

논문

가스상과 입자상 산/염기 화학종의 장기추이와 암모니아 저감이 초미세먼지 농도에 미치는 영향 - 2009년부터 2018년까지 건성강하물 측정자료

A Long Term Trend of Gaseous and Particulate Acid/Base Species and Effects of Ammonia Reduction on Nitrate Contained in PM_{2.5}, 2009~2018

성민영, 박진수, 임정훈¹⁾, 박현영¹⁾, 조석연^{1),*}

국립환경과학원 기후대기연구부, ¹⁾인하대학교 환경공학과

Min Young Sung, Jin Soo Park, Jeong Hoon Lim¹⁾, Hyeon Yeong Park¹⁾,
Seog Yeon Cho^{1),*}

Climate and Air Quality Research Department, National Institute of Environmental Research,
Incheon, Republic of Korea

¹⁾Department of Environmental Engineering, Inha University, Incheon, Republic of Korea

접수일 2020년 3월 3일
수정일 2020년 3월 30일
채택일 2020년 4월 10일

Received 3 March 2020
Revised 30 March 2020
Accepted 10 April 2020

*Corresponding author
Tel : +82-(0)32-860-7506
E-mail : sycho@inha.ac.kr

Abstract Particulate sulfate, nitrate, ammonium, and gaseous nitric acid, ammonia concentrations monitored in Korean dry deposition monitoring network from the year 2009 to 2018 were analyzed to derive their nationwide distributions, long-term trends, seasonal variations. In addition, effects of ammonia reduction on particulate nitrate were assessed by considering gas-particulate partitioning in summer and excess ammonia in winter. The 10 year averaged concentrations from Korean dry deposition monitoring network showed that ammonia mass concentration was the highest and sulfate mass concentration was the second highest among particulate nitrate, ammonium, sulfate and gaseous ammonia and nitric acid. The monitored total nitrogen acid was high in winter and low in summer similarly to nitrogen dioxide. On the other hand, the monitored total ammonia was peaked in spring due to seasonal agricultural activity. Nitric acid is primarily partitioned into the particulate phase in winter and into the gas phase in summer. In summer, the reduction of ammonia may facilitate evaporation of nitrate but nitrate concentration is too small to affect PM_{2.5} concentrations. In winter, the adjusted gas ratios calculated from monitored nitrate, ammonia, nitric gas concentration mostly ranged from 2 to 4, which implies that the nitrate may decrease only 5~10% for 20% reduction of the total ammonia.

Key words: PM_{2.5}, Ammonia, Nitrate, Equilibrium, Deposition

1. 서 론

1970년대 북유럽에서 발생한 산성비는 대기 관측, 모델링, 배출원 관리 등 대기는 물론이고 생태, 토양 등 환경 분야 전반에 걸쳐 과학과 기술을 한 단계 발전시키는 계기를 가져왔다 (Sliggers and Kakebeeke, 2004). 구름과 비를 산성화시키는 황산과 질산의 전

구물질은 SO₂와 NO₂이다. SO₂와 NO₂는 화석연료 연소시 발생하며, 광화학반응과 건성 및 습윤 침적으로 대기에서 제거되어 체류시간은 4일 이내로 알려져 있다 (Seinfeld and Pandis, 1998). SO₂와 NO₂의 체류시간은 짧지만, SO₂와 NO₂가 산화하여 생성하는 황산염과 질산염은 체류시간이 길어서 수천 km를 이동할 수 있다.

산성원인물질과 산성물질의 중장거리 이동이 주요 관심사였던 유럽에서는 1980년에 EMEP 측정망을 설치하여 입자상 황산염(sulfate)와 질산염(nitrate)와 더불어서 암모늄(NH_4^+)와 염소이온(Cl^-) 등을 측정하기 시작하였다. 유사한 목적으로 북미지역은 1990년에 CASTNET (Clean Air Status and Trends Network)을 발족시켜 2020년 현재 100여 개의 건성강하물 측정소를 운영하고 있다 (<https://www.epa.gov/castnet>). 동아시아지역은 2000년에 EANET (The Acid Deposition Monitoring Network in East Asia)을 설립하여 2020년 현재 한국, 중국, 몽고, 일본, 태국, 베트남, 말레이시아, 캄보디아, 인도네시아, 필리핀, 미얀마, 라오스, 러시아 13개국 62개 건성강하물 측정소를 운영하고 있다 (<http://eanet.asia>). 우리나라는 EANET에 가입하여, 석모리, 임실, 제주 등 3개 측정소를 운영하고 있다. 그리고 이와 별도로 건성강하물 측정망을 2002년부터 구축하기 시작하여 2010년에 40개 측정소로 구성된 측정망을 구축하였다.

건성강하물 측정망에서 제공하는 입자상과 가스상 질산과 암모니아 농도는 이차무기 에어로졸 연구에 활용될 수 있다. 일례로 Dennis *et al.* (2008)은 CASTNET 자료를 사용하여 가스상과 입자상간 평형관계를 분석하고 대기질 모형을 검증하였다. 더욱이 외국 측정망과 달리 우리나라는 건성강하물 측정망의 채취기에 $\text{PM}_{2.5}$ 입구를 장착하여, $\text{PM}_{2.5}$ 성분 연구에 보다 적합하다. 그리고 우리나라 건성강하물 측정망은 세계 우수 측정망인 CASTNET, EMEP 측정망, EANET 측정망과 동일한 항목을 측정한다. 측정소 개수는 CASTNET 97개, EMEP 측정망 253개, EANET 62개로서 대상 면적 당 측정소 개수는 우리나라보다 적다. 따라서 우리나라 건성강하물 측정망은 측정소의 측정항목과 공간 세밀도에서 세계 우수 측정망과 견주어도 손색이 없다고 평가한다. 입자상 황산염, 질산염, 암모늄 관측 농도는 신설되고 있는 미세먼지 성분 측정소와 집중 측정소 자료로 대체 가능하지만, 가스상 질산과 암모니아는 이들 측정소에서 제공하지 않는 중요한 자료이다.

건성강하물 측정망 관측자료는 산 염기 화학종의 건성침적량을 산출하는데 사용되었다 (Shin *et al.*, 2007). 본 논문에서는 건성강하물 측정망 관측자료를 이용하여 이차무기 에어로졸 (SIA, Secondary Inorganic Aerosol)의 특성을 밝히고자 한다. 즉, 건성강하물 측정망 관측자료를 이용하여, 입자상 황산염, 질산염, 암모늄과 가스상 암모니아와 질산의 중장기추이, 계절적 변화, 지역적 특성을 파악하였다. 그리고 대기 중 암모니아의 저감에 따른 질산염 감소 효과를 파악해서 암모니아 배출량 감축에 따른 $\text{PM}_{2.5}$ 감소 효과를 진단하였다.

