

도시 대기중에서 $\text{NH}_4\text{NO}_{3(s,aq)}-\text{HNO}_{3(g)}-\text{NH}_{3(g)}$ 의 평형에 관한 연구(II)

A Study on Equilibrium of $\text{NH}_4\text{NO}_{3(s,aq)}-\text{HNO}_{3(g)}-\text{NH}_{3(g)}$ in Urban Atmosphere

천 만 영* · 이 영 재 · 김 희 강

*안성산업대학교 환경공학과
건국대학교 환경공학과
(원고접수 : 1993. 3. 24)

Man-Young Chun, Young-Jae Lee and Hui-Kang Kim

(Received 24 March 1993)

Abstract

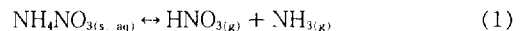
Theoretical prediction of the equilibrium of temperature and relative humidity dependence involving $\text{HNO}_{3(g)}$, $\text{NH}_{3(g)}$ and $\text{NH}_4\text{NH}_{3(s,aq)}$ was compared with atmospheric measurement of particulate nitrate(NO_3^-), Ammonia-Nitric Acid partial pressure product ($[\text{NH}_{3(g)}][\text{HNO}_{3(g)}]$ ppb²) by a triple filter pack sampler from Oct 1991 to July 1992.

The measured HNO_3-NH_3 concentration product K was greater than equilibrium constant K_p calculated from thermodynamic data of $\text{NH}_4\text{NO}_{3(s,aq)}-\text{HNO}_{3(g)}-\text{NH}_{3(g)}$ during fall, winter and spring. But K was lower than K_p in summer. K was greater than K_p as the result of supersaturation by air pollution, particularly anthropogenic NH_3 . The reason of $K < K_p$ was due to removal of particulate nitrate(NO_3^-) by rainout and washout. NH_4NO_3 which consists mainly of particulate nitrate is formed by reaction between HNO_3 and NH_3 . As a result of the removal of particulate nitrate(NO_3^-) by rainout and washout, concentrations of HNO_3 and NH_3 are decreased by equilibrium transfer(Le Chatelier's Law) in atmosphere.

1. 서 론

생활수준의 향상과 공업의 발달로 석유, 석탄 및 천연가스 등과 같은 화석연료의 사용량은 날로 증가하고 있으며 이러한 화석연료의 연소로 인하여 대기중으로 방출되는 NO_x 양 또한 증가되고 있다(에너지 통계년보, 1991; 환경연감, 1991). 이 NO_x 는 대기중에서 여러 복잡한 물리·화학적 변화를 거쳐 가스상 nitrate(HNO_3) 및 입자상 nitrate(NO_3^-) 로 변환된다(B. R. Appel et al., 1978; J. B. Milford et al., 1987; T. Okita et al., 1976; C. W. Spicer et al., 1982; C. C. Wang et al., 1975; 角脇 怡, 1980). 광화학 활성이 큰 주간 및 하계에 주로 생성되

는 HNO_3 는 대기중의 NH_3 와 기상균일반응을 하여 NH_4NO_3 를 생성한다. 이 NH_4NO_3 는 휘발성이 커서 기온이 높고 습도가 낮은 여름 및 주간에는 식(1)과 같이 HNO_3 와 NH_3 로 해리되며, 기온이 낮고 습도가 높아지면 (1)의 역반응이 일어나 다시 NH_4NO_3 가 생성된다.



Stelson과 Seinfeld(1982)는 열역학 자료를 이용하여 온도와 상대습도에 의존하는 평형상수를 유도하고 Appel 등(1980)이 대기중에서 측정된 자료를 이용하여 이를 확인하였다. 그러나 인구와 산업시설이 밀집되어 있는 대도시의 대기 상황에서는 심한

오염으로 인하여 대기중에는 평형농도 이상의 HNO_3 와 NH_3 가 과포화 상태로 존재할 가능성도 있다.

