

大氣汚染物質의 光化學 反應 모델에 關한 研究

A Study on the Photochemical Reaction Model of Air Pollutants

이 화 운 · 박 종 길¹⁾

부산대학교 대기과학과, ¹⁾인제대학교 환경학과
(원고접수 : 1992. 2. 7.)

Hwa-Woon Lee, Jong-Kil Park¹⁾

Dept. of Atmospheric Sciences, Pusan National University

¹⁾Dept. of Environmental Sciences, Inje University

(Received: 7 February 1992)

Abstract

Photochemical reactions are important for the diurnal variation of the concentrations of air pollutants in the urban atmosphere. A photochemical reaction model was developed, which includes in terms of the effective chemical reaction. Various experimental results were introduced to the construction of model. To verify the applicability of the model, the simulated results were compared with those observed.

By comparing the simulated results with those observed, it was shown that those two are in good agreement qualitatively.

As a result, the photochemical reaction model which has been developed in this study is found to be useful for the prediction of concentrations of air pollutants in the atmosphere.

1. 서 론

대기중에서 일어날 수 있는 화학반응에는 여러가지가 있으나, 그 중에서도 중요하다고 생각되는 몇가지를 선택하여 하나의 반응식계를 구성한 것이 광화학 반응모델이다. 광화학 반응모델의 목적은 반응 생성물의 농도 예측에 있다. 개개의 반응에 대한 동역학을 추론해보면, 실제로 자연현상을 정확히 표현하는 것은 대단히 어려운 일이며, 모델내에는 반응 속도상수나 그 외의 불확정 요소를 많이 포함하고 있기 때문에 지나치게 정확성을 추구하는 것은, 오히려 현상의 정확한 설명으로부터 멀어질 가능성이 있다. 특히 환경 대기에 적용하려 할 경우는 더욱 충분한 검토가 필요하다고 생각된다.

반응식의 수를 결정하는 것은, 목적과 농도를 예측할 물질이 무엇인가 하는 것과 관계가 있다. 어

한 물질이 가장 유해한가 하는 의문은 자주 문제시될 뿐 아니라 그에 대한 연구도 활발히 진행되고 있으나, O₃, NO, NO₂, HC(탄화수소류), RCHO(알데히드류)가 반응에 관여하는 중요 물질이라는 것은 일반적으로 잘 알려져 있으며(近藤, 1975), 이들 농도를 예측하기 위해 여러 모델이 제안되어 있다(Hecht and Seinfeld, 1972; Eschenroeder and Martinez, 1972).

池田(1977)의 광화학 반응모델의 특징은 광화학 반응에 관여할 수 있는 많은 화학 반응식을 다루고 있으며, 각각의 반응의 중요성을 검토하는 동시에 몇몇의 smog chamber 실험에 의해 구해진 반응과정을 기초모델로 이용한 것이다. 반응 모델은 현상을 잘 표현하는 범위내에서 가능한한 간단한 것이 요구되어지므로 池田은 이 기초모델을 구성하는 반응식의 반응상수를 감도해석하고 그것에 기초를 둔

간략화 모델 I, II, III을 작성하였다.

이들 모델 중의 간략화 모델 II는 기초반응모델 (29개 반응식)보다도 반응식의 수는 매우 작으나(13개 반응식), 계산결과는 기초반응모델의 결과와 거의 일치하고 있으며 실제 환경대기에 적용한 예도 있다.

따라서 본 연구는 대기오염물질의 농도를 예측할 수 있는 수치모델을 개발하기 위한 기초작업으로 池田(1977)의 간략화모델 II를 수정한 광화학 반응 모델을 개발하여 그 유용성을 검증하고 계산된 결과와 측정 결과를 비교함으로써 모델의 타당성을 검토하고자 한다.

2. 광화학 반응모델

2.1. 광화학 반응식 및 반응상수

본 연구에서 사용하는 대기오염물질의 광화학 반응 모델은 池田(1977)의 간략화 모델 II에 池田의 기초 반응모델의 5가지 반응식을 첨가한 18개의 반응식으로 구성하였으며 반응속도상수는 대기의 조건에 맞도록 다른 모델과의 비교에 의해 약간 수정을 가했다. 이하, 본 연구에서 사용하는 광화학 반응모델(Photochemical Reaction Model, PRM)을 나타낸다.

모델을 구성하는 반응식은 표 1과 같이 나타낼

수 있으며, 표 중 No. 14~18이 池田의 간략화모델 II에 새로 첨가된 반응식이다. 표내에 있는 K_1, K_2, \dots, K_{18} 은 반응속도상수(단, ()내에 池田가 제안한 값), $h\nu$ 는 파장 430nm이하의 태양에너지, M는 질소 및 산소(=10⁶ppm), HC는 비메탄 탄화수소, R은 알킬기, HO₂, RO₂, HO는 유리기, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$ 는 화학양론계수이다. 池田는 화학양론계수 중에서 반응이론으로부터 쉽게 추정할 수 있는 $\alpha_1, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$ 는 그 값을 그대로 사용하고, 반응의 간략화·집약화 등의 이론적 추정이 불가능한 α_2, α_3 는 농도 계산치가 chamber 실험의 결과와 일치하는 것으로부터 구하여 사용하였는데, 본 연구에서는 그 값을 이용하였다. 따라서 이들 화학양론계수값은 $\alpha_1=0.5, \alpha_2=1.1, \alpha_3=0.87, \alpha_4=1.5, \alpha_5=0.5, \alpha_6=1.0$ 이다. 이들 값은 HC에 플로피렌(C₃H₆)을 이용한 실험에서 구할 수 있었기 때문에 이 계수를 이용한 계산은 HC 농도를 플로피렌의 농도로 환산할 필요가 있다.

