

## 도시 대기중에서 반응성 대기오염물질의 농도변화 상관성에 관한 연구

이 화 운 · 김 유 근 · 장 은 숙  
부산대학교 대기과학과  
(1997년 6월 5일 접수)

### A Study on the Relationship among the Concentration of Reacting Air Pollutants in Urban Atmosphere

Hwa-Woon Lee, Yoo-Keun Kim, and Eun-Suk Jang

*Dept. of Atmospheric Sciences, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*

*(Manuscript received 5 June 1997)*

In the Atmosphere under the various physical and chemical condition different chemical reactions occur and there are a number of air pollutants which are generated by photochemical reaction by absorbing solar energy. Therefor various testing simulation was done as foundation work to develop the numerical model for the prediction of concentration of air pollutants. It was shown change of major air pollutants concentration in according to variation of photodissociation speed constant,  $K_1$  and initial condition of air pollutants concentration which plays major role in photochemical reaction.

The photochemical reaction model which was used in this study is found to be useful for understanding relationship among the concentration of reacting air pollutants and the prediction of concentration of air pollutants in urban atmosphere

**Key words :** Photochemical reaction, reacting air pollutants, photodissociation speed constant urban atmosphere.

#### 1. 서 론

대기 중에서는 다양한 물리, 화학적 조건하에서 여러가지 화학반응들이 일어나고 있는데 대기오염현상 중에는 각종 다양한 화학반응이 포함되어 있다. 그 반응들은 극히 복잡하고 각종의 소반응들이 연쇄적으로 일어나고, 중간생성물중에는 극히 단시간밖에 존재하지 않는 것과 아직 불안정한 화합물들이 포함되어 있다. 이러한 것들은 종종 smog chamber내의 실험으로부터 많은 데이터가 얻어지고 있으나 대기 중에서의 모든 물질을 적절히 다 구사할 수는 없다. 모델에서 반응식의 수를 결정하는 것은 목

적과 농도를 예측할 중점적인 물질이 무엇인가에 따라 달라질 수가 있으며, 광화학반응모델에 관한 연구는 1970년도 이후에 성행하여 현재까지 많은 모델들이 제안되어져 왔다. 그 중 Ikeda(1977)의 광화학반응모델은 광화학반응에 관여할 수 있는 많은 화학반응식을 다루고 있으며, 각각의 반응의 중요성을 검토하는 동시에 몇몇의 smog chamber실험에 의해 구해진 반응과정을 기초모델로 이용한 것이다. 이들 모델 중의 간략화모델 II는 이화운과 박종길(1992)에 의해 수정되어 계산된 결과와 측정 결과가 비교되어짐으로서 모델의 타당성이 검

Table 1. Photochemical reaction model

No	Reaction	Rate coe.	Unit
1	$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$K_1$	$\text{min}^{-1}$
2	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$2 \times 10^5$	$\text{ppm}^{-2} \text{min}^{-1}$
3	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	28	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
4	$\text{HO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3$	0.011	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
5	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HO} + \text{NO}_2$	300	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
6	$\text{RCHO} + h\nu \rightarrow \text{CO} + \alpha_1 \text{RO}_2 + (1-\alpha_1)/2 \text{HO}$	$K_1 \times 0.0042$	$\text{min}^{-1}$
7	$\text{RCHO} + \text{HO} \rightarrow \alpha_1 \text{RO}_2 + (1-\alpha_1) \text{X}(\text{CO} + \text{HO}_2)$	21000	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
8	$\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \alpha_2 \text{RCHO} + \alpha_3 \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	470	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
9	$\text{RO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PAN}$	6.0	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
10	$\text{HC} + \text{O} \rightarrow \alpha_4 \text{HO}_2 + \alpha_5 \text{RO}_2 + \alpha_6 \text{RCHO}$	5500	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
11	$\text{HC} + \text{HO} \rightarrow \text{RO}_2$	22000	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
12	$\text{HC} + \text{O}_3 \rightarrow \alpha_4 \text{HO}_2 + \alpha_5 \text{RO}_2 + \alpha_6 \text{RCHO}$	0.0123	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
13	$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	5300	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
14	$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	0.048	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
15	$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	6800	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
16	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$	$1 \times 10^{-20}$	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$
17	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$	15	$\text{min}^{-1}$
18	$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$	11000	$\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$

토된 바 있다.

