

스모그 챔버에서 수분 반응에 의한 대기 에어로졸의 생성 및 성장

Formation and Growth of Atmospheric Aerosols by Water Vapor Reactions in an Indoor Smog Chamber

김민철 · 배귀남* · 문길주 · 박주연¹⁾

한국과학기술연구원 대기자원연구센터, ¹⁾이화여자대학교 환경학과

(2003년 4월 24일 접수, 2004년 2월 10일 채택)

Min Cheol Kim, Gwi-Nam Bae*, Kil-Choo Moon and Ju-yeoun Park¹⁾

Air Resources Research Center, Korea Institute of Science and Technology

¹⁾*Department of Environmental Science and Technology, Ewha Womans University*

(Received 24 April 2003, accepted 10 February 2004)

Abstract

Aerosol formation and growth by water vapor reactions were investigated in a 2.5-m³ indoor smog chamber filled with the unfiltered ambient air. The relative humidity of test ambient air was elevated at 59~64% or 84~88% by adding water vapor. The aerosol number size distribution and the concentrations of O₃, NO, NO₂, and SO₂ were measured during the experiments. The O₃ and NO₂ gases were well reacted with the water vapor at high relative humidity of 84~88%, and the reaction rates of these gases seemed to be decreased at low relative humidity of 59~64%. The formation and condensational growth phenomena of ambient aerosols by water vapor reactions were observed in a Teflon bag, depending strongly on the initial particle size distribution. The water vapor reactions might be affected by the contents of oxidants produced by photochemical reactions¹⁾ under sunlight.

Key words : Water vapor, Aerosol, Smog chamber, Condensation, Relative humidity

1. 서 론

시정장애 (visibility reduction) 현상은 대기 중에 부유하는 에어로졸의 입경별 수 농도에 영향을 크게 받는다 (Seinfeld and Pandis, 1998; 문길주 등, 1994). 특히, 0.1~1 μm 크기의 미세입자는 빛을 잘 산란

(scattering) 시키거나 흡수 (absorption) 하므로, 미세입자에 대한 연구가 대기환경 연구자들에 의해 많이 수행되고 있다.

현재 국내에서 이루어지고 있는 스모그 관련 연구는 대기 에어로졸의 화학적 성상과 에어로졸의 크기 분포를 크게 초대입자 (coarse particles) 와 미세입자 (fine particles) 로 구분하여 시정장애의 원인을 규명하고 있다 (백남준 등, 1994; 최정숙과 정용승, 1993; 이민희 등, 1988). 에어로졸의 크기분포에 관한 자료

* Corresponding author

Tel : +82-(0)2-958-5676, E-mail : gnbae@kist.re.kr

는 시정장애의 원인을 규명하는데 매우 중요하지만, 입경별 수 농도에 따른 시정 연구는 많이 수행되지 않았다. 김필수 등(1991, 1988)이 미세입자 측정기(electrical aerosol analyzer, EAA, TSI Inc., model 3030)를 사용하여 0.01~1 μm 범위의 서울 대기 에어로졸의 입경별 수 농도를 측정하여 산란 특성을 연구한 바 있지만, 시정에 영향을 주는 입자로서의 성장(growth)과 입자 생성(formation)에 관한 연구는 수행하지 않았다. 대기 에어로졸의 생성과 성장 메커니즘을 체계적으로 연구하기 위해서는 대기조건을 인위적으로 모사할 수 있는 스모그 챔버가 필요하다. 본 연구팀에서는 대기 에어로졸의 특성 변화를 규명하기 위해 실내 스모그 챔버를 제작하여 운영하고 있으며(배귀남 등, 2003a), 서울 대기를 챔버 내에 도입하여 광화학 반응에 의한 에어로졸의 생성 및 성장 현상을 관찰하는 연구를 수행하였다(문길주 등, 2002).

대기 중으로 배출되는 오염물질은 크게 입자상 또는 가스상으로 존재하는데, 일부 가스상 물질은 다양한 반응을 통해 입자상 물질로 전환되며, 입자상 물질도 응축(condensation) 또는 증발(evaporation) 과정을 거치면서 물리적 특성이 변한다. 가스상 또는 입자상 물질이 0.1~1 μm 크기의 입자로 성장하게 되면, 빛의 산란량 및 흡수량이 증가하여 시정에 영향을 미친다. 가스상 물질은 다양한 성분으로 구성되어 있으므로, 복잡한 물리화학적 과정을 거쳐 에어로졸로 전환되는 현상은 아직 이론적으로 명확히 밝혀지지 않고 있다. Cruz and Pandis (2000), Forstner *et al.* (1997), Kim and Seinfeld (1995) 등은 실험과 이론을 통해 가스상 물질이 입자상 물질로 전환되는 연구를 수행한 바 있다. 이들은 유기물, 무기물 등이 전환되어 이차 대기 에어로졸(secondary ambient aerosol)이 생성되는 것을 밝혀내고, 각 물질에 대한 변이 과정과 전환율(gas-to-particle conversion rate)을 제시하였다.

한편, McMurry and Wilson (1983, 1982)은 미국 Great Smoky Mountain 지역의 측정자료를 이용하여 상대습도의 변화에 따른 입자의 성장 이론을 제시하였으며, 상대습도가 75% 이상일 때 입자는 수분(water vapor)과 반응하여 급격히 성장한다고 보고하였다. 대기 중에 존재하는 에어로졸 형태의 화합물은 보통 조해 상대습도(deliquescence relative humidity,

DRH)가 70~80% 정도인데, 상대습도가 이보다 높으면 응축 반응이 가속화된다고 알려져 있다. 우리나라의 경우 김영성 등(2002)은 기상자료를 이용하여 서울을 비롯하여 전국의 시정 특성을 분석하여 아침과 낮의 시정장애 현상은 보통의 날보다 상대습도가 높은 경우에 빈번히 발생되는 것을 밝혀냈다. 광화학 반응 뿐만 아니라 상대습도가 우리나라의 시정에 큰 영향을 미치므로, 상대습도에 따른 입자의 생성과 성장 현상을 규명하는 것은 매우 중요하다.

본 연구에서는 대기 중에서 수분 반응에 의해 생성 및 성장하는 에어로졸의 현상을 서울의 실제 대기를 이용하여 실내 스모그 챔버에서 정량적으로 규명하고자 하였다. 즉, 2002년 2월 5일부터 4월 24일 사이에 크기가 약 2.5 m^3 인 테플론 백에 다양한 초기 상대습도를 갖는 서울 대기를 도입하면서 인위적으로 수분을 공급하여 시정장애와 관련하여 설정한 상대습도로 만든 후, 시간경과에 따른 에어로졸의 농도 및 입경분포, 온도, 상대습도를 측정하여 수분 반응 현상을 실험적으로 밝혀보고자 하였다. 이때, 가스상 물질인 O_3 , NO_x , SO_2 도 측정하여 수분 반응시 가스상 물질의 변화를 알아보았다. 특히, 설정한 상대습도에 따라 측정결과를 2가지로 분류하여 수분 반응이 에어로졸의 생성과 성장에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 이론적 고찰

에어로졸에 의한 빛의 소멸 정도는 광소멸 계수(b_{ext} , extinction coefficient)를 측정하면 알 수 있다. 광소멸 계수는 에어로졸과 가스상 물질에 의한 빛의 산란 계수와 흡수 계수의 합으로 식(1)과 같이 표현된다.

$$b_{\text{ext}} = b_{\text{sg}} + b_{\text{ag}} + b_{\text{sp}} + b_{\text{ap}} \quad (1)$$

여기서, b_{sg} 는 기체의 산란 계수(Rayleigh 산란 계수)로 $0.12 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}$ 이고(Groblicke *et al.*, 1981), b_{ag} 는 기체의 흡수 계수로 대기 중에서 NO_2 가 가장 크게 기여한다. b_{sp} 와 b_{ap} 는 각각 에어로졸에 의한 산란 계수와 흡수 계수이다. 서울의 경우 미국 등 다른 나라에 비해 상대적으로 입자에 의한 흡수 계수가 10~40% 정도 더 크고, 입자에 의한 산란 계수는

50~90% 가량 더 작다고 알려져 있다(백남준 등, 1994). 특히, 대기환경 정책의 강화로 SO₂ 배출량이 줄어드는 추세이지만, SO₄²⁻ 및 이와 결합된 수분은 시정악화에 40~60% 정도 기여하므로 SO₂는 중요한 오염물질 중 하나이다(백남준 등, 1994). 서울에서는 여름철에 광화학 스모그에 의해 고농도 오존 현상이 자주 발생되지만, 여름철을 제외한 계절의 경우 습한 공기의 유입으로 인한 시정장애 현상이 주로 일어난다. 아침에 시정장애가 관측된 경우 상대습도가 평소의 70~80%에 비하여 80~90%로 매우 높았고, 낮에 시정악화가 관측된 경우 상대습도가 50~60%로 맑은 날 낮의 40~50%보다 높은 때가 빈번히 있었다(김영성 등, 2002). 특히, 이처럼 시정이 나쁠 때 입자 중에 황산염과 질산염 이온의 농도가 증가되는 것으로 알려져 있으므로, SO_x, NO_x, 유기물 등이 수분과 반응하여 입자상 물질로 전환되었을 것으로 추정된다.

