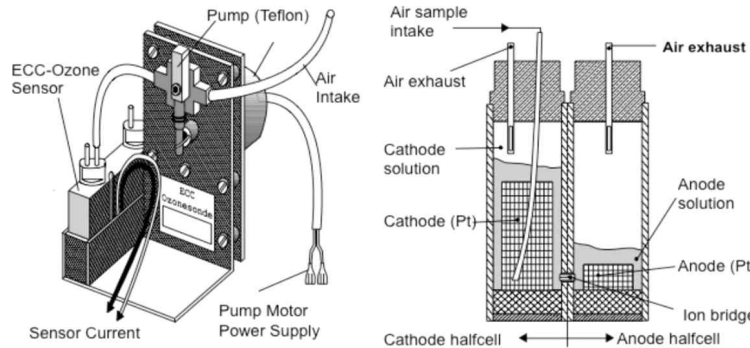


Fig. II-2-7. ECC 오존센서의 구성 및 화학셀의 구조 (Smit, 2013)

- ECC 오존센데는 100-150 m의 연직 분해능을 가지며 지상 분광계, 위성자료를 이용한 관측보다 높은 자료 해상도와 정확도를 제공한다. 이는 원격관측의 검보정 등에 활용되는 기반자료로 활용되며 실제 GAW (Global Atmosphere Watch) 오존관측의 중요 요소로 간주된다 (Thompson et al., 2019)(Fig. II-2-8).

- 본 연구에서는 2022년 여름 7-8월 기간을 중심으로 오존센데 관측을 수행, 총 33회의 연직 오존 프로파일을 확보하였다. 2021년과 마찬가지로 서해에서 유입되는 배경 오존의 관측을 위해 GAW 지역급 기후변화감시소에 인접한 안면도에서 관측을 수행하였다. 이 기간에는 미국 연구팀이 동아시아 대기환경 이해를 위해 추진한 항공관측 캠페인 ACCLIP (Asian Summer Monsoon Chemical and Climate Impact Project) 역시 이루어졌기에 차후 미국 연구팀과 오존 및 전구물질의 분포 특성에 대한 공동 연구의 진행이 기대된다.

- 위성 및 재분석 자료와의 비교

위성자료: 오존센데 관측자료를 위성 데이터 중 관측지점과 위치가 가장 일치하는 1종의 위성자료와 비교하여 오존프로파일의 정확도와 그 활용성을 검증하였다.

재분석자료: 오존센데 자료와의 비교를 위한 재분석 자료는 CAMS (Copernicus Atmosphere Monitoring Service) 오존재분석 자료를 이용하고자 한다. CAMS 오존재분석 자료는 ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather) 중기예측시스템 IFS (Integrated Forecast System) 기반으로 다양한 위성 오존자료(예: OMI)를 동화하여 오존의 3차원적 분포를 모니터링하는 자료로, 오존센데와의 비교자료로 적합하다 (e.g., Huijnen et al., 2020). 확보된 자료 기반의 오존 연직분포 특성을 평균 및 고농도 사례에 대해서 비교하고자 한다.

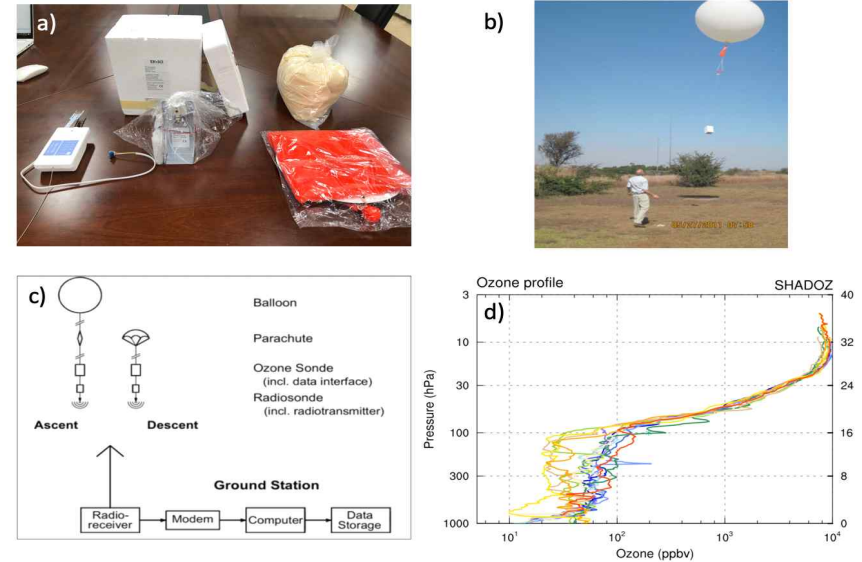


Fig. II-2-8. a) 오존센데 센서, 기본 비양 통신부품; b) ECC 오존센데 비양예시(Smit 2013); c) 오존센데 관측자료수신 및 처리과정(Smit 2013); d) ECC 오존센데로 측정된 적도 오존 연직구조

## 2. 관측 기반 국내 오존 연직분포 특성 분석 및 물리과정 추정

- 오존센데 관측 자료를 중심으로 고농도 오존 현상 시 서해 유입 오존의 연직 구조 특성 파악을 위해 위성 자료(OMI)와의 비교 수행하였다.

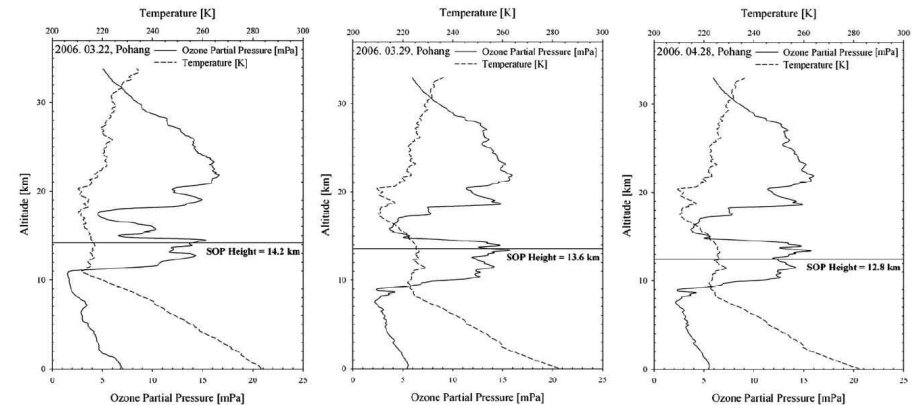


Fig. II-2-9. 오존센데 관측 자료를 활용한 대류권계면 부근 오존의 2차피크 탐지: Park et al., 2012



- HYSPLIT 역궤적 모델링을 이용하여 고도별 오존의 유입현황을 분석하였다.
- 성층권-대류권 사이 오존의 교환량을 계산하여 선행연구 결과와 비교하였다. 한반도에서는 성층권-대류권 오존교환 플럭스를 정량적으로 계산해본 연구가 없었기에 다른 지역의 연구와 비교할 예정이다(예: Greenslade et al., 2017). 단 국내에서는 대류권계면 아래 오존의 2차 최고 농도(secondary ozone peak)라는 특징을 통해 성층권의 오존이 대류권으로 하강하는 특성을 파악한 연구가 있기에 (Park et al., 2012) 이를 활용할 예정이다(Fig. II-2-9).
- 오존 연직분포 자료를 이용하여 오존 대류권계면 (ozone tropopause) 높이를 추정하고 그 변동성을 통해 대류권 상층/성층권 하층의 오존 교환 여부를 진단하였다.
- 오존존데 관측 지점의 연직 방향 풍속 특성 및 수평방향 풍향/풍속의 단면적을 비교하여 오존이 연직방향, 수평방향으로 어떻게 혼합될 수 있는지, 외부 기류 유입의 영향을 어느 정도 받는지 살펴보고자 한다. ERA5 또는 MERRA-2 재분석 자료가 제공하는 기상 정보 활용할 예정이다.



### III. 연구결과 및 고찰

#### 제1장. 실시간 측정 기반 오존 생성 화학 원인 추적

##### 1절. OH 반응성 및 유기 질소화합물 모니터링 현장 적용 최적화

###### 1. OH 반응성 모니터링 현장 적용 최적화

- 본 사업의 OHR 현장 적용을 위해서 가장 우선시 되어야 하는 과업은 1차년도 구축 OH 흐름 반응기의 성능 평가로, 해당 과업 결과를 기술하기 위해 편의상 OH 흐름 반응기를 총 3부분(① OH 생성 포트, ② ambient 주입 포트, 그리고 ③ main 반응기)으로 나누었다 (Fig. III-1-1).

- ① OH 생성 포트: 적정량의 수증기를 포함한 질소를 유입시켜 Hg lamp에 의해 수증기를 광분해 하여 OH를 생성 시키며, 반응 결과로 H 원자가 발생한다.
- ② ambient 주입 포트: pyrrole과 함께 일반 대기를 주입하여, 실제 대기에 존재하는 오염물에 의한 간섭 효과를 알아보기 위해 NO 및 propane 주입 실험을 진행한다.
- ③ main 반응기: 광분해에서 생성된 OH와 대기 혹은 시료에 존재하는 유기물들이 반응을 일으키는 부분으로, ①의 OH 생성 포트와 ②의 ambient 주입 포트 간에 coupling이 일어나 물질간의 충돌이 일어나야 반응이 일어난다.

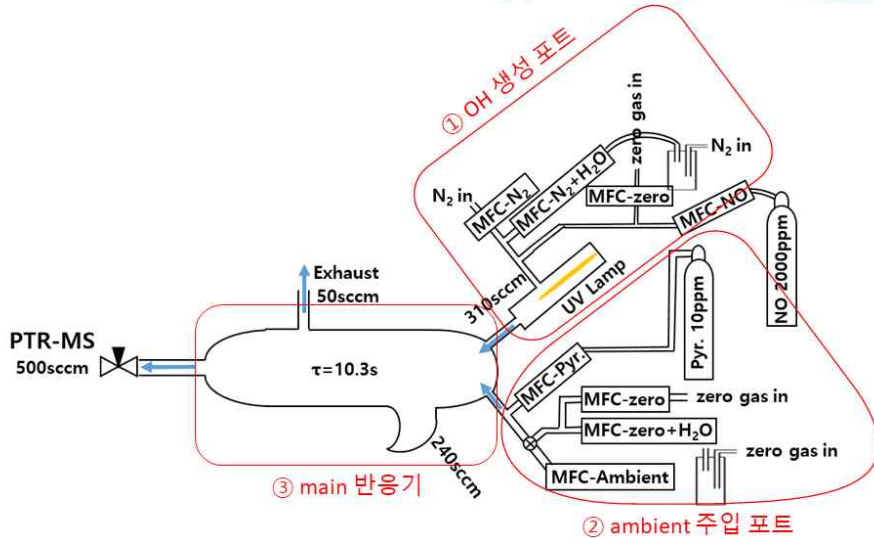


Fig. III-1-1. OHR 측정 모듈 모식도

- 성능 평가를 위해 가장 먼저 진행한 실험은 광분해 효율로, ①과 ② 포트에 pyrrole을 주입시킴으로써 이를 평가한다. Fig. III-1-2의 왼쪽 그림은 OHR의 정상 가동 때와 일치하게 ②에

pyrrole을 주입하였을 때이고, 오른쪽 그림은 ①에 주입한 결과로 전자의 경우 pyrrole의 광분해 효율이 약 6~10%로 나타났으나 후자의 경우 약 20%의 pyrrole 손실이 나타난다. 이를 바탕으로 ②에 주입할 경우 광분해 속도는 0.005-0.013/s로 정량화되고, 이를 바탕으로 ①의 경우 0.053/s로 계산되어 ③에서의 광분해를 일으키는 유효 광자의 개수를 추산할 수 있다. 그 결과 185 nm 및 254 nm에서의 광자 개수는 Hg lamp 제조사가 제공하는  $7.8 \times 10^{13}$  photon/cm<sup>2</sup>/s와  $3.5 \times 10^{13}$  photon/cm<sup>2</sup>/s의 27.5 배임을 알 수 있다. (제조사 제공 사양은 20 cm 떨어진 지점에서 수직으로 입사한 광자의 개수만을 지시할 뿐 반응기 전체에서 일어나는 유효 광자의 개수는 실험을 통해서만 추산할 수 있다.)

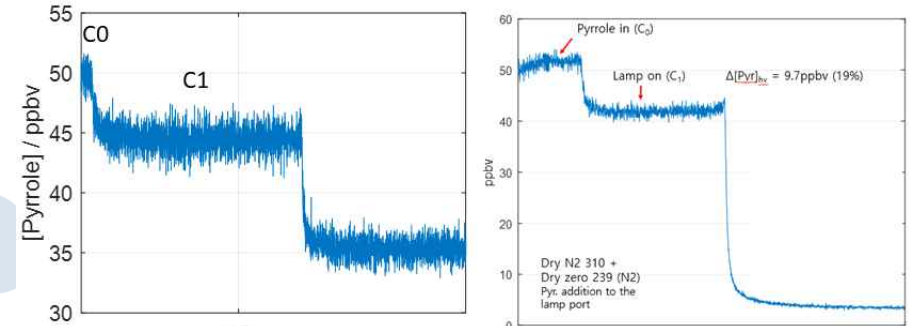


Fig. III-1-2. OHR 성능 평가 실험 결과 - 광분해도 정량화 (pyrrole을 ②(좌)와 ①(우) 포트에 주입한 결과)

- 한편, 반응기 전반에서의 유효 OH 라디칼 개수를 파악할 필요가 있으며, 이를 위해서는 ① 포트를 따라 유입되는 수증기의 양에 따라 산화되어 소멸되는 pyrrole의 양을 통해 추정할 수 있다. 이를 위해 pyrrole을 ②에 주입하여 실험한 결과 약 15~30%의 손실이 발생하며, 이를 RH별로 실험하였을 때 준수한 선형성( $R^2:0.725$ )이 나타나는 결과를 관측한다(Fig. III-1-3). 추가적으로 제로 기체 및 질소 그리고 pyrrole의 비율을 일정하게 유지하며 체류시간을 7-18초로 변화시켰을 때도 그 농도 변화가 선형적으로 변화함을 관측하여, 시스템 내부에 특별한 경쟁 반응들이 존재하지 않음을 확인하였다.

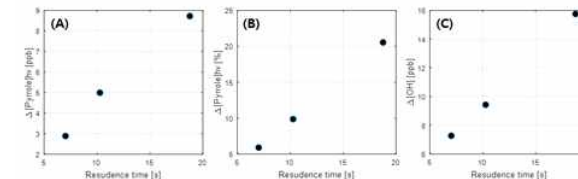
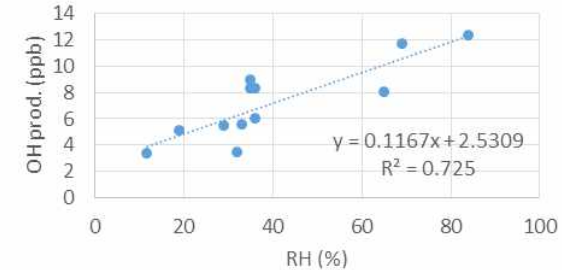
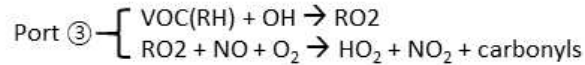
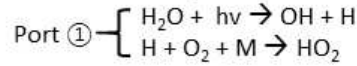


Fig. III-1-3. OHR 성능 평가 실험 결과 - OH 생성량 정량 평가 결과

- 한편, ② 포트를 따라 유입되는 대기 중의 NO에 농도 변화에 의해 영향받는 OHR 정도 파악을 위해 NO 간섭도 실험을 진행한다. 이 실험은 ② 포트에 아는 농도의 NO를 주입함으로써 변화되는 pyrrole의 농도를 관측하는 것으로 진행되었으며, 이때  $\Delta$ pyrrole은 C2와 C3 단계의 duty cycle에서 관측된 pyrrole의 농도 변화로 정의한다.
- 해당 실험 결과가 양으로 나타나면 수증기의 광분해에 의한 OH 생성 외에도 추가적인 OH가 생성됨을 의미하며, 이는 아래와 같은 경로의 ROx 라디칼이 NO와 반응하면서 만들어질 수 있음을 의미한다. 한편, 지나치게 NO가 많은 조건에서는 ROx 라디칼이 오히려 NO나 NO<sub>2</sub>에 의해 소모되면서 추가적으로 생성되는 OH의 양이 둔화될 수도 있다.

❖ Additional OH production



❖ Additional OH loss

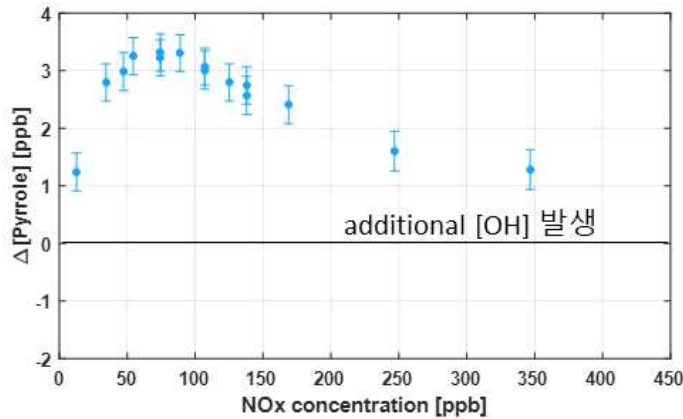
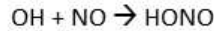


Fig. III-1-4. OHR 성능 평가 실험 결과 - NO 농도에 따른 추가 OH 생성량 평가 결과

- Fig. III-1-4의 경우 60 ppb의 NO 조건까지는 NO의 농도가 증가함에 따라  $\Delta$ pyrrole이 선형적으로 증가함을 보여주고, 이러한 경향성은 NO농도가 100 ppb를 넘어가면서 둔화되다가 오히려 감소하는 현상이 나타나는데, 이는 앞서 설명한 NO에 의한 ROx의 소모로 이해될 수 있다. 이러한 현상은 실험 날짜를 달리하면서도 같은 결과를 볼 수 있는데 (재현성 실험, Fig. III-1-5) NO에 따른 OHR의 간섭도를 정확히 보정해야만 유의한 OHR을 측정해 낼 수 있음을 반증하는 실험 결과이기도 하다. Shinha et al., (2008)는 5 ppb 이상의 조건에서 NO에 의한 간섭 때문에 CRM 방법 적용을 지양해야한다고 한다.

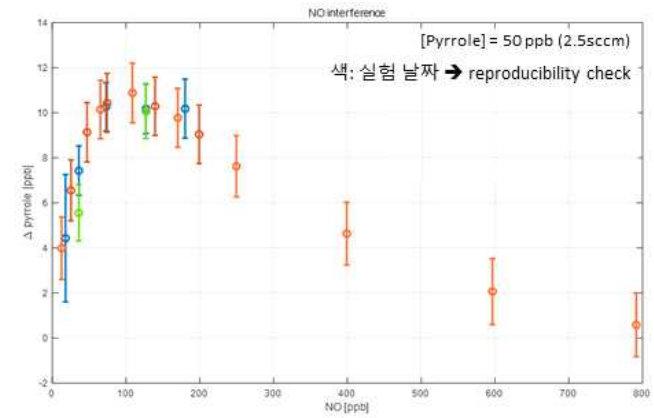


Fig. III-1-5. OHR 성능 평가 실험 결과 - 재현성 평가 실험 결과

- 이러한 실험 결과는 보다 다양한 NO 및 기타 환경 조건에서의 OHR 간섭도 파악이 필수적임을 의미하며, 이를 위해서는 모델 모의를 통한 보정이 필요함을 시사하고 있다. 이에 본 과업에서는 OD box modeling을 수행, OH 반응기 내 라디칼의 반응과정을 이해하고, NO 간섭 현상을 보정하고자 한다. 이때 모델은 실험되지 않은 NO 조건에서의 보정도를 예측하기 위해 활용되며, 그 구체적인 방법으로는 Fig. III-1-6의 fitting line을 활용하는 방법으로 진행한다.
- MCMv3.3.1의 화학 메커니즘을 기본으로 하며, pyrrole의 산화 과정은 상세히 밝혀지지 않았기에, propene(최종적으로는 BZFUONE)의 산화를 모방하였으며, 185, 254nm에서의 ketone, aldehydes류의 광분해 반응을 추가한다. 뿐만 아니라 pyrrole과 추가적인 물질들간의 분자량 차이에 따른 충돌률을 조정하였고, 각 화합물의 RO<sub>2</sub>+OH 반응은 ROOH와 함께, RO+HO<sub>2</sub>로 라디칼이 보존되는 반응을 함께 추가한다. 해당 반응의 반응 상수 및 반응 비율 차이는 아래와 같다.

- ✓ RO<sub>2</sub>+OH rate coefficient = 1.5x10<sup>-10</sup>
- ✓ Branching ratio  
 HYPROPO + OH → HYPROPO3H 100%  
 IC3H7O2 + OH → IC3H7O3H 99%  
 IC3H7O + HO2 0.9%  
 NC3H7O2 + OH → NC3H7O3H 99%  
 NC3H7O + HO2 0.7%

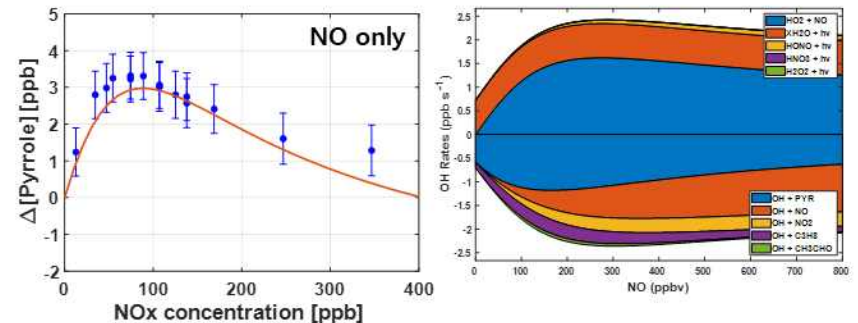


Fig. III-1-6. NO 간섭 효과 실험 모의 결과

- 0D box model 모의 결과 NO 농도 변화에 따른  $\Delta$ pyrrole의 농도 변화가 잘 모의되고 있으며, OH 라디칼 생성 및 소멸 반응을 보면 생성이 HO<sub>2</sub>와 NO의 반응에 의해 주도됨을 알 수 있다. 이때 HO<sub>2</sub>의 기원은 수증기의 광분해시 발생하는 H 원자와 대기 중에 존재하는 산소의 결합으로 인해 생성되거나 pyrrole이 산화되며 발생하는 RO<sub>2</sub>에 의해 생성될 수 있다. 전자의 경우 주입되는 NO 이외의 오염물의 양에는 무관한 농도 보정이나 후자의 경우 실제 대기에 존재하는 VOCs들에 의해 RO<sub>2</sub>가 변화될 수 있기 때문에, 이에 의한 평가를 세밀하게 진행할 필요가 있다.
- 이에 propane을 ② 포트에 주입시키며 NO에 의한 간접 실험을 추가적으로 진행하였다. 해당 결과는 Fig. III-1-7에 나타냈으며, 추가적인 VOC(이 경우 propane) 존재에 따라 생성되는 추가적인  $\Delta$ pyrrole의 농도가 이전보다 낮게 나타났으며, NO에 의해 ROx가 소모되는 transitioning 지점 역시 더 지연되는 결과를 나타낸다. 이는 추가적으로 주입된 propane이 OH를 직접적으로 소모하면서  $\Delta$ pyrrole의 농도를 낮추는 결과와 함께, 가용 가능한 ROx의 농도를 낮춤으로써 NO에 의한 ROx termination이 늦춰지는 결과로 이어진다. 한편 RO<sub>2</sub> 라디칼의 기원 추적 결과 대다수가 pyrrole의 산화에 의한 것으로 나타나 pyrrole의 산화 과정의 정확도가 NO 간섭도 보정의 정확도를 크게 좌우하고 있음을 알 수 있다.

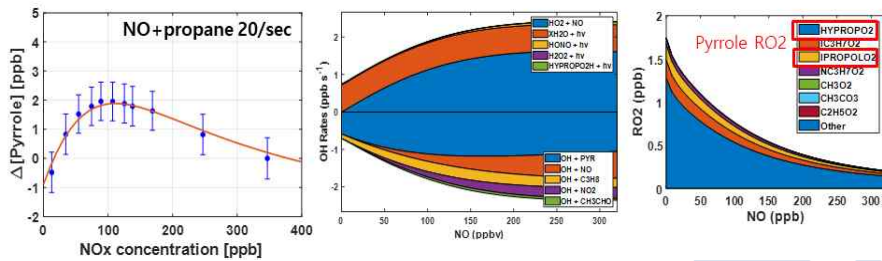


Fig. III-1-7. NO 간섭 효과 실험 모의 결과 - propane 추가

- 한편, OHR 측정의 현장 적용을 위해서는 측정 시스템을 모듈화할 필요와 함께, 전(반) 자동화의 노력이 필요하여 해당 모듈을 Fig. III-1-8의 (좌) 같이 모듈화하였고 (우)와 같은 LabView program을 제작함으로써 24시간 집중 관측을 실현하고자 한다.

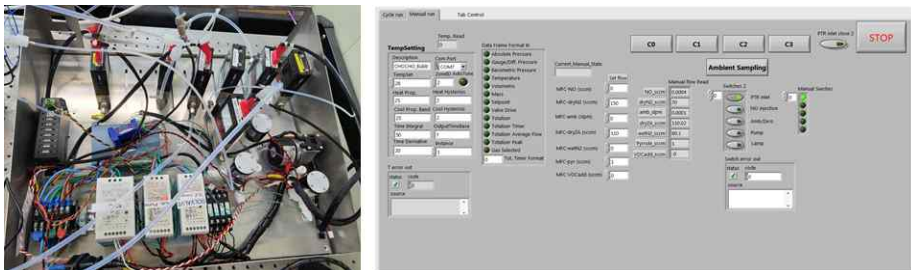


Fig. III-1-8. OHR 측정 시스템의 현장 적용을 위한 모듈화(좌) 및 전(반) 자동화 프로그램(우)

2. 유기 질소 화합물 모니터링 현장 적용 최적화

- 앞서 연구 방법에 기술한 바와 같이 상세 NOz 관측을 위해 자체 구축한 무간섭 NO<sub>2</sub> 측정 장비인 CEAS를 활용하였고, NOz에 해당하는 물질들의 관측을 위해 열분해 기법을 적용하였다. 이는 NO<sub>2</sub>에 붙어 있는 ROx 라디칼 구조의 접합 연결 강도가 NOz의 class 별로 달라짐에 따라 이를 열분해 시키는 온도가 달라짐에 착안한 것으로 각 물질의 NOz class에 맞는 측정을 위해서는 자체 구축한 열분해 장치의 최적 온도 조건을 찾을 필요가 있다. 이를 위해서 본 과제에서는 NOz의 한 물질인 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 열분해 최적 온도 도출을 1차 과업 목표로 삼고 해당 실험을 진행하였다. 해당 과업 진행을 위해서는 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 시료를 합성하여야 하는데, 이는 해당 시료가 상용으로 존재하지 않기 때문이다.
- N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 시료를 합성은 NO<sub>2</sub>의 O<sub>3</sub> 산화를 통해 실시간으로 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정을 합성하고(Fig. III-1-9), 이렇게 합성된 결정과 열적 평형상태에 있는 기체상의 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 승화물을 장비에 열분해 장치를 통과시키면서 유입함으로써 실험을 진행하였다. 이때 열분해 장치의 온도를 PID controller를 통해 섭씨 ±0.5 °C로 세부 조절하였고 해당 온도 정보는 실시간으로 저장되어 CEAS 장비를 통해 측정된 농도와 함께 분석되었다.

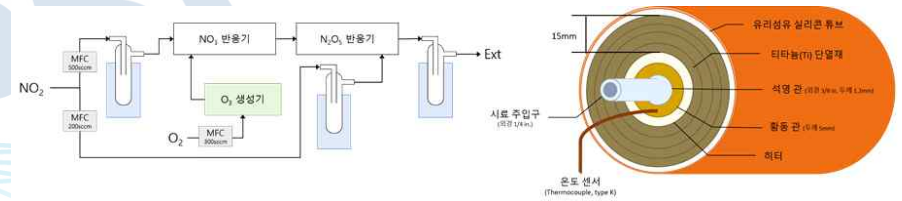


Fig. III-1-9. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정 합성 시스템 (좌) 및 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 열분해 장치 (우) 모식도

- 합성된 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 시료의 최적 열분해 온도 측정을 위해서 Fig. III-1-10의 모식과 같은 시료 전달 체계를 구축하였으며, 잔존가능한 불순물에 의한 열분해 실험 결과 (thermogram) 간섭을 최소화하기 위해 제로 기체를 조달하는 장치와 시료 사이에 활성탄과 흡습제를 증진한 필터층을 통과하도록 하였다. 뿐만 아니라 열분해 장치에서 CEAS의 측정부인 공동(cavity)까지의 거리를 최소화 함으로써 발생할 수 있는 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 시료의 손실을 최소화 하고자 하였다. 한편, cavity의 고배율 거울의 작동능 확보를 위해 혹시 있을지 모르는 입자를 걸러주는 테플론 필터(2 μm)를 열분해 장치 상단에 장치함으로써 열분해 장치 통과 이후의 손실을 최소화 하고자 하였다.

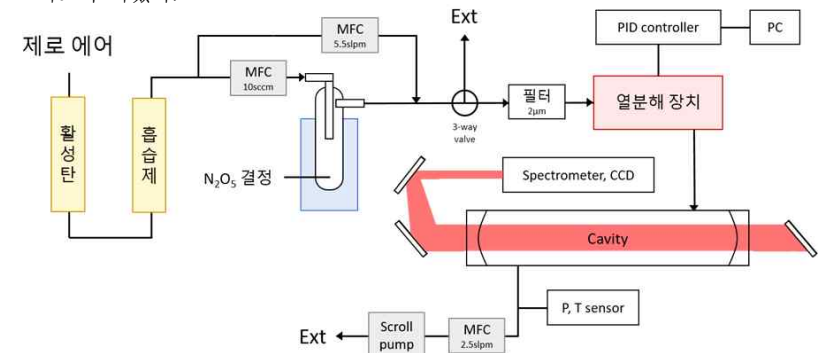


Fig. III-1-10. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정 합성 시스템 (좌) 및 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 열분해 장치 (우) 모식도



- 해당 실험을 통해 산출된 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 시료의 열분해 특성 연구 결과는 학계에서도 두 건 밖에 보고되지 않은 난도가 높은 실험이며, 그 두 건(Dube et al., 2006, Womack et al., 2017)도 미국 NOAA의 Dr. Steven Brown 그룹에서 CRDS를 이용하여 측정한 결과로 한건은 NO<sub>3</sub>를 모니터링하였고 (thermogram은 제시하지 않음) 다른 한건은 NO<sub>2</sub>를 모니터링하였다(Fig. III-1-11). NOAA 그룹 외의 연구진들은 NOAA의 연구 결과를 따라 섭씨 100 °C 근방의 조건에서 열분해 최적화 온도를 가정하고 측정을 진행해 해당 연구 결과들은 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 파소 평가되었을 가능성이 있다.

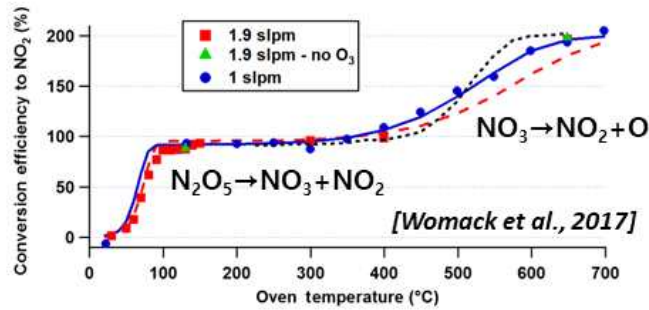


Fig. III-1-11. 문헌상에 보고된 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 열분해 실험 결과 (출처: Womack et al., 2017)

- Fig. III-1-11은 NOAA 그룹에서 NO<sub>2</sub> CRDS 측정 장비를 이용하여 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 열분해 최적 온도를 도출한 세계 유일의 thermogram으로 해당 실험 결과는 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>로의 열분해가 섭씨 100 °C를 전후로 발생함으로 보여주며, 이렇게 분해된 NO<sub>3</sub>는 보다 높은 온도인 400 °C 이후에서 한번 더 열분해되어 NO<sub>2</sub>+O를 생성함을 보여주고 있다.

- 반면 Fig. III-1-12는 본 사업에서 수집한 실험 결과로 NO<sub>3</sub>를 CEAS 측정 장비를 이용하여 측정한 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 thermogram이다. 그림에서 보다시피 120 °C를 전후하여 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 열분해가 최대화 됨을 알 수 있고, 이러한 결과는 NOAA 그룹과 유사한 결과이다. (해당 온도의 차이는 두 실험 모두 실제 공기의 온도가 아닌 열분해 장치의 온도로 온도계의 위치에 따라 미묘하게 달라질 수 있어 유의한 차이로 볼 수 없다.)

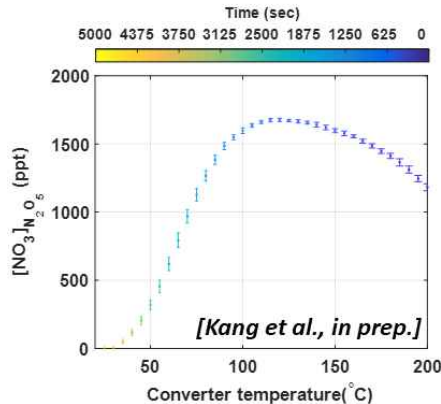


Fig. III-1-12. 본 과제의 CEAS 장비 및 열분해 장치를 통해 수집된 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 열분해 실험 결과

- 한 가지 흥미로운 사실은 처음으로 나타나는 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 열분해 온도 이후의 신호 변화이다. CEAS를 기반으로 한 본 과업에서는 NO<sub>3</sub> 신호의 점진적인 감소가 관측되었으나, NOAA의 CRDS를 기반으로 NO<sub>2</sub>의 실험 결과는 일정하였다. 이러한 차이는 아직까지 학계에 보고된 바 없으며, 이러한 차이가 측정 항목이 달라서 발생하는 것인지, 미지의 열분해 간섭 효과가 존재하는 것인지에 대한 후속 연구 진행이 필요하다고 사료된다.

- 현재까지 진행된 연구 결과를 바탕으로 추론할 수 있는 가능성은 CEAS 장비 구성의 문제로 간주하였을 때 (1)열분해 된 NO<sub>3</sub>가 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 결합되는 경우, (2)N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서 분해된 NO<sub>3</sub>의 추가적인 열분해, (3)N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 시료의 불안정성, (4)N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 비균질 반응에 의한 손실 등으로 생각해 볼 수 있으나 (1)과 (2)의 경우를 제외하고는 현실성이 떨어지며, (1)마저도 cavity를 80 °C로 유지하는 등 CRDS 장비의 구성과 큰 차이가 없었다. 다만, (2)의 경우 본 실험 구성은 열분해 장치의 열전달 효율 및 균일성을 유지하기 위해 황동관(Fig. III-1-9)을 사용하였으나 CRDS 장비는 석영관에 직접 열을 가하는 방식이어서 서로 다를 수 있다. 반면, CRDS 장비의 문제로 볼 경우 NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>과 같이 NO<sub>2</sub>와 비슷한 파장 영역에서 흡수선을 가지는 오염물질(예, Fig. III-1-13)에 의한 간섭 현상으로 설명될 수 있다. 이는 CRDS는 물질의 농도를 ring-down time의 변화에 기반하여 관측할 뿐 같은 파장영역에서 흡수선을 가지는 물질을 분별해 낼 수 없기 때문이다.

- 본 사업에서 얻어진 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 thermogram이 이전 문헌과 다른 구체적인 이유를 밝히는 것은 추후 진행될 연구 과제를 통해 해결될 경우 기존 측정 값들의 정확도 제고나 향후 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 측정 방향성 제시의 측면에서 큰 도움이 될 것으로 사료된다.

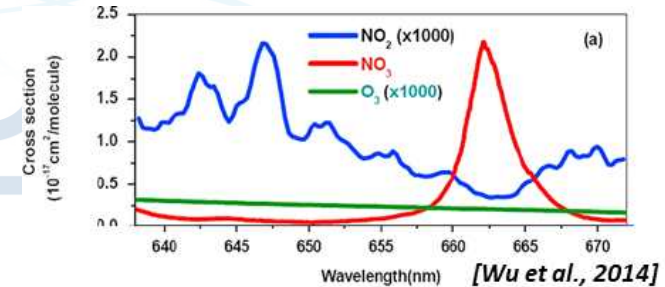


Fig. III-1-13. NO<sub>2</sub>의 흡수선과 유사한 파장 영역에서 흡수선을 갖는 오염물 예시

## 2절. OH 반응성의 P<sub>HOx</sub> 정량화 가능성 확인

- 현장 자료 확보는 10월 29일부터 11월 13일까지 총 16일간 광주과학기술원의 삼성환경연구 동 2층에서 진행되었으며, 2주 이상의 연속 자료를 확보하는 과업을 만족시킴과 동시에 초미세먼지 고농도 이벤트와 반복적인 일별 오존 농도 증가 현상과 맞물림으로써 고농도 현상시의 OHR 활용도를 검증함에 의미 있는 자료를 산출할 수 있었다. 세부적인 과제 진행 일정은 Fig. III-1-14에 나타내었으며 당초 계획대비 실제 진행이 차이를 보이는 이유를 설명하였다.

- 본 과제를 수행하는 동안 극지연 보유의 PTR-ToF-MS2000은 검출기(SEM), 펌프(main 및 backing pump) 그리고 압력 조절기(pressure controller)를 차례로 7, 8, 10월에 걸쳐 수리 및 교체 하였으며, CAEASR의 경우 검출기인 CCD의 통신 문제로 8월부터 9월까지 해외 반출을 통한 수리가 이루어졌다. 이후에는 집중 관측을 위한 사전 준비 및 집중관측 그리고 이후의 자료 분석이 순차적으로 진행되었다.

