

## 도로 협곡에서 NO<sub>x</sub>와 VOCs에 대한 오존의 민감도 Sensitivity of Ozone to NO<sub>x</sub> and VOCs in a Street Canyon

이광연 · 박경환 · 박승부 · 백종진\*

서울대학교 지구환경과학부

(2013년 3월 8일 접수, 2013년 5월 1일 수정, 2013년 5월 28일 채택)

Kwang-Yeon Lee, Kyung-Hwan Kwak, Seung-Bu Park and Jong-Jin Baik\*

*School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University*

(Received 8 March 2013, revised 1 May 2013, accepted 28 May 2013)

### Abstract

The sensitivity of ozone to NO<sub>x</sub> and volatile organic compounds (VOCs) emission rates under different ventilation rates and NO<sub>2</sub>-to-NO<sub>x</sub> emission ratios in a street canyon is investigated using a chemistry box model. The carbon bond mechanism IV (CBM-IV) with 36 gaseous species and 93 chemical reactions is incorporated. NO<sub>x</sub> and VOCs emission rates considered range from 0.01 to 0.30 ppb s<sup>-1</sup> with intervals of 0.01 ppb s<sup>-1</sup>. Three different ventilation rates and three different NO<sub>2</sub>-to-NO<sub>x</sub> emission ratios are considered. The simulation results show that the ozone concentration decreases with increasing NO<sub>x</sub> emission rate but increases with increasing VOCs emission rate. When the emission ratio of VOCs to NO<sub>x</sub> is smaller than about 4, the ozone concentration is lower in the street canyon than in the background. On average, the magnitude of the sensitivity of ozone to NO<sub>x</sub> emission rate is significantly larger than that to VOCs emission rate. As the NO<sub>x</sub> emission rate increases, the magnitude of the sensitivity of ozone to NO<sub>x</sub> and VOCs emission rates decreases. Because the ozone concentration is lower in the street canyon than in the background, the increased ventilation rate enhances ozone inflow from the background. Therefore, the increase in ventilation rate results in the increase in ozone concentration and the decrease in the magnitude of the sensitivity of ozone to NO<sub>x</sub> and VOCs emission rates when the emission ratio of VOCs to NO<sub>x</sub> is smaller than about 4. On the other hand, the increase in NO<sub>2</sub>-to-NO<sub>x</sub> emission ratio results in the increase in ozone concentration because the chemical ozone production due to the NO<sub>2</sub> photolysis is enhanced. In the present experimental setup, the contribution of the change in NO<sub>2</sub>-to-NO<sub>x</sub> emission ratio to the change in the sensitivity of ozone to NO<sub>x</sub> emission rate is larger than that of the change in ventilation rate.

**Key words :** Street canyon, Chemistry box model, Ozone sensitivity to emission rate, Ventilation rate, NO<sub>2</sub>-to-NO<sub>x</sub> emission ratio

---

\*Corresponding author.  
Tel : +82-(0)2-880-6990, E-mail : jjbaik@snu.ac.kr

## 1. 서 론

오존은 반응성이 큰 대표적인 대기 오염물질로 천식과 기관지 질환을 악화시켜 노약자의 생명을 위협하고 도시 구조물을 녹슬게 하는 등 인간의 건강과 도시 환경에 큰 영향을 끼친다(Lin *et al.*, 2008). Haagen-Smith and Fox (1954)는 지표 근처의 여러 오염원에서 배출되는  $\text{NO}_x$  ( $=\text{NO}+\text{NO}_2$ )와 휘발성 유기 화합물(VOCs)이 오존 생성에 기여한다고 밝혔다. 지표 근처에서 배출되는 NO는 오존과 반응하여  $\text{NO}_2$ 와 산소 분자를 생성하며  $\text{NO}_2$ 는 파장이 424 nm보다 짧은 빛에 의해 광분해되어 O 라디칼과 NO를 생성한다. 생성된 O 라디칼은 산소 분자와 반응하여 오존을 생성한다.  $\text{NO}_x$ 는 이 세 가지 화학 반응을 통해 오존의 소멸과 생성에 기여한다. VOCs는 OH 라디칼과 오존 등에 의해 산화되어 과산화기를 생성한다. 생성된 과산화기는 여러 단계의 화학 반응을 거쳐 효율적으로  $\text{NO}_2$ 를 생성함으로써 오존의 생성에 관여한다(NRC, 1991).

지금까지 많은 연구들이 대도시의 고농도 오존 현상을 대상으로  $\text{NO}_x$ 와 VOCs 배출량이 오존 농도에 미치는 영향을 살펴보았다.  $\text{NO}_x$ 와 VOCs 배출량이 지표 근처 오존 농도에 미치는 영향은 그 지역이  $\text{NO}_x$  농도가 높은 도심 지역인지 또는 풍하측 지역인지에 따라(Milford *et al.*, 1989), 도시 내 토지 이용 분류에 따라(Jimenez and Baldasano, 2004), 수증기량과 빛의 세기의 계절 변동에 따라(Kleinman, 1991), 같은 지역의 같은 계절 내에서도 기상 조건에 따라(Peng *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2003) 다르게 나타난다. 일반적으로  $\text{NO}_x$  농도가 높은 도시 대기에서는 VOCs 배출량이 오존 농도에 큰 영향을 미친다. Kim *et al.* (2008a)은 오사카만에 대한 연구를 통해 VOCs 중에서 자일렌계 탄화수소가 오존 생성에 크게 기여한다고 밝혔으며, Orlando *et al.* (2010)은 상파울로에 대한 연구를 통해 VOCs 중 포름알데히드가 오존 생성에 크게 기여하는 것으로 분석하였다. 국내의 연구로는 Lee *et al.* (2007)이 수도권에서 오존 생성에 크게 기여한 VOCs로 톨루엔을 언급한 바 있으며, Shon (2006)은 2004년 여름 서울의 고농도 오존 사례에서 전구물질로부터 생성되는 과산화기와 오존의 상관관계가 높았다는 것을 밝혔다.