상대습도에 따른 입자의 크기 변화는 시정장애 현상, 지구 온난화, 안개와 구름 형성, 입자 손실 등을 해석하는데 중요하다. 대기 중의 수분량에 따른 대기 특성 변화는 주로 이차 대기 에어로졸의 성장 관점에서 연구되고 있다. Winkler and Junge (1973)는 상대습도가 증가할 때 입자와 수분이 활발하게 반응하여 입자의 질량농도가 증가한다고 보고하였다. 그러나 질량측정 방법을 사용하였기 때문에 입자와 수분의 반응에 의한 입자크기별 생성 및 성장 현상을 정확히 규명하지 못했다. McMurry and Wilson (1983)은 대기의 상대습도를 비교하여 이차 대기 에어로졸의 성장 형태를 구분하여 분석하였다. 또한, Cocker III *et al.* (2001)은 상대습도가 50% 이하인 경우 이차 유기 에어로졸(secondary organic aerosol)의 생성은 상대습도에 영향을 받지 않지만, 상대습도가 85% 이상으로 높으면 광화학 반응에 의해 생성된 산화물과 수분이 반응하여 에어로졸의 생성이 가속된다고 보고하였다.

본 연구에서는 실험결과를 해석하기 위해서 다음과 같은 가정을 하였다.

2.1 입자의 생성

본 연구에서는 가스상 물질의 에어로졸 전환과 0.02 μm 이하인 입자의 성장을 입자의 생성으로 가정하였다. 가스상 물질이 핵화 과정을 거치면서 입자

상 물질로 변하는 경우 일반적으로 입자가 생성되었다고 볼 수 있다. 그러나 이미 존재하는 입자가 응축 반응을 거치면서 성장하는 경우 생성보다는 성장에 가깝다. 일반적으로 에어로졸 연구자들이 사용하고 있는 전기적 이동도를 이용한 입자 측정기(scanning mobility particle sizer, SMPS)나 나노입자 측정기(nano-DMA)를 이용하여도 약 0.5 nm 크기인 응축핵(condensation nuclei)을 측정할 수 없으므로(McMurry and Wilson, 1982), 이러한 입자의 성장도 생성된 것으로 가정하였다.

2.2 벽면손실(wall loss)

테플론 필름으로 제작된 스모그 챔버 내 오염물질의 농도는 시간이 경과하면 벽면에 침착되어 감소한다(McMurry and Radar, 1985). 즉, 외기가 테플론 백 내로 유입되면 에어로졸이든 가스상 물질이든 테플론 백의 벽면효과(wall effect)에 의해 자연적으로 손실된다. 이전 연구에서 동일한 크기(약 2.5 m³)의 테플론 백에 외기를 도입하여 입자의 벽면손실율을 구하였는데, 0.05~0.2 μm 범위인 입자의 벽면손실율은 1.8~5.4 × 10⁻³ min⁻¹ 범위이었다(배귀남 등, 2003a). 본 연구에서는 0.02~0.3 μm 범위인 입자의 평균 벽면손실율을 4 × 10⁻³ min⁻¹으로 가정하여 측정할 수 농도를 보정하였다.

2.3 균일 조건(homogeneous condition)

테플론 백 내에 유입된 외기는 공간적으로 균일하게 분포한다고 가정하였다. 일반적으로 가스상 물질인 경우 농도구배가 없으면 균일한 농도분포를 나타내지만, 입자상 물질인 경우 입경에 따라 불균일한 분포를 나타낸다. 입경분포는 브라운 확산(Brownian diffusion), 응집(coagulation), 중력침강(gravitational settling), 관성충돌(inertial impaction) 등의 과정을 거치면서 변할 수 있다. 테플론 백 내의 흐름은 샘플링하는 부분을 제외하면 거의 정지되어 있기 때문에 주로 브라운 확산과 중력침강에 의해 입자가 손실된다. 입경이 0.05 μm인 입자의 경우 본 연구의 최대 실험시간(약 3시간)동안 브라운 운동에 의한 이동거리(Brownian displacement)는 약 5 cm이다. 중력침강의 영향을 받는 큰 입자는 테플론 백의 위쪽의 농도부터 감소하기 때문에 실제 농도에 비해 과소 평가될 수 있다. 1 μm 크기인 액적 입자의 경우 침강속도

는 약 $3.5 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 이므로 3시간 동안 약 38 cm 하강한다. 그런데, 샘플링 프로브의 위치가 테플론 백의 윗면에서 약 80 cm 아래에 위치하므로, 브라운 확산과 중력침강에 의한 농도 변화를 무시하였다.

3. 챔버 실험

앞에서 서술한 바와 같이 우리나라의 시정은 대기의 수분량에 많은 영향을 받고 있다. 상대습도가 보통의 날에 비하여 높을 때 시정이 나쁜 날이 많고, 상대습도가 낮을 때 시정이 비교적 좋은 것으로 보고되고 있다(김영성 등, 2002). 특히, SO_x 는 수분과 잘 반응하고 광소멸 계수의 약 60%까지 차지하므로(백남준 등, 1994), 상대습도, 온도 등 기상자료를 이용하여 에어로졸의 특성 변화를 밝히는 것은 스모그 생성 메커니즘을 규명하는 중요한 과정이며 실질적인 접근방법이지만, 실제로 기상 현상을 재현하기 어렵고 다양한 변수를 고려하여야 하므로 힘든 작업 중의 하나이다. 이러한 제약 때문에 본 연구에서는 실제 공기를 실내 스모그 챔버에 도입하여 인위적으로 상대습도를 변화시켜 오염물질의 수분 반응 특성을 살펴보았다.

본 연구에서는 체적이 약 2.5 m^3 ($1.35 \times 1.35 \times 1.35$

m)인 정육면체 모양의 테플론 백을 제작하여 실내 스모그 챔버에 설치하여 수분 반응 실험을 수행하였다(문길주 등, 2002). 이 경우 단위 체적당 표면적의 비(surface-to-volume ratio)는 약 4.4 m^{-1} 이다. 실내 스모그 챔버의 구성과 특성에 대한 자세한 내용은 배귀남 등(2003a)에 기술되어 있다. 수분 반응 실험에 사용된 실험장치의 개략도를 그림 1에 나타냈다. 실험장치는 크게 본체(housing), 반응용 테플론 백, 샘플링 포트, 외기 도입 설비, 가습기로 구성되어 있다. 가습기는 가열판(hot plate), 삼각 플라스크, 스테인리스 연결관으로 구성되었으며, 수분을 공급하는 과정에서 응축 현상을 방지하기 위해 전열띠(heating band)로 연결관을 감았다. 사용된 물은 오염에 의한 입자 발생과 가스상 오염물질의 영향을 최소화시키기 위하여 여과된 고순도 증류수(distilled ultra pure water)를 사용하였다. 기초 실험에서 전자저울을 사용하여 증류수의 분당 증발량(약 $2 \sim 8 \text{ g/min}$)을 측정하여 수분 반응 실험에서 수분 공급 시간을 결정하는데 활용하였다.

