한국대기환경학회지 제 27 권 제 5 호
J. KOSAE Vol. 27, No. 5 (2011) pp. 580～602
Journal of Korean Society for Atmospheric Environment
DOI: http://dx.doi.org/10.5572/KOSAE.2011.27.5.580

2007년 6월 수도권 오존모사 I - 광화학측정자료를 이용한 SAPRC99 화학종별 휘발성유기물질 배출량 입력자료 평가

Ozone Simulations over the Seoul Metropolitan Area for a 2007 June Episode, Part I: Evaluating Volatile Organic Compounds Emissions Speciated for the SAPRC99 Chemical Mechanism

김 순 태*
아주대학교 환경건설교통공학부

(2011년 7월 6일 접수, 2011년 8월 2일 수정, 2011년 9월 9일 채택)

Soontae Kim*
Division of Environmental, Civil & Transportation Engineering, Ajou University, Suwon, Korea

(Received 6 July 2011, revised 2 August 2011, accepted 9 September 2011)

Abstract

Volatile organic compound (VOC) emissions in the 2007 CAPSS (Clean Air Protection Supporting System) emissions inventory are chemically speciated for the SAPRC99 (Statewide Air Pollution Research Center 99) mechanism, following the Source Classification Code (SCC) matching method to borrow the U.S.EPA's chemical speciation profiles. CMAQ simulations with High-order Direct Decoupled Method (HDDM) are in turn applied to evaluate uncertainty in the method by comparing the simulated model VOC species to the observations in the Seoul Metropolitan Area (SMA) for a 2007 June episode.

Simulations under-predicted ALK1 to ALK4 in SAPRC99 by a factor of 2 to 5 and over-predicted ALK5 by a factor of 7.5 while ARO1, ARO2, OLE1, and ethylene (ETH) are comparable to the observations, showing relative difference by 10 to 30%. OLE2 emissions are roughly 4 times overestimated. Emission rates for individual VOC model species are revised referring to the ratio of simulated to observed concentrations. Impact of the VOC emission changes on the overall ozone prediction was insignificant for the days of which 1-hr maximum ozone are lower than 100 ppb. However, simulations showed ozone difference by 5 to 10 ppb when high ozone above 120 ppb was observed in the vicinity of Seoul. This result suggests that evaluations on individual model VOC emissions be necessary to lead ozone control plans to the right direction. Moreover, the simulated ratios of ARO1 and ARO2 to NO_x are roughly 50% lower than the observed ones, which imply that adjustment in NO_x and VOC emission rates may be required to mimic the real VOC/NO_x condition over the area.

Key words : The CAPSS emissions inventory, Chemical speciation, SCC matching, Ozone, VOC/NO_x ratio

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)31-219-2511, E-mail : soontaekim@ajou.ac.kr

1. 서 론

서울, 경기, 인천을 포함하는 수도권 지역은 2009년 현재 1시간, 8시간 평균 오존(Ozone) 농도가 대기환경 기준농도를 초과하고 있으며, 최근 경향도 점진적인 증가추세를 보이고 있다(환경부, 2010). 대기환경 기준에 부합하도록 오존농도를 개선하기 위해서는 오존 전구물질에 대한 삭감계획이 필요하다. 또한 배출량 저감방향을 설정하고 그에 따른 계획이행 시점에서의 개선효과 예측 및 평가가 필요하다. 이러한 장래 대기질 예측의 경우 측정자료의 활용이 불가함으로 3차원 광화학 모델을 이용하고 있으며, 그 중 CMAQ (Byun and Ching, 1999)과 CAMx (Environ, 2010) 등이 널리 이용되고 있다. 광화학모델의 신뢰성은 기상 및 배출량 입력자료의 정확도에 따라 크게 달라지므로 모사결과 분석을 통한 대기질 개선정책 수립 시 그 활용에 앞서 입력자료에 대한 불확도 평가가 필수적이다(Byun *et al*., 2007; U.S. EPA, 2007).

광화학 모델에 입력되는 배출량 자료의 경우 배출량 목록 자체에 대한 검토뿐만 아니라, SMOKE (Sparse Matrix Operator Kernel Emissions) 등과 같은 배출량 처리모델을 이용해 광화학모델의 입력자료로 전환하는 과정에서도 불확도가 발생할 수 있으므로, 이 과정에서 시간변화, 공간배분, 화학종 구분에 대한 각 단계별 평가가 중요하다(Lee *et al*., 2009; Kim *et al*., 2008a; Hogrefe *et al*., 2003).

특히 휘발성유기물질(VOC)의 배출량은 질소산화물(NO_x)과는 달리 배출원 특성에 따라 그 조성이 다양하므로 이를 감안하여 대기질 모사에서 이용되는 화학 메커니즘별 모사 화학종(model or mechanism species, 이하 '화학종')으로의 구분이 필요하다.

대기질 모사를 위한 VOC 배출량 불확도 평가와 관련된 기존의 국내연구를 살펴보면 Lee *et al*. (2009)은 과소평가되는 VOC 배출량을 보완하기 위하여 관측자료 분석을 기반으로 이동오염원으로부터의 휘발성유기물질 배출량을 4배 정도 증가시킨 모사를 수행하였다. 이 연구에서는 SMOKE에서 이용되는 화학종 분류 프로파일에 대한 추가적인 검토 등 오존농도 모사 개선을 위한 많은 배출량관련 연구가 필요한 것으로 결론지었다. 이와 유사하게 Kim *et al*. (2008a)은 CB4 (Carbon Bond 4) 화학 메커니즘에 대한 VOC 화학종 구분 프로파일을 국내에 맞게 일부 변경하고, 오존농도 모사에 미치는 영향을 살펴보았으며 배출량 입력자료 개선이 지속적으로 필요한 것으로 보고하였다. 이외에도 CMAQ을 이용한 모사결과를 광화학 측정자료와 비교한 연구(Lee and Park, 2006; Lee and Hwang, 2005)에 의하면 수도권 지역에서 모사된 VOC 농도는 측정치와 비교하여 많은 차이를 보이며, 이를 개선하기 위해 배출량 입력자료에 대한 검토가 필요한 것으로 제시하였다.

이러한 연구들은 VOC 배출량 및 화학종 분류 방법 수정에 따른 영향을 살펴보기 위해 수정 전후의 VOC 화학종별 배출량 변화 및 오존 모사농도 변화에 초점을 맞추었으나, 이러한 방법에 대한 적용성 평가 및 개선방안을 도출하기 위해서는 광화학 측정망 등을 이용한 VOC 화학종별 모사결과의 평가가 우선적으로 수행되어야 할 것으로 판단된다. 기존 국내연구들은 CB4를 이용한 대기질 모사가 대부분 수행되었으나, 최근 배포되는 광화학모델의 경우 CB4 메커니즘의 제한점을 고려하여 더 이상 포함하고 있지 않으며, 향후 국내에서도 CB05나 SAPRC99 등보다 개선된 화학 메커니즘을 이용할 것으로 판단된다. 또한 VOC 배출량에 대한 화학종 분류 시 lumped structure 방법을 이용한 CB4보다는(Byun and Ching, 1999) lumped species 방법을 이용한 SAPRC99의 경우 관측자료와의 비교가 용이하고, 이를 통해 실제로 배출되는 VOC 화학종의 추정이 가능하며 이용되는 화학종의 수가 많아 보다 세분화된 검토를 수행할 수 있다. 예를 들어 CB4의 경우 탄소의 결합형태에 따라 화학종 분류 시 단일 결합을 나타내는 paraffin 계열과 이중 결합을 나타내는 olefin 계열로 구분된다(Whitten *et al*., 1980). 이에 반해 lumped species의 경우 유사한 화학종을 대표적으로 나타내는 surrogate species 방법과 비슷하나, 구성비를 고려한다는 점에서 차이를 보인다(Carter, 1990).

국외의 경우 광화학 측정, 항공관측, 대기질 모사결과 등을 토대로 배출량 자료의 불확도를 검토하고 있으며, 이를 통해 기본 배출량 외에 보완된 배출량을 작성하고 이를 SIP (State Implementation Plan) 등에 활용하고 있다(Byun *et al*., 2007; Ryerson *et al*., 2003; Wert *et al*., 2003). 국내의 경우 기존연구 및 관측자료와의 비교를 통해 연구자마다 배출량 및 VOC 화학종 분류 및 수정작업을 수행할 것으로 판단되나,

대상 물질이나 방법 등에 대한 정보공유는 제한적인 실정이다(국립환경과학원, 2010).

본 연구에서는 오염원 분류체계에 따라 국내 SCC (Source Classification Code)를 미 환경청 SCC에 매칭(matching)시켜 화학종별 VOC 배출량을 SAPRC99 메커니즘에 대해 산정하고(Kim *et al*., 2008b; NIER, 2008), 대기 중 VOC와 오존농도를 평가하기 위한 기본모사를 수행하였다. VOC 화학종별로 관측자료와 비교하여 과대 혹은 과소평가 유무를 판단하고, 매칭 방법을 이용한 화학종 분류 시 제기될 수 있는 문제점들을 우선적으로 검토하였다. VOC 화학종별 모사농도에 대한 점, 선, 면오염원별 영향분석 방법을 활용하여 광화학 측정망을 중심으로 오염원별 영향을 살펴 수도권 지역의 VOC 배출특성에 대해 이해를 돕고자 하였다. 기본모사 외에 측정자료에 기초하여 배출량을 수정하고, 이를 이용한 모사를 수행하여 모사 화학종별 VOC 배출량이 수도권 오존농도에 미치는 영향을 비교하여 VOC 화학종 분류과정에서의 불확도에 따른 오존모사 결과의 신뢰성을 검토하였다. 또한, 수정된 배출량을 토대로 모사기간 동안 수도권 지역에서 배출되는 화학종별 VOC 배출량 조성을 추정하여 추후 관련 연구에 활용하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1 대상 지역 및 기간

대기질 모사영역은 서울, 경기, 인천을 포함하는 수도권 지역을 대상으로 수평해상도 3 km 모사영역을 그림 1에서와 같이 정하였으며, 경계조건을 생성하기 위하여 중국 동부를 포함하는 27 km 모사영역과 남한을 중심으로 하는 9 km 모사영역을 설정하였다(표 3 참조). 그림 1에는 본 연구에서 이용된 대기질 모사영역과 함께 광화학 측정망과 대기질 측정소의 위치를 보였다. 본 연구의 결과분석에 이용된 대기질 모사기간은 2007년 6월 10일~20일 사이로 100 ppb 이상의 고농도 오존 관측일을 포함하였으며, 대기질 모사기간 이전 7일(6월 3일~9일)을 spin-up 기간으로 이용하였다. 6월 10일과 13일 사이에는 100 ppb 전후의 고농도 오존이 서울 및 경기도 동부 지역에서 관측되었으며, 6월 18일과 19일에는 서울 일부 지역에 120 ppb를 초과하는 농도가 관측되어 오존경보가 발령되었다(http://www.airkorea.or.kr/). 지역별로 살펴보면 6월 18일에는 서울남동과 북동 지역의 경우 최고 131 ppb의 오존이 관측되었으며, 서울 북서와 남서에서는 각각 127 ppb와 120 ppb가 측정되었다. 같은 날에 대해 인천 동부지역에서는 121 ppb가, 그리고 경기 수원에서는 128 ppb의 오존이 관측되었다. 6월 19일에는 서울 북동지역에서 192 ppb의 최고농도가 관측되었으며, 금천 171 ppb, 관악 168 ppb 등 고농도 오존이 발생하였다. 같은 날 인천 서부와 동부지역에 134 ppb, 148 ppb가 관측되었고, 의정부(153 ppb), 파주(133 ppb), 안양(169 ppb), 수원(132 ppb) 등 경기도 지역에서도 높은 오존농도가 보고되었다.

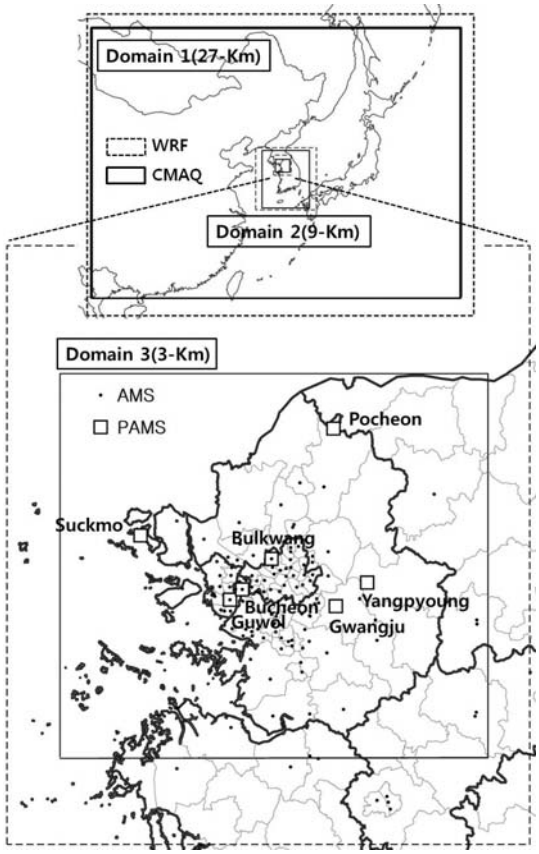

Fig. 1. WRF (dashed box) and CMAQ (solid box) modeling domains at a horizontal resolution of 27 km, 9 km, and 3 km, respectively. Dots and open boxes in the fine resolution domain represent Air quality Monitoring Stations (AMS) and Photochemical Air Monitoring Stations (PAMS).

