

## 4-변수 광화학 스모그 모델과 그 응용

### 4-Variable Photochemical Smog Model and its Applications

김형래·김연규·이강웅<sup>1)</sup>

한국의국어대학교 화학과, <sup>1)</sup>한국의국어대학교 환경학과

#### 1. 서 론

광화학 스모그 현상의 화학적 모델은 화학종의 수와 반응 단계가 매우 많아서 1차 오염 물질의 초기 농도, 배출 속도, 반응 조건 등이 2차 오염 물질의 생성 속도 및 생성 농도에 미치는 영향을 알아내고 따라서 배출 규제를 위한 과학적 토대와 기준을 얻기 매우 어렵다. 본 연구는 광화학 스모그 발생의 주요 결과를 메카니즘으로부터 이해하기 위하여 최소한의 화학종과 단계를 사용하여 만든 모델을 제시하고 농도의 시간변화, 최대오존 등농도 그림 (ozone maxima isopleth), 그리고 정상상태 농도 등이 어떤 단계와 속도 상수 혹은 초기농도에 의존하는지를 연구하였다.

#### 2. 연구 방법

농도의 시간 변화는 Gear routine을 사용하여 상미분방정식계를 적분하여 얻었고 정상 상태의 경우 2차 래디칼 종결 반응 포함시는 수치적으로, 불포함시는 해석적으로 구하였다. 오존 최고농도 등농도 그림은 수치적으로 얻은 오존 최고 농도를 여러 가지 파라미터 공간 위에서 표시하였다.

#### 3. 모 델

화학종은  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{R}$  (래디칼)로 국한하였으며 기본 과정 ( $\text{NO}_2$ 의 광분해, 오존 생성, 오존에 의한  $\text{NO}_2$ 의 재생산, 래디칼에 의한  $\text{NO}$ 의 산화) 이외에 래디칼의 1차 및 2차 종결 (linear and quadratic radical termination)과  $\text{NO}$  및  $\text{NO}_2$ 의 배출 (emission) 및 침적 (deposition) 등을 포함한다. 메카니즘은 다음과 같다.

- 1)  $\text{NO}_2 + \text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3$
- 2)  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$
- 3)  $\text{NO} + \text{R} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{R}$
- 4)  $\text{NO}_2 + \text{R} \rightarrow \text{a}$
- 5)  $\text{b} \rightarrow \text{b} + \text{NO}_2$
- 6)  $\text{c} \rightarrow \text{c} + \text{NO}$
- 7)  $\text{O}_3 \rightarrow \text{R}$
- 8)  $\text{R} + \text{R} \rightarrow \text{a}$

( $\text{R}$ 은 일반적 래디칼을 의미하며,  $\text{OH}$  래디칼도 포함된다.)

$\text{a}$ 는 1, 2차 래디칼 종결 생성물이다.

$\text{b}$ ,  $\text{c}$ 는 배출(emission)을 포함한 상미분방정식계를 만들기 위해 도입한 dummy 화학종이다.)

상기 반응 각 단계의 속도 상수는 다음의 의미를 갖는다.

$k_1$  =  $\text{NO}_2$  광분해 및  $\text{O} + \text{O}_2$  재결합 반응

$k_2$  = 반응 1의 역반응

$k_3$  = 래디칼 촉매에 의한  $\text{NO}$ 의 산화 반응(또한 래디칼 전과 반응)

$k_4$  = 래디칼 1차 종결 (예,  $\text{HNO}_3$  생성)

$k_5$  = NO<sub>2</sub> 배출

$k_6$  = NO 배출

$k_7$  = 래디칼 생성(탄화 수소 농도 포함)

$k_8$  = 래디칼 2차 종결 (예, PAN 생성)

#### 4. 결 과

본 모델은 4-변수의 극도로 축약된 모델임에도 불구하고 각 농도의 시간 변화 곡선형 (profile), 화학 종들의 상대적 오름과 내림 (예컨대, NO 감소와 뒤따르는 NO<sub>2</sub> 의 증가, NO<sub>2</sub> 최대점 도달 후 O<sub>3</sub> 의 최대점 도달, 래디칼의 반응성 증가에 따른 O<sub>3</sub> 최대 농도 증가 혹은 최대 농도 도달 시간 단축 등) 등 자세한 모델이 보일 수 있는 대부분의 기본 성질을 전부 재현하고 있다. 침적, 배출 및 종결이 포함되므로 이 계는 비평형 계로서 일정 시간 경과 후 정상 상태를 보이며 비선형 메카니즘의 결과로 안정된 정상 상태로의 나선형 진동 접근을 볼 수 있다.

특히 본 모델은 배출 규제를 위한 기본적 고려 사항인 NO<sub>2</sub> - 탄화 수소 평면상에서의 최대 오존 등 농도 그림을 매우 신속하게 계산하면서 그 등고선의 지형이 어떤 파라메터에 의존하는지 즉, 메카니즘 상의 어떤 속도 상수가 등고선 지형 (예컨대, 능선선의 각도, 능선선 양쪽 지형의 기울기 등) 에 어떤 영향을 주는지를 밝혀낼 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- White, W. H. and D. Dietz (1984) Does the photochemistry of the troposphere admit more than one steady state ?, Nature, vol. 309, 242.
- Sillman, S., J. A. Logan and S. C. Wofsy (1990) The Sensitivity of Ozone to Nitrogen Oxides and Hydrocarbons in Regional Ozone Episodes , JGR, Vol. 95, 1837-1851.
- Kleinman, L. I. (1991) Seasonal Dependence of Boundary Layer Peroxide Concentration: The Low and High NO<sub>x</sub> Regimes, JGR, Vol. 96, 20,721-20,733.
- Stewart, R. W. (1995) Dynamics of the Low to High NO<sub>x</sub> Transition in a Simplified Tropospheric Photochemical Model, JGR, Vol. 100, 8929-8943.