앞서 언급한 연구들은 주로 도시 지역을 대상으로 오존 농도에 대한 전구물질 배출량의 영향에 초점을 맞추었다. 한편, 인간 활동의 영향을 많이 받는 도로 협곡 내부의 오존 농도를 연구한 사례는 그 중요성에도 불구하고 많지 않다. Kourtidis *et al.* (2002)은 도로 협곡 내부의 여러 화학종 농도 사이에 일정한 상관관계가 있으며 풍속이 강해질수록 도로 협곡 내부의 오존 농도는 증가하고  $\text{NO}_2$ 와  $\text{SO}_2$  농도는 감소한다고 밝혔다. Xie *et al.* (2003)은 도로 협곡 내부와 건물 옥상 위에서 관측한 화학종 농도를 분석한 연구에서 일사가 강한 낮 동안 크게 나타나는 도로 협곡 내부와 건물 옥상 위의 오존 농도 차이를 설명하였다. Liu and Leung (2008)은 화학 상자 모형을 이용한 수치 모의를 통해 도로 협곡의 외관비(너비에 대한 높이의 비)가 작을수록,  $\text{NO}_x$ 에 대한 VOCs의 배출비가 커질수록 도로 협곡 내부의 오존 농도가 증가한다는 결과를 제시하였다. Kwak and Baik (2012)은 CBM-IV (carbon bond mechanism IV)와 결합된 계산 유체 역학 모형을 개발하고 이를 이용하여 도로 협곡 내부의 오존 농도는 VOCs 배출률보다  $\text{NO}_x$  배출률에 훨씬 의존적인 것을 밝혔다. Kim *et al.* (2012)은 3차원 화학 수송 모형(Bey *et al.*, 2001)의 화학 메커니즘과 결합된 계산 유체 역학 모형을 이용하여 도로 협곡 내부의 오존 농도를 정확히 모의하기 위해서는 VOCs의 화학 반응이 고려되어야 한다고 강조하였다.

위에서 언급한 일련의 연구는 도로 협곡의 외관비와 도로 협곡 외부의 풍속 이외에도  $\text{NO}_x$ 와 VOCs 배출량이 도로 협곡 내부의 오존 농도에 큰 영향을 미친다고 결론지었다. Kim *et al.* (2008b)에서 밝힌 바와 같이 오존 농도와  $\text{NO}_x$ 와 VOCs 배출량 사이의 상관관계는 해당 지역의 화학적 특성에 따라 달라지므로, 그 상관관계를 도로 협곡 내 광범위한  $\text{NO}_x$ 와 VOCs 배출률에 대해 체계적으로 연구할 필요가 있다. 상자 모형은 짧은 계산 시간을 요구하기 때문에 광범위한  $\text{NO}_x$ 와 VOCs 배출률에 대한 수많은 실험이 가능하다. 따라서 본 연구에서는 CBM-IV와 결합된 상자 모형을 이용하여 도로 협곡 내부로의  $\text{NO}_x$ 와 VOCs 배출률에 대한 오존의 민감도를 살펴본다. 이와 함께 도로 협곡의 환기율(ventilation rate)과 도로 협곡 내부로 배출되는  $\text{NO}_x$  중  $\text{NO}_2$  배출비가 오존 농도와 오존의 민감도에 어떠한 영향을 주는지 살펴본다.

## 2. 모형 개요 및 실험 설계

본 연구에서는 화학 상자 모형을 이용하여 도로 협곡 내 다양한 화학종 농도를 모의한다. 고려한 농도 변화 요인으로는 도로 협곡 내부에서 일어나는 광화학 반응 및 서로 다른 화학종 사이의 화학 반응, 도로 협곡 내부로의 화학종 배출, 그리고 도로 협곡 내부와 외부 사이의 화학종 교환이다. 상자 모형의  $i$  번째 화학종의 농도 변화는 다음과 같은 방정식으로 표현된다.

$$\frac{dC_i}{dt} = \Delta_i + E_i + Q(C_{i,bg} - C_i) \quad (1)$$

여기서  $t$ 는 시간,  $C_i$ 는 도로 협곡 내부의  $i$  번째 화학종 농도,  $\Delta_i$ 는 화학 반응에 의한  $i$  번째 화학종의 농도 변화율,  $E_i$ 는  $i$  번째 화학종의 배출률,  $Q$ 는 도로 협곡 내부와 외부 사이의 환기율, 그리고  $C_{i,bg}$ 는 도로 협곡 외부의  $i$  번째 화학종 농도다.

본 연구에서 사용한 화학 메커니즘은 Gery *et al.* (1989)이 개발한 CBM-IV다. CBM-IV는 36종의 기체 상태 화학종과 93가지 화학 반응을 포함하고 있다. 도로 협곡 내부의 수증기 혼합비는  $15 \text{ g kg}^{-1}$ , 온도는  $298 \text{ K}$ 로 일정하다고 가정하였으며 광분해 속도 상수는 Jacobson (2005)에서 제시한 값을 사용하였다.

도로 협곡 내부로의 NO<sub>x</sub>와 VOCs 배출률은 각각  $0.01 \text{ ppb s}^{-1}$ 부터  $0.3 \text{ ppb s}^{-1}$ 까지  $0.01 \text{ ppb s}^{-1}$  간격으로 총 900가지 배출 조건을 고려하였다. 도로 협곡 내부로 배출되는 NO<sub>x</sub>는 대부분 자동차의 엔진 내 연소 과정에서 발생한다. 자동차에서 도로 협곡 내부로 배출되는 NO<sub>x</sub> 중 NO<sub>2</sub>의 비율은 최대 67% (Alvarez *et al.*, 2008)이며 런던의 도로변 관측 결과에서는 평균 11% (최소 3%, 최대 24%)로 알려진 바 있다 (Carslaw and Beevers, 2005). 본 연구에서는 도로 협곡 내부로 배출되는 NO<sub>x</sub> 중 NO<sub>2</sub>의 비율의 기준을 0.1로 하고 추가로 0.2와 0.3에 대한 실험을 수행하였다. 배출되는 VOCs는 CBM-IV의 분류에 따라 PAR(알칸족 탄화수소), ETH(에텐), OLE(알켄족 탄화수소), ALD2(알데히드계 탄화수소), FORM(포름알데히드), XYL(자일렌), TOL(톨루엔)로 이루어져 있다. 배출되는 VOCs 사이의 부피비는 지역에 따라 차이를 보이며 본 실험에서는 각각 56.3% (PAR), 9.5% (ETH), 6.7%

(OLE), 2.1% (ALD2), 1.1% (FORM), 11.9% (XYL), 12.4% (TOL)다 (Bossioli *et al.*, 2002).

