

산성비 모델을 이용한 시간별 강우성분 예측 Prediction of Temporal Variation of Ion Concentrations in Rainwater

김순태* · 홍민선¹⁾ · 문수호¹⁾ · 최종인²⁾
휴스턴대학교 대기질연구소, ¹⁾아주대학교 환경·도시공학부, ²⁾(주) 하츠
(2002년 7월 8일 접수, 2002년 12월 3일 채택)

Soon-Tae Kim*, Min-Sun Hong¹⁾, Su-Ho Moon¹⁾ and Jong-In Choi²⁾
Institute for Multidimensional Air Quality Studies, Houston University
¹⁾*Division of Environmental & Urban System Engineering, Ajou University*
²⁾*Haatz Inc. R & D Center*

(Received 8 July 2002, accepted 3 December 2002)

Abstract

A one dimensional time dependent acid rain model considering size distribution of aerosols and hydrometeors is developed to predict observed chemical and physical properties of precipitation. Temporal variations of anions and cations observed are predicted fairly well with acid rain model simulations. It is found that aerosol depletion rates are highly dependent on aerosol sizes under the assumption of Marshall-Palmer raindrop size distribution. Also, the aerosol depletion during the initial rain event largely influences on ion concentrations in rainwaters.

Key words : Acid rain model, Temporal variation of ions, Size dependent scavenging rates of aerosol

1. 서 론

다른 대기오염 현상과는 달리 산성우는 영향 범위가 비교적 광범위하고 강우 pH에 대한 오염원-수용원 관계를 명확하게 설명하기 어렵다. 현재까지 산성우에 대한 많은 연구가 수행되어 왔으나 아직까지 규명해야 할 부분들이 많이 남아 있다. 특히, 초기 강우 산도에 중요한 역할을 하는 에어로졸 영향을 분석한 기존 연구는 매우 제한적이다.

유럽과 북미와는 달리 아시아 지역의 대기오염물질 배출량은 급격히 증가하고 있어 지역적 대기질 저하 뿐만 아니라 산성 침착현상의 위험이 가중되고 있다 (Foell *et al.*, 1995). 중국의 경우 급속한 공업화로 지난 20여 년간 SO₂ 배출량이 3배 이상 증가하였으며, 2020년에는 1990년에 비해 3배 이상 증가할 것으로 예상되고 있다 (Streets *et al.*, 2000; Aardenne *et al.*, 1999; Arndt *et al.*, 1998). 환경부 (1999) 자료에 따르면 1994~1998년 사이 국내 강우의 부피가중 평균 pH는 4.7~4.9로 약산성을 나타냈으며, 지역간 또는 시간에 따른 큰 변동을 보이지 않는 것으로 조사되었다.

* Corresponding author
Tel : +82-(0)31-219-2407, E-mail : kimsoon@math.uh.edu

강우의 산도는 SO_x, NO_x, NH₃ 등의 가스상 대기 오염물질과 에어로졸 중 sulfate, nitrate 등 수용성 성분에 의해 결정되며, 강수량 및 강우 강도, 지속시간 등의 강우 조건에 따라라도 변화하게 된다. 대기 중 조대 입자는 강우 초기에 대부분 제거되며, 이러한 에어로졸 세정효과는 초기 강우의 이온농도 결정에 큰 영향을 주게 된다(오길영, 1999).

본 연구에서는 1) 측정실험을 통해 시간에 따른 강우의 pH 및 이온농도 변화특성을 제시하였으며, 2) 에어로졸의 영향을 고려할 수 있는 모델 모사를 통해 이러한 현상을 설명하고자 하였다. 개발된 모델은 일차원적인 below-cloud scavenging 현상을 중심으로 모사하였으며 특징을 요약하면 다음과 같다.

- SO₂, HNO₃, NH₃, CO₂ 가스의 물질전달식에 의한 가역적 흡수
- 액상에서의 이온화 및 평형
- 이온 밸런스에 의한 H⁺ 농도의 결정 (electroneutrality constraint)
- H₂O₂와 O₃에 의한 S(IV)가 S(VI)로의 산화반응
- 종말속도 차에 의한 액체상 입자의 에어로졸 병합
- 에어로졸 수용성 성분에 의한 액상내 이온화 물질 농도 변화
- 낙하 중 액체상 입자간의 충돌에 의한 수 농도 및 액상 농도 변화
- 강우 강도 및 강우 지속시간에 따른 액체상 입자의 크기분포 변화

이와 유사한 연구로 Hong and Carmichael (1986a & b)은 구름에 의한 오염물질의 제거 및 이동과정을 모사하였고, 매개 변수화 기법을 제시하였다.

2. 측정실험

2.1 시료채취

시료 채취는 아주대학교 서관 건물 옥상에서 하였으며, 연속강우에 대하여 초기에는 매 5~10분 간격으로, 후기에는 시간 간격을 길게 하여 시간에 따른 pH 및 이온 농도 변화를 조사하였다. 표 1에 강우일별 시료수, 강수량, 그리고 평균 강우 강도 등을 나타내었다. 시료는 봄철의 경우 강수일이 거의 없어 채취하지 못하였으며, 여름철에는 많은 강수량과 강우강도를 보여 시료 대상에서 제외시켰다. 따라서 장마가 끝난 2000년과 2001년 늦여름~초가을에 집중되었고, 총 110개의 시료를 확보하였다. 시료의 채취는 S5를 제외하고는 강우 개시와 함께 시작하였으며, 350×235 mm 크기의 PE용기를 이용하였다. 포집된 시료는 뚜껑이 달린 100 ml PE병에 넣어 분석 전까지 냉동 보관하였다. 강우 강도, 기온 등 기상자료의 측정에는 Davis사의 Weather Monitor II를 이용하였다.

2.2 시료분석

실험실 분석시 pH 및 전기전도도는 시료를 항온

Table 1. Sampling periods and averaged rainfall intensities for rain samples.

Sample	Periods	# of samples	Rainfall (mm)	Intensity (mm/hr)	Remarks
S1	2000/08/09 17:38~18:48	12	41.9	35.9	-
S2	2000/08/19 17:41~18:37	8	4.1	4.4	-
S3	2000/08/23 23:20~8/24 12:00	16	29.1	2.3	-
S4	2000/08/24 21:30~8/25 11:00	18	88.5	5.6	-
S5	2000/09/14 11:20~17:30	7	23.0	3.7	Initiated after 24 hrs of the rain event
S6	2000/09/15 09:00~9/16 16:00	8	20.3	3.5	-
S7	2001/08/07 12:10~12:40	3	18.0	36.0	-
S8	2001/08/07 14:00~16:35	8	14.3	9.3	1 hr after S7
S9	2001/08/07 18:55~22:20	8	103.4	14.9	2 hrs after S8
S10	2001/08/13 09:14~11:30	3	10.3	13.9	-
S11	2001/08/14 00:40~01:30	4	32.1	9.8	-
S12	2001/08/15 18:35~19:20	5	48.1	17.8	-
S13	2001/09/30 03:00~15:30	10	14.0	1.3	-

조에서 대략 25°C로 조절한 후 측정하였으며, pH meter는 미국 Orion사의 모델 720A와 모델 81-02 전극을 사용하였고, conductivity meter는 일본 TOA사의 모델 CM-11P와 모델 CVP-101P 전극을 사용하였다. NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺의 5종 양이온과 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 음이온은 이온크로마토그래피법(IC)으로 분석하였다. 이용된 IC는 2개의 Metrohm Modula IC (907 IC Pump, 732 IC Detector)와 autosampler를 동시에 연결하여 결합한 시스템으로 시료 주입시 2개의 양이온과 음이온 분석용 loop에 시료가 동시에 loading되고 1회 주입으로 양이온과 음이온이 동시에 분석되도록 구성하였다. 표준용액은 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺의 경우 미국 AccuStandard사의 ICP용 1000 ppm 표준용액을 초순수를 사용하여 필요한 농도로 희석시켜 조제하였고, NH₄⁺과 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻의 경우 Aldrich사의 1차 표준급시약 (NH₄)₂SO₄, KNO₃, NaCl과 초순수를 사용하여 실험실에서 조제하였다. 음이온의 경우 검출한계는 Cl⁻ = 0.006 µg/mL, NO₃⁻ = 0.014 µg/mL, SO₄²⁻ = 0.013 µg/mL이다.