2. 건성강하물 측정망

2.1 측정망 개요

우리나라는 2002년에 서울시 불광동, 포천시 관인면, 강화도 석모리, 경상북도 영덕면, 대구시 지산동, 전라북도 임실군, 충청북도 괴산군, 제주도 고산리 등 8개 건성강하물 측정소를 설치하였으며, 측정소 개수를 2003년 10개, 2004년 15개, 2005년 25개, 2006년과 2007년 31개, 2008년 37개, 2009년 39개로 늘려왔다. 2010년에 포항시 대송면에 측정소가 추가되어 40개로 구성된 건성강하물 측정망을 완성하였다. 2019년 충청남도 송산면에 측정소를 추가하였는데, 운영기간이 1년에 불과하여 본 분석에서 제외하였다.

표 1과 같이 건성강하물 측정소를 도시지역 측정소 27개소, 교외지역 측정소 13개와 국가배경지역 측정소 1개로 구성하였다. 그리고, 기준성 대기오염 측정소에 준하여 도시지역, 교외지역, 국가배경지역을 분류하였다. 건성강하물 측정소는 산성강하물 측정소에 속하며, 습성강하물 측정소와 기준성 대기오염 물질 측정소도 같이 설치하여 다양한 화학종을 동시에 관측하고 있다. 그리고 건성침적량과 습성침적량을 산출하는데 필요한 기상인자인 강수량, 풍향, 풍속, 온습도 등도 같이 측정한다.

Table 1. The station names and locations of Korean dry deposition network.

	City	Station	City	Station	City	Station
Urban	Seoulsi	Bulgwangdong	Ulsansi	Sinjeongdong	Jeollabukdo	Namjungdong
	Seoulsi	Guuidong	Gyeonggido	Gojandong	Jeollanamdo	Yeocheondong
	Busansi	Deokcheondong	Gyeonggido	Gocheondong	Jeollanamdo	Jungdong
	Busansi	Yeonsandong	Gangwondo	Seoksadong	Jeollanamdo	Yongdangdong
	Daegusi	Jisandong	Gangwondo	Okcheondong	Gyeongsangbukdo	Sineumdong
	Daegusi	Daemyeongdong	Gangwondo	Myeongnyundong	Gyeongsangbukdo	Nammundong
	Incheonsi	Guwoldong	Chungcheongbukdo	Bongmyeongdong	Gyeongsangbukdo	Daesongmyeon
	Gwangjusi	Nongseongdong	Chungcheongnamdo	Seonghwangdong	Gyeongsangnamdo	Myeongseodong
	Daejeonsi	Guseongdong	Jeollabukdo	Samcheondong		
Rural	Incheonsi	Seongmori	Chungcheongbukdo	Cheongcheonmyeon	Gyeongsangnamdo	Namsangmyeon
	Gyeonggido	Seolseongmyeon	Chungcheongnamdo	Padori	Gyeongsangbukdo	Jipummyeon
	Gyeonggido	Gwaninmyeon	Chungcheongnamdo	Sagokmyeon	Gyeongsangbukdo	Hwabukmyeon
	Gangwondo	Ganseongeup	Gyeongsangnamdo	Jeoguri	Jeollabukdo	Unammyeon
	Gangwondo	Bangsanimyeon				
	National Background Site	Jejudo	Gosanri			

2.2 측정항목과 측정방법

건성강하물 측정소에서는 SO₂, NO₂, O₃, CO, PM_{2.5}, PM₁₀을 대기오염자동측정기로 측정하며, PM_{2.5} 입구를 갖춘 연속 3단 필터팩으로 공기를 포집하여 시료를 채취한다. 채취된 시료는 실험실에서 분석하여, 가스상 HNO₃, NH₃, HCl과 입자상 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 농도를 측정한다.

연속 3단 필터팩장치(URG 2000-01J USA)는 흡입 유량이 16.7 L/min 일 때 절단 입경이 2.5 μm로 설계되어있는 사이클론과 테프론 재질의 필터팩으로 구성하였다. 필터팩 첫단(stage 1)에는 테프론 필터(Pall, Zefluor PTFE)를 설치하여 입자상 물질을 포집하고, 두 번째 단(stage 2)에는 Nylon 여지(Gelman, Nylasorb 66509)를 사용하여 HNO₃를 포집한다. 세 번째 단(stage 3)에는 H₃PO₄⁻ 함침 Quartz(Wattman, 1851865)를 사용하여 NH₃를 포집한다. 채취한 여지는 이온크로마토그래피(IC 2000, Thermo)를 사용하여 수용성 이온성분(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)을 분석하였고 암모니아는 인도페놀법으로 분석하였다.

그리고 동아시아 지역협력체인 EANET에서 운영하는 QA/QC program에 2005년부터 매년 참가하여

실험실 분석 정확도를 검증하고 있다. 참고로 EANET QA/QC program에서는 시료 함유 여과지로부터 최종분석과정까지 DQO (data quality objective, 자료질 목적)을 15%로 규정하고 있다(EANET, 2016). 그리고 이와는 별도로 일상적인 자료관리를 하고 있는데, 일례로 2014년 1월부터 9월까지 자료에 양이온과 음이온의 상관계수 R²는 0.96이었고, 음이온과 양이온 간 선형회귀식의 기울기는 1.02, 절편은 0.01로 나타났다(Ahn *et al.*, 2014).

시료는 매 6일 간격으로 24시간 누적채취를 하였다. 7일 누적채취를 하는 CASTNET, EMEP, EANET 등 타 건성강하물 측정소에 비해서 필터에 포집된 질산암모늄의 재증발이 적은 장점이 있는 반면에 간헐 측정으로 인하여 자료의 완전성(completeness)이 낮다는 단점이 있다. 디누더(denuder)를 갖추지 않은 필터팩 시료채취는 포집된 질산 암모늄이 분해되는 문제 외에도 가스상 질산과 암모니아가 입자상 포집 필터에 포집되는 문제가 있다(Ferm *et al.*, 1988). 그러나 이상의 오차가 자료 해석에 지장을 줄 정도로 크지 않고 디누더 장착시 관리상의 문제점 등으로 우리나라는 물론 외국 건성강하물 측정망에서도 디누더 장착은 보편화되어 있지 않다.

2.3 실험실 간 비교를 통한 건성강하물 측정망 자료의 정확도 평가

PM_{2.5} 화학성분은 배출원 및 이차 생성 추정, 가시 거리 영향 산정, 인체유해도 평가 등에 다양한 분야에 사용된다. 그래서 우리나라 건성강하물 측정망에서 사용하고 있는 필터팩 방법 외에도 표준 측정방법에 의한 방법, 미국의 성분분석 측정망(STN) 방법, 자동 이온측정기를 이용한 준실시간 방법 등 다양한 방법이 사용되고 있다. 질산염은 쉽게 증발하고 측정 방법에 따라서 허용하는 증발량이 다르기 때문에, 측정 방법에 따라서 농도가 다르게 나타난다. Chow *et al.* (2005)은 테프론 필터를 사용하는 PM_{2.5} 표준측정 방법 사용할 경우에 대기온도가 높은 여름에 질산염의 51~88%가 증발한다고 보고하였다. Frank (2006)은 나일론 필터를 사용하는 미국 성분분석 측정망은 질산염 증발을 억제하는 효과가 있어서 표준측정방법보다 질산염이 여름에 1~2 µg/m³ 크게 측정됨을 보였다.

