한국대기환경학회 2006 춘계학술대회 논문집
Proceeding of the 41st Meeting of KOSAE(2006)
Korean Society for Atmospheric Environment

4A2) 황사와 반응하는 기체상 질산의 반응계수 연구

An Investigation into Reaction Probability of HNO_3 on to Dust Particles

김 충 만 · 송 철 한
광주과학기술원 환경공학과

1. 서 론

염기성 황사 입자들은 SO_2, H_2SO_4, HNO_3와 같은 산성 기체를 흡수·흡착하여 장거리 이동을 하고, 장거리 이동 중 염기성 황사 입자들이 중화되는 화학적인 변화를 겪게 된다 (e.g., Song and Carmichael, 2001). 많은 황사 관측 연구와 삼차원 황사 모델링 연구들이 이러한 황사 입자들의 화학적 변화를 다루어 왔다 (e.g., Song and Carmichael, 2001). 본 연구에서는 지금까지의 황사 모델링 연구에 있어서 사용되고 있는 기체상 질산(HNO_3)의 반응계수(reaction probability)의 정확성에 대해 논의해보고자 한다. 지금까지의 반응계수 측정 연구들에서 황사에로의 기체상 질산의 반응계수 크기는 크게 두 부류로 나누어져왔다. 본 연구에서는 이러한 기체상 질산의 반응계수 있어서 보이는 상이한 값들에 대해 고찰해 보고, 반응계수 연구의 궁극적 적용 목표인 3차원 황사 모델링에서 사용될 수 있는 반응계수에 대해서 논의하고자 한다. 또한 3차원 황사 모델에서 합리적으로 적용할 수 있는 반응계수 설정과 더불어 입자의 혼합도(aerosol mixing state)에 대한 논의도 또한 더불어 이루어 질 것이다.

2. 연구 방법

본 연구에서는, 우선 황사에 유입되는 기체상 질산의 유입률(injection rate)을 계산하기 위해서 대표적인 황사철에 대한 황사 입자 크기 분포를 사용하였다 (e.g., Jaenicke, 1991; Zhang and Carmichael, 1999). 또한 mass transfer coefficient(k)를 계산하는데 있어서, S_G(geometric surface area)와 S_A(active surface area)를 사용하여 k_G와 k_A를 계산하였고, 이를 k_F(Fuchs-Sutugin mass transfer coefficient)와 비교하였다. 표 1은 S_G에 따른 k_G값과 k_F값이 dust particle과 sea salt에 대해서 비슷한 값을 보이고 있으나, S_A에 대해서는 ~1/10배 정도 작은 k_A값을 보이고 있음을 보였다.

Table 1. Mass transfer coefficients with different types of surface areas

	S_G ($\mu m^2/cm^3$)	S_A ($\mu m^2/cm^3$)	S_A / S_G	k_A(1/s)	k_G(1/s)	k_F (1/s)
Dust						
Jaenicke [1991]	149.48	16.65	0.11	4.26×10^{-5}	3.82×10^{-4}	2.63×10^{-4}
Zhang and Carmichael [1999]	137.07	15.72	0.11	4.02×10^{-5}	3.51×10^{-4}	3.12×10^{-4}
Sea salt						
Jaenicke [1991]	44.54	18.06	0.41	4.97×10^{-5}	1.15×10^{-4}	1.36×10^{-4}
Sander and Cruzen [1996]	71.08	5.15	0.07	1.32×10^{-5}	1.82×10^{-4}	1.45×10^{-4}

3. 결과 및 고찰

황사 입자에 부착되는 기체상 질산이 비가역적으로 반응할 때, 그림 1에서 보여진 바와 같이 반응계수에 따른 10 e-folding lifetime(초기 농도에 대한 특정 시간의 농도가 3.68%에 도달하는 시간)은 약 2시간부터 90일까지 큰 차이를 보인다. Fenter et al. (1995)과 Hanisch and Crowley (2001) 등은 황사에

대한 기체상 질산의 반응계수를 Knudsen cell reactor로 측정하였으며, 상대적으로 큰 값(기체상 질산의 반응계수 0.01-0.1)을 얻었다. 반면, Underwood et al. (2001) 및 Johnson et al. (2005) 등이 보고한 반응계수의 크기는 대체로 10^{-3}-10^{-5} 정도이다. 황사에 대한 기체상 질산의 반응계수가 두 그룹의 연구에서 상이한 값을 보이는 반면, 3차원 황사 모델링 연구에서는 Hanisch and Crowley (2001)가 측정한 반응계수 값들이 주로 적용되어 왔다 (Dentener et al., 1996; Zhang and Carmichael et al., 1999). 그러나

