

서울지역 입자의 수분함량 및 강산성도 예측 Estimation of water content and strong acidity of ambient particles in Seoul

김진영¹⁾ · 김용표 · 심상규 · 문길주 · 천만영²⁾ · 김희강³⁾

한국과학기술연구원 환경연구센터

¹⁾점 서울대학교 대기과학과

²⁾안성산업대학교 환경공학과

³⁾건국대학교 환경공학과

(1994년 9월 22일 접수, 1995년 2월 9일 채택)

J. Y. Kim¹⁾, Y. P. Kim, S. G. Shim, K. C. Moon,
M. Y. Chun²⁾, H. K. Kim³⁾

Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology

¹⁾*also in Department Atmospheric Sciences, Seoul National University*

²⁾*Department of Environmental Engineering, Ansung Industrial University*

³⁾*Department of Environmental Engineering, Konkuk University*

Abstract

Water content and strong acidity are estimated for ambient particles measured between Fall, 1991 and Summer, 1992 in Seoul using a gas/aerosol equilibrium model, called SCAPE. Particle water content and formation of solid species are closely related to ambient relative humidity and ionic concentrations. Generally, water content of particles is high during the night and summer. Estimated particle strong acidity level of Seoul is similar to that of Los Angeles, U.S.A. Acidity of wet and dry depositions in Seoul is discussed.

1. 서 론

대기중 부유분진중에 수분을 흡수하는 조해성 물질(hygroscopic species)인 NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- 이온성분이 상당량 차지하고 있으므로 대기중의 입자무게의 상당부분을 수분이 차지하고 있는 것으로 알려져 있다(Heintzenberg, 1989; Okada, 1983). 입자내의 수분함량은 입자의 구름응결핵(cloud condensation nuclei) 여부에 큰 영향을 주고(Sievering et al., 1992), 시정장애현상에도 큰 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다(Sloane and White, 1986). 따라서 입자내의 수분함량을

아는 것은 매우 중요하다.

그러나 일반적인 입자의 무게농도 측정방법은 입자를 포집한 여과지를 항습조(desiccator)에서 45%정도의 상대습도에서 24시간 동안 건조, 또는 가습시킨 후, 여지 무게를 측정하기 때문에 포집시와 칭량시의 상대습도 차이에 따라 입자 수분함량이 다를 가능성이 높다.

또 하나의 문제점은 일반적으로 입자내의 수분함량이 대기중의 수분과 평형을 이루고 있기 때문에 대기중의 온도, 습도가 변함에 따라서 입자내의 수분함량도 따라서 계속해서 변한다는 것이다. 그러나 현재의 입자 포집방법은 입자내의 수분함량을 정량적으로 연속적으로 측정할 수 있는 방법이 개발되어 있지 않다. 연속 입

Table 1. Comparison of Gas/Aerosol Equilibrium Routines^{a)}.

	EQUIL KEQUIL	MARS	SEQUILIB	AIM	SCAPE
Treated Components (No. of components)	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻ (3)	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻ (3)	NH ₄ ⁺ , Na ⁺ NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ SO ₄ ²⁻ (5)	NH ₄ ⁺ , Na ⁺ NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ SO ₄ ²⁻ (5)	NH ₄ ⁺ , Na ⁺ NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ SO ₄ ²⁻ (5)
Approximations on Species and Concentrations	No	Yes	Yes	No	No
Divided Domain	No	Yes	Yes	No	Yes
Size Segregation	Yes	No	Yes	No	No
Temperature Depen ence of Theremodynamics ^{b)}	μ γ a_w	K	K	μ RHD	K RHD
Kelvin Effect	Yes	No	No	No	No

^{a)} EQUIL: Bassett and Seinfeld(1983); KEQUIL: Bassett and Seinfeld(1984);
MARS: Saxena et al.(1986); SEQUILIB: Filinis and Seinfeld(1987); AIM: Wexler and
Seinfeld (1991); SCAPE: Kim et al.(1993ab)

^{b)} μ : Chemical potential; γ : Activity coefficient; K: Equilibrium constant;
 a_w : Water activity; RHD: Deliquescence relative humidity

차농도 측정장치의 입구에 가열기를 설치하여, 수분을 증발시킨 입자를 포집하여, 가열장치를 통하지 않고 포집한 입자와의 무게차로 수분함량을 측정하는 방법이 쓰이고 있으나, 수분을 증발시킬 때, 그와 평형을 이루고 있는 입자내의 오염물질의 조성이 변하기 때문에 정확한 수분함량을 구하기 힘들다.

