

도시의 환원 황 화합물의 이산화황으로의 광화학적 변환

Photochemical Conversions of Reduced Sulfur Compounds to SO₂ in Urban Air

손 장 호* · 김 기 현¹⁾

동의대학교 환경공학과, ¹⁾세종대학교 지구환경과학과

(2004년 7월 3일 접수, 2004년 9월 23일 채택)

Zang-Ho Shon* and Ki-Hyun Kim¹⁾

Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University

¹⁾*Department of Earth & Environmental Sciences, Sejong University*

(Received 3 July 2004, accepted 23 September 2004)

Abstract

This study examines the local oxidation chemistry of reduced sulfur compounds (RSC) in the urban air. The chemical conversion of RSC (such as DMS, CS₂, H₂S, DMDS, and CH₃SH) to SO₂ was modeled using a photochemical box model. For our model prediction of the RSC oxidation, measurements were carried out from an urban monitoring station in Seoul (37.6° N, 127.0° E), Korea for three separate time periods (Sep. 17~18; Oct 23; and Oct. 27~28, 2003). The results of our measurements indicated that DMS and H₂S were the dominant RSC with their concentrations of 370±140 and 110±60 pptv, respectively. The conversion of DMDS to SO₂ can occur efficiently in comparison to other RSC, but it is not abundant enough to affect their cycles. The overall results of our study indicate that the photochemical conversion of the RSC can contribute < 20% of the observed SO₂.

Key words : RSCs, Sulfur dioxide, Seoul, DMS, and DMDS

1. 서 론

대기에서 환원된 형태로 존재하는 주요 황 화합물 (reduced sulfur compounds, RSC)은 CS₂, DMS (dimethylsulfide, CH₃SCH₃), H₂S로 알려져 있다 (Watts, 2000). H₂S와 CS₂의 주요 생성원은 산업활동에 의한 인위적 발생원인 반면, DMS의 경우는 많은 부분이

해양 배출이고, 일부 인위적 발생원에 의해 배출되기도 한다. 이들 화합물 중에서 DMS에 대한 연구가 다른 RSC 화학종에 비해 연구가 비교적 활발하게 이루어진 실정이다. 그러나, 대기중의 DMDS (dimethyl disulfide, CH₃SSCH₃)와 CH₃SH에 대한 관측자료는 거의 존재하지 않는 실정이다. 따라서, 이들 화학종에 관한 정량적인 지식이 부족한 실정이다. 최근에, 이들의 인위적 배출 연구에 대한 상당한 관심이 집중되고 있다.

한편, 대기 중에 배출되어진 DMS와 DMDS는 주

* Corresponding author

Tel : +82-(0)16-849-6833, Fax : +82-(0)51-890-1619

E-mail : zangho@deu.ac.kr

간에는 OH 라디칼, 야간에는 NO₃ 라디칼에 의해 산화되어진다(Yin *et al.*, 1990). 대기에서 DMS의 산화과정 중 발생하는 기체상 생성물로는 이산화황(SO₂), dimethylsulfone(CH₃S(O)CH₃: DMSO), dimethylsulfoxide(CH₃S(O)₂CH₃: DMSO₂), 황산가스(H₂SO₄), methanesulfonic acid(CH₃SO₃H: MSA), methanesulfinic acid(CH₃S(O)OH: MSIA) 인 것으로 알려져 있다. 그리고, CS₂와 H₂S도 OH에 의해 산화되어지는 것으로 알려져 있다(Hynes *et al.*, 1988). DMS와 DMDS처럼, CH₃SH(methyl mercaptan)는 OH와 NO₃에 의해 산화 되어진다. 따라서, 이들 환원형태의 황화합물들은 궁극적으로 안정 상태의 최종 생성물인 이산화황(SO₂)을 생성한다. 한편, 이전의 DMS의 산화에 관한 기존 연구방법을 살펴보면, 대부분 3가지 유형의 연구 방법으로 분류할 수 있다. 첫째로는 실험실, 둘째로는 야외 관측, 셋째로는 모델링 연구에 의한 접근법이다. 반응동역학 및 반응로를 이용한 실험실에서의 연구는 다수의 세부적인 산화 화학반응기작에 대한 지식을 제공한다. 그리고 일부 야외관측은 DMS와 산화 생성물(SO₂ 등)과의 상관관계에 관한 정보를 제공하였다. 또한, 위 두 접근법이 내재하고 있는 단점을 보완한 모델링 연구가 활발히 이루어져왔다(Shon *et al.*, 2001).

본 논문에서는, 도시지역에서 측정된 RSC의 산화 화학반응에 대해 기술하고자 한다. 그리고, 광화학상자 모델을 이용하여 이산화황으로의 광화학적 변환을 좌우하는 화학적 메커니즘을 조사하고자 한다.

