

광화학-궤적 모델에 의한 여름철 맑은 날 서울지방의 지상 오존 농도 추정

이 시 우 · 이 광 목
경북대학교 천문대기학과
(2002년 3월 18일 접수; 2002년 6월 18일 채택)

Estimate of Surface Ozone Concentration on Sunny Summer Days in Seoul Area by the Photochemical-Trajectory Model

Si-Woo Lee and Kwang-Mog Lee

Department of Astronomy and Atmospheric Science, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
(Manuscript received 18 March, 2002; accepted 18 June, 2002)

A Photochemical-Trajectory model was used to understand the production of ozone in the atmospheric boundary layer. This model was composed of the trajectory and the photochemical models. To calculate trajectories of air parcels, winds were obtained from the three-dimensional nonhydrostatic mesoscale model (PSU/NCAR MM5V2), and the results were interpolated into constant height surfaces. Numerical integration in the trajectory model was performed by the Runge-Kutta method. The photochemical model consisted of chemical reactions and photodissociation processes. Chemical equations were integrated by the semi-implicit Bulirsch-Stoer method.

We performed our experiments from 21 July to 23 July 1994 during the summer time for Seoul area. During the time of maximum ozone concentration in Seoul, four trajectories of air parcels which traveled from Incheon to Seoul were selected. Ozone concentrations estimated by two models are compared with observed one in Seoul area and the photochemical-trajectory model is better fitted than pure photochemical model. During the selected period, high ozone concentrations in Seoul area were more influenced by transferred pollutants from Incheon than emitted pollutants in Seoul.

Key words : Photochemical model, Trajectory model, photodissociation

1. 서 론

지상 오존은 대기 중으로 배출되는 1차 대기오염 물질들, 예를 들어 탄화수소물과 질소산화물이 포함된 공기에서 광화학 반응을 거쳐 생성되는 2차 대기오염 물질이다. 이러한 광화학 대기오염 물질인 오존은 산화력이 강하므로 인간의 호흡기관 및 눈을 자극하며 식물의 성숙된 잎에 반점을 유발하여 신진 대사를 저하시킬 뿐만 아니라, 고무류의 균열을 일으키는 등 인간의 활동과 재산상의 피해를 주고,

식물의 성장을 저하시킨다.¹⁾

오존에 의한 피해가 심각해지면서 우리 나라에서는 오존에 대한 대기환경기준을 정하여 고농도 오존 발생에 대한 경보제를 도입하고 있으며, 고농도 오존에 대한 많은 연구가 보고되고 있다. 그 중 오존 농도와 기상 요소와의 관계를 분석한 전병일²⁾은 부산 지역의 고농도 오존 발생 때의 기압배치는 북태평양 고기압이 우리 나라에 영향을 미치는 남고북저형이라고 하였으며, 임규호³⁾는 한반도 부근에서 이동성 고기압이 거의 정체하는 시기에 서울 인근 지역의 대기 오염이 극에 달한다고 하였다. 김철희⁴⁾는 경인 지역의 오존 농도가 높은 경우는 바람에 의한 수송보다는 지역적인 광화학 과정에 의해 생성된 오존과 밀접한 연관성이 있음을 제시하였다. 허

Corresponding Author : Kwang-Mog Lee, Department of Astronomy and Atmospheric Science, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
Phone : +82-53-950-6363
E-mail : kmlce@knu.ac.kr

정숙⁵⁾은 서울의 동부지역에서 여름철 고농도 오존이 자주 관측되는 이유가 인천, 부평과 서울 서부지역에서 배출되는 1차 대기오염 물질과 서울의 전지역에서 배출되는 이산화질소(NO₂) 및 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs), 난지도 등에서 배출되는 VOCs 등이 바람에 의하여 서서히 이동하면서 광화학 반응을 통해 오존이 생성된다고 지적하였다. 오존은 1차 대기오염 물질의 농도와 광화학 반응으로 결정되어 진다는 사실이 알려진 이후, [VOC]/[NO_x]의 비율이 오존 농도 결정에 중요한 요소라는 연구 결과가 나왔다.⁶⁾ Stedman and Williams⁷⁾는 오존 생성에 영향을 미치는 휘발성 유기화합물의 근원지를 밝히기 위하여 궤적 모델을 사용하였고, Wild *et al.*⁸⁾은 오염된 공기가 이동되는 동안에 오존의 생성에 기여하는 인자를 살펴보기 위하여 광화학-궤적 모델을 사용한 바 있다. 국내에서는 중규모 대기 모형을 이용하여 여름철 대기 순환을 모사하고, 모사된 기상장과 라그랑지 확산 모형을 이용하여 주요 배출원에서 배출된 대기오염물의 확산 경로를 조사한 연구가 있었다.⁹⁾

본 연구에서는 광화학 모델(Photochemical Model)과 공기덩이의 이동경로를 구하는 궤적 모델(Trajectory Model)을 이용하여 고농도 오존의 생성 과정을 모의 해 보았다. 모의 실험에서는 광화학-궤적 모델을 사용하여 추정된 고농도 오존과 순수한 광화학 모델만으로 추정된 고농도 오존을 비교하기 위하여 두 가지 모의를 해보았다. 첫 번째 모의는 고농도 오존이 나타난 공기의 궤적을 구한 다음 궤적을 따라 광화학 모델을 이용하여 오존 농도를 추정하였고, 두 번째 모의는 순수한 광화학 모델만 사용하여 오존 농도를 추정하였다.

2. 광화학-궤적 모델

2.1. 궤적 모델

공기덩이의 이동경로를 구하기 위한 궤적 모델은 대기 바람장을 필요로 한다. 시간에 따라 변화하는 바람장을 구하기 위하여 본 연구에서는 중규모 대기 역학 모델중의 하나인 PSU/NCAR MM5V2를 이용하였다.¹⁰⁾ MM5V2는 기존의 MM5V1의 정역학 과정외에 비정역학 과정이 추가된 모델이다.¹¹⁾ 선정된 영역은 한반도를 중심으로 성진 격자 영역과 상세한 바람장을 얻기 위해 한반도 이남이 포함된 동지 격자 영역으로 2개의 영역을 설정하였다. 성진 격자 영역의 격자수는 동서로 70개, 남북으로 65개이며 격자 사이의 간격은 45 km이다. 한편, 동지 격자 영역은 동서 및 남북으로 각각 52개의 격자이며 격자 사이의 간격은 15 km이다. 연직 격자는 지형

의 영향을 고려한 σ 층으로 총 17개의 층으로 나누었다. 사용된 물리적 과정은 비정역학과정, 강수가 없고 구름이 없는 과정, 단순 복사과정, Blackadar PBL 과정, 지표 온도 예측과정 등이다.

