

1D2) 동아시아 오염물질의 이동 및 물리화학적 변환 연구

Lagrangian Model Investigation of Asian Pollution Plumes

한경만^{1),2)} · 송철한^{1),2)} · 조현정¹⁾ · 김 준³⁾ · G.R. Carmichael⁴⁾ · G. Kurata⁵⁾
N. Thongboonchoo⁶⁾ · Z. He¹⁾ · 김현수¹⁾

¹⁾광주과학기술원 환경공학과, ²⁾광주과학기술원 환경모니터링 신기술연구센터,

³⁾연세대학교 대기과학과, ⁴⁾The University of Iowa, ⁵⁾Kyoto University,

⁶⁾King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

1. 서 론

동북아시아의 활발한 산업 활동으로 인하여 북서태평양으로 유입되는 인위적인 오염물질들의 영향을 파악하기 위하여 2001년 NASA GTE TRACE-P(Transport and Chemical Evolution over the Pacific) 캠페인이 수행되었다. 본 연구는 TRACE-P 캠페인의 자료를 바탕으로, Lagrangian 광화학모델(Lagrangian forward trajectory photochemical model)을 사용하여 오염물질의 이동경로 및 물리-화학적 변환을 파악하고자 하였다. 우선, 오염물질의 이동경로를 파악하기 위하여 종합적인 forward/backward trajectory 분석이 실시되었으며, 분석 결과 동북아시아에서 북서태평양으로 유입되는 오염물질의 2개의 주요 이동경로가 확인 되었다. 본 광화학 모델링 연구를 통해, 원거리 MBL에서 발생하는 고농도의 오존의 pollution event에 대한 물리-화학적 변환을 고찰하고자 하였다. 또한 광화학 모델에는 에어로졸 발생 프로세스도 포함되어 있으며 입자집중생성(Nucleation Burst)에 대해서도 동시에 고찰하고자 하였다.

2. 연구 방법

본 연구에 사용된 Lagrangian 광화학모델은 71개의 $H_xO_y-N_xO_y-CH_4$ 화학반응과 Lurmann et al의 184개의 NMHC 화학반응을 고려하고 있으며 update된 반응상수(rate coefficient) 및 NO_x 와 Organic peroxide의 반응도 포함되었다. 또한 대기 중 황화합물의 화학적 소멸을 연구하기 위해 기체-액상 황화합물 반응과 에어로졸 프로세스도 고려되었다. 광해리 상수는 NCAR Tropospheric Ultraviolet-Visible(TUV) DISORT-4 stream을 사용하였고 $O(^1D)$ 의 양자수율(quantum yield)을 update하였다. NO_2 , O_3 , HNO_3 , H_2O_2 , SO_2 와 황산염의 건식침착 프로세스를 고려하기 위하여 해양에서의 침착속도를 각각 0.02, 0.07, 1.0, 1.0, 0.2, $0.05(\text{cm s}^{-1})$ 으로 적용하였고, 모델 구동을 위한 초기 입력 자료로서, TRACE-P 캠페인 중 DC8과 P3B flight이 동북아시아 오염물질 오염원을 포착된 경우에 관측된 지형적, 기상학적 그리고 물리-화학적 데이터를 사용하였다. long-live species의 농도는 관측된 값을 고려하였으나 OH, HO_2 , NO_3 , N_2O_5 와 같은 short live species에 대해서는 정상상태로 가정된 계산에 의한 값을 사용하였다. CGRER(Center for Global and Regional Environment Research, The University of Iowa)로부터 제공받은 지형학적, 기상학적, 화학적 forward-trajectory 정보를 활용하여 MBL내의 동북아시아 오염원의 물리-화학적 변환에 영향을 미치는 광화학반응 계수(photochemical reaction rate), nucleation 계수, 비균질 산화반응 계수(heterogeneous oxidation rate)등을 update하였다. 또한 동북아시아 오염원의 물리-화학적 변환에 비균질 에어로졸 프로세스의 영향을 파악하기 위해 nucleation, SO_2 condensation, H_2SO_4 condensation, Coagulation등 에어로졸 프로세스의 매개변수화가 본 모델에 고려되었다. 특히, 본 연구에서는 오염원의 이동경로를 따라 에어로졸의 생성여부(nucleation)에 관심을 가졌다. SO_2 와 H_2SO_4 의 응축은 유사 1차 반응속도(pseudo first order kinetics)를 따를 것으로 가정을 하였고, 강산인 H_2SO_4 는 빠르게 SO_4^{2-} 혹은 HSO_4^- 로 해리되므로 H_2SO_4 는 모두 aerosol scavenging 프로세스의해 제거되는 것으로 가정하였다. SO_2 의 경우는 H_2O_2 에 의한 산화과정만을 고려하였다. 또한 본 연구에서는 동북아시아 오염원의 유입조건하에 북서 태평양 MBL에서 nucleation을 위한 최적의 조건여부만을 파악하기 위하여, 응축이나 coagulation에 의한 입자성장(particle growth)는 고려하지 않음으로써 에어로졸 프로세스를 단순화 하였다.

