HDDM과 BFM을 이용한 NO_x와 VOC 배출량에 대한 오존민감도계수 산정 및 결과 비교: 2007년 6월 수도권 사례

김 순 태*

아주대학교 환경건설교통공학부

(2011년 10월 4일 접수; 2011년 10월 18일 수정; 2011년 11월 23일 채택)

Estimating Ozone Sensitivity Coefficients to NO_x and VOC Emissions Using BFM and HDDM for A 2007 June Episode

Soon-Tae Kim*

Division of Environmental, Civil & Transportation Engineering, Ajou University, Suwon 443-749, Korea

(Manuscript received 4 October, 2011; revised 18 October, 2011; accepted 23 November, 2011)

Abstract

The accuracy of ozone sensitivity coefficients estimated with HDDM (High-order Decoupled Direct Method) can vary depending on the NO_x (Nitrogen Oxides) and VOC (Volatile Organic Compound) conditions. In order to evaluate the applicability of HDDM over the Seoul Metropolitan Area (SMA) during a high ozone episode in 2007 June, we compare BFM (Brute Force Method) and HDDM in terms of the 1st-order ozone sensitivity coefficient to explain ozone change in response to changes in NO_x and VOC emissions, and the 2nd-order ozone sensitivity coefficient to represent nonlinear response of ozone to the emission changes. BFM and HDDM estimate comparable ozone sensitivity coefficients, exhibiting similar spatial and temporal variations over the SMA during the episode. NME (Normalized Mean Error) between BFM and HDDM for the episode average 1st- and 2nd-order ozone sensitivity coefficients to NO_x and VOC emissions are less than 3% and 9%, respectively. For the daily comparison, NME for the 1st- and 2nd-order ozone sensitivity coefficients are less than 4% ($R^2 > 0.96$) and 15% ($R^2 > 0.90$), respectively. Under the emission conditions used in this study, two methods show negative episode average 1st-order ozone sensitivity coefficient to NO_x emissions over the core SMA. The 2nd-order ozone sensitivity coefficient to NO_x emissions leads ozone to respond much nonlinear to the reduction in NO_x emissions over Seoul. Nonlinear ozone response to reduction in VOC emissions is mitigated due to the 2nd-order ozone sensitivity coefficient which is much smaller than the 1st-order ozone sensitivity coefficient to the emissions in the magnitude.

Key Words : Ozone sensitivity coefficient, Brute Force Method, High-order Decoupled Direct Method, VOC and NO_x emissions, Nonlinear ozone response

1. 서 론

최근 서울을 비롯한 수도권 지역의 오존농도는 대

기환경기준을 초과하고 있으며, 장기적으로도 증가추세를 보이고 있다(김과 김, 2010). 오존농도 개선을 위해서는 NO_x(Nitrogen Oxides)와 VOC(Volatile Organic Compounds) 등 오존 전구물질 배출량의 저감이 필요하며(Dodge, 1987), 삭감 배출량 산정 및 저감방안 수립 시에는 배출량 변화에 대한 오존 민감도 분석이 많이 이용되고 있다(Cohan 등, 2005;

*Corresponding author : Soon-Tae Kim, Division of Environmental, Civil & Transportation Engineering, Ajou University, Suwon 443-749, Korea
Phone: +82-31-219-2511
Email: soontaekim@ajou.ac.kr

Environ, 2008).

오존 민감도 분석방법은 다양하며, 국내의 경우 관측된 VOC/NO_x 농도비를 이용한 연구가 다수 수행되었다(정 등, 1997; 유 등, 2006). 이와는 다르게 3차원 광화학 모델을 이용한 오존 민감도 분석은 기상 및 배출량, 그리고 초기/경계조건 등 입력자료를 이용한 농도모사를 통해 오존의 농도변화 및 생성, 소멸과정에 대한 이해를 돕는 동시에, 관심지역의 전 시공간범위에 걸친 오존 민감도 분석이 가능하다는 점에서 매력적인 민감도 산정방법으로 인식되고 있다(Tang 등, 2011; Environ, 2010; Cohan, 2004).

광화학 모델에 기초한 오존 민감도 산정방법으로는 Brute Force Method (BFM)가 대표적이며, 이는 적용이 간단한 장점이 있는 반면, 다양한 민감도 분석이 필요한 경우 많은 계산시간과 번거로운 준비과정이 요구되는 단점이 있다(Environ, 2010). 최근 들어 BFM을 계산시간 측면에서 효율적으로 이용하기 위한 방법으로 HDDM(High-order Decoupled Direct Method)을 CMAQ(Community Multiscale Air Quality; Byun and Ching, 1999)과 CAMx(Comprehensive Air Quality Model with Extensions; Environ, 2010) 등에 접목하고 있다(CMAS, 2010; Environ, 2008).

HDDM을 이용한 민감도 분석의 장점으로서는 수도권과 같이 배출량 등 입력자료에 대한 개선이 필요한 지역의 경우 입력자료를 평가하고 개선하는 데 이용될 수 있다(Environ, 2008; U.S. EPA, 2007). 또한, 계산시간 측면의 효율성으로 인해 모사옵션 및 알고리즘 등에 대한 다양한 민감도 분석을 빠른 시간 내에 분석할 수 있는 장점이 있다(Napelenok 등, 2011; Tang 등, 2011).

하지만 HDDM 분석의 단점으로 BFM과 비교하여 오차를 보인다는 점과, 같은 지역이라 하더라도 기상 조건에 따라 대기 중 VOC와 NO_x 농도조건이 변화하고, 이로 인해 그 정확도가 달라지므로(Environ, 2008; Cohan, 2004), HDDM의 적용에 앞서 산정된 결과의 정확도에 대한 평가가 필요하다.

본 연구에서는 수도권 지역에서 HDDM을 이용한 오존 민감도 분석에 앞서, 그 적용성을 평가하고자 NO_x와 VOC 배출량에 대한 오존 민감도 계수(Ozone sensitivity coefficient)를 HDDM을 통해 산정하였다.

