

ORIGINAL ARTICLE

국내 오존 모의 농도에 대한 해양 배출량의 영향 정량 분석

박재형 · 전원배^{1)*} · 문정혁 · 김동진

부산대학교 지구환경시스템학부, ¹⁾부산대학교 대기환경과학과

A Quantitative Analysis of the Effect of Ocean Emissions on the Simulated Ozone Concentration in South Korea

Jaehyeong Park, Wonbae Jeon^{1)*}, Jeonghyeok Mun, Dongjin Kim

Division of Earth Environmental System, Pusan National University, Busan 46241, Korea

¹⁾*Department of Atmospheric Sciences, Pusan National University, Busan 46241, Korea*

Abstract

In this study, we quantitatively analyze the effect of ocean emission sources on the simulated O₃ concentrations in South Korea using the community multi-scale air quality (CMAQ) model. To analyze changes in O₃ concentrations by ocean emissions, two different CMAQ simulations considering ocean emissions (OE case) and without considering ocean emissions (NE case) were conducted during the Korea-United States air quality (KORUS-AQ) campaign period (May-June 2016). The changes in the simulated O₃ concentrations due to the effect of ocean emissions (OE case-NE case) appeared mostly in the ocean areas (+1.201 ppbv). The effect of ocean emissions was positive during the daytime (+1.813 ppbv), but negative during the nighttime (-0.612 ppbv). Analysis using the integrated process rate (IPR) confirmed that the increase or decrease in O₃ concentration by ocean emissions was mainly due to chemical processes. Further analysis using the integrated reaction rate (IRR) showed that the daytime increase in O₃ concentration was mainly attributable to the increased O₃ production via O + O₂ + M → O₃ + M reaction as photolysis of NO₂ increased due to the added ocean emissions. The nighttime decrease in O₃ concentration was mainly due to the increased O₃ titration by NO (NO + O₃ → O₂ + NO₂) due to the increased NO emission. These results indicate that the changes in the concentration O₃ in the sea area by the effect of ocean emissions are mainly due to increased NO_x emissions. However, there could be a number of uncertainties in ocean emissions data used in this study, thus continuous comparative research using the most updated data will need to be carried out in the future.

Key words : CMAQ, O₃ sensitivity, Ocean emission, KORUS-AQ, Process analysis

1. 서론

오존(O₃)은 3개의 산소원자로 구성된 활성이 매우 강한 분자로 지표면 부근의 고농도 O₃은 천식, 폐렴과 같은 호흡기질환과 피부질환, 생체 면역능력 감소 등을 유발

하는 것으로 알려져 있다(Kang et al., 2014; Lee et al., 2016). 지표 O₃은 질소산화물(NO_x), 휘발성유기화합물(VOCs) 등의 광화학 반응을 통해 생성되며, 이러한 O₃의 전구물질은 자동차와 화학공장, 정유공장과 같은 산업시설과 자연적 생성 등 다양한 배출원에서 배출된다

Received 11 May, 2021; Revised 17 May, 2021;

Accepted 20 May, 2021

*Corresponding author: Wonbae Jeon, Department of Atmospheric Sciences, Pusan National University, Busan 46241, Korea
Phone : +82-51-510-2174
E-mail : wbjjeon@pusan.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

(WHO, 2003).

O₃의 생성에 영향을 미치는 오염물질들은 일반적으로 배출원이 밀집된 내륙지역에서 주로 배출되지만 남한의 경우 삼면이 바다로 둘러싸인 지리적 특성으로 인해 항만, 선박 등의 해양 배출원의 영향도 적지 않게 받게 된다. 국립환경과학원 보고서(NIER, 2020)에 따르면 자동차 배기가스와 산업시설의 규제를 통해 NO_x와 VOCs의 배출량은 꾸준히 감소하고 있으나 해상선박의 화물선 활동도 증가, 레저용 해상선박의 척수 증가 등에 의해 해상 이동오염원에 의한 NO_x와 VOCs 배출량은 매년 증가하고 있다. 정부에서는 O₃ 전구물질 농도를 감소시키기 위해 지속적인 배출량 규제 정책을 시행해 왔으나 O₃ 농도는 매년 증가하고 있는 추세이며(Kim and Yeo, 2013; An et al., 2015; Kim et al., 2018), 학계에서는 이에 대한 원인 규명을 위해 다양한 연구가 수행되어 왔다.

Kim et al.(2017a)의 연구에서는 동북아시아 배출량 자료인 INTEX-B 2006과 MICS-ASIA 2010 배출량 자료를 활용해 장거리 수송에 의한 국내 O₃의 민감도를 분석하였고, Bae et al.(2018)의 연구에서는 INTEX-B 2006 자료를 활용해 광양만 지역에 대해 국외 배출량의 영향을 정량적으로 검토하였다. 2016년에는 한미 합동 대기질 연구(Korea-United States Air Quality, KORUS-AQ)가 수행되었고, 이후 남한과 황해 일대의 O₃, 미세먼지와 같은 오염물질의 생성 및 거동 특성 해석을 위한 다양한 연구가 수행 및 보고되었다. Schroeder et al.(2020)은 KORUS-AQ 기간에 관측한 O₃ 전구물질 자료를 활용해 수도권 O₃ 생성 기여도를 확인하였으며, Oak et al.(2019)는 국내 O₃ 전구물질의 경계층 혼합에 대한 민감도를 분석하였다. 또한 Souri et al.(2020)는 geostationary trace gas and aerosol sensor optimization (GeoTASO)와 DC-8 항공 관측 자료를 활용해 서울지역의 고농도 O₃을 추정하기 위한 HCHO/NO₂ 비율의 효과를 재평가하는 등 국내 O₃의 물리, 화학적 거동 특성 분석을 위한 다양한 연구들이 수행되어 왔으나 해양 배출원이 O₃ 농도의 생성 및 소멸에 미치는 영향을 분석한 연구는 많지 않다. 우리나라의 경우 황해, 남해, 동해로 둘러싸인 지리적 특성으로 인해 O₃ 농도에 대한 해양 배출원의 영향을 무시할 수 없으므로 국내를 대상으로 한 O₃ 분석 연구 수행 시 이에 대한 고려가 필요하다. 특히 수치 모의 기반의 O₃ 분석 연구 수행을 위해서는 정확도 높은 모의 결과 산

정을 위해 해양 배출량에 대한 고려가 반드시 필요하다고 할 수 있다.

이에 본 연구에서는 해양 배출원이 국내의 O₃ 농도 수치 모의 결과에 미치는 영향을 분석하고자 한다. 이를 위해 KORUS-AQ 기간 동안의 O₃ 농도를 수치 모의 하고, 국가배출량 자료 중 해양배출량의 고려 유무에 따른 결과 차이를 집중적으로 분석한다. 또한 process analysis (PA) (Gipson, 1999) 모듈을 활용해 해양 배출량 고려에 따른 O₃의 생성 및 소멸 메커니즘을 분석하고 최종적으로는 국내의 O₃ 농도에 대한 해양 배출량의 영향을 정량적으로 제시하고자 한다.