챔버로 도입하기 전 실제 대기의 온도와 상대습도를 측정한 후 실험조건별로 설정된 상대습도를 만들어 주기 위해 가습기로 필요한 수분을 공급하여 인위적으로 챔버내 상대습도를 증가시켰다. 즉, 외기로 테플론 백의 1/3 정도를 채웠을 때 계속하여 외기를

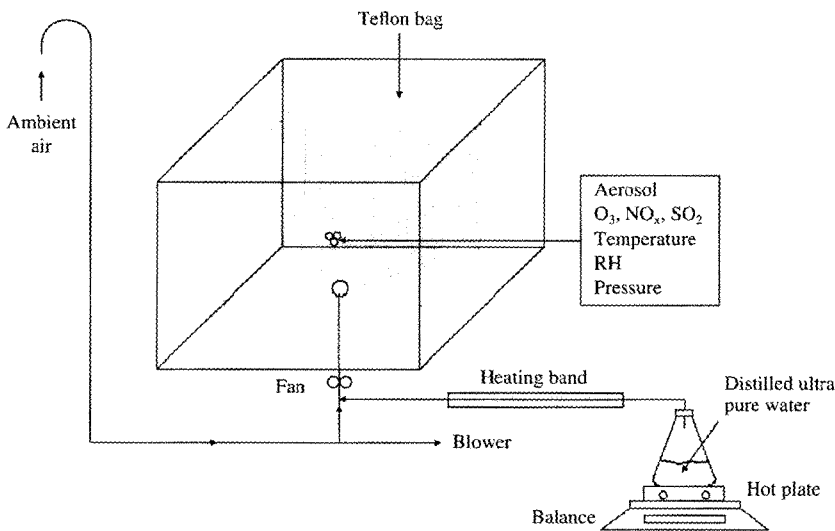


Fig. 1. Experimental set-up for water vapor reactions in ambient air.

도입하면서 수분을 공급하였으며, 대부분의 실험에서 수분을 공급하면 테플론 백 내 공기의 상대습도는 빠르게 증가하였고, 설정한 상대습도에 접근하면 수분을 더 이상 공급하지 않았다.

본 연구에서는 실험하는 동안 챔버내 에어로졸, 가스상 물질 (O_3 , NO , NO_2 , NO_x , SO_2), 온도, 습도를 측정하였다. SMPS (TSI Inc., model 3934U)로 0.0168~0.615 μm 범위인 미세입자를 측정하였고, O_3 , NO - NO_2 - NO_x , SO_2 analyzers (Thermo Environmental Instruments Inc., models 49, 42C, 43C)로 가스상 물질의 농도를 측정하였다. 실험하는 동안 에어로졸의 입경별 수 농도와 가스상 물질의 농도를 불연속적으로 측정하였으며, 측정할 경우 연속하여 3회 이상 측정하였다. 온도와 습도는 온습도 센서 (Sata Keiryoki Mfg., model SK-L200TH)를 사용하여 1~2분 간격으로 연속하여 측정하였다. 실험에 사용된 온습도 센서의 측정범위는 $-10 \sim 60^\circ C$, 20~99.9%이고, 분해

능은 $\pm 0.5^\circ C$, $\pm 2\%$ 이다.

상대습도에 따른 입자의 생성과 성장 현상을 규명하기 위해 실시한 실험의 외기조건 (기온, 상대습도, 일사량), 초기조건 (기온, 상대습도, O_3 , NO_x , SO_2 및 입자의 농도), 실험시간 (run time) 등을 정리하여 표 1에 나타냈다. 실험조건은 낮에 시정이 악화되었을 때 자주 관측되어지는 50~60%의 상대습도 조건을 Group I로 분류하였고, 아침에 자주 발생하는 시정장애 조건인 80~90%의 상대습도 조건을 Group II로 분류하였다. 또한, 실험시 상대습도가 동일하더라도 상대습도의 증가량 (ΔRH)을 32~59% 범위로 변화시켜 입자의 생성과 성장 특성을 고찰하였다. 즉, Group I의 경우 ΔRH 를 35%, 43%, 51% 증가시킨 실험을 수행하였고, Group II의 경우 ΔRH 를 32%, 40%, 59% 증가시킨 실험을 수행하였다. 실험시간은 125~160분으로 측정일에 따라 달랐다.

Table 1. Experimental conditions for water vapor reactions in ambient air.

Run number	A35-1	A45-1	A50-1	B30-1	B40-1	B60-1	
Group	I	I	I	II	II	II	
Target relative humidity (%)		50~60			80~90		
Experimental date	04/19/02	04/24/02	03/07/02	04/22/02	02/06/02	02/05/02	
Outdoor conditions							
Air temperature ($^\circ C$)	13.1	12.8	8.1	26.2	5.4	5.6	
Relative humidity (%)	37	25	27	38	70	40	
Irradiation (MJ/m^2)	1.68	3.15	2.87	3.01	0.27	1.10	
Initial conditions							
Starting time (hour : min)	10 : 22	14 : 40	14 : 30	14 : 24	10 : 20	11 : 15	
Air temperature ($^\circ C$)	18.3	19.1	18.4	19.8	11.0	11.9	
Relative humidity (%)	26	<20 16 ¹⁾	<20 13 ¹⁾	56	47	25	
O_3 concentration (ppb)	4.9	23.7	26.6	34.0	2.1	3.5	
NO concentration (ppb)	33.7	0.9	0.9	1.0	81.9	104.1	
NO_2 concentration (ppb)	49.5	11.8	13.3	27.5	38.9	46.8	
SO_2 concentration (ppb)	5	0	NM ²⁾	1	NM	NM	
Particle concentration	0.02~0.1 μm	2247	1147	2778	9043	538	
(particles/ cm^3)	0.1~0.3 μm	1208	301	454	1251	7084	4760
Test relative humidity ³⁾ (%)	61	59	64	88	87	84	
Increment of relative humidity ⁴⁾ (ΔRH , %)	35	43 ¹⁾	51 ¹⁾	32	40	59	
Increment of relative humidity ⁵⁾ (ΔRH^* , %)	24	34	37	50	17	44	
Run time (min)	130	125	160	130	158	130	

¹⁾ Estimated value, ²⁾ Not measured, ³⁾ Relative humidity at a run time of 80 min.,

⁴⁾ Difference between test RH and initial RH, ⁵⁾ Difference between test RH and outdoor RH

4. 결 과

4.1 수분 반응시 상대습도와 가스상 물질의 농도 변화

일반적으로 온도가 일정한 공기에 수분을 공급하면 상대습도는 증가한다. 본 연구에서는 수분을 공급하여 초기조건을 갖는 실제 공기의 상대습도를 인위적으로 증가시켰을 때 주요 대기오염물질의 농도 변화를 살펴보았다. 수분 반응만 고려하기 위해 스모그 챔버의 광원을 켜지 않은 상태에서 온도와 습도를 일정하게 조절할 수 있는 클린룸 내에서 실험을 수행하였으며, 클린룸을 가동한 상태에서 스모그 챔버 주위의 온도와 상대습도는 각각 $\pm 1^{\circ}\text{C}$, $\pm 5\%$ 이내로 제어된다(이춘식 등, 1991).

실험하는 동안 테플론 백 내의 온도는 대부분 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 이내로 거의 변하지 않았다. 단, A50-1의 경우 클린룸을 작동하지 않아 실험하는 동안 테플론 백 내의 온도가 서서히 계속 감소하였으며, 실험 종료시 초기에 비해 약 4.6°C 감소하였다.

실험하는 동안 테플론 백 내 상대습도의 변화를 측정하여 그림 2에 나타냈다. 여기서, 초기 시간($t=0$)은 테플론 백 내부로 외기를 도입하기 시작한 시각이다. 그림 2(a)는 Group I에 속하는 실험에서 시간경과에 따른 상대습도의 변화를 나타낸 것이다. A35-1과 A45-1의 경우 수분을 공급하기 시작한 후 10분 이내에 설정한 상대습도에 근접하였다. 그런데, A50-1의 경우 수분을 간헐적으로 공급하여 설정한 상대습도에 도달하는데 상대적으로 오래 걸렸고(약 30분), 앞에서 언급한 바와 같이 실험하는 동안 온도가 계속 낮아져 상대습도는 설정값에 도달한 이후에도 계속하여 서서히 증가하였다.

