

수도권에서 아황산가스의 황산염으로 전환시 각 과정의 상대적 기여도

The Relative Contribution of SO₂-to-sulfate Conversion Processes over the Metropolitan Seoul Area

배 수 야 · 김 용 표*

이화여자대학교 환경학과

(2003년 3월 18일 접수, 2003년 6월 24일 채택)

Soo-Ya Bae and Yong-Pyo Kim

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

(Received 18 March 2003, accepted 24 June 2003)

Abstract

The major conversion processes of SO₂ to sulfate are reactions in gaseous, aqueous phase and on dust surface. Using the measurement data in Ganghwa, the background area of metropolitan Seoul Area, the relative contribution of the conversion processes are estimated. Generally, aqueous cloud is the most important conversion path followed by dust surface, gas, and aqueous aerosol. Importance of conversion on dust surface increases for the dust storm period. The total conversion rate values over the metropolitan Seoul area are between 1.5 and 8.8×10^{-11} mole m⁻³ air.

Key words : Conversion processes of SO₂ to sulfate, Gas reactions, Cloud, Dust surface

1. 서 론

아황산가스(SO₂)는 인위적으로는 황합유 화석연료의 연소나 각종 화학공장에서, 자연적으로는 화산활동 등에서 배출된다. 대기 중 아황산가스는 호흡시 체내로 유입되어 호흡기질환, 천식, 만성폐질환 등을 유발한다. 또 아황산가스는 대기 중에서 여러 과정을 통해 황산(H₂SO₄)으로 산화되거나, 건성 또는 습성침적에 의하여 대기 중에서 제거된다. 황산

은 증기압이 낮아 대기 중에서는 대부분 황산염(SO₄²⁻) 에어로졸로 존재한다. 생성된 황산염은 산성비를 유발하여 토양, 강, 하천 등의 산성화를 야기하여 각 생태계에 살고 있는 동식물에 영향을 미친다.

황산염 에어로졸은 대부분 직경 1 μm 이하인 미세입자에 존재한다(Wall *et al.*, 1988). 따라서 빛이 대기 중을 통과할 때 황산염 에어로졸은 빛을 효과적으로 산란하여 빛의 강도를 약화시킨다. 가시거리는 낮동안 대기의 혼탁도를 나타내는 척도인데 빛의 강도가 약해짐으로써 가시거리가 단축된다. 이처럼 황산염 에어로졸은 시정장애를 야기할 뿐더러 직간접적으로 지구복사평형에 관여한다(National

* Corresponding author
Tel : +82-(0)2-3277-2832, E-mail : yong@ewha.ac.kr

Research Council, 1996). 따라서 이러한 황산염 에어로졸의 특성은 기후와 기상에 영향을 미친다. 기후와 기상의 변화는 온도 뿐만 아니라 강수 변화와 같은 대기 환경에 영향을 줄 뿐만 아니라 대기의 이동 경로, 온도와 습도 변화에 반응하는 생물종들의 개체수, 건식침적속도를 바꾸는 식물 표면, 도심 지역의 오염원의 이동율도 변화시킨다. 이러한 여러 가지 하부체계의 반응은 서로 그리고 기후와 기상 변화 자체와 밀접한 관계를 갖고 있다(Seinfeld and Pandis, 1998).

아황산가스가 황산염으로 전환되는 경로는 크게 3가지로 나눌 수 있다. 첫째, 기체상에서의 반응이고, 둘째, 액상에서의 반응이며, 셋째, 고체 입자 표면에서의 반응이다(Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). 액상에서의 반응은 다시 액상 입자와 구름에서의 반응으로 나뉜다(Seinfeld, 1986). 여러 대기 조건에 따라 각 경로의 상대적 중요성이 달라질 수 있으며, 이는 그 지역의 대기질 특성에 큰 영향을 미칠 수 있다.

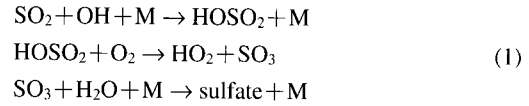
이 연구의 목적은 수도권에서의 아황산가스가 황산염으로 전환되는 각각의 경로의 상대적 기여도를 예측해보고자 하였으며, 아황산가스에 의해 황산염이 얼마나 형성되는지를 알아보려고 하였다.

2. 연구방법

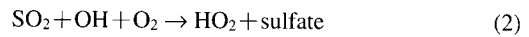
아황산가스에 의해 황산염이 얼마나 형성되는지를 알아보기 위해서 아황산가스가 황산염으로 전환되는 속도를 구하고자 하였다. 아황산가스가 황산염으로 전환되는 경로는 크게 3가지로 나눌 수 있다. 첫째, 기체상에서의 반응이고 둘째, 액상에서의 반응이며 셋째, 고체 입자 표면에서의 반응이다. 액상에서의 반응은 다시 액상 입자와 구름에서의 반응으로 나뉜다. 각 경로에서의 아황산가스에서 황산염으로의 전환반응은 여러 가지가 존재한다(Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). 하지만 아래에 제시되는 반응에 비해 다른 반응들의 반응속도가 낮아 이 연구에서는 포함하지 않았다.

2.1 기체상에서의 반응

기체상에서 아황산가스의 황산염으로의 전환반응은 다음과 같다.



위 반응의 걸보기반응은 아황산가스와 OH기가 반응하여 황산염을 생성하는 것이다.



식(2)의 반응식과 반응속도상수는 Stockwell *et al.* (1997)에 제시된 식을 사용한다.

$$k = \frac{k_0(T)[\text{M}]}{1 + \frac{k_0(T)[\text{M}]}{k_\infty(T)}} \times 0.6 \left\{ 1 + \left[\log \left(\frac{k_0(T)[\text{M}]}{k_\infty(T)} \right) \right]^2 \right\}^{-1} \quad (3)$$

여기서, $k_0(T) = 3.00 \times 10^{-31} (T/300)^{-3.3}$

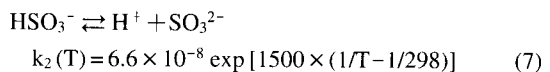
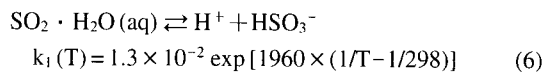
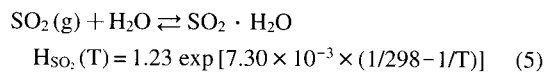
$$k_\infty(T) = 1.50 \times 10^{-12}$$

기체상에서 아황산가스가 황산염으로 전환될 때의 반응식은 식(3)의 반응속도상수와 아황산가스의 농도, OH의 농도의 곱으로 나타내진다.

$$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = k [\text{SO}_2] [\text{OH}] \quad (4)$$

2.2 액체상에서의 반응

기체상 아황산가스는 물에 용해되어 $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 형성한다. $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 수용액에서 해리되어 HSO_3^- 와 SO_3^{2-} 를 형성한다. 평형식과 평형상수는 다음과 같다(Seinfeld, 1986).



아황산가스는 액상에서 $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HSO_3^- , SO_3^{2-} 의 세 종류의 4가 황(S(IV))형태로 존재한다. 따라서 액상에서의 4가 황의 총농도인 $[\text{S(IV)}]$ 는 $[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, $[\text{HSO}_3^-]$ 와 $[\text{SO}_3^{2-}]$ 의 합이다.

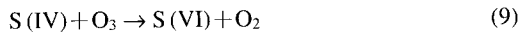
$$[\text{S(IV)}] = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] \quad (8)$$

총 S(IV) 중 $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HSO_3^- , SO_3^{2-} 는 액상의 pH

에 따라 차지하는 비율이 달라진다. 액상의 pH가 2보다 작을 때는 $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가, $2 < \text{pH} < 7$ 일 때는 HSO_3^- 가, $\text{pH} > 7$ 일 때는 SO_3^{2-} 가 주로 존재한다. 액상에 해리된 S(IV)는 기체상에서 액상으로 용해된 O_3 , H_2O_2 , O_2 등에 의해 황산염으로 전환된다(Seinfeld and Pandis, 1998). 그 가운데 O_2 에 의한 S(IV)에서 황산염으로 반응은 Fe과 Mn의 촉매작용에 의해 반응한다. 아황산가스에서 황산염으로의 전환되는 각 경로의 반응속도는 다음과 같다.

