

서울지역 여름철과 겨울철 산성 오염물질의 농도 특성에 대한 연구

A Study of Concentration Characteristics of Acidic Air Pollutants During the Summer and Winter Seasons in Seoul

이학성 · 감충민¹⁾ · 강병욱²⁾ · 김희강¹⁾

서원대학교 환경과학과

¹⁾전국대학교 환경공학과

²⁾국립청주과학대학 환경공학과

(1998년 7월 31일 접수, 1999년 1월 5일 채택)

Hak-Sung Lee, Choong-Min Kang¹⁾, Byung-Wook Kang²⁾ and Hui-Kang Kim¹⁾

Dept. of Environmental Science, Seowon University

¹⁾*Dept. of Environmental Engineering, Konkuk University*

²⁾*Dept. of Environmental Industry, Chongju National College of Science and Technology*

(Received 31 July 1998; accepted 5 January 1999)

Abstract

Winter and summer samples were collected from January 3 to February 7, 1997 and July 26 to September 11, 1997, respectively, in Seoul. This study was to characterize the concentrations of the summer and winter seasons for acidic air pollutants. The chemical species measured using the annular denuder system (ADS) were HNO₃, HNO₂, SO₂ and NH₃ in the gas phase, and PM_{2.5} (d_p < 2.5 μm), SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ in the particulate phase.

All chemical species monitored from this study showed statistical seasonal variations except for SO₄²⁻. Nitric acid (HNO₃) and ammonia (NH₃) exhibited substantially higher concentrations during the summer, while nitrous acid (HNO₂) and sulfur dioxide (SO₂) concentrations were higher during the winter. PM_{2.5}, NO₃⁻ and NH₄⁺ were higher levels in the winter. High correlations were found among PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ during two seasons.

Key words : acidic air pollutants, fine particles, Seoul, annular denuder system (ADS)

1. 서 론

서울에서 시민들이 느끼는 시정장애와 오존농도 등의 대기질의 상태는 심각하다고 생각한다. 그러므로 서울지역의 대기오염특성도 2차 오염물질 쪽으

로 증가하고 있다. 서울지역의 주된 오염원은 자동차(82%)로 알려지고 있다(국립환경연구원, 1997). 서울지역의 지형은 오염물질이 정체되기 쉬운 분지형이고, 풍속은 과거 10년간 년 평균 2.5 m/sec로 낮고, '88~'92년 동안 대기안정도를 산출한 결과 약한 안정 및 안정상태가 45% 정도로 대기오염의 확

산에 불리한 특성을 가지고 있다고 보고하였다(어수미 등, 1997). 그리고 서울은 면적 605 km²(남한면적의 0.6%)에 인구는 약 천백만명(남한 인구의 25%)과 자동차는 약 이백이십만대(남한 전체의 23%)가 집중되고 있어서 대기오염물질의 증가는 필연적인 일이라고 할 수 있다. 그러나 서울지역에서의 대기오염물질에 대한 연구는 주로 환경기준물질에 국한되고, 시정장애와 호흡기 계통의 질병에 약 영향을 미칠 수 있는 산성 오염물질에 대한 조사는 아직 미미한 실정이다. 특히, HNO₃, HNO₂와 PM_{2.5}(입경 < 2.5 μm)의 연구는 거의 보고되고 있지 않다. 산성 오염물질들과 PM_{2.5}는 인간의 건강과 생태계에 악영향을 미치게 된다. PM_{2.5}는 시정장애에 영향을 미치고(Chow *et al.*, 1993; Conner *et al.*, 1991), PM₁₀보다도 호흡기 계통의 사망률에 더 큰 영향을 미친다고 보고되고 있다(Reichhardt, 1995). HNO₃와 HNO₂는 광화학 반응에 중요한 역할을 하며(Kitto and Harrison, 1992), HNO₂는 발암성물질인 nitrosamines의 전구물질로 알려져 있다(Febo and Perrino, 1991).

Spengler *et al.*(1990)은 대기 중에서 에어로졸 상태로 존재하는 2차 오염물질인 SO₄²⁻가 SO₂보다 호흡기 계통의 질병율과 사망률에서 더 밀접한 관계가 있다고 보고하였다.