2. 연구 방법

2.1. 기상 및 대기질 모델링

해양 배출량 고려에 따른 O₃ 농도 변화를 분석하기 위해 대기질 수치모델인 community multi-scale air quality model (CMAQ) v5.0.2을 활용하였다. CMAQ은 미국 Environmental Protection Agency (EPA)에서 개발한 3차원 광화학 수송모델로 수치모의 시 대기 중의 여러 오염물질을 동시에 고려할 수 있으며, 중규모부터 도시규모까지 다양한 규모에 대한 모의가 가능하다 (Ching and Byun, 1999). 수치모의기간은 KORUS-AQ 기간인 2016년 4월 30일부터 6월 14일까지이며, 모의 영역은 Fig. 1과 같이 동아시아를 포함하는 Domain 1 영역(27 km, 175×139)과 Domain 1의 결과를 초기 및 경계장으로 활용해 동중국, 황해, 남한을 포함하는 Domain 2 영역(9 km, 163×196)에 대해 모의하였다. 연직 격자는 35개 층으로 최상층은 100 hPa로 설정하였으며, 배출량은 아시아 지역 배출량 자료인 a mosaic Asian anthropogenic emission inventory (MIX) 2010 (Kim et al., 2017b; Li et al., 2017; Souri et al., 2017)과 남한의 국가 배출량 자료인 clean air policy support system (CAPSS) 2016 자료를 활용하였다.

CMAQ 모의에 활용되는 기상장은 기상모델인 weather research and forecasting (WRF) v3.8.1 (Skamarock et al., 2008)을 활용해 모의하였다. WRF 모델의 입력 자료는 national centers for environmental prediction (NCEP)의 final operation global analysis (FNL) 0.25°×0.25° 자료를 활용하였으며, CMAQ 모의와 같이

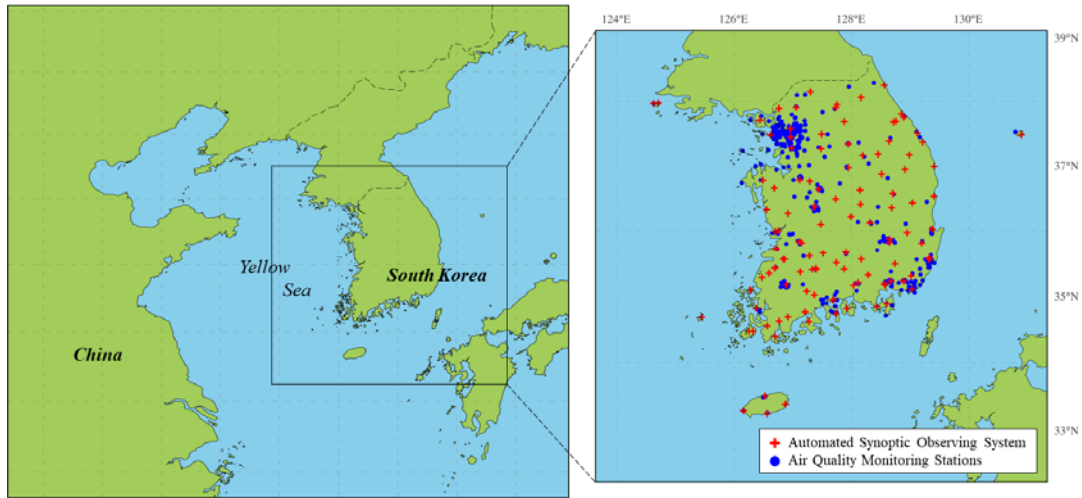


Fig. 1. The domain of WRF and CMAQ simulations, and spatial distribution of weather (red cross) and air quality (blue dots) observation sites in South Korea.

Table 1. Model configurations for the WRF simulation

WRF	Domain 01	Domain 02
Version	3.8.1	
Horizontal grids	27 km	9 km
Horizontal resolution	178 × 142	166 × 199
Vertical grid	35 layers	
Input data	NCEP FNL(Final) Operational Global Analysis data	
mp_physics	WSM 3-class scheme	
bl_pbl_physics	YSU scheme	
cu_physics	Kain-Fritsch Scheme	
Simulation period	2016. 04. 30. 09LST ~ 2016. 06. 14. 09LST	

Table 2. Model configurations for the CMAQ simulation

CMAQ	Domain 01	Domain 02
Version	5.0.2	
Horizontal grids	27 km	9 km
Horizontal resolution	175 × 139	163 × 196
Vertical grid	35 layers	
Emission	MIX emission inventory 2010 + CAPSS 2016	
Chemical Mech.	cb05tucl_ae6_aq	
Simulation period	2016. 04. 30. 09LST ~ 2016. 06. 14. 09LST	

35개의 연직 층으로 구성하고 최상층은 100 hPa로 설정하였다. 모의된 기상장은 대기질 모의 전처리 프로그램

인 meteorology-chemistry interface processor (MCIP) v4.2를 활용해 CMAQ 모의를 위한 기상장으로 변환해

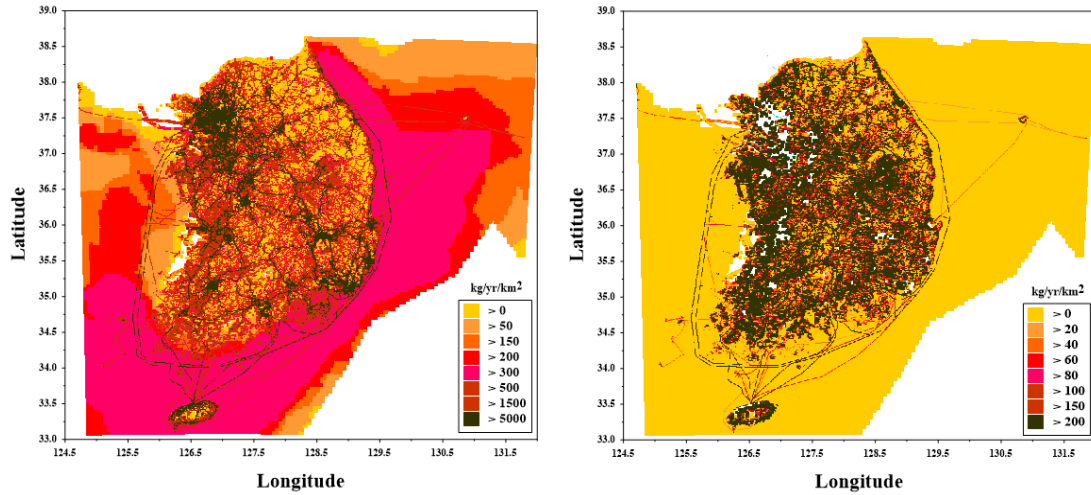


Fig. 2. Spatial distribution of annual NO_x (left) and VOCs (right) emissions over South Korea based on the CAPSS 2016 emissions inventory.