공기덩이의 궤적을 구하기 위한 방법으로는 등온위면(isentropic surface), 등압면(isobaric surface), 시그마면(sigma surface) 궤적을 계산하는 모델이 있는데, Haagenson¹²⁾는 실제 추적물과 비교한 결과, 등온위면 궤적과 시그마면 궤적이 등압면 궤적 보다 실제에 가깝다는 연구 결과를 보고하였다. 등온위면 궤적은 공기덩이가 이동하는 동안 공기덩이의 온위가 보존된다는 장점이 있으나 지상 근처의 궤적을 구하기에는 어렵다는 단점이 있다. 이에 본 연구에서는 등압면 궤적모델과 유사한 등고도면 궤적 모델을 이용하여 공기덩이의 이동 경로를 계산하였다. 공기덩이의 이동 경로를 표현하는 궤적은 대기 역학 모델에서 얻어진 바람장 및 기상장들을 등고도면으로 내삽을 한 다음 u, v, w 를 이용하여 계산하였다. 연직 격자인 등고도면은 300~3000 m까지 100 m 간격으로 총 28개의 층으로 구성되었으며, 대기 역학 모델에서 계산된 기상 변수들은 선형 내삽을 사용하여 등고도면의 자료로 변환하였다. 그리고 공기 궤적은 다음과 같이 정확도가 $O(h^4)$ 인 Runge-Kutta 차분법을 이용하였다.¹³⁾

$$x_{n+1} = x_n + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (1)$$

여기서 각 상수는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} k_1 &= u(x_n, t_n) \Delta t \\ k_2 &= u(x_n + \frac{1}{2} k_1, t_n + \frac{1}{2} \Delta t) \Delta t \\ k_3 &= u(x_n + \frac{1}{2} k_2, t_n + \frac{1}{2} \Delta t) \Delta t \\ k_4 &= u(x_n + k_3, t_n + \Delta t) \Delta t \end{aligned} \quad (2)$$

위 식에서 x_n 은 시간 t_n 에서의 위치를 나타내며 Δt 는 시간 적분 간격을, 그리고 $u(x_n, t_n)$ 는 바람을 나타낸다. 궤적의 계산에서 시간 간격은 5분으로 하였으며, 각 격자점에서 매 5분마다의 바람은 시간에 대한 내삽으로 구하였다.

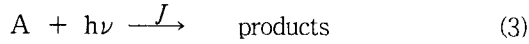
2.2. 광화학 모델

광화학 과정을 모의하기 위한 광화학 모델은 45개의 미량기체와 14개의 광해리 과정, 81개의 화학 반응으로 총 95개의 화학 방정식을 포함하고 있다.

2.2.1. 광해리와 광화학 반응

광화학 대기오염에서 오존(O₃)과 이산화질소(NO₂)

의 광해리율은 오존의 농도 결정에 매우 중요하다. 광해리는 일반적으로 다음과 같이 표현된다.



여기서 미량기체 A는 $h\nu$ 의 에너지를 가진 광자를 흡수하여 광해리 되는데, 광해리율 $J(\text{sec}^{-1})$ 는 기체 A가 광자를 흡수할 수 있는 능력과 광자의 수에 따라 달라지고, 다음과 같이 표현된다.

$$J = \int \sigma(\lambda)\phi(\lambda)I(\lambda)d\lambda \quad (4)$$

여기서 $\sigma(\lambda)$ 는 흡수 단면적(absorption cross section)이고, $\phi(\lambda)$ 는 파장 λ 의 광자 1개를 흡수하였을 때 광해리 J 가 일어나는 확률을 나타내는 양자 수득량(quantum yield)이며, $I(\lambda)$ 는 빛의 복사 강도이다.

광화학 대기오염 모델에서 복사 강도는 대기 경계층 내에서의 값이 요구되는데, 이는 복사모델을 이용하여 계산하거나 관측 자료를 이용할 수 있다. 본 연구에서 사용된 복사 계산은 이광목¹⁴⁾ 그리고 이광목¹⁵⁾의 방법을 사용하였다. 광화학 모델에 포함된 중요한 광해리 과정은 오존과 이산화질소 분자가 광자를 흡수하여 광해리되는 과정이다.

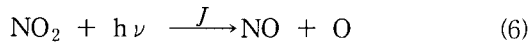
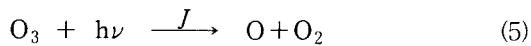
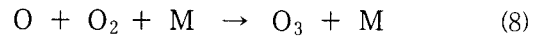
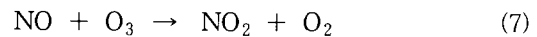


Fig. 1과 Fig. 2는 구름이 없는 맑은 날 위도 35° N에서 7월 15일에 이산화질소(NO₂)와 오존(O₃)의 광해리율을 그린 것이다. 이산화질소의 경우 해가 뜨기 시작하면서 광해리가 시작되어 정오에 광해리율의 최고치가 나타난다. 오존의 광해리율도

이산화질소와 동일한 일 변화를 나타내지만 광해리율의 최고치는 이산화질소의 최고치의 1/10 작게 나타난다.

화학 반응은 다음의 식 (7)과 같은 2체 반응(two-body reaction)과 식 (8)과 같은 3체 반응(three-body reaction)으로 표현할 수 있다.



여기서 M은 제 3의 반응물로서 반응과정 동안 여분의 에너지를 흡수하는 역할을 하며, 모든 대기 성분이 이 역할을 담당할 수 있다. 광화학 모델은 광해리 과정 및 무기물, 메탄(methane), 에탄(ethane), 에틴(ethene), 프로펜(propene)의 화학 반응으로 구성되었다. 화학 반응율은 Seinfeld¹⁶⁾와 Simpson¹⁷⁾의 자료를 이용하였다. 미량기체 i 의 농도 변화는 다음의 미분 방정식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{dn_i}{dt} = -\sum_k L_k(n_i) + \sum_j P_j \quad (9)$$

여기서 L_k 와 P_j 는 각각 미량기체 i 의 파괴율과 생성율을 나타내며, n_i 는 i 번째 미량기체의 양을 나타낸다. 반응에 참여하는 기체의 종류와 반응의 수가 증가하면 미분 방정식 (9)는 강성 상미분 방정식(stiff ordinary differential equation)이 된다. 강성 상미분 방정식에 대한 수치계산 방법으로는 암시적 차분법(implicit difference scheme)¹⁸⁾, Runge-Kutta 적분법¹⁹⁾, 그리고 Gear 적분법²⁰⁾ 등이 있다. 본 연구에서는 화학 방정식의 시간 적분에 반 암시적인 Bulirsch-Stoer 방법(Semi-implicit Bulirsch-Stoer method)을 사용하였다.¹⁹⁾

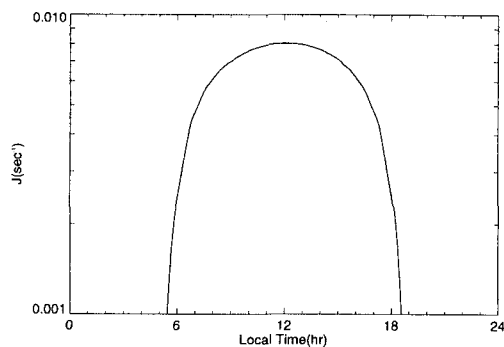


Fig. 1. Variation of photodissociation rate with local time for $NO_2 \rightarrow NO + O$ at 35° N.