2. 연구방법

본 연구에서 수행되는 모델 계산을 위해 5종의 RSC(CS₂, DMS, H₂S, DMDS, CH₃SH)와 SO₂ 측정자료를 이용하였다. 이들의 관계를 분석하기 위해, 주요 환경 관측자료(미량가스(O₃, NO_x, CO, CH₄, 비메탄계 탄화수소)와 기상자료)가 또한 측정되었다. RSC 측정은 세종대학교 지구환경과학과 대기환경 연구실에서 이루어졌다. 관측지역에서 측정 기간 동안에 3회의 측정이 이루어졌다. 측정 기간은 각각 2003년 9월 17~18일, 10월 23일, 10월 27~28일이다. RSC의 농도분석은 pulsed flame photometric detector(O.I. Co., 모델 5380)가 장착된 GC 시스템(도남 인스트루먼트사, 모델 DS 6200)으로 이루어졌다. 기체 분리를

위해 DB-VRX 칼럼이 사용 되었다. 그리고 RSC의 Gas chromatographic detection은 매 20분 간격으로 이루어졌다. 한편, RSC의 측정방법에 대한 자세한 기술은 김기현 등(2003)에 자세히 서술되어있다. 관련 환경자료는 인접 지역의 대기관측소에서 수집된 자료를 이용하였다.

3. 모델 서술

3.1 접근법

RSC의 산화 반응경로를 분석하기 위하여 경계층 내에서 이들의 시간 변화율은 질량균형 방정식 접근법을 사용하여 계산하였다. 이 접근법의 가장 보편화된 형태는 아래와 같다.

$$\frac{d[S]_{BL}}{dt} = \frac{F_S}{h} + \frac{W_c([S]_{BUL} - [S]_{BL})}{h} - P(S) - L(S)[S]_{BL} - k_{ij}[S]_{BL} \quad (1)$$

식(1)에서 [S]_{BL}와 [S]_{BUL}은 각각 경계층과 완충층에서의 RSC의 농도를 나타낸다. F_S는 화학종 S의 배출속도를 나타낸다. W_c는 완충층에서 경계층으로의 난류성 공기의 혼합속도를 나타낸다. P(S)는 화학종 S의 광화학적 생성속도, L(S)는 화학종 S의 광화학적 소멸주기(단위 s⁻¹, 소멸주기의 역수는 체류시간을 나타냄)를 나타낸다. k_{ij}는 건성 침적과 에어로졸로의(건성 및 습성) 이동을 통해 소멸되는 포괄적 1차 물리적 소멸속도를 나타낸다. 방정식(1)의 해는 준 정상상태(quasi steady state approximation)의 가정 하에 구하였다. 비교적 짧은 수명을 가진 황 화학종들(즉, RSC의 산화과정에서 생성되는 중간 생성물들)의 경우에는, 방정식(1) 우변의 첫번째, 둘째, 마지막 항을 무시할 수 있다. F_S에 대한 최적의 추정 값은 구하고자 하는 화학종의 모델 추정값과 관측값 사이의 차이가 최소가 되는 지점에서 얻어진다(카이자승법). 한편, 경계층 높이를 산정할 수 있는 관측자료의 부재로 인하여, 위 식에서 경계층 높이는 1km로 가정하였다. 이러한 가정은 약간의 오차를 초래할 것이다. 그리고, 완충층에서 경계층으로의 DMS의 혼합속도(W_c)는 0.7 cm s⁻¹로 가정하였다. 이 값은 이전의 선행 연구에서 얻어진 결과를 이용하였다(Shon *et al.*, 2001). L(S)는 주로 OH와 NO₃에 의한 RSC의 광화학적 산화를 나타낸다. OH와 NO₃의 일변화는 광화학상자 모델에 의해 얻어진다. 광화학 상자 모델

에 대한 자세한 내용은 Shon *et al.* (2004)에 서술되어 있다.

RSC의 산화로부터 얻어지는 이산화황의 농도 ($[SO_2]_{OXD}$)는 위와 동일한 접근법에 의해 계산할 수 있다. 이 절차는 아래와 같다.

$$\frac{d[SO_2]_{OXD}}{dt} = \{P(DMS) + P(H_2S) + P(CS_2) + P(DMDS) + P(CH_3SH)\} - L[SO_2]_{OXD} \quad (2)$$

방정식(2)에서 $[SO_2]_{OXD}$ 는 RSC의 화학 종으로부터 생성되는 이산화황의 농도를 나타낸다. L의 값으로는 SO_2 의 대기 체류시간에 해당되는 소멸 주기의 세 가지 값을 택하였다. L 값의 직접적 계산이 관측 자료(에어로졸 분포 등)의 부족으로 인하여 간접적 방법을 사용하게 되었다(Shon *et al.*, 2001). 이산화황의 세 가지 체류시간 값은 각각 0.25, 1, 2일이다. 방정식(2)는 경계층 내에서의 RSC의 산화반응과 이들의 소멸과정 사이의 질량균형을 나타낸다.