Table 3. Amount of emissions by substance on the inland and ocean areas in CAPSS 2016 emissions inventory. TOTAL is the sum of inland and ocean emissions, and OCEAN/TOTAL denotes the percentage of the ocean emissions in the total emission

	CO	NO _x	SO _x	TSP	PM ₁₀	PM _{2.5}	VOCs	NH ₃
TOTAL (ton/yr)	795,044	1,248,309	358,951	611,539	233,085	100,247	1,024,029	301,301
INLAND (ton/yr)	750,257	1,160,343	347,247	608,260	229,806	85,594	1,009,375	301,293
OCEAN (ton/yr)	44,787	87,966	11,704	3,279	3,279	3,061	14,654	8
OCEAN/TOTAL (%)	5.6	7.0	3.3	0.5	1.4	3.1	1.4	0.0

사용하였으며, WRF 및 CMAQ 수치 모의에 활용된 상세 설정과 물리 옵션은 Table 1과 2에 각각 정리하였다.

2.2. 실험 설계

대기질 수치모의를 위해 사용된 CAPSS 배출량은 유럽 CORINAIR 배출원 분류체계(SNAP 97)를 기반으로 2007년부터 국내에 맞춘 배출량이다. 2011년부터 생물성 연소가 추가됨에 따라 13개 대분류로 나누었으며 2014년부터 내륙 배출량인 점(PNT), 면(AREA), 이동 오염원(MOBILE)과 해양 배출량인 바다(OCEAN) 오염원으로 분리해 제공한다. O₃ 생성에 영향을 미치는 전구 물질인 NO_x와 VOCs 배출량은 2014년 이후 꾸준히 증가하였으며, 2016년의 총 NO_x 배출량은 1,248,309 ton/yr, VOCs 배출량은 1,024,029 ton/yr이다.

특히 해양 배출량의 경우 중분류의 해상선박, 소분류의 여객, 화물, 어선, 레저, 세분류의 연안선, 외항선, 모터보트, 고무보트, 동력요트, 수상오토바이로 분류한 후 해상선박의 배출량 중 일부를 해양 배출량으로 구분한다. 이후 유럽환경청 보고서 (European Environment Agency (EEA), 2013)에서 제시한 Tier1과 Tier2 수준의 산정체계를 적용해 배출량을 산출하고 있으며 여객선, 화물선에는 EEA Tier1, 레저용 선박은 EEA Tier2 산정방법의 배출계수를 적용하고 있다. 이렇게 산출된 CAPSS 2016의 해양 배출량은 Fig. 2와 같이 주로 선박 경로에 따라 높게 분포하고 있으며, NO_x 해양 배출량은 87,966 ton/yr, VOCs 해양 배출량은 14,654 ton/yr로, NO_x는 전체 배출량의 7.0%, VOC는 1.4% 수준이다

Table 4. A list of emissions from the two cases used in this study for CMAQ simulation

Case	Emission
NE case	MIX 2010 + CAPSS 2016 (INLAND)
OE case	MIX 2010 + CAPSS 2016 (INLAND+OCEAN)

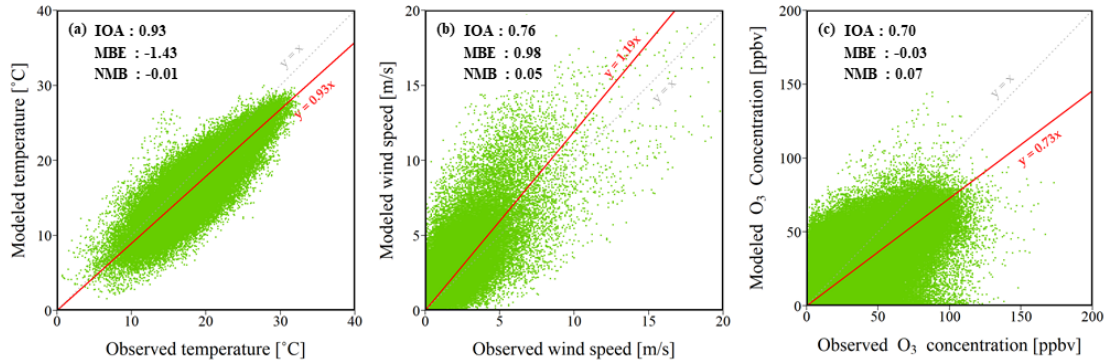


Fig. 3. Comparison of modeled values with observed (a) temperature, (b) wind speed, and (c) O₃ concentration during the entire simulation period.

(Table 3). 본 연구에서는 Table 4와 같이 CAPSS 2016 배출량 중 해양배출량을 포함한 수치모의 실험인 OE 실험과 해양배출량을 제외한 NE 실험을 수행하였으며, 두 모의 결과의 차이를 통해 해양 배출량으로 인한 O₃ 생성 및 소멸 농도 변화를 정량적으로 분석하였다.

2.3 과정 분석 모듈 (PA)

Kim et al.(2017a)과 Bae et al.(2018) 연구에서는 배출량에 의한 O₃ 기여도 분석 시 총량만 분석해 O₃ 생성 과정별 기여도 분석에 한계가 있었다. 본 연구에서는 해양배출량에 의한 O₃ 생성 및 소멸 과정 분석을 위해 CMAQ 모델에서 제공하는 진단 모듈인 PA를 활용하였다. PA는 오염물질의 농도 변화에 관여하는 모든 물리 및 화학과정(수평/연직이류, 화학반응, 침적 과정 등)의 상대적 기여도를 산정하여 제공하는 Integrated Process Rate (IPR) (Kim et al., 2010; Jung et al., 2012; Bae et al., 2017)과 전체 화학과정에 기여한 각 화학 반응의 기여도를 산정하여 제공하는 Integrated Reaction Rate (IRR) (Kitayama et al., 2019; Wang et al., 2019)을 포함한다.

3. 결과

3.1. 수치 모의 결과 검증

수치 모의 결과의 신뢰성 확보를 위해 Fig. 1에 나타난 중관기상관측소(Automated Synoptic Observing System, ASOS) 90 개소와 대기오염측정망(Air Quality Monitoring Station, AQMS) 314 개소에서 측정된 자료를 확보하였으며, 이 중 O₃ 광화학 반응 및 수송에 영향을 미치는 주요 기상인자인 기온과 풍속 그리고 O₃ 농도에 대해 통계 검증을 수행하였다. 검증에는 선행연구 (Willmott, 1985; Hurley, 2001; Emery et al., 2017; Kim et al., 2020)에서 제시된 통계지수인 NMB (Normalized Mean Bias), MBE (Mean Bias Error), IOA (Index Of Agreement)를 활용하였으며, 각 통계지수의 정의는 Table 5에 정리하였다.