대기중의 HC는 반응성이 높은 것도 있지만, 반응성이 거의 없는 것도 포함되어 있다. 탄화수소 중 메탄은 1.2~1.5ppm정도 존재하나, 광화학 반응성은 대단히 약하기 때문에 통상 메탄을 제거한 탄화수소(NMHC)의 농도를 지표로 취하고 있는데, 그 중에서도 플로피렌은 반응성이 높고, 저분자의 화합물이므로 분해과정을 생각할 경우, 비교적 간단히 취급할 수 있으므로 많이 이용된다. 반응식 중에서 반응속도상수는 수많은 감도해석으로부터 반응식의 중요성을 검토하여 결정된 것이다. 그 중 K_1 은 광분해 속도상수라 부르며, 태양의 고도와 에너지의 강도에 따라 변한다. K_{16} 은 chamber의 재질, 반응중의 기체의 혼합상태에 의해 크게 영향을 받는 것으로, 池田(1977)은 명확히 정하지 않았으며, 다른 연구자들에 의해 제안되어 있는 값도 차이가 크다. 그래서 K_1 의 값은 야외 대기에서 계산한 北田과 Peters(1980)의 천정각 Z, 고도 z의 함수로 나타내었으며 다음과 같다.

$$K_1 = B \cdot \exp(-A/\cos Z) \quad (1)$$

여기서,

$$A = 1.2 - (1.25 - 0.16(z/10000 - 2.15)^2)^{1/2} \quad (2)$$

$$B = 60(-0.122 + (0.02102 - 1.6 \times 10^{-3}(z/10000 - 1.15)^2)^{1/2}) \quad (3)$$

$$\cos Z = \sin \phi \sin \delta + \cos \phi \cos \delta \cos h \quad (4)$$

단, chamber 실험의 계산에서는 Z, z는 일정한 값을 준다. K_{16} 은 NO₂의 소멸반응에 극히 중요하며, 池田(1977)의 추정치 $K_{16}=3 \times 10^{-6}$ ppm⁻¹min⁻¹와 北田과 Peters(1980)의 $K_{16}=1.0 \times 10^{-20}$ ppm⁻¹min⁻¹가

Table 1. Photochemical reaction model (PRM).

No	Reaction	Rate coef.	Unit
1	NO ₂ + hν → NO + O	K ₁	min ⁻¹
2	O + O ₂ + M → O ₃ + M	2 × 10 ⁻⁵	ppm ⁻¹ min ⁻¹
3	O ₃ + NO → NO ₂ + O ₂	28	ppm ⁻¹ min ⁻¹
4	HO + NO ₂ + M → HNO ₃	0.011	ppm ⁻¹ min ⁻¹
5	HO ₂ + NO → HO + NO ₂	300	ppm ⁻¹ min ⁻¹
6	RCHO + hν → CO + α ₁ RO ₂ + (1 - α ₁)/2HO	K ₁ × 0.0042	min ⁻¹
7	RCHO + HO → α ₄ RO ₂ + (1 - α ₄) × (CO + HO ₂)	21000	ppm ⁻¹ min ⁻¹
8	RO ₂ + NO → α ₂ RCHO + α ₃ HO ₂ + NO ₂	470	ppm ⁻¹ min ⁻¹
9	RO ₂ + NO ₂ → PAN	K ₉ (6)	ppm ⁻¹ min ⁻¹
10	HC + O → α ₁ HO ₂ + α ₅ RO ₂ + α ₆ RCHO	5500	ppm ⁻¹ min ⁻¹
11	HC + HO → RO ₂	22000	ppm ⁻¹ min ⁻¹
12	HC + O ₃ → α ₁ HO ₂ + α ₅ RO ₂ + α ₆ RCHO	0.0123	ppm ⁻¹ min ⁻¹
13	2HO ₂ → H ₂ O ₂	5300	ppm ⁻¹ min ⁻¹
14	O ₃ + NO ₂ → NO ₃ + O ₂	K ₁₄ (0.048)	ppm ⁻¹ min ⁻¹
15	NO ₃ + NO ₂ → N ₂ O ₅	6800	ppm ⁻¹ min ⁻¹
16	N ₂ O ₅ + H ₂ O → 2HNO ₃	K ₁₆	ppm ⁻¹ min ⁻¹
17	N ₂ O ₅ → NO ₃ + NO ₂	15	min ⁻¹
18	NO ₃ + NO → 2NO ₂	11000	ppm ⁻¹ min ⁻¹

제안되어 있으나 큰 차가 있으며, 이 반응은 신뢰값을 얻을 수 없는 반응으로, 반응속도가 기록되지 않은 것도 있다(池田, 1977).

따라서 최초의 계산에서는 $K_{16}=1.0 \times 10^{-20} \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ 을 이용하였으나, 池田 및 그의 연구에서 계산은 NO_2 의 농도가 다른 모델보다는 높게 나타나는 동시에 최고농도가 급격하게 나타나므로 산술평균하여 $K_{16}=1.5 \times 10^{-13} \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ 을 이용하기로 하였다. 이외에도 몇몇의 반응속도상수의 수정을 하였으며 그것에 대해서는 나중에 설명하기로 한다.

광화학 스모그에서, aerosol의 생성이나 유황산화물과의 반응 및 대기중에서 그들의 거동은 상당히 중요한 역할을 한다고 추측할 수 있으나, 이와같은 물질의 반응은 대기중의 수분량과 깊은 관계가 있으며 다른 오염물질의 농도와는 거의 무관하다. 본 연구에서는 주로 청천일을 대상으로 하기 때문에 aerosol과 유황산화물은 취급하지 않기로 한다. 또 반응속도는 상온(298~300K)에 대한 것이다. 일반적으로 온도가 높으면 반응이 빨리 진행되고 최고농도치는 변한다고 알려져 있으나, 온도와 속도상수와의 관계를 정량적으로 모델화하기 위해서는 보다 많은 실험결과가 필요하다.

