

대기내 발생하는 복잡한 광화학반응에 대한 수치실험

원 경 미 · 김 유 근 · 이 화 운 · 김 희 정
부산대학교 대기과학과
(2005년 9월 22일 접수; 2006년 2월 6일 채택)

Numerical Simulation of Complicated Photochemical Reactions Occurring in the Atmosphere

Gyeong-Mee Won, Yoo-Keun Kim, Haw-Woon Lee and Hee-Jeoung Kim
Department of Atmospheric Sciences, Pusan National University, Busan 627-702, Korea
(Manuscript received 22 September, 2005; accepted 6 February, 2006)

In predicting oxidants concentration, the most important fact is to select a suitable photochemical reaction mechanism. Sensitivity analysis of O_3 and other important photochemical oxidants concentrations was conducted by using CBM-IV model.

The predicted oxidants concentration was considerably related with the initial concentration of formaldehyde, $[NO_2]/[NO]$, NO_x , RH and $RCHO$. As the initial concentration of formaldehyde increased, concentration of NO_2 increased. O_3 concentration was proportional to the $[NO_2]/[NO]$ ratio. When the initial concentrations of RH and $RCHO$ were high, photochemical reaction was more reactive, including more rapid conversion of NO to NO_2 and increased oxidants. Also, the sensitivities of ozone formation to rate constants, K_1 , K_2 and K_3 in the NO_2 photolysis were studied.

Key Words : CBM-IV Model, Photochemical Reaction, Oxidants Formation, Initial Concentration, Sensitivity of ozone, Rate Constant

1. 서 론

1952년 Haagen-Smit 등¹⁾의 연구에서 오존과 다른 산화물들은 일사가 존재할 때 NO_x 와 VOC s(volatile organic compounds)의 복잡한 화학적 반응을 통해 형성된다는 것을 밝혔다. 이런 복잡한 화학과정 중 중요하다고 생각되는 몇 가지 반응식계를 선택하여 구성한 것이 광화학 반응 모델이다. 특히 2차 오염물질의 농도예측은 배출량, 기상 그리고 화학반응 등에 의해 영향을 크게 받게 되는데, 이중 2차 오염물질의 비선형적인 생성 때문에 오염물질 농도를 결정하는데 있어서 가장 중요한 인자는 화학 반응항이라고 볼 수 있으며, 대기질 모델에서도 이러한 오염물질의 농도를 예측하기 위해서 광

화학 반응모델이 반드시 필요하다. 대기질 모델에 주로 사용되어져 온 광화학 반응 메카니즘들²⁻¹⁶⁾중에서 CBM(Carbon Bond Mechanism) -IV는 도시 대기에 가장 많이 적용되고 그 타당성 또한 검증된 바 있다.

CBM-IV는 CBM-III를 Gery 등^{13,17)}에 의해 상당히 수정하고 개발한 것이다. 이는 방향족 탄화수소, biogenic 탄화수소, PAN의 화학적 표현에 있어서 초기 CBM에 비해 상당한 향상을 가져온 것으로, 방출되어진 수 백 가지의 오염물질이 광화학 스모그로 변환되는 복잡한 화학반응 과정을 일반화하고 단순화된 표현으로 나타낸 것이다.

본 연구는 오존과 같은 광화학스모그 물질의 농도를 예측하고자 하는 대기질 모델에 사용되어지는 광화학반응 메카니즘 중 CBM-IV에 대한 여러 경우의 수치실험을 통하여 대기에서 발생하는 복잡한 광화학 반응의 과정들을 연구하고자 한다. Morris 등¹⁸⁾의 연구를 참고하여, VOCs 및 기타 오염물질의

Corresponding Author : Gyeong-Mee Won, Department of Atmospheric Sciences, Pusan National University, Busan 627-702, Korea
Phone: +82-51-510-3566
E-mail: gmwon@pusan.ac.kr

