

서울과 고산의 PM_{2.5} 수분함량 계절 특성

Seasonal Characteristics of PM_{2.5} Water Content at Seoul and Gosan, Korea

이 형 민 · 김 용 표*

이화여자대학교 환경공학과

(2009년 11월 16일 접수, 2010년 2월 1일 수정, 2010년 2월 9일 채택)

Hyung-Min Lee and Yong Pyo Kim*

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea

(Received 16 November 2009, revised 1 February 2010, accepted 9 February 2010)

Abstract

Water content of PM_{2.5} (particles in the atmosphere with a diameter of less than or equal to a nominal 2.5 μm) was estimated by using a gas/aerosol equilibrium model, SCAPE2, for the particles collected at Seoul and Gosan, Korea. From measured and analyzed characteristics of the particles, the largest difference between Seoul and Gosan is the proportions of total ammonia (t-NH₃=gas phase NH₃+particle phase NH₄⁺), total nitric acid (t-HNO₃=gas phase HNO₃+particle phase NO₃⁻) and sulfuric acid (H₂SO₄). Even though both sites have sufficient t-NH₃ to neutralize acidic species such as H₂SO₄, t-HNO₃, and t-HCl (total chloric acid=gas phase HCl+particle phase Cl⁻), equivalent fraction of t-NH₃ and t-HNO₃ are higher at Seoul and H₂SO₄ is higher at Gosan. Based on the modeling result, it is identified that the PM_{2.5} at Seoul is more hygroscopic than Gosan if the meteorological conditions are the same. To reduce water content of PM_{2.5}, and thus, mass concentration, control measures for ammonia and nitrate reduction are needed for Seoul, and inter-governmental cooperation is required for Gosan.

Key words : Gas-particle equilibrium model, PM_{2.5} water content, Inorganic fraction, Ammonia richness

1. 서 론

미세입자(PM_{2.5})의 수분함량은 그 입자의 크기와 질량농도, 광학적 성질에 영향을 미친다. 입자의 수분함량은 기온과 상대습도, 그리고 대기 중 기체상, 입

자상의 미량성분 농도에 의해 결정되며, 특히 입자가 수분을 흡수할 수 있는 정도는 입자를 구성하는 흡수성 성분 조성에 따라 수분을 흡수할 수 있는 정도가 달라진다. 상대습도가 20%에서 90%로 변할 때 입자의 빛 산란계수가 3배 이상 커지는 사례가 있었으며 (Malm and Day, 2001), 상대습도를 50% 증가시킬 때 AOD (aerosol optical depth)가 1.24~3.20배 증가한다는 보고도 있다 (Yoon and Kim, 2006).

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

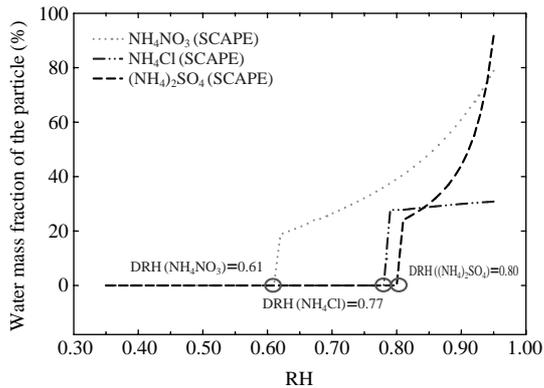


Fig. 1. Water mass fraction and deliquescence relative humidity (DRH) at 298 K for the selected binary salts.

PM_{2.5}는 주로 대기 중에서 기체상 오염물질들의 반응에 의해 형성되는 2차 입자(secondary aerosol) 이므로 PM_{2.5}의 조성은 대기 중 기체상 1차 오염물질의 농도 조성을 반영하게 되는데, 황산염, 질산염, 염산염, 암모늄염 등의 무기이온이 큰 비율을 차지하고 있다 (Ansari and Pandis, 1998). 이러한 이온들은 단일염으로 입자를 형성하고 있을 때 (예를 들어, NH₄NO₃, NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄) 수분을 흡수하기 시작하는 상대습도인 조해점 (deliquescence relative humidity, DRH)이 각기 다르다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 질산암모늄 (NH₄NO₃) 입자는 상대습도 61%, 염산암모늄(NH₄Cl)은 77%, 황산암모늄 ((NH₄)₂SO₄)은 80%일 때 수분을 흡수하기 시작한다. 조해점 이후의 상대습도에 대해 수분함량이 증가하는 정도도 단일염의 종류에 따라 다르다. 따라서 단일염이 아닌 여러 가지 염으로 입자가 이루어져 있을 때에는 각 염들의 구성비율이 입자의 수분함량을 결정하게 된다. 예를 들어, 같은 질량의 입자일지라도 흡습성이 큰 질산암모늄의 비율이 크다면 수분함량이 많아지고, 상대적으로 흡습성이 작은 황산암모늄의 비율이 크다면 수분함량이 적어지는 것이다. 입자의 수분함량은 직접 측정하기가 어렵기 때문에 주로 모델을 이용해 계산한다.