주요연구내용	월 별 추진 일정							비고
	1 (5월)	2 (6월)	3 (7월)	4 (8월)	5 (9월)	6 (10월)	7 (11월)	
OH 반응성 현장 적용 최적화	계획							SEM, Pump 고장 수리 (7, 8월)
	진행							
상세 NO <sub>2</sub> 현장 적용 최적화	계획							CCD 고장 수리 (8, 9월) PressC기 고장 수리(10월)
	진행							
OH 반응기 내 화학 과정 모델 모의 (추가 과업 - GIST 담당)	계획							계획: 5, 6월 측정 불발 시 8, 9월 재시도 현황: 과제 입급 지연 및 장비 고장으로 10-11월 측정 진행
	진행							
OH 반응성 및 상세 NO <sub>2</sub> 현장 자료 수집	계획							
	진행							
OH 반응성 및 NO <sub>2</sub> 자료 분석	계획							
	진행							
OH 반응성의 P <sub>HOx</sub> 지시자 적합성 검토	계획							
	진행							
2022년 여름 안전도 오존 연직 분포 관측 준비 및 수행	계획							
	진행							
관측 자료 기반 오존 연직 분포 분석	계획							
	진행							
보고서 작성	계획							
	진행							

Fig. III-1-14. 과업 추진 계획 및 진행 일정

- 보다 구체적으로, 중간 보고회 및 중간 보고서 작성 종료일 이후인 10월 12일 이후부터 집중 관측을 위한 인렛 시스템 구축 및 설치를 진행(10월 13일~10월 23일)하였으며, 해당 기간 동안에는 매번마다 시행되는 광주과학기술원 캠퍼스의 전기 점검시 발생하는 정전을 대비하여 운영하는 운영 방안을 마련하였다. 실제 측정은 10월 24일부터 10월 28일까지의 시험 운전 기간을 거쳐 10월 29일부터 진행하였다. (시험 운전 기간을 확보한 이유는 OHR 측정 모듈의 안정적 운영을 확인하기 위함과 동시에 한국대기환경학회의 정기 학술대회 동안의 인적 자원 투입 부족으로 인해 혹시 발생할지 모르는 자료의 질적 저하 우려를 불식하기 위함으로 비교적 무리 없이 시험 운전 기간 동안의 측정이 진행되었음에도 해당 기간 동안의 자료는 본 보고서에 포함하지 않았다.)
- 한편, 1차년 야외 대기 측정 시험 운영 시 발생하였던 결로 현상으로 인한 수용성 VOCs의 손실을 최소화 하기 위해 해외에서 진행되고 있는 선례와는 다르게 반응기 전체를 감압으로 운영하는 방안을 고민하였다. 일반적으로 반응성이 낮거나 액상의 오염물들의 경우 가압 방식의 샘플링을 진행하고 있으며, 실제로 OHR 반응기를 처음 고안한 Shinha et al.(2008) 이후의 OHR 측정 모든 그룹에서 inlet pump를 활용하여 가압 환경에서의 측정을 진행하고 있으며, 이를 위해서 샘플을 장치에 주입하면서도 VOCs의 손실을 최소화하기 위해 다이아프램의 재질을 테플론으로 활용하고 있는 실정이다. 하지만, 테플론은 공극을 가진 매질로

흡착성 오염물의 손실을 100% 장담할 수 없으며, 이러한 가압 운영 환경에서는 지속적인 펌프 운영시 발생하는 열로 인한 오염물의 손실 및 변질 그리고, 실내·외 온도 차이에 의한 결로 현상 등의 추가적인 문제가 발생할 수 있다.

- 이러한 문제를 근본적으로 해결하기 위해 본 연구진들은 OHR 반응기 down stream에서의 공기 흐름 제어를 통한 반응기 자체의 감압 운영을 고민하였고, 이를 위해 Fig. III-1-15의 OHR 전용 inlet system을 고안하였다. 해당 시스템에서는 exhaust와 PTR-ToF-MS로의 유량을 조절하는 방식으로 감압 반응기를 운영하였으며, 항상성 있는 운영을 위해 PTR-ToF-MS의 등압력 운영 방식에 간섭을 최소화하도록 반응기 배기는 일정 부피의 유량으로 조절하는 방식을 채택하였다.

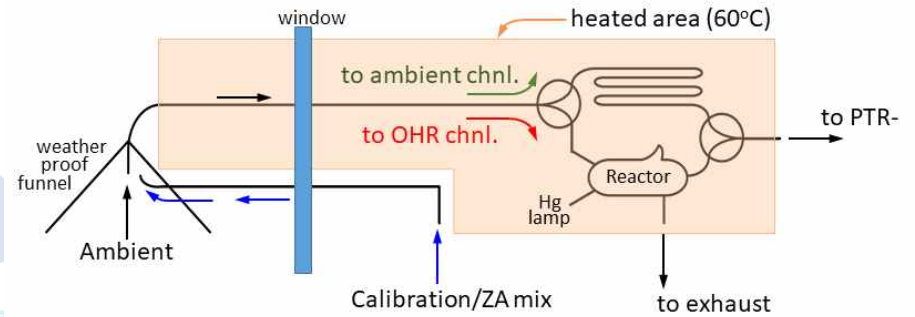


Fig. III-1-15. OHR 전용 inlet system 모식도

- 한편, 반응기를 통과하여 측정되는 샘플의 시간 지연을 고려하기 위하여 일반 대기 내 존재하는 VOCs의 농도를 관측하기 위한 채널(ambient chnl.로 표기)도 같은 부피를 갖도록 설계하였으며, 각 채널들의 VOCs 손실율을 고려한 농도 정량화를 위해 표준 시료는 공기 흡입구에서부터 흐름의 최상단(up stream)에 위치하도록 설계 운영하였다.
- 추가적으로, 관측 대상 오염물의 흡기 동안의 손실을 최소화하기 위해 inlet system의 총 길이는 1.5 m 이내로 유지하였으며, 빗물 유입을 막기 위한 funnel을 제외한 전 부분에 걸쳐 60 °C를 유지하였다.
- 앞 절에서 기술한 바와 같이 OHR 측정값은 NO 농도 변화에 의해 간섭을 받으며, 이는 공기 중에 있는 NO에 의해 추가적인 OH 라디칼이 더 생기기 때문이다. Fig. III-1-16의 상단 그래프는 감압 조건에서의 OHR 반응기 운영 시에 발생할 수 있는 NO 간섭을 나타내는 예시로, 집중 관측 지점의 일반적인 대기 오염 상태(OHR: 37/s)를 모의할 수 있는 조건에서의 NO 농도 변화에 따른 C3 모드의 변화를 보여주고 있다. 이때 37/s의 OHR을 모의하기 위해서는 상대적으로 산화 메커니즘이 잘 알려져 있는 프로판(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)을 넣어주어 실험을 진행하였다. 변화해준 NO의 농도는 일반 도심 대기 환경에서 관측되는 NO의 농도 범위(0~120 ppb)로 정하였다.
- Fig. III-1-16의 하단 그림은 반응기 안에서 발생할 수 있는 추가적인 OH 생성의 화학 메커니즘을 도식화 한 것으로 앞선 가압 환경에서의 NO 간섭과 마찬가지로 수증기의 광분해로 생성되는 OH의 부산물인 H 원자가 대기 중의 산소와 결합하여 HO<sub>2</sub>를 만들고, 이렇게 만들어진 HO<sub>2</sub>가 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화 시키면서 OH가 더 생기게 된다. 한편, pyrrole 및 대기 중에 존재하는 VOCs가 OH에 의해 산화되며 생성시킨 RO<sub>2</sub>가 NO와 반응하는 경우 추가적인 HO<sub>2</sub>가 생기면서,

NO가 NO<sub>2</sub>로 산화되어 OH가 더 생기기도 하는데, 앞절에서 기술한 바와 같이 해당 반응을 주도하는 RO<sub>2</sub>는 반응성 및 주입 농도를 고려하였을 때 pyrrole의 기원을 가진다.

- 이러한 NO 간섭효과는 감압이나 가압 시 모두 동일한 화학 메커니즘을 통해 발생하나, 단 한 가지 차이점은 OHR 반응기 내부의 기체 흐름 역학(air flow dynamic)의 차이이다. 배기로 배출되는 공기 흐름 유무 및 농·수동 배기 운영 여부에 따라 반응기 내부의 flow dynamics가 달라지며, 이때 흐름기 내부의 난류의 흐름이 변화되어, 이로 인해 각 반응들이 일으키는 coupling 정도가 달라지게 되어 궁극적으로는 H 원자가 산소와 만나 HO<sub>2</sub>를 생성 시키는 반응 효율에 변동이 생기므로, 운영 최적 조건에 맞는 NO 간섭 효과 보정 실험이 추가적으로 필요하다.

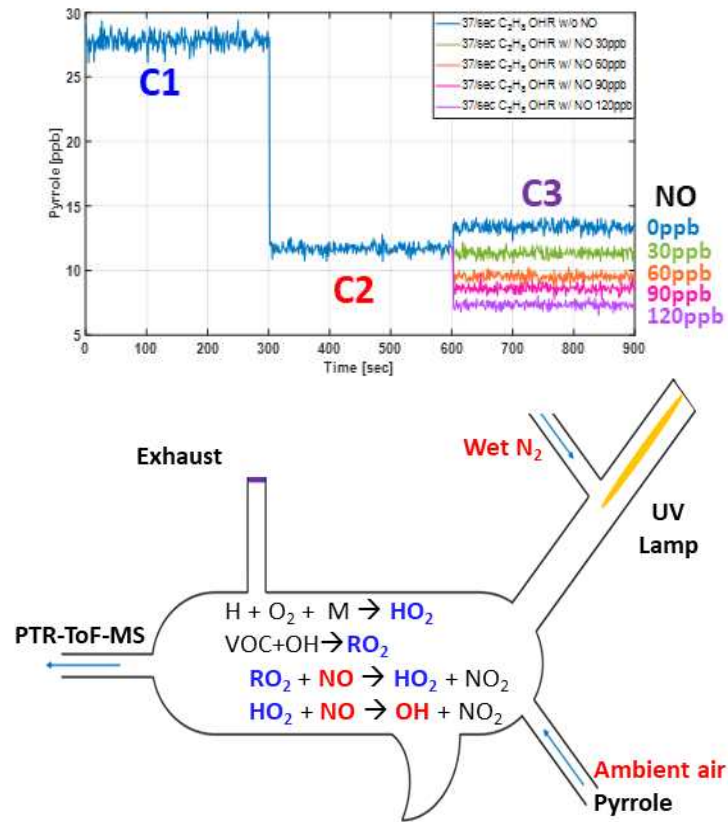


Fig. III-1-16. 감압 운영 하에서의 OHR 측정 시 NO 간섭(위) 및 원인 메커니즘(아래)

- 이에 본 과업에서는 감압 조건에서의 NO 간섭 효과 확인 및 최적 운영 조건 확인 그리고, NO 보정법 개발의 과정을 이전 절에 기술한 방식으로 재진행 하였으며, 그 결과는 Fig. III-1-17에 나타내었다. 해당 그래프는 보정 전(좌) 후(우)의 OHR 측정 값을 나타낸 것으로, 이때 주입된 공기는 광주광역시 일반적인 대기 오염도를 나타낼 수 있는 OHR (24-37/s) 범위에서 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>을 주입하며, NO 농도를 변화시키는 방식으로 진행하였다. 당초 CRM 기법

기반의 OHR 측정법을 고안한 독일 막스플랑크 연구소의 연구진 (Shinha et al., 2008)의 경우 5 ppb 이상의 NO 조건에서는 해당 CRM 방법을 사용 불가능하다고 제한한 바 있다. 이후 선진 그룹에서의 확대 적용을 목적으로 다양한 NO 농도 보정방법이 개발되었는데, (1) 시간에 따른 OH 관측을 통한 보정(Hansen et al., 2015), (2) 원점 통과 2차 회귀 기법을 통한 보정 (Michoud et al., 2015), (3) 1차 선형 보정 (Preplan et al., 2017) 그리고 (4) 추가 NO 주입을 통한 H제거 후 2차 회귀 기법을 활용한 보정(Wang et al., 2021) 등을 적용하는 방식이 존재한다. 해당 방법들은 모두 70-80 ppb의 NO 조건에서 농도 보정을 진행하고 있으며, 이러한 제약 조건으로 인해 보고된 야외 대기 측정 환경은 국내에서 관측되는 NO 농도 보다는 낮은 환경(아마존-Pfannerstill et al., 2018; Praplan et al., 2021, 해상-Pfannerstill et al., 2019, 헬싱키 도심(NO<80 ppb)-Praplan et al., 2017)에서만 적용·활용되고 있는 실정이다.

- 반면, 본 연구팀은 감압 조건 내에서 최적의 운영 조건을 찾고, 이를 바탕으로 하여 NO 농도 보정 실험을 진행, 그 결과 가용 NO 농도 범위를 110~120 ppb 범위까지 확대하였고, 120이상 200 ppb 이하에서는 추가적인 모델링을 통한 NO 간섭 보정이 필요함을 확인하였다 (Fig.III-1.17). 이러한 가용 농도 범위는 앞서 언급한 반응기 내 flow dynamics와 NO 간섭도를 최적화 함으로써 회귀 보정을 통해 진행하였으며, 한반도 도시의 경우에서 관측되는 일반적인 NO 농도를 고려할 때, 특별한 추가적인 모델 기반의 보정 없이 OHR을 정량할 수 있는 범위를 120 ppb까지 확대, CRM 방법의 범용적 적용을 통한 야외 대기 현장 적용을 현실성 있게 실현하였다. NO 농도가 120 ppb를 넘어서는 fresh plume의 경우는 추가적인 농도 보정이 필요하나, 본 사업 목표가 OHR 정량화를 통한 P<sub>HOx</sub> 값 추정 지시자 개발임을 고려 할 때, steady-state인 상태의 air mass를 타겟으로 하기 때문에, NO 농도가 120 ppb 이상인 fresh plume에서의 CRM 기법에 기반한 OHR 정량화 연구는 본 연구 사업 추진 목적에는 거리가 있어, 이를 위해서는 후속 연구 사업을 통한 필요가 있다.

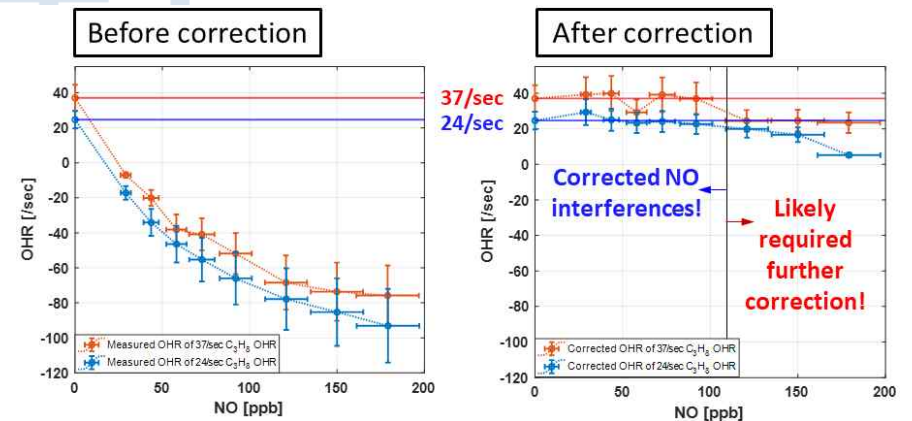


Fig. III-1-17. 감압 운영 하에서의 NO 농도에 따른 간섭 보정 전(좌), 후(우)의 OHR 측정 값

- 감압 환경에서의 CRM 반응기 운영을 통한 야외 대기 현장 적용 과업 수행을 위해 앞서 언급한 바와 같이 광주과학기술원 삼성환경동에 위치한 ATMOS Lab.에서 집중 관측을 수행



(10월 29일부터 16일간)하였으며(Fig. III-1-18), 해당 측정 지점을 선택한 이유는 OHR 측정 모듈의 첫 현장 적용임을 감안하여 안전하면서도 정상적이고 안정적인 운영을 위한 수월성을 도모하기 위함 뿐만 아니라, 해당 관측 지점의 지정학적 이점 때문이다.

- 광주과학기술원은 행정적으로는 광주광역시 북구에 속하나, 지리적으로는 광주광역시 북단에 위치하여 전라남도 장성의 남면과 인접해 있는 특성으로 캠퍼스 북서면의 진곡산단로-삼소로의 6차로를 기준으로 북서쪽은 농업 및 삼림 지역, 남동쪽은 도심 및 산업지역으로 구분되어 접하고 있다. 때문에, 바람 주풍의 방향에 따라 농경 및 삼림 대비 도심 및 산업 기원의 오염물에 의한 차이를 보기에 적합한 특징을 가지고 있을 뿐만 아니라, 캠퍼스 내에 기상청에서 운영하는 AWS 측정 지점이 위치(ATMOS Lab.으로부터 서쪽으로 250 m 떨어진 지점)하여 기상 관측 자료가 실시간으로 수집되고 있으며, 동쪽으로 1.8 km 떨어진 광주첨단 과학국가산업단지에는 건국동 AirKorea 측정 지점이 위치해 있어 제반의 대기질 자료 또한 확보할 수 있다는 장점이 있다.

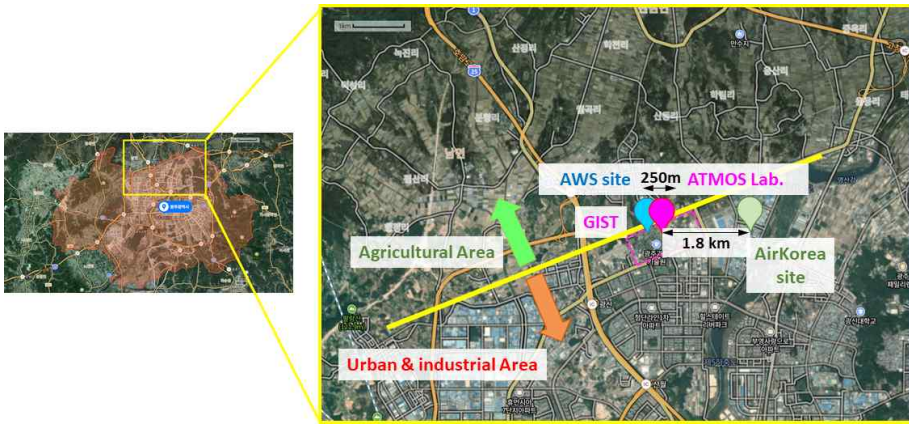


Fig. III-1-18. 광주과학기술원 ATMOS Lab. 위치 및 주변 환경 (copyright @Naver map)

- 관측 기간 동안 측정된 바람을 분석해 본 결과(Fig. III-1-19), 해당 측정 지점은 측정 기간 동안 북풍이 주풍으로 불어오는 지역으로 농업 및 삼림에 의한 영향과 함께 캠퍼스 북단의 6차로의 영향을 볼 수 있는 지역으로 판단되었다. 주간 및 야간에 따라 바람 주풍의 차이가 미약하나 존재하는 것으로 관측되었으나 대체로 북에서 북서 계열의 바람이 불어왔으며, 야간의 경우 바람의 풍속이 1.5 m/s 이하로 약하게 불어오는 반면, 주간의 경우는 바람의 속도가 6 m/s까지 다양하게 불어오는 것으로 나타났다.

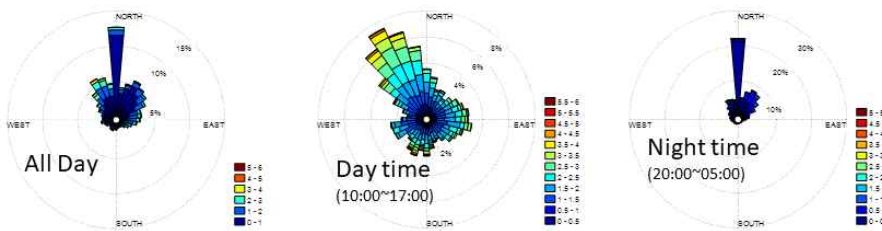


Fig. III-1-19. 집중 관측 기간의 바람 장비 분석 결과

- Fig. III-1-20은 집중 관측 기간 동안에 활용된 장비들의 ATMOS Lab. 내 실사로 국가 측정망에 활용되는 AQMS와 동일한 O<sub>3</sub> 및 NO<sub>x</sub> 장비와 함께 상세 질소 산화물을 측정하기 위한 CAESAR와 CIMS 그리고 PTR-ToF-MS와 OHR 모듈이 활용되었다. 화합물들의 측정 최적화를 위한 화학종 특화 inlet 시스템을 설계 적용함으로써 오염물질이 흡기 시 배관을 타고 이동하며 발생할 수 있는 손실을 최소화하였다.

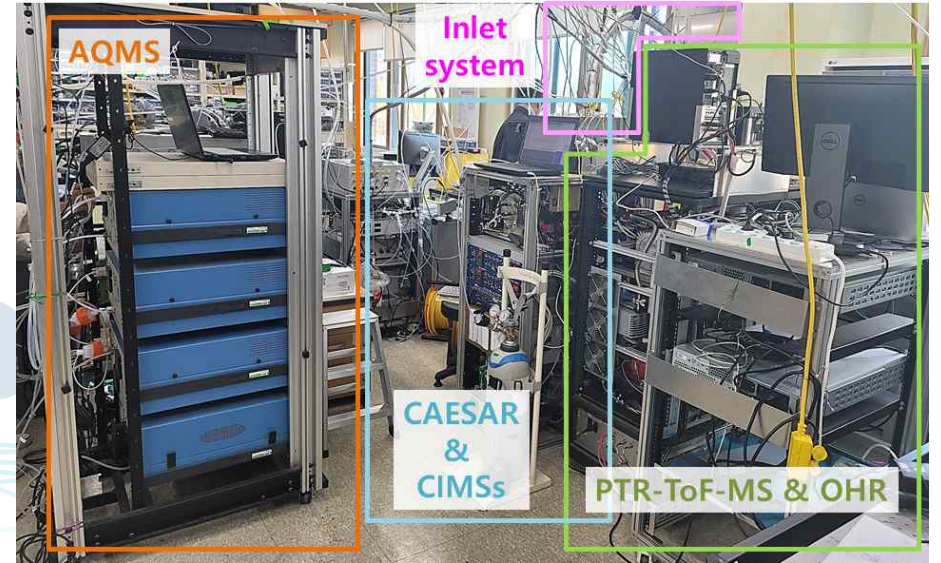
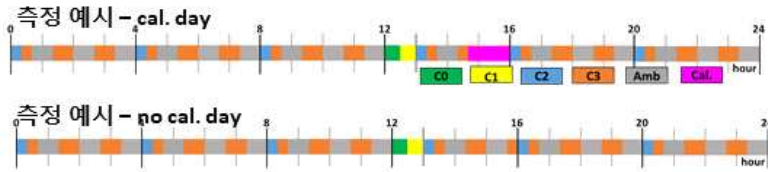


Fig. III-1-20. 실시간 측정 기반 오존 생성 화학 원인 추적 집중 관측 실사

- 한편, 매년 시행되는 광주과학기술원 캠퍼스 전기 점검으로 인한 전력 차단에 대비하여 모든 장비에 UPS 시스템을 연결하였을 뿐만 아니라, 건물 주차장에 마련된 자가 발전 시스템을 활용함으로써 전력 차단 기간에도 연속적인 자료를 확보할 수 있도록 운영안을 마련, 집중관측을 진행하였다.
- Fig. III-1-21은 OHR 측정을 위해 적용한 duty cycle로 야외 대기의 OHR 측정을 위해서는 C0, C1, C2, C3 뿐만 아니라, PTR-ToF-MS의 농도 보정을 위한 calibration 단계가 필요하며, 추가적으로 야외 대기에 존재하는 VOCs의 종류를 파악하기 위해서는 PTR-ToF-MS의 직접적인 대기 측정 단계(amb. mode)도 필요하다. 이에 본 과제에서는 C0, C1을 30분씩, C2와 C3를 20분씩 그리고 야외 대기의 VOCs를 측정하는 단계를 40분으로 설정하였고, C0와 C1은 하루에 한번, 농도 보정의 calibration (Cal.) 단계는 (통상적으로 1.5시간 소요) 5일에 한번 진행되는 방법으로 운영하였다.
- 한편, Fig. III-1-22은 농도 보정을 위한 Cal. 단계의 시계열 자료(좌)와 함께 추출된 보정 계수를 물질별로 나타낸 그래프(우)를 보여주고 있다. 해당 cycle의 각 단계에서는 표준 시료가 PTR-ToF-MS 전단의 모든 air way volume을 충전 하는데 걸리는 시간을 고려하여 각 농도 별 주입 지속 시간을 5분 이상으로 유지하도록 하며, 농도가 안정화된 마지막 2분을 평균 내어 보정 계수를 산출하였다.





Status	Duration	Remarks
OHR mode	C0	30 min
	C1	30 min
	C2	20 min
	C3	20 min
Amb. mode	40 min	
VOCs Cal. mode	90 min	every 5 <sup>th</sup> day (randomly) including pyrrole

Fig. III-1-21. OHR 현장 적용 모듈 측정 duty cycle

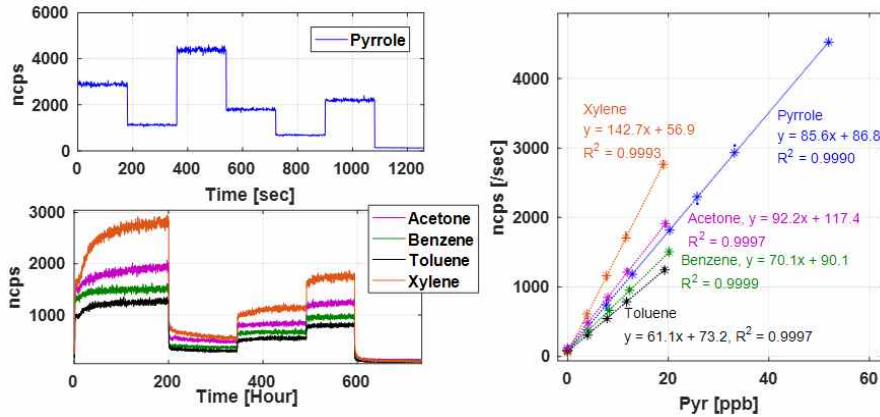


Fig. III-1-22. 표준 시료를 활용한 PTR-ToF-MS 농도 보정 예시

- Fig. III-1-23은 본 과제에서 개발한 OHR 측정 모듈을 야외 대기에 적용하여 OH 반응성을 정량화 한 결과로, 파란색 점은 NO 간섭을 보정하기 전이고, 빨간색 점은 NO 간섭을 보정한 결과이다. 그림 상단에 관측한 모든 OHR 값을 보였으며 하단에는 OHR 이 100/s이하 구간만 확대하여 나타내었다. 그림에서 보이는 바와 같이 NO 간섭 보정 전의 자료는 음의 OHR을 가지는 구간이 수시로 관측되며, 이를 NO 간섭 보정한 결과로 미루어 보면, 오염도가 높아 큰 OHR의 값을 가지는 구간에서 음의 값이 두드러지는 것으로 나타나 NO에 의한 간섭으로 보정이 필수적임을 알 수 있다.
- 뿐만 아니라, 11월 5일 이후부터는 주기적으로 높은 OHR이 (500/s 이상) 관측되었는데, 그 정도는 지금까지 일반 대기 관측으로 학계에 보고된 오염도가 최대 100-200/s 이하임을 감안 할 때, 인근에 위치한 오염원에 의한 영향임을 미루어 짐작할 수 있다. 실제로, 앞서 언급한 바와 같이 연례적으로 시행되는 광주과학기술원 캠퍼스의 전기 점검으로 인해 11월 5일 이후부터 캠퍼스의 각 건물마다 배치된 자가 발전기가 구동되었으며, 발전 시 배출되는

오염물들에 의해 OHR이 급격히 증가한 것으로 추정된다. 특히 11월 9일의 경우 ATMOS Lab. 남쪽에 위치한 건물인 환경공학동에 배치된 발전기가 요동(Surge)치면서 발생한 과전류로 화재가 발생하였고, 이로 인해 캠퍼스 전체에 걸친 발전기 교체작업과 함께 연료 주입이 이루어져 측정값에 큰 영향을 미치게 되었다.

- 발전기의 영향으로 인한 스파이크들을 제외한 광주과학기술원에서 측정된 OHR은 20-30/s 정도의 교외의 오염도를 가지는 것으로 나타났으며, 특히 출퇴근 시간에는 OHR이 50-100/s로 나타나는 것으로 보아 도심의 특징을 함께 가지는 것으로도 나타났다.

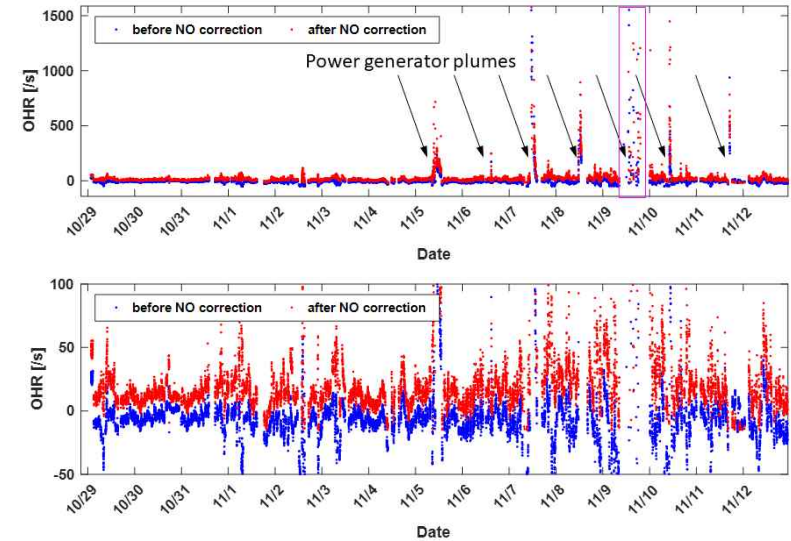


Fig. III-1-23. OHR 측정 모듈 야외 적용 결과.

상단= 관측된 OHR의 전체 범위의 시계열, 하단= 100/s 이하의 OHR 확대 시계열

- Fig. III-1-24는 측정된 주요 화합물의 일변화 분석 결과로, 발전기 영향을 제외하고 분석을 진행한 것이다. 해당 주요 화합물들은 PM-2.5를 제외한 모두가 ATMOS Lab.에서 측정된 결과로, 해당 측정 지점은 빨간색 화살표로 표시된 출퇴근 시간의 영향과 함께, 초록색 화살표로 표현된 점심 시간의 차량 활동에 의한 영향 그리고 오후 4시경 VOCs를 중심으로 관측된 보라색 화살표의 미지 오염원에 의한 영향을 받는 것으로 분석되었다. 본 연구 과제 제한에 명시되지 않아 진행되지 않았지만, 각 오염원의 기원을 밝히는 연구와 함께 이로 인한 대기질 저하 영향도를 밝히는 후속 연구는 나름의 의미가 있을 것으로 보인다.
- 일변화 결과에서 나타난 바와 같이 OHR은 (1) 출퇴근 시간의 NOx 주도 오염에 의한 영향을 잘 감지해 내고 있을 뿐만 아니라, (2) VOCs와 PM-2.5의 증가로 나타난 오후 및 점심 시간의 오염 현상까지도 잘 포착해 내고 있으며, (3) 미약하게 benzene의 증가로 나타난 밤 시간대의 (새벽 4시 전후) 오염 현상까지도 잘 감지해 내고 있어 일반 대기의 오염도 추적 및 인근 오염원 추적 기준인자로 활용될 수 있는 가능성을 보여주고 있다. 한 가지 유의해야 할 점은 OHR 측정 시 활용되었던 기준 물질인 pyrrole 검출이 한 대의 PTR-ToF-MS를 통해

이루어져 야의 대기의 VOCs의 농도와 OHR 간에 20분 혹은 40분의 시간 차이가 있다는 사실이다. 즉, 야의 대기의 VOCs를 측정하는 동안에는 OHR 정량화가 불가능 했으며, OHR 측정 시에는 동시적인 VOCs 측정이 불가능 했다는 점이다. 보다 면밀한 오염원 추적 및 그 영향도 파악을 위해서는 두 과업이 독립적으로 분리된 장비들에 의해 이루어 질 필요가 있으며, pyrrole의 감도가 1 ppb당 85.6 counts이고, 그 정밀도가 수 ppb임을 감안(Fig. III-1-22) 할 때, 감도 높은 OHR 측정을 위해서는 pyrrole 전용 검출기 개발이 필수적이다.

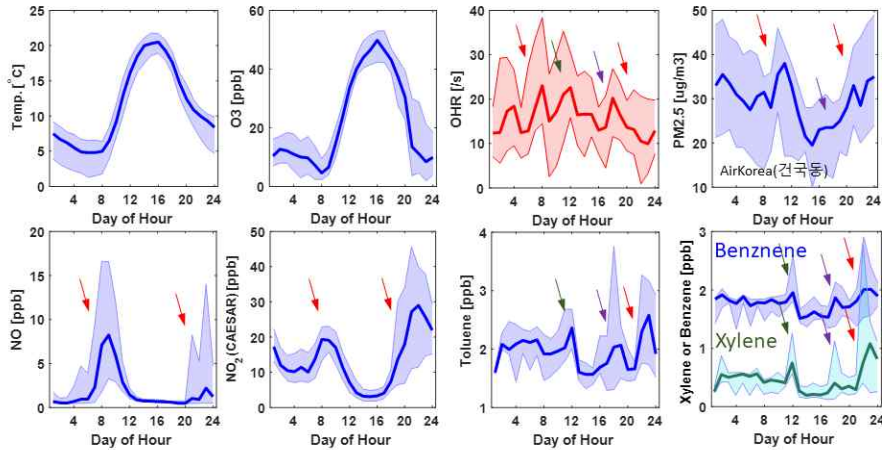


Fig. III-1-24. OHR 및 주요 화합물들의 일변화 분석 결과

- 본 과제 의 주요 과업중의 하나는 OHR을 통해  $P_{HOX}$  가능 여부를 확인하는 것으로 이를 위해서는 상기 기술한 OHR을 활용한 오염도 추적 가능성 파악과는 다르게 어느 정도 대기 산화 과정이 진행된 안정된 상태의 공기를 분석해야 한다. 즉, NOx와 같은 고반응성 물질들이 대기 중에서 어느 정도 체류하며 steady state를 이루어 2차 오염물 생성을 활발히 진행할 수 있는 시간적, 화학적으로 변환과정(evolution)이 충분히 진행된 공기에 대한 측정·분석이 필요하다. 이러한 과업 목적을 충족시키기 위해서는 지표 근처의 관측 보다는 어느 정도 높이가 있는 상공에서의 관측이 적합하며, 이는 지표에서 배출된 공기가 수직적으로 이동되어 도달되는데 걸리는 시간이 소요되고, 그 과정에서 배출된 주요 오염물들은 그 대다수가 화학적인 steady-state에 도달하기 때문이다.
- 본 연구팀은 과업 목적을 최대한으로 달성하기 위해 지표 부근, 특히나 인근 오염원의 영향을 받는 관측 지점에서는 거의 존재하기 어렵지만, 어느 정도 steady state에 도달한 공기를 추출하기 위해 fresh plume의 영향을 받은 경우를 제외하기 위한 체계적인 필터링 기법을 개발·활용하였다. 이때 활용된 화학종 지표는 NO와 NO<sub>2</sub>, 그리고 O<sub>3</sub>으로 이들의 분 단위 평균 자료를 기반으로 시간에 따른 NO, NO<sub>2</sub>의 농도 변화가 각각 100, 500 ppt 이하, 그리고 NO대 NO<sub>2</sub>의 비율이 1:4로 NO<sub>2</sub>가 지배적이며, O<sub>3</sub> 감소가 일어나지 않는 상황으로 제한하였다. 재원의 부족으로 진행되지 못했지만, CO와 CO<sub>2</sub>의 비율을 활용하는 것도 각 plume의 대기 화학적 프로세스의 진행 성숙도를 파악하는 데 도움이 될 수 있다.

- Fig. III-1-25은 OHR과 O<sub>3</sub>과의 상관성 분석 결과로 OHR이  $P_{HOX}$ 의 지시자료 활용 할 수 있다면, 이들의 단순 상관성 분석(좌)에서는 OHR과 O<sub>3</sub>이 양의 상관관계를 나타내야 한다. 이는  $P_{HOX}$  값이 커질수록 라디칼의 양이 많아져 OPS regime에 무관하게 O<sub>3</sub>이 잘 생성되기 때문이다. Fig. III-1-25의 왼편 그래프는 이러한 관계를 나타내는 것으로 OHR이  $P_{HOX}$ 의 기대 거동 패턴과 유사함을 알 수 있다.
- 한편, NO와 O<sub>3</sub>의 상관관계에서  $P_{HOX}$ 는 낮은 NO 조건에서는 분별이 작으나, 높은 NO에서 그 차이가 뚜렷해지며,  $P_{HOX}$ 가 높을수록 높은 O<sub>3</sub>의 농도를 나타내어야 한다는 사실을 이미 Fig. I-1-5의 모식에서 설명한 바가 있다. 만약, OHR 값이  $P_{HOX}$ 와 같은 거동을 보인다면, 이는  $P_{HOX}$ 와의 지시자료 활용될 수 있음을 의미하며, 그 결과는 Fig. III-1-25의 우편에 나타내었다. 안타깝게도 연구 재원의 부족으로 한 PTR-ToF-MS로 OHR과 대기 중의 VOCs 번갈아가며 측정했기 때문에, OHR 값이 없는, 즉, 대기 중의 VOCs를 측정하는 동안은 OHR이 없는 데이터가 존재, 이를 해당 그림에서는 회색 마커로 표시하였다. 간헐적으로 관측되기는 하지만 OHR 값은 NO, O<sub>3</sub>과 좋은 상관성을 보여주고 있으며, 이 때 OHR은  $P_{HOX}$ 와 유사하게 거동하는 양상을 보였다. 이는 집중 관측이 지표 영향을 많이 받아 steady state에 도달한 공기체가 최소화할 뿐만 아니라, 상대적으로 지역적 화학에 의한 O<sub>3</sub> 생성이 덜 활발한 늦가을에 이루어졌음에도 상당히 고무적인 결과로 오존 생성 절대 양 자체는 적더라도 해당 화학기작은 지속적으로 이루어짐을 간접적으로 나타내는 결과라고 할 수 있다.