2.3 측정결과

그림 1은 분석된 양이온과 음이온의 당량농도를 비교한 것으로 전체적으로 볼 때 양이온 농도가 높게 나타나며, 이러한 측정 오차는 분석에 포함되지

않은 액체상 입자내 유기산이나 중금속 이온 등에서 기인한 것으로 사료된다. 표 2에 강우 시료의 부피가중 평균 pH와 이온농도를 나타내었다. 강우의 부피가중 평균 pH는 시료 채취기간 중 4.49~6.66 범위에서 나타났으며, S2와 S13을 제외하고는 모두 pH 5.6 이하를 보였다. 총 강우량이 20 mm 이하인 경우 부피가중 평균 pH는 5.00~6.66 범위에서, 그 이상인 경우 4.49~5.22 범위에서 측정되었다.

강우 중 이온농도를 보면 양이온 중 NH₄⁺가 25.8 µeq l⁻¹로 가장 높은 농도를 보였으며, Na⁺ 8.3 µeq l⁻¹, Ca²⁺ 7.6 µeq l⁻¹ 순이었고, 음이온은 SO₄²⁻ 12.7

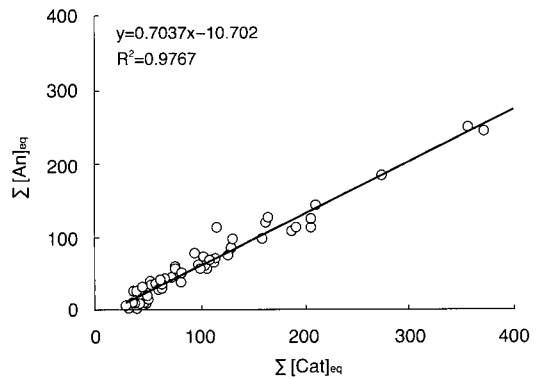


Fig. 1. Total equivalent concentrations of cations and anions for the measurements.

Table 2. Volume-weighted mean ion concentrations (µeq/L) and pH during the measurements.

Sample	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	pH
S1	-	-	-	-	-	-	-	-	4.49
S2	-	-	-	-	-	-	-	-	6.66
S3	18.5	31.3	4.0	16.6	3.7	13.8	5.7	25.2	4.93
S4	-	-	-	-	-	-	-	-	4.73
S5	9.1	7.2	2.4	12.7	2.5	3.0	2.0	5.2	4.96
S6	5.2	6.6	1.7	7.3	1.6	4.7	2.5	4.6	4.70
S7	37.3	21.6	4.0	6.5	0.9	24.4	11.3	16.3	5.44
S8	38.9	13.7	2.1	7.3	1.7	23.5	11.9	12.1	5.10
S9	32.2	1.6	0.1	5.4	0.1	10.4	4.3	3.1	5.22
S10	31.1	36.8	5.6	16.1	1.9	24.4	9.2	27.5	5.00
S11	47.5	17.1	2.9	22.5	2.5	35.3	19.7	16.6	4.71
S12	79.4	10.9	2.1	13.0	0.4	35.0	29.1	13.3	5.13
S13	33.7	22.2	3.1	11.5	1.8	13.5	5.6	19.4	5.76
Vw-mean	25.8	8.3	1.4	7.6	0.9	12.7	7.4	7.7	4.88
Min	5.2	1.6	0.1	5.4	0.1	3.0	2.0	3.1	4.49
Max	79.4	36.8	5.6	22.5	3.7	35.3	29.1	27.5	6.66
Stan. Dev.	21.0	11.2	1.5	5.5	1.1	11.5	8.5	8.4	0.57

Note: S1, S2, and S4 samples were excluded from the analysis.

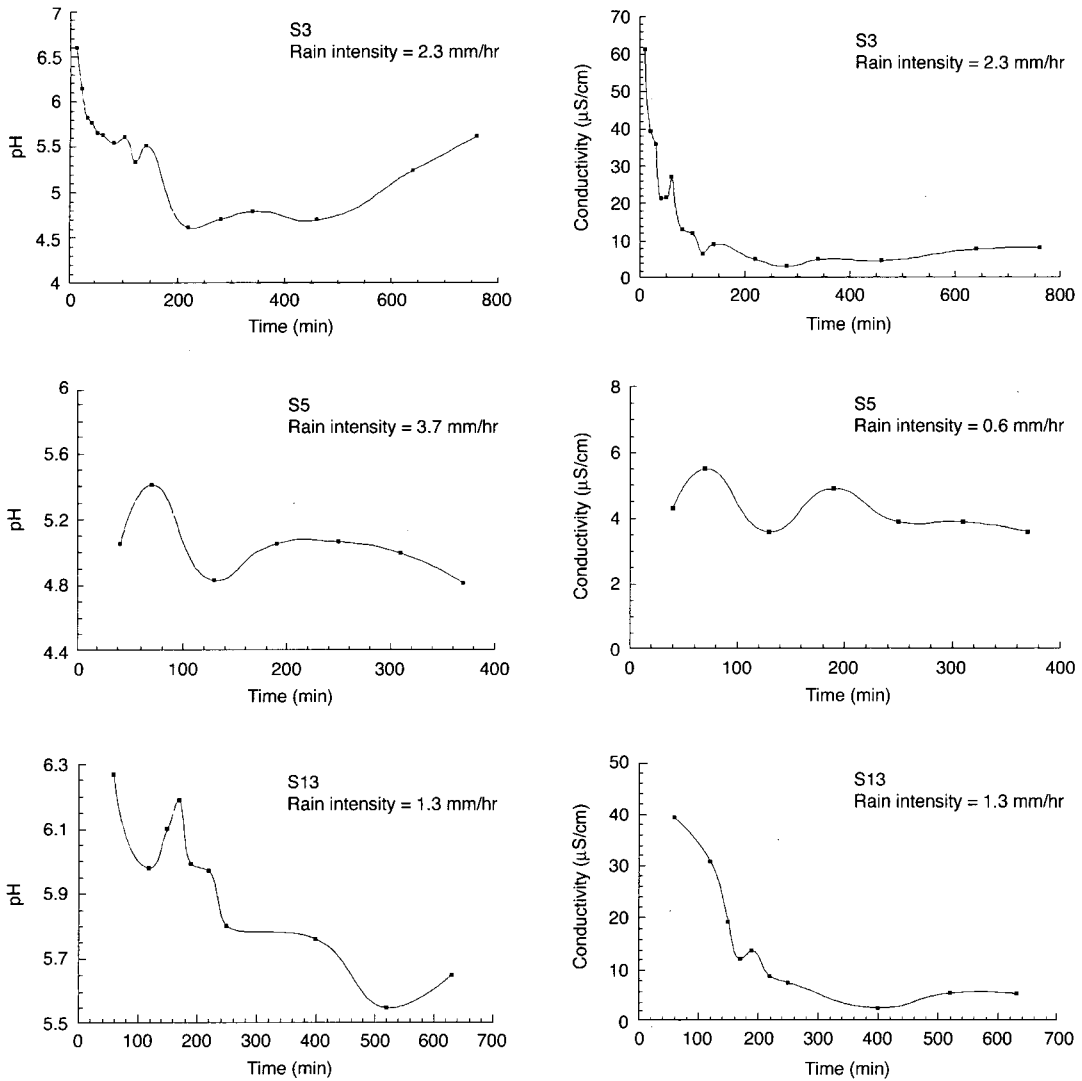


Fig. 2. Temporal variations of conductivity and pH's for the selected cases (S5 samples were collected after 24 hrs of the rain event).

$\mu\text{eq l}^{-1}$, $\text{NO}_3^- 7.4 \mu\text{eq l}^{-1}$, $\text{Cl}^- 7.7 \mu\text{eq l}^{-1}$ 의 값을 보였다. S1, S2, 그리고 S4의 경우 시료 보관상의 문제로 인해 pH 측정 자료만 나타내었다.

그림 2는 시간에 따른 강우 전도도와 pH 변화를 보인 것이다. 강우시작과 함께 채취가 시작된 S3과 S13의 경우 초기의 높은 pH가 점점 낮아지는 것을 볼 수 있다. 연속된 강우나 강우가 시작된 지 일정 시간 경과 후에 채취된 S5의 경우 전반적으로 낮은

pH를 보였으며, 시간에 따른 pH 변화폭이 나머지 경우에 비해 작게 나타났다.