따라서 본 연구에서는 이화운과 박종길 (1977)에서 수정된 광화학반응모델(PRM, Photochemical Reaction Model)을 Test simulation하여 광분해속도상수  $K_1$ 의 변화에 따른 주요 대기오염물질의 초기 농도조건에 따른 오존농도의 변화를 살펴보고 광화학반응에 관여하는 대기오염물질들간의 상호관련성 및 기여도를 파악하였다.

## 2. 광화학반응모델

### 2.1 광화학반응식

본 연구에서 사용하는 광화학반응모델을 구성하는 반응식은 Table 1과 같다. Table 1에서  $k_1 \sim k_6$ 은 반응속도정수이며,  $h\nu$ 는 파장 430nm 이하의 태양에너지, M는 질소 및 산소( $=10^6 \text{ppm}$ ), HC는 탄화수소, R은 알킬기,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{RO}_2$ , HO는 유리기,  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$ 는 화학 양론 계수이다. 본 연구에서는 이들 값을 chamber실험에 따라 각각 0.5, 1.1, 0.87, 1.5, 0.5, 1.0으로 두었다.

### 2.2 광화학반응식의 계산방법

광화학반응모델을 구성하고 있는 반응식을 각 물질의 반응속도에 대해 정리하면 연립 상미분방정식으로 나타낼 수 있는데 일반적인 해석방법으로 Forward-Euler법, Runge-Kutta법, Backward-Euler법, Gear법 등이 이용되어지고 있다. 본 연구에서 고려하는 주요물

질( $\text{O}_3$ , NO,  $\text{NO}_2$ , HC, RCHO)의 농도는 일차 선형미분방정식의 해를 구하는 법을 기초로 한 그 농도의 시간변화를 지수함수로 근사하는 방법을 사용함으로써 시간간격을 일정하게 하여도 안정하게 계산할 수 있도록 한 후 Runge-Kutta법을 이용하여 구하였다. 또한 광화학 대기오염에 관련되어 있는 화학반응식은 다양한 범위의 속도상수가 포함되어 있다. 그러므로 일반적인 방법으로 적분을 하는 것은 곤란하다. 이 때문에 종래의 방법보다 의정상상태법을 이용하였다. 의정상상태법은 농도변화가 작은 물질에 대해서는 정상으로 가정하고 연립 상미분방정식으로 나타내어진 반응식들을 해석적으로 구하는 방법인데, 이 방법은 중간 생성물질의 반응성이 높아 생성과 소멸이 평형을 이루어 농도변화가 작다고 가정할 수 있으므로 수치계산상의 안정성을 준다는 의미에서 유력한 방법이 되고 있다(Kitada and Peters, 1980). 이 방법에 의하면 상수로 가정한 물질의 농도는 다른 물질의 농도로 표현할 수 있다. 본 연구의 계산에서는 중간 생성물 O, OH,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{RO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_3$ 를 정상상태로 근사한다. 이와 같은 정상상태의 가정에 의하여 Table 1에서의 광화학반응모델을 구성하는 반응식들을 이용하여 6가지 중간 생성물질에 대하여 정리한 연립 상미분방정식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 d[\text{O}]/dt &= K_1[\text{NO}_2] - K_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] \\
 &\quad - K_{10}[\text{HC}][\text{O}] \quad (1) \\
 d[\text{OH}]/dt &= -K_4[\text{OH}][\text{NO}_2][\text{M}] + K_5[\text{HO}_2][\text{NO}]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -K_7[\text{RCHO}][\text{OH}] - K_{11}[\text{HC}][\text{OH}] \quad (2) \\
 d[\text{HO}_2]/dt = & -K_5[\text{HO}_2][\text{NO}] + \\
 & (1-\alpha_1)K_7[\text{RCHO}][\text{HO}] + \\
 & \alpha_3K_{18}[\text{RO}_2][\text{NO}] + \alpha_4K_{10}[\text{HC}][\text{O}] + \\
 & \alpha_4K_{12}[\text{HC}][\text{O}_3] - K_{13}[\text{HO}_2]^2 + \\
 & (1-\alpha_1)K_6[\text{RCHO}] \quad (3) \\
 d[\text{RO}_2]/dt = & \alpha_1K_6[\text{RCHO}] + \alpha_1K_7[\text{RCHO}][\text{OH}] \\
 & - K_8[\text{RO}_2][\text{NO}] - K_9[\text{RO}_2][\text{NO}_2] + \\
 & \alpha_5K_{10}[\text{HC}][\text{O}] + K_{11}[\text{HC}][\text{O}] + \\
 & \alpha_5K_{12}[\text{HC}][\text{O}_3] \quad (4) \\
 d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt = & K_{15}[\text{NO}_3][\text{NO}_2] - K_{16}[\text{N}_2\text{O}_5][\text{H}_2\text{O}] \\
 & - K_{17}[\text{N}_2\text{O}_5] \quad (5) \\
 d[\text{NO}_3]/dt = & -K_5[\text{NO}_3][\text{NO}_3] + K_{17}[\text{N}_2\text{O}_5] - \\
 & K_{18}[\text{NO}_3][\text{NO}] + K_{14}[\text{O}_3][\text{NO}_2] \quad (6)
 \end{aligned}$$

