한국환경과학회지 제19권(제7호), 829～841, 2010
Journal of the Environmental Sciences

2006년 오존 고농도 사례 시 부산권 지역 isoprene 배출이 오존 농도에 미치는 영향 분석

김유근 · 조영순* · 송상근 · 강윤희 · 오인보[1)]
부산대학교 지구환경시스템학부, [1)]울산대학교 환경보건센터
(2010년 1월 4일 접수; 2010년 4월 27일 수정; 2010년 6월 29일 채택)

Influence of Isoprene Emissions on Ozone Concentrations in the Greater Busan Area during a High Ozone Episode in 2006

Yoo-Keun Kim, Young-Soon Jo*, Sang-Keun Song, Yoon-Hee Kang, In-Bo Oh[1)]
Division of Earth Environmental System, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
[1)]Environmental Health Center, Ulsan University, Ulsan 682-714, Korea
(Manuscript received 4 January, 2010; revised 27 April, 2010; accepted 29 June, 2010)

Abstract

The estimation of a biogenic volatile organic compound (BVOC, especially isoprene) and the influence of isoprene emissions on ozone concentrations in the Greater Busan Area (GBA) were carried out based on a numerical modeling approach during a high ozone episode. The BVOC emissions were estimated using a biogenic emission information system (BEIS v3.14) with vegetation data provided by the forest geographical information system (FGIS), land use data provided by the environmental geographical information system (EGIS), and meteorological data simulated by the MM5. Ozone simulation was performed by two sets of simulation scenarios: (1) without (CASE1) and (2) with isoprene emissions (CASE2). The isoprene emission (82 ton day^{-1}) in the GBA was estimated to be the most dominant BVOC followed by methanol (56) and carbon monoxide (28). Largest impacts of isoprene emissions on the ozone concentrations (CASE2-CASE1) were predicted to be about 4 ppb in inland locations where a high isoprene was emitted and to be about 2 ppb in the downwind and/or convergence regions of wind due to both the photochemical reaction of ozone precursors (e.g., high isoprene emissions) and meteorological conditions (e.g., local transport).

Key Words : Isoprene, BEIS model, Ozone, Greater Busan Area

1. 서 론

오존은 광화학 반응에 의해 생성되는 2차 오염물질로 오존을 생성하는 전구물질 중 질소산화물 (NO_x: nitrogen oxides)은 대부분 인위적 배출에 의해 생성되고, 휘발성 유기 화합물 (VOCs: volatile organic compounds)은 인위적 배출 뿐 아니라 자연적 배출에 의해서도 많은 양이 생성된다(Guenther 등, 1994; Toll 등, 2000; Vizuete 등, 2002). 우리나라의 경우에는 전 국토의 60% 이상이 산림지역으로 자연오염원으로부터 발생하는 휘발성 유기 화합물질의 총량은 인위적 배출량과 유사한 수준이라고 한다(조 등, 2006).

*Corresponding Author : Young-Soon Jo, Department of Atmospheric science, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
Phone: +82-51-583-2652
E-mail: sooniya@pusan.ac.kr

일반적으로 자연 배출 휘발성 유기 화합물 (BVOC: Biogenic VOC)은 기온과 밀접하게 관련되어 오존생성에 중요한 역할을 한다(Chameides 등, 1988). BVOC 중 가장 많은 배출량을 차지하는 isoprene은 광합성 활동과 관계있는 물질로 일사와 기온에 의해 배출량이 좌우된다(Lamb 등, 1987; Singh와 Zimmermann, 1992). 또한, 식생으로부터 배출되는 isoprene이 전체 isoprene 배출량의 약 30%를 차지한다고 보고된 바 있으며(Kesselmeier 등, 2002), 이러한 배출이 대기 중 오존생성에도 영향을 미치는 것으로 나타났다(Bell과 Ellis, 2003). 예를 들어, isoprene 배출이 오존농도 증가에 미치는 영향은 육지에서 50~60%, 해양 경계층에서는 40% 이상으로 나타났다(Poisson 등, 2000). 한편 Curci 등(2009)에 따르면, isoprene이 오존농도에 미치는 영향이 내륙에서 일 평균 2.5 ppb 이하라고 밝혔다. 예를 들어, 파리와 스페인 등 도시지역에서는 isoprene에 의한 오존농도가 각각 4~6 ppb, 2~4 ppb 정도의 영향이 나타났으며, 인구밀도가 높은 연안지역에서는 4~10 ppb 정도의 영향이 나타났다. 내륙(도시)지역보다 연안지역에서 보다 크게 나타난 오존농도의 변화는 연안지역에서 뚜렷한 국지적 순환 (예, 해륙풍)으로 인해 오존 및 전구물질의 수송이 야기되어 풍하측 지역의 고농도오존을 초래하기 때문이다. 즉, 이러한 오존농도의 변화는 도시 (연안)지역의 외곽이나 인근지역에서 서식하고 있는 다량의 산림으로부터 배출된 isoprene의 국지수송과 광화학반응 등 복합적인 영향에 기인한 것으로 사료된다.

최근, 인근에 많은 산림이 분포하고 있는 도시 (연안)지역에서는 오존농도에 미치는 isoprene 배출의 중요성이 점차 부각됨에도 불구하고 여전히 국내에는 이와 관련된 상세연구가 상당히 미흡한 실정이다. 아울러 도시 (연안)지역의 복잡한 대기오염현상 (예, 고농도오존)의 원인을 보다 정확하게 파악하기 위하여 이 지역 및 주변지역에 분포하고 있는 isoprene의 배출 특성 (배출량 산정 포함)에 관한 연구가 선행될 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 식생으로부터 배출되는 isoprene이 연안도시지역의 오존농도에 미치는 영향을 정량적으로 평가하기 위해 많은 산림분포 (약 78%)를 차지하고 있는 부산 및 주변 지역의 자연배출량 (특히, isoprene)을 산정하고, 2006년 8월에 발생한 고농도오존 사례를 대상으로 기상, 자연배출량 산정, 그리고 대기질 모델링을 수행하였다.

2. 자료 및 방법

2.1. 대상지역 및 사례일

본 연구에서의 자연배출량 (특히, isoprene) 산정과 모델링은 최근 고농도오존현상이 빈번하게 나타나고 있는 우리나라 남동연안의 부산지역과 김해, 양산, 울산 등의 일부 경남지역을 포함한 부산권 지역 (Greater Busan Area)을 대상으로 수행되었다.