최금찬 등(1998)은 초기강우(1 mm까지 강우량)와 후속강우(1 mm 이후 전강우량)의 이온농도를 비교하였는데, 초기 강우의 경우 $\text{pH}=4.38\sim 6.32$, 후속 강우는 $\text{pH}=4.09\sim 5.98$ 로 초기강우 중 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ 등 양이온의 중화작용이 큰 것으로 조사하였다. 이러한 양이온 농도는 초기 강우의 pH를

결정하는 중요한 인자가 되며, 강우 초기에는 에어로졸 제거로 인해 이러한 액상 이온농도와 함께 전기 전도도 역시 높게 나타난다. 시간에 따른 전기전도도 변화는 초기에는 높은 값을 보이는 반면, 강우

가 계속됨에 따라 에어로졸 제거율 감소로 인해 낮아지는 모습을 볼 수 있다. 낮은 강우 강도를 보인 S3와 S13의 경우 강우 초기에 비교적 높은 전기 전도도를 보이는 동시에 전기 전도도가 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$

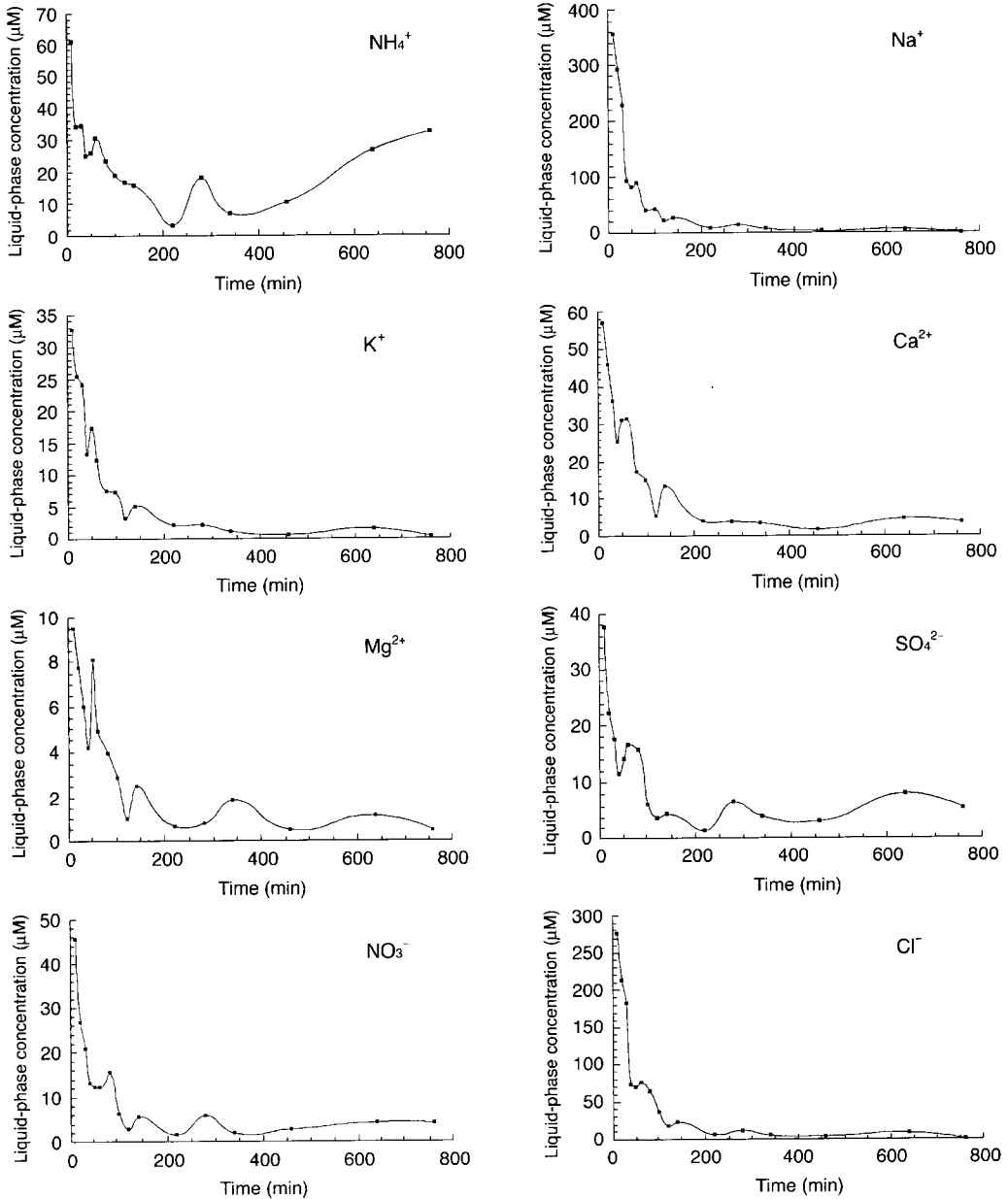


Fig. 3. Temporal variations of ion concentrations in rainwater for S3.

이하로 낮아지기까지 1시간 이상 소요되었다. S5는 강우가 시작된 지 24시간이 지난 후부터 측정된 값으로 5 μS/cm 정도의 낮은 값을 보이며, 변화가 거의 없게 나타났다.

이러한 결과는 앞에서 설명한 바와 같이 초기 강우시 에어로졸 세정효과에 의한 것으로 사료되며, 대기 중 에어로졸 농도 역시 가스상 오염물질과 더불어 강우 초기 pH 결정에 중요한 인자로 작용한다. 그림 3은 채취된 시료 중 S3에 대한 시간별 이온 농도 변화를 보인 것으로 NH₄⁺를 제외하고는 거의 유사한 모습을 보였다. 대부분의 이온 농도는 강우 초기 100분까지 급격히 낮아졌으며, 대부분 에어로졸 수용성 성분에서 기인한 것으로 추측할 수 있다. 나머지 이온들은 에어로졸 포집에 의해 생성된 액체상 입자내 농도가 그대로 존재하는 반면, NH₄⁺는 대기 중 NH₃ 가스농도가 평형농도보다 낮은 경우 대기 중으로 방출된다. 강우 후기 NH₄⁺ 농도는 강우가 종료되면서 세정효과가 낮아져 대기 중 NH₃ 농도가 증가하는 것으로 추정된다. 액체상 입자내 NO₃⁻ 농도는 대기 중 HNO₃ 흡수와 에어로졸 중 수용성 NO₃⁻로부터 기인할 수 있으며, HNO₃의 용해도가 크므로 대기 중 농도에 거의 상관없이 에어로졸로부터의 흡수량은 그대로 액체상 입자내에 남아있게 된다. SO₄²⁻는 강우의 산도를 결정하는 주요한 산성물질로 NO₃⁻와 마찬가지로 에어로졸 수용성 성분과 대기 중 SO₂ 흡수와 산화로 인해 농도가 변화한다. Na⁺와 Cl⁻ 이온은 강우 초기에 비교적 높은 농도를 보였다.

3. 모델모사

시간에 따른 액체상 입자내 이온농도 모사결과를 실측자료와 비교하기 위하여 관측된 강우시료 중 S3를 대상으로 모사하였으며, 다음과 같은 가정을 하였다. ① 초기 가스상 오염물질 및 에어로졸 농도는 고도에 상관없이 일정하고, ② 에어로졸의 수용성 이온농도비는 입자크기에 상관없이 일정하며, 대기 중 에어로졸 농도는 액체상 입자와의 충돌에 의해서만 제거되어 진다. ③ 초기 강우는 CO₂ 330 ppm과 평형을 이루 pH=5.6이고, ④ 모사영역내 오염원은 없고, 모사영역 외부와의 이류 및 확산에 의한

오염물질의 유출입은 없다. 이는 정확한 입력 자료의 확보가 어렵고 강우가 넓은 범위에 걸쳐 일어나며 지속시간이 비교적 길어서 측정지점과 동일한 농도로 주변 대기질이 변하는 것으로 가정하였다. 또한, 입자들은 종말속도에 의해서만 낙하하며, 모사시 연직풍속은 없는 것으로 가정하였다.