환기율은 도로 협곡의 외관비와 협곡 외부의 풍속 등에 따라 결정된다. 협곡 외부 풍속에 따른 환기율을 얻기 위해 LES (large-eddy simulation) 모형 (Park *et al.*, 2012)을 이용하여 협곡의 외관비가 1인 조건에 대한 실험을 수행하였다. 환기율은 옥상 고도에서의 양의 값을 가지는 연직 속도 섭동( $w'_z$ )의 면적분 값을 시간 평균한 뒤 도로 협곡의 부피로 나누어 계산하며, 다음과 같은 수식으로 표현된다.

$$Q = \frac{\int_T \int_{L_y} \int_{L_x} w'_z(x, y, z=H, t) dx dy dt}{(L_x L_y L_z) \cdot T} \quad (2)$$

여기서  $L_x, L_y, L_z$ 는 각각 흐름 방향, 횡 방향, 연직 방향의 도로 협곡 길이이며  $T$ 는 시간 길이이고  $H$ 는 옥상 고도다. 이 실험에서  $L_x$ 와  $L_z (=H)$ 는 모두 20 m이고  $L_y$ 는 40 m이며 초기 외부 풍속( $U_0$ )을 제외한 나머지 실험 설계는 Park *et al.* (2012)의 실험 설계와 같다. 초기 외부 풍속을 0.1, 0.5, 1, 2, 3  $\text{m s}^{-1}$ 로 변화시켜가며 실험을 수행하였고 전체 적분 시간(2시간) 중에서 마지막 1시간( $=T$ )에 대해 환기율을 계산하였다. 각 실험에 대해 옥상 고도에서의 평균 풍속( $U_H$ )과 환기율을 표 1에 나타내었다. 환기율은 초기 외부 풍속과 옥상 고도에서의 평균 풍속에 비례하는 패턴을 보여준다. 초기 외부 풍속이 0.5, 2  $\text{m s}^{-1}$ 일 때 환기율은 각각 0.00059, 0.00229  $\text{s}^{-1}$ 이다. LES 모형을 이용한 실험 결과를 바탕으로 본 연구에서는 VOCs의 화학 반응이 충분히 일어날 수 있는 약한 협곡 외부 풍속을 고려하여 환기율의 기준을 0.0005  $\text{s}^{-1}$ 로 하고 추가로 0.0004  $\text{s}^{-1}$ 와 0.0006  $\text{s}^{-1}$ 에 대한 실험을 수행하였다. 환기율의 기준인 0.0005  $\text{s}^{-1}$ 는 Liu *et al.* (2005)과 Liu and Leung (2008)이 약한 외부 풍속과 협곡의 외관비가 1인 조건에 대해 제시한 환기율과도 일치한다.

모든 실험에서 협곡 내부의 초기 농도는 NO가 10 ppb, NO<sub>2</sub>가 30 ppb, 오존이 30 ppb, VOCs가 총 43 ppb

**Table 1. Roof-level averaged wind speed and ventilation rate as a function of initial ambient wind speed.**

$U_0 (\text{m s}^{-1})$	0.1	0.5	1	2	3
$U_H (\text{m s}^{-1})$	0.02	0.11	0.20	0.40	0.57
$Q (\times 10^{-3} \text{ s}^{-1})$	0.13	0.59	1.16	2.29	2.98

다(Kwak and Baik, 2012). 도로 협곡 외부의 각 화학종 농도는 시간에 따라 일정하고 그 농도는 도로 협곡 내부의 초기 농도와 같다. 화학 상자 모형을 0.1초 간격으로 90분 동안 적분했으며 59분 10초부터 60분 50초까지의 결과를 시간 평균하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 NO<sub>x</sub>와 VOCs 배출률의 영향

그림 1은 환기율이 0.0005 s<sup>-1</sup>이고 NO<sub>x</sub> 중 NO<sub>2</sub> 배출비가 0.1일 때 도로 협곡 내부의 오존 농도를 NO<sub>x</sub>와 VOCs 배출 조건에 따라 보여준다. 오존 농도는 NO<sub>x</sub> 배출률이 감소하거나 VOCs 배출률이 증가할수록 증가한다. 대부분의 배출 조건에서 도로 협곡 내부의 오존 농도는 도로 협곡 외부의 오존 농도(=30 ppb)보다 낮으며 그 조건은 VOCs 배출률이 NO<sub>x</sub> 배출률의 약 4배 미만일 때에 해당한다.

본 실험 결과와 같이 NO<sub>x</sub> 배출률이 증가할수록 오존 농도가 감소하는 상태를 NO 적정(titration) 상태라 부르며 일반적으로 NO 농도가 NO<sub>2</sub> 농도보다 높을 때 나타난다(Sillman, 1999). VOCs 배출률이 NO<sub>x</sub> 배출률

의 약 4배 미만인 조건에서 NO에 의한 오존의 소멸률과 NO<sub>2</sub>의 광분해 반응이 기여한 오존의 생성률은 평균적으로 각각 0.0131 ppb s<sup>-1</sup>와 0.0129 ppb s<sup>-1</sup>로 소멸률이 생성률보다 컸으며 그 차이는 NO<sub>x</sub> 배출률이 증가할수록 커졌다. 따라서 NO<sub>x</sub> 배출률이 증가할수록 오존 농도는 감소한다. 한편, 도로 협곡 내부의 NO<sub>x</sub> 농도가 매우 높은 환경 때문에 VOCs가 기여하는 오존의 생성률은 VOCs가 기여하는 오존의 소멸률보다 더 컸다. VOCs 배출률이 증가할수록 VOCs가 기여하는 오존의 소멸률과 생성률은 모두 증가했고 그 차이도 커졌다. 결과적으로 환기율이 0.0005 s<sup>-1</sup>이고 NO<sub>x</sub> 중 NO<sub>2</sub> 배출비가 0.1인 조건에서 VOCs 배출률이 증가할수록 오존 농도는 증가한다.

도로 협곡 내부와 외부 사이의 화학종 교환 또한 도로 협곡 내부의 오존 농도를 결정하는 주요한 과정이다. VOCs 배출률이 NO<sub>x</sub> 배출률의 약 4배 미만일 때 오존은 도로 협곡 내부로 유입되었으며 도로 협곡 내부의 오존 농도가 낮을수록 많이 유입되었다. 오존의 유입률은 NO<sub>x</sub> 배출률이 0.3 ppb s<sup>-1</sup>이고 VOCs 배출률이 0.01 ppb s<sup>-1</sup>일 때 0.0127 ppb s<sup>-1</sup>로 최대였다. VOCs 배출률이 NO<sub>x</sub> 배출률의 약 4배 미만인 조건에서 오존의 유입률 크기는 화학 반응에 의한 오존의 소멸률과 생성률 크기에 비해 각각 평균 79% 정도였다. 예를 들어 NO<sub>x</sub>와 VOCs 배출률이 0.15 ppb s<sup>-1</sup>로 같을 때 오존의 유입률과 화학 반응에 의한 오존의 소멸률 및 생성률은 각각 0.0110, 0.0125, 0.0122 ppb s<sup>-1</sup>였다.