도시의 대기질 향상에 대한 저감대책을 수립하기 위하여 기본적인 자료로서 대기오염물질에 대한 화학적 특성과 계절별 변동 추이를 조사할 필요가 있다고 생각한다. 따라서, 본 연구에서는 서울지역에서 많은 연구자료가 없는 산성 오염물질에 대한 측정을 디누더측정기(annular denuder system, ADS)를 이용하여 여름과 겨울철의 계절 변동 추이를 알아보고자 한다. 디누더측정기는 2.5 μm cut-diameter를 가진 cyclone을 통과한 가스들은 디누더를 이용하여 먼저 포집되고, 가스성분과 분리된 미세입자는 여과지에 포집되는 장치이다. 현재는 산성우, 대기 중 산성도(H⁺) 측정, 2차 대기오염물질 측정, 시정장애, 산성 오염물질과 호흡기 계통의 질병에 대한 역학조사, 그리고 산성 오염물질에 대한 추적모델(receptor model) 등의 연구에 디누더 측정기를 많이 사용하고 있다(Spengler *et al.*, 1996; Chow *et al.*, 1996; Suh *et al.*, 1994; Lee *et al.*, 1993; Spengler *et al.*, 1990; Pierson *et al.*, 1987). 한국에서는 청주와 부산

지역에서 디누더 측정기를 이용한 산성 오염물질에 대한 측정결과가 보고되었다(Lee *et al.*, 1997; 강병욱 등, 1997; 정장표 등, 1997; 이학성과 강병욱, 1996). 본 연구에서 측정된 가스성분들은 HNO₃, HNO₂, SO₂와 NH₃이고, 먼지 및 미세입자의 이온성분들은 PM_{2.5}농도, SO₄²⁻, NO₃⁻와 NH₄⁺이다.

2. 실험방법

1997년 1월 3일부터 1997년 2월 7일까지 14회와 1997년 7월 26일부터 1997년 9월 11일 까지 13회씩 겨울과 여름철에 본 연구를 수행하였다. 서울소재 건국대학교 옥상(지상에서 약 17 m 높이)에 디누더 측정기를 설치하여 측정을 실시하였으며, 측정 당일 오전 8시부터 다음날 8시까지 24시간 동안 10 L/min으로 포집하였다. 디누더 측정기의 특성, 포집 및 분석방법은 이학성 · 강병욱 논문(1996)에서 설명되었다. 간단히 기술하면, 디누더 측정기는 Teflon으로 코팅된 cyclone(먼지입경 2.5 μm 이상 제거), 3개의 디누더와 Teflon 여과지와 Nylon 여과지를 넣을 수 있는 여과지팩(filter pack)으로 구성된다. 첫번째 디누더는 HNO₃, SO₂를 포집하기 위하여 0.1% (w/v) NaCl 용액(0.1 g NaCl, 90 ml 증류수와 10 ml CH₃OH)으로 코팅하고, 두번째 디누더는 HNO₂, SO₂를 포집하기 위하여 1% (w/v) Na₂CO₃ 용액(1 g Na₂CO₃, 1 g glycerol, 50 ml 증류수와 50 ml CH₃OH)으로 코팅하고, 세번째 디누더는 NH₃를 포집하기 위하여 1% (w/v) citric acid 용액(0.5 g citric acid와 50 ml CH₃OH)으로 코팅한다. Teflon 여과지(1 μm pore size; Gelman Science)에서 PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻와 NH₄⁺이 측정되고, Teflon 여과지에서 기화된 NO₃⁻는 Nylon 여과지(1 μm pore size; Gelman Science) 다시 포집된다. 이온성분들은 Ion Chromatography(Dionex DX-100)으로 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결과

가스상, 입자상 물질들에 대한 겨울철과 여름철 평균, 표준편차, 측정범위 및 측정횟수, 그리고 온도와 상대습도는 표 1에 나타내었다. 표 1에 의하면 겨울철 HNO₃, HNO₂, SO₂와 NH₃의 평균농도는 각