3. 1 Governing equations

시간에 따른 고도별 가스상 오염물질농도 변화는 식(1)로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c_j}{\partial z^2} + \sum_{i=1}^I 4\pi r_i^2 n_i k_{gi}(r_i) \left[c_j - \frac{e_{ik}}{H_j} \right] \quad (1)$$

여기서, c_j는 j가스상 오염물질 농도, D_e는 연직난류확산계수, r_i는 i번째 액체상 입자의 반경, k_{gi}(r_i)는 j가스상 오염물질의 물질의 i번째 액체상 입자으로의 물질전달계수, n_i는 i번째 액체상 입자의 수 농도, e_{ik}는 i번째 액체상 입자내 존재하는 k이온의 농도, H_j는 j가스상 물질의 유효 헨리 상수이다. k_{gi}(r_i) 계산은 반경형식인 Frössling (1938) 식을 이용하였으며 (Bird *et al.*, 1960), 식(2)와 같다.

$$k_g = \frac{D_g}{D_p} \left[2 + 0.6 \left(\frac{\rho_{air} u_i D_p}{\mu_{air}} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_{air}}{\rho_{air} D_g} \right)^{1/3} \right] \quad (2)$$

여기서, D_p는 액체상 입자 크기, D_g는 가스상 확산계수, ρ_{air}와 μ_{air}는 공기의 밀도 및 점도, u_i는 i번째 액체상 입자의 종말속도를 나타내며, 표 3에 본 연구에서 이용된 가스상 오염물질 종류별 분자확산계수를 나타냈다.

식(1)의 오른쪽 첫 번째 항은 가스상 오염물질의 난류에 의한 연직 확산을 나타내고, 두 번째 항은 가스상 오염물질의 i번째 액체상 입자으로의 흡수를 나타낸다. 고도별 시간에 따른 액체상 입자 농도, 에어로졸 농도, 그리고 이온의 액상농도 변화는

Table 3. Gas-phase diffusion coefficients.

Species	D _g (cm ² s ⁻¹)	References
O ₃	0.148	Schwartz (1986)
NH ₃	0.23	Ponche <i>et al.</i> (1993)
CO ₂	0.155	McElroy (1997)
H ₂ O ₂	0.146	McElroy (1997)
SO ₂	0.128	McElroy (1997)
HNO ₃	0.132	Kerchner <i>et al.</i> (1990)

다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\frac{\partial(u_i n_i)}{\partial z} + \left(\frac{\partial n_i}{\partial t}\right)_{\text{coag}} \quad (3)$$

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 p_i}{\partial z^2} + \left(\frac{\partial p_i}{\partial t}\right)_{\text{abs. a}} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial e_{ik}}{\partial t} = & -u_i \frac{e_{ik}}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{e_{ik}}{n_i} \left(\frac{\partial n_i}{\partial t}\right)_{\text{coag}} \\ & + \left(\frac{\partial e_{ik}}{\partial t}\right)_{\text{abs. g}} + \left(\frac{\partial e_{ik}}{\partial t}\right)_{\text{abs. a}} \end{aligned} \quad (5)$$

여기서, p_i 는 1번째 에어로졸의 수 농도이다. 식 (3)의 첫 번째 항과 두 번째 항은 각각 액체상 입자의 낙하와 포집에 의한 수 농도 변화를 나타내며, 식 (4)의 첫 번째, 두 번째 항은 각각 수직적 확산과 액체상 입자의 에어로졸 흡수에 의한 수 농도 변화를 나타낸다. 식 (5)의 첫 번째 항은 액체상 입자 낙하에 의한 액상 농도변화, 두 번째 항은 충돌에 의한 포집 후 농도 변화, 그리고 세 번째, 네 번째 항은 각각 가스상 오염물질과 에어로졸 흡수에 의한 농도 변화를 나타낸다.

액체상 입자의 가스상 오염물질과 에어로졸 흡수에 의한 액상 농도 변화는 식 (6)과 (7)처럼 나타낼 수 있으며, 이 때 대기 중 에어로졸 농도 변화는 식 (8)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\left(\frac{\partial e_{ik}}{\partial t}\right)_{\text{abs. g}} = \frac{3k_{gj}(r_i)}{r_i RT} \times \left[c_j - \frac{e_{ik}}{H} \right] \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial e_{ik}}{\partial t}\right)_{\text{abs. a}} = \frac{1}{n_i} \sum_{l=1}^L \sum_{i=1}^i k_{il} n_l p_l v_l \rho_l f_{lk} / m_k \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial p_i}{\partial t}\right)_{\text{abs. a}} = -p_i \sum_{i=1}^i k_{ij} n_j \quad (8)$$

여기서, k_{il} 은 i 번째 액체상 입자와 l 번째 에어로졸의 포집계수이고 v_l 과 ρ_l 은 각각 l 번째 에어로졸의 부피와 밀도이다. f_{lk} 는 l 번째 에어로졸 중 k 이온의 무게분율이며, m_k 는 k 이온의 분자량이다.

식 (3)에서 액체상 입자간 포집에 의한 수 농도 변화는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial t}\right)_{\text{coag}} = -n_i \sum_{j=1}^j k_{ij} n_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^i k_{i-j} n_{i-j} n_j \quad (9)$$

여기서, k_{ij} 는 i 번째 액체상 입자와 j 번째 액체상 입자의 포집계수이다. 액체상 입자 포집에 의한 단계적인 성장 (spectral evolution)을 계산하기 위하여 Kritz (1975)와 Turco *et al.* (1979)이 제안한 방법을 이용하였는데, 액체상 입자의 크기 구분은 $v_{i+1} = Mv_i$ 로 나타낼 수 있고, 여기서 v_i 는 i 번째 액체상 입자의 부피를, M 은 1보다 크거나 같은 양수를 말한다. 액체상 입자 j 가 이보다 큰 액체상 입자 i 에 의해 포집될 경우 액체상 입자 j 는 자신의 bin에서 없어지게 되나, 액체상 입자 j 의 포집으로 인한 한 액체상 입자의 i 번째 bin으로부터의 완전한 제거는 $(M-1)v_i/v_j$ 번만큼의 충돌이 필요하다. 그러므로 액체상 입자 i 와 액체상 입자 j 의 포집에 의해 형성된 중간 단계 액체상 입자의 체적은 $i+1$ 번째 bin에 $v_j(M-1)v_i$ 만큼, i 번째 bin에 $[1-(v_j/(M-1)v_i)]$ 만큼 나뉘어 분배되는 것으로 가정하여 전체 액체상 입자 부피를 보존하면서 작은 액체상 입자 $v_j(M-1)v_i$ 만큼이 $i+1$ 번째 액체상 입자로 이동되는 것으로 계산하였다. 따라서 식 (9)의 각기 다른 반경과 종말 속도를 갖는 액체상 입자의 충돌로 인한 포집의 결과로써 시간에 따른 단위 부피당 액체상 입자 수의 변화는 불연속적인 형태로 식 (10)처럼 나타낼 수 있다 (곽노혁 등, 1990 & 1991).

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial n_i}{\partial t}\right)_{\text{coag}} = & -n_i \sum_{j=1}^j k_{ij} n_j - k_{ij} n_i^2 \\ & + \sum_{j=1}^i k_{ij} n_i n_j (v_i + v_j) \left(\frac{v_{i+1} - v_i - v_j}{v_{i+1} - v_i}\right) \left(\frac{1}{v_i}\right) \\ & + \sum_{j=1}^{i-1} k_{i-j} n_{i-1} n_j (v_{i-1} + v_j) \left(\frac{v_j}{v_i - v_{i-1}}\right) \left(\frac{1}{v_i}\right) \end{aligned} \quad (10)$$

여기서, v_i 는 i 번째 액체상 입자가 갖는 부피를 말한다. 또한 액체상 입자 농도에 변화에 따른 액체상 입자내 이온농도 변화를 나타내는 식 (5)의 두 번째 항도 불연속한 형태인 식 (11)로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial e_{ik}}{\partial t}\right)_{\text{coag}} = & -\frac{e_{ik}}{v_i} \sum_{j=1}^i k_{ij} n_j (v_i + v_j) \left(\frac{v_{i+1} - v_i - v_j}{v_{i+1} - v_i}\right) \\ & - \frac{e_{ik}}{v_i n_i} \sum_{j=1}^{i-1} k_{i-j} n_{i-1} n_j (v_{i-1} + v_j) \left(\frac{v_j}{v_i - v_{i-1}}\right) \\ & + \frac{1}{v_i} \sum_{j=1}^i k_{ij} n_j (v_i + v_j) \left(\frac{v_{i+1} - v_i - v_j}{v_{i+1} - v_i}\right) \left(\frac{v_i e_{ik} + v_j e_{jk}}{v_i + v_j}\right) \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{v_i n_i} \sum_{j=1}^{i-1} k_{i-1j} n_{i-1} n_j (v_{i-1} + v_j) \left(\frac{v_j}{v_i - v_{i-1}} \right) \left(\frac{v_{i-1} e_{i-1k} + v_j e_{jk}}{v_{i-1} + v_j} \right) \quad (11)$$