도로 협곡 내부에서 오존 농도가 NO<sub>x</sub>와 VOCs 배출률에 얼마나 민감한지를 정량적으로 알아보기 위해 오존의 민감도  $S_x$ 를 정의하였다. 오존의 민감도는 오존 농도의 증가율을 NO<sub>x</sub> 또는 VOCs 배출률의 증가량으로 나눈 값이며 다음과 같은 수식으로 표현된다.

$$S_x = \frac{1}{C_{O_3}} \frac{\Delta C_{O_3}}{\Delta E_x} \quad (3)$$

위 식에서 아래 첨자  $x$ 는 NO<sub>x</sub> 또는 VOCs다. NO<sub>x</sub> 배출률에 대한 오존의 민감도는 -28 s ppb<sup>-1</sup>부터 -2 s ppb<sup>-1</sup>까지였으며 VOCs 배출률에 대한 오존의 민감도는 1 s ppb<sup>-1</sup>부터 8 s ppb<sup>-1</sup>까지였다. 오존의 민감도를 계산한 결과, NO<sub>x</sub> 배출률에 대한 오존의 민감도 크기는 배출 조건에 따라 VOCs 배출률에 대한 오존

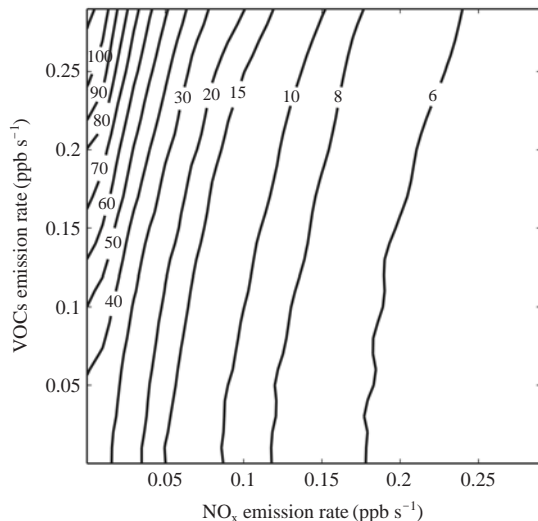
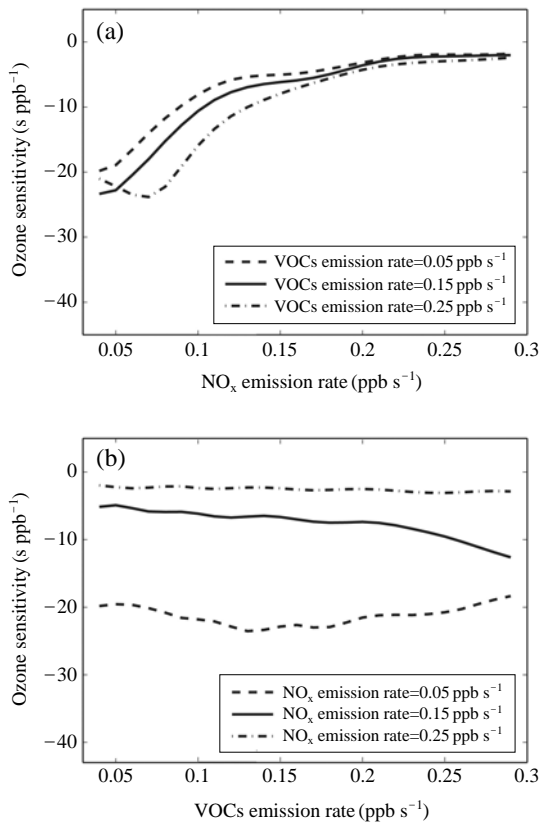


Fig. 1. Isopleth plot of ozone concentration (ppb) as a function of NO<sub>x</sub> and VOCs emission rates. The ventilation rate and NO<sub>2</sub>-to-NO<sub>x</sub> emission ratio are specified as 0.0005 s<sup>-1</sup> and 0.1, respectively.

의 민감도 크기의 최소 2.1배에서 최대 13.0배로 도로 협곡 내부에서는 NO<sub>x</sub> 배출률에 대한 오존의 민감도 크기가 더 크게 나타났다.

그림 2는 NO<sub>x</sub> 또는 VOCs 배출률이 일정할 때 NO<sub>x</sub> 배출률에 대한 오존의 민감도를 보여준다. 오존의 민감도는 NO<sub>x</sub> 배출률이 증가할수록 그 크기가 작아지는 반면(그림 2(a)), VOCs 배출률과는 뚜렷한 상관관계를 보이지 않는다(그림 2(b)). VOCs 배출률에 대한 오존의 민감도는 NO<sub>x</sub> 배출률에 대한 오존의 민감도보다 크기는 작으며 부호가 반대다. VOCs 배출률에 대한 오존의 민감도 크기는 그림 2와 마찬가지로 NO<sub>x</sub> 배출률이 증가할수록 작아지는 경향을 보이는



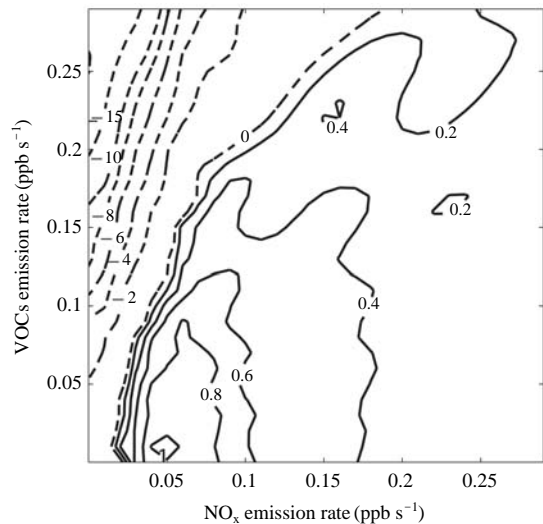
**Fig. 2.** Ozone sensitivity to NO<sub>x</sub> emission rate under different (a) VOCs emission rates (0.05, 0.15, and 0.25 ppb s<sup>-1</sup>) and (b) NO<sub>x</sub> emission rates (0.05, 0.15, and 0.25 ppb s<sup>-1</sup>). The ventilation rate and NO<sub>2</sub>-to-NO<sub>x</sub> emission ratio are specified as 0.0005 s<sup>-1</sup> and 0.1, respectively.

반면, VOCs 배출률과는 뚜렷한 상관관계를 보이지 않았다.