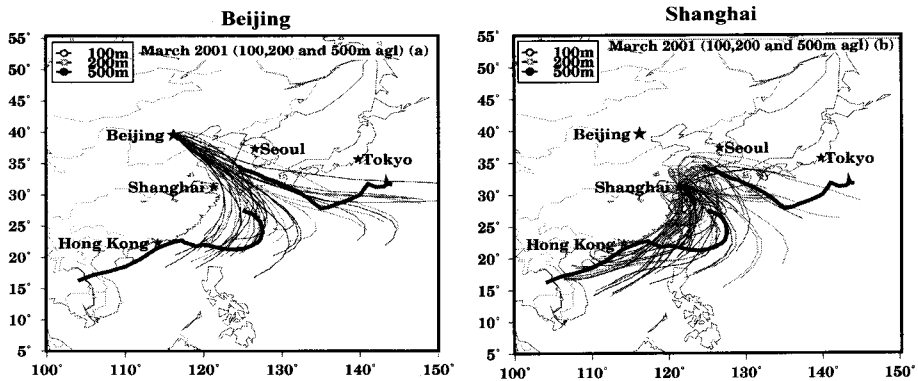


Fig. 1. Pollutants-conveying in the remote MBL.

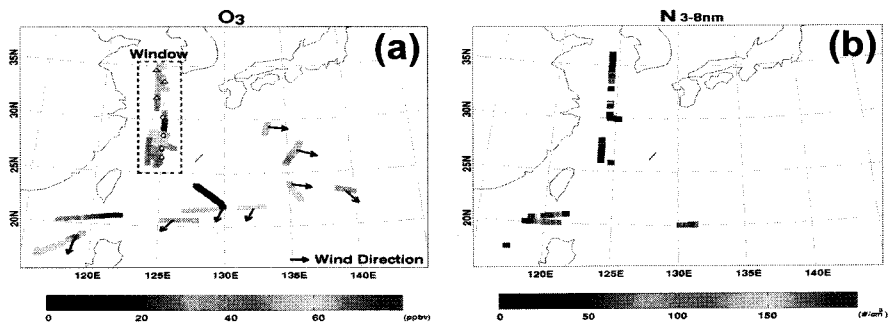


Fig. 2. Level of O₃ and N_{3-8nm} measured by DC8 and P3B flight

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 오염물질의 이동경로 및 물리-화학적 변환을 파악하기 위해 2개의 주요 이동경로를 선정하여 trajectory 분석을 수행하였다. DC flight #6와 만나는 동북아시아 오염원은 4일 back trajectory 분석결과 상하이 상공을 통과했으며, P3B flight #13과 만나는 동북아시아 오염원은 4일 back trajectory 분석결과 베이징 상공을 통과하였다. 그리고 기단이 북서태평양 MBL를 통해 이동하는 빈도를 확인하기 위하여 2001년 3월동안의 HYSPLIT forward trajectory 분석을 실시하였다(그림 1). 그림 2는 "P3B flight13" 기단이 1km 이하의 저고도로 이동하는 동안의 물리-화학적 변환을 나타내는 것이다. 기단이 저위도 지방으로 이동함에 따라 고온으로 인한 PAN의 열분해(thermal dissociation, $PAN \leftrightarrow RC(O)O_2 + NO_2$)가 NO₂를 공급하게 된다(그림 2(b), 2(c), 2(i)). NO₂ 공급으로 높은 NO_x 농도가 지속이 되고 PAN이 고갈되는 100hr 시점에서, NO_x는 HNO₃ 생성 및 NO₃와 같은 NO_x 소멸 프로세스에 의해 감소하게 된다. 비록 HNO₃가 NO₂와 OH의 반응을 통해 생성되더라도, HNO₃ 농도는 건식침착($V_d=1.0\text{cm s}^{-1}$)으로 인해 계속적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다(그림 2(d)). 