표 4는 본 연구에서 이용된 가스상 오염물질의 액상 반응식 (25°C 조건)을 정리한 것으로 SO₂, HNO₃, NH₃, H₂O₂, O₃, 그리고 CO₂가 고려되었다. 흡수된 SO₂는 액상에서 SO₂ · H₂O, HSO₃⁻, 그리고 SO₃²⁻ 형태로 존재하며, 반응식 R2~R4는 S(IV)의 액상반응을 나타낸다. NH₃의 액상반응은 R5와 R6로 나타낼 수 있으며, CO₂는 액상에서 SO₂와 유사하게 CO₂ · H₂O, HCO₃⁻, 그리고 CO₃²⁻로 존재하고 반응식은 R7~R9에 나타나 있다. 에어로졸의 수용성 성분은 포집과 함께 전리되는 것으로 가정하였으며, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, 그리고 Cl⁻의 이온농도를 고려하였다. 액상에서의 S(IV) 산화는 H₂O₂와 O₃에 의한 영향만을 고려하였으며, 식 (12)와 (13)과 같이 나타낼 수 있다(Hoffmann and Calvert, 1985; McArdle and Hoffman, 1983).

$$-\frac{d[S(IV)]}{dt} = (k_0[SO_2 \cdot H_2O] + k_1[HSO_3^-] + k_2[SO_3^{2-}]) [O_3] \quad (12)$$

$$-\frac{d[S(IV)]}{dt} = \frac{k[H^+][H_2O_2][HSO_3^-]}{1 + k[H^+]} \quad (13)$$

i번째 액체상 입자의 pH는 전기적 중성도에 의해 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$[H^+]_i + [NH_4^+]_i + [Na^+]_i + [K^+]_i + 2[Ca^{2+}]_i + 2[Mg^{2+}]_i = [OH^-]_i + [HSO_3^-]_i + 2[SO_3^{2-}]_i + [NO_3^-]_i + 2[SO_4^{2-}]_i + [HCO_3^-]_i + 2[CO_3^{2-}]_i + [Cl^-]_i \quad (14)$$

3.2 입력자료

이와 같은 모델은 강우시 시간별, 고도별로 대기 중 가스상 오염물질과 에어로졸 농도, 그리고 액상 이온농도를 계산한다. 모사시 구름 밑면까지 높이를 2 km로 가정하였고 총 20개의 격자를 구성하였으며, 액체상 입자의 반경은 0.1~5 mm까지 크기별로 18개의 bin을 두었다. i번째 액체상 입자의 부피는 i-1번째 액체상 입자 부피의 2배로 정하였고, 초기 강우의 크기분포는 식 (15)와 같이 Marshall-Palmer (1948) 분포를 이용하였다.

$$n(D_p) = n_0 \exp(-\psi D_p) \quad (15)$$

여기서, D_p는 액체상 입자의 직경이며, 상수 n₀는 8000 m⁻³mm⁻¹이고, ψ = 4.1 p₀^{-0.21} mm⁻¹이다. 에어로졸의 반경은 0.005~13 μm까지 액체상 입자와 마찬가지로 18개의 bin을 두었으며, 식 (16)과 같이 Jaenicke (1993) 분포를 이용하였다.

$$n_N(\log d_p) = \sum_{i=1}^3 \frac{N_i}{(2\pi)^{1/2} \ln \sigma_i} \exp\left(-\frac{(\log d_p - \log \bar{d}_{pi})^2}{2 \log^2 \sigma_i}\right) \quad (16)$$

여기서, N = 3이고 d_p는 에어로졸의 직경으로 ith 지수 정규분포 매개변수 N_i, \bar{d}_{pi} , 그리고 σ_i는 도시지

Table 4. Aqueous chemical reactions used for the simulations.

Reaction	Constant	Unit	References
R1. H ₂ O = H ⁺ + OH ⁻	K _w = 10 ⁻¹⁴	M ²	Smith and Martell (1976)
R2. SO ₂ + H ₂ O = SO ₂ · H ₂ O	H _{SO₂} = 1.24	M atm ⁻¹	Beilke and Gravenhorst (1978)
R3. SO ₂ · H ₂ O = H ⁺ + HSO ₃ ⁻	K _{S1} = 1.3 × 10 ⁻²	M	Smith and Martell (1976)
R4. HSO ₃ ⁻ = H ⁺ + SO ₃ ²⁻	K _{S2} = 6.6 × 10 ⁻⁸	M	Smith and Martell (1976)
R5. NH ₃ + H ₂ O = NH ₃ · H ₂ O	H _{NH₃} = 60.7	M atm ⁻¹	Clegg and Brimblecombe (1990)
R6. NH ₃ · H ₂ O = NH ₄ ⁺ + OH ⁻	K _{a1} = 1.7 × 10 ⁻⁵	M	Smith and Martell (1976)
R7. CO ₂ + H ₂ O = CO ₂ · H ₂ O	H _{CO₂} = 3.11 × 10 ⁻²	M atm ⁻¹	Chameides (1984)
R8. CO ₂ · H ₂ O = H ⁺ + HCO ₃ ⁻	K _{C1} = 4.3 × 10 ⁻⁷	M	Smith and Martell (1976)
R9. HCO ₃ ⁻ = H ⁺ + CO ₃ ²⁻	K _{C2} = 4.68 × 10 ⁻¹¹	M	Smith and Martell (1976)
R10. HNO ₃ + H ₂ O = HNO ₃ · H ₂ O	H _{HNO₃} = 2.1 × 10 ⁵	M atm ⁻¹	Lelieveld and Crutzen (1991)
R11. HNO ₃ · H ₂ O = H ⁺ + NO ₃ ⁻	K _{n1} = 1.2 × 10	M	Jacobson (1999)
R12. H ₂ O ₂ + H ₂ O = H ₂ O ₂ · H ₂ O	H _{H₂O₂} = 1.02 × 10 ⁵	M atm ⁻¹	Lind and Kok (1994)
R13. O ₃ + H ₂ O = O ₃ · H ₂ O	H _{O₃} = 1.14 × 10 ⁻²	M atm ⁻¹	Kosak-Channing and Helz (1983)

역의 값을 이용하였다. 에어로졸의 부피는 하나의 bin이 증가할 때마다 4배씩 증가하는 것으로 가정하였고 에어로졸 중 수용성 성분비는 크기에 상관없이 일정하게 유지하였다.

포집계수 k_{ij} 계산시 액체상 입자의 종말속도는 반복적 기법인 Beard (1976) 식을 이용하였으며, 최종적인 액체상 입자의 종말속도는 간단히 식 (17)과 같이 나타낼 수 있다.

$$u_i^{final} = \frac{Re_i^{final} v_a}{2r_i} \quad (17)$$

여기서, v_a 는 공기의 동점성 계수이며, r_i 는 액체상 입자의 반경이고 Re_i^{final} 은 Reynolds number이다.