초기 농도를 설정하고, 수치실험을 통해 각 2차 오염물질의 시간에 따른 농도변화와 광분해 속도상수 K_1 의 변화를 나타내었다. 또한 반응속도상수가 O_3 농도변화에 미치는 영향을 알아보기 위해 주요 반응속도상수들의 시간에 따른 변화를 나타내었으며, 몇몇 물질의 초기 농도 함수로서의 oxidants 농도변화를 수치실험하여 초기 농도가 오염물질 농도에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. CBM-IV의 화학반응 메카니즘

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 사용되며, 그 중 CBM-IV는 탄소 결합 구조가 비슷한 반응들을 하나의 종으로 분류한 구조적 lumping 기법을 이용한 것이다. 사용된 화학 반응식은 81개 이고, 화학반응종은 34개로서 이 중 주요 유기화학종은 파라핀(PAR), 에틸렌(ETH), 올레핀(OLE), 톨루엔(TOL), 크실렌(XYL), 포름알데히드(FORM), 알데히드(ALD2), 이소프렌(ISOP), 비반응성 물질(NR) 등 9개, 유기 생성물 4개, 유기 라디칼 6개이다(Table 1).

주요 유기 화학종 중 alkanes을 나타내기 위해 탄소 원자의 단일 결합구조를 가지는 PAR반응종을 사용하며, alkenes은 탄소의 이중 결합구조를 가지는 반응종으로 ETH과 OLE이 포함된다. Alkenes은 보통 대기 중에서 빠르게 반응하지만, ETH은 다른 alkenes에 비해 반응속도가 느리나 대기 중 탄화수소의 상당한 부분을 차지하고, 쉽게 포름알데히드를 형성하므로 중요한 반응종으로 다루어진다. 방향족 탄화수소로는 TOL과 XYL, 알데히드 종으로 FORM

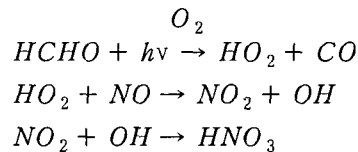
과 ALD2, biogenic 탄화수소로 주로 시골지역에서 방출되는 ISOP를 고려하였다.

3. CBM-IV 모델에 대한 수치실험

CBM-IV는 태양 천정각에 따라 변하는 11개의 광분해 반응들을 포함한다. 본 연구에서는 시간에 따른 각 2차 오염물질의 농도변화와 반응속도상수 및 초기농도에 따른 오염물질의 농도변화를 수치실험 하였으며, 수치실험의 수행시간은 하루 동안으로 하였다.

3.1. CBM-IV에서 2차 오염물질들의 농도변화

Morris 등¹⁸⁾의 연구를 참고하여, VOCs 및 기타 오염물질의 초기농도를 주고 광화학 반응이 진행되기 시작하는 06시(0min)부터 18시(720min)까지 시간에 대해 O_3 , NO_2 , NO_x 산화물 등 2차 오염물질의 농도 변화를 계산하였다(Fig. 1). VOCs는 일사가 존재할 때 광분해 라디칼 (photodissociation radicals) 과의 반응이 시작되면서 OH radical과 RO_2 radical은 NO와 NO_2 를 산화시켜 O_3 , HNO_3 , PAN 등을 생성한다. 또한 일조시간(irradiation time)이 증가할수록 강산화제인 O_3 과 HNO_3 , PAN의 농도는 증가되는데, 이는 태양에너지 강도에 의한 광분해 속도상수 K_1 의 변화와 각 오염물질간의 반응이 서로 연관되어 큰 영향을 주고 있음을 볼 수 있다. HNO_3 와 PAN의 변화경향은 일출직후 증가하기 시작하여 태양복사량이 최대인 정오시간(360min)에 최대치를 나타내는 K_1 의 변화와 유사한 패턴이며, O_3 역시 태양일사가 가장 강한 정오 무렵에 최대치에 도달하지만 정오시간 그 이후에도 농도 변화는 크지 않다. 특히 HCHO가 감소하면서 HNO_3 가 증가하는 것(Fig. 1 (c))은 아래 대기화학반응식으로 나타낼 수 있다.