### 3. 수치실험 결과 및 고찰

#### 3.1 광분해 속도상수 $K_1$ 의 영향

반응식 중에서 반응속도상수는 수많은 감도 해석으로부터 반응식의 중요성을 검토하여 결정된 것이다. 그 중  $K_1$ 은 광분해속도상수라 부르며 태양의 고도와 에너지의 강도에 따라 변한다. 따라서 광화학반응들은 이 태양에너지로부터 대기 중의 원자, 분자, 자유기(free radical), 이온(ion)들에 의한 광자의 흡수에 의해서 시작된다. 그래서  $K_1$ 의 값은 야외대기에서 계산한 바 있는 Kitada와 Peters(1980)의 천정각( $Z$ )과 고도( $z$ )의 함수로 나타내었으며 다음과 같다.

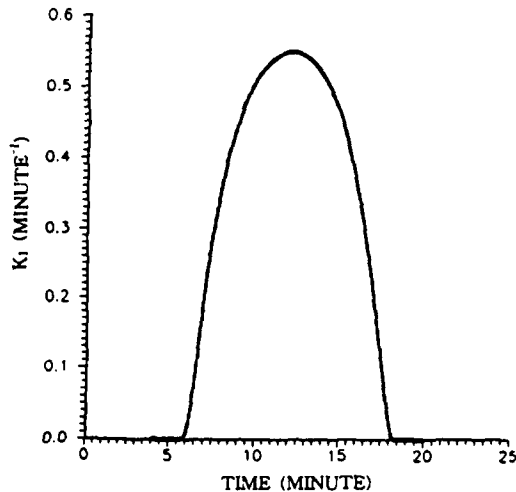


Fig. 1. Diurnal variation of  $K_1$  value.

$$K_1 = B \cdot \exp(-A/\cos Z) \quad (7)$$

여기서,

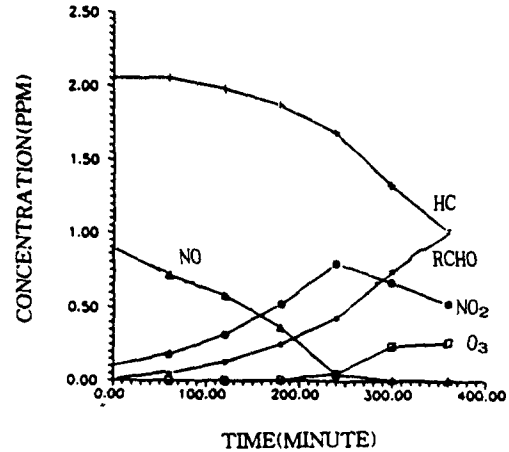
$$A = 1.2 - (1.25 - 0.16(z/10000 - 2.15)^2)^{1/2} \quad (8)$$

$$B = 60(-0.122 + (0.02102 - 1.6 \times 10^{-3})(z/10000 - 1.15)) \quad (9)$$

$$\cos Z = \sin \varphi \sin \delta + \cos \varphi \cos \delta \cos h \quad (10)$$

태양고도의 함수로 나타내어진 식(7)을 이용하여 부산지역에서의 하루중  $K_1$ 의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 이때 부산지역의 위도는  $35.5^\circ$ 이다. 하루중 태양고도가 가장 높은 무렵인 12시경의 반응속도상수  $K_1$ 의 값이  $0.55 \text{ min}^{-1}$ 이었으며, 정오를 기준으로 하여 대칭적으로