산정된 결과의 평가를 위해 BFM을 이용하여 동일한 민감도 계수를 산정하고, HDDM의 정확도를 비교, 검토하였다. BFM과 HDDM 방법론 비교 시에는 배출량 변화에 따른 오존농도 변화의 방향성을 보여주는 1차 민감도 계수와 오존농도의 비선형적인 변화를 보여주는 2차 민감도 계수에 대해 고찰하였다. 또한, 전체 모사영역에 대한 모사기간 평균 민감도 계수에 대한 평가와 함께 배출특성 지역별, 날짜별로 산정된 민감도 계수의 변화를 살펴보았다.

2. 자료 및 방법

2.1. 대기질 모사

기상 입력자료는 WRF(Weather Research and Forecasting) version 3.2 모델을 이용하였으며, 그림 1에 제시된 바와 같이 27 km-9 km-3 km 수평 해상도 순으로 모사영역에 대한 등지격자를 설정하였다. 지형자료는 DEM 자료를, 토지이용자료는 환경부 중분류 자료를 사용하였다. WRF 모사 결과는 MCIP (Meteorology-Chemistry Interface Processor) version 3.6을 이용하여 후처리 하였으며, 그 결과자료를 배출량 준비 및 광화학 모사에 이용하였다. 기상 모사기간은 2007년 6월 1일~20일로 대기질 모사기간(6월 11일~19일)에 앞서 충분한 spin-up 기간을 가지도록 설정하였다.

대기질 모사기간은 2007년 6월 11일~19일 사이로 모사 초반 3일의 경우 100 ppb 전후의 오존이 서울 및 경기 동부지역에서 관측되었다. 6월 18일과 19일은 오존경보 발령일로써 6월 18일에는 서울 동부지역에서 131 ppb, 그리고 6월 19일에는 서울 북동지역에서 192 ppb의 최고 관측농도를 보였으며, 인천과 경기 북부 및 남부지역에서도 120 ppb 이상의 오존이 관측되었다.

대기질 모사영역과 광화학 측정망, 그리고 대기질 측정소의 위치를 그림 1에 보였다. 대기질 모사 시 3 km 모사영역에 대한 spin-up 기간은 6월 8일~10일까지 3일 간으로 정했으며, 27 km와 9 km 모사영역에 대한 spin-up은 6월 1일부터 시작하였다. 대기질 모사를 위해 CMAQ version 4.7.1을 이용하였으며, VOC 배출량에 대한 화학종 분류는 SAPRC99(Statewide Air Pollution Research Center, Version 99; Carter,

1999)을 이용하였다(표 1). 국내 배출량은 2007년 CAPSS(Clean Air Policy Supporting System) 자료를 SMOKE(Sparse Matrix Operator Kernel Emissions)를 이용하여 SCC(Source Classification Code)별로 시공간 분배계수를 할당하여 준비하였다(Kim 등, 2008). 기상 및 대기질 모사방법에 대한 보다 자세한 사항은 김(2011)을 참고할 수 있다.

Fig. 1. CMAQ modeling domain at a horizontal resolution of 27 km, 9 km, and 3 km, respectively. Dot and open box in the 3-km resolved domain represents Air quality Monitoring Stations (AMS) and Photochemical Air Monitoring Stations (PAMS), respectively. Subregions A(Urban), B(Industrial), and C(Downwind rural) are prepared to examine ozone sensitivities at different locations.

Table 1. CMAQ configurations used in this study

	Description
CMAQ	Version 4.7.1 w/ HDDM
Chemical Mechanism	SAPRC99
Chemical Solver	EBI
Aerosol Module	AERO5
Boundary Condition	Default profile for the 27-km domain
Advection Scheme	YAMO
Horizontal Diffusion	Multiscale
Vertical Diffusion	Eddy
Cloud Scheme	RADM

2.2. 오존 민감도 분석 및 비교방법

광화학 모델을 이용한 오존 민감도 분석의 경우, 적용하기 쉬운 Brute Force Method (BFM)가 많이 이용되었으나(이 등, 2009), BFM은 오존과 같이 전구물질 배출량 변화에 따른 비선형적인 농도 변화를 보이는 이차 오염물질에 대해서는 제한점을 보인다(Environ, 2010; Cohan 등, 2005). 예를 들어 BFM 방법을 이용한 민감도 분석에서 배출량 변화(perturbation)가 작은 경우 BFM에서는 수치적 노이즈(noise)가 생길 수 있으며, 반대로 입력 자료의 변화폭이 큰 경우 BFM에서 산정되는 민감도는 1차 및 2차 민감도가 혼재되는 것으로 알려져 있다(Environ, 2010).

오존의 1차 민감도 계수는 배출량 변화에 따른 오존농도의 변화를 나타낸다. BFM을 이용할 경우 배출량 j 에 대해 기본배출량을 중심으로 일정 비율만큼 가감된(본 연구에서는 $\pm 10\%$) 배출량으로부터 모사된 결과를 이용하여 아래 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$S_j^{BF(1)} = \frac{C_{j+10\%} - C_{j-10\%}}{2\Delta\epsilon} \quad (1)$$

여기에서 $C_{j+10\%}$ 와 $C_{j-10\%}$ 는 배출량 j 에 대해 각각 10% 증가, 10% 감소 후 모사된 농도이며, $2\Delta\epsilon$ 는 중앙차분에 대한 배출량 변화폭으로 10% 증가와 10% 감소된 배출량의 상대적인 변화율($= 0.2$)을 나타낸다. 식 (1)에서 분모 $2\Delta\epsilon$ 는 단위가 없으므로 민감도 계수는 통상 농도 단위(예를 들어 ppm 또는 ppb)를

찾는다(Cohan 등, 2005).