Fig. 3은 분석기간인 2016년 5월 1일부터 6월 10일까지 기온과 풍속 그리고 O₃ 농도 검증 결과로, 각각의 MBE 값은 -1.43°C, 0.98 m/s, -0.03 ppbv로 기온과 O₃은 과소모의, 풍속은 과대모의 하고 있으나 IOA가 0.7 이상 (IOA: 0.93, 0.76, 0.70), NMB가 ±10% 이내로 (NMB: -0.01%, 0.05%, 0.07%) 각 통계 지수가 선행연

Table 5. Statistical parameters used for the validation of the WRF and CMAQ simulations. N is the number of points used for the validation, P is the simulated value, \bar{P} is the simulation mean, O is the observed value, and \bar{O} is the observation mean

Statistical parameters	Formula
Index of Agreement (IOA)	$IOA = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2}{\sum_{i=1}^N (P_i - \bar{P} + O_i - \bar{O})^2}$
Mean Bias Error (MBE)	$MBE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - O_i)$
Normalized Mean Bias (NMB)	$NMB = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{P_i - O_i}{O_i} \times 100(\%)$

Table 6. Difference of the simulated O_3 concentrations between the OE and NE cases at each height

Height	O_3 concentration (ppbv)		
	All day	Daytime	Nighttime
Surface	1.201	1.813	-0.612
100 m	0.800	1.190	-0.390
200 m	0.494	0.723	-0.229
300 m	0.324	0.474	-0.150
500 m	0.259	0.375	-0.116

구에서 제시한 평가 기준치에 적합하며, 관측 자료에서 나타난 시간적 변화를 잘 모의하였다. 따라서 수치 모의 결과가 분석기간을 유사하게 재현하고 있어 현상을 분석하기 적합하다고 판단하였다.

3.2. 해양 배출량에 의한 O_3 농도 수평 분포 변화

검증된 수치모의 결과를 바탕으로 해양 배출량 고려에 의한 O_3 농도 변화를 확인하였다. Fig. 4-(a)는 전체 분석기간(All day)에 대한 OE와 NE 사례의 O_3 농도 차이 분포로 해양 배출량이 포함되면서 내륙에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 하지만 해상의 O_3 농도는 대부분 증가하였으며, 해상에서 수송된 O_3 으로 인해 연안에서도 다소 차이를 보였다. 특히 황해에서 최대 4.632 ppbv로 가장 큰 농도 차이를 보였으며, 다음으로 동해(최대 1.169 ppbv), 그리고 남해(최대 0.254 ppbv) 순으로 나타났다. 고도에 따른 O_3 농도 차이는 약 500 m 까지 분포하였으며, 평균적으로 최하층에서 1.201 ppbv, 500 m 고도에서 0.259 ppbv의 O_3 이 더 생성되어 고도가 높아질수록 농도 차이가 점점 줄어들어 지표에서 생성된 오

존이 연직 확산되거나, 전구물질이 상층에서 반응해 O_3 이 생성된 것으로 분석된다(Table 6).

광화학반응에 의존적인 O_3 의 생성 특성을 고려하여 주간(Daytime, 07LST~18LST)과 야간(Nighttime, 19LST~06LST)을 나누어 O_3 농도 차이를 확인하였다. Fig. 4-(b)는 주간의 농도 차이 분포를 나타낸 것으로 지표면에서 1.813 ppbv, 500 m 고도에서 0.375 ppbv의 농도 차이를 보였으며, 전체 분석 기간의 고도별 농도 차이보다 주간의 차이가 더 크게 나타났다. 이는 해양배출량에 의한 O_3 생성이 주로 주간에 집중되어 나타났음을 의미한다. 야간의 경우 배출량의 증가에도 불구하고 O_3 농도가 오히려 감소하는 특징을 보였으며(Fig. 4-(c)), 지표면에서 -0.612 ppbv, 500 m 고도에서 -0.116 ppbv의 농도 감소를 보였다. 주간과 야간의 O_3 농도 변화는 해양 배출량 추가에 따른 O_3 전구물질 농도의 변화에 따른 것으로 분석되며, 이러한 O_3 의 농도 변화가 어떠한 메커니즘에 의해 나타났는지는 다음 장에서 자세히 분석하였다.

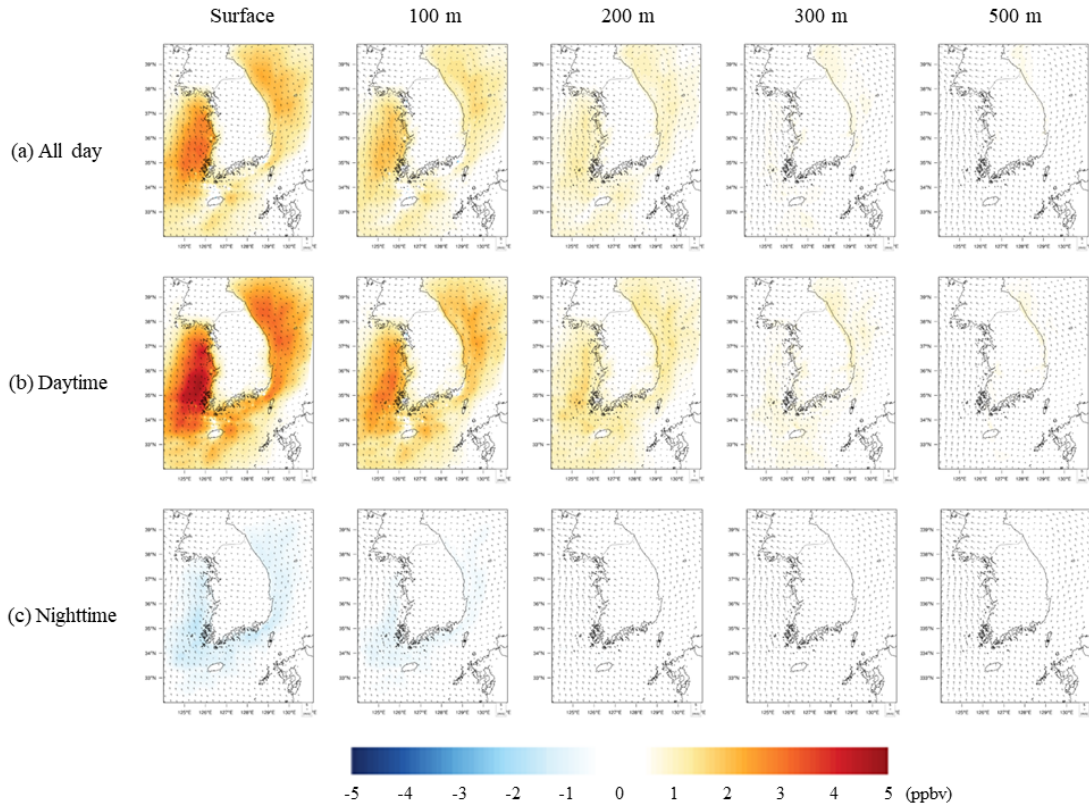


Fig. 4. Horizontal distributions of the average O_3 concentrations at each height during the entire simulation period ((a) All day, (b) Daytime, and (c) Nighttime). The O_3 concentrations are the difference between OE and NE cases.