2. 2. 1 O_3 에 의한 산화

액상에 존재하는 S(IV)는 O_3 에 의해 6가 황(S(IV))인 황산염으로 전환된다. 황산염으로의 전환속도는 $[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, $[\text{HSO}_3^-]$, $[\text{SO}_3^{2-}]$ 와 $[\text{O}_3]$ 의 곱의 형태이다(Seinfeld and Pandis, 1998).



$$\begin{aligned} d[\text{SO}_4^{2-}]/dt = & \{ (2.4 \pm 1.1) \times 10^4 [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \\ & + (3.7 \pm 0.7) \times 10^5 [\text{HSO}_3^-] \\ & + (1.5 \pm 0.6) \times 10^9 [\text{SO}_3^{2-}] \} [\text{O}_3] \quad (10) \end{aligned}$$

$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HSO_3^- , SO_3^{2-} 의 총 S(IV) 농도에 대한 몰분율을 각각 $X_{\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}$, $X_{\text{HSO}_3^-}$, $X_{\text{SO}_3^{2-}}$ 라 하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] &= X_{\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} [\text{S(IV)}] \\ [\text{HSO}_3^-] &= X_{\text{HSO}_3^-} [\text{S(IV)}] \\ [\text{SO}_3^{2-}] &= X_{\text{SO}_3^{2-}} [\text{S(IV)}] \end{aligned} \quad (11)$$

식(10)에 식(11)을 대입하여 정리하면 반응식은 (12)식과 같다.

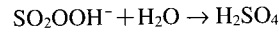
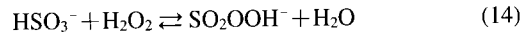
$$\begin{aligned} d[\text{SO}_4^{2-}]/dt = & \{ (2.4 \pm 1.1) \times 10^4 X_{\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} \\ & + (3.7 \pm 0.7) \times 10^5 X_{\text{HSO}_3^-} \} \\ & + (1.5 \pm 0.6) \times 10^9 X_{\text{SO}_3^{2-}} \} \\ & \times [\text{S(IV)}] [\text{O}_3] \quad (12) \end{aligned}$$

식(12)에서 사용하는 $[\text{O}_3]$ 는 액상에서의 농도이며, 이는 해리상수와 대기 중 O_3 의 분압의 곱으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} [\text{O}_3] = & 1.13 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{-5.04}{1.9872 \times 10^{-3}}\right) \\ & \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right) \times P_{\text{O}_3} \quad (13) \end{aligned}$$

2. 2. 2 H_2O_2 에 의한 산화

다음 식은 액상에서 S(IV)가 H_2O_2 에 의해 황산염으로 전환되는 반응식이다.



반응속도식은 다음과 같다(Seinfeld and Pandis, 1998).

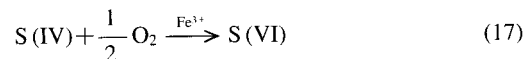
$$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = \frac{(7.5 \pm 1.6) \times 10^7 [\text{H}^+] [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{HSO}_3^-]}{1 + 13[\text{H}^+]} \quad (15)$$

O_3 에 의한 산화과 같이 S(IV)가 황산염으로 전환되는 반응속도를 구할 때 사용되는 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 는 액상에 용해된 농도이다.

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{O}_2] = & 7.45 \times 10^4 \exp\left(\frac{-14.05}{1.9872 \times 10^{-3}}\right) \\ & \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right) \times P_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (16) \end{aligned}$$

2. 2. 3 O_2 에 의한 산화 (Fe촉매)

식(17)는 S(IV)가 O_2 에 의해 황산염으로 산화될 때 Fe가 촉매로 사용되는 반응을 나타낸 식이다. 대기 중에 입자상으로 존재하는 Fe(III)는 액상에 용해되어 S(IV)와 O_2 반응시 촉매로서 사용된다. 수도권에서 액상입자나 구름에 용해된 Fe(III)의 농도측정값이 없기 때문에 대기에서 입자상 Fe(III)의 질량의 0.1%이 액상구름에 용해되어 반응에 관여하고(Seinfeld and Pandis, 1998), 액상입자에 용해된 Fe(III)의 수용액상 농도는 액상구름의 수용액상 Fe(III) 농도와 같다고 가정하였다. 이 가정의 타당성과 결과 민감도를 5장에서 검토하였다. S(IV)가 황산염으로 전환될 때 반응식은 식(18)에 나타내었다. Fe(III)가 촉매로 사용되는 반응에서의 반응속도는 pH에 따라 달라지며 일반적으로 입자의 pH는 5 이하이기에 다음의 반응속도식을 사용하였다.



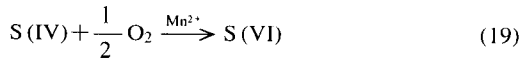
$$d[\text{SO}_4^{2-}]/dt = (1.2 \times 10^6) [\text{Fe(III)}] [\text{SO}_3^{2-}] \quad (\text{pH} \leq 5) \quad (18)$$

액상에 용해된 Fe(III)의 수용액상 농도 ($[\text{Fe(III)}]$)

는 단위 공기당 Fe(III)의 양을 단위 수용액 부피당 Fe(III)의 양으로 전환해줘야 한다. 이 때 사용되는 것이 단위 공기 부피당 수용액 부피이다 (liquid water content (w_L)). 일반적으로 구름의 경우는 10^{-7} , 액상 입자의 경우는 10^{-11} 을 사용한다 (Seinfeld, 1986).

2.2.4 O₂에 의한 산화 (Mn 촉매)

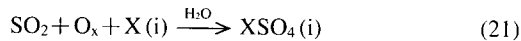
식 (19)는 S(IV)가 O₂에 의해 황산염으로 산화될 때 Mn이 촉매로 사용되는 반응을 나타낸 식이다. 대기 중에 입자상으로 존재하는 Mn(II)는 액상에 용해되어 S(IV)와 O₂ 반응시 촉매로서 사용된다. 앞에서 언급한 Fe와 마찬가지로 수도권에서 액상입자나 구름에 용해된 Mn(II)의 농도측정값이 없기 때문에 대기에서 입자상 Mn(II)의 질량이 0.1%만이 액상구름에 용해되며 액상입자에 용해된 Mn(II)의 수용액상 농도는 액상구름의 수용액상 Mn(II) 농도와 같다고 가정하였다. S(IV)가 황산염으로 전환될 때 반응식은 식 (20)에 나타내었다. 액상에 용해된 Mn(II)의 농도 ([Mn(II)])는 단위 공기당 Mn(II)의 양을 단위 부피당 Mn(II)의 양으로 전환해줘야 하며 Fe의 경우와 같은 방법으로 계산하였다.



$$d[SO_4^{2-}]/dt = 1000 [Mn(II)] [S(IV)] \quad (20)$$

2.3 입자표면에서의 반응

아황산가스가 고체입자표면에서 황산염 에어로졸을 형성하는 반응을 걸보기반응식으로 표시하면 식 (21)과 같다 (Dentener *et al.*, 1996). 이 반응식은 아황산가스가 입자표면에서 황산염으로 전환되는 반응을 일차반응이라고 가정하였다. 그리고 입자표면에서 아황산가스에서 황산염 에어로졸로 전환되는 반응의 반응속도는 가스상에서 SO₂의 제거속도와 같다. 반응속도상수는 식 (22)와 같다.



$$k_j = \int_r^{r+dr} k_{d,j}(r) n(r) dr \quad (22)$$

여기서, k_j : 가일차반응상수 [s^{-1}]

$n(r) dr$: 에어로졸 반지름을 r 과 $r+dr$ 사이의 가질 때의 수밀도 [cm^{-3}]

$k_{d,j}$: 물질전달계수 [$cm^3 s^{-1}$]

식 (22)의 물질전달계수에 관한 식은 식 (23)이다 (Dentener *et al.*, 1996).

$$k_{d,j} = \frac{4\pi r D_j V}{1 + K_n (\lambda + 4(1-\alpha)/3\alpha)} \quad (23)$$

여기서, D_j : 기체의 기체상에서의 분자확산계수

K_n : 무단위 Knudsen number (l_{eff}/r)

λ : 무단위 변수

V : ventilation 계수 (~ 1)

α : mass accommodation coefficient

물질전달계수를 구하기 위하여 다음의 계수를 사용하였다. D_j 는 Brodkey and Hershey (1988)에서 제시된 값인 $0.115 cm^2 s^{-1}$ 을 사용하였다. 이 값은 이론적으로 계산한 값이며 283K일 때의 값이다. K_n 은 대기 중 가스 분자의 유효 평균 자유 거리 (effective mean free path, l_{eff})와 입자의 반지름 (r)의 비로 나타낸다. 이 연구에서는 l_{eff} 의 값으로 $10^{-5} cm$ 을 사용하였다 (인회진, 2002). λ 는 K_n 의 함수로서 식 (24)과 같이 나타낸다 (인회진, 2002).

$$\lambda = \frac{1.333 + 0.71 K_n^{-1}}{1 + K_n^{-1}} \quad (24)$$

마지막으로 α 는 응축되는 상에 따라 값이 달라진다. 그 예로 액상의 물에서는 0.11 ± 0.02 이고 구형의 탄소에서는 $(3 \pm 1) \times 10^{-3}$ 이다 (인회진, 2002). 인회진 (2002)에서 사용한 값인 1.0×10^{-3} 을 사용하였다.