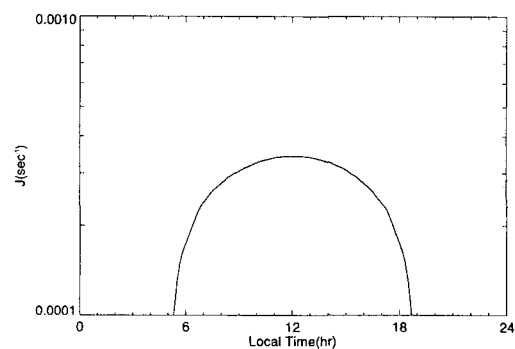
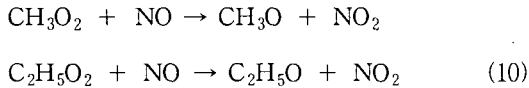


Fig. 2. Variation of photodissociation rate with local time for $O_3 \rightarrow O + O_2$ at 35° N.

2.2.2. [VOC]/[NOX]의 비율

휘발성 유기화합물은 오존 농도 결정에 중요한 요소임이 밝혀진 바 있다⁶⁾. 휘발성 유기화합물의 역할은 식(10)에서와 같은 반응으로 오존 농도에 영향을 준다. CH₃O₂는 아세트알데히드(CH₃CHO)가 광해리되어 생성된 메틸(CH₃)이 산화하여 생성된 것이고, C₂H₅O₂는 에탄(C₂H₆)이 OH와 반응하여 산화과정으로 생성된 것이다.²¹⁾ 이들은 NO를 NO₂로 변환함으로써 식(6)에 의한 산소 원자의 생성에 기여한다. 뿐만 아니라 식(7)에서와 같이 오존을 파괴하는 NO의 양은 줄어들게 되고, 여기서 생성된 NO₂는 오존 생성에 영향을 준다.



광화학 모델에 사용한 NO₂, CO 그리고 오존의 농도는 환경부 산하 대기오염 자료를 이용하였다. 관측되지 않은 NO, VOCs의 농도는 Finlayson-Pitts²¹⁾가 도시 대기에 대하여 측정된 NO, NO₂, VOCs의 범위를 이용하여 그 비율에 따라 결정하였다. 도시 대기에 대하여 관측한 VOCs 양은 김영성²²⁾이 여천 공업단지, 동광양, 서울의 총 VOCs 양을 측정된 결과와 비슷하며, 나광삼²³⁾이 울산 대기 중의 총 휘발성 유기화합물의 평균 농도 범위와 유사하다.

도시 대기에 대한 광화학 모델의 실험에서는 [NO]/[NO_x]의 비율을 0.08로, 그리고 [VOC]/[NO_x]의 비율은 1.7~3.0까지 변화시키며 오존량의 변화를 살펴보았다. [NO]/[NO_x]의 비율은 일 중 약 0.1~0.8까지 그 비율이 관측된다. 광화학 모델의 실험에서는 그 비율을 0.08로 다소 낮게 선정하여 NO의 농도를 계산하였다. [NO]/[NO_x]의 비율을 낮게 선정된 이유는 광화학 모델의 초기 시간이 야간이고, 야간의 오존 농도는 주간에 비해 높지는 않지만 측정되며, NO의 양이 많으면 광화학 모델에서 NO가 오존과 반응하여 오존이 없어지기 때문에 [NO]/[NO_x]의 비율을 낮게 주었다. 광화학 모델의 휘발성 유기화합물은 [VOC] = [C₂H₆] + [C₂H₄] + [C₃H₆] + [HCHO] + [CH₃CHO]이며, 각 구성 성분은 [C₂H₆] : [C₂H₄] : [C₃H₆] : [HCHO] : [CH₃CHO] = 4 : 3 : 1 : 1 : 1의 비율로 초기 농도를 결정하였다.²⁴⁾

3. 결과 분석

3.1. 궤적의 분석 결과

본 연구는 고기압의 영향으로 강수가 없고, 맑은 날이 지속되는 여름철 중 오존 농도가 높은 날이 포함된 1994년 7월 21일 12UTC~1994년 7월 23일 12UTC에 대하여 분석하였다. 선정된 기간은 우리 나

라가 고기압의 영향을 받고 있을 때 대기오염 농도가 심해진다는 연구 결과와 일치하는 기간이다.^{2,3,4)} 선정 기간에 해당하는 850 hPa면에서의 지오폠펜설 고도(geopotential height)를 Fig. 3에 나타내었다. 한반도가 고기압의 영향으로 강수가 없고 맑은 날이 지속되었으며, 일본 오키나와 동쪽 해상에 태풍이 올라오고 있는데, 선정된 기간 동안은 한반도가 태풍의 영향을 받지 않았다.

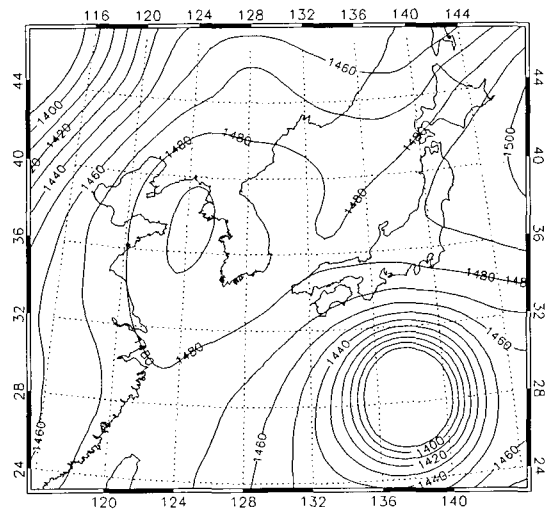


Fig. 3. Geopotential height at 850 hPa surface at 12 UTC on 21 July 1994. Contour interval is 10 m.