각 0.62, 7.30, 25.9와 0.66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, 여과지에 포집된 $\text{PM}_{2.5}$, SO_4^{2-} , NO_3^- 와 NH_4^+ 의 평균농도는 각각 81.6, 11.4, 8.85와 6.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다. 그리고 여름철 HNO_3 , HNO_2 , SO_2 와 NH_3 의 평균농도는 각각 2.34, 4.52, 7.32와 7.61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, 여과지에 포집된 $\text{PM}_{2.5}$, SO_4^{2-} , NO_3^- 와 NH_4^+ 의 평균농도는 각각 38.6, 8.35, 3.43와 2.94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다. Paired t-tests에 의하여 각 성분들에 대한 계절별 농도차이는 HNO_3 ($p < 0.001$), HNO_2 ($p = 0.01$), SO_2 ($p < 0.001$), NH_3 ($p < 0.001$), $\text{PM}_{2.5}$ ($p < 0.001$), NO_3^- ($p = 0.005$)와 NH_4^+ ($p < 0.001$) 들은 겨울과 여름철의 농도의 변화를 보였다. 그러나 SO_4^{2-} ($p = 0.19$)은 두 계절에 대하여 통계학적으로 농도차이를 보이지 않았다. 표 2에는 가스상 및 입자상 오염물질간의 상관관계를 계절별로 나타내었다. 각 성분들 사이의 높은 상관계수를 보이는 것은 성분들이 대기 중에서 서로 반응하는 것이나 비슷한 배출원에서 배출되는 것으로 생각할 수 있다. 표 3에서는 1996년 청주에서, 그리고 1995년 부산에서 디누더 측정기를 이용하여 측정된 농도를 서울지역과 비교하였다. 표 3에서 비교된 측정자료들은 측정시기가 상이하여 절대적인 농도비교는 어려우나, 상대적으로 서울, 청주와 부산지역의 농도비교는 가능하다고 사료된다.

3.2 가스상 물질 농도 특성

표 1에 의하면, 서울지역의 HNO_3 의 평균농도는 여름철(2.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)이 겨울철(0.62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 약 4배 높게 측정되었다. 이와 같은 현상은 NO_2 와 같은 가스상의 전구물질의 광화학 작용에 의하여 여름철에 HNO_3 의 농도가 높게 나타나고, 반응식 (1)과 같은 NH_3 - HNO_3 - NH_4NO_3 의 평형조건에 의하여 온도가 높으면 가스상으로 이동하여 HNO_3 농도가 높아지는 것으로 생각할 수 있다(Seinfeld, 1986; Stelson and Seinfeld, 1982). 청주지역에서의 연구에서도 여름철(0.76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)의 HNO_3 의 농도가 겨울철(0.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 약 4배 높게 측정되었으며(강병욱 등, 1997), Hoek *et al.*(1996)이 네덜란드의 준농촌지역인 Bithoven에서의 연구에서는 여름철의 농도가 겨울철보다 2배 높게 나타났다. 여름철 서울에서의 HNO_3 의 농도(2.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)는 청주지역(0.76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 3배, 부산지역(0.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 약 7배 높게 측정되었는데(표 3), 이는 타 지역보다 서울지역에 보

다 많은 자동차가 있기 때문인 것으로 사료된다.



HNO_2 는 여름철 측정결과와 겨울철 측정결과가 농도 차이를 나타내고 있는데 ($p = 0.01$), HNO_3 의 경우와 반대로 겨울철 측정농도(7.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)가 여름철 측정농도(4.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 약 1.6배 높게 측정되었다. 청주지역(강병욱 등, 1997)과 네덜란드의 Bithoven지역에서는(Hoek *et al.*, 1996) 겨울철의 농도가 여름보다 각각 약 2배 높게 측정되었다. 그리고

Table 1. Summary of data.

Species	Season	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			N ^b
		Mean	SD ^a	Range	
HNO_3	winter	0.62	0.10	0.48~0.82	14
	summer	2.34	1.28	0.56~4.57	13
	all	1.45	1.24	0.48~4.57	27
HNO_2	winter	7.30	3.31	2.22~14.3	14
	summer	4.52	1.60	2.64~8.16	13
	all	5.96	2.95	2.22~14.3	27
SO_2	winter	25.9	10.7	10.7~47.9	14
	summer	7.32	3.89	3.05~16.9	13
	all	17.0	12.4	3.05~47.9	27
NH_3	winter	0.66	0.64	0.15~2.01	14
	summer	7.61	2.02	3.69~10.5	13
	all	4.01	3.82	0.15~10.5	27
$\text{PM}_{2.5}$	winter	81.6	32.8	31.3~136.4	14
	summer	38.6	17.7	20.7~82.6	13
	all	60.9	34.1	20.7~136.4	27
SO_4^{2-}	winter	11.4	7.38	1.37~28.0	14
	summer	8.35	4.22	3.64~17.5	13
	all	9.94	6.16	1.37~28.0	27
NO_3^-	winter	8.85	5.81	1.35~22.1	14
	summer	3.43	2.64	1.13~10.5	13
	all	6.24	5.27	1.13~22.1	27
NH_4^+	winter	6.52	2.90	1.35~11.3	14
	summer	2.94	1.38	1.59~6.22	13
	all	4.80	2.90	1.35~11.3	27
Temp. ^c	winter	-3.19	3.49	-11.0~1.40	14
	summer	27.0	1.47	23.9~29.2	13
	all	11.3	15.6	-11.0~29.2	27
Humid. ^d	winter	53.8	12.5	34.0~71.0	14
	summer	72.0	7.51	59.0~80.0	13
	all	62.6	13.8	34.0~80.0	27