대기중의 산성도는 사람의 건강에 피해를 줄 뿐 아니라(National Research Council, 1990; Spengler, 1990), 각종 시설 및 작물에 피해를 준다고 알려져 있기 때문에(Seinfeld, 1986), 그 정도를 정확하게 아는 것이 중요하다. 특히 서울지역의 산성비를 포함한 산성물질 강하(acid deposition) 문제는 수도권에서의 산성물질 배출량이 많을 뿐만 아니라 아시아대륙에서의 급속한 산업화에 따른 산성오염물질의 장거리이동 가능성이 있기 때문에 심각해질 가능성이 있다.

수용액입자(수용액상의 부유분진이나 비, 눈, 안개 등)의 강산성도는 보통 해리된 수소이온농도로 나타내며, pH 단위로 표시한다(약산성도는 해리하지 않은 수소이온농도를 의미하며, 이 두 산성도의 합을 총산성도라 한다, Seinfeld, 1986). 이 pH 단위는 다음과 같이 정의된다(Kim et al., 1993b).

$$pH = -\log m_H^+ \quad (1)$$

이 때, m_H^+ 는 수용액에서의 수소이온의 몰랄농도(molality, mole/kg water)이다. 따라서 부유분진의 산성도는 두 농도에 의해서 좌우된다. 즉 수소이온 농도(mole H⁺/m³ air)와 수분함량(water content, g water/m³ air)이다. 그러나 이 두 농도는 실험적으로 구하기 매우 힘들다. 입자 산성도를 측정하는데 흔히 쓰이는 방법으로는 여과지에 포집된 입자를 순수로 추출하여 적정하거나(McQuaker and Sandberg, 1988), pH meter로 측정하여(Koutrakis et al., 1988; U.S. E.P.A., 1992) 산성도를 구하는 방법이 있다. 그러나 이러한 방법들은 Saxena et al.(1993)도 지적하였듯이 입자를 물에 추출할 때 이온성분이 약 10,000배까지 희석되므로, 이렇게 측정된 입자상의 산성도는 입자의 강산성도가 아닌 입자를 충분히 희석할 때 얻을 수 있는 총산성도(total acidity)이다. 따라서 현 상태로는 강산성도를 구할 수 있는 방법은 모사에 의한 예측이 유일한 방법이다.

입자의 수분함량과 강산성도를 예측하는 기체/입자 평형모델은 표 1에서 보듯이 여러 가지가 개발되어 왔으며, 최근에는 평형뿐만 아니라 물질전달을 고려한 모델(Wexler et al., 1991)이나, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, K⁺ 등의 토양성분을 고려한 모델(Kim and Seinfeld, 1995), 탄산가스 및 탄산염을 고려한 모델(Meng et al., 1995b)

개발되고 있다. 그 중 가장 최근에 개발된 평형모사 프로그램인 SCAPE는 계산시간이 짧으면서도 입자조성이 나 조성에 대한 가정이 없기 때문에 입자 산성도 예측 (Saxena et al., 1993; Meng et al., 1995a)과 수분함량 계산에 사용되었다(Meng et al., 1995a). SCAPE는 기체상과 입자상의 수용성 무기이온인 Na^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- 농도의 합과 그때의 온도, 상대습도 자료로부터, 이들 오염물질의 기체/입자상의 분배정도 및 입자상의 상(고체, 수용액)을 예측하며, 이에 수반하여 입자상의 수분함량과 입자 강산성도를 예측하는 모델로 자세한 내용은 Kim et al.(1993ab)에 설명되어 있다. 이 논문에서는 1991년 가을부터 1992년 여름에 걸쳐 서울에서 짧은 시간간격으로 포집한 총부유분진과 기체상 오염물질자료를 바탕으로 SCAPE를 이용하여 입자의 수분함량과 강산성도를 예측하고 그 경향성을 파악하였다.