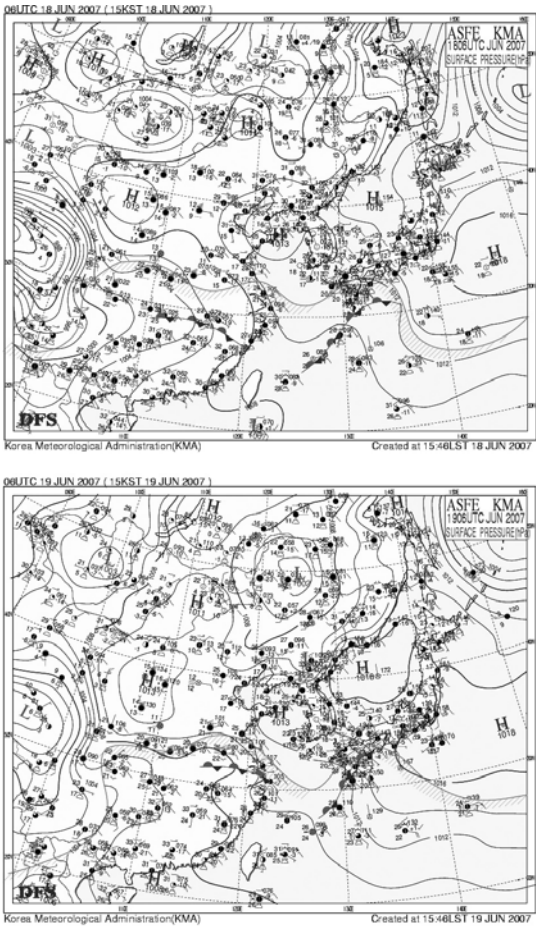

Fig. 2. Surface weather map for June 18 (top) and June 19 (bottom), 2007 at 15 KST.

그림 2는 6월 18일과 19일에 대한 일기도로 우리나라가 고기압 아래에 있으며 상층기류가 약한 조건을 보이고 있다.

2. 2 기상 입력자료

기상 입력자료는 모사기간에 대해 WRF (Weather Research and Forecasting) version 3.2 모델을 이용하였으며, 동아시아 영역 (27 km 격자), 한반도 영역 (9 km 격자), 그리고 수도권영역 (3 km 격자)순으로 둥지 격자를 설정하였다. 지형자료는 1.1 km 간격으로 구성된 USGS DEM-30초 자료를 사용하였다. 토지이용자료는 시가화지역, 농업지역, 산림지역, 초지, 습지, 나지, 수역의 7개의 대분류와 22개의 중분류로 이루어진 환경부 토지이용자료 (http://egis.me.go.kr/egis/home/info/m02_DB_a2.asp)를 사용하였다.

Table 1. WRF configurations and modeling domains.

(a) WRF configurations

Physical parameterizations	Scheme
Short-wave radiation option	Goddard shortwave radiation
Long-wave radiation option	RRTM scheme
Land-surface option	Unified NOAH land-surface model
Cumulus option	Kain-fritsch (new Eta) scheme
Microphysics option	WSM 3-class simple ice scheme
Boundary-layer option	YSU scheme

(b) WRF modeling domains

Domains		Horizontal resolution		
		27 km	9 km	3 km
Map projection (Lambert conformal conic)	P-alpha		30	
	P-beta		60	
	P-gamma		126	
	X-cent		126	
	Y-cent		38	
Range (km)	Easting	(−2403, 2511)	(−261, 513)	(−33, 189)
	Northing	(−1971, 1917)	(−612, 189)	(−165, 93)
Number of cells	Easting	181	79	79
	Northing	143	94	79

초기 및 경계조건은 현재 전지구 규모 재분석 자료 중 가장 신뢰도가 높다고 평가되는 NCEP 재분석자료를 사용하였으며, 해상도는 2도×2.5도이다 (http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/gridded/data.ncep.reanalysis.html). 자료동화는 수도권영역에 대하여 총 161개의 기상 자동측정망 측정된 기온, 풍향, 풍속, 습도, 기압에 대하여 실시하였다. 모델의 연직 고도는 50 mb까지 총 15층을 구분하였으며, 최하층의 높이는 33 m 내외로 정하였다. 두 번째와 세 번째 층의 높이는 각각 83 m와 165 m 정도이며, 7번째 층의 높이는 1,020 m 내외이다. WRF 모사 시 이용된 물리옵션 등을 표 1에 제시하였다. WRF 모사 결과를 MCIP (Meteorology-Chemistry Interface Processor) version 3.6을 이용하여 기상장 입력자료를 준비하였으며, 이를 이용해 배출량 산정 및 광화학 모사에 이용하였다. 기상 모사기간은 2007년 6월 1일~20일로 대기질 모사기간에 이전 9일 (6월 1~9일)을 spin-up 기간으로 이용하였다. 기상 모사영역은 그림 1에 보인 바와 같이 대기질 모사영역에 대해 격자를 수평방향으로 추가하여 설정하였으며, 이용된 격자수는 표 1(b)에 제시

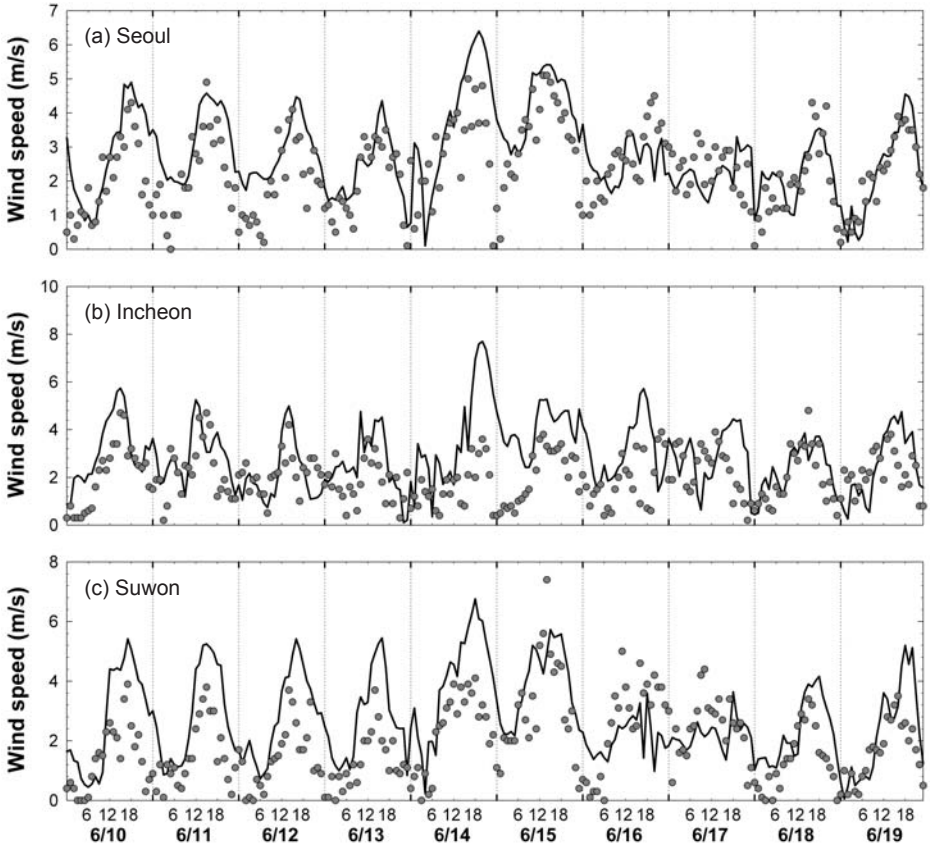

Fig. 3. Observed and simulated 10-m wind speed at (a) Seoul, (b) Incheon, and (c) Suwon.

하였다. 이용된 기상자료의 검토를 위해 풍향, 풍속, 기온 등을 서울, 인천, 그리고 수원 기상대의 관측치와 비교하였다. 그림 3과 4에 시간별 풍향, 풍속 변화를 제시하였고, 표 2에 3개 지점에 대한 기상모델의 수행평가 결과의 통계치를 보였다.

2. 3 배출량 입력자료

배출량 자료는 인위적 배출량과 자연적 배출량을 나누어 산정하였으며 인위적 배출량 자료는 국립환경과학원의 2007년 CAPSS (Clean Air Policy Supporting System) 자료를 이용하여 점, 이동, 면 오염원의 배출량 목록을 SMOKE를 이용하여 처리하였다. 기본 배출량에 대한 화학종 분류 및 시공간 할당은 Kim *et al*. (2008b)와 같이 국내 배출원 코드를 미국 환경청의 배출원 코드에 매칭하는 방안을 따랐다 (KEI, 2006). 공간할당을 위한 surrogate은 모사 영역별로 인구, 도로, 시군구 등의 자료를 이용하여 작성하였으며, 점 오염원의 경우 연돌 및 배출가스의 정보와 기상자료를 이용하여 수직분배를 실시하였다. 자연적 배출량은 MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature; Guenther *et al*., 2006)을 이용하여 매 시간 기상변화에 따른 배출량을 산정하였다. MGEAN 모델에서 제공하는 식생자료를 이용하였으며, 27 km 모사영역은 120초, 그리고 9 km와 3 km 모사영역에 대해서는 30초 자료를 이용하였다.

2. 4 광화학 대기모델 및 ZOC (Zero-Out Contribution)

기본적인 대기질 모사 및 기여도 분석을 위해 HDDM이 이용 가능한 CMAQ Version 4.5를 사용하

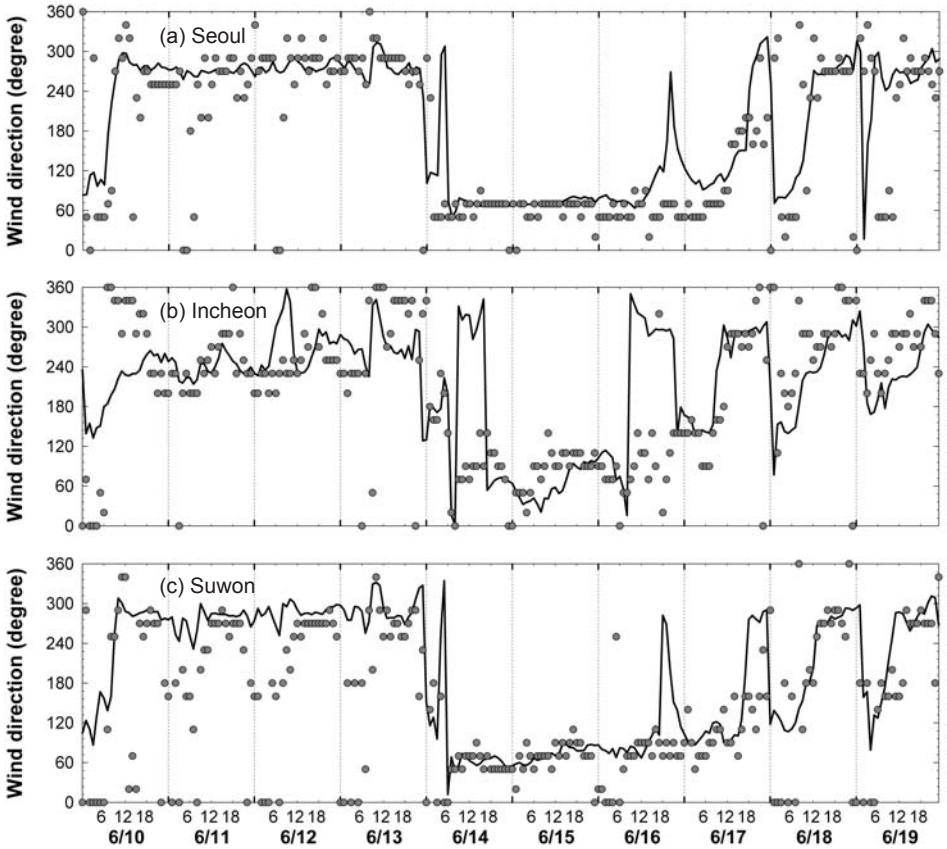

Fig. 4. Observed and simulated 10-m wind direction at (a) Seoul, (b) Incheon, and (c) Suwon.

