

4B3) 수도권지역에서 VOC 증분반응을 및 오존생성기여도 산출에 관한 연구

Evaluation of Incremental Reactivity and Ozone Production Contribution of VOCs

이 중 현 · 조 석 연
 인하대학교 환경공학과

1. 서 론

대기중의 VOC들은 서로 경쟁적으로 반응하여 오존을 생성하며 이 반응성의 척도로는 POCP와 MIR이 있다. POCP는 유럽에서 VOC의 오존생성기여도를 사용하는 척도로 사용하며, 미국에서는 MIR (Maximum Incremental Reactivity)을 사용하고 있다. 이는 POCP가 유럽과 같이 도시지역이 연결되어 있어서 공기덩어리가 증장거리 이동하면서 오존이 생성될 경우에 적합하기 때문이다. 반면에 미국에서는 현재상태의 오존 생성력보다는 오존 생성의 잠재력을 평가하는 MIR을 규제목적으로 사용한다.

우리나라는 수도권만을 대상으로 하므로 이러한 증장거리 모형에 기초한 POCP는 적합하지 않다고 사료되며 VOC limited 가능성이 제기되는 예측되는 상황에서 NOx를 임의로 변화시키면서 최고의 오존 생성량을 산출하는 MIR 역시 대표성이 적다고 사료된다. 따라서 본 연구에서는 POCP와 MIR의 중간성격을 가지는 증분 반응율 (IR; Incremental Reactivity)을 오존생성능력의 척도로 사용하였다. 따라서 수도권의 대기 조건과 배출량을 단순상자모델에 적용하여 우리 실정에 맞는 IR을 계산하였다.

2. 연구 방법

VOC에 의한 오존생성량을 산출하기 위해서 사용되는 단순 상자 모형의 기본식은 다음과 같다.

$$\frac{dC_i}{dt} = (P_i - D_i) + \frac{Q_i}{H} - \frac{C_i}{H} \frac{dH}{dt} \quad \left(\frac{dH}{dt} > 0 \quad C_i = C_i^e, \quad \frac{dH}{dt} < 0 \quad C_i = C_i \right) \dots (1)$$

식(1)에서 P_i 와 D_i 는 각각 i -화학종의 광화학 생성반응속도 및 광화학소멸 반응속도인데, 본 연구에서는 Carter의 SAPRAC 기작을 사용한다.

서울지역에 오존 생성이 활발한 경우에 오존 생성기여도를 산출하도록 하였다. 이를 위해서 2003년도에 10개 이상의 관측소에서 오존 최고치가 70 ppb 이상인 경우를 모사사례로 선택하였다. 모사에 사용되는 초기 조건으로는 2형 측정소인 심곡동과 3형 측정소의 VOC 및 NO, NO₂, O₃의 측정치를 사용하였다. 즉, 선정된 사례일에 해당하는 2개 측정소의 측정치를 사용하여 2개의 모형모사를 수행하였다. 또한 CAPSS 자료를 이용하여 해당지역 배출량을 산정하였다.

Carter는 1시간 모사결과를 이용하여 최고 오존 생성기여도를 산출하였는데, 본 조사에서는 수도권지역에서 오존이 생성되는 과정을 충분히 관찰할 있도록 아침 10시부터 5시간동안 모사를 하였으며, 다음 식을 이용하여 매시간 증분 반응율 (Incremental Reactivity; IR)를 산출하였다.

$$IR = \frac{\text{Changes of Calculated Ozone Concentration}}{\text{changes in initial condition} + \frac{\text{changes in emissions}}{\text{box height}}} \dots (2)$$

식(2)에서 농도 및 배출량은 무게를 기준으로 한다. 식(2)에 나타난 바와 같이 증분 반응율은 IR은 IR은 초기 및 배출량에 VOC를 증가시켰을 때에 증가하는 오존의 무게를 VOC 증가무게로 나눈 값이다. 본 연구에서는 해당일별로 ROG의 모사시작시간인 오전 10시에 배출량 및 초기농도의 0.1%에 해당하는 값을 화학종별 증분율로 선정하였다.

3. 결과 및 고찰

대상 VOC의 농도를 증가 시켰을 때 오존의 변화율을 의미하는 상대증분반응율(Relative Incremental Reactivity)은 기상조건, 초기조건과 배출량에 의해서 결정된다. 식(3)에서 i 는 화학종 i 를 의미하며 RIR_i 는 i 화학종의 IR을 ethylene의 IR값으로 나눈 값에 100을 곱한 값이다.

$$RIR_i = \frac{IR_i}{IR_{ethylene}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

Table 1은 n-butane, 1-butene, toluene의 RIR값을 각 사례일별로 나타낸 것이다.

Table 1. The RIRs for n-butane, 1-butene, toluene and isoprene in the episode day in 2003.