이 연구에서는 대한민국에서 가장 높은 인구밀도를 가진 서울과 국가 배경농도 지역인 고산에서의 측정 자료를 바탕으로 입자 조성을 비교하고, 모델 계산결과를 바탕으로 이들의 수분함량 특성을 계절 별로 살

펴봄으로써 각 지역에서 입자의 수분함량에 영향을 미치는 대기오염물질을 파악하고, 어떤 대기오염물질에 우선적으로 대책이 필요한지 생각해 보았다.

2. 모델 계산

2.1 모델설명

입자의 수분함량을 예측하기 위해 기체/입자 평형모델인 SCAPE2 (Meng *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 1993a,b)를 이용했다. SCAPE2는 입자의 수분함량 이외에도, 열역학적 평형상태에서 물질의 기체상/입자상 질량분배 및 입자로 존재할 때의 성상이 고체인가 수용액상인가를 비롯해 입자의 산도와 조해점을 계산할 수 있다. SCAPE2의 계산 과정을 간단히 정리하면 다음과 같다.

물질이 여러 가지 상으로 존재할 수 있는 닫힌 계 (a closed multiphase system)는 일정 온도 (T)와 압력 (P) 조건에서 평형상태에 이르면 Gibbs free energy의 변화가 0이 된다.

$$dG = \sum_i v_{ij} \mu_i = 0 \tag{1}$$

v_{ij} 는 j 번째 반응을 하는 물질 i 의 화학량론 계수 (stoichiometric coefficient), μ_i 는 물질 i 의 화학전위 (chemical potential)이다.

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i \tag{2}$$

$\mu_i^\circ(T)$ 는 온도 T(K)에서 물질 i 의 표준화화학전위 (standard chemical potential), a_i 는 물질 i 의 활동도 (activity)이다.

$$a_i = \gamma_i m_i \tag{3}$$

γ_i 는 액체상 이온성분의 활성화 정도를 나타내는 활동도계수 (activity coefficient), m_i 는 물질 i 의 수용액상의 몰랄농도 (mol solvent/kg solvent)이다.

(2)와 (3)을 (1)에 대입해서 정리하면,

$$\exp\left[-\frac{1}{RT} \sum_i v_{ij} \mu_i^\circ\right] = \prod a_i^{v_{ij}} \equiv K_j \equiv \prod_i (\gamma_i m_i)^{v_i} \tag{4}$$

이 되고, $K_j(T)$ 은 j 번째 반응의 평형상수 (equilibrium constant)이다. 따라서, 주어진 조건에서의 평형상수를 알고 있을 때 물질의 평형농도를 구하기 위해서는 활

동도계수에 대한 정보가 필요하다.

활동도 또는 활동도 계수를 구하는 방법은 여러 가지가 있는데 SCAPE2에서는 세 가지, Bromley (Bromley, 1973), Pitzer (Pitzer, 1986; Pitzer and Kim, 1974), K-M (Kusik and Meissner, 1978) 중에 선택할 수 있다. 본 연구에서는 전반적인 수용액 농도범위에 적용 가능한 K-M방법을 이용했다.

입자의 수분함량을 구하기 위해서는 Pitzer방법이나 K-M방법과 결과에 차이가 없으면서 계산이 간편한 ZSR방법 (Stokes and Robinson, 1966; Zdanovskii, 1948) 을 이용한다.

$$W = \sum_i \frac{M_i}{m_{i0}(a_w)} \quad (5)$$

a_w 는 수분의 활동도로 일반적인 대기에 대해서는 상대습도(%가 아닌 비율)와 같은 의미로 쓸 수 있다. m_i 는 다성분용 수용액에서 물질 i 의 몰랄농도, $m_{i0}(a_w)$ 는 특정 수분활동도 a_w 에서 단일염의 몰랄농도, M_i 는 물질 i 의 몰농도($\text{mol}/\text{m}^3 \text{ air}$), w 는 입자 내 수분의 질량농도이다.

모델 입력 값으로는 총(기체상+고체상) 질산(t-HNO_3), 총 염산(t-HCl), 총 암모니아(t-NH_3)의 질량농도와 황산(H_2SO_4), 탄산(H_2CO_3), 칼슘(Ca^{2+}), 마그네슘(Mg^{2+}), 칼륨(K^+), 나트륨(Na^+)의 고체상 질량농도, 그리고 대기의 상대습도와 온도를 넣는다. 모델에 대한 자세한 설명은 Meng *et al.* (1998), Kim *et al.* (1993a, b)에 나와있다.

2.2 입력자료

서울의 입력자료는 별개의 두 연구로부터 측정결과를 인용하였다. 하나는 Kang (2003)에서 발췌한 것으로 서울시 광진구에 위치한 건국대학교에서 3단 필터팩(filter-pack)과 디누더(denuder)를 이용해 측정된 24시간 평균 농도이고, 2001년 4~5, 7~11월, 2002년 1~2월 중 48일 동안의 자료가 있다. 다른 하나는 Kim (2006)이 서울시 성북구 한국과학기술연구원에서 3단 필터팩과 디누더를 이용해 측정된 12시간 평균농도를 24시간 평균 농도로 환산하였으며, 2004년 11월과 2005년 1~3, 7월 중 37일의 자료를 이용했다. 이때의 기온과 상대습도는 기상청에서 제공하는 종로구 기상대의 자료를 이용했다. 디누더의 사용은 필터팩에서 입자가 포집되는 동안 높은 온도에서 기

체상으로 상 변화하는 질산 등을 잡아주기 때문에 측정 오차를 줄인다(Kim, 2006).