2. 측 정

측정기간은 1991년 10월부터 1992년 7월동안, 네 계절마다 3일씩 이었으며, 평형관계를 고려하여 포집시간을 최소화하여 낮에는 2시간마다, 밤에는 3~6시간 간격으로 연속적으로 입자를 포집하였다. 포집장치는 직경 47mm의 3단 filter pack으로, 첫째 단계는 teflon(Gelman사 pore diameter size $1\mu\text{m}$) 여과지로 입자를 포집하였고, 둘째 단계는 nylon(Gelman사 pore diameter

size $0.45\mu\text{m}$ 여과지로 기체상의 질산, 세제 단계는 oxalic acid를 함침시킨 glass fiber(Whatman사) 여과지를 넣어서 기체상의 암모니아를 포집하였으며, 유속은 25lpm이었다. 포집장소는 서울시 성동구 모진동 소재 건국대학교 옥상(지상 약 15m)이었다.

포집한 입자 중에서 NO_3^- 와 NH_4^+ 의 증발을 최소화하기 위해 포집이 끝난 여과지는 즉시 증류수에 넣고 수용성분을 초음파 추출기에서 40분간 추출하여 Whatman 41번 여과지로 여과한 후 음이온은 ion chromatography(Dionex, model 2010i)로, 암모늄 이온은 indophenol blue법으로 분석하였다. 기상자료는 기상청 자료를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 입자 수분함량

SCAPE에 의해 예측한 입자의 수분함량, 이온성분에 의한 무게, pH, 및 측정된 각 이온성분 입자상의 조성 결과가 표 2에 실려있다. 모든 계절에 걸쳐 반 정도의 입자시료는 수분이 없는 고체입자인 것으로 예측되었다.

이를 다시 입자농도와 예측한 수분함량이 뚜렷한 경계를 보여주는 오전 9시와 저녁 8시를 기준으로 낮과(9시~20시) 밤으로(20시~9시) 나누어서 평균 이온농도와 예측 수분함량을 그림 1에 나타내었다. 전반적으로 밤과 이른 아침에 포집한 입자의 수분함량이 높게 예측되었다. 이는 표 3에서 알 수 있듯이 이 기간에 기온이 상대

Table 2. The 10th, 50th, and 90th percentile values of each variable for TSP aerosols¹⁾.

season	percentile	NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2+}	Mass	Water	pH	T(°C)	RH(%)
Fall	10th	2.57	3.84	3.14	12.3	0	-	12.6	34
	50th	8.19	5.20	4.85	18.4	0.02	1.44	18.3	48
	90th	11.08	6.52	6.23	28.0	13.0	2.25	22.8	68
Winter	10th	0.78	4.28	1.11	7.07	0	-	- 5.5	33
	50th	0.92	5.94	1.93	11.7	0	-	- 2.9	42
	90th	1.16	7.32	3.23	21.3	9.18	1.26	- 0.5	67
Spring	10th	0.95	2.54	2.02	8.26	0	-	9.0	34
	50th	1.42	3.27	3.34	12.7	0.01	1.11	13.7	55
	90th	1.93	4.84	5.43	24.0	11.2	2.13	17.6	76
Summer	10th	1.35	1.03	4.03	7.74	0	-	23.0	41
	50th	1.88	2.01	6.47	16.5	0.04	1.10	27.8	61
	90th	3.67	3.03	11.25	24.4	10.6	1.59	30.5	76

¹⁾ Units are in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for species, mass, and water; the number of data for each season is 24; mass, water, and pH are the estimated values and others are the measured values

Table 3. Seasonal variation of daytime and nighttime average relative humidity.

