

## 서울시에서의 최적 오존 저감 대책: OZIPR을 이용한 사례 연구

### On the Optimum Ozone Control Strategy in Seoul: Case Studies Using OZIPR

박 주 연 · 김 용 표\*  
이화여자대학교 환경학과

(2002년 2월 18일 접수, 2002년 7월 29일 채택)

Ju-Yeon Park and Yong Pyo Kim\*

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

(Received 18 February 2002, accepted 29 July 2002)

#### Abstract

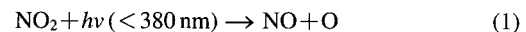
In this discussion, an optimum ozone control strategy for the city of Seoul is discussed based on the OZIPR simulation results for three cases. It is claimed that, for the periods we have simulated, it is best to decrease VOCs emissions and increase NO<sub>x</sub> emissions to reduce the ambient maximum ozone concentration.

**Key words** : ozone control strategy, Seoul, OZIPR

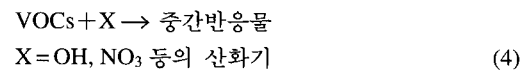
#### 1. 서 론

지표면에서 가까운 대기에 존재하는 오존의 형성과 축적은 NO<sub>2</sub>의 광분해 순환(photolytic cycle)에 의하여 발생한다. 지표 부근의 오존은 지구 생물체에 유해한 자외선을 흡수하는 기능을 가진 성층권 오존과는 달리 인체에 유해한 영향을 미친다. 오존 농도가 0.12 ppm 이상일 때는 눈과 코를 자극하고 불안감과 두통을 유발하고, 호흡수를 증가시키는 등의 해를 끼치며, 0.5 ppm 이상 고농도 오존이 축적 되면 폐기능의 저하 및 기관지 자극, 폐혈증 등의 증세를 나타내게 한다(NRC, 1992). 오존은 태양빛

이 강하고 공기의 이동이 낮을 때 많이 발생하며, 주로 다음과 같은 경로를 통해 생성되고 파괴된다(NRC, 1992).



그러나 상온, 상압인 대기에서 기체상태로 존재하는 휘발성유기화합물질(VOCs; volatile organic compounds)이 (4) 반응에 의해 반응을 시작한다.



이 중간반응물들이 (3)의 반응에서 오존 대신 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시킴으로써 오존의 생성반응과 소멸

\* Corresponding author  
Tel : 02-3277-2832, E-mail : yong@ewha.ac.kr

반응의 순환 고리를 끊어 지표 부근에 존재하는 오존의 농도를 증가시키는 역할을 한다. 즉, 강한 태양 빛과 NO<sub>x</sub>, VOCs가 함께 존재하는 조건에서 오존은 축적되고 계속적으로 증가하게 되어 인체에 유해할 정도의 농도까지 상승하게 되는 것이다. 따라서, 고농도 오존을 발생시키는 원인물질인 NO<sub>x</sub>와 VOCs에 대한 적절한 저감대책이 필요하며 그러기 위해서는 이들 중 어떤 것이 오존을 발생시키는데 있어 훨씬 더 중요한 요인으로 작용하는지에 대한 판단이 선행되어야 한다.

한국에서 가장 큰 도시인 서울에서는 인구 밀집과 더불어 자동차 사용의 급격한 증가 등을 배경으로 NO<sub>x</sub>, VOCs의 배출로 인한 고농도 오존 현상이 자주 발생하고 있다. 이 논문에서는 서울시의 1998년 8월 평균, 고농도 오존이 발생했던 1998년 9월 11일 그리고 1999년 6월 평균 대기질을 대기오염물질 배출자료와 기상자료를 바탕으로 OZIPR (ozone isopleth plotting package for research) 프로그램을 통해 알아보았다. 그리고 오존 최고 등농도 곡선(isopleth)에 따라 초기 NO<sub>x</sub>, VOCs의 농도에 따른 오존농도 변화를 살펴보고 두 가지 요인 중 어느 것을 줄이는 것이 서울시의 오존저감대책에 효과적인 인지를 조사하였다.

