

서울과 고산의 미세입자 수분함량에 영향을 미치는 주요 인자 Major Factors Affecting PM_{2.5} Water Content in Seoul and Gosan

최은경 · 김용표*

이화여자대학교 환경학과

(2004년 9월 24일 접수, 2004년 12월 9일 채택)

E.K. Choi and Y.P. Kim*

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

(Received 24 September 2004, accepted 9 December 2004)

Abstract

Water contents in fine particles at Seoul and Gosan are estimated by using a gas/particle equilibrium model, SCAPE (Simulating Composition of Atmospheric Particles at Equilibrium). Also, sensitivity of particulate inorganic ionic concentrations on the total ionic species is estimated. Water content at Gosan is more sensitive to ambient relative humidity (RH) than Seoul. At both sites water content is most sensitive to sulfate concentration among sulfate, nitrate, and ammonium. Solid salts levels and compositions are also studied.

Key words : Water content, Inorganic ions, Aerosol mass concentration, SCAPE

1. 서 론

입자는 황산염(SO₄²⁻)이나 질산염(NO₃⁻), 암모늄(NH₄⁺), 금속 원소와 같은 무기물질과 원소 탄소와 유기 탄소와 같은 유기물, 그리고 수분으로 이루어져 있다. 그 중에서 입자의 수분은 입자의 산성도를 결정하는데 중요한 역할을 하고 입자의 질량, 크기를 변화시킨다. 입자가 수분을 흡수하는 정도는 입자를 구성하고 있는 물질과 외부 환경 조건에 따라 달라진다(Sloane, 1984).

특히 미세입자는 효과적인 빛의 산란 및 흡수로 스모그 현상의 주 원인이어서(윤순창 등, 1998; 박세

옥 등, 1994; 백남준 등, 1994) 미세입자 입자의 질량 농도 및 크기 변화에 영향을 미치는 수분함량에 관한 특징을 살펴보는 것은 중요하다. 입자의 질량 변화에 따른 시정 영향에 대한 연구는 입자가 수분함유에 의한 입자 크기 증가로 시정 감소를 야기한다(Malm and Day, 2001)고 밝힌 것과 상대 습도가 높은 날에 미세 입자의 질량 크기 증가로 인한 빛 산란 계수 증가를 연구한 사례도 있다(Baik *et al.*, 1996). 따라서 입자의 수분함량을 정확히 알고 그 양을 결정하는 주요한 인자에 대한 정보를 아는 것은 입자의 질량 농도를 증가시키는 요소를 파악하는 것 뿐 아니라 환경문제를 야기하는 입자의 특성을 파악하는 데 중요하다.

그렇지만 현재 기술로는 입자의 수분을 직접적으로 정확히 측정하기 어렵고 또한 입자를 채취한 후

* Corresponding author
Tel : +82-(0)2-3277-2832, E-mail : yong@ewha.ac.kr

분석 전까지 손실되거나 분석하는 과정에서 입자가 이루고 있는 평형이 깨지면서 조성의 변화로 발생하는 차이 때문에 실질적인 값과 다른 결과를 얻기 쉽다(Meng *et al.*, 1995a).

이 연구에서는 서울과 고산 지역에서 측정된 PM_{2.5} 및 관련 기체상 물질 농도자료와 기체/입자 평형 모델을 이용해서 입자의 수분 함량을 예측하였다. 또한 지역별 입자 구성 물질의 차이를 고려하여 입자의 수분 함량 변화에 크게 영향을 미치는 요인을 찾아 비교하였다.

2. 연구 및 방법

2.1 연구 자료

이 연구에서 사용한 서울과 고산 지역의 물질별 기체상 농도와 미세입자 농도 자료는 각각 건국대학교와 고산 측정소에서 측정된 것이다. 서울의 경우 2001년 4월부터 2002년 2월까지 디누더/필터팩을 이용하여 측정된 60개의 일 평균 자료를 이용하였고 고산의 경우 1994년 7월부터 2002년 4월까지 필터팩을 이용하여 측정된 163개의 일 평균 자료를 이용하였다. 채취와 분석에 대한 자세한 내용은 서울의 경우 Kang (2003)과 고산의 경우 Lee *et al.* (2001)에 제시되어 있다. 분석 항목은 PM_{2.5} 질량 농도와 Na⁺, SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, Cl⁻, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺의 질량농도, 기체상 NH₃, HNO₃, HCl의 질량 농도이다. 그 때의 기상 자료, 기온과 상대 습도는 기상청에서 제공하는 자료를 이용하였다.