	Fall	Winter	Spring	Summer
Daytime (9a.m.-8p.m.)	30%	42%	49%	52%
Nighttime (8p.m.-9a.m.)	66%	42%	65%	72%

적으로 낮고 상대습도가 높기 때문으로 해석할 수 있다. 특히 가을철 낮에는 이온성분의 농도는 높지만 낮 기간 중의 상대습도가 네 계절중에 가장 낮은 30%로서 입자는 거의 순수고체로 존재하는 경우가 대부분이다. 계절별로는 여름에 포집한 입자의 수분함량이 밤, 낮 모두 높게 예측되었다. 이는 여름철에 전반적으로 상대습도가 높을 뿐만 아니라 전체 무기이온농도도 상당히 높기 때문이다. 가을철 밤 기간의 수분함량이 높게 예측되었는데, 이는 일평균 상대습도는 표 2에서 보듯이 봄보다 낮지만 밤기간 중의 평균상대습도는 표 3에 나타나듯이 봄과 비슷한 66%이고, 이온농도는 봄철보다 높기 때문으로 생각된다.

표 4에 SCAPE로 예측한 고체물질의 종류와 계절별 시료중(24시료), 그 고체물질이 나타난 것으로 예측된 횟수를 나타내었다. 여기서 주의할 것은 고체가 존재하더라도 순수 건조 입자가 아닌, 고체/수용액 상의 입자일 수도 있다는 것이다. NO₃⁻의 농도가 가장 낮은 여름에는 NH₄NO₃가 예측되지 않았으며, 전체 시료 갯수에서 고체물질의 존재가 예측되는 시료의 수(고체발생 빈도)는 평균상대습도의 순서와 반대로 나타나서, 습도가 가장 높은 여름에 12회, 가장 낮은 겨울에 20회 고체가 예측되었다.

Table 4. Seasonal variation of solid concentrations.

Season	(NH ₄) ₂ SO ₄ (nano mole/m ³)	NH ₄ NO ₃ (nano mole/m ³)	(NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂ (nano mole/m ³)	Comment
Fall	54.2 (18)	130.2 (18)	0.228 (3)	51% 59% 67%
Winter	22.7 (20)	96.3 (20)	0.036 (2)	48% 59% 67%
Spring	43.7 (16)	74.0 (15)	- (0)	55% 59% 63%
Summer	92.0 (12)	- (0)	- (0)	60% 61% 62%

¹⁾ Numbers in the parentheses are the number of solid occurrence out of 24 samples each season ;

²⁾ The first number is the average RH, the second number is the highset RH at which solid formation is estimated, and the third number is the lowest RH at which no solid is estimated

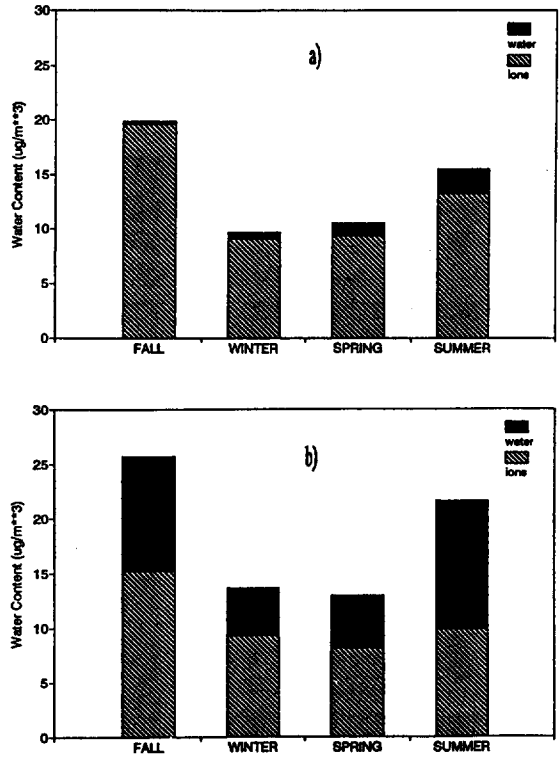


Fig. 1. Average estimated water content and observed ion concentrations.
a) Daytime, b) Nighttime

