

논문

CMAQ 모형을 이용한 NH₃ 배출량 감축이 2차 무기 에어로졸에 미치는 영향 평가

The Effects of NH₃ Emission Reduction on Secondary Inorganic Aerosols Evaluated by CMAQ

박현영, 조석연*

인하대학교 환경공학과

HyeonYeong Park, SeogYeon Cho*

Department of Environmental Engineering, Inha University, Incheon, Republic of Korea

접수일 2020년 3월 8일
수정일 2020년 4월 19일
채택일 2020년 6월 3일

Received 8 March 2020
Revised 19 April 2020
Accepted 3 June 2020

*Corresponding author

Tel : +82-(0)32-860-7506
E-mail : sycho@inha.ac.kr

Abstract The secondary inorganic aerosols and their corresponding gaseous species were modeled by CMAQ (Community Multi-scale Air Quality Model) and validated by using monitoring data obtained from the dry deposition monitoring network for the year of 2015. And the effects of NH₃ emission reduction on secondary inorganic aerosols were also modeled and evaluated. The dry deposition monitoring network consists of 27 urban stations, 13 rural stations, and 1 background station and monitors NH₃, HNO₃, sulfate, nitrate, ammonium, and miscellaneous sea salt and mineral species. The CMAQ simulation results compare fairly well with total NH₃, which is sum of NH₃ and ammonium, and total HNO₃, which is sum of HNO₃ and nitrate, gaseous NH₃ measured by the dry deposition monitoring network. However, the CMAQ and near real-time monitoring method severely overestimate the nitrate during the summer because of not sufficiently reflecting evaporative losses typically occurring in filter based sampling methods. As the NH₃ emission in Korea was reduced by 30%, the calculated ambient NH₃ concentrations in Seoul, Busan, Daegu, Gwangju were lowered in a similar rate in the winter. The calculated averages of ammonium and nitrate concentrations in these four cities were also lowered by 7.1% and 7.4%, respectively. This low response of ammonium and nitrate concentrations to the NH₃ emission reduction implied that the NH₃ existed in excess to HNO₃. And the adjusted Gas Ratio exceeded one, confirming the excess of NH₃. In addition, the calculated average of sulfate was lowered by 3.6% as the decreased pH and increased hydrogen ion concentrations slowed the in-cloud sulfate production.

Key words: CMAQ, PM_{2.5}, NH₃, Nitrate, Thermodynamic equilibrium

1. 서론

대기 중 PM_{2.5}는 유기탄소, 원소탄소, 산성물질, 염기성 물질과 기타 무기물질로 구성되어 있다(Seinfeld and Pandis, 1998). 우리나라에서는 집중 대기오염 측정망(NIER, 2018)과 PM_{2.5} 성분측정망(MOE, 2018)에서 PM_{2.5} 성분농도를 정규 관측하며, KORUS-AQ 연구(KORUS-AQ science team, 2017) 등 사례연구에서 PM_{2.5} 성분과 상세대기조성을 집중 관측하였다. 이들

관측결과에 의하면, 산성과 염기성 물질이 전체 PM_{2.5} 질량의 30~60%에 달하며, 주요 산성 물질은 황산염(SO₄²⁻), 질산염(NO₃⁻)이고, 주요 염기성 물질은 암모늄염(NH₄⁺)이다.

가스상 산-염기물질은 HNO₃, NH₃이며, 입자상(particle phase)의 질산염, 암모늄염, 황산염과 평형을 이루고 있다(Stelson and Seinfeld, 1982). HNO₃는 내연기관과 대형 연소기에서 발생하는 NO가 가스상 및 비균질 화학반응을 하여 생성하는 2차 대기오염물질

인 반면, NH_3 는 1차 대기오염물질로서 HNO_3 보다는 배출량 저감효과가 보다 직접적이다. Kim *et al.* (2017)은 CMAQ 모형을 이용하여 2014년 7월의 수도권에서 NH_3 배출량을 50% 감축하면, 암모늄염, 질산염, 황산염 농도가 낮아져서 $\text{PM}_{2.5}$ 가 약 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 감소한다고 하였다. 그리고 $\text{PM}_{2.5}$ 농도 저감률은 NH_3 배출량을 감축했을 경우가 NO_2 , SO_2 , $\text{PM}_{2.5}$ 배출량을 감축했을 경우보다 각각 약 3배, 약 4배, 약 2배에 달한다고 하였다.

그러나 NH_3 와 HNO_3 는 열역학적 평형관계에 의해서 가스상과 입자상의 분배가 결정되므로, 대기 온도와 습도는 물론이고 NH_3 , HNO_3 , H_2SO_4 간의 상대 농도 즉, NH_3 의 과잉률이 NH_3 배출량 감축 효과에 영향을 미친다. Pinder *et al.* (2008)은 가스상 NH_3 대 가스상 HNO_3 와 입자상 질산염 합비의 비를 GR (gas ratio; 가스비)이라 정의하고, 황의 산화상태를 고려한 GR을 adjGR (adjusted GR)로 정의하였다. 그리고 겨울철에 adjGR이 클수록 NH_3 배출량 감축 효과가 감소한다고 보고하였다.

따라서 NH_3 배출량 감축 효과를 평가하기 위해서는 가스상과 입자상의 NH_3 와 HNO_3 농도를 정확하게 산출하여야 한다. NH_3 는 질소계 화합물로는 N_2 와 N_2O 다음으로 지구상 평균 농도가 높은 화학종이며, 동물의 배설물과 비료 등에서 주로 발생한다(Dentener and Crutzen, 1994). 특히 동아시아지역은 활동도와 배출계수의 불확도가 커서 NH_3 배출량의 정확도가 낮다(Kim *et al.*, 2006). 그리고 HNO_3 는 주간에는 OH와 NO_2 간의 화학반응으로 생성되며, 야간에는 N_2O_5 의 균질 및 비균질반응으로 생성된다. 주간 HNO_3 생성 반응속도상수에도 불확도가 있지만, 야간 HNO_3 생성속도의 불확도가 더 크다(Chang *et al.*, 2011). 따라서 모형 모사만으로 NH_3 와 HNO_3 농도를 정확히 산출하기 어렵다.

따라서 본 논문에서는 우리나라 건성강하물 측정망에서 관측한 가스상과 입자상 NH_3 와 HNO_3 농도를 이용하여, 계절별 NH_3 와 HNO_3 의 거동을 고찰하고 CMAQ 모형을 검증하고 수정하였다. 그리고 이렇게

개선된 CMAQ 모형을 이용하여 NH_3 배출량에 대한 $\text{PM}_{2.5}$ 농도의 민감도를 평가하였다.

2. 연구 방법

2.1 대기질 모형 개요

기상모형은 WRF-3.6 (Weather Research and Forecast version 3.6, www.mm.ucar.edu)을 사용하고, 이동-화학모형은 CMAQ-5.0.1 (Community Multi-scale Air Quality Model version 5.0.1, http://www.cmascenter.org)을 사용하였다. 가스상화학반응은 Carbon Bond Mechanism 05 (CBM05)에 염소관련 화학반응(Bryukov *et al.*, 2006)을 추가하고, 톨루엔 개성 화학반응(Whitten *et al.*, 2010)을 반영한 CB05_tucl을 사용하였다. 에어로졸 평형 모형은 ISORRPIA I을 사용하는 AERO5 module을 사용하였다.