2.2. 계산방법

광화학 반응모델을 구성하는 반응식을 각 물질의 반응속도에 대해 정리하면 연립상미분방정식으로 나타낼 수 있는데, 이를 해석하는 방법도 forward Euler법, Runge-Kutta법이 일반적이나, 정도가 높은 음해법으로는 backward Euler법, Gear법(1971)이 화학반응이나 연소의 계산에 이용되어지고 있다(近藤, 1975). 광화학 대기오염에 관련한 화학반응식은 광범위하게 속도상수가 포함되므로 보통의 방법으로 적분을 하는 것은 곤란하다. 이 때문에 종래의 방법보다, 의정상 상태법이 이용되어지고 있다. 의정상 상태법은 농도변화가 작은 물질에 대해서는 정상으로 가정하고 그 외의 물질은 전술의 모든 방법을 이용하여 해석하는 방법이다. 이 방법은 중간물질의 반응성이 높아 생성과 소멸이 평형을 이루어 농도변화가 작다고 가정할 수 있으므로 중간 생성물에 종종 이용되고 있고 수치계산상의 안정성을 준다는 의미에서 유력한 방법이 되고 있다(北田 and Peters, 1980; Takeuti and Kimura, 1976; 竹山·秋田他, 1979; Carmichael, 1984). 이 방법에 의하면, 상수로 가정할 물질의 농도는 다른 물질의 농도로 표현할 수 있다. 본 연구의 계산에서는 중간생성물 O, OH, HO₂, RO₂와 N₂O_n, NO₃를 정상상태로 근사한다. O, OH, HO₂, RO₂에 대해서는

정상상태근사를 하지 않은 결과와 비교함으로써 정상상태근사법의 타당성을 확인할 수 있다(北田 and Peters, 1980). 또 N₂O_n, NO₃에 대해서는 그 농도와 농도변화가 주요물질 NO, NO₂에 비해 낮다는 것, 실질적으로 반응계 가운데 포함되어 있는 다른 물질의 농도변화에 크게 기여하지 않는다는 것 때문에 정상상태근사의 도입이 합리적이라고 생각된다(池田, 1977).

본 연구에서 고려하는 주요물질 O₃, NO, NO₂, HC, RCHO의 농도는 나중에 기술하는 방법으로 구하였다. 단, O₂, M은 대기중에 높은 농도로 존재하므로 이들 물질의 농도는 적분기간 중, 상수로 취급하였다. H₂O는 유동장의 계산에서 얻어진 비습으로부터 ppm농도로 환산하였다(chamber 실험의 계산인 경우 일정하다고 가정하였다).

그리고 대기중의 광화학 반응을 계산할 때 고려해야 할 것은 농도가 시간 및 장소에 따라 크게 차이가 있다는 것이다. Runge-Kutta법은 안정하게 계산할 수 있는 시간 간격이 농도에 따라 변하기 때문에, 대기중의 광화학 반응의 계산에 있어서 안정한 Δt_n 를 결정하는 것은 상당히 어렵다. 이것에 관하여 長谷川(1973)은 O₃도 짧은 시간동안은 대기중에서 안정하다고 가정하고, 연립방정식을 선형화하여 Δt_n 사이의 해석해를 구함으로써, 계산시간 간격을 길게 하는데 성공하였다(近藤, 1975). 또 木村(1978)는 근사해법을 제안하여 계산하였다.

따라서 본 연구의 광화학 반응모델은 이들 모델에 비해 주요 물질의 수가 많아 같은 방법으로 계산할 수 없으므로 주요물질 농도의 시간변화를 지수함수로 근사하였다. 이것은 일차 선형 미분 방정식의 해를 구하는 법을 기초로 한 것이다. 이하 지수함수근사에 대해 기술한다. O₃를 예로 들어 반응속도에 대해 정리하면 다음과 같다.

$$d[\text{O}_3]/dt = A - B[\text{O}_3] \quad (5)$$

$$\text{여기서 } A = K_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] \quad (6)$$

$$B = K_3[\text{NO}] + K_{12}[\text{HC}] + K_{14}[\text{NO}_2] \quad (7)$$

O₃ 이외의 물질을 정상으로 가정하면, A, B를 상수로 볼 수 있고, [O₃]는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[\text{O}_3] = A/B + ([\text{O}_3]_0 - A/B) \exp(-B(t-t_0)) \quad (8)$$

여기서, [O₃]₀는 $t=t_0$ 에서 O₃의 농도이다. 다른 주요 물질에 대해서도 같은 방법으로 나타낼 수 있다.

위 식은 O₃ 이외의 물질을 정상으로 가정하고 있기 때문에 광화학 반응의 시간 Δt_n 는 평균값을 주는 것이 좋다. 그래서 이 평균치는 $t = t_0 + \Delta t_n/2$ 에 대한 식(8)의 값으로 근사적으로 준다. 단 이 근사

치의 계산에 필요한 계수 A, B는 $t=t_0$ 의 농도값을 그대로 사용한다. 그 후, 주요 물질의 근사치에서 중간 생성물과 N_2O_5 , NO_3 의 농도는 $\Delta t_p/2$ 후의 근사치로 바꾼다.

이상에서 기술한 것과 같이 주요 물질에 대해 그 농도의 시간변화를 지수함수로 근사하는 방법을 사용함으로써 시간 간격을 일정하게 하여도 안정하게 계산할 수 있게 되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광화학 반응모델의 계산방법의 검토

동일 조건하에서 지수함수근사에 의한 계산 결과와 Runge-Kutta법에 의한 계산결과를 비교함으로써 본 연구에서 사용한 계산방법의 타당성을 검토하였다.

각 물질농도의 초기조건은 오염대기를 상상하여 $[O_3]=0.001$ ppm, $[NO]=0.1$ ppm, $[NO_2]=0.04$ ppm, $[HC]=0.3$ ppm, $[RCHO]=0.3$ ppm으로 주고, 다른 상수는 $K_1=0.37 \text{ min}^{-1}$, $[H_2O]=10^4$ ppm, $\Delta t_p=0.1 \text{ min}$ 로 한 때의 Runge-Kutta법에 의한 계산 결과를 그림 1에, 지수함수근사에 의한 계산 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 1과 그림 2를 비교하면, 계산 결과는 잘 일치하고 있다.

