

# 광화학-궤적모델에 의한 여름철 맑은 날 경인 지방의 지상 오존 농도 추정

이시우\*, 이광목  
경북대학교 천문대기과학과

## 1. 서론

산업화, 도시화로 인한 인간의 산업 활동이 활발해짐에 따라 환경 오염이 사회적 문제가 되고 있다. 이 중 대기 오염은 자동차 수의 증가, 공업 단지의 확장, 에너지 사용의 증가와 더불어 근래에 문제시되는 환경 오염 중의 하나이다. 대기 오염 중에서 대류권의 오존 특히 대기 경계층의 오존은 산화력이 강하므로 인간의 호흡기관 및 눈을 자극하며 식물의 성숙된 잎에 점반점을 유발하여 신진 대사를 저하시킬 뿐만 아니라, 고무류의 균열을 일으키는 등 인간의 활동과 재산상의 피해를 주고, 식물의 성장을 저하시킨다. 이러한 지상 오존은 광화학 반응에 의하여 생성되는 2차 오염 물질로써, 1차 대기 오염 물질의 농도와 화학 반응에 의해서 그 양이 결정되어지며, 인위적인 배출은 극히 미소하고, 자연적인 배출원은 없는 것으로 알려져 있다.

지상 오존이 대기 오염 물질로 인식되기 시작한 것은 1950년대 초반 오존이 포함된 실험실 내의 공기속에서 성장한 식물의 잎에 표백반점이 발생하는 피해가 보고된 이후부터이다(Haagen-Smit *et al.*, 1951). 그 피해 양상이 Los Angeles 지역에 알려진 식물의 피해 양상과 매우 흡사하였기 때문에, Los Angeles 대기오염의 주요 성분은 오존으로 추측되었다. 당시에 오존은 태양 광에 의하여 탄화수소물과 이산화질소가 포함된 공기에서 광화학 반응에 의하여 생성되는 것으로 이해되었으며, 따라서 Los Angeles에서 발생한 대기오염은 광화학 대기오염(Photochemical Air Pollution)으로 알려지게 되었다. 지상 오존의 생성·파괴 과정은 이산화질소가 광해리되어 생성된 산소원자(O)가 산소분자(O<sub>2</sub>)와 반응하여 오존으로 되는 과정이 주요 생성 과정이고, 일산화질소와 반응하여 이산화질소와 산소분자로 되는 과정이 주요 파괴과정이라는 사실이 알려진 이후, [VOCs] / [NO<sub>x</sub>]의 비율이 오존 농도 결정에 중요한 요소라는 연구 결과가 나왔다(Seinfeld, 1989).

본 연구에서는 오존 농도 결정에 중요한 요소로 알려진 [VOCs] / [NO<sub>x</sub>]의 비율에 따른 오존 농도 변화를 연구하기 위하여 역학 모델중의 하나인 PSU/NCAR MM5V2 (Dudhia *et al.*, 1997)를 이용한 궤적 모델(Trajectory

Model)과 상자형 광화학 모델(Box Photochemical Model)을 사용하였다. 오염 물질을 포함한 초기의 공기덩이가 오염 정도가 심한 지역(도시 대기 환경)으로 이동되었을 때 공기덩이 내에서 초기 [VOCs] / [NO<sub>x</sub>]의 비율에 따른 오존 농도 변화를 상자형 광화학 모델로 추정하였다.

## 2. 분석방법

궤적 모델에 필요한 바람장은 중규모 대기역학 모델에서 얻어진 1시간 간격의 바람장을 이용하였다. 역학모델의 초기 조건은 일본 기상청에서 제공되는 GPV(Grid Point Value)자료를 사용하였다. 역학 모델에서 얻어진 바람장을 등고도면으로 내삽을 하여 공기의 이동경로를 계산하였다. 공기의 이동경로는 다음과 같이 정확도가  $O(h^4)$ 인 Runge-Kutta 차분법을 이용하였다(Allam and Tuck, 1984). 본 연구에서 사용된 광화학 모델은 상자형 광화학 모델로서 오염 물질의 시간에 따른 농도 변화는  $dC/dt = Chem + S$  표현되며, 이 방정식이 상자형 광화학 모델의 기본 방정식이다. 여기서 *Chem*은 광화학 반응에 의한 기여를, *S*는 오염물질의 배출원에 의한 기여를 나타낸다. 상자형 광화학 모델에서 사용된 미량 기체수는 45개이고 반응식은 95개로 미분 방정식의 수치 계산에 있어서 정확도를 높이기 위하여 화학 방정식의 시간 적분에 반 암시적 Bulirsch-Stoer 방법을 사용하였다(Press *et al.*, 1992). 광화학 모델에서 관측값이 없는 초기 [NO]와 [VOCs]의 농도는 관측된 NO<sub>2</sub>를 이용하여 NO의 농도를 결정했고, VOCs의 양은 [NO<sub>x</sub>]와의 비율로 결정하였다. [NO]와 [VOCs]양은 도시 대기 환경과 농촌 대기 환경으로 나누어 그 비율에 따라 결정하였다(Finlayson-Pitts, 1986).

본 연구에 사용된 [NO] / [NO<sub>x</sub>]와 [VOCs] / [NO<sub>x</sub>]의 비율은 도시 대기 환경에 대하여 각각 0.08, 1.7~3.0으로 결정하였다. 초기값으로 선정된 휘발성 유기화합물은 [VOCs] = [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>] + [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] + [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>] + [HCHO] + [CH<sub>3</sub>CHO] 이며, 각 VOCs의 비율은 [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>] : [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] : [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>] : [HCHO] : [CH<sub>3</sub>CHO] = 4 : 3 : 1 : 1 : 1의 비율로 초기 농도를 결정하였다(Mayrsohn *et al.*, 1975).