3.2 환원 황 화합물의 화학반응

표 1에 본 연구에서 고려한 환원형태의 황 화합물의 주요 산화반응 들만을 요약하였다. 이들 화학 반응들은 RSC 산화를 통한 이산화황 생성에 영향을 미치는 주요 반응들을 나타낸다. 광화학 상자모델에 이용된 총 황 화합물과 관련된 기체상 화학반응의 개수는 82이고 비균질성 반응의 개수는 5이다. OH에 의한 DMS 산화는 두 가지 반응 경로에 의해 이루어진다. 첫째는 OH 라디칼 추가 반응경로(R1)이고, 다른 하나는 H원자 축약 반응경로(R2)이다(Hynes *et al.*, 1986). 또한 NO_3 (R3)에 의한 DMS의 산화는 H원자 축약 반응경로에 의해 이루어진다. 화학반응 실험 연구에 의하면, DMSO(dimethylsulfoxide, CH_3SOCH_3)는 OH 추가 반응경로를 통한 DMS와 OH 사이의 반응에 의해 생성되는 중간 생성물인 것으로 알려졌다(Barnes *et al.*, 1996). 이 DMSO는 계속적으로 OH에 의해 산화되어지고 최종적으로 SO_2 를 생성하는 것으로 알려져 있다(Falbe-Hansen *et al.*, 2000). 게다가, MSIA(methanesulfinic acid, CH_3SO_2H) (R4) 역시 DMS 산화의 생성물의 하나로 알려졌다(Sørensen *et al.*, 1996). 또한 이 MSIA는 계속적으로 OH에 의해 산화되어 CH_3SO_2 (R5)를 생성할 수 있다(Flyunt *et al.*, 2001). 황화수소(H_2S)에서 SO_2 으로의 산화 메커니즘(R12-R15)은 이미 잘

Table 1. Major reactions considered in the sulfur model and kinetic parameters (T = 25°C).

No.	Reaction	Rate coef. ^a	Reference
R1	DMS+OH+(O ₂)→DMSO+HO ₂	1.7 × 10 ⁻¹²	1
R2	DMS+OH+(O ₂)→CH ₃ SCH ₂ OO+H ₂ O	5.0 × 10 ⁻¹²	1
R3	DMS+NO ₃ +(O ₂)→CH ₃ SCH ₂ OO+H ₂ O	1.0 × 10 ⁻¹²	2
R4	DMSO+OH+(O ₂)→CH ₃ SO ₂ H+CH ₃	8.7 × 10 ⁻¹¹	3, 4
R5	CH ₃ SO ₂ H+OH → CH ₃ SO ₂ +H ₂ O	7.0 × 10 ⁻¹²	5
R6	CH ₃ SCH ₂ OO+NO → CH ₃ SCH ₂ O+NO ₂	1.9 × 10 ⁻¹¹	6
R7	CH ₃ SCH ₂ O+M → CH ₃ S+HCHO+M	3.0 × 10 ⁴ s ⁻¹	7
R8	CH ₃ S+O ₂ +M → CH ₃ SOO+M	7.0 × 10 ⁻¹⁴	8
R9	CH ₃ SOO+NO ₂ → CH ₃ SO+NO ₃	2.2 × 10 ⁻¹¹	9
R10	CH ₃ SO+NO ₂ → CH ₃ SO ₂ +NO	1.2 × 10 ⁻¹¹	10
R11	CH ₃ SO ₂ +M → SO ₂ +CH ₃ +M	5.1 × 10 ² s ⁻¹	11
R12	H ₂ S+OH → HS+H ₂ O	4.7 × 10 ⁻¹²	12
R13	HS+NO ₂ → HSO+NO	6.5 × 10 ⁻¹¹	13
R14	HSO+NO ₂ → HSO ₂ +NO	9.6 × 10 ⁻¹²	14
R15	HSO ₂ +O ₂ → SO ₂ +HO ₂	3.0 × 10 ⁻¹³	14
R16	DMDS+OH → CH ₃ S+CH ₃ SOH	2.3 × 10 ⁻¹⁰	15
R17	DMDS+NO ₃ → CH ₃ S+CH ₃ SO+NO ₂	5.3 × 10 ⁻¹³	2, 16
R18	CH ₃ SOH+OH → CH ₃ SO+H ₂ O	1.1 × 10 ⁻¹⁰	4
R19	CH ₃ SOH+NO ₃ → CH ₃ SO+HNO ₃	3.4 × 10 ⁻¹²	4
R20	CH ₃ SH+OH → CH ₃ S+H ₂ O	3.3 × 10 ⁻¹¹	17
R21	CS ₂ +OH+(O ₂) → OCS+HSO ₂	9.7 × 10 ⁻¹³	18