^a Standard deviation

^b Number of samples

^c Ambient temperature in $^{\circ}\text{C}$

^d Relative humidity in %

Table 2. Pearson correlation coefficients.

Species	Season	HNO ₃	HNO ₂	SO ₂	NH ₃	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	PM _{2.5}	Tem.	R.H.
HNO ₃	Winter	1.00									
	Summer	1.00									
	All	1.00									
HNO ₂	Winter	0.08	1.00								
	Summer	0.61	1.00								
	All	-0.18	1.00								
SO ₂	Winter	0.03	0.49	1.00							
	Summer	0.52	0.95	1.00							
	All	-0.46	0.68	1.00							
NH ₃	Winter	0.26	0.83	0.40	1.00						
	Summer	0.72	0.51	0.46	1.00						
	All	0.84	-0.30	-0.64	1.00						
SO ₄ ²⁻	Winter	0.43	0.28	0.50	0.07	1.00					
	Summer	0.45	0.52	0.39	0.29	1.00					
	All	-0.01	0.40	0.49	-0.18	1.00					
NO ₃ ⁻	Winter	0.52	0.74	0.51	0.63	0.63	1.00				
	Summer	0.70	0.74	0.60	0.37	0.81	1.00				
	All	-0.18	0.80	0.69	-0.38	0.68	1.00				
NH ₄ ⁺	Winter	0.32	0.75	0.76	0.53	0.72	0.78	1.00			
	Summer	0.48	0.55	0.42	0.26	0.99	0.88	1.00			
	All	-0.32	0.79	0.84	-0.51	0.74	0.86	1.00			
PM _{2.5}	Winter	0.07	0.75	0.56	0.40	0.64	0.64	0.90	1.00		
	Summer	0.59	0.78	0.61	0.44	0.83	0.88	0.87	1.00		
	All	-0.31	0.82	0.77	-0.51	0.67	0.78	0.94	1.00		
Tem	Winter	0.34	0.44	0.70	0.43	0.37	0.55	0.68	0.36	1.00	
	Summer	0.26	0.11	0.07	0.47	0.14	0.25	0.18	0.10	1.00	
	All	0.71	-0.42	-0.68	0.93	-0.20	-0.44	-0.54	-0.59	1.00	
R.H.	Winter	0.00	0.09	0.46	-0.29	0.41	0.20	0.49	0.44	0.46	1.00
	Summer	0.02	0.01	-0.16	0.21	0.12	0.21	0.16	0.13	0.69	1.00
	All	0.48	-0.28	-0.34	0.63	0.07	-0.23	-0.18	-0.23	0.73	1.00

Table 3. Comparison of the ADS studies in Korea.

Species	Concentration (µg/m ³)				
	Seoul		Chongju ^a		Pusan ^b
	Summer	Winter	Summer	Winter	Summer
HNO ₃	2.34	0.62	0.76	0.18	0.34
HNO ₂	4.52	7.30	2.25	3.95	2.90
SO ₂	7.32	25.9	10.4	31.8	30.7
NH ₃	7.61	0.66	7.75	1.29	4.87
PM _{2.5}	38.6	81.6	43.1	44.1	-
SO ₄ ²⁻	8.35	11.4	9.87	5.81	9.20
NO ₃ ⁻	3.43	8.85	1.11	5.05	3.11
NH ₄ ⁺	2.94	6.52	3.13	3.20	3.74

