

이화운, 김유근, 원경미, 김희정¹부산대학교 대기과학과, ¹부산대학교 환경시스템학과

1. 연구배경

대기질 예측시 2차 오염물질의 농도는 1차 오염물질의 배출량, 화학반응 및 기상 등의 여러 요소들에 의해 영향을 받는데, 이 중 2차 오염물질 형성의 비선형성 때문에 화학반응이 오염물질 농도를 결정하는데 가장 중요한 인자라고 볼 수 있다. 그러므로 이차 오염물질의 농도 예측시에는 광화학 반응이 고려되어진 대기질 예측이 필요하게 된다. 대기질 모델에 사용되어진 화학반응 메카니즘 중 Carbon Bond Mechanism III는 Whitten and Gery(1986)에 의해 상당히 수정되고 개발되어 CBM-IV의 초기 version으로 개발되었고, Gery et al.(1988)에 의해 수정되어졌다. 이는 방향족 탄화수소, biogenic hydrocarbon, PAN의 화학적 표현에 있어서 초기의 Carbon Bond Mechanism의 광범위한 향상을 가져온 것으로 방출되어진 수 백 가지의 오염물질이 광화학 스모그로 변환되는 복잡한 화학반응 과정을 일반화되고 단순화된 표현으로 나타낸 것이다.

본 연구에서는 대기오염물질 농도를 예측할 수 있는 수치모델에 적용하기 위한 선행 작업으로서 광화학 반응모델인 CBM-IV에 대한 수치모의를 수행하여 대기에서 발생하는 복잡한 광화학 반응의 과정들을 연구하고자 한다.

2. 연구방법

광화학 반응 모델이 대기에 존재하는 수 백 종의 유기 화합물에 대한 화학반응을 모두 포함하는 것은 불가능하다. 따라서 메카니즘에 포함되는 반응의 수와 반응종의 수를 제한하기 위해 일반적으로 lumping 기법이 사용되는데 그 중 구조적 lumping 기법은 탄소결합 구조가 비슷한 반응들을 하나의 종으로 분류한다. 구조적 lumping 기법을 이용한 메카니즘은 분자 lumping 기법을 이용한 메카니즘보다 더 작은 화학종을 포함하고 따라서 더 쉽게 대기질 모델에 사용될 수 있다. 구조적 lumping 기법을 이용한 CBM-IV는 80개 이상의 화학반응식과 34개의 화학반응종을 포함하며, 주요 유기화학종은 9개로 이는 유기화합물의 탄소결합구조에 기초를 두고 분류되어졌다.

본 연구에서는 태양 천정각에 따라 변하는 11개의 광분해 반응들을 포함하는 CBM-IV를 이용하여 광분해 속도상수 K_1 의 변화와 각 오염물질의 시간에 따른 농도변화를 알아보기 위해 하루 동안 모델을 수행하였다. VOC 및 기타 오염물질의 초기농도는 Morris et al.(1990)의 연구를 참고하여 이를 base case로 두었다. 또한 포름알데히드의 초기치와 $[NO_2]/[NO]$ 초기치비를 변화시켜 그에 따른 오염물질의 농도변화를 알아보았다.

3. CBM-IV 모델에 대한 수치실험

3.1 base case

K_1 은 광분해 속도상수로 시간에 따라 변하면서 태양의 고도와 에너지의 강도에 따라

정오에 최대치를 보였고, 이는 시간에 따른 O_3 , NO_2 등 오염물질의 농도변화에도 영향을 주고 있음을 알 수 있었다. K1의 변화 경향과 2차 오염물질의 시간에 따른 농도변화가 잘 묘사 되어졌다.

3.2 포름알데히드의 초기치 변화

포름알데히드의 초기치 변화에 따른 NO_2 농도의 변화를 알아보기 위해 포름알데히드의 초기 농도를 각각 0.01ppm, 0.3ppm, 1.0ppm으로 증가시켰을 때, NO_2 농도가 증가함을 볼 수 있었다.

3.3 [NO_2]/[NO] 초기치비에 따른 O_3 농도변화

O_3 농도는 [NO_2]/[NO] 초기치비에 영향을 받는다. [NO_2]/[NO] 초기치비를 1:1, 2:1, 5:1로 두었을 때, 24시간 평균 O_3 농도값과 최고 O_3 농도값은 각각 11.9, 16.4, 21.0ppm과 20.3, 24.7, 29.2ppm을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 광화학 반응모델 CBM-IV를 대기질 예측 모델에 적용하기에 앞서 CBM-IV의 특징을 분석해 보았다.

예측된 각 오염물질의 농도는 태양 에너지 강도에 따른 K1의 값에 크게 영향을 받았으며, 시간에 따른 2차 오염물질의 형성을 잘 묘사해 주었는데, [NO_2]/[NO]비가 클수록 O_3 의 농도가 높아졌다. 또한 NO_2 형성에 중요한 역할을 하는 포름알데히드의 농도가 증가할 때 NO_2 농도가 높은 값을 나타냈다.

참고문헌

R. Simonaitis, J. F. Meagher and E. M. Bailey, 1997, Evaluation of the Condensed Carbon Bond (CB-IV) Mechanism against Smog Chamber Data at Low Voc and NO_x Concentrations, Atmospheric Environment, 31, 27-43.

Ralph E. Morris, Thomas C. Myers, 1990, User's Guide for the Urban Airshed Model Volume I : User's Manual for UAM(CB-IV), Systems Applications, Inc., San Rafael, C.A.

John H. Seinfeld, 1985, Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, California Institute of Technology Pasadena, California, 111-169pp.