(a)  $k_1 = 0.1$



(b)  $k_1 = 0.4$

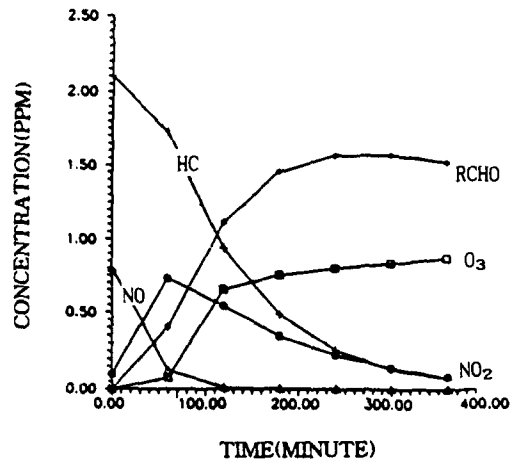


Fig. 2. Concentration change of  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HC}$ ,  $\text{RCHO}$ ,  $\text{O}_3$  in according to variation of  $k_1$  value.

(c)  $k_1 = 0.6$

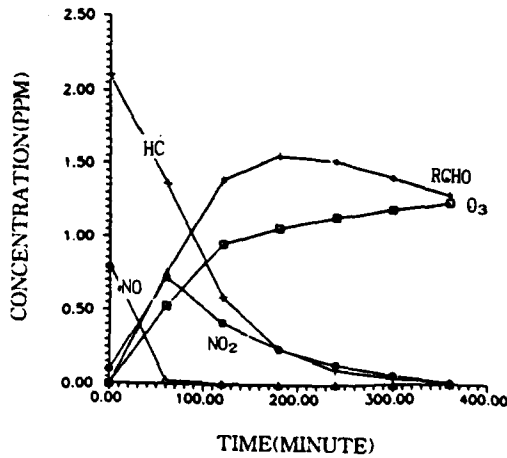


Fig. 2. (Continued)

분포하고 있음을 알 수 있었다.

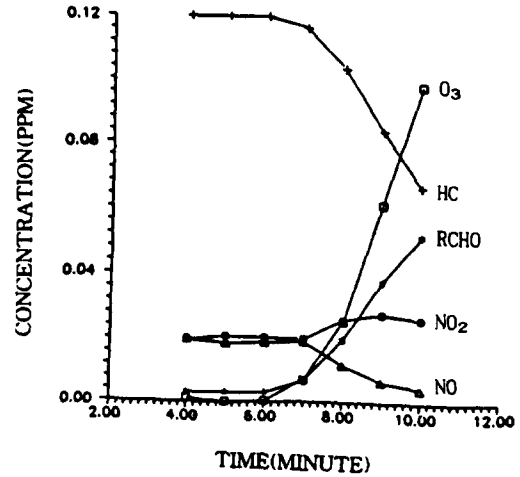
### 3.2 광화학반응의 수치모의 결과

#### 3.2.1 $K_1$ 과 대기오염물질농도 변화와의 관계

광화학반응에 크게 영향을 끼치고 있는 광분해 속도상수( $K_1$ )는 태양고도와 복사에너지의 강도에 따라 변한다. 본 절에서는  $K_1$ 값의 변화에 따라 광화학반응에 관여하는 물질들이 각각 생성되어지는 속도 및 량을 계산하여 보았다. 각 물질에 대한 초기농도는 Altshuller 등의 Chamber실험에 의하여  $O_3=0$ ppm,  $NO=0.8$ ppm,  $NO_2=0.1$ ppm,  $HC=2.1$ ppm,  $RCHO=0$ ppm으로 두었다.  $K_1$ 값은 0.1, 0.4, 0.6일 때의 3가지 경우를 Test simulation하여 나타난 농도변화의 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 고찰해 보면,  $O_3$ 농도가 급격히 증가하는 시각,  $NO$  농도가 최대농도에 이르는 시각,  $NO$ 의 소비되어지는 속도가 급격히 감소하는 시각,  $HC$ 의 소비속도가 급격히 커지는 시각은 각각  $K_1$ 값이 다른 세 가지의 경우 거의 같았다. 또한 그 시각은  $K_1$ 값이 증가하는 정도와 거의 반비례하게 단축되어지는 경향이 있다. 따라서 결국은  $K_1$ 값이 크면 클수록 광화학반응은 빠른 속도로 진행됨을 시사하고 있다고 사료된다.