2차 민감도 계수 역시 중앙 차분법을 이용하여 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다. 식 (2)에 보인 2차 민감도는 통상 부분곡률(local curvature)로써, 오존 등과 같은 2차 오염물질이 배출량 변화에 따라 비선형적으로 변하는 것을 고려하기 위한 것이다.

$$S_j^{BF(2)} = \frac{C_{j+10\%} - 2C_{j,base} + C_{j-10\%}}{\Delta \epsilon^2} \quad (2)$$

여기에서 $C_{j,base}$ 는 기본 배출량을 이용한 모사농도를 나타내며, $\Delta \epsilon^2$ 은 0.01이 된다. 식(1)과 (2)의 경우 기본 배출량을 중심으로 변화를 작게 하여 산정된 값이며, 배출량 변화가 커지면 발생하는 오차는 증가하는 것으로 알려져 있다(Environ, 2008). 본 연구에서는 식(1)과 (2)를 토대로 BFM 방법을 이용한 민감도를 계산하기 위하여 모사영역에 대한 NO_x 및 VOC 배출량을 각각 10% 증가, 10% 감소시킨 4 개의 배출량을 기본모사 배출량 외에 추가적으로 준비하였다.

HDDM은 주어진 배출량 조건에서 오존의 민감도를 수치적인 방법으로 산정하며, 전구물질 배출량에 대한 오존농도의 변화 방향 및 크기를 보여주는 민감도 계수가 직접 계산되어 결과로 저장된다. HDDM은 배출량 변화폭이 클 경우 오존농도의 비선형적인 변화를 고려하기 위해 고차항(High-order sensitivity coefficient)이 필요하고, 계산효율을 높이기 위해 고급 사양의 시스템이 요구된다. 또한 BFM과는 달리 별도의 배출량을 준비하지 않으며, 기본 배출조건에서 전구물질 배출량에 대한 오존농도의 변화방향을 보여주는 1차 민감도 계수(1st-order sensitivity coefficient, $S_j^{HDDM(1)}$)와 함께 비선형적인 변화를 고려하기 위한 2차 민감도 계수(2nd-order sensitivity coefficient, $S_j^{HDDM(2)}$)를 동시에 계산한다(Cohan 등, 2005; Kim 등, 2009). Cohan 등(2005) 따르면 배출량 j 에 대한 민감도 매개변수(sensitivity parameter) P_j 는 식 (3)과 같이 정의된다.

$$p_j = (1 + \Delta \epsilon_j)P_j = \epsilon_j P_j \quad (3)$$

여기에서 p_j 는 기본 배출량을, ϵ_j 는 배출량의 변화 정도를 나타내기 위한 변수로, semi-normalized 1차 민감도 계수는 식 (4)와 같이 지역 민감도(local sensitivity)와 P_j 를 나타낼 수 있다.

$$S_j^{(1)} = P_j \frac{\partial C}{\partial p_j} = P_j \frac{\partial C}{\partial (\epsilon_j P_j)} = \frac{\partial C}{\partial \epsilon_j} \quad (4)$$

같은 방법으로 semi-normalized 2차 민감도 계수는 식 (5)와 같이 정의된다.

$$S_{j,k}^{(2)} = P_j \frac{\partial C}{\partial p_j} (P_k \frac{\partial C}{\partial p_k}) = \frac{\partial^2 C}{\partial \epsilon_j \partial \epsilon_k} \quad (5)$$

식 (5)에서 $j = k$ 인 경우 2차 민감도 계수는 식 (2)와 마찬가지로 부분 곡률(Local curvature)을 나타내며, $j \neq k$ 인 경우 식 (5)는 교차 민감도(cross sensitivity)를 (예를 들어 주어진 NO_x 조건에서의 VOC 배출량에 대한 오존의 민감도) 나타낸다. 본 논문에서는 2차 민감도 계수는 $j = k$ 인 경우만을 고려하였으며, 편의상 $S_{j,k}^{(2)}$ 를 $S_j^{(2)}$ 로 표기한다.

앞서 언급한 바와 같이 HDDM은 BFM과 마찬가지로 배출량 변화에 따른 오존농도의 민감도를 계산하며, 식 (6)과 같이 일반적인 화학반응과 이류 및 확산에 대한 오염물질의 농도변화와 유사하게 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla(uC_i) + \nabla(K\nabla C_i) + R_i + E_i \quad (6)$$

$$\frac{\partial S_{i,j}^{(1)}}{\partial t} = -\nabla(uS_{i,j}^{(1)}) + \nabla(K\nabla S_{i,j}^{(1)}) + J_i S_j + E_i' \quad (7)$$

여기에서 u 는 3차원 바람장, K 는 확산계수, R_i 와 E_i 는 i 종에 대한 화학반응과 배출속도를 각각 나타낸다. J_i 는 Jacobian 행렬 $J(J_{i,k} = \partial R_i / \partial C_k)$ 의 i 번째 row vector로써 화학종간의 광화학 반응을 나타낸다. 2차 민감도 계수 또한 식 (7)을 미분함으로써 계산될 수 있으며, 보다 자세한 내용은 Cohan 등(2005)을 참

고할 수 있다.

BFM과 HDDM을 이용해 산정된 1차 및 2차 민감도 계수를 Taylor expansion에 대입하면 식 (8)과 같이 배출량 변화에 따른 오존농도 변화를 예측할 수 있다.

$$C_{\Delta\epsilon_j} \approx C_0 + \Delta\epsilon_j S_j^{(1)} + \frac{1}{2} \Delta\epsilon_j^2 S_j^{(2)} \quad (8)$$

여기에서 C_0 는 기본 배출량을 이용한 모사농도, $\Delta\epsilon_j$ 는 배출량 j 의 변화율을 나타낸다. 식 (8)에서 어떤 배출량 j 변화에 따른 대상물질의 농도변화는 1차 민감도 계수 $S_j^{(1)}$, 2차 민감도 계수 $S_j^{(2)}$ 와 배출량 변화 $\Delta\epsilon_j$ 에 의해 결정된다.