역학 모델로 계산한 바람장을 12시간 간격으로 Fig. 4에 나타내었다. 모델의 결과는 σ=0.825의 고도에서 성긴 격자의 바람장을 나타내었다. 이 고도는 850 hPa면에 가까운 고도이다. 계산된 바람장을 살펴보면 지형이 높은 서쪽 경계면에서는 다소 높은 풍속을 나타내었으며 이 영향은 계산 시간 동안 동지 격자에는 영향을 주지 않았다. 오키나와 동쪽 해상에 위치한 태풍은 선정된 기간 동안 한반도에 영향을 주지 않았다. 한반도 지역에서 계산된 바람장은 종관 분석 바람장과 잘 일치하는 것으로 계산되었다.

공기덩이의 궤적은 계산된 바람장을 이용하여 구하였다. 오존 농도가 높게 측정된 서울 지방의 오존 변화량을 살펴보기 위하여 오존 농도가 높은 1994년 7월 23일 12시~15시를 기점으로 후진 궤적을 수행하였다. 공기 덩이는 모두 대기 경계층 내에서 이동하였으며, 이동경로를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 15시, (b)는 14시, (c)는 13시 그리고 (d)는 12시부터 서울 지방에 초기 위치를 선정하여 후진 궤적으로 공기덩이의 이동경로를 구하였다. 편의를

광화학-궤적 모델에 의한 여름철 맑은 날 서울지방의 지상 오존 농도 추정

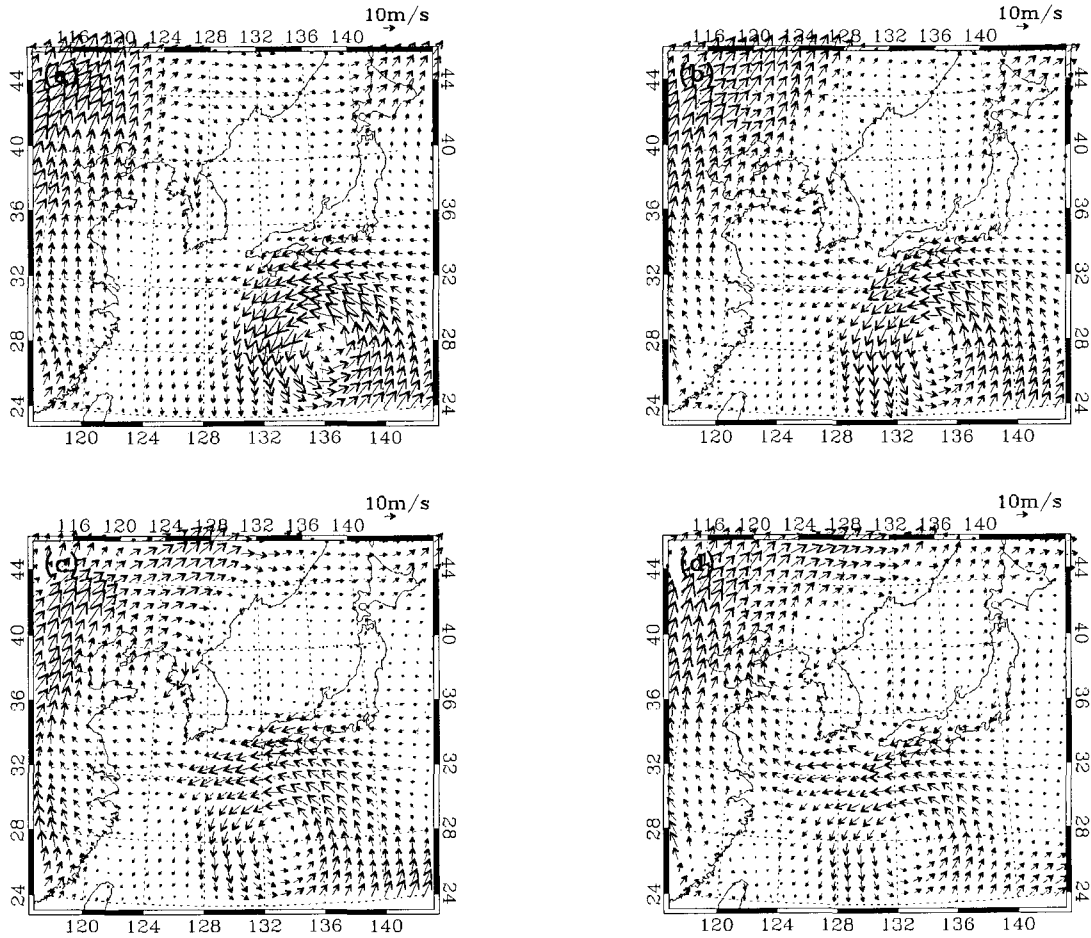


Fig. 4. Predicted wind fields at $\sigma=0.825$ level in 12-hour interval (a) at 00 UTC on 22 July 1994, (b) at 12 UTC on 22 July 1994, (c) at 00 UTC on 23 July 1994 and (d) at 12 UTC on 23 July 1994.

위해 Fig. 5(a)는 궤적 A, (b)는 궤적 B, (c)는 궤적 C 그리고 (d)는 궤적 D로 표현한다.

궤적 A의 이동 경로는 22일 19시 황해도에 위치한 공기덩이가 22일 23시 쯤 인천 지방 상공을 통과하여 23일 15시에 서울에 도착하였다. 궤적 B는 23일 14시부터 시작한 공기덩이가 궤적 A에서와 같이 22일 19시에 황해도 지방에서 끝났다. 궤적 C는 23일 13시부터 시작한 공기덩이가 궤적 B에서와 같이 22일 19시에 황해도 지방에서 끝났다. 궤적 D는 23일 12시부터 시작한 공기덩이가 22일 18시에 황해도 지방에서 끝났다.

공기덩이 궤적에 나타난 공통적인 양상은 대부분 수도권 지역을 통과하면서 서울 지방에 도착하는 모습을 나타냈다. 공기의 이동 거리도 짧고, 주로 수

도권 지역에 머무르는 양상으로 보아 김철희⁴⁾의 연구 결과와 같이 경인 지역의 오존 농도가 높은 경우와 동일한 대기 상태로 판단된다. 이상의 4개 공기덩이의 궤적을 분석하면 궤적 A는 22일 23시에, 궤적 B는 22일 22시에, 궤적 C는 22일 21시 30분에, 그리고 궤적 D는 22일 21시에 인천을 통과하였다.