^aUnits are cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ except where otherwise indicated.
 1 Hynes *et al.* [1986]; 2 Wallington *et al.* [1986]; 3 Urbanski *et al.* [1998]; 4 Yin *et al.* [1990]; 5 Flyunt *et al.* [2001]; 6 Wallington *et al.* [1993]; 7 Urbanski *et al.* [1999]; 8 Turnipseed *et al.* [1992]; 9 Turnipseed *et al.* [1993]; 10 Dominé *et al.* [1990]; 11 Ray *et al.* [1996]; 12 Atkinson [1992]; 13 Stachnik and Molina [1987]; 14 Lovejoy *et al.* [1987]; 15 Wine *et al.* [1981]; 16 Jensen *et al.* [1992]; 17 Tyndall and Ravishankara [1989]; 18 Hynes *et al.* [1988]

알려져 있다. DMDS도 DMS와 유사하게 OH에 의해 산화되어 CH₃S와 methanesulfenic acid (MSEA, CH₃SOH)를 생성하게 된다(Wine *et al.*, 1981), 또한 NO_3 에 의해 산화되어 CH₃S와 CH₃SO를 생성한다(Jensen *et al.*, 1992). OH (R20)에 의한 CH₃SH 산화는 SO_2 의 전구 물질인, CH₃S를 생성한다(Tyndall and Ravishankara, 1989). CS_2 에 대한 주요 소멸과정은 OH (R21)와의 화학반응이다. 이 반응은 가역성의 adduct물을 생성하고, 이 adduct는 O_2 와 반응을 하여 OCS와 SO_2 를 생성한다(Stickel *et al.*, 1993).

4. 결과 및 토론

4. 1 단기간 동안의 RSC의 농도 분포

그림 1에 관측 기간 동안에 측정된 RSC의 시간적 분포를 나타내었다. 3회의 독립적인 기간동안에 측정

한 RSC의 산화연구를 각각 Period 1, 2, 3 (즉, 9월 17~18일, 10월 23일, 10월 27~28일)으로 분류하였다. 일반적으로, DMS와 CS₂는 관측 기간 동안 가장 대표적인 RSC 화학 종이였다. Period 1 기간 동안의 DMS (0.52±0.13 ppbv), CS₂ (2.3±0.6 ppbv), CH₃SH (0.07±0.02 ppbv)농도는 다른 두 기간 동안의 농도보다 높았다. 그러나, 각각의 기간 동안 H₂S와 DMDS의 농도는 서로 크게 다르지 않았다. 만약 RSC 농도의 급격한 변화가 존재한다면, 이것은 서로

다른 공기 덩어리(기단)와 관련성이 있을 것으로 추정할 수 있다. 즉 다시 말하면, Period 1 동안의 주된 풍향은 WNW이고, 다른 두 기간 동안의 주된 풍향은 SSE였다. 그러나, H₂S 농도는 공기 덩어리(기단)의 기원에 의해 단순히 영향을 받지 않았다. 아마도, 관측 장소를 에워싸고 있는 주변 도로의 영향을 받았을 것으로 추정된다. 왜냐하면, H₂S에 관한 최근의 연구에 의하면, 교통이 밀집된 지역에서 자동차로부터의 배출가스가 주요한 황화수소의 공급원이라는 것이 보고되었다(Watts and Roberts, 1999).

Period 3 동안에 DMS 농도의 일변화는 H₂S 농도의 일변화와 유사하였다(그림 1c). DMS의 소멸 주기의 일변화 또한 농도 일변화와 유사한 패턴을 보였다. DMS 농도의 일변화는 OH와 NO₃에 의해 영향을 받는다. 모델에 의해 추정된 OH(주간)와 NO₃(야간) 농도는 각각 2-3×10⁵와 3-5×10⁶ molecules cm⁻³이다. 또한 NO_x와 오존의 농도는 각각 26와 18 ppbv를 나타내었다. 그리고 질량균형 방정식(1)을 이용하여 계산한 DMS와 H₂S 배출속도는 각각 4와 0.5(μmole m⁻² day⁻¹)을 나타내었다.