동일한 측정 방법을 사용해도 실험실간 차이가 발생할 수 있는데, Ferm *et al.* (1988)은 3개의 실험실이 참여한 연구에서 상대오차가 암모늄은 20%, 질산염은 15%에 달한다고 보고하였다. 건성강하물 측정망 자료 중에서 입자상 암모늄, 질산염, 황산염은 집중 측정소(PM supersite)에서 측정하므로 직접 비교가 가능하다. 건성강하물 측정소와 집중 측정소가 같이 설치된 불광동(서울시) 측정소에서 집중 측정소의 여과지 기반 측정자료와 건성강하물 측정소의 필터팩 자료 간에 통계분석결과는 표 2와 같다. 비교 대상 연도는 집중 측정소에서 여과지 기반 방법으로 매일

관측을 하였던 2012년을 선정하였다. 건성강하물 측정소에서는 매 6일마다 관측하므로 총 비교자료 수는 61개였다. 여지에 채취된 물질의 증발이 가장 적은 황산염의 상관계수(R²)가 가장 높았으며, 증발이 가장 많은 질산염의 상관계수(R²)가 가장 낮았다. 불광동(서울시) 건성강하물 측정소와 집중 측정소에 관측한 황산염, 질산염, 암모늄염의 농도차는 10% 내외로 Ferm *et al.* (1988)의 기존 연구보다 양호하였다.

참고로 집중 측정소에서는 여과지 기반 방법 외에도 이온 자동측정기(AIM, Automatic Ion Monitor)를 이용해서 질산염, 황산염, 암모늄을 준실시간으로 관측하고 있다. 그러나 이온 자동측정기는 질산염의 증발을 최소화하기 때문에 여름에는 여과지 기반 방법보다 질산염을 높게 측정할 가능성이 높아서, 이에 대한 비교는 하지 않았다. 여과지 기반 방법, PM_{2.5} 표준측정방법, 건성강하물 침적망 측정방법은 모두 테프론 필터를 사용하므로, 질산염과 암모늄염의 증발 손실은 서로 유사하다.

3. 건성강하물 측정망 측정자료 해석

3.1 지역별 산-염기 화학종 분포특성

우리나라 건성강하물 측정망에서 2009년부터 10년간 6일마다 측정된 자료이며 연평균 유효율은 84~97%이었다. 단, 대송면(포항시) 측정소 자료는 2010년부터 9년간 자료이다. 관측된 입자상 질산염(nitrate, NO₃⁻), 암모늄(ammonium, NH₄⁺), 황산염(sulfate, SO₄²⁻)과 가스상 암모니아(NH₃)와 질산

Table 2. Statistics between supersite and dry deposition monitoring data in Bulgwang Station for the year of 2012 (concentration unit: µg/m³).

	Average		Regression analysis	
	x	y	R ²	Equation
Sulfate	6.64	5.87	0.74	y=0.86x+0.17
Nitrate	4.66	5.03	0.56	y=0.80x+1.28
Ammonia	3.64	3.32	0.63	y=0.81x+0.39

x: dry deposition monitoring station, y: supersite

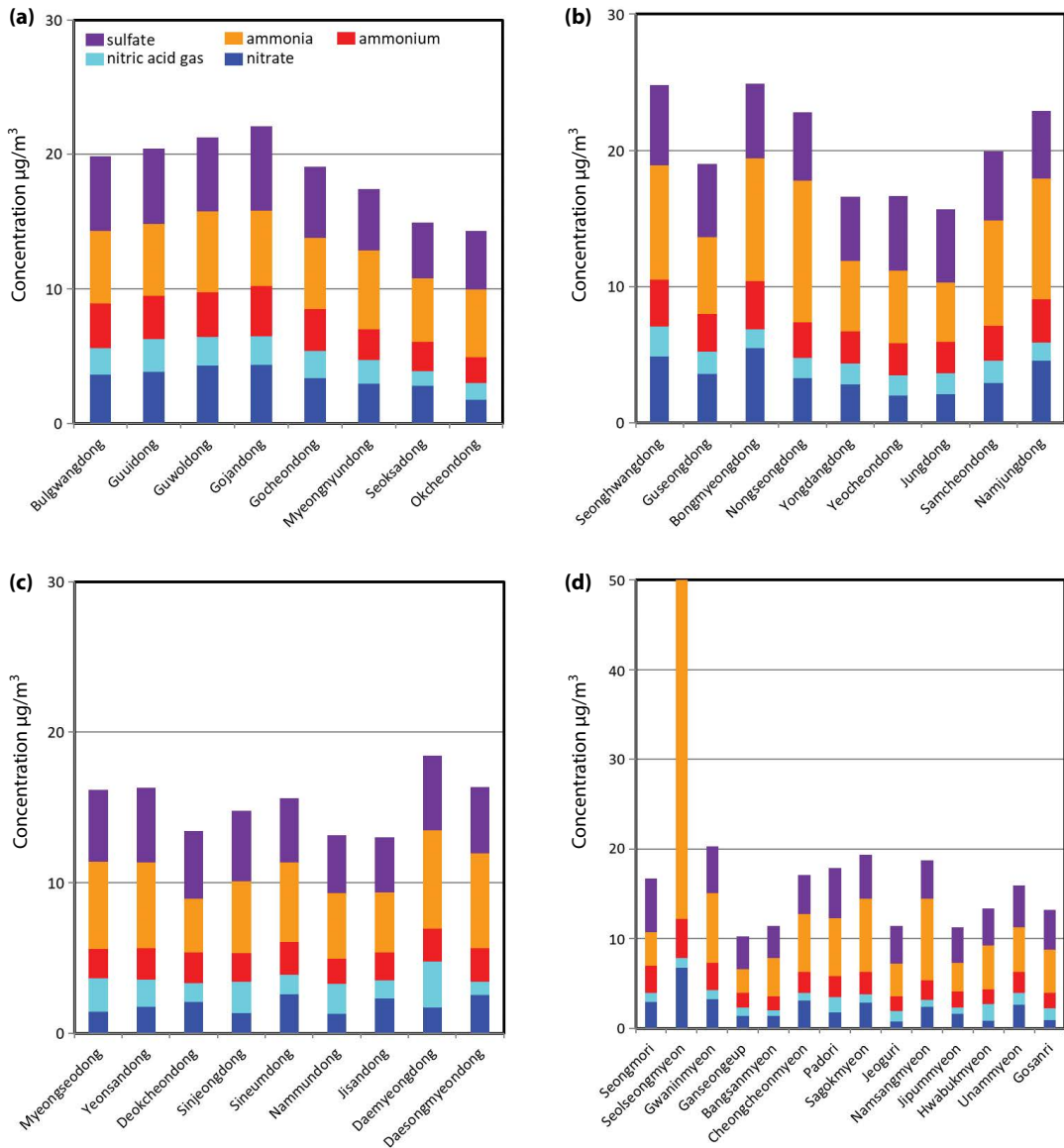


Fig. 1. Aerosol and gaseous sulfur and nitrogen containing species averaged from 2009 to 2018. (a) urban stations in Seoul metropolitan area and Gangwon, (b) urban stations in Honam and Chungcheong, (c) urban stations Yeongnam, (d) rural stations.