### 3.2 환기율의 영향

그림 3은 환기율이 0.0005 s<sup>-1</sup>에서 0.0006 s<sup>-1</sup>로 증가함에 따른 오존 농도의 증가량을 NO<sub>x</sub>와 VOCs 배출 조건에 따라 보여준다. VOCs 배출률이 NO<sub>x</sub> 배출률의 약 4배 이상인 조건에서는 도로 협곡 내부의 오존 농도가 도로 협곡 외부보다 높다. 따라서 환기율이 0.0005 s<sup>-1</sup>에서 0.0006 s<sup>-1</sup>로 증가함에 따라 오존 농도는 해당 조건에서 평균적으로 13% 감소하였다. 해당 조건에서 오존 농도의 감소율은 최대 24%로 NO<sub>x</sub> 배출률이 작을수록 또는 VOCs 배출률이 클수록 컸다. 반대로 VOCs 배출률이 NO<sub>x</sub> 배출률의 약 4배 미만인 조건에서는 도로 협곡 내부의 오존 농도가 도로 협곡 외부보다 낮다. 따라서 환기율이 0.0005 s<sup>-1</sup>에서 0.0006 s<sup>-1</sup>로 증가함에 따라 오존 농도는 평균 4% 증가하였다. 해당 조건에서 오존 농도의 증가율은 최대 9%로 NO<sub>x</sub> 배출률이 클수록 또는 VOCs 배출률이 작을수록 컸다.

그림 3에서 살펴보았듯이 본 실험에서 VOCs 배출



**Fig. 3.** Isoleth plot of difference in ozone concentration (ppb) as a function of NO<sub>x</sub> and VOCs emission rates when the ventilation rate increases from 0.0005 s<sup>-1</sup> to 0.0006 s<sup>-1</sup>. The NO<sub>2</sub>-to-NO<sub>x</sub> emission ratio is specified as 0.1.

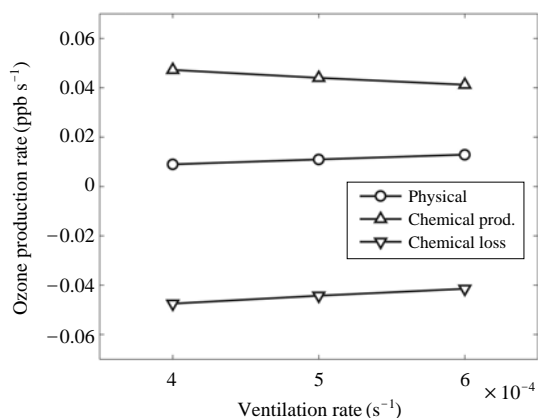


Fig. 4. Contributions of physical factor (ventilation) and chemical factor (chemical production and loss) to ozone production rate as a function of ventilation rate for a  $NO_x$  emission rate of  $0.15 ppb s^{-1}$  and a VOCs emission rate of  $0.15 ppb s^{-1}$ . The  $NO_2$ -to- $NO_x$  emission ratio is specified as 0.1.

률이  $NO_x$  배출률의 4배 미만인 조건에서는 환기율 증가에 따라 오존 농도가 증가한다. 해당 조건에서 오존은 환기율이 증가함에 따라 도로 협곡 내부로 원활히 유입된다. 도로 협곡 내부로 배출되는 화학종은 환기율이 증가함에 따라 도로 협곡 외부로 원활히 유출되며 이러한 과정에서 화학 반응에 의한 오존의 소멸률과 생성률이 달라진다. 환기율 변화에 따른 도로 협곡 내부의 오존 농도 변화 요인을 종합적으로 이해하기 위해서는 오존의 유입률(물리적 요인) 변화와 함께 다른 화학종 농도 변화에 의한 오존의 소멸률 및 생성률(화학적 요인) 변화를 살펴보아야 한다. 그림 4는  $NO_x$ 와 VOCs 배출률이  $0.15 ppb s^{-1}$ 로 같을 때 환기율에 따른 오존의 유입률과 화학 반응에 의한 오존의 소멸률 및 생성률을 나타낸다. 환기율이  $0.0002 s^{-1}$  증가할 때 오존의 유입률은  $0.0040 ppb s^{-1}$  증가하는 반면, 화학 반응에 의한 오존의 소멸률과 생성률의 크기는 각각  $0.0060 ppb s^{-1}$ 와  $0.0062 ppb s^{-1}$  감소한다. 그림 4의 배출 조건을 포함하여 VOCs 배출률이  $NO_x$  배출률의 약 4배 미만인 조건에서 환기율이  $0.0004 s^{-1}$ 에서  $0.0006 s^{-1}$ 로 증가할 때 물리적 요인에 해당하는 오존의 유입률은 최대 187% 증가했다. 한편,  $NO$ 의 유출률은 최대 36%,  $NO_2$ 의 유출률은 최대 25% 증가했다. 화학적 요인에 해당하는

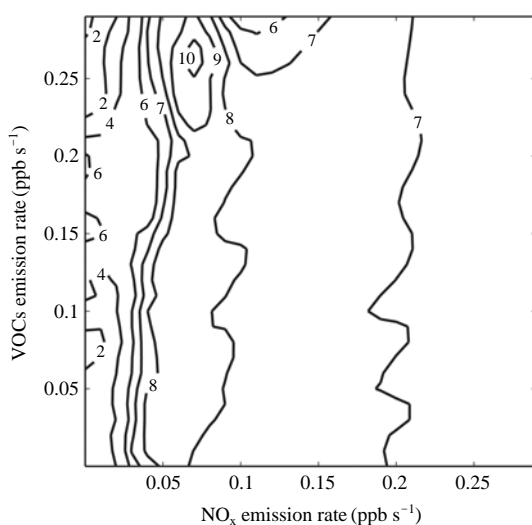


Fig. 5. Isopleth plot of difference in ozone concentration (ppb) as a function of  $NO_x$  and VOCs emission rates when the  $NO_2$ -to- $NO_x$  emission ratio increases from 0.1 to 0.3. The ventilation rate is specified as  $0.0005 s^{-1}$ .