#### 3.2.2 태양고도에 따른 오존농도의 시간별

(a)  $z = 20m$



(b)  $z = 100m$

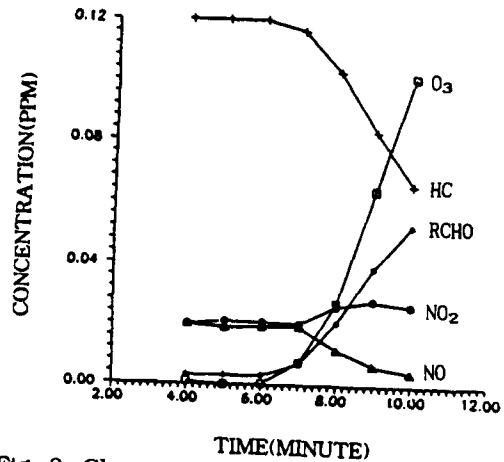
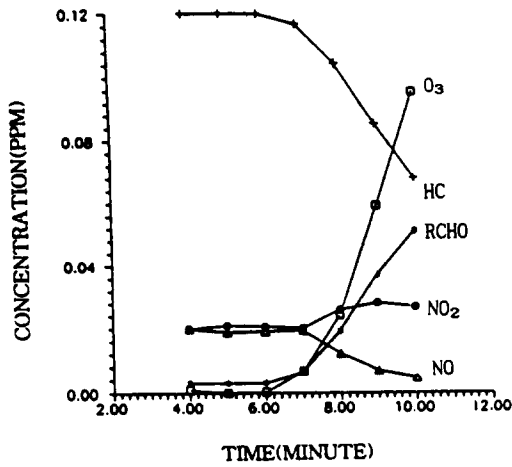


Fig. 3. Change with the passage of time of concentration ( $O_3$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $HC$ ,  $RCHO$ ) at  $z=20, 100, 300, 500m$ .

#### 변화

태양복사에너지를 흡수하여 분해되거나 혹은 여기상태로되는 물질은 대기 중에 다수 존재하며, 예를 들면  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $HCHO$ ,  $CH_3CHO$  등을 들 수 있다.  $O_3$ 은 태양복사에너지의 자외선 영역의 파장역에서 분해되므로 지표면에 도달하는 파장역에서는 거의 분해되지 않는다. 이에 반하여  $NO_2$ 는 자외선에서 가시광선영역의 전 영역에 걸친 태양복사에너지를 흡수하고 앞 절의 Table 1에서 제시한 광화학반응식들 중 1번식과 같이 분해된다. 이 1번식은 대기 중에

(c) z = 300m



(d) z = 500m

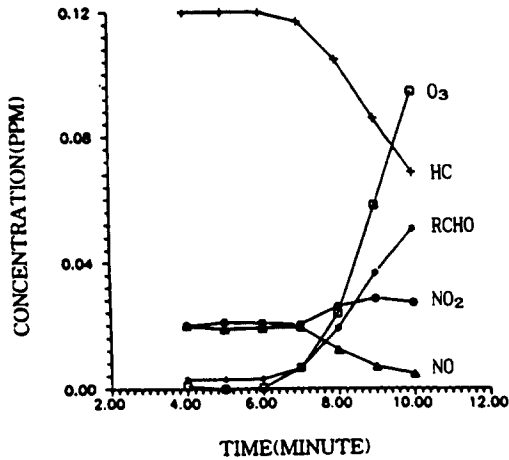


Fig. 3. (Continued)

서 일어나는 광화학반응의 시작에 극히 중요한 역할을 한다. 이 1번식에서 사용되어지는 광분해속도정수  $K_1$ 은 식 (7)에 나타나 있는 바와 같이 태양복사에너지의 강도에 의해 그 값이 변하기 때문에 태양광의 강도가 크게 변하는 시각인 일출부터 태양고도가 제일 높은 정오에 이를 때까지의 대기 중에서의 반응에 의하여 생성되어지는 주요물질( $O_3$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $HC$ ,  $RCHO$ )의 농도를 수치모의하여 보았다. Fig. 3에 지표면으로부터 고도(z)가 각각 20, 100, 300, 500m에서의 대기오염물질의 시간에 따른 농도변화를 나타내었다. Fig. 3을 살펴보면, 해가 뜨고 동시에 광화학반응이 급격

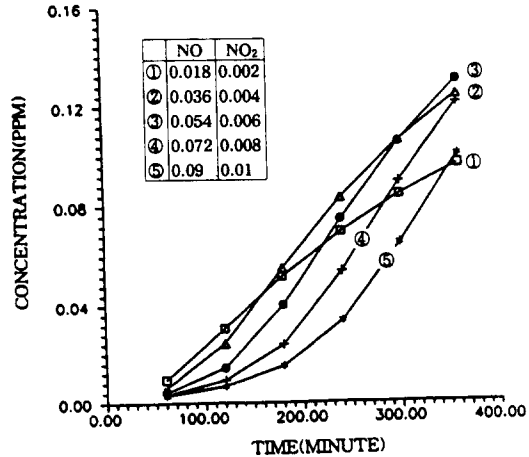


Fig. 4. Variation of Ozone concentration with effect  $NO_x$ .