Fig. 1은 부산권 지역의 토지피복과 식생을 제시한 것으로 해안과 산악의 골을 따라 위치한 부산, 울산, 마산의 도시영역 (Urban and built-up land, 전체의

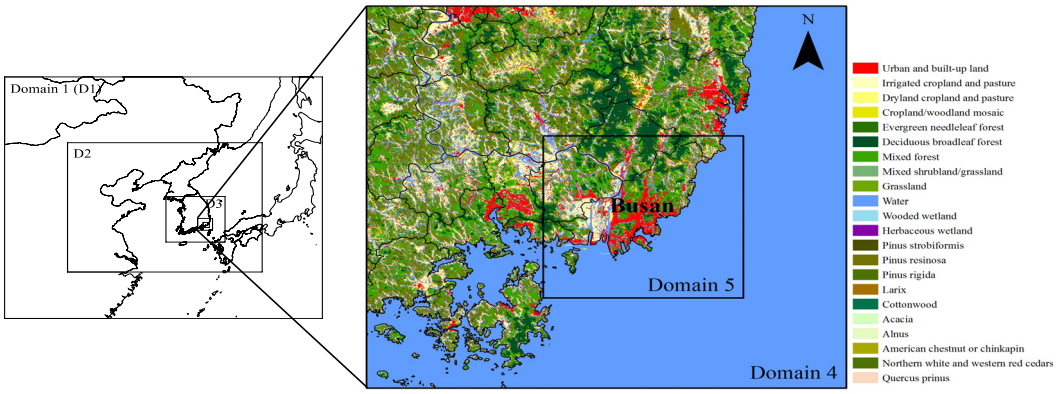


Fig. 1. The coverage of EGIS and FGIS in the model domain (D4 and D5) based on the BEIS3 code.

6.6%)을 제외하고는 다양한 종류의 토지피복이 복잡하게 나타난 것을 알 수 있다. 특히 부산권 지역은 다양한 고도의 산들이 산발적으로 위치하고 있어 산림이 차지하는 비중이 전체 토지피복 면적의 77.6%로 높게 나타났다. 산림 중에서는 혼합림 (Mixed forest)이 42.0%로 가장 넓은 면적을 차지하였고, 그 다음으로 소나무림 (Pinus resinosa, 23.3%), 낙엽활엽수림 (Deciduous broadleaf forest, 23.0%) 순으로 높게 나타났다. 이와 같은 자연 환경으로 인해 다량의 자연식생 VOCs의 배출이 예상되며 국지풍으로 인한 수송은 도심 오존농도에 영향을 줄 수 있다(Clappier 등, 2000).

본 연구의 사례일은 최근 5년 (2004～2008년)간 부산에 위치한 17개 대기질 측정망의 시간별 오존농도 자료를 사용하여 가장 오존오염이 심각하였던 2006년 8월 7일로 선정하였다. 이 날의 일최고 평균 오존농도는 약 111 ppb로 대기환경기준치 (시간당 100 ppb)를 초과하였으며, 6지점 대기질 측정망에서 오존주의보가 발령되었다. 특히, 대부분 해안가 주변의 측정지점에서 이날 오후시간대 (1200～1600 LST)에 약 150 ppb를 초과하는 고농도오존이 기록되었다.

2.2. 모델구성 및 입력자료

2.2.1. 기상모델 (MM5)

자연배출량 산정과 대기질 모델링 수행에 필요한 기상 입력 자료를 생성하기 위해 사용된 모델은 중규모 기상모델인 MM5 v.3.7 이다(Grell 등, 1994). 초기조건으로는 NCEP (National Centers for Environmental Prediction)에서 제공하는 FNL (Final) 자료를 사용하였으며, 사례일인 2006년 8월 7일을 포함하여 총 7일간 (8월 3일 0000 UTC～8월 10일 0000 UTC) MM5 모델을 수행하였다. 연직으로는 41개의 층을 가지고, 첫 번째 모델링영역은 37.7 °N, 124.1 °E를 중심으로 동아시아 지역을 포함하는 수평격자 81 km의 39×35로 설정하였으며, 27 km, 9 km, 3 km, 1 km 수평격자를 갖는 총 5개의 영역에 대해 단방향 둥지격자 (one-way nesting) 방식으로 모델링하였다 (Fig. 1). 자세한 모델영역의 격자구성과 MM5 수행 시 사용된 주요 물리조건은 Table 1에 나타내었다. 예를 들어, 명시적 수분 물리 과정에는 mixed phase scheme를 사용하였고(Reisner 등, 1998), 대기경계층 내 물리과정은 MRF PBL parameterization scheme을 사용하였다 (Hong과 Pan, 1996). MM5 결과는 MCIP (Meteorology-Chemistry Interface Processor, Byun과 Ching, 1999)을 통해 자연배출량 산정 및 대기질 모델의 기상 입력 자료로 변환된다. 본 연구에서는 관심영역인 부산권 지역에 해당하는 3 km (모델영역 4)와 1 km 격자간격 (모델영역 5)에 대해 MCIP을 수행하였다.

Table 1. Summary of the MM5 configuration

Domain	D1	D2	D3	D4	D5
Horizontal grid spacing	81 km	27 km	9 km	3 km	1 km
Horizontal grid	39×35	70×55	64×58	49×46	61×58
Explicit moisture scheme	Mix phase				
Cumulus scheme	Grell			None	
Radiation scheme	RRTM				
Shallow convective scheme	On				
PBL scheme	MRF				

2.2.2. 자연배출량 산정 모델 (BEIS)

자연배출량을 산정하기 위해 BEIS (Biogenic Emission Inventory System) v3.14를 사용하였다. 미국 EPA에서 개발된 BEIS 모델은 SMOKE (Sparse Matrix Operator Kernel Emissions) 배출 모델링 시스템의 일부분으로 개발되었다. BEIS v.3.14는 모델 내 Canopy model을 보완해 식생의 내부 온도를 보다 정확히 계산하고(Vukovich와 Pierce, 2002), 특히 오존농도에 큰 영향을 미치는 isoprene 배출량 산정에 있어 보다 상세한 토지피복 및 산림자료의 이용을 통해 개선된 배출량을 계산하였다. 현재 미국에서는 BEIS에 입력 가능한 230종의 식생 및 토지피복 자료 (BELD3, Biogenic Emissions Landcover Database, http://www.epa.gov/asmdnerl/images/beld3_web.gif)를 데이터베이스화 하여 제공하고 있다.

본 연구에서는 모델수행에 필요한 토지피복 및 식생자료로 환경부의 중분류 토지피복자료 EGIS

(Environmental Geographic Information System, http://egis.me.go.kr/egis/)와 산림청에서 제공하는 제4차 수치임상도 FGIS (Forest Geography Information System, http://fgis.foa.go.kr/)를 사용하였으며, 식생별 배출계수와 엽생체량은 BEIS v3.14에서 제시된 값 (ftp://ftp.epa.gov/EmisInventory/2002finalnei/biogenic_sector_data/)을 사용하였다. 환경부 EGIS 토지피복자료는 IRS-1C 위성영상, Landsat TM 위성영상, 수치지형도 (1:50,000)를 기본 자료로 하여 제작되었으며 수평해상도 30 sec (약 90 m)의 23개 항목으로 구성된다. 이 자료는 위성 영상시기가 1999～2001년으로 기존에 널리 사용되는 USGS Global Land Cover v.2.0 자료 (위성 영상시기: 1992～1993년)보다 현재의 우리나라 토지피복 상태를 보다 정확하게 제공하고 있다. 산림청 FGIS 식생자료는 국가산림자원조사와 연계하여 산림자원량 추정 등을 위해 제작된 산림주제도로서 27개 항목으로 구성된다. 2006～2007년에 구축된 FGIS는 임상, 경급, 영급, 소밀도 등 4가지 정보가 제공되고, 총 16종의 식생으로 분류되어 있다. 또한 한반도 자연 배출량 산정을 위해 여러 문헌에서 임업연구원의 수치임상도가 활용된 바 있다(김 등, 2008).