HDDM에 대한 정확도 평가는 아래와 같이 BFM을 기준으로 NMB(Normalized Mean Bias)와 NME(Normalized Mean Error), 그리고 결정계수(R^2)를 이용하였다(Environ, 2008).

$$NMB = \sum (S_j^{HDDM} - S_j^{BFM}) / \sum S_j^{BFM} \quad (9)$$

$$NME = \sum |S_j^{HDDM} - S_j^{BFM}| / \sum S_j^{BFM} \quad (10)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 기본 대기질 모사

그림 2는 오존 민감도 분석에 앞서 오존과 NO₂에 대한 기본 대기질 모사결과를 수도권 지역에 위치한 96개 측정소에 대해 평균한 값을 보인 산포도이다. 그림 2를 보면 모사기간 동안 관측된 오존농도에 대한 재현성은 원활히 수행되었으나, 모사기간 중 최고농도가 관측되었던 6월 19일의 경우 측정농도를 30 ppb 가량 과소평가한다. 전반적으로 서울, 인천과 경기 남부에서 모사된 NO₂ 농도는 측정농도를 과대평가하는 것으로 보인다.

그림 3은 SAPRC99으로 분류된 VOC 농도 중, 수도권에서 오존 기여율이 가장 높은 방향족 VOC(이 등, 2007)의 모사농도를 PAMS 측정자료와 비교하였으며, 배경지역인 석모와 포천은 비교에서 제외하였다. 그림 3에서 각 측정소 특성에 대한 이해를 돕기 위해 이 등(2007)이 제시한 교외, 주거, 그리고 상업지역 구분을 함께 보였다. 측정 VOC에 대한 SAPRC99 모사종으로의 분류에 대한 논의는 김(2011)을 참고할 수 있다. Toluene을 대표하는 ARO1 모사농도는 대체로 측정농도의 시간 및 일변화 패턴을 잘 보여준다. Xylene을 대표하는 ARO2 역시 측정농도의 일변화 패턴은 대체로 잘 모사하고 있으나, 농도에 있어서는 광

Fig. 2. Observed and predicted hourly ozone and NO₂ during the modeling period. Hourly ozone concentrations for the SMA are averaged from 96 AMS.

주, 양평 등 측정소에서 과소평가되고 있다. 특히 광주 측정소에서 ARO2농도는 낮 시간 동안 크게 증가하고 다른 측정소에 비해 높은 농도를 보인다. 기본모사 결과를 보면 오존을 비롯한 NO_x 및 VOC 모사농도의 개선노력이 향후 지속적으로 필요한 것으로 사료된다. 미국의 SIP(State Implementation Plan) 관련 대기질 모

사의 경우에도 VOC모사농도에 대한 많은 검토가 수행되고 있으나, 관측치와 비교하여 종종 많은 차이를 보인다(Byun 등, 2007; Cheng 등, 2008).

Fig. 3. Observed and predicted hourly ARO1 and ARO2 concentrations. PAMS types are presented in parenthesis according to Lee et al.(2007).

3.2. 모사기간 평균 민감도

그림 4(a)는 2007년 6월 11~19일 사이 모사된 오존 농도와 관측농도의 평균치를 보인 것으로 관측농도를 보면 서울과 인천 도심지역의 농도가 외부 지역에 비해 낮게 나타난다. 모사농도 또한 이러한 공간적 변화를 보이는데, 모사농도에 비해 경기북부 및 강원, 충청 일부 지역에서 과대평가되는 것으로 보인다. 일반적으로 오존은 일정농도 이상에서 관리대상이 되고 주간 농도가 상승하므로 기존 연구에서는 낮 시간 농도를 평균하여 모사기간에 대한 전반적인 민감도를 검토하였다(Cohan 등, 2005; Zhang과 Ying, 2011). 동일하게 그림 4(b)와 그림 5는 1시간 평균 오존농도와 민감도를 모사기간의 낮 시간(11-18 KST)에 대해 평균하여 보인 것이다. 그림 4(b)를 보면 서울, 인천 등지에서는 60 ppb 이하의 낮은 농도를 모사하나, 북쪽지역은 70 ppb 이상의 높은 농도를 보인다. 모사기간 동안 가장 높은 농도를 보이는 지역은 경기 동남 지역으로 낮 시간 평균 80 ppb 이상의 고농도를 모사한다.

본 연구에서는 NOx와 VOC 배출량에 대한 전반적인 오존 민감도를 살펴보기 위하여 배출량의 경우 전 모사영역을 대상으로 하였다. 그림 5(a)와(b)는 NOx 배출량에 대한 모사기간 동안 낮 시간 평균 오존의 1

차 민감도 계수를 BFM과 HDDM을 이용하여 보인 것으로 모사기간 동안 서울과 인천을 포함한 남부 경기지역에 대해서는 음수로 나타난다. 이는 이들 지역에서는 NOx 배출량이 감소할 시 오존농도가 증가함을 의미한다. 특히, 서울에서 가장 낮은 오존농도를 보이는 격자에서 NOx 배출량에 대한 1차 오존 민감도가 가장 낮게 나타나는데, 이 경우 BFM과 HDDM 모두 NOx 배출량이 10% 감소할 경우 해당 격자의 오존농도는 4 ppb 가량 증가함을 의미한다. 경기 북부에서는 NOx 배출량에 대한 1차 오존 민감도가 양수로 BFM과 HDDM에서 유사하게 나타난다. 그림 5(a)와 (b)에서 볼 때 NOx 배출량에 대한 1차 오존 민감도에 대한 BFM과 HDDM의 평균적인 차이는 크지 않은 것으로 보인다.

모사영역의 VOC 배출량에 대한 1차 오존 민감도를 보면 NOx 배출량과는 다르게 거의 모든 격자에서 양수를 보이며, 그림 5(c)와(d)에서 보면 VOC 배출량이 10% 증가하면 모사기간 동안 낮 시간 평균 오존농도는 서울 남동지역에서 최대 2 ppb 정도 증가하게 된다. 공간적인 오존 민감도 패턴을 비교한 결과 그림 5처럼 BFM과 HDDM은 전반적으로 유사한 결과를 보였으나, 완전히 일치하지는 않는다. BFM을 기준으로 HDDM 민감도의 편차 및 오차는 다음 절에서 논의하

Fig. 4. Simulated episode average ozone: (a) all-hour and (b) daytime (11-18 KST). Diamond symbol and color represents location of and observed ozone at AMS, respectively.