^a Winter and summer samples collected from January 6 to February 14, 1996 and July 24 to August 25, 1996, respectively, in Chongju area, Korea (Kang *et al.*, 1997)

^b Summer samples collected from June to August, 1995 in Pusan area, Korea (Cheong *et al.*, 1997)

HNO₂는 빠른 광해리에 의하여 밤에 높은 농도를 나타내고, 낮에는 낮은 농도를 보인다고 보고하였다 (Kitto and Harrison, 1992). 서울지역의 여름과 겨울의 HNO₂의 농도는 청주지역의 여름철 (2.25 µg/m³) 과 겨울철 (3.95 µg/m³)의 농도보다 약 2배, 그리고 부산지역의 여름철 (2.90 µg/m³) 농도보다 약 1.5배 높게 측정되었다 (표 3). 이는 HNO₃의 경우에서처럼 다른 지역보다 서울지역의 교통량이 많기 때문인 것 같다. SO₂의 경우에는 겨울철 농도 (25.9 µg/m³) 가 여름철 농도 (7.32 µg/m³)보다 약 3.5배 높게 측정되었는데 (표 1), 이는 겨울철의 연료사용 증가에 따른 결과로 사료된다. 부산지역의 여름철 SO₂ 농도 (30.7 µg/m³)는 서울의 여름철 농도보다 4배 높았고,

서울지역의 여름과 겨울의 SO_2 농도는 청주지역의 여름($10.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$)과 겨울($31.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 낮게 측정되었다(표 3). 청주지역은 서울보다 대기오염이 낮은 지역으로 알고 있는데, SO_2 농도의 비교 결과는 의외라고 사료된다. 그러나 청주지역의 북서쪽에 청주 공업단지가 위치하고 있어서 청주지역의 대기오염에 상당한 영향을 미칠 것으로 사료되고, 이학성·강병욱 논문(1996)에서도 청주 공업단지로부터 바람이 불어올 때 SO_2 와 $\text{PM}_{2.5}$ 농도가 높게 측정된 것을 밝힌 바 있다. 대기 중의 NH_3 는 유기물질의 분해와 비료 등과 같은 농업활동이나 가축의 분뇨 등에서 주로 배출되며 최근 연구에 의하면, 비농업 지역의 경우 NH_3 의 농도가 인구밀도나 교통량 등과 관련된다(고 하였다(Suh *et al.*, 1994). Fraser와 Cass (1998)는 촉매장치를 장착한 자동차에서 NH_3 가 배출되는데, 이는 도시지역에서 배출되는 NH_3 의 주된 배출원으로 볼 수 있다고 보고하였다. 서울의 여름철 NH_3 농도($7.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$)는 세계 다른 지역보다 약 2~4배로 아주 높게 측정되었는데(Brook *et al.*, 1997; Hoek *et al.*, 1996; Lee *et al.*, 1993). 이는 서울이 좁은 면적(605km^2)에 비하여 많은 인구(일천일백만명)와 자동차수(이백이십사만대)와 관련이 있다고 사료된다. NH_3 농도는 온도와 관련이 있는 것으로 나타났는데($r=0.93$, $p<0.01$). 이는 NH_3 배출량은 온도가 높으면 증가하는 것을 보여주고 있다(표 2) 그리고 반응식 (1)의 HNO_3 경우처럼 온도가 높으면 가스상으로 이동하여 NH_3 농도가 높아지는 것으로 사료된다. 서울의 여름철 NH_3 농도($7.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$)는 겨울철($0.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 약 11배 높게 관측되었다(표 1) 청주지역의 여름철($7.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 NH_3 농도는 서울지역과 유사하였고, 부산지역의 여름철 NH_3 농도($4.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$)는 서울보다 낮게 측정되었다(표 3). 서울의 겨울철 NH_3 농도는 청주의 겨울철($1.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 농도보다 2배 낮게 측정되었다. 청주지역에서의 여름철 NH_3 농도가 높게 나타난 것은 인구와 교통량에 의한 결과이기보다는 주변지역이 대부분 농업지역으로 농업 관련부문에서 발생한 NH_3 의 기여로 인하여 농도가 높게 나타난 것으로 사료된다(강병욱 등, 1997).