ArcGIS의 shape 파일 형식으로 제공되는 한반도 EGIS 토지피복 및 FGIS 식생자료를 BEIS 모델에 입력하기 위해 먼저 모델에서 인식할 수 있는 토지피복 및 식생코드 (총 230개)로의 변환작업을 수행하였다 (Table 2). EGIS 토지피복 자료의 20종과 BEIS 12종이 일치하였고, FGIS 식생자료의 17종과 BEIS의 13종이 일치하는 결과를 보였다. MIMS (Multi-scale Integrated Modeling System, http://www.ie.unc.edu/cempd/projects/mims/spatial/, Benjey 등, 2001) spatial allocator를 이용하여 격자별 식생종류와 밀도를 계산하였다. BEIS 모델은 Normbeis 과정에서 격자별 입력자료와 식생별 배출계수를 사용하여 표준상태 (기온 30 ℃, 일사량 1,000 μmol $m^{-2}sec^{-1}$)에서의 자연배출량 (Isoprene, Methanol, Ethane, Propene 등 34가지)과 LAI (Leaf Area Indices)을 계산한다. 이후 Tmpbeis 과정에서 MM5-MCIP으로 계산된 3 km (모델영역 4)와 1 km 격자간격 (모델영역 5)의 기상자료 (지상 10 m 온도, 지상기압, 태양복사, 구름)를 입력받아 대기질 모델의 시간별 자연 배출량 입력 자료를 생성한다.

Table 2. Mapping of (a) EGIS and (b) FGIS codes to BEIS3 code

(a) EGIS

EGIS code	BEIS3 code
110 (Residential area)	USGS urban
120 (Industry area)	USGS urban
130 (Commercial area)	USGS urban
140 (Leisure area)	USGS urban
150 (Traffic area)	USGS urban
160 (Public facilities area)	USGS urban
210 (Paddy field)	USGS irrcrop
220 (Field)	USGS drvcrop
240 (Orchard)	USGS cropwdland
310 (Broadleaf forest)	USGS decidforest
320 (Needle-leaf forest)	USGS evbrdleaf
330 (Mixed forest)	USGS mxforest
410 (Natural grassland)	USGS shrubland
420 (Golf course)	USGS grassland
430 (Pasture)	Pasture
510 (Inland marshy)	USGS wetwoods
610 (Mining area)	USGS_sprsbarren
620 (Bare ground)	USGS_sprsbarren
710 (Inland water)	USGS water
720 (Ocean water)	USGS water

(b) FGIS

FGIS code	BEIS3 code
C (Conifer forest)	USGS evbrdleaf
H (Decidous forest)	USGS decidforest
M (Mixed forest)	USGS mxforest
D (Pine)	Pine red
PD (Planted Pine)	Pine red
PK (Planted Korean white pine)	Pine Swwhite
PL (Larch)	Larch
PR (Pitch pine)	Pine Pitch
Po (Populus)	Populus
Ca (Chestnut)	Castanea
Cr (Japanese Cedar)	Cedar thuja
Co (Japanese cypress)	Cedar thuja
PC (Planted conifer forest)	USGS_evbrdleaf
PH (Planted decious forest)	USGS_decidforest
LP (Pasture)	Pasture
L (Agricultural land)	USGS cropgrass
W (Water)	USGS water

2.2.3. 대기질 모델 (CMAQ)

본 연구에 이용된 대기질 모델은 광화학 수송모의에 자주 이용되는 CMAQ v.4.6 (Community Multiscale Air Quality model)이며(Byun과 Ching, 1999), 이 모델을 수행하여 산정된 isoprene 배출이 오존농도에 미치는 영향을 평가하였다. 모델링기간은 8월 5일 00 UTC에서 8월 9일 00 UTC까지로 총 4일이며, 사례일인 7일에 대해서 분석하였다. 기상 입력 자료는 각각 부산권 전역과 부산지역에 해당하는 모델영역 4와 5의 MM5-MCIP 결과를 사용하였고, 수평격자는 각각 42×39, 54×51개로 구성하였다. 연직으로는 24개 층으로 이뤄졌으며, 모델의 초기 및 경계조건은 coarse domain에 대해서는 EPA에서 제공하는 프로파일 자료, fine domain에 대해서는 coarse domain을 nested down하여 입력하였다. 모델링에 사용된 화학메커니즘은 CB-IV (38개 물질 고려, 96개의 화학반응)이며 (Dodge, 1989; Gery 등, 1989; Carter, 1996) advection scheme으로는 PPM, 수평 및 연직확산에는 각각 multiscale과 eddy scheme을 사용하였다.

CMAQ 모델링 수행을 위한 배출량 자료에는 인위적 배출량 자료인 CAPSS (Clean Air Policy Support System)와 BEIS 모델을 통해 산정된 isoprene 배출 자료가 이용되었다. 본 연구의 목적을 위해 2가지 모델링 수행조건을 설계하였다; 1) CAPSS의 인위적 배출량만으로 구성한 CASE1과 2) CASE1에 BEIS의 isoprene 배출량을 추가한 CASE2로 구성하였으며, 두 조건의 모델결과를 비교·분석하여 대상지역의 isoprene 배출이 오존농도에 미치는 영향을 정량적으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 모델 검증

MM5 기상모델을 이용하여 사례기간 동안 기상장을 모사하였고, CMAQ 대기질 모델을 이용하여 오존농도를 모사하였다. 모델링 수행결과를 평가하기 위해 기상 변수 (기온, 풍향, 풍속)와 오존농도의 관측값을 이용하여 IOA (Index Of Agreement)와 RMSE (Root Mean Square Error)의 계산 등 통계적 분석을 수행하였다. 기온의 경우 IOA 값이 0.78, 풍속은 0.63으로 나타났고, 두 성분의 RMSE는 약 2.5 이하로 모델링 결과 값이 관측 값을 적절히 반영한다고 볼 수 있다. 그리고 U, V 성분의 경우에는 IOA 값이 각각 0.36, 0.44로 앞서 두 성분과 비교하였을 때, 비교적 낮은 수치로 계산되었다. 이는 풍향의 경우 해당지역의 거칠기나 지표 특성 등 다양한 요소들에 영향을 받게 되는데, 이러한 지표 특성을 모델에서 다소 적절히 모사하지 못한 것으로 보인다. 또한 오존농도는 RMSE 값이 14.97, IOA 값이 0.77로 나타나 비교적 적절히 모사하고 있는 것으로 보인다.

