

대기 중 이온성분 변화에 의한 서울의 입자질량농도 변화 특성

최 은 경* · 설 경** · 오 시 온*** · 김 용 표****

Sensitivity of Particle Mass Concentration to the Ambient Ionic Concentration Changes in Seoul

Eun Kyung Choi* · Kyung Sul** · Si On Oh*** · Yong Pyo Kim****

요약 : 입자 내 흡습성 성분의 조성 변화는 그 자체로 입자질량농도에 영향을 미칠 뿐 아니라, 대기 중의 수분을 흡수 또는 증발하여 입자의 수분 함량을 변화시켜 입자질량농도에 영향을 미친다. 이 연구에서는 서울시에서 측정한 미세먼지와 기체상 농도 결과에 기체/입자 평형 모델을 이용하여 대기 중 흡습성 이온 성분 농도가 변할 때 미세먼지의 흡습성 이온과 수분 농도를 예측하여 서울시의 미세먼지 질량농도 변화 특성을 파악하고, 미세먼지 질량농도를 줄이는데 최적 조건을 검토하였다. 서울 대기 무기 물질 중 대부분을 차지하고 있는 총황산, 총질산, 총암모니아를 각 측정 농도의 50%, 100%(기준값), 150%, 200% 변화시키며 입자의 건조 질량농도와 수분을 포함한 총 질량 농도 변화를 검토하였다. 입자의 이온 농도만을 고려한 건조 질량농도는 질산의 변화에 가장 민감하였다. 그러나 이온 농도와 수분함량을 같이 고려한 총질량 농도는 연 평균 조건에서는 황산의 농도 증가에 가장 민감하게 증가하였으며, 암모니아의 농도감소에 가장 민감하게 감소하였다. 그러나 계절별로는 모든 계절에 황산의 증감에 가장 민감하게 변화하였다. 이와 같이 수분 함량이 황산에 더 민감한 이유는 서울의 평균 상대습도 조건에서 대부분 황산과 관련된 염들은 액상으로 존재하지만 질산과 관련된 염들은 고체상으로 존재하는 경우가 대부분이기 때문이다.

주제어 : 수분함량, PM_{2.5}, 무기이온, 입자질량농도, SCAPE

ABSTRACT : Hygroscopicity of particles is an important factor that determines particle water content and, thus, particle mass concentration. Since particle mass concentration, especially, that of fine particles is closely related with various air pollution phenomena, it is critical to understand hygroscopic properties of fine particles. In this study, sensitivity of fine particle mass concentration on the change of the total ambient concentrations of sulfuric acid, nitric acid, and ammonia is studied by applying a gas/particle equilibrium model on the fine particle (PM_{2.5}) measurement data in Seoul. Since there was enough ammonia to neutralize both total sulfuric acid and nitric acid in Seoul, when the levels of either acid changed, ammonium salts of either acid were formed or disappeared. However, at the mean ambient relative humidity condition in

* 이화여자대학교 환경학과 석사과정(Master's Course Student, Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University). 논문 주작성자인.

** 이화여자대학교 환경학과 대기환경연구실 연구원(Researcher, Atmosphere Environment Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University).

*** 이화여자대학교 환경학과 대기환경연구실 연구원(Researcher, Atmosphere Environment Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University).

**** 이화여자대학교 환경학과 교수(Professor, Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University).

Seoul, ammonium nitrate was in solid phase while ammonium sulfate was in aqueous phase. Thus the dry ionic concentration was most sensitive to the variation of nitric acid level, while the total mass concentration (ionic concentration plus water content) was most sensitive to the variation of sulfuric acid.

Key Words : water content, $PM_{2.5}$, inorganic ions, aerosol mass concentration, SCAPE

I. 서론

미세입자는 조대 입자에 비해 허파에 더 깊숙이 흡입되어 침착되기 때문에 인체 위해도가 더 크며, 빛 산란 효율이 더 커서 시정을 효과적으로 감소시킨다. 최근에는 입자의 빛 산란에 의한 복사 강제(radiative forcing) 영향이 보고 되면서 지구 환경 변화에 관련해서도 미세 입자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

입자는 황산염(SO_4^{2-})이나 질산염(NO_3^-), 암모늄(NH_4^+) 등의 무기 이온과 금속 원소와 같은 무기물과 원소 탄소와 유기 탄소와 같은 유기물, 그리고 수분으로 구성되어 있다. 특히 미세입자는 흡습성 무기 이온과 유기물, 수분이 주 성분으로 알려져 있다. 이 물질들의 입자상 농도는 대기 중에 존재하는 화학 물질들의 기체/입자상 분배에 의해 결정이 되는데 이것은 열역학 이론으로 설명될 수 있다. 그 중 입자의 수분은 입자의 질량농도와 빛 산란 효과에 큰 영향을 미친다고 알려져 있다(Malm and Day, 2001). 따라서 입자의 수분함량이 어떻게 결정되는지를 정량적으로 파악하는 것이 중요하다. 하지만 일반적인 입자상 성분의 농도를 분석하는 기술은 수분 함량을 측정하는데 적절하지 않기 때문에 직접적으로 입자의 수분함량을 측정하기 어렵다(McMurry and Stolzenburg,

1989). 따라서 정량적인 수분함량을 예측하기 위해서는 기체/입자상 간의 평형 상태를 가정한 모델을 이용하기도 한다(Meng et al., 1995a).