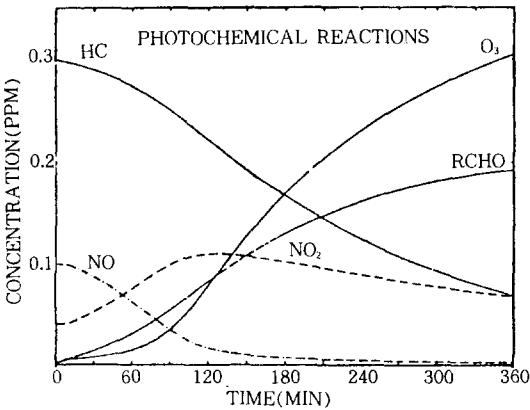


Fig. 1. Hourly variation for the concentration of air pollutant. (Runge-Kutta method, $\Delta t_p=0.1 \text{ min}$)

다음에 시간간격 Δt_p 를 0.2min, 0.5min으로 크게 하였을 때의 지수함수의 근사에 의한 계산 결과를 각각 그림 3, 그림 4에 나타내었다. $\Delta t_p=0.2\text{min}$ 의 계산결과(그림 3)는 그림 2와 일치하고 있으며, Runge-Kutta법에 의한 계산 결과(그림 1)와도 일

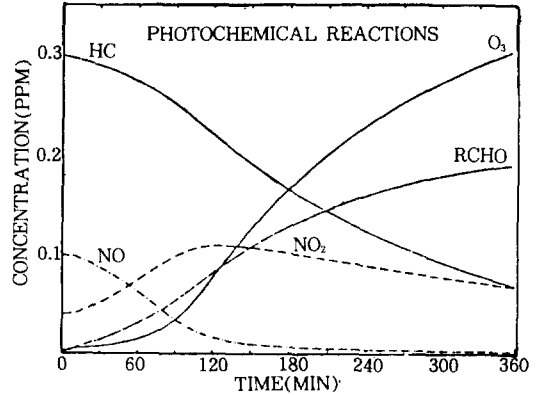


Fig. 2. Same as Fig. 1. (An exponential equation approximation, $\Delta t_p=0.1 \text{ min}$)

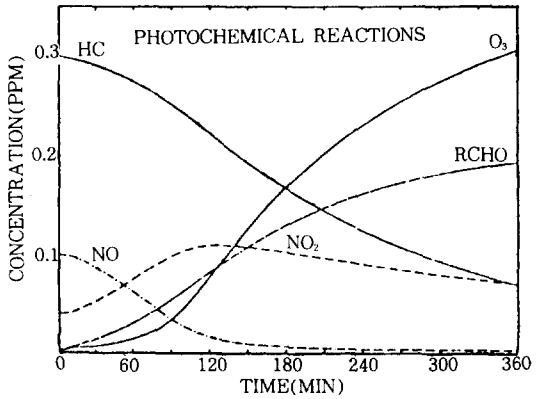


Fig. 3. Same as Fig. 1. (An exponential equation approximation, $\Delta t_p=0.2 \text{ min}$)

치하고 있다. 또 $\Delta t_p=0.5\text{min}$ 의 경우도 다른 계산 결과와 거의 일치하고 있다. 이들의 계산 결과에서 지수함수근사에 의해 생기는 오차는 $\Delta t_p=0.5\text{min}$ 로 하여도 무시할 수 있을 정도임을 알 수 있다.

그러므로 대기중의 광화학 반응모델은 계산오차 및 계산 시간을 고려하여 시간간격 Δt_p 를 0.2min으로 하고 지수함수 근사를 이용하여 안정하게 계산할 수 있다.

3.2. 다른 모델과의 비교 및 속도상수 추정

광화학 반응의 일반적인 특징으로 잘 알려져 있는 것처럼, smog chamber 실험에 있어서, NO, NO₂-탄화수소-공기계의 광화학 반응은 농도곡선에서 몇

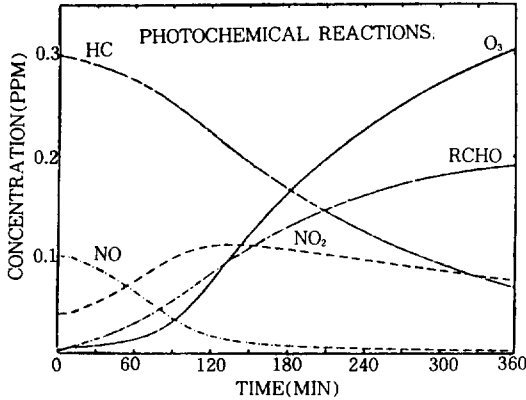


Fig. 4. Same as Fig. 1.
(An exponential equation approximation,
 $\Delta t_p = 0.5$ min)

개의 특징이 있다. 즉,

- 1) NO→NO₂의 급격한 산화가 일어난다.
- 2) NO₂ 농도값이 peak치를 갖는다.
- 3) O₃ 농도가 NO₂ 농도의 peak치 뒤에 높은 농도치가 나타난다.

여기서는 이들의 특징을 기초로 광화학 반응모델의 특징을 검토하고 그 결과가 보다 유효하도록 상수를 수정하였다.

Chamber실험과 비교

초기농도는 Altshuller et al.의 chamber실험을 따라 [O₃]=0 ppm, [NO]=0.8 ppm, [NO₂]=0.1 ppm, [HC]=2.1 ppm, [RCHO]=0 ppm으로 두고 계산한 결과는 그림 5에 나타내었다. 이 때의 K₁, K₁₆은 각

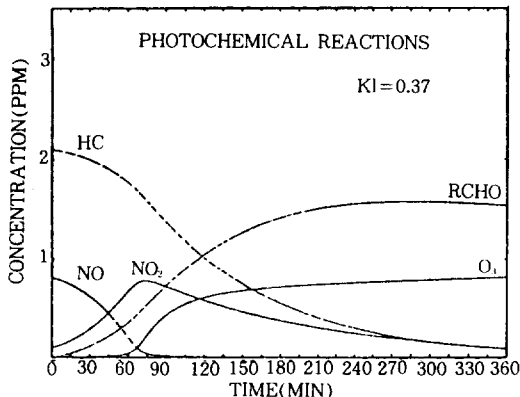


Fig. 5. The concentration of each air pollutant computed by PRM.

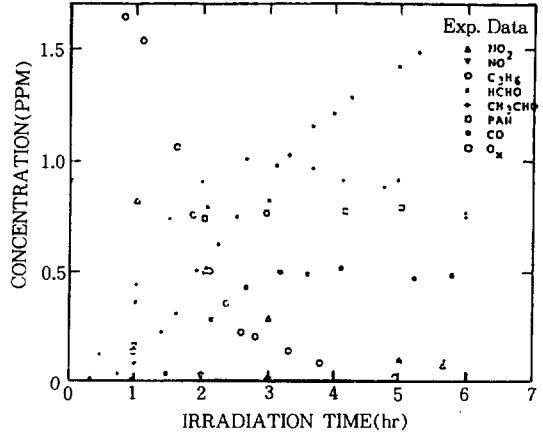


Fig. 6. The experimental results by Altshuller et al.,

각 0.37, 1.0×10^{-20} 로 하였다. 그림 6은 실험의 결과를 비교하기 위해 Altshuller et al.의 chamber실험의 결과를 나타낸 것이다. 그림 5, 그림 6을 비교하면 각 물질의 농도변화경향이 유사한 것을 알 수 있으며, 광화학 반응의 일반적 특징이 잘 나타나 있다. 그러나, 이 모델에서는 NO₂의 농도가 조금 높고, NO 농도는 빨리 저하된다. 그것에 의해 O₃농도가 조금 높아지는 경향을 나타내고 있다. 이것은 池田 모델의 특징으로 생각된다.