3.2. isoprene 배출량 산정 결과

먼저 표준상태 (기온 30 ℃, 일사량 1,000 μmol m^{-2} sec^{-1})에서의 자연배출량 산정 결과를 Fig. 2에 제시하였다. BEIS v.3.14에서는 isoprene, methanol, ethene을 포함한 총 34가지 배출물질과 LAI가 계산되는데 그 중 상위 17가지의 자연배출물질에 대한 것이다. 부

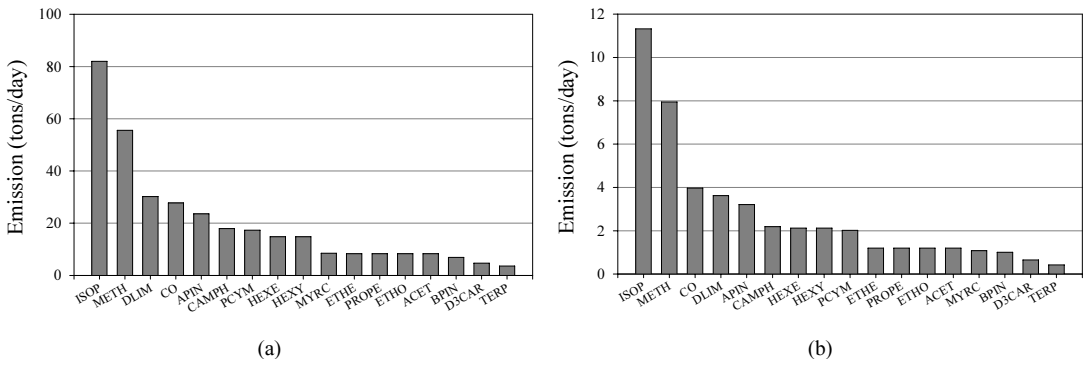


Fig. 2. Speciated BVOC emissions simulated by the BEIS in the (a) Domain 4 and (b) Domain 5 on 7 August 2006.

산권 지역에 대해서는 isoprene 배출이 약 82 ton day^{-1} (12.5%), methanol이 56 ton day^{-1} (8.4%), carbon monoxide가 28 ton day^{-1} (4.2%)순으로 높게 나타났다. 부산지역에서는 isoprene이 11 ton day^{-1} (12.5%), methanol가 8 ton day^{-1} (8.8%), carbon monoxide이 4 ton day^{-1} (4.4%) 순으로 높게 배출되어, 두 영역 모두 isoprene이 가장 많이 배출되는 것으로 산정되었다. 이와 같은 결과는 isoprene에 대한 배출계수가 큰 혼합림 (배출계수: 7729 gC km^{-2} hr^{-1})과 소나무림 (배출계수: 1852 gC km^{-2} hr^{-1})이 부산권 지역에 대해서는 각각 42.0%, 23.3%, 부산지역에서는 각각 31.7%, 13.0%로 넓은 면적을 차지하고 있기 때문으로 생각된다 (Fig. 1).

대상영역 내 식생의 종류와 밀도 외에도 일사, 운량, 기온과 같은 기상조건에 따라 배출되는 물질과 양이 결정되는데, BEIS v.3.14에서는 표준상태의 자연배출량에 MM5-MCIP으로 계산된 기상 입력 자료를 사용하여 시간별 배출량으로 보정한다. 본 연구의 관심 배출물질인 isoprene의 경우, biogenic 탄화수소물질 중 유일하게 빛을 이용하여 화합물 형태로 에너지를 저장하는 광합성의 영향을 받는 물질로 기온, 일사량과 밀접한 상관관계를 가짐을 알 수 있다. Fig. 3은 2006년 8월 7일의 부산영역 (모델영역 5) 내에서 계산된 isoprene 배출총량의 시계열 분포를 나타낸 것으로 일출 후 0700 LST부터 isoprene의 배출이 시작되어

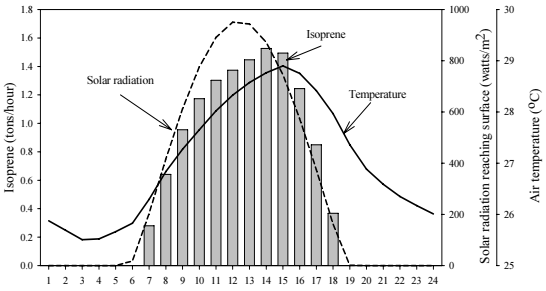
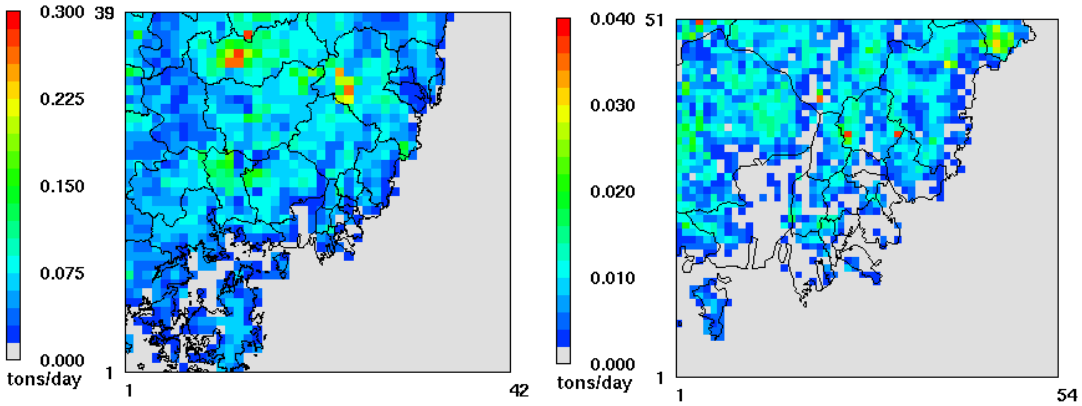


Fig. 3. Diurnal variations of isoprene emissions (bar), temperature (—), and solar radiation (--) in the Domain 5 during the episode day.

일사량의 증가와 함께 배출량도 증가함을 알 수 있다. 1100 LST경부터는 isoprene의 증가폭 (0700～1100 LST 증가폭: 0.26 ton hr^{-1}, 1200～1400 LST 증가폭: 0.08 ton hr^{-1})이 작아지면서 일사량이 정점에 다다른 1200 LST가 지나 두 시간 뒤인 1400 LST (isoprene 배출량: 1.53 ton hr^{-1}) 이후 배출량이 점차 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이 같은 결과는 isoprene 배출이 일사량이 풍부하고 기온이 높은 1200 LST와 1500 LST 사이에 최대가 된다는 선행연구 결과와 일치한다.

Fig. 4에는 isoprene 배출량이 최대로 산정된 시각인 1400 LST의 부산권 지역 (모델영역 4)과 부산지역 (모델영역 5)에서의 공간분포를 제시하였다. 먼저 부산권 지역의 isoprene 배출량을 살펴보면, 경북 청도군 북부 (최대 0.28 ton day^{-1})와 밀양시의 동부 (최대



(a) (b)

Fig. 4. The spatial distribution of biogenic isoprene emissions in the (a) Domain 4 and (b) Domain 5 at 1400 LST on 7 August 2006.

0.19 ton day^{-1}), 울주군 등지 (최대 0.26 ton day^{-1})에서 큰 값을 보였다. 이들 지역은 다양한 종류의 식생이 다량 분포하고 있으며 (Fig. 1), 부산지역에서는 기장군 북부 (최대 0.03 ton day^{-1})와 금정구의 동쪽과 서쪽 (최대 0.37 ton day^{-1})에서 큰 값이 산정되었다. 부산, 울산, 마산은 연안 근처 도시지역으로 내륙의 경남과 비교해 낮은 산림 밀도를 보여 자연식생에서 배출되는 isoprene의 양이 비교적 적게 산정된 것을 확인하였다.