CMAQ 시험모사를 한 결과, HNO_3 모사치가 관측치보다 크게 높았다. HNO_3 생성반응 중에 불확도가 큰 반응속도는 야간에 N_2O_5 를 HNO_3 로 전환하는 균질과 비균질 반응속도이다. 따라서, N_2O_5 와 수증기 간 균질 반응 속도 상수에 CBM05의 $2.5 \times 10^{-22} \text{cm}^3/\text{molecules}\cdot\text{sec}$ 대신 IUPAC의 $1.0 \times 10^{-22} \text{cm}^3/\text{molecules}\cdot\text{sec}$ 을 사용하였다(Task group on atmospheric chemical kinetic data evaluation, 2015, iuapc.pole-ether.fr). 이와 더불어 CMAQ은 Davis *et al.* (2008)이 제안한 비균질 반응기작을 이용하여 N_2O_5 로부터 HNO_3 생성속도를 계산한다. Dennis *et al.* (2008)은 CASNET 관측자료와 CMAQ 모사치 간 비교를 통하여 비균질 반응 속도가 5~10배 과대 산정되었다고 주장하였다. 따라서, 본 논문에서는 Chang *et al.* (2011)이 제안한 바와 같이, N_2O_5 로부터 HNO_3 생성에 유기물 방해 효과를 80%라 가정하였다. 이상과 같이 균질과 비균질 HNO_3 생성속도를 낮추어, HNO_3 의 과대 생성을 억제하였으며, 야간 HNO_3 생성속도 수정 전과 후의 결과는 3.1절에 나타내었다.

CMAQ은 빗방울이 생기면 모든 입자상 물질이 물

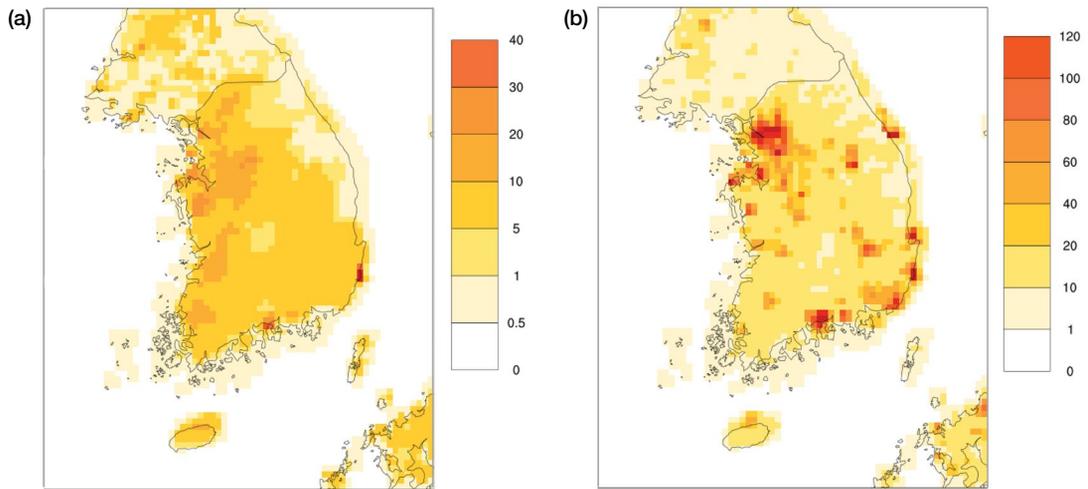


Fig. 1. KORUS-AQ v5.0 emission in Korea model domain. (a) NH₃ emission, (b) NO₂ emission. The unit is g/yr-m².

방울에 흡수된다고 가정하는데, 이는 습도가 높아서 에어로졸이 액적화되는 구름에는 타당한 가정이지만, 구름아래 지역에서는 적용할 수 없는 가정이다. 따라서 Slinn (1983)의 구름 아래 세정식을 사용하여 CMAQ의 관련 모듈을 수정함으로써, 강수세정 효과를 적절히 반영하도록 하였다.

2.2 모형 모사 조건

2.2.1 모사대상 기간과 지역

모사대상 기간은 사용 가능한 배출량과 측정자료를 고려하여 2015년을 선정하였으며, 모사구간은 중국, 한반도, 일본을 포괄하는 지역규모구간을 선정하였다. 동지격자체계를 사용하여 모구간은 27 km 격자를 적용하고, 한국 구간은 9 km 격자를 적용함으로써 한국의 상세한 모사가 가능하도록 하였다. 그리고 WRF와 CMAQ이 동일한 수평과 수직격자체계를 사용함으로써, 보 간 오류에 의한 연속방정식 위배를 최소화하였다.

2.2.2 배출량 자료

인위적 (anthropogenic) 배출량은 2015년을 대상으로 하는 KORUS v5.2 배출량을 사용하였다. KORUS v5.2은 KORUS v2.1과 CAPSS보다 한국 CO 배출량이

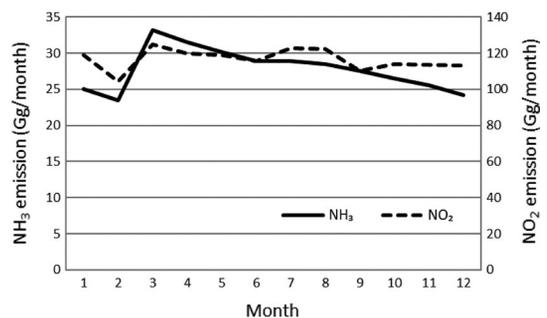


Fig. 2. Monthly variation of NH₃ and NO₂ emission in Korean Model Domain.

약 60%, 한국 NO₂ 배출량이 약 10% 정도 크며, 그 외 화학종 배출량은 유사하다. 자연 배출량은 MEGAN 2.0을 사용하였다. 본 논문에서 한국 모사구간은 그림 1과 같이 남한 전체와 북한 및 일본 일부를 포함하는데, NO₂ 배출량은 서울, 부산, 대구 및 고속도로 주변에서 높게 나타나는 반면, NH₃ 배출량은 충남과 경기 남부에 축산시설이 많은 지역과 여수와 울산 등 중화학공업시설이 많은 지역에서 높게 나타났다.

그림 2는 한국 모사구간에서 NH₃ 배출량과 NO₂ 배출량의 월변화를 보여준다. NH₃ 배출량은 2015년 1월과 2월은 각각 25 Gg, 23 Gg이었으며, 3월에는 33 Gg으로 증가하였고, 그 이후로는 점차 감소하여 12월에는

다시 1월 수준인 24 Gg이었다. 이렇게 NH₃ 배출량이 봄에 높은 현상은 봄에 가스상과 입자상 NH₃의 합이 높은 건성강하물 측정망의 관측결과 (Sung *et al.*, 2020)와 일치한다.

NO₂ 배출량은 봄과 여름에 증가하다 가을에 다시 감소하였다. 2월은 가장 낮은 104 Gg이었으며, 7월과 8월에 가장 높은 122 Gg이었다. 그리고 9월에 110 Gg으로 낮아졌으며 12월에 1월 수준인 113 Gg이 되었다.