였다.

그림 6은 식 (2)와 (5)를 이용하여 산정된 NO_x와 VOC 배출량에 대한 2차 오존 민감도로, 1차 오존 민감도와 마찬가지로 BFM과 HDDDM은 유사한 공간분포를 보인다. 일반적으로 1차 민감도 계수는 배출량 변화에 따라 오존농도가 얼마나 빠르게 감소 또는 증가하는지를 선형적인 기울기로 제시된다. 식 (8)에서 1차와 2차 민감도 계수를 함께 고려하면, 배출량 변화에 따른 오존농도는 곡선적인 변화를 보이며, 비선형

성을 설명하는 2차 민감도의 크기와 부호에 따라 동일한 배출량 변화에 따른 오존농도 변화폭이 1차 민감도만을 고려한 선형적인 변화에 비해 커지는지, 또는 작아지는지를 결정하게 된다(그림 7 참조). NO_x와 VOC 배출량에 대한 모사기간 평균 2차 오존 민감도를 보면 오존농도가 낮게 모사된 서울 남동 및 그 부근 지역에서만 양수를 보이는 반면 그 외 지역에서는 0에 가까운 값 또는 음수를 보인다.

그림 6(b)에 보인 VOC 배출량에 대한 2차 오존 민

Fig. 5. Episode average daytime (11-18 KST) 1st order ozone sensitivity to domain-wide NO_x (top) and VOC (bottom) emissions.

감도는 NOx 배출량과 유사한 분포를 보이나, 1차 민감도의 차이에 의해 그 영향은 다르게 해석된다. VOC 배출량에 대한 1차 오존 민감도 계수는 대부분 양수이므로 2차 오존 민감도 계수가 양수인 지역은 VOC 배출량이 증가될 경우 1차 오존 민감도에 의한 선형적인 변화보다 증가폭이 커짐을 의미하며(convex function), VOC 배출량이 감소할 경우 오존농도 변화는 선형적인 변화에 비해 감소폭이 작아진다. 2차 민감도 계수가 0인 격자에서는 배출량 변화에 따른 오존농도는 선

형적으로 변화함을 의미한다.

앞서 설명한 바와 같이 NOx와 VOC 배출량에 대한 오존 민감도는 1차 및 2차 민감도에 의해 달라진다. 그림 5와 6에 보인 오존 민감도에 대한 설명의 이해를 돕기 위해 NOx와 VOC 배출량 변화에 따른 예측된 오존농도 변화를 식(8)을 이용하여 그림 7에 보였다. 그림 7은 배출량에 대한 2차 오존 민감도가 양수(P 권역), 음수(N 권역), 그리고 0에 가까운 지역(Z 권역)으로 구분하였으며, BFM과 HDDM에 대한 차이는 크

Fig. 6. Episode average daytime (11-18 KST) 2nd order ozone sensitivity to domain-wide NOx (top) and VOC (bottom) emissions.

지 않게 나타난다.

우선 NO_x 배출량 변화에 따른 오존농도 변화를 살펴보면, P 권역의 경우 NO_x 배출량 감소에 따른 오존농도 증가폭이 NO_x 배출량 증가에 따른 오존농도 감소폭에 비해 크게 나타난다. 예를 들어 P 권역의 경우 NO_x 배출량이 50% 감소할 경우 모시기간 동안 1시간평균 오존농도가 40 ppb 가량 증가하는 반면, NO_x 배출량이 50% 증가할 경우에는 오존 농도는 15 ppb 정도 감소하는 것으로 나타난다. 이러한 오존농도 변화폭의 차이는 앞서 설명한 바와 같이 1차 및 2차 오존 민감도 계수의 부호와 크기에 따라 결정된다. N 권역은 NO_x 배출량이 증가하거나 감소하는 경우 모두 오존농도는 감소하나 그 변화 정도는 크지 않다. 이는 N 권역에서는 NO_x 배출량에 대한 민감도 계수의 크

기를 비교해 보면 1차 민감도 계수가 2차 민감도 계수에 비해 작아, 식(3)에서 보인 바와 같이 2차 민감도에 의한 영향이 지배적으로 나타나기 때문으로 사료된다. N 권역의 경우 서울 등 많은 배출량을 보이는 지역의 풍하 방향에 위치하여 오염물질의 이동경로가 풍향, 풍속 등에 따라 날짜별로 달라질 것으로 추정된다. 특히, 고농도 플룸의 영향을 크게 받는 날의 경우 NO_x 배출량 변화에 따른 오존의 농도변화는 모시기간에 대한 평균적인 변화정도 보다 클 것으로 예상되며, 다음 3.3절에서 날짜별 오존 민감도 변화를 논의하였다. Z 권역의 경우 2차 민감도 계수가 0에 가까운 값을 보여 배출량 변화에 따른 오존 농도는 거의 선형적으로 나타난다.

VOC 배출량 변화에 따른 오존농도 변화 역시 2차

Fig. 7. Ozone response to domain-wide NO_x and VOC emissions estimated with episode average 1st and 2nd order sensitivities. Regions P, Z, and N are depicted in Figure 6. Region P and N shows positive and negative 2nd order sensitivities, respectively. 2nd order sensitivity for Region Z is close to zero.

민감도에 따라 지역별로 다르게 나타난다. Z 권역의 경우 NOx와 마찬가지로 선형적인 오존농도 변화가 예측되나, P 권역의 경우 VOC 배출량 50% 증가에 따른 오존농도 증가폭은 17 ppb 정도로써 VOC 배출량 50% 감소에 따른 오존 농도 감소폭인 13 ppb 보다 크게 나타나나, 그 차이는 NOx 배출량의 변화 정도에 비해 작다. N 권역의 경우 VOC 배출량이 50% 증가할 경우 오존농도는 대략 5 ppb 정도 증가하나, 50% 감소할 경우에는 10 ppb 가량 감소한다.