3.2. 광화학 모델의 계산결과

3.2.1. 궤적에 따른 광화학 모델의 계산결과

궤적 모델의 결과에 의하면 22일 21~23시에 인천을 통과한 공기덩이가 23일 12~15시에 서울에 도착하였다. 서울에서의 오존을 모의하기 위하여 광화학-궤적 모델은 이 기간동안 이들 공기에서 오염물질의 농도를 광화학 모델로 모의한 것이다. Table 1은 인천과 서울에서 주요 오염물질의 평균 농도를 나타낸 것이다. 광화학 모델에서는 22일 21~23시에 인천의 O_3 , NO_2 , CO 를 초기 자료로 이용하였으며,

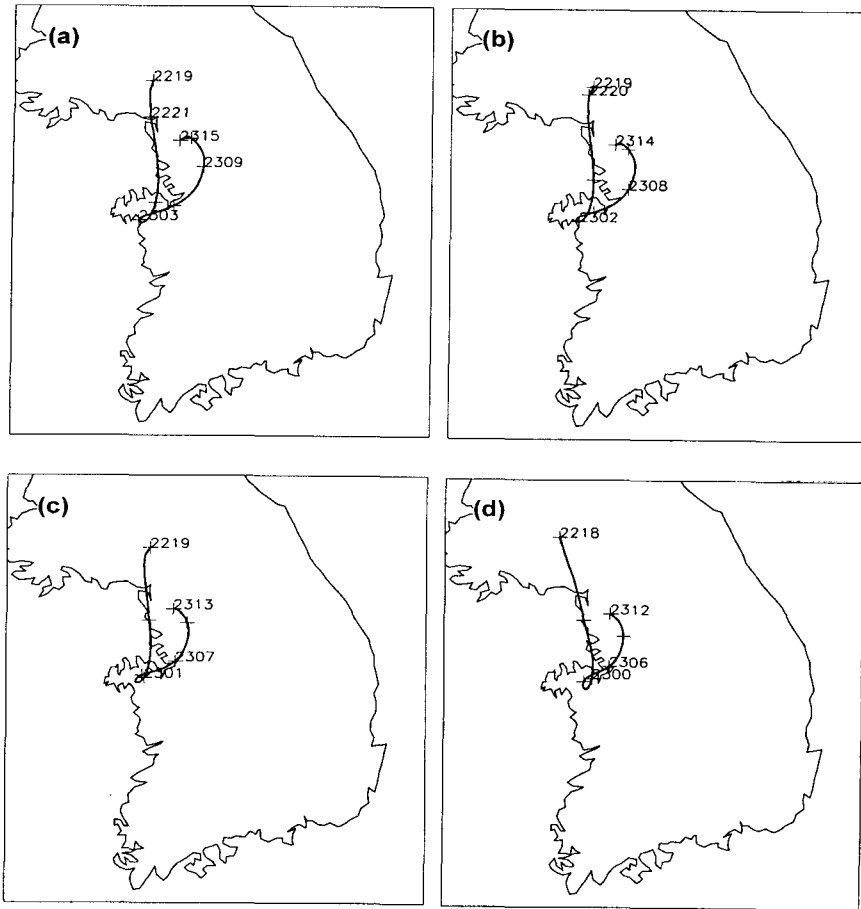


Fig. 5. Backward trajectory on July 1994. (a) From 15 LST on 23 to 19 LST on 22(trajjectory A), (b) from 14 LST on 23 to 19 LST on 22(trajjectory B), (c) from 13 LST to 19 LST on 22(trajjectory C) and (d) from 12 LST on 23 to 18 LST on 22(trajjectory D).

Table 1. Observed mean concentration(ppb) O₃, NO₂ and CO on 22 July 1994 at Incheon and on 23 July 1994 at Seoul

| Area | Time(LST) | O ₃ | NO ₂ | CO |
|-------------------------|-----------|----------------|-----------------|------|
| Incheon (on 22 July) | 21 LST | 12 | 23 | 1300 |
| | 22 LST | 12 | 25 | 2200 |
| | 23 LST | 10 | 23 | 2000 |
| Seoul (on 23 July) | 12 LST | 86 | 31 | 1200 |
| | 13 LST | 103 | 29 | 1100 |
| | 14 LST | 107 | 25 | 1100 |
| | 15 LST | 94 | 22 | 1000 |

Table 2. Ratio of [VOC]/[NO_x] and concentration(ppb) of [VOC] used for all trajectory

| Trajectory | A | B | C | D |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| [VOC]/[NO _x] | [VOC] | [VOC] | [VOC] | [VOC] |
| 1.7 | 42.5 | - | - | - |
| 2.0 | 50 | - | - | - |
| 2.3 | 57.5 | 62.5 | - | - |
| 3.0 | 75 | 81.5 | 81.5 | 75 |

[NO]는 $[NO]/[NO_x]=0.08$ 을 이용하여 추정하고, [VOC]는 $[VOC]/[NO_x]=1.7\sim 3.0$ 의 비율이 되도록 추정하였다. 실험에 사용된 [VOC]의 농도를 Table 2에 요약하였다.

인천에 위치한 공기덩이(22일 23시)가 서울에 도착할 때까지(23일 15시)의 누적시간에 따른 주요 오염물질의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 [VOC]/[NO_x]의 비율이 1.7인 경우가 (a), 2.0인 경우가 (b), 2.3인 경우가 (c) 그리고 3.0인 경우가 (d)이다. 비율이 1.7일 때 오존 농도는 약 72 ppb이고, 비