그림 2(b)는 Group II에 해당되는 실험에서 시간 경과에 따른 상대습도의 변화를 나타낸 것이다. B40-1과 B60-1의 경우 설정한 상대습도의 증가량(ΔRH)이 40~59%로 크지만, 수분을 공급하면 상대습도는 급격히 증가하여 5분 이내에 설정한 상대습도에 근접하였다. B30-1의 경우 상대습도는 B40-1과 B60-1에 비해 상대적으로 서서히 증가하여 설정한 상대습도에 도달하였다.

수분 반응시 가스상 물질의 변화를 살펴보기 위하여 시간경과에 따른 O_3 , NO , NO_2 농도를 구하여 그

림 3에 나타냈다. 표 1에 나타낸 바와 같이 측정일 때 따라 가스상 물질의 초기 농도가 달랐으며, 농도가 낮아 변화 경향을 알 수 없는 측정자료는 그림 3에 나타내지 않았다. 초기 오존 농도가 23~34 ppb인 경우의 오존 농도 변화를 나타낸 그림 3(a)를 보면, 대체로 시간이 경과함에 따라 오존 농도는 감소하였다. 그런데, Group I에 속하는 A45-1과 A50-1의 경우 오존 농도가 상대적으로 서서히 감소하지만, Group II에 해당되는 B30-1의 경우 오존 농도가 매우 빠르게 감소하였다. 상대습도가 높을 때 광화학 순환에 의해 생성된 $\text{O}^1(\text{D})$ 가 H_2O 와 반응하여 오존이 순환되지 않아 오존 농도가 감소한 것으로 추정된다(Seinfeld and Pandis, 1998). 또한, 본 연구에서 사용된 오존 분석기는 UV 흡수 원리를 이용하므로, 다량의 수분을 함유한 공기를 측정하는 경우 측정공간의

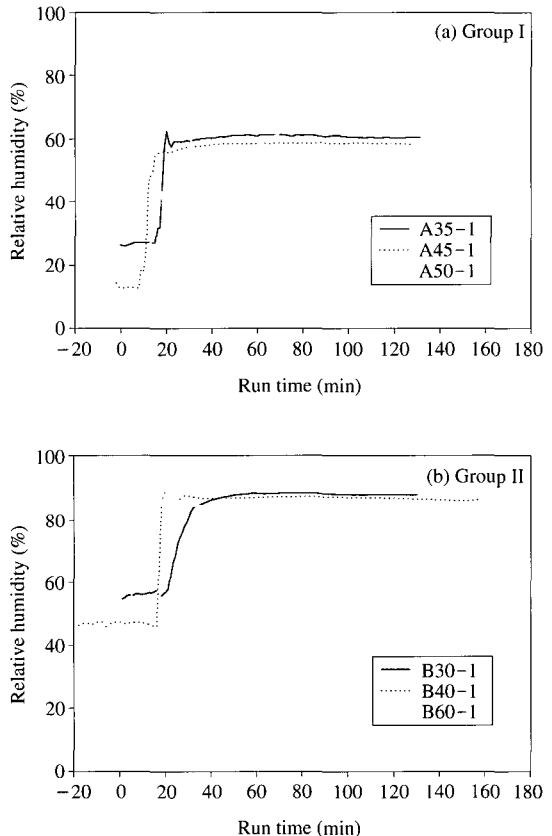


Fig. 2. Variation of relative humidity in a Teflon bag during the experiment.

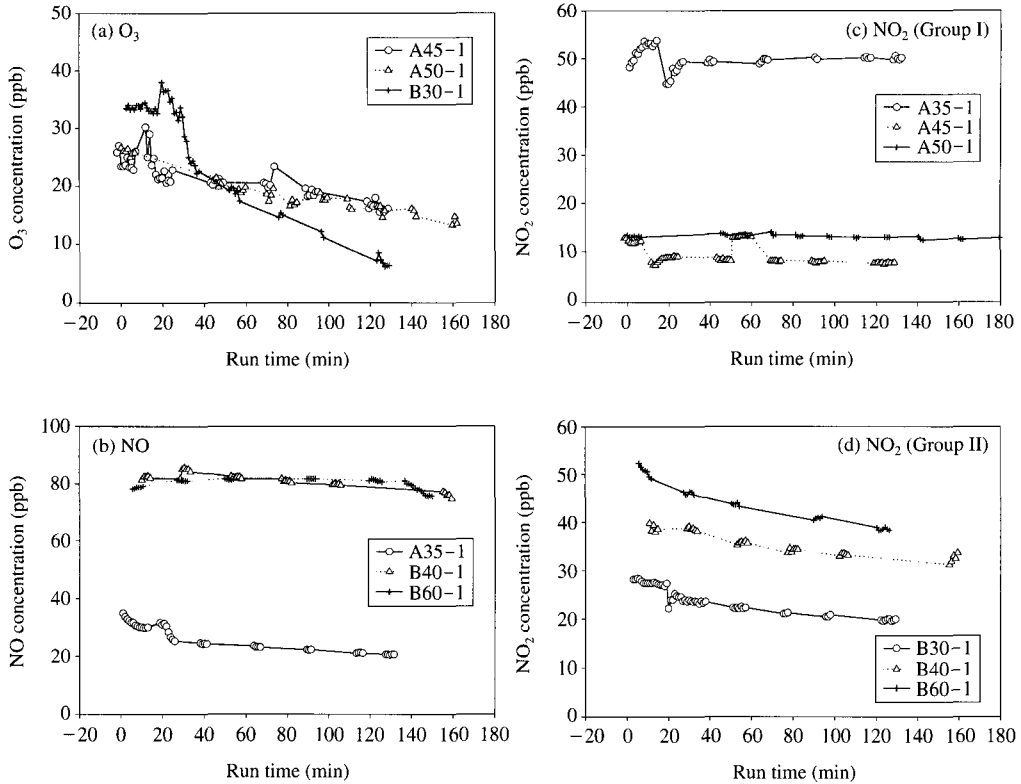


Fig. 3. Variation of gas concentrations in a Teflon bag during the experiment.

셀 벽 (cell wall)에 수분이 흡착되면 광도에 영향을 미쳐 오존 농도가 낮게 측정될 수 있다 (Wilson and Birks, 2003).

초기 NO 농도가 33~104 ppb인 경우의 NO 농도 변화를 나타낸 그림 3 (b)를 보면, Group I에 속하는 A35-1의 경우 NO 농도가 시간이 경과함에 따라 서서히 감소하지만, Group II에 해당되고 초기 농도가 상대적으로 높은 B40-1과 B60-1의 경우 NO 농도는 시간이 경과하여도 거의 변하지 않았다.

모든 실험에서 초기 NO₂ 농도는 11~50 ppb이었으므로, Group I과 Group II에 해당되는 실험의 NO₂ 농도 변화를 각각 그림 3 (c)와 (d)에 나타냈다. Group I의 경우 시간경과에 따른 NO₂ 농도 변화가 뚜렷하게 나타나지 않았지만, Group II의 경우 시간이 경과함에 따라 NO₂ 농도가 서서히 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타났다. 이것은 높은 상대습도에서 NO₂가 수분과 반응하여 HNO₃를 더 잘 생성하기 때

문이다 (NARSTO, 2003).

4.2 수분 반응에 의한 입자의 생성과 성장

4.2.1 초기 입경분포

인위적 또는 자연적으로 배출된 대기오염물질은 다양한 경로를 통해 소멸되거나 다른 물질로 전환된다. 대기 중 에어로졸의 크기분포 및 농도는 배출원의 특성에 영향을 크게 받지만, 배출된 오염물질이 경험하게 되는 기상 및 지리적 조건에 따라 이차 오염물질로 전환되는 메커니즘과 전환율은 달라질 수 있다.

