

## PC3) 서울 지역의 계절별 $\text{HNO}_3(\text{g})$ 와 $\text{NO}_3^-(\text{p})$ 모델링 Modeling of Seasonal Variations in $\text{HNO}_3(\text{g})$ and $\text{NO}_3^-(\text{p})$ in Seoul

이시혜\* · 김영성 · 김용표\* · 김진영 · 문길주

한국과학기술연구원 지구환경연구센터, \*이화여자대학교 환경학과

### 1. 서 론

Sulfate와 nitrate는 도심 지역의 대표적인 인위적 오염물질이다. 서울의 대기질은 지난 20년간  $\text{SO}_2$ 의 농도가 크게 감소하면서 sulfate의 농도는 감소한 반면,  $\text{NO}_2$ 의 농도는 증가하는 추세에 있어서 nitrate가 대기질에 미치는 영향 역시 커지는 것으로 예상되고 있다. 2차 대기화학반응이 활발할 때 nitrate는 주로 미세입자로 존재하는데, 미세입자는 사람의 호흡기계 질환을 일으킬 뿐만 아니라 빛의 산란이 큰 0.4 - 1.0  $\mu\text{m}$  영역의 입자여서 시정 장애에도 크게 기여한다. 또한 일반적으로 미세입자는 기체에 비하여 침적으로 쉽게 제거되지 않기 때문에 장기간 대기질 오염에 영향을 끼칠 수 있다.

반휘발성 물질인 nitrate는 채취하는 동안 휘발되는 양이 많아서 온도가 높은 여름철에 특히 실제보다 낮게 포집될 수 있고, nitric acid가 filter materials에 흡착되어 nitrate로 포집될 우려도 있다 (ten Brink *et al.*, 1997). 본 연구에서는 nitrate의 측정의 어려움을 감안하여 RACM 메카니즘을 이용한 상자 모델과 기체/입자 평형 모델인 SCAPE를 이용하여 계절별 nitric acid와 nitrate의 농도 변화를 살펴보았다.

### 2. 연구 방법

본 연구의 접근 방법은 Stockwell *et al.* (2000)의 방법과 유사하다. 먼저 측정된 VOC와 대기질 오염 자료를 이용하여 광화학 상자 모델을 통해  $\text{NO}_x$ 에서  $\text{HNO}_3(\text{g})$ 로 전환된 기체상 반응 결과를 얻었다. 상자 모델에서 구한 총질산 농도는 측정된 다른 대기 오염물질들의 농도와 함께 일평균 농도값으로 SCAPE의 입력 자료로 이용된다. 이 때 기체/입자 평형 모델인 SCAPE를 통해 각 계절별로 입자상 질산염과 기체상 질산 농도가 구해진다.

모델의 초기 농도는 환경부에서 운영하는 서울의 11개 측정소의 계절별 평균값을 이용하였고, 배출량 자료는 서울, 수도권 지역의 광화학 모델링에서 사용된 값 (Kim and Ghim, 2002)을 보정하여 사용하였다. 이전 연구의 배출량 자료는 일변화가 고려된 반면 본 연구의 배출량에서는 일변화가 고려되지는 않았으나 계절별 변화가 고려되었다. 온도, 습도 등의 기상 자료는 기상청 자료를 이용하여 역시 계절별 평균값을 사용하였다. 모사기간은 각 계절별로 6일 동안 시뮬레이션 하였고, 모델의 예측값은 측정값과 비교하여 비슷한 하루를 선정하고 같은 날을 계속 반복시켰다. 이 때 계절을 대표할 수 있는 측정값은 위에서 언급한 측정소의 공간적, 시간적 평균을 하여 구하였다.

### 3. 결 과

광화학 상자 모델인 SBOX model을 통해 얻어진 총질산 농도와 그 밖의 다른 기체상, 입자상 농도들의 총합은 SCAPE의 입력 자료로 사용되는데, 모두 일평균 농도값이 이용된다. 그림 1, 2는 1차로 대상 영역내 입, 출력을 무시한 상태에서 SBOX와 SCAPE를 통해 계산된 총질산의 기체/입자 농도이다.

입자상 nitrate의 농도는 여름철에 높게 예측되었는데 디누더의 싸이클론 직경이 2.5  $\mu\text{m}$ 이기 때문에 조대 입자 영역은 포함되지 않았고, backup nylon filter를 사용하지 않았을 경우 여름철 높은 온도로 인해 휘발된 양이 많을 것으로 예상된다. 또한 Anderson air sampler를 이용한 필터팩을 사용하였을 경우 디누더 보다 휘발되는 양이 더 많은 것으로 알려져 있으므로 (ten Brink *et al.*, 1997) 질산염의 모델 예측값 보다 측정값이 낮을 수 있다.