였고 이에 따른 세부적인 선택사항은 표 3에 제시하였다. 27 km 모사영역의 경우 default 프로파일을 이용하여 경계조건을 마련하였으며, 오존의 경우 지표면에서의 농도는 35 ppb로 고도가 상승함에 따라 70 ppb까지 농도가 높아진다. HDDM은 기여도 분석을 위한 방법 중 하나로서, Brute Force 방법이 직접적인 배출량 변화에 따른 농도 변화를 이용하는 데 반해, HDDM은 주어진 배출량 조건에서의 조사 대상별 민감도 계수를 이용하여 그 영향범위를 산정하는 방법이다(Environ, 2008).

Cohan *et al*. (2005)에 따르면 HDDM에서 민감도를 보기 위한 대상을 j라 하고, 그 대상에 대한 기본 배출량을 P_j라 하면, 민감도 p_j는 스케일링 변수인 ε_j, 에 의해 식(1)처럼 정의될 수 있다. $\Delta\varepsilon_j$가 0인 경우는 기본 배출량에서 변화가 없는 경우를 나타내며, $\Delta\varepsilon_j$가 -1인 경우 현 조건에서 특정 오염원이나 영향을 완전히 제외한 경우를 나타낸다.

$$p_j=\varepsilon_j P_j=(1+\Delta\varepsilon_j)P_j \tag{1}$$

식(1)에서 민감도 p_j에 의한 농도 변화를 나타내는 1차 민감도 계수 $S_j^{(1)}$는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$S_j^{(1)}=P_j\frac{\partial C}{\partial p_j}=P_j\frac{\partial C}{\partial(\varepsilon_j p_j)}=\frac{\partial C}{\partial \varepsilon_j} \tag{2}$$

이와 유사하게 2차 민감도 계수는 식(3)과 같이 정의될 수 있다.

$$S_{j,k}^{(2)}=P_j\frac{\partial}{\partial p_j}\left(P_k\frac{\partial C}{\partial(p_k)}\right)=\frac{\partial^2 C}{\partial\varepsilon_j\partial\varepsilon_k} \tag{3}$$

여기서 $j=k$인 경우, 2차 민감도 계수는 하나의 대

Table 2. Summarized statistics for 10-m wind speed and 2-m temperature.

		Seoul	Incheon	Suwon
Temperature (°C)	Mean observation	24.59	22.75	23.54
	Mean prediction	23.14	22.02	20.86
	Mean bias	−1.45	−0.72	−2.68
	Gross error	1.85	1.99	2.87
	RMSE	2.45	2.67	3.47
	IOA	0.8996	0.8688	0.8687
Wind speed (m/s)	Mean observation	2.33	2.06	1.90
	Mean prediction	2.80	2.90	2.75
	Mean bias	0.48	0.85	0.85
	Gross error	0.92	1.36	1.26
	RMSE	1.16	1.72	1.52
	IOA	0.7620	0.5385	0.7074
Wind direction (degree)	RMSE	57.5	73.6	70.9
	IOA	0.9187	0.8605	0.8767

Table 3. CMAQ configurations and modeling domains.

(a) CMAQ configurations

	Description
CMAQ	Version 4.5 w/HDDM implemented
Chemical mechanism	SAPRC99
Boundary condition	Default profile for the 27-km domain
Advection scheme	PPM
Horizontal diffusion	Multiscale
Vertical diffusion	Eddy
Cloud scheme	RADM

(b) CMAQ modeling domains

Domains		Horizontal resolution		
		27 km	9 km	3 km
Map projection (Lambert conformal conic)		The same with WRF		
Range (km)	Easting	(−2349, 2376)	(−180, 432)	(0, 177)
	Northing	(−1728, 1755)	(−585, 162)	(−135, 51)
Number of cells	Easting	174	67	58
	Northing	128	82	61

상 민감도 변화에 따른 농도 변화의 곡률을 나타내며, $j \neq k$인 경우, 2차 민감도 계수는 2개의 서로 다른 민감도 간의 교차 민감도를 나타낸다.

어느 대상 민감도 변화 p_j에 따른 농도 변화는 다음과 같이 식(4)에 의해 계산될 수 있다.

$$C_{j,p_j} \approx C_0 + \Delta\varepsilon_j S_j^{(1)} + \frac{1}{2}\Delta\varepsilon_j^2 S_{j,j}^{(2)} + \cdots \quad (4)$$

식(4)에서 우변 세 번째 항의 2차 민감도 계수는 $\Delta\varepsilon_j^2$에 의해 값이 변화하게 되어, 민감도 변화폭이 증가함에 따라 그 중요도가 상대적으로 증가하게 된다.

어느 대상 오염원의 ZOC는 식(4)에 해당 오염원의 배출량을 모두 삭감할 경우 $\Delta\varepsilon = -1$이 된다. 이를 식(4)에 대입하여 정리하여 식(5)와 같이 나타낼 수 있다. 이때 $\Delta\varepsilon = -1$는 대상 오염원의 배출량이 100% 저감된 것을 의미하므로 해당 오염원의 기여도를 설명하게 된다.

$$ZOC(P_j) \cong C_0 - C_{j,p_j=0} = S_j^{(1)} - \frac{1}{2} S_{j,j}^{(2)} \quad (5)$$

본 연구에서는 CMAQ 모사결과 분석을 통해 모사된 VOC 농도와 관측농도를 비교하고 VOC 화학종별 배출량의 수정 범위를 우선적으로 검토하여, HDDM 모사를 통해 배출량을 점, 이동, 면 오염원으로 구분하고 각 오염원으로부터의 대기 중 VOC 농도에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한, ZOC 산정방법에 기초하여 수도권 지역에서 VOC종별로 오존 생성에 미치는 영향을 산출하고, VOC 배출량 불확도에 따른 오존 예측농도의 변화 정도를 평가하였다.

모사결과와의 비교를 위하여 광화학 측정망에서 관측되는 55종의 VOC는 본 연구에서 이용된 SAPRC99 화학 메커니즘에 맞는 모델 VOC종으로 재구분하여 모사농도의 검토에 이용하였다. 현재 CMAQ Version 4.5에 배포되는 SAPRC99의 경우 배출되는 VOC를 30여 개의 화학종으로 구분하나, 본 연구에서는 오염원에서 배출되는 주요 VOC 화학종만을 고려하기 위하여 ALK1∼5 (Alkenes) 5종, OLE1∼2 (Olefins) 2종, ARO1∼2 (Aromatics) 2종, HCHO (Formaldehyde), 그리고 ETH (Ethylene) 등 11종을 대상으로 하였다. ISOP (Isoprene)의 경우 오존생성에 중요한 VOC 종이기는 하나, 주로 활엽수 등 식생에서 배출되는 바, 인위적 VOC 배출량의 화학종 분류에 초점을 맞춘 본 연구의 분석에는 포함하지 않았다. 자연배출량에 대한 오존에 대한 영향 및 산정된 배출량의 불확도 검토는 본 논문의 동반논문(Song and Kim, 2011)을 참고할 수 있다. HCHO 또한 광화학 측정자료에 포함되어 있지는 않으나, 수도권 지역의 오존 생성에 중요한 VOC로서(Hwang *et al.*, 2006) 그 영향을 함께 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 VOC 모사농도

그림 5에는 수도권 지역의 광화학측정소 중 도심지역에 위치하여 상대적으로 높은 VOC 관측농도를 보이는 구월, 부천, 불광, 그리고 광주 지점에 대해 모사기간인 6월 4일～20일까지 관측된 실제 VOC종별 측정농도 범위를 SAPRC99 모사종별로 분류하여 정리하였다. 지점별로 관측된 농도 차이는 보이나 toluene, m,p-xylene, ethylene 등 주요 VOC종들이 다른 물질들에 비해서 상대적으로 높게 관측되는 유사한 특성을 보인다. 그림 6은 수도권 내에 위치한 7곳의 광화학 측정소에서 관측농도와 모사농도의 범위를 상자그래프로 비교하였으며, 점, 선, 면 오염원별로 VOC 화학종별 모사농도에 미치는 영향을 함께 제시하였다. 7곳의 측정소 중 구월, 부천(심곡), 불광 등에서 다른 측정소에 비해 높은 농도가 관측되며, 구월과 부천은 서로 인접한 측정소로서 유사한 시간변화 및 농도 조성을 보여준다. 측정소에서의 전반적인 관측농도는 석모, 포천과 같은 배경지역에서 도심지역에 비해 낮은 농도를 보이며, 인구 밀집지역 외부에 위치하는 광주, 양평 측정소는 서울 및 인천 도심 지역에 비해서는 낮고 배경지역보다는 높은 농도가 관측된다.

그림 6(a)에 제시된 ALK1의 경우 SAPRC99 화학메커니즘에서 에탄(Ethane)을 대표하는 화학종을 구분할 수 있으며, 모든 측정소에서 과소평가되고 있다. ALK2는 프로판(Propane), 아세틸렌(Acetylene) 등을 대표하며, 모든 측정소에서 관측농도에 비해 과소평가하는 것이 뚜렷이 나타나고 있다(그림 6(b) 참조). 수도권 지역에서 ALK2와 관련된 VOC의 측정자료를 살펴보면 propane은 부천, 구월, 불광에서 3～4 ppb 내외로 측정되고 있다. ALK1과 ALK2가 과소평가되는 이유 중 하나로 Han *et al*.(2006)은 택시 등 가스연료 차량의 propane 구성비가 90.9%로 보고하였으나, 미 환경청의 LPG 차량에 대한 프로파일은 질량비율로 ALK3와 ALK4에 각각 26% 정도 할당하는 반면, ALK1과 ALK2에는 각각 1%, 3% 정도를 할당하고 있다. 또한 butane이나 ethane 함량이 높은 도시가스(Han *et al*., 2006) 사용과 관련된 배출량이 2007년 CAPSS 배출량 목록에 포함되지 않기 때문으로 추정된다. ALK3는 iso-butane, n-butane 등으로 구성되며, 그림 6(c)에 보인 것처럼 평균 농도의 경우 서로 인접해 있는 구월, 부천에서는 측정치와 유사하게 모사되는 반면, 불광과 광주에서는 2배 이상 과소평가되고 있다. ALK3 모사농도에 대한 오염원별 ZOC를 보면 구월과 부천의 경우 인접한 점오염원의 영향이 다른 오염원에 비해 상대적으로 높은 것으로 모사되었다. 이에 반해 불광의 경우 인접한 점오염원의 영향이 구월, 부천에 비해 낮고, 이외 배출원의 영향도 크게 다르지 않아 관측농도에 비해 낮게 모사되는 것으로 보인다.

그림 5를 보면 ALK4의 주요 측정물질은 isopentane, n-pentane, n-hexane 등으로 대부분의 측정소에서는 isopentane 농도가 높게 관측되는 반면 광주에서는 n-hexane의 관측농도가 1.5 ppb 정도로 isopentane에 비해 높게 나타난다. ALK4의 모사농도는 대부분의 관측 지점에서 과소평가되고 있으며, 특히, 광주 및 불광 측정소에서 2～4배 가량 낮게 모사되고 있다. 또한, ALK3와는 다르게 면오염원의 영향이 크고 그 다음으로는 이동오염원에 대한 영향이 큰 것으로 모사되고 있다.

ALK5는 ALK1～ALK4에 비해 OH 반응성이 높은 VOC 화학종으로(Carter, 1999), 다른 물질과는 다르게 모든 측정소에 5배 이상 과대평가하고 있다. 그림 6(e)를 보면 대부분 면오염원에 의한 영향이 크게 나타나고 있어 이를 개선하기 위해서는 주요 면오염원의 배출량 및 이에 대한 화학종 구분과정의 검토가 필요하다. 2007년 배출량 자료에서 가장 높은 VOC 배출량을 차지하고 있는 부분이 유기용제 관련 배출원으로 미 환경청의 프로파일은 대부분의 가정용, 상업용 유기용제 배출량에 대해서는 모든 배출량이 ALK5로 구분되고 있으며, 이로 인해 ALK5가 과대평가되는 것으로 판단된다. 그림 5에서 뚜렷이 높게 관측되는 ALK5 화학종은 없으나, methyl cyclohexane, n-octane 등이 부천, 구월 등의 지점에서 상대적으로 높게 나타난다.