이렇게 구한 반응속도상수와 대기 중 아황산가스의 기체상 농도로 아황산가스에서 황산염으로 전환되는 반응속도를 구할 수 있다. 반응식은 식 (25)이다.

$$\frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = k_j [SO_2] \quad (25)$$

3. 입력자료

앞장에서 아황산가스가 황산염으로 전환될 때의 반응속도를 구하기 위한 각 상에서의 반응속도식을 알아보았다. 우리 나라 수도권에서의 반응속도를 알아보기 위하여 수도권 배경농도지역인 강화에서의 측정값을 사용하여 반응속도를 구하였다.

우리 나라의 경우 봄철에는 황사, 여름에는 장마라는 특징적인 기상조건을 가지고 있다. 이러한 기상 조건을 고려해 주기 위하여 봄, 여름, 가을, 겨울로 나누어서 각 기간의 평균 반응속도를 구하였다. 입자 표면반응의 경우에 입자의 농도가 중요한 변수인데 평상시의 봄철과 황사 때의 입자농도가 크게 차이난다. 따라서 고체 입자표면반응에서는 봄철을 평상시와 황사시로 나누어서 계산하였다. 아황산가스, O₃의 농도는 강화군 석모리에서 환경부가 측정 한 값을 사용하였다. 최근의 값을 사용하기 위하여 측정기간을 2001년 6월부터 2002년 5월까지로 하였다(환경부, 2002).

OH의 농도는 우리 나라에서 직접 측정 한 값이 없다. OH의 농도는 대류권에서의 화학 메커니즘을 사용함으로써 예측한다. 이를 이용하여 계산된 OH의 농도는 계절적으로, 주간적으로, 지구적으로 평균 $2 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ molecules cm⁻³의 범위를 가진다(Seinfeld and Pandis, 1998). OH의 농도는 직접 측정하기 어려우며 OH에 의해 소비되어진다고 알려져 있는 물질들의 balancing budget에 근거하여 OH 농도를 구한다. 이렇게 얻은 OH의 농도는 다음과 같은 범위를 가진다(Prinn *et al.*, 1992).

낮(여름) $5 \sim 10 \times 10^6$ molecules cm⁻³

낮(겨울) $1 \sim 5 \times 10^6$ molecules cm⁻³

밤 $\leq 2 \times 10^5$ molecules cm⁻³

봄과 여름의 경우에는 위에서 제시된 값 중 여름철의 낮에 해당하는 범위 중 중간값을 택하였다. Shon *et al.* (2002)이 모사한 제주도 고산의 OH의 농도분포를 보면 12시에 가장 높은 값을 보이고 있으며 봄의 경우 4.5×10^6 molecules cm⁻³의 값을 가진다. 제주도 고산지역이 강화지역에 비해 청정한 지역이므로 7×10^6 molecules cm⁻³을 사용한 것은 타당하다고 보여진다. 가을과 겨울의 경우에는 OH의 농도로 겨울철의 낮에 해당하는 범위 중 중간값을 택하였다. OH의 농도를 $1 \times 10^6 \sim 10 \times 10^6$ molecules cm⁻³으로 변화시켰을 때 반응속도는 10^{-14} 에서 10^{-13} mole m⁻³ s⁻¹으로 변화한다. 하지만 전체 반응속도로 봤을 때는 별 영향을 미치지 않는다. 그러므로 OH의 농도로 봄과 여름에는 7×10^6 molecules cm⁻³를, 가을과 겨울에는 3×10^6 molecules cm⁻³를 사용하는 것은 무리가 없다고 보여진다.

H₂O₂의 경우 측정이 어렵기 때문에 측정이 잘

이루어지지 않아 제시된 데이터가 적다. H₂O₂의 농도는 Kang *et al.* (2002)에서 제시된 서울 여러 지역의 평균값을 사용하였다. 계절별로 1998년과 1999년에 각 2~3일 정도 측정이 이루어졌다. 여름철에 가장 높은 값을 가지며 겨울철에 가장 낮은 값을 가진다.

질량농도 ($D_p > 0.65 \mu\text{m}$), Fe와 Mn의 농도는 국립환경연구원에서 강화도 화도면에서 측정 한 값을 사용하였다(국립환경연구원, 2002). 측정기간은 2001년 4월, 8월, 11월(2001. 4. 10~4. 19, 8. 5~8. 14, 11. 5~11. 14)이다. 겨울철의 질량농도, Fe와 Mn의 농도값이 주어지지 않았지만 가을에 측정 한 기간이 11월로 겨울의 값으로 사용할 수 있다고 보았다. 질량농도는 다단입력터($D_p < 11 \mu\text{m}$)로 측정 한 값이다. 측정시 사용한 다단입력터는 총 9단으로 구성되어 있으며 입력분포는 0 stage ($D_p < 11 \mu\text{m}$), 1 stage ($7.0 \mu\text{m} < D_p < 11.0 \mu\text{m}$), 2 stage ($4.7 \mu\text{m} < D_p < 7.0 \mu\text{m}$), 3 stage ($3.3 \mu\text{m} < D_p < 4.7 \mu\text{m}$), 4 stage ($2.1 \mu\text{m} < D_p < 3.3 \mu\text{m}$), 5 stage ($1.1 \mu\text{m} < D_p < 2.1 \mu\text{m}$), 6 stage ($0.65 \mu\text{m} < D_p < 1.1 \mu\text{m}$), 7 stage ($0.43 \mu\text{m} < D_p < 0.65 \mu\text{m}$), Back-up ($0.08 \mu\text{m} < D_p < 0.43 \mu\text{m}$)로 나누어진다. 고체입자표면에서의 반응시 아황산가스는 입자직경이 $1 \mu\text{m}$ 보다 큰 입자표면($D_p > 1 \mu\text{m}$)에서 반응하며 입력터의 공기역학직경과 실제 입자직경이 같다고 가정하고 다단입력터 결과 중 1~6단($0.65 \mu\text{m} < D_p < 11 \mu\text{m}$)인 질량농도를 사용하였다. 황사시 질량농도의 증가와 함께 Fe와 Mn의 농도가 증가함을 고려해 주기 위하여 질량농도, Fe와 Mn의 농도를 황사시와 비황사시로 나누었다.

고체입자표면에서의 반응시 입자가 이동하면서 기체상 아황산가스와 반응하게 되는데 주로 상층대기에서 반응이 이루어진다. 고체입자표면에서의 반응속도를 구할 때 사용된 아황산가스의 농도는 상층에서의 농도이다. 상층에서의 아황산가스의 농도값은 김병곤 등(1997)에 제시된 값을 사용하였다. 이 연구에서 사용된 물질들의 농도를 표 1에 정리하였다.

이 연구에서 사용된 기상 자료는 기상청에서 측정 한 값을 사용하였다(기상청, 2002). 산화과정의 반응속도는 고도에 따라 온도와 압력과 같은 각종 변수들의 변화로 다르게 나타난다. 이 연구에서는 압력의 경우 고도에 따른 변화 정도가 미비하여 고려하지 않았고 온도는 대략적인 각 경로의 기여도를

Table 1. The concentrations of ambient trace used in this study during four seasons.

		SO ₂	O ₃	OH	H ₂ O ₂	Mass conc. (>0.65 μm)	Fe	Mn	SO ₂ ¹⁾
		ppb	ppb	molecules cm ⁻³	ppb	μg m ⁻³	ng m ⁻³	ng m ⁻³	ppb
Spring	No-dust Dust	3.3	54	7 × 10 ⁶	0.053	28.04 128.37	475.3 2153.1	31.16 207.9	3
Summer		7.5	40	7 × 10 ⁶	0.104	22.07	234.1	3.96	3
Fall		3.7	41	3 × 10 ⁶	0.059	11.86	697.3	7.00	3
Winter		3.7	38	3 × 10 ⁶	0.042	11.86	697.3	7.00	3
Reference		환경부 (2002)	Seinfeld and Pandis (1998)		Kang <i>et al.</i> (2002)		국립환경연구원 (2002)		Kim <i>et al.</i> (1997)

¹⁾Airborn measurement results

보기 위하여 지상에서 측정된 온도만을 사용하였다.