3.3. isoprene 배출이 오존농도에 미치는 기여도 평가

본 연구 사례일의 CMAQ 모델링 결과를 바탕으로 isoprene 배출이 부산지역의 오존농도에 미치는 영향에 대해 정량적으로 분석해 보았다. 24시간 중 다량의 isoprene 배출이 계산된 1200 LST와 1400 LST를 중심으로 (Fig. 3 참고) 분석하였으며, CASE1과 CASE2를 비교하여 Fig. 5에 제시하였다. 또한 배출량 외에도 오존의 공간분포를 결정짓는 주요 국지기상(해풍)의 특성을 살펴보기 위해 MM5에서 계산된 바람벡터를 함께 나타내었다.

먼저 1200 LST를 살펴보면, CASE1과 CASE2 모두 부산 서쪽지역에서 약 90 ppb, 연안에서 60 ppb의 오존농도가 나타났고, 해풍이 부산의 도심지역을 지나 내륙 지역까지 유입되어 부산의 서쪽에 위치한 북구와 사상구까지 발달한 것을 볼 수 있다. 그리고 가장 많은 isoprene 배출량이 산정된 1400 LST에는 풍하지역에 위치한 김해지역까지 발달한 해풍을 볼 수 있다. 따라서 이 시각에는 전 시간대에 비해 보다 넓은 영역에서 고농도오존 현상을 볼 수 있었다. 특히, 풍하지역인 강서구를 비롯한 김해지역에서 120 ppb 이상의 고농도오존이 발생하였고, 연안지역에서는 55 ppb 내외의 오존농도가 나타났다. 모델링이 수행되었던 영역 내 (모델영역 5) 대부분 지역에서 1200 LST에 비해 1400 LST에 오존농도가 증가하는 경향을 보였는데, 연안지역에서는 오히려 시간이 경과됨에 따라 농도가 감소하는 경향이 나타났다. 이러한 현상은 1200 LST 이후에 연안지역에서 강한 남동풍 (5 ms^{-1}이상)이 불어 해양에서 내륙방향으로 오존 및 전구물질의 빠른 수송이 나타났기 때문에 결과적으로 1400 LST에 연안지역에서는 저농도 오존현상, 풍하지역에서 고농도 오존현상이 나타난 것으로 보인다.

Fig. 6은 사례일의 오존농도 특성을 나타내는 대기질 측정망인 연산동, 대저, 용수리 측정망에서의 CASE1, CASE2의 오존농도 시계열 분포를 제시한 것이다. 연산동 측정망은 도심에 위치하고 있어 다량의 NOx 배출이 예상되는 지점으로 1200 LST에 1.2 ppb, 1400 LST에 0.4 ppb 차이가 나타났고, 반면 용수리는 부산지역 내 대기질 측정망 중, isoprene 배출량이 가장 많은 내륙지역인 기장군의 북쪽에 위치하고 있는 지점으로 1200 LST에 2.9 ppb, 1400 LST에 0.5 ppb에 해당하는 오존농도 차이가 나타났다. 그리고 풍하지역에 위치하고 있는 대저지점은 바람의 수렴지역으로 해풍으로 인해 수송된 오존 및 전구물질의 영향으로 가장 높은 오존농도가 모사되었고, 1200 LST에 최고 1.4 ppb의 농도차가 나타났다. 세 지점의 시계열 분석에서 CASE1과 CASE2의 오존농도 차이는 3 ppb 이하로 나타났고, 오존농도는 낮았으나 isoprene 배출이 가장 많이 나타났던 용수리 지점에서 1200 LST에 최대 2.9 ppb로 가장 큰 차이가 나타났고, 도심지역인 연산지역에서 1200 LST에 최대 1.2 ppb로 세 지점 중 가장 낮은 농도 차를 보였다.

Isoprene 배출량이 오존농도 상승에 미치는 영향을 보다 직접적으로 살펴보기 위해 Fig. 7에 1200 LST와 1400 LST의 각 격자별 isoprene 배출량과 오존농도 차(CASE2-CASE1)의 상관관계를 나타내었다. X축과 Y축의 단위 차이로 인해 상관관계를 정량적으로 나타낼 수는 없으나 전반적으로 isoprene 배출량이 많을수록 오존농도 차도 크게 나타나는 양의 상관을 보여 자연적 isoprene 배출이 대기 중 오존농도 증가에 기여함을 확인하였다. 하지만 1200 LST에 isoprene 배출이 최대로 나타났던 1400 LST 보다 오존농도 상승폭이 2~3 ppb 정도 크게 나타났다는 점과 isoprene 배출이 적지만 오존농도가 많이 증가한 격자 혹은 그 반대 경우의 격자가 존재한다는 점에서 isoprene 배출량만으로 오존농도의 증가를 설명하기에 한계가 있다고 사료된다.

대기 중 오존농도는 isoprene 뿐만 아니라 다양한 오존전구물질과 기상조건의 복합적 작용에 의해 결정될 수 있음으로, 본 연구에서는 각 격자별 biogenic isoprene/NO_x 배출량의 비를 제시하여 대상지역 오존