3.3. O_3 농도 변화에 대한 각 과정별 기여도

해양 배출량으로 인해 나타난 지상 O_3 농도의 차이를 분석하기 위해 2.3장에서 소개한 IPR을 활용하였다. IPR 분석 영역은 OE와 NE 사례의 모의 결과를 비교해 O_3 농도가 변화한 모든 격자를 고려하였고, 모의 결과를 시간대별로 분석하여 O_3 농도의 일변화에 대한 각 과정별 기여도를 살펴보았다.

Fig. 5-(a)는 NE 사례의 O_3 농도에 대한 각 과정별 기여도와 및 O_3 농도를 나타낸 것으로, O_3 농도의 일변화에는 수평 및 연직수송 과정의 영향이 가장 큰 것으로 나타났다. 특히 주간에는 수평수송과 화학과정이 양의 기여도, 연직수송과 침적과정이 음의 기여도를 보였으며, 일출이후 수평수송과 화학과정에 의한 기여도가 점점 증가함에 따라 O_3 농도가 증가하였다. 하지만 야간에는 연직수송이 양의 기여도, 수평수송, 화학과정 그리고 침적

과정이 음의 기여도를 보이며 O_3 농도가 감소하였다. Fig. 5-(b)의 OE 사례 또한 NE 사례와 같이 수평과 연직수송이 O_3 농도에 영향을 미치는 주요 과정으로 나타났다. 하지만 NE 사례에 비해 화학과정에 의한 기여도가 증가하였고, 이로 인해 O_3 농도 또한 증가하였다.

이러한 O_3 농도 증가의 원인을 구체적으로 살펴보기 위해 OE와 NE 사례의 결과 차이 (OE-NE)를 추가적으로 계산하여 분석하였다. 분석 결과 두 사례의 결과 차이는 Fig. 5-(c)에 나타난 바와 같이 화학과정에서 가장 크게 나타났다. 이 결과는 해상에서의 O_3 농도 변화가 주로 해양 배출량에 포함된 NO_x , VOCs 등과 같은 O_3 전구물질 농도의 증가로 인해 O_3 의 화학적 생성량이 증가되었기 때문임을 의미한다. 앞서 살펴본 바에 따르면 해상에서의 O_3 농도에 가장 큰 영향을 미치는 과정은 수송과정(수평 및 연직수송)이었으나 해양 배출량 고려에 따른

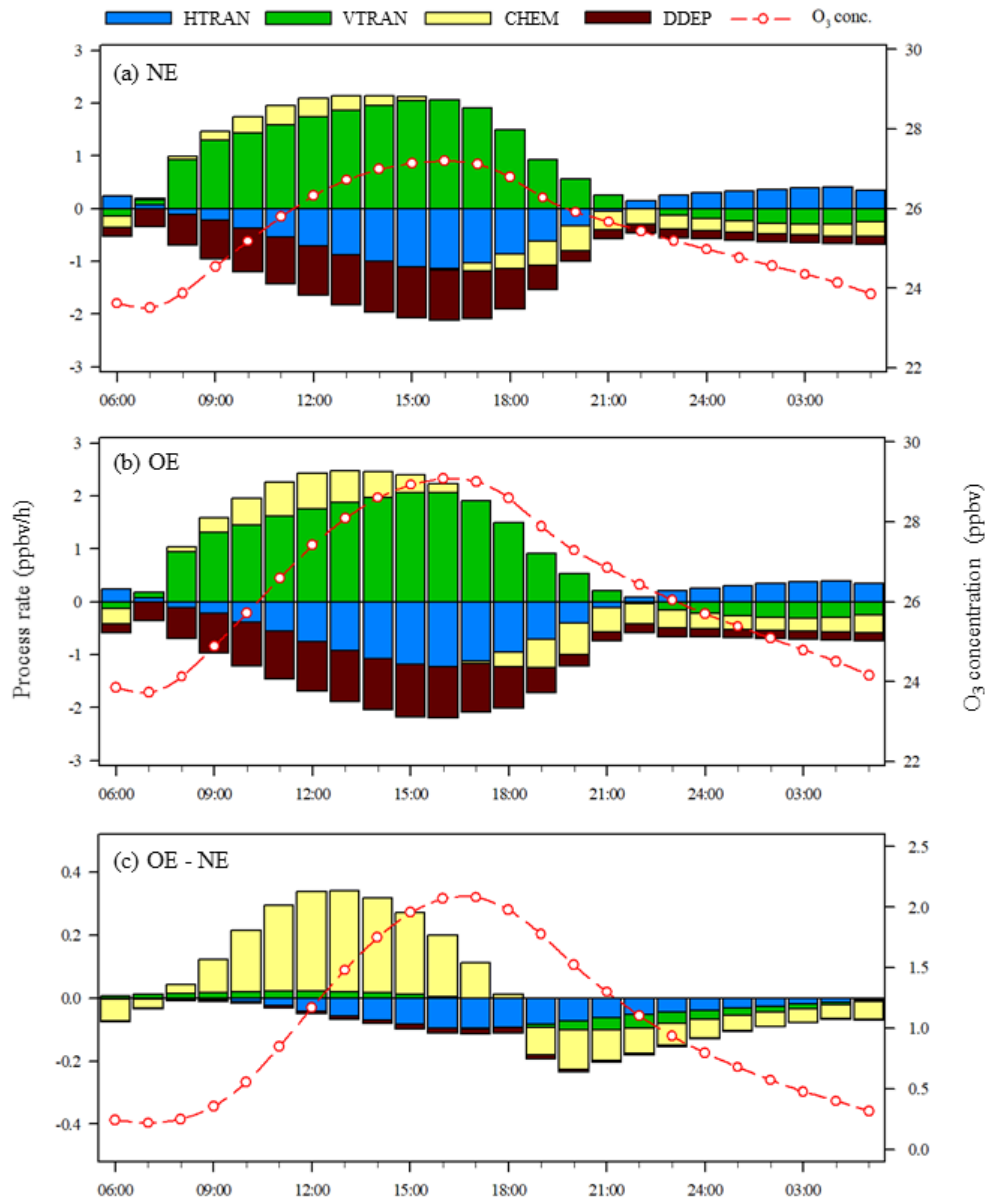


Fig. 5. Hourly mean contributions of individual processes (HTRAN:horizontal transport, VTRAN:vertical transport, CHEM:chemical process, DDEP:deposition) to O_3 concentration for (a) NE and (b) OE cases. The red dashed line denotes the simulated O_3 concentration.

