

## 광화학 상자모델과 기체/입자 평형모델을 이용한 서울·수도권의 계절별 질산염 농도 변화

### Seasonal Variation of Nitrate in the Greater Seoul Area Using a Photochemical Box Model and a Gas/Aerosol Equilibrium Model

이시혜 · 김영성\* · 김용표<sup>1)</sup> · 김진영

한국과학기술연구원 대기자원연구센터, <sup>1)</sup>이화여자대학교 환경학과

(2004년 1월 26일 접수, 2004년 10월 8일 채택)

S. Lee, Y.S. Ghim\*, Y.P. Kim<sup>1)</sup> and J.Y. Kim

*Air Resources Research Center, Korea Institute of Science and Technology*

<sup>1)</sup>*Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University*

(Received 26 January 2004, accepted 8 October 2004)

#### Abstract

Seasonal variation of major inorganic ions in the greater Seoul area was estimated using a photochemical box model and a gas/aerosol equilibrium model with emphasis on semi-volatile nitrate. Pollutant emission was determined by season by comparing the predicted concentration with the measurement one obtained for a year from the late 1996. The results showed that particulate nitrate was the highest in summer but about 40% of total nitrate was present in the gas phase. This was due to volatilization at high temperature since ammonia was sufficient to neutralize all nitrate regardless of season. As relative humidity in summer was higher than the deliquescence point, particulate ion concentration with water was two times higher than that in other season. So called 'NO<sub>x</sub> disbenefit' indicating increase in particulate ion concentration with decrease in NO<sub>x</sub> emission was evident especially in winter.

**Key words:** Inorganic ions, Ammonia availability, Volatilization, Relative humidity, NO<sub>x</sub> disbenefit

#### 1. 서 론

질산염은 일부 대기 중으로 직접 배출되기도 하나 오염된 도시지역의 질산염은 대부분 NO<sub>x</sub>로부터 대기화학 반응에 의하여 생성된 2차 오염물질이다. 해

염이나 토양성분 등 자연적 배출의 영향이 클 때에는 이들의 양이온과 결합하여 조대입자 영역에 머물기도 하지만 인위적 배출이 많은 도시지역에서는 양이온 중 암모늄의 비율이 높아 질산염은 질산암모늄 형태로 미세입자에 존재한다. 거의 모두가 입자로 존재하는 황산염과 달리 질산염은 반(semi) 휘발성 물질로서 기체상과 입자상 모두에 존재할 수 있으며, 이의 분배는 기온, 상대습도 등 기상 조건에 따라 암

\*Corresponding author  
Tel : +82-(0)2-958-5817, E-mail : ysghim@kist.re.kr

모늄, 황산염 등 이온과 평형관계에 의하여 결정된다 (Kim *et al.*, 1993). 보통은 기온이 낮고 습도가 높을 때 입자상 분율이 높아지지만, 황산염이 많거나 양이온이 부족하면 입자상 분율은 높아질 수 없다.

질산염의 이와 같은 특성은 먼지농도를 낮추고자 노력하는 정책 당국이나 대기 현황을 파악하고자 하는 연구자 모두에게 적지 않은 부담이 될 수 있다. 대표적인 예로써, 기체상 질산이 풍부한 지역에서 황산염이 줄게 되면 황산염이 차지하고 있던 암모늄에 질산염이 결합되게 되는데, 이 경우  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1몰의 감소는  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  2몰을 생성시킴으로써 입자 중 수용성 이온은 몰 기준 132g에서 160g으로 증가된다 (Ansari and Pandis, 1998). 뿐만 아니라 질산은 같은 광화학 생성물임에도 불구하고 황산염보다 반응 경로가 훨씬 복잡하여 제어가 쉽지 않다. 많은 도시지역에서는 광화학 반응을 억제하기 위하여 VOC를 감소시키고자 하나 미국 LA 지역에서는 VOC가 감소되면 PAN (peroxyacetyl nitrate)이 감소하는 대신 질산의 생성이 증가되어 결과적으로 입자상 질산염이 늘어나는 것으로 예측되고 있다 (Meng *et al.*, 1997).

변화가 다양한 만큼 입자 중 질산염 농도는 지역마다 시기에 따라 다르나 이를 정확히 정량하는 것은 쉽지 않다. 특히 필터팩을 이용하여 입자를 측정할 경우 기온과 상대습도가 변하거나 황산염과 같이 안정된 성분이 측정되면 포집된 질산염이 휘발함으로써 실제보다 농도가 낮게 측정될 수 있다 (강병욱과 이학성, 2002). 필터 전에 디누더를 설치하여 산성가스를 제거하면 디누더 이후에는 필터부터 후단의 백업필터까지 포집되는 모든 성분을 입자상으로 간주할 수 있으므로 오차를 훨씬 줄일 수 있으며, IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) 등에서는 디누더 사용이 보고되고 있으나 사용이 번거로워 아직 보편적이지 않다 (이시혜와 김영성, 2003).

미국 도시 지역의 미세입자 중 황산염이나 질산염 등 2차 이온 성분의 비율은 평균적으로 대략 40~60% 수준이며 광화학 반응이 활발하면 이 비율은 더욱 높아진다 (NARSTO, 2003). 우리나라에서도 1990년대 중반 이후  $\text{PM}_{2.5}$  등 미세입자 측정이 계속되고 있으나 (Lee *et al.*, 1999; Baik *et al.*, 1996), 한편으로는 그동안의 급격한 대기환경 변화와 또 한편으로는 미국을 제외한 대부분의 나라가 그러하듯 측정

자료가 충분치 않아 지역별 시기별 조성 변화를 이야기하기는 쉽지 않다. 이 연구에서는 1990년대 후반 서울, 수도권 지역을 대상으로 그동안의 측정치와 모델을 이용하여 대기 조건에 따라 변화가 큰 질산염 농도를 정량함으로써 입자 중 2차 이온성분의 계절 변화와 이들 변화의 주요 인자를 알아보고, 서울 대기에서 미세입자의 농도를 줄이기 위한 방안을 제시하고자 한다. 모델로써는 광화학 상자 모델인 SBOX (Seefeld and Stockwell, 1999)와 기체/입자 평형 모델인 SCAPE (Simulating Composition of Atmospheric Particles at Equilibrium; Kim *et al.*, 1993)를 이용하였다.