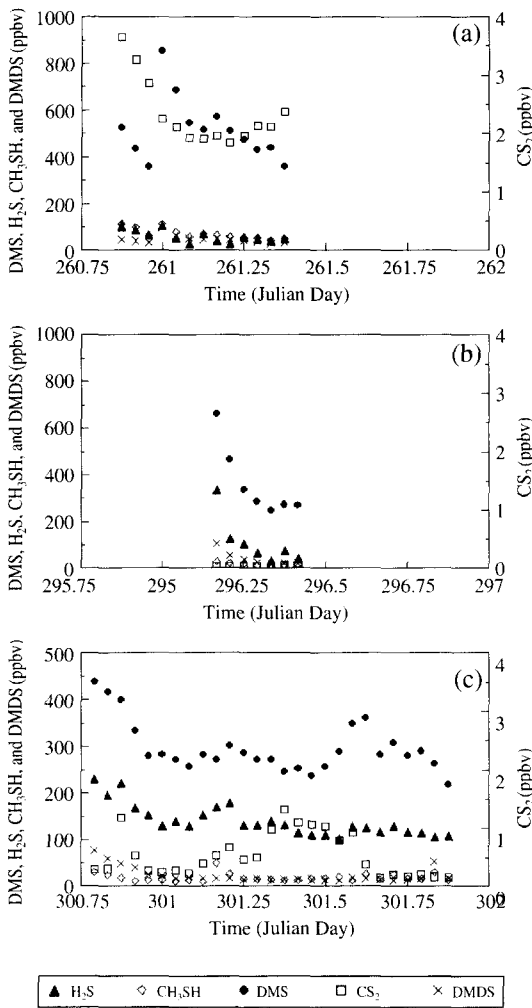


Fig. 1. Time series of the reduced sulfur compounds (H₂S, CH₃SH, DMS, CS₂, and DMDS) during three separate measurement time periods in 2003 (periods 1~3).

4. 2 RSC의 산화가 SO₂ 농도에 미치는 기여도

관측 값과 방정식(2)를 이용하여 모델에 의해 추정되는 값([SO₂]_{oxd})과의 비교를 통해 도시 경계층 내에서 RSC의 산화가 SO₂ 수지에 미치는 기여도를 평가하였다. 모델에 의한 모사의 표준으로 L⁻¹=1.0 일 경우를 택하였고, 나머지 두 극한 상황(최대, 최소)의 경우는 L⁻¹의 값이 0.25와 2.0일 경우로 택하였다. 이 세 가지 경우에서, 표준에 대한 결과값(즉, RSC 산화에 의한 모델 추정 값)은 관측 값보다 상당히 낮았다(그림 2 참조). 표준의 경우, RSC의 산화가 SO₂ 관측 농도에 미치는 상대적 기여도는 관측 기간 동안 관측 값의 3~9% 범위를 보였다. 한편, 최대의 경우 관측 값의 5~17% 범위를 보였다. 이들 결과는 RSC의 산화에 의해 생성되는 이산화황은 도시 내에서 관측된 이산화황 농도에 아주 작은 부분을 나타낸다는 것을 의미한다.

각각의 RSC 화학종의 산화가 관측된 SO₂ 농도에 미치는 상대적 기여도를 그림 3에 나타내었다. DMDS는 관측 기간 동안 대표 화학종이 아니지만, 모든 RSC중에서 가장 큰 기여도를 보였다. 예를 들면, DMDS의 산화에 의한 이산화황 농도는 전체

RSC의 산화에 의해 생성된 농도([SO₂]_{OXD})의 50% 이상을 차지하였다. DMS 산화 기여도는 [SO₂]_{OXD}의 9~16%, CS₂의 산화 기여도는 2~16%. 반면에, 해양 경계층에서의 DMS의 산화는 DMS가 RSC와 SO₂의 자연적 발생량보다 우위에 있기 때문에, 이산화황의 주요 생성원이다. 한편, H₂S와 CH₃SH의 산화에 의한 기여도는 [SO₂]_{OXD}의 10% 이하를 나타내었다. 본 연구에서 H₂S의 산화에 의한 기여도는 Pham *et al.* (1995)의 연구결과와 일치할 보였다. 이들은 H₂S 산화는 이산화황 생성의 3% 이하를 나타낼 것이라고

보고하였다. 각각의 RSC의 이산화황으로의 화학적 변환 효율을 추정하기 위해서, CS₂를 기준 황 화학종으로 간주하여, PSDCP (photochemical sulfur dioxide potential) 값을 계산하였다. DMS, H₂S, DMDS, CH₃SH에 대한 PSDCP 값은 각각 2, 3, 217, 18을 나타내었다. 이것은 RSC 중에서 DMDS가 이산화황으로 화학적 변환에 가장 효율적이라는 것을 나타낸다. 따라서, 인위적인 공급원에 의한 고농도의 DMDS의 간헐적인 배출은 도시에서 이산화황 농도에 크게 영향을 줄 수 있다.

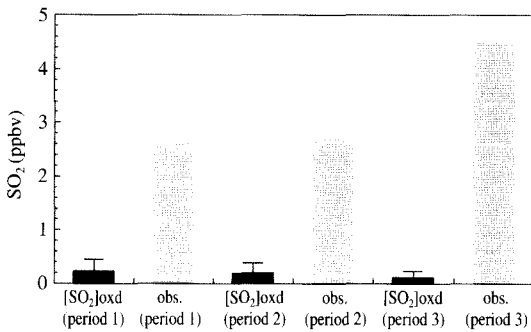


Fig. 2. Comparison of the observed SO₂ concentrations with those photochemically converted portion from the RSC during the whole study period (periods 1~3).