이 연구는 오염된 도시대기중에 존재하는 HNO_3 와 NH_3 의 과포화 여부를 알아보기 위하여 Stelson과 Seinfeld(1982)가 열역학 자료에서 유도한 NH_4NO_3 와 평형상태에 있는 HNO_3 및 NH_3 의 농도적인 이론 평형상수 K_p 와 도시 대기중에서 실측한 HNO_3 와 NH_3 의 농도적 K 를 비교·검토하였다.

2. 실험 및 분석

대기중의 입자상 nitrate(NO_3^-), 가스상 nitrate(HNO_3) 및 NH_3 를 분리 포집하기 위하여 3단 포집기(Norwegian사제, 47mm ϕ)를 사용하였다(천만영 등, 1992). 3단 포집기에 사용한 여지로는 입자상 물질을 포집하기 위하여 pore size 1 $\mu\text{m}\phi$ 의 teflon filter(Gelman사제)(Joh W. et al., 1978)를, HNO_3 를 포집하기 위하여 pore size 0.45 $\mu\text{m}\phi$ 의 nylon filter(Gelman사제)(J. Tesch et al., 1979)를, 그리고 NH_3 포집용으로는 Glass fiber filter(Whatman사제)를 증류수에 넣고 40분간 초음파 세척기에서 수세한 후 1% oxalic acid와 20% glyceline 혼합액에 침적시킨 후 105 $^\circ\text{C}$ 에서 2시간 건조시킨 것을 사용하였다. 그리고 이 세 가지 필터를 순서대로 3단 포집기에 장착하여 포집유량 25 l/min으로 포집하였다(L. M. Hildemann et al., 1984 ; J. E. Sickles et al., 1989). 포집이 끝난 후 필터는 즉시 포집면이 아래로 향하도록 비이커에 넣고 증류수 20ml를 가하여 초음파 세척기에서 40분간 추출하여 Whatman 41번 여지로 여과한 후 여액을 분석액으로 사용하였다.

NH_4^+ 분석은 Indophenol Blue법으로, NO_3^- 는 Ion chromatography(Dionex사제, Model 2010i)로 분석하였으며, 또 기온 및 상대습도는 기상청 자료를 이용하였다. 각 성분의 분석 계통도는 그림 1과 같다.

3단 포집기에 의한 시료 포집 기간은 표 1과 같이 '91년 10월부터 '92년 7월까지 계절별로 포집하였고, 각 성분의 경시변화를 알아보기 위하여 주간에는 2시간, 야간에는 3~6시간 간격으로 24시간 연속 포집하였다. 포집 장소는 서울시 성동구 모진동 소재 건국대학교 공과대학 옥상(지상 약 15m)에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

실험 기간중 3단 포집기로 포집한 입자상 nitrate(NO_3^-), HNO_3 및 NH_3 농도, HNO_3 와 NH_3 농도적 $K(K = P_{\text{HNO}_3}P_{\text{NH}_3} \text{ppb}^2)$, 그리고 기온 및 상대습도 등

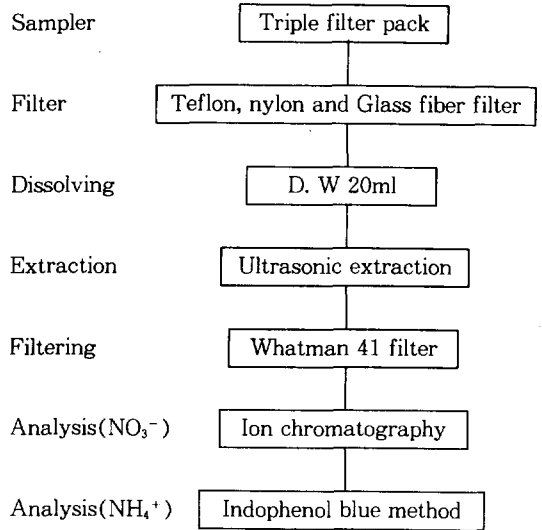


Fig. 1. Analytical process of samples.

Table 1. Sampling period.