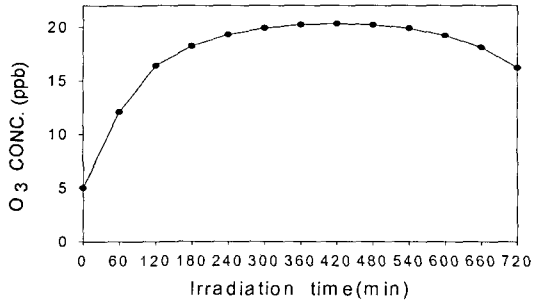
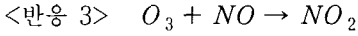
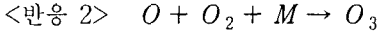
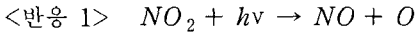
3.2. 반응속도상수가 O_3 농도에 미치는 영향

O_3 농도는 반응속도상수의 변화에 따라 상당히 민감하게 반응한다. CBM-IV 반응식 중에서 O_3 농도는 아래 반응 1, 2, 3에 대해 가장 민감하게 반응하므로 각 반응의 속도상수 K_1 , K_2 , K_3 가 대기의 O_3 생성과 소멸에 중요한 역할을 한다고 볼 수 있다.

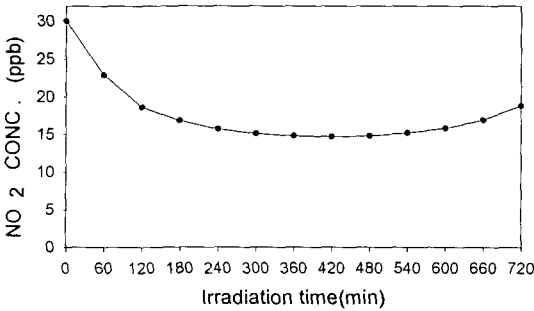
Table 1. Components of the CBM-IV Mechanism.

Numbers of reaction	81
Inorganic reactions	30
Organic reactions	40
Photolytic reactions	11
Numbers of species	34
Inorganic species	15
Primary organics	9
Alkanes	1
Alkenes	2
Aromatics	2
Biogenic VOCs	1
Aldehydes	2
Nonreactive VOCs	1
Organic products	4
Organic radicals	6

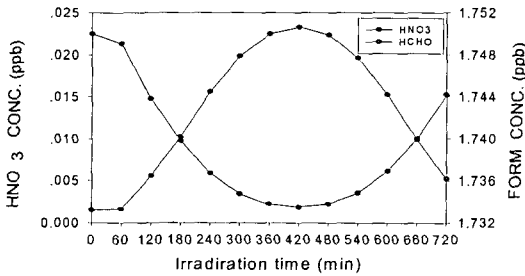
대기내 발생하는 복잡한 광화학반응에 대한 수치실험



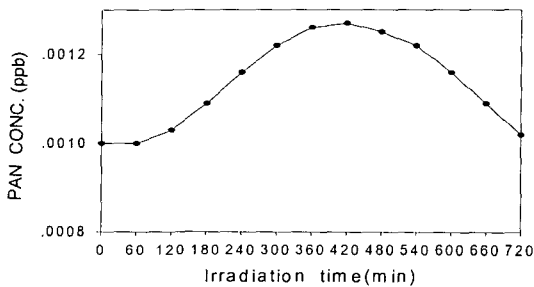
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 1. Concentrations of selected oxidant species as a function of time.