다른 모델과의 비교

본 연구의 광화학 반응모델을 다른 모델과 비교하기 위하여, Hecht(1972), Eschenroeder(1972), 秋元(1973), 北田(1980), PRM을 고려하였다. 표 2는 그들 모델의 반응식을 나타내고 있으며, 이들 5개의 모델 가운데는 같은 반응도 있으며, 상이한 반응도 있다. 각 모델 사이의 차를 밝히기 위하여 표 2의 반응을 각 모델의 공통부분과 그 이외의 부분 S₁~S₉으로 나누었다. 표 3은 5가지 모델 사이의 상이한 부분의 관계를 나타내고 있다. 각 모델은 공통부분과 S₁~S₉의 해당부분에 의해 구성되고 있다. 표 2중에서 OH Radical을 X₁, RO₂ Radical을 X₂, HO₂ Radical을 X₂'으로 표기한 것은, 이것과 같은 기능을 가진 것이며, 구체적으로 OH나 RO₂와 같은 물질이 아니라도 좋다는 의미이다.

반응모델의 타당성을 검토하는 경우, 그 모델이 하나의 실험자료를 설명하려고 하는 것만은 아니다. 반응의 초기조건이 다른 경우에도 모델이 적합한지 아닌지 하는 것은 상당히 중요한 문제가 된다. NO_x,

Table 2. Reaction models by Hecht, Eschenroeder, Akimoto, Kitada and PRM.

No	Reaction	Rate coef.	Unit
1	$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	0.2(K_1)	min^{-1}
2	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$1.15 \times 10^{-5} (2 \times 10^{-5})$	$\text{ppm}^{-2} \text{min}^{-1}$
3	$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	28.7(30)	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
4	$(X_1(\text{OH}) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{a product}) \times S_1 \times S_3$	5,10,50,500	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
5	$(X_2(\text{HO}_2) + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + X_1(\text{OH})) \times S_3$	300(300)	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
6	$(\text{RCHO} + h\nu \rightarrow \text{CO} + \alpha_1 \text{RO}_2 + (1 + \alpha_1)/2 \text{HO}_2) \times S_8$	$K_1 \times 0.0042$	min^{-1}
7	$(\text{RCHO} + X_1(\text{OH}) \rightarrow \text{G} \cdot X_2(\text{RO}_2)) \times S_1 + ((1 - \alpha_1)(\text{CO} + \text{HO}_2)) \times S_4$	22000(21000)	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
8	$X_2(\text{RO}_2) + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + (\text{DX}_1(\text{OH}) \times S_7 + (X_2(\text{HO}_2)) \times S_5 + (\text{E} \cdot \text{RCHO}) \times S_4$	500(470)	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
9	$X_2(\text{RO}_2) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PAN}$	5, 10, 50, 500(6)	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
10	$\text{HC} + \text{O} \rightarrow \text{A} \cdot X_2(\text{RO}_2) + (\text{A} \cdot X_1(\text{OH}) + \text{F} \cdot \text{RCHO}) \times S_4 + (\alpha_2 \text{HO}_2) \times S_8$	7500(5500)	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
11	$\text{HC} + X_1(\text{OH}) \rightarrow \text{C} \cdot X_2(\text{RO}_2)$	60000(22000)	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
12	$\text{HC} + \text{O}_1 \rightarrow \text{A} \cdot X_2(\text{RO}_2) + \text{A} \cdot X_2(\text{OH}) \times S_4 \times S_7 + \text{F} \cdot \text{RCHO} + (\alpha_2 \cdot \text{HO}_2) \times S_8$	0.015(0.0123)	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
13	$(2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2) \times S_8$	5300	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
14	$(\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2) \times S_2$	0.1(0.048)	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
15	$(\text{NO}_2 + \text{NO}_3 (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 (2\text{HNO}_3)) \times S_2$	(6800)	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
16	$(\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}) \rightarrow 2\text{HNO}_3) \times S_8$	3×10^{-8}	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
17	$(\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2) \times S_8$	15	min^{-1}
18	$(\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2) \times S_8$	11000	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
19	$(\text{RCHO} + \text{O} \rightarrow \text{B} \cdot X_2(\text{RO}_2) + \text{B} \cdot X_1(\text{OH})) \times S_1 + ((1 - \alpha_1)(\text{CO} + \text{HO}_2)) \times S_8$	500(230)	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
20	$(\text{RCHO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{B} \cdot X_2(\text{RO}_2) + \text{B} \cdot X_1(\text{OH})) \times S_1 \times S_3$	0.015	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
21	$(\text{HNO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + X_1(\text{OH})) \times S_3 \times S_5$	0.005	min^{-1}
22	$(\text{NO}_2 + \text{NO} (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow 2\text{HNO}_3) \times S_1 \times S_3$	0.0025	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
23	$(X_1(\text{OH}) + \text{NO} \rightarrow \text{HNO}_2) \times S_3$	3000(3000)	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
24	$(X_1(\text{OH}) + \text{NO}_2 (+ \text{M}) \rightarrow \text{HNO}_3) \times S_8 \times S_3$	5000	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
25	$(X_2(\text{HO}_2) + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{O}_2) \times S_2$	3(0.05)	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$

HC 초기조건에 비는 거의 반응속도나 O₃의 생성에 크게 영향을 미친다. 실제로 이들 2개의 초기농도를 변수로 하여 반응과정을 해석한 연구에도 많이 있다(近藤, 1975 ; 北田과 Peters, 1980 ; 池田, 1977). 특히 탄화수소와 일산화질소의 초기농도비(이산화질소의 초기농도는 같은 정도라고 하고)는 광화학 반응에 영향을 미치는 중요한 요소이다(近藤, 1975 ; 그림 7 참조).