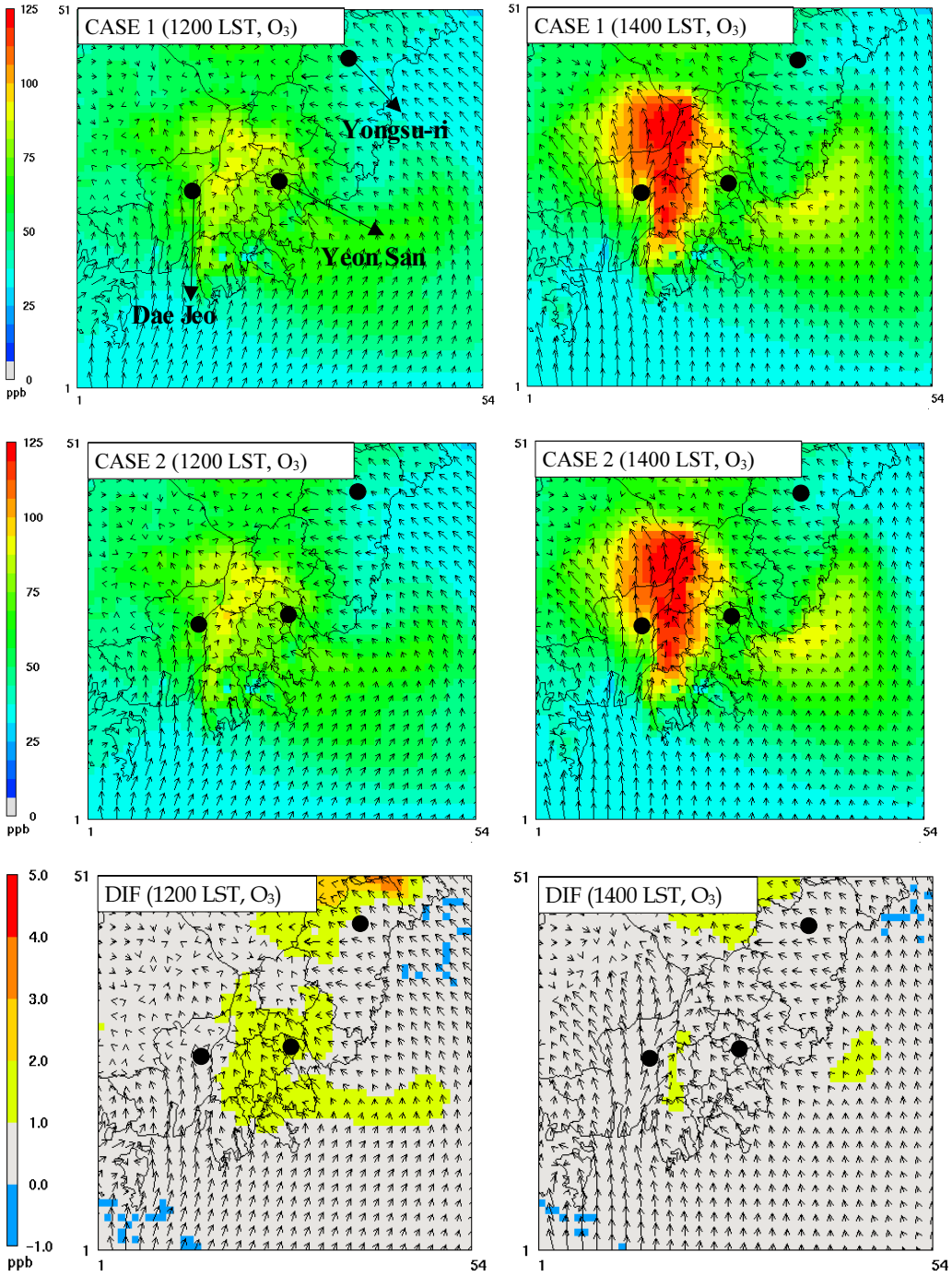


Fig. 5. Impact of isoprene emissions on O_3 concentrations (ppb) simulated in the CASE1 (without isoprene emissions) and CASE2 (with isoprene emissions) at 1200 and 1400 LST of the episode day (7 August 2006). DIF denotes the difference of O_3 concentrations at 1200 and 1400 LST between the CASE2 and CASE1 (CASE2-CASE1). A positive value indicates an increase in the concentration due to isoprene emissions.

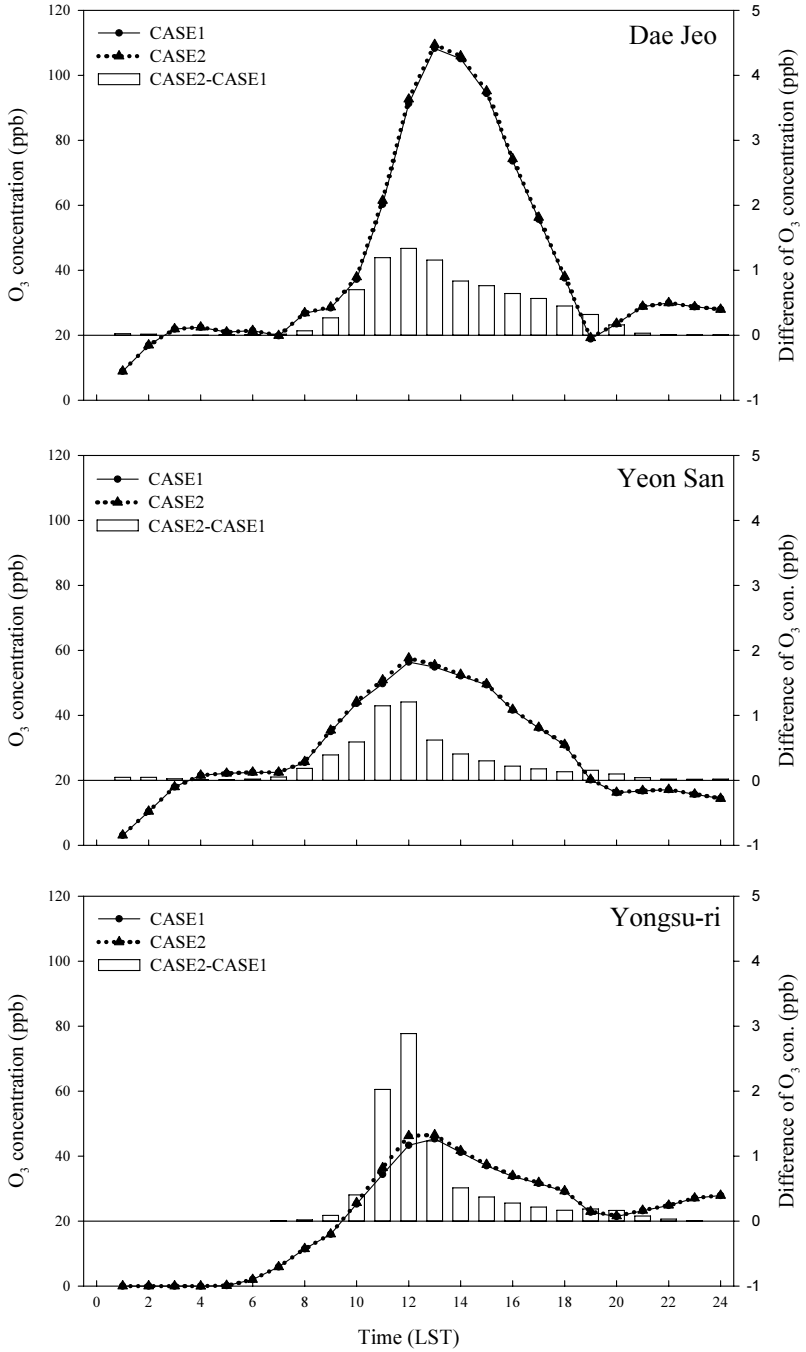


Fig. 6. Time series plot of simulated O_3 concentrations (ppb, left axis) at three sites of Dae Jeo, Yeon San, and Yongsu-ri in both CASE1 (—●—) and CASE2 (···▲···) during the episode day. The bar for each site represents the difference of O_3 concentrations (ppb, right axis) between the CASE2 and CASE1 (CASE2-CASE1).