(HNO₃)의 농도는 그림 1과 같다. 가스상 암모니아가 가장 높았고 황산염이 다음으로 높았으며, 전 지역에서 암모니아 과잉으로 평가되는데 이는 <3.4 절>에 보다 상세히 분석하였다.

그림 1(a)의 수도권과 강원 도시지역과 그림 1(c)의

호남과 충청 도시지역에서는 질산염이 가스상 질산보다 농도가 높았다. 그러나 그림 1(b)의 영남 도시지역과 그림 1(d)의 교외지역은 그렇지 않은 측정소가 다수 있었다. 질산의 입자상과 가스상으로 배분은 열역학적 평형으로 결정되므로, 온도, 습도, 암모니아

농도에 의해서 결정된다(Pinder *et al.*, 2008). 지역별로 입자상과 가스상 질산염 배분이 다르게 나타나는 현상에 대해서는 <3.3 절>의 산-염기 화학종의 계절별 특성에서 보다 상세히 분석하였다.

그리고 수도권, 충청권, 호남권에서 입자상과 가스상 산-염기 화학종 농도의 총합이 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상인 경우가 다수 관찰되었으며, 교외지역 측정소가 도시지역 측정소보다 가스상 암모니아 농도가 높았다. 특히 설성면(이천시)은 가스상 암모니아 농도가 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 질산염 농도에 9.3배, 타 지역 암모니아 농도에 4~10배에 달하였다. 이는 설성면 측정소 인근지역에 축사가 밀집하여 암모니아 배출량이 많았기 때문이다. 설성면의 암모늄 농도는 주변보다 높기는 하였으나, 암모니아 농도에 비례해서 높지는 않았다. 설성면은 총질산 농도도 높게 나타났다. 암모니아는 총질산을 생성하거나 파괴하지는 않으므로, 높은 암모니아 농도에 의한 것은 아니다. 대신에 설성면은 주변 고속도로의 영향으로 2009년부터 2018년까지 평균 이산화질소 농도가 교외대기 측정소 평균의 2배에 달하여 이산화질소에 의한 질산 생성이 활발하였기 때문에 총 질산 농도가 높았다고 추정된다.

Ge *et al.* (2019)은 중국 북부평원 고농도 사례($\text{PM}_{2.5}$ $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상, 암모늄 $10\sim 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$)인 경우에 과다 암모늄이 입자상 수분함유량을 높이고 이는 N_2O_5 의 HNO_3 전환률을 높인다고 주장하였다. 그러나 Chang *et al.* (2011)의 리뷰논문에도 암모늄에 의한 N_2O_5 상승효과는 보고된 바 없으며, 설성면은 교외지역으로 중국 북부평원지역보다 암모늄과 $\text{PM}_{2.5}$ 농도가 현저히 낮기 때문에, Ge *et al.* (2019)의 주장을 적용하기는 어렵다.

3.2 총암모니아, 총질산과 황산염의 연변화 추이

우리나라에서 암모니아, 질산, 황산염의 증장기 추이를 파악하기 위해서, 6개 건설강하물 측정소에서 총암모니아, 총질산, 황산염의 연평균 농도를 그림 2에 도해하였다. 여기서 총암모니아는 가스상 암모니아와 입자상 암모늄염의 합이며 총질산은 가스상 질산과 입자상 질산염의 합이다. 산염기 화학종 농도가

비교적 높은 측정소를 지역별로 선정하였는데, 선정된 측정소는 불광동(서울시), 농성동(광주시), 대명동(대구시), 성황동(천안시) 등 도시지역 측정소 4개소와 설성면(이천시)과 운암면(임실군) 등 교외지역 측정소 2개이다.

그림 2에 보여주는 바와 같이 총암모니아는 대부분의 지점에서 2012년 혹은 2013년에 극대치에 이른 후에 감소하다가 2015년 혹은 2016년에 다시 증가하였다. 총질산과 황산염은 2013년 혹은 2014년에 극대치에 이른 후에 감소하였다. 변화폭은 총암모니아가 총질산과 황산염보다 컸다. 암모니아는 장거리 이동 영향이 적으므로, 총암모니아의 연변화는 인근 배출량의 변화에서 기인한다고 추정한다.

3.3 입자상과 가스상 질산, 암모니아, 황산염의 계절별 변화

그림 3이 보여주는 바와 같이, 질산가스와 질산염의 합을 의미하는 총질산은 겨울에 높고 여름에 낮는데, 이는 총질산의 전구물질인 이산화질소와 동일한 거동이다. 반면에 총암모니아는 농축산 활동이 많은 봄에 농도가 높은 현상이 그림 3(e), (f)의 교외대기 측정소는 물론이고 그림 3(a)~(d)의 도시지역 측정소에서도 나타났다. 황산염은 이산화황이 기상 광화학반응 혹은 구름상에서 산화하여 생성하는데(Choi and Carmichael, 1986), 광화학반응이 활발한 여름철에 농도가 약간 높았다. 총질산과 총암모니아의 합은 세정 효과로 여름에 다소 낮았다.

그림 3은 질산은 겨울에는 입자상 질산염으로 존재하며 여름은 질산가스로 존재함을 보여준다. 단, 대명동(대구시)은 겨울에도 적지 않은 질산가스가 존재하는데, 이러한 현상은 부산, 제주와 같이 겨울이 온화한 지역의 측정소에서 공통적으로 관찰되었다. 이는 온도가 높을수록 질산은 질산가스로 보다 많이 상분배하기 때문이다. 질산과 유사하게 암모니아는 겨울철에는 암모늄염으로 많이 존재하며 여름철에는 암모니아 가스로 많이 존재하지만, 계절에 따른 상변화 정도는 질산보다 현저히 작았다.