각 속도상수별로 시간에 따른 O_3 농도를 비교해 보기 위해 CBM-IV의 <반응 1, 2, 3> 중 각 반응의 반응속도 상수만을 0.5배씩 증배시켰다. Fig. 2는 NO_2 광분해 속도상수 K_1 에 따른 O_3 농도 변화를 보여준다. <반응 1>의 반응속도 상수 K_1 를 2배 증가시켰을 때 O_3 농도가 가장 높았으며, 반응속도 상수가 낮아질수록 그에 따라 O_3 이 적게 생성됨을 볼 수 있다. NO_2 의 광분해 반응에 대해 O_3 이 높은 민감도를 보이는 것은 NO_2 광분해 반응속도가 O_3 의 생성을 제한하는 중요한 요인임을 알 수 있는데, 이는 <반응 1>이 유일하게 바닥 상태(ground state) O 를 생성하여 빠르게 대기 중 O_2 와 반응하는 <반응 2>가 일어나도록 하기 때문이다. 또한 광분해 반응이 시작되는 초기시간에 K_1 의 변화는 크게 나타나지만, 어느 정도 진행되어진 이후에는 시간에 따른 변화는 완만하고, 다시 일몰 무렵 감소하는 형태를 나타냈다. 이는 태양복사에너지의 시간에 따른 변화를 잘 뒷받침해 주고 있다.

<반응 2>의 경우 반응속도 상수 K_2 에 0.5배씩 증배시켰을 때(Fig. 3), 네 경우 모두 O_3 농도의 변화 시간에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이렇게 K_2 의 작은 변화에도 O_3 농도가 급격히 변화하는 것은 <반응 2> 역시 O_3 생성에 상당히 크게 기여함을 볼 수 있다.

<반응 3>의 반응속도 상수 K_3 의 변화에 따른 O_3 농도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 반응속도 상수가 높아짐에 따라 O_3 농도가 감소함을 볼 수 있으므로 반응 3은 O_3 의 소멸에 있어 중요한 역할을 한다고 볼 수 있다. K_2 와 K_3 의 변화경향은 K_1 과 유사하게 초기시간과 일몰 무렵에 변화가 크게 나타났다.

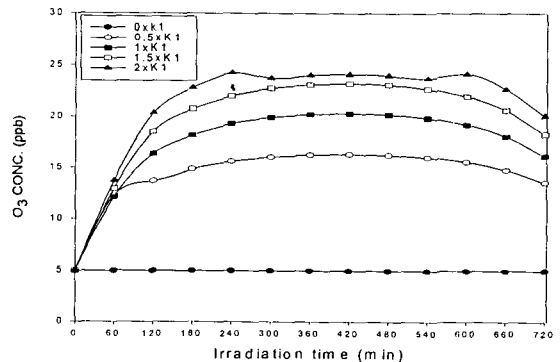


Fig. 2. O_3 sensitivities to K_1 , which is the rate constant for NO_2 photolysis.

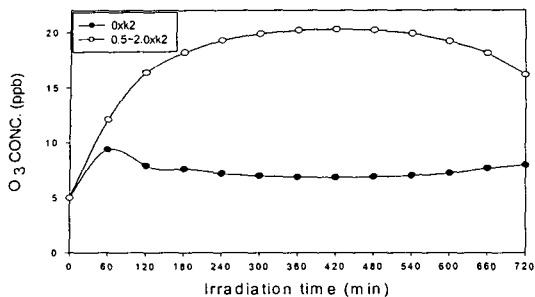


Fig. 3. O_3 sensitivities to K_2 in reaction 2.

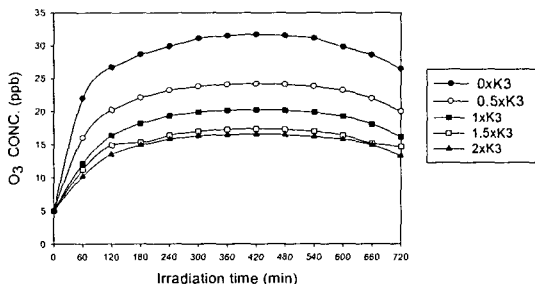


Fig. 4. O_3 sensitivities to K_3 in reaction 3.