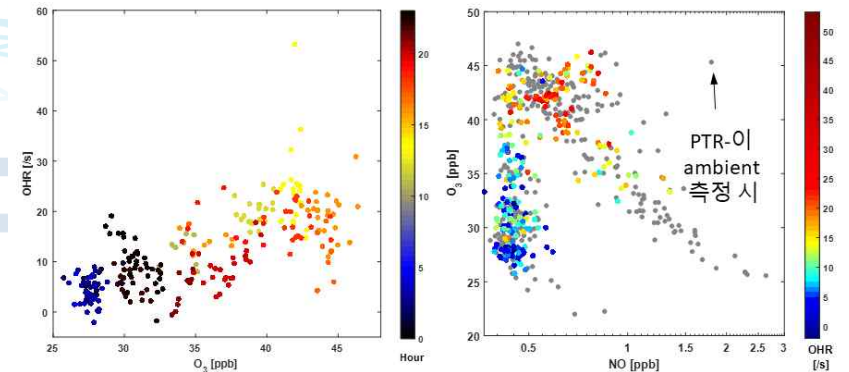


Fig. III-1-25. OHR과 O<sub>3</sub> 생성과의 상관성 분석 결과

- 추가적으로 본 분석 결과를 바탕으로 pyrrole 전용 검출기가 필요함과 동시에 고감도 NO 측정 장비가 필요함 또한 알 수 있었다. Fig. III-1-25의 우측 그래프에서 0.5 ppb 이하의 NO 값은 크게 분별되어 나타나지 않는데, 이는  $P_{HOX}$ 의 분별이 O<sub>3</sub> 생성에 있어 낮기 때문일 수도 있으나, 현재 본 사업에서 뿐만 아니라 국가 측정망에서 활용하고 있는 NO 검출 장비가 미국 Thermo사의 화학발광법에 기반한 장비로 검출 한계 및 정밀도에 한계가 있기 때문이다. 전 세계 학계에서도 초미의 관심을 두고 있는, 낮은 NOx 환경에서 O<sub>3</sub>을 생성함에  $P_{HOX}$  대비 NOx의 중요성을 분별하여 파악하기 위해서는 1 ppb 이하의 NO 조건에서도 높은 정확도와 정밀도를 보이는 NOx 측정 장비가 필요하다. 이는 광주광역시도 도심으로 분류되어 있지만, 대기 화학적으로는 교외 지역에 해당하는 것으로 국내에 이러한 환경의 중소 도시들의 분포와 함께 지속적인 NOx 저감 정책을 고려할 때 고정밀 trace level NO 관측 장비의 필요성이 점차 증가할 것으로 사료된다.



- 한편, 상세 질소 화합물을 관측함으로써 PO<sub>3</sub>를 지시할 수 있는 지시자로 ANs (21쪽 각주참조)를 활용할 수 있는지 여부를 파악하기 위한 과업도 함께 진행하였다. Fig. III-1-26은 상기 기술한 집중 관측 기간(10월 29일부터 11월 13일) 동안 수집한 상세 질소 산화물의 시계열 결과로, NOx 대비 NOz의 농도 분포 범위로 미루어 해당 지역은 NOy 측면에서도 fresh emission이 지배적인 지역으로 나타났다. NO 및 NO<sub>2</sub>는 3.8±7.1, 14.2±11.5 (평균±표준편차) ppb로 나타났고, NOz 화학종들은 수십 pptv에서 5 ppb 이하로 관측되었기 때문이다.

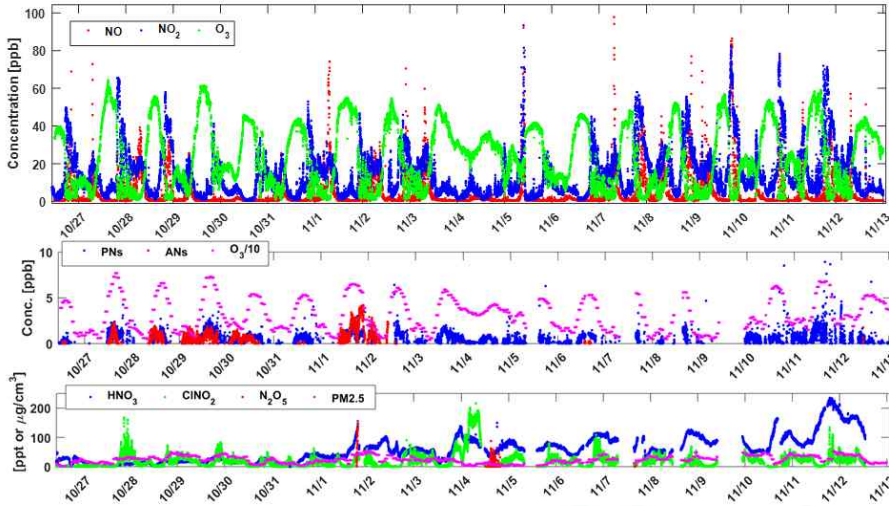


Fig. III-1-26. 집중 관측 기간 동안의 상세 질소 화합물 관측 결과

- PNs (21쪽 각주참조)는 주간에 농도가 높아지는 현상과 함께 관측 기간 전 기간에 걸쳐 수 ppbv 수준을 나타내는 것으로 관측되었으나, ANs의 경우는 관측 초반인 11월 2일까지만 관측되고, 이후에는 발전기 영향으로 보이는 간헐적인 농도 증가 현상만 나타나는 것으로 관측되었다. 반면 HNO<sub>3</sub>는 관측 후반기로 갈수록 농도가 점차 높아지는 것으로 나타났다. 이와 같은 ANs와 HNO<sub>3</sub>의 반대 현상은 NOx의 소멸 경로가 변화함을 의미하며, 이러한 현상이 나타나게 된 원인을 파악하는 것 또한 의미 있는 연구가 될 것으로 판단된다. 외국 선진 연구 사례의 경우 NOx의 ANs로의 소멸이 HNO<sub>3</sub>와 같이 영구적인 NOx 소멸 경로로 연결될지 혹은 PN처럼 임시 저장소로 활용될지에 대한 학문적 연구가 지속적으로 이루어지고 있으며, 한 가지 주목할 점은 PM-2.5의 농도가 관측 후반기로 갈수록 높아진다는 점으로 초미세먼지의 질산염 생성에 영향을 미치는 인자가 ANs를 통한 유기화학적 반응 경로인지, HNO<sub>3</sub>를 통한 무기화학적 반응 경로인지를 밝히는 후후의 연구도 필요하다.
- 추가적으로 흥미로운 점은 수십~수백 pptv의 ClNO<sub>2</sub> 관측 되었다는 사실로 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 발전기 영향의 공기에서만 관측되었다는 사실과 대비된다는 것이다. (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 관측 기간 동안 이벤트 성으로 2차래 관측 되었으며, 모두 발전기 기원으로 분류되었다.) 일반적으로 ClNO<sub>2</sub>는 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 소멸과정에서 Cl 라디칼과의 결합 반응으로 생성된다고 알려진 물질로, 본 측정 지점이 오염원들이 많은 지표 부근으로 NO<sub>3</sub>의 수명이 짧아 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 미처 생성하지 못한 채 NO<sub>3</sub>가 소멸되었다고 추정되나, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 부재에도 유의한 ClNO<sub>2</sub> 관측되었다는 사실은 (1) 외부로부터의 유입 가능성이나, (2) 과량의 Cl 라디칼 존재 가능성을 지시하고 있어 이들에 의한 해당 지점의

대기질 영향도를 이러한 관점에서 평가하는 것이 향후의 중요한 과업이 될 것으로 판단되며, 해당 자료는 국내의 야간 화학 과정 연구가 미진함을 감안할 때, 이들 연구의 필요성과 시급성을 직접적으로 보여주는 관측 자료이다.

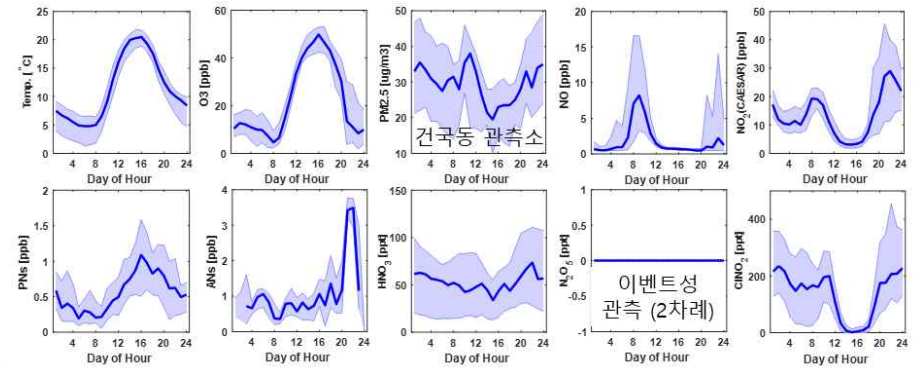


Fig. III-1-27. 질소 산화물 및 유관 오염물 일변화 분석 결과

- 질소 산화 산물 및 이들과 관련된 유관 화합물들의 일변화 그림을 Fig. III-1-27에 표출하였고, 1차 배출적 특성을 보이는 NO와 NO<sub>2</sub>는 출퇴근 시간의 영향을 크게 나타내며, 해당 측정 지점에서의 자동차 영향력을 극명히 보여주고 있다. 반면 NO<sub>2</sub>가 산화된 VOCs에 의해 생성되는 RO<sub>2</sub>와 반응하여 생성시키는 PNs의 경우 O<sub>3</sub>와 같은 양상을 보이며 오후에 높은 농도를 보이게 되는데, 이 화학 그룹에 해당하는 물질들의 열분해 가능성을 감안할 때 매우 빠른 속도의 생성이 진행되고 있음을 유추할 수 있다.
- 반면, RO와 NO<sub>2</sub>의 반응으로 생성되는 ANs의 경우는 특별한 일변화 양상이 보이지 않고, 라디칼 생성이 둔화될 것으로 예상되는 저녁 시간 20시~24시에 오히려 증가하는 양상을 보여 집중 관측 지점에서의 ANs는 지역 자체 생성보다는 외부 유입 오염에 의해 좌우되는 양상으로 해석된다. 본 사업의 과업에는 포함되지 않았으나, ANs의 소멸과정에서 초미세먼지의 면적과의 상관성을 살펴보는 일 또한 중요한 연구 대상으로 관측 후반기 PM-2.5와 HNO<sub>3</sub>가 꾸준한 증가 양상을 보였다는 점을 고려할 때, 해당 연구의 중요성이 더 부각된다.
- 반면, 광 및 열분해로 인해 소모되는 ClNO<sub>2</sub>는 예상한 바와 같이 밤 시간에 고농도를 보이며, 한 가지 특이한 점은 오전 시간(8:00~12:00)에도 지속적으로 높은 농도를 유지하고 있다는 사실이다. 일반적으로 ClNO<sub>2</sub>는 광분해로 일출과 함께 빠르게 소모되며, 오전 시간 라디칼 생성에 큰 영향을 미친다고 알려져 있음에도(Xia et al., 2020), 이러한 일변화 양상을 보이는 것은 오전 시간에 매우 활발한 ClNO<sub>2</sub> 생성 루트가 존재할 것으로 추정되며, 이를 야기하는 Cl 라디칼의 기원을 추적하는 것도 해당 지역의 광화학 반응을 이해하는데 중요한 과업이 될 것으로 사료된다.
- 한편, 본 과업을 통해 진행된 NO<sub>2</sub> 측정은 다른 화합물, 특히 NOz의 간섭이 없는 절대 NO<sub>2</sub> 측정으로 국내 국가 측정망에서 이루어지고 있는 화학발광법 기반의 NO<sub>2</sub> 측정 자료가 NOz 간섭의 영향을 얼마나 받는지를 파악하는 것도 의미 있는 분석이 될 수 있다. Fig. III-1-28과 29는 화학발광법 기반의 NO<sub>2</sub> 측정값 대비 NO<sub>2</sub> 절대 측정값(CAESAR 장비)을 비교한 그림으로 전자가 전 기간에 걸친 자료를 ATMOS Lab에서 운영하는 장비(Thermo@GIST로 표기)와

AirKorea 건국동 측정소(이하 Airkorea로 표기)에 대해 비교한 반면, 후자의 그림은 광화학 반응이 활발하여 고농도의 NOz(특히 PNs)가 관측되는 오후 시간대(11:00~17:00)만을 비교, 분석한 것이다.

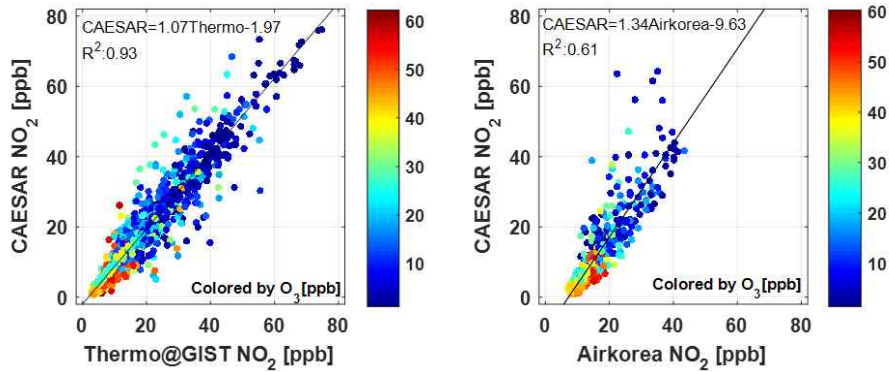


Fig. III-1-28. NO<sub>2</sub> 절대 측정 대비 화학발광법 기반 NO<sub>2</sub> 측정 값 비교

- 전 기간을 비교한 결과 NO<sub>2</sub> 측정 기율기만을 비교하였을 때는 CAESAR의 절대 측정 NO<sub>2</sub>값이 오히려 화학발광법 장비에 비해 높게 나타나는 것으로 보이나, 실제로 y 절편이 큰 차이를 보이는 것으로 나타났다. ATMOS Lab에서 직접 운영하는 화학발광법 기반 장비는 CAESAR 측정 장비에 비해 7% 과소 모의하고 있으나, 1.97 ppb의 offset을 가지고 있음이 나타났고, 실제로 NOz의 주류를 이루는 PNs, ANs, HNO<sub>3</sub> 그리고 ClNO<sub>2</sub>의 농도가 5 ppb 이하를 차지함으로써 미루어 볼 때 이러한 offset의 차이는 NOz 때문으로 판단될 수 있다. 참고로, 7% bias는 CAESAR의 NO<sub>2</sub> 측정 accuracy가 5%임을 감안 할 때, 두 장비로 인한 측정 오차 때문에 기인하는 것으로 받아들여질 수 있는 수준이다.
- 반면, 국가측정망의 화학발광법 기반 NO<sub>2</sub> 측정과의 비교에서는 일차적으로는 CAESAR가 34%나 더 크게 측정하고 있는 듯 보이나, 이러한 차이는 9.63 ppb에 달하는 큰 offset이 존재하기 때문으로 분석되었다. 34% bias와 10 ppb에 달하는 차이는 쉽게 장비 측정 오차로 설명되기 어려우며, 광주과학기술원 ATMOS Lab에서 진행된 상세 NOz 관측에 의하면, 100%의 NOz 간섭을 고려하더라도 5 ppb 이상의 NOz 간섭으로 인한 NO<sub>2</sub> 측정 오류를 설명하기 어렵다. 이 정도의 차이는 장비의 zero-drift나 zeroing 운영 프로토콜 점검이 필요함을 간접적으로 지시하는 것으로 해당 측정소 장비의 감도(예, 농도 보정 계수 산정) 점검이 필요한 것으로 이해되며, 보다 정확도 높은 NO<sub>2</sub> 측정값 산출을 위해서는 전국 측정망 측정소별로 주기적인 NOz 간섭도 파악은 물론, zeroing과 관련된 정기적인 점검이 필요해 보인다.
- 해당 분석 결과를 조금 더 면밀히 살펴보기 위해 NOz, 특히, PNs가 높게 나타나는 오후 시간(11:00~17:00)을 중심으로 분석해보면(Fig. III-1-28 참고), 세 장비 산출 측정값 모두 1.00의 매우 이상적인 상관성을 보이는 것으로 나타났다. ATMOS Lab.에서 자체 운영 중인 화학발광법 기반의 NO<sub>2</sub> 측정 장비는 전 기간에 걸친 비교와 유사하게 약 2 ppb에 달하는 NOz 간섭 효과를 보이고 있다. 전 기간에 걸친 비교와 다르게 두 측정 값 간의 선형성이 약간 떨어지는 것으로 보아 (R<sup>2</sup> 값이 0.93에서 0.75로 낮아짐) 해당 시간에 두드러진 NOz 간섭이

나타나는 것으로 해석될 수 있다. 실제로 Fig. III-1-29의 왼쪽 그래프에 나타난 일변화 그림에서도 해당 오후 시간대에 주로 측정값의 차이가 나타나는 것으로 관측되었다.

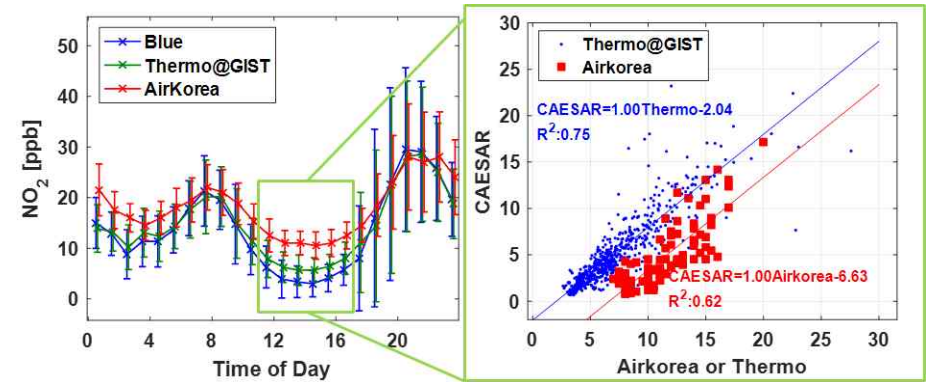


Fig. III-1-29. 오후 (11:00~17:00) 시간의 NO<sub>2</sub> 측정 값 비교

- 반면, AirKorea 측정소에서 수집된 자료는 좋은 상관 기율기를 가짐에도 불구하고, 6.63 ppb의 offset이 나타나 (1) ATMOS Lab의 화학발광법 장비에 비해 큰 NOz 간섭도를 갖거나, (2) zero drift나 zeroing 방법을 점검할 필요가 있는 것으로 나타났다. 전자의 경우, 실제 관측된 주요 NOz의 값에 비해 간섭도가 큰 것으로 나타나 후자의 가능성이 더 높은 것으로 추정되며, 선형성을 나타내는 R<sup>2</sup>의 값이 시간에 무관하게 일정한 것으로 보아, 시간에 무관하게 CAESAR의 NO<sub>2</sub> 측정 값과 일정한 오차를 가지는 것이 아닌가 하는 예측을 할 수 있다. 이러한 추정은 Fig. III-1-29의 왼쪽 일변화 그림에서 나타난 바와 같이 출퇴근 시간을 제외한 전 구간에서 차이를 보이는 것으로 나타나 어느 정도 근거가 있는 것으로 사료된다. 이러한 일정한 값의 offset을 발생하는 원인으로는 (1) zeroing의 문제 외에도 (2) 특정 NOz의 화학종에 의한 bias 때문일 수도 있다. 만약 후자의 경우라면, 이는 질소 산화물 상세 화학종들의 일변화 분포(Fig. III-1-29)를 고려할 때 PNs나 ClNO<sub>2</sub>와 같이 상대적으로 NO<sub>2</sub>와 약간 결합을 가지고 있는 물질들에 의한 간섭도가 두드러지게 나타나는 것으로 해당 관측소에서의 NO<sub>2</sub> 환원 장치가 PNs나 ClNO<sub>2</sub>와 같은 약한 결합의 질소산화산물들에 의한 간섭도가 선택적으로 높지 않은지를 점검할 필요가 있다.
- 본 사업에서 상세 NOy를 관측한 가장 중요한 목적은 ANs를 관측함으로써 O<sub>3</sub> 생성의 속도를 추정할 수 있음을 확인하는 것으로 이를 위해서는 인근의 오염원들에 의해 직접적인 영향을 받은 공기가 아닌, 배출 후 어느 정도 대기 내에서의 과정을 거쳐 steady state에 도달한 공기를 분석하는 일이 필요하다. 이를 위해 본 분석에서는 낮 시간대(11:00~17:00)를 중심으로 캠퍼스에 설치, 구동된 발전기의 영향이 없는 경우에 대하여 진행하였다.
- Fig. III-1-30에서는 해당 분석에 활용한 자료(상단)와 함께 그 결과(하단)를 나타냈는데 ANs의 관측 자료 자체가 초미세먼지 농도가 높아지는 후반기를 제외하여 나타났으며, 그 농도 범위가 수 ppb 수준이었다. 이때 관측된 오존 농도는 70 ppb이하로, 여름철에 비해서는 낮은 편이나, 오존 생성 반응이 존재하는 시점이었다. 상관성 분석 결과 ANs와 O<sub>3</sub>의 상관성이 기율기가 0.071로 나타났으며, Farmer et al.(2011)이 제안한 방법을 근간으로 분석하였을 때, RO라디칼과 NO<sub>2</sub>가 반응하여 ANs가 생성되는 branching ratio가 약 14%인 것으로 나타났



다. 해당 값이 적절한지를 분석하기 위해서는 다양한 종류의 VOCs가 측정되어야 하지만, 과업에 포함되어 있는 내용도 아닐 뿐만 아니라, 과제의 규모 및 기간상 해당 과업의 진행이 불가하였다. 뿐만 아니라 필요 재원의 국내 조달 가능성 또한 희박하여, 기존 선행 연구와의 비교 연구만 진행하였다.

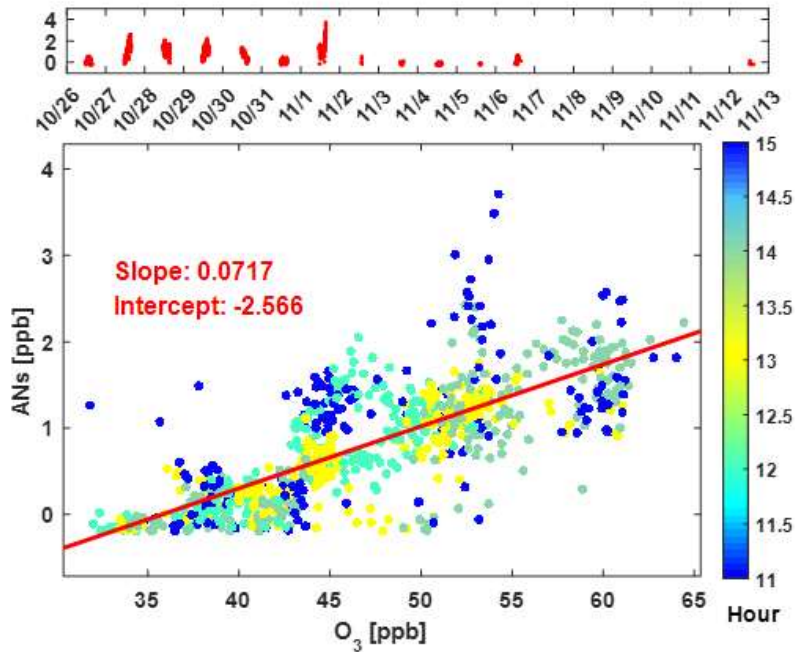


Fig. III-1-30. ANs와 O<sub>3</sub>과의 상관성 분석 결과;  
상단: 사용된 ANs (ppb) 자료, 하단: 시간별 ANs와 O<sub>3</sub>의 농도 상관성

- Fig. III-1-31은 문헌에 보고된 ANs 생성 branching ratio로 alkan 계열(좌) 및 방향족(우) VOCs에 의한 ANs 생성 가능성을 볼 때, 집중 관측 지점은 C4 이상의 alkan류나 방향족 화합물이 지배적인 지역으로 보인다. 안타깝게도 국내에는 ANs의 세부 화학종을 직접적으로 분별해내는 기술이 존재하지 않으며, 보다 정밀한 이해를 위해서는 세부 ANs 화학종을 측정하는 기술과 함께, 다양한 VOCs를 측정하는 인프라가 확충되어야 할 것으로 판단된다.

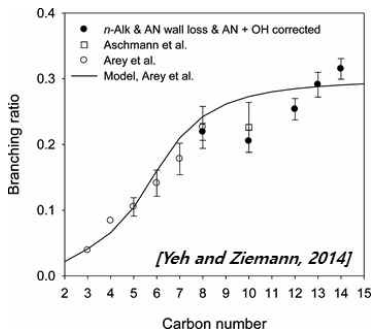


Fig. III-1-31. VOCs 종류 및 그룹별 ANs 생성 branching ratio

- 이렇게 정량된 ANs 생성 branching ratio와 측정된 OHR을 기반으로 오존 생성 속도(P<sub>O<sub>3</sub></sub>, 2장에 방법 소개)를 산출한 결과를 Fig. III-1-32에 나타내었다. 해당 그림의 원편에 나타난 바와 같이 추정된 오존 생성 속도를 기반으로 한 오존 농도는 그 평균값과, 범위가 관측치와 매우 유사하나, 비정규 분포 자료를 모집단으로 하는 유사성 판단의 통계 기법(Wilcoxon Rank Sum test)을 활용하였을 때, 해당 결과는 통계적으로 유의한 수준에서 같은 분포로 볼 수 없었다(P=0.0018, h=1, z-value:-3.123, ranksum:573438). 실제로 이들 두 집단의 비교는 히스토그램(Fig. III-1-32 우)에서도 확연한 차이를 보이는 것으로 나타났는데, 이는 해당 측정 지점에서의 O<sub>3</sub> 농도가 지역적인 화학작용에 의해서만 좌우되지 않기 때문으로 해석된다.

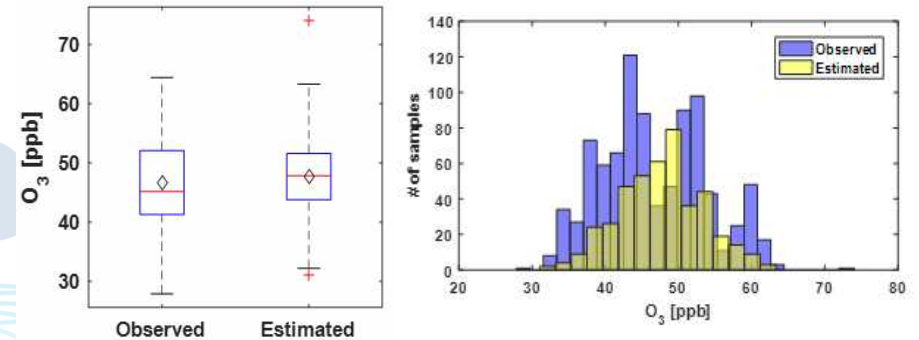


Fig. III-1-32. O<sub>3</sub> 농도 관측값 대비 OHR과 ANs 생성 branching ratio 기반 추정 농도

- Fig. III-1-32의 우편 그래프에서 나타난 바와 같이 관측된 O<sub>3</sub> 농도 분포는 이중 정규분포(bi-modal distribution)로 나타난다. 이는 일정 농도의 O<sub>3</sub>이 지역적으로 배출된 NO와 적정반응으로 발생하여 예측한 농도보다 낮게 나타나거나, 외부로부터 유입된 (특히, 수직적으로 유입된) 저농도 O<sub>3</sub>에 의한 희석으로 작용할 수 있다. 전자의 경우 분석된 NOx의 농도가 NOz에 비해 매우 커 지역적으로 화학적인 과정이 주류를 이루기 보다는 fresh plume 배출에 의한 O<sub>3</sub> 소멸이 우세할 것으로 예측되며, 후자의 경우는 OHR과 ANs의 branching ratio로 계산된 PO<sub>3</sub>에 의한 O<sub>3</sub> 보다 더 높은 농도를 보이는 경우이다. 전자의 경우는 집중 관측 시기를 화학적인 변환 과정이 우세한 봄철이나 여름철(5-6월)에 진행함으로써 가능성을 확인해 볼 필요가 있고, 후자의 경우는 수직 유입되는 O<sub>3</sub>의 양을 정량화 하는 방법으로 연구를 진행해야 한다. 뿐만 아니라, 무엇보다도 더 우선적으로 고려되어야 할 사항은 해당 공기계가 같이 steady state를 이루는 경우가 주류를 이루는 상공 관측을 통해 모집단의 수를 늘리는 방안을 강구해야 한다.

- 많은 제약에도 불구하고 본 사업에서 수집된 자료의 큰 의의 중 하나는, 수직 유입 O<sub>3</sub>에 의한 농도 증가의 가능성을 Fig. III-1-33과 같이 확인하였다는 점이다. Fig. III-1-33의 경우는 Fig. III-1-30의 그림을 HNO<sub>3</sub>(좌)와 날짜(우)에 대해 나타난 것으로 HNO<sub>3</sub>는 NOx가 산화되어 생성되는 오염물로 HNO<sub>3</sub>가 많을수록 해당 공기계가 더 많은 대기 변환 과정을 겪었다고 이해할 수 있다. 해당 결과에 붉은 타원으로 강조한 자료와 같이 집중 관측 기간 동안 ANs와 O<sub>3</sub>의 상관성이 다소 다른 양상을 보이는 공기계가 특정일에 관측되었으며, 해당 자료의

Compound	Branching ratio		Comment
	Calculated	Observed	
toluene	6.3%	6.3%	a
<i>o</i> -xylene	8.3%	~10%	b
<i>m</i> -xylene	3.0%	~4%	b
<i>p</i> -xylene	8.3%	~7-8%	b
1,2,4,5-tetramethylbenzene	6.2%	(3.7±0.8)%	c
hexamethylbenzene	10.8%	(13.7±4.4)%	d
<i>p</i> -cymene (total)	22.4%	(20±4)%	e
<i>p</i> -cymene (at >CH-)	16.2%	(14.8±3.2)%	e

경우는 같은 O<sub>3</sub> 농도에도 불구하고 더 높은 ANs를 보여, 다른 자료들에 비해 외부에서 유입되었을 가능성이 높은 자료로 나타났다.

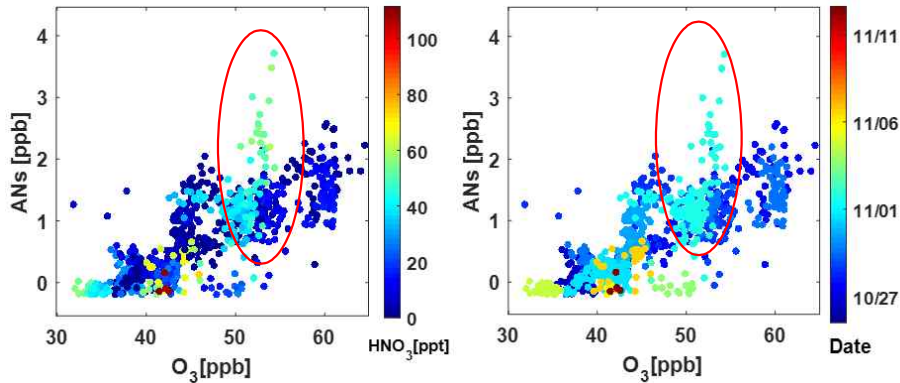


Fig. III-1-33. HNO<sub>3</sub> 농도 및 날짜에 따른 O<sub>3</sub>과 ANs의 상관성 분석 결과

- 이러한 외부 유입 공기계의 영향은 다른 화학종의 사례보다 극명히 나타난다. Fig. III-1-34의 경우는 O<sub>3</sub>과 CINO<sub>2</sub>의 농도 변화 양상을 시계열로 나타낸 것으로 일반적으로 야간 시간에는 O<sub>3</sub> 생성 기작이 존재하지 않고, 낮은 혼합고와 함께 지속적으로 배출되는 NOx로 인해 O<sub>3</sub>의 농도가 낮아지게 된다. 해당 관측 지점은 이러한 일반적인 O<sub>3</sub>의 일변화 양상을 보이다가 11월 4일 밤에만 O<sub>3</sub>의 농도가 충분히 낮아지지 않는 양상을 보였는데, 이러한 양상은 11월 4일 오후부터 O<sub>3</sub>의 농도가 느리게 떨어지면서 충분히 낮은 농도까지 떨어지지 않는 현상이 나타났다. 이러한 이질적인 현상은 NO 및 NO<sub>2</sub>에서 관측되었는데, 다른 저녁들과는 다르게, NOx 농도가 충분히 높지 않았고, OHR 값 역시 다른 저녁 및 밤 시간 자료들에 비해 낮은 (15/s 이하) 양상을 나타냈기 때문이다. 흥미롭게도 이러한 특징은 상대적으로 낮은 RH 값(통상의 RH보다 20% 이상 낮음)과도 동반되어 나타났으며, 더욱 이목을 끄는 자료는 CINO<sub>2</sub>이다. 해당 저녁 관측 기간 동안 최고 농도의 CINO<sub>2</sub>(최대 ~500 ppt)가 측정되었다.
- 앞서 설명한 바와 같이 CINO<sub>2</sub>는 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 소멸과정에서 생성되는 오염물질로, 지표에서는 NO<sub>3</sub>의 짧은 수명으로 인해 높은 농도가 관측되지 않는 물질이다. 그럼에도 불구하고, 다른 날보다 두드러진 농도의 CINO<sub>2</sub>가 낮은 NOx 그리고 RH (20% 감소)와 함께 높은 O<sub>3</sub>을 보이며 나타났다는 사실은 해당 공기가 수직적으로 유입되었음을 간접적으로 나타내는 것으로, 본 관측 지점이 얼마나 자주 이러한 현상을 겪고 있는지, 그리고 이로 인한 대기질 저하 현상이 얼마나 두드러지는지에 대한 지속적인 연구가 필요함을 보여주는 자료이다. 뿐만 아니라 이러한 현상이 해당 관측지점에만 국한되는 현상인지 한반도 전역에 걸쳐 나타나는 현상인지에 대한 파악도 중요하다. 이를 위해서는 각 오염물질의 수직 농도 구배 측정이 필수적이나, 이와 같은 접근이 불가능한 경우에는 가장 기초적인 접근으로 바람의 수직 성분 측정을 시작으로 진행할 수 있다.

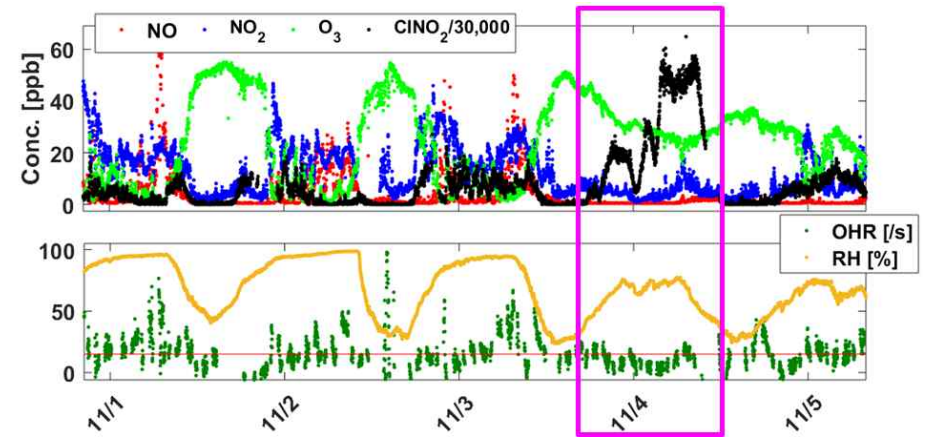


Fig. III-1-34. 질소 산화물 및 유관 자료 시계열 - 외부 유입 공기 예시

- 해당 절을 요약하자면, 당초 과업으로 제안하였던 OHR의 현장 적용을 기반으로 P<sub>Hox</sub> 지시자 활용 가능성 및 ANs를 측정함으로써 실시간 PO<sub>3</sub> 정량 분석 가능성을 검토하고자, 광주과학기술원의 ATMOS Lab.에서 10월 29일부터 11월 13일까지의 집중 관측을 진행하였다.
- 1차년도에 문제가 되었던 결로 현상을 해결하기 위해 감압으로 반응기를 운영하며 2주 이상의 연속적인 OHR 측정 결과, 개발된 모듈에 최적화된 NO 간섭 보정 방법을 이용해 기존 문헌에서 제시된 NO 농도 5 ppb 이하의 적용 제한을 120 ppb이하로 확장하였으며, 해당 집중 관측 지점은 인근의 다양한 오염원에서 fresh plume이 영향을 미치는 지역으로 판명되었다.
- 해당 지점에서의 OHR의 일반적인 분포 특성은 fresh plume인 경우를 기반으로 하였을 때, 종합적인 대기 오염도를 나타내는 지표로 활용될 가능성을 보여주었으며, 상대적으로 인근의 지역 배출 오염원의 영향이 적은 공기계를 대상으로 하였을 때는 O<sub>3</sub>과 OHR의 유의한 상관성을 발견할 수 있었다.
- 다만, PTR-ToF-MS의 고가의 검출기를 활용하다보니, 야외 VOCs 측정과 OHR을 번갈아가며 측정할 수 밖에 없었으며, 이로 인해 OHR 측정 시간 동안의 상관성 파악이 불가능하였으나, 전반적으로 NOx 대비 O<sub>3</sub>의 상관성에서 P<sub>Hox</sub>의 경향성과 OHR이 일치하는 방향성을 나타내, P<sub>Hox</sub> 지시자로써의 활용 가능성을 보여주었다.
- 해당 과업을 통해 조금 더 빈번한 OHR 측정을 위해 OHR 전용 검출기가 필요함을 확인할 수 있었고, OHR 활용 목적에 맞는 실험 설계 시 다방면의 활용이 가능할 수 있다는 결과를 확인하였다. 구체적으로 예를 들어, 대기 오염도를 정량적으로 평가하기 위한 수단으로 오염도 높은 지역에서 OHR 측정 모듈을 활용할 때에는 운영 조건에 맞는 면밀한 NO 보정법 개발을 전제하여야 하며, 특히 본 연구가 NO 농도 적용 범위가 최대 120 ppb에 그친 데 반해, 보다 높은 NO 농도의 오염원 적용을 위해서는 적용 대상의 특성에 맞는 NO 보정법 개발 연구가 진행될 필요가 있다.