3.3 입자상 물질 농도 특성

우리 나라에서는 입자크기가 $10 \mu\text{m}$ 이하를 미세

먼지로 구분하지만, 미국을 비롯한 다른 나라에서는 일반적으로 입자크기가 $2.5 \mu\text{m}$ 보다 큰 입자를 조대입자라 하고, 이 보다 작은 입자를 미세입자로 분류하고 있다. 이들의 발생원을 보면 조대입자는 주로 기계적인 작업과정이나 토양기원 물질 등이 기여하고, 2.5m 이하의 입자는 연소과정에서 직접 배출되거나 배출된 후 대기 중에서 응집, 휘발성물질의 응축, 가스에서 입자로의 전환 등에 의해서 생성되는 이차 입자상 물질이 대부분이다(Wolff, 1996; Seinfeld, 1986). Chow 등(1996)은 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도가 PM_{10} 의 30~70%를 차지한다고 보고하였다. 서울지역의 $\text{PM}_{2.5}$ 는 여름과 겨울철에 농도 차이가 크게 나타내었는데($p<0.001$). 겨울철의 농도($81.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)가 여름($38.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 약 2배 높게 측정되었다. 이와 같은 결과는 SO_2 경우처럼 겨울철의 연료사용 증가에 따른 결과로 사료된다. 미국 EPA에서는 대기 중의 입자상 물질의 환경기준으로 PM_{10} 대신에 인체의 영향 및 시정장애에 더욱 영향을 미칠 수 있는 $\text{PM}_{2.5}$ 를 새로운 기준으로 정하였고 년평균과 24시간 평균기준은 각각 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다. 본 연구에서의 서울지역 여름철 농도는 미국의 24시간 기준($65 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 높게 측정된 횟수가 13회 중 1회이지만, 겨울철에는 14회 중 10회(71%)가 미국 24시간 기준을 초과하였다. 그리고 겨울철의 $\text{PM}_{2.5}$ 의 최고농도는 $136.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 측정되었다. Barbiaux *et al.* (1992)이 1990년 겨울에 세계적으로 대기오염이 심한 지역으로 분류할 수 있는 멕시코의 멕시코시에서 더누더 측정기를 이용한 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도($94.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$)는 서울지역의 겨울철 농도($81.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 조금 높게 측정되었다. 그리고 미국의 청정지역인 San Nicolas Island에서 측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도가 평균 $9.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고(Chow *et al.*, 1996). 대기오염이 심한 것으로 알려진 LA지역에서 1986년과 1987년 측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도가 $27.4\text{--}51.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 인 것과 비교할 때(Kao and Friedlander, 1995), 서울지역의 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도가 상당히 높은 수준임을 알 수 있다. 여름철 서울에서의 $\text{PM}_{2.5}$ 농도($38.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)는 청주지역($43.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$)과 유사하고, 겨울철 서울의 $\text{PM}_{2.5}$ 농도($81.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)는 청주지역($44.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 약 2배 높게 측정되었다(표 3).