	O ₃ (ppb)			RIR											
				n-butane			1-butene			toluene			isoprene		
	1시간	3시간	5시간	1시간	3시간	5시간	1시간	3시간	5시간	1시간	3시간	5시간	1시간	3시간	5시간
6월 1일	34.00	29.10	36.40	14.786	13.50	13.45	172.42	131.25	104.42	29.89	33.00	33.19	400.36	223.75	140.71
6월 2일	34.00	29.60	40.10	13.783	11.76	11.78	185.43	134.78	102.22	30.22	34.32	34.52	421.74	224.26	132.59
6월 3일	45.00	41.40	49.80	15.070	13.69	13.71	176.57	132.09	105.15	29.37	31.55	31.86	395.10	209.09	129.90
6월 5일	47.00	48.40	72.50	13.407	11.79	12.15	178.52	115.45	81.34	30.37	33.98	34.54	377.04	157.72	86.07
6월 8일	41.00	31.20	41.90	14.851	13.84	14.37	161.24	107.21	78.17	30.41	34.11	34.44	357.85	154.78	85.92
6월 9일*	67.00	76.50	117.00	13.016	13.11	49.10	132.88	57.02	67.37	31.25	34.72	51.20	218.21	53.19	63.77
6월 26일	26.00	35.00	49.60	14.388	13.40	12.57	161.22	106.80	84.51	30.10	33.14	32.46	353.06	152.97	110.21
7월 2일	25.00	25.20	45.80	12.745	12.43	13.43	148.37	84.03	55.90	36.01	38.47	37.86	319.61	109.72	56.35
7월 5일	27.00	21.20	22.20	16.069	14.77	14.31	168.28	152.46	136.14	28.76	31.33	31.44	412.41	309.72	238.12
7월 16일	22.00	27.00	31.00	15.789	14.91	15.12	166.32	129.36	105.81	29.47	32.25	32.49	389.47	223.85	145.92
7월 31일	23.00	46.10	95.20	12.511	11.97	13.21	160.99	86.07	54.30	33.90	37.75	37.79	331.84	101.64	53.07
평균	32.40	33.42	48.45	14.34	13.22	13.41	167.94	117.95	90.80	30.85	33.99	34.06	375.85	186.75	117.89
표준편차	8.79	8.65	20.06	1.15	1.12	0.99	10.18	20.96	23.75	2.16	2.28	2.15	32.47	59.96	51.19

* 값이 상이한 6월 9일은 제외

본 연구에서 대상으로 하고 있는 총 11개의 경우에 대해서 RIR 값은 크게 다르지 않아 이를 상수로 사용할 수 있음을 보여주고 있다. Table 2는 RIR 평균치와 Carter(1994)의 MIR 및 Derwent(1998)등의 POCP와 비교한 것이다.

Table 2. Comparison of MIR, POCP and RIR.

	MIR	POCP	RIR		
			1 hour	3 hour	5 hour
n-butane	13.78	35.2	14.34	13.22	13.41
1-butene	120.27	107.9	167.94	117.95	90.80
toluene	36.49	63.7	30.85	33.99	34.06
isoprene	122.97	109.2	375.85	186.75	117.89

RIR값은 Derwent등의 POCP 보다는 Carter의 MIR과 유사하게 나타났는데 이는 RIR 과 MIR이 모두 단기간 모사를 기준으로 하기 때문으로 사료된다.

Fig. 1은 n-butane, 1-butene, isoprene, toluene의 시간에 따른 RIR 값의 변화를 보여주고 있는데, 고리구조를 가진 toluene은 시간에 따라서 RIR이 증가하는 반면, 선형구조를 가진 그 외 화학종은 반대의 경향을 보였다. 또한 반응성이 높은 isoprene은 시간에 따라서 급속히 감소한 반면, 반응성이 낮은 n-butane은 시간에 따른 변화가 적었다.

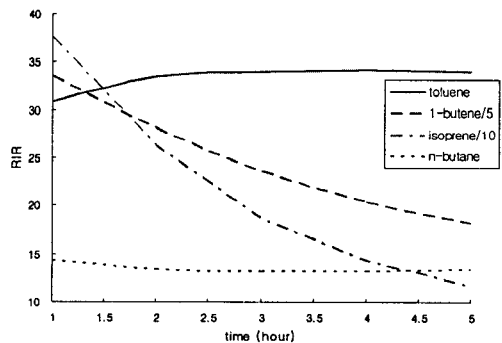


Fig. 1. The hourly variation of RIR.

참 고 문 헌

- Derwent et al. (1998) Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in Northwest Europe Calculated with a master chemical mechanism, Atmos. Environ. Vol 32, p.2429-2441.
- Carter (1994) Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds, Air and Waste Management Assoc. Vol 44, 881-899.