ARO1과 ARO2의 주요 구성물질은 각각 toluene과 m,p-xylene이 가장 높게 나타나며, 광주, 불광 등지에서 과소평가가 두드러져 보인다(그림 6(f)와 (g)). 유기용제의 종류가 알려지지 않은 건물도장 관련 배출량의 경우 미 환경청 프로파일에서는 38% 정도가 ARO1으로, 8% 정도가 ARO2로 구분되는 반면, Han

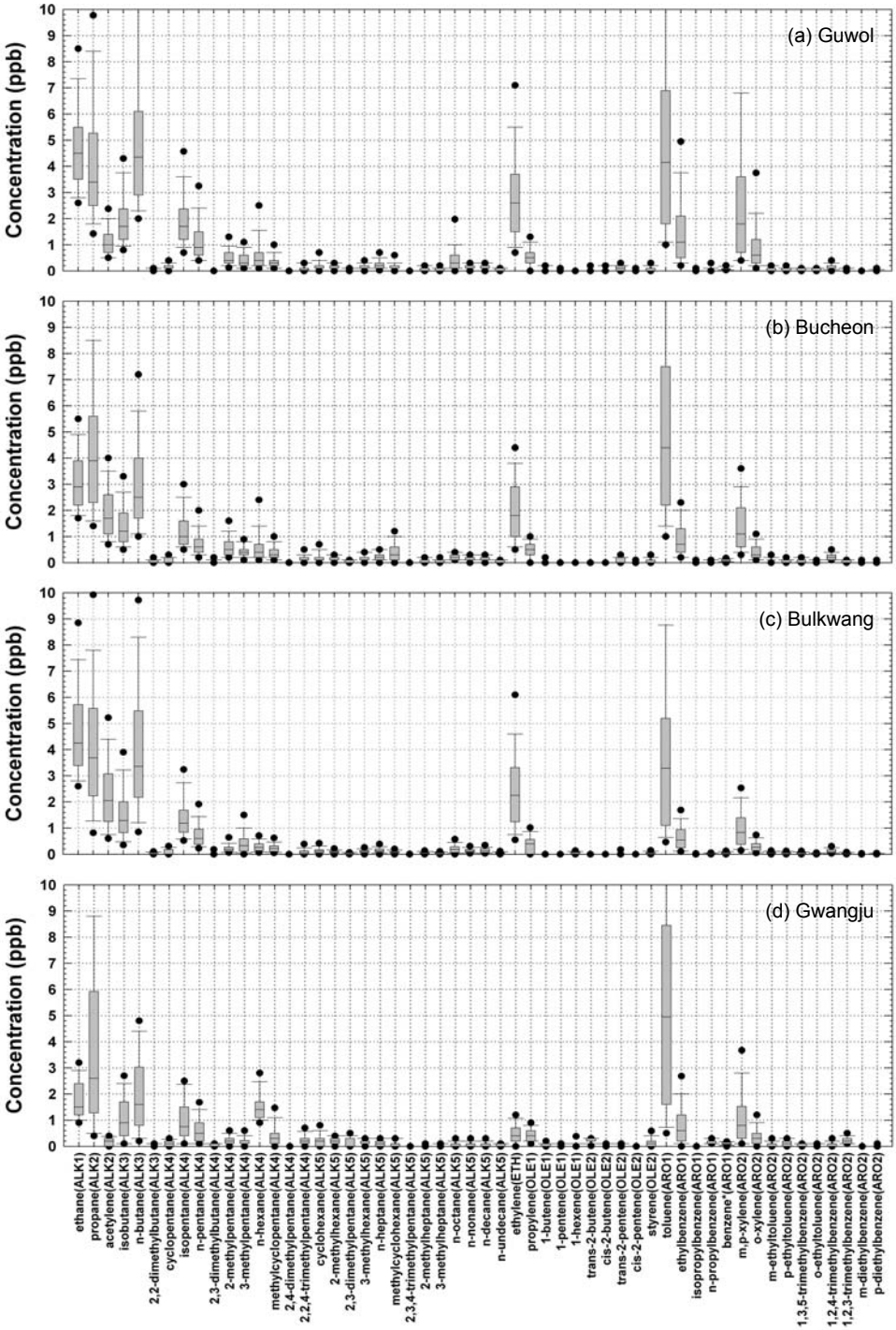

Fig. 5. Box-whisker plots of measured VOC concentrations at (a) Guwol, (b) Bucheon, (c) Bulkwang, (d) Gwangju during the modeling period. VOC species are arranged for SAPRC99 model species in parenthesis. A factor of 0.3 is applied to convert benzene to ARO1 (Carter, 1999).

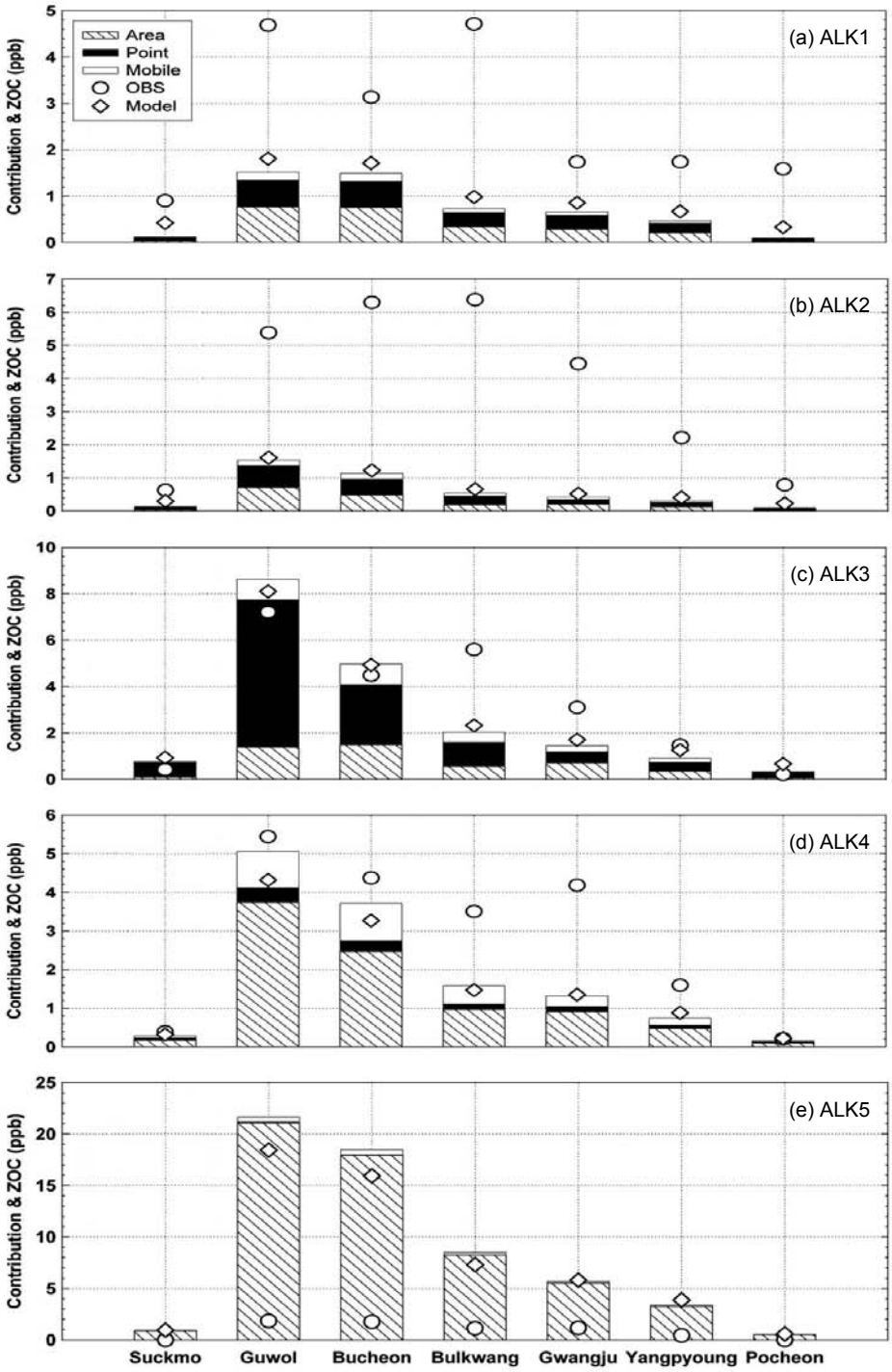

Fig. 6. Measured and simulated VOC concentrations for SAPRC99 model species at the photochemical air monitoring stations during the modeling period; (a) ALK1, (b) ALK2, (c) ALK3, (d) ALK4, (e) ALK5, (f) ARO1, (g) ARO2, (h) OLE1, (i) OLE2, and (j) ETH. ZOCs of area, point, and mobile sources area presented with stacked bars.

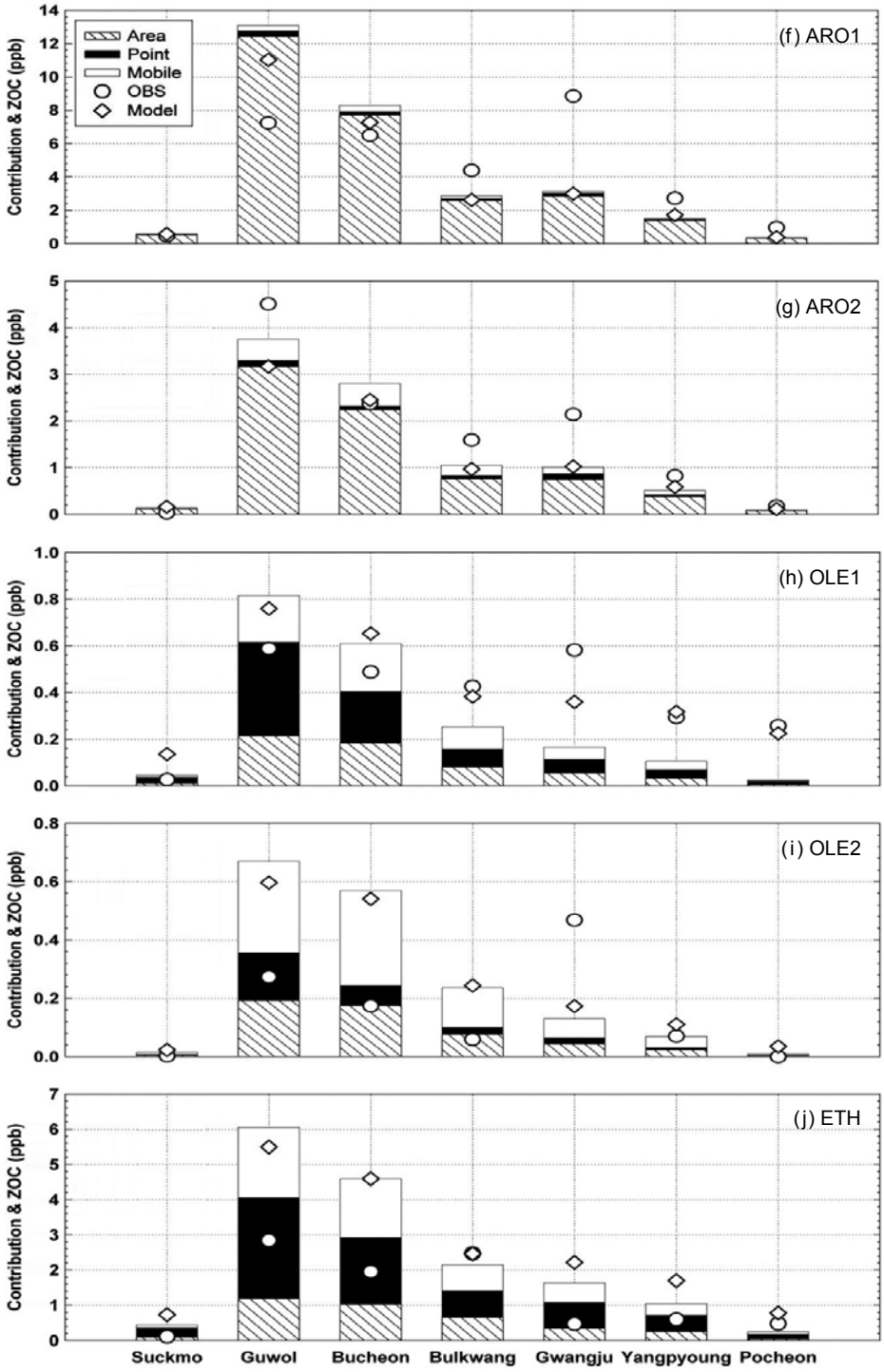

Fig. 6. Continued.

Table 4. Ratios[1)] of modeled and observed volatile organic compound concentrations at the selected PAMS during the modeling period.

	Suckmo	Pocheon	Gwangju	Guwol	Bulkwang	Bucheon	Yangpyoung	Ave.[2)]	Revising factor
ALK1	0.3	0.2	0.4	0.3	0.2	0.5	0.3	0.3	3.3
ALk2	0.3	0.3	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	5.0
ALK3	0.7	3.1	0.3	0.7	0.2	0.7	0.6	0.5	2.0
ALK4	0.5	0.7	0.2	0.7	0.4	0.8	0.3	0.6	1.7
ALK5	–	–	3.8	9	5	8.4	6.1	7.5	0.1
ETH	–	1.3	4	1.4	0.8	1.9	1.9	1.3	0.8
OLE1	–	0.8	0.5	0.9	0.7	0.9	1.1	0.8	1.3
OLE2	–	–	0.2	1.8	4.5	4		3.4	0.3
ARO1	0.4	0.6	0.3	1.3	0.5	1.1	0.5	0.9	1.1
ARO2	–	–	0.4	0.8	0.6	1	0.5	0.8	1.3

[1)]Ratios are estimated using the median values of observed and modeled concentrations.
[2)]Observations at Guwol, Bucheon, and Bulkwang are used to calculate the average.

et al. (2006)에 따르면 국내 건물도장 페인트의 경우 ARO1으로 할당되는 toluene이 88% 가량을 차지하는 것으로 조사되어 불확도의 원인이 될 수 있을 것으로 판단된다. 수도권에서 톨루엔, 자일렌의 오존생성 기여도가 높고(Lee *et al*., 2007), 일반적으로도 OH 반응성이 높아 오존 생성에 미치는 영향이 높은 물질로 알려져 있어(Czader *et al*., 2008; Carter, 2000; Derwent *et al*., 1996) 이에 대한 많은 검토가 필요할 것으로 판단된다. 그림 6(f)와 (g)에서 ARO1과 ARO2는 대부분 면오염원에 의한 영향이 지배적으로 높게 나타났으며, 유기용제 관련 배출원의 영향으로 판단된다.