고산의 측정자료는 국립환경과학원의 연구보고서(NIER, 2007)로부터 인용하였다. 1996년 3월, 12월~1997년 1월, 9~10월, 12월, 1998년 11월, 1999년 4, 6월, 2000년 3, 6, 11월, 2001년 4, 8, 11월, 2002년 3~4월, 2005년 10월, 2006년 1, 4, 6, 10월, 2007년 1월에 3단 필터팩을 이용해 측정된 24시간 평균 농도로 총 118일의 자료를 사용했다. 이때의 기온과 상대습도는 기상청에서 제공하는 고산 기상대의 자료이다.

두 지역 모두 $\text{PM}_{2.5}$ 를 채취하여 총 질량을 측정하고, 기체상의 암모니아(NH_3), 염소(HCl), 질산(HNO_3)과 입자상의 나트륨(Na^+), 황산염(SO_4^{2-}), 질산염(NO_3^-), 암모늄염(NH_4^+), 염산염(Cl^-), 칼륨(K^+), 칼슘(Ca^{2+}), 마그네슘(Mg^{2+})의 질량농도를 분석했다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 서울과 고산의 모든 측정자료를 평균해서 당량비(equivalent fraction)로 나타낸 것이다. 무기이온에서 암모니아가 차지하는 비율은 입자의 수분함량을 결정하는데 매우 중요하다. 암모니아의 풍부도에 따라 황산암모늄에 비해 흡습성이 강한 질산암모늄 또는 염산암모늄의 출현여부가 결정되기 때문이다. 황산은 증기압이 낮아 대기 중에서 모두 입자로 존재하며, 칼슘, 칼륨, 나트륨과 같은 양이온과 우선적으로 결합한다. 그리고 남은 황산염이 암모니아와 반응하여 입자를 형성하게 된다. 따라서, 암모니아와 반응할 수 있는 황산염의 양은 몰 농도로 $[\text{H}_2\text{SO}_4] - 0.5[\text{Na}^+] - 0.5[\text{K}^+] - [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Mg}^{2+}]$ 와 같이 나타낼 수 있다. 한편, 암모니아는 존재하는 산성물질 중에서 황산과 가장 먼저 결합한다. 그렇기 때문에 위와 같은 과정을 통해 황산과 반응한 후에 암모니아가 남아 있어야, 그때 존재하는 질산, 염산 등과 반응해 질산암모늄, 염산암모늄을 형성할 수 있다. 즉, 암모니아의 풍부도는 $[\text{t-NH}_3] / ([\text{H}_2\text{SO}_4] - 0.5[\text{Na}^+] - 0.5[\text{K}^+] - [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Mg}^{2+}])$ 가 되고, 이 값이 2보다 클 때 암모니아가 다른 물질과 결합하는 비율이 선형적으로 증가한다(Ansari and Pandis, 1998). 위에서 나타낸 몰 농도비가 2가 되는 것은 당량비로 1과 같은 의미이다.

그림 2에 나타난 측정결과의 평균 당량비를 봤을

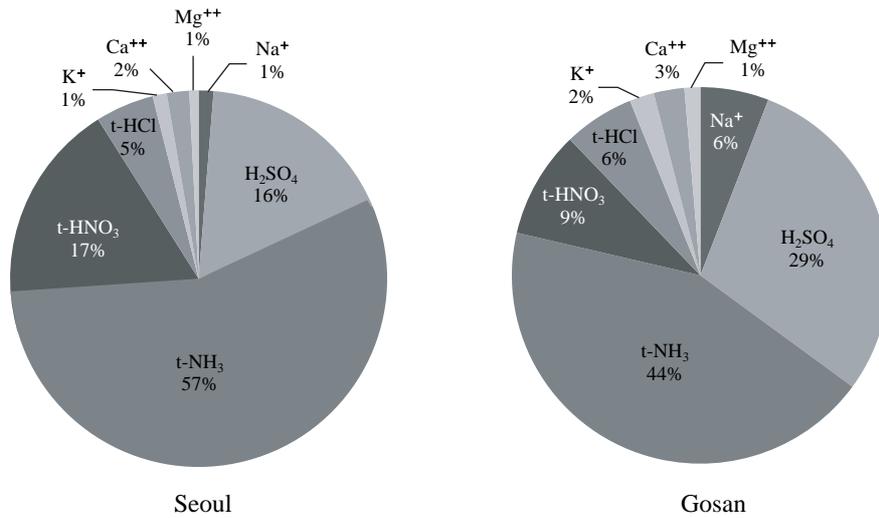


Fig. 2. Averaged equivalent fractions of all measured data from Seoul and Gosan.