그림 8은 近藤(1975)이 행한 실험(그림 중 ○로 표시)의 초기농도([O₃]=0 ppm, [NO₂]=0.08 ppm, [RCHO]=0 ppm)를 이용하고, K₁=0.2, 온도 조건은 19.0~22.5℃로 하여 각 모델에서 계산한 HC/NO의 초기농도비와 O₃ 농도의 최고치의 관계

를 표시하였다. 그림에 의하면 실험치는 초기농도비가 3~5사이에서 최고치를 취하고 있으나, 각 모델은 거의 최고치를 갖지 않음을 알 수 있다. 특히 PRM은 O₃ 농도가 높게 나타나는 경향을 갖고 있다. 이것은 반응 No. 14의 영향이 큰 것으로 생각된다. 반응 No. 14는 NO₂, O₃를 포함한 음의 루프를 만든다. NO₂에 대해서는 약한 음의 루프로서 작용하며 그 영향을 무시할 수 있으나, O₃에 대해서는 영향이 큰 것으로 작용하여 O₃ 농도증가를 억제하는 효과를 가져온다. 이것은 K₁₄의 값(池田 II 모델은 0.048ppm⁻¹min⁻¹)을 0.1ppm⁻¹min⁻¹으로 하여 계산한 그림 9와 그림 5을 비교하면 잘 알 수 있다. 그림 9는 그림 5에 비해 NO₂의 농도는 거의 같지만

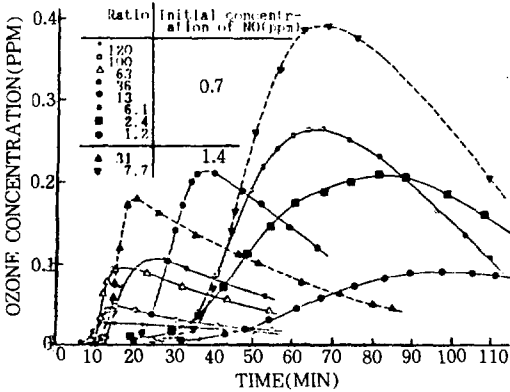


Fig. 7. Ozone concentration according to the initial concentration ratio of HC to NO.

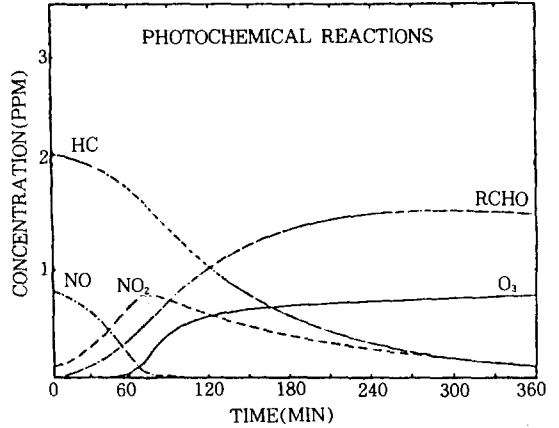


Fig. 9. Hourly variation for the concentration of each air pollutant. ($K_{11}=0.1 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

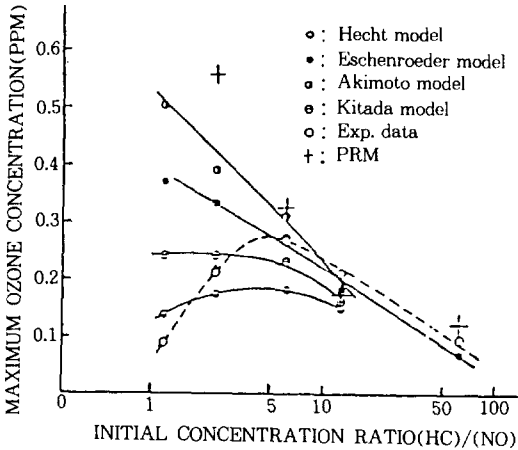


Fig. 8. Relation between the initial concentration ratio of HC to NO and the maximum measurements of ozone.

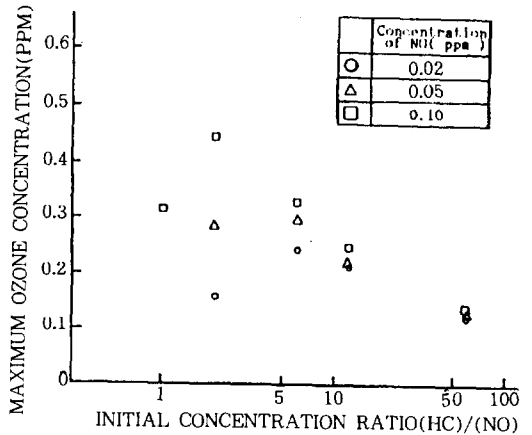


Fig. 10. Same as Fig. 8.

O₃ 농도는 낮게 나타난다. 이 경향은 Hecht와 Eschenroeder 모델의 경우, 특히 크게 나타나고 있다.

실제 환경 대기의 농도([NO₂]=0.02 ppm, [O₃]=0.0*01 ppm, [RCHO]=0.003 ppm)를 이용한 계산 결과를 그림 10에 나타내었다. 그림에 의하면 [NO]=0.05 ppm이하에서는 HC/NO의 농도비가 5~6에서 O₃농도가 최고치를 갖고, NO농도가 높게 되면 O₃의 최고농도도 높게 된다. 그러나 HC/NO 농도비가 10보다 크게 되면, O₃ 최고농도는 NO 농도의 영향을 거의 받지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 도시의 대기오염을 생각하는 경우, HC/NO의 초기농도비가 클 때는 NO 농도는 거의 문제가 되지 않으나 HC/NO의 초기농도비가 작을수록 NO농도의 영향이

크므로 NO농도를 고려할 필요가 있다. 또 NO_x의 초기농도도 O₃의 농도에 중요한 영향을 준다.

