

BA1)

여름과 겨울철 산성오염 물질 농도 특성

Concentration Characteristics of Acidic Air Pollutants in the Summer and Winter Seasons

이학성 · 강병욱¹⁾ · 정용승²⁾ · 이지영 · 김재섭

서원대학교 환경과학과, ¹⁾국립청주과학대학 환경공업과,

²⁾한국교원대학교 환경교육과

1. 서론

산성오염물질과 미세입자(PM_{2.5})는 인체 및 생태계에 많은 악 영향을 미치고 있다. 특히 미세입자와 미세입자의 주성분인 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, 원소탄소(EC), 유기탄소(OC)는 호흡기 계통의 질병 및 시정장애에 커다란 영향을 미치는 것으로 알려지고 있다(Pope et al., 1995; Reichhardt, 1995; Chow et al., 1993; Conner et al., 1991; Spengler et al., 1990). 미세입자는 연소과정에서 직접 배출되거나 대기 중에서 응집, 휘발성 물질의 응축, 가스에서 입자로의 전환 등에 의하여 이차 입자상 물질로 생성된다(Seinfeld, 1986). HNO₃와 HNO₂는 광화학 반응에 중요한 역할을 하며, HNO₂는 발암성 물질인 nitrosamines의 전구물질로 알려져 있다(Kitto and Harrison, 1992; Febo and Perrino, 1991). 현재, 한국에서는 PM₁₀에 대해서만 환경기준으로 정하였지만, 미국에서는 1997년부터 좀더 국민의 건강을 위하여 PM_{2.5}에 대한 대기환경기준을 정하여 시행하고 있다. 앞으로 우리 나라도 PM_{2.5}에 대한 기준을 마련하여 국민건강을 보호해야 하므로 미세입자에 대한 과학적이고, 체계적인 연구가 필요하다고 하겠다.

도시에서의 대기질 향상에 대한 저감대책을 수립하기 위하여는 대기오염물질에 대한 화학적 특성과 계절에 따른 농도와 화학조성에 연구가 필요하다고 생각된다. 따라서 본 연구에서는 산성오염물질과 미세입자에 대한 여름과 겨울철의 농도 변화를 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구는 디누더 측정기(annular denuder system)를 가지고, 서울에서는 서울소재 건국대학교에서 여름철(1997년 7월 26일 ~ 1997년 9월 11일)과 겨울철(1997년 1월 3일 ~ 1997년 2월 7일)에 실시하였고, 청주에서는 청주시내에 있는 청주과학대학에서 여름철(1995년 7월 27일 ~ 1997년 8월 27일)과 겨울철(1996년 1월 6일 ~ 1996년 2월 13일)에 실시하였다. 그리고, 최근에는 청주와 농촌지역인 청원의 한국교원대학교에서 동시에 여름철(1999년 7월 26일 ~ 1999년 9월 4일)과 겨울철(1999년 1월 5일 ~ 1999년 2월 11일)에 실시하였다. 디누더측정기는 2.5 μm cut-diameter를 가진 cyclone을 통과한 가스들은 디누더를 이용하여 먼저 포집되고, 가스성분과 분리된 미세입자는 여과지에 포집되는 장치이다. 디누더 측정기의 특성, 포집, 분석방법 및 측정결과들은 다른 논문들에 자세히 기술하였다(Lee and Kang, 2000; Lee et al., 1999, 1997, 1993; 이학성과 강병욱, 2000, 1996; 강병욱 등, 1997).

3. 결과 및 고찰

서울, 청주와 청원지역에서 디누더 측정기를 이용하여 측정된 산성오염물질과 미세입자에 대한 평균 농도를 표 1에 나타내었다. 표 1에 의하면, 서울, 청주와 청원지역에서 HNO₃의 평균농도는 여름철이 겨울철보다 높게 측정되었다. 이와 같은 현상은 NO₂와 같은 가스상의 전구물질의 광화학 작용에 의하여 여름철에 HNO₃의 농도가 높게 나타나고, 반응식 (1)과 같은 NH₃-HNO₃-NH₄NO₃의 평형조건에 의하여 온도가 높으면 가스상으로 이동하여 HNO₃농도가 높아지는 것으로 생각할 수 있다.