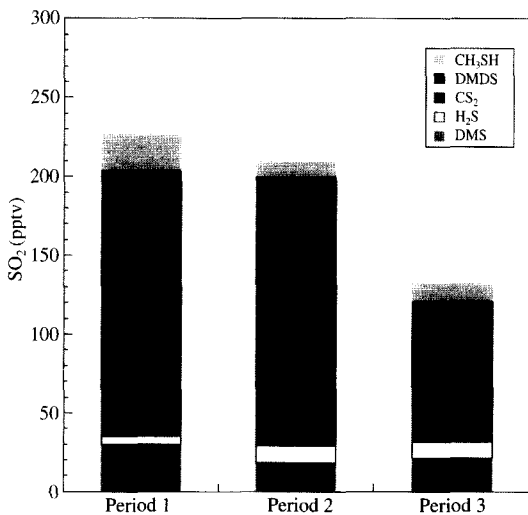


Fig. 3. The relative contribution of each RSC to the formation of [SO₂]_{OXD}.

4.3 환경조건에 따른 이산화황 생성에 대한 모델의 민감도 분석

DMS와 OH사이의 산화에 의한 이산화황 생성에 관한 연구는 지난 20년 이상 동안 실험실 및 야외 관측을 통해 이루어져왔다. Davis *et al.* (1998)의 야외 관측 연구에 의하면, 오염되지 않은 해양 경계층에서 DMS/OH 추가 반응경로가 이산화황의 주요 생성원일 것이라 생각되었다. 이러한 주장을 뒷받침 하듯이, 실험실 연구에서 DMSO/OH 반응의 주요 생성물로서 SO₂와 DMSO₂ (dimethylsulphone, CH₃S(O)₂CH₃)가 관측되었다 (Falbe-Hansen *et al.*, 2000; Sørensen *et al.*, 1996). Urbanski *et al.* (1998)의 연구에 의하면, 산소 부재시 DMSO와 OH 사이의 반응으로부터 100% CH₃ 생성물인 것으로 보고되었다. 이것은 DMSO-OH adduct의 주요 반응 경로는 열분해와 MSIA 생성이라는 것을 나타낸다. 그러나, 실험실 연구에서, DMS/OH와 DMSO/OH의 두 반응에서 MSIA 생성은 크게 주요하지 않은 것으로 나타났다 (Sørensen *et al.*, 1996). 그러므로, 열분해와 이분자 반응(DMSO-OH/O₂) 사이의 경쟁 가능성을 조사하였다. 이 계산에 있어, 이분자 반응의 반응 계수 값으로 1.2 × 10⁻¹² cm³ molecule⁻¹ s⁻¹를 사용하였다 (Yin *et al.*, 1990). [SO₂]_{OXD}에 미치는 열분해 반응의 영향 계산에 의하면, Period 3의 결과는 110에서 (열분해 존재시) 123 ppbv로 (열분해 반응 부재시) 변하였다. 그리고, MSIA는 10 pptv에서 이보다 수 백배 낮은 농도로 변하였다. 열분해 반응 부재시 검출 한계 이하의 MSIA농도 추정치는 Sørensen *et al.* (1996)의 연구결과와 일치한다.

DMS/OH 반응에서 H원자 축약 반응경로는 중간 생성물인 CH₃S의 주요 생성 경로라 여겨진다. 이것

은 이산화황 생성에 있어 주요 화학종의 역할을 한다(Davis *et al.*, 1999). 최근 Borissenko *et al.* (2003)의 실험실 연구에 의하면, 계속되는 DMS 산화반응에 의해 발생하는 $\text{CH}_3\text{SO}/\text{O}_3$ 반응이 먼 대류권(매우 낮은 NO_x 농도 조건)에서 이산화황의 주요 생성원인으로 여겨진다. CH_3S 의 지속적인 산화 과정중의 생성물(CH_3SO_x)에 있어서, 이들과 반응하는 반응물질(O_2 , NO_2 , O_3)사이의 경쟁 반응들이 이산화황의 생성에 메커니즘에 미치는 영향을 평가하였다. 즉 예를 들면, 고농도의 NO_x 조건($[\text{NO}_x] = 10 \times [\text{NO}_x]_{\text{obs}}$, $[\text{NO}_x]/[\text{O}_3]$ 의 관측치 비= 1.4)하에서, SO_2 농도는 5% 감소하였다. 그러나, 고농도 오존 조건($[\text{O}_3] = 10 \times [\text{O}_3]_{\text{obs}}$)에서는 25% 감소하였다. 따라서, 도시 지역에서, 고농도의 NO_x 와 오존 조건에서는 SO_2 생성이 약화될 것으로 추정된다.