4. 결과 및 검토

4.1 기체상에서의 반응

강화에서의 기체상 아황산가스의 농도는 표 1에 서 보듯이 봄철에는 3.3 ppb, 여름에는 7.5 ppb, 가을과 겨울에는 3.7 ppb이다. 아황산가스의 농도는 봄철과 가을철에 비해 여름철이 좀 더 높은 값을 보이고 있다. 아황산가스가 황산염으로 전환되는 속도 식인 식(4)에 표 1에 제시된 아황산가스와 OH의 농도를 대입한 아황산가스에서 황산염으로의 산화속도를 표 2에 나타내었다. 이 값은 2.57 × 10⁻¹³ ~ 1.23 × 10⁻¹² mole m⁻³ s⁻¹의 범위를 가진다. 아황산가스의 농도가 가장 높은 여름철에 가장 높은 아황산가스에서 황산염으로의 전환속도를 가진다. 비록 봄철에 아황산가스의 농도가 가장 낮지만 OH의 농도가 가을과 겨울철에 비해 2배 정도 높은 값을 가지므로 봄철이 아닌 가을과 겨울철에 가장 낮은 전환속도를 보인다.

4.2 액상에서의 반응

액상에서의 반응은 크게 구름에서의 반응과 액상입자에서의 반응으로 나눌 수 있다. 여기에서 구름이라 함은 구름과 안개가 포함된 것이다. 표 1에서 주어진 값들을 사용하여 구름과 액상입자의 수분함량이 100%일 때 액상에서의 아황산가스의 황산염으로의 전환속도를 구하였다. Fe와 Mn의 경우 액상

Table 2. The concentrations of SO₂ and OH radical and conversion rate of sulfate in gas phase.

	SO ₂	OH	K	$\frac{d[SO_4^{2-}]}{dt}$
	ppb	molecules cm ⁻³	cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	mole m ⁻³ s ⁻¹
Spring	3.3	7.00 × 10 ⁶	1.50 × 10 ⁻¹²	5.45 × 10 ⁻¹³
Summer	7.5	7.00 × 10 ⁶	1.50 × 10 ⁻¹²	1.23 × 10 ⁻¹²
Fall	3.7	3.00 × 10 ⁶	1.50 × 10 ⁻¹²	2.57 × 10 ⁻¹³
Winter	3.7	3.00 × 10 ⁶	1.50 × 10 ⁻¹²	2.57 × 10 ⁻¹³

에서 각 물질에 의한 전환속도를 비교하였다(그림 2). 일반적으로 대기 중 입자의 pH가 5 이하이면(김진영 등, 1995) pH가 5 이하일 때의 전환경로에 따른 반응속도를 비교해 보고자 하였다. 액상입자와 구름 모두 H₂O₂에 의한 반응속도가 가장 높은 값을 보이고 있다. 아황산가스의 황산염으로의 전환속도는 액상입자의 경우 구름의 경우보다 10⁴배 낮은 값이다. 계절별로 봐서도 각 값의 차이는 어느 정도 있지만 액상입자와 구름의 경우에 H₂O₂가 그 상에서 아황산가스의 황산염으로의 전환속도를 주도함을 알 수 있다.

본 연구에서 계산한 반응속도를 Seinfeld and Pandis(1998)의 구름 연구 예와 비교하기 위해 반응속도를 계산하는데 사용된 물질들의 농도값을 표 3에 정리하였다. 이 연구에서 사용된 SO₂, H₂O₂, O₃의 농도는 Seinfeld and Pandis(1998)가 제시한 값과 비슷하거나 낮은 값을 보이고 있지만 큰 차이를 보이지는 않는다. 그림 1과 2를 비교해보면 아황산가스의 황산염으로의 전환반응속도는 Seinfeld and Pandis

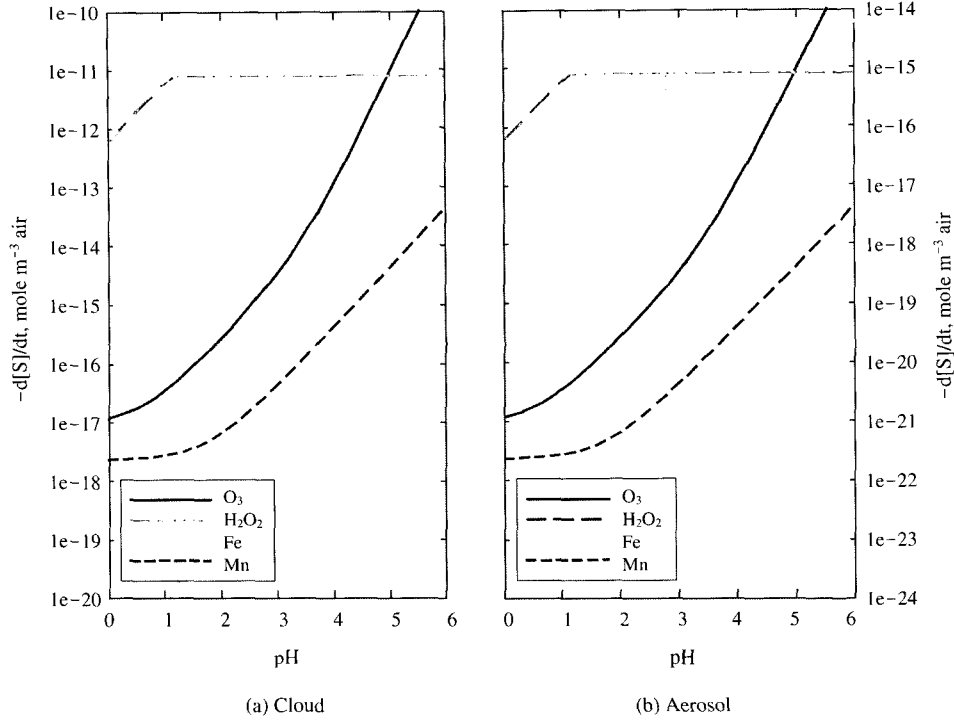


Fig. 1. The rate comparison of conversion processes in aqueous phase ((a) Cloud, (b) Aerosol).

Table 3. The comparison of concentrations of several species used between this study and Seinfeld and Pandis (1998).

	SO ₂		H ₂ O ₂		O ₃		Fe		Mn	
							Aerosol	Cloud	Aerosol	Cloud
	ppb		ppb		ppb		μM			
Spr. No-dust	3.3		0.053		54		8.5 × 10 ⁻²		5.7 × 10 ⁻⁴	
Dust							0.39		3.8 × 10 ⁻³	
Sum.	7.5	5	0.104	1	40	50	4.2 × 10 ⁻²	0.3	7.21 × 10 ⁻⁵	0.03
Fall	3.7		0.059		41		0.13		1.28 × 10 ⁻⁴	
Win.	3.7		0.042		38		0.13		1.28 × 10 ⁻⁴	
Reference	This study	Seinfeld and Pandis (1998)	This study	Seinfeld and Pandis (1998)	This study	Seinfeld and Pandis (1998)	This study	Seinfeld and Pandis (1998)	This study	Seinfeld and Pandis (1998)

의 결과와 마찬가지로 액상입자와 구름의 경우 H₂O₂에 의한 속도가 가장 크다. 액상입자와 구름 모두 반응속도가 H₂O₂, O₃, Fe, Mn의 순이다. 그림 1과 2의 결과는 액상입자와 구름에서 각 경로의 반응속도는 H₂O₂, O₃, Fe, Mn의 순으로 같은 경향을

보인다. 식 (18)에 사용된 Fe와 SO₃⁻²의 농도가 액상입자와 구름에서의 농도가 같기 때문에 액상입자와 구름의 반응속도(단위 시간당 단위 액체 부피 중 반응된 양)는 같다. 액상입자의 w_L는 구름의 w_L보다 10⁻⁴배 작기 때문에 액상입자에서 반응량(단위

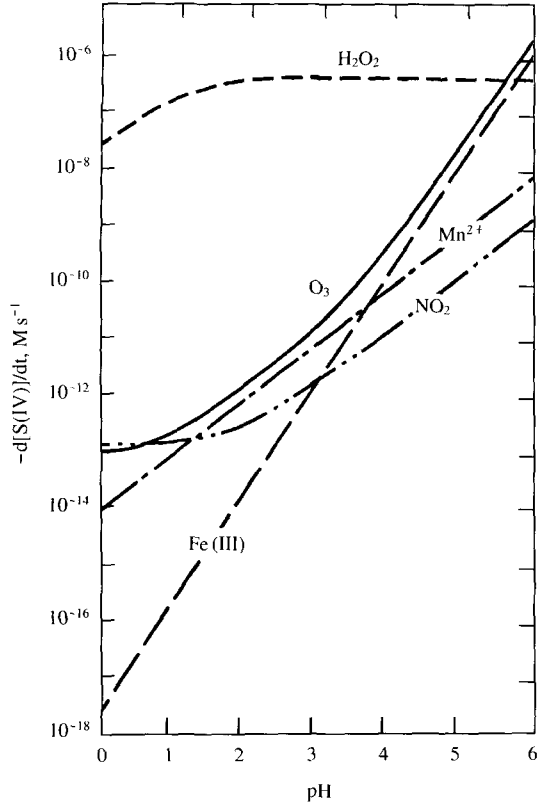


Fig. 2. Comparison of aqueous-phase SO₂ oxidation paths from Seinfeld and Pandis (1998). The rate of conversion of S(IV) to S(VI) as a function of pH.