2.2.3 초기 및 경계조건

모구간의 기상장과 화학물질 농도장의 초기조건과 경계조건은 전구 재해석(reanalysis)을 이용하여 산출하였다. 전구 기상장은 0.25° 해상도의 NCEP GDAS FNL (National Center for Environmental Prediction Global Assimilation System Final Analysis)을 사용하였고, 전구 화학물질 농도장은 0.4° 해상도의 CAMS (Copernicus Atmospheric Monitoring System)의 실시간 모델링 자료 (<https://apps.ecmwf.int/datasets/data/cams-nrealtime>)를 사용하였다.

3. 모사결과와 관측자료 비교

우리나라는 2015년에 504개소의 대기 측정소를 운영하여 기준성 대기오염물질은 물론이고 중금속, 유해대기오염물질, 건성과 습성강하물, 휘발성 유기물질과 미세먼지 성분을 관측하였다. 이 중에서 본 연구

의 수치모사 결과 비교에 활용한 자료는 기준성 대기오염물질 측정망의 SO₂, NO₂, O₃, PM_{2.5} 농도, 건성강하물 측정망의 가스상 HNO₃와 NH₃ 농도, 그리고 건성강하물 측정망과 집중 대기오염 측정망의 입자상 암모늄염(NH₄⁺), 질산염(NO₃⁻), 황산염(SO₄²⁻) 농도이다. 실험실 간 비교로 산정한 건성강하물 측정망 관측치의 상대오차는 약 10%이다(Sung *et al.*, 2020).

3.1 HNO₃ 생성기작 수정 전후 모사치와 관측치의 비교

본 논문에서는 수정한 HNO₃ 생성기작의 효과를 검토하기 위하여 고농도 질산염이 관측되는 1월의 시간 평균 질산염 농도를 원 기작(original mechanism)과 수정 기작(modified mechanism)으로 구분하여 관측치와 함께 그림 3에 제시하였다. 단, 1월인 겨울에는 HNO₃가 주로 입자상에 분포하므로, 가스상 HNO₃의 거동은 생략하였다.

주간과 야간의 HNO₃ 생성반응은 다음과 같다.

주간



야간

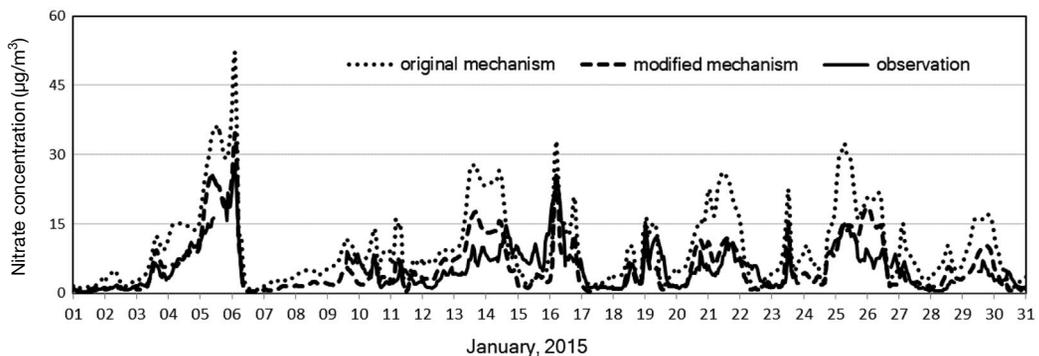
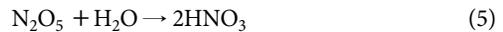


Fig. 3. The variation of nitrate concentration on January.

그림 3에서 반응 1에 의하여 낮에 피크가 나타나는 경우는 10일, 13일, 18일, 20일, 21일, 23일, 29일인데, 겨울에는 햇빛이 약하여 낮에 HNO₃ 생성속도가 느려서 질산염 피크의 크기가 야간보다 작았다. 주간 HNO₃ 생성반응 속도는 수정하지 않았으나, 원 기작이 야간에 HNO₃를 많이 생성하여 주간 질산염 농도의 피크가 수정 기작보다 크게 나타났다.

야간에는 주간에 생성된 오존이 반응 2와 반응 3을 통해서 질소산화물을 산화시킨다. 그리고, 반응 4를 거쳐서 반응 5에 의하여 HNO₃가 생성된다. 2.1절에 언급한 바와 같이 본 논문에서는 반응 5의 HNO₃ 생성속도를 낮추었다. 따라서 그림 3과 같이, 5일, 6일, 13일, 14일, 16일, 19일, 27일은 야간에 질산염 피크가 나타났는데, 수정 기작이 원 기작보다 모사치가 측정치에 근접하였다.

3.2 대기오염 자동측정망 관측자료와 비교

대기오염 자동측정망은 기준성 대기오염물질인 SO₂, NO₂, PM_{2.5}, PM₁₀, O₃, CO를 실시간으로 관측하고 있다. 2015년에는 318개 기준성 대기오염물질 측정소가 있었으나, 2015년은 PM_{2.5} 대기환경기준이 발효된 해로 PM_{2.5} 측정소는 135개에 불과하였다. 2015년에 PM_{2.5} 측정소가 주로 설치되었던 서울, 부산, 대구, 광주 등에 대해서 SO₂, NO₂, O₃, PM_{2.5}에 대하여 시간 평균 모사치와 관측치를 비교하여, 양호한 결과를 얻었다. 그중에서 본 논문과 직접 관련이 있는 일평균 PM_{2.5}에 대한 통계분석 결과는 표 1과 같다. 상관계수 R값은 0.71~0.75로 양호하였고(Emery *et al.*, 2017), 황사 기간을 제외하면 0.8 이상에 달하였다. IOA (Index

of Agreement, 일치도), NMB (Normalized Mean Bias, 정상평균편이), NRMSE (Normalized Root Mean Square Error, 정상평균제곱근 오차)의 산출식은 다음과 같다.

$$IOA = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} (M_i - O_i)^2}{\sqrt{\sum_{i=1}^{i=N} (|M_i - \bar{O}| - |O_i - \bar{O}|)^2}} \quad (6)$$

$$NMB(\%) = \frac{\bar{M} - \bar{O}}{\bar{O}} \times 100 \quad (7)$$

$$NRMSE(\%) = \frac{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} (M_i - O_i)^2}}{O_{i,max} - O_{i,min}} \times 100 \quad (8)$$

여기서, O는 관측치, M은 모사치, i는 측정소 번호이다. 그리고, \bar{O} 와 \bar{M} 은 각각 관측치 평균과 모사치 평균이며, max와 min은 각각 최대치와 최소치를 의미한다.

3.3 건성강하물 측정망 관측자료와 비교

건성강하물 측정망은 산성강하물 측정망의 일원으로 3단 필터팩을 사용하여 가스상과 입자상 산-염기 물질을 측정한다. 관측하는 가스상 화학종은 NH₃, HNO₃, HCl이며, 입자상 화학종은 NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺이다. 건성강하물 측정망은 2006년에 설치되기 시작했으며, 본 논문의 대상 기간인 2015년의 건성강하물 측정망은 도시지역 측정소 25개소, 교외지역 측정소 14개소와 국가배경 지역 측정소 1개 등 총 40개의 측정소를 갖추고 있었다. 구체적인 건성강하물 측정소 위치는 2015년도 대기 환경연보(MOE, 2016)의 산성강하물 측정망 부록에 수록되어 있다. 대기시료는 24시간 누적 채취를 하며

Table 1. Comparison of model results with observations for PM_{2.5} for the year 2015.