Table 1. Measured conditions and estimated concentration of ions, water content, and water content per ions concentration.

| Site | Season | Measured total mass ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Measured ions ^a ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | RH (%) | T (K) | Estimated water content (W) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | Estimated ions ^a (TI) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | W/TI ^b (%) |
|-------|--------|--|---|--------|-------|--|---|-----------------------|
| Seoul | Spring | 48.5 | 24.6 | 52 | 285 | 7.7 | 24.2 | 31.7 |
| | Summer | 85.8 | 51.0 | 68 | 301 | 40.0 | 51.3 | 77.9 |
| | Fall | 56.4 | 23.2 | 61 | 287 | 17.3 | 21.7 | 79.9 |
| | Winter | 45.8 | 17.0 | 54 | 272 | 7.4 | 17.9 | 41.6 |
| Gosan | Spring | 23.1 | 9.3 | 72 | 285 | 10.3 | 8.8 | 117.2 |
| | Summer | 23.2 | 10.8 | 82 | 293 | 15.9 | 10.2 | 156.9 |
| | Fall | 18.4 | 8.2 | 66 | 290 | 5.2 | 7.4 | 70.1 |
| | Winter | 18.1 | 7.9 | 65 | 282 | 5.5 | 7.5 | 73.3 |

^aThe sum of SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , NO_3^- , and Cl^- mass concentration

^bWater content per unit mass concentration of crucial ions (TI).

때, 두 지역에서 가장 큰 차이를 보이는 것은 총 질산과 총 황산의 비율이다. 주로 산업시설에서 발생한 아황산가스가 대기 중에서 반응하여 생성되는 황산염은 질산이나 질산염에 비해 대기 중 체류시간이 길다 (Seinfeld and Pandis, 2006). 고산은 자체적인 오염물질 배출원이 거의 없는 청정지역으로, 북쪽으로는 한반도, 동쪽으로는 일본, 서쪽으로는 중국, 남서쪽으로는 대만이 위치하고 있어, 고산의 높은 황산염 농도는 장거리이동의 영향일 가능성이 크다 (Park *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2001). 질산염은 질소산화물의 산화로 인해 생성되는데, 질소산화물의 농도에서

가장 큰 비중을 차지하는 것은 자동차의 배출이다 (Lee and Kim, 2007). 서울에는 청정지역인 고산에 비해 현저히 많은 자동차 배출이 있으므로 이는 타당한 값으로 보인다.

총 암모니아는 서울과 고산 모두 존재하는 산성물질을 중화시킬 수 있는 충분한 양이다.

토양성분인 칼슘, 칼륨, 마그네슘의 농도는 두 지역에서 큰 차이가 없고, 나트륨은 염산염과 함께 해양 입자의 성분이므로 고산의 경우는 지리적으로인 때문이라 생각된다. 같은 이유로, 서울에서 관측된 나트륨에 비해 높은 염산염의 농도는 산업시설 등에서 배출된

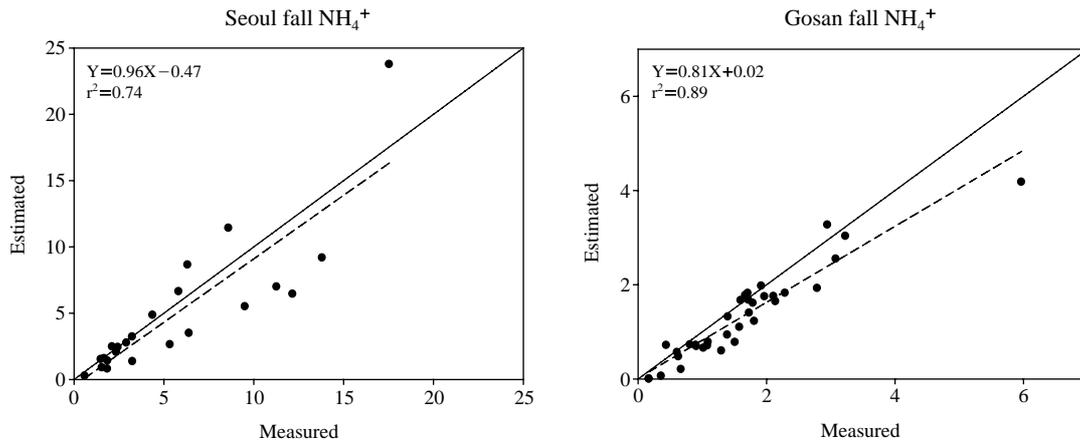


Fig. 3. Scatter plot between measured and estimated ammonium concentration at Seoul (left) and Gosan (right) in fall.

것으로 생각된다. 그러나 이들이 차지하는 비율이 작기 때문에 입자의 수분함량에 미치는 영향은 암모니아, 질산, 황산에 비해 미미하다.

표 1은 측정된 PM_{2.5} 질량농도와 (measured total mass), SCPAE2의 입력자료로 이용되는 주요이온 SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, NH₄⁺, Na⁺, NO₃⁻, Cl⁻의 농도 (measured ions), 측정시의 상대습도(RH)와 기온(T), SCAPE2로 계산된 입자의 수분함량(estimated water content, W)과 SCAPE2로 계산된 즉, 평형상태에서의 주요이온의 농도(estimated ions, TI), 그리고 주요이온 농도당 수분함량(W/TI)을 정리한 것이다. 측정된 농도와 모델에서 계산된 농도에 차이가 나는 이유는 측정오차일 수도 있고, 측정 당시에 이온들이 평형상태에 이르지 못했기 때문일 수도 있다.