## 2. 모델링

### 2.1 모델 이용

대기 중  $i$  성분의 농도  $c_i$ 에 대하여 시간 변화만을 고려하는 광화학 상자 모델 SBOX의 구성은 다음과 같은 수식으로 표시할 수 있다.

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{u}{\Delta x} (c_i^0 - c_i) + R_i + E_i + D_i \quad (1)$$

$u$ 는 유입속도,  $\Delta x$ 는 유입 방향으로의 상자 크기,  $c_i^0$ 는 유입 농도,  $R_i$ 는 반응,  $E_i$ 는 배출,  $D_i$ 는 침적이다. SBOX에서  $R_i$ 는 RADM2를 개선한 RACM (Regional Atmospheric Chemical Mechanism; Stockwell *et al.*, 1997) 메커니즘을 사용하고 있다.  $E_i$ 와  $D_i$ 는 각각 단위면적당 배출량과 침적속 (deposition flux)을 혼합물로 나눈 형태이다 (Seefeld and Stockwell, 1999). 시간에 따라 일사가 변하고 광분해 속도가 변하여 성분별 농도를 계산하나 성분별 농도 외에는 기온, 혼합고, 침적속도 등의 다른 변수들은 일변화가 없이 일정하다.

SBOX는 기체상 반응만을 고려하므로 질산의 경우도 총질산을 계산하며 기체/입자 평형모델인 SCAPE를 이용하여 입자상과 기체상으로 분배하게 된다. SCAPE에서는 수용성 무기 이온농도들의 상 분배 정도와 함께 입자상의 수분 함량과 입자의 산성도를 예측할 수 있다. 만약 입자내 수분함량이 높다면 대기 중의 입자는 이온 성분을 계속 포함할 수 있으며, 입자의 산성도에 따라 포함하는 물질의 농도가 달라

지면서 입자의 조성이 바뀌게 된다. 또한 SCAPE는 계산시간이 짧으면서도 입자 조성에 대한 가정이 없다는 장점이 있다.

입자와 관련된 성분들은 24시간 평균을 측정하는 것이 보통이므로 이 연구에서도 질산 등 SBOX에서 계산되는 성분은 일평균을 산출하고, 광화학 반응에 참여하지 않거나 SBOX 계산으로 충분치 않다고 판단되는 성분은 측정값을 이용하여 당일의 평균 기온과 상대습도 조건에서 기체/입자 평형 농도를 계산하였다.

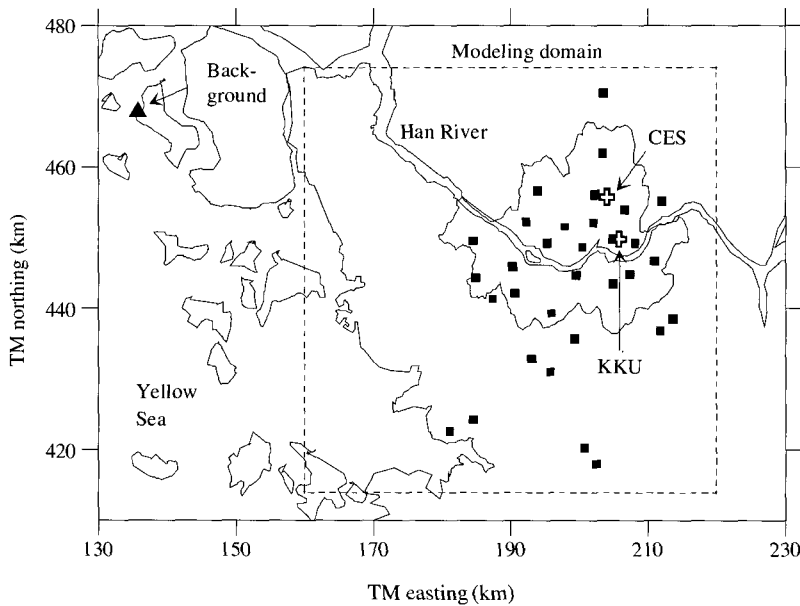
**2. 2 자료 이용과 대상 기간**

이 연구에서 사용된 서울 지역 계절별 입자 측정 자료는 모두 건국대에서 측정된 자료이다. 천만영 등 (1994)이 1993년 2월부터 10월까지 계절별로 4회씩 임팩터를 이용하여 조대입자와 미세입자를 측정하였고, 김진영 등(1995)이 1991년 10월부터 1992년 7월까지 계절별로 3일씩 TSP를 측정하였으며, Lee et al. (1999)이 1996년 10월부터 1997년 11월까지 더누더를 이용하여 계절별로 12~15일씩 기체상 성분과

PM<sub>2.5</sub>를 측정하였다. 이 연구에서는 이들 중 Lee et al. (1999)의 자료를 이용하였는데, 시료수가 많을 뿐

**Table 1. Seasonal characteristics of meteorology and pollutants for SBOX and SCAPE.**

	Spring	Summer	Fall	Winter
Wind speed (m/s)	2.56	1.58	1.82	2.20
Temperature (°C)	12.9	27.5	11.2	-3.4
Relative humidity (%)	53.2	76.7	62.9	54.6
SO <sub>2</sub> (ppb)	15	7	13	20
NO <sub>2</sub> (ppb)	36	26	36	42
CO (ppm)	1.00	1.16	1.47	1.73
peak O <sub>3</sub> (ppb)	47	68	26	17
VOC (ppbC)	211	203	270	303
Speciation (%)				
Alkanes	0.54	0.54	0.53	0.56
Alkenes	0.12	0.09	0.10	0.11
Aromatics	0.34	0.37	0.37	0.32
Total NH <sub>3</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	8.69	10.39	7.55	6.82
Total NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	8.40	5.77	4.88	9.47
Total SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	9.75	8.35	5.62	11.40
Absolute humidity (%)	0.78	2.78	0.82	0.26
Mixing height (m)	764	804	738	537



**Fig. 1. Modeling domain and measurement sites in the greater Seoul area. Closed rectangles denote the National Air Monitoring Stations. Open crosses are Konkuk University (KKU) and Cheongryang Elementary School (CES) for measuring aerosol and VOC, respectively. Closed triangle denotes a background monitoring station for the greater Seoul area.**

아니라 기체상과 입자상을 구분하여 측정하였기 때문이었다. PM<sub>2.5</sub>만을 측정하여 조대입자 부분이 제외된 것이 단점이지만 최소한 광화학 반응이 활발한 여름철에는 대부분의 2차 이온이 미세입자에 존재하기 때문에 오차가 크지 않을 것으로 판단하였다(김영성과 김진영, 2004).