입자의 수분 함량은 입자의 황산염, 질산염, 암모늄염 또는 유기산과 같은 입자 내의 흡습성 물질의 농도와 대기의 상대습도에 의해 결정된다. 이들 흡습성 물질 가운데 황산염과 질산염은 대표적인 인위적 오염물질로써, 주로 화석연료의 연소에 의해 배출된 아황산가스(SO_2)와 질소 산화물(NO_x)의 대기 중 광화학 반응 생성물인 황산(H_2SO_4)과 질산(HNO_3)이 입자상으로 전환되어 생성된다. 미세입자에 있는 흡습성 이온의 농도는 그 자체로도 입자 질량 농도에 영향을 미칠 뿐 아니라, 대기 중의 수분을 흡수하여 입자의 수분 함량을 변화시켜 입자질량농도에 영향을 미친다. 따라서 대기오염물질 배출량 변화에 따라 입자의 흡습성 이온 농도가 변할 때, 미세입자의 질량 농도가 어떻게 변하는 가를 이해하는 것은 미세입자의 대기환경 기준의 준수 여부를 결정하는 데 중요할 뿐만 아니라, 시정 장애 등의 여러 대기오염 현상을 저감하기 위한 대책 수립에도 필요하다.

이 연구에서는 서울시에서 측정한 미세입자와 기체상 이온농도 결과에 기체/입자 평형 모델을 적용하여 대기 중 흡습성 이온 성분 농도

가 변할 때 미세입자의 흡습성 이온과 수분 농도를 예측하여 서울시의 미세입자 질량농도 변화를 파악하였다.

중 유기산 이온 등을 고려하여 전체 자료에서 음이온 합에 대한 양이온의 합의 당량 농도 비가 30%이상 차이 나는 자료는 제외하였다 (Park et al., 2004).

II. 연구 자료

이 연구에서 사용한 서울지역 측정 자료는 미세입자 이온성분 농도와 이에 대응하는 기체의 이온성분 자료이며, 건국대학교에서 2001년 4월부터 2002년 2월까지 디누더/필터팩을 이용하여 측정한 60개의 일 평균 자료이다. 채취와 분석에 대한 자세한 내용은 Kang(2003)에 제시되어 있다. 분석 항목은 $PM_{2.5}$ 질량, Na^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 농도, 기체상 NH_3 , HNO_3 , HCl 의 농도이다. 그 때의 기상 자료, 기온과 상대 습도는 기상청에서 제공하는 자료를 이용하였다.

채취와 분석의 정확성을 검증하기 위해 분석된 양이온과 음이온 당량 농도의 합의 비를 비교하여 정도 관리를 수행하였다. 입자 성분

$$0.7 < \frac{\sum \text{양이온}}{\sum \text{음이온}} < 1.3$$

정도 관리 결과 48개(80%)의 자료가 남게 되었다. <Table 1>은 측정한 성분의 대기 중 농도와 미세입자 질량농도, 상대 습도, 기온 자료이다. 평균과 표준편차, 중앙값과 최대값, 최소값을 통해 일별 측정 자료 간의 큰 다양성을 볼 수 있다. 이것은 분석 기간 동안 특별한 지역 내 배출원의 변화가 없었다고 보면 풍향과 풍속의 변이에 대한 장거리 이동과 같은 계절적 사건에 의해서 다양한 물질 농도 값을 나타낸 것으로 볼 수 있다(Matsumoto et al., 2003).

<Table 1>을 보면 무기 물질 중에서 황산염, 질산, 암모니아의 농도가 대부분을 차지하고

<Table 1> Fine particles($PM_{2.5}$) mass and ionic concentrations and related gaseous species concentrations measured between April 2001 to February 2002 in Seoul

Concentration ($\mu g\ m^{-3}$)	Mean	Standard dev.	Median	Max.	Min.
SO_4^{2-}	6.34	5.29	4.51	30.1	1.30
HNO_3 *	9.16	7.69	6.32	42.78	1.59
NH_3 *	7.51	3.69	7.13	22.58	2.21
Na^+	0.29	0.20	0.24	1.23	0.08
HCl *	1.55	1.46	1.08	7.59	0.61
K^+	0.49	0.32	0.40	1.69	0.13
Ca^{2+}	0.51	0.37	0.40	2.16	0.14
Mg^{2+}	0.12	0.09	0.09	0.41	0.02
$PM_{2.5}$ mass	51.7	33.9	42.4	214.6	12.8
RH(%)	57	12.1	57.0	83.3	32.2
Temperature (K)	285	9.7	286.4	301.6	263.4

* the sum of gaseous and particulate phase concentrations

있다. 황산과 질산과 같은 물질의 입자상 농도 분배에 의한 산성성분을 중성화 시킬 수 있는 암모니아가 매우 풍부하다는 것이 특징이다.