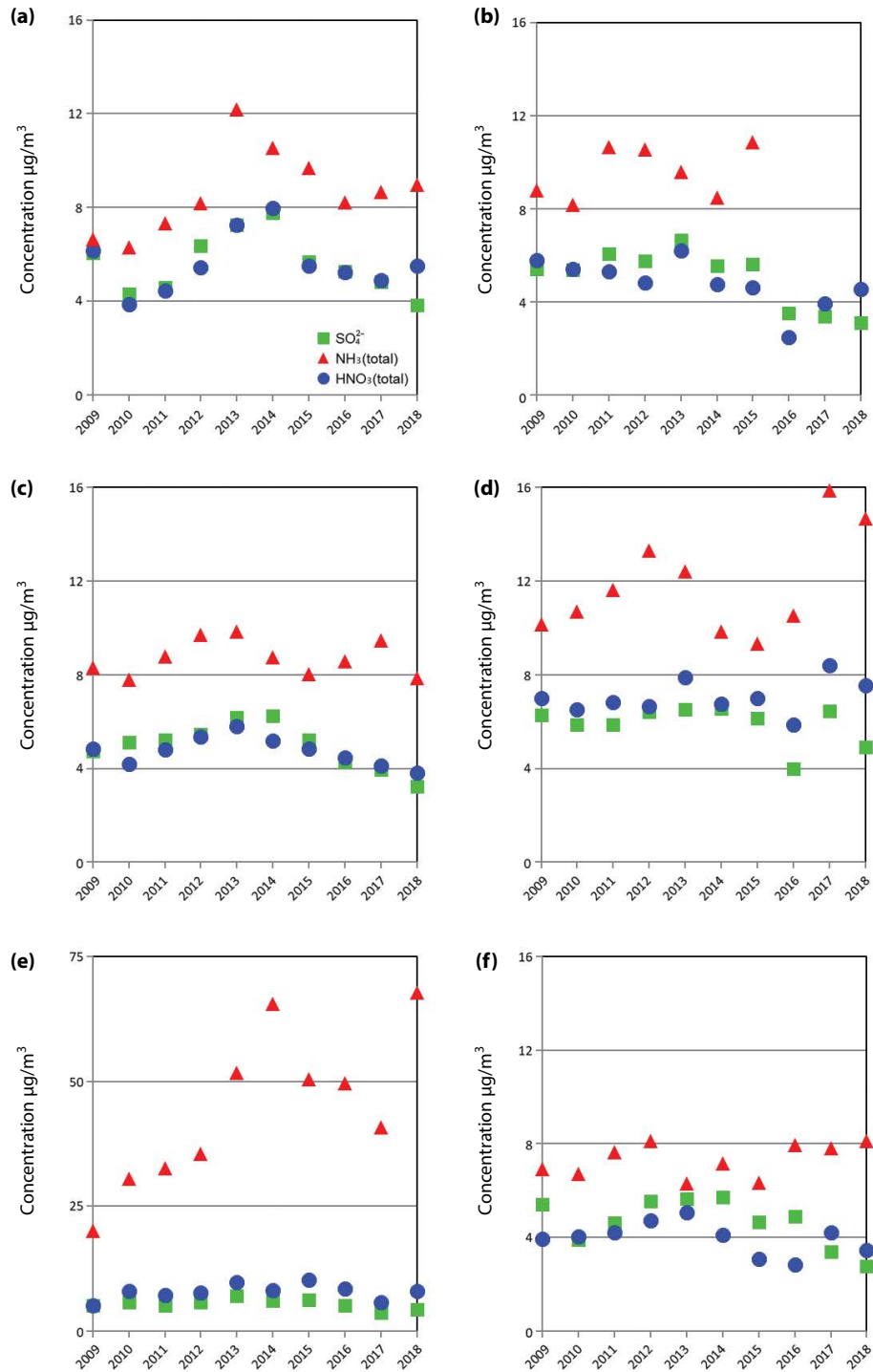


Fig. 2. Annual trends of sulfate, total nitric acid, total ammonia, (a) Bulgwangdong, (b) Nongseongdong, (c) Daemyeong-dong, (d) Seonghwangdong, (e) Seolseongmyeon, (f) Unammyeon.

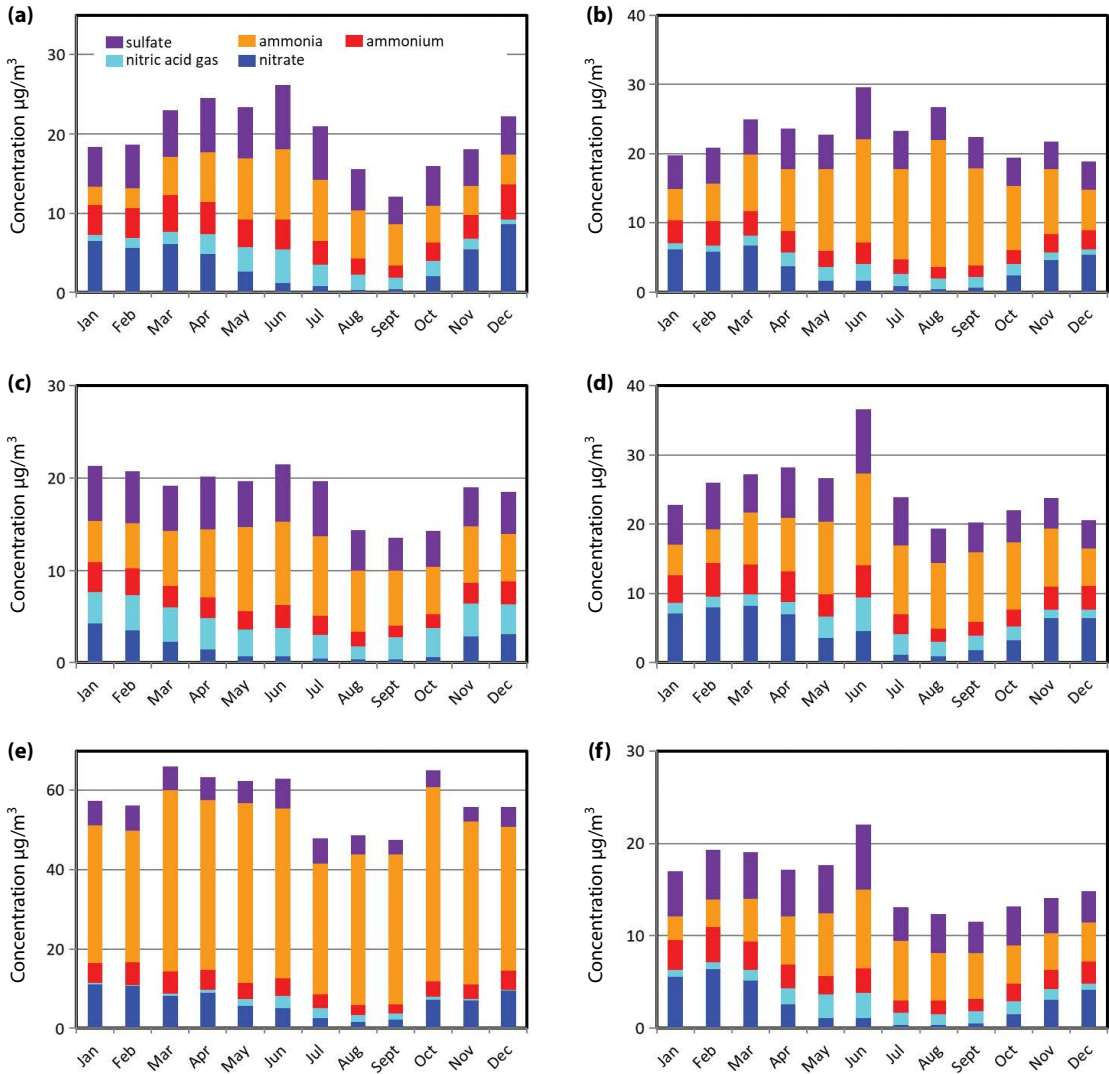


Fig. 3. Monthly variations of aerosol and gaseous sulfur and nitrogen containing species averaged from 2009 to 2018. (a) Bulgwangdong, (b) Nongseongdong, (c) Daemyeongdong, (d) Seonghwangdong, (e) Seolseongmyeon, (f) Unammyeon.

