한국대기환경학회 2003 춘계학술대회 논문집
Proceeding of the 35th Meeting of KOSAE(2003)
Korean Society for Atmospheric Environment

PC2) 광화학 상자모델과 기체/입자 평형모델을 이용한 서울의 계절별 질산염 농도 예측

Prediction of Ambient Concentration of Nitrate in Seoul Using a Photochemical Box Model and a Gas-Aerosol Equilibrium Model

이시혜 · 김영성 · 김용표[1] · 김진영
한국과학기술연구원 지구환경연구센터, [1]이화여자대학교 환경학과

1. 서 론

대기 중의 질산에 의해 생성되는 질산염은 해염성분이나 토양성분과 만나 조대입자 영역에 머물거나 암모늄과 만나 미세입자로 존재할 수 있다. 미세입자로 존재하는 질산염은 여름철과 같은 광화학 반응이 활발할 때 2차적으로 생성되는 물질로, 반휘발성 특성 때문에 측정하는 과정에서 오차가 발생할 가능성도 크다. Seinfeld (1986)에 의하면 미국의 도심 지역에서 미세입자 중 황산염이나 질산염 등 2차 이온 성분의 비율이 전체 입자의 40~60 %를 차지한다고 보고되고 있으며, 대표적인 도심 지역인 서울에서도 비슷하다 (강충민 등, 1999). 미세입자 중에서 이온 성분이 차지하는 비중이 큼에도 불구하고 현재 우리나라에서는 이온 성분의 계절 분포에 관한 자료가 부족한데, 이의 상당 부분은 반휘발성의 질산염 때문이다. 본 연구에서는 광화학 상자모델과 기체/입자 평형모델을 통해 서울 지역의 계절별 질산염 농도를 예측하고, 다른 대기오염물질들의 농도나 기온, 상대습도와 같은 변화에 따라 이온 성분들이 어떻게 존재하는 알아보고자 한다.

2. 연구 방법

모델링 방법은 기본적으로 이시혜 등 (2002)과 유사하다. 먼저 광화학 상자모델의 RACM 메커니즘을 통해 기체상의 총질산 농도를 구하였다. 이 때 구해진 농도는 기체상과 입자상이 합해진 농도이므로 기체/입자 평형모델인 SCAPE를 이용하면 입자상과 기체상으로 존재하는 질산염과 질산의 농도를 알 수 있다. 본 연구에서는 1990년대를 대표할 수 있는 서울의 계절별 질산염 농도를 구하기 위해 모델의 입력 자료 중 가장 민감한 요소로 작용하지만 현재 정확한 배출량을 알 수 없는 배출량을 결정하는데 많은 노력을 기울였다.

서울의 계절별 배출량은 Kim and Ghim (2002)이 서울, 수도권 지역의 광화학 모델링에서 사용된 값을 기초로 하였다. 그림 1과 같이 광화학 반응에 주로 기여하는 NO_x와 VOC 배출량을 25 % 간격으로 변화시켜 가면서 NO_2, 일최고 오존, 질산염에 관한 등농도 곡선을 그려보았다. 질산염 측정값은 cascade impactor (천만영 등, 1994), 필터팩 (김진영 등, 1995), 디누더 (Lee *et al.*, 1999)를 이용해 구한 농도 중 계절별 평균값이 가장 큰 값과 작은 값에서 영역을 표시하였고, NO_2와 일최고 오존 농도는 측정지역과 측정시간의 오차를 고려해 강수가 없는 날의 서울지역 20여개 측정소의 평균값에 ±10% 범위를 주었다. 이 때 등농도 곡선에서 질산염 농도와 대기 중 NO_2, 일최고 오존 농도를 함께 표시하면 겨울철과 같이 세 영역이 겹쳐지는 부분이 생긴다. 이 영역에서 배출량을 결정하였고, 여름철과 같이 겹쳐지는 부분이 없을 경우에는 배출량에 가장 민감한 일최고 오존 농도를 만족하는 곳에서 배출량을 결정하였다.