채취와 분석의 정확성을 검증하기 위해 분석된 양

이온과 음이온 농도의 합의 비를 비교하여 정도 관리를 수행하였다. 입자 성분 중 유기산 이온 등을 고려하여 전체 자료에서 음이온 합에 대한 양이온의 합의 당량 농도 비가 30% 이상 차이 나는 자료는 제외하였다(Park *et al.*, 2004).

$$0.7 < \frac{\sum \text{양이온}}{\sum \text{음이온}} < 1.3$$

정도 관리 결과 서울과 고산의 경우 각각 48개 (80%), 151개 (93%)의 자료가 남게 되었다. 수분함량 예측에 사용된 각 측정소의 계절별 자료는 표 1과 같다.

2.2 기체/입자 평형 모델

입자의 수분 함량을 예측하기 위해서 이용한 기체/입자 평형 모델은 SCAPE2 (Simulating Composition of Atmospheric Particles at Equilibrium2)이다. SCAPE2는 기체상과 입자상의 수용성 무기 이온인 Na⁺, SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, Cl⁻, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, CO₃⁻의 농도의 합과 그 때의 온도, 상대습도 자료로부터, 이들 오염물질의 기체와 입자 분배 정도 및 입자상의 상(고체, 수용액)을 예측하며, 이에 수반하여 입자상의 수분 함량과 입자 강산성도를 예측한다. SCAPE2 모델에서는 3가지 다른 활성계수를 구하는 방법(Bromley, Kusik-Meissner (K-M), 그리고 Pitzer 방법)이 선택 가능하다. 이번 연구에서는 전반적인 이온 강도(Ion strength) 범위에서 적용 가능한 K-M 방법을 이용하였다. 모델에 관한 자세한 사항은 Kim *et al.* (1993a, b), Kim and Seinfeld (1995), Meng *et al.* (1995b, 1998)에 제시되어있다.

Table 1. Ambient relative humidity (RH), temperature (Temp.) and species mass concentration (µg m⁻³) in Seoul and Gosan.

		Temp. (K)	RH (%)	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	NH ₃ ^a	HNO ₃ ^a	HCl ^a	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Seoul	Spring	289.0	51	0.48	7.62	8.11	10.38	0.87	0.51	0.82	0.24
	Summer	300.2	64	0.25	2.72	6.04	3.93	0.36	0.21	0.16	0.08
	Fall	286.5	58	0.19	6.73	9.03	11.38	2.23	0.55	0.40	0.08
	Winter	237.5	59	0.20	5.88	5.87	7.49	2.01	0.51	0.40	0.06
Gosan	Spring	285.4	71	0.51	4.11	2.28	1.84	0.87	0.27	0.25	0.06
	Summer	297.2	84	0.42	6.72	2.84	1.22	0.74	0.22	0.10	0.04
	Fall	289.2	69	0.41	5.60	2.84	1.71	1.09	0.38	0.15	0.06
	Winter	281.1	71	0.41	5.16	2.38	1.13	0.72	0.24	0.10	0.03

^athe sum of the gaseous phase and particle phase mass concentrations

3. 결과 및 고찰

3.1 모델 이용 검증

평형 모델 이용의 적절성을 검증하기 위해서 측정된 물질의 농도와 모델을 이용해 계산된 물질의 농도 값을 비교하였다. 암모늄 이온의 농도 값을 측정값과 계산 값을 비교해 보면 그림 1과 같다.

그림 1을 보면 고산 (a)의 경우 평형을 잘 이루고 있는 것을 알 수 있고 서울 (b)의 경우 계산된 값이 특별히 $5 \mu\text{g m}^{-3}$ 이상에서 측정 값보다 높은 것을 알

수 있다. 이와 같은 차이가 날 수 있는 이유는 (1) 측정, 분석의 오차, 또는 (2) 대기중 입자가 아직 기체/입자 평형에 도달하지 않은 상태이기 때문이다. 그렇지만 대기 중 기체/입자 반응이 평형에 이르는 방향으로 진행되기 때문에 (Seinfeld and Pandis, 1998) 평형 상태에서의 수분함량을 예측하는 것은 입자 특성을 파악하는 데 적절하다고 생각한다.