Lee *et al.* (1999)의 결과를 입자 자료로 이용함에 따라 본 연구의 대상기간도 이들의 측정기간과 같이 대략 1996년 10월, 1997년 1월, 4월, 8월을 대상으로 하였다. 시간과 공간을 상세하게 모사하는 격자모델과 달리 상자모델을 이용하는 이 연구에서도 대상기간을 설정한 이유는 (1) 광화학 반응을 위한 광해리 상수 계산에 구체적 시간이 지정되어야 하고, (2) 입자 자료 외 오염물질 자료와 기상 자료 등도 대상기간에 따라 다르기 때문이다.

표 1은 SBOX와 SCAPE를 위하여 정리한 계절별 기상 특성과 오염물질 농도이다. 기상 특성은 서울(대상 연구기간 당시: 종로구 송월동)과 인천, 수원 등 영역 내 3개 기상대 관측값의 계절별 측정기간 평균이며, 기준물질 농도는 서울과 인근의 수도권 지역에 산재한 32개 대기질 측정소의 자료를 평균한 것이다(그림 1). 입자측정 기간 동안 측정소별로 강수가 없는 날의 일평균을 구한 후 수도권지역 평균을 산출하였다. VOC(volatile organic compounds) 농도는 Na and Kim (2001)의 측정기간에 해당하는 달의 평균값이다.

입자 농도는 이미 언급한 것과 같이 Lee *et al.* (1999)의 값이다. 암모니아는 기체와 입자상 농도를 합한 양이다. SBOX가 SO<sub>2</sub>의 산화 반응을 계산함에 도 불구하고 황산염은 예측값이 아닌 측정값을 이용하였는데, (1) 우리나라의 SO<sub>2</sub> 농도가 낮은 상황에서 특히 겨울과 같이 편서풍이 강할 때에는 중국으로부터의 영향이 적지 않고(Park and Cho, 1998), (2) 이 연구에서 고려한 기체상 반응 외 구름과 안개 등에 의한 액상 반응의 비중도 적지 않을 것으로 예상되었기 때문이다(김영성 등, 2003; 배수야와 김용표, 2003).

기온, 상대습도, 압력에 의해 결정되는 절대습도(H<sub>2</sub>O)와 혼합고는 SBOX의 주요 변수들이다. 수분량을 나타내는 절대습도는 절대량이 많아 광화학 반응에 의하여 양이 변하지는 않으나 대기 중 비율이 높으면 OH 등 라디칼 생성이 많아져 오존 생성이 증가하는 등 영향이 적지 않다. 혼합고는 상자 모델의

크기를 결정한다. 예를 들어 동일한 질량의 오염물질이 배출되더라도 혼합고가 높아 상자의 크기가 커지면 균일한 농도를 가정하는 상자 내 오염물질의 농도는 낮아진다. 표 1의 혼합고는, 1991~1995년 기간 서울 남쪽 40 km 지점에 위치한 오산의 고층 자료와 인접한 수원의 지상 측정 자료로부터 Chang *et al.* (1997)이 결정한 오전, 오후 혼합고에, 일출 직전의 최저 혼합고를 200 m로 가정하여 시간별로 일변화를 구한 후 평균한 것이다.

### 2.3 모델링 방법

Lee *et al.* (1999)이 입자 측정을 시작한 1996년 10월과 1997년 1월, 4월, 7월 등은 대략 각 계절의 중간으로 계절 특성을 잘 반영할 수 있다고 판단되어 입자 측정 시작일에 맞추어 모사를 시작하였다. (1) 식에서 유입 농도  $c_i^0$ 는 계절에 따라, 기준물질의 경우 석모도에 위치한 배경농도 측정소의 농도를(그림 1), VOC는 Kuebler *et al.* (1996)에서와 같이 석모도의 CO 농도에 비례해서 농도를 결정하였다. 기준물질에 포함되지 않는 NO를 비롯한 여타물질의 농도

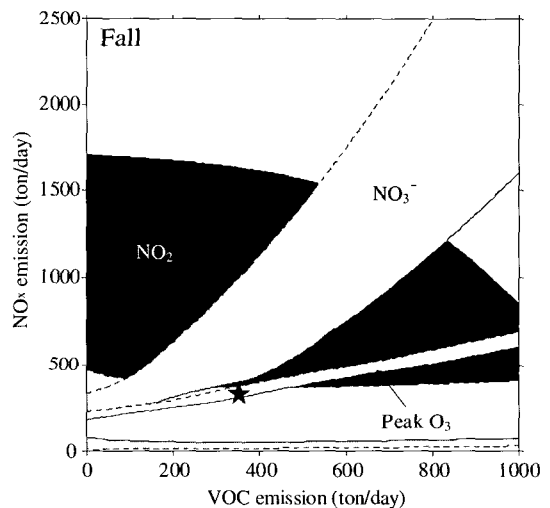


Fig. 2. Determination of NO<sub>x</sub> and VOC emission rates from nitrate, NO<sub>2</sub> and peak ozone isopleths in fall. Solid line denotes mean + 0.5 (standard deviation) and dotted line denotes mean - 0.5 (standard deviation), where mean and standard deviation are from the measurement data during the study period. Star symbol indicates the location of the emission rates of NO<sub>x</sub> and VOC.