액체상 입자간 충돌에 의한 포집효율 E_r 은 Low and List (1982)가 실험을 통해 제안한 식을 이용하였다.

$$E_r = a \left[1 + \frac{D_s}{D_L} \right]^{-2} \exp \left[-\frac{b\sigma E_T^2}{S_c} \right] \text{ for } E_T < 5.0 \mu\text{J}$$

$$= 0 \quad \text{otherwise} \quad (18)$$

여기서, D_L 과 D_s 는 큰 액체상 입자와 작은 액체상 입자의 직경, σ 는 물의 표면장력, 상수 $a=0.778$, $b=2.61 \times 10^6 \text{ J}^{-2}\text{m}^2$ 이다. S_c 는 충돌 후 생성된 액체상 입자의 표면에너지이고, E_T 는 포집과정 중 발생하는 에너지를 나타낸다.

k_{ij} 계산시 액체상 입자와 에어로졸의 포집효율 E_a 은 식 (19)같이 Slinn (1983)이 제안한 식을 이용하였으며, 이에 대한 자세한 설명은 박정호와 최금찬 (1999)을 참고할 수 있다.

$$E_a = \frac{4}{ReSc} [1 + 0.4Re^{1/2}Sc^{1/3} + 0.16Re^{1/2}Sc^{1/2}]$$

$$+ 4\phi[\omega^{-1} + (1 + 2Re^{1/2})\phi] + \left(\frac{St - S^*}{St - S^* + 2/3} \right)^{3/2} \quad (19)$$

$$S^* = \frac{1.2 + \frac{1}{12} \ln(1 + Re)}{1 + \ln(1 + Re)} \quad (20)$$

식 (19)에서 Re , Sc , St , ϕ 그리고 ω 는 Reynolds, Schimidt, Stokes number, 입경비, viscosity ratio를 나타내며 S^* 는 식 (20)으로 나타낸다. 에어로졸과 가스의 확산식의 해법은 Crank-Nicolson scheme을 이

용하였으며, 나머지 식들에 대해서는 forward Euler scheme을 이용하였다. 이때 dt 는 0.01초로 하였으며, 아주 작은 액체상 입자의 경우 오염물질 흡수와 동시에 평형에 이르는 것으로 가정하였다.

3. 3 모사결과

강우의 산도는 강우 액체상 입자 중의 양이온과 음이온 농도에 의해 결정되는데, 이러한 이온 농도들은 가스상 오염물질의 흡수와 낙하중 포집된 에어로졸의 수용성 성분, 그리고 H_2O_2 , O_3 과 같은 산화제 농도에 의해 좌우되며, 강수량, 강우강도, 강우 시간 등도 강우의 산도를 결정하는 인자로 작용한다.

강우 강도는 측정 자료를 바탕으로 시간에 따라 변하는 것으로 계산하였다. 시료 S3의 평균 강우 강도는 2.3 mm/hr였고 지속시간은 12시간 정도였으나, 본 연구에서는 강우 초기 이온농도에 대한 에어로졸의 영향을 관찰하기 위하여 초기 2시간동안 모사하였다. 강우 강도에 따라 가스상 오염물질과 에어로졸의 제거속도가 달라지고, 이온 농도가 크게 변하므로 관측된 자료를 이용하여 강우 강도를 변화시켰다.

표 5는 모사시 입력된 가스상 오염물질과 에어로졸의 초기 농도를 보인 것으로 SO_2 와 O_3 농도는 인접한 자동측정망 자료를 이용하였으며, S3 관측시 측정되지 않은 HNO_3 , H_2O_2 , 그리고 NH_3 농도는 기존

Table 5. Initial conditions for the simulation.

	Element	Unit	Concentration	Remarks
Gas-phase air pollutants	SO_2	ppb	8	AMS data
	HNO_3	ppb	0.7	Kim <i>et al.</i> (2001)
	NH_3	ppb	3.0	
	H_2O_2	ppb	0.1	Kang and Kim (2001)
	O_3	ppb	10	AMS data
	CO_2	ppm	330	
Aerosol	TSP	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	80	
	NH_4^+	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3	
	Na^+	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	16	
	K^+	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.5	
	Ca^{2+}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	4.5	
	Mg^{2+}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.45	
	SO_4^{2-}	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3	
	NO_3^-	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	4.5	
	Cl^-	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	19	

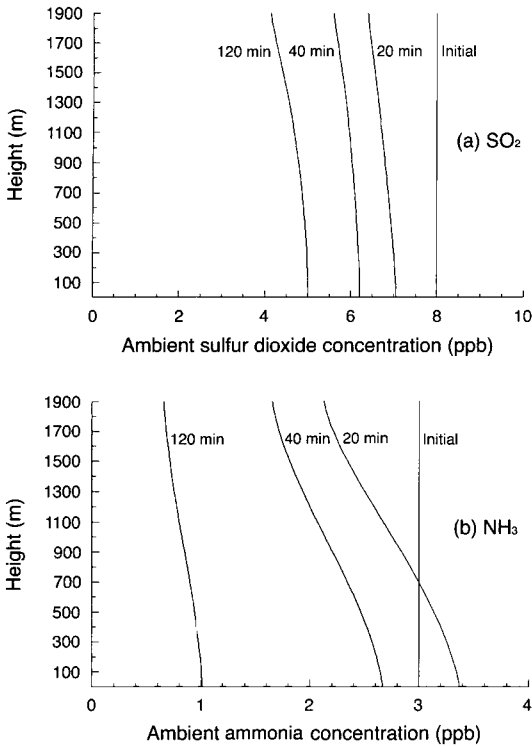


Fig. 4. Ambient concentration profiles for (a) SO₂ and (b) NH₃ at different times.

의 국내 측정 자료와 본 연구에서 측정된 농도를 이용하였다(강충민과 김희강, 2001; 김만구 등, 2001). 에어로졸 중 이온성분은 첫 번째 모사 농도가 관측된 이온농도와 유사한 값을 보이도록 초기 농도를 가정하였다. 또한, 측정된 액체상 입자의 이온 농도는 그림 1에서와 같이 양이온 농도가 높아 전기적 중성도를 만족시키기 어려우며, 실제적으로 이러한 측정 오차는 분석에 포함되지 않은 액체상 입자내 유기산이나 중금속 이온 등에서 기인한 것으로 사료된다. 이에 본 모사에서는 강우의 전기적 중성도 및 초기 pH를 만족시키기 위해 NH₄⁺와 SO₄²⁻ 농도를 측정값보다 높게 유지하였다.

그림 4는 시간에 따른 대기 중 SO₂와 NH₃ 농도 변화를 보인 것으로 SO₂의 초기 농도 8ppb로 강우가 시작되는 상층부에서부터 제거되는 모습을 볼 수 있으며, 2시간 모사 후 40% 정도가 제거되는 것을 알 수 있다. 그림 4(b)에서 NH₃의 경우 초기 농

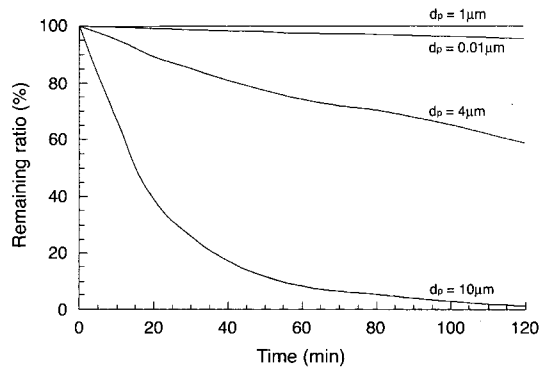


Fig. 5. Remaining ratios of aerosol as a function of size at different times.

도가 3 ppb로 20분 경과 후 상층부에서는 액체상 입자 흡수에 의해 대기 중 농도가 낮아진 반면, 지표면에 접근하면서 액체상 입자가 양이온 농도가 높은 에어로졸을 흡수하면서 pH가 상승함에 따라 대기 중 농도보다 액체상 입자의 평형농도가 높아져 대기 중으로 방출되어 농도가 증가하는 모습을 볼 수 있다. 강우 40분 이후로는 흡수되는 에어로졸 농도가 낮아짐에 따라 지표면 농도도 초기 농도보다 낮아지게 되고 2시간 모사 후에는 농도구배가 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 이외에 용해도가 큰 HNO₃와 H₂O₂의 경우 2시간 모사후 70% 가량 제거되는 것으로 나타났다.

강우에 의한 에어로졸 제거율은 크기에 따라 달라지며(Slinn, 1983), 그림 5는 지상 1,000 m 높이에서 에어로졸 크기별 잔류율을 보인 것으로 관성충돌의 영향을 받는 3 μm 이상의 초대입자의 경우 10 μm 이상의 큰 에어로졸은 대부분 강우 초기에 제거되며, 에어로졸 크기가 감소하면서 제거율이 낮아지게 된다. 2시간 모사 후 직경 4 μm인 에어로졸의 제거율은 40% 정도로 나타났다. 브라운 운동에 의해 제거되는 0.1 μm 이하의 미세입자의 경우 제거율이 5% 정도로 매우 낮으며, 중간크기의 에어로졸의 경우 거의 제거되지 않는 모습을 볼 수 있다.