이전 연구결과에 의하면, 초기 에어로졸의 입경분포는 광화학 반응에 의한 에어로졸의 생성 및 성장 현상에 영향을 미치는 중요한 인자이다 (문길주 등, 2002). 대기 에어로졸의 농도 및 입경분포는 시간에 따라 달라지고 (배귀남 등, 2003b), 본 연구에서는 서울 대기를 테플론 백에 도입하여 수분 반응 실험을

수행하였으므로, 실험조건(실험일)에 따라 초기 대기 에어로졸의 특성이 다르다. 6가지 실험조건에 대한 초기 입경분포를 구하여 그림 4에 나타냈다. Group I에 해당되는 실험의 초기 입경분포를 나타낸 그림 4(a)를 보면, 에어로졸은 A35-1의 경우 0.07 μm 를 중심으로 좌우로 거의 비슷하게 분포하였고, A45-1의 경우 대부분 0.05 μm 이하이었으며, A50-1의 경우 수 농도가 매우 낮고 0.04~0.2 μm 범위에 거의 비슷하게 분포하였다.

Group II에 해당되는 실험의 초기 입경분포를 나타낸 그림 4(b)를 보면, 에어로졸은 B30-1의 경우 대부분 0.03~0.4 μm 범위에 분포하였으며, B40-1의 경우 0.08 μm 를 중심으로 좌우로 거의 비슷하게 분포하였고, B60-1의 경우 대부분 0.1~0.5 μm 범위에 분포하였다.

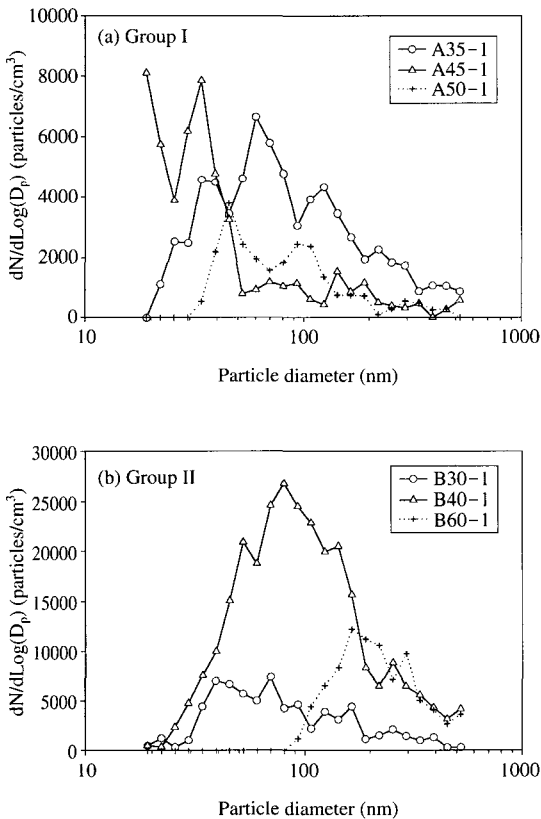


Fig. 4. Initial particle size distributions for water vapor reactions in ambient air.

A45-1과 A50-1의 경우 초기 수 농도가 상대적으로 낮았고, 특히 0.1~0.3 μm 범위의 농도가 낮았다. 반면에, B40-1과 B60-1의 경우 수 농도가 높았고, 특히 0.1~0.3 μm 범위의 농도가 높았다. 본 실험 결과를 분석하면, 이러한 입경분포와 수 농도 차이는 수분 반응에 의한 에어로졸의 생성 및 성장에 영향을 미친 것으로 생각된다.

4.2.2 상대습도가 50~60%인 경우 (Group I)

수분 반응에 의한 에어로졸의 생성 및 성장 현상을 파악하기 위하여 Group I에 해당되는 실험에서 시간경과에 따른 입경분포의 변화를 구하여 그림 5에 나타냈다. 또한, 입자를 2가지 입경 범위 (0.02~0.1 μm , 0.1~0.3 μm)로 구분하여 실험하는 동안 챔버 내 수 농도의 변화를 구하여 그림 6에 나타냈다. 앞에서 언급한 바와 같이 본 연구에서는 0.02~0.3 μm 범위인 입자의 평균 벽면손실율을 $4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 으로 가정하여 측정된 수 농도를 보정하여 그림 6에 함께 나타냈다.

A35-1의 경우 시간이 경과하여도 입경분포는 거의 변하지 않았지만(그림 5(a) 참조), 입자의 수 농도는 초기에 수분이 공급되는 동안 약간 증가하였고 40분 이후에 테플론 백의 벽면손실에 의해 서서히 감소하였다(그림 2(a)와 6(a) 참조). 그러나 테플론 벽면에서의 손실을 고려하면 입자의 수 농도는 서서히 증가하는 것으로 나타났다. 즉, 수분 반응에 의해 입자의 수 농도가 증가한 것으로 추정된다.

A45-1의 경우 시간이 경과함에 따라 0.03~0.1 μm 범위인 입자가 현저하게 증가하는 입경분포를 나타냈으며(그림 5(b) 참조), 0.02~0.1 μm 범위인 입자의 수 농도는 약 70분까지 증가한 후 거의 일정하였으나, 0.1~0.3 μm 범위인 입자의 수 농도는 매우 낮고 거의 변하지 않았다(그림 6(b) 참조).

A50-1의 경우에도 A45-1과 비슷하게 시간이 경과함에 따라 0.03~0.1 μm 범위인 입자가 현저하게 증가하는 입경분포를 나타냈으며(그림 5(c) 참조), 0.02~0.1 μm 범위인 입자의 수 농도는 실험시간 동안 계속하여 증가하였으나 0.1~0.3 μm 범위인 입자의 수 농도는 매우 낮고 거의 변하지 않았다(그림 6(c) 참조). 그런데 테플론 벽면에서의 손실을 고려하면 0.1~0.3 μm 범위인 입자의 수 농도도 서서히 증가하는 것으로 나타났다.

Group I의 경우 A45-1과 A50-1의 실험조건에서 수분 반응이 활발하게 일어나 에어로졸의 증가 현상이 뚜렷하게 나타났다. 이전 연구에서 초기에 입자의 총 수 농도가 낮고 0.1 μm 이상인 입자가 적은 입경

분포를 나타내는 경우 광화학 반응에 의한 입자의 생성과 성장 현상이 뚜렷하게 나타났다(문길주 등, 2002). 따라서 광화학 반응과 비슷하게 초기 대기 에어로졸의 입경분포는 수분 반응에 영향을 미치는 중

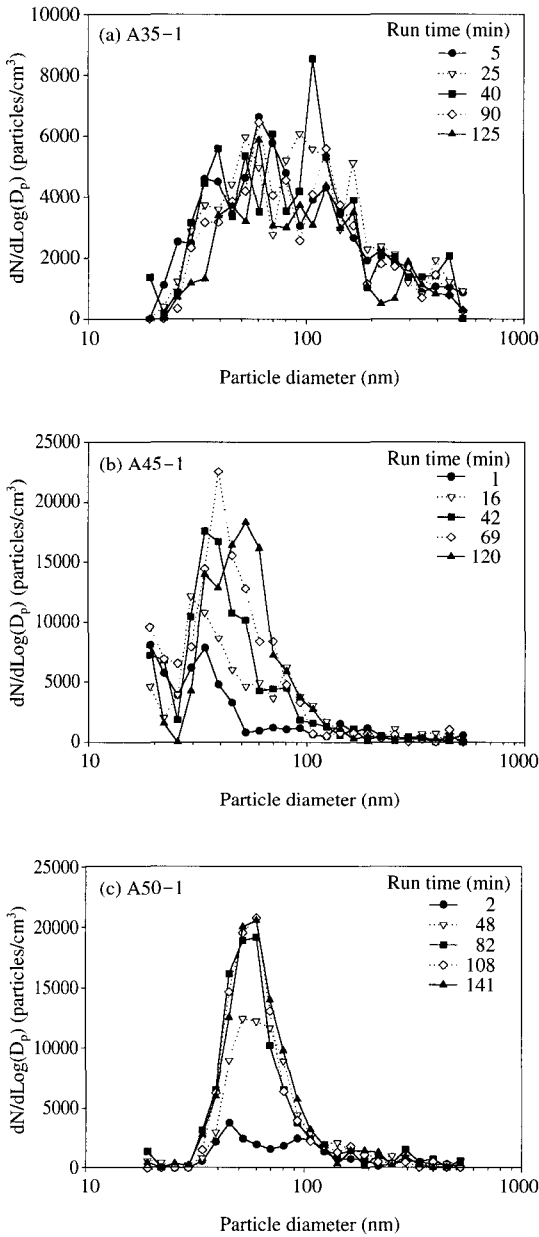


Fig. 5. Change of particle size distribution with the run time for Group I.