## 2. 연구방법

미국 환경 보호청(US EPA)에서 제공하고 있는 OZIPR은 다양한 기상조건과 배출, 복잡한 화학 메커니즘(chemical mechanisms)을 이용할 수 있는 간단한 모델이다. OZIPR은 단일 공기기동을 가정하여 낮은 대기층의 복잡한 화학적, 물리적 과정을 모사한다. 그림 1에서 보듯이 물리적으로 잘 섞인 공기기동은 지표에서부터 혼합층까지 확장되는 이상적인 공기기동(idealized air column)이다. 이상적인 공기기동은 바람을 따라 이동하지만 수평적으로는 확장되지 않는다고 가정한다. 지표로부터의 배출은 공기기동이 다른 배출원을 지나가는 것으로 표현되어지고, 이 기동 위의 공기(그림 1의 Aloft)는 낮동안 역전층이 높아지면서 기동 안으로 들어와 섞이는 것으로 보고 있다. 또한 OZIPR은 지정된 오존농도(1시간최고농도 0.12 ppm)를 얻기 위한 전구물(pre-

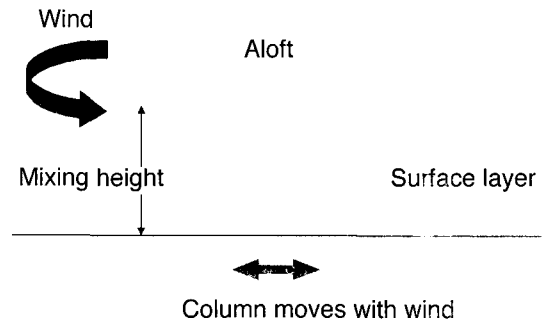


Fig. 1. Idealized air column used in OZIPR.

cursor)의 배출 감소에 요구되는 종류와 양을 자동적으로 예측하는 모델인 EKMA (empirical kinetics modeling approach)를 사용하고 있다. 화학 메커니즘은 모델링된 공기 기동안에서 일어나는 화학과정을 묘사하기 위하여 화학구조를 기반으로한 RACM (regional atmospheric chemistry mechanism)을 적용하였다. RACM은 상층 대류권으로부터 지구표면에 이르기까지 묘사할 수 있도록 만들어졌다 (Stockwell *et al.*, 1997).

## 3. OZIPR 입력자료 산출

### 3.1 초기조건

CO와 NO<sub>2</sub> 초기농도는 서울시의 도로변측정망의 각 사례 기간 자료를 이용하였다. 각 사례별로 VOCs 초기 농도로 1998년 8월과 1999년 6월 평균 농도는 Na and Kim (2001)에서, 1998년 9월 11일 농도는 Na (2001)에서 제시된 자료를 사용하였다.

### 3.2 경계조건

#### 3.2.1 반응성 VOCs 분율

대기 존재하는 반응성 VOCs를 대표하는 종류와 농도는 Na and Kim (2001)의 자료를 사용하여 계산하였다. 경계조건에서의 반응성 VOCs 분율은 지표 가까이 존재하는 VOCs 분율(initial VOCs)과 상공에 존재하는 VOCs (aloft VOCs), 지표층으로 수송되는 VOCs (transported surface-layer VOCs) 분율을 일정하게 보았다.

3. 2. 2 수송되는 O<sub>3</sub>, VOCs, CO 농도

1998년 8월과, 1999년 6월엔 상공에서 수송되는 오존 농도(transport aloft O<sub>3</sub>)는 월평균 1시간 최고 오존농도를 적용했고, 고농도 오존기간인 1998년 9월 11일은 그 전날인 9월 10일에 나타난 1시간 평균 오존최고농도를 입력자료로서 사용하였다. 지표층에서 수송되는 O<sub>3</sub>, VOCs, CO의 농도(transport surface concentration)는 0으로 보았다.

3. 2. 3 침적율

OZIPR에 기본적으로 제시되어 있는 침적속도를 사용하였다.

3. 3 기상자료

3. 3. 1 혼합고

Chang *et al.* (1997)이 제시한 오산지역의 original Holzworth method를 사용하여 추정된 혼합고 중에서 1998년 8월, 1999년 6월엔 오전과 오후의 여름철 평균혼합고를, 1998년 9월 11일은 오전과 오후의 가을철 평균혼합고를 적용하였다.

3. 3. 2 온도

1998년 8월, 1999년 6월은 각 달의 월평균 매시간 평균 온도(아침 8시~오후 8시)를 입력했으며, 1998년 9월 11일은 그날의 매시간 평균 온도(아침 8시~오후 8시)를 입력했다.