그림 2에서 모든 계절에 걸쳐 상대습도와 수분함량의 관계를 나타내었다. 상대습도가 60%정도에서 수분함량이 증가하기 시작하여, 80%정도부터 급격하게 증가하는 경향을 보였다. Tang et al.(1978)은 sulfate 입자의 상대습도의 변화에 따른 입자크기 변화실험을 행하여, 순수(NH₄)₂SO₄입자는 약 80% 상대습도에서, 그보다 산성인 NH₄⁺HSO₄⁻ 입자는 약 70% 상대습도에서 입자크기가 급격하게 증가함을 보였다. 한편 Wexler

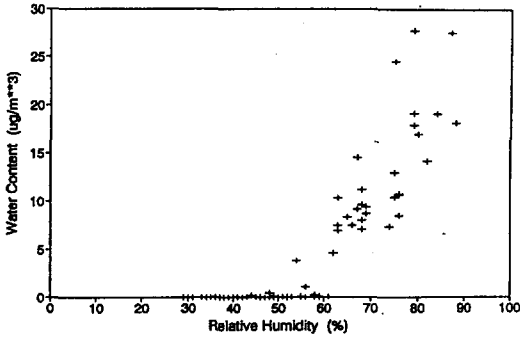


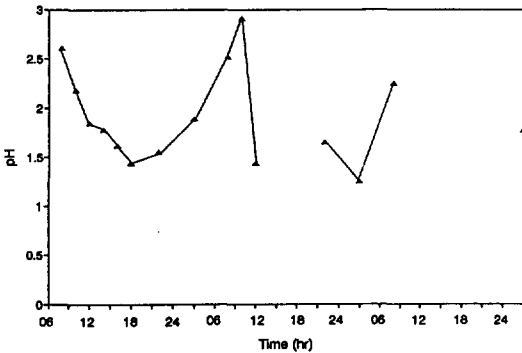
Fig. 2. Variation of estimated water content on relative humidity.

and Seinfeld(1991)과 Kim et al.(1993a, 1994)은 비록 $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 , NH_4HSO_4 , $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ 의 조해점은 각기 약 80%, 61%, 40%, 69%이지만 다성분용액에서는 조해점이 감소하는 경향이 있음을 이론적인 고찰과 실험적으로 보였다. 따라서 이러한 상대습도-수

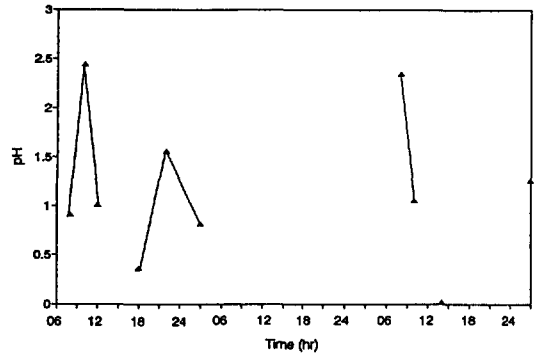
분함량의 경향이 어떤 특정성분만에 의한 것이라고 단정하기는 힘들다. 이러한 경향은 미국 Grand Canyon 과 Los Angeles지역의 입자를 Tandem Differential Mobility Analyzer(TDMA)를 이용하여 상대습도의 변화에 따른 입자크기 변화를 관찰한 결과에서도 나타난다(Zhang et al., 1993). Zhang et al.은 이러한 상대습도-입자크기의 관계가 입자 중의 이온성분, 탄소성분, 토양성분의 비와 입자의 대기중에서의 체류시간과 밀접한 관계가 있다고 밝혔다. Koutrakist et al.(1989)도 대기부유분진 중의 황화물의 입경분포가 대기중의 상대습도와 밀접한 관련이 있음을 실험적으로 보였다.