	Annual mean (µg/m ³)		Standard deviation (µg/m ³)		R	IOA	NMB	NRMSE
	Observation	Modeling	Observation	Modeling				
Seoul	23.0	32.3	11.53	19.06	0.75	0.74	0.40	0.24
Busan	25.4	23.7	11.42	14.14	0.75	0.85	-0.06	0.15
Daegu	25.2	27.4	12.34	14.88	0.73	0.84	0.09	0.17
Gwangju	26.0	27.3	14.11	16.91	0.75	0.86	0.05	0.13

측정주기는 6일이다. 모사치와 비교 시 주의할 점은 디누더(denuder)가 없는 3단 필터팩을 사용하므로 일부 산-염기 화학종의 손실이 있을 수 있다는 점과 6일 주기의 간헐적 측정을 한다는 점이다 (Sung *et al.*, 2020).

그림 4와 그림 5에 불광동 건성강하물 관측치와 CMAQ 모사치를 비교하였다. 그림 4(a)와 같이, 1월부터 3월까지와 11월부터 12월까지 가스상 HNO_3 의 관측농도가 0에 가까웠는데, 이는 온도가 낮으면 HNO_3 가 입자상에 주로 분배되기 때문이다. 모사치는 이러한 HNO_3 거동을 잘 재현하였다.

그림 4(b)와 같이, 5월부터 9월까지 HNO_3 는 주로 가스상에 존재하여 입자상 HNO_3 인 질산염의 관측농도는 0에 가까웠다. 그러나 5월부터 9월까지 질산염의 모사농도는 관측치를 크게 상회하였다. 이는 3단 필터팩으로 채취할 때 상당량의 질산염이 손실되기 때문인데, 보다 상세한 내용은 3.4절에 서술하였다.

그림 5(a)와 같이, NH_3 는 HNO_3 와 유사하게 겨울

에 농도가 낮고 여름에 농도가 높다. 그림 5(b)와 같이, 암모늄염은 여름에 농도가 낮기는 하였지만 질산염과는 달리 농도는 0이 되지 않는었다. 이는 황산염을 중화하는데 암모늄염이 필요하기 때문이다. 따라서 암모늄염의 과잉모사 정도는 질산염보다 작아서, 암모늄염의 연평균 모사치와 관측치 간의 차이는 $1.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 질산염의 연평균 모사치와 관측치 간의 차이인 $3.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 작았다.

상분배 효과를 배제하고 CMAQ 모사결과를 검증하기 위해서, 덕천동(부산), 대명동(대구), 농성동(광주), 운암면(임실군) 등 4개소에서 총 HNO_3 와 총 NH_3 농도의 관측치와 모사치를 비교하여 그림 6에 나타내었다. 운암면 측정소는 교외대기 측정소이며, 그 외 측정소는 도시대기 측정소이다. 그리고 총 HNO_3 와 총 NH_3 농도는 가스상과 입자상 농도의 합이다. 대각선 위의 직선은 모사치가 관측치의 2배임을 의미하며, 대각선 아래 직선은 모사치가 관측치의 0.5배임을 의미한다. 교외대기 측정소인 운암면 측정소를 제외하

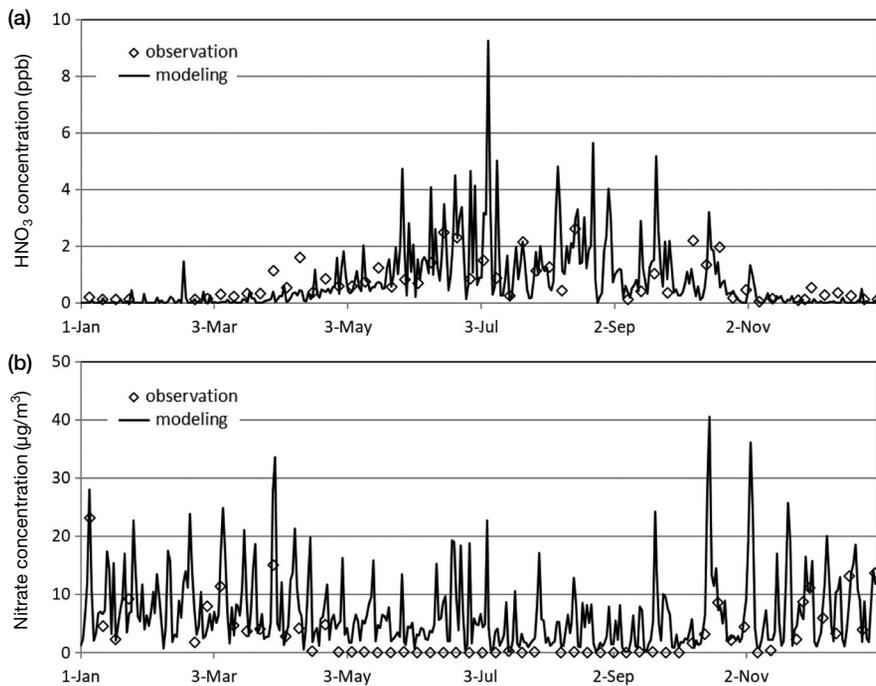


Fig. 4. Comparison of observed and modeled concentrations at Bulgwang dry deposition monitoring site. (a) HNO_3 , (b) nitrate.

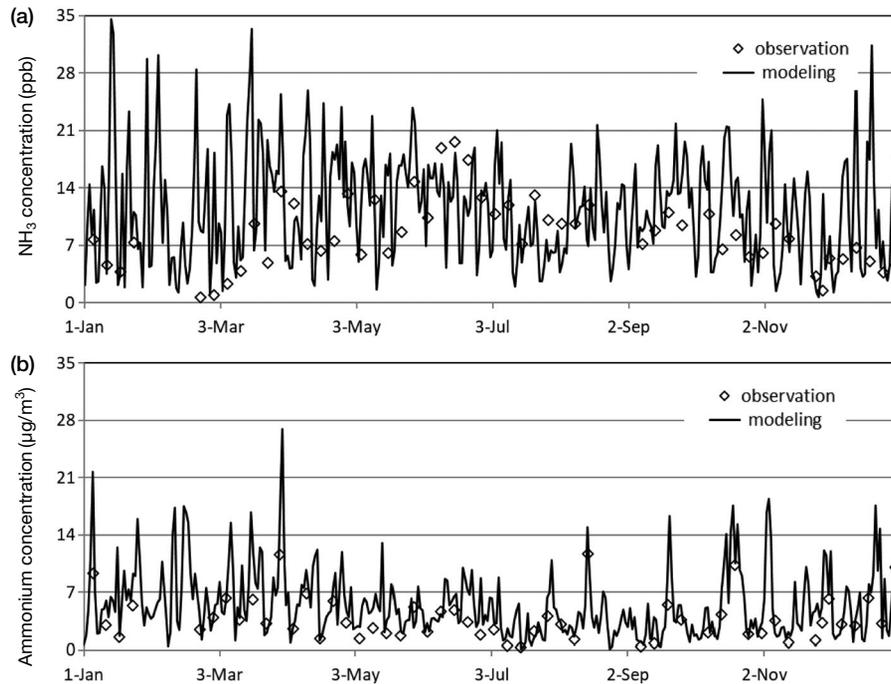


Fig. 5. Comparison between observed and modeled concentrations at Bulgwang dry deposition monitoring site. (a) NH₃, (b) ammonium.