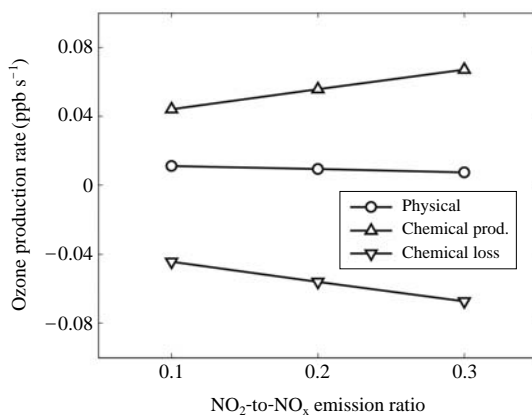


Fig. 6. Contributions of physical factor (ventilation) and chemical factor (chemical production and loss) to ozone production rate as a function of  $NO_2$ -to- $NO_x$  emission ratio for a  $NO_x$  emission rate of  $0.15 ppb s^{-1}$  and a VOCs emission rate of  $0.15 ppb s^{-1}$ . The ventilation rate is specified as  $0.0005 s^{-1}$ .

$NO$  적정 반응 속도는 최대 31%,  $NO_2$  광분해 반응 속도는 최대 29% 감소했고 나머지 화학 반응에 의한 오존의 소멸률은 최대 16% 증가했다. 화학 반응에 의

한 오존의 소멸률과 생성률의 변화가 서로 거의 상쇄되기 때문에 환기율 변화에 의한 도로 협곡 내부의 오존 농도 변화는 대부분 물리적 요인 변화에 의한 결과임을 알 수 있다.

환기율이 증가함에 따라 NO<sub>x</sub>와 VOCs 배출률에 대한 오존의 민감도 크기는 모두 감소하였다. 환기율이 0.0004 s<sup>-1</sup>에서 0.0006 s<sup>-1</sup>로 증가할 때 VOCs 배출률에 대한 오존의 민감도 크기는 NO<sub>x</sub> 배출률에 대한 오존의 민감도 크기보다 더 많이 감소하였다. VOCs 배출률이 NO<sub>x</sub> 배출률의 약 4배 미만인 조건에서 NO<sub>x</sub>와 VOCs 배출률에 대한 오존의 민감도 크기는 평균적으로 각각 14%와 33% 감소하였다. 해당 조건에서 환기율이 증가할 때 오존의 민감도 크기가 감소하는 이유는 도로 협곡 내부로 배출된 물질들이 도로 협

곡 외부로 더 많이 유출되는 대신 오존은 더 많이 유입되기 때문이다. 결과적으로 도로 협곡 내부의 오존 농도는 NO<sub>x</sub>와 VOCs 배출 조건보다 도로 협곡 외부의 오존 농도에 더 의존하게 되어 NO<sub>x</sub>와 VOCs 배출률에 대한 오존의 민감도 크기가 감소한다.

### 3.3 NO<sub>x</sub> 중 NO<sub>2</sub> 배출비의 영향

그림 5는 NO<sub>x</sub> 중 NO<sub>2</sub> 배출비가 0.1에서 0.3으로 증가함에 따른 오존 농도의 증가량을 NO<sub>x</sub>와 VOCs 배출 조건에 따라 보여준다. 모든 배출 조건에서 도로 협곡 내부의 오존 농도는 NO<sub>x</sub> 중 NO<sub>2</sub> 배출비가 증가함에 따라 증가하며 증가율은 NO<sub>x</sub> 배출률이 0.3 ppb s<sup>-1</sup>이고 VOCs 배출률이 0.06 ppb s<sup>-1</sup>일 때 140%로 가장 컸다.

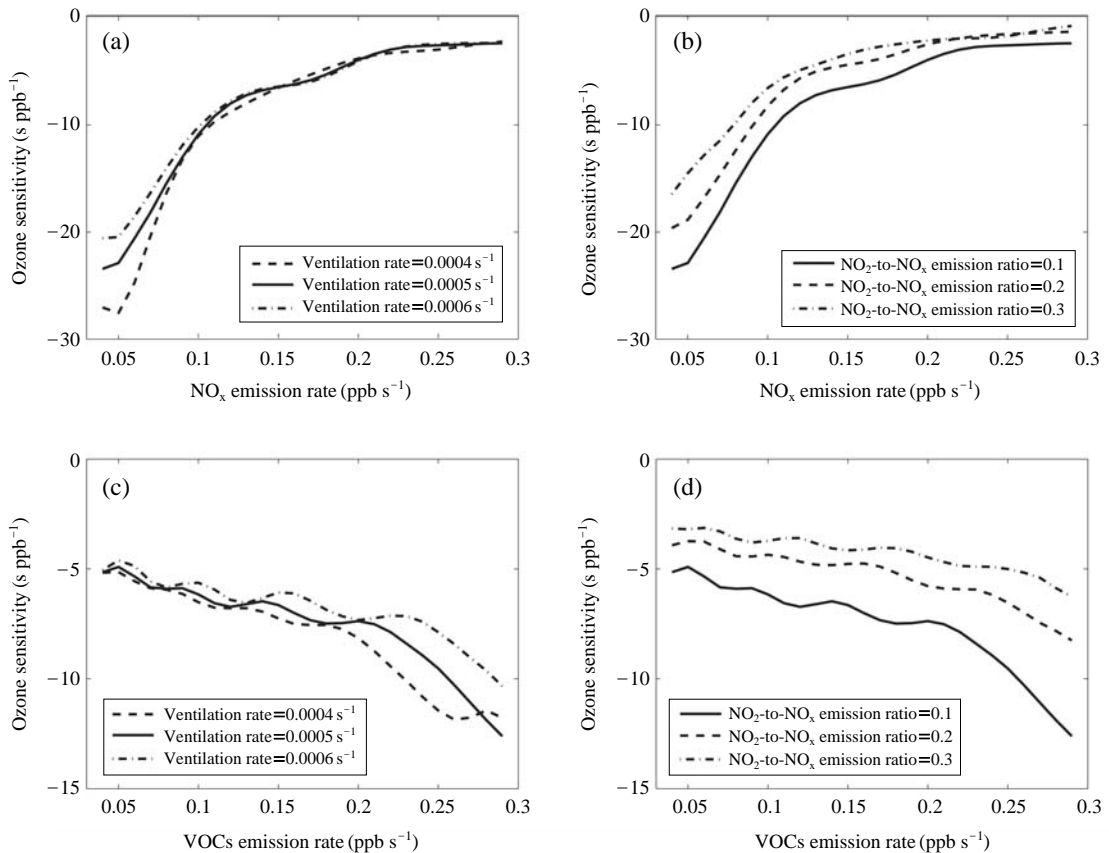


Fig. 7. Ozone sensitivity to NO<sub>x</sub> emission rate under different (a, c) ventilation rates (0.0004, 0.0005, and 0.0006 s<sup>-1</sup>) and (b, d) NO<sub>2</sub>-to-NO<sub>x</sub> emission ratios (0.1, 0.2, and 0.3). Both the VOCs emission rate (upper panels) and NO<sub>x</sub> emission rate (lower panels) are specified as 0.15 ppb s<sup>-1</sup>.