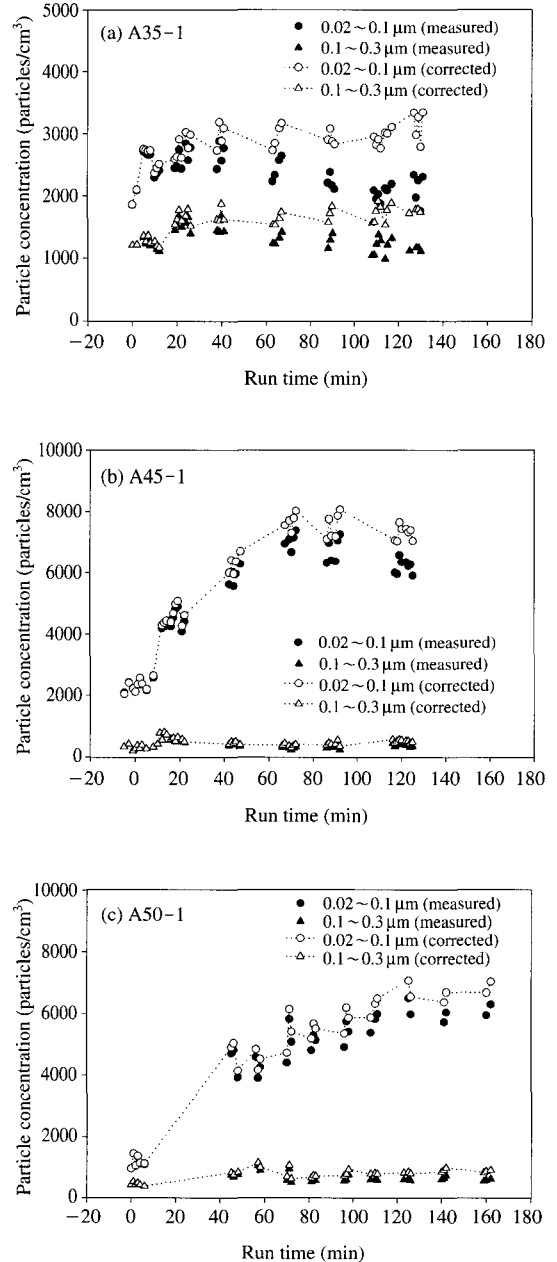


Fig. 6. Variation of particle number concentration in a Teflon bag for Group I.

요한 인자라고 생각된다.

4. 2. 3 상대습도가 80~90%인 경우 (Group II)

대기 중에 존재하는 가스상 오염물질의 조해 상대 습도는 대부분 80% 이하이므로, 상대습도를 80% 이상으로 높이면 입자는 매우 빠른 속도로 성장할 것이다. 또한, 아침에 발생하는 스모그 현상은 상대습도가 80~90% 이상인 경우에 빈번히 관측되고 있다. 이러한 현상을 에어로졸의 생성 및 성장 관점에서 규명하기 위하여 본 연구에서는 상대습도가 80% 이상일 때 에어로졸의 특성 변화를 살펴보았다.

Group II에 속하는 실험에서 시간경과에 따른 입경분포의 변화를 구하여 그림 7에 나타냈다. 또한, 입자를 2가지 입경 범위 (0.02~0.1 μm, 0.1~0.3 μm)로 구분하여 실험하는 동안 챔버내 수 농도의 변화를 구하여 그림 8에 나타냈다. 이때 0.02~0.3 μm 범위인 입자의 평균 벽면손실율을 $4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 가정하여 측정된 수 농도를 보정하여 그림 8에 함께 나타냈다.

B30-1의 경우 A35-1과 비슷하게 시간이 경과하여도 입경분포는 거의 변하지 않았지만 (그림 7 (a) 참조), 입자의 수 농도는 초기에 수분이 공급되는 동안 약간 증가하였고 35분 이후에 테플론 백의 벽면 손실에 의해 서서히 감소하였다 (그림 2 (b)와 8 (a) 참조). 그러나 테플론 벽면에서의 손실을 고려하면 입자의 수 농도는 서서히 증가하는 것으로 나타났다. 즉, 수분 반응에 의해 입자의 수 농도가 증가한 것으로 추정된다.

B40-1의 경우 시간이 경과하여도 전체적인 입경분포는 비슷하지만 시간경과에 따른 수 농도의 변화가 뚜렷하였으며 (그림 7 (b) 참조), 입자의 수 농도는 초기에 수분이 공급되는 동안 크게 증가하였고 35분 이후에 테플론 백의 벽면손실에 의해 급격하게 감소하였다 (그림 2 (b)와 8 (b) 참조). 테플론 벽면에서의 손실을 고려하여도 입자의 수 농도는 감소하는 것으로 추정되는데, 이것은 수 농도가 상대적으로 높고 상대습도도 높아 테플론 벽면에서 입자의 손실이 예상보다 컸기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 입자의 수 농도와 상대습도가 높은 조건에서 입자의 벽면손실율은 본 연구에서 가정한 입자의 벽면손실율보다 높을 것으로 추정된다.

B60-1의 경우 B40-1과 유사하게 시간이 경과하

여도 전체적인 입경분포는 비슷하지만 시간경과에 따른 수 농도의 변화가 뚜렷하였으며 (그림 7 (c) 참조), 0.1~0.3 μm 범위인 입자의 수 농도는 초기에 수분이 공급되는 동안 약간 증가하였고 20분 이후에

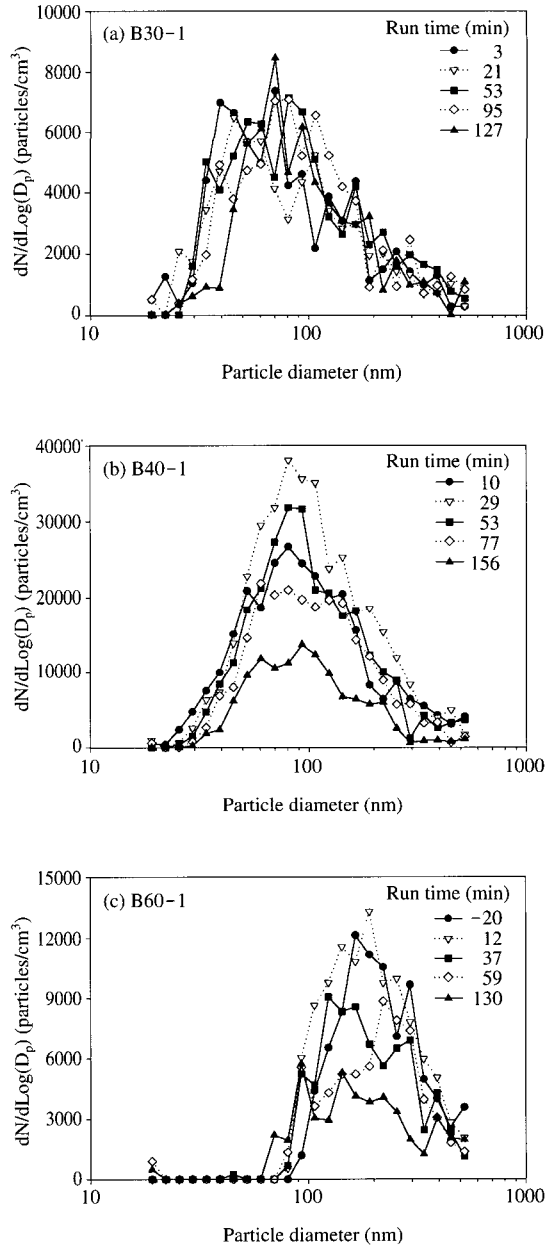


Fig. 7. Change of particle size distribution with the run time for Group II.