3.2 지역별 입자의 수분함량 분포

계절별 입자의 평균 질량 농도와 예측된 입자 이온 농도와 수분함량을 표 2에 나타내었다. 표 2에서

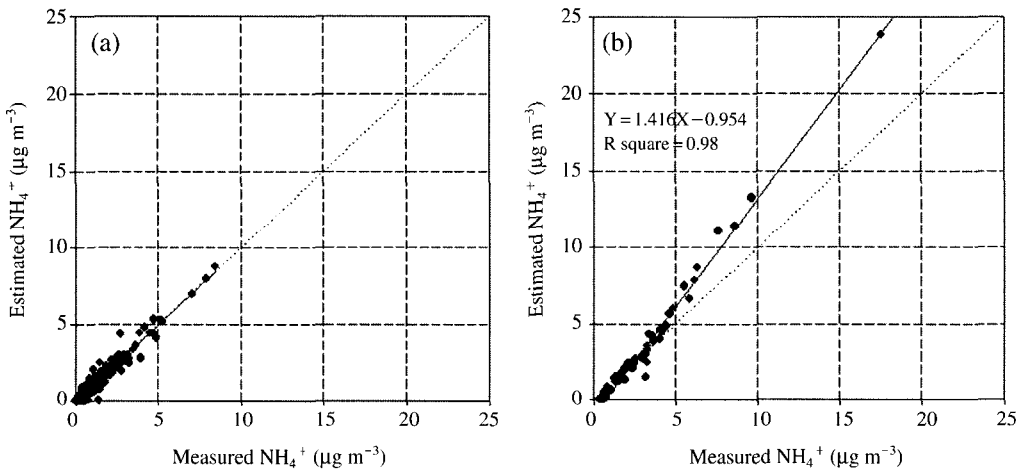


Fig. 1. Comparison between the measured and estimated ammonium concentrations using SCAPE at (a) Gosan and (b) Seoul (solid line: regression line, dotted line: 1 : 1 line).

Table 2. Seasonal composition of particle in Seoul and Gosan.

	Measured total mass ^a (M) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Calculated major ions ^b (TI) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	TI/M (%)	RH (%)	Calculated water content (W) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	W/M (%)	W/TI (%)
Seoul ^c	51.7	19.03	36.8	57	3.27	6.3	17.2
Spring	48.8	19.78	40.5	51	2.27	4.7	11.5
Summer	24.7	3.79	15.4	64	2.39	9.7	63.1
Fall	72.8	22.55	31.0	58	6.68	9.2	29.6
Winter	50.1	19.59	39.1	59	4.62	9.2	23.6
Gosan ^c	19.7	8.21	41.7	75	8.44	42.8	102.8
Spring	16.9	7.03	41.6	71	6.05	35.8	86.0
Summer	16.8	9.50	56.5	84	15.46	91.9	162.7
Fall	20.7	8.52	41.2	69	6.89	33.3	80.8
Winter	17.3	8.46	49.0	71	7.73	44.8	91.4

^aaverage measured PM_{2.5} mass concentration, ^bthe sum of Na⁺, SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, Cl⁻ mass concentration, ^call over period

측정 입자 질량 (Measured total mass)은 수분을 포함하기 전의 질량농도로 보았다. 입자의 질량을 측정하여 분석하기 위해서는 상대습도 45~50% 정도의 건조기 (decicator)에 보관하는 데 이것은 외부 조건 변화에 대한 수분 함량 변화를 고려하지 못하고 (Blanchard and Hidy, 2003) 조해 (deliquescence)점과 결정 (efflorescence)점의 차이에 의한 영향은 낮은 상대습도에서 작아지기 때문에 측정 질량을 건조 질량으로 보아도 적절하다고 생각한다.

입자 내에서 흡습성을 갖는 주요 이온들 (Na^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , Cl^-)의 질량 농도는 여름을 제외하고는 모두 서울이 고산보다 큰 값을 나타내었다. 그렇지만 예측된 수분함량은 고산이 서울보다 큰 값을 보였다. 질량 농도 중에 주요 이온이 차지하는 비율 (TI/M)을 모든 기간 동안 비교해 보면 고산이 41.7%로 서울의 36.8%보다 크고 계절별로 비교해도 고산의 경우가 서울보다 크다. 더불어 흡습성 물질의 수분 함량에 민감하게 영향을 주는 상대습도가 모든 기간에 고산은 75%, 서울은 57%로 고산이 크기 때문에 단위 이온 질량 농도 당 수분 함량 (W/TI)이 고산의 경우가 서울보다 크다. 따라서 수분함량이 입자 질량 농도에 미치는 영향은 고산이 서울보다 높은 것을 알 수 있다.