III. 모델

입자의 이온 농도 및 수분 함량을 예측하기 위해서 이용한 기체/입자 평형 모델은 SCAPE2 (Simulating Composition of Atmospheric Particles at Equilibrium 2)이다. SCAPE2는 기체상과 입자상의 수용성 무기 이온인 Na^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} 의 농도의 합과 그 때의 온도, 상대습도 자료로부터, 이들 오염물질의 기체와 입자 분배 정도 및 입자상의 상(고체, 수용액)을 예측하며, 이에 수반하여 입자상의 수분 함량과 입자 강 산성도를 예측한다. SCAPE 모델에서는 3가지 다른 활성계수를 구하는 방법(Bromley, Kusik-Meissner (K-M), 그리고 Pitzer 방법)이 선택 가능하다. 이번 연구에서는 전반적인 이온 강도(Ion strength) 범위에서 적용 가능한 K-M 방법을 이용하였다. 수분 함량을 계산하기 위해서 ZSR 방법을 적용한다. 모델에 관한 자세한 사항은 Kim et al.(1993a, 1993b), Kim and Seinfeld(1995), Meng et al.(1995b), Meng et al.(1998)에 제시되어 있다.

IV. 대기 이온 농도 변화에 따른 입자 질량 농도 변화

1. 모든 측정 대기 조성의 경우

주요한 대기오염물질인 아황산가스와 질소

산화물의 배출이 변하게 되면, 대기 중 황산염과 질산염의 농도가 변하게 된다. 이 연구에서는 배출의 변화에 의한 대기 중 총황산, 총질산 농도 그리고 이들 음이온과 중화 반응을 일으키는 총암모니아 농도를 변화시켜가면서, 그에 따른 미세입자 질량 농도 변화를 관찰하였다.

총농도란 기체상과 입자상에 존재하는 성분의 합이다. 예를 들어 총질산 농도는 기체상의 질산(HNO_3)과 입자상의 질산염(NO_3^-) 농도를 합한 농도이다. 물질의 기체상과 입자상을 합친 농도를 고려한 것은 총농도가 변하면 입자상과 기체상으로 분배되는 농도가 변하고 다른 물질과의 평형반응에 참여하는 농도 또한 변하기 때문에 각 물질의 대기 중 농도 변화에 대한 입자 질량농도 변화 정도를 이해하는 데 적절하다고 생각한다. 황산은 증기압이 매우 낮아 입자상으로만 존재하지만 총질산은 대기 중의 온도와 상대습도, 그리고 입자상 조성에 따라 기체상의 질산과 입자상의 질산염의 두 상 사이에서 이동할 수 있다. 황산의 경우 아황산가스(SO_2)는 기체상과 액상 전환과정을 통해서 입자상 황산으로 변한다. 기체상에서 아황산가스는 수산기(hydroxyl radical)와 반응하여 아황산염(hydrogen sulfite)를 형성하고 이것은 곧 산소와 결합하여 적은 양의 수분과 함께 황산기체(H_2SO_4)가 된다. 기체상 황산은 증기압이 낮기 때문에 수분의 출현에 핵으로 형성되거나 이미 존재하는 입자에 응집되기 쉽다(Watson et al., 1994). 이런 과정은 매우 짧은 시간 내에 진행되기 때문에 입자상에 존재하는 황산염만 고려하는 것은 적절하

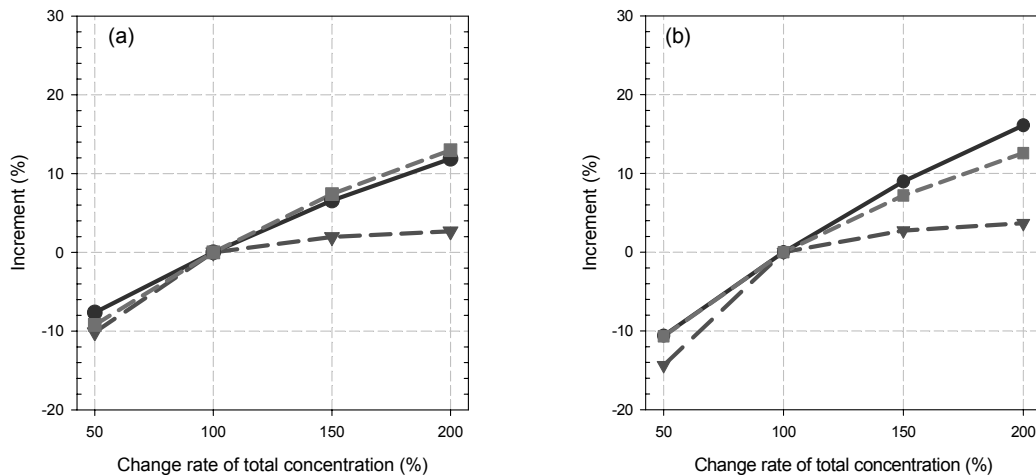
다고 생각한다.