3.2 입자 강산성도

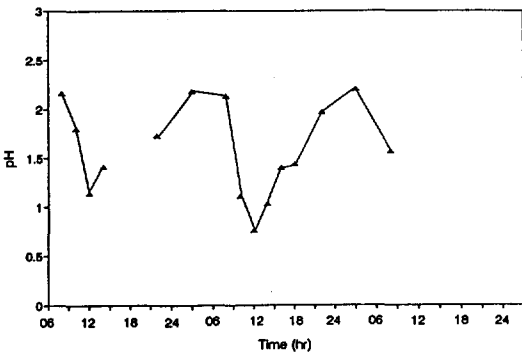
각 계절의 입자 pH 측정결과를 그림 3에 나타내었다. 전반적으로 pH 1~3의 값이 예측되었는데, 이는 미국 Los Angeles지역에서 해안으로부터의 거리 등 여러 조건이 서울과 비슷한 Riverside나 Burbank 지역에서 1987년 여름과 겨울에 측정된 PM - 10 입자로부터



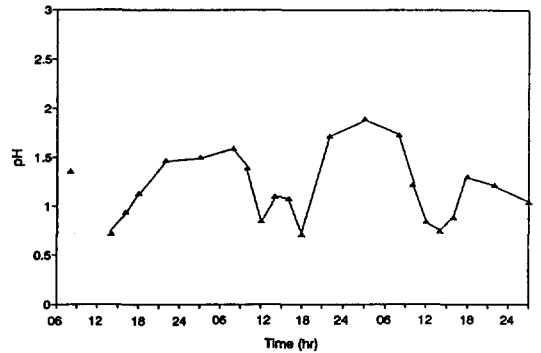
a) Fall, 1991



b) Winter, 1992



c) Spring, 1992



d) Summer, 1992

Fig. 3. Estimated pH associated with TSP aerosols.

SCAPE를 이용하여 예측한 값과 비슷한 범위이다. 이는 Los Angeles지역 입자의 강산성도가 낮다고(pH값이 높다고) 알려진 것을 감안하면(Wexler and Seinfeld, 1991) 서울의 입자 강산성도도 상대적으로 낮은 것임을 알 수 있다. 더우기 서울의 총부유분진에는 염기성인 토양성분이 상당한 분율을 차지하고 있으므로(신은상과 김희강, 1992) 이들 염기성 토양입자성분을 감안할 수 있는 모델이 현재 없다는 것을 감안하면, 실제 입자의 pH값은 예측된 것보다 더 높을 것이다. 따라서 아직까지는 서울의 총부유분진의 강산성도는 미국 동부지역이나 북구 등의 대도시보다는 심각한 단계는 아닌 것으로 생각된다.

또한 표 4에 보이는데로 모든 계절에 걸쳐(NH₄)₂SO₄보다 산성도가 높은(pH값이 낮은) 오염물질인 (NH₄)₃H(SO₄)₂는 없거나 위의 두 고체물질에 비해 극소량인 것으로 계산되었으며, 이는 서울 총부유분진의 산성도가 높지 않다는 것을 방증해준다.

이와 관련하여 주목할 것은 1986년부터 1991까지 서울지역의 빗물의 연 평균 pH값이 5이상이라는 점이다(한국환경연감, 1992). 인간의 활동이 없이 자연적인 산성물질만이 존재할 경우 빗물의 pH가 5정도에 달하는 것이 보통이며(Charlson and Rodhe, 1982), 미국 동부와 캐나다의 경우 자연환경(ecosystem)에 피해를 주려면 빗물의 pH값이 4.7이하여야 한다고 보고되었으므로(Gorham et al., 1984), 보통 pH값이 5.0이하인 빗물을 산성비로 정의한다는 것을 고려한다면(Seinfeld, 1986), 현재 서울의 비와 총부유분진에 의한 침강(wet and dry deposition)은 피해를 유발할 정도로 강산성도가 높지 않다고 할 수 있다.

물론 위의 논의에는 다음의 점들이 첨언되어야 할 것이다. 우선 이 연구에서 포집한 입자가 총부유분진이므로 이보다 산성도가 높은 것으로 알려진 미세입자, 예를 들면 PM-2.5입자의 pH값은 더 낮을 가능성이 크다. 두번째는 빗물의 경우 연평균 pH값은 5.0이상이라도, 때에 따라서는 그 이하의 pH값을 갖는 비가 내릴 수가 있다. 특히 산성물질의 배출이 많은 계절이나 지역에는 그 계절이나 지역에만 강한 산성비나 산성입자침강이 일어나서 피해를 입힐 수가 있다. 따라서 전반적인 평균 값과 총부유분진에 의한 산성침강의 문제점은 없으나 미세입자나 국지적, 한시적인 입자 및 빗물의 산성도에 의한 영향은 있을 가능성이 크므로 이에 대한 연구가 앞으로 필요하다.

