

PC5) 황사의 광물 조성에 따른 화학변환 특성 연구

Study on the Chemical Aging Characteristic of Mineral Dust Considering the Effect of Dust Mineral Composition

남지은 · 송철한 · 한경만 · 이미경 · 한진석¹⁾

광주과학기술원 환경공학과, ¹⁾국립환경과학원 대기환경과

1. 서 론

동아시아 고비 사막, 내몽고 지역, 또는 황토 고원 지역에서 발원한 황사가 한반도로 장거리 이동(long-range transport; LRT) 중 기체상 전구물질과 황사 입자 간에 발생하는 비균질(heterogeneous) 화학 반응에 의해 황사 입자상의 2차 오염물질(황산염, 질산염, 암모늄염)이 형성되는데, 본 연구에서는 이들 오염물질 중 황산염(sulfate, SO_4^{2-})의 형성 특성 및 정량화를 위한 미세규모의 대기과정을 포함하는 광화학 상자 모델(photochemical box model)을 개발하고자 한다. 황사 입자상의 황산염이 생성되는 속도, 즉 황사의 화학적 변환 속도를 평가하기 위한 여러 선행연구들이 진행되어 왔으나, 여전히 상당한 불확실성이 존재하고 있다(Dentener et al., 1996; Song and Carmichael, 2001a, b; Bauer et al., 2004). 따라서 본 연구는 이러한 불확실성을 줄이고 황사의 화학적 변환 과정을 보다 세밀하게 모사하기 위한 방법으로, 황산염의 생성속도에 상당한 영향을 미칠 수 있는 황사의 광물(mineralogy) 조성을 모델에 적용하고자 한다. 또한, 선행연구들에서는 도시오염입자와 황사입자가 내부혼합(internal mixing) 상태임을 적용한 반면, 본 연구는 두 에어로졸이 외부혼합(external mixing)함을 모델에서 고려하여, 모델링에 의해 산출된 황산염의 크기 분포 특성과 관측결과와의 비교연구를 통해, 황사의 광물 성분 및 에어로졸 종류에 따른 기체상 전구물질의 적절한 반응계수(reaction probability) 범위를 제시하고자 한다.

2. 연구 방법

사례 연구를 위해, 제주 고산지역에서 MOUDI(Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor) 샘플러를 이용해 두 번의 황사사례에 대한 입자 크기별 무기입자의 농도를 측정하였고, 각각 “강한 황사(2002년 4월 10일)”와 “약한 황사(2002년 4월 12일)”로 구분하였으며, NOAA HYSPLIT를 통해 5일 backward trajectory 분석하여 air mass의 이동경로를 파악하였다.

본 연구에서 개발한 Lagrangian backward trajectory photochemical box model에 적용된 가스상 반응 메커니즘은 70개의 O_3 - NO_y - HO_x - CO - CH_4 반응과 181개의 NMHCs 반응을 포함하고 있으며 NMHCs 반응은 Lurmann et al.(1986)의 반응 메커니즘에 기초하고 있으나 상당부분 수정하였다. 또한, 라그랑지안 광화학모델링을 초기화하기 위해 두 황사사례의 시작지점의 가스 및 입자상 농도를 CMAQ 모델링 결과로부터 확보하였고, 또한 분석된 역궤적을 따라 가스상 전구물질의 농도를 CMAQ으로부터 추출하여 3시간 간격으로 광화학 모델에 constraining하였다.

Sullivan et al.(2007)의 연구에 의하면, 동아시아 ACE-ASIA 기간 중 단일입자 측정법(ATOFMS; Aerosol Time-of-Flight Mass Spectroscopy)에 의해 측정된 입자에서, aluminosilicate 입자(즉, Al_2SiO_5)를 주요 mineralogy로 갖는 황사 입자는 황산염(sulfate, SO_4^{2-})을, calcite입자(즉, CaCO_3)를 주요 mineralogy로 갖는 황사 입자들은 질산염(nitrate, NO_3^-)을 주로 함유하고 있는 것으로 밝혀졌다. 따라서 본 모델링에서 이와 같은 현상을 고려하기 위해 Ro et al.(2005, 2008)이 다년간에 걸쳐 측정해온 결과를 이용하여 한반도로 유입되는 황사입자의 입경별 광물 조성을 파악하였고, 또한 광물 조성에 따른 전구물질별 입자 반응계수를 고려할 수 있는 module들을 모델에 추가하였다.