는 모두 0으로 가정하였다. 침적속도는 SBOX에 포함된 Hertel *et al.* (1994)의 값을 이용하였으며, 여기에 포함되지 않은 알데히드류 등의 침적속도는 지표면의 거칠기, 저항, 풍속, 토지이용도 등을 고려하여 CIT (California Institute of Technology) 3차원 광화학 모델 자료를 이용하였다 (Kim and Ghim, 2002). SBOX 결과는 초기치의 영향이 충분히 사라진 것으로 생각되는 4일째의 농도를 토대로 계절 변화를 조사하였다.

배출량은 Kim and Ghim (2002)이 서울, 수도권 지역의 광화학 모델링에서 사용된 값을 기초로 하였다. 그러나 이 때의 배출량은 격자 모델을 위한 것이었고, 여름철만을 대상으로 하였으며, 입자는 고려되지 않은 것이었다. 이 연구에서는 측정치를 이용할 수 있는 성분 중 입자상  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{NO}_2$ , 일최고 오존을 특성변수로 하여 VOC와  $\text{NO}_x$  배출에 따라 측정치의 등농도 곡선을 그림으로써 계절별 배출량을 결정하였다. 그림 2는 가을의 등농도 곡선의 모습이다. 이상적으로는 3개 특성변수의 등농도 곡선이 한 점에서 교차하여야 하나 상자모델과 측정치의 평균 농도를 결합시키려는 시도인 만큼 원하는 결과를 기대하기는 어렵다. 뿐만 아니라  $\text{NO}_2$  측정에서는 NO 외 반응성 질소의 영향으로 과다 측정되었을 수 있고,  $\text{NO}_3^-$  측정에서도 디뉴터를 이용하여 오차를 줄였다 하여도 주위 환경에 따라 과다 내지 과소 측정되었을 가능성이 있다.

이에 따라  $\text{NO}_3^-$ 는 계절평균을 구한 후(시료 수가 적어 표준편차가 크므로) 표준편차의 1/2 만큼 범위를 주고,  $\text{NO}_2$ 와 오존의 경우 역시 지역별 평균농도를 구한 후 표준편차의 반 만큼 양쪽 방향으로 범위를 주었다. VOC와  $\text{NO}_x$ 의 배출량은 각각의 측정치에 가장 가깝도록 세 등농도 곡선의 중간 지점으로 결정하였다. 그러나 여기서 중간 지점은 각 등농도 곡선의 변화 범위를 감안한 것으로, 예를 들어, 오존의 경우 다른 성분에 비하여 배출량 변화에 민감하기 때문에 결과적으로 오존의 변화 범위에 근접한 곳에서 배출량이 결정되었다.  $\text{SO}_2$ 와 CO는 대부분 배출 변화가 농도 변화에 그대로 반영되므로 비교적 간단하게 배출량을 결정할 수 있었다.

표 2는 이 연구의 계절별 배출량이다. 모사영역이 같은 Kim and Ghim (2002)의 1997년 여름 배출량과 비교하면 표 2의 값들은 VOC가 3배,  $\text{NO}_x$ 와  $\text{SO}_2$ 는

**Table 2. Emission rates of major pollutants in the greater Seoul area (ton/day).**

	Spring	Summer	Fall	Winter
$\text{SO}_2$	500	90	310	500
$\text{NO}_x$	330	330	330	460
CO	4800	5600	7300	9700
VOC	530	180	350	1100

각각 2.5, 1.5배 크다. 배출량이 작음에도 불구하고 Kim and Ghim (2002)에서도 모델 예측값은 측정값과 크게 다르지 않은데 Kim and Ghim (2002)의 경우 표 1의 기상대 풍속보다 보편적으로 낮은 AWS (자동기상관측소) 풍속 자료를 함께 이용하였기 때문으로 생각된다. 실제 표 2의 배출량을 김동영 (1998)이 1994년 6월 수도권에 대하여 산정한 배출량과(면적을 환산하여) 비교하면 VOC와  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  각각 0.6, 0.9, 0.5 배 작다. 그러나 환경부 (1998)가 1997년 수도권에 대하여 산출한 연평균 배출량에 비하여서는 아직 자료 조사가 크게 부족한 VOC만이 크게 다를 뿐  $\text{NO}_x$ 와  $\text{SO}_2$ 는 각각 1.2, 2배로 약간씩 크다. 표 2의 배출량 중 유일하게 CO가 7~17배로 다른 문헌값보다 일관되게 큰데, 유입 조건으로 이용한 석모도의 CO 농도가 낮은 것도 한 원인으로 추정된다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 계절별 질산염 농도

모델 예측 결과의 연평균을 측정값과 비교하면 그림 3과 같다. 모델 예측에 의한  $\text{NO}_2$ 와 입자상  $\text{NO}_3^-$ 의 농도가 측정값과 차이를 보이는 것은 그림 2에서 볼 수 있는 것과 같이 세 개의 등농도 곡선이 비슷하게 교차하는 지점에서 배출량을 결정하고자 하였기 때문이다.  $\text{NO}_2$ 는 계절에 관계없이 측정값이 큰데, 앞에서도 언급한 것과 같이 NO 외 반응성 질소가 함께 측정된 때문일 수 있다.  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{HNO}_3$ 는 앞에서 설명한 것과 같이 VOC 배출을 작게 하였음에도 주로 여름에 농도가 높게 예측되어 연평균에서도 예측값이 측정값보다 크다.

그림 4는 표 1의 조건에서 SBOX와 SCAPE를 이용하여 산출한 입자 중 이온 농도의 계절 변화와 질산염의 기체상과 입자상 배분이다. 입자상 질산염 농도에 영향을 미칠 수 있는 인자로는  $\text{NO}_x$ 로부터 질

산으로의 전환과 입자 중의 암모늄 농도를 들 수 있다. NO<sub>x</sub>로부터 전환이 많을수록 대기 중 질산의 농도가 높아 질산염 농도도 높아질 수 있는 것은 사실이지만, 입자 중 암모늄 농도가 낮으면 입자의 산성도가 높아져서 질산은 입자상에 머물지 못하고 기체로 존재하게 된다. 그러나 입자상 암모늄 농도가 충분히 높으면 NO<sub>x</sub>로부터 전환이 많을수록 질산염 농도는 높아진다.