Season	Fall	Winter	Spring	Summer
Sampling time	'91. 10. 8 10. 9 10. 10	'92. 1. 23 2. 16 2. 19	'92. 4. 2 4. 8 4. 20	'92. 7. 6 7. 7 7. 8

의 계절별 경시변화는 아래 그림 2와 같다.

그림 2에서 보듯이 HNO_3 의 농도는 가을, 겨울, 봄 및 여름의 주간 평균값이 각각 3.76, 1.21, 2.82 및 4.16ppb였으며 야간 평균값은 각각 1.24, 0.39, 1.02 및 2.11ppb로 일사량이 커서 온도가 높고 습도가 낮은 하계와 주간에는 농도가 높고 일사량이 적어 기온이 낮고 습도가 높은 동계 및 야간에는 그 농도가 낮았는데 HNO_3 농도는 계절변화 및 경시변화가 뚜렷하였다. 주간 및 하계에 HNO_3 농도가 높은 것은 강한 일사량에 의하여 O_3 , H_2O_2 및 H_2SO_4 가 많이 생성되고 이것들과 NO_x , 입자상 nitrate(NO_3^-) 등이 반응하여 HNO_3 를 생성하기 때문이다(천만영, 1992 ; T. Okita et al., 1976 ; C. W. Spicer et al., 1982 ; C. C. Wang et al., 1975). 그러나 NH_3 농도는 가을, 겨울, 봄 및 여름 농도가 각각 3.97, 2.22, 4.13 및 5.53ppb로 여름에는 농도가 높고 겨울에는 낮아서 계절별 변화는 뚜렷하였으나 경시변화는 뚜렷한 경향을 보이지 않고 불규칙하게 변화하였다.

대기중의 HNO_3 와 NH_3 의 농도적 K 값은 주간 및 하계에는 높고 동계와 야간에는 낮은 값을 보였다. 기온이 높고 습도가 낮은 주간에는 반응(1)과 같이