면, 겨울과 봄의 총HNO₃ 모사치는 관측치의 0.5배~2배를 나타내는 보조선 안에 대부분 위치하였다. 따라서, 2장에서 언급한 바와 같이 균질과 비균질 HNO₃ 생성속도를 크게 낮춘 것은 타당하다고 평가된다. 그러나 여름에는 총HNO₃ 모사치가 관측치를 상회하므로, 이에 대한 추가 고찰이 필요하다. 그리고 교외대기 측정소인 운암면 측정소에서는 봄과 겨울에도 모사치가 관측치의 2배를 상회하는 경우가 다수 발생하였다.

총NH₃는 총HNO₃보다 모사치가 관측치와 잘 일치하였다. 덕천동과 대명동은 사계절 모두 총NH₃ 모사치가 관측치의 0.5배~2배를 나타내는 보조선 안에 대부분 위치하였다. 단, 농성동은 여름철 총NH₃가 과소 모의되었고, 운암면은 겨울철 총NH₃가 과대 모의되었다. 이는 계절별 배출량의 부정확성으로 인한 것으로 추정된다.

3.4 불광동 측정소 관측자료와 비교

2015년에는 건성강하물 측정망과 더불어 집중 대기오염 측정망에서도 PM_{2.5} 성분을 관측하였다. 건성강하물 측정망과 집중 대기오염 측정망에 모두 속한 불광동에서 관측치와 모사치를 비교하여 그림 7에 나타내었다. 집중 대기오염 측정망에서는 여과지를 사용한 시료 채취와 실험실 분석으로 이루어진 수동관측(manual monitoring)과 반자동 측정기를 사용하는 준 실시간 관측(near real-time monitoring)을 병행한다. 2015년에 수동관측은 3일 주기로 24시간 시료를 누적 채취하고, 준 실시간 관측은 매시간 45분 동안 시료를 채취한다. 한편, 건성강하물 측정망에서는 측정주기가 6일이며 24시간 시료를 누적 채취한다. 이렇게 관측방법에 따라 측정주기와 측정시간이 달랐기 때문에, 본 연구에서는 시간 평균 혹은 일평균 농도를 사용하기보다는 월평균 농도를 사용하여 3개의 관측치와 1개 모사치의 거동을 비교하였다.

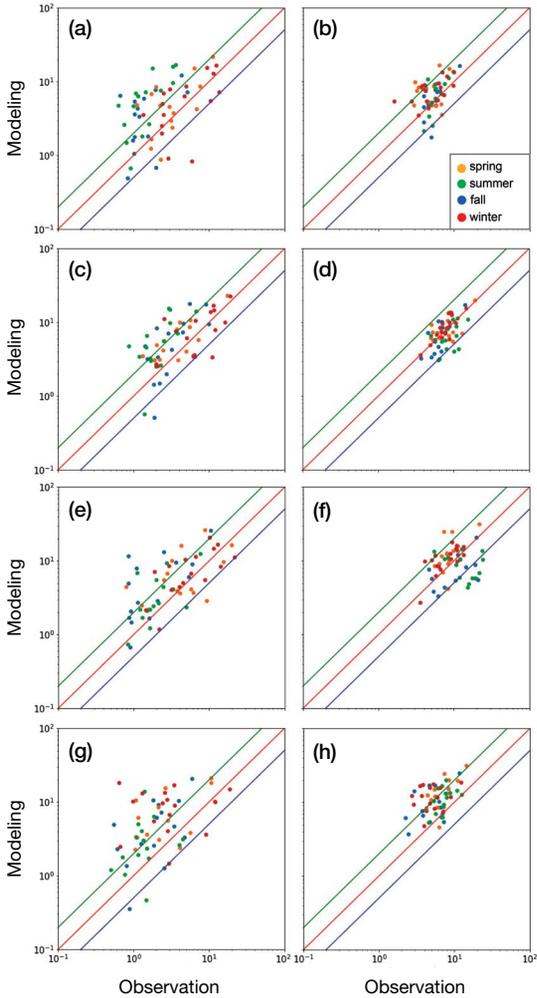


Fig. 6. Comparison between observed and modeled concentrations in $\mu\text{g}/\text{m}^3$. (a) total HNO_3 at Deockcheon, (b) total NH_3 at Deockcheon, (c) total HNO_3 at Daemyeong, (d) total NH_3 at Daemyeong, (e) total HNO_3 at Nongseong, (f) total NH_3 at Nongseong, (g) total HNO_3 at Unam, (h) total NH_3 at Unam.

측정주기와 평균화 시간이 다르기 때문에 월평균 농도를 수치적으로 비교하기는 어렵다. 그러나 그림 7(a)와 같이, 입자상 질산염은 관측치와 모사치 모두에서 여름에 농도가 낮고, 겨울에 농도가 높게 나타났다. 여름에는 수동 관측치와 건성강하물 측정치에서 질산염의 농도가 0으로 나타난 반면, 준 실시간 관측치는 약 $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 였으며, 모사치는 약 $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 였다.

$\text{PM}_{2.5}$ 표준측정방법인 중량법에서와 같이 건성강

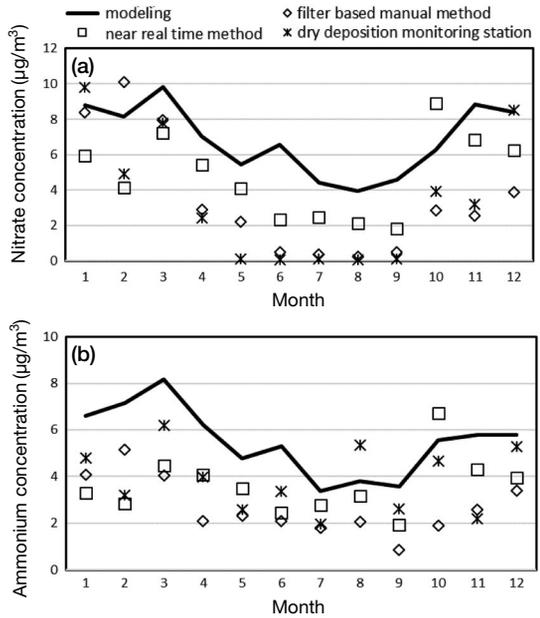


Fig. 7. Monthly-averaged concentration at Bulgwang dry deposition monitoring site. (a) nitrate, (b) ammonium.