서울은 표 1에서 보인 것과 같이 대기 중에 황산과 더불어 높은 암모니아와 질산 농도를 보이기 때문에 이들의 기체/입자상 분배가 입자상 이온의 농도를 결정하는데 중요하다. 특별히 여름의 경우 가장 작은 입자 질량과 주요 이온농도 값을 보였는데 이에 대한 이유는 두 가지로 설명할 수 있다. 우선 NH_3 와 HNO_3 의 기체/입자상 분배를 결정하는 해리 상수 (dissociation constant)는 온도의 함수인데 대기 온도가 낮아질수록 낮은 값을 갖는다. 따라서 상대적으로 기온이 높은 여름에 NO_3^- 와 NH_4^+ 입자상 분배가 낮아진다. 또한 높은 온도에서 휘발이 잘 되는 HNO_3 가 대기 상태보다 낮게 측정 되면서 NO_3^- 와 더불어 그와 관련하여 입자상으로 분배되는 이온들이 모두 낮게 예측된 경우로 설명할 수 있다. 가을의 경우에는 가장 높은 입자 질량과 주요 이온 질량 농도를 나타냈다. 이는 표 1에서 나타낸 것과 같이 황산과 암모니아, 질산 농도가 상당히 높을 뿐 아니라 염산 농도가 계절 중 가장 높기 때문이다. 겨울에는 상당한 염산 농도 뿐 아니라 여름과 반대로 낮은 대

기 온도로 NO_3^- 와 NH_4^+ 입자상 농도를 증가시켰기 때문에 봄보다 낮은 대기 농도 조건에서도 봄과 상당한 입자 이온 농도를 예측했다. 수분함량의 경우 여름이 다른 계절에 비해 높은 상대습도를 갖기 때문에 주요 이온의 단위 질량 농도 당 수분함량 (W/TI)을 비교했을 때 월동하게 큰 비율을 나타내지만 이온 질량 농도가 작기 때문에 입자 질량 농도에 미치는 영향은 가을, 겨울과 더불어 높지 않다. 봄의 경우에는 입자 질량 중 주요 이온 질량이 차지하는 비율 (TI/M)이 가장 컸지만 상대습도가 가장 낮았기 때문에 수분 함량이 입자 질량 농도에 기여하는 정도가 더욱 낮게 나타났다.

고산의 대기 중에는 황산이 가장 지배적인 물질이기 때문에 이것의 입자상 분포가 입자 내 이온 농도에 큰 영향을 미친다 (표 1). 대기 중 황산은 쉽게 입자상으로 존재하고 황산은 우선적으로 나트륨과 암모니아와 반응하여 입자상에 존재하기 때문에 질산과 염산과 같은 다른 산성 물질의 입자상 농도에 영향을 미친다. 따라서 대기 중 황산의 농도가 큰 여름의 경우 서울에서 보인 암모니아와 질산의 입자상 분포에 대한 부정적인 영향에도 불구하고 가장 큰 입자상 주요 이온 농도를 보였다. 그리고 나머지 계절의 경우에도 황산의 농도 순서대로 입자상 주요 이온 농도 분포를 보였다. 수분함량의 경우 상대습도가 84%로 다른 계절들의 상대습도 (71%, 69%)에 상당히 높은 여름의 경우를 제외하고는 비슷한 주요 이온의 단위 질량 농도 당 수분함량 비율을 보인다. 그렇지만 봄과 겨울의 경우 같은 상대습도 조건에서 단위 이온 질량 당 수분함량 비율이 약간 다른 것을 알 수 있다. 이것은 다른 계절에 비해 상대적으로 낮은 황산 농도와 상대적으로 높은 질산 농도 조건을 갖는 봄의 경우 질산의 입자상 농도가 높아서 상대습도에 따른 수분함량의 경향이 다른 것으로 설명된다.

3.3 상대습도와 입자의 수분함량과의 관계

조해점 (Deliquescence relative humidity, DRH)은 입자가 수분을 포함하기 시작하는 상대습도를 가리킨다. 조해점은 각 물질별로 다르며 온도의 함수이다. 그러나 여러 가지 물질이 혼합 (multi-component) 되어있는 경우 각 물질의 DRH보다 더 낮은 상대습도에서 수분을 흡수하기 시작하는 것으로 알려져 있다

(Wexler and Seinfeld, 1991).

고산과 서울은 계절별로 다른 대기 온도에서 조해점이 결정된다고 볼 수 있다. 각 경우의 조해점에 대한 정보는 주어진 상대습도에 대해서 입자의 수분함량 능력을 가늠할 수 있는 입자의 고유 특징이 되기 때문에 중요하다. 각 조해점을 입자의 수분함량이 갑자기 증가하거나 고체상이 존재하지 않는 경우로 정의하고 우선 상대습도 변화에 따른 수분함량을 SCAPE 평형 모델을 이용해 계산하여 나타내면 그림 2과 같다.