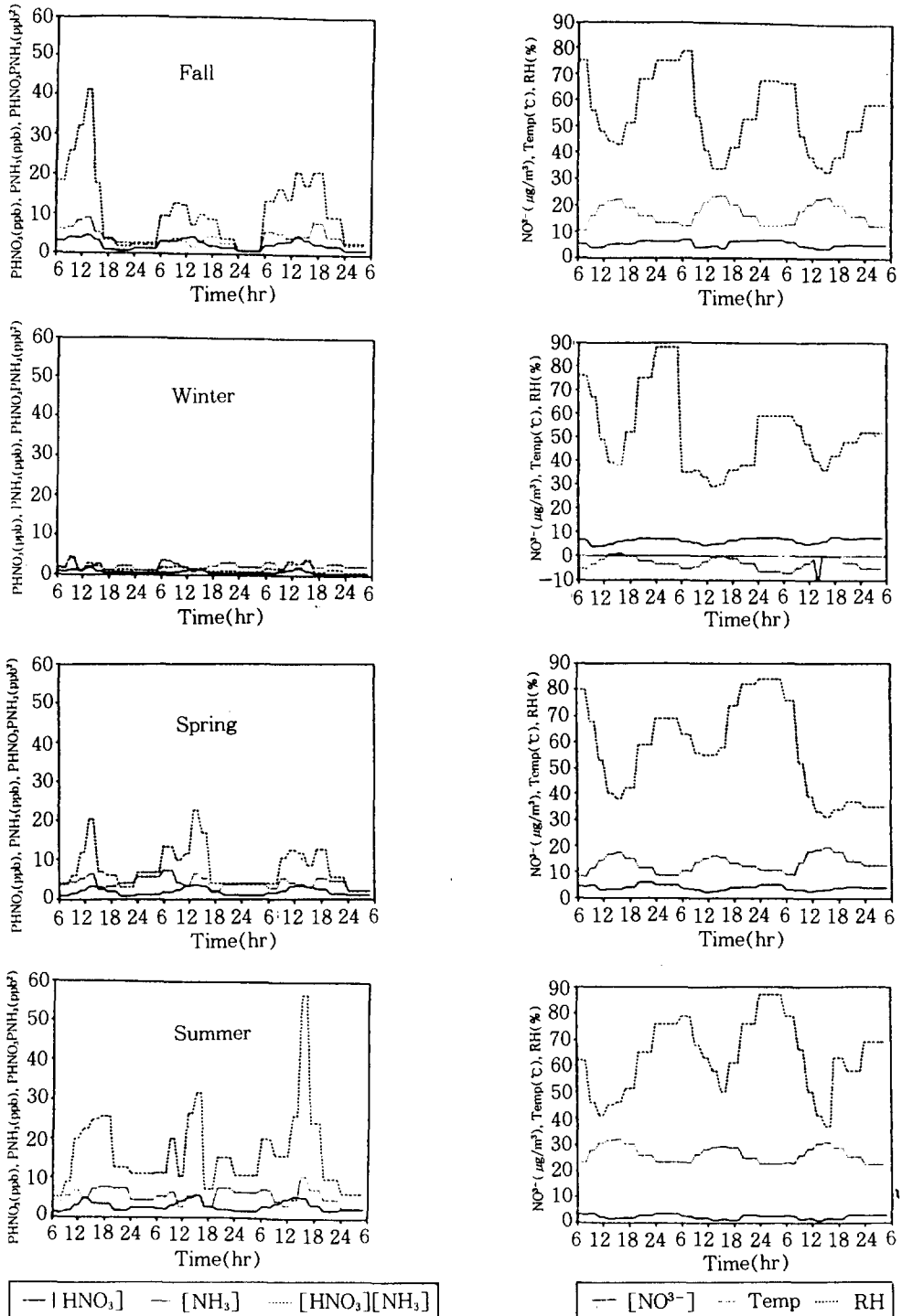


Fig. 2. Diurnal variations of HNO_3 , NH_3 , $\text{HNO}_3\text{-NH}_3$ production(K), particulate nitrate(NO_3^-), Temp and relative humidity(%) in urban ambient air.