하물 측정망과 집중 측정망 모두 테프론 여과지를 사용한다. Chow *et al.* (2005)은 테프론 여과지를 사용하는 경우에 대기온도가 높으면 질산염의 51~88%가 증발한다고 보고하였다. 여름에는 여과지 기반 방법보다 준 실시간 관측 방법의 증발 손실이 적어서 질산염 농도가 여과지 기반 방법보다 높았다. CMAQ 모형은 시료 채취 시 발생하는 증발 손실을 고려하지 않기 때문에 질산염 농도 모사치가 준 실시간 관측 방법보다 높게 나타났다. Frank (2006)는 질산염 증발 효과를 반영하는 방법을 개발하였는데, 이를 적용하면 질산염 모사치를 관측치 수준으로 낮출 수 있을 것으로 기대한다.

그림 7(b)와 같이, 암모늄염 역시 모사치와 관측치는 모두 여름이 겨울보다 낮았으나, 계절 변동은 질산염보다 작았다. 여름철 암모늄염의 농도는 준 실시간 측정방법에 의한 경우가 여과지 측정방법에 의한 경우보다 약 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 만 높았는데, $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이 높았던 질산염보다 양호한 수치이다.

4. NH₃ 배출량 감축이 2차 무기 에어로졸에 미치는 영향 평가

대기 중에 배출하는 NH₃는 열역학적 평형관계에 의해서 가스상과 입자상의 분배가 결정될 뿐만 아니라 평형반응을 통해서 HNO₃의 가스상 및 입자상 분배에 영향을 미친다. 따라서, 대기 온도와 습도는 물론이고 NH₃, HNO₃, H₂SO₄ 간의 상대 농도, 즉, NH₃의 과잉률이 질산염의 농도에 영향을 미친다.

본 장에서는 CMAQ 모형을 이용하여, 우리나라 건성강하물 측정지점에서 NH₃ 과잉률을 평가하고 2차 무기 에어로졸의 NH₃ 배출량 민감도를 산출하였다.

4.1 NH₃ 과잉률 평가

Pinder *et al.* (2008)은 온도가 낮은 미국 동부 겨울철 입자상 질산염과 황산염, 총HNO₃, 총NH₃ 간에 선형관계가 성립하며, 따라서 평형식을 시간 평균 농도에 적용할 수 있다고 주장하였다. 이에 근거하여 다음과 같이 adjGR (adjusted Gas Ratio)을 정의하였는데, NH₃ 과잉상태에서는 adjGR이 1보다 크며, NH₃ 과잉률은 adjGR 값을 이용하여 평가할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{adjGR} &= \frac{\text{free ammonia}}{\text{total ammonium}} \\ &= \frac{[\text{NH}_3] (\text{mol}) + [\text{NO}_3^-] (\text{mol})}{[\text{HNO}_3] (\text{mol}) + [\text{NO}_3^-] (\text{mol})} \end{aligned}$$

본 논문에서는 NH₃, 질산염, HNO₃ 계절 평균 농도를

사용하여, 겨울철 (1월, 2월과 12월) 관측치와 모사치의 adjGR 값을 산출하였다.

그림 8에는 겨울철 도시지역 건성강하물 측정소인 불광동 (서울), 덕천동 (부산), 대명동 (대구), 농성동 (광주)과 교외지역 건성강하물 측정소인 설성면 (경기도 이천), 운암면 (전라북도 임실), 청천면 (충청북도 괴산)에서 adjGR의 측정치와 모사치를 비교하였다. 선정된 모든 지점에서 adjGR 측정치가 2.3 이상으로 산출되었는데, 이는 NH₃가 과잉으로 존재하고 있음을 의미한다 (Dennis *et al.*, 2008). 그리고 특히 이천시 설성면은 인근에 밀집한 축사의 영향으로 NH₃의 과잉이 심하여 adjGR 값이 10을 초과하였다. 불광동과 설성면 측정소를 제외하면, adjGR의 모사치 대 측정치 비율은 0.9~1.3 이내였으며, 모형을 이용하여 NH₃가 질산염에 미치는 영향의 평가가 가능하다. 단, 불광동은 adjGR이 과대 모의가 되었으므로, 질산염의 NH₃에 대한 민감도를 과소평가할 가능성이 있다.

4.2 NH₃ 배출량 민감도 평가

NH₃ 배출량의 민감도를 평가하기 위해서, NH₃ 배출량을 30% 감축하고 CMAQ 모사를 진행하여 질산염, 황산염과 암모늄염 농도의 저감 정도를 산출하였다. 3.4절에 서술한 바와 같이, CMAQ 모델링은 표준 측정방법에 의한 시료채취 시 발생하는 질산염 증발 손실을 반영하지 않기 때문에 증발 손실이 미미한 겨울을 제외한 계절에서 질산염을 과대평가한다. 그리

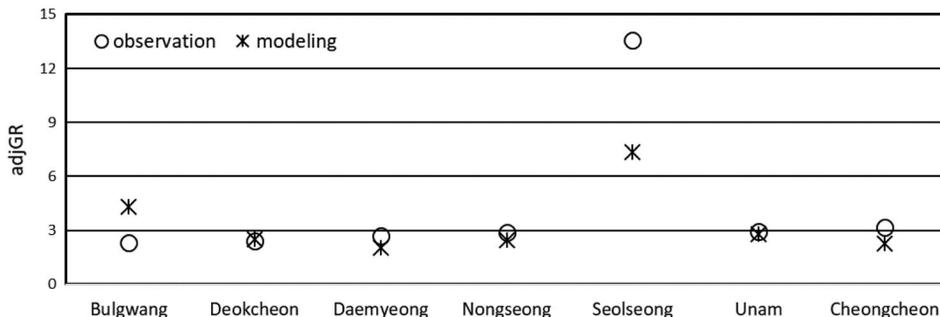


Fig. 8. Comparison of Modeled and Observed adjGR at the eight selected dry deposition monitoring sites in the winter.

고 4.1절에 서술한 바와 같이 NH_3 과잉률을 평가할 때 사용하는 adjGR은 겨울에만 사용이 가능하다. 따라서, 여기서는 분석 기간을 2015년 겨울로 국한하여 NH_3 감축 영향을 평가하였다. 참고로 그림 7(a)와 같이 여름에는 HNO_3 가 주로 가스상에 존재하여 질산염 농도는 무시할 만큼 작으므로, NH_3 를 감축하여도 저감되는 질산염 농도는 미미하다. 반면에 겨울은 HNO_3 가 주로 입자상에 존재하므로, NH_3 저감에 따른 질산염 감소 효과가 여름보다 크고, 따라서 이를 산출할 필요가 있다.

CMAQ 모형을 이용해서 서울, 부산, 대구, 광주 등 4개 지역의 도시 대기 측정소 위치에서 adjGR 값을 산출하고 이의 평균치, 최대치, 최소치를 표 2에 나타내었다. 각 지역에서의 도시대기 측정소의 위치와 개수는 2015년 자료를 사용하였다. 모든 지역에서 adjGR의 최소값이 1을 초과하였는데, 이는 NH_3 가 과잉으로 존재함을 의미한다. 특히 서울은 다른 3개 지역과 비교하여 모사치의 adjGR 값이 가장 커서 NH_3 의 과잉 정도가 가장 크게 평가되었다.