- 반면, OHR 측정 기술을 오존 생성 민감도 평가에 활용하는 경우에는 직접적인 오염원 배출 영향이 적은 지역에서의 활용이 필수적이며, 해당 지역의 NO 농도가 낮은 경우에는 기존의 화학발광법 기반의 NO 측정이 아닌 pptv 이하 수준의 감도와 정밀도를 갖는 NO 측정법 개발 연구도 동반되어야 함을 알 수 있었다.
- 한편, 상세 NOy 관측을 통한 PO<sub>3</sub> 산정 연구 과업에서는 다양한 NOz 측정을 화학적 간섭이 없는 절대 NO<sub>2</sub> 측정을 함께 진행하며 연구가 진행되었고, 관측 결과 집중 관측 지점은 NOx 대비 NOz의 농도가 낮은 fresh emission이 지배적인 특성을 갖는 것으로 나타났다. 그럼에도 불구하고, PNs는 광화학적 기원이 지배적인 것으로 나타났으며, 이와 함께 생성되는 것으로 기대되는 ANs와 HNO<sub>3</sub>는 오히려 소멸기작에 의해 농도 패턴이 크게 좌우되는 것으로 나타났다.
- 관측된 ANs를 기반으로 산출한 AN 생성 branching ratio는 14%로 나타나 해당 지점이 C4 이상의 higher alkane이나 방향족 탄화수소의 VOCs에 의해 ANs가 생성되는 특성을 갖는 것으로 나타났고, ANs의 branching ratio와 함께 OHR 값으로 추정된 O<sub>3</sub> 농도 분석 결과는 전반적인 농도 범위와 평균값으로 볼 때 관측값과 유사하여 활용 가능성이 높은 것으로 보인다. 또한, 통계학적 분석 결과 두 모집단간의 분포가 유의 차이를 보였다. 이러한 차이 원인으로는 다른 화학종이나 기상학적 인자(예, NOx, ClNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> 및 RH) 분석 결과 관측 지점이 국지적으로 배출된 오염물들이나 수직적으로 유입된 오염물들에 직접적인 영향을 받는 것으로 나타났기 때문으로 해석되어, ANs를 P<sub>03</sub> 정량 인자로 활용하기 위해서는 화학적으로 어느 정도 평형에 있는 상태의 공기를 분석하는 것이 보다 적합하며, 이를 위해서는 (1) 공기계의 평형도를 분석하는 세부 기술 개발과 함께 (2) 평형 도달 속도가 상대적으로 빠른 여름철이나 상공 관측을 기반으로 하여, (3) 수직 유입 오염을 추적하기 위한 바람 수직 성분 혹은 수직 오염물 이동량 (즉, 수직 플럭스) 관측의 과업이 추가로 진행되어야 할 것으로 사료된다.

## 제2장. 관측 기반 국내 오존 연직분포 파악 결과

### 1절. 오존존데 관측 수행 과정

#### 1. 오존존데 비양과정

- 오존존데를 비양할 때 필요한 물품은 데이터를 수신할 수 있는 라디오존데, 오존존데를 띄울 때 필요한 풍선, 오존존데의 하강 시 필요한 낙하산, 오존을 측정할 기기인 오존존데, 오존존데 기기의 화학반응 과정에 필요한 시약, 배경전류(I<sub>b</sub>)를 보정하는 과정에 사용되는 오존테스트 유닛이 대표적이다(Fig. III-2-1). 배경전류 보정은 Initial, Mid, Final 총 3단계로 이루어지며, 각 과정은 NASA의 SHADOZ 팀에서 제공해준 체크리스트를 이용하여 수행하였다. Initial 과정은 비양 일정보다 10-14일 이전에 진행하고, Mid 과정은 4-7일 전에 진행하였으며, Final 과정은 비양 시간과 2시간 정도의 간격을 두고 준비하였다. 비양 당일엔 오전에 날씨 브리핑을 진행한 이후 Final 과정을 수행하였고, 14시 30분에 비양을 시작하였다. 이후 비양이 완료될 때까지 실내에서 데이터 신호 모니터링 및 오존존데 Mid 과정을 수행하였다.
- 안면도에서 진행한 오존존데 관측 수행은 총 38회(Fig. III-2-2)이며, 기상환경 및 장비에 의한 문제 발생이 총 38회 중 3회 존재하였다. 관측 데이터가 25 km 이상의 고도까지 수집되지 않은 경우, 즉시 비양 준비를 재진행함으로써 해당 날짜의 오존존데 관측 데이터를 수집하였다(Fig. III-2-3).

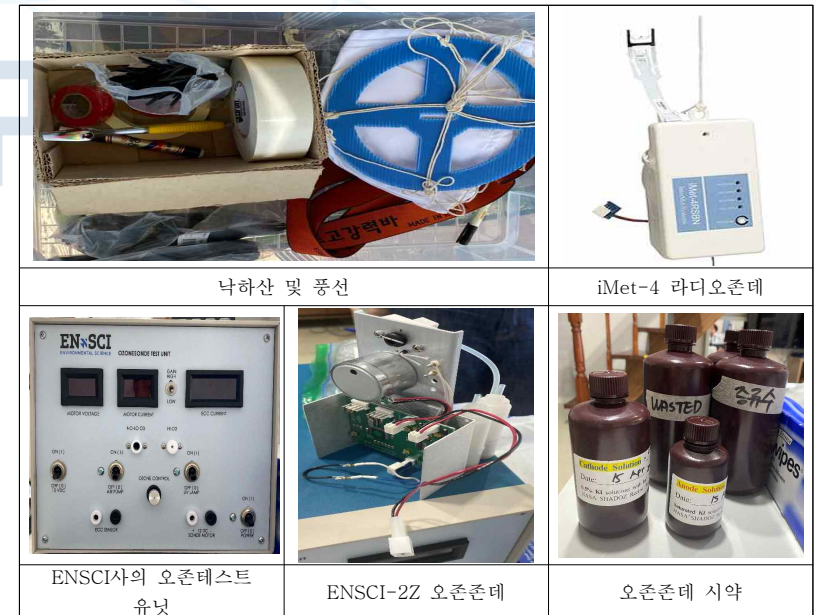


Fig. III-2-1. 오존존데 관측 및 비양 시 사용 장비 [출처: InterMet 사이트]



	7월 27일	7월 28일	7월 29일	7월 30일	7월 31일	8월 1일	8월 2일	8월 3일
INIT	비양 Test		○	○	○	○	○	○
FIN			○	○	○	○	○	○
MID			○	○	○	○	○	○
	8월 4일	8월 5일	8월 6일	8월 7일	8월 8일	8월 9일	8월 10일	8월 11일
INIT	○	○	○	○	○	○	○	○
FIN	○	○	○	○	○	○	○	○
MID	○	○	○	○	○	○	○	○
	8월 12일	8월 13일	8월 14일	8월 15일	8월 16일	8월 17일	8월 18일	8월 19일
INIT	○	○	○	○	○	○	○	○
FIN	○	○	○	○	○	○	○	○
MID	○	○	○	○	○	○	○	○
	8월 20일	8월 21일	8월 22일	8월 23일	8월 24일	8월 25일	8월 26일	8월 27일
INIT	○	○	X	X	X	X	X	X
FIN	○	○	○	○	○	○	○	○
MID	○	○	○	○	○	○	○	○
	8월 28일	8월 29일	8월 30일	8월 31일	9월 1일	9월 2일		
INIT	X	X	X	X	X	X		
FIN	○	○	○	○	○	○		
MID	○	X	X	X	X	X		

○ 계획대로 진행 완료  
X 절차가 완료된 경우  
○ 추가로 진행

Fig. III-2-2. 2022년 안면도 오존존데 관측 수행 일정

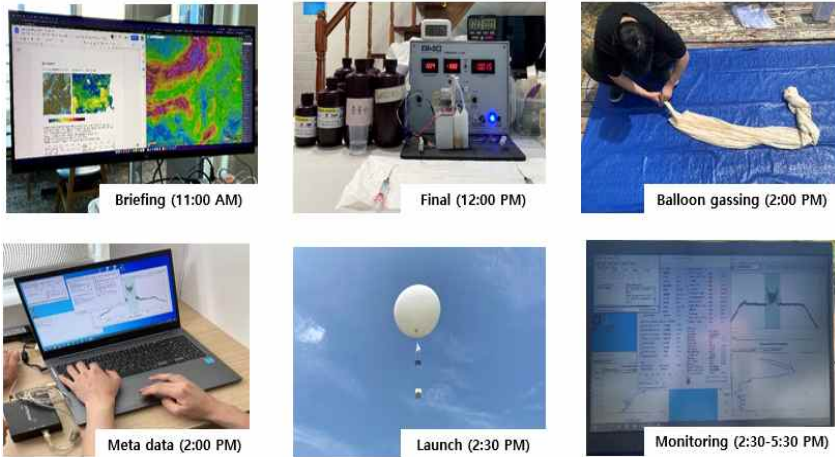


Fig. III-2-3. 2022년 8월 안면도 오존존데 비양 과정 일련 요약

## 2. 오존존데 관측 준비

- 오존존데 관측은 안면도 기후변화감시소 인근에서 수행하였다. 비양 장소는 충남 태안군 안면읍의 뱃개해변 근처이며, 비양 장소와 안면도 기후변화감시소까지는 도보로 약 5분 거리이다. 기후변화감시소는 지상오존 관측기기(Thermo Model 49i)가 구비되어 있어 실시간으로 지표 오존량을 확인할 수 있었다. 따라서 비양 이전에 해당 오존값과 오존존데에서 측정되는 오존값을 비교함으로써 오존존데의 데이터 수신을 미리 점검하였다. 기후변화감시소의 지상오존 관측기기와 오존존데의 오존 농도 비교관측은 비양 전에 2분 간격으로 총 3회 확인한 후 비양하였다.

- 오존존데의 데이터를 얻기 위해 iMet사의 라디오존데를 활용하였으며, 데이터 송신에 의한 결측을 줄이기 위해 비양 장소와 기후변화감시소 두 곳 모두 오존존데의 데이터 수신이 가능한 안테나를 설치하였다(Fig. III-2-4). 비양 장소 인근에는 HELI 안테나를 설치하고, 기후변화감시소 옥상에는 YAGI 안테나를 고정해두었다. HELI 안테나는 무지향성 안테나의 종류이며, 안테나를 중심으로 원뿔 모양의 영역 안에서 신호를 받을 수 있다. 따라서 안테나의 위치를 경로에 맞추어 바꾸지 않아도 된다는 장점이 있었다. 하지만 수평 이동이 강하게 나타나는 비양 경로에서는 HELI 안테나의 수신율이 저조하여 결측이 일어나는 경우가 발생하였다.
- 기후변화감시소에 설치한 YAGI 안테나는 지향성 안테나로써 예상 경로에 맞춰 안테나 방향을 조정해 두어야 데이터 신호가 양호하게 들어온다. 따라서 매일 오존존데의 비양 예상 경로를 미리 확인한 후 안테나의 방향을 조정하는 과정이 필수적이었다.
- 약 한 달간의 오존존데 비양을 위해서는 오존존데를 전처리하는 공간과 보관 장소가 필수적이었다. 따라서 비양 장소 인근의 펜션을 스테이션 장소로 설정하였다. 오존존데는 펜션의 실내 공간 한쪽에 보관하였으며, 오존존데의 Initial, Mid, Final 과정도 동일 공간에서 진행하였다(Fig. III-2-5). 실내에서 배경전류 보정 과정을 진행하게 됨으로써 외부 공기를 차단한 상태에서 오존존데의 전류값을 보정 할 수 있었다.



Fig. III-2-4. 2022년 8월 안면도 오존존데 비양 장소 및 데이터 수신기기 설치 모습 [출처: Google 어스]



오존존데 비양 준비



오존존데 보관



Fig. III-2-5. 2022년 8월 안면도 오존존데 실험 장소 및 관리

### 3. 오존존데 사용 방법

- 오존존데의 Initial, Mid, Final 과정은 배경전류( $I_b$ )를 보정하는 과정이다. Final 단계에서 마지막 전류 측정값( $I_{b2}$ )은  $0.05 \mu A$  미만으로 나타날 때까지 진행하였다. 가장 마지막 단계에서 NO ozone 상태를 평균 75분간 유지하게 되면 전류가  $0.05 \mu A$  미만의 값이 나타났다. 각 과정은 NASA의 SHADOZ 팀에서 제공한 체크리스트를 기반으로 진행되었고, 국내 대학 및 국가기관에서 제작한 오존존데 관측 설명서를 이용하여 자세한 관측 절차를 확인하였다.
- Initial 과정을 간소화시킨 정보는 Fig. III-2-6 나타나 있고, Final 과정의 요약본은 Fig. III-2-7을 참고하면 된다.

#### 가. Initial 과정

- ①의 사진과 같이 오존테스트 유닛에 전류 측정선과 전원선(12 V)을 연결한다.
- 오존존데 펌프의 흡입구에 테프론 호스를 연결한 후 ②의 사진과 같이 호스를 테스트 유닛에 연결한다.
  - (가) NO ozone 상태에서 10분 동안 작동시킨다.
  - (나) High ozone으로 테프론 호스를 옮긴 후 오존테스트 유닛의 UV 램프를 켜고, 오존컨트롤러 막대를 최대한 뺀 후 30분간 작동시킨다.
  - (다) UV 램프를 끄고, 오존컨트롤러 막대를 가장 안쪽까지 넣은 후 NO ozone 상태에서 5분간 작동시킨다.
- ③의 사진처럼 오존존데의 비어있는 용액 통에 산화-환원 용액을 각각 채운다.
  - (가) 환원 용액을 3 ml 주입 후 5분간 기다린다.
  - (나) 산화 용액을 1.5 ml 주입한다.
- 오존테스트 유닛의 NO ozone 상태에서 30분간 기다린다. (단, 30분 NO ozone을 작동시켰을 때 전류값이  $0.3 \mu A$  미만으로 나오지 않는 경우 정해진 추가 시간 없이  $0.3 \mu A$  미만이 될 때까지 해당 과정을 유지한다.)

- 오존테스트 유닛의 UV 램프를 켜고, 측정 전류가  $5-5.5 \mu A$  사이가 되도록 ④의 사진처럼 평형을 맞춘다.
- ⑤의 사진과 동일하게 오존 컨트롤러 막대를 끝까지 집어넣은 후  $4 \mu A$ 에서  $1.5 \mu A$ 에 도달하는 시간을 측정한다.
- NO ozone 상태에서 10분을 돌린다(⑥).
- 오존존데가 들어있던 비닐에 감싸서 다시 스티로폼 속에 넣는다. 스티로폼 겉면에 진행 과정에 대한 기록을 날짜와 함께 남긴다(⑦).

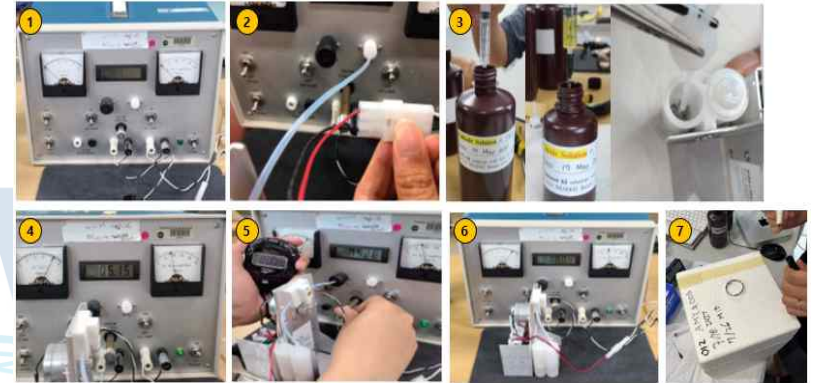


Fig. III-2-6. 오존존데와 오존존데 테스트 유닛을 이용하는 Initial 과정의 일부

- Mid 과정은 오존존데에 들어있던 산화-환원 용액을 제거한 후 Initial 과정의 체크리스트 중 10번부터 동일 과정으로 진행된다. Final 역시 Mid 과정과 같지만, 펌프 유량 측정과 펌프 온도를 라디오존데로 확인하는 과정이 추가로 수행된다는 차이점이 있다.

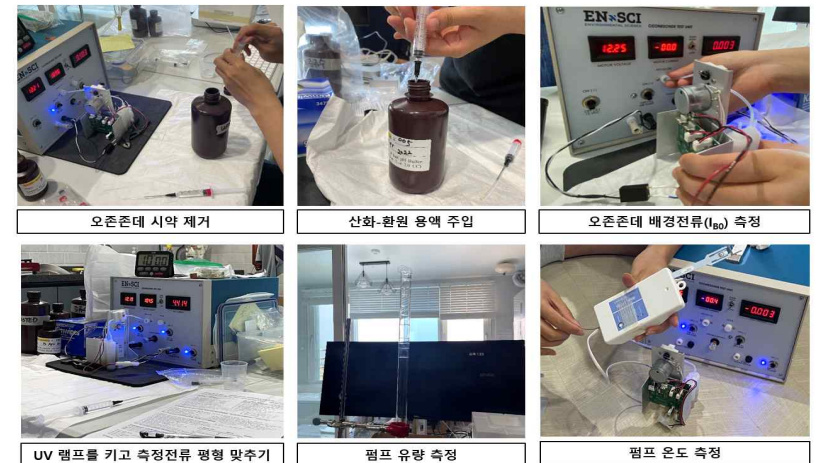


Fig. III-2-7. 오존존데 Final 과정 요약

#### 4. 비양 준비

- 오존존데의 모든 전처리 과정(Initial, Mid, Final)이 완료된 기기는 비양이 가능한 기기로 분류되며, Mid 과정까지 준비된 오존존데를 이용하여 Final 과정을 진행하면 비양 준비가 완료된 기기가 된다. 배경전류 보정이 완료된 오존존데는 오존존데가 들어있던 스티로폼 상자에 배터리와 라디오존데를 부착하여 패키징하고, 민가에 떨어질 경우를 대비하여 직접 제작한 안내문을 상자 외부 한쪽 면에 부착하였다. 비양하게 되는 전체 무게(오존존데, 라디오존데 등)는 약 1200 g 이며, 풍선 내에 주입하는 헬륨은 지표 바람이 강하거나 강우가 거센 경우를 제외하고는 매번 약 85 Bar(47 L 헬륨 통 기준)를 주입하였다(Fig. III-2-8). 바람이 강하게 부는 경우는 지표에 있는 물체와 부딪혀 풍선에 상처가 생겨 비양 중 조기에 풍선이 터져 관측이 조기 종료될 가능성이 존재하므로 주의가 필요하였다.



Fig. III-2-8. 오존존데 비양 준비과정

- 비양준비가 완료되면 인근의 한서대 비행장에 연락을 취해 존데의 비양 여부를 알리고, 비양하는 장소와 기후변화감시소에서는 Skysonde Server 프로그램을 이용하여 오존존데의 메타 데이터를 입력하였다(Fig. III-2-9).

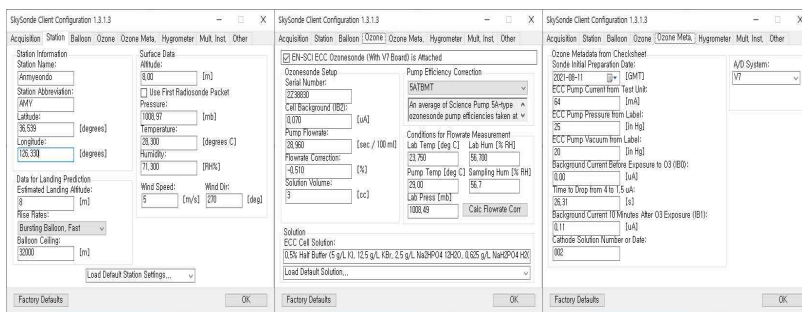


Fig. III-2-9. Skysonde Server 메타 데이터 입력창 [출처: 오존존데 관측 설명서, 2021]

- 오존존데의 신호가 끊기고 나면 YAGI와 HELI 안테나로 송신된 두 데이터를 비교하여 수신률이 더 높은 안테나의 자료를 사용하였다. 원본 데이터를 보정할 때는 미국해양기상청 (NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 SkySonde Processor Version 0.3.5.8 프로그램을 사용하였다. 비양 이전에는 배경전류(β)의 보정을 위해 3단계의 오존존데 전처리 과정(Initial, Mid, Final)을 거쳤다. 비양 이후에는 NOAA의 SkySonde 프로그램을 사용하여 기압, 전류, 펌프 온도 총 3가지를 보정(Fig. III-2-10) 함으로써 실질적으로 사용 가능한 결과 파일을 얻을 수 있다. 이 프로그램에서 데이터 파일을 열게 되면 관측 결과에 대해 연직분포 그래프가 자동으로 Fig. III-2-10과 같이 그려진다. 따라서 그래프의 디자인 자체를 변경할 수는 없지만, 범례 등과 같은 데이터의 간단한 설명의 추가 및 디자인의 수정이 가능하므로 해당 프로그램을 활용하여 관측한 일자별로 결과 그래프를 얻는 것이 가능하다.

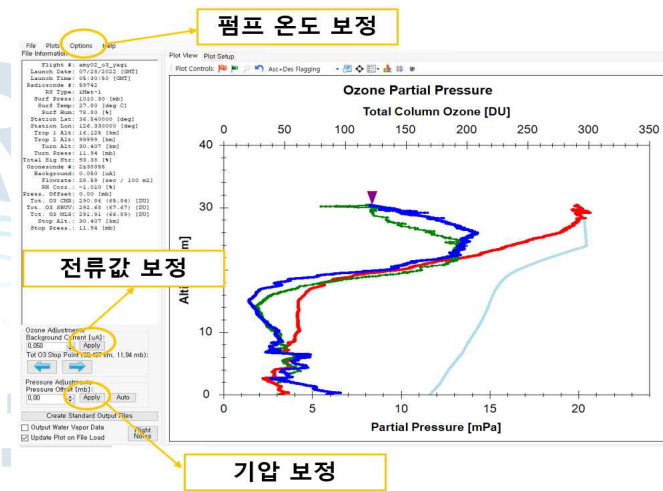


Fig. III-2-10. SkySonde Processor 프로그램에서 원본 데이터 파일을 보정하는 작업

## 2절. 오존존데 관측 결과

### 1. 오존존데 관측 결과

- SkySonde Processor를 이용하여 오존존데 데이터의 보정작업을 진행한 후 얻은 결과로 7월부터 9월까지 총 38회 관측한 데이터 중 오존 분압, 오존 혼합비, 온도 자료를 고도에 따라서 변화하는 연직분포 그래프의 결과로 나타내면 Fig. III-2-11, Fig. III-2-12, Fig. III-2-13의 그래프와 같다.
- 오존 분압 단위에서 살펴본 오존의 연직분포(Fig. III-2-11)는 성층권 오존층이 존재하는 구간 25 km에서 최고 농도를 보이고 그 다음으로 지표 대기경계층 내에서 높은 농도를 보이는 것이 확인된다. 이는 오존의 기본적인 연직패턴, 즉 성층권의 오존과 대류권의 오존의 생성 메커니즘은 기본적으로 다르다는 점을 보여준다. 변동성 역시 성층권과 지표 부근에서 크게



나타나는데, 다만 오존 분압이 낮은 free troposphere에서도 (대략 대기경계층 이상에서 대류권계면까지의 3-15 km 범위) 오존 분압의 변동성도 작지 않음이 확인된다. 이는 성층권 오존이 하층으로 이동하는 경우가 있음을 보여주는 간접 증거로 간주된다.

- 오존 혼합비 단위에서 살펴본 오존의 연직분포(Fig. III-2-12)는 성층권에서 가장 높고 고도가 낮아질수록 서서히 줄어들어 지표 부근에서 제일 낮게 나타난다. 혼합비는 절대 농도 개념이 아닌 해당 고도 대기에서 오존이 차지하는 비율을 의미하므로 질소산화물, 황산화물, 온실기체, 탄화수소 등 다양한 화학물질들이 배출되는 지표 부근에서 오존의 비율이 상대적으로 나타나는 것이 당연하다. 오존 혼합비의 연직분포가 성층권과 대류권의 단절없이 부드럽게 이어진다는 부분도 성층권 오존이 대류권으로 유입되는 특징 때문이라 볼 수 있다.
- 온도의 연직분포(Fig. III-2-13)는 8월 중에 매우 매끄럽게 나타나고 있으며 그 변화는 약 17-18 km 부근에서 선명하게 나타난다. 기온으로 보면 이 고도가 대류권계면이 존재하는 곳임이 확인되는데, 이 고도에서 기온의 변동성이 가장 크게 일어나는 것은 역시 성질이 다른 공기의 섞임이 많이 발생함을 의미하므로 이를 통해 높은 농도의 오존을 함유한 성층권 공기가 하층으로 많이 이동한다는 점이 확인된다.

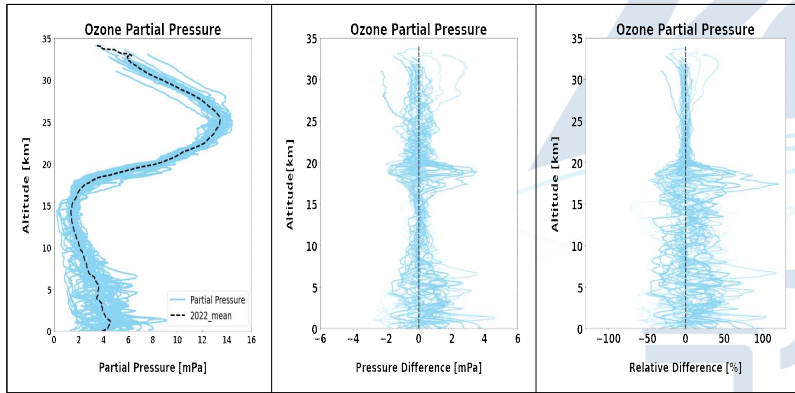


Fig. III-2-11. 2022년 7월 27일부터 9월 2일까지 총 38회 관측한 오존 분압 결과

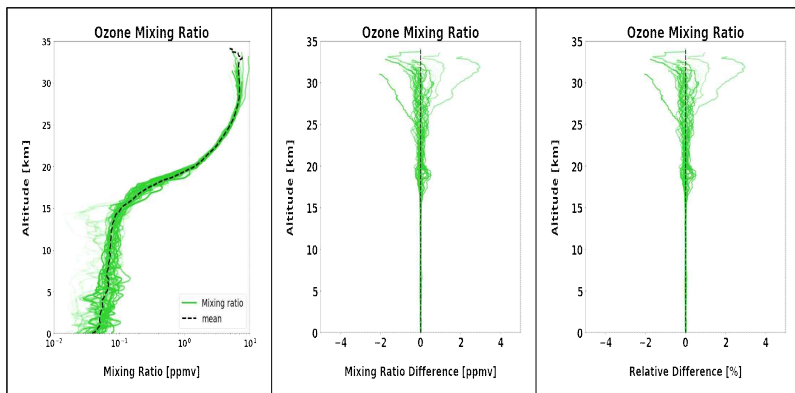


Fig. III-2-12. 2022년 7월 27일부터 9월 2일까지 총 38회 관측한 오존 혼합비 결과

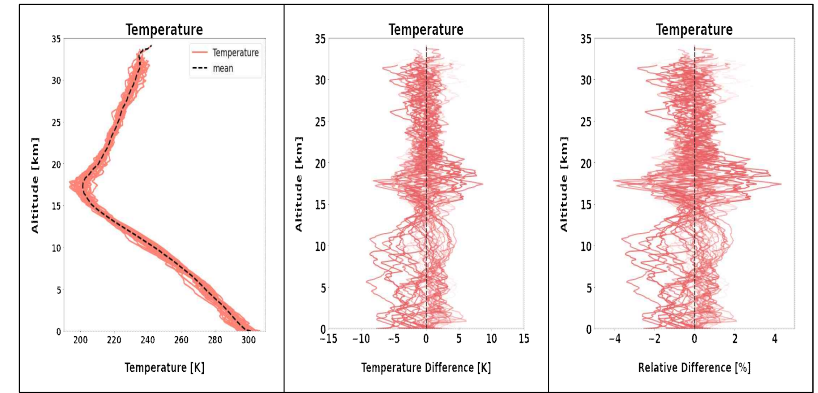


Fig. III-2-13. 2022년 7월 27일부터 9월 2일까지 총 38회 관측한 온도 결과

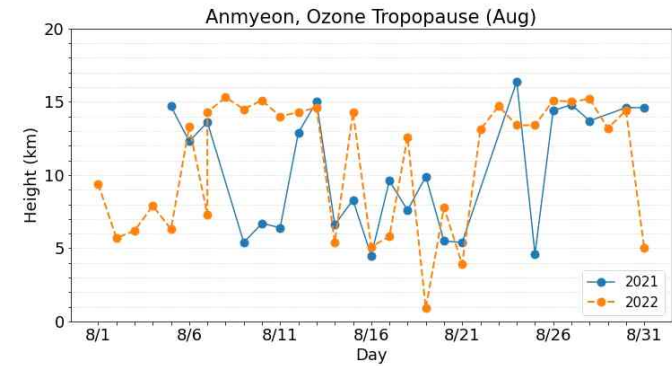


Fig. III-2-14. 2021년과 2022년 8월 오존 대류권계면 비교 결과

- 오존 연직분포 자료를 활용하여 오존 대류권계면 높이를 2021, 2022년 여름 관측에 대해 계산하여 비교해보면(Fig. III-2-14), 2021년에 비해 2022년이 다소 높게 나타나는 것이 확인된다. 이를 통해 2022년의 성층권 오존의 대류권 유입이 상대적으로 약했음이 추정된다.
- 이 결과가 지표 오존과 어떻게 연관될 수 있는지를 살펴보고자 2021년, 2022년 관측된 56개의 모든 오존존데 관측 날짜 중에서 지표 오존 농도가 가장 높게/낮게 나타난 5일을 각각 선별해 보았다. 그 결과 흥미롭게도 가장 지표 오존 농도가 높은 5일이 모두 2021년에 나타났으며 (2021년 8월 9일, 12일, 13일, 15일, 17일), 가장 지표 오존이 낮은 5일은 모두 2022년에 나타났다 (2022년 7월 29일, 31일, 8월 1일, 4일, 25일).
- 이에 오존 농도가 높은/낮은 5일의 오존 연직분포를 모아서 비교해보면(Fig. III-2-15), 고농도 시기에는 성층권에서 대류권까지 오존 혼합비가 큰 변동없이 매끄럽게 이어지는 것이 확인되는 반면 지표 오존이 저농도인 경우는 17-18 km 이하에서 갑자기 오존혼합비가 뚝 떨어지는 것이 확인된다. 즉 대류권 상층과 성층권 하층의 공기가 불연속을 이루는 것이 보인다.



- 이러한 결과는 성층권 오존의 대류권 유입이 어느 정도 지표 오존의 고농도와 관련있을 수 있음을 의미한다. 그 관계성이 모든 경우에 항상 발견된다고 할 수는 없더라도 매우 높은 농도의 오존과 매우 낮은 농도의 오존의 차이를 설명하는 과정에서 성층권 오존의 기여도가 어느 정도 존재함을 의미한다. 비록 이 결과가 2년간의 결과이기에 아직은 일반화하기에 다소 이르다고 볼 수 있으므로 추후 추가적인 관측을 지속하여 사례를 누적시킬 필요가 있으나, 이번 2년의 관측으로 성층권 오존의 하강이 지표 오존 농도와 연관성이 어느 정도 발견이 되었다는 것은 향후 지표 오존 농도 감축의 범위를 어느 정도선에서 잡아야 하는지 고민하는데 중요한 시사점을 준다고 볼 수 있다.

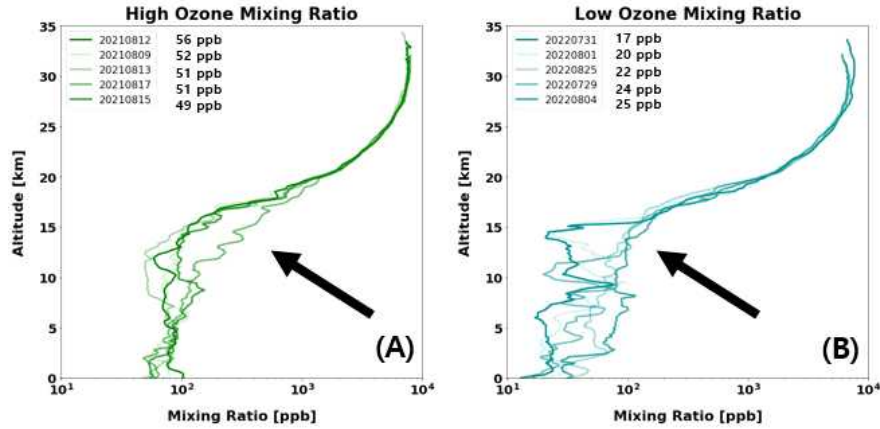


Fig. III-2-15. 2021년, 2022년 총 오존존데 관측 날짜 중 (A) 가장 높은 오존량이 나타난 5일과 (B) 가장 낮은 오존량이 나타난 5일의 오존 연직분포를 분리하여 비교한 결과

- 성층권 오존과 지표 오존의 연관성을 고도별 오존의 상관관계라는 관점에서 추가적으로 분석하였다. 우선 지표 오존과 상층의 오존 사이 상관성을 1 km 간격으로 살펴보면(Fig. III-2-16), 이미 4-5 km 정도 고도에서 지표 오존과 상층 오존의 상관성이 급격하게 약해지는 것이 확인된다. 2021년에 더 상관성이 약하게 나타나는 것을 보면 자유 대류권의 오존과 지표의 오존의 연관성은 2022년에 조금 더 존재하는 것으로 보이고 이것은 앞서 설명한 2022년에 성층권 오존의 하층 유입이 약해 보인다는 해석과도 일치한다.
- 반대로 대류권계면 인근 15 km에서의 오존이 하층 고도별 오존과 어떻게 상관관계를 갖는지 1km 고도 간격으로 살펴보면(Fig. III-2-17), 10 km 오존과도 꽤 나쁘지 않은 상관성을 보이지만 약 4-5 km 정도까지 오면 역시 상관성이 낮아진다. 다만 그럼에도 지표와 4-5 km 오존의 상관성 보다는 다소 높고 유의미하게 나타나는 경향이 있는데 이는 일부의 경우에는 4-5 km 자유대류권의 오존이 성층권 오존의 하층 유입에 영향을 받기 때문으로 해석할 수 있다. 추가적으로 15 km 오존이 10 km 오존과 보이는 상관성이 2022년보다 2021년에 더 크게 일어나는데 이것은 2021년에 성층권 오존이 대류권으로 좀 더 많이 하강한다는 점을 보여주는 또 하나의 간접적 증거로 볼 수 있다.

- 이 분석을 상관관계 지수의 연직분포도로 정리를 하면 Fig. III-2-18과 같이 나타난다. 이 결과를 통해 성층권 오존이 적어도 자유대류권으로 하강하여 영향을 미치는 부분이 어느 정도 유의미하게 존재한다는 사실을 잘 확인할 수 있다.

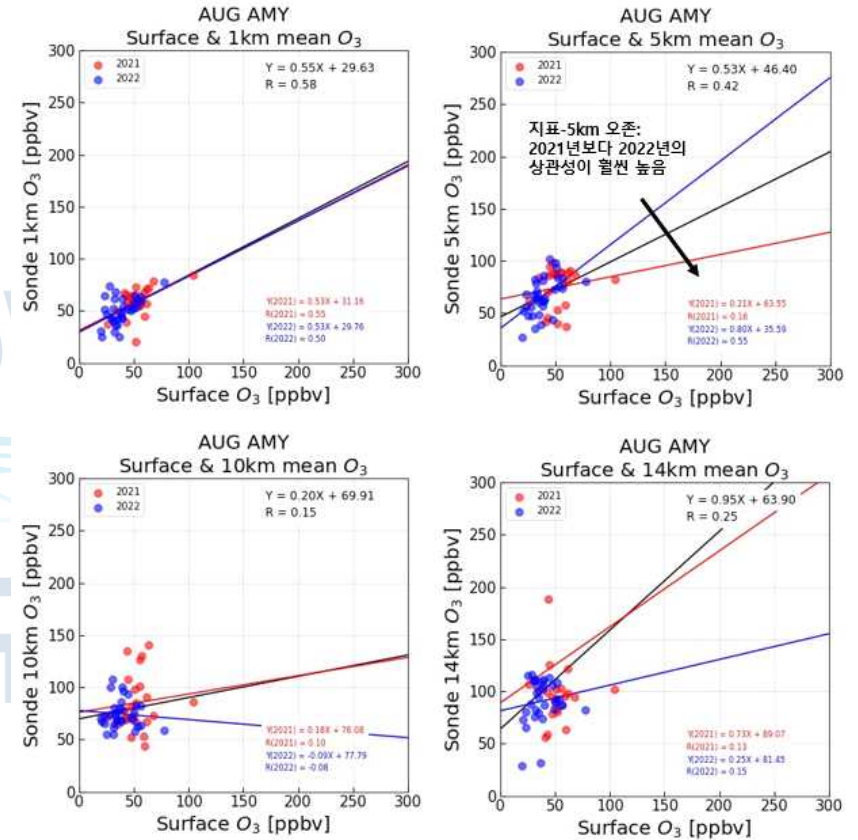


Fig. III-2-16. 2021년 (빨강) 및 2022년 (파랑)에 지표 오존이 상층 오존과 갖는 상관성에 대한 산포도 분석: 1, 4, 10, 14 km 오존과의 상관성 예시.

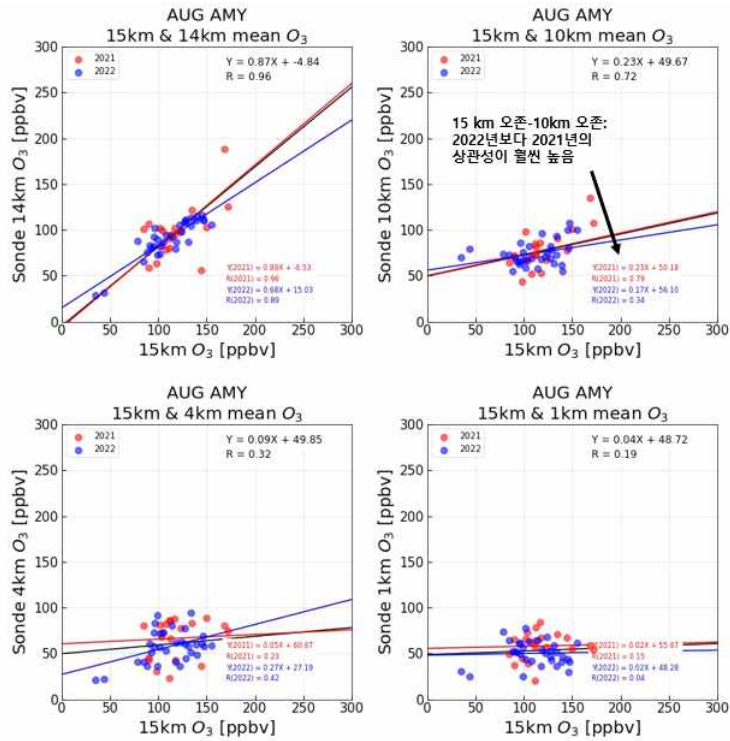


Fig. III-2-17. 2021년 (빨강) 및 2022년 (파랑)에 지표 오존이 상층 오존과 갖는 상관성에 대한 산포도 분석: 1, 4, 10, 14 km 오존과의 상관성 예시.