그림 3은 측정 값과 모델계산 값의 차이가 가장 큰 가을에 서울과 고산의 암모늄이온 농도 측정 값과 모델계산 값의 상관관계를 나타낸 것이다. 추세선의 기울기가 1에 가까울 수록 측정시점에 기체/입자 상분배가 평형에 도달한 것으로 볼 수 있고, 상관계수가 1에 가까울수록 모델결과로 측정 값을 설명할 수 있음을 의미한다.

각각의 기울기와 상관계수가 나온 원인을 분석해본 결과, 서울의 경우는 가을에 Kang (2003)과 Kim (2006)의 자료가 서로 다른 추세를 나타내는 것이 낮은 상관계수의 원인이었다. Kang (2003)의 자료만 따로 살펴보면, 상관계수는 1.00으로 측정 값과 모델계산 결과의 상관성은 좋으나, 기울기가 1.41로 모델계

산결과가 측정 값보다 크게 나타났다. 모델계산 결과가 측정 값보다 큰 경우는 측정 당시에 입자상이 아니었던 성분이 모델계산에서 입자로 고려되었을 때 나타난다. 황산과 질산, 암모니아가 함께 있을 때, 황산은 모두 황산염으로 존재하며 암모니아는 질산보다 황산과 우선적으로 결합하므로, 황산이 칼슘, 마그네슘, 칼륨과 입자를 형성한 뒤 남은 양은 모두 황산 암모늄을 형성한다. 서울에서 가을에 황산과 총질산의 당량비는 15%, 총암모니아의 당량비는 58%로 충분한 암모니아가 있었기 때문에 황산은 모두 입자를 형성하는데 소비되고, 질산 또한 모두 질산암모늄으로 결합할 수 있다. 그러나 측정 시점에 이들이 평형에 도달하지 못하면 즉, 입자를 아직 형성하지 못한 상태라면 암모늄이온이 아닌 암모니아 기체, 질산염이 아닌 질산 기체로 측정되게 된다. 모델은 평형상태를 가정하기 때문에 측정 값보다 입자상 물질 농도가 높게 나타난다. 반대로, Kim (2006)과 고산의 경우는 상관성은 좋으나 기울기가 각각 0.65와 0.81로 모델계산결과가 측정 값보다 작게 나타났다. 이는 기온이나 농도 조건이 입자를 형성하기에 적합하지 않으나 일시적으로 측정시점에 입자가 형성된 경우이거나, 측정오차일 가능성이 있다.

표 1에서 estimated water content는 모델계산을 통해 구한 입자의 수분 함량이고, 이를 입자의 주요이온 농도로 나눈 값인 W/TI가 입자의 수분흡수 능력이라고 볼 수 있다. W/TI를 결정하는 요소는 상대습도와 기온, 입자의 이온조성이다. 그림 1에서 볼 수 있듯이,