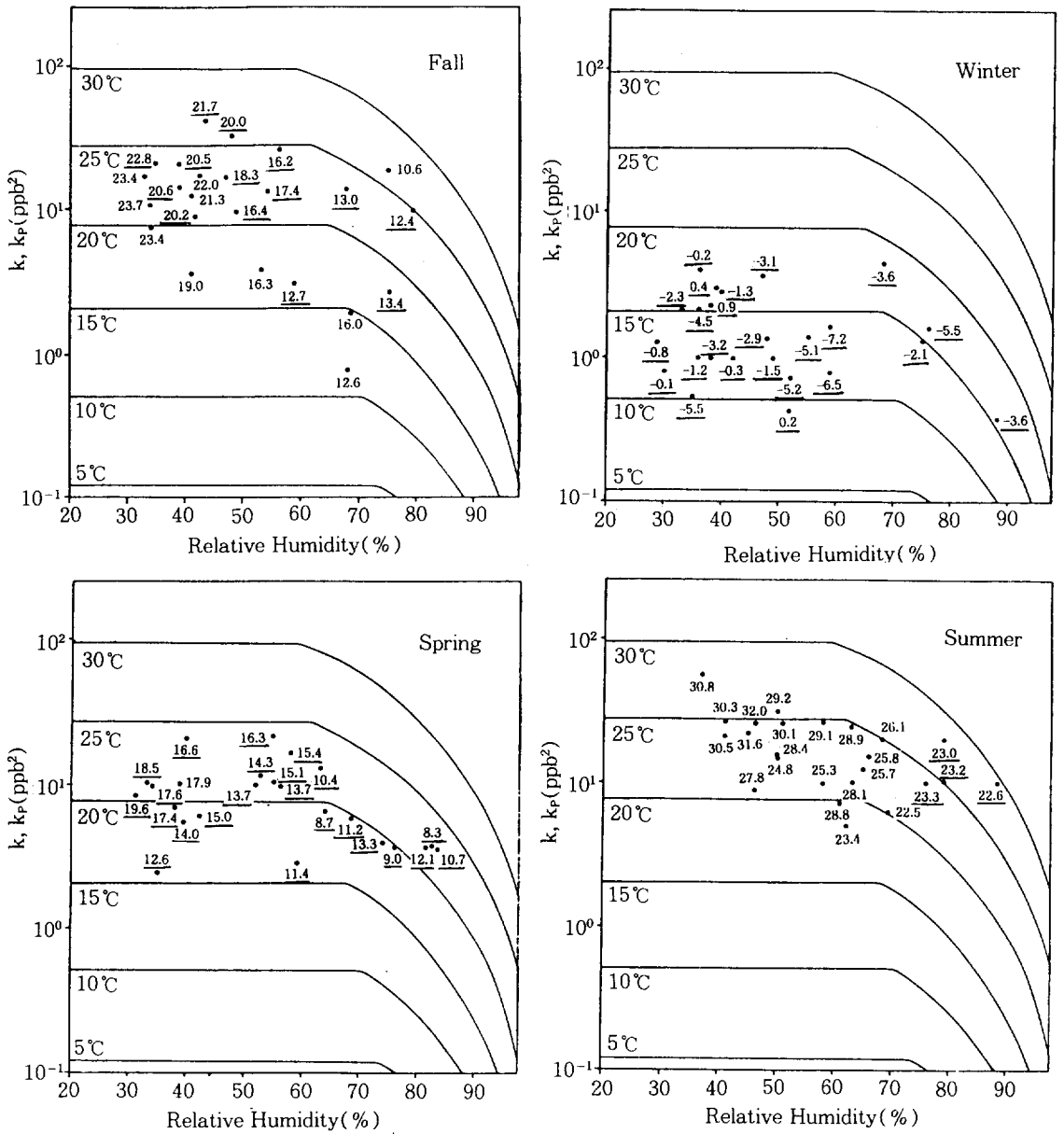


Fig. 3. Relative humidity and temperature dependance of the NH_3-HNO_3 product in Seoul : (···) Predicted NH_4NO_3 equilibrium constant of relative humidity dependance at 5, 10, 15, 20, 25 and 30°C. Underlined temperature refer to points positively deviating from the equilibrium constant calculated at the relative humidity and temperature of each measurement.

NH_4NO_3 가 해리되며 기온이 낮고 습도가 높은 야간에는 역으로 HNO_3 와 NH_3 가 반응하여 NH_4NO_3 가 생성됨을 알 수 있다.

그림 3은 Stelson과 Seinfeld(1982)가 열역학 자료에서 유도한 NH_4NO_3 의 이론 평형상수 $K_p(=$

$P_{\text{HNO}_3}P_{\text{NH}_3} \text{ ppb}^2)$ 와 대기중에서 실측한 HNO_3 와 NH_3 의 농도적 K값을 그린 것이다. 대기중의 상대습도가 고체 NH_4NO_3 의 조해점 이하일 때는 반응(1)의 평형상수가 온도에만 의존하지만 상대습도가 조해점 이상일 때는 NH_4NO_3 가 수용액 상태가 되어 평

형상수는 온도뿐만 아니라 상대습도에도 의존하게 되어 HNO_3 , NH_3 및 NH_4NO_3 세 성분은 기온과 습도에 의존하는 평형이 유지된다(Stelson and Seinfeld, 1982). 그림에서 실선은 각 온도에서의 이론평형상수 K_p 값이다. 직선부분은 상대습도가 NH_4NO_3 의 조해점 이하인 경우이며 이때는 NH_4NO_3 가 고체상태로 존재하므로 K_p 는 온도에만 의존하는 일정한 값이 된다. 곡선부분은 상대습도가 NH_4NO_3 의 조해점 이상인 경우이며 이때는 NH_4NO_3 가 수용액 상태로 존재하므로 K_p 는 습도가 증가함에 따라 수용액 중의 NH_4NO_3 농도가 작아져 감소하게 된다. 또 그림중의 각 점은 측정시 대기의 온도와 습도에서의 K 값이다. 그리고 각 점 옆의 숫자는 대기온도이며 온도에 밀줄을 친 것은 K 가 K_p 보다 큰 경우이고 밀줄이 없는 것은 K 가 K_p 보다 작은 경우이다.