테플론 백의 벽면손실에 의해 감소하였다(그림 2(b)와 8(c) 참조). 그런데 0.02~0.1 μm 범위인 입자의 수 농도는 실험시간 동안 계속하여 서서히 증가하였다. 테플론 벽면에서의 입자 손실을 고려하면, 0.02~

0.1 μm 범위인 입자의 수 농도는 뚜렷하게 증가하고, 0.1~0.3 μm 범위인 입자의 수 농도는 약간 감소하는 것으로 추정된다. 0.1~0.3 μm 범위인 입자의 초기 수 농도가 높아 수분 반응이 뚜렷하게 나타나지 않았지만, 0.02~0.1 μm 범위인 입자의 초기 수 농도는 매우 낮아 0.1 μm 이하인 입자에 수분이 응축되어 입자가 성장하는 현상이 서서히 일어났다고 생각된다.

5. 검 토

대기 중 새로운 입자의 생성 또는 성장은 질소산화물, 황산화물, 유기물 등의 물리화학적인 반응을 통해 이루어진다. 대기 중 입자의 생성과 성장은 크게 기상 반응(gas phase reaction)과 액상 반응(liquid phase reaction)으로 구분된다. 기상 반응은 핵화(nucleation) 반응을 거쳐 새로운 입자를 생성시키거나 이미 존재하는 미세입자에 수분 또는 OH 등 산화물이 응축되어 입자의 특성을 변화시킨다. 액상 반응은 SO₂ 등이 액적(liquid drop)에 용해되어 안정화된 입자로 성장하는 반응을 말한다. 수분에 의한 입자의 생성은 응축 반응이 주가 된다.

본 연구에서 외기를 이용하여 얻은 실험결과를 분석하면, 표 2에 나타난 바와 같이 수분 반응이 활발하게 일어난 경우(Group X: A45-1, A50-1, B30-1)와 수분 반응이 뚜렷하게 나타나지 않은 경우(Group Y: A35-1, B40-1, B60-1)로 다시 분류할 수 있다. 본 실험결과와 수분 반응에 대한 이론을 종합하면, 대기에서 수분 반응은 다음과 같은 특징을 갖는 것으로 판단된다(표 2 참조).

첫째, 오전 공기보다는 태양광의 존재로 인한 광화학 반응에 의해 산화물이 많이 축적된 오후 공기에 수분을 공급하면, 수분과 산화물이 반응하여 입자의 생성과 성장 현상이 활발하게 이루어진다(NARSTO, 2003). 표 1에서 보는 바와 같이 오전의 일사량은 0.2~1.7 MJ/m²로 낮았지만, 오후의 일사량은 2.8~3.2 MJ/m²로 상대적으로 높았다. 오전 공기의 오존 농도는 2~5 ppb로 낮았지만, 오후 공기의 오존 농도는 24~34 ppb로 높아 광화학 반응이 더 활발하게 이루어졌다고 생각된다. 또한, 오전 공기의 NO_x 농도는 83~151 ppb로 높았지만, 오후 공기의 NO_x 농도

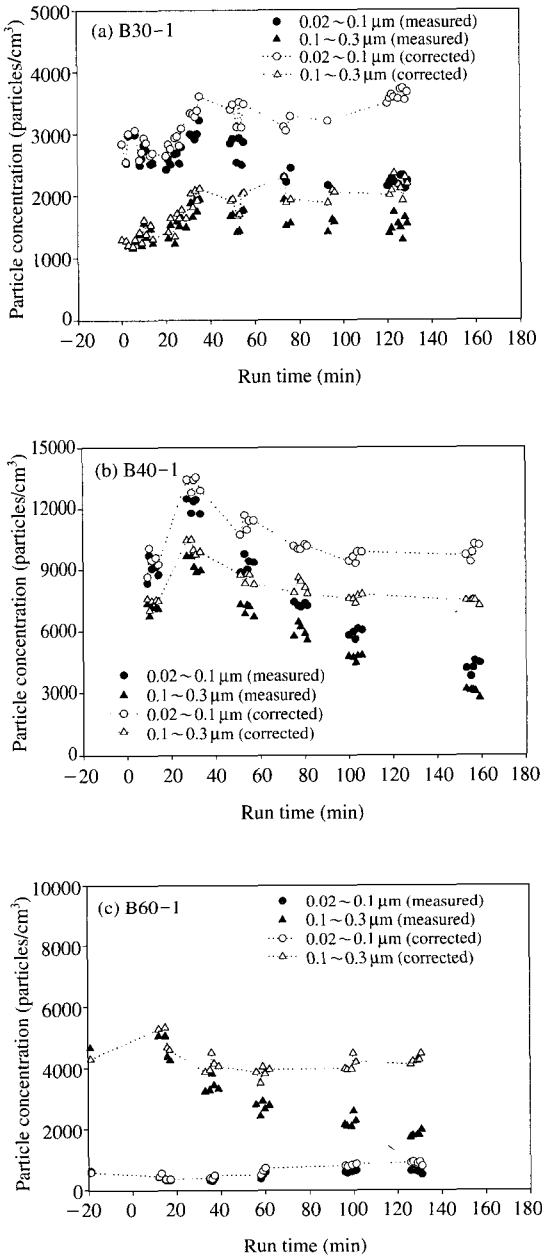


Fig. 8. Variation of particle number concentration in a Teflon bag for Group II.

Table 2. Dominant factors affecting water vapor reactions in ambient air.

Group	X	Y
Run numer	A45-1, A50-1, B30-1	A35-1, B40-1, B60-1
Injection time of outdoor air	Afternoon (14:24 ~ 14:40) → Baked air	Morning (10:20 ~ 11:15) → Unbaked air
O ₃ concentration	Relatively high (24 ~ 34 ppb) → Rich oxidants	Low (2 ~ 5 ppb) → Poor oxidants
NO _x concentration	Relatively low (12 ~ 29 ppb)	High (83 ~ 151 ppb) → Suppress photochemical reaction
Outdoor conditions	Relative humidity: Low (25 ~ 38%) → Dry particles	Relatively high (37 ~ 70%) → Wet particles
Particle number concentration	0.02 ~ 0.1 μm > 0.1 ~ 0.3 μm, 0.1 ~ 0.3 μm: low	0.1 ~ 0.3 μm: high
Irradiation	Relatively high (2.8 ~ 3.2 MJ/m ²)	Low (0.2 ~ 1.7 MJ/m ²)
Increment of relative humidity ¹⁾ (ΔRH*)	34 ~ 50%	17 ~ 44%

¹⁾ Difference between test RH and outdoor RH

는 12~29 ppb로 낮았다. 일반적으로 NO_x 농도가 높을 때 광화학 반응이 억제되는 것으로 알려져 있으므로, NO_x 농도는 오후 공기가 광화학 반응에 의해 산화물을 많이 함유하였을 가능성을 뒷받침하여 준다.

둘째, 외기가 테플론 백으로 도입되기 이전 대기에서 머무를 때 상대습도가 낮은 상태(25~38%)인 마른 입자(dry particles)가 수분과 잘 반응하고, 상대습도가 높은 상태(37~70%)인 습한 입자(wet particles)는 수분을 많이 공급하여 주어도 반응이 활발하게 일어나지 않는다. 표 1에서 A35-1의 경우 외기의 상대습도가 37%로 낮은 것처럼 보이지만, 자정부터 아침 9시경까지 50~70%를 유지하던 공기의 상대습도가 30% 이하로 급격히 감소하는 과정에서 외기를 도입하였다. 또한, B60-1의 경우에도 외기의 상대습도가 40%로 낮은 것처럼 보이지만, 자정부터 아침 10시까지 50~60%를 유지하던 공기의 상대습도가 30% 이하로 급격히 감소하는 과정에서 외기를 도입하였다. 그러므로, A35-1과 B60-1인 경우의 입자도 상대적으로 수분을 많이 함유한 것으로 추정된다. 외기를 테플론 백으로 도입하면 갑자기 온도가 변하여 상대습도도 달라지는데, 갑자기 달라진 테플론 백내 습도조건보다는 오랫동안 머무른 대기의 습도조건이 입자의 수분 반응에 더 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다. 즉, 실험시 상대습도와 초기 상대습도의 차이(ΔRH)보다 실험시 상대습도와 외기의 상대습도의 차이(ΔRH*)가 수분 반응에 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

셋째, 초기 입자의 크기분포가 수분 반응에 영향을

미친다. 초기에 입자의 수 농도가 낮고, 특히 0.1 μm 이상인 입자가 적은 경우 수분 반응이 0.1 μm 이하인 입자에서 활발하게 일어나 입자의 생성 및 성장 현상이 뚜렷하게 나타난다. 그러나 초기에 입자의 수 농도가 높고, 0.1 μm 이상인 입자가 많은 경우 이미 존재하는 입자의 표면적이 넓어 수분 반응이 주로 이들 입자의 표면에서 이루어져 입자의 생성과 성장 현상이 외형적으로 뚜렷하게 나타나지 않는다. 초기 입경분포가 수분 반응에 미치는 영향은 광화학 반응에서도 비슷하게 나타났다(문길주 등, 2002).