결과 차이는 오히려 화학과정에서 가장 두드러지게 나타나는 특징을 보였다. 여기서 한 가지 흥미로운 점은 해양 배출량 고려에 따른 두 사례의 결과 차이가 화학과정뿐만 아니라 수송과정에서도 일부 확인 되었다는 것이다.

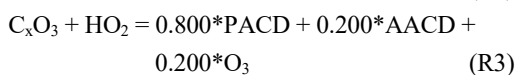
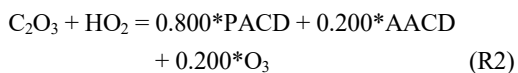
두 사례 모두 동일한 기상입력장이 사용되었음에도 불구하고 O_3 의 수송 농도에 차이가 나타난 이유는 해양 배출량이 반영되면서 해당 모델 격자들에서의 화학적 O_3 생성량 변화가 나타났고, 이러한 격자 별 O_3 농도 변화에

의해 O₃의 수송량 또한 달라졌기 때문인 것으로 분석된다.

화학과정에 의한 O₃ 농도 차이(OE-NE)의 일변화(Fig. 5-(c))를 살펴본 결과 일출 이후 양의 값을 보이면서 점점 증가하였고 13LST에 최고값을 보인 뒤 점차 하락하여 일몰 이후에는 음의 값으로 전환되었다. 이러한 화학과정의 차이에 의해 전체 O₃ 농도 차이 또한 주간에는 양의 값을 보이다가 야간에는 음의 값을 보였다. 전체적으로 보았을 때 주간 시간에 화학과정 차이로 인해 생성된 O₃의 양은 야간 시간에 감소된 O₃의 양에 비해 상대적으로 많았고, 이로 인해 일평균 O₃ 농도는 증가하였다. 결과적으로 해양 배출량 고려는 O₃의 화학적 생성(주간)에만 영향을 미친 것이 아니라 소멸(야간)에도 영향을 미쳤으며, 생성에 대한 영향이 소멸에 대한 영향 보다 상대적으로 더 컸기 때문에 평균 O₃ 농도는 증가한 것으로 분석된다.

3.4 O₃ 농도 변화에 대한 상세 화학반응별 기여도

3.3장의 IPR 분석 결과에서는 해양배출량 고려에 의한 O₃ 농도 변화가 주로 화학과정의 차이에 의해 나타남을 확인하였다. 이러한 결과 차이가 주로 어떠한 화학반응의 차이에 의한 것인지를 구체적으로 살펴보기 위해 IRR 분석을 추가적으로 수행하였다. 분석영역은 IPR 분석과 같이 OE와 NE 사례를 비교해 O₃ 농도가 변화한 모든 격자를 고려하였으며, CMAQ 수치 모의 시 사용된 CB05 화학메커니즘 중 O₃ 생성 및 소멸과 관련된 화학반응(R1-R8)을 선정하여 해양 배출량 고려 시 각 화학반응에 의한 O₃ 생성 및 소멸 농도 차이를 확인하였다. 식 R1-R3은 O₃ 생성에, 그리고 R4-R8은 O₃ 소멸에 영향을 미치는 반응으로, 분석기간을 평균 해 각 반응으로 인해 생성 및 소멸되는 O₃의 농도를 정량적으로 분석하였다. 분석에 사용된 각 화학반응식에 대한 구체적인 내용은 다음과 같다.



(여기서 PACD는 Higher peroxyacetic acid, AACD는 Higher carboxylic acid, C₂O₃는 Acetylperoxy radical, C_xO₃는 Higher acylperoxy radical, HO₂는 Hydroperoxyl radical을 의미함.)

Table 7은 IRR을 통해 산출된 각 반응별 O₃ 농도 차이(OE-NE)로, R1 반응에 의한 O₃ 생성 농도는 해양 배출량의 고려로 인해 약 79.018 ppbv 증가한 것으로 나타났다. 반면 R2, R3 반응에 의한 O₃ 생성은 해양 배출량의 증가에도 불구하고 각각 -0.023 ppbv, -0.012 ppbv 감소하였다. 해양 배출량의 변화로 인해 C₂O₃와 C_xO₃가 HO₂와 반응해 생성되는 O₃의 양은 오히려 줄어들었지만 R1 반응의 증가에 의한 O₃ 농도 증가가 상대적으로 더 크게 나타나 결과적으로는 약 78.983 ppbv의 O₃이 더 생성된 것으로 분석된다. 해양 배출량에 의해 R1 반응의 증가가 두드러지게 나타난 이유는 해양배출량에 포함된 NO₂가 일사에 의해 광해리 되어 산소 원자를 생성했고, 이것이 대기 중의 산소 분자와 결합하여 O₃ 농도를 증가시킨 것으로 분석된다. O₃ 소멸에 기여하는 반응인 R4-R8의 경우 해양 배출량의 영향에 의해 각각 -58.985 ppbv, -0.827 ppbv, -17.043 ppbv, -0.125 ppbv, 0.005 ppbv의 농도 변화를 보여 대체적으로 농도가 감소함이 확인되었다. 이러한 감소는 해양 배출량의 고려에 의해 직접적, 간접적으로 증가된 NO, NO₂, OH, HO₂가 O₃과 반응하여 나타난 결과로 분석 된다.

IRR 분석 결과를 종합해 보면 해양 배출량의 고려는 O₃의 생성 및 소멸과 관련된 각 화학반응 모두에 영향을 미치지만 O₃ 생성에 미치는 영향이 상대적으로 더 커서 사례 기간 동안 1.201 ppbv의 O₃ 농도 증가를 야기한 것으로 해석된다. 이러한 결과는 해양 배출량 변화에 따른 해상에서의 O₃ 농도 변화가 주로 NO_x 배출량의 변화에 의해 나타난 것임을 보여준다. 이는 CAPSS 2016 전체 배출량 중 해양 배출량이 차지하는 비율이 NO_x는 7.0%, VOCs는 1.4% 수준으로, 해양 배출량 고려 시 상대적으로 NO_x 배출량의 변화가 VOCs 배출량 변화에 비해 컸기 때문인 것으로 분석된다. 하지만 CAPSS 2016 자료에

Table 7. Differences (OE-NE) in the simulated concentrations of O₃ production and loss by chemical reactions. O₃ net is the sum of all the production and loss reactions