4. 암모니아 저감이 초미세먼지 농도에 미치는 영향

암모니아는 총질산을 화학적으로 생성하지는 않는다. 그러나 암모니아/질산/황산의 평형에 의해서 질산의 상분배에 영향을 주어 입자상 질산염 생성에 기여할 수 있다(Pinder *et al.*, 2008). 물론 가스상 질산이 감소하면 건조침적속도가 느려져서 총질산의 농

도에 영향을 줄 수 있다. 그러나 이는 국지 현상이기보다는 중규모이상 현상이기 때문에 도시지역 총질산에 미치는 영향은 크지 않다.

총암모니아를 저감하면 암모니아 가스 농도가 감소하고 이는 암모늄과 질산염의 증발을 초래하여 초미세먼지 농도를 낮춘다. Pinder *et al.* (2008)이 지적한 바와 같이 총암모니아와 암모늄 간의 관계는 선형적인 반면, 총암모니아와 질산염의 관계는 비선형적

일 수가 있어서 이에 대한 세밀한 분석이 필요하다. 질산염과 질산가스의 상분배율은 계절별로 크게 변동하므로, 암모니아 저감에 따른 질산염 감소 효과를 계절별로 분석하여 다음에 서술하였다.

4.1 겨울에 암모니아 저감에 따른 질산염 감소 효과

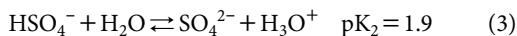
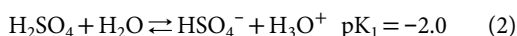
입자상 질산염은 입자상 황산염, 암모늄과 가스상 질산, 암모니아와 평형을 이루며 존재한다. 대기에서 열역학적 평형은 비선형적이어서, 평형식에 시간 평균농도를 적용할 수 없다. Pinder *et al.* (2008)은 미국 동부의 겨울에 입자상 질산염과 총황산염(TS), 총질산(TN), 총암모니아(TA) 간에 선형관계가 성립하며, 따라서 평형식을 시간 평균 농도에 적용 가능하다고 보고하였다.

본 논문에서는 Pinder *et al.* (2008)이 제안한 adjGR (adjusted Gas Ratio, 조정 가스비)을 이용하여 겨울(1월, 2월, 12월)에 암모니아의 초미세먼지 기여도를 평가하였다. adjGR은 암모니아의 과잉 여부를 평가하는 지표로 다음과 같이 정의한다. 본 정의에는 Cl⁻, HCOO⁻, Na⁺, Ca²⁺, K⁺ 기타 이온이 생략되어 있는데, 이는 이들 이온의 총합이 암모니아, 질산염, 황산염 등에 비해서 크게 작기 때문이다.

$$\text{adj GR} = \frac{\text{free ammonia}}{\text{total nitrate}} = \frac{\text{TA} - \text{DSN} \times \text{TS}}{\text{TN}} \quad (1)$$

여기서 TA는 총암모니아, 즉 암모늄과 암모니아 가스의 합이며, TS는 총황산염 즉 황산염(SO₄²⁻)과 모노수소황산염(mono-hydrogen sulfate, HSO₄⁻)의 합이며, TN은 총질산 즉, 질산가스와 질산염의 합이다. 각 화학종의 단위는 몰(mole)을 기준으로 한다.

황산은 수용액에서 다음과 같이 2단계로 이온화한다.



질산의 이온화상수(pK)는 -1.3(25°C)이므로, 황산의 1차 이온화상수(pK₁)과 2차 이온화상수(pK₂) 사

이에 위치한다(Oxtoby *et al.*, 2007). pH가 1.9보다 낮은 경우에는 황산의 2차 이온화가 부분적으로만 일어나서, 적지 않은 모노수소 황산염이 존재한다. 이는 다음과 같이 정의된 DSN (Degree of Sulfate Neutralization)으로 평가할 수 있다. 아래 식에서 각 화학종의 단위는 몰(mole)을 기준으로 한다.

$$\text{DSN} = \frac{[\text{NH}_4^+] - [\text{NO}_3^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]} \quad (4)$$

PM_{2.5}에 포함된 암모늄이 충분히 많아 황산의 2차 이온화가 완료되면 DSN은 2가 되며, 암모늄이 적어 황산의 2차 이온화가 미진하면 DSN은 2를 하회한다. <식 4>를 <식 1>에 대입하면 다음과 같이 adjGR을 암모니아와 질산염만으로 표현할 수 있다. 아래 식에서 각 화학종의 단위는 몰(mole)을 기준으로 한다.

$$\text{adj GR} = \frac{[\text{NH}_3] + [\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_3] + [\text{NO}_3^-]} \quad (5)$$

adjGR이 1보다 크면 암모니아 과잉상태이어서 암모니아가 질산염 생성에 기여도가 작고, adjGR이 1보다 작으면 암모니아 부족상태이어서 암모니아가 질산염 생성에 기여도가 크다. Pinder *et al.* (2008)은 미국 동부 모델링을 이용하여 겨울에 adjGR에 따른 암모니아 저감효과를 산정하였는데, adjGR이 2일 경우에는 암모니아 20% 저감시 질산염이 10% 감소하였으며 adjGR이 4일 경우는 암모니아 20% 저감시 질산염이 5% 감소하였다.

우리나라 건성강하물 측정망 측정소에서 2009년부터 10년간 겨울인 1월, 2월, 12월에 월평균 adjGR의 분포를 그림 4에 나타내었다. adjGR의 10% 값은 1.0~6.5였고, adjGR의 25% 값은 1.5~10.33, adjGR의 평균값(mean)은 1.9~12.9이었다. 대부분의 경우에서 adjGR은 1 이상이었고 따라서 암모니아 과잉으로 평가된다. 중앙값을 중심으로 25%, 10%, 5%의 변화폭 보다는 75%, 90%, 95%의 변화폭이 커서 상위로 갈수록 암모니아 과잉정도가 심하게 나타났다.