5. 결 론

본 모델링 연구에서, 도시 내에서 RSC와 SO_2 사이의 광화학적 변환 메커니즘을 광화학 상자모델을 이용하여 조사하였다. 모델링 계산에 사용되는 RSC의 측정은 2003년 9월에서 10월 사이의 기간동안 서울에서 이루어졌다. 모든 RSC중에서 DMDS의 산화효율(이산화황 형성으로의)이 가장 높았다. 즉 다시 말하면, CS_2 를 기준 화학종으로 하였을 경우, 각각의 RSC 화학종에 대한 PSDCP를 계산하였을 때, DMS, H_2S , DMDS, CH_3SH 에 대한 PSDCP에 값들은 각각 2, 3, 217, 18을 나타내었다. 한편, DMS와 H_2S 가 관측 기간 동안 가장 고농도를 나타내었지만 이들의 이산화황으로의 변환은 크지 않았다. 본 연구에서 얻어진 주요 결론으로는 도시에서 RSC의 광화학 변환은 대기중 배경 이산화황 농도에 크게 기여하지는 못하였다. 이것은 해양경계층에서 이루어진 선행연구와는 상반된 결과이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 SRC 프로그램에 의한 기후환경시스템 연구센터의 지원에 의해 이루어졌습

니다. 제2 저자는 본 연구의 분석부분에 대한 한국과학재단(2003-015-C00680)의 지원으로 이루어졌기에 감사 드립니다. 최여진님에 의한 분석 도움에 또한 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- 김기현, 오상인, 최여진, 최규훈, 주도원(2003) 환경 대기 중 ppt 수준의 황화수소 분석을 위한 GC 방식의 검량 기법에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 19(6) 679-687.
- Atkinson, R. (1992) Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds, J. Phys. Chem. Ref. Data Mono. 2.
- Barnes, I., K.H. Becker, and I. Patroescu (1996) FTIR product study of the OH initiated oxidation of dimethyl sulfide: Observation of carbonyl sulphide and dimethyl sulphoxide, Atmos. Environ., 30, 1805-1814.
- Berresheim, H., P.H. Wine, and D.D. Davis (1995) Sulfur in the atmosphere. In: Singh, H.B. (Ed.), Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere, Van Nostrand Reinhold, New York, ISBN 0-442-01264-0, pp. 251-302.
- Borissenko, D., A. Kukui, G. Laverdet, and G. Le Bras (2003) Experimental study of SO_2 formation in the reactions of CH_3SO radical with NO_2 and O_3 in relation with the atmospheric oxidation mechanism of dimethyl sulfide, J. Phys. Chem., 2003, 107, 1155-1161.
- Davis, D., G. Chen, P. Kasibhatla, A. Jefferson, D. Tanner, F. Eisele, D. Lenschow, W. Neff, and H. Berresheim (1998) DMS oxidation in the Antarctic marine boundary layer: comparison of model simulations and field observations of DMS, DMSO, DMSO_2 , H_2SO_4 (g), MSA (g), MSA (p), J. Geophys. Res., 103, 1657-1678.
- Davis, D., G. Chen, A. Bandy, D. Thornton, F. Eisele, L. Mauldin, D. Tanner, D. Lenschow, H. Fuelberg, B. Huebert, J. Heath, A. Clarke, and D. Blake (1999) Dimethyl sulfide oxidation in the equatorial Pacific: Comparison of model simulations with field observations for DMS, SO_2 , H_2SO_4 (g), MSA (g), MS, and NSS, J. Geophys. Res., 104, 5765-5784.
- Dominé, F., T.P. Murrells, and C.J. Howard (1990) Kinetics of the reactions of NO_2 with CH_3S , CH_3SO , CH_3SS , and CH_3SSO at 297 K and 1 Torr, J. Phys.