반응속도의 척도로서 NO₂의 peak시간은 중요한 지표가 될 수 있다. 그림 11은 HC/NO의 초기농도비와 NO₂ peak시간의 관계를 나타낸다. 초기농도는 그림 8의 경우와 같다. 각 모델에서 나타난 결과는 실험치와 비교해서 초기농도비의 변화에 대해 민감하다는 것을 알 수 있다.

표 3의 각 모델을 비교하면 PRM은 NO₂를 생성시키는 루프가 강하다. 또 본 연구의 계산결과에 의하면 NO₂의 농도가 높게 나타나는 동시에 대단히 sharp하게 나타남을 알 수 있다. 그것은 NO를 빨리 감소시켜, O₃농도가 높게 표현되도록 하는 영향력을 갖고 있다. 반응 No. 3은 NO₂의 중요한 음의 루프

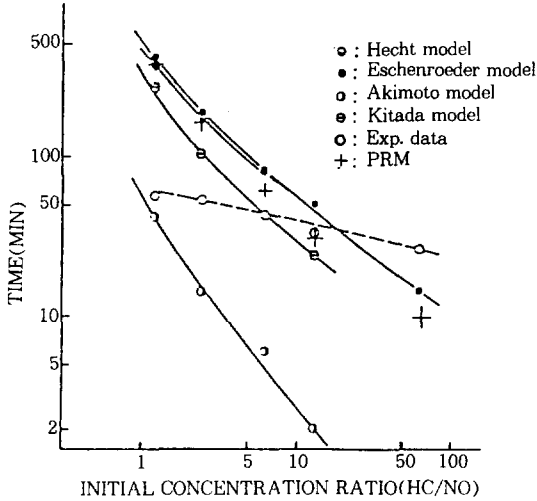


Fig. 11. Relation between the initial concentration ratio of HC to NO and time with the maximum concentration of NO₂.

Table 3. The comparison of PRM and each Model that studied by Hecht, Eschenroeder, Akimoto, Kitada.

	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈	S ₉
Hecht	0	1	1	0	0	0	1	0	1
Eschenroeder	0	0	1	0	0	1	1	0	1
Akimoto	0	0	0	1	1	1	0	0	1
Kitata	1	1	0	1	0	0	1	0	1
PRM	1	1	0	1	1	1	0	1	0

를 이루며, 이 속도상수가 크면 음의 루프가 강하여 NO₂의 산화속도가 늦어지고, NO₂곡선에서 산모양은 완화된 모습을 갖게 된다.

그림 12는 반응 No. 9의 속도상수(池田 II 모델에서 $K_9=6\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$)를 $50\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$ 으로 한 계산 결과를 나타내고 있다. 그림 5와 비교하면 이 반응이 NO₂의 음의 루프에 대한 기여가 대단히 크다는 것을 알 수 있다. 반응 No. 25도 NO₂의 음의 루프로서 영향이 있으나 모델간의 상수차는 계산결과에는 거의 영향이 없음을 알 수 있다. 또 반응 No. 20은 O₃의 음의 루프로서 작용하나 그 상수의 차가 작으므로 그것에 의한 계산결과는 거의 같이 나타난다.

이상과 같은 PRM의 특성을 수정하기 위해, NO₂의 음의 루프를 강하게 하든지, 양의 루프를 약하게 하는 것, O₃의 음의 루프를 강하게 할 필요가 있다. 본 연구에서는 그 중에서도 각각에 대하여

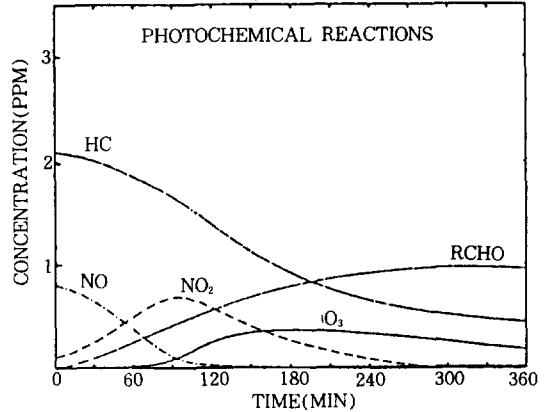


Fig. 12. Hourly variation of each air pollutant. ($K_9=50\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$)

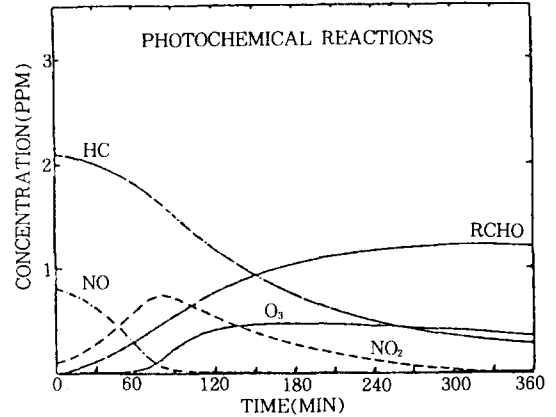


Fig. 13. Same as Fig. 12.

($K_9=20\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$, $K_{14}=0.1\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$)

큰 영향력을 갖는 반응 No.9와 반응 No.14의 속도상수를 다른 모델과 비교하여 각각 $20\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$, $0.1\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$ 로 하기로 하였다. 이상과 같이 상수의 값을 변화시킨 경우의 PRM에 의해 계산한 결과를 그림 13에 표시하였다.

3.3. 태양 에너지의 강도와 고도의 영향

빛을 흡수하여 분해 또는 여기 상태가 되는 물질은 대기중에 많이 존재하며 NO₂, HNO₂, HCHO, CH₃CHO 등을 예로 들 수 있다. O₃는 자외선의 파장에서 분해되지만, 지상에 도달하는 빛에는 거의 분해되지 않는다. 이것에 비해 NO₂는 자외선 영역에서 가시광선 영역의 에너지를 모두 흡수하고 반응식 No. 1과 같이 분해된다. 이 분해는 광화학 반

응의 시작에 있어 상당히 중요한 역할을 한다. 반응식 No.1의 광분해 속도상수 K_1 은 식(1)에 나타내었듯이 태양 에너지의 강도에 따라 변하므로 태양 에너지의 강도가 크게 변하는 시각(일출, 일몰시)전후의 반응의 모습을 나타내고자 한다.