Chemical reactions	O ₃ concentration (ppbv)
O ₃ net	+1.201
(R1) O + O ₂ + M = O ₃ + M	+79.018
(R2) C ₂ O ₃ + HO ₂ = 0.800*PACD + 0.200*AACD + 0.200*O ₃	-0.023
(R3) C _x O ₃ + HO ₂ = 0.800*PACD + 0.200*AACD + 0.200*O ₃	-0.012
(R4) O ₃ + NO = NO ₂	-58.985
(R5) O ₃ + NO ₂ = NO ₃	-0.827
(R6) O ₃ = O	-17.043
(R7) O ₃ + OH = HO ₂	-0.125
(R8) O ₃ + HO ₂ = OH	+0.005
Others	-0.807

포함된 해양 배출량의 불확실성이 존재할 수 있으므로 분석 결과의 객관성 확보를 위해서는 향후 개선된 자료를 활용한 비교 연구가 지속적으로 수행될 필요가 있을 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 대기질 모델인 CMAQ을 활용하여 해양 배출량이 국내의 O₃ 농도 수치 모의 결과에 미치는 영향을 분석하였다. KORUS-AQ 기간(2016년 4월 30일-6월 14일)을 대상으로 해양 배출량을 포함한 사례(OE)와 제외한 사례(NE)를 설정하여 각 사례에 대한 수치 모의를 수행하였으며, 두 사례의 모의 결과 차이를 분석하였다.

전체 모의기간에 대해 두 사례의 수평 농도 차이를 분석한 결과 내륙에서는 큰 차이를 보이지 않았지만, 연안과 해상에서 O₃ 농도가 증가해 평균적으로 1.201 ppbv 수준의 차이를 보였다. 특히 황해에서 최대 4.632 ppbv로 가장 큰 농도 차이를 보였으며 고도가 높아질수록 O₃ 농도 차이는 점점 줄어들었다. 이는 지표에서 생성된 O₃이 연직 확산되거나 해상에서 배출된 전구물질이 상층으로 수송된 후 반응해 O₃을 생성시키면서 O₃ 농도가 증가한 것으로 분석된다. 주간과 야간을 나누어 수평 농도 차이를 분석한 결과, 전체 모의기간과 마찬가지로 고도가 높아질수록 농도 차이가 감소하였지만, 주간에 평균보다 더 많은 양의 O₃이 생성되었고(1.813 ppbv), 야간에는

O₃ 농도가 감소하는 결과를 보였다(-0.612 ppbv).

해양 배출원으로 인해 나타난 지상 O₃ 농도의 증감이 어떠한 메커니즘에 의한 것인지 분석하기 위해 CMAQ 내 진단 모듈인 PA를 활용해 자세히 분석하였다. OE와 NE 사례에 대해 각각 IPR 분석을 수행한 결과, O₃ 농도의 일변화에는 주로 수평과 연직수송이 기여함을 알 수 있었다. 하지만 두 사례의 차이를 비교하였을 때 사례별 분석과 다르게 화학과정에 의한 농도 변화가 두드러지게 나타났으며, 해양 배출량의 고려로 주간에 O₃이 더 생성되고 야간에 O₃이 더 소멸되는 효과를 보였다. 이러한 결과 차이가 어떤 화학반응에 의한 것인지 구체적으로 살펴보기 위해 IRR 분석을 추가적으로 수행한 결과, 사례 기간 동안 해양 배출량에 의해 78.983 ppbv O₃이 더 생성되었으며, -76.975 ppbv O₃이 더 소멸됨을 확인하였다. PA 분석을 통해 해양 배출량의 고려는 O₃ 생성과 소멸 반응에 모두 영향을 미치지만 O₃ 생성에 미치는 영향이 상대적으로 더 크게 나타났으며, 사례기간 동안 1.201 ppbv의 농도 증가를 야기하였다. 특히 NO₂의 광해리에 의한 O₃ 생성과 NO에 의한 O₃ 적정이 지배적으로 나타나 해양 배출량으로 인한 O₃ 농도 변화에는 NO_x 배출량이 주로 기여하였음을 확인하였다. 이는 CAPSS 2016 전체 배출량 중 해양 배출량이 차지하는 비율이 NO_x가 7.0%, VOCs가 1.4%로 해양 배출량 고려 시 상대적으로 NO_x 배출량의 변화가 더 컸기 때문에 NO_x의 영향을 더 크게 받은 것으로 분석되었다.

본 연구를 통해 해양 배출원이 추가됨에 따라 O₃ 농도가

평균적으로 증가하는 것을 확인하였다. 이는 NO에 의한 O₃ 적정보다 NO₂ 광해리에 의한 O₃ 농도 증가가 더 우세하게 나타났음을 의미하므로 해양 배출량이 지속적으로 증가한다면 해양 배출량에 의한 O₃ 생성 농도는 증가할 것으로 예상된다. 하지만 본 연구에서는 인위적 배출량만을 고려했기 때문에 향후 자연 배출량을 고려한 추가적인 연구 수행이 필요할 것으로 판단된다. 또한 해양 배출량 고려에 따른 O₃ 농도 변화가 해상에서만 나타난 것이 아니라 일부 사례에서는 내륙에서도 두드러지게 나타났으므로, 사례별 결과 차이에 대한 비교 분석이 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- An, H. J., Han, J. H., Lee, M. H., Kang, E. H., 2015, The long-term variations of ozone and nitrogen oxides in suwon city during 1991~2012, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 31(4), 378-384.
- Bae, C. H., Kim, B. U., Kim, H. C., Kim, S. T., 2018, Quantitative assessment on contributions of foreign NOx and VOC emission to ozone concentrations over Gwangyang bay with CMAQ-HDDM simulations, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 34(5), 708-726.
- Bae, M. A., Kim, H. C., Kim, B. Y., Kim, S. T., 2017, Development and application of the backward-tracking model analyzer to track physical and chemical processes of air parcels during the transport, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 33(3), 217-232.
- Ching, J., Byun, D. W., 1999, Introduction to the models-3 framework and the community multiscale air quality model (CMAQ).
- Emery, C., Liu, Z., Russell, A. G., Odman, M. T., Yarwood, G., Kumar, N., 2017, Recommendations on statistics and benchmarks to assess photochemical model performance, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 67, 582-598.
- European Environment Agency (EEA), 2013, EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook.
- Gipson, G. L., 1999. Process analysis. In: Byun, D. W., Ching, J. K.S. (Eds.), *Science algorithms of the EPA Models-3 community multiscale air quality (CMAQ) modeling system*, US EPA Report No. EPA/600/R-99/030, Office of Research and Development, Washington, DC.
- Hurley, P. J., Blockley, A., Rayner, K., 2001, Verification of a prognostic meteorological and air pollution model for year-long predictions in the Kwinana industrial region of Western Australia, *Atmos. Environ.*, 35, 1871-1880.
- Jung, Y. M., Lee, S. H., Lee, H. W., Jeon, W. B., 2012, Numerical study on the process analysis of ozone production due to emissions reduction over the Seoul metropolitan area, *J. Environ. Sci. Int.*, 21(3), 339-349.
- Kang, J. E., Bang, J. H., Oh, I. B., Kim, Y. K., 2014, Estimation and variation of an exposed population of a vulnerable group to high ozone episodes, *J. Environ. Sci. Int.*, 23(4), 697-705.
- Kim, C. H., Kim, E. H., Bae, C. H., Cho, J. H., Kim, B. U., Kim, S. T., 2017b, Regional contributions to particulate matter concentration in the Seoul metropolitan area, South Korea: Seasonal variation and sensitivity to meteorology and emissions inventory, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 10315-10332.
- Kim, C. H., Lee, S. H., Jang, M., Chun, S. N., Kang, S. J., Ko, K. K., Lee, J. J., Lee, H. J., 2020, A Study on statistical parameters for the evaluation of regional air quality modeling results -Focused on fine dust modeling-, *Journal of Environmental Impact Assessment*, 29(4), 272-285.
- Kim, J. H., Ghim, Y. S., Han, J. S., Park, S. M., Shin, H. J., Lee, S. B., Kim, J. S., Lee, G. W., 2018, Long-term trend analysis of Korean air quality and its implication to current air quality policy on ozone and PM10, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 34(1), 1-15.
- Kim, S. T., Bae, C. H., Kim, E. H., You, S. H., Bae, M. A., Lee, B. J., Seo, I. S., Lim, Y. J., Kim, B. U., Kim, H. C., Woo, J. H., 2017a, Domestic ozone sensitivity to chinese emissions inventories: A comparison between MICS-Asia 2010 and INTEX-B 2006, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 34(5), 480-496.
- Kim, Y. K., Park, S. H., Kang, J. E., Song, S. K., 2010, Numerical simulation and process analysis using the MM5-CMAQ in Yangsan on high ozone days during spring and summer, *J. Environ. Sci. Int.*, 19(3), 269-279.
- Kim, Y. P., Yeo, M. J., 2013, The trend of the concentrations