위에서 언급한 사항을 뒷받침할 만한 측정자료가 충분하지 않으므로, 향후 초기 대기질의 특성(외기 도입 시간대, 가스 성분에 따른 농도, 상대습도, 에어로졸의 입경분포 및 농도 등)을 분류하여 수분 반응 현상을 체계적으로 규명할 필요가 있다.

6. 결 론

본 연구에서는 스모그 챔버를 이용하여 실제 외기를 대상으로 스모그 현상이 자주 관측되는 상대습도 조건을 만들어 수분 반응에 의한 가스상 물질의 변화와 에어로졸의 생성 및 성장 현상을 조사하였다. 이러한 실험을 통하여 다음과 같은 조건에서 수분 반응이 활발하게 일어나는 것을 밝혀냈다.

첫째, 아침 공기보다는 광화학 반응에 의해 생성된 산화물이 풍부한 오후 공기에서 수분 반응이 활발하게 일어났다. 둘째, 상대습도가 낮은 상태인 마른 입자(dry particles)가 수분과 잘 반응하고, 상대습도가

높은 상태인 습한 입자(wet particles)는 수분을 많이 공급하여 주어도 반응이 활발하게 일어나지 않았다. 셋째, 초기에 입자의 수 농도가 낮고, 특히 0.1 μm 이상인 입자가 적은 경우 수분 반응이 0.1 μm 이하인 입자에서 활발하게 일어나 입자의 생성 및 성장 현상이 뚜렷하게 나타났다. 즉, 초기 입경분포가 수분 반응에 영향을 미친다.

가스상 물질의 경우 상대습도가 80~90%로 높을 때 (Group II) O₃과 NO₂는 수분과 잘 반응하였으며, 상대습도가 50~60%로 낮으면 (Group I) 반응이 활발하게 일어나지 않았다.

대기질이 시간에 따라 달라지므로, 위에서 언급한 사항을 뒷받침할 만한 측정자료를 충분히 확보하기 위해서는 상당한 노력과 시간이 필요하다. 향후 초기 대기질의 특성(외기 도입 시간대, 가스 성분에 따른 농도, 상대습도, 에어로졸의 입경분포 및 농도 등)을 분류하여 수분 반응 현상을 체계적으로 규명하는 실험을 수행할 계획이다. 또한, 입자상 및 가스상 물질이 제거된 청정공기를 사용하여 가스 성분별 수분 반응 현상을 밝혀낼 수 있는 실험도 수행할 예정이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실사업(과제번호: 2000-N-NL-01-C-184)의 지원으로 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사를 드린다.

참고 문헌

김영성, 이시혜, 김진영, 문길주, 김용표 (2002) 1980년대와 1990년대 우리나라의 시정 변화, 한국대기환경학회지, 18(6), 503-514.
 김필수 (1988) 서울 대기 Aerosol의 물리적 특성: 가시광선의 산란, 한국대기보전학회지, 4(2), 28-37.
 김필수, 오미석, 김의훈 (1991) 서울 대기 에어로졸의 농도와 광소산에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 7(3), 227-234.
 문길주 등 (2002) 스모그 챔버를 이용한 스모그 생성 메커니즘 규명, 한국과학기술연구원 보고서 M1-0001-00-0161 (UCN2303-7225-6), 과학기술부.
 문길주, 심상규, 김용표, 백남준, 박세욱, 송철환, 김진영, 이종훈, 김성주, 진현철 (1994) 지구환경 감시 및 기후

변화 예측기술-서울지방의 스모그 현상 연구 (III), 한국과학기술연구원보고서 UCN1214-5334-6, 환경처/과학기술처.
 배귀남, 김민철, 이승복, 송기범, 진현철, 문길주 (2003a) 실내 스모그 챔버의 설계 및 성능평가, 한국대기환경학회지, 19(4), 437-449.
 배귀남, 김민철, 임득용, 문길주, 백남준 (2003b) 2001년 겨울철 서울 대기 에어로졸의 입경별 수 농도 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 167-177.
 백남준, 김태오, 김용표, 문길주 (1994) 시정장애현상 원인과 그 규명방법: 수도권 지역의 시정장애현상 연구를 위하여, 한국대기보전학회지, 10, 1-23.
 이민희, 한의정, 신찬기, 한진석 (1988) 황사 현상 분진의 입경 분포와 화학조성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 4, 57-66.
 이춘식, 명현국, 정중수, 김광호, 신희태, 배귀남, 박은성, 김신행 (1991) 클린룸 기술 기준에 관한 연구, 한국과학기술연구원 보고서 UCN703-4356-2, 과학기술처.
 최정숙, 정용승 (1993) 서울의 대기오염과 시정 감소, 한국대기보전학회지, 9, 51-60.
 Cocker III, D.R., B.T. Mader, M. Kalberer, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (2001) The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol: *m*-xylene and 1, 3, 5-trimethylbenzene photooxidation systems, Atmospheric Environment, 35, 6073-6085.
 Cruz, N.C. and S.N. Pandis (2000) Deliquescence and hygroscopic growth of mixed inorganic-organic atmospheric aerosol, Aerosol Sci. & Tech., 34, 4313-4319.
 Forstner, H.J., R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1997) Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: Molecular composition, Environ. Sci. and Technol., 31, 1345-1358.
 Groblicki, P.J., G.T. Wolff, and R.J. Countess (1981) Visibility-reducing species in the Denver "Brown Cloud"-I. Relationships between extinction and chemical composition, Atmospheric Environment, 15(12), 2473-2484.
 Kim, Y.P. and J.H. Seinfeld (1995) Atmospheric gas-aerosol equilibrium: III. Thermodynamics of crustal elements Ca²⁺, K⁺, and Mg²⁺, Aerosol Sci. & Technol., 22, 93-110.
 McMurry, P.H. and D.J. Radar (1985) Aerosol wall losses in electrically charged chambers, Aerosol Science and Technology, 4, 249-268.
 McMurry, P.H. and J.C. Wilson (1982) Growth laws for the

- formation of secondary ambient aerosols: Implications for chemical conversion mechanisms, *Atmospheric Environment*, 16, 121-134.
- McMurry, P.H. and J.C. Wilson (1983) Droplet phase (heterogeneous) and gas phase (homogeneous) contributions to secondary ambient aerosol formation as functions of relative humidity, *J. of Geophysical Research*, 88, 5101-5108.
- NARSTO (North American Research Strategy for Tropospheric Ozone) (2003) *Particulate Matter Science for Policy Makers-A NARSTO Assessment*, EPRI 1007735.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc., 1113-1160.
- Wang, S-C., S.E. Paulson, D. Grosjean, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld (1992) Aerosol formation and growth in atmospheric organic/NO_x systems - I. Outdoor smog chamber studies of C₇- and C₈-hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, 26, 403-420.
- Wilson, K.L. and J.W. Birks (2003) Humidity interference in UV-absorbance ozone monitors, Abstracts of the 225th American Chemical Society Meeting, New Orleans, LA.
- Winkler, P. and C. Junge (1973) The growth of atmospheric aerosol particles as a function of relative humidity, Part II: An improved concept of mixed nuclei, *J. of Aerosol Science* 4, 373-387.