하게 일어나고 있음을 잘 알 수 있다. 이상에서 알 수 있듯이 태양복사에너지의 강도에 따른  $K_1$  값의 변화가 대기오염물질의 농도형성에 지대한 영향을 끼치고 있음을 지적할 수 있다. 또한 반응속도정수  $K_1$ 은 식(10)에서 본 바와 같이 고도(z)의 함수관계로 표현되어 있지만 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 고도의 변화에도 관계없이 반응경향은 거의 일치하고 있다. 따라서 태양복사에너지의 광도에 비하여 태양고도의 영향은 비교적 작음을 시사하고 있다고 사료되어진다.

### 3.2.3 $NO_x$ 초기농도가 $O_3$ 농도에 미치는 영향

대기 중에 존재하는  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_5$  등의 질소화합물중 인간활동에 의해 발생되어 대기오염에서 중시되고 있는 물질은  $NO$ ,  $NO_2$  이다. 이들 대부분은 연소시 공기 중의 질소와 산소가 높은 열에 의하여 반응하여 생성되는데 자동차 배출가스가 주요원으로서 최근 대도시를 중심으로 급속히 증가하는 자동차로 인하여 그 농도 분포는 꽤 국지성을 가지고 있으며, 대기오염에 미치는 영향이 중시되고 있다. 이 물질은 직접 사람의 건강에 영향을 주는 것은 아니고, 탄화수소 등과 반응에 의해 광화학스모그의 원인물질의 하나이다. 일단 대기 중에 배출되어진  $NO$ 는 오존이나 기타 대기 중의 산화제에 의해 쉽게  $NO_2$ 로 전환되어지며,  $NO_2$ 는 햇빛, 각종 탄화수소와 반응하여 광화학적 산화제( $O_3$ , PAN, PBN)를 생

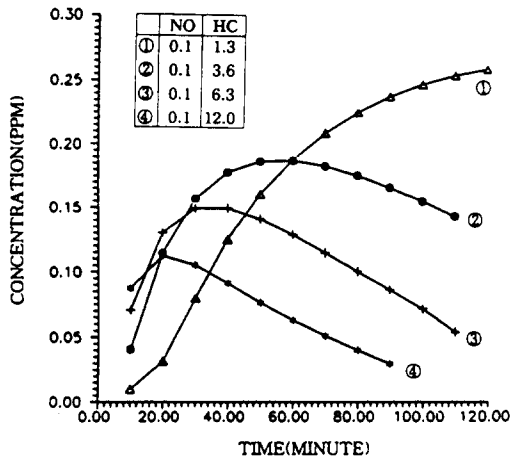


Fig. 5. Variation of Ozone concentration with effect HC/NO.

성하고, 공기 중의 수분을 흡수하여 초산 미스트로 된다. 이때 대기 중에서의  $[NO_2]/[NO]$ 의 농도비가 클수록  $O_3$ 의 농도가 증가하게 되나, 본 절에서는 HC농도를 일정하게 둔 경우  $NO_x$ 의 초기농도의 영향에 대하여 검토하여 보았다. 이때  $NO_x$ 중의  $[NO_2]/[NO]$ 의 농도비는 1/9로 고정시켜 둔 후 반응에 의하여 생성되어지는 오존의 농도변화를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이  $NO_x$ 의 초기농도가 높을수록 오존의 생성이 늦어지지만 결국은 생성되어지는 오존농도를 높이는 데 기여하고 있음을 알 수 있다.