방향족 탄화수소와 더불어 오존 생성율이 높은 OLE1과 OLE2의 경우 수도권 지역에서는 평균농도가 1 ppb 이하로 관측되고 있다. OLE1의 경우 구월과 부천에서는 관측농도와 모사농도의 범위가 유사하게 나타나나, 광주의 경우 측정농도에 비해 2배 정도 낮게 모사되고 있다. Propylene의 경우 네 개의 관측지점에서 0.4~0.5 ppb의 유사한 농도를 보이며, OLE1을 대표하는 화학종으로 제시되고 있다(그림 6(h)). OLE1에 대한 오염원별 ZOC를 살펴보면 면, 선, 이동오염원의 영향이 고르게 나타나며, 광주와 불광에서 과소평가를 개선하기 위해서는 propylene의 주요 발생원이 될 수 있는 이동오염원의 영향이 보다 높게 제시되어야 할 것으로 판단된다.

OLE2의 경우 광주를 제외한 3곳에서는 2배 가량 과대평가가 이뤄지고 있으며, 광주에서는 측정농도를 4배 정도 과소평가하고 있다. OLE2에 대해서는 trans-2-pentene과 styrene이 주요 화학종으로 관측되고 있으나 그 농도는 0.1 ppb 내외로 낮게 나타나고 있다.

ETH의 관측농도는 구월, 불광, 부천에서 2~3 ppb의 평균농도를 보이며 모사농도의 경우 불광을 제외한 측정지점에서 2배 정도 과대평가하는 것으로 보인다. ETH은 OLEs와 더불어 HRVOC (Highly Reactive Volatile Organic Compounds)로 구분되는 점을 고려할 때(Carder *et al*., 2008), 관측농도와 비교될 수 있는 정도의 배출량 산정이 필요할 것으로 판단된다. ETH가 과대평가되는 측정지점의 경우 점오염원의 영향이 가장 크고, 그 다음이 이동오염원, 면오염원의 순으로 모사되고 있다.

3. 2 관측자료를 이용한 화학종별 VOC 배출량 추정

표 4에 각 광화학 측정망에서의 VOC 화학종별 모사농도와 관측농도의 비를 중앙값을 이용하여 보였다. 이 비를 통해 과대 혹은 과소 평가된 VOC 화학종을 구분하고 화학종별로 수정된 배출량을 마련하여 모사에 이용하였다. 이에 따라 오존 모사농도가 얼마나 변화하는지를 검토하여 화학종 분류단계에서의 불확도에 따른 오존모사 결과의 신뢰성을 검토하고자 하였다. 화학종별 모사농도의 과대, 과소평가의 원인은 화학종 분류과정뿐만 아니라 배출량 산정 시의 영향도 있을 수 있으나, 그 원인을 병행하여 검토하기는 어려우므로 본 연구에서는 화학종 분류과정에 초점을 맞추었다.

또한, 기상 등 다른 과정에서의 불확도를 감안할

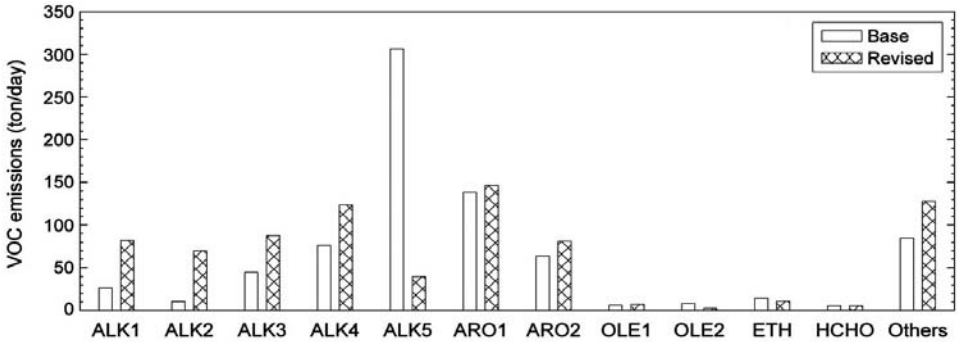

Fig. 7. Base and revised VOC emissions from Seoul metropolitan area speciated for the key species in the SAPRC99 during the episode.

때 그림 6과 표 4에 보인 화학종별 VOC 모사농도는 실제 농도와는 차이가 있을 것으로 판단된다. 하지만 관측농도에 근거한 화학종별 배출량을 산정함으로써 VOC 배출량에 대한 화학종별 구성비율을 전체적인 범위에서 유추하고, 이를 이용한 오존모사를 통해 화학종별 배출량 불확도에 따른 영향을 검토하고자 하였다.

석모, 포천 등 일부 측정소의 경우 많은 측정농도가 검출한계보다 낮아(0 ppb로 관측 혹은 불검출되는 경우) 정확한 모사농도와 관측농도의 비를 산정할 수 없고, 배출량이 주로 구월, 부천, 불광 등 도심 및 산업단지에 편중되는 점을 고려하여, 배출량 수정에 이용된 보정계수는 이 세 곳만의 평균을 이용하였다. 광주의 경우 측정농도가 다른 배경지역에 비해 높게 나타나나, 배출량 공간분포를 고려할 때, 해당지역의 배출량이 도심지역에 비해 낮고 모사농도에 영향을 주는 배출권역을 설정하기 어려워 보정계수 산출 시 포함하지 않았다. 배출량 수정 시에는 인위적인 오염원에 국한하여 적용하였으며, 오염원별 기여도를 현 시점에서는 뚜렷이 구별할 수 없어 점, 선, 면오염원에 대해 동일한 비율을 이용하였다. 각 측정소별 보정계수는 표 4에 보인 모사/관측농도 비의 역수로 가정할 수 있으나, 각 지점별로 산정된 배출량 수정계수를 적용할 경우 그 대상권역 설정이 용이하지 않아, 본 연구에서는 평균적인 보정계수를 적용하였다.

그림 7은 배출량 보정 전후의 VOC 화학종별 배출량을 수도권지역에 대해 모사기간 동안 보인 것으로, ALK1～ALK4의 경우 보정 후 2～5배 가량 증가하는 것을 알 수 있으며, 이와는 반대로 ALK5의 경우 7.5배 가량 감소하였다. 이는 앞서 언급된 바와 같이 매칭 방법 이용 시 유기용제 배출량이 주로 ALK5로 구분되는 문제점을 반영한 것으로 판단된다. 수도권 지역에서 오존생성에 중요한 ARO1과 ARO2의 경우 ARO1은 10% 가량, ARO2의 경우 30% 정도 증가하는 변화를 보였다. OLE1과 OLE2의 경우 오존 생성율은 높으나 수도권 지역에서 그 배출량이 ARO1과 ARO2에 비해 현저히 낮게 평가되었다. HRVOC 중 하나인 ETH의 경우 모사기간 동안 일평균 배출량이 10톤 가량 되는 것으로 산정되어 기본 배출량에 비해 30% 정도 감소하였다. 포름알데하이드의 경우 수도권에서 오존 생성에 상당히 중요한 역할을 담당할 것으로 기대되나(Hwang *et al*., 2005), 광화학측정망 자료에 포함되어 있지 않아 모사농도와 측정농도를 비교할 수 없어 배출량의 변화는 없는 것으로 가정하였다.

3. 3 배출량 수정에 따른 VOC 모사농도 변화

그림 8은 VOC 화학종별로 7곳의 광화학측정소에서 관측된 농도와 보정 전후의 배출량을 이용한 모사농도를 모사기간에 대해 비교한 것이다. 지점별로 편차는 보이며, 측정 및 모사농도가 높게 나타나는 구월과 부천의 경우 ALK1～ALK4의 경우 측정농도에 유사한 수준으로 모사농도가 증가하였으나, 불광 및 광주 등에서는 증가된 배출량에도 불구하고 측정농도에 비해 낮게 모사되어 이들 화학종에 대한 추가적인 배출량이 필요한 것으로 보인다. ALK5의 경우 과대평가되던 농도가 측정농도 수준으로 유사하

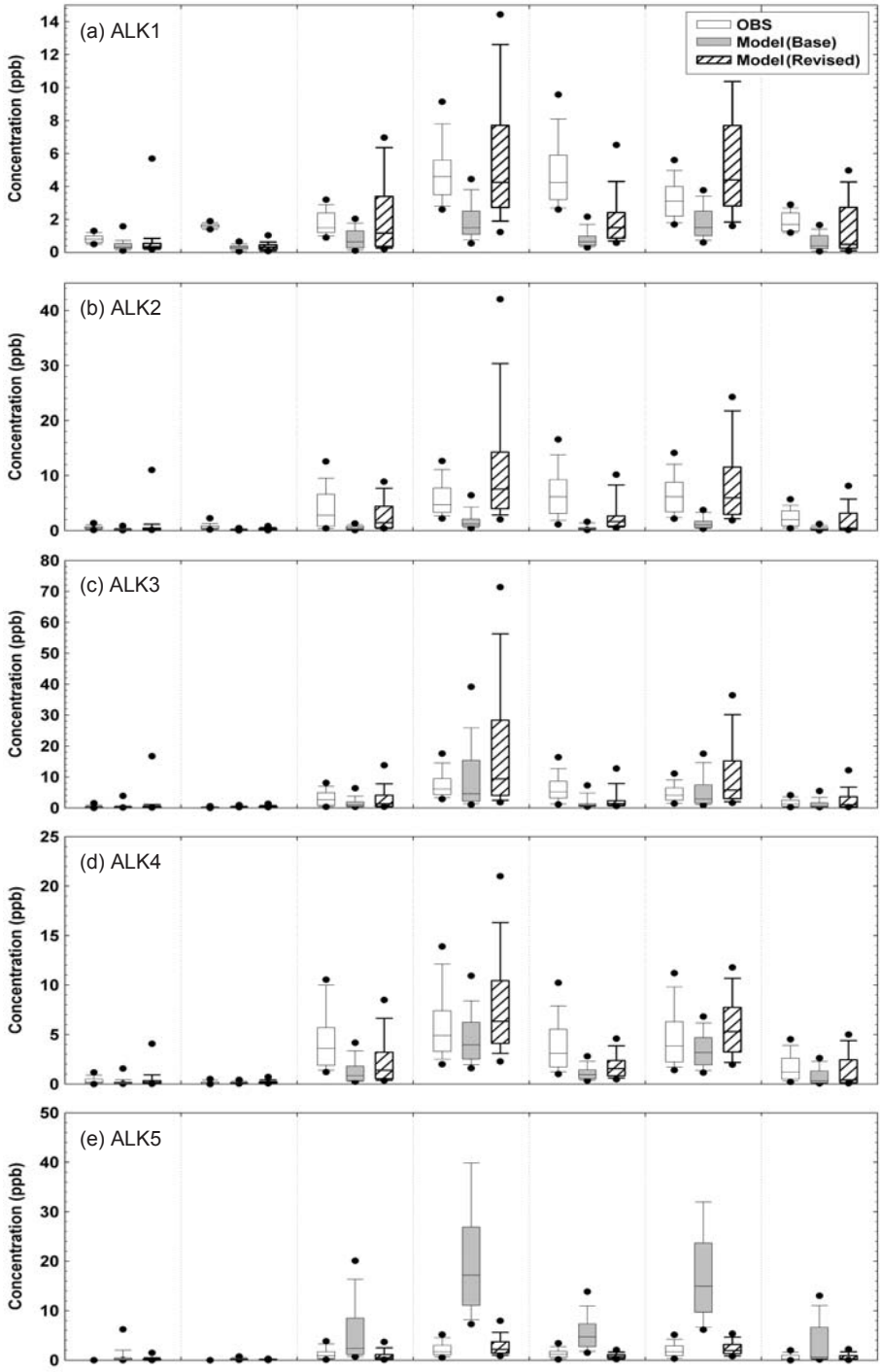

Fig. 8. Box-whisker plots to compare concentrations of SAPRC99 model species at the photochemical air monitoring stations during the modeling period of June10～June 20, 2008; (a) ALK1, (b) ALK2, (c) ALK3, (d) ALK4, (e) ALK5, (f) ARO1, (g) ARO2, (h) OLE1, (i) OLE2, and (j) ETH.