그림 6은 측정된 이온 농도와 모사 결과를 비교한 것으로 대부분 비교적 유사한 감소 추세를 보인다. NH₄⁺ 농도는 다른 이온과는 달리 초기에는 낮은 농도를 보이다가 30분이 경과하면서 높아지고,

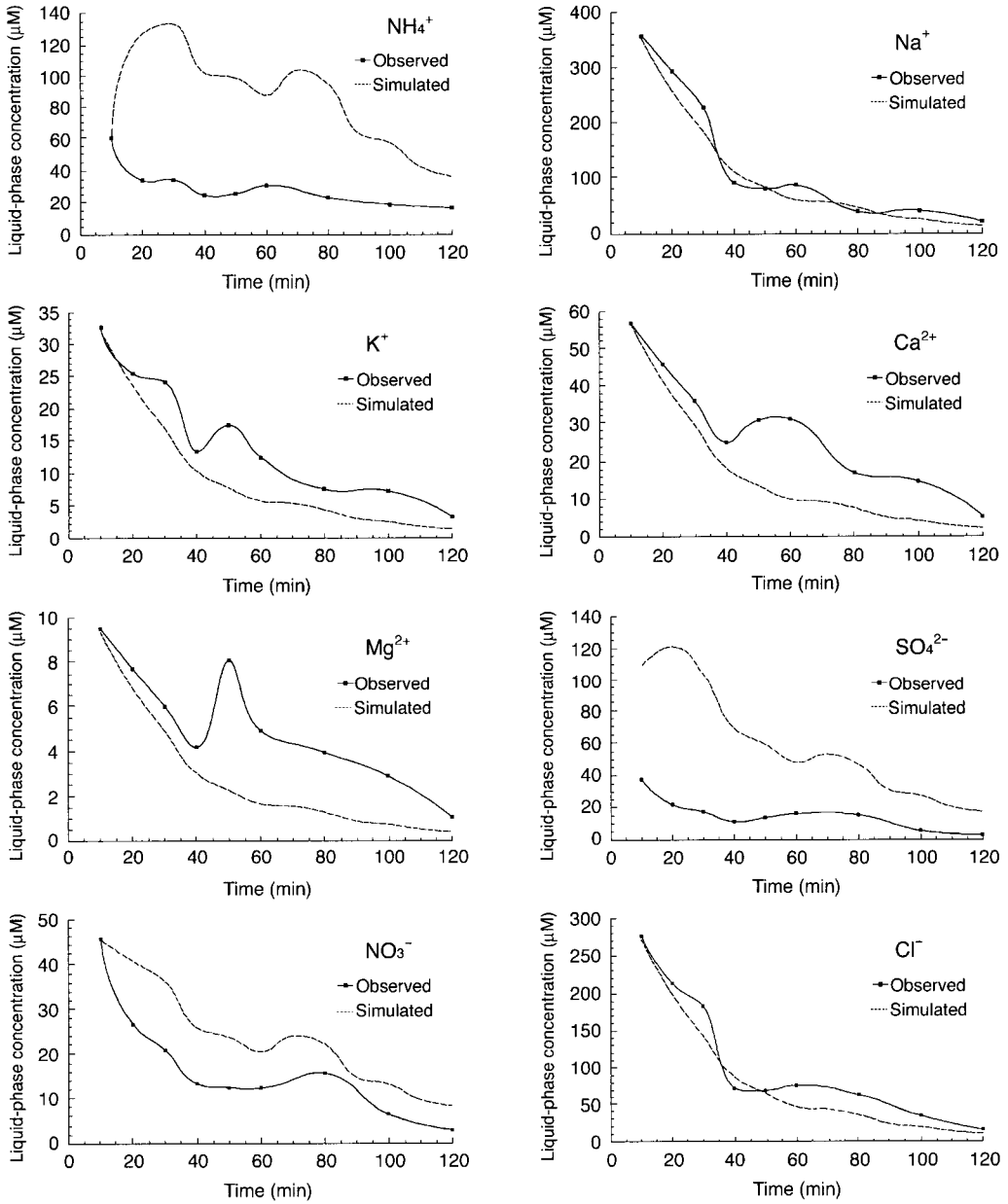


Fig. 6. Comparison of ion concentrations in raindrops as a function of time for S3.

그 후 다시 낮아지는 모습을 볼 수 있다. 액체상 입자내 NH_4^+ 농도는 대기 중 NH_3 농도와 평형을 이루는데, 에어로졸 세정 효과가 두드러지는 강우 초기에는 에어로졸 중 양이온 성분에 의해 액체상 입

자내 pH가 상승하므로 NH_4^+ 평형농도가 낮아져 NH_3 흡수가 지연된다. 30분이 지나면서 다른 양이온 성분의 농도가 낮아지면서 NH_3 흡수율이 상승하여 최고 농도를 보이다가 대기 중 농도가 감소하면

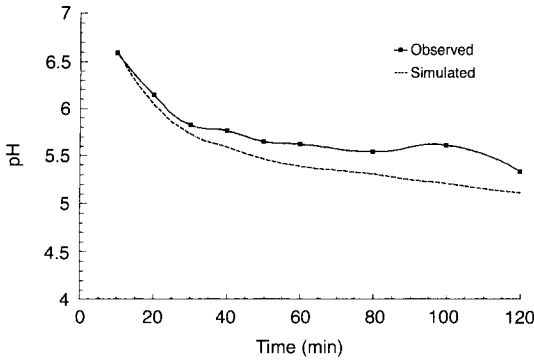


Fig. 7. Temporal variations of raindrop pH for S3.

서 액체상 입자내 NH_4^+ 농도도 감소하게 된다. SO_4^{2-} 의 경우 강우 초기에 측정값과 차이를 보이는데, 이는 앞에서 설명한 바와 같이 전기적 중성도를 감안하여 에어로졸 중 SO_4^{2-} 농도를 측정값보다 높게 가정한 결과로서 에어로졸의 영향이 감소하는 60분 이후로는 측정값과 유사한 경향을 보인다. 액체상 입자내 NO_3^- 농도는 NH_4^+ 와는 달리 측정값과 모사치가 유사한 감소 경향을 보이는데, 이는 HNO_3 의 용해도와 액체상 입자내 pH가 높아 대기 중 HNO_3 농도와 무관하게 액체상 입자에 의해 흡수된 양이 그대로 액체상 입자내 존재하기 때문으로 사료된다. 에어로졸 이온성분에 의존하는 나머지 이온 농도들의 경우 대체로 초기에 급격히 감소하는 경향을 보인다.

그림 7은 측정된 pH를 모사결과와 비교한 것으로 두 경우 모두 초기에는 pH 6.5 정도로 기준 pH 5.6보다 높은 값을 보이다가 30분까지 급격하게 낮아지고, 그 이후로는 완만하게 변하는 모습을 볼 수 있다. 이러한 결과는 표 5와 같이 가정된 초기 오염물질 농도를 이용한 결과로 향후 측정 자료를 바탕으로 보다 자세한 습성침착에 의한 대기오염물질 제거과정 및 이온농도 변화를 예측할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론 및 제언

본 연구에서는 측정실험을 통해 강우의 시간별 pH와 이온농도 변화를 살펴보았으며, 물리화학적으

로 여러 단계를 거쳐 형성되는 강우의 이온 농도를 산성비 모델을 이용하여 예측하였다. 측정결과 5~10분 간격으로 포집한 강우의 화학분석을 통해 pH 및 양이온과 음이온 농도는 초기에 높은 값을 나타내었으며, 시간이 경과함에 따라 낮아지는 경향을 보였다. 이러한 현상은 강우초기 대기 중 에어로졸 제거에 의한 것으로 판단되며, 에어로졸의 영향을 고려할 수 있는 강우모델을 이용하여 이를 설명하고자 하였다. 개발된 모델은 에어로졸과 액체상 입자의 입경분포를 고려하여 낙하 중 충돌에 의한 에어로졸 포집과 액체상 입자의 입경분포변화를 고려하였다. 모델결과는 측정자료와 유사하게 초기 강우중의 고농도 이온성분이 점차적으로 감소하는 일반적 경향을 예측하였다. 가스와 에어로졸은 강우의 입경이 상대적으로 작아 물질전달이 잘 일어나고, 이온농도가 낮은 상층부부터 제거되기 시작하였다.