서울과 고산의 경우 모두 57~58% RH에서 기율기 증가를 보였다. 예외적으로 서울의 여름의 경우에는 수분함량의 급격한 증가를 보이지 않았다. 서울의

경우 조해점 이후에 급하게 증가하다가 가을은 61~62% RH에서 겨울은 66~67% RH에서 다시 한번 기율기 변화가 있었다. 그와 달리 고산의 경우에는 57~58% RH 범위를 지나서부터 서울에 비해 완만하지만 지속적으로 수분함량 증가를 보였다.

조해점은 물질이 고체상 (solid phase)에서 액상 (aqueous phase)으로 변환되기 시작하는 상대습도이기 때문에 고체의 출현과 사라짐에 관련되어 있다. 따라서 서울과 고산의 상대습도 변화에 따라 출현하는 고체를 비교하겠다.

표 3에서 나타낸 것은 고체들이 출현한 상대습도 범위와 입자상 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 의 비이다. 서울의 경우 여름을 제외하고는 출현한 고체 중 약 80% (물

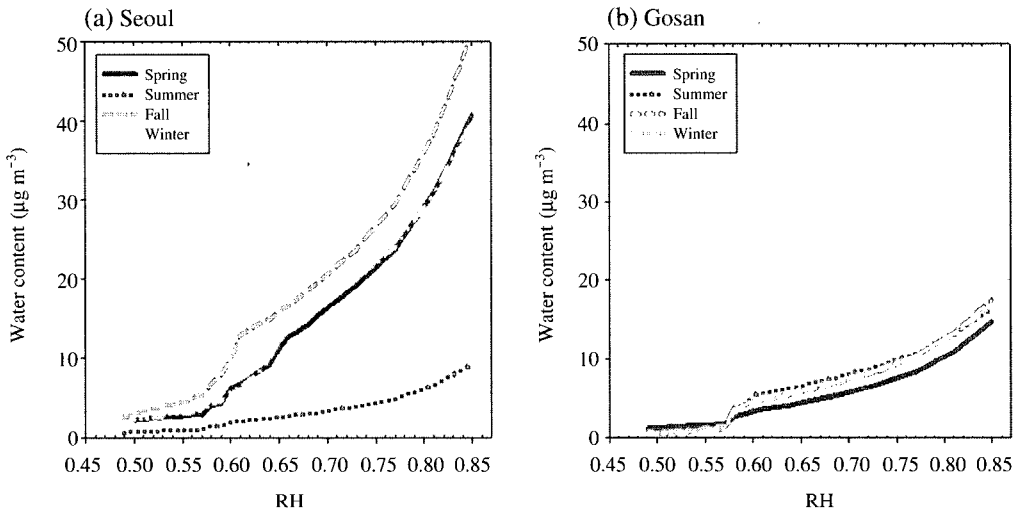


Fig. 2. The particle water content changes with RH increment at each season in (a) Seoul and (b) Gosan.

Table 3. The relative humidity range with solid appearance at each season ambient conditions and the ratio of ammonium to sulfate in Seoul and Gosan.

		Na_2SO_4	K_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4Cl	NH_4NO_3	KNO_3	Ca_2SO_4	$[\text{A}]/[\text{S}]^a$
Seoul	Spring					~65	~65	69~	6.2
	Summer	~49	~59	~50					2.4
	Fall		~55	~51	~58	~61	~59	61~	6.0
	Winter		55~60	~54	~65	~66	~54	65~	6.5
Gosan	Spring	~51	~57	~48			~59	83~	3.3
	Summer	~57	~57	~60					2.1
	Fall	~57	~62	~57					2.5
	Winter	~57	~58	~59			~57		2.6

^athe mole ratio of calculated ammonium to sulfate, that is $[\text{ammonium}]/([\text{sulfate}]-0.5*[\text{sodium}]-0.5*[\text{potassium}]-[\text{calcium}]-[\text{magnesium}])$

비) 차지하는 NH_4NO_3 농도가 57~58% RH 부근에서 급격히 감소했다. 여름의 경우에는 다른 계절과 달리 SO_4^{2-} 고체상 농도가 주를 이루며 Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 49~50% RH에서 모두 사라지고 K_2SO_4 의 농도가 57~58% RH에서 급격히 감소한다. 여름의 경우에도 57~58% RH 부근에서 수분의 증가가 이루어지지만 다른 계절이나 고산에 비해서 상당한 차이는 보이지 않는다. 가을과 겨울에는 NH_4Cl (약 20% - 물 비)가 출현하는데 이것은 상대적으로 높은 HCl 농도 때문이다(표 1). 이 고체 또한 57~58% RH에서 급격히 감소한다. 가을과 겨울 각각의 경우에 61~62%와 66~67% RH에서 NH_4NO_3 농도가 완전히 사라지는데 이것은 그림 1(a)의 가을과 겨울에 두 번째 기온기 변화를 설명할 수 있다.