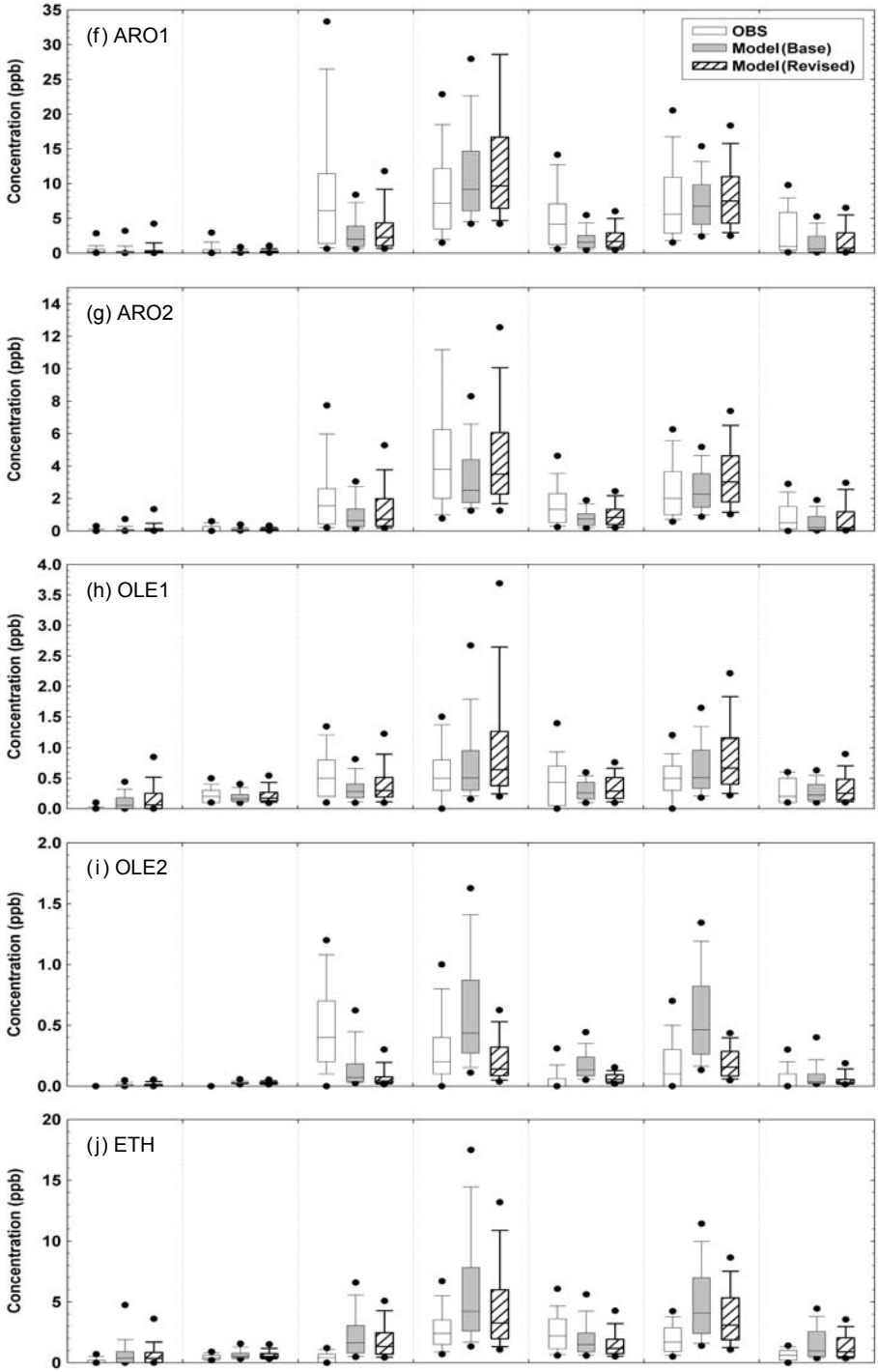

Fig. 8. Continued.

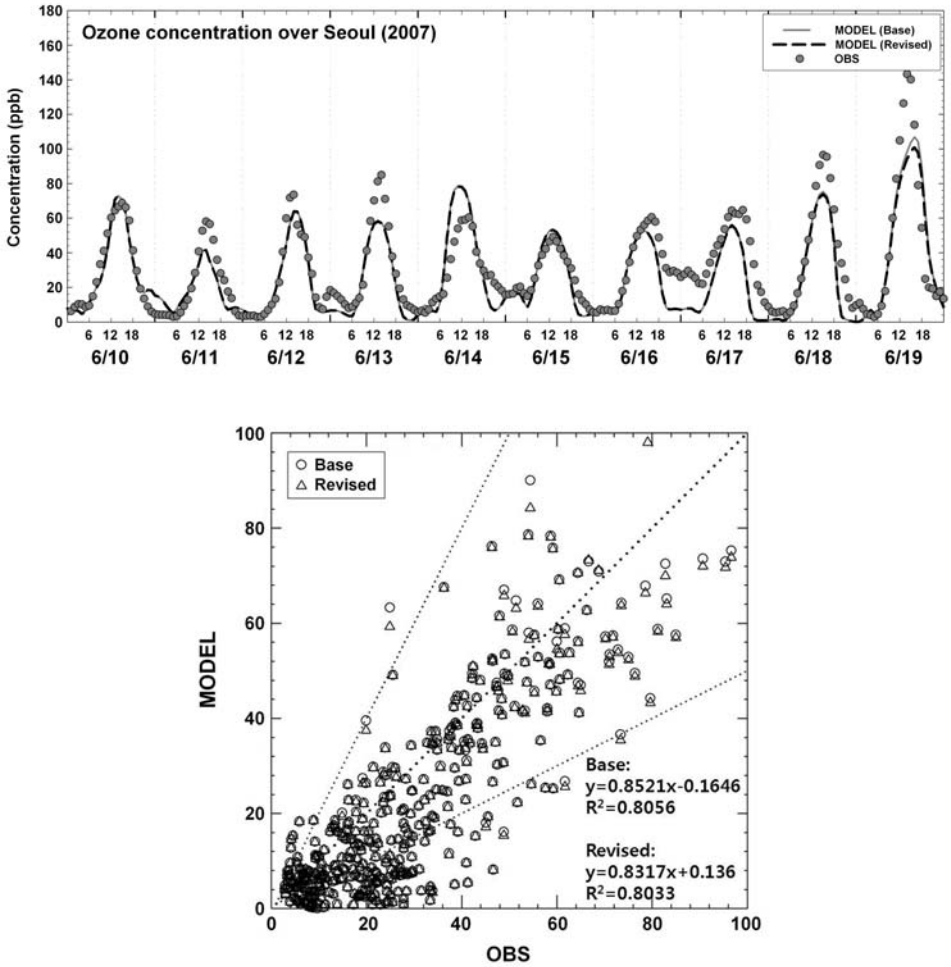

Fig. 9. Time series (top) and scatter diagram (bottom) of 1-hr ozone simulated with base and revised VOC emissions during the modeling period. Hourly ozone concentrations are averaged from 27 AMS in Seoul.

게 모사되었다. ALKs의 주요 구성을 이루고 있는 ethane 계열의 경우 배출원 지역의 오존 생성에는 HRVOC에 비해 많은 영향을 주지 않으나 많은 배출량으로 인해 그 중요성에 대한 인식이 높아지고 있는 상황을 고려할 때(Byun *et al*., 2006), 8시간 평균 오존 및 수도권 주변지역으로의 오존이동 현상평가 시 ALKs 화학종에 대한 배출량도 검토대상에 포함되어야 할 것으로 판단된다. ARO1, ARO2와 OLE1의 경우 배출량 변화폭이 10～30% 가량으로 작아 기본 모사에 비해 모사농도 변화가 크지 않은 것으로 나타났다. 다만, 불광, 광주, 양평 등에서는 ARO1과 ARO2의 경우 과소 모사되었으며 그 측정농도가 높게 나타나 이들 화학종에 대한 해당지역의 추가적인 배출량을 고려될 경우 오존 모사농도에도 변화가 예상된다. OLE2의 경우 기본모사에 비해 모사농도가 4배 이상 감소하였으나, 평균 관측농도는 0.5 ppb 이하로 나타나고 있다. ETH의 경우 보정 전후 모사농도 차이는 작게 나타나나 구월과 부천에서는 측정농도에 비해 높게 모사되었다.

이러한 결과를 미뤄볼 때 본 연구에서는 VOC 화학종별 배출량 보정을 수도권 전 지역에 대해 평균적으로 적용하였으나, 관측농도의 지역적인 편차를

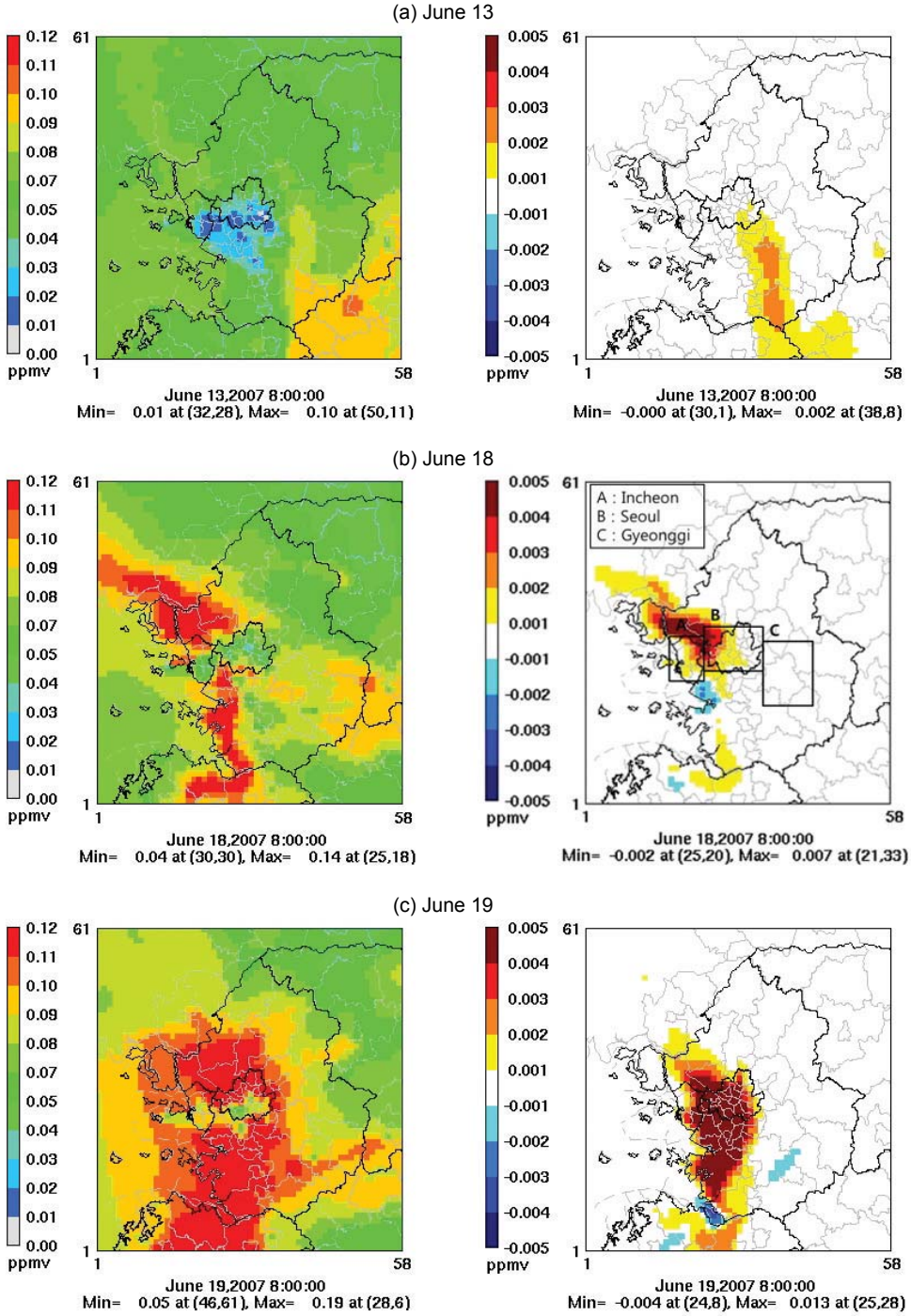

Fig. 10. Ozone (left) and ozone difference (Base-Revised; right) between simulations with Base and Revised VOC emissions for (a) June 13, (b) June 18, and (c) June 19, 2007 at 17 KST. High ozone higher than 120 ppb was alarmed over Seoul for June 18 and 19. The figures use UTC in time. Subregions A, B and C are prepared for ZOC analysis over Incheon, Seoul, and East Gyeonggi, respectively.