시간당 단위 공기 부피 중 반응된 양)은 구름에서의 반응량보다 10⁻⁴배 작다.

4.3 입자표면에서의 반응

2.3절에서 언급한 바와 같이 입자표면에서의 아황산가스의 황산염으로의 전환반응속도는 반응상수와 상층대기에서의 아황산가스의 농도의 곱으로 나타난다. 강하에서 가장 높은 황산염 농도 값을 보이는 다단입핵터는 6단 즉, 0.65~1.1 μm이고 아황산가스의 입자에서 표면산화반응은 일반적으로 1 μm 보다 큰 입자영역에서 이루어진다(Sievering *et al.*, 1991). 다단입핵터 각 단의 입자지름 범위를 같은 크기로 등분하여 각 범위에서 물질전달계수를 구한 후 이를 각 단 별로 평균하였다. 계산으로 얻은 각 단의 물질전달계수와 상층에서 측정된 아황산가스의

농도와 곱하여 다 합함으로써 반응속도를 구하였다.

우리 나라는 특히 봄철에 많은 토양입자가 중국으로부터 유입된다. 그러므로 황사때는 다른 봄철에 비해 입자농도가 증가하게 된다. 그래서 이 절에서 봄철을 비황사와 황사 때로 나누어서 반응속도를 구하였다. $\frac{d[SO_4^{2-}]}{dt}$ 는 표 4에 나타내었다. 표 4에서 보듯이 반응속도는 $2.66 \times 10^{-13} \sim 2.23 \times 10^{-12} \text{ mole m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 의 범위를 보인다. 고체입자표면에서의 황산염으로의 전환속도는 입자농도가 가장 높은 황사기간에 높은 반응속도를 보이고 있다.

4.4 각 상에서의 전환속도 비교

4.1~4.3절에서 각 전환경로에 따른 반응속도를 알아보았다. 이 절에서는 전체 반응속도 중에서 어떤 경로의 반응이 중요한지를 알아보려고 한다. 이 중 액상의 반응속도는 전환반응을 주도하는 물질의 반응속도만을 고려하였다. 그림 3의 (a)는 각 상에서의 아황산가스의 황산염으로의 전환속도를 비교한 것이다. 그림 3의 (b)는 전체반응속도에서 각 상에서의 전환속도가 차지하는 비율을 계절별로 나타낸 것이다. 전체 반응속도에서의 분율을 보면 기체상은 0.50~7.88%, 액상입자는 0.002~0.01%, 구름은 89.0~99.0%, 고체입자표면은 0.50~4.43%를 차지하고 있다. 가장 많은 분율을 차지하고 있는 반응경로는 구름이며 가장 낮은 분율을 차지하고 있는 반응경로는 액상입자이다. 구름이 대기 중 어느 정도 차지하고 있느냐에 따라 반응속도의 비율은 달라지겠지만 구름이 있는 경우에는 아황산가스에서 황산염으로의 전환이 대부분 구름에서 진행되어지는 것이다. 그 다음으로는 고체입자표면의 분율이 크다.

구름이 존재하지 않거나 거의 구름이 없는 맑은 날에는 어느 반응경로가 가장 중요한지를 알고자하여 구름에서의 반응속도를 제외한 나머지 반응경로에서의 반응속도끼리 비교하였다(그림 4). 그림 4는 여름을 제외하고 고체입자표면에서의 반응이 가장 중요함을 보여주고 있다. 그리고 입자농도가 증가하는 황사 때에 전체 반응경로 중 고체입자표면이 가장 큰 분율을 차지하고 있다. 입자농도가 높을수록 고체입자표면에서의 반응속도의 중요성이 증가하고 있음을 알 수 있다. 점점 황사의 강도가 심해지고 있는 요즘으로서는 눈여겨 볼 결과라고 할 수 있겠다.

Table 4. Conversion rates of sulfate on dust surface.

		Spring		Summer	Fall	Winter	
		No-dust	Dust				
k_d	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$	6 th stage		8.21×10^{-7}			
		5 th stage		3.00×10^{-6}			
		4 th stage		8.16×10^{-6}			
		3 rd stage		1.74×10^{-5}			
		2 nd stage		3.66×10^{-5}			
		1 st stage		8.44×10^{-5}			
Mass conc.	$\mu\text{g m}^{-3}$	6 th stage	8.18	9.23	7.79	2.44	2.44
		5 th stage	6.37	14.58	3.98	1.54	1.54
		4 th stage	4.62	28.79	2.79	1.67	1.67
		3 rd stage	4.43	31.21	3.12	1.91	1.91
		2 nd stage	1.27	17.05	2.41	1.01	1.01
		1 st stage	3.21	27.51	1.98	3.29	3.29
$n(r) \Delta r^*$	cm^{-3}	6 th stage	12.0	13.5	11.4	3.58	3.58
		5 th stage	1.86	4.25	1.16	0.45	0.45
		4 th stage	0.12	1.24	0.12	7.2×10^{-2}	7.2×10^{-2}
		3 rd stage	4.6×10^{-2}	0.36	3.3×10^{-2}	1.2×10^{-2}	1.2×10^{-2}
		2 nd stage	4.8×10^{-3}	6.4×10^{-2}	9.1×10^{-3}	3.8×10^{-3}	3.8×10^{-3}
		1 st stage	3.7×10^{-3}	3.2×10^{-2}	2.3×10^{-3}	3.8×10^{-3}	3.8×10^{-3}
k_j	$\times 10^{-7} \text{s}^{-1}$	6 th stage	98.4	111	93.7	29.4	29.4
		5 th stage	55.7	128	34.8	13.5	13.5
		4 th stage	16.2	101	9.81	5.87	5.87
		3 rd stage	8.06	56.8	5.68	3.48	3.48
		2 nd stage	1.74	23.4	3.31	1.39	1.39
		1 st stage	3.15	27.0	1.94	3.23	3.23
SO ₂ in air (~3050 m)	ppb	3					
$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt}$	$\times 10^{-13} \text{mole m}^{-3} \text{s}^{-1}$	8.60	22.3	7.00	2.66	2.66	

* $n(r) \Delta r$: the number of particles with the radii r to $r + \Delta r$

5. 민감도 분석

액상입자나 구름에 용해된 Fe와 Mn의 농도측정 값이 없기 때문에 4.2절의 액상 입자에 의한 황산염 전환속도는 Fe와 Mn의 액상 구름에서는 입자에 의 입자 중 Fe와 Mn 질량의 일정분율(0.1%)이 용해되고, 액상입자에 용해된 Fe와 Mn의 농도는 구름에 용해된 것과 같다고 가정하였다. 즉 단위물부피당 Fe와 Mn의 질량이 낮은 농도로 액상입자와 구름에 용해되어있다. 이 가정의 타당성을 알아보기 위하여 결과 민감도를 검토하였다. 이에 대한 민감도 분석을 하기 위하여 두 가지 경우를 더 고려하였다. 첫째는 입자상으로 존재하는 Fe와 Mn의 질량

의 0.1%가 액상 구름과 액상 입자에 각각 용해되는 경우이다(case 2). 단위공기부피당 Fe와 Mn의 같은 질량이 액상입자와 구름에 용해되어 있어 단위물부피당 Fe와 Mn의 질량은 액상입자에 액상구름보다 10⁴배 더 용해된 것이다. 둘째는 Fe와 Mn 질량의 0.1%가 액상입자에 용해되고, 액상 구름에서의 Fe와 Mn의 농도는 액상입자에서의 농도와 같은 경우이다(case 3). 단위물부피당 Fe와 Mn의 질량이 높은 농도로 액상입자와 구름에 용해되어있다. 4.2절과 이 장에서 언급된 세가지 경우는 액상입자와 구름에 용해된 Fe와 Mn의 농도가 존재할 수 있는 경우 중 극단적인 경우이다. 4.2절의 경우(case 1)는 액상 입자와 구름에 용해된 Fe와 Mn의 농도가 가장 낮은 값일 때이다(low aerosol, low cloud). Case 2는 액