앞에서도 언급하였지만 도시 대기 중 입자상 암모늄은 1차적으로 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 결합하고 여분이 있을 때 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 결합하여 질산암모늄을 형성한다. LA를 비

롯하여 많은 대도시가 그러하듯(NARSTO, 2003) 서울 역시 입자 중 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 당량비는 연평균 1.35에 이르며, 특히 여름에는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 당량비가 1.66으로 더욱 높아 기본적으로 암모늄 이온은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 비하여 충분하다(그림 4(a)).

질산과 결합할 수 있는 암모늄의 잉여비율은 다음과 같이 성분별 몰농도를 이용한 기체비, GR(gas ratio)에 의하여 추정할 수 있다(Ansari and Pandis, 1998).

$$GR = \frac{[MH_3^F]}{[HNO_3^F]} = \frac{[NH_3^T] - 2[SO_4^{2-}]}{[HNO_3^T]} \quad (2)$$

여기서, [HNO<sub>3</sub><sup>T</sup>]는 총질산(기체+입자) 농도이고, [NH<sub>3</sub><sup>T</sup>]는 총암모니아 농도, [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]는 황산염 농도이다. [NH<sub>3</sub><sup>F</sup>]는 황산염을 모두 중화시킨 후 질산암모늄을 형성시킬 수 있는 여분의 암모니아 농도이다. 그림 4(a)에서 계절별 GR은 봄 1.63, 여름 1.29, 가을 2.43, 겨울 1.79로 사계절 모두 GR이 1보다 크게 나타나 암모니아는 모든 질산을 중화시키고도 남을 만큼 많다. 즉, 이 연구의 서울, 수도권에서는 질산이 입자 형성의 지배인자(control factor)이다.

그림 4(b)를 보면 봄, 가을, 겨울에는 입자상 질산의 비율이 90%, 94%, 99%로 높아 대부분의 질산이 입자로 존재하는데 비하여 여름에는 63%로 낮아 약 40%가 기체로 존재한다. 여름에는 기온이 높아 입자상보다는 기체상에 존재할 가능성이 높고 식(2)의 GR로 보면 암모니아 농도가 질산염을 중화시킬 정도로 충분함에도 질산염은 기체상에 존재한다. 반대로 겨울에는 기온이 낮기도 하지만 GR도 높아 질산은 물리적으로나 화학적으로나 입자상에 머물게 된다.

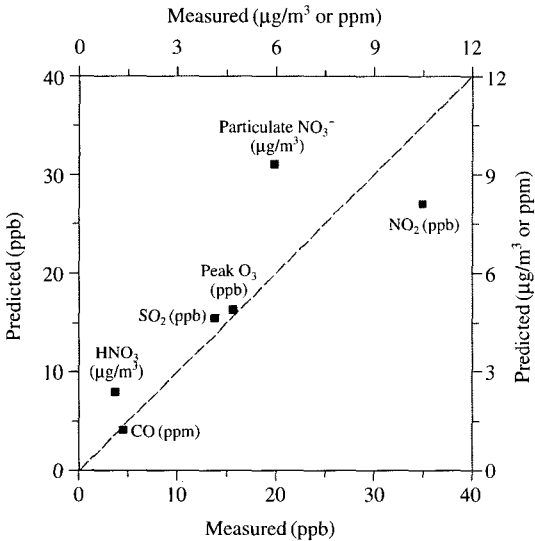


Fig. 3. Comparison of observed and predicted concentrations on an annual basis.

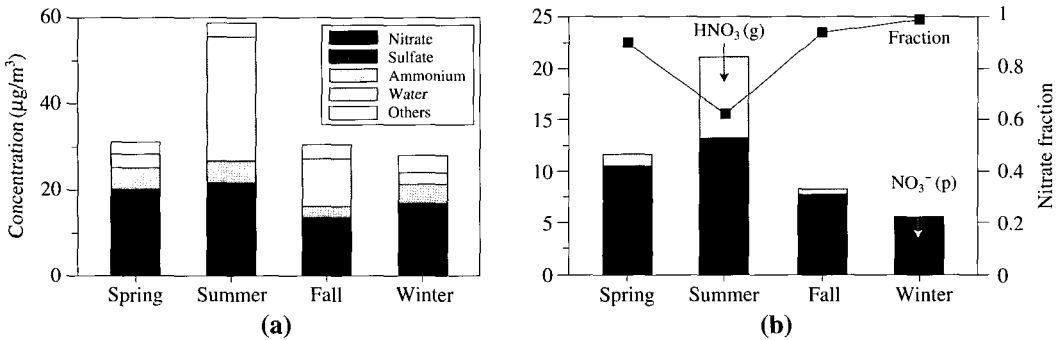


Fig. 4. (a) Major inorganic ion concentrations in the particle. (b) Seasonal variation of nitrate partition.

### 3. 2 기상 인자와 배출에 의한 입자 중 이온 농도변화

그림 4(a)에서 여름에는 입자의 이온 농도도 높지만 수분 함량이 약 50%를 차지함에 따라 수분을 포함한 이온 농도는 다른 계절의 거의 2배에 이른다. 이와 같은 현상은 표 1에서 볼 수 있는 것과 같이 여름에 상대습도가 높기 때문이다. 가을에도 이온 농도는 겨울보다 낮지만 수분 함량이 많아 수분을 포함한 이온 농도는 비슷하다. 그림 5에서는 기상 인자 중 입자의 이온 농도 변화에 중요한 상대습도와 기

온을 선택하여 이의 영향을 살펴보았다. 상대습도와 기온은 표 1의 계절별 평균값으로부터 각각  $\pm 8\%$ 와  $\pm 4^\circ\text{C}$ 를 변화시켰는데, 이들의 변화 범위는 계절에 따라 차이가 있으나 대략 상대습도는 표준편차의 1/2, 기온은 표준편차 정도이다.