고산의 경우 봄을 제외하고는 출현 고체 물 농도의 약 80% 차지하는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 농도가 57~58% RH에서 급격히 감소하거나 사라졌다. Na_2SO_4 , K_2SO_4 또한 57~58% RH에서 급격히 감소하거나 사라졌다. 이것은 그림 2(b)에서 조해점 이후에 굴곡 없는 지속적인 증가를 설명할 수 있다. 봄의 경우 다른 계절과 다르게 상대적으로 높은 NO_3^- 농도 때문에 KNO_3 농도가 급격히 줄어드는 57~58% RH에서 조해점을 보인다. 두 지역에서 조해점에 걸쳐 있거나 이후에 나타나는 Ca_2SO_4 고체상 농도에 대해서는 설명하지 못하였다.

예측된 조해점 전후의 수분함량은 표 2에서 예측된 주요 이온 농도의 합과 비례적으로 나타났다. 예를 들어 서울의 경우 주요 이온의 농도 합이 여름,

봄-겨울, 가을 순이었는데 조해점 직후의 수분함량이 이와 같은 순서로 크기를 보였다. 이 사실로부터 조해점 이상의 상대습도에서 흡습성 물질 농도와 입자의 수분함량이 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있다.

계산된 조해점과 표 2에서 보인 서울의 평균 상대습도와 비교해 보면 여름을 제외하고는 모두 조해점과 비슷하거나 더 낮았다. 즉, 상대습도에 의한 입자의 수분함량 증가를 설명할 수 없고 고산의 경우에는 평균 상대습도 모두 계산된 조해점보다 큰 상대습도이기 때문에 상대습도가 입자의 수분함량에 미치는 영향이 크다고 설명할 수 있다.

3. 4 대기 중 농도변화와 입자의 수분함량과의 관계

그림 2에서 보여진 것처럼 지역간에 상대습도에 대한 수분함량 증가율은 다르다. 그것은 입자 내 흡습성 물질의 농도 차이로 설명되어질 수 있다. 입자상 물질의 농도는 기체/입자 평형 반응으로 설명할 수 있고 그것은 대기 중 온도, 상대습도, 반응 물질 농도에 의해 결정되어진다. 이 절에서는 대기 중 농도를 변화시켜 입자상 물질 농도가 어떻게 달라지는지 살펴보고 그에 따른 물질별 수분함량 변화 기여 정도를 비교하였다.

대기 중 물질 농도의 대부분을 차지하고 있는 황산, 총 암모니아, 총 질산에 대해서 그 농도 변화에 따른 입자 내 SO_4^{2-} , NO_3^- 와 NH_4^+ 농도를 살펴보기 위해서 입자 내 암모니아의 풍부도 ($[A]/[S]$)를 계산해보았다(표 4). 이번 연구에서는 황산을 증가시킨

Table 4. The ammonium richness of calculated particle with ambient species concentration at each season in Seoul and Gosan.

Change rate		[A]/[S] ^a								
		Total H_2SO_4			Total NH_3			Total HNO_3		
		50%	150%	200%	50%	150%	200%	50%	150%	200%
Seoul	Spring	-15	3.7	2.9	4.3	6.6	6.8	3.8	8.4	10.4
	Summer	-2.7	2.3	2.2	2.2	2.6	2.8	2.2	2.6	2.8
	Fall	20.4	4.2	3.5	4.4	6.6	6.8	4.3	7.6	9.2
	Winter	26.1	4.4	3.4	4.5	6.5	6.6	5.0	7.9	8.8
Gosan	Spring	-8.7	2.5	2.1	2.6	3.8	4.0	2.9	3.8	4.2
	Summer	2.5	1.8	1.4	1.6	2.3	2.4	2.1	2.2	2.2
	Fall	4.0	2.2	1.8	2.1	2.7	2.9	2.3	2.6	2.8
	Winter	4.4	2.1	1.6	1.9	2.8	2.9	2.5	2.8	3.0

^athe mole ratio of calculated ammonium to sulfate, that is $[\text{ammonium}]/([\text{sulfate}] - 0.5*[\text{sodium}] - 0.5*[\text{potassium}] - [\text{calcium}] - [\text{magnesium}])$