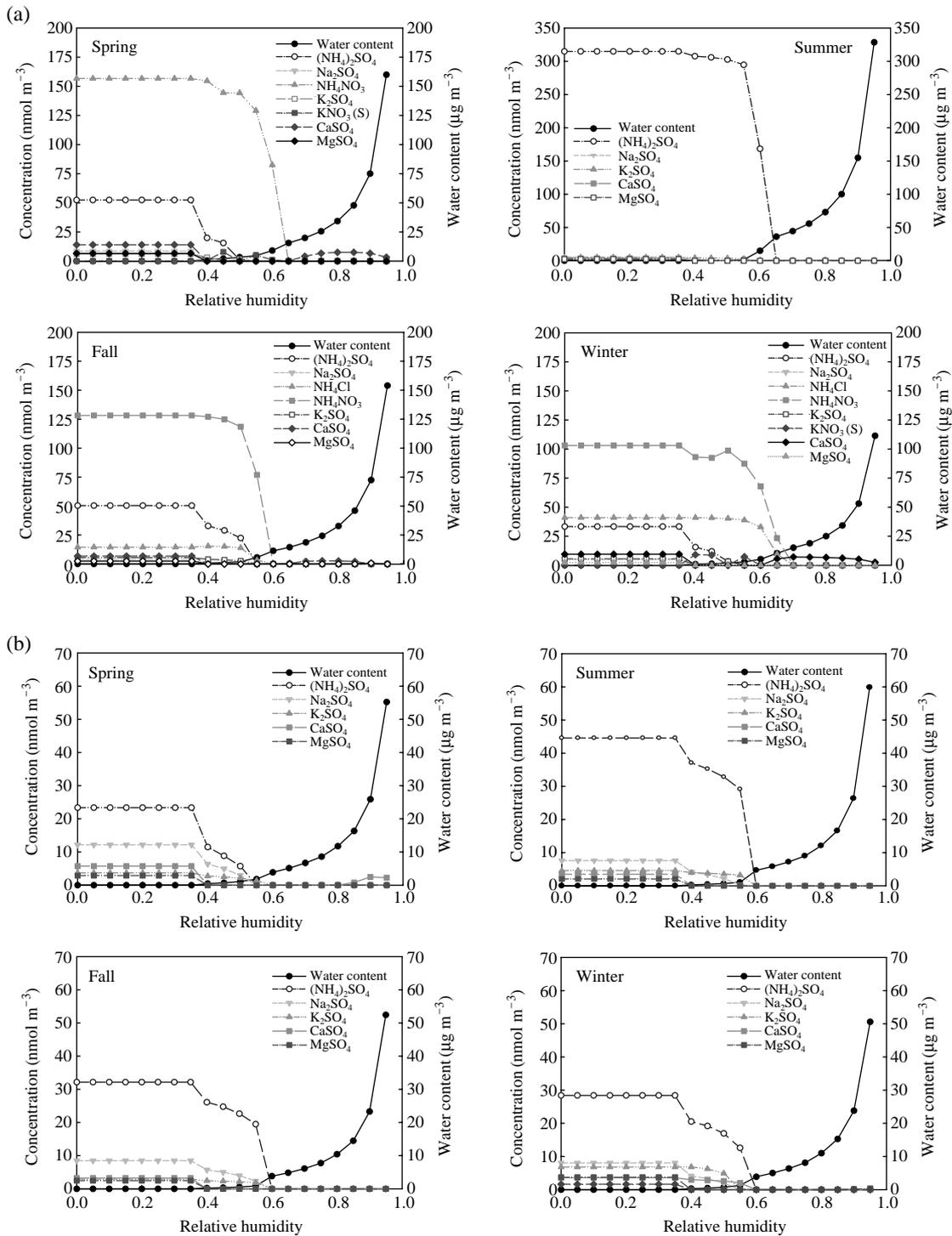


Fig. 4 (a) Estimated particle composition over relative humidity for each season at Seoul. Note that the summer has different scale. (b) Estimated particle composition over relative humidity for each season at Gosan.

상대습도가 입자의 조해점 보다 큰가 작은가에 따라 입자의 수분함량은 현저한 차이를 보이며 조해점 이후에 상대습도가 증가함에 따라 입자의 수분함량은 비선형적으로 증가한다. 이때, 수분함량이 증가하는 정도가 입자의 조성에 따라 다르며, 그림 1에 있는 단일 조성입자가 아니라, 여러 입자가 혼합되어 있을 경우에는 단일조성일 때에 비해 조해점이 더 낮아지며 (Wexler and Seinfeld, 1991) 증가곡선의 모양도 달라진다.

그림 4(a)와 (b)는 각 입자의 조성과 상대습도변화에 따른 각 성분의 농도변화와 수분함량의 변화를 나타낸다. 기온은 질산, 암모니아, 염산과 같은 휘발성 물질의 입자상/기체상 분배에 영향을 미친다. 이들은 입자로 존재할 때 수분을 흡수할 수 있는데, 온도가 높을수록 휘발하여 기체상이 된다. 따라서 서울의 여름과 같이 기온이 높은 경우에는 휘발성 입자들이 대부분 기체상으로 존재하게 되므로, 상대습도가 사계절 중 가장 높지만 입자의 수분함량은 가장 크지 않다. 입자의 이온조성의 영향은 서울의 가을과 고산의 겨울을 비교해보면 확인할 수 있다. 두 경우는 상대습도와 기온이 비슷한데도 불구하고 W/TI가 6% 이상 차이가 난다. 이는 서울의 가을이 고산의 겨울에 비해 수분을 흡수하기 쉬운 이온조성을 가지고 있었음을 암시한다.

3.1 서울에서 입자의 계절별 수분함량 특성

서울은 여름을 제외한 모든 계절에 충분한 암모니아가 있어, 흡습성이 좋은 질산암모늄이 출현하였고, 가장 큰 비율을 차지하고 있다(그림 4(a)). 그러나 봄과 가을에는 상대습도가 낮아 W/TI가 커지지 않았고, 여름에는 상대습도가 높았지만 황산암모늄이 압도적으로 큰 비율을 차지하고 있어, W/TI의 증가로 이어지지 않는 것이다. 이온조성, 기온, 상대습도의 세 가지 조건이 골고루 충족된 가을에 가장 높은 W/TI를 보였다. 상대습도가 낮은 지역적 특성상 서울 입자의 W/TI는 고산에 비해 전반적으로 낮지만, 이온조성은 고산에 비해 수분을 많이 흡수할 수 있는 조건이다.

입자가 수분을 흡수하기 시작한 상대습도는 모든 계절이 40%로 같았다. 여름을 제외하고는 상대습도 40%에서 Na_2SO_4 , CaSO_4 , MgSO_4 가 사라지면서 입자가 수분을 흡수하기 시작했고, 여름에는 CaSO_4 , MgSO_4 만 처음에 사라졌다. 처음 수분을 흡수한 이후

에 조성변화는 계절별로 조금씩 달랐다. 봄에는 상대습도 40% 이후로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 사라지지만 수분함량은 크게 증가하지 않다가, 상대습도 60%에서 NH_4NO_3 가 많이 줄면서 수분함량이 크게 증가한다. 여름에는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 농도비율이 압도적으로 많아서 다른 성분의 영향력이 거의 나타나지 않았다. 상대습도 60%에서 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 많이 줄면서 수분함량이 본격적으로 증가한다. 가을에는 상대습도 55%에서 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 이 사라지고 NH_4Cl 과 NH_4NO_3 이 줄면서 수분함량이 커진다. 겨울에도 상대습도 60%에서 NH_4NO_3 가 줄면서 수분함량이 커진다. 겨울에는 다른 계절과 달리 NH_4Cl 의 농도가 높고, 상대습도가 70%가 되어야 NH_4NO_3 와 함께 사라져서 수분함량이 더디게 증가했다.