그림 14는 새벽 4시부터 10시까지, 그림 15는 17시부터 23시까지의 고도 100m에서의 대기오염물질의 시각변화를 나타낸다. 4시의 각 오염물질의 농도는 환경 대기의 농도를 고려하여 $[O_3]=0.001\text{ppm}$, $[NO]=0.02\text{ppm}$, $[NO_2]=0.02\text{ppm}$, $[HC]=0.12\text{ppm}$, $[RCHO]=0.003\text{ppm}$ 으로 하였다. 그림 14를 보면, 일출과 함께 각 물질의 반응이 현저하게 변하는 것을 알 수 있다. 그림 15에서는 일출 때보다는 급격한 변화를 볼 수 없으나, 일몰후 O_3 농도가 급격히

낮아지는 것을 알 수 있다.

따라서 태양 에너지의 강도에 의한 K_1 의 시간변화는 각 오염물질의 반응에 크게 영향을 주고 있다고 사료되어진다.

18시 무렵에는 NO 가 거의 소멸하고 있는데도 O_3 농도가 계속 감소하는 것은 반응식 No.12, 14가 진행되기 때문일 것이다. 계산에 의하면 반응식 No.12, 14의 반응속도는 각각 19시에 $3.72 \times 10^{-5} \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$, $39 \times 10^{-4} \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$, 22시에는 $8.36 \times 10^{-6} \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$, $3.26 \times 10^{-5} \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ 이고, O_3 의 소멸 반응은 반응 No.14가 크게 기여한 것으로 볼 수 있으며 3.2절에서도 나타나 있다. 그러나, 반응 No.3의 영향보다는 크지 않다.

또한 높이 500m에 있어서의 대기오염 물질의 농도의 시간변화는 100m 높이의 경우와 약간의 차이는 있으나 반응경향이 거의 일치하고 있어 그림은 생략하였다. 따라서 반응속도 상수 K_1 은 식(1)에 나타내었듯이 고도 z 의 함수이지만, 높이에 따른 농도의 시간변화를 조사한 결과 큰 차이를 발견할 수 없었으므로 태양 에너지의 강도에 비해 고도의 영향은 작다고 사료된다.

4. 결 론

대기오염현상은 이류·확산, 침적제거, 광화학 반응의 3가지 과정으로 나눌 수 있는 데, 여기에서는 광화학 반응에 관한 모델의 개발과 검토를 다루었다.

광화학 반응 현상을 모델화하기 위해서는 많은 가정이 필요하며 이들에 의해 생기는 문제점과 모델에 의해 계산할 경우, 계산과정에서 생기는 문제점, 계산방법등을 검토하면서 실측치와 비교하여 타당성을 조사하였다.

그 결과, 본 연구에서 개발된 광화학 반응모델은 매우 유용한 것으로 판명되었으며, 어느 정도 실제 현상의 예측이 가능하였다.

참 고 문 헌

- 長谷川利雄 (1973) 阪神工業地帯の大氣汚染の現狀, 空氣清淨, 11, No.16, 26~52.
 竹山, 秋田他 (1979) 大氣中の光化學反應計算に用いる疑定常狀態法の信頼性, 大氣汚染學會誌, 14, 7號, 304-309.
 秋元肇 (1973) 光化學大氣汚染に關する化學反應の速度定數の評價, 大氣汚染研究, 8, 680.
 池田有光他 (1977) 大氣汚染光化學反應機構のモ

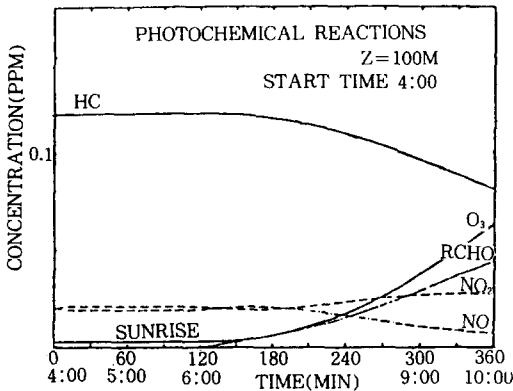


Fig. 14. Hourly variation for the concentration of each air pollutant at 100m height from 4 to 10 hour.

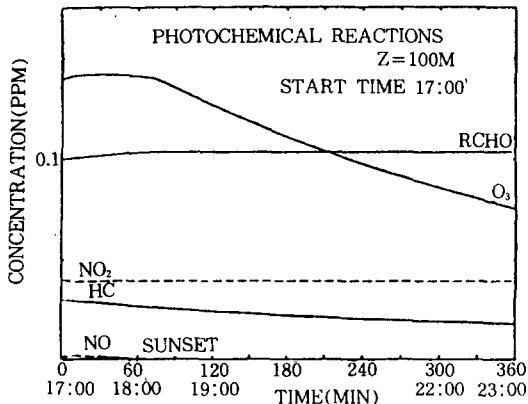


Fig. 15. Same as Fig. 14 except from 17 to 23 hour.

- アル化, 大氣汚染學會誌, 11, 463-484.
- 大村富士男 (1978) 近似解法 NO, NO₂, O₃の 反應 擴散モデル, 大氣汚染學會誌, 13, 67-75.
- 北田梅廣, L. K. Peters (1980) CO-CH₄係の クロ-バルな輸送-反應モデル, 大氣汚染學會誌, 15, 91-108.
- 近藤次郎編 (1975) 大氣汚染, コロナ社, 361.
- Carmichael, G. R. (1984) An Eulerian Transport /Transformation/Removal Model for SO₂ and Sulfate-I. Model Development, Atmos. Env., 18, 937-951.
- Eschenroeder, A. Q. and J. R. Martinez (1972) Concepts and Applications of Photochemical Smog Models, Advances in Chemistry, No. 113, 101-168.
- Gear, C. W. (1971) The Automatic Integration of Ordinary Differential Equations, Commun. Assoc. Compt. Machinery, 14, 176-179.
- Hecht, T. A. and J. H. Seinfeld (1972) Development and Validation of a Generalized Mechanism for Photochemical Smog, Environmental Science and Technology, Vol. 6(1), 47-57.
- Takeuti, K. and F. Kimura (1976) Numerical simulation of Photochemical Smog in Tokyo Metropolitan Area, Paper in Meteorology and Geophysics, 27, No. 2, 41-53.