그림 5를 보면 그림 4(a)에서 수분량이 상대적으로 적었던 봄과 겨울에 상대습도가 증가함에 따라 57~58% 부근에서 이온 농도가 크게 증가하고 있다. 이와 같은 현상은 기온과 상대습도가 모두 광화학 반응에 중요한 요소로써 이온 성분의 생성에도 영향

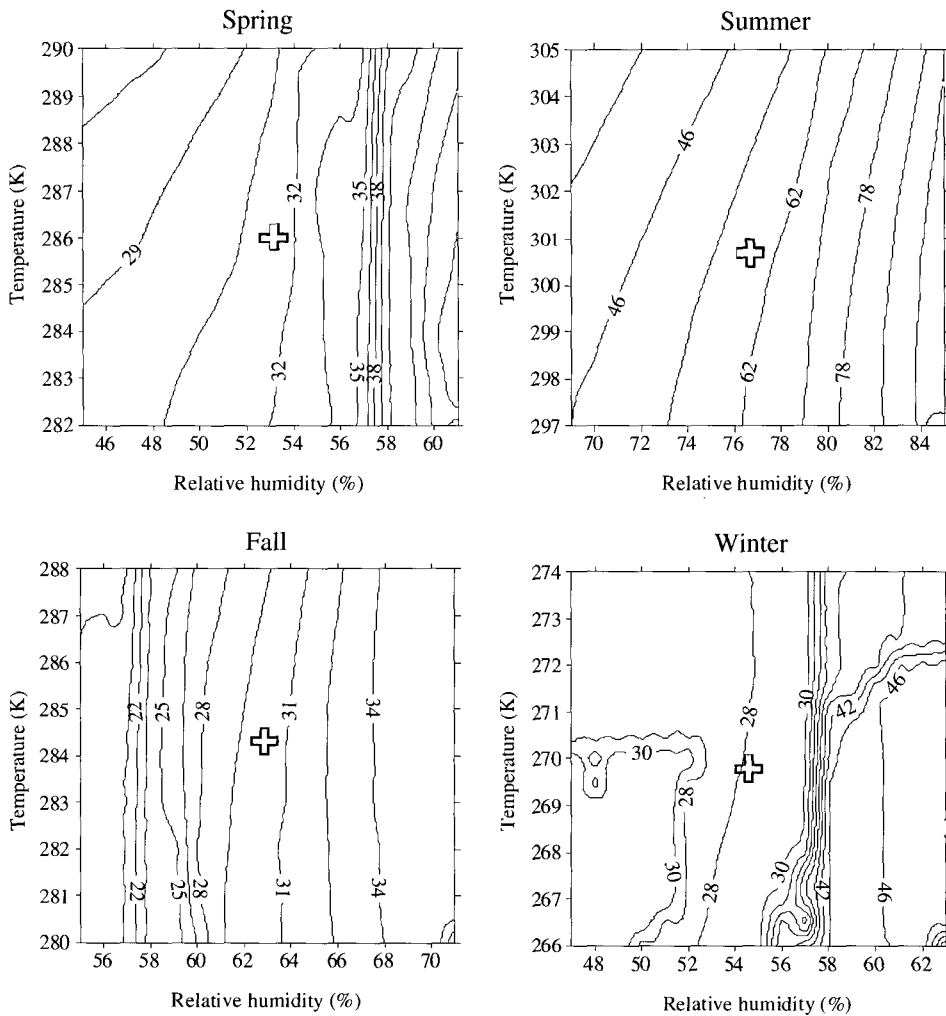


Fig. 5. Isopleths of ion concentration by varying relative humidity and temperature. Isopleth levels are given in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Cross symbol denotes the base case shown in Fig. 4.

이 크나 이온 성분의 입자상 분배와 수분량에 직접적으로 작용하기 때문에 후자의 역할이 두드러지면서 나타난 변화로 이해된다. 즉, 낮은 상대습도에서 고체로 존재하던 입자가 상대습도가 증가하면서 수분을 흡수하다가 포화되어 액상으로 변하며 결과적으로 수분을 포함한 이온의 농도가 증가한 것이다.

상변화가 일어날 때의 상대습도를 조해점(DRH, deliquescence relative humidity)이라 하며 기온의 함수로써 질산암모늄의 경우 다음과 같이 표시된다 (Kim *et al.*, 1993).

$$\ln DRH(T) = \ln DRH(T_0) - 852 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (3)$$

이 때  $T_0$ 는 298.15°K이다. 기온이 높을수록 조해점은 낮아지며 여러 물질이 혼합되면 더욱 낮아지는 것이 보통이다. 표 1의 기상 조건에서 질산암모늄의 조해점을 구해보면 여름에만 60%로 상대습도가 조해점 이상이다. 그러나 그림 5를 보면 가을에도 현재보다 상대습도가 낮은 쪽에 조해점이 위치하여 현재의 상대습도가 조해점 이상임을 나타내고 있는데, 여러 물질이 혼합되어 조해점이 낮아진 결과로 해석된다.

대체로 상대습도가 높고 기온이 낮을 때 입자의 이온 농도가 증가하나 이온 농도의 변화는 계절별 상대습도와 기온의 범위에 따라 다르다. 대체로 기온이 낮아질 때보다 상대습도가 높아질 때 이온 농도