3. 4 시간별 배출량

환경부에서 발표한 서울시의 CO와 NO<sub>2</sub>의 1년 총 배출량을 기준으로 시간별 배출량을 계산하였다(환경부, 2001). 입력자료를 변화시키면서 출력자료에 계산한 시간별 배출량이 나오도록 배출분율을 계산하였다. 오전 8시부터 10시, 오후 6시부터 8시까지 가중치(평균배출량의 2배)를 주어 적용하였으며, 이 때 VOCs의 배출분율은 CO의 배출분율과 같게 하였다.

4. 민감도 분석 (Sensitivity analysis)

OZIPR을 이용하기 위해 여러 입력자료가 필요하며, 이들 일부는 실측이 힘든 것도 있다. 따라서 입력자료 중 모델의 결과값(오존의 1시간 최고농도)

에 가장 큰 영향을 미치는 요인을 알아보려고 하였다. 경제조건에서 지표로 수송된 O<sub>3</sub>, VOCs, CO의 값은 0으로 보았으므로 이 부분에 대한 것은 고려하지 않았으며, 기본적으로 온도, 혼합고와 같은 기상자료는 그 기간에 측정하거나 계산하여 추정된 자료로 이 부분에 대한 민감도 분석은 실시하지 않았다. 본 연구에서 자료의 부족으로 실측하기 어려운 조건들, 즉 가정하여 사용된 경제조건에서 상공에서 수송된 O<sub>3</sub>, VOCs, CO(transport aloft O<sub>3</sub>, VOCs, CO)와 침적의 변화에 모델의 결과값이 얼마나 민감하게 반응하는지를 알아보았다. 먼저 상공에서 수송된 O<sub>3</sub>, VOCs, CO에 대해 살펴보면, 상공에 존재하는 O<sub>3</sub>(이하 aloft O<sub>3</sub>로 표기)와 상공에 존재하는 VOCs(이하 aloft VOCs로 표기)의 값에 따라 최고 오존농도 값이 큰 폭으로 변화함을 나타냈다.

1998년 8월의 경우, 지표 가까운 대기로 수송되어지는 aloft VOCs 농도를 50% 감소한 결과 최고오존농도가 오후 3시 23분 0.052 ppm으로 나타나 약 18%의 감소를 보였고, aloft O<sub>3</sub>의 농도를 똑같이 50% 감소하였을 때는 오후 3시 43분에 0.053 ppm으로 17%의 감소를 나타냈다. 1998년 9월 11일 경우, aloft VOCs를 50% 감소한 결과 오존의 최고농도가 오후 3시 42분에 0.082 ppm으로 34% 낮아졌으며, aloft O<sub>3</sub>를 50% 감소시켰을 경우 오후 4시 23분에 0.104 ppm을 나타내 17%의 감소율을 보였다. 1999년 6월의 경우, aloft VOCs를 50% 감소한 결과 오존의 최고농도가 오후 3시 46분에 0.062 ppm으로 17% 낮아졌으며, aloft O<sub>3</sub>를 50% 감소시켰을 경우엔 오후 4시 3분에 0.059 ppm으로 나타나 21%의 감소율을 나타냈다. 1998년 8월과 1998년 9월 11일의 경우, aloft O<sub>3</sub>를 50% 감소시켰을 때보다 aloft VOCs를 50% 감소시켰을 때 최고오존농도의 감소율이

Table 1. Variation of the maximum one hour ozone concentrations with aloft O<sub>3</sub> or aloft VOCs.

비율		1998년 8월	1998년 9월 11일	1999년 6월
		최고 O <sub>3</sub> 농도 (ppm)	최고 O <sub>3</sub> 농도 (ppm)	최고 O <sub>3</sub> 농도 (ppm)
기본값		0.064	0.124	0.075
50% 감소	aloft VOCs	0.052 (18% 감소)	0.082 (34% 감소)	0.062 (17% 감소)
	aloft O <sub>3</sub>	0.053 (17% 감소)	0.104 (17% 감소)	0.059 (21% 감소)