3. 결과 및 고찰

황사 입자와 도시오염 입자가 외부혼합 상태로 존재함을 반영하고, 황사의 화학적 변환과정에 영향을 미치는 주요 광물(aluminosilicate, hematite, calcite) 조성을 고려한 광화학모델을 구동하기 위해, 여러 문헌값들을 참고하여 각각의 mineralogy로 유입되는 황산염 전구체의 반응계수에 따른 다양한 사례를 설정하였다. 사례별 모델링의 결과는 그림 1과 같으며, 그림 1의 (a)와 (b)는 각각 강한 황사 사례와 약한 황사 사례에서의 황산염 크기분포를 나타낸다. 강한 황사사례에서 (I)의 경우를 제외하고는 전반적으로 MOUDI에 의해 측정된 황산염의 크기 분포 특성과 유사한 경향을 나타내었으며, 두 황사사례에서의 결과를 종합적으로 판단해 볼 때, 특히 (IIIb)와 (IVb)의 경우가 황산염의 크기 분포 특성을 가장 잘 묘사하고 있다. 이로부터 산출된 황사의 광물 조성에 따른 황산염 전구체별 반응계수 범위는 표 1에 정리하였다.

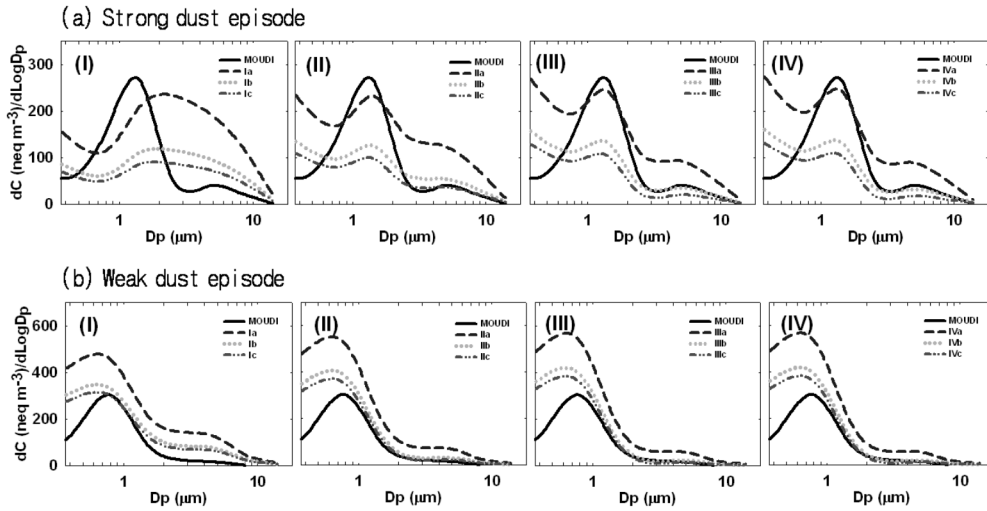


Fig. 1. Comparisons between observed and model-predicted sulfate size-distributions for (a) strong and (b) weak dust episode.

Table 1. Reaction probabilities of sulfate precursors onto dust mineralogy.

Condensing Media		γ_{SO_2}	$\gamma_{H_2SO_4}$
Dust	Aluminosilicate	2×10^{-4}	$\sim 10^{-2} - \sim 10^{-3}$
	Hematite	7×10^{-5}	10^{-3}
	Calcite	2×10^{-7}	10^{-3}

사 사

본 연구는한국과학재단 도약연구지원사업(No. R17-2008-04 2-01001-0)의 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- Song, C.H. et al. (2007) An evaluation of reaction probabilities of sulfate and nitrate precursors onto East. Asian dust particles, *J. Geophys. Res.*, 112, D18206, doi:10.1029/ 2006JD008092.
- Sullivan, R.C., S.A. Guazzotti, D.A. Sodeman, and K.A. Prather (2007) Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1213-1236.