3. 결 과

그림 1에서와 같은 방법으로 기체상 반응의 배출량을 결정한 후 기체/입자 평형모델을 통해 질산염을 비롯한 황산염, 암모늄 등의 이온 성분들의 농도를 구해보면 그림 2와 같이 나타난다. 여름철 이온 농도가 가장 높은데 이것은 여름철에 활발한 광화학 반응으로 인해 질산염, 황산염 등의 농도가 비교적 높게 나타나고, 높은 상대습도와 함께 흡습성 물질들의 농도가 높기 때문에 입자내 수분 함량이 다른 계절에 비해 많아졌기 때문이다. 겨울철의 경우 암모늄 농도가 가장 낮은 상태에서 황산염의 농도가 비교적 높기 때문에 입자상으로 존재하는 질산염의 농도가 낮게 나타난다. 또한 겨울철 일최고 오존 농도가 낮은 것을 볼 때 광화학 반응이 활발하지 못하다는 것을 알 수 있고, 이것은 NO_2와 OH 래디컬의 반응에 의해 형성되는 질산의 농도에 영향을 끼치고 겨울철 낮은 질산염 농도로 이어진다. 봄철 이온 농도는 가장 낮은 값을 보이는데 수분 함량이 다른 계절에 비해 두드러지게 낮게 나타난다. 이러한 원인을

알아보기 위해 봄철 상대습도를 3 %씩 변화시켰을 때 상대습도가 56 %에서 59 %로 변할 때 수분 함량이 급격히 증가함을 알 수 있었다. 그러므로 봄철 상대습도가 53 %임을 고려할 때 상대습도가 약 56 % 정도에서 입자가 수분을 머금기 시작하는 조해점을 보임을 짐작할 수 있다.

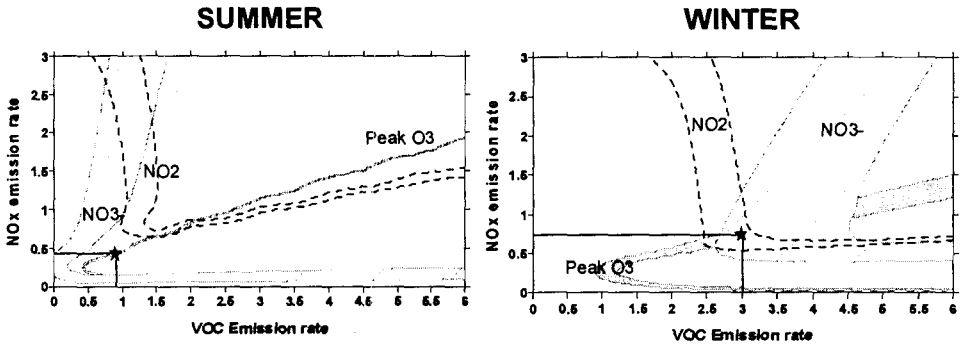

Fig. 1. Determination of NO_x and VOC emissions from nitrate, NO_2 and peak *ozone* isopleths.

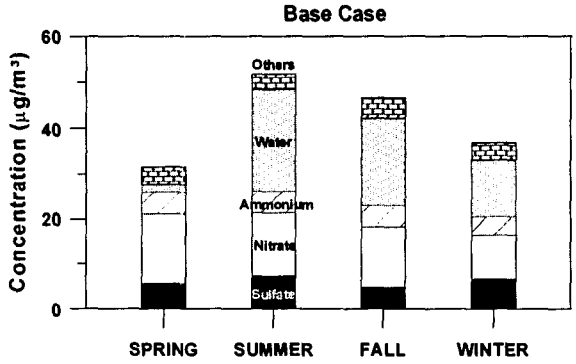

Fig. 2. Ion concentrations in the base case.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원의 금수강산 21 과제와 21세기 프론티어 연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술개발사업 (과제번호 5-7-1)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

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.

Lee, H.S., Kang, C.-M., Kang, B.-W., and Kim, H.-K. (1999) Seasonal variations of acidic air pollutants in Seoul, South Korea. Atmos. Environ. 33, 3143-3152.

Seinfeld, J.H. (1986) Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, Wiley-Interscience, New York, NY.

강충민, 이승일, 조기철, 안준영, 최민규, 김희강 (1999) Annular denuder system을 이용한 수도권 지역의 상성오염물질 및 PM2.5 성분 농도 특성, 한국대기환경학회지, 15, 305-315.

김진영, 김용표, 심상규, 문길주, 천만영, 김희강 (1995) 서울지역 입자의 수분함량 및 강산성도 예측, 한국대기보전학회지, 11, 69-76.

천만영, 이영제, 김희강 (1994) 서울시 부유분진 중 질산암모늄 농도, 한국대기보전학회지, 10, 130-136.