**Table 2. Effects of dry deposition on the estimated maximum ozone concentrations.**

침적고려의 유무	1998년 8월	1998년 9월 11일	1999년 6월
최고 O <sub>3</sub> 농도 (ppm)	최고 O <sub>3</sub> 농도 (ppm)	최고 O <sub>3</sub> 농도 (ppm)	최고 O <sub>3</sub> 농도 (ppm)
침적이 있는 경우	0.064	0.124	0.075
침적이 없는 경우	0.067 (4.7% 증가)	0.130 (4.6% 증가)	0.079 (5.3% 증가)

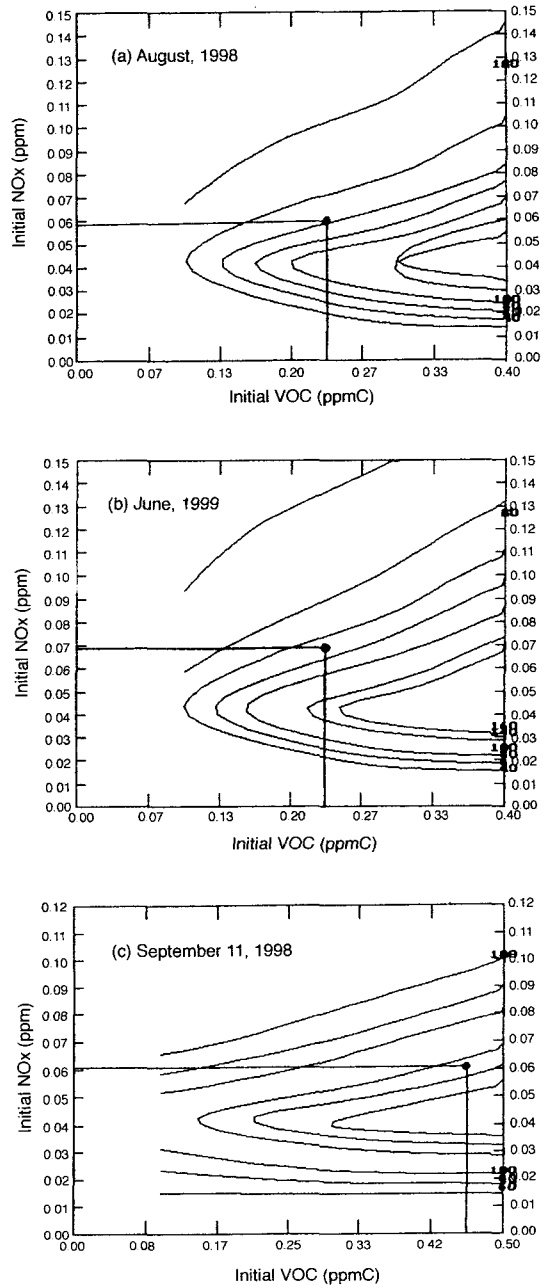
더 크게 나타났으며, 1999년 6월의 경우는 그 반대로 나타남을 알 수 있다.

결과적으로 입력자료로 사용된 세 사례의 aloft VOCs와 aloft O<sub>3</sub>의 농도를 비교했을 때, 다른 사례의 경우보다 더 높은 농도를 나타내는 자료에 따라 최고오존농도가 크게 변화되는 결과를 나타냈다. 1998년 9월 11일의 경우, aloft VOCs의 농도가 0.440 ppmC로 다른 두 경우보다 aloft VOCs의 농도가 크게 높다. Aloft O<sub>3</sub>의 농도는 0.121 ppm으로 1998년 8월의 경우와 비슷하고, 1999년 6월의 경우보다는 다소 낮게 나타난다. 따라서 이 경우 aloft O<sub>3</sub>보다 aloft VOCs의 변화에 오존의 농도가 더 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 1999년 6월의 경우에는, aloft O<sub>3</sub>의 농도가 0.168 ppm으로 1998년 8월의 0.129 ppm과 1998년 9월 11일의 0.121 ppm 두 경우와 비교했을 때 비교적 높은 aloft O<sub>3</sub> 값을 입력자료로 사용하였기 때문에 앞의 두 경우에 비해 aloft O<sub>3</sub>의 영향을 더 많이 받는 것으로 나타났다. 1998년 8월은 aloft VOCs와 aloft O<sub>3</sub>의 농도의 영향이 비슷하게 나타났으며, aloft VOCs를 감소하였을 때 aloft O<sub>3</sub>를 감소한 것보다는 오존농도의 변화가 약간 크게 보여졌다.