여름철의 기체상 nitric acid의 농도는 불확실한 VOC 배출량 자료로 인해 모델 오차가 발생하였거나 측정 오차에 의해 예측값과 측정값의 차이가 발생한 것으로 생각된다. 여름철의 경우  $\text{NO}_x$  배출량은 겨울철 보다 낮지만 높은 온도로 인해 총질산으로 전환된 양이 많기 때문에 기체상으로 존재하는  $\text{HNO}_3$ 의 농도가 높게 예측된 것으로 추정된다.

또한 겨울철의 경우 낮은 상대습도로 인해 OH 래디컬 생성이 줄어들어  $\text{NO}_2$ 와 OH 래디컬이 반응하

여 생성되는 총질산 농도가 줄어들었기 때문에 nitrate와 nitric acid의 농도가 낮게 예측된 것으로 생각된다. 만약 대기 중에 모델의 입력 자료로 사용된 배출량보다 많은 VOC가 존재한다면, OH 라디칼이 증가하면서 모델의 예측값이 증가할 것으로 예상된다.

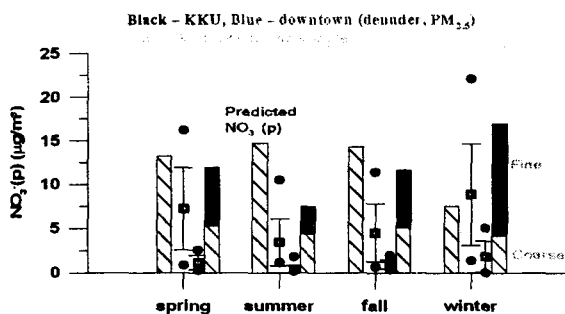


그림 1. 계절별  $\text{NO}_3^-(p)$  농도. 좌측부터 첫 번째는 예측치, 이후는 측정치. 2번째는 건국대 (denuder,  $\text{PM}_{2.5}$ ; Lee *et al.*, 1999), 3번째는 광화문 (denuder,  $\text{PM}_{2.5}$ ; 강충민 등, 1999), 4번째는 건국대 (Anderson sampler; 천만영 등, 1994)

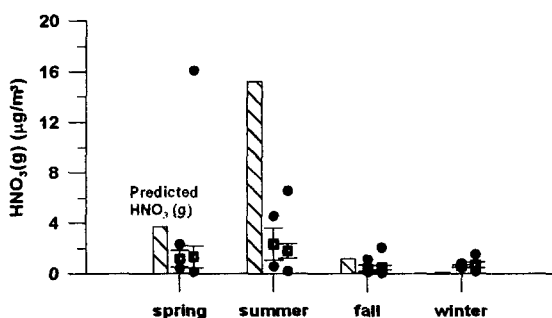


그림 2. 계절별  $\text{HNO}_3(g)$  농도. 좌측부터 첫 번째는 예측치, 이후는 측정치. 2번째는 건국대 (denuder ; Lee *et al.*, 1999), 3번째는 광화문 (denuder ; 강충민 등, 1999)

## 감사의 글

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술개발사업 (과제번호 5-7-1)과 과학기술부 국가지정연구실 사업인 스모그 챔버를 이용한 스모그 생성 메커니즘 규명 연구 (과제 번호 2000-N-NL-01-C-184)의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고 문헌

- Stockwell, W.R., Watson, J.G., Robinson, N.F., Steiner, W. and Sylte, W.W. (2000). The ammonium nitrate particle equivalent of  $\text{NO}_x$  emission for wintertime conditions in Central California's San Joaquin Valley. *Atmos. Environ.*, 34, 4711-4717.
- Kim, J.Y. and Ghim, Y.S. (2002). Effects of the density of meteorological observations on the diagnostic wind fields and the performance of photochemical modeling in the greater Seoul area. *Atmos. Environ.*, 36, 201-212.
- ten Brink, H.M, Kruijsz, C., Kos, G.P.A. and Berner, A. (1997) Composition/size of the light - scattering aerosol in the Netherlands, *Atmos. Environ.*, 31, 3955-3962.
- Lee, Hak Sung, Kang, Choong-Min, Kang, Byung-Wook, Kim, Hui-Kang (1999) Seasonal variations of acidic air pollutants in Seoul, South Korea. *Atmos. Environ.*, 33, 3143-3152.
- 강충민, 이승일, 조기철, 안준영, 최민규, 김희강 (1999) Annular Denuder System을 이용한 수도권지역의 산성오염물질 및  $\text{PM}_{2.5}$  성분농도 특성, *한국대기환경학회지*, 15, 305-315
- 천만영, 이영재, 김희강 (1994) 서울시 부유분진 중 질산암모늄 농도, *한국대기보전학회지*, 10, 130-136