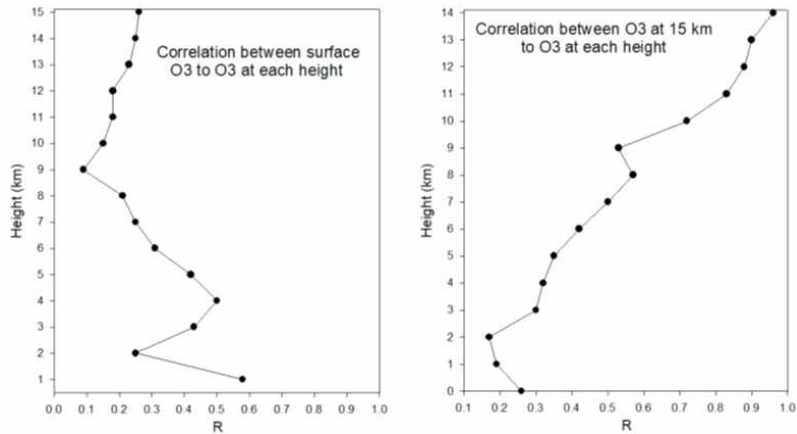


Fig. III-2-18. 2021년, 2022년 총 56회 오존관측 기간 동안에 구해진 지표 오존과 상층 오존 (왼쪽) 및 15 km 오존과 하층 오존 (오른쪽)의 상관관계 지수의 연직분포

## 2. 일별 관측결과

- 7월 27일: 대기경계층의 오존과 자유대류권 오존에 영향을 주는 수평방향 수송 패턴이 다른 것으로 보인다. 그러나 전체적으로 상/하층 오존의 특별한 차이가 나타나지 않고 일반적인 오존 연직분포의 모습을 잘 보여주고 있다(Fig. III-2-19).

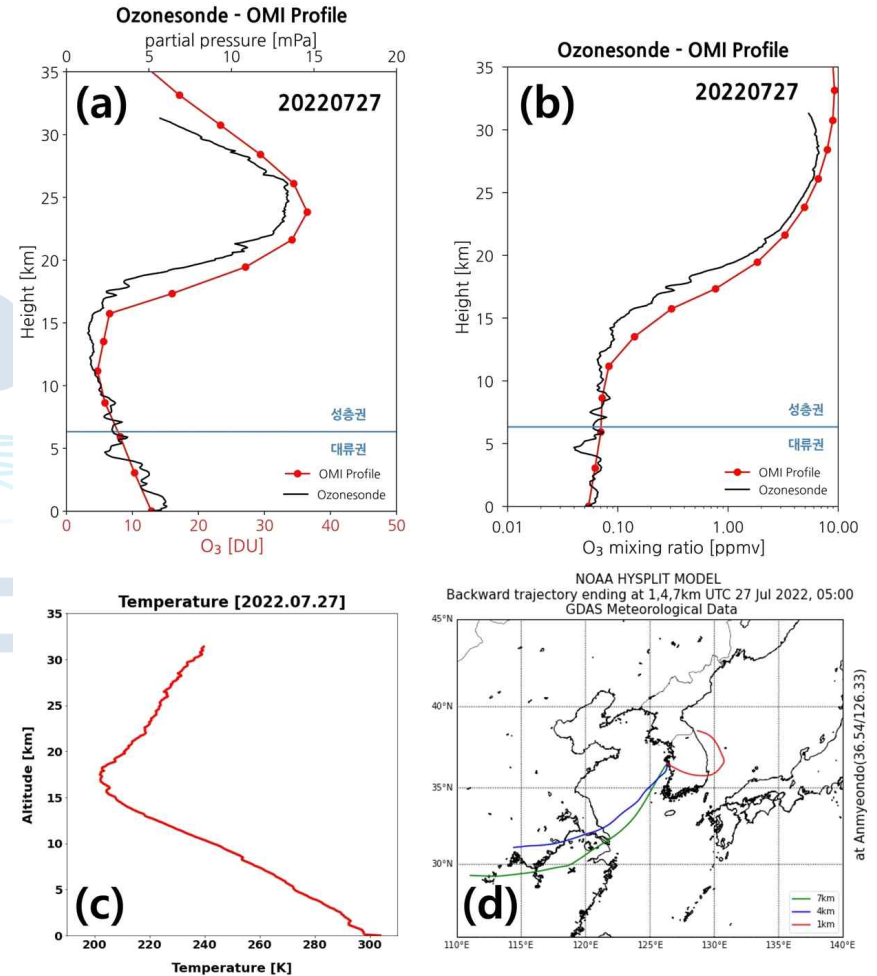


Fig. III-2-19. (a) 2022년 7월 27일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 7월 28일: 1, 4, 7 km 오존 패턴이 모두 남풍의 영향권에 있는 것으로 보인다. 역시 일반적인 오존 연직분포 모습을 잘 보여주고 있으며 위성자료 역시 오존존테 관측 패턴을 유사하게 따라가고 있는 것이 확인된다(Fig. III-2-20).

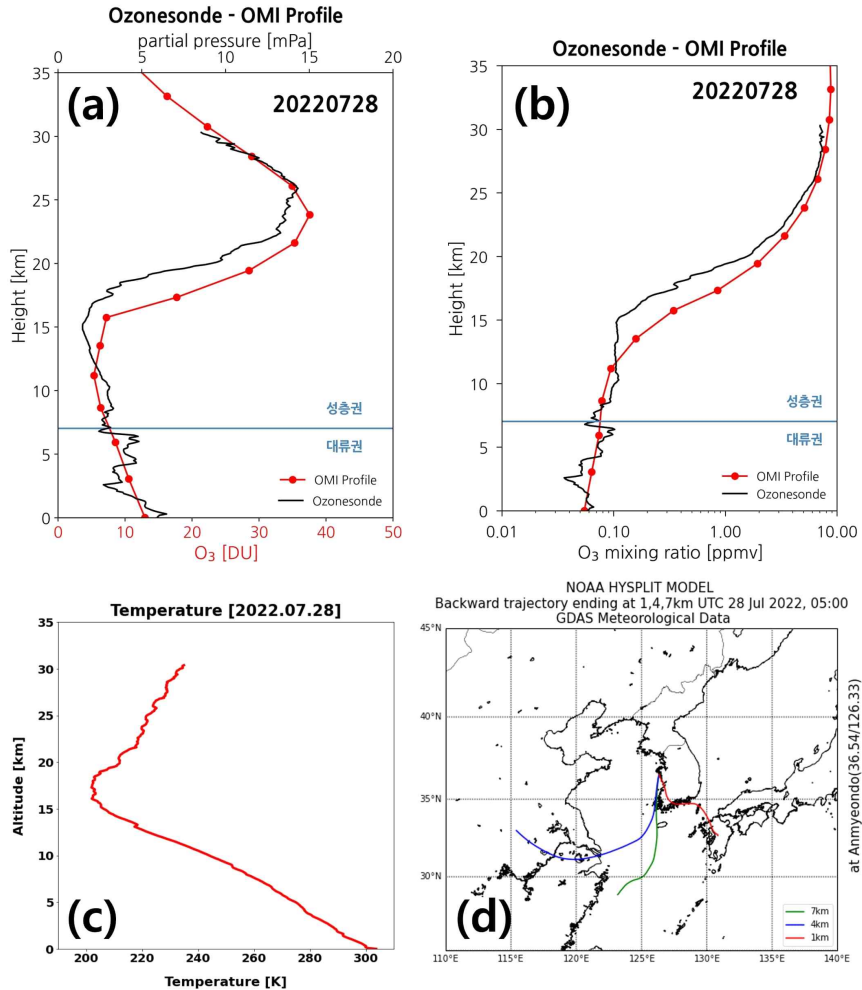


Fig. III-2-20. (a) 2022년 7월 28일 오존존테 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존테 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존테 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 7월 29일: 1, 4, 7 km 오존 패턴이 모두 남풍의 영향권에 있는 것으로 보인다. 다만 28일과는 다르게 좀 더 태평양 대기의 영향이 강한테 이것은 지표 오존량이 매우 낮게 나타나는 특성과 관련이 있어 보인다. 즉 중국의 영향이 거의 없는 경우라고 간주된다(Fig. III-2-21).

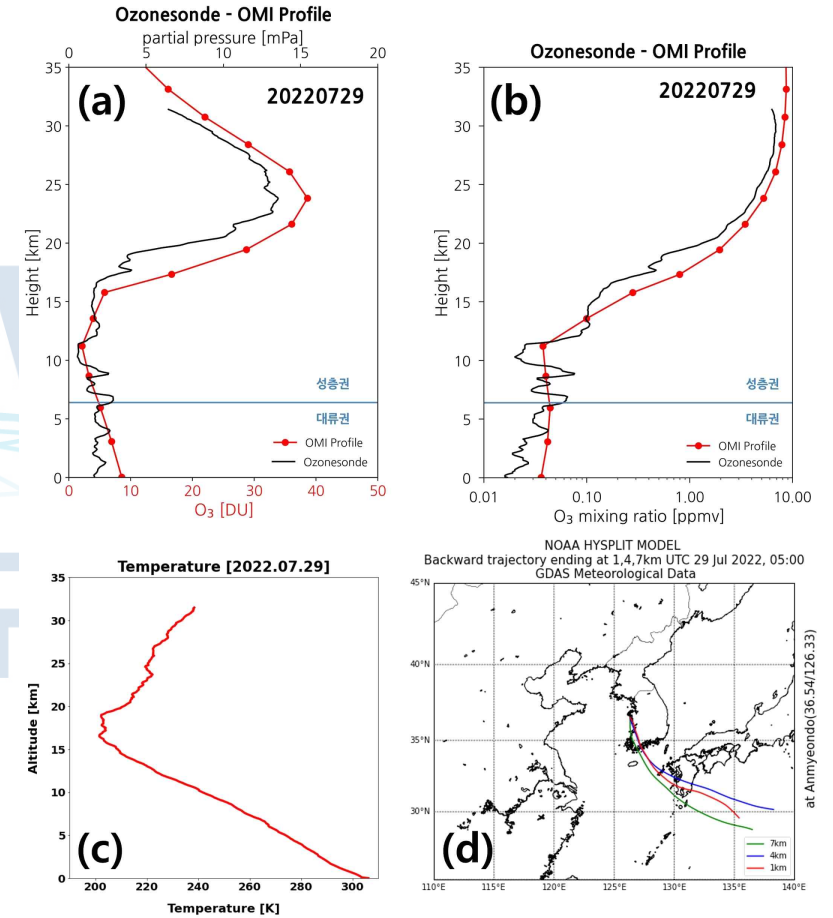


Fig. III-2-21. (a) 2022년 7월 29일 오존존테 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존테 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존테 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과



- 7월 30일: 29일과 유사하게 일본, 태평양 지역에서 기류의 수송이 주로 발생하고 있다. 오존의 경우 지표에서 대류권계면 근처까지 매우 낮은 오존량을 보인다. OMI 위성자료는 이날 오존 연직분포 자료를 생성하지 않았다(Fig. III-2-22).

- 7월 31일: 29, 30일과 유사하게 일본, 태평양 지역에서 기류의 수송이 주로 발생하고 있다. 오존의 경우 여전히 지표에서 낮은 값을 보이지만 대류권계면 부근에서 소폭 오존의 증가가 보이는데 이는 성층권 오존이 일부 하층으로 내려온 결과로 해석된다. 이 고도에서 위성 오존 자료와 차이를 보이는 것이 확인된다(Fig. III-2-23).

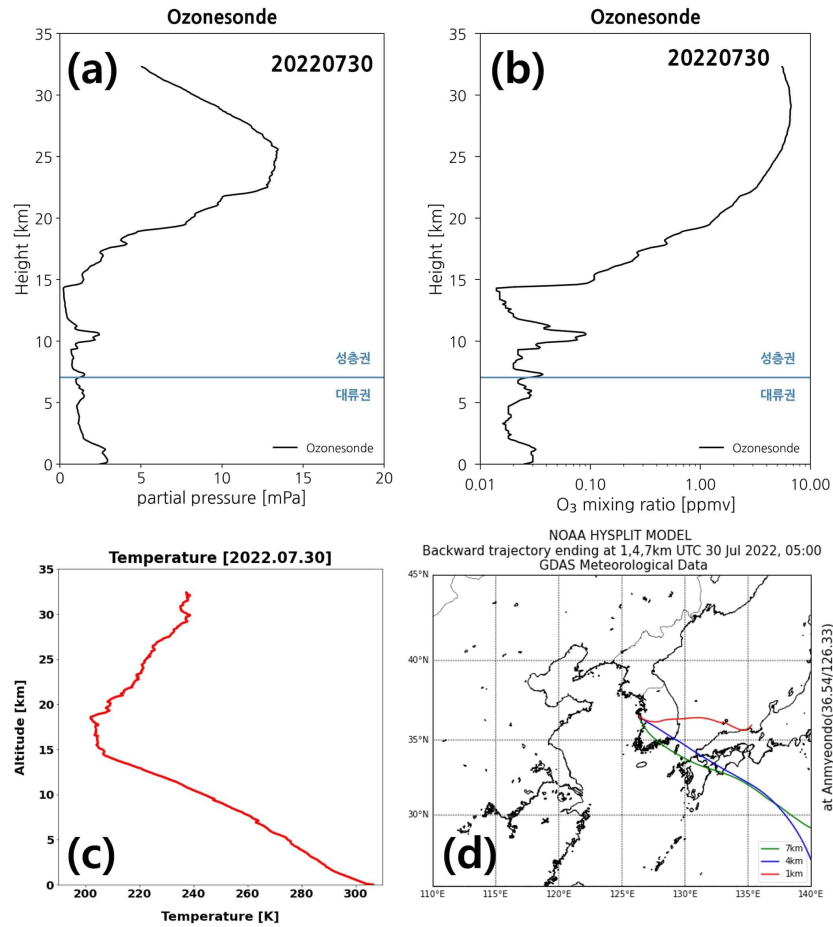


Fig. III-2-22. (a) 2022년 7월 30일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

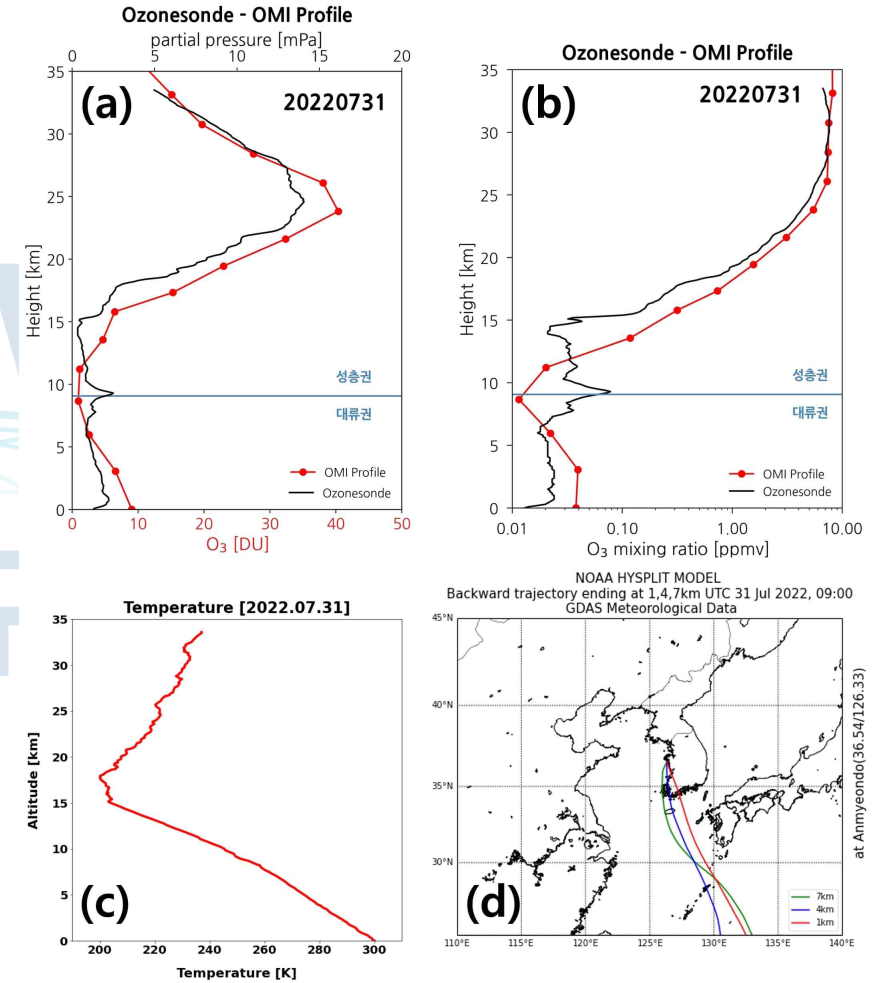


Fig. III-2-23. (a) 2022년 7월 31일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 8월 1일: 7월 31일에 비해서 자유대류권의 오존 혼합비가 조금 더 상승한 경향이 있다. 이에 오존 부분압 연직분포가 지표에서 하부 성층권까지 매우 일직선상으로 변화없이 나타나는 특징을 보여주고 있어서 향후 좀 더 추가분석 가치가 있어 보인다(Fig. III-2-24).

- 8월 2일: 지표 오존 자체가 크게 낮아지진 않았으나 바로 위 1-5 km 고도에서 오존량 감소가 잘 보인다. 특히 이 시기에 중국 동부, 서해안에서 기류의 수송이 일어나는데도 오존이 낮아졌기에 기상장의 특성과 연계한 분석이 더 필요해 보인다(Fig. III-2-25).

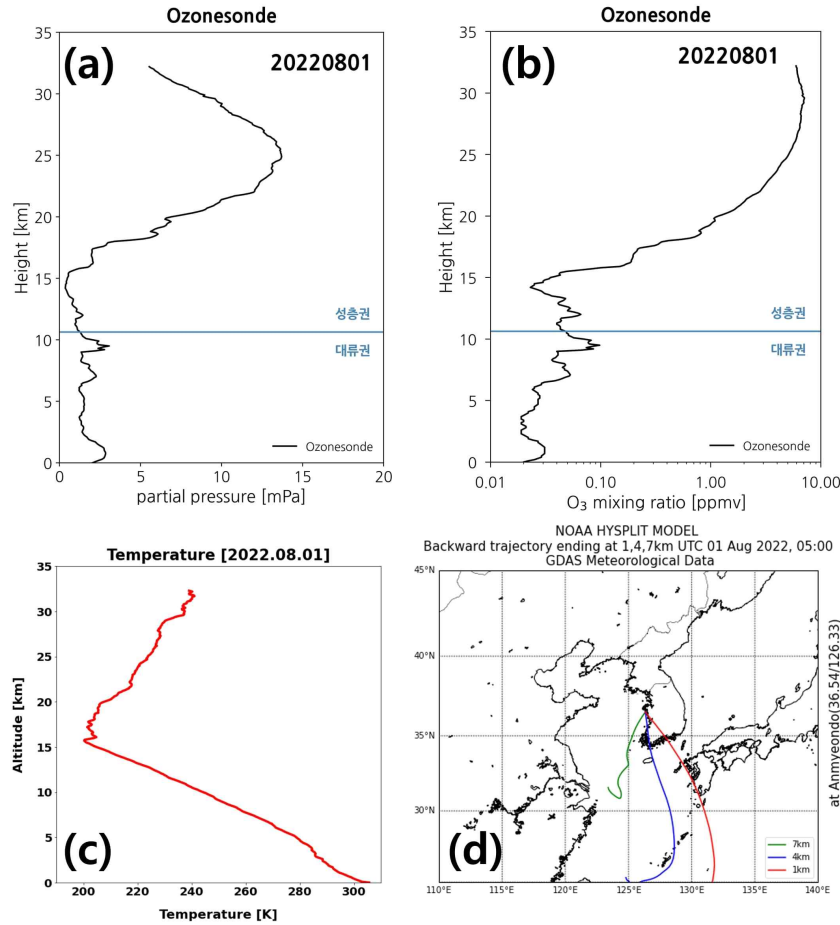


Fig. III-2-24. (a) 2022년 8월 1일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

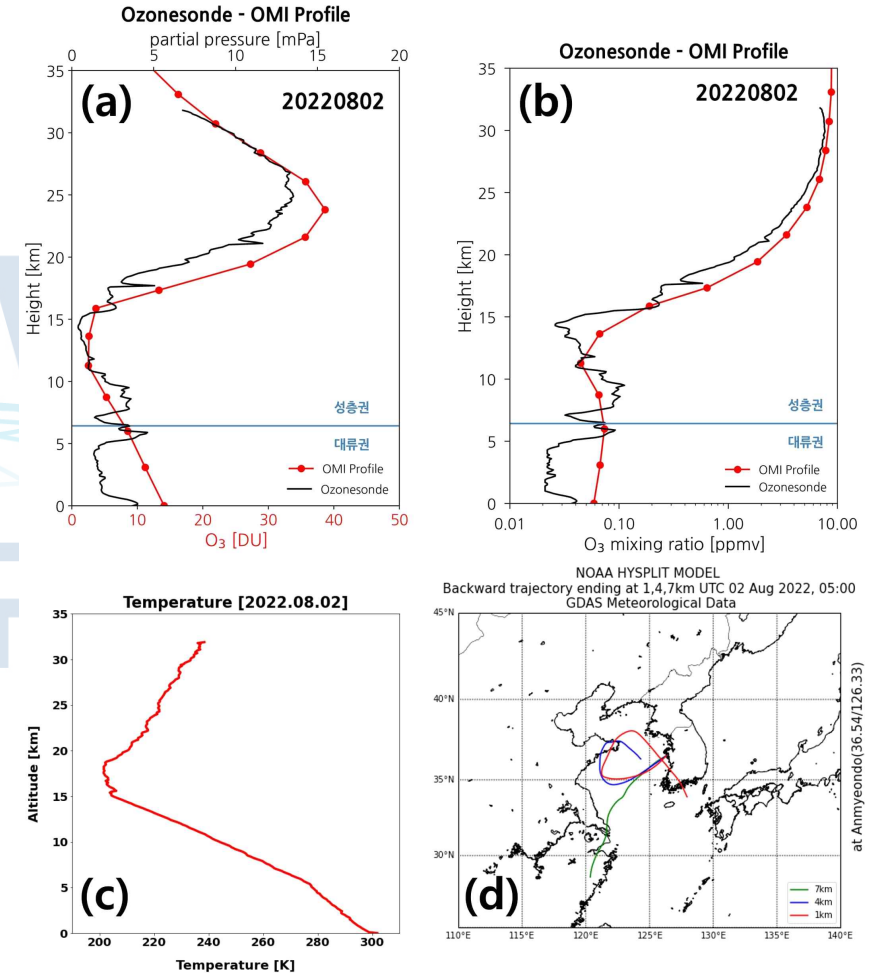


Fig. III-2-25. (a) 2022년 8월 2일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 8월 3일: 보통 한반도 입장에서 중국발 오염 물질이 월경성 수송으로 넘어오는 패턴이 역제적 분석에서 잘 나타난다. 실제로 관련하여 오존 농도의 증가가 자유대류권에서 보인다. 2일과의 차이는 기상장 및 다른 요인의 관련성을 통해 추가 분석이 필요하다(Fig. III-2-26).

- 8월 4일: 오존 혼합비 기준으로 보면 대류권계면 인근에서 성층권의 오존이 아래로 매우 하강한 듯한 경향이 보이는 반면 지표에서는 오존이 다른 기간보다 낮게 나타난다. 이 대비되는 부분을 향후에 좀 더 불 필요가 있어 보인다. 위성 자료가 대류권계면 인근 오존량을 매우 부정확하게 나타내는 사례이기도 하다(Fig. III-2-27).

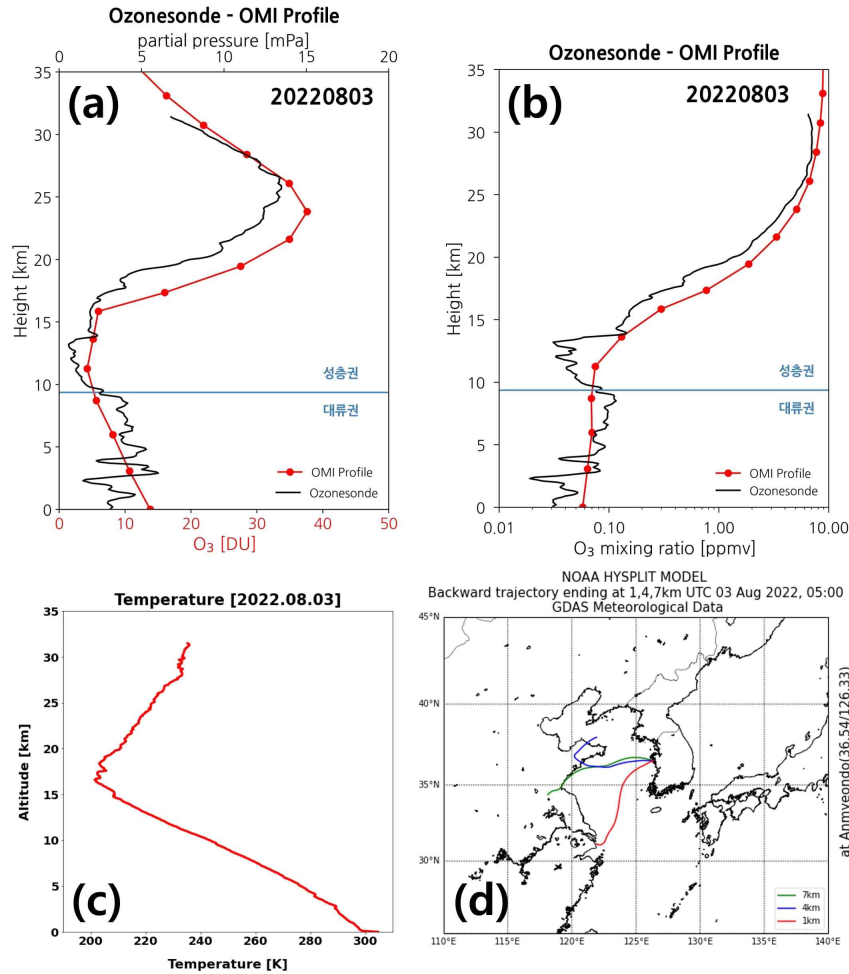


Fig. III-2-26. (a) 2022년 8월 3일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역제적, 파란색은 4km 상공 역제적, 초록색은 7km 상공 바람의 역제적 분석 결과

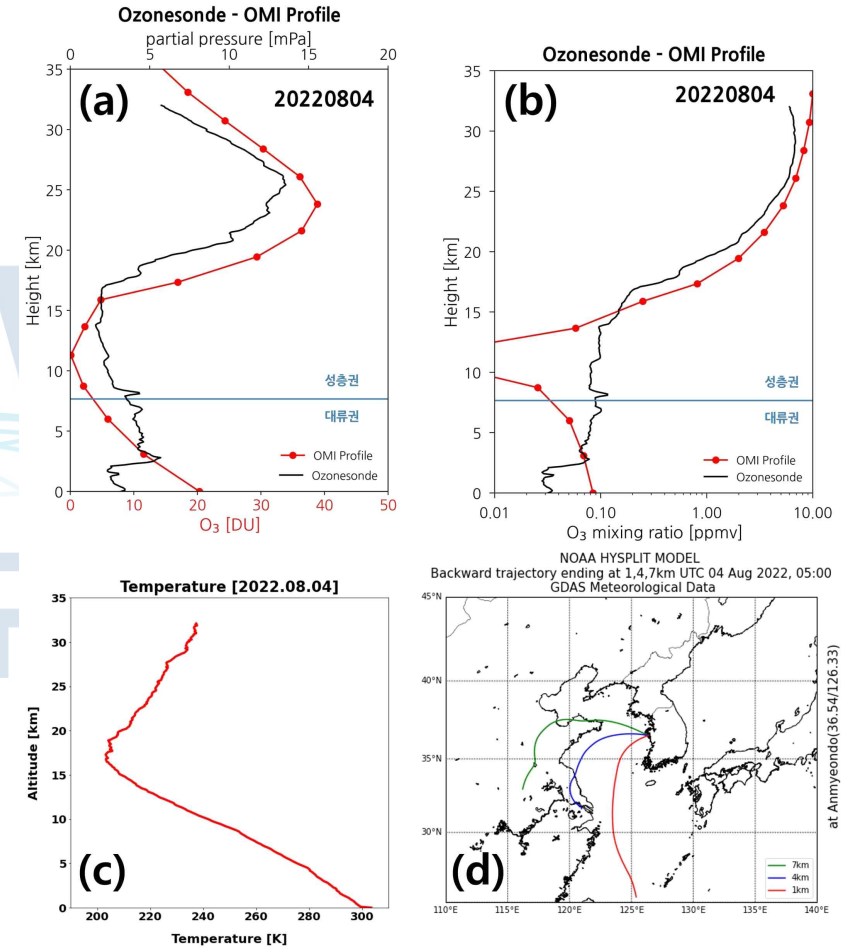


Fig. III-2-27. (a) 2022년 8월 4일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역제적, 파란색은 4km 상공 역제적, 초록색은 7km 상공 바람의 역제적 분석 결과



- 8월 5일: 현재까지 가장 선명하게 중국발 오염물질의 수송 경향이 나타난 사례이며 자유대류권의 오존 농도 역시 낮은 편이 아니어서 하부 성층권부터 지표까지 거의 일직선 모양으로 오존 연직분포가 나타나는 사례이다(Fig. III-2-28).

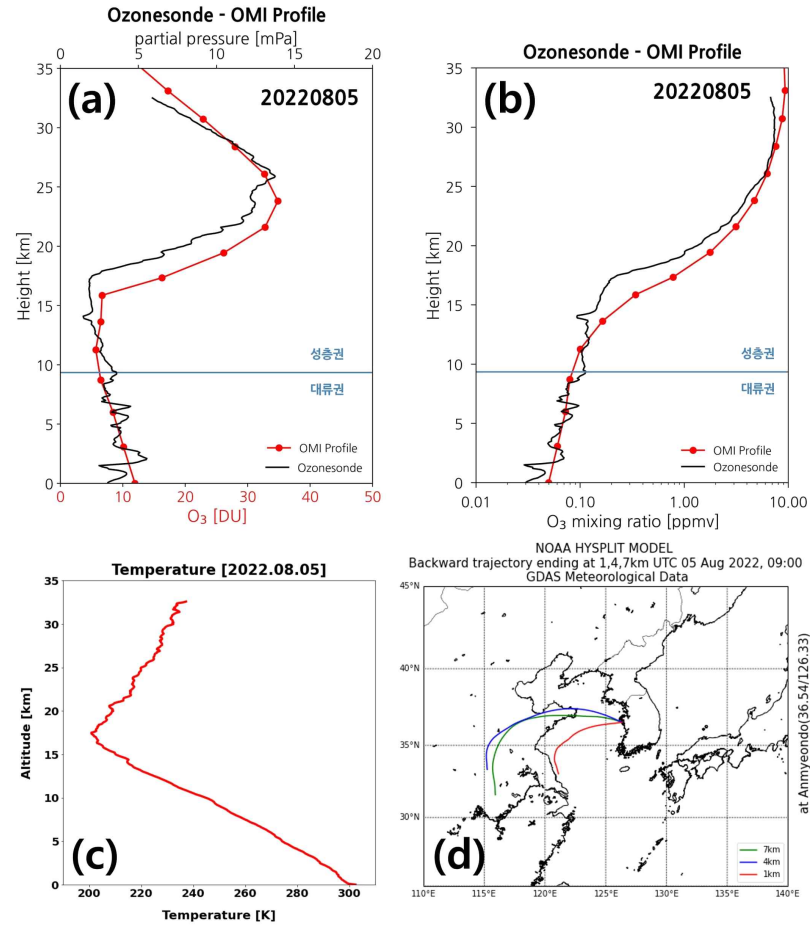


Fig. III-2-28. (a) 2022년 8월 5일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 8월 6일: 5일의 상황이 유사하게 유지되는 상황으로 확인된다. 5, 6일에는 위성 자료의 오존 연직분포 경향이 존재와 유사하고, 서풍의 영향 하에 두 자료가 현저히 일치하여 추후 정량화된 분석이 요구된다(Fig. III-2-29).

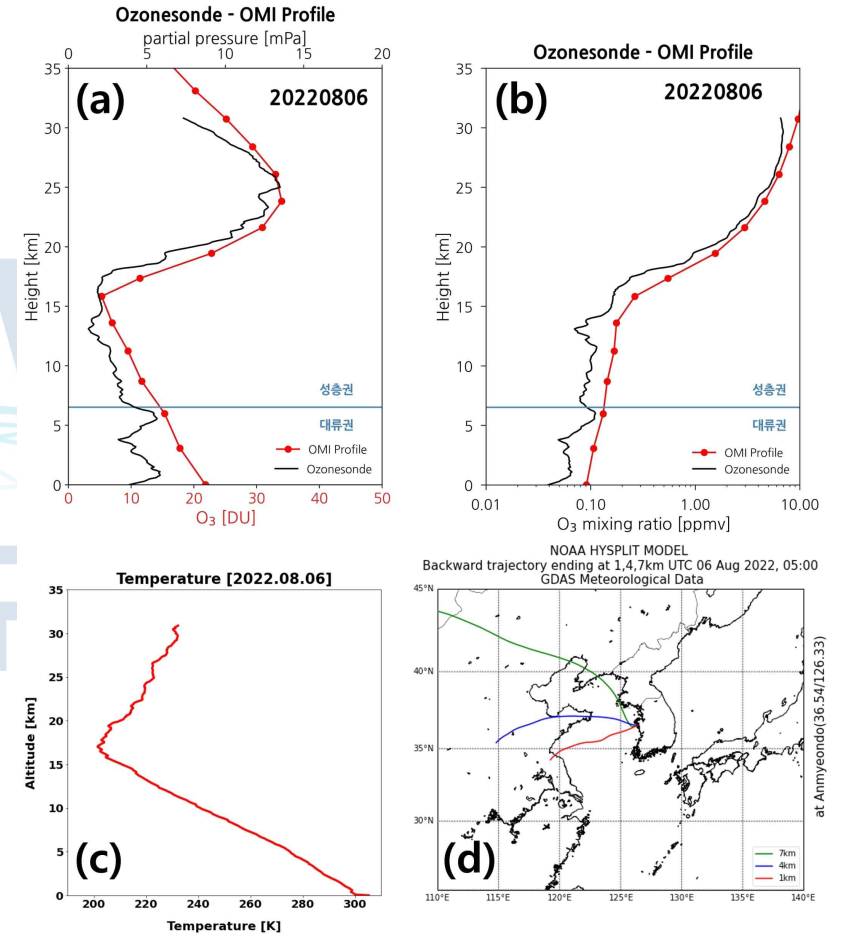


Fig. III-2-29. (a) 2022년 8월 6일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 8월 7일: 5일, 6일과 큰 차이는 없지만 하층에서 바람이 서풍보다는 남풍으로 바뀌는 경향이 있고, 지표-5 km 고도 영역에서 오존량의 연직분포가 불규칙한 모습을 나타내는 것이 확인된다. 하층에서 성질이 다른 두 공기가 섞이는 듯한 모습으로 해석된다 (Fig. III-2-30).

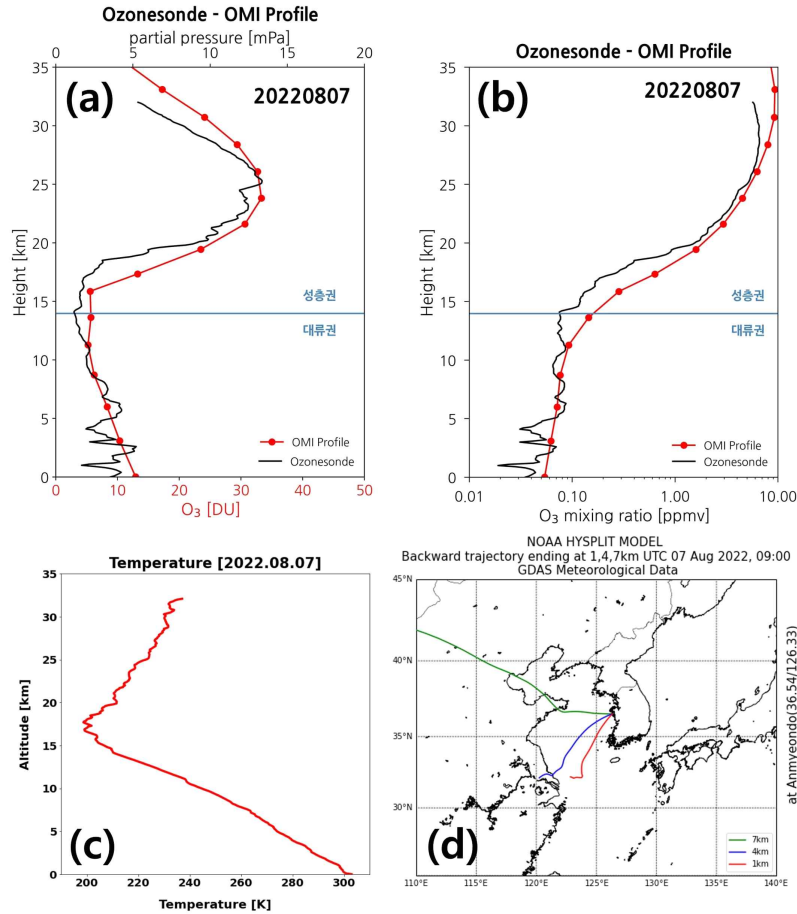


Fig. III-2-30 (a) 2022년 8월 7일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 8월 8일: 5-10 km 자유대류권 전체 범위에서 오존 혼합비가 큰 변화없이 거의 70 ppb 정도를 유지하는 것이 보이는데 반면 지표는 20 ppb 아래로 나타나고 있어서 특이한 경우로 보인다. 하층은 남풍, 상층은 서풍의 영향을 받는데 이 수송의 영향이 크게 반영되는 것이라면 특이한 사례로 향후 중요하게 참고할만한 사례가 될 것으로 본다(Fig. III-2-31).