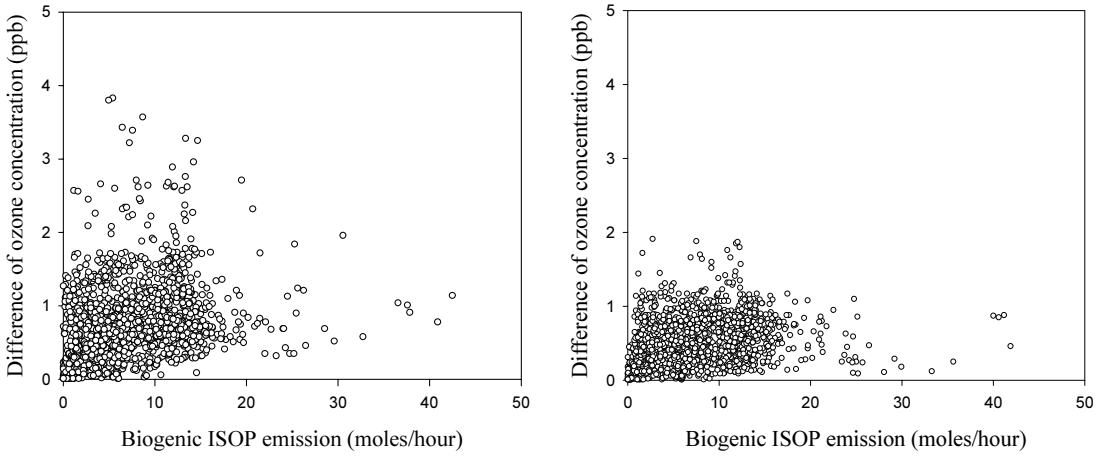
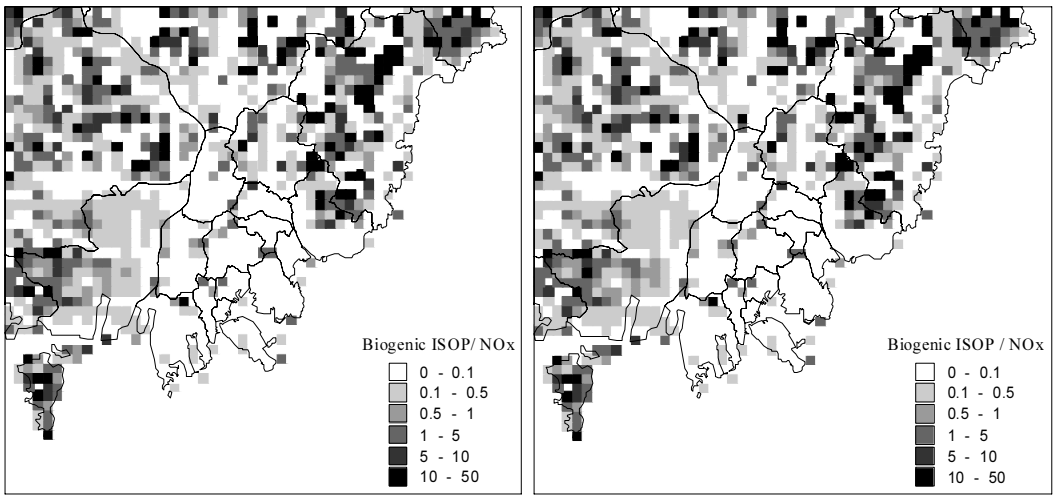


Fig. 7. Correlation between biogenic isoprene emissions and the difference of ozone concentrations for each grid point at (a) 1200 and (b) 1400 LST during the episode day.



(a) (b)

Fig. 8. The spatial distribution of the ratio of biogenic isoprene/NOx emissions at (a) 1200 and (b) 1400 LST during the episode day.

농도 증가에 미치는 오존전구물질 중 isoprene의 기여도를 살펴보았다(Fig. 8). 1200 LST와 1400 LST에서 biogenic isoprene/NO_x 비는 비교적 큰 차이가 없이 유사한 공간분포를 나타내었다. 도심지역은 다량의 NO_x 인위적 배출원이 존재하고 반면 biogenic isoprene의 배출이 비교적 적기 때문에 biogenic isoprene/NO_x 비가 대부분 1 이하로 나타났으며, 외곽에 위치하고 비교적 산림이 많이 존재하는 기장군, 양산, 김해 부근에서는 1~10(최고 50)에 해당하는 값을 나타내었다. 이를 Fig. 5의 오존농도 차(CASE2-CASE1)와 함께 살펴보면, biogenic isoprene/NO_x 비와 오존농도 증가가 나타나는 지역이 정확히 일치하지는 않지만 biogenic isoprene/NO_x 비가 1 이하로 계산되어진 도심지역을 중심으로 1200 LST에 오존농도의 상승이 나타났다.

이는 도심지역에서 상당히 많은 NO_x 배출(즉, NO_x saturation)로 인해 상대적으로 biogenic isoprene(전체 BVOC의 약 12%로 가장 높은 비율 차지)의 배출이 오존농도에 영향을 준 것으로 판단된다. 이후 1400 LST에는 일부 오존전구물질과 함께 내륙으로의 해풍 유입으로 인해 풍하측에서 높은 농도가 나타난 것으로 보인다. 결과적으로 isoprene의 증가가 오존생성에 긍정적으로 작용한다는 사실을 알 수 있기는 하나, NO_x 배출과 기상효과 등이 복합적으로 고려되어야만 보다 정확하고 신뢰성 있는 해석이 가능하다고 사료된다.

결과적으로 대상지역 내에서 산정된 isoprene 배출량이 오존농도에 기여하는 정도는 1200 LST에 도심지역에서 2 ppb 내외 그리고 외곽지역에서 최고 4 ppb 내외로 각각 약 2.2%, 4.4%의 기여율을 보였고, 배출량이 가장 많이 산정되었던 1400 LST 에는 부산전역에서 2 ppb 이하의 차이를 보였다. 따라서 1400 LST 오존생성에 미친 isoprene 배출량의 기여율을 살펴보면, 부산전 지역에서 약 2%로 나타났다. 본 연구에서 isoprene의 배출에 의한 오존농도의 차이(약 2-4 ppb 정도의 농도 범위)는 Curci 등(2009)의 연구결과(전 유럽지역)와 비교하여 도시 내륙지역은 유사하게 나타났으나 연안지역은 다소 낮은 수치를 보였다. 이 같은 다소의 차이는 앞서 언급한 바와 같이 오존이 isoprene 뿐 아니라 각 지역의 서로 다른 배출환경과 기상조건의 복합적인 영향 하에 생성/소멸되기 때문으로 이해될 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 연안도시지역인 부산과 많은 산림을 포함하고 있어 다량의 BVOC 배출이 예상되는 경남지역을 대상으로 isoprene 배출이 대기 중 오존농도에 미치는 영향을 평가하였다. Isoprene 배출량 산정을 위해 환경부의 토지피복도 (EGIS) 자료와 산림청의 수치임상도 (FGIS) 자료를 이용하여 대상지역의 산림 분포 및 특성을 분석하였다. 고농도 오존 사례일은 대상지역에서 최다 오존주의보가 발령된 날을 포함한 2006년 8월 3～10일로 선정하였다. 그 중 가장 심각한 오존오염 현상이 나타났던 8월 7일을 대상으로 isoprene 배출량을 산정하여 CMAQ을 이용한 광화학 수치모의를 수행하였다.

대상지역의 산림 분포는 혼합림, 낙엽활엽수림 등 isoprene 물질의 배출계수가 큰 식생 종이 많이 분포하고 있어 isoprene 배출량이 부산권지역과 부산지역에 대해 각각 약 82 ton day^{-1}과 11 ton day^{-1}로 산정되었고 두 영역 모두 전체 BVOC 중 12.5%로 가장 높은 비율을 차지하였다. 또한 isoprene은 광합성 활동과 밀접한 관련을 맺는 물질로 일사와 기온의 변화에 따라 크게 좌우되며, 일사가 강하고 기온이 높은 1400 LST에 부산지역에서 최대 15.3 ton hr^{-1}의 isoprene 배출량이 계산되었다.