3.3. 초기 농도가 오염물질 농도에 미치는 영향

3.3.1. 포름알데히드의 초기 농도 변화에 따른 NO_2 농도 변화

포름알데히드의 초기 농도 변화에 따른 NO_2 농도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 포름알데히드의 초기 농도를 각각 0.01ppm, 0.3ppm, 0.5ppm으로 증가시켰을 때, NO_2 농도가 증가하였다. 이는 포름알데히드가 HO_2 radical과의 반응을 통해 NO_2 형성에 기여하기 때문이다. 대부분의 경우 포름알데히드는 OH radical과 NO_3 radical과의 반응을 통해 HO_2 radical을 형성하며, 이때 형성된 HO_2 radical이 NO 를 NO_2

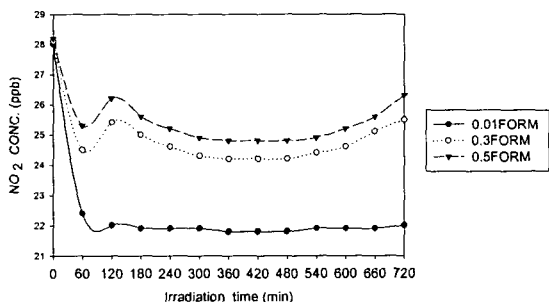
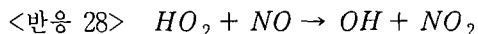


Fig. 5. Effects of initial concentration of formaldehyde on the dynamics of NO_2 in the photo-oxidation of a mixture of $HCHO$, NO and NO_2 in air.

로 산화시킨다. 포름알데히드의 초기 농도가 높으면 HO_2 radical의 생성이 더욱 활발해져 <반응 28>이 빠르게 진행되어 NO_2 의 농도가 높아짐을 알 수 있다.

3.3.2. $[NO_2]/[NO]$ 초기 농도 비에 따른 O_3 농도 변화

O_3 농도는 $[NO_2]/[NO]$ 초기 농도 비에 크게 영향을 받는다. $[NO_2]/[NO]$ 초기 농도 비를 1:1, 2:1, 5:1로 두었을 때, 시간에 따른 O_3 농도변화를 보면(Fig. 6), $[NO_2]/[NO]$ 의 초기 농도 비가 클수록 O_3 생성에 유리함을 알 수 있다. 이 때 초기 농도 비 1:1, 2:1, 5:1에 대한 24시간 평균 O_3 농도값과 최고 O_3 농도값은 각각 11.9, 16.4, 21.0 ppb와 20.3, 24.7, 29.2 ppb 이었다.

3.3.3. $[NO_x]$ 와 $[FORM]$ 의 초기 농도에 따른 영향

NO_x 와 $FORM$ 의 초기 농도의 함수로서 오염물질의 농도변화를 수치실험하였다. NO_2 의 초기 농도를 0.1ppm으로 두고 NO 와 $FORM$ 의 초기 농도를 각각 0.01ppm, 0.1ppm으로 두었을 때와 NO 와 $FORM$ 의 초기 농도를 각각 10배씩 증가시켜 0.1ppm, 1.0ppm으로 두었을 때를 Fig. 7와 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7의 경우 NO_2 농도가 시간에 따라 감소하다가 약간 증가하는 경향을 보인다. 이는 NO 가 NO_2 를 생성하는 반응에 비해 NO_2 의 농도가 상대적으로 높음으로 NO_2 와 OH radical 반응이 더 우세하여 NO_2 가 소멸되는 것으로 보인다.

이와는 대조적으로 Fig. 8의 경우 NO_2 는 시간에 따라 증가하다가 약간 감소하는 경향을 보이는데 이는 NO 의 초기 농도값이 높아서 NO 의 NO_2 로의 변환이 활발히 일어나 Fig. 7에 비해 포름알데

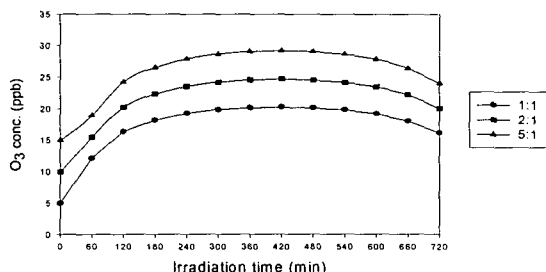


Fig. 6. O_3 concentrations according to $[NO_2]/[NO]_0$ ratio.