4. 결 론

서울에 위치한 건국대학교에서 1991년 10월부터 1992년 7월까지 2시간~6시간 간격으로 측정된 총부유분진의 수용성 이온 조성과 기체상 이온물질의 농도로부터 기체상/입자상 평형모델인 SCAPE를 이용하여 입자 수분함량과 강산성도를 계산하였다.

입자 수분함량은 대기중의 습도와 입자의 이온농도에 크게 좌우되며, 일반적으로 이번 모사에 사용된 포집 입자는 건조한 입자로 생각된다. 습도와 이온농도가 높은 여름철과 가을철 밤에 입자 수분함량이 높게 예측되었고, 이온농도는 높으나 습도가 낮은 가을철 낮에 수분함량은 거의 없는 것으로 예측되었다. 입자중의 수용성 이온염 고체물질은 여름을 제외한 계절에는 NH₄NO₃가 주 성분이고, (NH₄)₂SO₄도 상당량 존재하는 것으로 예측되었다. 그러나 NO₃의 농도가 낮은 여름에는 NH₄NO₃는 존재하지 않는 것으로 계산되었다.

입자의 강산성도는 pH 1~3정도이며, 이는 같은 모사프로그램인 SCAPE를 이용하여 입자산성도가 낮다고 알려진 미국 Los Angeles지역의 pH 예측결과와 유사한 것으로 서울에서는 총부유분진에 의한 입자 강산성도 문제는 미국 동부나 북유럽의 대도시에 비해서는 심각하지 않을 것으로 판단된다. 그러나 미세분진의 입자 강산성도는 총부유분진의 강산성도와 틀릴 것으로 예상되므로 이에 대한 연구가 필요하다.

사 사

이 논문은 과학기술처의 지원에 의한 한국과학기술연구원원의 출연연구소연구사업(과제번호 N1236K)의 지원으로 작성되었습니다.

참 고 문 헌

- 신은상, 김희강(1992) 서울시에서의 대기부유먼지에 대한 황사의 영향, 한국대기보전학회지, 8(1), 52-57.
- 천만영, 이영재, 김희강(1993a) 도시 대기중에서 NH₄NO₃(s,aq)-HNO₃(g)-NH₃(g)의 평형에 관한 연구(II), 한국대기보전학회지, 9(2), 154-159.
- 천만영, 이영재, 김희강(1993b) 환경 대기중에서 Nitrate의 생성에 관한 연구(II), 한국대기보전학회지, 9(3), 216-221.
- 한국환경연감 제 5호(1992) 대한민국 환경처, 서울.
- Bassett, M. and J.H. Seinfeld(1983) Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosols,