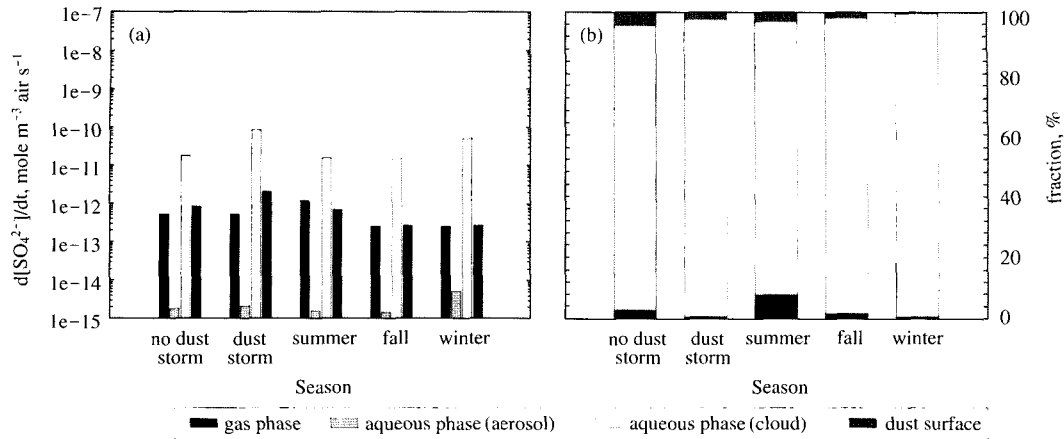


Fig. 3. Comparison of (a) conversion rate and (b) the fraction of conversion processes to total conversion rate in gaseous and aqueous phase, and on the dust surface.

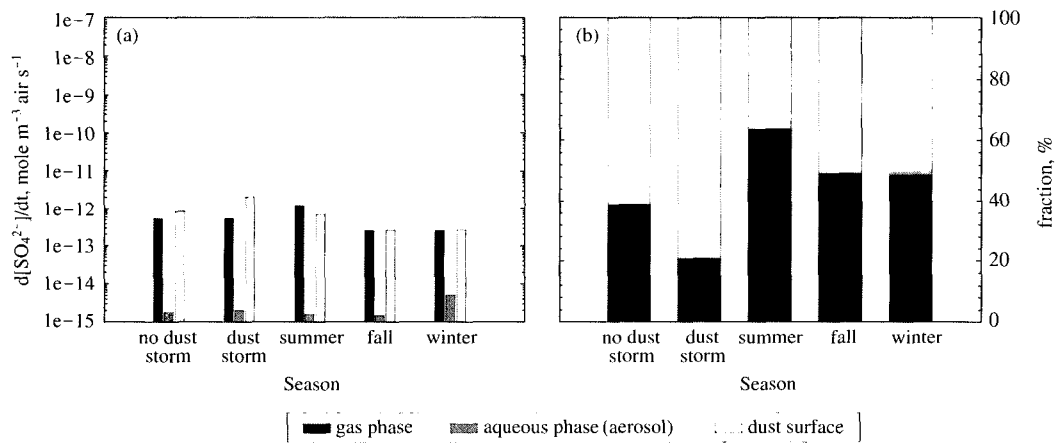


Fig. 4. Comparison of (a) conversion rate and (b) the fraction of conversion processes to total conversion rate in gaseous and aqueous phase and on the dust surface in cloudless.

상입자는 용해된 Fe와 Mn의 농도가 가장 높은 값, 액상구름은 가장 낮은 값일 때이다 (high aerosol, low cloud). Case 3는 액상입자와 액상구름에 용해된 Fe와 Mn의 농도가 가장 높은 값일 때이다 (high aerosol, high cloud). 이 장에서 사용된 반응량은 단위 시간당 단위 공기 부피당 반응하는 양이다. 표 5는 case 1~case 3에 사용된 Fe의 농도 중 비황사시 Fe 농도값을 계산, 정리한 것이다.

5.1 단위공기부피당 Fe와 Mn의 같은 양이 용해되어 액상입자에는 높은 농도로, 액상구름에는 낮은 농도로 용해되는 경우 (case 2)

입자상으로 존재하는 Fe와 Mn의 질량의 0.1%가 액상 구름과 입자에 용해되었다고 가정하였다. 액상 구름에 용해된 Fe와 Mn의 농도는 case 1의 액상 구름에 용해된 Fe와 Mn의 농도와 같다. 그러나 액상 입자에 용해된 Fe와 Mn의 농도는 액상입자의 w_L

Table 5. Summary of Fe concentration of case 1, case 2, and case 3 on no-dust storm.

	Aqueous aerosol	Aqueous cloud
Case1	$8.5 \times 10^{-8} \text{ M}$	$475.26 \text{ ng m}^{-3} \text{ air} \times 0.001 \times 10^{-9} \text{ g ng}^{-1}$ $= 4.75 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-3} \text{ air}$ $\frac{4.75 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-3} \text{ air}}{55.9 \text{ g mole}^{-1} \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ water m}^{-3} \text{ air}}$ $= 8.5 \times 10^{-8} \text{ mole m}^{-3} \text{ water}$ $= 8.5 \times 10^{-8} \text{ M}$
Case2	$475.26 \text{ ng m}^{-3} \text{ air} \times 0.001 \times 10^{-9} \text{ g ng}^{-1}$ $= 4.75 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-3} \text{ air}$ $\frac{4.75 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-3} \text{ air}}{55.9 \text{ g mole}^{-1} \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ water m}^{-3} \text{ air}}$ $= 8.5 \times 10^{-4} \text{ mole m}^{-3} \text{ water}$ $= 8.5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$475.26 \text{ ng m}^{-3} \text{ air} \times 0.001 \times 10^{-9} \text{ g ng}^{-1}$ $= 4.75 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-3} \text{ air}$ $\frac{4.75 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-3} \text{ air}}{55.9 \text{ g mole}^{-1} \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ water m}^{-3} \text{ air}}$ $= 8.5 \times 10^{-8} \text{ mole m}^{-3} \text{ water}$ $= 8.5 \times 10^{-8} \text{ M}$
Case3	$475.26 \text{ ng m}^{-3} \text{ air} \times 0.001 \times 10^{-9} \text{ g ng}^{-1}$ $= 4.75 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-3} \text{ air}$ $\frac{4.75 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-3} \text{ air}}{55.9 \text{ g mole}^{-1} \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ water m}^{-3} \text{ air}}$ $= 8.5 \times 10^{-4} \text{ mole m}^{-3} \text{ water}$ $= 8.5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$8.5 \times 10^{-4} \text{ M}$

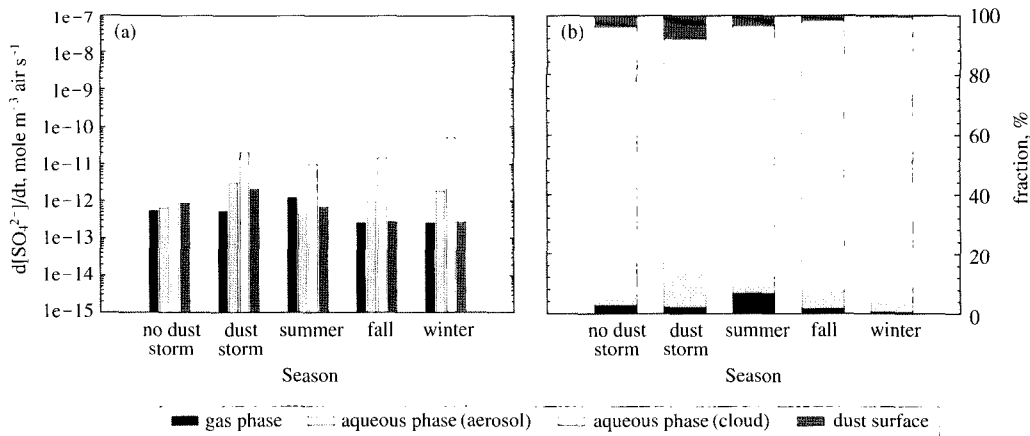


Fig. 5. Comparison of (a) conversion rate and (b) the fraction of conversion processes to total conversion rate in gaseous and aqueous phase and on the dust surface (high aerosol, low cloud).