$\text{NO}_x$  중  $\text{NO}_2$  배출비의 변화는 환기율의 변화와 마찬가지로 오존의 유입률과 소멸률 및 생성률을 모두 변화시킨다. 그림 6은  $\text{NO}_x$ 와 VOCs 배출률이  $0.15 \text{ ppb s}^{-1}$ 로 같고 환기율이  $0.0005 \text{ s}^{-1}$ 일 때  $\text{NO}_x$  중  $\text{NO}_2$  배출비에 따른 오존의 유입률과 화학 반응에 의한 오존의 소멸률 및 생성률을 나타낸다.  $\text{NO}_x$  중  $\text{NO}_2$ 의 배출비가 0.1에서 0.3으로 증가할 때 화학 반응에 의한 오존의 소멸률과 생성률의 크기는 각각  $0.0230 \text{ ppb s}^{-1}$ 와  $0.0232 \text{ ppb s}^{-1}$  증가하는 반면, 오존의 유입률은  $0.0038 \text{ ppb s}^{-1}$  감소한다.

앞에서 확인한 바와 같이 환기율 증가는 주로 물리적 요인에 의해 도로 협곡 내 오존 농도를 증가시키며  $\text{NO}_x$  중  $\text{NO}_2$  배출비 증가는 주로 화학적 요인에 의해 도로 협곡 내 오존 농도를 증가시킨다. 그림 7은 서로 다른 환기율 또는  $\text{NO}_x$  중  $\text{NO}_2$  배출비 조건에서  $\text{NO}_x$  배출률에 대한 오존의 민감도를  $\text{NO}_x$  배출률 또는 VOCs 배출률에 따라 보여준다. VOCs 배출률이  $0.15 \text{ ppb s}^{-1}$ 로 같을 경우,  $\text{NO}_x$  배출률에 대한 오존의 민감도는 환기율 또는  $\text{NO}_x$  중  $\text{NO}_2$  배출비 변화에 의한 차이가  $\text{NO}_x$  배출률이 작은 구간에서 크게 나타난다. 또한 환기율과  $\text{NO}_x$  중  $\text{NO}_2$  배출비 중에서는 대부분의 구간에서  $\text{NO}_x$  중  $\text{NO}_2$  배출비에 의한 차이가 크다. 반면  $\text{NO}_x$  배출률이  $0.15 \text{ ppb s}^{-1}$ 로 같을 경우,  $\text{NO}_x$  배출률에 대한 오존의 민감도는 환기율 또는  $\text{NO}_x$  중  $\text{NO}_2$  배출비 변화에 의한 차이가 VOCs 배출률이 큰 구간에서 크게 나타난다. 또한 환기율과  $\text{NO}_x$  중  $\text{NO}_2$  배출비 중에서는 모든 구간에서  $\text{NO}_x$  중  $\text{NO}_2$  배출비에 의한 차이가 크다. 본 연구의 실험 결과,  $\text{NO}_x$  중  $\text{NO}_2$  배출비 증가가 환기율 증가보다  $\text{NO}_x$  배출률에 대한 오존의 민감도에 더 큰 영향을 준다는 것을 확인하였다.

#### 4. 요약 및 결론

본 연구에서는 CBM-IV와 결합된 상자 모형을 이용하여 도로 협곡 내부의 오존 농도가  $\text{NO}_x$ 와 VOCs 배출 조건에 따라 어떻게 달라지는지 살펴보았다. 이와 함께 환기율 변화와 도로 협곡 내부로 배출되는  $\text{NO}_x$  중  $\text{NO}_2$  배출비 변화가 오존 농도와 오존 민감도에 미치는 영향을 살펴보았다. 상자 모형에서는 광화학 반응 및 서로 다른 화학종 사이의 화학 반응, 도

로 협곡 내부로의  $\text{NO}_x$ 와 VOCs 배출, 그리고 도로 협곡 외부와의 화학종 교환이 고려되었다.

도로 협곡 내부의 오존 농도는 대부분 배출 조건(VOCs 배출률이  $\text{NO}_x$  배출률의 약 4배 미만)에서 도로 협곡 외부보다 낮았으며  $\text{NO}_x$  배출률이 감소할수록 또는 VOCs 배출률이 증가할수록 증가하였다. 오존의 민감도는 단위 배출률 증가 당 오존 농도의 증가율로 정의하였으며  $\text{NO}_x$  배출률이 증가할수록  $\text{NO}_x$  배출률에 대한 오존의 민감도 크기와 VOCs 배출률에 대한 오존의 민감도 크기가 모두 감소하였다.  $\text{NO}_x$  배출률에 대한 오존의 민감도 크기는 VOCs 배출률에 대한 오존의 민감도 크기보다 최소 2.1배에서 최대 13.0배 컸다. VOCs 배출률이  $\text{NO}_x$  배출률의 약 4배 미만인 조건에서 도로 협곡 내부의 오존 농도는 환기율이 증가함에 따라 증가하였다. 이는 환기율이 증가함에 따라 오존의 유입률이 증가하였을 뿐만 아니라 도로 협곡 내부로 배출되는 물질이 도로 협곡 외부로 더 잘 유출되었기 때문이며 부차적으로는 그 결과 화학 반응에 의한 오존의 소멸률과 생성률이 감소하였기 때문이다. 오존의 민감도 크기는 환기율이 증가함에 따라 감소하였다. 모든 배출 조건에서  $\text{NO}_x$  중  $\text{NO}_2$  배출비가 증가함에 따라 도로 협곡 내부의 오존 농도는 증가하였다. 그 주된 원인은  $\text{NO}_x$  중  $\text{NO}_2$  배출비가 증가하면서  $\text{NO}_2$  광분해 반응이 기여하는 오존의 생성률이 증가하였기 때문이다. 오존 농도 증가에 따른 결과로 오존의 유입률은 감소하였다. 환기율 변화와  $\text{NO}_x$  중  $\text{NO}_2$  배출비 변화의 영향을 정량적으로 비교한 결과,  $\text{NO}_x$  배출률에 대한 오존의 민감도는  $\text{NO}_x$  중  $\text{NO}_2$  배출비 변화에 의한 영향을 더 크게 받았다.

본 연구와 같은 도로 협곡 내부에서의 오존의 민감도에 대한 연구는 도로 협곡 내부의 광화학적 특성을 이해하는 데 도움이 된다는 점에서 중요하다. 본 연구 결과를 기초로 하여 도로 협곡 내부의 오존 농도 일변화와 이에 영향을 주는 요인에 대한 향후 연구가 필요하다.