이 결과에서 주목할 점은 오존 저감대책 마련 시 전구물질인 NOx와(또는) VOC 배출량은 증가가 아닌 삭감하는 방향으로 계획이 수립된다는 점에서, NOx 배출량 삭감에 따른 오존 농도변화는 VOC 배출량 삭감에 따른 오존 농도변화에 비해 매우 비선형적으로 나타난다. 그림 7(a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 NOx 배출량 감소에 따른 오존농도는 상대적으로 큰 비선형적인 변화를 보임으로, NOx 배출원에 대한 기여도 분석 및 저감대책에 따른 오존농도 변화분석 시 많은 주의가 필요할 것으로 판단된다. VOC 배출량 삭감 시 N 권역과 P 권역의 경우 모두 Region Z와 유사하게 오존농도는 거의 선형적 변화를 보이는데, 이는 VOC 배출량에 대한 2차 민감도 계수(그림 6(c)&(d))는 1차 민감도 계수(그림 5(c)&(d))에 비해 그 크기가 작기 때문으로, 식(8)을 이용해 유추해보면 우변 세 번째 항의 영향이 작게 나타나므로 선형적인 변화를 보이게

된다.

HDDM의 정확도를 평가하기 위하여 식(9)와 (10)을 이용하여 모사기간 평균 민감도를 BFM과 비교하였으며, 그 결과를 표 2에 보였다. BFM과 비교할 시 HDDM에서 산정된 오존 민감도는 큰 차이를 보이지 않으며, 1차 민감도의 경우 2차 민감도에 비해 편차가 작게 나타난다. 2차 민감도의 경우 9% 이내의 오차를 보이는데, 그림 7과 식(8)에서 볼 수 있듯이 배출량 변화폭이 증가할수록(예를 들어 NOx에 대한 삭감량이 증가할수록) 2차 민감도에 의한 영향이 커질 것으로 예상된다. HDDM모사에서 1차 민감도 계수만을 이용할 경우 10~30% 배출량 변화 범위에 대한 민감도 분석에는 큰 문제가 없으며, 2차 민감도 계수를 함께 이용할 경우 50% 이상의 배출량 변화에도 오차범위는 5~10% 범위로 정확성은 크게 떨어지지 않는 것으로 알려져 있다(Cohan, 2004). 다만, 산정된 오존 민감도는 적용되는 지역의 배출에 따라 비선형성이 크게 달라지므로 적용 시 많은 검토가 요구된다(Cohan 등, 2005). 또한, NMB와 평균 및 최고 민감도를 보면 VOC 배출량 변화에 비해 NOx 배출량 변화에 대한 오존농도 예측 시 발생하는 편차가 클 것으로 예상되며, 이는 NOx 배출량에 대한 오존의 비선형적 농도변화와 관련된 것으로 판단된다. 표 2는 모사기간에 대한 평균적인 NMB와 NME를 보이는 것으로 각 시간별, 권역별 편차 및 오차는 다음 절에서 논의

Table 2. Comparison of BFM and HDDM for episode average 1st and 2nd order ozone sensitivity to domain-wide NOx and VOC emissions

		Ozone sensitivity ¹ (ppb) to			
		NOx emissions		VOC emissions	
		1 st Order	2 nd Order	1 st Order	2 nd Order
Mean sensitivity	BFM	6.70	4.32	3.41	0.99
	HDDM	6.85	4.44	3.45	0.99
Maximum sensitivity	BFM	3.86	39.86	9.04	1.9
	HDDM	3.86	42.65	9.12	2.04
NMB (%) ²		-2.42	4.94	1.03	0.2
NME (%) ³		2.76	9.16	1.67	8.98
R ²		0.9998	0.995	0.9992	0.9956

¹ estimated for domain-wide ozone sensitivity

^{2,3} calculated with Equation 9 and 10, respectively

하였다. 표 2에 보인 오차와 편차 등은 Tang 등(2011)이 HDDM과 BFM을 비교한 것과 유사한 범위를 보인다.

3.3. 오존 민감도의 시공간적 변화

NO_x 및 VOC 배출량에 대한 오존 민감도는 인접한 지역이라 하더라도 배출량기 및 조성 등 그 특성에 따라 차이를 보일 수 있으며, 한 지역에서 대해서도 VOC와 NO_x 농도 및 그 혼합비 등의 변화로 인해 날짜별로 다른 민감도를 보일 수 있다(Environ, 2008). 수도권 지역의 경우 많은 배출량이 서울 및 인천 등지에 집중된 점을 감안한다면, 효과적인 오존 저감대책 마련을 위해서는 배출 및 기상특성을 고려한 각 권역별, 날짜별 오존 민감도 변화특성에 대한 분석에 많은 연구가 필요할 것으로 판단된다.

그림 8은 날짜별 오존 민감도의 변화를 비교하기 위해 오후 4시에 대한 오존 민감도로 오존 농도가 100 ppb 내외로 관측되었던 6월 12일과 120 ppb 이상의 고농도가 관측된 6월 18일, 그리고 오존농도가 100 ppb 이하로 비교적 낮았던 6월 15일에 대해 NO_x와 VOC 배출량에 대한 HDDM의 1차 오존 민감도 계수를 보였다. 본문에는 제시하지 않았으나 BFM 방법에 대한 민감도 역시 유사한 패턴을 나타냈으며, BFM과의 비교는 그림 9와 10에 제시하였다.

전체적으로 볼 때 날짜별 오존 민감도는 모사된 오존농도와 풍하 지역의 변화에 따라 달라지는 것을 알 수 있다. 예를 들어 6월 12일의 경우 북서계열의 바람이 강하게 모사된 날로 NO_x와 VOC에 대한 오존 민감도는 주로 경기 남동지역에서 강하게 나타나며, 6월 18일의 경우 서풍 및 남서풍에 의해 경기 동부 및 북동지역에서 뚜렷한 오존 민감도가 나타난다. 이에 반해 6월 15일의 경우 인천과 인천 앞바다에서 오존 민감도가 다른 지역에 비해 뚜렷하게 나타나며, 예시된 다른 날들에 비해 오존 민감도는 다소 약하게 나타난다.

