

## PE14) 오존 생성시 변수의 민감도 분석

### Sensitivity Analysis of Parameters on Ozone Formation

김영제 · 양소희 · 김순태 · 홍민선  
 아주대학교 환경도시공학부

#### 1. 서 론

고농도의 오존은 인간이나 동물의 건강뿐만이 아닌 식물 및 토양등에도 중요한 영향을 미치는 것으로 확인되었으며, 따라서 날로 그 관심도가 증대되고 있다. 오존의 효율적 제어를 위해서는 오존 생성 메카니즘을 면밀히 분석하여 어떠한 물질 혹은 물질의 비율이 고농도 오존 발생과 연관성이 있는지에 대한 연구가 선행되어야 한다. 본 연구에서는 광화학 반응모델에서 초기농도 등에 따른 민감도 분석결과를 바탕으로 고농도 오존에 영향을 주는 지표를 살펴보고, 오존농도의 효율적 제어를 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

#### 2. 연구 방법

본 연구에 사용된 광화학 반응모델의 반응식은 CB-IV메카니즘에 기반을 둔 것으로 39종류의 물질과 93개의 반응으로 구성되어 있다. 각 물질들은 크게 12가지의 그룹별로 분류하며, Hydrocarbon의 경우 탄소결합특성 등에 따라 6개의 그룹(PAR, ETH, OLE, TOL, XYL, ISOP)으로 나누었고, 포름알데히드 등 카르보닐과 페놀계열 물질들은 4개의 그룹(FORM, ALD2, MGLY, CRES)으로 구분하였다.

각 반응식을 해당 물질의 반응속도에 대해 정리하면 연립 상미분 방정식으로 나타낼 수 있으며, 계산 방법은 4<sup>th</sup> order Runge-Kutta법을 이용하였다. 계산상에서 라디칼 등 반응성이 큰 중간 생성물은 PSSA(Pseudo-Steady-State Approximation)로 근사하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

광화학 반응 모델의 민감도 분석을 위해 표 1과 같이 Case를 설정하여 모사하였다.

Table 1. Simulation conditions of case study

(unit=ppb)

(a)							(b)	
NOx	PAR	ETH	OLE	TOL	XYL	ISOP	NOx	HC
60 (case 1)	5	5	5	5	5	5	60 (case A)	NOx*0.5
	25	5	5	5	5	5		NOx*1
	5	25	5	5	5	5		
100 (case 2)	5	5	25	5	5	5		
150 (case 3)	5	5	5	25	5	5	150 (case C)	NOx*1.5
	5	5	5	5	25	5		NOx*2
	5	5	5	5	5	25		
5	5	5	5	5	5			

오존과 관련된 오랜 연구들을 통하여 오존농도는 HC와 NOx의 농도와 상관관계가 있다고 알려지고 있다. 일반적으로 HC의 농도가 증가할 때 오존농도도 증가하는데, 표 1 - (a)의 Case 1~3 모사를 통하여 6가지 종류의 HC농도를 변화시켜 오존 농도가 HC중 어떤 물질의 농도증가와 가장 상관성이 있는지에 대해 분석하였다. 다른 물질의 초기농도는 모두 동일하게 하였으며, 반응온도는 상온(300K)을 가정하였다. 표 2는 6가지 종류의 HC의 초기농도를 Base case의 경우보다 5배 크게 하였을 때, 오존농도가 Base case와 비교하여 얼마만큼 증가하였는지를 퍼센트로 나타낸 것이다. 표에서 알 수 있듯이 오존농

도는 ISOP과 OLE, XYL의 초기농도를 크게 설정하였을 때 증가율이 큰 것으로 나타났다. 세 물질의 초기농도를 각각 증가시키면, 화학반응에 의해 HO<sub>2</sub>(Hydroperoxy radical)의 농도가 증가하게 되고, HO<sub>2</sub>는 다시 NO와 반응해 NO<sub>2</sub>를 생성하여 오존생성에 있어서 중요한 chemical source 역할을 하게 되는데, 이 때문에 오존농도의 증가현상이 일어난 것으로 사료된다.

오존농도는 HC와 NO<sub>x</sub>의 농도뿐만 아니라 HC/NO<sub>x</sub>의 농도비에도 매우 민감하다. 민감도 분석을 위하여 표 1 - (b)의 Case A~C의 조건과 같이 초기농도를 설정하여 모사를 진행하였다. 그림 1은 Case A~C의 모사결과로 HC/NO<sub>x</sub> 비율에 따른 오존의 최고농도를 나타낸 것이다. 본 광화학 반응모델 내에서 오존농도는 HC/NO<sub>x</sub>의 비율이 1이 될 때까지는 비교적 가파르게 증가하나 1부터 2사이의 비율에서는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다.

Table 2. Increments of ozone concentration for different initial conditions (%)

구분	PAR 증가	ETH 증가	OLE 증가	TOL 증가	XYL 증가	ISOP 증가
case 1	3.5	78.4	195.0	18.9	163.3	196.8
case 2	3.3	80.8	303.0	15.0	198.2	305.7
case 3	2.2	54.7	297.0	8.3	146.8	304.7

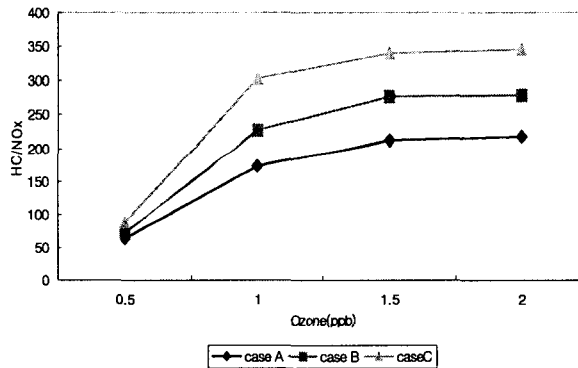


Fig. 1. Comparison of HC/NO<sub>x</sub> ratio versus O<sub>3</sub> concentration

#### 참 고 문 헌

- D.W.Byun and J.K.S.Ching (1999) Science Algorithms of the EPA Models-3 Community Multiscale Air Quality(CMAQ) Modeling System, EPA/600/R-99/030
- Stockwell,W.R., P.Middleton, and J.S.Chang (1990) The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling, J. Geophys. Res 95(D10)
- Judith Weinstein-Lloyd, Sanford Sillman (1997) Dependence of ozone production on NO and hydrocarbons in the troposphere, J. Geophys. Res 24(18)