그림 4(a)와 같이 수도권 도시지역 측정소인 불광

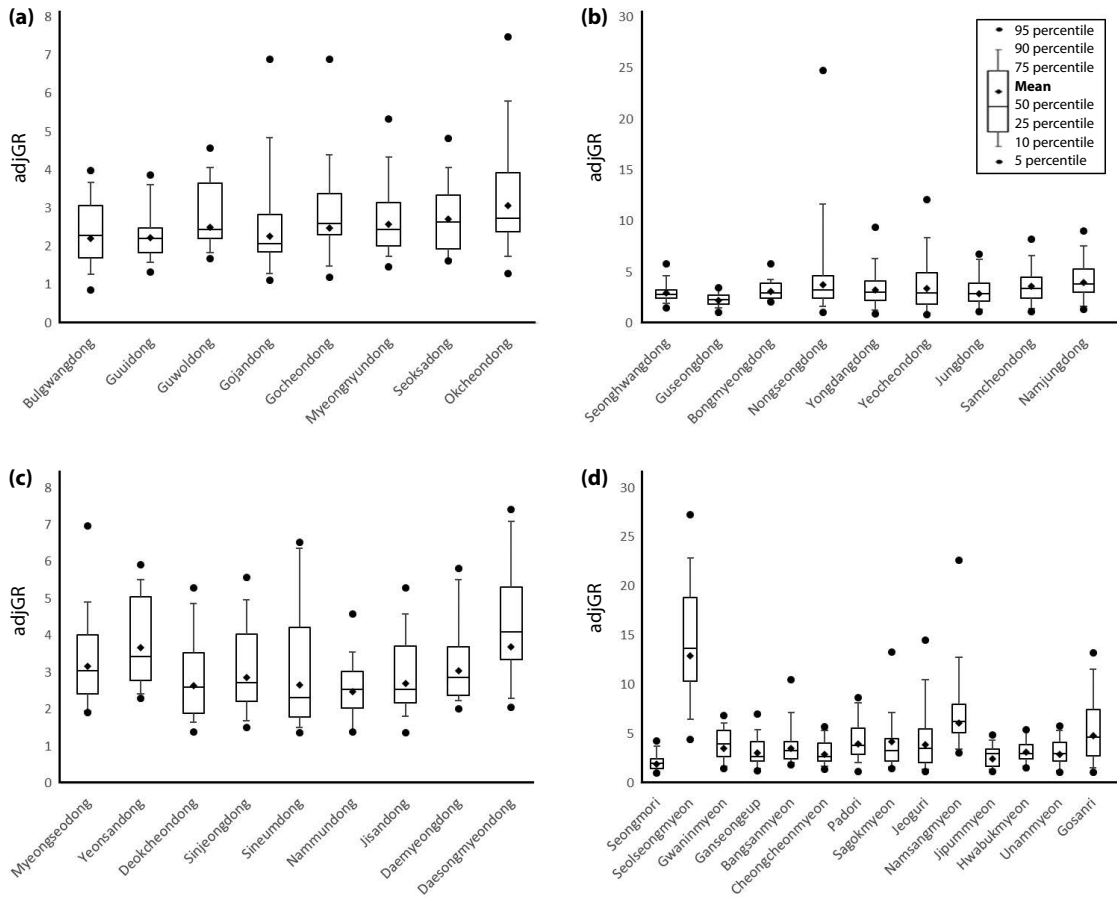


Fig. 4. Box and Whisker plot of monthly averaged adjGR for January, February, December from 2009 to 2018. (a) urban stations in Seoul metropolitan area and Gangwon, (b) urban stations in Honam and Chungcheong, (c) urban stations Yeongnam, (d) rural stations.

동(서울시), 구의동(서울시), 구월동(인천시), 고잔동(안산시), 고천동(의왕시)에서는 adjGR의 평균값(mean)이 2.2~2.5이었으며, 강원도 도시지역 측정소인 명륜동(원주시), 석사동(춘천시), 옥천동(강릉시) 측정소에는 수도권보다 약간 높은 2.6~3.1이었다.

그림 4(b)는 충청과 호남 도시지역 9개 측정소 중 7개 측정소에서 adjGR의 평균값이 3을 초과함을 보여 준다. 그림 4(c)와 같이, 영남 도시지역 측정소의 adjGR의 평균값은 수도권보다 높고 충청과 호남권보다 낮게 나타났다. 그림 4(d)와 같이, 축산시설이 많은 교외지역 측정소는 2개 측정소를 제외하고는

adjGR의 평균값이 3 이상으로 높았으며, 특히 축산시설이 밀집하여 암모니아 농도가 높았던 설성면(이천시)에서는 adjGR의 평균값이 12.9에 달하였다. 한편, 섬에 위치한 석모리(인천시) 측정소는 주변 암모니아 배출량이 적어 adjGR의 평균값이 1.9로 낮았다.

이상과 같이 겨울에는 adjGR 평균값은 2보다 크므로 암모니아 저감에 따른 질산염 감소 효과는 크지 않으리라 평가된다. 특히, adjGR 평균값이 3을 초과하였던 충북과 호남권 지역과 교외대기지역은 암모니아 저감에 따른 질산염 감소 효과는 더 적으리라 생각된다.

4.2 여름에 암모니아 저감에 따른 질산염

감소 효과

그림 3이 보여주는 바와 같이, 여름(6월, 7월, 8월)에 질산염은 설성면(이천시)을 제외하고는 주로 가스상에 존재한다. 즉, 가스상 질산염 대비 입자상 질산염은 불광동(서울시) 0.26, 농성동(광주시) 0.55, 대명동(대구시) 0.22, 성황동(천안시) 0.67, 운암면(임실군) 0.35에 불과하였다. 다만, 가스상 암모니아 평균 농도가 $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 달하였던 설성면(이천시)은 가스상 대비 입자상 질산염이 1.27로 여름에도 입자상에 분배율이 가스상보다 높았지만, 설성면(이천시) 연평균 비율인 5.86보다 크게 낮았다.

여름 평균 입자상 질산염 농도는 불광동(서울시) $0.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 농성동(광주시) $1.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 대명동(대구시) $0.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 성황동(천안시) $2.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 설성면(이천시) $3.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 운암면(임실군) $0.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 황산염, 질산염, 암모늄 중에서 질산염이 차지하는 비율은 불광동(서울시) 7%, 농성동(광주시) 11%, 대명동(대구시) 6%, 성황동(천안시) 18%, 설성면(이천시) 24%, 운암면(임실군) 8%였다. 이렇게 여름에는 입자상에 질산염의 비율이 낮아서 암모니아를 저감하여도 질산염 증발에 따른 중량손실이 적고, 따라서 이로 인한 초미세먼지 저감효과는 적다고 평가된다.

4.3 봄과 가을에 암모니아 저감에 따른 질산염

감소 효과

그림 3과 같이, 봄과 가을 중에서 3월과 11월은 질산염과 암모니아의 상분배가 겨울과 유사하였고 총암모니아는 겨울보다 높아서 adjGR이 높게 나타났다. 따라서 <4.2 절>에 서술한 바와 같이 암모니아 저감에 따른 질산염 감소 효과는 적으리라 사료된다. 그리고 9월은 여름과 같이 질산염 농도가 낮아서 암모니아 저감에 따른 효과는 미미하리라 사료된다.

이들 기간을 제외한 4월, 5월과 10월에 암모니아 저감이 질산염 증발에 기여하는 정도는 관측자료 분석만으로 평가할 수 없고 에어로졸 상평형을 모사할 수 있는 모델링 연구가 필요하다.

5. 결 론

기상과 입자상 암모니아, 질산, 황산의 농도를 관측하여 건성침적량을 산출할 목적으로 건성강하물 측정망이 우리나라는 물론이고 전 세계적으로 구축되어 있다. 건성강하물 측정망은 기상과 입자상에서 주요 산-염기 물질을 측정하므로, 무기에어로졸 연구에 유용하게 활용할 수 있다.

초미세먼지는 산-염기물질, 탄소계 물질, 토양성분 물질 등으로 이루어져 있다. 고농도 초미세먼지가 자주 나타나는 겨울과 초봄에 산 염기물질, 특히 암모늄과 질산염의 비율이 높다. 그래서 겨울과 초봄에 초미세먼지 농도를 저감하려면, 암모늄과 질산염의 농도를 감소시켜야 한다. 암모늄과 질산염은 입자상에 황산염은 물론이고 가스상의 질산과 암모니아와 평형을 이루면서 존재한다. 그래서 암모늄과 질산염의 농도를 저감하려면, 총암모니아와 총질산의 농도는 물론이고 가스상에 암모니아 과잉여부를 같이 고려하여야 한다.