이온조성과 기온은 기존의 조건으로 유지하고 상대습도만 80%로 변화시켰을 때의 W/TI를 계산해 본 결과, 서울 봄: 142, 여름: 143, 가을: 151, 겨울: 140(%), 고산 봄: 134, 여름: 119, 가을: 141, 겨울: 147(%)로 나타났다. 겨울을 제외하고는 서울이 고산에 비해 W/TI가 크다. 즉, 서울의 입자는 상대습도 조건만 충족된다면 질량, 크기 농도가 증가하고, 광학적 특성이 변화할 잠재력이 고산의 입자에 비해 큰 것이다. 기상조건은 인위적으로 제어할 수 없는 부분이므로, 서울의 입자에서 암모니아와 질산염의 농도를 줄일 수 있는 방안이 연구되어야 한다.

예전의 자동차와 달리 촉매변환장치를 장착한 자동차에서는 암모니아가 발생하며 (Kean *et al.*, 2000; Sutton *et al.*, 2000), 우리나라에서는 1987년부터 모든 자동차에 의무적으로 촉매변환장치를 장착하게 되어있다. 따라서, 서울에서의 높은 암모니아 농도에 자동차의 기여가 클 것으로 생각된다. 또는 하수 처리장에서 발생하는 암모니아의 영향 (Sa *et al.*, 2006)이 있을 수 있다. 질산염은 질소산화물의 산화로 인해 생성되는데, 질소산화물의 농도에서 가장 큰 비중을 차지하는 것은 자동차의 배출이다 (Lee and Kim, 2007).

3.2 고산에서 입자의 계절별 수분함량 특성

고산은 바다로 둘러싸여 있는 지역적 특성으로 인해, 사계절 동안 평균기온의 변화가 크지 않으며 상대습도가 서울에 비해 높다. 휘발성 이온들이 기체상으로 상변화를 할 정도의 고온이 없었으므로 입자의 수분함량에 방해되는 요인이 없고, 상대습도가 항상 70

% 이상으로 높아 W/TI가 매우 크다. 즉, 고산은 입자의 조성이 입자의 크기와 질량농도에 미치는 영향이 적고, 상대습도에 의해 입자의 수분 함량이 결정된다.

그림 4(b)에서 볼 수 있듯이 서울에서 상대습도 40%일 때 가장 먼저 사라졌던 Na₂SO₄, CaSO₄, MgSO₄ 중 CaSO₄, MgSO₄가 고산에서도 가장 먼저 사라졌으며 Na₂SO₄가 다음으로 사라진다. 이는 해염입자의 주 성분인 Na⁺가 고산에서 높은 농도로 나타나기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 서울의 경우에서 수분함량이 증가하는데 가장 크게 기여했던 NH₄NO₃는 고산의 경우 겨울에만 적은 양이 형성되었을 뿐 다른 계절에는 나타나지 않았다. 또한 서울에서는 NO₃⁻와 Cl⁻와 결합한 입자가 여름을 제외한 모든 계절에 상당량 생성되었던 것에 반해, 고산에서는 겨울에 NH₄NO₃가 생성된 것을 제외하면 모두 SO₄²⁻ 화합물만 생겼다. 모든 계절에 (NH₄)₂SO₄가 가장 큰 비율을 차지하고 있으며, 수분함량이 크게 증가하는 상대습도는 60%였고 (NH₄)₂SO₄이 줄면서 수분함량이 크게 늘었다.

그림 1에서 볼 수 있듯이 (NH₄)₂SO₄은 NH₄NO₃에 비해 흡습성이 좋지 않다. 그렇기 때문에 상대습도 조건이 같을 때 서울에 비해 W/TI가 낮게 나타나는 것으로 해석된다. 고산의 입자 이온 조성을 보면, 황산의 비율이 매우 높다. 그러나 고산 측정소 주변에는 인위적 오염물질의 배출원이 없고, 여러 선행연구결과(Park *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2001)를 바탕으로 볼 때 고산에서의 황산의 고농도는 장거리 이동의 영향으로 생각된다.

4. 결 론

대기 중 PM_{2.5}의 무기이온 성분 측정값을 비교해 본 결과, 서울에는 산성물질을 모두 중화시킬 만큼 충분한 암모니아가 존재하며 질산의 농도가 높은 반면 고산에는 상대적으로 암모니아의 비율이 적고 황산의 농도가 높았다. 그렇기 때문에 서울에서는 사계절 모두 질산암모늄과 같이 흡습성이 좋은 입자가 출현하였으며 여름을 제외한 모든 계절에 가장 큰 비율을 차지했지만, 고산에서는 모든 계절에 황산암모늄이 가장 큰 비율을 차지하였으며 겨울을 제외하고는 질산암모늄이 출현하지 않았다. 즉, 입자의 조성으

로 비교했을 때는 서울의 입자가 고산의 입자에 비해 수분을 더 잘 흡수 할 수 있는 성질이라고 말할 수 있다. 그러나 입자의 수분함량은 입자의 무기이온 조성 이외에도 기온과 상대습도의 영향을 받는데, 고산이 연중 큰 변화가 없는 기온과 항상 높은 상대습도로 인해 단위 이온당 수분함량은 더 큰 것으로 나타났다.