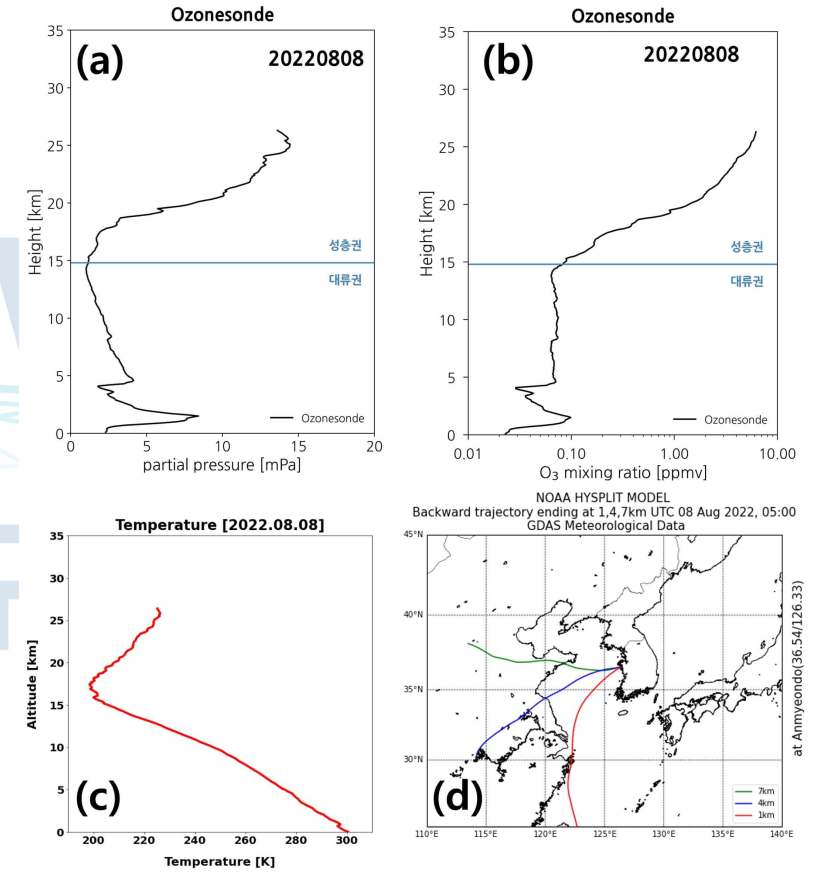


Fig. III-2-31. (a) 2022년 8월 8일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 8월 9일: 지표 부근에서의 남서풍, 자유대류권에서의 서풍이 혼합된 구조로서 이전 3-4일과 비슷한 수송 패턴 및 오존 프로파일의 모양을 보여주고 있다. 10-15 km 부근에서 위성의 오존 연직분포 차이와 서풍 영향에서 보이는 차이에 대해 추가 분석이 필요하다(Fig. III-2-32).

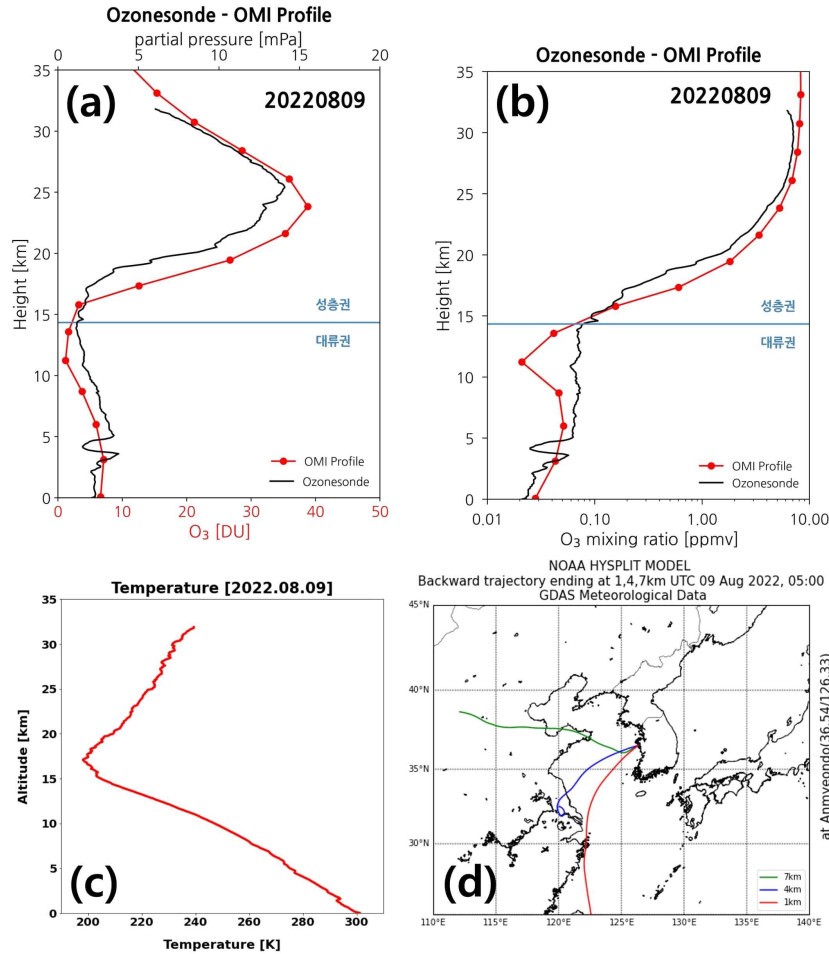


Fig. III-2-32. (a) 2022년 8월 9일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 8월 10일: 9일과 비슷한 패턴을 보이며 큰 차이가 없다. 다만 위성 오존 연직분포 특성이 산출되지 않아서 비교를 수행하지 못하였다. 지표의 오존은 낮는데 1km 고도에서 오존량이 상승하는 부분이 흥미로우나 원인이 정확하게 설명되지 않는다(Fig. III-2-33).

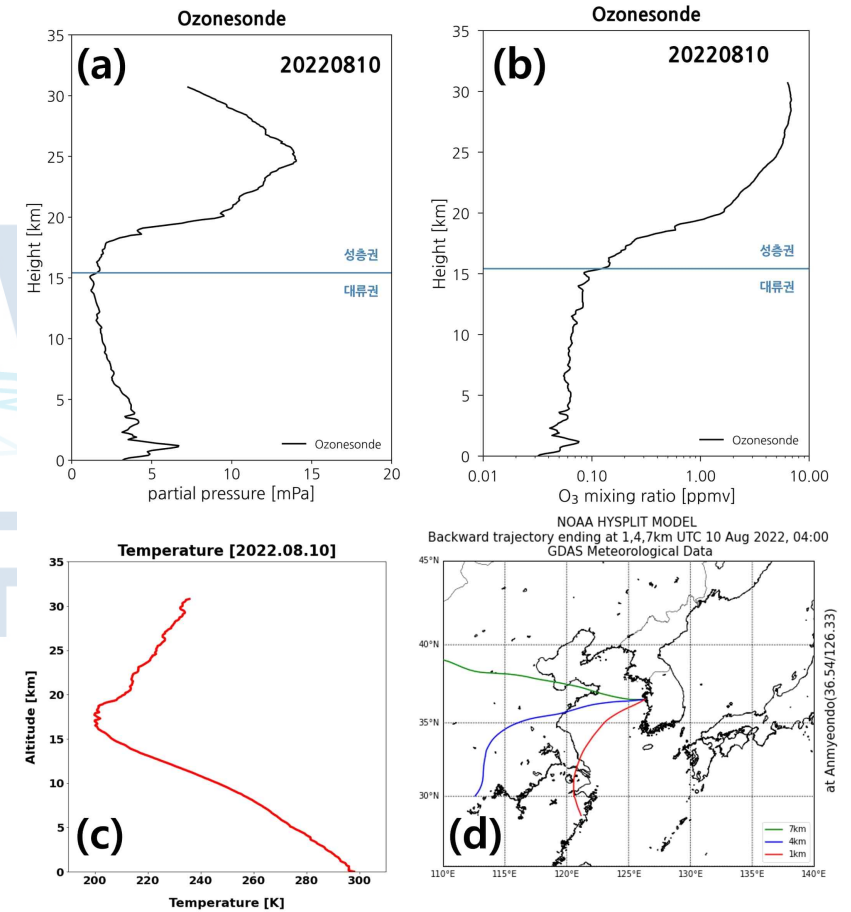


Fig. III-2-33. (a) 2022년 8월 10일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과



- 8월 11일: 1, 4, 7 km 모든 고도에서 일정하게 산둥반도를 지나는 서풍의 영향을 받으며 그 결과 지표에서 15 km 고도까지 거의 같은 오존 혼합비를 일정하게 나타내는 모습을 보인다. 장거리 수송 영향을 볼 때 향후 크게 참고할 필요가 있는 사례이다 (Fig. III-2-34).

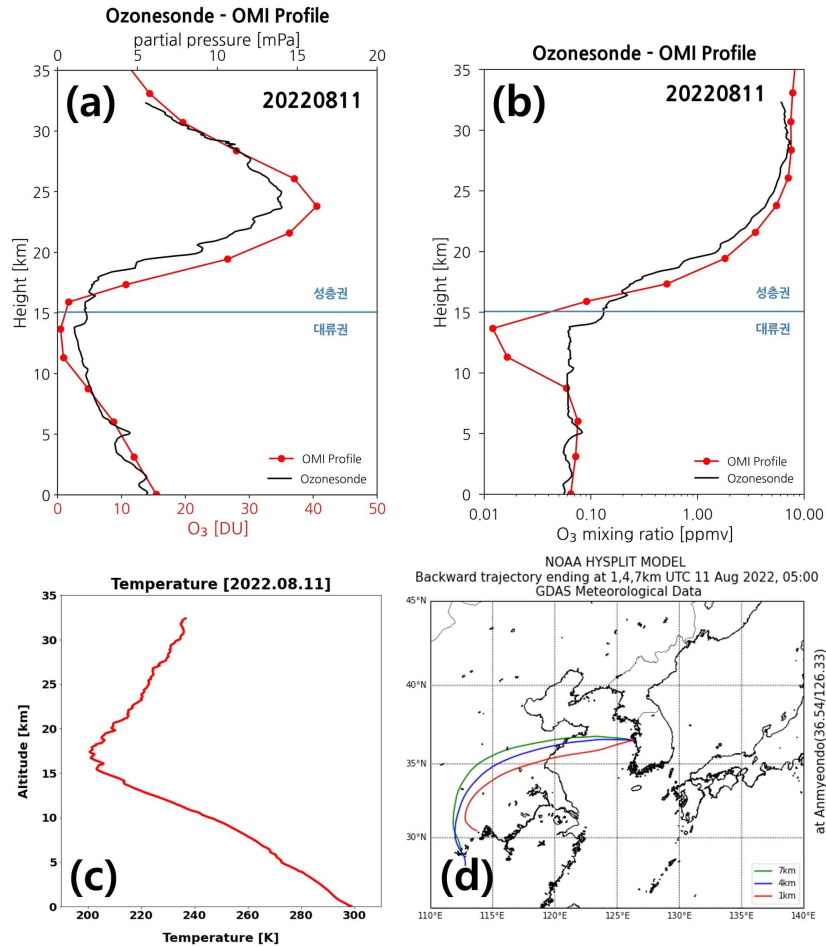


Fig. III-2-34. (a) 2022년 8월 11일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 8월 12일: 1, 4, 7 km 모두 11일과 유사하게 서풍계열의 기류가 나타나지만 조금 더 북서방향에 치우쳐 수송되어 오고 있다. 오존 연직분포는 11일과 비슷한데, 단 위성 오존 분포가 11일에는 존재와 다르지만 12일에는 나름 비슷한 모양을 보여주고 있다. 서풍 발생 시 꼭 위성자료와 오존존데 자료가 일치하지 않음을 11일-12일 결과차이로 알 수 있다(Fig. III-2-35).

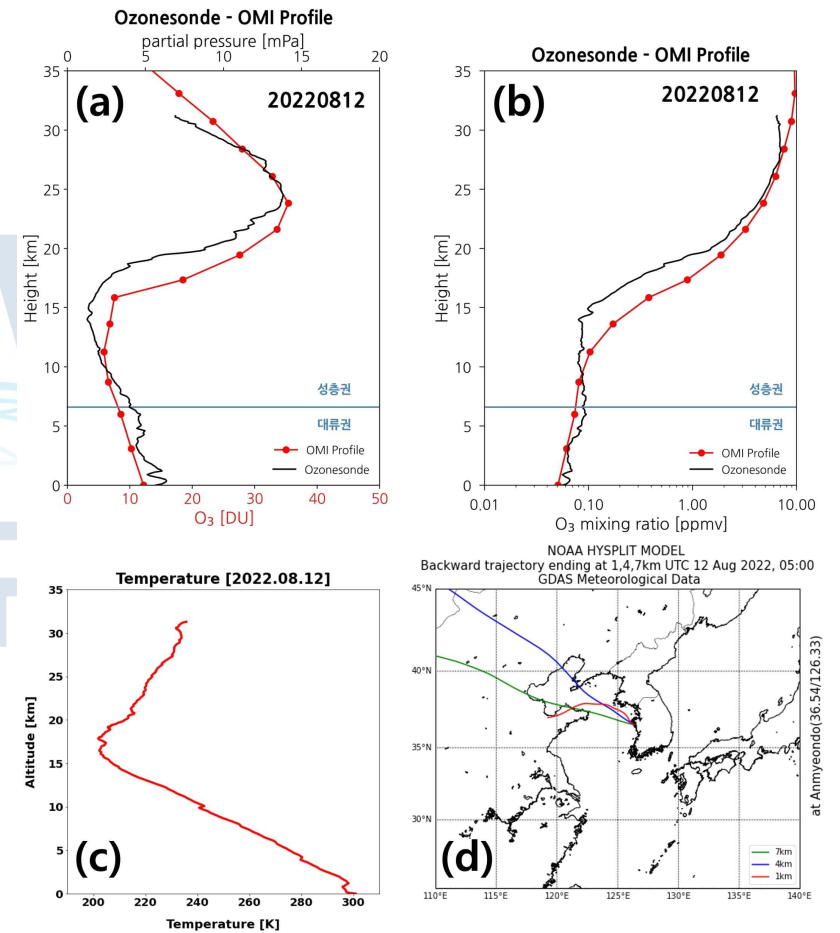


Fig. III-2-35. (a) 2022년 8월 12일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 8월 13일: 12일보다는 11일 사례에 비슷하지만 11일과는 다르게 위성 오존 연직분포가 존재 관측 결과와 비슷한 모양을 가진다 (다만 정량적으로 대류권에서 과소모의, 대류권계면 인근에서는 과대모의하는 차이가 있는데, 1 km 역궤적이 남풍, 4, 7 km 역궤적이 중국을 지나오는 서풍임을 통해 설명이 된다(Fig. III-2-36).

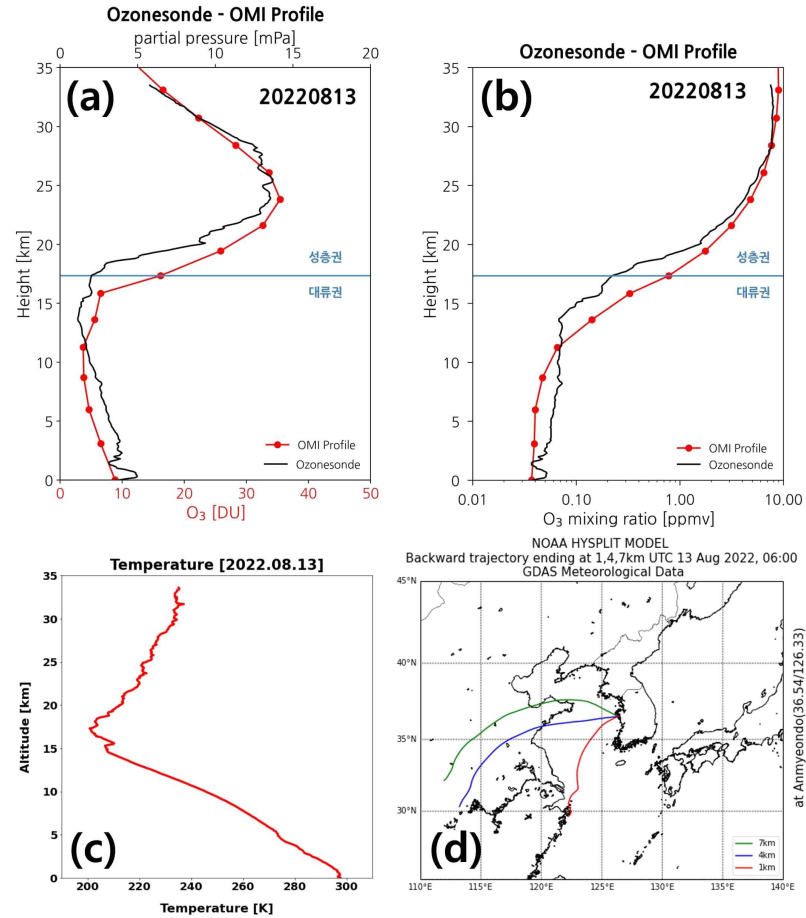


Fig. III-2-36. (a) 2022년 8월 13일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 8월 14일: 13일과 역궤적 패턴이 거의 같게 나타나는데 14일의 위성 오존 프로파일은 대류권에서도 존재 관측자료보다 높은 오존값을 보여주고 있다. 따라서, 대류권에서 위성 오존 자료의 일관된 특성을 확인할 수 없었다(Fig. III-2-37).

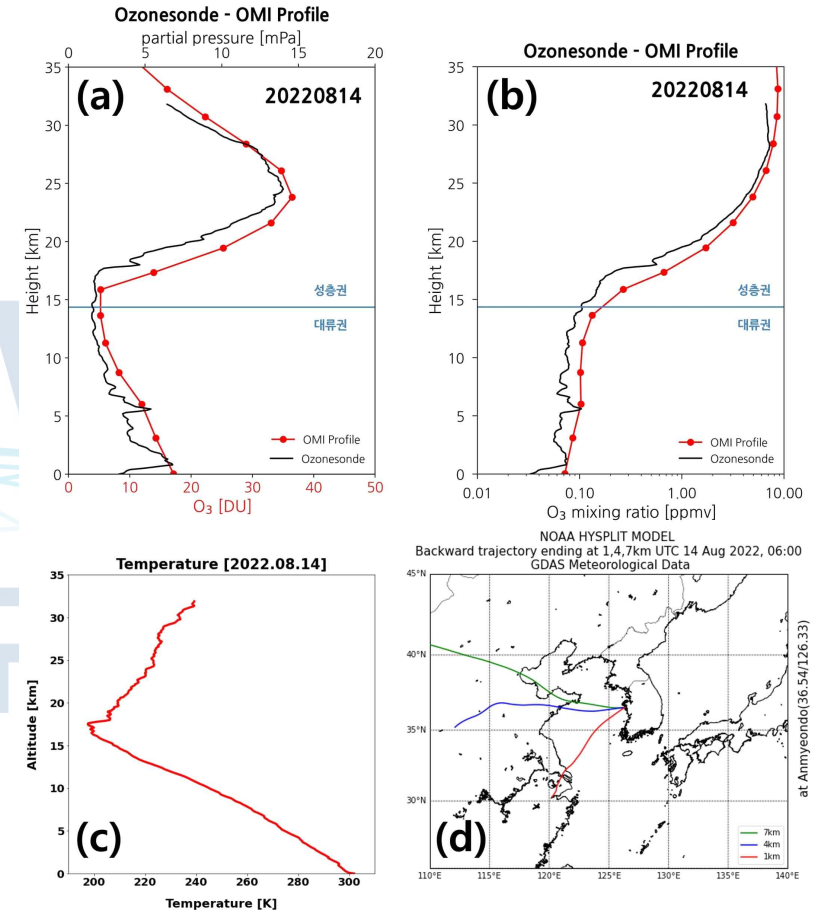


Fig. III-2-37. (a) 2022년 8월 14일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 8월 15일: 13, 14일과 거의 비슷한 역제적 특성을 보이고 오존 연직분포도 크게 다르지 않지만 2-3 km에서 오존 증가가 보이는데 미묘하게 1 km 역제적이 중국 상해지역을 지나오는 것이 연관되어 보이니 추가 분석이 요구된다. 위성 관측 자료는 생산되지 않았다(Fig. III-2-38).

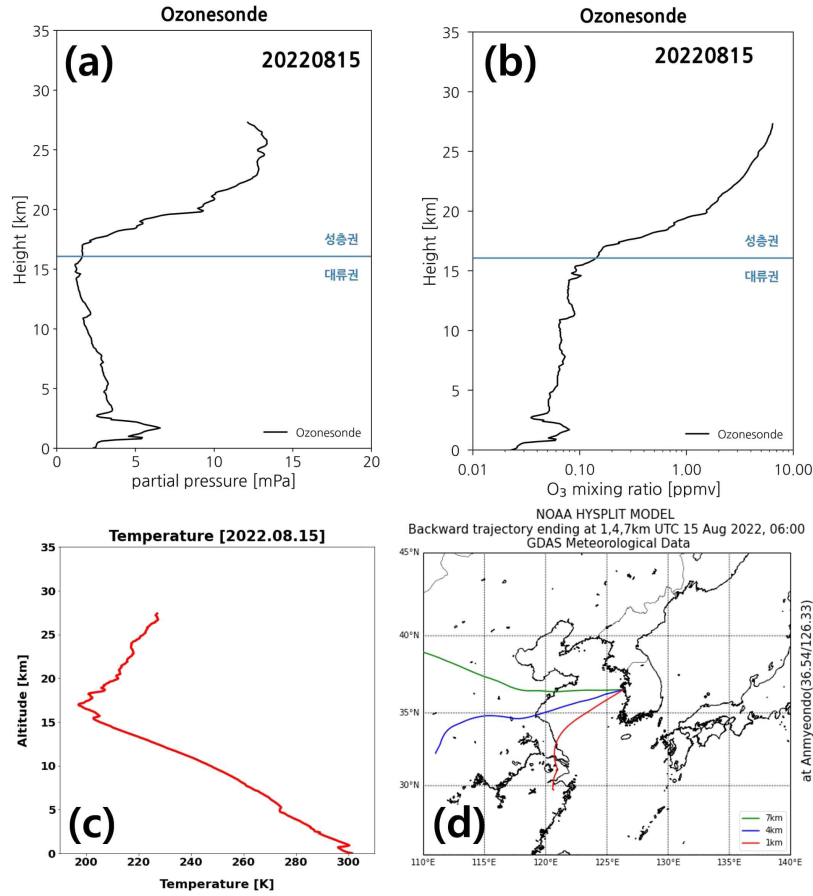


Fig. III-2-38. (a) 2022년 8월 15일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역제적, 파란색은 4km 상공 역제적, 초록색은 7km 상공 바람의 역제적 분석 결과

- 8월 16일: 8월 12일 사례와 비슷하게 북서풍 계열의 역제적 패턴이 나타나고 있다. 대류권 내에서 오존량이 증가/감소하는 패턴이 파동처럼 나타나는데 하층에서의 장거리 수송에 따른 증가와 상층에서 하강에 의한 오존 증가가 섞여서 나타나는 현상처럼 해석된다(Fig. III-2-39).

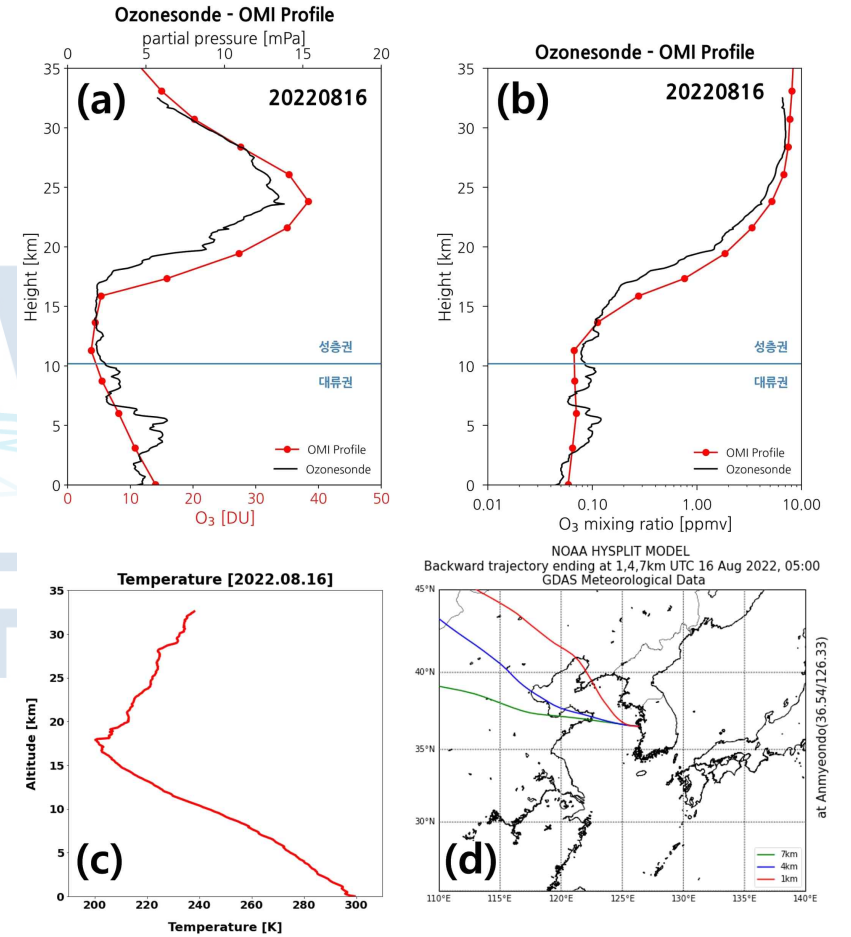


Fig. III-2-39. (a) 2022년 8월 16일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역제적, 파란색은 4km 상공 역제적, 초록색은 7km 상공 바람의 역제적 분석 결과



- 8월 17일: 8월 16일 사례가 계속 유지되는 것으로 보이는데 고도 6-7 km에서 오존 농도 증가 신호가 잘 보인다. 북서풍이 빠르게 불 때 대류권계면 접힘 현상이 일어나면서 성층권 오존의 하강이 소폭 나타나는 것으로 추측된다(Fig. III-2-40).

- 8월 18일: 16, 17일의 대기 수송 패턴이 그대로 유지되는 것으로 보인다. 위성 관측 연직분포 특성이 오존존데 관측 연직 오존 분포와 상당히 흡사한 모양을 보이고 있다. 가장 평균적인 오존 분포 특성을 나타내는 사례이다(Fig. III-2-41).

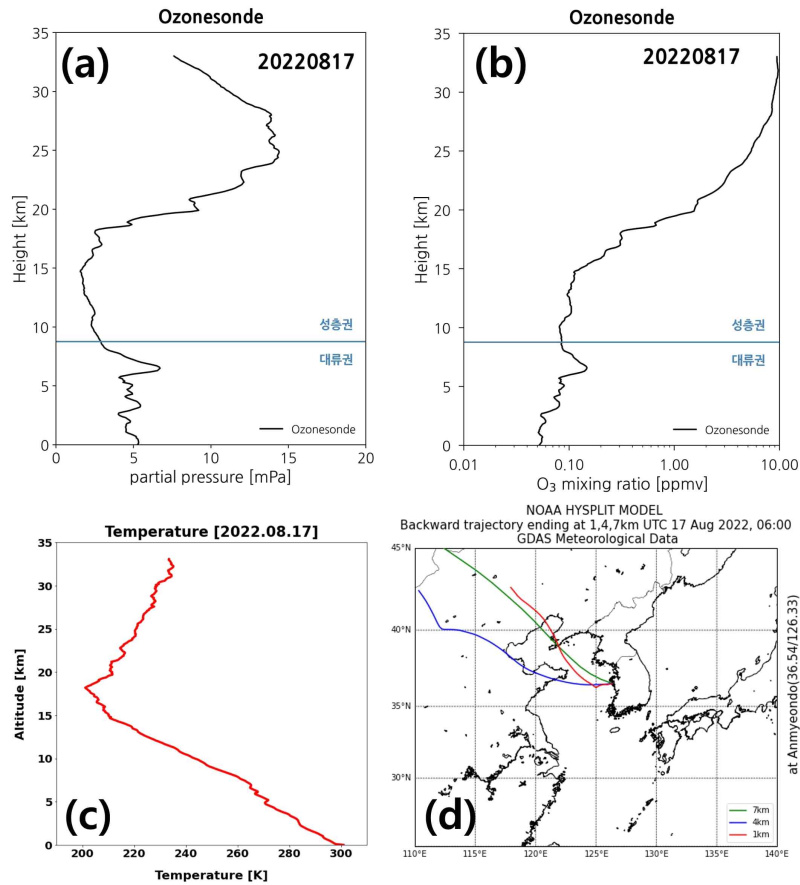


Fig. III-2-40. (a) 2022년 8월 17일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

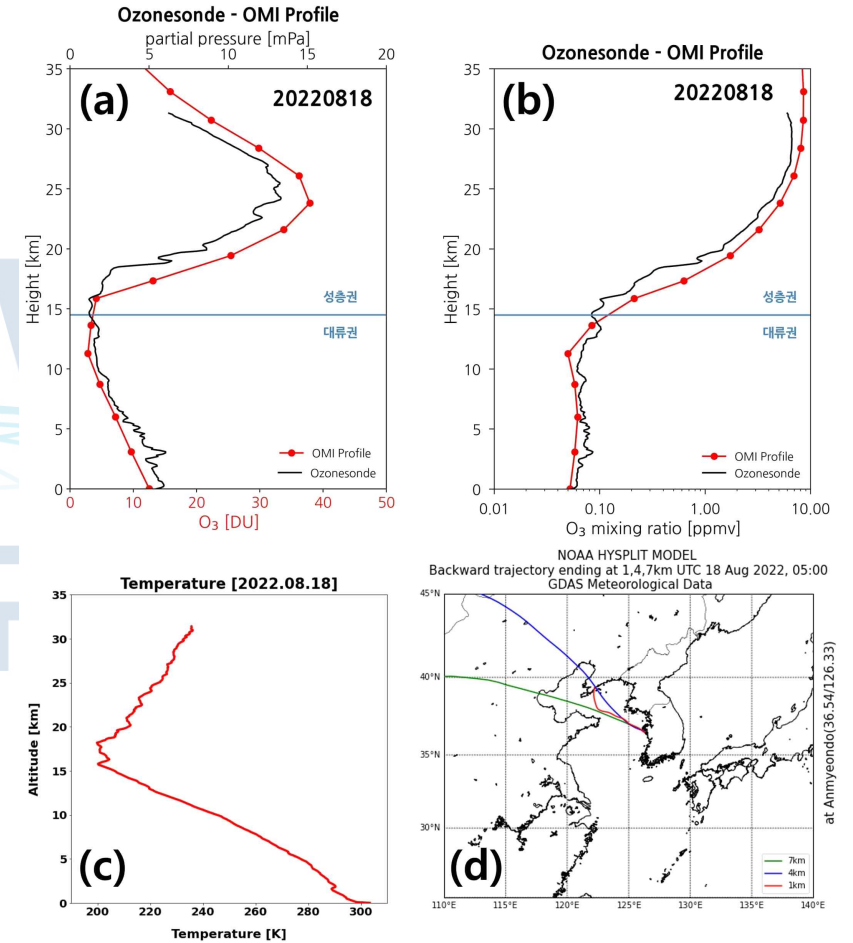


Fig. III-2-41. (a) 2022년 8월 18일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 8월 19일: 약 2-3일간의 북서풍 계열 바람과는 달리 1 km 역궤적이 남풍 계열 장거리 수송특징을 보이며 지표 오존량이 많이 떨어지는 결과를 보인다. 지표 수송 특징과 오존량 변화는 연관성이 깊게 나타나는 것이 반복되어 확인된다(Fig. III-2-42).

- 8월 20일: 올해 관측 사례 중 가장 위성과 오존존대의 연직분포 차이를 크게 보여주는 사례로서 위성의 경우 10 km 고도 인근에서 거의 오존량 0을 나타내고 있다. 지표에서 1 km까지 기단의 역궤적 패턴이 19일 경우와 다른 북서풍의 특성을 보여, 이와 관련된 추가 분석이 필요하다(Fig. III-2-43).

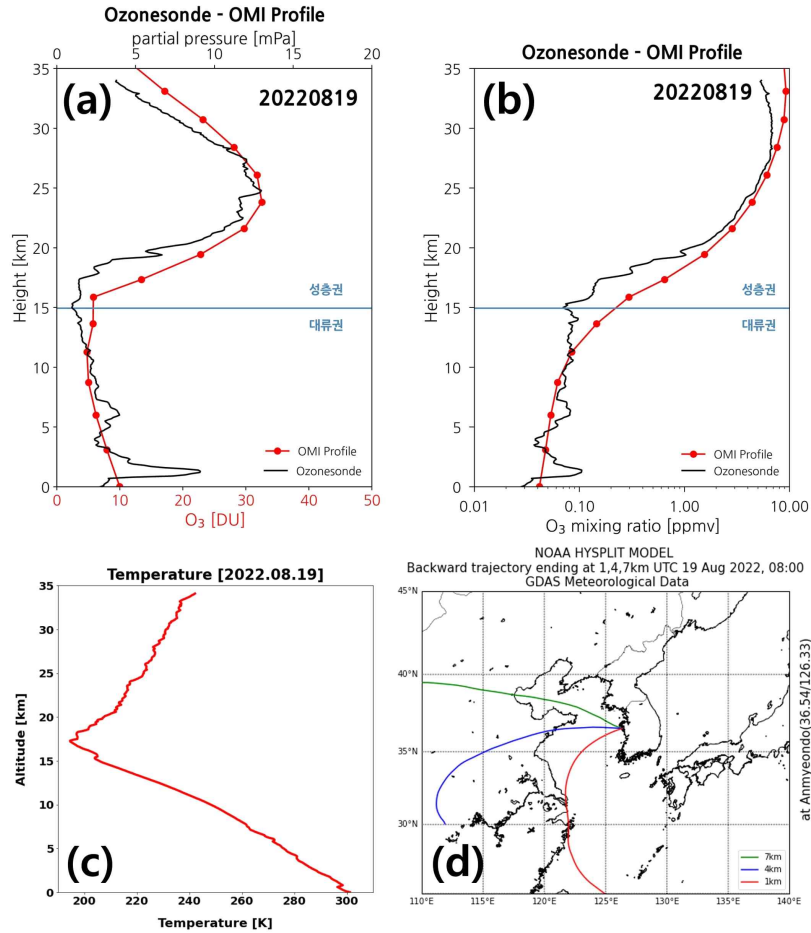


Fig. III-2-42. (a) 2022년 8월 19일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

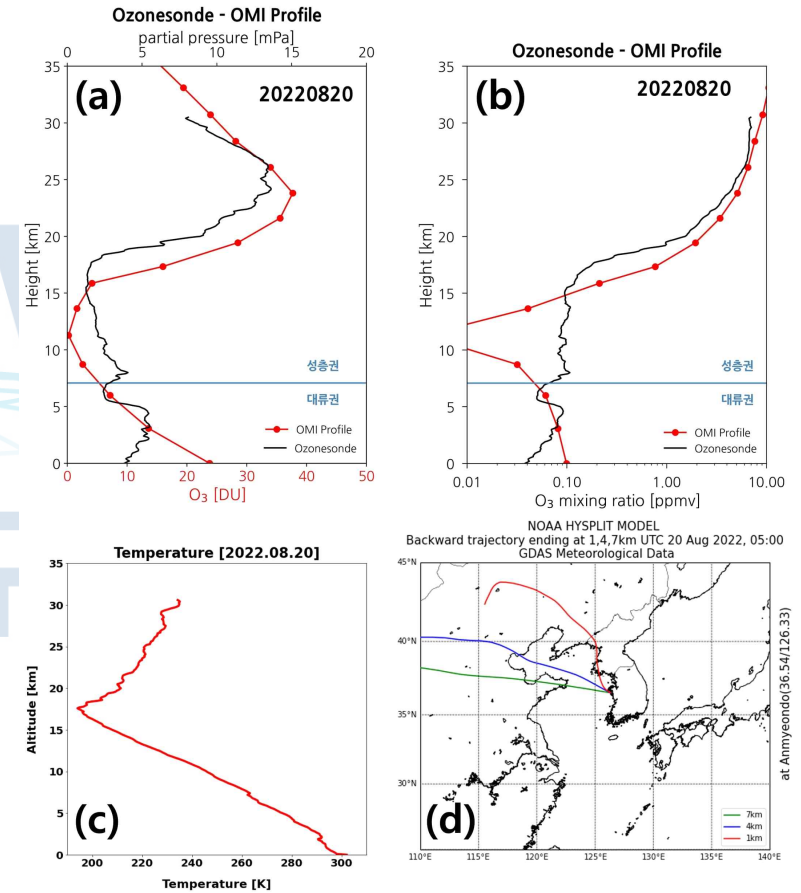


Fig. III-2-43. (a) 2022년 8월 20일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 8월 21일: 역제적 패턴이 20일과 크게 차이가 없는데도 21일에는 위성 오존의 연직분포가  
존데 자료와 거의 비슷하게 나타나고 있다. 작년 연구 결과에 비해 올해 OMI 오존  
연직분포의 정확도가 다소 낮고 일관성도 낮게 나타났다(Fig. III-2-44).

- 8월 22일: 2022년 여름은 2021년과 달리 대기 수송 특징이 더 선명하게 드러나는 편이고  
서풍 계열이 특이하게 잘 나타나는데 22일은 1 km 역제적이 한반도 상에서 맴도는  
특징을 보인다. 이 경우 지표 오존이 4-5 km 자유대류권 오존보다 높게 나타나는  
부분이 확인되고 지표 배출 화학 성분들에 영향으로 보인다(Fig. III-2-45).