광화학-계적 모델에 의한 여름철 맑은 날 서울지방의 지상 오존 농도 추정

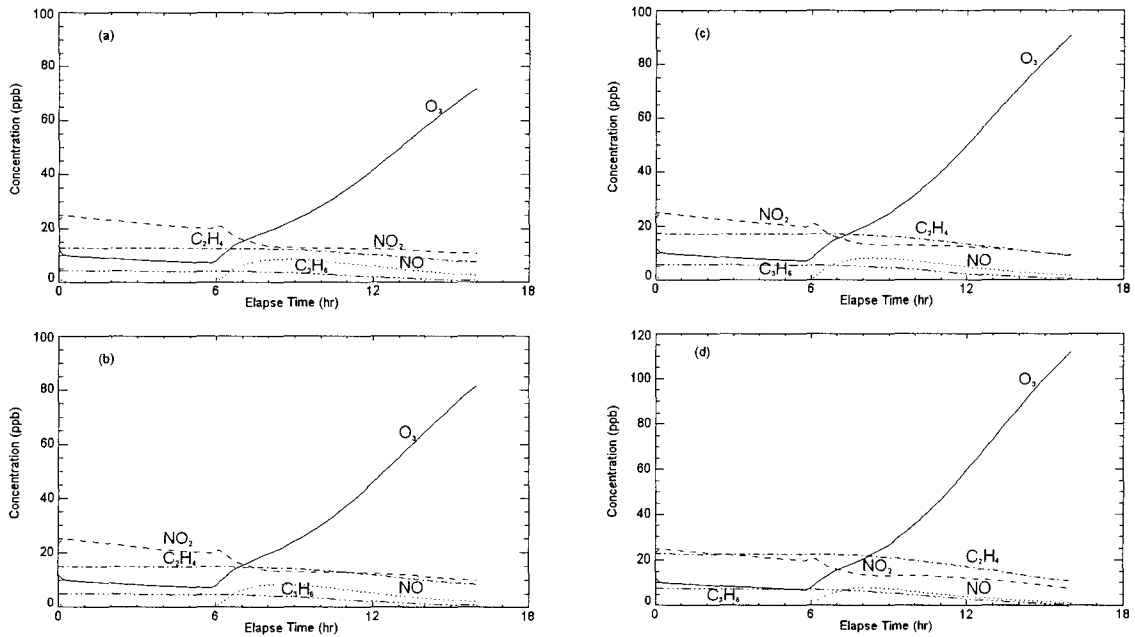


Fig. 6. Simulated concentrations of O_3 , NO_x , C_2H_4 and C_3H_6 as a function of elapse time from Incheon at 23 LST on 22 July 1994 to Seoul at 15 LST on 23 July 1994 for trajectory A. (a) Ratio of $[VOC]/[NO_x]$ equal 1.7, (b) ratio of $[VOC]/[NO_x]$ equal 2.0, (c) Ratio of $[VOC]/[NO_x]$ equal 2.3, and (d) ratio of $[VOC]/[NO_x]$ equal 3.0.

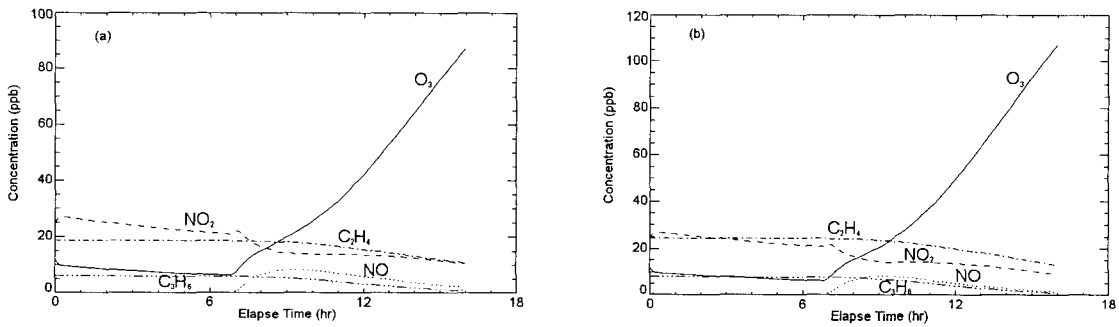


Fig. 7. Simulated concentrations of O_3 , NO_x , C_2H_4 and C_3H_6 as a function of elapse time from Incheon at 22 LST on 22 July 1994 to Seoul at 14 LST on 23 July 1994 for trajectory B. (a) Ratio of $[VOC]/[NO_x]$ equal 2.3 and (b) Ratio of $[VOC]/[NO_x]$ equal 3.0.

율이 2.0일 때 오존 농도는 약 82 ppb로 나타났다. $[VOC]/[NO_x]$ 의 비율이 0.3 증가했을 경우 오존 농도가 약 10 ppb정도로 $[VOC]/[NO_x]$ 비율의 증가와 더불어 증가함을 알 수 있다. 비율이 2.3일 때 오존 농도는 약 91 ppb로 23일 15시 서울에서 측정된 오존 농도(94 ppb)와 유사하였으며, 비율이 3.0일 때는 약 112 ppb로 측정된 농도 보다 높게 나타났다. NO_2 의 경우 서울에서 측정된 농도와 많은 차이를 보이고 있는데, 이것은 국지적 배출과 확산과정을 고려하지 않았기 때문으로 판단된다. 궤적 A에서는

$[VOC]/[NO_x]$ 의 비율이 2.3일 때 실제 서울에서 측정된 오존 농도를 잘 묘사하였기 때문에 궤적 B부터는 비율을 2.3과 3.0으로 하여 광화학 모델을 수행하였다.

궤적 B에 대한 광화학 모델의 초기 농도는 22일 22시에 인천에서 측정된 오염 농도를 초기값으로 선정하였다. $[VOC]/[NO_x]$ 의 비율은 2.3과 3.0을 적용하였으며, $[NO]/[NO_x]$ 의 비율은 궤적 A에서와 같이 0.08의 비율을 적용하였다. 누적 시간에 따른 주요 오염 물질의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. $[VOC]$

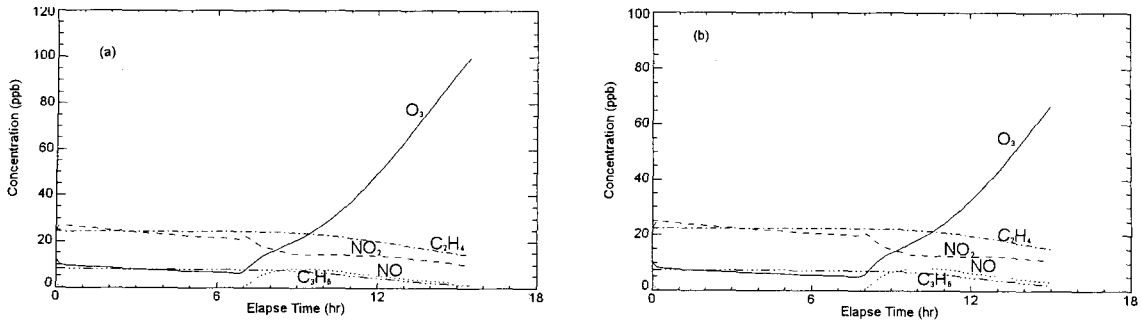


Fig. 8. Simulated concentrations of O₃, NO_x, C₂H₄ and C₃H₆ as a function of elapse time for (a) trajectory from Incheon at 21:30 LST on 22 July 1994 to Seoul at 13 LST on 23 July 1994 for trajectory C and (b) trajectory from Incheon at 21 LST on 22 July 1994 to Seoul at 12 LST on 23 July 1994 for trajectory D.