가을, 겨울 및 봄의 K 값은 대부분이 K_p 보다 더 커서 대기중에 HNO_3 와 NH_3 가 과포화 상태로 존재하였다. 일반적으로 NH_3 의 주발생원은 토양으로 기온이 높은 여름에는 토양중의 NH_3 생성 박테리아의 활동이 왕성하여 대기중에는 NH_3 농도가 높고 동계에는 토양의 동결로 NH_3 생성 박테리아의 활동이 저하되어 대기중의 NH_3 농도가 낮은 것으로 알려져 있다(김희강, 1981; 조석진 등, 1988). 이번 실험에서 토양의 동결로 NH_3 생성이 최소인 동계의 NH_3 농도가 2.22ppb로 김희강(1981)이 측정된 비오염 지역의 NH_3 농도인 1.3ppb보다 훨씬 높아 도시 대기중에는 인위적인 NH_3 가 상당량 존재하고 있음을 알았다. 또 NH_3/HNO_3 비가 가을, 겨울, 봄 및 여름의 평균값이 각각 1.69, 3.22, 2.33 및 1.94로 연중 계속 NH_3 농도가 HNO_3 농도보다 높아 $K > K_p$ 의 원인은 주로 인위적으로 생성·배출되는 NH_3 때문인 것으로 사료된다. NH_3 농도가 HNO_3 보다 연중 계속 높은 것은 HNO_3 는 NO_x 와 O_3 , H_2O_3 등과 반응하여 생성되는 2차 대기오염물질임에 반하여 NH_3 는 자연적·인위적으로 생성·배출되는 1차 오염물질이기 때문으로 사료된다(김희강, 1981; 조석진 등, 1988; 천만영 등, 1992; T. Okita et al., 1976; C. W. Spicer et al., 1982; C. C. Wang et al., 1975).

그러나 여름에는 K 가 K_p 보다 더 적어 대기중의 HNO_3 와 NH_3 가 오히려 이론적인 평형농도 이하로 존재하였다. 또 여름의 입자상 nitrate(NO_3^-) 농도도 $2.62\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 가을, 겨울 및 봄의 5.64, 6.42 및 $4.06\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 낮았다. 이것은 하계에는 잦은 강우로 인한 rainout과 washout 현상때문에 부유분진중 입자상 nitrate(NO_3^-)의 대부분을 차지하는 NH_4NO_3 (천만영 등, 1992; J. B. Milford et al., 1987)가 제

거되어 대기중에서의 농도가 낮아지므로 인하여 반응(1)의 평형이 Le Chatelier의 평형이동의 법칙에 의하여 좌측으로 이동되기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

1991년 10월부터 92년 7월까지 계절별로 서울시 성동구 모진동 전국대학교 공과대학 옥상에서 대기중에 존재하는 NH_4NO_3 와 HNO_3 , NH_3 세 성분간의 평형에 관하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) HNO_3 농도는 기온이 높고 습도가 낮은 주간 및 하계에 높고 기온이 낮고 습도가 높은 야간 및 동계에는 낮아서 계절별 변화 및 경시변화가 뚜렷한 경향을 보였다. NH_3 농도는 여름에는 높고 겨울에는 낮은 계절적 변화를 보였으나 경시변화는 뚜렷한 경향을 보이지 않고 농도 변화가 불규칙하였다. 또 대기중의 HNO_3 와 NH_3 의 농도적 K 값(= $P_{\text{HNO}_3}P_{\text{NH}_3}$ ppb²)도 하계 및 주간에는 높고 동계 및 야간에는 낮은 경향을 보였다.

2) K 값이 이론 평형상수 K_p 보다 가을, 겨울 및 봄에는 대부분이 더 커서 대기중에 HNO_3 와 NH_3 가 과포화 상태로 존재하였고 여름에는 K 값이 K_p 보다 더 작았다.