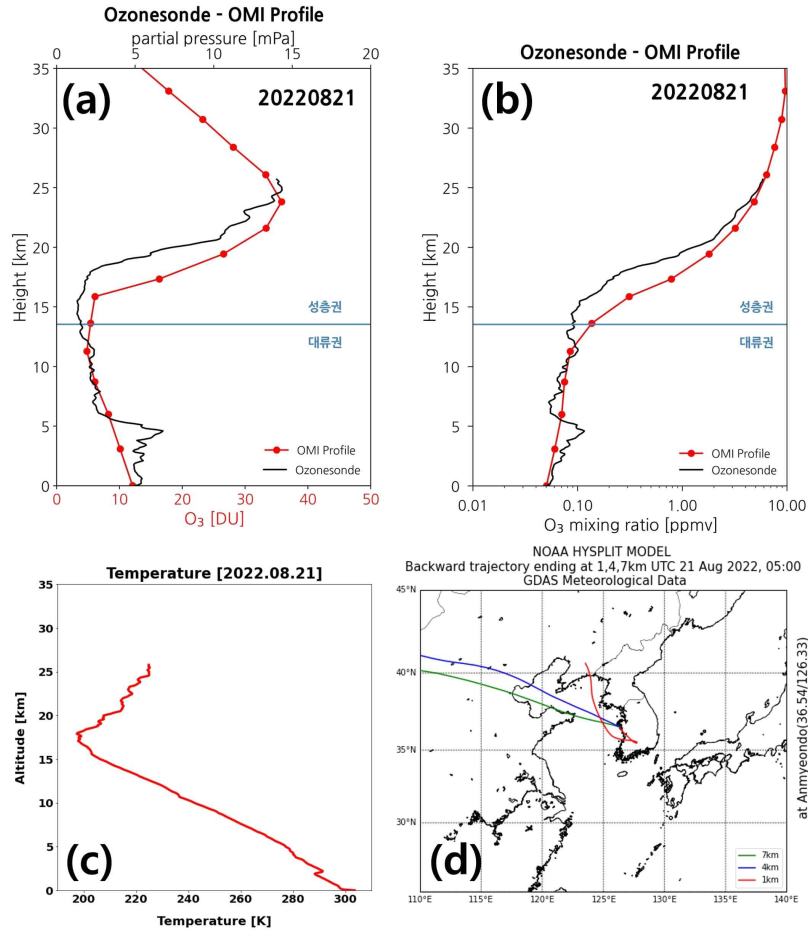


Fig. III-2-44. (a) 2022년 8월 21일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역제적, 파란색은 4km 상공 역제적, 초록색은 7km 상공 바람의 역제적 분석 결과

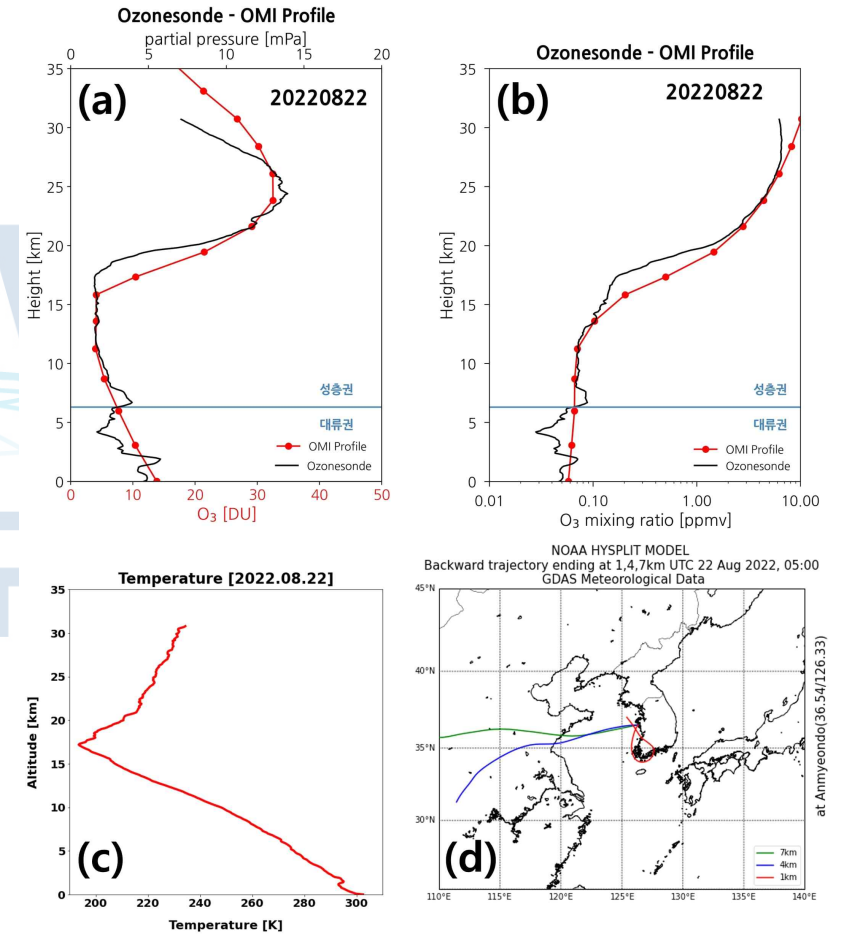


Fig. III-2-45. (a) 2022년 8월 22일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역제적, 파란색은 4km 상공 역제적, 초록색은 7km 상공 바람의 역제적 분석 결과



- 8월 23일: 22-23일은 1 km 역궤적이 서해상, 한반도 상에서 맴돌고 그 위 4, 7 km 역궤적은 서풍계열이 뚜렷하게 보인다. 이 경우 상대적으로 다른 기간에 비해 지표 오존이 높게 나타나는 경향이 보인다(Fig. III-2-46).

- 8월 24일: 3 km 고도에서 오존이 다소 증가하는 패턴이 보인다. 위성 자료는 산출되지 않았다(Fig. III-2-47).

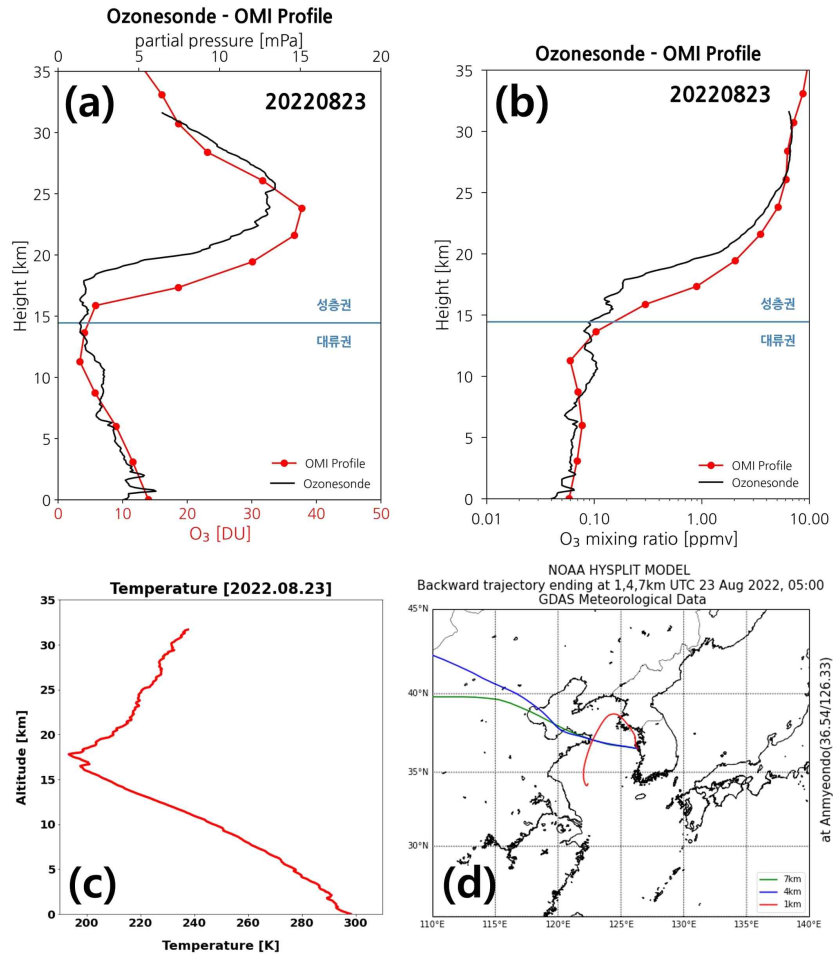


Fig. III-2-46. (a) 2022년 8월 23일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

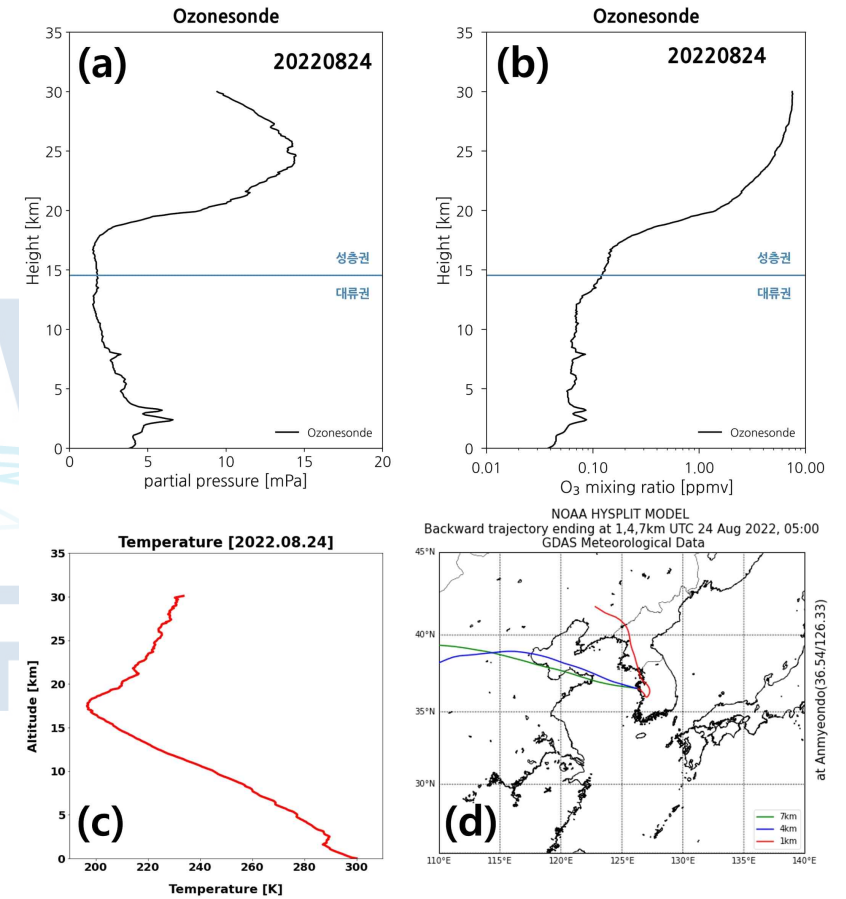


Fig. III-2-47. (a) 2022년 8월 24일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 8월 25일: 24일과 유사하게 3 km 고도에서 오존 농도가 다소 증가하는 패턴을 보였다. 1, 4, 7 km 역궤적 결과 모두 서풍의 영향을 보였다(Fig. III-2-48).

- 8월 26일: 25일과 역궤적 패턴이 크게 다르지 않음에도 지표 오존이 높아진 특징을 보인다. 1 km 역궤적 수송이 중국 북경을 지나고 있는 있으나 이동속도가 빨라 지표 오존 상승은 지역적 영향으로 추정된다(Fig. III-2-49).

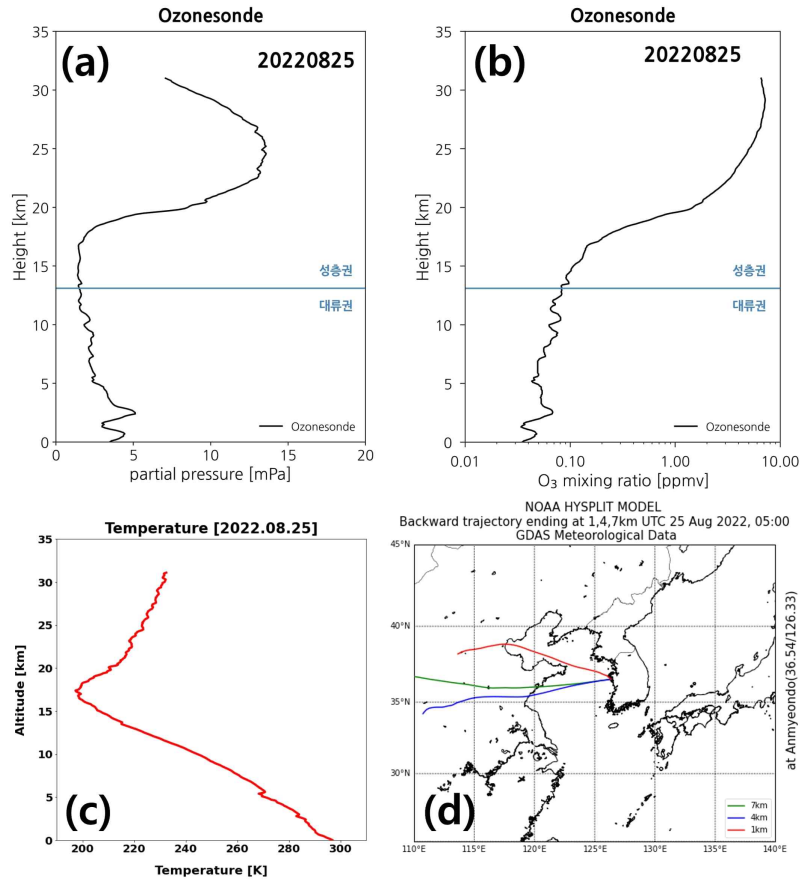


Fig. III-2-48. (a) 2022년 8월 25일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

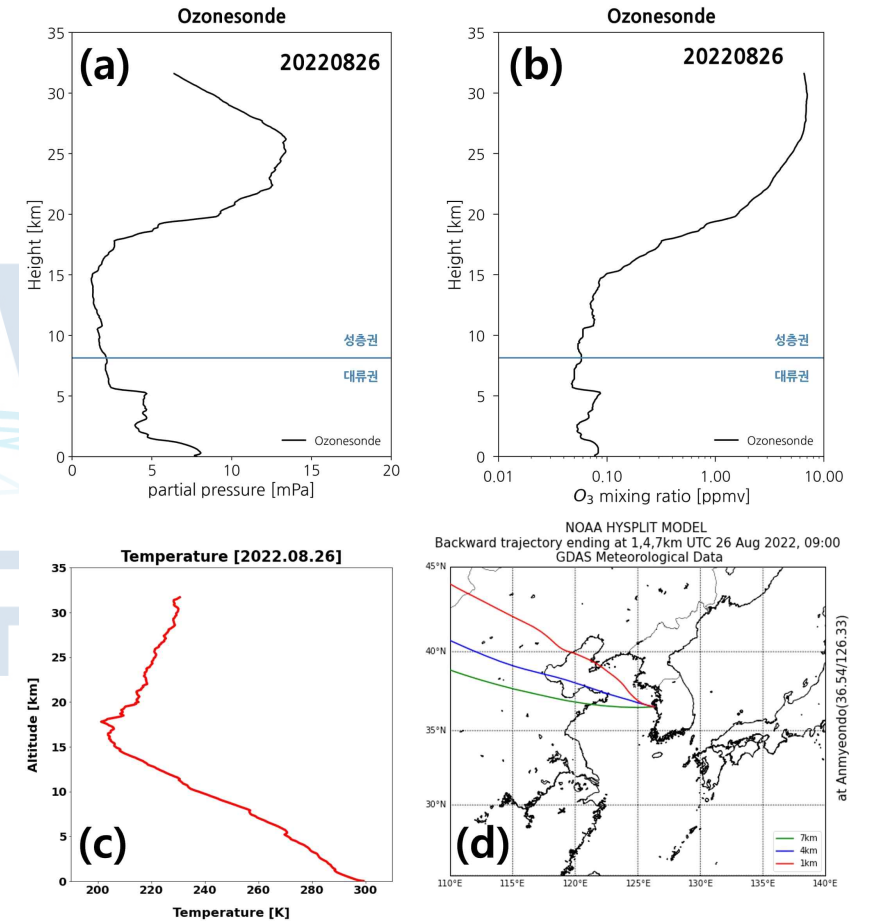


Fig. III-2-49. (a) 2022년 8월 26일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 8월 27일: 1 km 역궤적이 26일과 비슷해보이지만 북경 지역을 지나지 않기 때문에 장거리 수송 영향력 차이가 있을 수 있고 실제로 오존량이 지표에서 낮게 나타나고 있다(Fig. III-2-50).

- 8월 28일: 역궤적들이 27일과 큰 차이를 보이지 않으나 (지표 오존량은 27일에 비해 소폭 높아진 것이 보인다. 1 km 역궤적이 북한을 넘어 수도권 지역을 거쳐 동쪽에서 유입되는 것을 통해 지역 화학물질 배출 영향이 쉬웠을 수 있다고 본다(Fig. III-2-51).

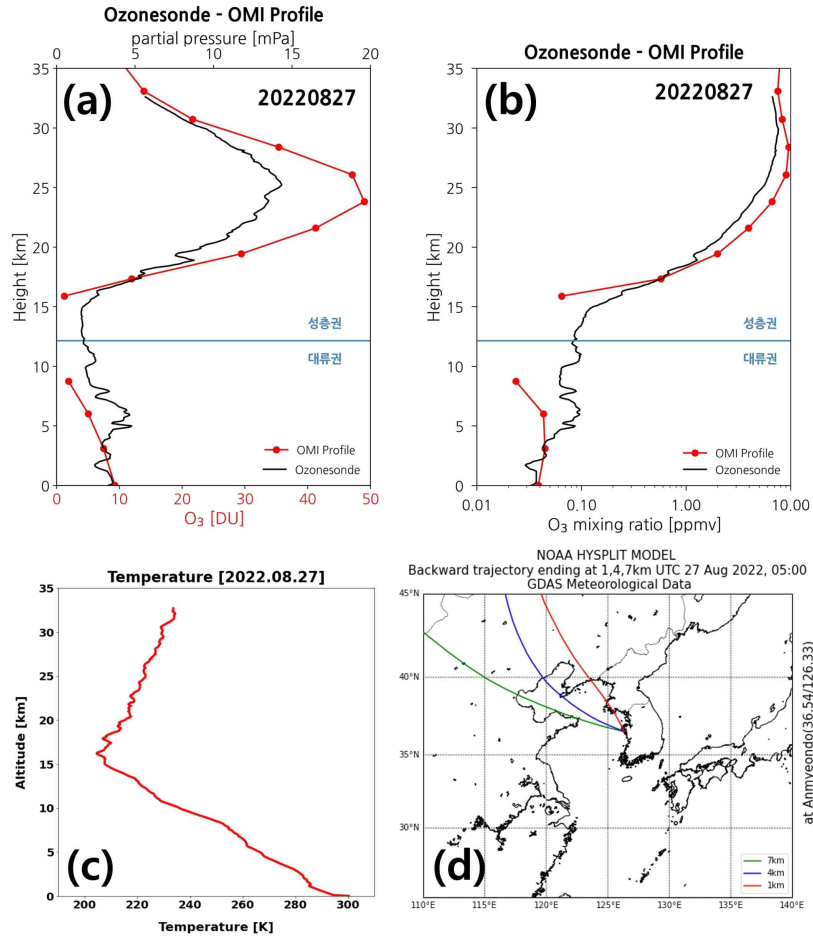


Fig. III-2-50. (a) 2022년 8월 27일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

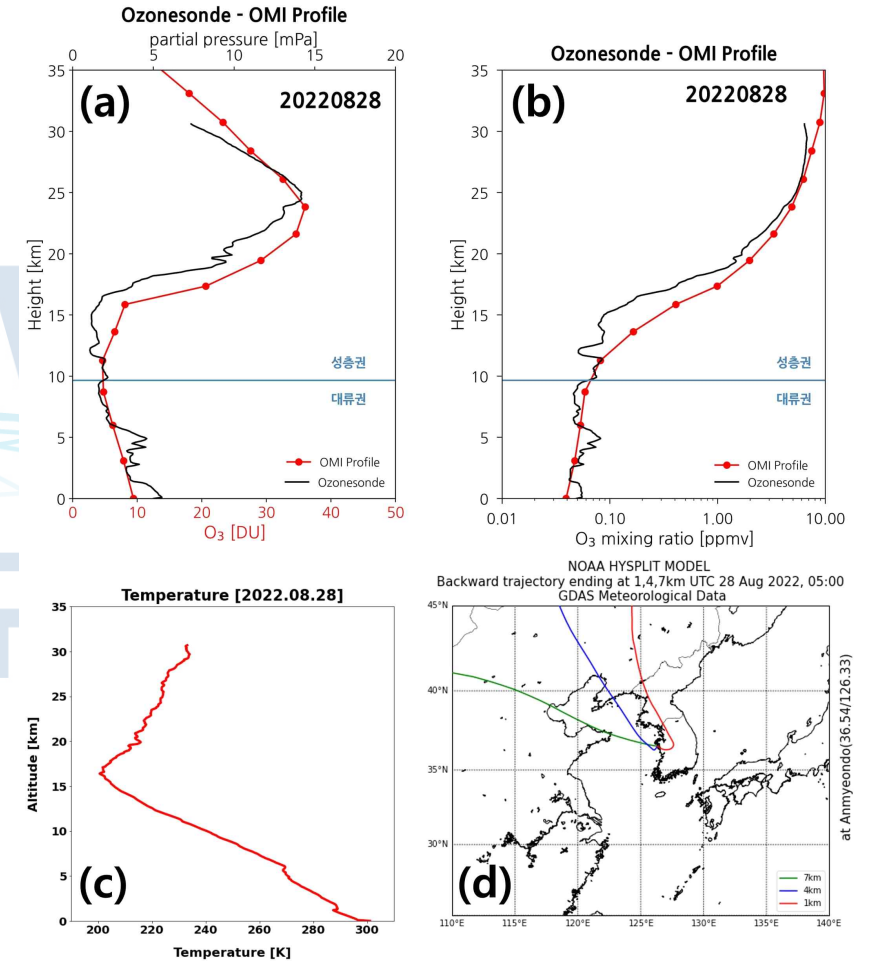


Fig. III-2-51. (a) 2022년 8월 28일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과



- 8월 29일: 통상적으로 한반도 여름에는 몬순의 영향으로 서풍 대신 남풍, 동풍이 지표에서 부는 편인데 2022년은 29일이 되어서야 대기경계층에서 선명한 동풍이 확인된다. 이에 따라 지표 오존이 상당히 낮은 값으로 떨어짐이 확인된다(Fig. III-2-52).

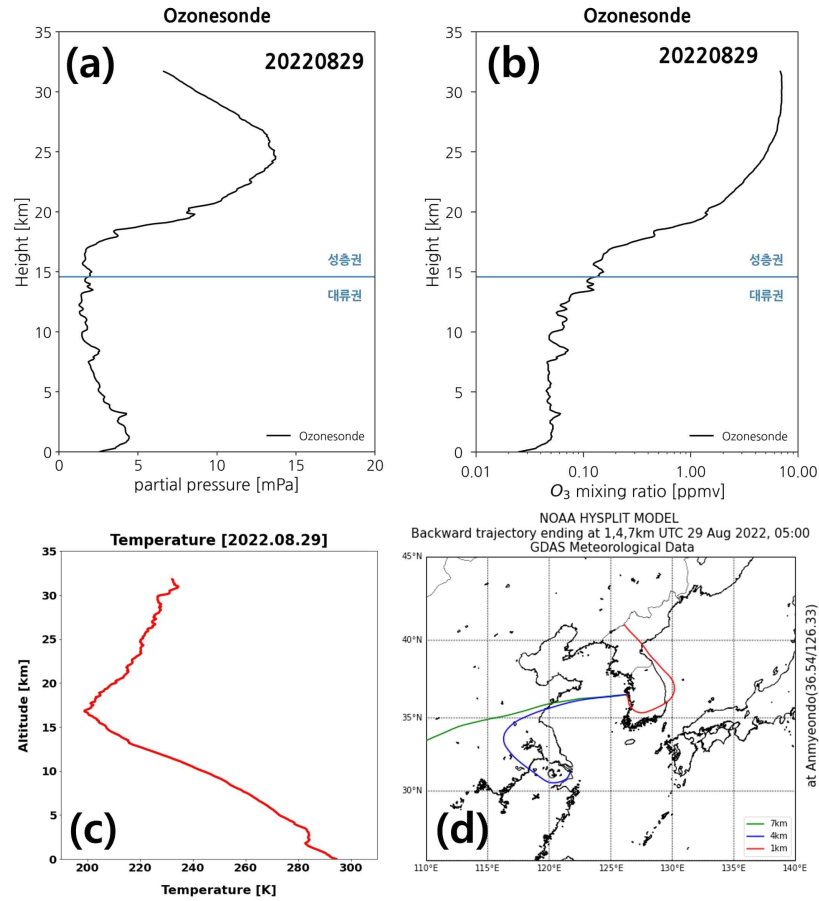


Fig. III-2-52. (a) 2022년 8월 29일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역래적, 파란색은 4km 상공 역래적, 초록색은 7km 상공 바람의 역래적 분석 결과

- 8월 30일: 전날과 달리 풍향이 크게 바뀌었으나 1 km 역래적이 여전히 남풍 계열이라 지표 오존량이 크게 상승하진 않았다. 다만 지표 바로 위에서부터 오존이 높아지는데 이는 상층 대기가 오염된 중국 대기 영향 때문으로 보인다(Fig. III-2-53).

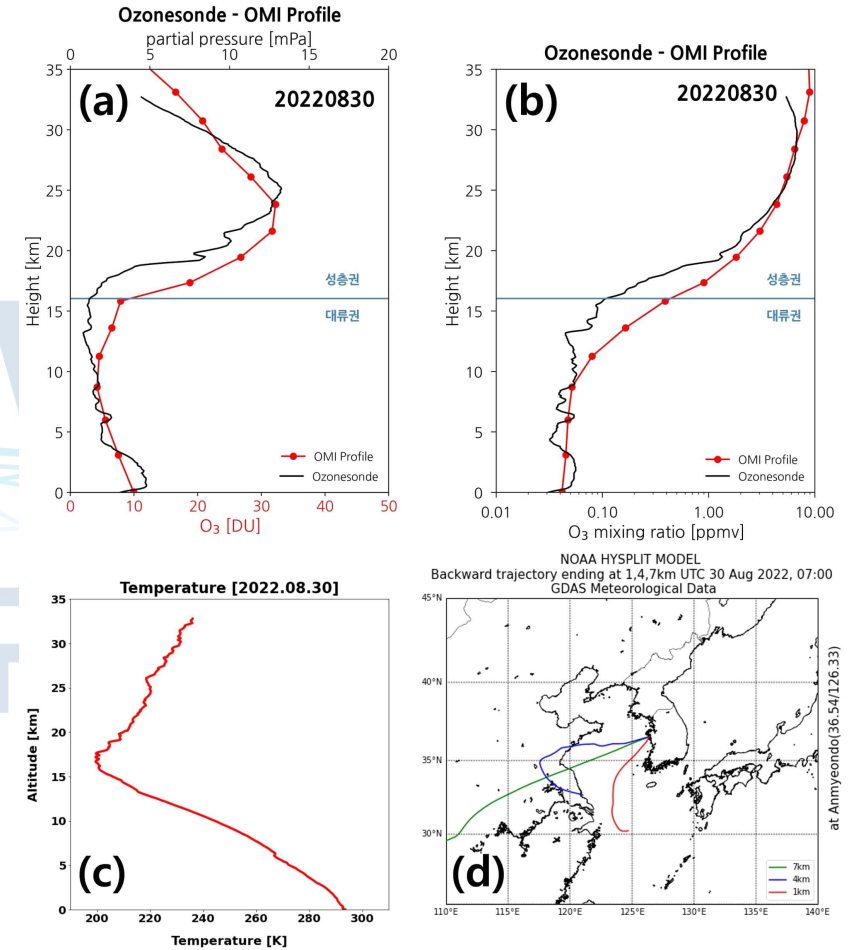


Fig. III-2-53. (a) 2022년 8월 30일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역래적, 파란색은 4km 상공 역래적, 초록색은 7km 상공 바람의 역래적 분석 결과

- 8월 31일: 1 km 역궤적이 휴전선 부근을 맴돌다가 수도권 일부를 지나 안면도로 유입되는 것이 확인되며 지표 오존량이 높게 나타나는 부분이 잘 확인된다(Fig. III-2-54).

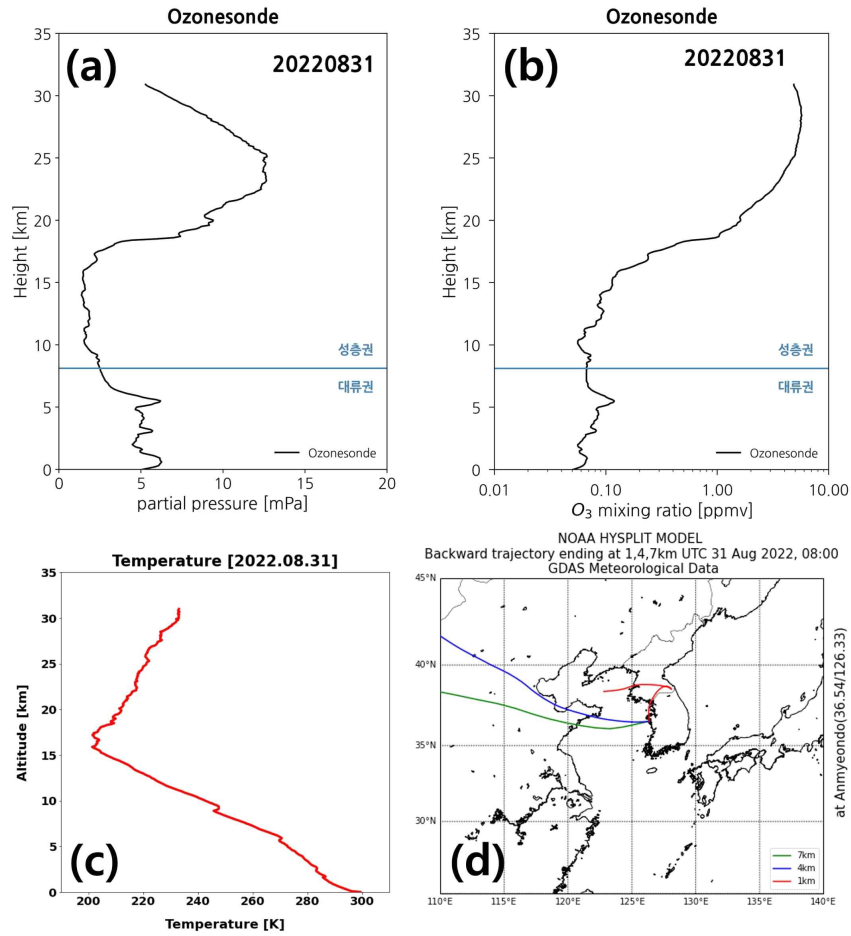


Fig. III-2-54. (a) 2022년 8월 31일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 9월 1일: 31일과 마찬가지로 1 km 역궤적이 4, 7 km 역궤적과는 달리 이틀간 북한 위에서 머물렀다가 안면도로 유입되고 있으며 이와 같이 수평방향 대기 혼합이 약해진 상황이 며칠간 이어짐에 따라 지표 오존이 계속 높아지는 것이 보인다. 비슷한 대기 수송 패턴이 얼마나 오래 유지되는지도 향후 분석 요소로 꼽을 필요가 있어 보인다(Fig. III-2-55).

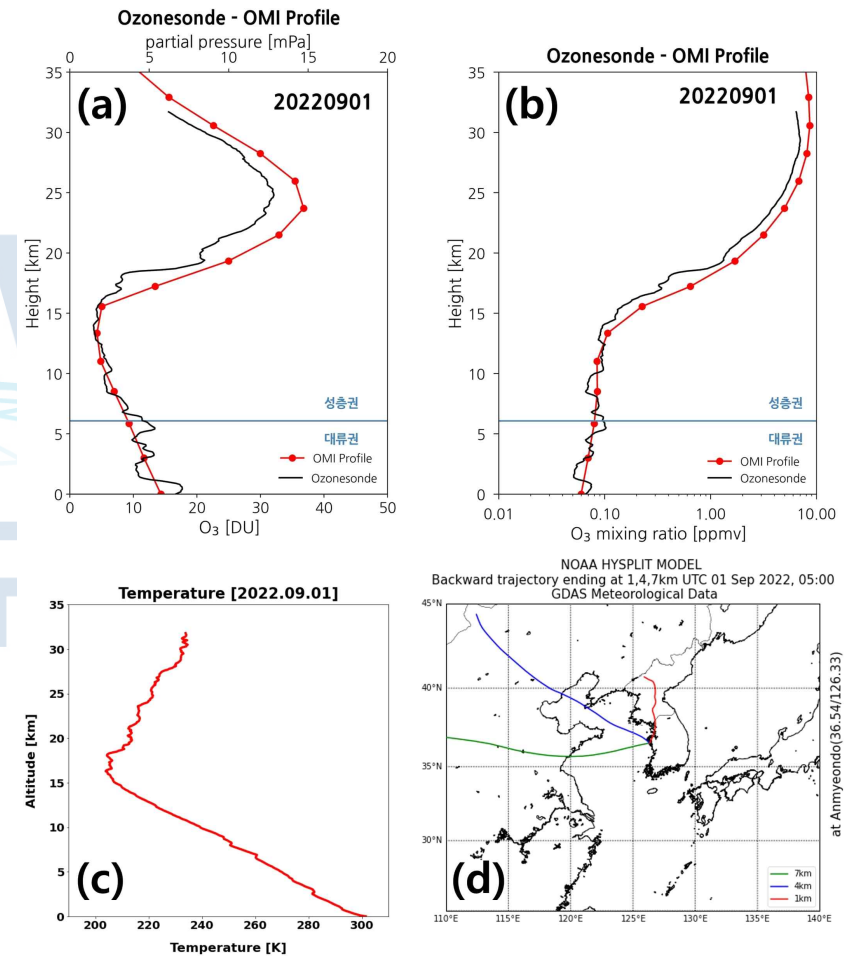


Fig. III-2-55. (a) 2022년 9월 1일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역궤적, 파란색은 4km 상공 역궤적, 초록색은 7km 상공 바람의 역궤적 분석 결과

- 9월 2일: 전날 1일과는 달리 1 km 역계적이 분명한 동풍 계열 수송이 보이고 이에 오존 농도가 바로 낮아지는 것이 보인다. 전반적으로 수평 수송 특징과 지표 오존의 변동성은 잘 이어지는 것으로 보인다. 대류권계면이 낮게 추정되었으며 위성 자료는 생산되지 않았다(Fig. III-2-56).

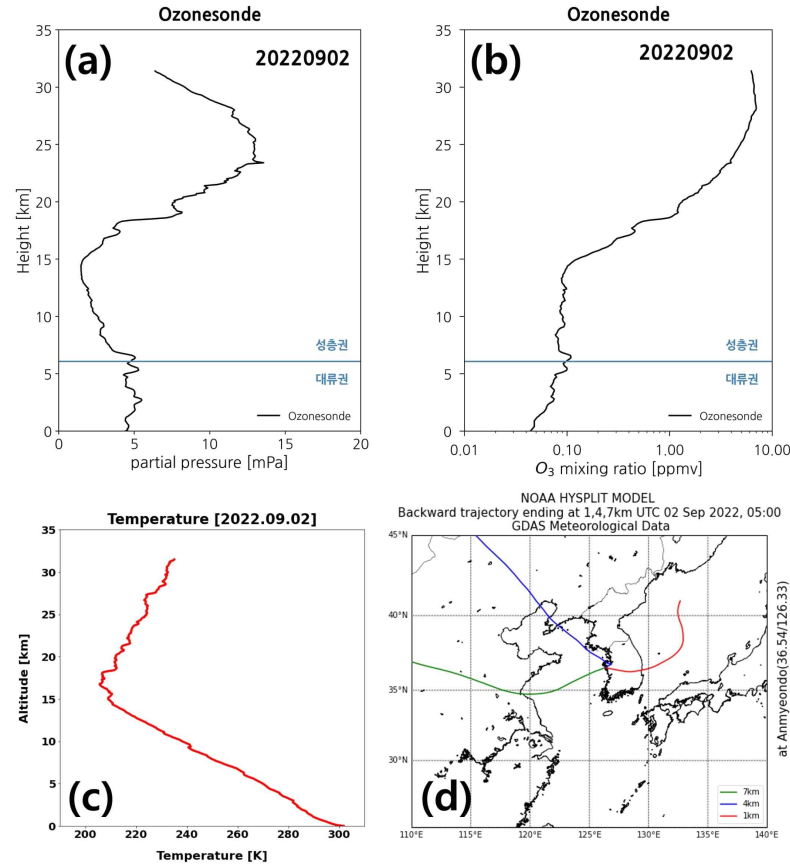


Fig. III-2-56. (a) 2022년 9월 2일 오존존데 오존 분압 관측 결과와 OMI Profile 비교, (b) 오존존데 오존 혼합비 관측 결과와 OMI Profile 비교, (c) 오존존데 온도 Profile, (d) 빨간색은 1km 상공 역계적, 파란색은 4km 상공 역계적, 초록색은 7km 상공 바람의 역계적 분석 결과

### 3. 관측 관련 기타 기록사항

- 가. 7월 31일: 태풍 5호 송다가 발생했던 기간이었으며, 안면도에도 강수가 발생하였다. 비양 데이터가 약 25 km 부근에서 끊겼으며, 데이터 수신에 양호하지 못한 이유에 대해 비양 후 배터리 내부에 강수 유입 현상이 발생하였기 때문으로 추정하고 있다. 17:56분에 추가 비양을 진행하였다.
- 나. 8월 5일: 맑은 날씨임에도 불구하고 데이터 수신에 11 km 정도에서 종료되었다. 정확한 원인 파악이 불가하였으며, 라디오존데 수신이 조기 종료된 것으로 보고 있다. 성층권까지의 관측 결과를 얻기 위해 17:50분에 재비양하였으며, 기존 14:30분보다 늦게 데이터를 수신받은 자료를 사용하게 되었다.
- 다. 8월 7일: 21 km 고도부터 하강하는 데이터가 수신됨으로써 풍선이 일찍 터졌음을 알 수 있었다. 성층권 오존을 확인하는 것이 목적이었으므로 이후 Final 과정을 준비하여 18:00시에 재비양 하였다.
- 라. 8월 15일: 강한 하강기류를 만나 상승하던 존데가 5 km 부근부터 하강하기 시작하였다. 초반에 5 m/s로 상승하였다면, 5 km 부근부터는 3 m/s의 상승 속도를 보였다. 수평 이동이 커서 비양 시간이 길게 나타났으며, 데이터를 수신해주는 라디오존데의 배터리 부족으로 인해 약 28 km 부근에서 데이터 수신에 종료되었다.
- 마. 8월 19일: 준비했던 오존존데(AMY27)의 전류값 측정이 불가하여, Final 과정 중간에 다른 오존존데로 교체하여 작업하였다. 따라서 비양 시간이 16:32분으로 기존 14:30분보다 늦게 비양하였다.
- 바. 8월 26일: Final 과정 중에 마지막 배경전류( $I_{B0}$ ) 측정단계에서 전류값이  $0.05 \mu A$  미만으로 떨어지지 않아 다른 존데로 교체하여 다시 작업하여, 18:00시에 비양하였다.
- 사. 8월 30일: 8월 26일과 동일한 문제가 발생하였으나 기존 오존존데에서 배경전류( $I_{B0}$ )를  $0.05 \mu A$  미만으로 맞추어 17:20분에 비양하였다.
- 아. 8월 31일: 8월 30일과 동일한 방법으로 17:20분에 비양하였다.

### 4. ACCLIP 기간 항공 관측 자료와의 비교

- 미국 연구진이 2022년 7월 말 - 9월 초까지 수행한 ACCLIP 캠페인에 맞추어 환경과학원에서 2022년 8월 4-5일 이틀간 서해상에서 항공관측을 수행하였다 (Beechcraft 1900D 항공기 기반). 고도 범위는 약 3 km 까지 이루어졌고 양일간 모두 서해상에서 비슷한 항공관측 경로를 가졌다 (Fig. III-4-1).
- 8월 4, 5일 역계적 경로는 매우 다르게 나타나는데 (항공관측 수행한 지점을 기준으로) 4일에는 남풍의 영향권에 놓여 있으나 5일에는 중국 산둥반도를 지나오는 서풍의 영향을 강하게 받는 것이 확인된다 (Fig. III-4-2). 이는 이 두 관측의 비교가 중국발 대기오염 물질의 수송 차이를 살펴보기 좋은 사례임을 의미한다.
- 실제로 8월 4일에는 항공관측 및 오존존데 관측 모두 지표에서 3 km 까지 관측 고도 범위에서 낮은 오존량을 보이는 것이 관측되지만 5일에는 1 km 이상 범위에서 오존량이 크게 늘어나는 것이 보인다 (Fig. III-4-3). 이는 오존 또는 오존 생성에 영향을 주는 전구 물질이 중국으로부터 수송되어오기 때문으로 해석된다.



