

## 2C3) 원소 탄소 표면에서의 흡착 반응과 상대습도 변화에 따른 흡습 성장

### An Exploratory Study of Heterogeneous Reaction on Black Carbon(Soot) Surface and Hygroscopic Growth Effect

이시혜 · 윤순창 · 김용표<sup>1)</sup>

서울대학교 지구환경과학부, <sup>1)</sup>이화여자대학교 환경학과

#### 1. 서 론

대기 중에 존재하는 탄소염은 배출 초기에는 소수성을 보이다가 장거리 이동하면서 산화반응을 거친 후 수용성 에어로졸 또는 수용성 기체와 응축, 응결하여 친수성 물질로 바뀐다(Kotzick and Niessner, 1999; Semeniuk et al., 2007). 이 때 산화된 탄소염은 상대습도, 기온과 같은 기상조건과 다른 이온성 에어로졸의 농도에 따라 대기 중에 존재하는 수분을 흡수하게 되는데 이로 인해 탄소염의 화학적 성질과 광학적 특성이 바뀌게 된다. 대기 중에서 빛을 흡수하여 주변 공기를 가열시킨다고 알려진 원소탄소(Black carbon or soot)는 표면에 코팅된 수용성 성분으로 인해 빛의 흡수와 함께 산란에도 상당 부분 기여하는 것으로 알려져 있다(Mikhailov et al., 2006). 본 연구에서는 지금까지 알려진 원소탄소와 여러 기체상 물질과의 반응성을 살펴보고, 산화된 원소탄소가 상대습도에 따라 흡습성장하는 정도를 다른 유기·무기염 성분들의 흡습성장과 비교해 보았다.

#### 2. 연구 방법

본 연구에서는 기존에 알려진 실험·관측 결과를 조사하여 원소탄소와 반응하는 기체상 물질들의 반응속도상수를 계산하였다. 이 때 모든 식은 원소탄소의 표면에 기체상 물질이 흡착하는 1차 반응식으로 가정하였으며 흡착된 기체상 성분은 더 이상 휘발되지 않는 것으로 간주하였다. 반응상수( $k$ )는 아래식을 이용하여 295~298K 온도의 챔버 실험으로 구한  $\gamma$ (uptake coefficient)를 이용하여 계산하였다.

$$\gamma = 2rk / (\omega + rk)$$

여기서  $r$ 은 반응 튜브의 반지름,  $\omega$ 는 평균 열속도(mean thermal speed)를 의미한다. 각 기체상 물질과 반응하는 탄소 성분은 methan-, hexane-, kerosene-soot 등으로 나누어 실험을 수행하였다.

#### 3. 결 과

원소탄소와 반응하는 기체상 물질은 각각  $\text{HNO}_3(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$ ,  $\text{O}_3(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 와 황산 기체에 의해 코팅된 원소탄소가 질산과 반응하는 총 5가지 반응식을 고려하였다. 시간에 따라 원소탄소에 흡착하는 정도를 나타내는  $\gamma$ 값은 질산이 0.06으로 가장 크게 나타났으며 황산이 그 뒤를 이어 0.018로 크게 구해졌다. 반면 오존에 의한  $\gamma$ 값은  $1.6 \times 10^{-4}$ 으로 가장 작게 나타났다.

표 1에서는 무기염, 유기염, 원소탄소의 흡습성장 정도를 보여주고 있다. 대부분 비슷한 온도와 상대습도에서 구한 각각의 GF(Growth Factor)는 무기염이 1.50~2.70으로 가장 큰 값을 나타냈다. 유기염과 원소탄소는 각각 1.00~1.53, 1.10~1.93으로 비슷한 GF를 보이고 있으나 원소탄소의 상대습도가 높은 것을 감안하면 유기염의 흡습성장이 원소탄소 보다 클 것으로 예상된다. 그렇지만 원소탄소에 황산이나 유기염이 흡착되었을 경우에는 GF가 1.52에서 1.93으로 오히려 유기염의 GF 보다 큰 것을 확인할 수 있다. 또한 무기염에서는 초기 입자가 클 때 GF값이 크게 구해졌으나 원소탄소에서는 작은 입자에서 흡습성장이 크게 나타나는 것을 알 수 있다.

Table 1. Hygroscopic growth factors of various chemical species.

Category	Chemical species	T(°C)	RH(%)	D <sub>0</sub> (nm)	GF <sup>a</sup>	Reference	
Inorganic salts	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	90	100	1.68	Gysel et al.(2002)	
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			50	1.66		
	NaCl			100	2.29		
	Inorganic salts	NaNO <sub>3</sub>	25	90	100	1.91	Pagels et al.(2003)
		NaNO <sub>3</sub>			50	1.86	
		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			100	1.95	
		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			100	2.70	
		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>			100	1.50	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			100	1.68	
NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	100	1.79	Johnson et al. (2004)				
Organic compounds	Malonic acid	25	90		1.53	Peng et al.(2001)	
	Oxalic acid				1.08		
	Succinic acid				1.00		
	Glutaric acid				1.30		
	Citric acid				1.38		
	DL-malic acid				1.39		
	L-(+)-tartaric acid				1.39		
Soot particles	Soot (sulfuric acid fraction ≤ 0.97)	25	95	30	1.14	Gysel et al.(2003)	
				50	1.10		
				100	1.03		
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -coated soot			50	1.52	Zhang et al.(2008)	
				155	1.34		
				245	1.25		
Mixture of soot and glutaric acid		100		1.93	Mikhailov et al. (2006)		

$${}^a\text{GF (Growth Factor)} = \frac{D_{p,RH}}{D_{p,0}}$$

## 사 사

본 연구는 BK21과 기상청 기상지진기술개발사업(CATER 2006-4104)의 지원으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- Gysel, M. et al. (2002) Hygroscopicity of aerosol particles at low temperature. 2. Theoretical and experimental hygroscopic properties of laboratory generated aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 63-68.
- Gysel, M. et al. (2003) Properties of jet engine combustion particles during the PartEmiss experiment: Hygroscopicity at subsaturated conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 30, doi:10.1029/2003GL016896.
- Johnson, G.R. et al. (2004) Method for measuring the hygroscopic behavior of lower volatility fractions in an mixed aerosol, *J. Aerosol Science*, 35, 443-455.
- Kotzick, R. and R. Niessner (1999) The effects of aging processes on critical supersaturation ratios of ultrafine carbon aerosols, *Atmos. Environ.*, 33, 2669-2677.
- Mikhailov, E.F. et al. (2006) Optical properties of soot-water drop agglomerates: An experimental

- study, *J. Geophys. Res.*, 111, D07209, doi:10.1029/2005JD006389.
- Pagels, J. et al. (2003) Characteristic of aerosol particles formed during grate combustion of moist forest residue, *J. Aerosol Science*, 34, 1043-1059.
- Peng, C. et al. (2001) The hygroscopic properties of dicarboxylic and multifunctional Acids: Measurements and UNIFAC predictions, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4495-4501.
- Semeniuk, T.A. et al. (2007) Hygroscopic behavior of aerosol particles from biomass fires using environmental transmission electron microscopy, *J. Atmos. Chem.*, 56, 259-273.
- Zhang, R. et al. (2008) Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 105(30), 10291-10296.