이온 성분의 농도변화는 측정 농도의 50%, 100%(기준값), 150%, 200%에 대해 고려하였다. 한 성분의 농도를 변화시킬 때, 다른 성분의 총농도는 변하지 않는 것으로 가정하였다. 두 종류의 농도 변화를 계산하였다. 첫째로 이온 성분의 농도 변화에 따른 입자 내 무기이온의 질량농도(건조 질량농도)를 예측하고, 둘째로 무기이온 농도와 대기 기상조건에 따른 수분함량을 계산하여 건조 질량농도와 합한 농도(총질량농도)를 예측하였다.

〈Figure 1〉에서 보듯이 건조 질량농도는 총질산의 변화에 의해 가장 민감하였고 수분을 포함한 총질량농도는 총황산의 변화에 가장 민감하였다. 대기에 있는 기체상 질산은 이용가능한 암모니아와 중화 반응하여 입자상으로 이동한다. 서울 대기의 경우 〈Table 1〉에서 알 수 있듯이 총암모니아가 총황산과 우선 반응하는 것을 고려하더라도 총질산과 반응하기에

충분하기 때문에(평균 당량 농도는 총암모니아가 0.44 eq m^{-3} 로 총황산의 0.13 eq m^{-3} 와 총질산 0.15 eq m^{-3} 를 더한 값보다 크다.) 총질산의 농도 증가는 입자상 질산암모늄 증가로 나타난다. 암모니아는 입자상의 황산과 우선 반응하므로 총황산의 농도 증가는 질산이 반응할 수 있는 암모니아 농도를 감소시켜 질산의 입자상 농도에 영향을 미치지만, 현재 서울 대기에는 총암모니아가 워낙 풍부하기 때문에 그 영향은 적다. 따라서 건조 질량 농도는 총황산보다 총질산의 증가에 민감하게 나타났다. 서울 대기 중 총암모니아 농도가 워낙 높아 총암모니아 농도 증가는 입자 농도에 큰 영향을 미치지 않지만 감소하는 경우에는 다른 이온 농도들이 상당히 민감하게 변하였다. 즉, 서울의 대기는 암모니아 과잉으로 입자 조성의 특성이 결정된다.

그러나 수분을 포함한 총질량농도의 경우에는 총황산의 농도 변화에 가장 민감하게 변했



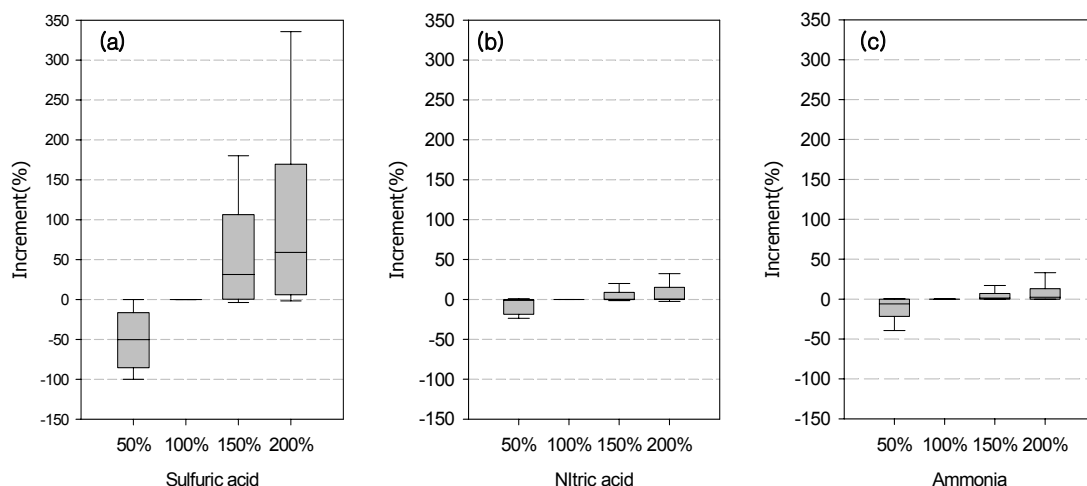
〈Figure 1〉 Sensitivity of (a) dry particle mass concentration and (b) total particle mass concentration with ambient total ionic concentration changes(solid circle line: sulfuric acid change, dotted triangle line: ammonia change, dotted square line: nitric acid change)

다. 이 현상을 이해하기 위해서는 입자 내의 무기 이온 구성과 수분 함량 사이의 관계, 그리고 무기 이온의 형태에 대한 이해가 필요하다. 총이온 농도 변화에 따른 수분 함량 변화를 <Figure 2>에 나타냈다. 측정 대기 조성의 경우를 모두 살펴보기 위해서 48개 입자의 수분함량 변화율들의 10, 25, 50, 75, 90 퍼센타일(percentile) 값을 제시하였다. 입자의 수분함량은 총황산의 농도 변화에 가장 민감하게 변하였다.