3) $K > K_p$ 의 원인은 대기중의 NH_3 농도가 비오염지역의 농도보다 높고 또 연중 NH_3 농도가 HNO_3 농도보다 훨씬 높아 인위적으로 생성·배출한 NH_3 때문으로 사료된다.

4) $K < K_p$ 의 원인은 잦은 강우에 의한 rainout 및 washout 때문에 대기중의 입자상 nitrate(NO_3^-) 농도가 낮아지므로 인하여 NH_3 와 HNO_3 가 반응하여 NH_4NO_3 를 생성하는 평형이동 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

- 에너지통계연보 (1991) 동력자원부.
 환경연감 (1991) 환경처.
 조석진, 박천서, 엄대익 (1988) 土壤學, 3판, 향문사, 116-118.
 천만영, 강병욱, 김희강 (1992) 도시대기중에서 $\text{NH}_4\text{NO}_3(s)$ - $\text{HNO}_3(l)$ - $\text{NH}_3(g)$ 의 평형에 관한 연구, 대기보전학회지, 8(3), 198-203.
 金熙江 (1981) 大氣中におけるアンモニアの舉動に關する研究, 慶應大學博士學位論文.
 角脇 恰 (1980) 名古屋市大氣中における海鹽粒子の舉動, 日本化學會紙, 1, 141-146.

- Appel, B. R., L. Evaldo Kothny, M. Emanuel Hoffer, M. George Hidy, and Jerome Wesolowski (1978) Sulfate and Nitrate Data from the California Aerosol Characterization Experiment(ACHEX), *Environ. Sci. Technol.*, 12(4), 418-425.
- Appel, B. R., Y. Tokiwa, E. M. Hoffer, E. L. Kothny, M. Haik, and J. J. Wesolowski (1980) Evaluation and development of procedures for determination of sulfuric acid, total particle-phase acidity and nitric acid in ambient air phase II. *Calif. Air Res. Board A6-209-30 Final report.*
- Hildemann, L. M., A. G. Russell and G. R. Cass (1984) Ammonium and Nitric Acid concentration in Equilibrium with Atmospheric Aerosol: Experiment vs Theory, *Atmosph. Environ.*, 18(9), 1737-1984.
- Joh. W (1978) Measurement of the Filtration Efficiencies of Selected Filter Type, *Atmosph. Environ.*, 12, 2015-2019.
- Milford, J. B. and C. I. Davison (1987) The Sizes of Particulate Sulfate and Nitrate in the Atmosphere-A Review, *JAPCA*, 37(2), 125-134.
- Okita, T., Morimoto, Mizawa, and S. Konno (1976) Measurement of Gaseous and Particulate nitrate in the Atmosphere, *Atmosph. Environ.*, 10, 1085-1089.
- Sickles, J. E., L. L. Hodson, E. E. Rickman, Jr., M. L. Saeger, D. L. Hardison, A. R. Tumer, C. K. Sokoi, and E. D. Estes (1989) Comparison of the Annular Denuder System and the Transition Flow Reactor for Measurements of Selected Dry Deposition Species, *JAPCA*, 39(9), 1218-1224.
- Spicer, C. W., J. E. Howes, Jr., T. A. Bishop, L. H. Anold, and R. K. Stevens (1982) Nitric Acid Measurement Methods: An Intercomparison, *Atmosph. Environ.*, 16(6), 1487-1500.
- Stelson, A. W and J. H. Seinfeld (1982) Relative Humidity and Temperature Dependence of the Ammonium Nitrate Dissociation Constant, *Atmosph. Environ.*, 16(5), 983-992.
- Tesch, J. (1979) Selective Collection and Measurement of Particulate Nitrate and Gaseous HNO_3 in the Ambient Air, *EPA-600/2-79-051*, 67-77.
- Wang, C. C., L. I. Davis, Jr. C. H. Wu, S. Japar, H. Niki, B. Weinstock (1975) Hydroxyl Radical Concentration Measured in Ambient Air, *Science*, 189, 797-800.