HNO₂는 빠른 광해리에 의하여 온도가 낮은 밤에 높은 농도를 나타내고, 낮에는 낮은 농도를 보인다

고 보고하였다(Kitto and Harrison, 1992). 모든 지역의 HNO₂의 농도는 겨울철의 농도가 여름철보다 높게 측정되었다. SO₂의 경우에는 겨울철 농도가 여름철보다 높게 측정되었는데, 이는 겨울철의 연료 사용 증가에 따른 결과로 사료된다. 대기중의 NH₃는 유기물질의 분해와 비료 등과 같은 농업활동이나 가축의 분뇨 등에서 주로 배출되며 최근 연구에 의하면, 비농업지역의 경우 NH₃의 농도가 인구밀도나 교통량 등과 관련된다고 하였다(Suh et al., 1994). Fraser와 Cass (1998)는 촉매장치를 장착한 자동차에서 NH₃가 배출되는데, 이는 도시지역에서 배출되는 NH₃의 주된 배출원으로 볼 수 있다고 보고하였다. 여름철 NH₃농도는 겨울철보다 높게 측정되었다. NH₃농도는 온도와 관련이 있는 것으로 나타났는데, 이는 NH₃ 배출량은 온도가 높으면 증가하는 것을 보여주고 있다. 그리고 반응식 (1)의 HNO₃ 경우처럼 온도가 높으면 가스상으로 이동하여 NH₃농도가 높아지는 것으로 사료된다.

서울, 청주와 청원지역의 PM_{2.5}는 겨울철의 농도가 여름보다 높게 측정되었는데, 이는 SO₂ 경우처럼 겨울철의 연료사용 증가에 따른 결과로 사료된다. SO₄²⁻의 경우에는 여름철에 일반적으로 높은 농도를 보이는데, 본 연구에서의 SO₄²⁻ 농도는 일반적으로 겨울철의 농도가 높게 측정되었다. 이와 같은 결과는 겨울철에 광화학 반응이 활발하여 겨울철의 SO₄²⁻ 농도가 높다고 생각되지 않는다. 왜냐하면, SO₄²⁻의 전구물질인 SO₂의 양에 따라서 SO₄²⁻의 농도가 다르므로, [SO₄²⁻]/[SO₂ + SO₄²⁻]의 비율을 가지고 판단하여야 한다. 표 1의 자료에 의하면, 이 비율에 대한 값이 여름철이 겨울철보다 높게 나타나서 여름철의 SO₄²⁻ 농도는 광화학반응의 결과로 해석할 수 있다. NO₃⁻와 NH₄⁺ 경우에는 겨울철의 농도가 여름철보다 높는데, 이와 같은 결과는 반응식 (1)과 같이 NH₃-HNO₃-NH₄NO₃의 평형조건에 의하여 온도가 낮으면 입자상으로 이동하여 NO₃⁻와 NH₄⁺의 농도가 높아지는 것으로 사료된다. NH₃와 NH₄⁺의 농도변화를 관찰하기 위하여 총암모니아(NH_{3(g)} + NH_{4⁺(p)})에 대한 NH₃의 비율은 여름철이 겨울철보다 높았고, NH₄⁺의 경우에는 겨울철이 여름철보다 높아서 NH₃는 여름철에, NH₄⁺은 겨울철에 농도가 높아짐을 알 수 있었다. 이는 반응식(1)의 가스-입자간의 상변화 결과를 입증한다고 할 수 있겠다.