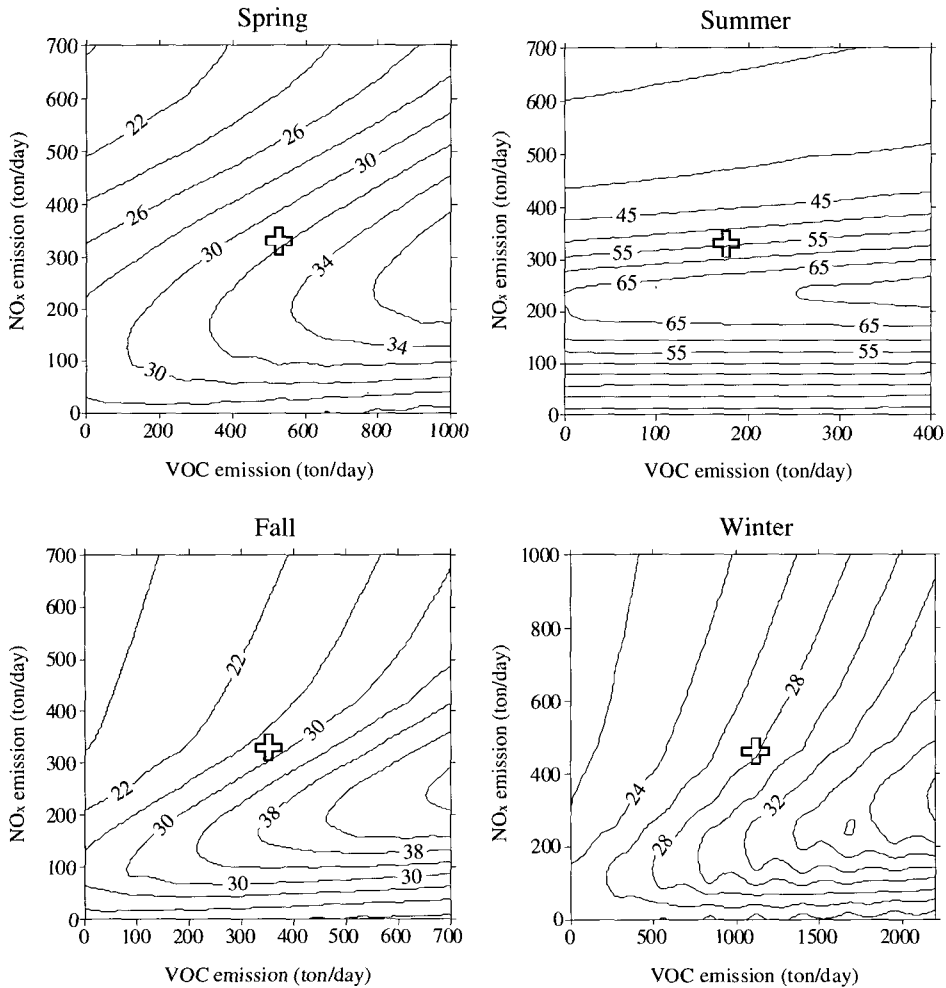


Fig. 6. Isopleths of ion concentration by varying VOC and NO<sub>x</sub> emission rates. Notations are the same as Fig. 5.



가 주로 변하는데, 기온에 따른 질산암모늄의 응축보다 습도에 따른 수분량의 증가가 이온 농도 변화에 중요하기 때문이며, 이와 같은 현상은 질산염의 기체상 비율이 높은 여름에도 동일하다.

그림 6에는 NO<sub>x</sub>와 VOC 각각 표 2의 현재 상태에서부터 0부터 약 2배까지 배출을 변화시켰을 때 총 이온농도의 변화를 표시하였다. 여름을 제외한 봄, 가을, 겨울에는 모두 기본 사례에서 VOC 배출을 줄이면 총이온 농도가 줄어들지만 NO<sub>x</sub> 배출을 줄이면 일마동안은 오히려 총이온 농도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 잘 알려진 바와 같이 서울, 수도권이 NO<sub>x</sub> 과잉 상태에 있기 때문이며 (Ghim and Chang, 2000; Kim *et al.*, 1999), NO<sub>x</sub> 배출을 줄이면 VOC에 의해 NO<sub>x</sub> 순환 반응에서 오존 농도가 증가하면서 종말반응에 의해 생성되는 질산도 증가되기 때문이다 (NRC, 1991).

NO<sub>x</sub> 과잉의 정도는 겨울에 특히 심하여 현재의 배출을 50% 줄여도 입자의 이온 농도는 계속 증가하는데 비하여 여름에는 잠시 증가하다가 곧 감소 추세로 돌아선다. 현재의 VOC 배출 조건에서 NO<sub>x</sub> 배출은 1일 약 100 톤 이하가 되면 VOC 변화에 따른 총이온 농도가 거의 일정한데, VOC 배출이 아주 작지 않는 한 대부분의 VOC 배출 범위에서 광화학 반응에 의해 생성되는 질산의 농도가 낮은 수준의 NO<sub>x</sub> 배출에 의하여 결정되기 때문이다.

그림 6의 결과에 충실한다면 VOC 배출을 줄이되 NO<sub>x</sub> 배출을 증가시키며 줄이는 것이 서울, 수도권의 입자상 이온 농도를 감소시키는 가장 효과적인 방법이다. NO<sub>x</sub> 감소가 불리한 이와 같은 현상은 'NO<sub>x</sub> 불이익(disbenefit)'이라 하여 미국의 경우 오존을 저감시키고자 할 때 주로 일부 도심에서 단기간에 국한된 것으로 간주하는 것이 보통이다 (NARSTO, 2000). 그러나 서울, 수도권과 같이 상당한 영역에서 높은 배출과 인구 밀도가 이어질 때도 그와 같이 생각할 수 있는지, 서울, 수도권을 비롯하여 우리나라의 상황이 미국과 다르다면 어떻게 얼마만큼 다른지 신중한 검토가 필요할 것이다 (박주연과 김용표, 2002).

#### 4. 요약 및 결론

서울, 수도권에서 입자 중 비율이 적지 않음에도

측정이 쉽지 않아 계절 변화에 대한 정보가 충분치 않은 질산염의 변화 특성을 알아보기 위하여 상자모델과 평형모델을 이용하였다. 측정치를 이용하여 오염물질 배출을 결정한 후 기본 사례를 분석하고 기상 인자와 배출에 따른 변화를 조사하였다.

입자상 질산염의 생성에 일차적으로 중요한 인자로는 대기 중 질산과 암모니아, 그리고 기온 등이었다. 이 중 계절에 따라 다소간 차이가 있었으나 기본적으로 암모니아의 양은 충분하였다. 이에 따라 질산이 형성될 수 있는 광화학 반응과 이를 안정되게 입자 중에 머무르게 할 기온에 의하여 입자상 질산염의 농도가 결정되었다.

여름에는 활발한 광화학 반응으로 질산의 생성이 많았으나 기온이 높아 약 40%가 기체로 존재하였다. 다른 계절에는 입자상 질산염의 비율이 90~99%로 높았는데, 기온이 낮을수록 질산의 생성이 적어 겨울에는 어느 계절보다 황산염의 비율이 높았음에도 총 질산의 99%가 입자상으로 존재하였다.