- 8월 4일에는 오존존데 관측 오존과 항공관측 오존의 상관성이 낮게 나타나지만 5일에는 크게 나타난다 (Fig. III-4-4). 이는 안면도 지역 대기가 4일에는 서해상 공기와 다른 특성을 보이지만 5일에는 연관성을 가짐을 의미하며 이는 곧 장거리 수송 영향을 보여주는 근거가 된다. 실제로 천리안 2호 GEMS 위성으로 관측한 AOD (aerosol optical depth) 자료를 항공관측 시간대에 살펴보면 8월 4일에는 서해상이 깨끗하나 5일에는 중국발 에어로졸이 서해상을 가로질러 가는 것이 확인되므로 (Fig. III-4-5) 8월 5일 오존의 장거리 수송 영향은 분명히 존재하는 것으로 여겨진다.

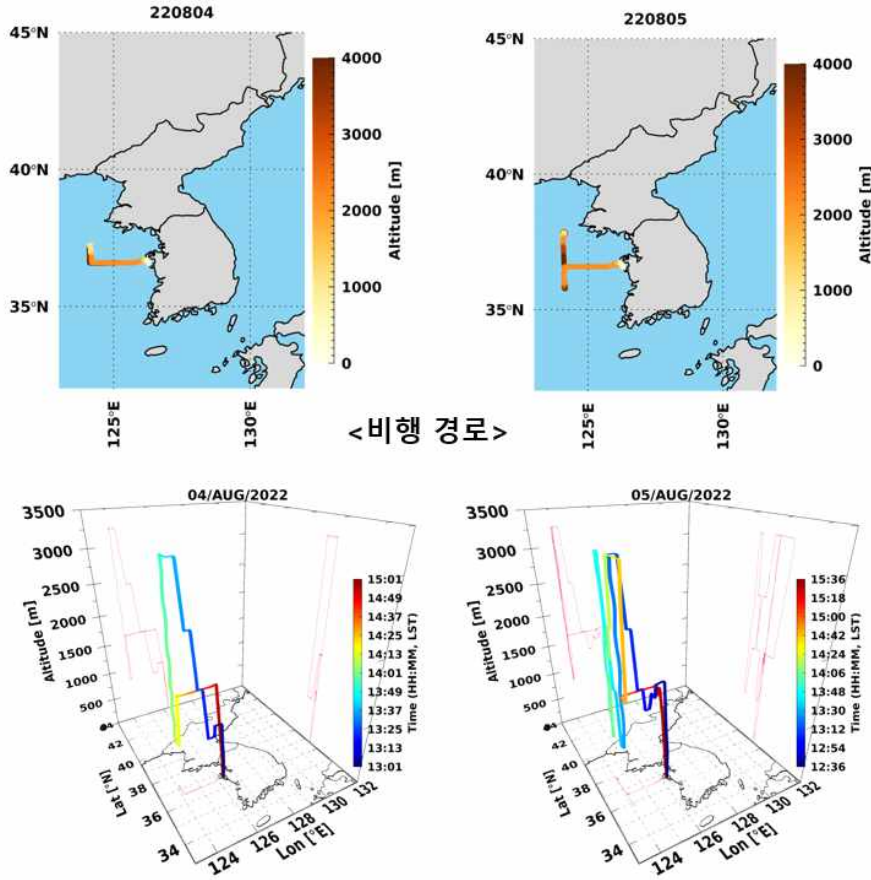


Fig. III-4-1. 2022년 8월 4일 (왼쪽) 및 5일 (오른쪽)의 항공관측 경로 정보: 수평방향 이동 트랙 (위) 및 수직 고도 변화 (아래).

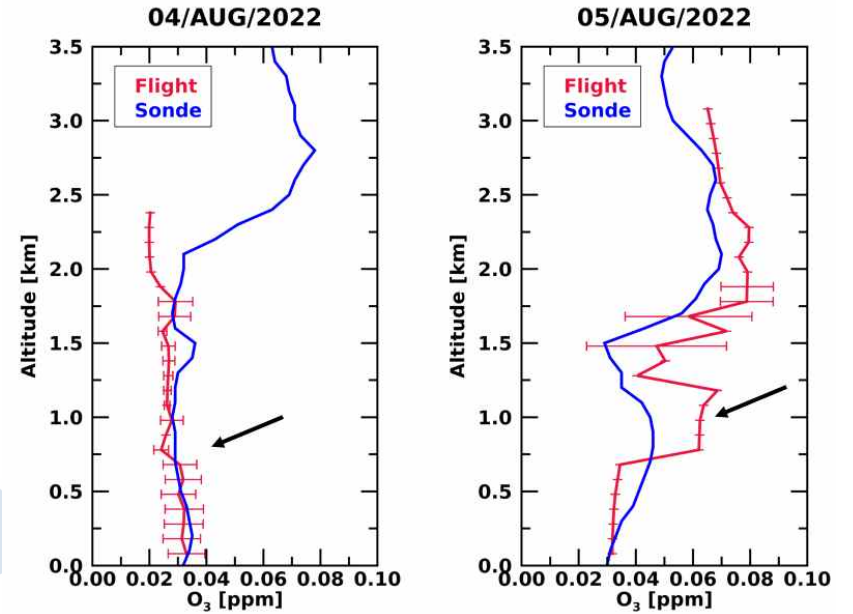


Fig. III-4-2. 2022년 8월 4일 (왼쪽) 및 5일 (오른쪽)에 관측된 오존의 연직분포 특성: 항공관측(빨강) 및 오존존데 (파랑) 관측 결과 비교. 화살표는 가장 오존량의 변화가 두드러지게 나타나는 고도 표시.

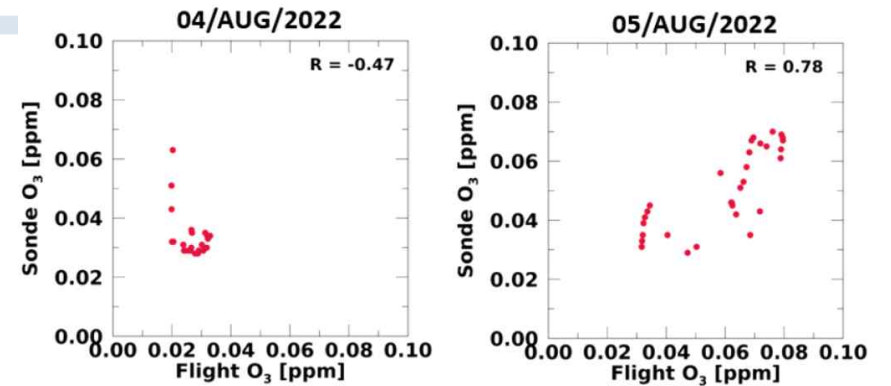


Fig. III-4-3. 2022년 8월 4일 (왼쪽) 및 5일 (오른쪽)에 항공관측과 오존존데로 관측한 오존 혼합비 비교.

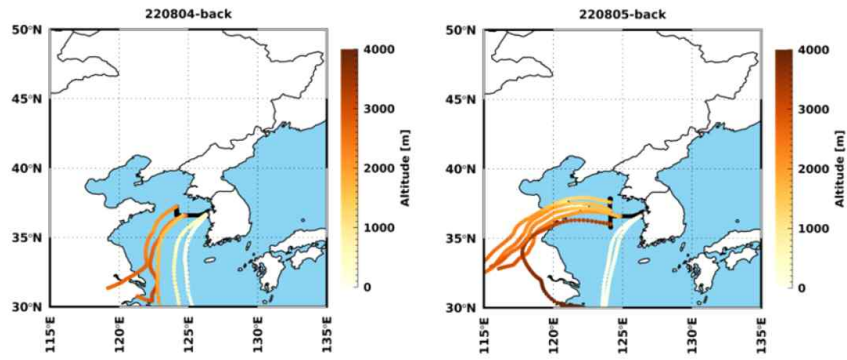


Fig. III-4-4. 2022년 8월 4일 (왼쪽) 및 5일 (오른쪽)에 항공관측 경로상을 도착지로 하여 계산된 48시간 역계적 패턴. 항공관측 시작 시점부터 30분 간격으로 계산됨.



## IV. 결 론

### 제1장. 실시간 측정 기반 오존 생성 화학 원인 추적

#### 1절. OH 반응성 및 유기 질소화합물 모니터링 현장 적용 최적화

- OH 반응성 측정 모듈의 현장 적용을 위한 하드웨어 및 소프트웨어 구축을 마쳤고, NO 간섭을 보정하기 위한 방법론을 개발하였다.
- NO<sub>2</sub> 상세 측정을 위한 최적 온도 설정 방법론을 개발하였고, 현장 적용을 위해 장비 노후화 부품을 수리 완료하였고 최적화된 연구결과를 획득하였다.

#### 2절. OH 반응성의 P<sub>HOx</sub> 정량화 가능성 확인

- OHR의 현장 적용을 기반으로 P<sub>HOx</sub> 지시자 활용 가능성 및 ANs를 측정함으로써 실시간 P<sub>O3</sub> 정량 분석 가능성을 검토하고자, 광주과학기술원의 ATMOS Lab.에서 10월 29일부터 11월 13일까지의 집중 관측을 진행하였다.
- 1차년도에 문제가 되었던 결로 현상을 해결하기 위해 감압으로 반응기를 운영하며 2주 이상의 연속적인 OHR 측정 결과를 획득하였다.
- 이 과정에서 1차년도 개발 모듈에 최적화된 NO 간섭 보정 방법을 고안, 기존 문헌에 제시된 NO 농도 5 ppb 이하의 적용 제한을 120 ppb이하로 확장할 수 있었다.
- 해당 지점에서의 OHR의 일반적인 분포 특성은 fresh plume인 경우를 기반으로 하였을 때, 종합적인 대기 오염도를 나타내는 지표로 활용될 가능성을 보여주었다.
- 상대적으로 인근의 지역 배출 오염원의 영향이 적은 공기체를 대상으로 하였을 때는 O<sub>3</sub>과 OHR의 유의한 상관성을 발견할 수 있었다. 즉, NO<sub>x</sub> 대비 O<sub>3</sub>의 상관성에서 P<sub>HOx</sub>의 경향성과 OHR이 일치하는 방향성을 나타내, P<sub>HOx</sub> 지시자로서의 활용 가능성을 보여주었다.
- 다만, 고가의 PTR-ToF-MS 검출기를 활용하다보니, 야외 VOCs 측정과 OHR을 번갈아가며 측정할 수밖에 없어 OHR 전용 검출기 개발의 필요성을 확인할 수 있었다.
- 추가적으로 OHR 활용 목적에 맞는 실험 설계 시 다방면의 활용이 가능할 수 있음을 확인하였는데, 이는 구체적으로 대기 오염도를 정량적으로 평가하기 위한 수단으로 오염도 높은 지역에서 OHR 측정 모듈을 활용할 때에는 운영 조건에 맞는 면밀한 NO 보정법 적용이 필요한 반면, OHR 측정 기술을 오존 생성 민감도 평가에 활용하는 경우에는 직접적인 오염원 배출 영향이 적은 지역에서 P<sub>HOx</sub> 지시자로서의 활용인 경우 OHR 전용 pyrrole 검출기 개발과 함께 pptv 이하 농도 수준의 감도와 정밀도를 갖는 NO 측정법 개발되어 동반되어야 함을 알 수 있었다.

- 한편, 상세 NO<sub>y</sub> 관측을 통한 P<sub>O3</sub> 산정 연구 과업에서는 다양한 NO<sub>2</sub> 측정을 화학적 간섭이 없는 절대 NO<sub>2</sub> 측정을 함께 진행하며 연구가 진행되었고, 관측 결과 집중 관측 지점은 NO<sub>x</sub> 대비 NO<sub>2</sub>의 농도가 낮은 fresh emission이 지배적인 특성을 갖는 것으로 나타났다.
- 그럼에도 불구하고, PNs는 광화학적 기원으로 생성이 소멸을 증가하는 것으로 나타났으며, RO<sub>x</sub> 라디칼에 의해 함께 생성되는 것으로 기대되는 ANs와 HNO<sub>3</sub>는 오히려 소멸기작에 의해 농도 패턴이 크게 좌우되는 것으로 나타났다.
- 관측된 ANs를 기반으로 산출한 AN 생성 branching ratio는 14%로 나타나 해당 지점이 C4 이상의 higher alkane이나 방향족 탄화수소의 VOCs에 의해 ANs가 생성되는 특성을 갖는 것으로 나타나 ANs 세부 화학종별 추적 개발과 함께 이로 인한 초미세먼지 질산염 생성 영향 연구가 추후에 필요할 것으로 예상된다.
- ANs의 branching ratio와 함께 OHR로 추정된 O<sub>3</sub> 농도는 전반적으로 측정된 농도 범위와 평균값에서 유사한 듯 보이나, 통계학적 분석 결과 두 모집단간의 분포가 유의 차이를 보이며, 다른 화학종이나 기상학적 인자(예, NO<sub>x</sub>, ClNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> 및 RH) 분석 결과 관측 지점이 국지적으로 배출된 오염물들이나 수직적으로 유입된 오염물들에 직접적인 영향을 받는 것으로 나타났다.
- 따라서 ANs를 P<sub>O3</sub> 정량 인자로 활용하기 위해서는 화학적으로 어느 정도 평형에 있는 상태의 공기를 분석하는 것이 적합하며, 이를 위해서는 평형 도달 정도를 파악하는 분석 기술 개발과 함께, 평형 도달 속도가 상대적으로 빠른 여름철 관측이나, 수직 유입 오염물 추적의 과업이 추가로 진행되어야 할 것이다.

### 제2장. 지표 오존 연직분포 및 외부 유입 영향 파악

#### 1절. 지표 오존 연직분포

- 따라서 ANs를 P<sub>O3</sub> 정량 인자로 활용하기 위해서는 화학적으로 어느 정도 평형에 있는 상태의 공기를 분석하는 것이 적합하며, 이를 위해서는 평형 도달 정도를 파악하는 분석 기술 개발과 함께, 평형 도달 속도가 상대적으로 빠른 여름철 관측이나, 수직 유입 오염물 추적의 과업이 추가로 진행되어야 할 것이다.
- 서풍의 영향력이 큰 경우는 남풍/동풍의 영향력이 강한 시기에 비해 대류권 하층에서 오존 농도가 증가하는 경향이 상대적으로 크게 나타나는 것을 확인하였다. 특히 대류권 하층과 상층의 기류 수송 방향이 크게 차이가 나는 경우 이런 특징을 두드러지게 살펴볼 수 있었다.
- 2022년 8월 4일과 5일 이틀간의 관측 결과가 이 반대되는 상황을 분명하게 보여주고 있다. 남풍이 강하게 나타나는 8월 4일에는 서해상의 오존량과 안면도의 오존량이 상관관계가 없으며 두 지역의 오존 농도가 모두 낮게 나타나는 반면 서풍이 강하게 나타나는 8월 5일의 경우 서해상의 오존량과 안면도의 오존량의 상관성이 뚜렷하며 1-2 km 고도에서 오존량이 크게 증가하는 것을 보인다. 이는 여름철 국내 오존 고농도 현상 발생 시 국외로부터의 수송을 생각할 필요가 있음을 의미한다.



## 2절. 국내 오존 연직분포 특성 분석 및 물리 과정 추적

- 따라서 ANs를  $P_{O_3}$  정량 인자로 활용하기 위해서는 화학적으로 어느 정도 평형에 있는 상태의 공기를 분석하는 것이 적합하며, 이를 위해서는 평형 도달 정도를 파악하는 분석 기술 개발과 함께, 평형 도달 속도가 상대적으로 빠른 여름철 관측이나, 수직 유입 오염물 추적의 과업이 추가로 진행되어야 할 것이다.
- 지표 오존 뿐만 아니라 자유대류권 오존 농도가 높게 나타나는 사례를 적지 않게 관측하였으며, 이 경우 대류권계면이 낮아지는 특징이 나타나는 경향이 있음을 확인하였다. 이는 성층권 오존의 하강이 대류권 오존 증가에 어느 정도 영향력을 가지는 것으로 해석할 수 있다. 다만 그 영향이 지표 부근까지 이어진다고 보기는 쉽지 않다.
- 2021년 관측 결과와 비교했을 때 2022년은 성층권 오존의 연직 이동이 상대적으로 약했던 것으로 보인다. 이는 2022년 여름 한반도 대류권에서 강한 강수가 빈번했던 것과는 연관있어 보인다. 즉 대류권의 연직 순환이 활발해지면 대류권계면이 상대적으로 높은 고도에서 유지되면서 성층권 오존의 하강을 약화시키는 것으로 생각된다.



## V. 기대성과, 활용방안 및 향후계획

### 제1장. 기대성과(1, 2차년을 통합하여 기술)

- 국내 오존 연구는 그 대다수가 (1) 오존 농도의 연간 변화 추이 중심의 현상 위주 장기 분석 연구나 (2) 특정 지역 혹은 이벤트성 자료 중심의 분석에 집중되어 왔다. 최근 들어 본 연구 사업의 1차년 사업 성과와 같이 간헐적으로나마 (3) 오존 생성 효율과 같은 생성 기작과 관련된 연구가 진행되어오며, 오존의 생성 과정에 대한 관심이 점차 높아지고 있다. 이는 우리나라의 광산화 과정 연구 위상이 점진적으로 높아지고 있음을 의미하고, 본 과제를 필두로 마련된 질소산화물 상세 측정 및 OH 라디칼 반응성 측정과 같은 고도화된 측정 기술이 자료의 생산과 맞물려 해당 분야의 연구는 더욱 심화 발전할 것으로 기대된다.
- 오존 생성 속도 및 오존 생성 민감도 분석을 장기간 구축된 측정망 자료 분석을 통해 한반도 광산화 특성을 장기간에 걸쳐 파악할 수 있었으며, 이를 통해 유입된 오존의 영향이 지역적 특성을 능가하여 나타나는 것을 확인하였다. 서울 지역이 NO<sub>x</sub>-부족 지역으로 나타난 것이 그 대표적인 예이며, 이를 정량화하기 위해서는 오존의 수직 유입에 대한 시간별 정량적 수치가 필요하여 플럭스 관측이 필요함을 알 수 있었다.
- 한반도 서해안 지역의 오존 연직분포의 일반적 특성 확인하는데 기여할 것으로 사료 된다.
- 국외에서 오존이 유입될 경우 오존 연직분포의 변화하는 특징 파악의 근간을 마련하였다.
- 항공관측과 풍선관측을 연계하여 국내에서 관측된 고농도 오존이 국외로부터 수송된 대기의 영향일 수 있는 접근 방법을 마련할 수 있었다.
- NO<sub>y</sub> 세부 화학종 측정 기반 마련 결과 충청권 대기환경연구소에서의 한 달여 관측이 성공적으로 이루어졌으며, 관측이 이루어진 시점에서의 환경은 광화학적인 프로세스가 상대적으로 많이 진행되지 않은 공기가 주도적이었다고 결론지었으나, 일중 15시를 전후로 관측된 RONO<sub>2</sub>의 상대적 증가 현상은 미약하지만, 지역적 광화학 작용이 지속되고 있음을 지시하여, 본 과제를 통해 구축된 NO<sub>y</sub> 세부 화학종 측정 기반이 널리 활용될 경우 실시간 광화학 과정의 성숙도를 판단하여 오존 및 초미세먼지의 질산염 생성 과정 규명을 위한 중요한 자료를 생산할 것으로 기대된다.
- OH 라디칼 반응성 측정 기반 마련 과업으로 수행된 OHR 모듈 구축 사업을 통해 국내 실정에 맞는 OHR 측정 모듈을 구축하였으며, 기존 연구에서는 수행되지 않았던, 광분해 손실율, RH 간섭도 등의 성능 평가를 통해 OHR 측정의 정확도를 제고 할 수 있는 방안들을 마련하여 제시하였다.

- 야외 대기 측정 결과에서는 기존 문헌과는 다르게 OHR 반응기를 감압으로 운영하는 새로운 기법 개발이 진행되어 고농도의 NO<sub>x</sub> 환경하에서의 CRM 기법 적용이 가능한 이전 선진 그룹의 연구와는 차별화된 한국형 OHR 측정 모듈 개발, 보다 현실화된 측정이 진행되어 보다 다양한 환경에서의 OHR 측정을 기대할 수 있다.
- 본 사업을 통해 OHR 측정 모듈은 오염도가 높은 오염원 인근 지역에서는 대기의 종합 오염도를 나타내는 지표로, NO<sub>x</sub> steady state에 도달한 공기에 대해서는 P<sub>H<sub>10x</sub></sub>를 지시할 수 있는 간접적인 인자로 활용될 가능성을 확인하였다.
- ANs을 비롯한 상세 NO<sub>y</sub> 관측을 기반으로 RO<sub>x</sub> 라디칼의 거동 특성과 함께, P<sub>O<sub>3</sub></sub>를 간접적으로 정량할 수 있는 방안이 고안되어 실시간 측정을 기반으로 한 대기 산화 특성 파악의 근간을 마련하였다.

## 제2장. 활용방안

- 따라서 ANs를  $P_{O_3}$  정량 인자로 활용하기 위해서는 화학적으로 어느 정도 평형에 있는 상태의 공기를 분석하는 것이 적합하며, 이를 위해서는 평형 도달 정도를 파악하는 분석 기술 개발과 함께, 평형 도달 속도가 상대적으로 빠른 여름철 관측이나, 수직 유입 오염물 추적의 과업이 추가로 진행되어야 할 것이다.
- 국내 오존 연구 위상 파악을 위한 국내·외 연구 문헌 조사 결과는 오존 저감을 위한 R&D 로드맵 구축 시 기초 자료로 활용하여 향후 지향해야 할 연구 사업들에 대한 방향성을 제시하였다.
- 한반도 오존 생성 특성 규명을 위한 자료 분석 고도화 연구는 시간별 유입 오존이 중요성을 밝히며, 이를 오존 플럭스 관측과 같은 방법을 통해 해당 요소의 중요성을 정량화할 필요성을 제시하며 향후 연구 방향성을 제시하였음에 의의를 가진다.
- 서울 지역 오존 생성 민감도 분석 결과는 오존 저감 대책 마련을 위한 규제 정책 방향성을 제시하는데 활용될 수 있으며, 기존의 연구들과는 차별화되게 외부 유입 오존 및 오염물에 의한 종합적인 고려를 진행하였다는 데 큰 의미가 있다.
- 오존존데 자료를 통한 위성 오존 연직분포 검증에 활용될 수 있다.
- 오존의 장거리 수송 발생 여부 확인 과정에 활용 가능하다.
- 본 과업을 통해 확립된 NOy 세부 화학종 측정 기반은 해당 기술의 적극적인 활용을 통한 대기 내 오염물 변환 과정 추적에 활용될 수 있으며, 이들을 바탕으로 관심 공기의 광화학적 성숙도를 판단할 기준으로 활용될 수 있다.
- 상세 NOy 화학종에서 측정된  $RONO_2$ 의 경우 오존 오염 또는 초미세먼지의 질산염 자료와 연계될 경우, 해당 이차 생성 오염물을 생성 과정을 추적하는 인자로 직접적으로 활용할 수 있을 뿐만 아니라,  $RONO_2$ 를 생성시키는  $RO_2$ 에 대한 특성을 통해 VOCs 화학종 분배 특성을 추적하는데 유용한 자료로 활용될 수 있다.
- 본 과업을 통해 수립된 OH 라디칼 반응성 측정 방법은 한반도 특화 운영법을 기반으로 오염원 인근에서 활용될 경우 누락 및 미지의 오염물 추적에 활용될 수 있다는 큰 강점이 있다.

- 본 과업에서 OH 라디칼 반응성 측정 모듈을 개발한 원래의 목적과 부합하게 여름철 낮 시간에 HOx 라디칼 및 NOx의 광평형 상태의 환경에서는  $P_{HOx}$  값을 지시하는 지시자로 활용되어 실시간으로 대기의 광산화작용의 활성도를 판단하는 인자로 활용될 수 있다.
- 한편, OH 라디칼 반응성 측정값은 대기 중에 존재하는 오염물을 정화시키기 위해 필요한 산화제의 양으로 이해될 수 있어, 오염원 인근에 적용 시에는 대기 오염도를 종합적인 평가 기준으로 활용될 수 있는 새로운 규제 기준으로 활용될 수 있다.
- GEMS 등이 생산하는 1차 위성 산출물을 가공하여 2차 산출물을 만드는 과정에서 본 연구 결과가 활용될 수 있다.



## 제3장. 향후 계획

### 1절. 물리적 특성 분야 향후 계획 기술

#### 1. 2022년도 오존 연직분포 관측 사례 추가 확보 및 분석

- 오존존데와 OMI 위성관측에서 생산된 오존 연직분포의 상호 비교를 통해 성층권 오존의 대류권 유입 특성을 좀 더 분명하게 규명할 수 있도록 사례 분석을 확장하고자 한다. 이를 바탕으로 2021년과 2022년 8월 오존 관측 자료의 일관성 및 차이점을 분석할 계획이다.
- GEM 오존 산출물의 검증에 활용하고 산출 알고리즘 연구팀들에게 오존존데 자료를 제공하여 알고리즘 개선 작업에 기여하고자 한다.
- 2022년 7-8월 미국 NCAR/NASA 연구팀이 수행할 ACCLIP (Asian Summer Monsoon Chemical and Climate Impact Project) 캠페인에서 수행된 항공 및 지상관측 결과와 연계하여 좀 더 복합적인 분석을 수행하고자 한다.
- 2021년과 2022년 여름철 오존존데 관측 자료를 바탕으로 한반도 여름철 오존의 연직분포에 대한 학술논문을 준비하고자 한다.

#### 2. 화학적 특성 분야와의 연계 분석

- 오존존데 관측 자료에서 대류권 하부와 대기경계층에서의 오존 연직분포 특성에 좀 더 중점을 둔 분석을 통해 지표 오존 화학적 특성 분야 이해를 위한 참고 자료를 산출하고자 한다.
- 장거리월경성 수송의 여부, 대기 순환 강도의 변화 등이 반대로 나타나는 사례를 선별하여 composite analysis를 통해 오존 연직분포의 특징 변화를 진단하고 이를 통해 오존의 화학적 특성과 물리적 특성을 연관짓는 분석을 시도하고자 함.

#### 3. 오존 수송 특징 분석 보강

- 오존의 연직 이동 플럭스 계산을 위한 기준점 설정 방안을 고민하고자 한다. 또한 STE 상황 발생 여부가 대류권 오존 증가에 미칠 수 있는 가능성을 좀 더 누적된 자료를 통해 살펴보고자 한다.
- 대류권계면 산출 방법에 따라 결과의 차이가 많이 나타나는데 이 차이의 원인, 또는 의미를 고찰할 예정이며 온위를 이용하여 대류권계면을 산출하는 최신 연구 경향도 적용하고자 한다.
- 향후 안면도 지역 여름철 오존존데의 관측을 조금이라도 더 추가하여 이번 과제를 통해 획득한 사안들의 일반화가 가능한지 여부를 좀 더 살펴보고자 한다.

## 2절. 화학적 특성 분야 향후 계획 기술

#### 1. 오염원 인근에서의 오염도 평가 기술로의 활용

- OHR 측정 시스템을 오염원 인근에서의 오염도 평가 기술로 활용하기 위해서는 본 사업을 통해 확장된 적용 영역(NO 농도 120 ppb 이하)을 활용 대상에 적합하게 하기 위한 목적 특화 NO 농도 보정법 개발이 필요하다. 본 사업을 통해 기존 문헌에 비해 도심 환경으로의 확대 적용이 가능해졌으나, 오염원을 대상으로 할 경우 이후의 고농도 NO 조건에 맞는 보정법이 필요하다.
- OHR의 범용적 활용을 위해서는 pyrrole 전용 검출기 개발이 시급하며, 이는 본 과제가 고가의 PTR-ToF-MS를 활용하였기에 대기 중의 VOCs 농도와 함께 번갈아 가면서 측정을 진행하여야 이들이 동시다발적으로 이루어지지 못하였기 때문이다.

#### 2. 2차 오염물 생성 효율 판단 지시자로서의 활용

- OHR을 PHOx 지시자로 활용하기 위해서는 HOx 라디칼 및 NOx의 steady state 환경에서의 적용이 불가피하다. 이를 위해서는 상공 관측 또는 항공 관측과 같이 오염원으로부터 충분히 먼 “화학적”인 거리가 유지되어 steady state에 있는 기단이 주도적인 환경에의 적용이 필요하다.
- 이 경우 OHR 측정 자료의 시간 해상도를 높이기 위해 pyrrole 전용 검출기 개발 못지않게 고감도 NO 검출 장비 개발도 수반되어야 한다. 일반적으로 광화학적 과정이 진행된 공기체는 낮은 NO 농도를 띄게 마련이며, 이때 ppb 수준 이하의 감도를 갖는 NO 장비가 수반되어야만 맞는 NOx 환경에서의 화학 과정 추적이 정확도 높고 정밀하게 진행될 수 있다.

#### 3. 상세 VOCs 및 세부 NOz 관측 기술 개발

- PNs과 ANs의 거동에 차이가 있음을 확인하였으므로, 이들 RO<sub>2</sub> 및 RO를 좌우하는 VOCs를 파악하기 위한 세부 VOCs 화학종 추적 기술 개발이 필요하다. 현재 우리나라에는 수십여 종의 VOCs 측정 기술만 존재하나, 외국의 선진 사례처럼 수백여 종 특히 산화된 상태의 VOCs를 추적하는 기술이 필요하다.
- 덧붙여 PNs와 ANs의 세부 화학종 추적을 위한 선진 기술 개발 또한 필요하며, 이를 통해 이들 물질의 생성원인이 지역 인근에 국한되는지보다 넓은 풍상 지역에 영향을 받는지를 파악하여야만, 이들 화학에 의한 대기질 저하 정도를 규모있게 파악하여 정책으로 연결시킬 수 있다.

#### 4. 상세 VOCs 및 세부 NOz 관측 기술 개발

- 덧붙여 PNs와 ANs의 세부 화학종 추적을 위한 선진 기술 개발 또한 필요하며, 이를 통해 이들 물질의 생성원인이 지역 인근에 국한되는지 보다 넓은 풍상 지역에 영향을 받는지를 파악하여야만, 이들 화학에 의한 대기질 저하 정도를 규모있게 파악하여 정책으로 연결시킬 수 있다.

## 5. 상공 관측

- 본 사업 계획 및 논의 당시 국립환경과학원과 해당 부분의 사업 연계 필요성에 대한 논의가 여러 차례 이루어졌으나, 국립환경과학원의 내부 사정으로 담당 구성원들이 바뀔에 따라 과업 목표 달성의 중요성 및 시급성에 대한 이해도에 차이가 발생하여 상공 관측에서의 현장 적용이 불발된 점은 매우 안타깝게 생각하는 바이다. 이러한 상공관측 연구과제가 연속적으로 진행되어 연구의 최종 목표를 달성할 수 있는 연구환경 조성이 시급히 요구된다.



## VI. 참고문헌

- Atkinson et al., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I-gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species, *Atmos. Chem. Phys.*, 2004.
- Brown et al., Cavity enhanced spectroscopy for measurement of nitrogen oxides in the Anthropocene: results from the Seoul tower during MAPS 2015, *Faraday Discuss.*, 2017.
- Chang et al., Interpretation of decadal-scale ozone production efficiency in the Seoul Metropolitan Area: Implication for ozone abatement, *Atmos. Environ.*, 2020.
- Chang et al., Regional trend analysis of surface ozone observations from monitoring networks in eastern North America, Europe and East Asia. *Elem. Sci. Anth.*, 2017.
- Cooper et al., Multi-decadal surface ozone trends at globally distributed remote locations, *Elem. Sci. Anth.*, 2020.
- Di Carlo et al., Missin OH reactivity in a forest: evidence for unknown reactive biogenic VOCs., *Sci.*, 2004.
- Dienhart et al., Measurement report: Observation-based formaldehyde production rates and their relation to OH reactivity around the Arabian Peninsula, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2021.
- Doherty R. M., Ozone pollution from near and far, *Nat. Geosci.*, 2015
- Dunlea, Edward J., and A. R. Ravishankara, Measurement of the rate coefficient for the reaction of O (1 D) with H<sub>2</sub>O and re-evaluation of the atmospheric OH production rate, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004.
- Edwards et al., High winter ozone pollution from carbonyl photolysis in an oil and gas basin, *Nature*, 2014.
- Farmer et al., Impact of organic nitrates on urban ozone production, *Atmos. Chem. Phys.*, 2011.
- Garner et al., Quantification of Non-refractory Aerosol Nitrate in Ambient Air by Thermal Dissociation Cavity Ring-Down Spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, 2020.
- Gaudel et al., Aircraft observations since the 1990s reveal increases of tropospheric ozone at multiple locations across the Northern Hemisphere, *Sci. Adv.*, 2020.
- Huijnen, V., et al. (2020), An intercomparison of tropospheric ozone reanalysis products from CAMS, CAMS interim, TCR-1, and TCR-2, *Geosci. Model Dev.*, 13, 1513-1544, doi:10.5194/gmd-13-1513-2020.
- Johnson, B. J., et al. (2002), Electrochemical concentration cell (ECC) ozonesonde pump efficiency measurements and tests on the sensitivity to ozone of buffered and unbuffered ECC sensor cathode solutions, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 107, ACH-8
- Knowland et al., Stratospheric Intrusion-Influenced Ozone Air Quality Exceedances Investigated in the NASA MERRA-2 Reanalysis, *Geophys. Res. Lett.*, 2017
- Kraus, A., and A. Hofzumahaus, Field Measurements of Atmospheric Photolysis Frequencies for O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, HCHO, CH<sub>3</sub>CHO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and HONO by UV Spectroradiometry, *J. Atmos. Chem.*, 1998.
- Lee et al., Current Status and Future Directions of Tropospheric Photochemical Ozone Studies in Korea, *J. Korean. Soc. Atmos.*, 2020.
- Myhre et al., Multi-model simulations of aerosol and ozone radiative forcing due to anthropogenic emission changes during the period 1990-2015, *Atmos. Chem. Phys.*, 2017.
- Nussbaumer and Cohen, The role of temperature and NOx in ozone trends in the Los Angeles basin, *Env. Sci. and Tech*, 2020.
- Oak et al., Evaluation of simulated O<sub>3</sub> production efficiency during the KORUS-AQ campaign: Implications for anthropogenic NOx emissions in Korea, *Elem. Sci. Anth.*, 2019.
- Ogino, S.-Y., et al. (2022), Cause of a lower-tropospheric high-ozone layer in spring over Hanoi, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 127, e2021JD035727, doi:10.1029/2021JD035727
- Park, S., et al., Sudden increase in the total ozone density due to secondary ozone peaks and its effect on total ozone trends over Korea. *Atm. Environ.*, 2012.
- Parrish et al., Reversal of Long-Term Trend in Baseline Ozone Concentrations at the North American West Coast, *Geos. Res. Lett.*, 2017.
- Peterson et al., Meteorology influencing springtime air quality, pollution transport, and visibility in Korea, *Elem. Sci. Anth.*, 2019.
- Pusede and Cohen, On the observed response of ozone to NOx and VOC reactivity reductions in San Joaquin Valley California 1995-present, *Atmos. Chem. Phys.*, 2012.
- Pusede et al., On the temperature dependence of organic reactivity, nitrogen oxides, ozone production, and the impact of emission controls in San Joaquin Valley, California, *Atmos. Chem. Phys.*, 2014.
- Qu et al., Transboundary transport of ozone pollution to a US border region: A case study of Yuma, *Environ. Poll.*, 2021
- Romer et al., Effects of temperature-dependent NOx emissions on continental ozone production, *Atmos. Chem. Phys.*, 2018.
- Rosen et al., Implications for O<sub>3</sub> and alkyl nitrate photochemistry, *J. Geophys. Res.*, 2004.
- Sarkar et al., Unexplored volatile organic compound emitted from petrochemical facilities: Implications for ozone production and atmospheric chemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, 2021.
- Schroeder et al., Observation-based modeling of ozone chemistry in the Seoul metropolitan area during the Korea-United States Air Quality Study (KORUS-AQ), *Elem. Sci. Anth.*, 2020.
- Seo et al., Effects of meteorology and emissions on urban air quality: a quantitative statistical approach to long-term records (1999-2016) in Seoul, South Korea, *Atmos. Chem. Phys.*, 2018.
- Shi, X., and Brasseur, G. P., The Response in Air Quality to the Reduction of Chinese Economic Activities During the COVID-19 Outbreak, *Geophys. Res. Lett.*, 2020.
- Shin, D., et al. Variations in Ozone Concentration over the Mid-Latitude Region Revealed by Ozonesonde Observations in Pohang, South Korea, *Atm., Sci.*, 2020.
- Shinha et al., The Comparative Reactivity Method - a new tool to measure total OH Reactivity in ambient air, *Atmos. Chem. Phys.*, 2008.
- Spinei et al., The first evaluation of formaldehyde column observations by improved Pandora spectrometers during the KORUS-AQ field study, *Atmos. Meas. Tech.*, 2018.
- Tarasick et al., Tropospheric Ozone Assessment Report: Tropospheric ozone from 1877 to 2016, observed levels, trends and uncertainties, *Elem. Sci. Anth.*, 2019.
- Thornton et al., Ozone production rates as a function of NOx abundances and HOx production rates in the Nashville urban plume, *J. Geos. Res.*, 2002.
- Wang et al., The improved comparative reactivity method (ICRM): measurements of OH reactivity under high-NOx conditions in ambient air, *Atmos. Meas. Tech.*, 2021.
- Womack et al., An Odd Oxygen Framework for Wintertime Ammonium Nitrate Aerosol Pollution in Urban Areas: NOx and VOC Control as Mitigation Strategies, *Geos. Phys. Lett.*, 2019.
- Yeo et al., Long-term trends of surface ozone in Korea, *J. Clean. Prod.*, 2021



## Ⅶ. 부 록

연구수행과정에서 조사·분석된 data는 디지털 형태로 저장

### 주 의

1. 이 보고서는 국립환경과학원에서 시행한 연구용역과제 결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 국립환경과학원에서 시행한 연구용역과제의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개 하여서는 아니 됩니다.
4. 이 보고서와 관련된 문의사항은 주관부서인 국립환경과학원 대기환경연구과 (전화 032-560-7266)로 하시면 됩니다.