NH_3 배출량을 30% 감축시키고 모사를 진행하여 입자상의 질산염, 암모늄염, 황산염, $\text{PM}_{2.5}$ 와 NH_3 저감률을 산출하여 그림 9에 나타내었다. 질산염 저감률은 부산이 10.07%로 가장 높았으며, 그 다음으로는 대구 8.6%, 광주 5.8%와 서울 5.0% 순이었다. 서울은 adjGR의 평균값이 다른 지역보다 60~80%가 큰 4.3이어서 NH_3 과잉정도가 심하여 질산염 저감률이 낮게 나타났다. 질산염 저감효과가 가장 높았던 부산에서도 adjGR의 평균치가 2를 초과한 2.45로서 질산염 저감률은 NH_3 배출량 감축률의 25%에 불과하였다. 또한, NH_3 배출량 감축에 따른 암모늄염 저감률은 대구

Table 2. The calculated adjGR value by CMAQ for the selected four regions.

	Seoul (25) [#]	Busan (19)	Daegu (7)	Gwangju (6)
Average	4.32	2.45	2.31	2.99
Maximum	5.07	3.15	2.55	3.78
Minimum	3.92	1.69	2.09	2.49

[#]The number inside the parenthesis denotes the number of stations in the region

가 8.6%로 가장 높았으며, 그 다음으로는 부산 7.7%, 광주 6.4%, 서울 5.9% 순이었다.

황산염은 가스상과 액상반응에 의해서 SO_2 가 산화되어 생성된다. 가스상 화학반응은 NH_3 에 영향을 받지 않는다. CMAQ-AERO5에는 SO_2 를 산화시키는 액상 화학반응 5개가 있는데, CMAQ sulfur tracking (CMAQ-STM)으로 분석한 결과 본 모사조건에서는 SO_2 와 H_2O_2 간 반응과 SO_2 와 O_3 간의 반응이 전체 액상 SO_2 산화반응의 90% 이상을 차지하였다. 또한 pH가 2 이상이면 SO_2 와 H_2O_2 간의 화학반응속도는 pH에 무관한 반면, SO_2 와 O_3 간의 화학반응 속도는 수소이온 농도에 반비례한다. 따라서 대기 중 NH_3 농도가 감소하면 구름방울의 pH가 감소하고 수소이온 농도가 증가하며, SO_2 와 O_3 간의 화학반응 속도가 감소하여 황산염 생성이 줄어든다. 그러므로 NH_3 배출량을 30% 감축하면 그림 9와 같이 황산염은 대구에서 5.0%, 그 외 지역은 1.9~4.5% 저감되는 것으로 나타났다.

$\text{PM}_{2.5}$ 는 가스상 NH_3 에 직접적 영향을 받지 않는 유기물질, 토양성분 등을 포함하고 있으므로 $\text{PM}_{2.5}$ 저감률은 질산염, 암모늄염, 황산염 저감률의 평균보다는 다소 낮게 나타난다. 그림 9와 같이, 질산염, 암모늄염, 황산염 저감률이 모두 높았던 대구에서 $\text{PM}_{2.5}$ 저감률이 6.0%로 가장 높았고, 그 다음으로 부산 4.6%, 서울 4.0%, 광주 3.9% 순이었다. 이는 NH_3 배출량 감축률 30%에 비해서 크게 작은 값이다. 이는 NH_3 가 과

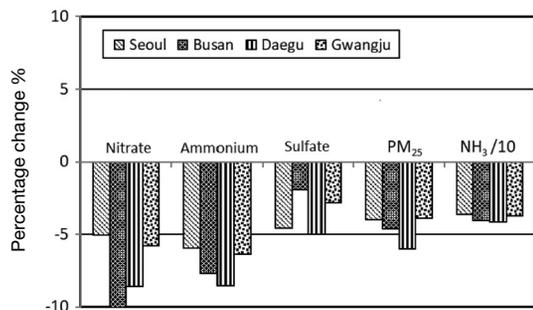


Fig. 9. The percentage change of chemical species in $\text{PM}_{2.5}$ in winter in response to 30% decrease of NH_3 emission in Korea. The percentage change of NH_3 is divided by 10.

인으로 존재하여 NH₃ 배출량 감축이 PM_{2.5} 감축에 영향을 크게 미치지 않았기 때문이다.

가스상 NH₃ 농도는 배출량 감축률과 유사한 비율인 35~42% 범위로 감소하였다. 이렇게 NH₃ 농도의 감소비율이 배출량 저감비율과 유사한 것은 NH₃ 농도에 증장거리 이동이 미치는 영향이 적음을 의미한다. 또한 NH₃가 감소함에 따라서 HNO₃ 농도는 반비례하여 증가하였지만, NH₃의 감소 이전에 HNO₃ 농도가 0에 가까워서 이를 분모로 사용한 증가율은 오차가 컸기에 그림에서는 제외하였다.

그림 10과 같이, NH₃ 배출량 30% 감축 시 저감 농도는 서울이 암모늄염 0.39 µg/m³, 질산염 0.44 µg/m³, 황산염 0.49 µg/m³였으며, 부산은 암모늄염 0.36 µg/m³, 질산염 0.59 µg/m³, 황산염 0.16 µg/m³, 대구는 암모늄염 0.53 µg/m³, 질산염 0.74 µg/m³, 황산염 0.48 µg/m³, 광주주는 암모늄염 0.37 µg/m³, 질산염 0.41 µg/m³, 황산염 0.30 µg/m³였다. 이를 정리하면 NH₃ 배출량 30% 감축 시 암모늄염, 질산염, 황산염 총합의 저감 농도는 PM_{2.5} 저감률이 높았던 대구에서 1.75 µg/m³으로 가장 높았으며, 그 다음으로는 서울 1.31 µg/m³, 부산 1.12 µg/m³, 광주 1.08 µg/m³ 순이었다.

우리나라 전체에서 NH₃ 배출량을 변화시킨 본 연구와 수도권에서만 NH₃ 배출량을 변화시킨 Kim *et al.* (2017)의 연구와 직접 비교는 어렵다. 다만 Kim *et al.* (2017)의 연구에서는 여름철 NH₃ 배출량 감축 효과가 다른 계절보다 크다고 평가하였으나, 본 논문에

서는 관측치와 질산염 증발 효과를 근거로 여름철 NH₃ 배출량 감축 효과는 미미하다고 평가하였다.

5. 결 론

2차 무기 에어로졸은 2차 유기 에어로졸과 함께 2차 PM_{2.5}를 구성한다. 2차 무기 에어로졸은 산성비와의 관련성 때문에 과거 40여 년간 많은 연구가 있었음에도 불구하고, 아직도 관측과 모델링에 적지 않은 불확실성이 있다. 본 논문에서는 건성강하물 측정망, 집중 대기오염 측정망의 관측자료와 CMAQ 모델링을 이용하여 2015년 우리나라 주요도시에서의 2차 무기 에어로졸의 거동을 연구하고, NH₃ 배출량 감축에 따른 2차 무기 에어로졸 저감효과를 평가하였다.