대기내 발생하는 복잡한 광화학반응에 대한 수치실험

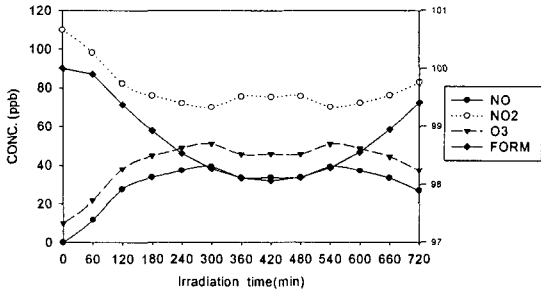


Fig. 7. Photo-oxidations of formaldehyde in mixture of NO , NO_2 and air.

Initial concentrations are $NO = 0.01ppm$, $NO_2 = 0.1ppm$, and $FORM = 0.1ppm$.

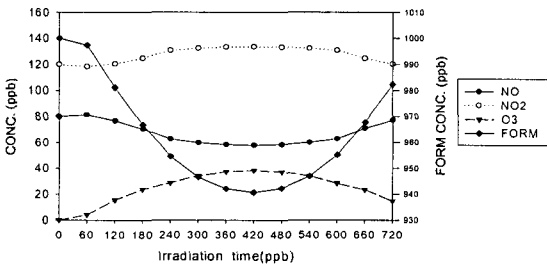


Fig. 8. Same as Fig. 7, except initial concentrations are $NO = 0.1ppm$, $NO_2 = 0.1ppm$, and $FORM = 1.0ppm$.

히드의 초기 농도가 높기 때문이다. 이는 3.3.1절의 결과와 유사하다.

그리고 O_3 농도를 비교해 보면, NO 와 $FORM$ 의 초기 농도가 높아진 Fig. 8의 경우 O_3 농도는 오히려 감소하였는데, O_3 의 경우는 <반응 1>과 <반응 2>의 NO_2 광분해 반응에 의해 농도변환이 큼을 볼 수 있다.

3.3.4. RH 와 $RCHO$ 의 초기 농도에 따른 영향
반응성 탄화수소(RH)와 알데히드류($RCHO$)의 초기 농도에 따른 oxidants 농도변화를 수치실험해 보았다.

NO 와 NO_2 의 초기 농도를 각각 $0.4ppm$, $0.2ppm$ 으로 두고, RH 와 $RCHO$ 의 농도를 각각 $0.1ppm$ 으로 두었을 경우와 RH 와 $RCHO$ 의 농도를 각각 $2ppm$ 으로 두었을 경우 2차 오염물질의 시간에 따른 농도변화를 Fig. 9와 Fig. 10에 각각 나타내었다.

RH 와 $RCHO$ 의 초기 농도를 낮게 한 경우 (Fig. 9) NO 와 NO_2 의 변화가 일초시간동안 거의 일어나지 않았으며, RH 와 $RCHO$ 의 변화 역시 거의 나타나지 않았다. O_3 의 농도 또한 낮은 농도

와 함께 변화가 거의 나타나지 않았다. 따라서 대기에서 NO 와 NO_2 의 농도가 높더라도 반응성 유기화합종의 농도가 낮을 때는 광화학 반응이 활발하게 진행되지 않음을 볼 수 있다. 이와 대조적으로 Fig. 10의 경우 RH 와 $RCHO$ 의 초기 농도를 높