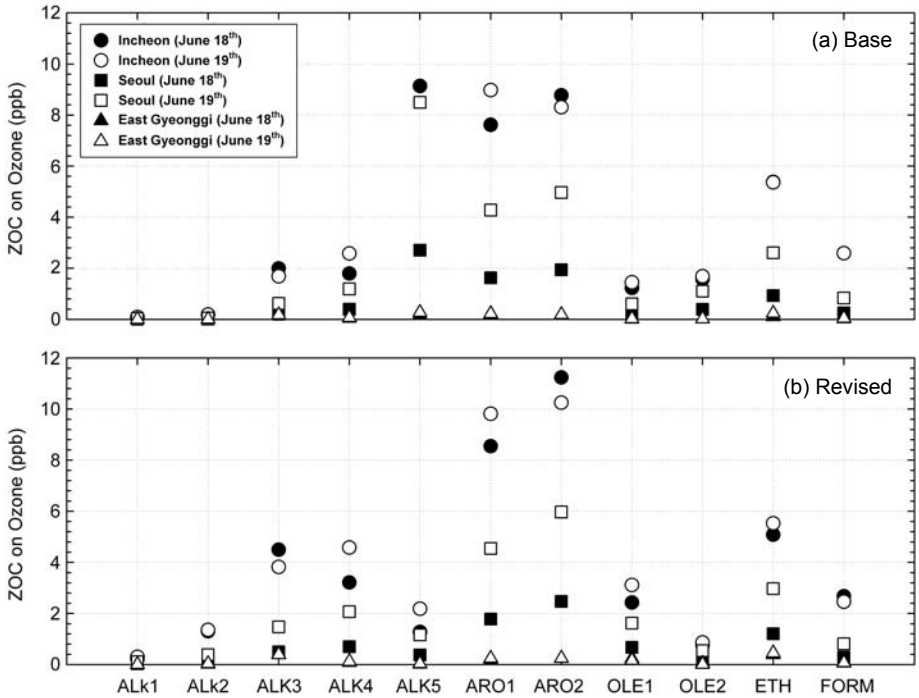

Fig. 11. ZOC of model species on daily maximum ozone over subregions with (a) Base and (b) Revised VOC emissions.

고려할 때 세분화된 화학종 분류 및 해당지역의 추가적인 배출원에 대한 검토가 향후 지속적으로 필요할 것으로 판단된다.

3. 4 VOC 배출량에 따른 오존모사 영향

그림 9와 10은 서울지역에 대해 모사된 오존농도를 비교한 것으로 VOC 배출량 수정 전후의 차이는 전반적으로 크지 않으나, 오존경보가 발령되었던 6월 18일과 19일의 경우 VOC 배출량 변화로 인해 일최고 오존농도가 서울, 인천 동부, 경기 북서 및 남서지역에서 평균적으로 5 ppb 가량 감소하였다. 6월 13일의 경우 성남, 용인 일대에서 오존농도가 2 ppb 가량 감소하였다. VOC 배출량 변화에도 고농도 오존일을 제외하고는 그 차이가 크게 나타나지 않는 이유로는 VOC가 오존생성에 참여할 수 있도록 유발하는 OH 등 라디칼이 부족하여(Duncan *et al*., 2010) VOC 배출량이 증가하더라도 오존농도 예측에는 큰 차이가 없는 것으로 이해된다(i.e., Byun *et al*., 2007). 이에 반해 오존농도가 높은 날의 경우 오존의 광분해에 의해 생성된 라디칼이 VOC 산화를 촉진함으로써 VOC 배출량 변화에 따른 영향이 커지는 것으로 추정된다. 본문에는 보이지 않았으나, 고농도 오존이 관측된 날들의 경우 O_x (=O_3+NO_2) 모사농도는 관측치를 과소평가하는 것으로 보아 서울 등 수도권 지역에서도 이러한 라디칼의 적정수준 여부를 별도의 연구에서 검토해야 할 것으로 판단된다.

VOC 화학종별 오존에 미치는 영향을 ZOC를 이용하여 그림 11에 나타내었으며, 이로 미뤄볼 때 수정 전후의 VOC 화학종별 배출량이 증가 혹은 감소에 의한 영향을 받는 것으로 판단된다(예를 들어 OLE2 감소, ARO2 증가 등). 그림 11에서 ALK1과 ALK2 배출량이 오존에 미치는 영향은 1 ppb 이하로 작게 모사되고 있으며, 수정된 배출량의 경우 ALK3과 ALK4는 인천에서 5 ppb 내외의 영향을, 서울에서는 1～2 ppb 정도의 오존 생성에 영향을 미치고 있다. ALK5의 경우 기본모사는 과대평가된 배출량으로 인해 오존생성에 대한 영향이 인천과 서울에서 8 ppb 이상으로 ARO1 및 ARO2와 유사한 영향을 미

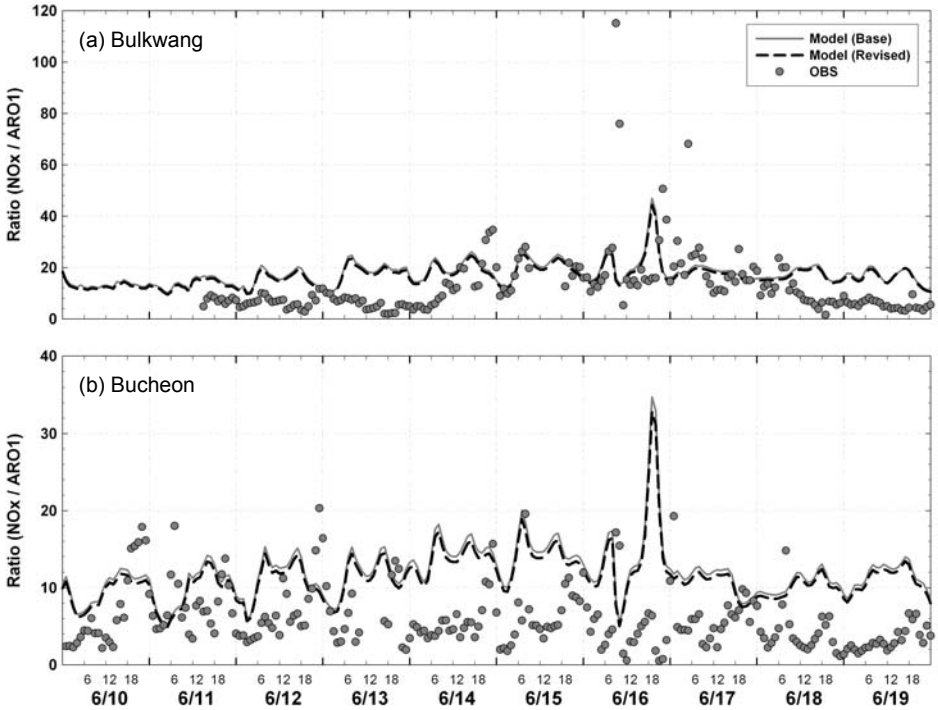

Fig. 12. Observed and simulated ratios of NO_x to ARO1 at (a) Bulkwang and (b) Bucheon during the modeling period.

치는 것으로 나타나나, 수정된 모사의 경우 세 지역 모두에서 3 ppb보다 작은 영향을 보인다. ARO1과 ARO2는 10～20% 가량 증가된 배출량으로 인해 인천에 대한 영향도 상대적인 증가를 보이며, 수정된 배출량의 경우 10 ppb 내외의 기여율을 보인다. OLE1은 배출량의 증가로, OLE2는 배출량의 감소로 수정된 배출량을 이용한 모사에서 오존에 미치는 영향이 달라지나, ARO1, ARO2, 그리고 ETH에 비해 작은 배출량으로 인해 오존에 미치는 영향은 3 ppb 이하로 모사되고 있다. ETH은 30% 가량 배출량이 낮게 수정되었으나, 인천지역에 미치는 영향은 감소하지 않으며, 이는 VOC 조성변화에 따른 결과로 추측된다.

그림 11은 6월 18일과 19일에 오존에 대한 ZOC를 나타낸 것으로서, 오존 농도가 상대적으로 높게 나타난 인천, 서울지역의 화학종별 배출량의 영향이 크게 나타나는 반면, 경기 동부지역에 대한 영향은 상대적으로 작게 나타난다. 하지만 이와는 다르게 6월 10일～12일과 같이 고농도 오존이 경기 동부지역에 대해 모사될 경우 해당지역에 대한 화학종별 ZOC가 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 VOC 화학종별 오존에 대한 ZOC는 날짜에 따라 지역별 차이는 보이나 오존농도 증가에 영향을 미치는 주요물질 간 상대적 기여도는 유사하게 제시되었으며, 서울, 인천 및 경기 동부 지역에서는 ARO1과 ARO2의 영향이 가장 높았으며, 그 다음으로는 ETH이 높게 나타났다. 이러한 결과는 수도권에서 오존생성에 대한 toluene과 xylene의 기여도가 높게 제시된 Lee *et al.* (2007)의 연구와 유사한 것으로 판단된다. 또한 Yu *et al.* (2006)은 서울 종로지역에서 toluene에 의한 오존 생성이 21%, 1,2,4-trimethylbenzene과 m/p-xylene에 의한 영향이 18%, 9%로 높게 나타나는 것으로 보고하였으며, 이들 물질이 ARO1과 ARO2로 분류되는 것을 고려하면 본 연구의 결과와 유사하다.

본 연구에서는 VOC 화학종별 배출량을 관측농도와 유사한 수준으로 수정하여 모사한 결과, 6월 19일의 경우 낮 시간 동안 모사된 오존농도가 기본모사에 비해 낮게 나타나 관측농도와는 더 큰 편차를 보인다. 이를 검토하기 위해 VOC/NO_x비를 살펴 보았

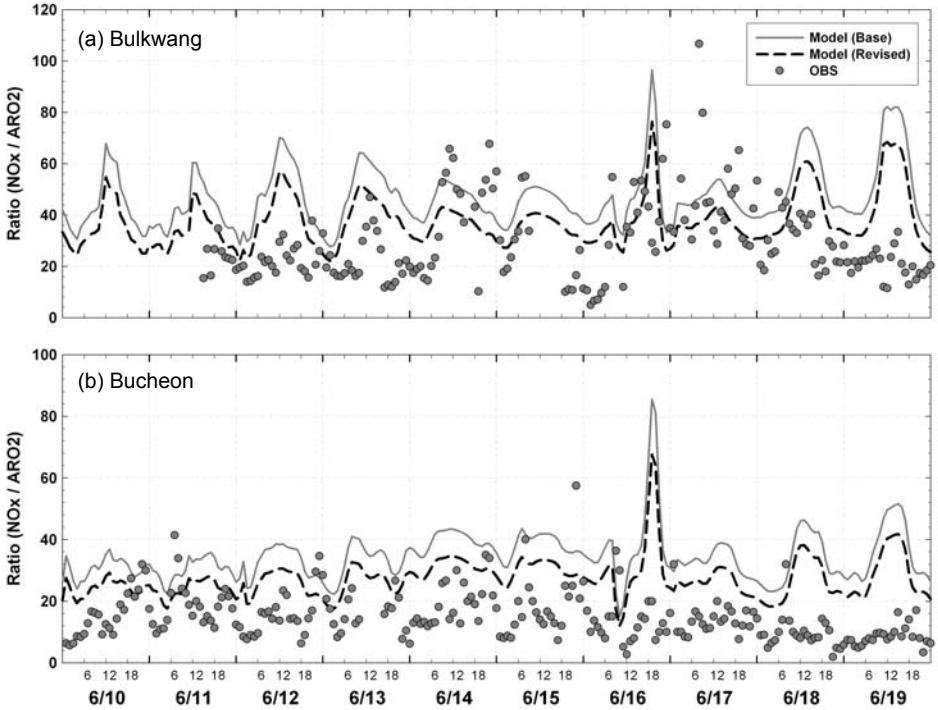

Fig. 13. Observed and simulated ratios of NO_x to ARO2 at (a) Bulkwang and (b) Bucheon during the modeling period.

다. VOC/NO_x비는 전구물질로부터 발생되는 오존 농도를 설명하는 데 있어 중요하며(Kleinman, 2005), 이에 따라 대기질 모사에서도 실제와 유사한 비를 갖는 것이 중요하다. VOC/NO_x비 산정 시 수도권 지역에서 오존생성에 중요한 ARO1과 ARO2를 예로 제시하였으며, 모든 VOC화학종에 대한 전체 농도를 VOC/NO_x비 산정에 이용할 경우 어느 화학종이 얼마나 과대 또는 과소평가하는지 판단하기 쉽지 않다. 그림 12와 13은 수도권 지역의 오존생성에 가장 많은 영향을 보이는 ARO1과 ARO2에 대하여 NO_x와의 비를 보인 것으로, 구별의 편의를 위해 NO_x/ARO1비와 NO_x/ARO2비를 이용하였다. VOC 배출량 수정 전의 경우 측정비에 비해 50% 가량 NO_x 대비 VOC 농도가 과소평가되며, 배출량 수정 후 모사된 ARO2/NO_x비는 측정비에 가깝게 변화하나 오존이 높게 관측되었던 6월 10일~13일, 그리고 6월 18일~19일 오전과 낮 시간 동안에는 측정비에 비해 모사비가 낮게 나타난다. 이로 인해 모사되는 오존농도 또한 관측농도에 비해 전반적으로 낮게 모사된 것으로 판단된다.