Table 1. Average concentration of each site ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Sampling site		Seoul	Chongju	Chongju	Chongwon
Sampling time		Summer of 1997 Winter of 1997	Summer of 1995 Winter of 1996	Summer of 1999 Winter of 1999	Summer of 1999 Winter of 1999
HNO ₃	Summer	2.34	0.90	0.39	0.51
	Winter	0.62	0.18	0.22	0.27
HNO ₂	Summer	4.52	1.27	2.74	2.87
	Winter	7.30	3.95	5.86	4.48
SO ₂	Summer	7.32	10.9	2.12	1.40
	Winter	25.9	31.8	19.9	11.9
NH ₃	Summer	7.61	4.82	4.78	4.61
	Winter	0.66	1.29	1.76	0.48
PM _{2.5}	Summer	38.6	27.5	21.9	21.3
	Winter	81.6	44.2	48.0	44.2
SO ₄ ²⁻	Summer	8.35	5.24	2.95	3.12
	Winter	11.4	5.81	6.04	7.05
NO ₃ ⁻	Summer	3.43	1.22	1.08	1.09
	Winter	8.85	5.05	5.76	6.58
NH ₄ ⁺	Summer	2.94	1.64	1.13	1.44
	Winter	6.52	3.20	3.68	3.95

참 고 문 헌

- 강병욱, 이학성, 김희강 (1997) 청주지역 산성 가스상물질과 미세입자의 계절 변동 특성, 한국대기보전학회지, 13(5), 333-343.
- 이학성, 강병욱 (2000) 미세입자(PM_{2.5})에 포함된 탄소농도 계절 특성, 한국대기환경학회지, 16(2), 103-111.
- 이학성, 강병욱 (1996) 디누더측정기를 이용한 여름철 청주시의 산성오염물질 측정과 분석, 한국 대기보전학회지, 12(4), 441-448.
- Chow, J.C., J.G. Watson, L.C. Pritchett, W.R. pierson, C.A. Frazier, and R.G. Purcell (1993) The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. air quality studies, *Atmos. Environ.*, 27A(8), 1185-1201.
- Conner, W.D., R.L. Bennett, W.S. Weathers and W.E. Wilson (1991) Particulate characteristics and visual effects of the atmosphere at Research Trangle Park, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41(2), 154-160.
- Febo, A. and C. Perrino (1991) Prediction and experimental evidence for high air concentration of nitrous acid in indoor environments, *Environ. Sci. Technol.*, 25A, 1055-1061.
- Fraser, M.P. and G.R. Cass (1998) Detection of excess ammonia emissions from in-use vehicles and the implications for fine particles control, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1053-1057.
- Kitto, A.N. and R.M. Harrison (1992) Nitrous and nitric acid measurements at sites in south-east England, *Atmos. Environ.*, 26(A), 235-241.
- Lee, H.S., and B-W Kang (2000) Chemical characteristics of principal PM_{2.5} species in Chongju, South Korea, *Atmos. Environ.*, 34 (in press).
- 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.
- Lee, H.S., B-W Kang, J-P Cheong and S.K. Lee (1997) Relationships between indoor and outdoor air quality during the summer season in Korea, *Atmos. Environ.*, 31(11), 1689-1693.
- Lee, H.S., R.A. Wadden and P.A. Scheff (1993) Measurement and evaluation of acid air pollutants in Chicago using an annular denuder system, *Atmos. Environ.*, 27A(4), 543-553.
- Pope, C.A.III, D.V. Bates and M.E. Raizenne (1995) Health effects of particulate air pollution: Time for reassessment?, *Environ. Health Perspect.*, 103(5), 472-480.
- Reichhardt, T. (1995) Weighing the health risks of airborne particulates, *Environ. Sci. Technol.*, 29(8), 360A-364A.
- Seinfeld, J.H. (1986) *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*, Wiley Interscience, New York, NY.
- Spengler, J.D., M. Brauer and P. Koutrakis (1990) Acid air and health, *Environ. Sci. Technol.*, 24(7), 946-956.
- Suh, H.H., G.A. Allen, B. Aurian-B, P. Koutrakis, and R. Burton (1994) Field method comparison for the characterization of acid aerosols and gases, *Atmos. Environ.*, 28(18), 2981-2989.