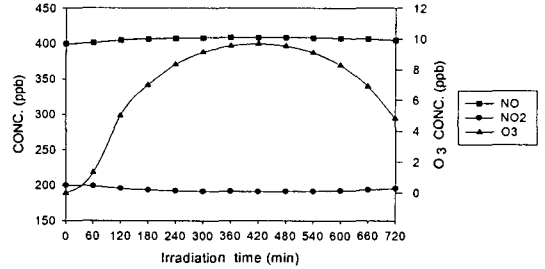


Fig. 9. The variations of oxidants concentration according to $[RH]_0$ and $[RCHO]_0$. The initial concentrations are $[RH]_0 = 0.1ppm$, $[RCHO]_0 = 0.1ppm$, $[NO]_0 = 0.4ppm$, and $[NO_2]_0 = 0.2ppm$.

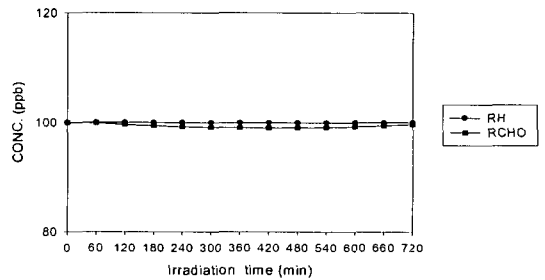


Fig. 10. Same as Fig. 9 except the initial concentrations are $[RH]_0 = 2.005ppm$, $[RCHO]_0 = 2.0ppm$, $[NO]_0 = 0.4ppm$, and $[NO_2]_0 = 0.2ppm$.

게 했을 때 NO 가 NO_2 로 빠르게 변환됨을 볼 수 있다. 또한 RH 와 $RCHO$ 가 시간에 따라 감소하는 경향을 뚜렷이 보였다. 아울러 O_3 의 농도가 Fig. 9에 비해 더 높은 값을 보였다. 이는 반응성 유기화합종이 OH radical, O 원자 등과 반응하여 NO 의 NO_2 로의 변환을 활발하게 하며, oxidants 형성에 크게 기여하기 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서는 광화학 반응모델인 CBM-IV를 대기질 예측 모델에 적용하기에 앞서 CBM-IV의 특징을 분석해 보았고, 수치실험을 통해 oxidants의 형성과정에 있어서 중요한 화학반응들과 여러 오염물질의 초기 농도 변화가 oxidants 형성에 미치는 영향에 관해 연구해 보았다.

CBM-IV에서 2차 오염물질들의 농도변화는 일조시간이 증가할수록 강산화제인 O_3 과 HNO_3 , PAN 의 농도가 증가되고, 특히 광화학 반응이 진행되는 낮 동안 OH radical 또는 RO_2 radical과 반응하여 생성된 NO_x 의 산화물들은 oxidants 생성에 크게 기여하였다.

또한 O_3 농도는 각 반응식의 반응속도상수 변화에 따라 민감하게 반응하는데, 특히 NO_2 의 광분해 반응인 <반응 1>, <반응 2>, <반응 3>의 수치실험을 통해 <반응 1>과 <반응 2>는 O_3 생성에 유리한 반응으로, <반응 3>은 O_3 소멸에 유리한 반응을 보였다.

그리고 여러 화학물질의 초기 농도는 oxidants 형성에 큰 영향을 줄 수 있음을 알 수 있었다. 포름알데히드의 초기 농도를 증가시켰을 때, 포름알데히드가 OH radical이나 O 와 반응하여 HO_2 radical을 생성하여 NO 를 NO_2 로 산화시킴으로서 NO_2 의 농도는 증가되었다. [NO_2]/[NO]의 초기 농도비를 증가시킬수록 O_3 생성에 유리하였고, NO 와 포름알데히드의 초기 농도가 높을 때는 NO 와 포름알데히드의 초기 농도가 낮을 때에 비해 NO 의 NO_2 로의 변환이 활발히 일어나 NO_2 농도가 증가하였다.