그리고 침적변화는 침적이 없는 경우와 침적이 있는 경우, 두 가지 경우에 대한 모델의 결과는 표 2에서 보듯이 세 기간 모두 최고오존농도의 4~5% 변화를 보였을 뿐이다.

**5. 결과와 검토**

그림 2에 세 사례에 대해 오존 최고등농도곡선(isopleth)을 구하여 보였다. 세 사례 모두 VOCs를 감소시키면서 NO<sub>x</sub>의 농도를 증가시키는 것이 오존저감에 효과적인 것으로 나타났다. 본 연구결과와



**Fig. 2. Ozone isopleths for three cases using OZIPR.**

유효성을 살펴보기 위해 4절에서 확인한 민감도가 큰 변수인 aloft VOCs와 aloft O<sub>3</sub>를 50% 감소시켜 오존최고등농도곡선(isopleth)을 그렸을 때에도 이

결과는 마찬가지로 나타났다. 세 사례에 입력한 aloft VOCs와 aloft O<sub>3</sub> 값은 초기농도에서 aloft로 수송되어 나타날 수 있는 값의 상한이므로 aloft VOCs와 aloft O<sub>3</sub> 값을 50% 증가시킨 경우는 고려하지 않았다.

서울시의 NO<sub>x</sub> 농도를 증가시키는 것이 최고 오존 농도를 저감시키는 이유는 (5)의 화학반응식과 관련이 있다.

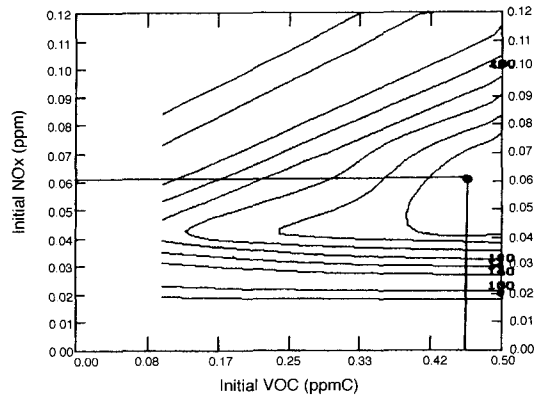


세 사례 모두 반응에 참여할 수 있는 VOCs가 NO<sub>x</sub>에 비해 작은 경우이다(VOCs limited, NRC, 1992) 이런 경우에는 VOCs와 OH 라디칼과의 (5) 반응이 오존생성의 율속단계(rate determining step)인데, NO<sub>2</sub>가 OH와 반응하면 오존의 생성반응을 이끄는 주요한 라디칼인 OH 라디칼이 HNO<sub>3</sub>로 되면서 OH와 NO<sub>2</sub>의 종말 반응을 이끌어낸다. 따라서 NO<sub>2</sub>의 증가는 대기중에 존재하면서 알칸, 알켄, 알킨과 같은 지방족 탄화수소류 뿐만 아니라 유기화합물과의 반응으로 오존형성을 이끄는 존재인 OH 라디칼의 종말 반응의 증가를 나타내기도 하므로 NO<sub>2</sub>의 증가가 오존을 감소시키는 결과를 가져오는 것이다.

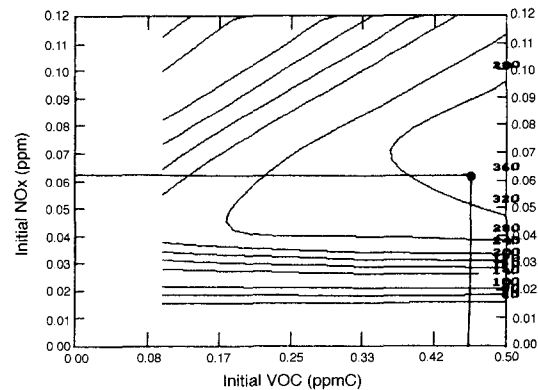
현재 VOCs를 감소시키기 위해서 대기환경보전법시행령 제39조 제2항 규정에 따라 지정된 석유화학정제업 및 저유소 유기용제·페인트제조업, 자동차제조업 등의 업종을 규제대상에 포함시키고 있다. VOCs의 배출량에서 중요한 위치를 차지하고 있는 자동차에서 배출되는 탄화수소류를 감소하기 위해서는 천연가스버스를 개발하여 보급시키고 제작차의 허용기준을 강화하고 있으며 자동차용 연료의 품질기준을 강화하여 방향족화합물과 벤젠의 규제를 강화하는 등의 법적 규제를 하고 있다(환경부, 2001). 이들 자동차와 관련된 법규를 살펴보면 NO<sub>x</sub>도 저감시켜야 할 주요한 배출물질로 취급하고 있다. 그러나 본 연구의 오존최고등농도곡선의 결과로 따져본다면 서울시의 경우는 오히려 NO<sub>2</sub> 즉 NO<sub>x</sub>의 증가가 오존의 감소에 도움을 줄 수 있다.