### 3.2.4 HC와 NO의 초기 농도비가 $O_3$ 농도에 미치는 영향

대기오염의 관점에서 중시되고 있는 탄화수소는 비메탄 탄화수소로서 이것은 강한 점성을 가지고 태양광선을 받아 이산화질소와 반응하여 오존을 만들고 즉 광화학 스모그를 형성하는 원인물질로서 주목되고 있다.  $NO_x$ , HC의 초기농도의 조건은 반응속도나 오존의 생성에 큰 영향을 끼치게 된다. 따라서 실제로 이들의 초기농도를 변수로 해서 반응의 과정을 연구한 예가 많다(Kitada et al., 1980; Ikeda, 1977). 특히 탄화수소와 일산화질소의 초기농도비는 광화학반응에 중요한 역할을 한다.  $NO$ 농도가 높게 되면 오존의 최고농도도 높게 된다. HC/NO의 초기농도비가 클 때는  $NO$ 농도는 별로 문제가 되지 않지만 HC/NO

초기농도비가 작을수록  $NO$ 농도의 영향이 크기 때문에 오존농도가 높아질 가능성이 있다.

본 절에서는  $NO$ 농도를 일정하게 두었을 때 HC를 증가시킴으로써 농도비를 조절하여 생성되어지는 오존량을 계산하였다. 그 결과를 Fig. 5에 나타내었는데 그림에서 알 수 있듯이 HC와  $NO$ 의 초기농도비가 클수록 최고 오존농도가 나타나는 시간은 빠르지만 최종적으로는 고농도 오존의 형성에는 기여하지 않는 것으로 밝혀졌다.

## 4. 결 론

반응성 대기오염물질의 농도를 예측할 수 있는 수치모델을 개발하기 위한 기초작업으로 광화학반응모델을 Test simulation하여 광분해속도상수  $K_1$ 의 변화에 따른 주요 대기오염물질의 농도변화와 광화학 반응에 주요 역할을 하는 대기오염물질들의 초기 농도조건에 따른 오존농도의 변화를 살펴보고 광화학반응에 관여하는 대기오염물질들간의 상호관련성 및 기여도를 파악한 결과 다음과 같은 네가지의 결론을 얻을 수 있었다.

1)  $K_1$ 값의 변화에 따른 대기오염물질농도 변화는  $O_3$ 농도가 급격히 증가하는 시각,  $NO_2$ 농도가 peak를 나타내는 시각,  $NO$ 의 소비속도가 급격히 작아지는 시각, HC의 소비속도가 급격히 커지는 시각이 각 경우에 거의 유사하고 그 시각은  $K_1$ 값의 증가에 거의 반비례하여 단축된다.  $K_1$ 값이 증가할수록 광화학반응은 빠르게 진행된다.

2) 고도에 따른 오존 농도의 시간별 변화는 태양에너지의 강도에 비해 작다.

3)  $NO_x$ 초기 농도가 높을수록  $O_3$ 의 생성이 늦어지지만 최종적으로 고농도 오존을 일으킨다.

4) HC와  $NO$ 의 초기 농도비가 클수록 최고 오존 농도가 나타나는 시간이 빠르다.

대기오염현상은 극히 복잡하기 때문에 대기오염물질 농도를 예측하기 위한 모델을 만들 때 대기 중에서 화학반응으로 인한 새로운 오염물질을 생성하는 경우인 광화학반응과정이 고려되어야 한다. 본 연구에서 Test simulation 되어진 광화학반응모델은 앞으로 수치모의되어질 이류, 확산 및 반응과정을 포함하고 있는 대기오염물질 농도예측을 위한 수치모델의 개발에 유용한 자료로 쓰여지게 될 것으

도시 대기중에서 반응성 대기오염물질의 농도변화 상관성에 관한 연구

로 사료되어 진다.

참 고 문 헌

- 이화운, 박종길, 대기오염물질의 광화학반응 모델에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(1), 74-83, 1992.
- 池田有光他, 大氣汚染光化學反應機構のモデル化, 大氣汚染學會誌, 11, 463-484, 1977.
- Eschenroeder A. Q. and J. R. Martinez, Concepts and Applications of Photochemical Smog Models, Advances in Chemistry, No. 113, 101-168.
- Hecht, T. A. and J. H. Seinfeld, Development and Validation of a Generalized Mechanism for Photochemical Smog, *Environ. Sci. and Technology*, 6, No. 1, 45-57, 1972.
- Kitada T., L. K. Peters, CO-CH<sub>4</sub>系のクロ-バルな運送-反應モデル, 大氣汚染學會誌, 15, 91-108, 1980.
- Seinfeld, J. H., Atmospheric chemistry and physics of air pollution, *John Wiley & Sons*, 738pp., 1985.