경우를 제외한 모든 경우에 암모니아의 풍부도 ([A]/[S])가 대기 중 농도 증가시킴에 따라 증가하였다. 서울의 경우 암모니아를 증가시켰을 때보다 질산을 증가시켰을 경우에 증가 정도가 더 큰 것은 반응 가능한 암모니아가 이미 풍부한 상태이기 때문이며 고산의 경우에는 암모니아와 질산이 황산에 비해 풍부하지 못하기 때문에 모든 경우에 큰 차이를 보이지 않았다. 그리고 암모니아와 질산을 감소시켰을 경우에 모두 [A]/[S]값이 비슷하게 줄어드는 것으로 보아 두 물질의 입자 내 분포가 서로 영향을 미치고 있는 것을 확인할 수 있다(Pathak *et al.*, 2004).

표 5는 대기 중 농도 변화에 따른 수분함량 변화율을 비교해 보았다. 물질별로 비교하면 황산(total H₂SO₄)의 변화가 수분함량을 가장 크게 변화시켰다. 그렇지만 나머지 두 물질(total NH₃, total HNO₃)의 농도 증감에 대해서는 상대적으로 둔한 수분함량 증감을 보였고 상대적으로 고산의 경우 수분 함량 변화율이 크다. 서울의 질산은 여름을 제외하면 오히려 감소했다. 이것은 서울의 경우 상대습도가 여름만 64%로 계산된 조해점보다 크고 나머지 봄(51%), 가을(58%), 겨울(59%)로 증가된 입자상 농도가 고체상 농도의 증가로 이어졌기 때문에 수분함량 증가가 작거나 오히려 감소하는 것으로 보인다.

암모니아 풍부도 ([A]/[S])와 수분함량 변화를 같이 고려해보겠다. 서울의 경우 표 3에서 제시한 [A]/[S]와 비교했을 때 암모니아 농도를 증가 시켜도 그 값은 큰 변화가 없다. 즉, 충분히 이용 가능한 암모니아가 질산과 반응해서 입자상으로 존재하기 때문에 암모니아 농도의 증가만으로는 입자상의 이온 농도를 크게 변화시키지 못한다. 따라서 수분함량의 변화가

크지 않다. 질산의 증가는 서울의 경우 상대적으로 큰 [A]/[S]의 변화를 보이지만 입자상 이온의 증가가 고체상으로 증가하여 입자상 수분함량의 변화가 크지 않은 것으로 보인다. 황산에 비해 질산이 풍부하지 못한 고산의 경우에는 암모니아나 질산의 증가나 감소에 따라 [A]/[S]값을 크게 변화시키지는 않는다. 그렇지만 고산에서 예측한 조해점보다 큰 상대습도 조건 때문에 서울과 비슷하거나 작은 이온 농도 변화에도 수분함량 변화율은 서울보다 더 크다.

대기 중 물질 농도 변화에 대한 입자의 수분함량 기여도를 단순하게 물질 농도의 몇 배수로 변화시켜서 비교한다는 것이 실질적인 상황을 고려하지 못한 것일 수 있다. 그렇지만 한 물질의 입자상 농도 분배가 다른 이온의 입자상 분배에 영향 미칠 수 있는 multi-component인 입자에서 특정 물질의 기여도를 살펴보기 위한 농도 값을 정하기 어렵고 어렵고 측정된 자료를 기준으로 동일한 변화에 대한 기여도를 살펴보았다는 점에서 그 의미가 있다.

4. 요약 및 결론

입자가 수분을 흡수하는 능력은 입자의 질량과 크기를 증가시킬 뿐 만 아니라 입자의 빛 산란, 흡수 능력을 변화시킨다. 입자가 얼마만큼의 수분을 흡수하고 있는지를 파악하는 것은 입자 특성을 파악하는 데 중요하고 이를 위해서 기체/입자 평형 모델(SCAPE)을 이용하여 계산하였다. 상대습도에 대한 입자 수분함량과의 관계를 조사하여 서울과 고산의 입자 특성을 비교하였다. 계절별로 나누어 비교했으

Table 5. The water content increment with ambient total H₂SO₄, total NH₃, total HNO₃ concentration changes.