#### 감사의 글

본 연구에 좋은 조언을 해주신 세 분의 심사위원님께 감사 드립니다. 이 연구는 2012년도 정부(교육



과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(과제 번호 2012-0005674)을 받아 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- Alvarez, R., M. Weilenmann, and J.-Y. Favez (2008) Evidence of increased mass fraction of NO<sub>2</sub> within real-world NO<sub>x</sub> emissions of modern light vehicles-derived from a reliable online measuring method, *Atmos. Environ.*, 42, 4699-4707.
- Bey, I., D.J. Jacob, R.M. Yantosca, J.A. Logan, B.D. Field, A.M. Fiore, Q. Li, H.Y. Liu, L.J. Mickley, and M.G. Schultz (2001) Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation, *J. Geophys. Res.*, 106, 23073-23095.
- Bossioli, E., M. Tombrou, and C. Pilinis (2002) Adapting the speciation of the VOCs emission inventory in the greater Athens area, *Water Air Soil Pollut.: Focus*, 2, 141-153.
- Carslaw, D.C. and S.D. Beevers (2005) Estimations of road vehicle primary NO<sub>2</sub> exhaust emission fractions using monitoring data in London, *Atmos. Environ.*, 39, 167-177.
- Chen, K.S., Y.T. Ho, C.H. Lai, and Y.-M. Chou (2003) Photochemical modeling and analysis of meteorological parameters during ozone episodes in Kaohsiung, Taiwan, *Atmos. Environ.*, 37, 1811-1823.
- Gery, M.W., G.Z. Whitten, J.P. Killus, and M.C. Dodge (1989) A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling, *J. Geophys. Res.*, 94, 12925-12956.
- Haagen-Smith, A.J. and M.M. Fox (1954) Photochemical ozone formation with hydrocarbons and automobile exhaust, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 4, 105-109.
- Jacobson, M.Z. (2005) *Fundamentals of Atmospheric Modeling*, 2nd ed., Cambridge Univ. Press, U.K., 828 pp.
- Jimenez, P. and J.M. Baldasano (2004) Ozone response to precursor controls in very complex terrains: Use of photochemical indicators to assess O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-VOCs sensitivity in the northeastern Iberian Peninsula, *J. Geophys. Res.*, 109, D20309, doi:10.1029/2004JD004985.
- Kim, D.-Y., J.-J. Kim, J.-H. Oh, and P. Sen (2008a) A case study on emission management for reducing photochemical pollution over the Osaka bay area, *Asia-Pacific J. Atmos. Sci.*, 44, 341-349.
- Kim, D.-Y., A. Kondo, S. Soda, J.-H. Oh, and K.-M. Lee (2008b) Sensitivity analysis of primary pollutants on generating photochemical oxidants over the Osaka bay and its surrounding areas of Japan, *J. Meteor. Soc. Japan*, 86, 883-899.
- Kim, M.J., R.J. Park, and J.-J. Kim (2012) Urban air quality modeling with full O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-VOC chemistry: Implications for O<sub>3</sub> and PM air quality in a street canyon, *Atmos. Environ.*, 47, 330-340.
- Kleinman, L.I. (1991) Seasonal dependence of boundary layer peroxide concentration: The low and high NO<sub>x</sub> regimes, *J. Geophys. Res.*, 96, 20721-20733.
- Kourtidis, K.A., I. Ziomas, C. Zerefos, E. Kosmidis, P. Symeonidis, E. Christophilopoulos, S. Karathanassis, and A. Mploutsos (2002) Benzene, toluene, ozone, NO<sub>2</sub>, and SO<sub>2</sub> measurements in an urban street canyon in Thessaloniki, Greece, *Atmos. Environ.*, 36, 5355-5364.
- Kwak, K.-H. and J.-J. Baik (2012) A CFD modeling study of the impacts of NO<sub>x</sub> and VOC emissions on reactive pollutant dispersion in and above a street canyon, *Atmos. Environ.*, 46, 71-80.
- Lee, J.H., J.S. Han, H.K. Yun, and S.Y. Cho (2007) Evaluation of incremental reactivity and ozone production contribution of VOCs using the PAMS data in Seoul metropolitan area, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 23(3), 286-296. (in Korean with English abstract)
- Lin, S., X. Liu, L.H. Le, and S.-A. Hwang (2008) Chronic exposure to ambient ozone and asthma hospital admissions among children, *Environ. Health Perspect.*, 116, 1725-1730.
- Liu, C.-H., D.Y.C. Leung, and M.C. Barth (2005) On the prediction of air and pollutant exchange rates in street canyons of different aspect ratios using large-eddy simulation, *Atmos. Environ.*, 39, 1567-1574.
- Liu, C.-H. and D.Y.C. Leung (2008) Numerical study on the ozone formation inside street canyons using a chemistry box model, *J. Environ. Sci.*, 20, 832-837.
- Milford, J.B., A.G. Russell, and G.J. McRae (1989) A new approach to photochemical pollution control: Implications of spatial patterns in pollutant responses to reductions in nitrogen oxides and reactive organic gas emissions, *Environ. Sci. Tech.*, 23, 1290-1301.
- National Research Council (1991) *Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution*, National Academies Press, U.S.A., 483 pp.
- Orlando, J.P., D.S. Alvim, A. Yamazaki, S.M. Corrêa, and L.V.

- Gatti (2010) Ozone precursors for the São Paulo metropolitan area, *Sci. Total Environ.*, 408, 1612-1620.
- Park, S.-B., J.-J. Baik, S. Raasch, and M.O. Letzel (2012) A large-eddy simulation study of thermal effects on turbulent flow and dispersion in and above a street canyon, *J. Appl. Meteor. Climatol.*, 51, 829-841.
- Peng, Y.-P., K.-S. Chen, H.-K. Wang, C.-H. Lai, M.-H. Lin, and C.-H. Lee (2011) Applying model simulation and photochemical indicators to evaluate ozone sensitivity in southern Taiwan, *J. Environ. Sci.*, 23, 790-797.
- Shon, Z.-H. (2006) Photochemical analysis of ozone episodes in the metropolitan area of Seoul during the summer 2004, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(3), 361-371. (in Korean with English abstract)
- Sillman, S. (1999) The relation between ozone, NO<sub>x</sub> and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, *Atmos. Environ.*, 33, 1821-1845.
- Xie, S., Y. Zhang, L. Qi, and X. Tang (2003) Spatial distribution of traffic-related pollutant concentrations in street canyons, *Atmos. Environ.*, 37, 3213-3224.