여기서 한가지 고려할 점은 인위적인 VOCs의 배출량보다 자연적인 VOCs의 배출량이 많은 지역이라면 VOCs의 감소가 힘들다. 이런 지역에서는 NO<sub>x</sub>의 저감이 주요한 오존저감책으로 사용될 수 밖에

없다. 그러나 서울과 같은 대도시지역에서는 정확한 VOCs의 배출량이 계산되진 않았지만 전원지역보다는 인위적인 VOCs의 배출량이 훨씬 더 중요하게 작용한다고 가정한다면, 자체적으로도 위해성을 가지고 있는 VOCs의 배출량을 줄이는 것에 초점을 맞추는 것이 오존저감에 효과적일 뿐만 아니라, 대기오염전반에 관해서도 중요한 문제라고 볼 수 있다. 그러나 VOCs 감소로 인한 정확한 오존저감의 효과는 VOCs 배출량에 대한 믿을만한 예측이나 측정결과로부터 얻어질 수 있을 것이다. 따라서 본 연구는 다음과 같은 방법으로 자연적인 VOCs의 배출량의 증가가 오존최고등농도곡선에 미치는 영향을 살펴보았다.



(a) In case of the fraction of isoprene to the total VOCs is 100%



(b) In case of the fraction of isoprene to the total VOCs is 50%

Fig. 3. Ozone isopleth for the case of September 11, 1998 when the fraction of isoprene to the total VOCs are a) 50% and b) 100%.

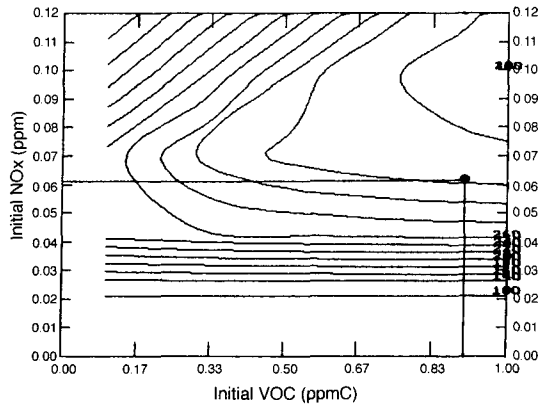


Fig. 4. Ozone isopleth for the case of September 11, 1998 when the fraction of isoprene to the total VOC in 50% and the total VOCs concentration is 2 times of the base case.

서울지역에서 관측된 VOCs 농도 (Na and Kim, 2001) 중 이소프렌 (isoprene)의 농도를 자연적인 VOCs의 농도를 대표하는 것으로 가정하고, 전체 측정된 VOCs 농도 중에서 이소프렌이 차지하는 비율을 50%, 100%로 가정하여 1998년 9월 11일 사례에 대해 계산한 오존최고등농도곡선을 그림 3에 보였다. 1998년 8월과 1999년 6월의 오존최고등농도 결과는 서울시의 오존을 저감하기 위해서 VOCs를 감소시키고  $\text{NO}_x$  배출을 증가시키는 방법이 여전히 유효한 것으로 나타났다. 그러나 그림 3에서 보듯이 VOCs의 농도가 0.440 ppmC로 높은 1998년 9월 11일의 경우는 이소프렌이 차지하는 비율을 100%로 가정했을 때 VOCs를 감소시키는 것보다  $\text{NO}_x$ 를 감소시키는 것이 오존을 저감하는데 훨씬 더 효과가 있는 것으로 나타났다.