그리고 대기에서 NO 와 NO_2 의 농도가 높더라도 RH 와 $RCHO$ 와 같은 반응성 유기화합종의 농도가 낮은 경우 광화학 반응이 활발하게 진행되지 못하여 oxidants 농도도 상대적으로 낮았지만, RH 와 $RCHO$ 의 초기 농도가 높았을 때는 반응성 유기화합종이 OH radical, O 원자 등과 반응하여 NO 의 NO_2 로의 변환을 활발하게 하여 oxidants

형성에 크게 기여하였다.

감사의 글

이 논문은 2005년 부산대학교 박사후연수과정지원사업에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) Haagen-Smit, A. J. and M. Fox, 1952, Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog, Ind. Eng. Chem., 44, 1342-1346.
- 2) Dodge, M. C., 1977, Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone-precursor relationships. Proceedings International Conference on Photochemical Oxidants and Its Control, Research Triangle Park, NC, EPA-600/3-80-028a.
- 3) Falls, A. H. and J. H. Seinfeld, 1978, Continued development of a kinetic mechanism for photochemical smog, Envir. Sci. Technol., 12, 1398-1406.
- 4) Killus, J. P. and G. Z. Whitten, 1982, A new carbon-bond mechanism for air quality simulation modeling, EPA-600/3-82-841, April.
- 5) McRae, G. J., W. R. Goodin and J. H. Seinfeld, 1982, Development of a second-generation mathematical model for air pollution - I, Model formulation. Atmospheric Environment, 16, 670-696.
- 6) Atkinson, R., A. C. Lloyd and L. Wings, 1982, An updated chemical mechanism for hydrocarbon/ NO_x / SO_2 photo-oxidations suitable for inclusion in atmospheric simulation models, Atmospheric Environment, 16, 1341.
- 7) Penner, J. E. and J. J. Walton, 1982, Air quality model update, Lawrence Livermore Laboratory Report UCID-193000.
- 8) McRae, G. J. and J. H. Seinfeld, 1983, Development of a second-generation mathematical model for urban pollution - II. Model performance, Atmospheric Environment, 17, 501-523.
- 9) Stockwell, W. R. and J. G. Calvert, 1983, The mechanism of NO_3 and HNO formation in the night-time chemistry of the urban atmosphere, J. geophys. Res., 88, 6673-6682.
- 10) Stockwell, W. R., 1986, A homogeneous gas-phase mechanism for use in a regional acid

- deposition model, Atmospheric Environment, 20, 1615-1632.
- 11) Lurmann, F. W., A. C. Lloyd and R. Atkinson, 1986, A chemical mechanism for use in long-range transport/acid deposition computer modeling, J. geophys. Res., 91, 10905-10936.
 - 12) Lurmann, F. W., W. P. L. Carter and L. A. Coyner, 1987, A surrogate species chemical reaction mechanism for urban scale air quality simulation models, Volume I - Adaptation of the mechanism, Final Report, EPA Contract No. 68-02-4104, Atmospheric Sciences Research Laboratory, Research Triangle Park, NC.
 - 13) Gery, M. W., G. Z. Whitten and J. P. Killus, 1988, Development and testing of the CBM-IV for urban and regional monitoring, Rep. EPA-600/3-88-012, U. S. Environ. Prot. Agency, Research Triangle Park, North Carolina.
 - 14) Hough, A. M., 1988, An intercomparison of mechanisms for the production of photochemical oxidants, J. geophys. Res., 93, 3789-3812.
 - 15) 이화운, 박종길, 1992, 대기오염물질의 광화학반응모델에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(1), 74-83.
 - 16) 이화운, 김유근, 장은숙, 1997, 도시 대기중에서 반응성 대기오염물질의 농도변화 상관성에 관한 연구, 한국환경과학회지, 6(4), 351-357.
 - 17) Michael, W. G. G. Z. Whitten, J. P. Killus, and M. C. Dodge, 1989, A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling, J. Geophys. Res., 94, 12925-12956.
 - 18) Ralph, E. M. and T. 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.