2009년부터 10년간 건성강하물 측정자료를 분석한 결과, 입자상 암모늄, 질산염, 황산염과 가스상 암모니아와 질산 중에서 가스상 암모니아 농도가 가장 높고, 그 다음이 황산염 농도로 나타났다. 온도가 낮은 겨울에 질산은 주로 입자상 질산염으로 존재하고 온도가 높은 여름에 질산은 주로 가스상 질산으로 존재하였다.

암모니아 농도를 저감하면 평형관계에 의해서 입자상의 질산염은 가스상 질산으로 상변화 하는데, 여름에는 질산염의 농도가 낮아서 질산염 증발에 의한 $\text{PM}_{2.5}$ 농도 저감효과는 미미한 것으로 본 논문은 평가하였다. 겨울은 암모니아 과잉정도를 나타내는 adjGR이 2~4이어서 암모니아 저감에 따른 질산염 증발 효과는 적을 것으로 본 논문은 진단하였다.

대기질 모델링을 이용하면 암모니아 저감효과를 정량적으로 산출할 수 있다. 배출량 기반 대기 모형은 암모니아 배출량의 불확도가 높아서 총암모니아와 총질산의 상대농도 산출에 어려움이 있다. 그래서

오존의 경우와 유사하게 (Lee *et al.*, 2007a), 암모니아의 과잉여부를 정확하게 산출할 수 있는 관측기반 상자모형의 개발이 요망된다. 본 논문에서 소개한 건성강하물 측정망자료는 배출량 기반 대기질 모형의 정확도 개선과 관측 기반 대기질 모형의 개발에 유용하게 사용될 것으로 기대한다.

References

- Ahn, J.-Y., Lee, S.-D., Han, J.-S., Choi, J.-S., Oh, J., Lee, Y.-H., Park, J.-S., Sung, M.-Y., Park, J.-H., Son, J.-S., Hong, Y.-D. (2014) Study on the characteristics of regional scale wet and dry acid deposition(I), National Institute of Environmental Research, NIER-RP2014-269, <http://webbook.me.go.kr/DLI-File/NIER/06/021/5590701.pdf>
- Chang, W.L., Bhawe, P.V., Brown, S.S., Riemer, N., Stutz, J., Dabdub, D. (2011) Heterogeneous Atmospheric Chemistry, Ambient Measurements, and Model Calculations of N₂O₅: A Review, *Aerosol Science and Technology*, 45(6), 655-685, <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.551672>
- Cho, S.-Y., Carmichael, G.R. (1986) Sensitivity Analysis of the Role of Free Radical, Organic, and Transition Metal Reactions in Sulfate Production in Clouds, *Atmospheric Environment*, 20(10), 1959-1968, [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(86\)90337-9](https://doi.org/10.1016/0004-6981(86)90337-9)
- Chow, J.C., Watson, J.G., Lowenthal, D.H., Magliano, K.L. (2005) Loss of PM_{2.5} Nitrate from Filter Samples in Central California, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 55(8), 1158-1168, <https://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464704>
- Dennis, R.L., Bhawe, P.V., Pinder, R.W. (2008) Observable indicators of the sensitivity of PM_{2.5} nitrate to emission reductions—Part II: Sensitivity to errors in total ammonia and total nitrate of the CMAQ-predicted non-linear effect of SO₂ mission reductions, *Atmospheric Environment*, 42(6), 1287-1300, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.036>
- Ferm, M., Areskoug, H., Hanssen, J.E., Hilbert, G., Lättälä, H. (1988) Field intercomparison of measurement techniques for total NH₄⁺ and total NO₃⁻ in ambient air, *Atmospheric Environment*, 22(10), 2275-2281, [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(88\)90138-2](https://doi.org/10.1016/0004-6981(88)90138-2)
- Frank, N.H. (2006) Retained Nitrate, Hydrated Sulfates, and Carbonaceous Mass in Federal Reference Method Fine Particulate Matter for Six Eastern U.S. Cities, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(4), 500-511, <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464517>
- Ge, B., Xu, X., Ma, Z., Pan, X., Wang, Z., Lin, W., Ouyang, B., Xu, D., Lee, J., Zheng, M., Ji, D., Sun, Y., Dong, H., Squires, F.A., Fu, P., Wang, Z. (2019) Role of Ammonia on the Feedback Between AWC and Inorganic Aerosol Formation During Heavy Pollution in the North China Plain, *Earth and Space Science*, 6(9), 1579-1795, <https://doi.org/10.1029/2019EA000799>
- Lee, J.-H., Han, J.-S., Yun, H.-K., Cho, S.-Y. (2007a) Evaluation of Incremental Reactivity and Ozone Production Contribution of VOCs Using the PAMS Data in Seoul Metropolitan Area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 23(3), 286-296, (in Korean with English abstract), <http://www.dbpia.co.kr/journal/articleDetail?nodeId=NODE00852235>
- Lee, S.-D., Han, J.-S., Lee, Y.-J., Shin, S.-A., Lee, J.-Y., Roh, S.-A., Shin, A.-Y., Jung, I.-R. (2007b) Estimation of Wet and Dry Deposition in Korea, *Proceeding of the 45th Meeting of Korean Society for Atmospheric Environment*, 517-519, <http://www.dbpia.co.kr/journal/articleDetail?nodeId=NODE00907228>
- Oxtoby, D.W., Gillis, H.P., Butler, L.J. (2007) *Principles of Modern Chemistry*, 6th Ed., Thomson/Brooks Cole, U.S.A.
- Pinder, R.W., Dennis, R.L., Bhawe, P.V. (2008) Observable indicators of the sensitivity of PM_{2.5} nitrate to emission reductions—Part I: Derivation of the adjusted gas ratio and applicability at regulatory-relevant time scales, *Atmospheric Environment*, 42(6), 1275-1286, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.039>
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*, Wiley, New York.
- Shin, S.-A., Lee, S.-D., Shin, A.-Y., Kong, B.-J., Han, J.-S. (2007) Estimation of Dry Deposition in Korea, 2005-2006, The 2007 Environmental Societies Joint Conference, 428-431, <http://www.dbpia.co.kr/journal/articleDetail?nodeId=NODE00916181>
- Sliggers, J., Kakebeeke, W. (2004) Clearing the air-25 years of the convention on long-range transboundary air pollution, United Nations Economic Commission for Europe, Geneva (Switzerland), <http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/Irtap/ExecutiveBody/BOOKscreen.pdf>
- The Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET) (2016) Report of the Inter-laboratory Comparison

Project 2016, <https://www.eanet.asia/wp-content/uploads/2019/04/interlab2016.pdf>

박진수 (국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과 연구관)

임정훈 (인하대학교 환경공학과 석사과정)

박현영 (인하대학교 환경공학과 석사과정)

조석연 (인하대학교 환경공학과 교수)

Authors Information

성민영 (국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과 전문위원)