- Atmos. Environ., 17, 2237-2252.
- Bassett, M. and J.H. Seinfeld(1984) Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosols-II. Particle size analysis, Atmos. Environ., 18,1163-1170.
- Charlson, R.J. and H. Rodhe(1982) Factors controlling the acidity of natural rainwater, Nature, 295, 683-685.
- Gorham, E., F.B. Martin, and J.T. Litzau(1984) Acid rain: Ionic correlations in the Eastern United States, 1980-1981, Science, 225, 407-409.
- Heintzenberg, J. (1989) Fine particles in the global troposphere: A review, Tellus, 41B, 149-160.
- Kim, Y.P., J.H. Seinfeld, and P. Saxena(1993a) Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model, Aerosol Sci. Technol., 19, 157-181.
- Kim, Y.P., J.H. Seinfeld, and P. Saxena(1993b) Atmospheric gas-aerosol equilibrium II. Analysis of common approximations and activity coefficient calculation method, Aerosol Sci. Technol., 19, 182-198.
- Kim, Y.P., B.K.-L. Pun, C.K. Chan, R.C. Flagan and J. H. Seinfeld(1994) Determination of water activity in ammonium sulfate and sulfuric acid mixtures using levitated single particles, Aerosol Sci. Technol., 20, 275-284.
- Kim, Y.P. and J.H. Seinfeld(1995) Atmospheric gas-aerosol equilibrium III. Thermodynamics of crustal elements Ca^{++} , K^{-} and Mg^{++} , Aerosol Sci. Technol., 22, 93-110.
- Koutrakis, P., J.M. Wolfson and J.D. Spengler(1988) An improved method for measuring aerosol strong acidity: Results from a nine-month study in St. Louis, Missouri and Kinston, Tennessee, Atmos. Environ., 22, 157-162.
- Koutrakis, P., J.M. Wolfson, J.D. Spengler, B. Stern and C.A. Franklin(1989) Equilibrium size of atmospheric aerosol sulfates as a function of the relative humidity, J. Geophys. Res., 94(D5), 6442-6448.
- McQuaker, N.R. and D.K. Sandberg(1988) Gran's titrations and ion balances: Some analytical control limits for precipitation and surface waters, Environ. Sci. Technol., 22, 590-592.
- Meng, Z., J.H. Seinfeld, P. Saxena and Y.P. Kim (1995a) Contribution of water to particulate mass in the south coast air basin, Aerosol Sci. Technol., 22, 111-123.
- Meng, Z., J. H. Seinfeld, P. Saxena, and Y. P. Kim (1994b) Atmospheric gas-aerosol equilibrium IV. Thermodynamics of carbonates, submitted to Aerosol Sci. Technol.
- National Research Council(1990) Human exposure assessment for airborne pollutants: Advances and opportunities, National Academy of Science, Washington D. C., U.S.A.
- Okada, K.(1983) Nature of individual hygroscopic particles in the urban atmosphere, J. Meteo. Soc. Japan, 61, 727-736.
- Pilinis, C. and J.H. Seinfeld(1987) Continuous development of a general equilibrium model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols, Atmos. Environ., 21, 2453-2466.
- Saxena, P., A.B. Hudischewskyj, C. Seigneur and J. H. Seinfeld(1985) A comparative study of equilibrium approaches to the chemical characterization of secondary aerosols, Atmos. Environ., 20, 1471-1483.
- Saxena, P., P.K. Mueller, Y.P. Kim, J.H. Seinfeld and P. Koutrakis(1993) Coupling thermodynamic theory with measurements to characterize acidity of atmospheric particles, Aerosol Sci. Technol., 19, 279-293.
- Sievering, H., J. Boatman, E. Gorman, Y. Kim, L. Anderson, G. Ennis, M. Luria, and S. Pandis(1992) Removal of sulphur from the marine boundary layer by ozone oxidation in sea-salt aerosols, Nature, 360, 571-573.
- Seinfeld, J.H.(1986) Atmospheric chemistry and physics of air pollution, Wiley Interscience, New York, U.S.A.
- Sloane C.S. and W.H. White(1986) Visibility: An evolving issue, Environ. Sci. Technol. 20, 760-766.
- Spengler, S.D., M. Brauer, and P. Koutrakis(1990) Acid air and health, Environ. Sci. Technol., 24, 946-958.
- Tang, I.N., H.R. Munkelwitz, and J.G. Davis(1978) Aerosol growth studies - IV. Phase transformation of mixed salts aerosols in a moist atmosphere, J. Aerosol Sci., 9, 505-511.
- U.S. E.P.A.(1992) Determination of the strong acidity of atmospheric fine-particles($<2.5\mu m$) using annular denuder technology, Research Triangle

Park, N.C., U.S.A.

Wexler, A.S. and J.H. Seinfeld(1991) Secondgeneration inorganic aerosol model, Atmos. Environ. 25A, 2731-2748.

Zhang, X.Q., P.H. McMurry, S.V. Hering and G.S.

Casuccio(1993) Mixing characteristics and water content of submicron aerosols measure in Los Angeles and at the Grand Canyon, Atmos. Environ. 27A, 1593-1607.