서울의 입자가 수분 함량이 증가할 잠재력이 더 크므로, 원인이 되는 물질인 암모니아와 질소산화물 농도의 제어가 필요하다. 서울의 주된 오염원인 자동차 배출가스는 암모니아(Kean *et al.*, 2000; Sutton *et al.*, 2000)와 질소산화물 모두의 농도에 기여하며, 하수처리장(Sa *et al.*, 2006) 및 서울근교에 위치한 가축농장에서 발생하는 암모니아도 서울시의 높은 암모니아 농도에 기여하는 것으로 생각되지만, 아직까지 서울시 암모니아 농도 배출원에 대한 정량적인 연구가 부족하다. 자동차에서 배출되는 질소산화물은 배출저감장치 장착 의무화 등을 통해 제어하고 있으나, 자동차 대수의 증가로 인해 그 효과가 상쇄되고 있다(Lee and Kim, 2007). 기술적인 제어와 함께 정책적인 방안도 강구되어야 할 것이다.

고산의 경우는 황산의 농도가 지배적인 영향을 미친다. 여러 선행연구로부터(Park *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2001) 고산에서 관측되는 황산의 농도에 장거리 이동의 영향이 크다는 것이 밝혀졌지만, 외교적인 문제와 밀접한 관계가 있는 문제이니만큼 이에 대한 대책마련은 쉽지 않은 실정이다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(No. 2009-0066341과 No. 2009-0093459)입니다.

참 고 문 헌

- Ansari, A.S. and S.N. Pandis (1998) Response of inorganic PM to precursor concentrations, *Environmental Science & Technology*, 32, 2706-2714.
- Bromley, L.A. (1973) Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions, *AIChE Journal*, 19,

- 313-320.
- Kang, C.M. (2003) Characteristics of the fine particles and source apportionments using the CMB model in Seoul area, Ph. D, Konkuk University.
- Kean, A.J., R.A. Harley, D. Littlejohn, and G.R. Kendall (2000) On-road measurement of ammonia and other motor vehicle exhaust emissions, *Environmental Science & Technology*, 34, 3535-3539.
- Kim, J.-Y. (2006) Seasonal variation of PM_{2.5} water content in Seoul, Master's degree, Ewha Womans University.
- Kim, N.K., Y.P. Kim, C.H. Kang, and K.C. Moon (2003) Characteristics of ion concentrations of PM_{2.5} measured at Gosan: measurement data between 1998 and 2002, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 19(3), 333-343. (in Korean with English abstract)
- Kim, Y.P., J.H. Seinfeld, and P. Saxena (1993a) Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. thermodynamic model, *Aerosol Science and Technology*, 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 Science and Technology*, 19, 182-198.
- Kusik, C.L. and H.P. Meissner (1978) Electrolyte activity coefficients in inorganic processing.
- Lee, H.-M. and Y.P. Kim (2007) Analysis on the effects of traffic control program on the air quality in Seoul, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 23(4), 498-506. (in Korean with English abstract)
- 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, *Atmospheric Environment*, 35, 635-643.
- Malm, W.C. and D.E. Day (2001) Estimates of aerosol species scattering characteristics as a function of relative humidity, *Atmospheric Environment*, 35, 2845-2860.
- 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.
- NIER (2007) Study on chemical properties and physical behavior of long-range transported particulate matters (II). National Institute of Environmental Research.
- Park, M.H., Y.P. Kim, C.-H. Kang, and S.-G. Shim (2004) Aerosol composition change between 1992 and 2002 at Gosan, Korea, *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 109.
- Pitzer, K.S. (1986) Theoretical considerations of solubility with emphasis on mixed aqueous electrolytes, *Pure and Applied Chemistry*, 58, 1599-1610.
- Pitzer, K.S. and J.J. Kim (1974) Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes, *Journal of the American Chemical Society* 76, 5701-5707.
- Sa, J.H., E.C. Jeon, and J.H. Jeong (2006) Development of mass transfer models for ammonia flux estimation from sewage treatment plants, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 22(5), 701-711. (in Korean with English abstract)
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (2006) *Atmospheric chemistry and physics*, Wiley-interscience.
- Stokes, R.H. and R.A. Robinson (1966) Interactions in aqueous nonelectrolyte solutions. I. Solute-solvent equilibria, *Journal of Physical Chemistry*, 70, 2126-2130.
- Sutton, M.A., U. Dragosits, Y.S. Tang, and D. Fowler (2000) Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK, *Atmospheric Environment*, 34, 855-869.
- Wexler, A.S. and J.H. Seinfeld (1991) Second-generation inorganic aerosol model, *Atmospheric Environment*, Part A. General Topics, 25, 2731-2748.
- Yoon, S.-C. and J. Kim (2006) Influences of relative humidity on aerosol optical properties and aerosol radiative forcing during ACE-Asia, *Atmospheric Environment*, 40, 4328-4338.
- Zdanovskii, A.B. (1948) New methods for calculation of solubilities of electrolytes in multicomponent systems, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 22, 1475-1485.