또 다른 가정으로 각 기간의 VOCs 농도를 100% 증가시키고 증가된 만큼의 농도는 자연적인 VOCs 배출에 기인한다는 가정을 하고 이소프렌의 농도를 총 VOCs 농도의 50%로 적용시켜 오존최고등농도곡선을 그려보았다. 결과를 살펴보면 세 경우 모두 VOCs 감소보다는  $\text{NO}_x$ 를 감소시키는 것이 오존저감에 효과적으로 나타났다. 특히 그림 4에서 보듯이 1998년 9월 11일의 경우에  $\text{NO}_x$  저감이 효과적인 것이 훨씬 명확하게 드러났다. 결과적으로 VOCs의 농도가 높고 자연적인 VOCs의 배출량이 인위적인

VOCs의 배출량 만큼 차지한다면 오존저감정책은 VOCs를 감소시키는 것보다  $\text{NO}_x$ 를 감소시키는 것이 더 효과적이라는 사실을 나타냈다.

## 6. 결 론

오존의 일변화는 일사량과 기온의 상승, 혼합고의 상승 등 기상요소의 영향을 받으며, 배출된 오염물질에 의한 광화학 반응으로 생성되는 오존과 야간의 오존 소멸반응 등도 오존농도의 일변화에 영향을 받는다. 특정지역에서의 오존농도의 상승은 광화학 반응에 의한 오존생성, 성층권 오존의 침하, 오존이나 전구물질의 장거리 이동, 생성된 오존의 축적 등 여러 가지 요인이 복합되어 유발되므로 입력자료의 정확한 측정이 오존농도의 예측을 위해서는 필수적이다. 본 연구는 서울시의 1998년 8월, 1998년 9월 11일, 1999년 6월 자료를 기초로 OZIPR을 이용하여 오존의 일변화를 관찰하고 오존최고등농도곡선을 통한 적절한 오존저감책을 조사하였다. 모델링 결과, OZIPR은 잘 섞인 공기기둥 (well mixed column) 안으로 수송되는 상공에 존재하는  $\text{O}_3$  (aloft  $\text{O}_3$ )와 상공에 존재하는 VOCs (aloft VOCs)에 따라 오존농도가 민감하게 반응함을 나타냈다. 즉, 두 가지 중 높은 농도로 존재하는 쪽이 오존농도에 더 많은 영향을 미치는 것이다.

오존최고등농도곡선은 세 사례 모두, VOCs 저감과  $\text{NO}_x$ 의 증가를 통해 서울시의 오존농도를 조절하는 것이 더 효과적으로 오존을 감소할 수 있다는 결과를 나타내었다. 이 결과는 우리나라와 서울시의 오존저감대책의 실효성을 다시 검증하여야 함을 보여준다.

마지막으로 자연적 VOCs의 영향에 대하여 검토하였다. 자연적 VOCs의 배출 형태가 명확하지 않은 것이 서울의 오존 저감 대책수립에 큰 장애요인으로 밝혀졌다.

## 사 사

이 연구는 한국과학기술연구원의 금수강산 연구사업 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 여현구, 조기철, 임철수, 최민규, 임종억, 지동영, 김희강 (1999) 서울지역에서 대기 중 카보닐 화합물 농도에 대한 1, 2차 발생원의 기여율 산정. 한국대기환경학회지, 16(4), 317-325.
- 환경부 (2001) 환경백서 2000, 서울.
- Chang, Y.S., D.F. Brown, and Y.S. Ghim (1997) Estimation of mixing heights using the Holzworth method in Korea, J. Korea Air Pollution Res. Assoc., 13(E), 35-46.
- Gery, M.W. and R.R. Corouse (2002) User's Guide for Executing OZIPR, US EPA home page.
- Kim, J.Y., Y.S. Ghim, and Y.P. Kim (2000) Photochemical Modeling of July 1994 High-Ozone Episode in the Greater Seoul Area, J. Korean Society for Atmospheric Environment, 15, 55-64.
- Na, K. (2001) Characteristics of atmosphere volatile organic compounds in Seoul: Measurements and chemical mass balance receptor modeling, Ph. D. Thesis, Seoul.
- Na, K. and Y.P. Kim (2001) Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea, Atmospheric Environment, 35, 2603-2614.
- NRC (National Research Council) (1992) Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution, National Academy Press, Washington, D.C., USA.
- Stockwell, W.R., F. Kirchner, M. Kuhn, and S. Seefeld (1997) A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, Journal of Geophysical Research, 102, 25847-25879.