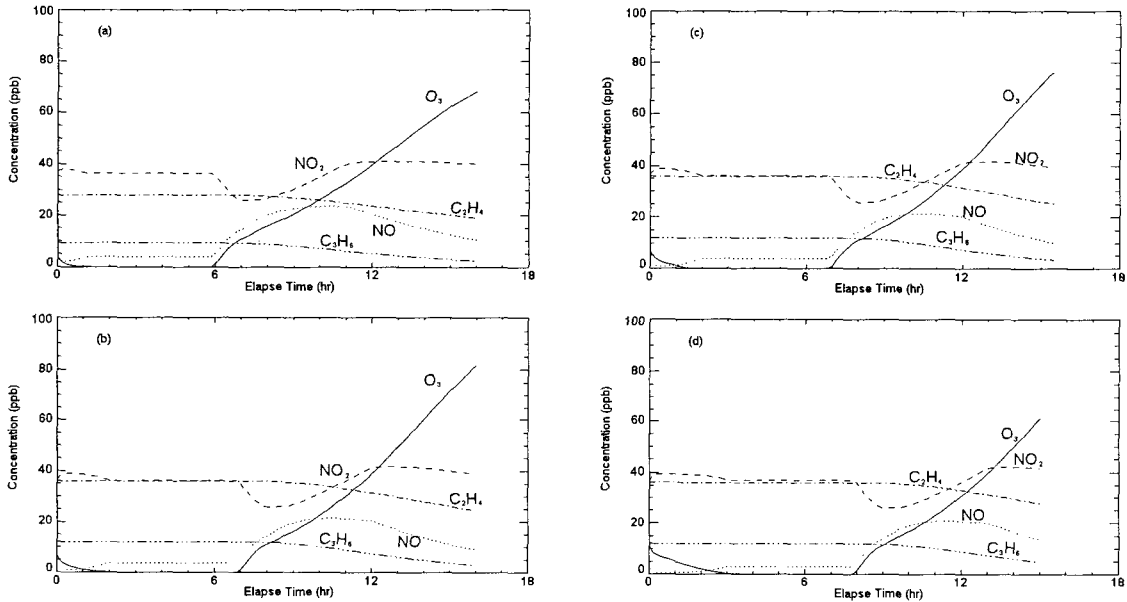


Fig. 9. Simulated concentrations of O₃, NO_x, C₂H₄ and C₃H₆ when trajectory model is not included for (a) photochemical model from Seoul at 23 LST to Seoul at 15 LST for same as trajectory A, (b) photochemical model from Seoul at 22 LST to Seoul at 14 LST for same as trajectory B, (c) photochemical model from Seoul at 21:30 LST to Seoul at 13 LST for same as trajectory C, (d) photochemical model from Seoul at 21 LST to Seoul at 12 LST for same as trajectory D.

[NO_x]의 비율이 2.3인 경우가 (a)이고, 3.0인 경우가 (b)이다. 궤적 B에 대해서는 [VOC]/[NO_x]의 비율이 3.0일 때 오존 농도가 약 108 ppb로 실제 23일 14시 서울에서 측정된 오존 농도 107 ppb와 근사하였다.

궤적 C에 대한 광화학 모델의 초기 농도는 22일 21시 30분에 인천에서 측정된 오염 농도가 없기 때문에 21시와 22시 오염 농도의 평균값을 초기값으로 선정하였다. [VOC]/[NO_x]의 비율은 궤적 B에서 적용한 3.0을 사용하였다. 궤적 C의 누적 시간에 따

른 주요 오염 물질의 변화를 Fig. 8(a)에 나타내었다. 오존 농도는 실제 23일 13시 서울에서 측정된 약 103 ppb보다 약간 작은 100 ppb로 나타났다. 수치적으로는 다소 작은 값이지만 오존 농도의 정량적인 변화 경향은 서울에서 측정된 오존 농도 변화를 잘 설명하고있다.

궤적 D에 대한 광화학 모델의 초기 농도는 22일 21시 인천에서 측정된 오염 농도를 사용하였다. [VOC]/[NO_x]의 비율은 궤적 C에서 사용된 3.0을 사용하였다. 궤적 D의 누적 시간에 따른 주요 오염 물

질의 변화를 Fig. 8(b)에 나타내었다. 광화학 모델로 나타난 오존 농도는 약 67 ppb로 23일 12시에 서울에서 측정된 오존 농도는 약 86 ppb보다 19 ppb 정도 작은 값으로 나타났다. 궤적 D에 대한 광화학 모델의 결과도 궤적 C와 마찬가지로 측정된 농도와는 다소 차이는 나지만 서울에서 측정된 오존 농도의 변화 경향을 정량적으로 잘 묘사하였다.

3.2.2. 광화학 모델만 고려한 경우

순수한 광화학 모델만으로 추정한 오존량의 변화는 공기덩이의 이동을 고려하지 않고 서울 지방에서 측정된 대기오염 자료를 초기 자료로 사용하여 살펴보았다. 공기덩이의 이동을 고려한 경우와 비교를 위해서 궤적을 고려하였을 때의 인천에서의 초기시간대와 동일한 시간에 서울에서 측정된 대기오염 자료를 초기 농도로 선정하였고, 광화학 모델 실행시간도 동일하게 하였다. 궤적을 고려하였을 때 측정된 오존량을 잘 표현한 $[VOC]/[NO_x]$ 의 비율을 각각의 시간대에 적용하여 계산한 결과는 Fig. 9에 나타내었다.

궤적을 고려하지 않고 순수한 광화학 모델로 추정한 오존 농도는 12시, 13시, 14시 그리고 15시에 각각 62 ppb, 77ppb, 83ppb 그리고 67 ppb로 궤적을 고려하였을 때 보다 서울에서 측정된 오존 농도에 대하여 전체적으로 낮은 농도를 나타내었다. 이것은 본 연구에서 선정된 기간 동안에 서울 지방에서 고농도 오존량이 나타난 것은 서울 지방에서 국지적으로 배출된 1차 대기오염 농도의 영향보다는 인천 지역에서 이동한 공기덩이에 포함된 대기오염 물질에 더 많은 영향을 받는 것으로 판단된다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 광화학 모델(Photochemical Model)과 공기덩이의 이동경로를 구하는 궤적 모델(Trajectory Model)을 이용하여 고농도 오존의 생성 과정을 모의 해 보았다. 고농도 오존을 모의한 본 연구는 광화학-궤적모델을 사용하여 추정한 고농도 오존과 순수한 광화학 모델만으로 추정한 고농도 오존을 비교하기 위하여 두 가지 모의를 해보았다. 첫 번째 모의는 고농도 오존이 나타난 공기의 궤적을 구한 다음 궤적의 결과에 따라 광화학 모델을 이용하여 오존 농도를 추정하였고, 두 번째 모의는 궤적 모델을 고려하지 않고 순수한 광화학 모델만 사용하여 오존 농도를 추정하였다. 선정 기간은 우리나라가 고기압의 영향으로 강수가 없고, 맑은 날이 지속되는 여름철 중 오존 농도가 높은 날이 포함된 1994년 7월 21일 12 UTC~1994년 7월 23일 12 UTC에 대하여 분석하였다.