Change rate	Water content increment (%)									
	Total H ₂ SO ₄			Total NH ₃			Total HNO ₃			
	50%	150%	200%	50%	150%	200%	50%	150%	200%	
Seoul	Spring	-100	116	177	-0.44	0.0	0.44	0.0	0.44	-0.44
	Summer	-51	58	117	-4.6	4.6	8.7	-4.2	3.8	9.2
	Fall	-72	83	130	-12.3	0.45	4.5	0.15	-2.1	-7.9
	Winter	-67	81	123	-0.43	41	83	-1.7	-5.4	3.7
Gosan	Spring	-39	36	66	-16	10	17	-8.6	8.1	15
	Summer	-47	49	103	2.3	5.6	10.2	-2.2	1.9	3.3
	Fall	-47	41	96	-11.5	8.8	15	-4.9	3.7	8.0
	Winter	-39	28	85	-16	8.3	12	-4.4	4.0	7.9

나 지역간의 차이에 비해서 덜 차이를 보였다. 서울의 상대습도는 여름을 제외하고는 계산된 조해점 근처이거나 작기 때문에 덜 민감한 것으로 나타났고 고산의 경우에는 모든 계절의 경우 계산된 조해점보다 큰 상대습도이기 때문에 더 민감한 것으로 보였다. 대기 중 물질 농도에 대해서는 황산의 변화에 가장 큰 수분함량 변화를 나타냈다. 이것은 대기 중에 황산의 농도가 두 지역에서 모두 지배적이기 때문이다. 서울의 경우 질산의 농도가 황산의 농도보다 약간 더 크지만 질산의 증가는 고체상으로 증가되기 때문에 수분함량 증가에 영향을 미치지 못했다. 이것은 상대습도가 높아질 경우 질산의 기여율이 커지면서 입자에 수분함량이 미치는 영향이 더 커질 수 있음을 보여준다. 암모니아는 수분함량 증가에 상대적으로 작은 기여를 하는 것으로 나타났다.

사 사

이 연구는 기후환경시스템 연구센터(SRC) 지원으로 수행하였습니다.

참 고 문 헌

- 박세욱, 백남준, 김용표, 문길주, 김영성(1994) 1980~1993년 기간의 서울의 시정 추이, 한국대기보전학회지, 10(3), 203-208.
- 백남준, 김태오, 김용표, 문길주(1994) 시정장애 현상 원인과 그 규명방법: 수도권 지역의 시정장애 현상 연구를 위하여, 한국대기보전학회지, 10(1), 1-23.
- 윤순창, 이강웅(1998) 서울지역의 시정 장애 요인에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 14(3), 229-235.
- Baik, N.J., Y.P. Kim, and K.C. Moon (1996) Visibility study in Seoul, 1993, *Atmos. Environ.*, 30, 2319-2328.
- Blanchard, C.L. and G.M. Hidy (2003) Effects of changes in sulfate, ammonia, and nitric acid on particulate nitrate concentrations in the southeastern United States, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 53, 283-290.
- Kang, C.M. (2003) Characteristics of the fine particles and source apportionments using the CMB model in Seoul area, Ph.D. Thesis, Konkuk University, Seoul.
- 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 methods, *Aerosol Sci. Technol.*, 19, 182-198.
- Kim, Y.P. and J.H. Seinfeld (1995) Atmospheric gas-aerosol equilibrium III. Thermodynamics of Crustal Elements Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , *Aerosol Sci. Technol.*, 22, 93-110.
- Lee, J.H., Y.P. Kim, K.C. Moon, H.K. Kim, and C.B. Lee (2001) Fine particle measurements at two background sites in Korea between 1996 and 1997, *Atmos. Environ.*, 35, 635-643.
- Malm, W.C. and D.E. Day (2001) Estimate of aerosol species scattering characteristics as a function of relative humidity, *Atmos. Environ.*, 35, 2845-2860.
- 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, Y.P. Kim (1995b) Atmospheric gas-aerosol equilibrium: IV. Thermodynamics of carbonates, *Aerosol Sci. Technol.*, 23, 131-154.
- Meng, Z., D. Dabdub, and J.H. Seinfeld (1998) Size-resolved and chemically resolved model of atmospheric aerosol dynamics, *J. Geophys. Res.*, 103, 3419-3435.
- Park, M.H., Y.P. Kim, and C.H. Kang (2004) Aerosol composition change due to dust storm: measurements between 1992 and 1999 at Gosan, Korea, *J. Geophys. Res.* 109(D19S13); doi:10.1029/2003JD004110.
- Pathak, R.K., X. Yao, A.K.H. Lau, and C.K. Chan (2004) Sampling artifacts of acidity and ionic species in $PM_{2.5}$, *Environ. Sci. Technol.* 38, 254-259.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*. Wiley Interscience., New York. 507-519; 523-541.
- Sloane, C.S. (1984) Optical properties of aerosols of mixed composition, *Atmos. Environ.*, 18, 871-878.
- Wexler, A.S. and J.H. Seinfeld (1991) Second generation inorganic aerosol model, *Atmos. Environ.*, 25A, 2731-2748.