날짜별, 지역별 오존 민감도 변화를 검토하기 위해 그림 9는 연구기간 동안 오존농도가 높게 모사되었던 지역을 3 개의 권역으로 구분하고 모사 일자별로 NO_x와 VOC 배출량이 일최고 오존농도에 미치는 민감도 변화를 보인 것이다. A, B, C 권역은 도심, 공단, 풍하

지역에 대한 오존 민감도를 살펴보기 위해 설정하였다(그림 1 참조). A 권역(도심)의 경우 VOC 배출량에 대한 오존 민감도는 항상 양수이나, NO_x 배출량에 대한 오존 민감도는 음수로 나타난다. 오존농도가 높았던 날들의 경우 NO_x 배출량에 의한 오존농도가 감소됨을 알 수 있다. B 권역(공단)의 경우 모사기간 동안 VOC 배출량에 대한 오존 민감도는 대부분 양수로 도심과 유사하며, 지역별로 고농도 오존이 발생하는 날짜에 따라 민감도의 크기가 다르다. 풍하에 위치한 C 권역의 경우 오염물질 바람에 따라 이송되는 날들에 대해서는 오존 민감도가 강하게 나타나는 것으로 보인다.

그림 9에서 BFM과 HDDM을 이용하여 산정된 1차 오존 민감도를 비교해보면 VOC 배출량에 대한 1차 오존 민감도에 대한 두 방법의 차이가 매우 작게 나타난다. NO_x 배출량에 대한 1차 오존 민감도의 경우 대부분 BFM이 HDDM보다 다소 높은 값을 보이나, 그 경향성에는 큰 차이가 없어 보인다.

그림 10은 BFM과 HDDM을 이용하여 산정된 1차 및 2차 오존 민감도를 전 모사영역과 모든 시간에 대해 날짜별로 비교한 것이다. NO_x와 VOC 배출량에 대한 1차 오존 민감도의 경우 날짜와 관계없이 4% 이내의 NME를 보이나, 2차 민감도의 경우 6월 13일과 14일을 제외하고는 평균 10% 정도의 NME를 보이고 있다. 1차 민감도의 경우 배출량 변화에 따른 오존농도 변화를, 2차 민감도의 경우 배출량 변화에 대한 오존변화율의 기울기 변화를 나타내므로 10%~30% 이내의 작은 배출량 변화에 대한 BFM과 HDDM의 오존 민감도 차이는 크지 않을 것으로 예상된다.

배출특성 지역별 BFM과 HDDM의 비교를 위해 표 2와 같은 비교를 표 3에 보였다. 표 2에 보인 전체 모사영역에 비해 도심 및 공단지역에서 VOC 배출량에 대한 2차 오존 민감도 계수가 다소 높은 NMB와 NME를 보이는데, 이는 이들 대상지역에서의 배출량에 높아 민감도 계수에 직접적인 영향을 미치기 때문으로 판단된다. 그러나 VOC 배출량에 대한 오존의 2차 민감도 계수는 1차 민감도 계수에 비해 작게 나타나므로, 식 (8)에 유추해보면 VOC 배출량 변화에 따른 오존농도 예측 시 유발될 수 있는 오차는 작을 것으로 예상된다. NO_x 배출량에 대한 오존 민감도의 경우

Fig. 8. HDDM 1st order ozone sensitivity to domain-wide NOx and VOC emissions for June 12 (top), June 15, and June 18 (bottom) at 16 KST.

Fig. 9. The 1st-order ozone sensitivity to domain-wide NOx and VOC emissions during the episode. Sensitivity coefficient for each cell is collected for the hour when daily maximum ozone is simulated to calculate the average for a subregion. Each subregion is depicted in Figure 1.

Fig. 10. Domain average NMB, NME, and coefficient of determination for 1st and 2nd ozone sensitivities to domain-wide NOx and VOC emissions. NMB and NME are calculated with Equations 4 and 5.

Table 3. The same with Table 2 except for each subregion

			Ozone sensitivity (ppb) to			
			NOx emissions		VOC emissions	
			1 st Order	2 nd Order	1 st Order	2 nd Order
Urban (A)	Mean sensitivity	BFM	19.60	29.05	5.22	0.98
		HDDM	20.12	31.26	4.88	1.16
	Maximum sensitivity	BFM	-17.03	39.86	6.08	1.91
		HDDM	-17.16	42.65	5.95	2.04
	NMB (%)		-2.67	7.59	-6.56	17.64
	NME (%)		2.80	7.59	6.56	17.64
	R ²		0.9999	0.9265	0.9662	0.9779
Industrial (B)	Mean sensitivity	BFM	18.86	18.57	4.07	0.32
		HDDM	19.40	20.34	3.94	0.30
	Maximum sensitivity	BFM	-17.88	30.35	4.53	0.73
		HDDM	-18.8	32.13	4.38	0.87
	NMB (%)		-2.89	9.53	-3.19	24.9
	NME (%)		2.89	9.53	3.19	30.82
	R ²		0.9998	0.9913	0.9804	0.8723
Rural (C)	Mean sensitivity	BFM	12.23	6.18	7.63	1.59
		HDDM	12.49	6.41	7.74	1.57
	Maximum sensitivity	BFM	-4.63	14.07	9.04	0.26
		HDDM	-4.6	15.34	9.12	0.30
	NMB (%)		-2.09	5.95	1.47	1.08
	NME (%)		2.12	9.29	1.48	7.82
	R ²		1	0.992	0.9966	0.9975

모사 영역전체에 비해 도심 및 공단지역에서 높게 나타나며, 이는 이들 지역에서 NOx 배출량이 높기 때문으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 BFM과 HDDM을 이용하여 고농도 오존이 관측된 2007년 6월에 대해 NOx와 VOC 배출량에 대한 오존 민감도를 산정하고, 그 결과를 비교하였다.