입자의 수분 함량은 입자내 이온이 수분을 흡수하기 용이한 형태로 존재하는 지에 따라, 즉 고체로 존재하는지 수용액 내의 이온 형태로 존재하는지 여부에 따라 총이온 농도에 따른 민감도가 달라진다. 입자 내 물질이 고체상인지 액상인지의 여부는, 그 물질의 조해점과 대기 중 상대습도에 의해 결정된다. 특정 염은 조해점 이하의 상대습도에서는 고체상으로 존재하고 조해점 이상의 상대습도에서는 액상으로

존재한다. 실제 경우 대기 중 입자는 다성분이며, 이 경우에 특정 염의 조해점은 그 염의 단일 성분의 조해점보다 낮아지게 된다(Wexler and Seinfeld, 1991). 따라서 일반적으로 문헌에 제시된 조해점과는 다른 조해점에서 고체상-액상 변환이 일어나게 된다.

서울 대기 입자의 평균 조성에서의 각 성분의 조해점을 알아보기 위해서 상대습도에 따른 입자 내 수분 변화 경향을 알아보았다. 서울의 대표 대기 조성은 평균 측정값을 이용하였다. 상대습도를 수분 함량이 '0'으로 예측된 36%부터 80%까지 증가시켰을 때 수분 함량 변화 경향과 그 때 출현한 고체염의 종류를 <Figure 3>에 나타냈다. 출현한 고체들은 Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , KNO_3 , MgSO_4 , CaSO_4 이고 앞의 일곱 염은 각각 37%, 37%, 57%, 45%, 63%, 59%, 62% 상대습도에서부터 액상으로 변하며, CaSO_4 는 특이하게 64%부터 고체상으로 변하였다. 황산염(SO_4^{2-})과 관련된

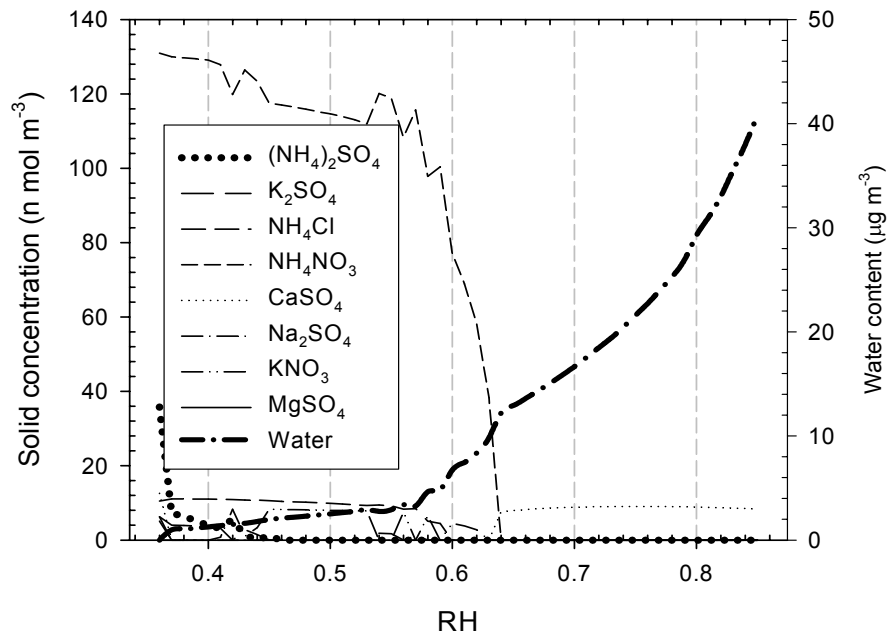


<Figure 2> Sensitivity of water content with total ion concentration change, (a) sulfuric acid, (b) nitric acid and (c) ammonia

고체들은 질산염(NO_3^-)에 비해 낮은 상대 습도에서 액상으로 전환되는 것을 알 수 있다. 높은 상대습도에서 출현한 CaSO_4 의 경우 수분 함량에 거의 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다. <Table 1>에서 제시된 측정 상대습도 값은 $57 \pm 12\%$ (평균 \pm 표준편차)로 상대적으로 황산에 관련된 물질들이 액상으로 존재하기 쉽기 때문에 황산의 농도 변화는 직접적으로 입자상 이온의 형태로 전환되었고, 그에 따라 <Figure 2>에 나타난 것과 같이 수분 흡수 효과가 크게 나타난 것이다. 이와는 대조적으로 입자 내 질산의 농도 변화는 대부분의 상대습도 영역에서 그 형태가 고체상으로 증가하기 때문에 수분 흡수에 효과적이지 못했다. 따라서 <Figure 1>처럼 수분을 포함한 입자의 총질량 농도는 총황산의 변화에 가장 민감하게 나

타난 것이다.