이 액상구름의 w_L 보다 10^4 배 작다. 액상입자와 액상구름에 같은 농도의 Fe와 Mn이 용해되었을 때 단위 액체부피당 질량은 액상입자에서 액상구름보다 10^4 배 크기 때문에 case 2에서 액상입자에 용해된 Fe와 Mn의 농도는 case 1의 액상입자에 용해된 Fe와 Mn의 농도보다 10^4 배 농축된 것이다. 그림 5의 (a)는 Fe와 Mn의 질량의 0.1%가 액상 입자와 구름에 용해되었을 때 각 상에서의 아황산가스의

황산염으로 전환된 양을 비교한 것이다. 그림 5의 (b)는 전체반응량 중 각 상에서의 반응량이 차지하는 비율을 계절별로 나타낸 것이다. Case 1의 액상입자에 용해된 Fe와 Mn의 농도가 액상구름과 같을 때와 마찬가지로 황사시를 제외하고 액상구름에서 대부분 아황산가스에서 황산염으로 전환된다. Case 1의 결과와 비교시 액상구름의 반응량은 $10^2 \sim 10^3$ 배 증가하였다. Case 2의 경우 반응경로 중 액상구

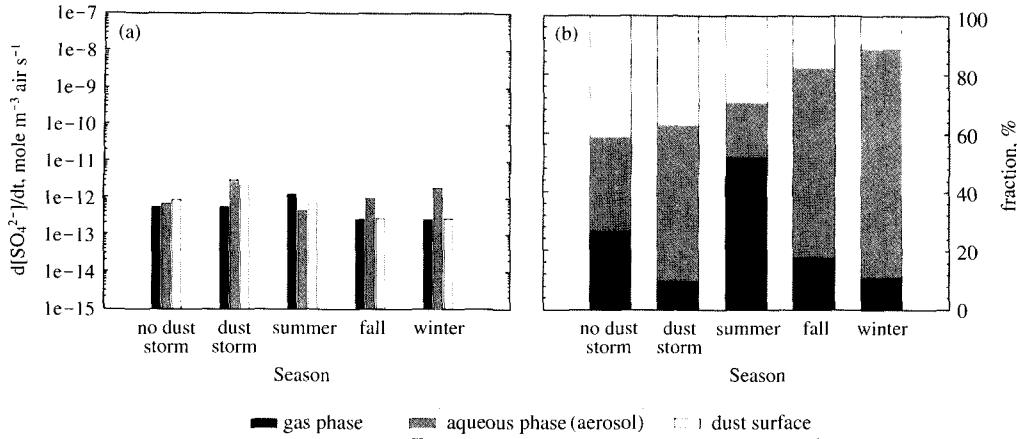


Fig. 6. Comparison of (a) conversion rate and (b) the fraction of conversion processes to total conversion rate in gaseous and aqueous phase and on the dust surface in cloudless days (high aerosol, low cloud).

름 다음으로 고체입자표면이 많은 분율을 차지하고 있다. 입자질량농도가 높은 황사시 고체입자표면은 다른 계절에 비해 차지하는 분율이 증가한다. 황사시 액상입자와 고체입자표면에서의 반응의 분율은 20% 정도이다. 그림 5에서와 같이 여름철을 제외하고 액상구름, 액상입자, 고체입자표면, 기체상의 순의 분율이다.

액상구름에서의 반응량을 제외한 나머지 반응경로에서의 반응량을 비교하였다. 액상 구름에서의 반응량을 제외한 나머지 반응경로에서의 반응량은 그림 6과 같다. 앞에서 언급하였듯이 액상입자가 경로들 중에서 가장 중요하다(그림 6). 특히 입자질량농도가 증가하는 황사 때에 액상입자와 고체입자표면의 중요성이 증가하고 있음을 알 수 있다. 기체상에서의 반응량은 여름철에 가장 높은 기여도를 보이며 액상입자의 경우는 가을과 겨울철에 높은 값을 보이고 있다.

5.2 단위물부피당 용해된 Fe와 Mn의 양이 액상구름에 액상입자와 같은 높은 농도로 용해되는 경우 (case 3)

액상입자와 구름에 용해된 Fe와 Mn의 농도는 case 2의 액상입자에 용해된 Fe와 Mn의 농도와 같다고 가정하였다. Case 2의 액상입자에 용해된 Fe와 Mn의 농도는 case 1의 액상입자에 용해된 Fe와 Mn의 농도에 비해 10^4 배 농축된 것이다. 액상입자에

용해된 Fe와 Mn의 농도는 액상입자의 w_L 이 액상구름의 w_L 보다 10^{-4} 배 작다. 액상입자와 액상구름에 같은 농도의 Fe와 Mn이 용해되었을 때 단위 액체 부피당 질량은 액상입자에서 액상구름보다 10^4 배 크기 때문에 case 2에서 액상입자에 용해된 Fe와 Mn의 농도는 case 1의 액상입자에 용해된 Fe와 Mn의 농도보다 10^4 배 농축된 것이다. 이 질에서 사용된 액상입자와 구름에 용해된 Fe와 Mn의 농도는 case 1의 액상입자와 구름에 용해된 농도에 비해 10^4 배 농축된 것이다. 그림 7의 (a)는 액상입자와 구름에 용해된 Fe와 Mn의 농도가 case 2의 액상입자에 용해된 농도와 같을 때 각 상에서의 아황산가스의 황산염으로 전환되는 양을 비교한 것이다. 그림 7의 (b)는 전체반응량 중 각 상에서의 반응량이 차지하는 비율을 계절별로 나타낸 것이다. 앞에서 언급한 case 1과 case 2와 마찬가지로 액상구름이 가장 많은 분율을 차지하고 있으며 거의 100%에 가까운 분율을 보인다(그림 7). 아황산가스에서 황산염으로 전환시 대부분의 조건에서는 액상구름의 영향이 대부분이고 가을과 겨울철에 액상구름의 분율이 증대됨을 알 수 있다. 액상입자와 구름에서 용해된 Fe와 Mn의 농도가 case 1의 농도에 비해 10^4 배 농축된 case 3의 경우 액상구름의 영향은 증가하고 고체입자표면, 기체상의 기여도는 감소한다.

액상구름에서의 반응량을 제외한 나머지 반응경로에서의 반응량을 비교하였다. Case 2의 액상입자

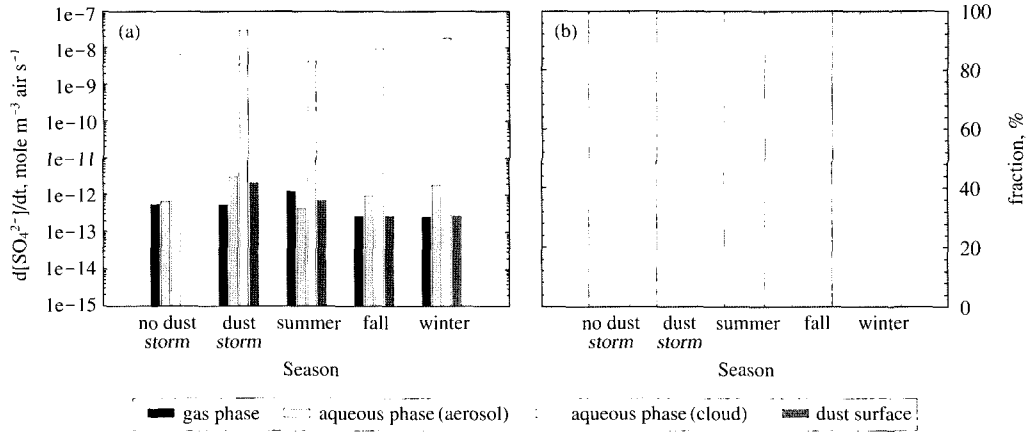


Fig. 7. Comparison of (a) conversion rate and (b) the fraction of conversion processes to total conversion rate in gaseous and aqueous phase and on the dust surface (high aerosol, high cloud).

와 구름에 대기 중 입자상으로 존재하는 Fe와 Mn의 질량의 일정분율이 되었을 때와 case 1의 액상입자와 구름에 용해된 Fe와 Mn의 농도보다 10^4 배 농축된 경우를 비교시 액상 구름에서의 아황산가스에서 황산염으로 전환된 양만이 10^4 배 증가한다. 그러므로 액상 구름에서의 반응량을 제외한 나머지 반응경로에서의 반응량은 case 2의 그림 6과 같다. 앞에서 언급하였듯이 액상입자와 고체입자표면이 경로들 중에서 대부분을 차지한다(그림 6). 특히 입자 질량농도가 증가하는 황사 때에 고체입자표면과 액상입자의 중요성이 증가하고 있음을 알 수 있다. 기체상에서의 반응량은 여름철에 가장 높은 기여도를 보이며 액상입자의 경우는 가을과 겨울철에 높은 값을 보이고 있다.