본 논문의 주요 결론은 다음과 같다. 첫째, NH₃ 배출량의 불확도, HNO₃ 생성기작의 부정확성 등에도 불구하고 CMAQ은 총HNO₃, 총NH₃, 질산염, 암모늄염의 계절별 거동을 잘 모사하였다. 둘째, 건성강하물 측정망은 집중 대기오염 측정망의 여과지 기반 수동 측정방식과 유사한 방법으로 황산염, 질산염, 암모늄염을 관측하며, 이들 무기 성분의 증발 손실 정도는 PM_{2.5} 표준측정방법과 유사하다. 셋째, CMAQ 모델링은 PM_{2.5} 표준측정방법 사용 시 발생하는 질산염의 증발 손실을 무시하며, 따라서 증발 손실이 적은 겨울철에 무기 에어로졸 모사만이 가능하다. 넷째, 우리나라는 겨울철에 HNO₃에 비하여 NH₃가 과잉으로 존재하여, 질산염과 암모늄염 농도의 저감률은 NH₃ 배출량 감축률보다 크게 작았다. 서울의 경우는 겨울철 우리나라 NH₃ 배출량 30% 감축 시, 질산염은 5.0%, 암모늄염 5.9%가 감소하였다.

각 반응 화학종의 정확한 농도가 필요한 무기 에어로졸 열역학 평형은 CMAQ과 같은 배출원 기반 모형보다는 오존 연구에서 Lee *et al.* (2007)이 개발하였던 상자모형을 향후 연구로 추천한다. 또한 PM_{2.5} 표준측정방법과 동일한 수준으로 암모늄염, 질산염, organics의 증발 손실이 고려되도록 CMAQ 등 3차원 모형에

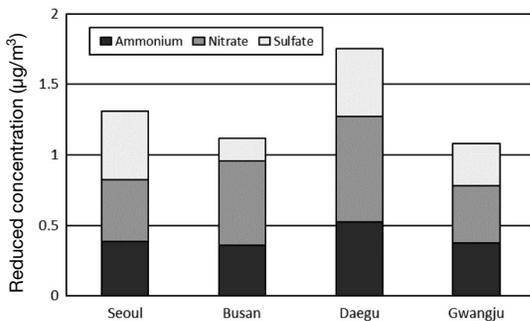


Fig. 10. The reduction of chemical species concentration in PM_{2.5} in response to 30% decrease of NH₃ emission in Korea.

서 Frank (2006)가 제시한 증발 손실을 반영하도록 전산프로그램을 수정할 것을 향후 연구로 추천한다.

References

- Bryukov, M.G., Dellinger, B., Knyazev, V.D. (2006) Kinetics of the Gas-Phase Reaction of OH with HCl, *The Journal of Physical Chemistry*, 110(3), 936-943. <https://doi.org/10.1021/jp053615x>
- Chang, W.L., Bhawe, P.V., Brown, S.S., Riemer, N., Stutz, J., Dabdub, D. (2011) Heterogeneous Atmospheric Chemistry, Ambient Measurements, and Model Calculations of N₂O₅: A Review, *Aerosol Science and Technology*, 45(6), 665-695. <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.551672>
- Chow, J.C., Watson, J.G., Lowenthal, D.H., Magliano, K.L. (2005) Loss of PM_{2.5} nitrate from Filter Samples in Central California, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 55(8), 1158-1168. <https://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464704>
- Davis, J.M., Bhawe, P.V., Foley, K.M. (2008) Parameterization of N₂O₅ reaction probabilities on the surface of particles containing ammonium, sulfate and nitrate, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(17), 5295-5311. <https://doi.org/10.5194/acp-8-5295-2008>
- Dennis, R.L., Bhawe, P.V., Pinder, R.W. (2008) Observable indicators of the sensitivity of PM_{2.5} nitrate to emission reductions-Part II: Sensitivity to errors in total ammonia and total nitrate of the CMAQ-predicted non-linear effect of SO₂ emission reductions, *Atmospheric Environment*, 42(6), 1287-1300. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.036>
- Dentener, F.J., Crutzen, P.J. (1994) A three-dimensional model of the global ammonia cycle, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 19(4), 331-369. <https://doi.org/10.1007/bf00694492>
- 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, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 67(5), 582-598. <https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1265027>
- Frank, N.H. (2006) Retained nitrate, Hydrated sulfates, and Carbonaceous Mass in Federal Reference Method Fine Particulate Matter for Six Eastern U.S. Cities, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(4), 500-511. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464517>
- Kim, J.-Y., Song, C.-H., Ghim, Y.-S., Won, J.-G., Yoon, S.-C., Carmichael, G.R., Woo, J.-H. (2006) An investigation on NH₃ emissions and particulate NH₄⁺ - NO₃ formation in East Asia, *Atmospheric Environment*, 40(12), 2139-2150. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.11.048>
- Kim, S.-T., Bae, C.-H., Kim, B.-U., Kim, H.-C. (2017) PM_{2.5} Simulations for the Seoul Metropolitan Area: (I) Contributions of Precursor Emissions in the 2013 CAPSS Emissions Inventory, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 33(2), 139-158 (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2017.33.2.139>
- KORUS-AQ science team (2017) Introduction to the KORUS-AQ Rapid Science Synthesis Report, 1-24. <https://kr.usembassy.gov/wp-content/uploads/sites/75/2017/07/KORUS-AQ-RSSR.pdf>
- Lee, J.-H., Han, J.-S., Yun, H.-K., Cho, S.-Y. (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). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2007.23.3.286>
- Ministry of Environment (MOE) (2016) Annual report of air quality in KOREA 2015, 335. https://www.airkorea.or.kr/web/detailViewDown?pMENU_NO=125
- Ministry of Environment (MOE) (2018) Annual report of air quality in KOREA 2018, 264. https://www.airkorea.or.kr/web/detailViewDown?pMENU_NO=125
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2018) Case Study of High PM Episodes Observed in Intensive Monitoring Station (2017), 1-7. <http://webbook.me.go.kr/DLi-File/NIER/09/023/5642994.pdf>
- Pinder, R.W., Dennis, R.L., Bhawe, P.V. (2008) Observable indicators of the sensitivity of PM_{2.5} nitrate to emission reductions - Part I: Derivation of the adjusted gas ratio and applicability at regulatory-relevant time scales, *Atmospheric Environment*, 42(6), 1275-1286. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.039>
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (1998), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2nd.ed. John Wiley, U.S., 440-444.
- Slinn, W.G.N. (1983) Precipitation scavenging, in *Atmospheric Sciences and Power Production-1979*, Division of Biomeical Environmental Research. US Department of Energy, U.S., 466-532.
- Stelson, A.W., Seinfeld, J.H. (1982) Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissoci-

- ation constant, *Atmospheric Environment*, 16(5), 983-992. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(82\)90184-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(82)90184-6)
- Sung, M.-Y., Park, J.-S., Lim, J.-H., Park, H.-Y., Cho, S.-Y. (2020) A long term trend of gaseous and particulate acid/base species and effects of ammonia reduction on nitrate contained in PM_{2.5}, *Journal of Korean Society for Society for Atmospheric Environment*, 36(2), 249-261 (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.2.249>
- Whitten, G.Z., Heo, G.-K., Kimura, Y., McDonald-Buller, E., Allen, D.T., Carter, W.P.L., Yarwood, G. (2010) A new condensed toluene mechanism for Carbon Bond: CB05-TU, *Atmospheric Environment*, 44(40), 5346-5355. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.12.029>

Authors Information

박현영 (인하대학교 환경공학과 석사과정)

조석연 (인하대학교 환경공학과 교수)