대기 조성에 대한 입자 질량농도 변화에 상대습도가 미치는 영향을 살펴보기 위해서 측정 평균 상대습도인 57%와 대상 질산염이 모두 액상으로 존재하는 상대습도 70%에서 수분을 포함한 총질량농도 변화를 살펴보았다. 상대습도 57%에서 48개 자료 중 36개는 총질산의 농도 변화보다 총황산의 농도 변화에 민감하게 나타났고 12개가 총질산의 농도 변화에 더 민감하게 나타났다. 그러나 상대습도 70%에서는 48개 중 23개가 총황산의 농도 변화에, 25개가 총질산의 농도 변화에 민감하게 나타났다. 같은 조성이라도 상대습도가 증가할수록 질산의 입자상 농도 증가가 수분 함량을 증가시키는 데 기여하는 것이 커짐을 알 수 있다.



<Figure 3> Change of particle water content and solids with relative humidity at average ambient condition in Seoul

2. 계절별 평균 측정 대기 조성의 경우

전체 측정 결과의 평균을 사용하여 얻은 결과는 전반적인 경향을 살펴볼 수 있지만 각각의 변화에 대한 효과를 명확히 구분하기 어렵다. 이 절에서는 계절별 평균 대기 조성을 이용하여 대기 중 농도 변화에 따른 입자 질량 농도 변화를 살펴보았다. 이 방법은 계절별 상대습도와 기온, 조성의 차이도 고려하면서 각각의 물질 농도 변화가 미치는 효과를 뚜렷하게 비교 할 수 있는 장점이 있다. <Table 2>은 계절별 대기 조건을 정리한 것이다.

계절별 평균 농도를 기준으로 총황산, 총질산, 총암모니아의 총 농도가 50%, 100%(기준값), 150%, 200% 변했을 때 수분 함량의 변화에 의한 총입자 질량농도 변화를 <Figure 4>에 정리하였다. 총황산의 농도 변화에 가장 민감한 변화를 보였고 총암모니아와 총질산의 농도 변화에 대해서는 상대적으로 둔감했다. 계

절별로 각 이온에 대한 민감도 경향은 같지만 약간의 정도 차이가 있는 것은 계절별로 대기 조성과 기온, 상대습도 차이로 인해 이온들과 수분의 입자상 농도 분배가 달라졌기 때문이다. 입자 조성에 따른 상대습도 영향을 이해하기 위해서 계절별로 입자내 출현한 고체염 종류와 이들이 고체상으로 존재하는 상대습도를 <Table 3>에 나타냈다. 계절별로 출현한 고체들과 그것들이 존재하는 상대습도 영역이 다르게 나타났다. 이는 앞에서 설명하였듯이 입자의 조성에 따라 각 고체염의 조해점이 달라지기 때문이다. 각 고체들과 관련된 이온의 입자상 농도 변화가 대기 상대습도 조건에 따라서 고체상으로 변할지 액상으로 변할지 결정된다. 황산에 관련된 물질들은 계절 평균 상대습도보다 낮은 상대습도에서 액상으로 전환되기 때문에 대기 중 황산의 농도 변화에 수분 함량이 민감하게 변했고 질산에 관련된 물질들은 평균 상대습도보다 높은 상대습도에서

<Table 2> Seasonal mean values of the fine particles ionic concentrations($\mu\text{g m}^{-3}$) and temperature and RH

	Temp. (K)	RH (%)	Na^+	SO_4^{2-}	NH_3^*	HNO_3^*	HCl^*	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Spring	289.0	51	0.48	7.62	8.11	10.38	0.87	0.51	0.82	0.24
Summer	300.2	64	0.25	2.72	6.04	3.93	0.36	0.21	0.16	0.08
Fall	286.5	58	0.19	6.73	9.03	11.38	2.23	0.55	0.40	0.08
Winter	237.5	59	0.20	5.88	5.87	7.49	2.01	0.51	0.40	0.06