BVOC 중 최대 배출량을 나타낸 isoprene 배출이 오존농도에 미치는 영향을 평가하기 위하여 인위적 배출량만으로 구성한 CASE1과 CASE1에 BEIS의 isoprene 배출량을 추가한 CASE2로 모델링 수행 조건을 설계하였다. 수치모의 결과는 전반적으로 적절하게 모사되었다. 두 가지 CASE를 이용한 수치모의 결과의 차이를 통해 대상지역에서 배출된 isoprene이 대기 중 오존농도의 증가에 긍정적으로 기여하였음을 확인할 수 있었다. 예를 들어, isoprene 배출이 오존농도에 미치는 영향은 isoprene 배출이 많은 내륙지역에서 가장 컸으며, 그 다음으로 바람의 수렴지역이나 풍하지역에서 크게 나타났다. 시간별로 분석해 보면, 1200 LST에 isoprene 배출이 많은 내륙지역 (양산 등)에서 최고 4 ppb 이상, 도심에서는 약 2 ppb의 오존농도 차이가 나타난 반면, isoprene 배출이 가장 많았던 1400 LST에는 부산 전역으로 약 2 ppb 이하의 농도 차이를 보였다. 이처럼 두 CASE의 모델결과 차이로부터 오존농도의 상승은 주로 isoprene의 광화학반응에 의한 생성으로 볼 수 있고, 대상지역 내 국지적으로 서로 다른 분포를 보인 것은 isoprene의 광화학반응과 함께 기상효과(국지순환에 의한 오존 및 전구물질의 이동) 등 복합적 과정에 의한 결과로 판단된다. 이외에, 대기 중 오존농도에 영향을 줄 수 있는 다양한 기상조건 및 NO_x 배출환경 하에서의 isoprene 배출량에 관한 연구가 추가적으로 이루어진다면 오존생성에 있어 보다 명확한 isoprene의 역할이 규명될 것으로 사료된다.

본 연구는 부산권지역의 보다 정확한 isoprene 배

출량 산정과 isoprene 배출이 대상지역 오존오염에 미치는 영향을 살펴보았다는데 의의가 있다. 본 연구의 주요 결과는 향후 지역 및 도시 규모의 대기오염 저감방안 마련을 위해 필요한 현실적인 배출량 자료의 구축과 보다 신뢰성 있는 대기질 수치모의 수행에 있어 중요한 기초정보를 제공할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 연구는 기상청 기상지진기술개발사업(CATER 2009-3308)의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

김순태, 문난경, 조규탁, 변대원, 송은영, 2008, 남한지역 자연 배출량 산정 및 대기질 모사를 이용한 평가, 한국대기환경학회지, 24(4), 423-438.

산림청 산림지리정보서비스, 2007, http://fgis.foa.go.kr/.

조규탁, 김조천, 홍지형, 2006, BEIS와 CORINAIR 산출 방법에 의한 자연식생 VOC배출량 산출 비교 연구, 한국대기환경학회지, 22(2), 167-177.

환경부 지리정보서비스, 2004, http://egis.me.go.kr/egis/.

Bell, M., Ellis, H., 2003, Sensitivity analysis of tropospheric ozone to modified biogenic emissions for the Mid-Atlantic region, Atmos. Environ., 38, 1879-1889.

Benjey, W., Houyoux, M., Susick, J., 2001, Implementation of the SMOKE Emission Data Processor and SMOKE Tool Input Data Processor in Models3. In Proceedings of the Tenth Emission Inventory Conference, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC, 14.

Byun, D. W., Ching, J. K. S., 1999, Science algorithms of the EPA Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system, EPA/600/R-99/030, Off. of Res. and Dev., U.S. Environ. Prot. Agency, Washington, D. C..

Carter, W. P. L., 1996, Condensed atmospheric mechanisms for isoprene, Atmos. Environ., 30, 4275-4290.

Gery, M. W., Whitten, G. Z., Killus, J. P., Dodge, M. C., 1989, A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling, J. Geophys. Res., 94, 12925-12956.

Chameides, W. L., Linsay, R. W., Richardson, J., Kiang, C. S., 1988, The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study, Science, 241, 1473-1475.

Clappier, A., Martilli, A., Grossi, P., Thunis, P., Pasi, F., Krueger, B. C., Calpini, B., Graziani, G., van den Bergh, H., 2000, Effect of Sea Breeze on Air Pollution in the Greater Athens Area. Part 1: Numerical Simulations and Field Observations, J. Appl. Meteor., 39, 546-562.

Curci, G., Beekmann, M., Vautard, R., Smiatek, G., Steinbrecher, R., Theloke, J., Friedrich, R., 2009, Modelling study of the impact of isoprene and terpene biogenic emissions on European ozone levels, Atmos. Environ., 43, 1444-1455.

Dodge, M. C., 1989, A comparison of photochemical oxidant mechanisms. J. Geophys. Res. 94, 5121-5136.

Grell, G., Dudhia, J., Stauffer, D., 1994, A Description of the Fifty Generation Penn State/NCAR Mesoscale Model (MM5). NCAR Tech. Note, TN-398+STR, 117.

Guenther, A., Zimmerman, P., Wildermuth, M., 1994, Natural volatile organic compound emission rate estimates for U.S. woodland landscapes, Atmos. Environ., 28, 1197-1210.

Hong, S. Y., Pan, H. L., 1996, Nonlocal boundary layer vertical diffusion in a Medium-Range Forecast model, Monthly Weather Review, 124, 2322-2339.

Kesselmeier, J., Ciccioli, P., Kuhn, U., Stefani, P., Biesenthal, T., Rottenberger, S., Wolf, A., Vitullo, M., Valentini, R., Nobre, A., Kabat, P., Andreae, M. O., 2002, Volatile organic compound emissions in relation to plant carbon fixation and the terrestrial carbon budget, Glob. Biogeochem. Cycle, 16, 1126.

Lamb, B., Guenther, A., Gay, D., Westberg, H., 1987, A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions, Atmos. Environ., 21, 1695-1705.

Poisson, N., Kanakidou, M., Crutzen, P. J., 2000, Impact of non-methane hydrocarbons on tropospheric chemistry and the oxidizing power of the global troposphere: 3-dimensional modeling results, J. Atmos. Chem., 36, 157-230.

Reisner, J., Rasmussen, R. J., Bruintjes, R. T., 1998, Explicit forecasting of supercooled liquid water in

winter storms using the MM5 mesoscale model, Quarterly Journal of the J. R. Met. Soc., 124B, 1071-1107.

Singh, H. B., Zimmermann, P. B., 1992, Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons. In: Nriagu, J.O. (Ed.), Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling, Wiley, New York, 177-235.

Toll, I., Baldasano, J. M., 2000, Modeling of photochemical air pollution in the Barcelona area with highly disaggregated anthropogenic and biogenic emissions, Atmos. Environ., 34, 3069-3084.

University of North Carolina, 2009, http://www.ie.unc.edu/cempd/projects/mims/spatial/.

U. S. Environmental Protection Agency, 2000, http://www.epa.gov/asmdnerl/images/beld3_web.gif.

U. S. Environmental Protection Agency, 2002, ftp://ftp.epa.gov/EmisInventory/2002finalnei/biogenic_sector_data/.

Vizuete, W., Junquera, V., McDonald-Buller, E., McGaughey, G., Yarwood, G., Allen, D. T., 2002, Effects of temperature and landuse on predictions of biogenic emissions in Eastern Texas, USA, Atmos. Environ., 36, 3321-3337.

Vukovich, J. M., Pierce, T., 2002, The Implementation of BEIS3 within the SMOKE Modeling Framework, Environmental Protection Agency Emissions Inventory Conference, Atlanta.