Seinfeld (1986)는 구름의 경우 Fe의 농도가 $10^{-7} \sim 10^{-4}$ M, 액상입자의 경우는 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ M 범위 내에 존재한다고 하였다. Case 1에서의 액상입자와 구름에서 Fe의 농도는 $4.19 \times 10^{-8} \sim 3.85 \times 10^{-7}$ M이고 case 2에서는 액상구름의 농도는 case 1과 같으며 액상입자의 농도는 액상구름의 농도에 비해 10^4 배 높다. Case 3에서는 액상구름과 입자에서 농도는 $4.19 \times 10^{-4} \sim 3.85 \times 10^{-3}$ M이다. 대기 중에서 액상구름에서의 Fe의 농도가 액상입자와 같은 농도로 10^4 배 농축되어 고농도로 존재하는 것은 드문 일이다. Seinfeld (1986)의 Fe 농도와 본 연구에서 case 3을 제외한 case 1과 case 2의 Fe 농도값을 비교하면 액

상구름의 농도 예측은 적절하다고 볼 수 있다. 액상입자의 Fe 농도는 4.2절의 농도값에 비해 5.1절의 농도값은 10^4 배 농축되었다. Seinfeld (1986)의 결과와 비교하면 액상입자의 Fe 농도는 본 연구의 case 1과 case 2의 사이에 존재할 것이라 보여진다.

6. 요약

아황산가스에서 산화되어 생성된 황산염은 지구 기후에 영향을 미치고 장거리 수송 과정 중에 광학적, 기후적으로 중요한 역할을 한다. 따라서 아황산가스에서 황산염으로의 전환속도를 파악하는 것은 대기오염특성을 이해하는데 매우 중요하다.

아황산가스가 황산염으로 전환되는 경로는 크게 3가지로 나눌 수 있다. 첫째, 기체상에서의 반응이고 둘째, 액상에서의 반응이며 셋째, 고체 입자 표면에서의 반응이다. 액상에서의 반응은 다시 에어로졸과 구름에서의 반응으로 나뉜다. 액상에서 아황산가스의 황산염으로의 전환은 O_3 , H_2O_2 , Fe, Mn에 의해서 이루어진다. 이 연구에서는 수도권 대기에서 아황산가스가 황산염으로 전환되는 각각의 경로의 상대적 기여도를 예측해보고자 하였으며 아황산가스에 의해 황산염이 얼마나 형성되는지를 알아보려고 하였다.

이 연구에서는 측정 자료의 부족으로 인하여 가

정한 값을 사용하였고 대략적인 전환과정에서 각 경로의 기여도를 알아보고자 지상에서 관측한 농도 값과 기상자료를 사용하였다. 이로 인하여 이 연구는 실제 전환과정의 기여도를 정확히 예측하는데 한계를 가지고 있다.

아황산가스가 황산염으로 전환되는 경로 중 각각의 경로의 상대적인 기여도를 알아보기 위하여 전환속도를 구하여 비교하였다. 우리 나라 수도권에서의 반응속도를 알아보기 위하여 수도권 배경농도지역인 강화에서의 측정값을 사용하였다. 기상 조건을 고려해 주기 위하여 봄, 여름, 가을, 겨울로 나누어서 각 기간의 반응속도를 구하였다. 고체입자표면반응의 경우에 입자의 농도가 중요한 변수인데 평상시의 봄철과 황사 때의 입자농도가 크게 차이 난다. 입자표면반응에서는 봄철을 평상시의 봄철과 황사로 나누어서 계산하였다. 최근의 값을 사용하기 위하여 2001년 6월부터 2002년 5월까지의 대기오염도자료를 사용하였다.

먼저 여러 경로를 가진 액상반응에서의 주된 경로를 알아보기 위하여 각 전환경로의 반응속도를 비교하였다. 구름에서는 H_2O_2 에 의한 전환속도가, 액상입자에서는 Fe에 의한 전환속도가 가장 큰 비중을 차지하였다. 전체 반응속도에서의 분율을 보면 기체상은 0.50~7.88%, 액상입자는 0.002~0.01%, 구름은 89.0~99.0%, 고체입자표면은 0.50~4.43%를 차지하고 있다. 가장 많은 분율을 차지하고 있는 반응경로는 구름이며 가장 낮은 분율을 차지하고 있는 반응경로는 액상입자이다. 이처럼 일반적으로 알려진대로 아황산가스에서 황산염으로의 전환에 있어서 가장 중요한 경로는 구름인 것이다. 그런데 구름이 존재하지 않는 아니면 거의 구름이 없는 맑은 날에는 고체입자표면과 기체상의 반응이 주된다. 그리고 입자농도가 증가하는 황사 때에 고체입자표면의 분율이 80% 정도로 보이는 입자표면에서의 반응속도의 중요성이 증가하고 있음을 알 수 있다.

황산염 생성율은 단위시간(1초)당 비황사시는 1.9×10^{-11} mole m^{-3} air, 황사시는 8.8×10^{-11} mole m^{-3} air, 여름에는 1.8×10^{-11} mole m^{-3} air, 가을에는 1.5×10^{-11} mole m^{-3} air, 겨울에는 5.2×10^{-11} mole m^{-3} air이다. 이 결과를 토대로 황산염이 얼마나 형성되는지를 알 수 있으며 생성된 황산염이 어떻게,

얼마나 기후와 기상에 영향을 미치는지를 알 수 있다. 또한 황산염 농도 관측값과 이 연구에서 예측한 값과 비교하여 어디로부터 기원됐는지 알 수 있다.

사 사

이 연구는 기상연구소의 지구온난화 및 한반도 기후변화 예측기술 개발과제의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 국립환경연구원 (2002) 배경농도지역 장거리이동오염물질 집중 조사 II-강화, 태안, 거제, 고성, 고산의 대기오염물질 측정, 최종보고서.
- 기상청 (2002) www.kma.go.kr
- 김병곤, 차준석, 한진석, 박일수, 김정수, 나진균, 최덕일, 안준영, 강창국 (1997) 항공기를 이용한 서해안에서의 SO_2 및 NO_x 의 측정, 한국대기환경학회지, 13(5), 361-369.
- 김진영, 김용표, 심상규, 문길주, 천만영, 김희강 (1995) 서울 지역 입자의 수분함량 및 강산성도 예측, 한국대기환경학회지, 11(1), 69-76.
- 인회진 (2002) 황사의 발생과정과 산성물질 변환에 미치는 영향, 서울대학교 박사학위논문, 서울.
- 환경부 (2002) 대기월보, 2002년 6월.
- Brodkey, R.S. and H.C. Hershey (1988) Transport phenomena. McGraw-Hill, New York, USA.
- Dentener, F.J., G.R. Carmichael, Y. Zhang, J. Lelieveld, and P.J. Crutzen (1996) Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global atmosphere. Journal of Geophysical Research, 101, 22869-22889.
- Finlayson-Pitts, B.J. and J.N. Pitt, Jr (2000) Chemistry of the upper and lower atmosphere, Academic press, San Diego, CA, USA.
- Kang, C.M., J.S. Han, and Y. Sunwoo (2002) Hydrogen peroxide concentrations in the ambient air of Seoul, Korea, Atmospheric Environment, 36, 5509-5516.
- National Research Council (1996) A pan for a research program on aerosol radiative forcing and climate change, National academy press, Washington, DC, USA.
- Seinfeld, J.H. (1986) Atmospheric chemistry and physics of air pollution, John Wiley, New York, USA.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) Atmospheric Chemistry

- and Physics, John Wiley, New York, USA.
- Shon, Z.H., K.N. Bower, K.H. Kim, G.W. Lee, and J.Y. Kim (2002) Assessment of photochemistry of OH and NO₃ at Jeju Island during Asian Dust–Storm period of the spring 2001, The 34th Meeting of Korean Society for Atmospheric Environment, PFI.
- Sievering, H., J. Boatman, J. Galloway, W. Keene, Y. Kim, M. Luria, and J. Ray (1991) Heterogeneous sulfur conversion in sea–salt aerosol particles: the role of aerosol water content and size distribution. *Atmospheric Environment*, 25A, 1479–1487.
- Stockwell, W.R., J. Kirchner, and M. Kuhn (1997) A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research*, 102, 25847–25879.
- Wall, S.M., W. John, and J.L. Ondo (1988) Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species, *Atmos. Environ.*, 22, 1649–1656.