궤적 모델은 3차원 비정역학 중규모 모델(PSU/NCAR MM5V2)로 계산된 모든 변수들을 등고도면으로 내삽한 후, 공기덩이의 이동은 바람장에 대하여 Runge-Kutta 방법으로 시간 적분하였다. 광화학 대기오염을 이해하기 위하여 화학 반응과 광해리 과정으로 구성된 광화학 모델로 수치 모의하였다. 화학 방정식의 수치 적분은 계산의 정확도를 높이기 위하여 화학 방정식의 시간 적분에 반 암시적인 Bulirsch-Stoer 방법을 사용하였다. 본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

궤적의 계산은 서울에서 오존 농도가 높은 날을 선정하여 오존 농도의 최고치가 나타난 전·후 시각을 기점으로 후진 궤적을 구하였다. 그 결과, 인천에 위치하였던 공기덩이가 약 16시간 후 서울에 도착하였음을 알 수 있었다. 인천에서 측정된 오염 물질의 농도를 초기 농도로 하여 서울에 도착하기까지 16시간 동안 광화학 모델로 오존의 농도를 계산하였다.

광화학 모델의 계산 결과는 인천에 있던 공기덩이가 서울 지방에 왔을 때 오존량의 변화는 $[VOC]/[NO_x]$ 비율이 2.3과 3.0일 때 서울에서 측정된 농도와 정량적인 변화 경향을 잘 묘사하였다. 궤적을 고려하지 않고 순수한 광화학 모델만 사용하여 추정한 오존 농도는 서울에서 측정된 오존량보다 다소 낮은 농도를 추정하였다. 이점으로 미루어보아 서울에서 발생한 고농도 오존은 서울에서 배출된 1차 대기오염 물질보다 인천 지역을 통과하는 공기덩이에 포함된 대기오염 물질이 주요한 요소인 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 1) Richard, W. B., L. F. Donald, D. B. Turner, and C. S. Arthur, 1994, Fundamentals of Air Pollution, Third Edition, Academic Press, 574pp.
- 2) 전병일, 김유근, 이화운, 1995, 부산지역의 오존 농도 특성과 기상 인자에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 11, 45-56.
- 3) 임규호, 김경아, 1996, 경기지역 대기오염 농도의 시간 변동성과 관련된 종관 기상 상태의 전개, 한국기상학회지, 32(1), 153-167.
- 4) 김철희, 박순웅, 1998, 경인 지역에서 관측된 지상 오존(O_3) 농도의 계절 변화 특성, 한국기상학회지, 34(4), 560-569.
- 5) 허정숙, 김태오, 김동술, 1999, 오존 대기 환경기준의 비교 연구, 한국대기환경학회지, 15, 159-173.
- 6) Seinfeld, J. H., 1989, Urban air pollution: State of science, *Science*, 243, 745-752.

- 7) Stedman, J. R. and M. L. Williams, 1992, A trajectory model of the relationship between ozone and precursor emissions, *Atmos. Environment*, 26A, 1271-1281.
- 8) Wild, O., K. S. Law, D. S. McKenna, B. J. Bandy, S. A. Penkett, and J. A. Pyle, 1996, Photochemical trajectory modeling studies of the North Atlantic region during August 1993, *J. Geophys. Res.*, 101, 29269-29288.
- 9) 이태영, 김승범, 1996, 남한 지역에서 여름철 맑은 날의 대기오염물 확산에 대한 수치적 연구, *한국환경과학회지*, 5, 411-427.
- 10) Dudhia, J., D. Gill, Y. R. Guo, D. Hansen, and K. Manning, 1997, *PSU/NCAR Mesoscale Modeling System Tutorial Class Notes: MM5 Modeling System Version 2*, 354pp.
- 11) Anthes, R. A. and T. T. Warner, 1978, Development of hydrodynamic models suitable for air pollution and other mesometeorological studies, *Mon. Wea. Rev.*, 106, 1045-1078.
- 12) Haagenson, P. L., Y. H. Kuo, M. Skumanich, and N. L. Seaman, 1987, Tracer verification of trajectory models, *J. Climate Appl. Meteor.*, 26, 410-426.
- 13) Allam, R. J. and A. F. Tuck, 1984, Transport of water vapour in a stratosphere-troposphere general circulation model. II: Trajectories. *Quart. J. R. Met. Soc.*, 110, 357-392.
- 14) 이광목, 김준, 1991, 중층대기 오존의 복사 가열율과 광해리율, *한국기상학회지*, 27, 281-290.
- 15) 이광목, 1995, 직달태양복사 에너지의 계산을 위한 복사모델연구. 한국과학재단연구보고서, 42pp.
- 16) Seinfeld, J. H., 1986, *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*, John Wiley & Sons, 738pp.
- 17) Simpson, D., 1992, Long-period modeling of photochemical oxidants Europe. Model calculation for July 1985, *Atmos. Environment*, 26A, 1609-1634.
- 18) Stewart, R. W. and M. I. Hoffert, 1975, A chemical model of the troposphere and stratosphere, *J. Atmos. Sci.*, 32, 195-210.
- 19) Press, W. H., W. T. Vetterling, S. A. Teukolsky, and B. P. Flannery, 1992, *Numerical Recipes*, Cambridge Univ. Press, 963pp.
- 20) Gear, C. W., 1971, *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*, Englewood Cliffs.
- 21) Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts, 1986, *Atmospheric chemistry*, John Wiley & Sons, 1098pp.
- 22) 김영성, 송철한, 심상규, 김용표, 문길주, 1998, 여천 공업단지 봄, 가을 대기 중 휘발성 유기화합물 농도 비교 연구, *한국대기보전학회지*, 14, 153-160.
- 23) 나광삼, 김용표, 김영성, 1998, 서울 대기 중에서 C₂-C₉ 휘발성 유기화합물의 농도, *한국대기보전학회지*, 14, 95-105.
- 24) Mayrsohn, H., M. Kuramoto, J. H. Crabtree, R. D. Sothern, and S. H. Mano, 1975, *Atmospheric Hydrocarbon Concentrations, June-September*, Report to State of California Air Resources Board.