3째날까지 50-65ppbv를 지속하고 있는 O₃은, PAN의 열분해로부터 공급된 고농도의 NO_x에 의해 유지되고 있다. O₃의 또 다른 전구체인 propane은 급격하게 감소를 보이고 있으며(그림 2(e)), 80hr 이후 propane과 같은 NMHC 한계로 인해 오존의 생성율은 점차 더디게 된다. 그림 2(f)의 감소된 SO₂는 건식침착에 의해 제거될 뿐만 아니라 OH와의 반응을 통해 H₂SO₄가 생성되기도 하고 H₂O₂와의 산화반응을 통해 nss-sulfate로 전환되기도 한다(그림 2(k), 2(l)). 그림 2(g)와 2(h)에서는 오염기단의 화학적 aging 정도를 [CO]/[SO₂]와 [C₃H₈]/[C₂H₄]의 비율을 통하여 확인하였다. 그림 3은 오염물질이 배출되어 이동된 시점과 TRACE-P 캠페인이 수행된 시점에 포착된 오존농도와 nucleation의 지시자인 3~8nm의 입자 수농도(number conc.)를 나타내었다. 원거리 MBL에서도 오존의 생성은 여전히 활동적으로 남아있고 Singh *et al.*(1996)에 보고된 오존의 MBL 배경농도 18.9±10.8ppbv보다 높은 ~50ppbv~110ppbv를 기록하고 있다. nucleation은 중국 대륙과 인접해 있는 황해지역에서는 활발하지만, 그 외에 한정된 일부 지역($N_{3-8nm} > 150\text{cm}^{-3}$)을 제외하고는 강하게 나타나지 않았다.

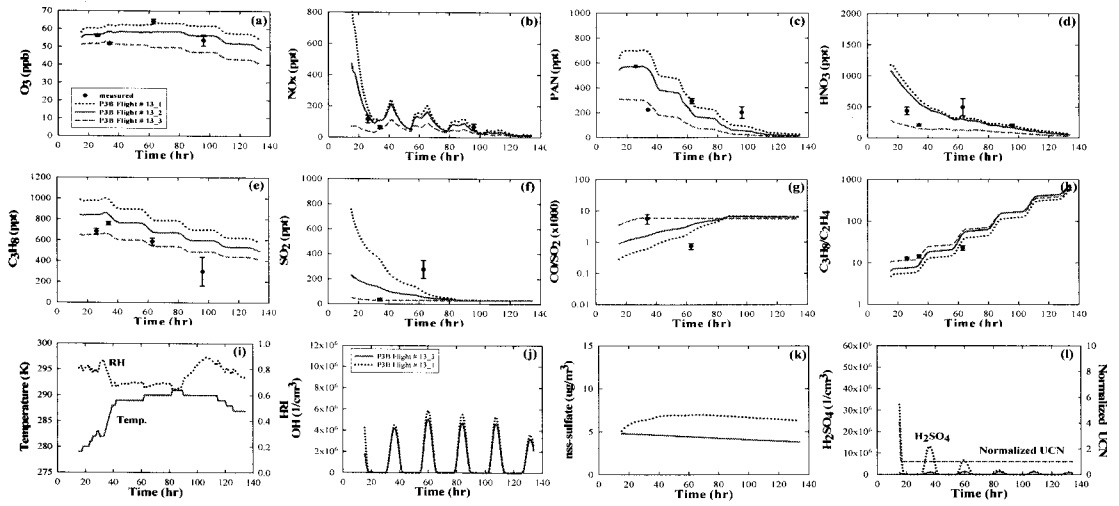


Fig. 3. Chemical-Physical evolution of P3B air mass.

참고 문헌

Jacob, D.J. et al. (2003) Transport and Chemical Evolution Over the Pacific(TRACE-P) mission: Design, execution, and first results, J. Geophys. Res., 108(D20), 8781.