모사기간 평균 민감도의 경우 배출량 변화에 따른 오존농도의 증감을 나타내는 1차 민감도에 대해 BFM과 HDDM 모두 경기 북부를 제외한 대부분의 수도권 지역에서 NOx 배출량에 대해서는 0보다 작은 값을 보였으며, 주변지역에 비해 인천과 서울 지역에서 더 강한 음의 민감도를 보이는 등 유사한 공간분포를 보였다. NOx 배출량에 대한 오존의 1차 및 2차 민감도 계수는 유사한 크기를 보였으며, 이로 인해 NOx 배출량 감소에 따른 오존농도의 비선형적인 증가는 커질

것으로 예상된다. 반면 VOC 배출량에 대한 오존의 1차 민감도 계수는 양수이고, 2차 민감도 계수의 크기가 1차 민감도 계수에 비해 작아 VOC 배출량 감소에 따른 비선형성이 작게 나타난다. 모사기간 평균 1차 오존 민감도 산정에 있어서 BFM과 HDDM 방법의 결과는 큰 차이를 보이지 않았으나, 2차 오존 민감도에 대해서는 평균 9% 내외의 NME를 보였다.

지역별, 날짜별 비교에 있어 BFM과 HDDM의 오차 및 편차는 모사기간 평균에 비해 다소 증가하여 1차 민감도에 대해 5% 내외의, 그리고 2차 민감도에 대해서는 15% 내외의 NME를 보이나, 다른 기존연구와 비교하여 유사한 수준으로 수도권 지역의 오존모사에 대한 오존 민감도 산정 시 HDDM 이용에는 큰 제한점은 없는 것으로 판단된다.

본 연구에서 이용된 배출량 및 기상 입력자료의 경우 현재로서는 여러 불확도를 포함하여, 이로 인해 산정된 오존 민감도 역시 실제와 비교하여 어느 정도의 차이를 보일 것으로 예상된다. 하지만 이러한 오존 민

감도 분석방법은 향후 수도권 오존농도 원인규명 및 저감대책 마련연구(i.e., 배출량 불확도에 따른 오존 민감도 검토, 배출원별 민감도 및 기여도 분석, 배출량 변화에 따른 오존농도 변화 등)에서 그 활용도가 높을 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

- 김선미, 김순태, 2010, 한국 미국 일본의 대기환경 기준 초과지역 지정 기준 비교, 추계학술대회 논문집, 한국대기환경학회, 321.
- 김순태, 2011, 2007년 6월 수도권 오존모사I - 광화학측정자료를 이용한 SAPRC99 화학종별 휘발성유기물질 배출량 입력자료 평가, 한국대기환경학회지, 27(5), 485-622.
- 유승성, 김홍주, 김흥기, 허미숙, 임성철, 선우영, 정권, 김주형, 2006, 종로 지역 VOCs와 NOx의 오존생성 기여도에 대한 평가, 추계학술대회 논문집, 한국대기환경학회, 314-316.
- 이종현, 한진석, 윤혜경, 조석연, 2007, 수도권에서 오존생성 기여도 산출에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 23(3), 286-296.
- 이용미, 이현주, 이동원, 김종춘, 홍지형, 2009, 고농도 오존 사례일을 통한 수도권지역의 배출량 변화에 따른 민감도 분석, 추계학술대회 논문집, 한국대기환경학회, 529-530.
- 정용, 전미경, 권용식, 1997, 대기 도존 농도에 미치는 VOC의 영향 (부천시를 중심으로), 추계학술대회 논문집, 한국대기환경학회, 177.
- Byun, D. W., Ching, J. K. S., 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., Kim, S., Kim, S. B., 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., 1999, Documentation of the SAPRC-99 Chemical Mechanism for VOC Reactivity Assessment, Report to California Air Resources Board, Contracts 92-329 and 95-308.
- Cheng, F.-Y., Kim, S., Byun, D. W., 2008, Application of high resolution land use and land cover data for atmospheric modeling in the Houston-Galveston Metropolitan area: Part II Air quality simulation results, Atmospheric Environment, 42, 4853-4869.
- CMAS, 2010, <http://www.cmascenter.org>.
- Cohan, D. S., 2004, Applicability of CMAQ-DDM to Source Apportionment and Control Strategy Development, 3rd Annual CMAS Models-3 Users' Conference, October 18-20, 2004, Chapel Hill, NC.
- Cohan, D. S., Hakami, A., Hu, Y., Russell, A. G., 2005, Nonlinear response of ozone to emissions: Source apportionment and sensitivity analysis, Environ. Sci. Technol., 39, 6739-6748.
- Dodge, M., 1987, Chemistry of Oxidant Formation: Implications for Designing Effective Control Strategies, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. EPA/600/D-87/114 (NTIS PB87179990).
- ENVIRON, 2008, Higher-Order Decoupled Direct Method (HDDM) for Ozone Modeling Sensitivity Analyses and Code Refinements, Final Report.
- ENVIRON, 2010, User's guide to the Comprehensive Air Quality Model with Extension (CAMx) version 5.30. <http://www.camx.com>.
- Kim, S., Moon, N., Byun, D. W., 2008, Korea Emissions Inventory Processing Using the US EPA's SMOKE System, Asian Journal of Atmospheric Environment, 2(1), 34-46.
- Kim, S., Byun, D. W., Cohan, D., 2009, Contributions of inter- and intra-state emissions to ozone over Dallas-Fort Worth, Texas, Civ. Eng. Environ. Syst. 26, 103-116.
- Napelenok, S. L., Foley, K. M., Kang, D., Mathur, R., Pierce, T., Rao, S. T., 2011, Dynamic evaluation of regional air quality model's response to emission reductions in the presence of uncertain emission inventories, Atmospheric Environment, 45, 4091-4098.
- Tang, W., Cohan, D. S., Morris, G. A., Byun, D. W., Luke, W. T., 2011, Influence of vertical mixing uncertainties on ozone simulation in CMAQ, Atmospheric Environment, 45, 2898-2909.
- U.S. Environmental Protection Agency, 2007, Guidance for Setting Reasonable Progress Goals under the Regional Haze Program, Research Triangle Park, NC.
- Zhang, H., Ying, Q., 2011, Contributions of local and regional sources of NOx to ozone concentrations in Southeast Texas, Atmospheric Environment, 45, 2877-2887.