- Chem., 94, 5839–5847.
- Falbe-Hansen, H., S. Sørensen, N.R. Jensen, T. Pedersen, and J. Hjorth (2000) Atmospheric gas-phase reactions of dimethylsulphoxide and dimethylsulphone with OH and NO₃ radicals. Cl atoms and ozone, *Atmos. Environ.*, 34, 1543–1551.
- Flyunt R., O. Makogon, M.N. Schuchmann, K.-D. Asmus, and C. Sonntag (2001) OH-radical-induced oxidation of methanesulfonic acid. The reactions of the methanesulfonyl radical in the absence and presence of dioxygen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 787–792.
- Hynes, A.J., P.H. Wine, and D.H. Semmes (1986) Kinetics and mechanism of OH reactions with organic sulfides, *J. Phys. Chem.*, 90, 4148–4156.
- Hynes, A.J., P.H. Wine, and J.M. Nicovich (1988) Kinetics and mechanism of the reaction of OH with CS₂ under atmospheric conditions, *J. Phys. Chem.*, 92, 3846–3852.
- Jensen, N.R., J. Hjorth, C. Lohse, H. Skov, and G. Restelli (1992) Products and mechanisms of the gas phase reactions of NO₃ with CH₃SCH₃, CD₃SCD₃, CH₃SH and CH₃SSCH₃, *J. Atmos. Chem.*, 14, 95–108.
- Kim, K.-H. and M.Y. Kim (2003) The effects of Asian Dust on particulate matter fractionation in Seoul, Korea during spring 2001, *Chemo.*, 51, 707–721.
- Lovejoy, E.R., N.S. Wang, and C.J. Howard (1987) Kinetic studies of the reactions of HSO with NO₂, NO, and O₂, *J. Phys. Chem.*, 91, 5749–5755.
- Pham, M., J.-F. Müller, G.P. Brasseur, C. Granier, and G. Mégie (1995) A three-dimensional study of the tropospheric sulfur cycle, *J. Geophys. Res.*, 100, 26,061–26,092.
- Ray, A., I. Vassalli, G. Laverdet, and G. Le Bras (1996) Kinetics of the thermal decomposition of the CH₃SO₂ radical and its reaction with NO₂, *J. Phys. Chem.*, 100, 8895–8900.
- Shon, Z.-H., K.-H. Kim, K. Bower, G. Lee, and J. Kim (2004) Assessment of the photochemistry of OH and NO₃ on Jeju Island during the Asian Dust-Storm Period in the Spring of 2001, *Chemo.*, 55, 1127–1142.
- Shon, Z.-H., D. Davis, G. Chen, G. Grodzinsky, A. Bandy, D. Thornton, S. Sandholm, J. Bradshaw, R. Stickel, W. Chameides, G. Kok, L. Russell, L. Mauldin, D. Tanner, and F. Eisele (2001) Evaluation of the DMS flux and its conversion to SO₂ over the southern ocean, *Atmos. Environ.*, 25, 159–172.
- Sørensen, S., H. Falbe-Hansen, M. Mangoni, J. Hjorth, and N.R. Jensen (1996) Observation of DMSO and CH₃S(O)OH from the gas phase reaction between DMS and OH, *J. Atmos. Chem.*, 24, 299–315.
- Stachnik, R.A. and M.J. Molina (1987) Kinetics of the reactions of SH radicals with NO₂ and O₂, *J. Phys. Chem.*, 91, 4603.
- Stickel, R.E., Z. Zhao, and P.H. Wine (1993) Branching ratios for hydrogen transfer in the reactions of OD radicals with CH₃SCH₃ and CH₃SC₂H₅, *Chem. Phys. Lett.*, 212, 312–318.
- Turnipseed, A., S. Barone, and A. Ravishankara (1992) Observation of CH₃S addition to O₂ in the gas phase, *J. Phys. Chem.*, 96, 7502–7505.
- Turnipseed, A.A., S.B. Barone, and A.R. Ravishankara (1993) Reactions of CH₃S and CH₃SOO with O₃, NO₂, and NO, *J. Phys. Chem.*, 97, 5926–5934.
- Tyndall, G.S. and A.R. Ravishankara (1989) Kinetics of the reaction of CH₃S with O₃ at 298K, *J. Phys. Chem.*, 93, 4707–4710.
- Urbanski, S.P., R.E. Stickel, and P.H. Wine (1998) Mechanistic and kinetic study of the gas-phase reaction of hydroxyl radical with dimethyl sulfoxide, *J. Phys. Chem. A*, 102, 10522–10529.
- Urbanski, S.P. and P.H. Wine (1999) In: Alfassi, Z.B. (Ed.), *Chemistry of gas phase organic sulfur-centered radical in S-centered radicals*, pp. 97–140.
- Wallington, T.J., T. Ellermann, and O.J. Nielsen (1993) Atmospheric chemistry of diethyl sulfide: UV spectra and self-reaction kinetics of CH₃SCH₂ and CH₃SH₂O₂ radicals and kinetics of the reactions of CH₃SH₂ + O₂ → CH₃SCH₂O₂ and CH₃CH₂O₂ + NO → CH₃SCH₂O₂ + NO₂, *J. Phys. Chem.*, 97, 8442–8449.
- Wallington, T.J., R. Atkinson, A.M. Winer, and J.N. Pitts, Jr. (1986) Absolute rate constants for the gas-phase reactions of the NO₃ radical with CH₃SH, CH₃SCH₃, CH₃SSCH₃, H₂S, SO₂, and CH₃OCH₃ over the temperature range 280–350K, *J. Phys. Chem.*, 90, 5393–5396.
- Watts, S.F. (2000) The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide-phytoplankton production in the surface ocean, *Atmos. Environ.*, 34, 761–799.
- Watts, S.F. and C.N. Roberts (1999) New directions hydrogen sulfide from car catalytic converters, *Atmos. Environ.*, 33, 169–170.

Wine, P.H., N.M. Kreutter, C.A. Gump, and A.R. Ravishankara (1981) Kinetics of OH reactions with the atmospheric sulfur compounds H_2S , CH_3SH , CH_3SCH_3 , and CH_3SSCH_3 , J. Phys. Chem., 85, 2660-2665.

Yin, F., D. Grosjean, and J.H. Seinfeld (1990) Photooxidation of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide. I: Mechanism development, J. Atmos. Chem., 209-364.