- of the criteria pollutants over Seoul, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 29(4), 369-377.
- Kitayama, K., Morino, Y., Yamaji, K., Chatani, S., 2019, Uncertainties in O₃ concentrations simulated by CMAQ over Japan using four chemical mechanisms, *Atmos. Environ.*, 198, 448-462.
- Lee, J. E., Jung, M. K., Choi, K. M., 2016, A Study of ozone variations in a semiconductor fabrication facility and office related to the ozone concentration in the outdoor air, *J. Korean Soc. Occup. Environ. Hyg.*, 26(2), 188-197.
- Li, M., Zhang, Q., Kurokawa, J. I., Woo, J. H., He, K., Lu, Z., Ohara, T., Song, Y., Streets, D. G., Carmichael, G. R., Cheng, Y., Hong, C., Huo, H., Jiang, X., Kang, S., Liu, F., Su, H., Zheng, B., 2017, MIX: A mosaic Asian anthropogenic emission inventory under the international collaboration framework of the MICS-Asia and HTAP. *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 935-963.
- National Institute of Environmental Research (NIER), 2020, National Air Pollutants Emission. NIER-GP2018-131, Incheon, Korea.
- Oak, Y. J., Park, R. J., Schroeder, J. R., Crawford, J. H., Blake, D. R., Weinheimer, A. J., Woo, J. H., Kim, S. W., Yeo, H., Fried, A., Wisthaler, A., Brune, H. W., 2019, Evaluation of simulated O₃ production efficiency during the KORUS-AQ campaign: Implications for anthropogenic NO_x emissions in Korea, *Elementa*, 7(56), 1-15.
- Schroeder, J. R., Crawford, J. H., Ahn, J. Y., Chang, L. S., Fried, A., Walega, J., Weinheimer, A., Montzka, D. D., Hall, S. R., Ullmann, K., Wisthaler, A., Mikoviny, T., Chen, G., Blake, D. R., Blake, N. J., Hughes, S. C., Meinardi, S., Diskin, G., Digangi, J. P., Choi, Y. H., Pusede, S. E., Huey, G. L., Tanner, D. J., Kim, M., Wennberg, P., 2020, Observation-based modeling of ozone chemistry in the Seoul metropolitan area during the Korea-United States Air Quality Study (KORUS-AQ), *Elementa*, 8(3), 1-21.
- Skamarock, W. C., Klemp, J. B., Dudhia, J., Gill, D. O., Barker, D. M., Duda, M. G., Huang, X. Y., Wang, W., Powers, J. G., 2008, A Description of the advanced research WRF version 3, UCAR/NCAR, NCAR/TN-475+STR, Colorado.
- Souri, A. H., Choi, Y. S., Jeon W. B., Woo, J. H., Zhang, Q., Kurokawa, J., 2017, Remote sensing evidence of decadal changes in major tropospheric ozone precursors over East Asia, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 122, 2474 - 2492.
- Souri, A. H., Nowlan, C. R., González Abad, G., Zhu, L., Blake, D. R., Fried, A., Weinheimer, A. J., Wisthaler, A., Woo, J. H., Zhang, Q., Chan Miller, C. E., Liu, X., Chance, K., 2020, An inversion of NO_x and non-methane volatile organic compound (NMVOC) emissions using satellite observations during the KORUS-AQ campaign and implications for surface ozone over East Asia, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 9837-9854.
- Wang, P., Chen, Y., Hu, J., Zhang, H., Ying, Q., Attribution of tropospheric ozone to NO_x and VOC Emissions: Considering ozone formation in the transition regime, 2019, *Environ. Sci. Technol.*, 53, 1404-1412.
- Willmott, C. J., Ackleson, S. G., Davis, R. E., Feddema, J. J., Klink, K. M., Legates, D. R., O'Donnell, J., Rowe, C. M., 1985, Statistics for the evaluation and comparisons of models, *J. Geophys. Res.*, 90(C5), 8995-9005.
- World Health Organization (WHO), 2003, Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide.

-
- Doctor's course. Jae-Hyeong Park
Division of Earth Environmental System, Pusan National University
Jaehyeong@pusan.ac.kr
 - Professor. Won-Bae Jeon
Department of Atmospheric Sciences, Pusan National University
wbjeon@pusan.ac.kr
 - Doctor's course. Jeong-Hyeok Mun
Division of Earth Environmental System, Pusan National University
moonworking@pusan.ac.kr
 - Master's course. Dong-Jin Kim
Division of Earth Environmental System, Pusan National University
ehdwls146@pusan.ac.kr