* the sum of the gaseous phase and particle phase mass concentrations

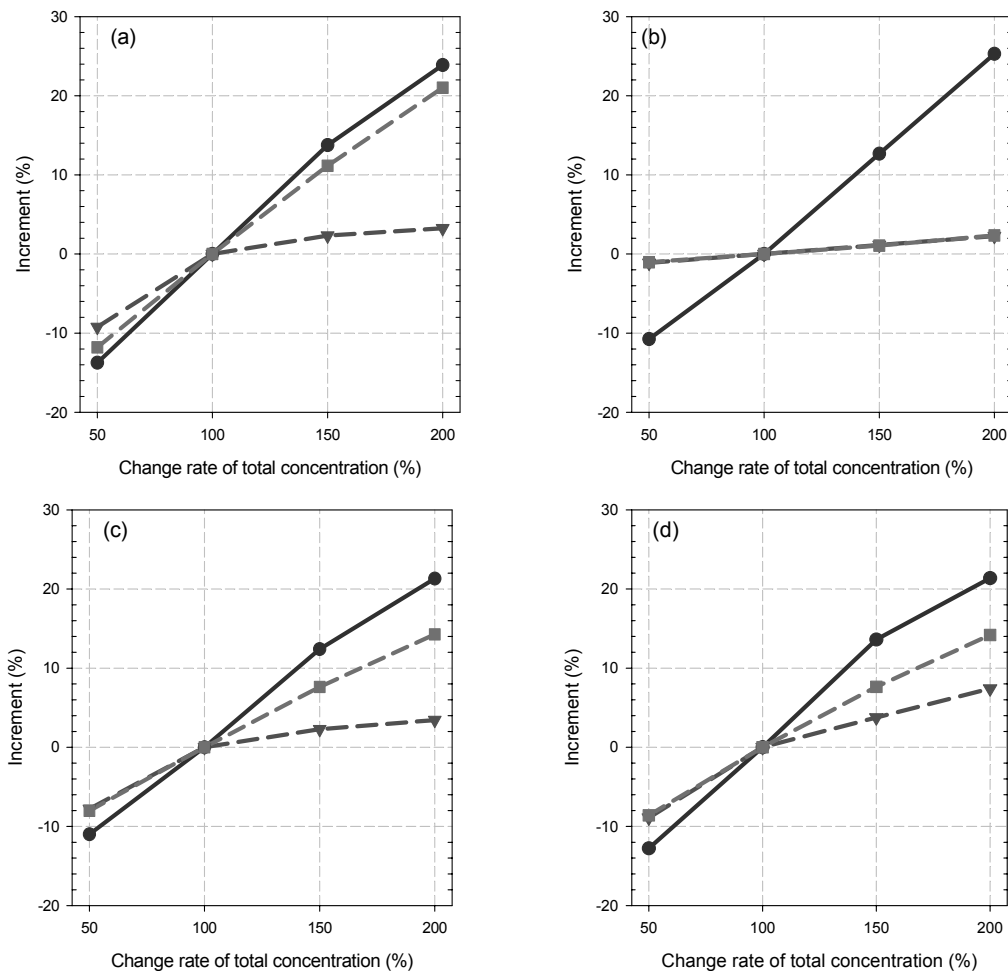
<Table 3> Relative humidity range(%) with solid appearance at the ambient conditions in each season in Seoul

	Na_2SO_4	K_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4Cl	NH_4NO_3	KNO_3	CaSO_4
Spring					~65	~65	69~
Summer	~49	~59	~50				
Fall		~55	~51	~58	~61	~59	61~
Winter		55~60	~54	~65	~66	~54	65~

액상으로 전환되기 때문에 대기 중 질산의 농도 변화는 입자내 고체상으로 변하여 수분 함량이 둔감하게 변했다. 연평균 조성의 경우에는 입자의 총질량농도 변화에는 총암모니아 감소에 가장 민감하였으나, 계절별로 계산한 결과 총황산 변화에 가장 민감하게 변하였다.

V. 요약

대기 중 미세 입자 농도 증가는 인체 위해성 증가와 시정 악화의 원인이 된다. 입자 질량 농도를 증가시키는 주요 요인의 하나는 입자 내 수분 함량이다. 따라서 수분 함량을 결정하는 주요 변수를 이해하는 것은 효과적으로 미세 입자의 질량 농도를 줄이는 정책 결정 과정의 선행 조건이다. 그렇지만 수분의 휘발성과



〈Figure 4〉 Sensitivity of total particle mass concentration with ambient total ionic concentration changes at (a) spring, (b) summer, (c) fall and (d) winter (solid circle line: sulfuric acid change, dotted triangle line: ammonia change, dotted square line: nitric acid change)

여러 물질의 다양한 고체/액체 변환 메커니즘은 직접적인 수분 함량 측정을 어렵게 만든다. 따라서 이 연구에서는 기체/입자 열역학 평형 모델을 적용하여 입자의 수분 함량을 계산하고, 흡습성 이온 농도 변화에 따른 입자의 질량 농도 변화를 계산하였다.

서울 대기에 있는 미세 입자 질량 농도의 상당 부분을 차지하고 있는 총황산염, 총질산염, 총암모늄염의 농도 변화에 따라 수분 함량을 포함한 입자의 질량농도가 어떻게 변하는지 살펴보았다. 서울은 황산, 질산과 중화 반응할 수 있는 암모니아가 풍부하기 때문에 농도 증가의 경우 암모니아의 농도 변화에 비해 황산과 질산의 농도 변화에 입자 질량농도가 더 민감하게 변했다. 그러나 농도 감소의 경우는 암모니아 농도 변화에 입자 질량농도가 더 민감하게 변했다. 입자의 이온농도 변화는 질산의 농도 변화가 황산의 농도 변화에 비해 민감하게 나타났지만 수분함량에 미치는 영향은 황산의 농도 변화가 질산의 농도 변화에 비해 민감하게 나타났다.

입자내 이온의 흡습성은 이온의 형태(phase)에 의해 결정되고 이것은 상대습도와 밀접한 관계가 있다. 입자상 물질은 특정 상대습도 이상에서 고체상에서 액상으로 전환되는 데 황산과 관련된 입자상 물질은 질산과 관련된 입자상 물질보다 더 낮은 상대습도에서 액상으로 전환된다. 서울의 상대습도는 $57 \pm 12.1\%$ 이고 이 조건에서 대부분 황산과 관련된 물질은 액상으로 존재하지만 질산과 관련된 물질은 고체상으로 존재하는 경우가 대부분이기 때문에 수분함량은 황산에 더 민감하게 나타났다.