## 3. 분석 결과

등지 격자 영역의 바람장을 이용하여 구한 궤적의 계산 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 공기 덩이의 이동경로는 22일 22시경 인천 지방을 통과하여 수원을 거쳐 서울에 도달하는 궤적으로 계산되었다. 따라서 광화학 모델의 초기 오염 물질의 농도는 22일 22시 인천에서 관측된 값들을 사용하였다. 인천에서 관측된 오염 물질의 평균값은 [NO<sub>2</sub>]가 약 25 ppb, CO가 2200 ppb, O<sub>3</sub>이 12 ppb이고,

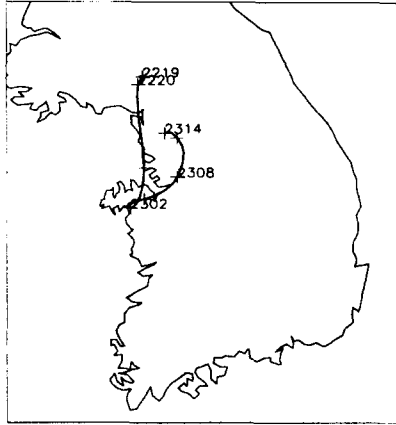


Fig. 1. Backward trajectory from 14 LST on 23 July 1994 to 19 LST on 22 July 1994.

[NO] / [NO<sub>x</sub>]의 비율을 0.08로 선정하여 [NO]의 양을 결정하였다. [VOCs] / [NO<sub>x</sub>]의 비율에 따른 [VOCs]의 양은 [VOCs] / [NO<sub>x</sub>]의 비율이 2.3과 3.0일 때 각각 62.5 ppb, 81.5 ppb로 초기값을 선정하여 계산된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. [VOCs] / [NO<sub>x</sub>]의 초기 비율이 3.0일 때 서울에서 관측된 107 ppb와 거의 동일한 오존 농도를 추정하였고(Fig. 2(b)), [VOCs] / [NO<sub>x</sub>]의 초기 비율이 2.3일 때 서울에서 관측된 값보다 약 20 ppb 작은 양이 추정되었다(Fig. 2(a)).

#### 4. 결론

본 연구에서는 광화학-궤적 모델을 이용하여 공기덩이가 이동하는 동안 공기덩이 내에서 초기 [VOCs] / [NO<sub>x</sub>]의 비율에 따른 오존 농도 변화를 살펴보았다. 공기 궤적의 결과에 따라 광화학 모델의 초기 농도를 관측된 오염 물질로 결정하였으며, 관측값이 없는 오염 물질은 관측값과의 비율로 결정하였다. 따라서 광화학 모델의 초기 농도는 인천에서 관측된 오염 물질의 평균값을 사용하여 추정하였다. 그 결과, 초기 [VOCs] / [NO<sub>x</sub>]의 비율이 3.0일 때 서울에 도착한 공기덩이내의 오존 농도는 관측값과 일치하였다. 반면, [VOCs] / [NO<sub>x</sub>]의 비율이 2.3일 때는 서울에서 관측된 값보다 약 20 ppb정도 작게 추정되었다. 이 점으로 볼 때, 상자형 광화학 모델에서 오존 농도 추정에 초기 농도로 주어지는 [VOCs] / [NO<sub>x</sub>]의 비율이 최대 오존 농도 결정에 중요한 인자임을 확인하였다.

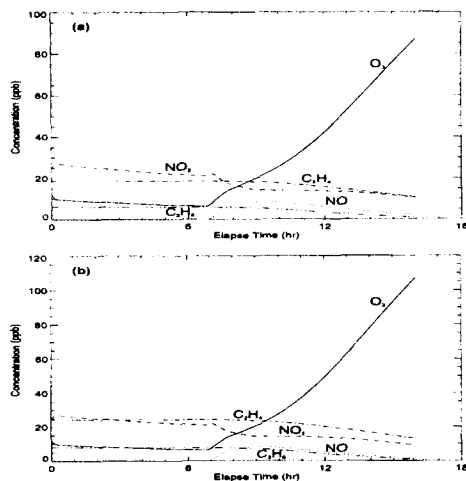


Fig. 2. Simulated concentrations of  $O_3$  as a function of elapse time from Incheon at 22 LST on 22 to Seoul at 14 LST on 23 July 1994. Ratio of  $[VOCs] / [NO_x]$  equal 2.3(a) and 3.0(b).

#### 참고문헌

- Allam, B. J. and A. F. Tuck, 1984: Transport of water vapor in stratosphere-troposphere general circulation model. II: Trajectories. *Quart. J. R. Met. Soc.*, **110**, 357-392.
- Dudhia, J., D. Gill, Y.-R. Guo, D. Hansen and K. Manning, 1997: *PSU/NCAR Mesoscale Modeling System Tutorial Class Notes: MM5 Modeling System Version 2*, 354pp.
- Haagen-Smit, A. J., E. F. Darley, M. Zaitlin, H. Hull and W. Noble, 1951: Investigation on Injury to Plants from Air Pollution in the Los Angeles Area. *Plant Physiol.*, **27**, 18.
- Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts, 1986: *Atmospheric chemistry*. John Wiley & Sons, 1098pp.
- Mayrsohn, H., M. Kuramoto, J. H. Crabtree, R. D. Sothorn and S. H. Mano, 1975: Atmospheric Hydrocarbon Concentrations, June-September. Report to State of California Air Resources Board
- Press, W. H., W. T. Vetterling, S. A. Teukolsky and B. P. Flannery, 1992: *Numerical Recipes*. Cambridge Univ. Press, 963pp.
- Seinfeld, J. H., 1989: Urban air pollution: State of science. *Science*, **243**, 745-752.