본 모델모사에서 가스상 오염물질의 제거율은 용해도에 따라 차이를 보였으며, 2.3 mm/hr 정도로 비교적 낮은 강우가 2시간 지속될시 용해도가 큰 HNO_3 , NH_3 , 그리고 H_2O_2 의 경우 70% 정도 제거되었으며, SO_2 의 경우 40% 정도 제거되는 것으로 나타났다. 에어로졸 제거율은 크기에 따라 큰 차이를 보였으며 초대입자의 경우 대부분 강우초기에 제거되어 액체상 입자의 초기 이온농도에 영향을 주었다.

본 모사에서 이용된 에어로졸 및 가스상 오염물질 농도는 일부 측정값을 제외하곤 기존 국내 측정 자료를 이용하였으며, 특히 Na^+ 와 Cl^- 농도의 경우 일반적인 농도와는 큰 차이를 보였다. 이러한 제한점으로 미뤄볼 때 강우시 측정 자료의 확보와 함께 에어로졸 크기 및 고도별 이온농도 변화, 그리고 초기 농도 등을 고려하여 모델 검량 및 농도 예측에 이용할 수 있을 것으로 사료된다. 또한, 개발된 모델은 강우에 의한 황사의 입경별 제거율, 지역모델 (regional scale model) 이용시 습성침착의 매개변수화 (parameterization) 등에 응용이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구에 도움을 주신 제주대학교 강창희 교수님께 감사드립니다.

참고 문헌

- 곽노혁, 김이호, 홍민선 (1990) 액체상 입자의 크기 분포를 고려한 일차원 적운 모델의 개발에 관한 연구, J. KAPRA, 6(2), 176-182.
- 곽노혁, 안상욱, 홍민선 (1991) 일차원 적운모델을 이용한 산성강우 형성에 관한 수치적 연구, J. KAPRA, 7(3), 145-149.
- 김만구, 강미희, 홍영민, 박기준, 이보경, 이동수, 김 산 (2001) 필터팩을 이용한 서울과 춘천, 안면도의 건성 강하량 추정, J. KOSAE, 17(1), 19-29.
- 강충민, 김희강 (2001) 서울 도심 중 H_2O_2 농도와 분포 특성, J. KOSAE, 17(1), 31-38.
- 박정호, 최금찬 (1999) 대기 에어로졸 입자의 이론적 강수세정에 관한 연구, J. KOSAE, 15(1), 1-11.
- 오길영, 양인수, 이완진 (1999) 목포, 여천지역 강수의 무기이온 성분농도와 거동에 관한 연구, J. KOSAE, 15(4), 385-392.
- 최금찬, 김창환, 조정구, 박정호 (1998) 부산시 일부지역에 대한 초기 및 후속강우의 이온성분 특성, J. KAPRA, 14(4), 361-368.
- 환경부 (1999) 지구규모 대기환경 기초 및 기반기술-산성비 감시 및 예측 기술 개발, 환경부 보고서.
- Aardenne, J.A., G.R. Carmichael, H. II. Levy, D. Streets, L. Hordijk (1999) Anthropogenic NO_x emissions in Asia in the period 1990-2020, Atmos. Environ., 33, 633-646.
- Arndt, R.L., G.R. Carmichael, D.G. Streets, and N. Bhatti (1997) Sulfur dioxide emissions and sectorial contributions to sulfur deposition in Asia, Atmos. Environ., 31(10), 1553-1572.
- Beard, K.V. (1976) Terminal velocity and shape of cloud and precipitating drops aloft, J. Atmos. Sci., 33, 851-864.
- Beilke, S. and G. Gravenhorst (1978) Heterogeneous SO_2 -oxidation in the droplet phase, Atmos. Environ., 12, 231-239.
- Bird, R.B., W.E. Steward, and E.N. Lightfoot (1960) Transport Phenomena. Wiley, New York.
- Calvert, J.G. and W.R. Stockwell (1983) Environ. Sci. Technol., 17, 428A-443A.
- Chameides, W.L. (1984) The photochemistry of a Remote Marine Stratiform Cloud, J. Geophys. Res., 89, 4739-4755.
- Clegg, S.L. and P. Brimblecombe (1990) Solubility of volatile electrolytes in multicomponent solutions with atmospheric applications, ACS Symposium Series, 416, 58-73.
- Foell *et al.* (1995) RAINS-ASIA: An Assessment Model for Air Pollution in Asia. Report on the World Bank Sponsored Project, "Acid Rain and Emission Reductions in Asia", December 1995.
- Frössling, N. (1938) The evaporation of falling drops, Gerlands Beitr. Geophys., 52, 170.
- Hoffman, M.R. and J.G. Clavert (1985) Chemical Transformation Modules for Eulerian Acid Rain Deposition Models, Volume 2, The Aqueous-Phase Chemistry, EPA/600/3-85/017. U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- Hong, M.S. and G.R. Carmichael (1986a) An investigation of sulfate production in an orographic storm using a detailed transport/chemistry model coupled with a detailed cloud scavenging model, Atmos. Environ., 20, 1989-1997.
- Hong, M.S. and G.R. Carmichael (1986b) Examination of a subgrid-scale parameterization for the transport of pollutants in a nonprecipitating cumulus cloud ensemble, Atmos. Environ., 20, 2205-2217.
- Jacobson, M.Z. (1999) Fundamentals of Atmospheric Modeling, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Kirchner, W., F. Welter, A. Bongartz, J. Kames, S. Schweighoefer, and U. Schurath (1990) Trace gas exchange at the air/water interface: Measurements of mass accommodation coefficients, J. Atmos. Chem., 10, 427-449.
- Kosak-Channing, L.E. and G.R. Helz (1983) Solubility of ozone in aqueous solutions of 0~0.6 M ionic Strength at 5~30°C, Environ. Sci. Technol., 17, 145-149.
- Kritz, M.A. (1975) Formation mechanisms of the stratospheric aerosol, Ph. D. dissertation, Yale University, 165.
- Lelieveld, J. and P.J. Crutzen (1991) The role of clouds in tropospheric photochemistry, J. Atmos. Chem., 12, 229-268.
- Lind, J.A. and G.L. Kok (1994) Correction to 'Henry's law determination for aqueous solutions of hydrogen peroxide, methylhydroperoxide and peroxyacetic acid', J. Geophys. Res., 99, 21119.
- Low, T.B. and R. List (1982) Collision, coalescence and breakup of raindrops. Part I: Experimentally established coalescence efficiencies and fragment size distribution in breakup, J. Atmos. Sci., 39, 1591-

- 1606.
- Marshall, S.F. and M.W.M. Palmer (1948) The distribution of raindrops with size, *J. Meteorol.*, 5, 165-166.
- McArdle, J.V. and M.R. Hoffmann (1983) Kinetics and mechanism of the oxidation of aquated sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH, *J. Phys. Chem.*, 87, 5425-5429.
- McElroy, W.J. (1997) The interactions of gases with aqueous aerosol particles, *central Electr. Gen. Board, Part IV*.
- Ponche, J.L., C. George, and P. Mirabel (1993) Mass transfer at the air/water interface: Mass accommodation coefficients of SO₂, HNO₃, NO₂, *J. Atmos. Chem.*, 16, 1-21.
- Schwartz, S.E. (1986) Mass transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid water clouds, in W. Jaeschke (ed.) *Chemistry of Multi-phase Atmospheric Systems*, NATO ASI Series, Vol. 6, Springer, Berlin, 415-471.
- Slinn, W.G.N. (1983) Precipitation scavenging, in *Atmospheric Science and Power Production-1979*, Chap. 11, Division of Biomedical Environmental Research, U. S. Department of Energy, Washington DC.
- Smith, R.M. and A.E. Martell (1976) *Critical Stability Constants, Volume 4: Inorganic Complexes*, Plenum Press, New York.
- Streets, D.G. and S.T. Waldhoff (2000) Present and future emission of air pollutions in China: SO₂, NO_x, and CO, *Atmos. Environ.*, 34, 363-374.
- Turco, R.P., P. Hamill, O.B. Toon, R.C. Whitten, and C.S. Kiang (1979) The NASA-Ames Research Center stratospheric aerosol model: I. Physical processes and computational analogs, *NASA Tech. Publ. (TP) 1362*, 3-94.