따라서 총질량농도는 황산의 농도 변화에 민감하게 변화였다.

이온농도 변화에 의한 영향이 상대습도에 따라 어떻게 달라지는 지 살펴보기 위해서 평균 상대습도인 57%와 입자내 이온이 모두 액상으로 존재하는 70% 상대습도에서 수분을 포함한 입자 질량농도 변화를 비교하였다. 상대습도가 57%일 때는 황산의 농도 변화에 의한 영향이 크게 나타났지만 상대습도가 70%에서는 질산의 농도 변화에 의한 영향과 황산의 농도 변화에 의한 영향이 비슷하게 나타났다. 이것으로부터 질산의 농도 변화가 상대습도가 높아질수록 수분함량 증가에 미치는 영향이 커지는 것을 알 수 있다.

계절별 입자 조성 차이를 고려하여 이온 농도 변화에 따른 수분함량과 입자 질량농도에 미치는 영향을 살펴보았다. 계절별로 입자내 물질이 나타내는 조해점과 상대습도가 다르기 때문에 이온 농도 변화에 의한 입자 질량 변화율은 차이를 보이지만 황산, 질산, 암모니아 순으로 각 농도 변화에 민감하게 나타났고 그 경향이 뚜렷하게 구분되었다.

따라서 과거 황 저감 정책에 의해 황산염 농도가 저감되고 상대적으로 질산염 농도의 비중이 더 커졌지만 서울의 현재 대기 조건에서는 황산염이 입자의 수분 함량에 기여하는 정도가 질산염보다 상당히 크기 때문에 미세입자 질량 농도 저감에 있어 황의 농도저감이 효과적일 것으로 밝혀졌다.

참고문헌

- Kang, C. M., 2003, *Characteristics of the fine particles and source apportionments using the CMB model in Seoul area*, Ph.D. Thesis, Konkuk University, Seoul.
- Kim, Y. P., Seinfeld, J.H. and Saxena, P., 1993a, "Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model", *Aerosol Science and Technology*, 19: 157~181.
- Kim, Y. P., Seinfeld, J. H. and Saxena, P., 1993b, "Atmospheric gas-aerosol equilibrium II. Analysis of Common approximations and activity coefficient calculation methods", *Aerosol Science and Technology*, 19: 182~198.
- Kim, Y. P. and Seinfeld, J. H., 1995, "Atmospheric gas-aerosol equilibrium III. Thermodynamics of Crustal Elements Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} ", *Aerosol Science and Technology*, 22: 93~110.
- Malm, W. C. and Day, D. E., 2001, "Estimates of aerosol species scattering characteristics as a function of relative humidity", *Atmospheric Environment*, 35: 2845~2860.
- Matsumoto, K., Uematsu, M., Hayano, T., Yoshioka, K., Tanimoto, H. and Iida, T., 2003, "Simultaneous measurements of particulate elemental carbon on the ground observation network over the western North Pacific during the ACE-Asia campaign", *Journal of Geophysical Research*, 108: 18739~18754.
- McMurry, P. H. and Stolzenburg, M. R., 1989, "On the sensitivity of particle size to relative humidity for Los Angeles aerosols", *Atmospheric Environment*, 23: 497~507.
- Meng, Z., Seinfeld, J. H., Saxena, P. and Kim, Y. P., 1995a, "Contribution of water to particulate mass in the south coast air basin", *Aerosol Science and Technology*, 22: 111~123.
- Meng, Z., Seinfeld, J. H., Saxena, P. and Kim, Y. P., 1995b, "Atmospheric gas-aerosol equilibrium: IV. Thermodynamics of carbonates", *Aerosol Science and Technology*, 23: 131~154.
- Meng, Z., Dabdub, D. and Seinfeld, J. H., 1998, "Size-resolved and chemically resolved model of atmospheric aerosol dynamics", *Journal of Geophysical Research*, 103: 3419~3436.
- Park, M. H., Kim, Y. P. and Kang, C. H., 2004, "Aerosol composition change due to dust storm: measurements between 1992 and 1999 at Gosan, Korea", *Journal of Geophysical Research*, 109: doi:10.1029/2003JD004110.
- Watson, J. G., Chow, J. C., Lurmann, F. W. and Musarra, S. P., 1994, "Ammonium nitrate, nitric acid and ammonia equilibrium in wintertime Phoenix, Arizona", *Journal of Air & Waste Management Association*, 44: 405~412.
- Wexler, A. S. and Seinfeld, J. H., 1991, "Second generation inorganic aerosol model", *Atmospheric Environment*, 25A: 2731~2748.

원 고 접 수 일 : 2004년 12월 6일
 1차심사완료일 : 2005년 1월 10일
 2차심사완료일 : 2005년 2월 14일
 최종원고채택일 : 2005년 2월 28일