수정된 VOC 배출량의 경우 관측농도에 근접할 수 있도록 ARO1과 ARO2의 배출량이 증가하나, 해당 기간 동안 모사된 VOC/NO_x비를 관측과 유사한 수준으로 변화하기 위해서는 VOC 배출량의 증가 혹은 NO_x 배출량의 감소가 필요할 것으로 판단된다. 또한, 수정된 VOC 배출량이 측정농도와 유사하다고 가정하면 VOC/NO_x 모사비가 낮은 이유 중 하나로 NO_x 배출량이 과대 산정 혹은 입력되기 때문으로 추정된다. 본 연구에서는 수도권 지역의 VOC 배출량을 주 대상으로 배출량의 과소 유무를 판단하였으며, 추후 이와 유사하게 NO_x 배출량에 대한 검토 또한 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

대기질 모사 시 VOC 배출량에 대한 불확도는 배출량 목록 작성단계 및 배출량 목록을 이용하여 대

기질 입력자료를 만드는 과정 중 공간할당, 시간배분, 그리고 화학종 분류 과정 등에서 발생될 수 있다. 국내의 경우 오염원별 VOC 배출특성에 대한 많은 연구가 수행되지 못했고, 이용 가능한 상세자료가 제한적이므로 VOC 화학종 분류 시 미 환경청의 프로파일을 이용하는 방법이 주로 이용되고 있다. 본 연구에서는 VOC 모사농도를 관측자료와의 비교를 통해 국내에서 이용되고 있는 SCC 매칭 방법이 화학종 분류 및 오존모사에 미치는 불확도를 검토하였다. 대기질 모사 결과, SMOKE에서 기본 자료로 제공되는 화학종 분류를 위한 프로파일을 이용할 경우 에탄계열 배출량의 불확도 정도가 가장 높게 나타났으며, 수도권 지역에 대해 평균적으로 ALK1～ALK4는 2～5배 정도 과소평가, ALK5는 7.5배 가량 과대평가하는 것으로 분석되었다. SARPC99 화학 메커니즘에서 ALK1～ALK5로 분류되는 에탄계열의 VOC는 상대적으로 오존생성에 대한 생성율이 낮아 오존모사에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 하지만, 에탄계열 VOC의 경우 배출원 지역의 급격한 오존농도 증가에는 영향이 작으나, 상대적으로 긴 체류시간으로 인해 풍하지역의 오존농도에 영향을 미치므로 이에 대한 배출량의 검토가 중요할 것으로 판단된다.

이전 연구들과 마찬가지로 수도권 지역에서 오존생성에 높게 영향을 미치는 화학종으로는 ARO1과 ARO2로 ZOC 분석을 통해 제시되었으며, 이로 미뤄볼 때 주요 구성물질인 톨루엔 및 자일렌에 대한 배출량의 정확성이 제고되어야 할 것으로 판단된다. 모사기간 동안 SCC 매칭 방법을 이용할 경우 ARO1과 ARO2의 불확도는 수도권에서 10～20% 정도로 분석되었다. 하지만 이러한 오차는 모사농도에 대한 불확도로 각 오염원별 화학종 분류과정에 대한 불확도를 의미하지 않는다. 따라서 화학종 분류과정에 대한 불확도를 개선하기 위해서는 국내 주요 VOC 배출원에 대한 화학종 분류 프로파일 작성에 대한 별도의 연구가 필요할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 광화학 측정망에서 관측되지 않는 포름알데하이드의 배출량은 검토하지 못했으나, 오존생성에 있어 그 역할을 고려할 때 향후 포름알데하이드 배출량에 대하여 충분히 검토되어야 할 것으로 판단된다. 방향족 탄화수소와 아울러 오존 생성율이 높은 에틸렌의 경우 측정농도와 비교하여 그 불확도 정도는 모사기간 동안 30% 정도로 평가되었다.

VOC 화학종별로 대기 중에서 반응속도가 다르고, 모사 방법 및 입력자료에 있어 다른 불확도의 가능성을 고려할 때, 본 연구를 통해 정확한 화학종별 배출량을 산정하기는 어려우나, 수도권에서 배출되는 VOC의 평균적인 조성을 가늠해 볼 수 있었다. 다만 관측농도와 모사농도 비교 시 지역적인 편차를 보이는 점을 고려한다면, 지역별 배출원 특성을 반영할 수 있는 화학종 분류 프로파일 작성이 필요할 것으로 판단되며, 광주 등 과소평가가 두드러지는 지역에 대한 추가적인 배출원 검토 또한 필요할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 측정자료를 바탕으로 수정된 VOC 배출량을 이용한 오존모사를 수행하였으며, 대체로 모사된 오존농도는 기본 배출량에 비해 크게 달라지지는 않았으나, 오존경보가 발령되었던 6월 18일과 19일의 경우 서울 및 인천 부근에서 5～10 ppb 정도의 차이를 보이는 점을 고려할 때, 화학종별 VOC 배출량의 검토는 효율적인 고농도 오존 저감대책을 마련하기 위해 반드시 검토되어야 할 것으로 판단된다. 끝으로 수정된 VOC 배출량을 이용하더라도 수도권 지역에 대한 VOC/NO_x비는 모사치가 관측치에 비해 크게 낮은 점을 고려할 때, 실제와 유사한 VOC/NO_x 조건에서 오존농도를 모사하기 위해서는 VOC 배출량의 증가, 또는 NO_x 배출량의 감소가 있어야 할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

국립환경과학원(2010) 대기질 모델링 가이드 라인(안) 마련 연구, 최종보고서.

환경부(2010) 대기환경규제지역 지정기준 개선 및 관리 방안, 최종보고서.

Byun, D.W. and J.K.S. Ching (1999) Science Algorithms of the EPA Models-3 Community Multi-scale Air Quality (CMAQ) Modeling System, EPA Report, EPA/600/R-99/030, NERL, Research Triangle Park, NC.

Byun, D.W., S. Kim, B. Carder, I.B. OH, F.Y. Cheng, M. Jang, C.K. Song, and F. Ngan (2006) Modeling Strategy in Support of TexAQS-II and 8-Hour Ozone Assessment: Task D, Evaluation of Baseline CAMx and CMAQ Simulations for the East Texas Source Apportionment Study, Institute for Multi-dimensional

Air Quality Studies, University of Houston.

Byun, D.W., S. Kim, and S.B. Kim (2007) Evaluation of air quality models for the simulation of a high ozone episode in the Houston metropolitan area, Atmospheric Environment, 41, 837-853.

Carter, W.P.L. (1990) A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds, Atmospheric Environment, 24A, 481-515.

Carter, W.P.L. (1999) Documentation of the SAPRC-99 Chemical Mechanism for VOC Reactivity Assessment, Report to California Air Resources Board, Contracts 92-329 and 95-308.

Carter, W.P.L., L. Wang, and J.B. Milford (2000) Reactivity estimates for aromatic compounds, Part 2: Uncertainty in incremental reactivities, Atmospheric Environment, 34(25), 4349-4360.

Cohan, D.S., A. Hakami, Y. Hu, and A.G. Russell (2005) Nonlinear response of ozone to emissions: Source apportionment and sensitivity analysis, Environ. Sci. Technol., 39, 6739-6748.

Czader, B., D.W. Byun, S. Kim, and W.P.L. Carter (2008) A study of VOC reactivity in the Houston-Galveston air mixture utilizing an extended version of SAPRC-99 chemical mechanism, Atmospheric Environment, 42, 5733-5742.

Derwent, R.G., M.E. Jenkin, and S.M. Saunders (1996) Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions, Atmospheric Environment, 30, 181-199.

Duncan, B.N., Y. Yoshida, J.R. Olson, S. Sillman, R.V. Martin, L. Lamsal, Y. Hu, K.E. Pickering, C. Retscher, D.J. Allen, and J.H. Crawford (2010) Application of OMI observations to a space-based indicator of NO_x and VOC controls on surface ozone formation, Atmospheric Environment, 44, 2213-2223.

ENVIRON (2008) Higher-Order Decoupled Direct Method (HDDM) for Ozone Modeling Sensitivity Analyses and Code Refinements, Final report to Texas Commission on Environmental Quality.

ENVIRON (2010) User's guide to the Comprehensive Air Quality Model with Extension (CAMx) version 5.30. http://www.camx.com.

Guenther, A., T. Karl, P. Harley, C. Wiedinmyer, P.I. Palmer, and C. Geron (2006) Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 3181-3210.

Han, J.S., K.J. Moon, R.H. Kim, S.A. Sin, Y.D. Hong, and I.R. Jong (2006) Preliminary source apportionment of ambient VOCs measured in Seoul metropolitan area by positive matrix factorization, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 22(1), 85-97. (in Korean with English abstract)

Hogrefe, C., G. Sistla, E. Zalewsky, W. Hao, and J.Y. Ku (2003) An assessment of the emissions inventory processing systems EMS-2001 and SMOKE in grid-based air quality models, J. Air Waste Manage. Assoc., 53(9), 1121-1129.

Hwang, J.H., H.M. Lee, and G.W. Lee (2005) Study on the Photochemical Ozone in the Atmosphere of Seoul by Measuring the Ambient Formaldehyde, Proceeding of the 49th Meeting of KOSAE, 280-282.

Hwang, J.H., H.M. Lee, G.W. Lee, and J.S. Han (2006) Distributions of formaldehyde in Seoul in June, 2005, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 22(1), 63-71. (in Korean with English abstract)

KEI (2006) Air Quality Modeling System-Development of Emissions Preparation System with the CAPSS, Final report, Seoul, Korea.

Kim, J.Y., J.S. Kim, J.Y. Hong, D.I. Jung, S.J. Ban, and Y.M. Lee (2008a) Assessment of changed input modules with SMOKE model, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 24(3), 284-299. (in Korean with English abstract)

Kim, S. (2011) Estimating influence of biogenic volatile organic compounds on high ozone concentrations over the Seoul metropolitan area during two episodes in 2004 and 2007 June, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, submitted for publication. (in Korean with English abstract)

Kim, S., N.K. Moon, and D.W. Byun (2008b) Korean emissions inventory processing using the US EPA's SMOKE system, Asian Journal of Atmospheric Environment, 2(1), 34-46.

Kim, S., N.K. Moon, J.Y. Hong, and J.Y. Kim (2009) Source Apportionment Simulations of NO_2 and Ozone Concentrations over Seoul Metropolitan Area based on the CAPSS emissions inventory, Proceeding of the 49th Meeting of KOSAE, 280-282.

Kleinman, L.I. (2005) The dependence of tropospheric ozone production rate on ozone precursors, Atmospheric Environment, 39, 575-586.

Lee, J.B. and K.J. Hwang (2005) Evaluation of VOCs Emissions Using PAMS Data and MODEL-3/CMAQ, Proceeding of the 39th Meeting of KOSAE, 194-195.

Lee, J.B. and S.G. Park (2006) Evaluation of VOC Concentration Simulated by Photochemical Model Using PAMS Data, Proceeding of the 43rd Meeting of KOSAE, 448-449.

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, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 23(3), 286-296. (in Korean with English abstract)

Lee, Y.M., H.J. Lee, C. Yu, J.H. Song, J.Y. Kim, and J.H. Hong (2009) Verification of mobile emission for CMAQ using an observation-based approach in Seoul metropolitan area, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 25(5), 369-381.

NIER (2008) Air Quality Modeling System (II), Final report.

Ryerson, T.B., M. Trainer, W.M. Angevine, C.A. Brock, R.W. Dissly, F.C. Fe hsenfeld, G.J. Frost, P.D. Goldan, J.S. Holloway, G. Hubler, R.O. Jakoubek, W.C. Kuster, J.A. Neuman, D.K. Jr Nicks, D.D. Parrish, J.M. Roberts, and D.T. Sueper (2003) Effect of petrochemical industrial emissions of reactive alkenes and NO_x on Tropospheric ozone formation in Houston, Texas, Journal of Geophysical Research, 108, (D8), 4249.

U.S. Environmental Protection Agency (2007) Guidance for Setting Reasonable Progress Goals under the Regional Haze Program, Research Triangle Park, NC.

Wert, B.P., M. Trainer, A. Fried, T.B. Ryerson, B. Henry, W. Potter, W.M. Angevine, E. Atlas, S.G. Donnelly, F.C. Fehsenfeld, G.J. Frost, P.D. Goldan, A. Hansel, J.S. Holloway, G. Hubler, W.C. Kuster, D.K. Nicks Jr., J.A. Neuman, D.D. Parrish, S. Schauffle, J. Stutz, D.T. Sueper, C. Wiedinmyer, and A. Wisthaler (2003) Signatures of terminal alkene oxidation in airborne formaldehyde measurements during TexAQS 2000, Journal of Geophysical Research, 108, (D3), 4104.

Whitten, G.Z., H. Hogo, and J.P. Killus (1980) The carbon bond mechanism: a condensed kinetic mechanism for photochemical smog, Envir. Sci. Technol., 14, 690-701.