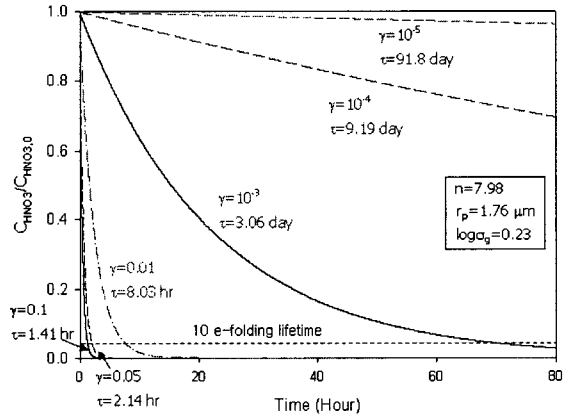

Fig. 1. Ten e-folding lifetimes with different reaction probability of HNO_3.

실제 입자의 측정 자료를 살펴보면 유입률에 있어서는 큰 차이가 있다 (e.g., Aymoz, G. et al., 2004; Song et al., 2005; Song et al. 2006). 이들이 보고한 논문에서는 하루 이상의 chemical evolution 시간 후에도 황사입자의 화학적 aging은 매우 느리게 진행됨을 보고하고 있다. 이러한 현상은, 황사 입자에 부착되는 기체상 질산의 반응계수가 이전 연구에서 보고된 값보다 일반적으로 더 작은 경향을 보이는 것을 의미한다. 기존 삼차원 황사 모델링의 연구는 과대 계산된 반응계수를 사용함으로 인해, 황사에서 생성되는 질산염의 양을 과대 계산하고 있으나, 이는 기존의 연구들이 입자 혼합도에 있어 internal mixing을 가정하여 연구를 진행했기 때문으로 사료된다. 따라서 향후 삼차원 황사 모델링 연구에서는 기체상 질산의 작은 반응계수와 황사의 입자 혼합도에 대한 동시적 고려가 이루어져야 할 것이다.

참 고 문 헌

Aymoz, G., J. L. Jaffrezo, V. Jacob, A. Colomb, and Ch. George (2004) Evaluation of organic and inorganic components of aerosol during a Saharan dust episode observed in the French Alps, *Atmospheric Chemistry and Physics.*, 4, 2499-1512.

Fenter, F. F., Francois Caloz, and Michel J. Rossi (1995) Experimental evidence for the efficient "Dry deposition"of nitric acid on calcite, *Atmospheric Environment,* 29(22), 3365-3327.

Hanisch, F. and J. N. Crowley (2001) The heterogeneous reactivity of gaseous nitric on authentic mineral dust samples, and on individual mineral and clay mineral components, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 2474-2482.

Johnson, E. R., Joanna Sciegienka, Sofia Carlos-Cuellar, and Vicki Grassian (2005) Heterogeneous uptake of gaseous nitric acid on dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) and calcite ($CaCO_3$) particles: A Knudsen cell study using multiple, single, and fractional particle layers, *J. Phys. Chem. A* 109, 6901-6911.

Sander, R. and P. J. Cruzen (1996) Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea, *J. Geophys. Res.*, 101, 9121-9138.

Song, C. H. and G. R. Carmichael (2001) A three-dimensional modeling investigation of the evolution processes of dust and sea-salt particles in East Asia, *J. Geophys. Res.*, 106, 18131-18154.

Song, C. H., K. Maxwell-Meier, R. J. Weber, V. Kapustin, and A. Clarke (2005) Dust composition and mixing state inferred from airborne composition measurements during ACE-Asia C130 Flight#6, *Atmos. Env.*, 39, 359-369.

Song, C. H., C. M. Kim, B. K. Lee, R. J. Weber, and Y. J. Lee (2006) Reaction probability of sulfate and nitrate precursors onto East Asian dust particles, *J. Geophys. Res.* (submitted).

Underwood, G. M., P. Li, H. Al-Abadleh, and V. H. Grassian (2001) A Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of nitric acid on oxide and mineral dust particles, *J. Phys. Chem. A*, 105, 6609-6620.

Zhang, Y. and G. R. Carmichael (1999) The role of mineral aerosol in tropospheric chemistry in East Asia - A model study, *J. Applied Meteorology*, 38(3), 353-366.