상대습도가 조해점보다 높은 여름에는 입자상 수분 함량이 높아 총 이온 농도는 다른 계절의 2배에 달하였다. 가을에도 상대습도가 조해점보다 높았으나 수분을 함유할 수 있는 순수 이온만의 농도가 다른 계절보다 낮아 이온 농도는 높지 않았다. 봄과 겨울에는 상대습도 57~58%에서 조해점이 형성되어 이보다 습도가 높을 경우 이온 농도는 크게 상승하였다.

오존에서와 같이 질산염의 생성에서도 NO<sub>x</sub> 불이익 현상은 뚜렷하였다. 겨울에는 이와 같은 현상이 더욱 심하여 현재 배출의 50%를 줄여도 입자의 이온 농도는 계속 증가하였다. 배출 등 많은 자료가 미흡한 것은 사실이나(오존에 관한 것이기는 하지만) 현황 분석 뿐 아니라 모델에서도 일관되게 동일한 결과가 주어진다는 점에서 신중한 검토가 필요하였다.

#### 감사의 글

이 연구는 한국과학기술연구원의 금수강산 21 연구사업과 과학기술부 국가지정연구실사업(과제번호 2000-N-NL-01-C-184)의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

강병욱, 이학성 (2002) 미세입자(PM<sub>2.5</sub>) 측정시 발생하는 질

- 산염( $\text{NO}_3^-$ ) 휘발에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 18(4), 297-303.
- 김동영(1998) 시간 및 격자단위 대기오염물질 배출모형의 개발, 박사학위논문, 서울대학교 환경계획학과, 서울.
- 김영성, 김진영(2004) 2001년 6월 서울에서의 비메탄계 탄화수소와 미세입자의 농도 변화, 한국대기환경학회지, 20(1), 87-97.
- 김영성, 이승복, 김진영, 배귀남, 문길주, 원재광, 윤순창(2003) 1999년 4월부터 2000년 6월까지 황해 덕적도에서 관찰된 대기오염물질 변화 특성, 한국대기환경학회지, 19(4), 347-361.
- 김진영, 김용표, 심상규, 문길주, 천만영, 김희강(1995) 서울 지역 입자의 수분함량 및 강산성도 예측, 한국대기보전학회지, 11(1), 69-76.
- 박중연, 김용표(2002) 서울시에서의 최적 오존 저감 대책: OZIPR을 이용한 사례 연구, 한국대기환경학회지, 18(5), 427-433.
- 배수야, 김용표(2003) 수도권에서 아황산가스의 황산염으로 전환시 각 과정의 상대적 기여도, 한국대기환경학회지, 19(4), 451-465.
- 이시혜, 김영성(2003) 서울지역 입자상 질산염의 계절 변화에 대한 고찰, 4th Korean Conference on Aerosol and Particle Technology, 7월 3-5일, 용평리조트.
- 천만영, 이영재, 김희강(1994) 서울시 부유분진 중 질산암모늄 농도, 한국대기보전학회지, 10(2), 130-136.
- 환경부(1998) 환경통계연감, 11, 99-105.
- Ansari, A.S. and S.N. Pandis(1998) Response of inorganic PM to precursor concentrations, Environ. Sci. Tech., 32, 2706-2714.
- Baik, N.-J., Y.P. Kim, and K.C. Moon(1996) Visibility study in Seoul, 1993, Atmos. Environ., 30, 2319-2328.
- Chang, Y.S., D.F. Brown, and Y.S. Ghim(1997) Estimation of mixing heights using the Holzworth method in Korea, J. Korea Air Pollution Res. Assoc., 13(E), 35-46.
- Ghim, Y.S. and Y.-S. Chang(2000) Characteristics of ground-level ozone distributions in Korea for the period of 1990-1995, J. Geophys. Res., 105, 8877-8890.
- Hertel, O., J.H. Christensen, and Ø. Hov(1994) Modeling of the end products of the chemical deposition of DMS in the marine boundary layer, Atmos. Environ., 28, 2431-2449.
- Kim, J.Y. and Y.S. Ghim(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.
- Kim, J.Y., Y.S. Ghim, and Y.P. Kim(1999) Photochemical modeling of July 1994 high-ozone episode in the greater Seoul area, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 15(E), 55-64.
- Kim, Y.P., J.H. Seinfeld, and P. Saxena(1993) Atmospheric Gas-Aerosol Equilibrium: I. Thermodynamic model, Aerosol Sci. Tech., 19, 157-181.
- Kuebler, J., J.-M. Giovannoni, and A.G. Russell(1996) Eulerian modeling of photochemical pollutants over the Swiss plateau and control strategy analysis, Atmos. Environ., 30, 951-966.
- Lee, H.S., C.M. Kang, B.W. Kang, and H.K. Kim(1999) Seasonal variations of acidic air pollutants in Seoul, South Korea, Atmos. Environ., 33, 3143-3152.
- Meng, Z., D. Dabdub, and J.H. Seinfeld(1997) Chemical coupling between atmospheric ozone and particle matter, Science, 277, 116-119.
- Na, K. and Y.P. Kim(2001) Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea, Atmos. Environ., 35, 2603-2614.
- NARSTO(2000) An Assessment of Tropospheric Ozone Pollution - A North American Perspective -, <ftp://ftp.cgenv.com/pub/downloads/assessment/> (accessed January 2001).
- NARSTO(2003) Particulate Matter Science for Policy Makers. A NARSTO Assessment, EPRI 1007735, <http://www.cgenv.com/Narsto/> (accessed in May 2003).
- NRC(National Research Council)(1991) *Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution*, National Academy Press, Washington, D.C.
- Park, J. and S.Y. Cho(1998) A long range transport of  $\text{SO}_2$  and sulfate between Korea and East China, Atmos. Environ., 32, 2745-2756.
- Seefeld, S. and W.R. Stockwell(1999) First-order sensitivity analysis of models with time dependent parameters: an application to PAN and ozone, Atmos. Environ., 33, 2883-3086.
- Stockwell, W.R., F. Kirchner, M. Kuhn, and S. Seefeld(1997) A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, J. Geophys. Res., 102, 25847-25879.