

## PS32(DR30) 반응속도상수와 오염물질의 초기 농도가 오존농도 예측에 미치는 영향

### Effect of the Photolysis rate and Initial concentration for the Pollutants on modelled Ozone concentration

이화운, 김유근, 원경미, 김희정<sup>1)</sup>

부산대학교 대기과학과, <sup>1)</sup>부산대학교 환경시스템학과

#### 1. 서론

최근 저유황 연료유의 공급과 청정연료의 사용 등으로 인해 1차 오염물질은 점차 줄어드는 추세에 있는 반면, 늘어나는 자동차와 급속한 산업화로 산업시설에서 배출되는 질소산화물과 탄화수소류, 휘발성 유기화합물(VOC) 등이 복잡한 광화학 반응을 통해 2차 오염물질을 생성함으로써 대기오염의 문제가 심각하다. 이런 광화학 산화물들은 낮동안 도시지역에서 광화학 스모그를 생성하고 생태계와 인간의 환경에 상당한 영향을 미치고 있으므로 고농도의 2차 오염물질들의 생성에 관한 화학적, 기상학적인 과정들을 이해할 필요성이 있다. 뿐만아니라 대기 중에 방출되는 오염물질이 주변환경에 미치는 영향을 정확히 예측하는 것이 매우 중요하다.

본 연구에서는 대기에서 발생하는 복잡한 광화학 반응의 과정들을 연구하기 위해 도시지역에서 광범위하게 적용되고 그 타당성 또한 검증된 광화학 반응모델인 CBM-IV(Carbon Bond mechanism)에 대한 수치모의를 수행하였다.

#### 2. 연구방법

CBM-IV에서 사용된 화학반응식은 82개이고, 화학반응종은 34개이며, 주요 유기화학종은 9개인데 이는 유기화합물의 탄소결합구조에 기초를 두고 분류되어졌다.

본 연구에서는 11개의 광분해 반응을 포함하는 CBM-IV의 광분해 속도상수 K1의 변화와 각 오염물질의 시간에 따른 농도변화를 알아보기 위해 하루동안 모델을 수행하였으며, VOC 및 기타 오염물질의 초기농도는 Morris et al.(1990)의 연구를 참고하였고, 이를 base case라 두었다. 각각의 반응에 있어서 반응속도상수에 따른 O<sub>3</sub>의 민감도를 비교하였고, 무기반응들의 반응속도상수를 변화시켜 그에 따른 O<sub>3</sub>과 NO<sub>x</sub>의 농도변화를 살펴봄으로 반응속도상수가 2차오염물질의 농도에 미치는 영향을 알아보았다.

또한 VOC의 초기치에 따른 O<sub>3</sub>의 농도변화를 수치모의하여 대기의 oxidants형성에 중요한 역할을 하는 VOC를 알아보았다.

#### 3. CBM-IV 모델에 대한 수치실험

##### 3.1 base case

K1은 광분해 속도상수로 시간에 따라 변하면서 태양의 고도와 에너지의 강도에 따라 정오에 최대치를 보였다. 또한 시간에 따른 O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>등 오염물질의 농도 변화에도 큰 영향을 주었다. K1의 변화경향과 2차오염물질의 시간에 따른 농도변화가 잘 묘사되어졌다.

##### 3.2 [NO<sub>2</sub>]/[NO] 초기치비에 따른 O<sub>3</sub> 농도변화

O<sub>3</sub> 농도는 [NO<sub>2</sub>]/[NO] 초기치비에 영향을 받는다. [NO<sub>2</sub>]/[NO] 초기치비를 1:1, 2:1, 5:1로 두었을 때, 24시간 평균 O<sub>3</sub> 농도값과 최고 O<sub>3</sub> 농도값은 각각 11.9, 16.4, 21.0ppm과 20.3, 24.7, 29.2ppm을 나타냈다.

##### 3.3 반응속도상수에 대한 O<sub>3</sub>의 민감도

CBM-IV의 각 반응의 반응속도 상수에 0.5의 간격을 두고 0~2 사이의 수를 곱하여 각각의 경우에 대한 시간에 따른  $O_3$  농도를 비교해 보았다. 반응속도상수가 변할 때  $O_3$ 의 농도가 달라지는데 가장 민감하게  $O_3$  농도가 변하는 것은 반응 1( $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$ ), 반응 2( $O \rightarrow O_3$ ), 반응 3( $O_3 + NO \rightarrow NO_2$ )의 반응속도 상수를 변화시켰을 때였다.

### 3.4 무기화학반응의 반응속도상수에 대한 $O_3$ 의 민감도

CBM-IV의 무기화학반응들의 반응속도에 각각 0.7, 1.0, 2.0의 값을 곱하여 그에 따른  $O_3$ 와  $NO_2$ 의 농도변화를 비교해 보았다. 반응속도상수의 값이 클수록  $O_3$ 와  $NO_2$ 의 농도가 높은 값을 보였다.

### 3.5 VOC의 초기치에 따른 $O_3$ 민감도

CBM-IV에서 다루어지는 각각의 VOC의 초기치를 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0ppm으로 변화시켜 그에 따른  $O_3$ 의 농도변화를 살펴보았는데,  $O_3$ 의 농도에 가장 큰 영향을 주는 VOC는 PAN과 HCHO였다.

## 4. 결론

각 오염물질은 태양 에너지 강도에 따른 K1의 값에 크게 영향을 받았고, 각 오염물질의 시간에 따른 농도변화는 2차 오염물질의 형성을 잘 모사해 주었으며,  $[NO_2]/[NO]$  초기치비가 클수록  $O_3$ 의 농도가 높았다. CBM-IV에서는 광분해 속도상수 K1의 값이 0일 때  $O_3$ 은 거의 형성되지 않았으며, 광분해 반응속도 상수가 클수록  $O_3$ 의 농도가 높았다. 즉  $NO_2$ 의 광분해 반응은 대기의 oxidants 형성에 가장 큰 영향을 주었다. 반응 2의 경우 반응속도상수에 0.5~2.0의 값을 곱했을 때는 변화가 없었지만, 0의 값을 곱했을 때, 즉 반응 2를 제거했을 때  $O_3$ 의 농도가 급격히 감소하였다. 반응 3은  $O_3$ 의 소멸반응에 매우 중요한 역할을 하였다.

무기화학반응의 반응속도상수를 0.7, 1.0, 2.0배 하였을 때  $O_3$ 와  $NO_2$ 의 농도는 매우 민감한 반응을 보이며 반응속도상수가 클수록 농도가 증가하였다. 따라서 반응속도상수는 광화학반응에 있어서 2차오염물질의 농도를 결정하는 매우 중요한 파라메타임을 알 수 있었다.

$O_3$ 의 농도에 가장 큰 영향을 주는 VOC는 PAN과 HCHO였고, ETH과 H2O2의 초기치도  $O_3$ 의 농도에 민감한 영향을 주었다. 낙엽성 숲에서 주로 방출되는 이소프렌, 방향족 탄화수소 또한  $O_3$ 의 형성에 민감한 영향을 나타내고 있었다.

## 참고문헌

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.

Viney P. A., Candis S. Claiborn, Zheng Li and Anurandha Murthy(1994) Trends, Seasonal Variations, and analysis of high-elevation surface nitric acid, ozone, and hydrogen peroxide, Atmospheric environment, 28, 1781-1790

Weimin Jiang, Donald L. S., Robert McLaren. (1997) Sensitivity of ozone concentration to rate constants in a modified SAPRC90 chemical mechanism used for Canadian Lower Fraser Valley ozone studies, Atmospheric environment, 31, 1195-1208