2차 오염물질로 알려진 SO_4^{2-} 와 H^+ 농도는 여름철에 일반적으로 높은 것으로 알려져 있는데(Day

et al., 1997; Spengler *et al.*, 1996; Lee, 1995; Waldman *et al.*, 1991), 본 연구에서의 SO_4^{2-} 농도는 여름철 ($8.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$)과 겨울철 ($11.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 농도차이를 나타내지 않았다 ($P=0.19$) (표 1). 그러나 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}]$ 의 비율은 여름철(53.3%)이 겨울철(30.6%)보다 높게 나타나서 여름철의 SO_4^{2-} 농도는 광화학반응의 결과로 사료된다. $\text{PM}_{2.5}$ 의 경우처럼, 여름철 서울에서의 SO_4^{2-} 농도 ($8.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$)는 청주 지역 ($9.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$)과 유사하고, 겨울철 서울의 SO_4^{2-} 농도 ($11.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$)는 청주지역 ($5.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 약 2배 높게 측정되었다 (표 3). NO_3^- 는 겨울철 ($8.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 농도가 여름철 ($3.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 약 2.5배 높았고 ($p=0.005$), NH_4^+ 경우에도 겨울철 ($6.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 농도가 여름철 ($2.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 약 2배 높았다 ($p<0.001$) (표 1). 이와 같은 결과는 반응식 (1)과 같이 $\text{NH}_3\text{-HNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 의 평형조건에 의하여 온도가 낮으면 입자상으로 이동하여 NO_3^- 와 NH_4^+ 의 농도가 높아지는 것으로 사료된다. 청주지역의 연구에서는 NO_3^- 의 경우에는 겨울철의 농도가 여름철보다 높게 (약 4.5배) 측정되었지만, NH_4^+ 의 경우에는 겨울철과 여름철의 농도차이를 보이지 않았다 (표 3). Brook *et al.* (1997)과 Day *et al.* (1997)에서도 NO_3^- 의 농도는 겨울철에 높고, 여름철에 낮다고 보고하였다. 그리고 Kaneyasu *et al.* (1995)도 NO_3^- 와 NH_4^+ 의 농도는 겨울철에 높았고, 여름철에 낮다고 보고하였다. NH_3 와 NH_4^+ 의 농도변화를 관찰하기 위하여 총 암모니아 ($\text{NH}_{3(g)} + \text{NH}_4^+_{(p)}$)를 계산하였는데, 총 암모니아 농도는 여름철 ($10.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$)이 겨울철 ($7.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 높았다 (표 1). 총 암모니아에 대한 NH_3 의 비율은 여름철(72%)이 겨울철(9%)보다 높았고, NH_4^+ 의 경우에는 겨울철(91%)이 여름철(28%)보다 높아서 NH_3 는 여름철에, NH_4^+ 은 겨울철에 농도가 높아짐을 알 수 있었다. 이는 반응식 (1)의 가스-입자간의 상변화 결과를 입증한다고 할 수 있겠다.

Seinfeld (1986)는 미세입자의 주된 성분들은 SO_4^{2-} , organic carbon, elemental carbon, NO_3^- , NH_4^+ 와 Pb으로 보고하였다. 본 연구에서도 $\text{PM}_{2.5}$ 와 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 추출한 SO_4^{2-} , NO_3^- 와 NH_4^+ 의 상관관계가 여름철과 겨울철 모두 높게 나타나서 (표 2), 미세입자와 관련성이 있다고 사료된다. 그리고 SO_4^{2-} , NO_3^- 와 NH_4^+ 에 대한 서로의 상관성이 높게 측정

되어서 (표 2), 대기 중에서의 결합가능성과 배출원이 유사할 수 있다고 생각되어진다. $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 성분 기여도는 $\text{SO}_4^{2-}/\text{PM}_{2.5}$, $\text{NH}_4^+/\text{PM}_{2.5}$ 와 $\text{NO}_3^-/\text{PM}_{2.5}$ 으로 표시할 수 있는데, 여름철 각 성분들이 미세입자에서 차지하는 비율은 SO_4^{2-} (21.6%) > NH_4^+ (8.9%) > NO_3^- (7.6%) 순이고, 겨울철에는 SO_4^{2-} (14.0%) > NH_4^+ (10.8%) > NO_3^- 와 (8.0%) 순으로 나타났다 (표 1). 그러므로 SO_4^{2-} , NO_3^- 와 NH_4^+ 의 이온성분들이 미세입자에 차지하는 비율이 여름철 (38.1%)이 겨울철 (32.8%)보다 높게 나타났는데 ($p<0.001$), 이는 광화학반응의 결과로 사료된다. 그리고 $\text{PM}_{2.5}$ 농도에서 SO_4^{2-} , NO_3^- 와 NH_4^+ 의 농도합에 대한 차이 ($\text{PM}_{2.5}\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-\text{-NH}_4^+$)는 여름철에 $23.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 겨울철에 $54.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. Chow *et al.* (1996)의 연구에서는 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 SO_4^{2-} , NO_3^- 와 NH_4^+ 의 이온성분들이 차지하는 비율은 25~35%이었다.

4. 결 론

서울에서 1997년 1월 3일부터 1997년 2월 7일까지 14회와 1997년 7월 26일부터 1997년 9월 11일까지 13회씩 1회에 4시간의 주기로 겨울과 여름철에 더누더 측정기를 이용하여 측정된 결과들은 다음과 같다.

1) HNO_3 의 평균농도는 여름철 ($2.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$)이 겨울철 ($0.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 약 4배 높게 측정되었다 ($p<0.001$). 반면에, HNO_2 는 겨울철의 농도 ($7.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$)가 여름 ($4.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 약 1.6배 높게 측정되었다 ($p=0.01$). SO_2 의 경우에는 겨울철의 농도 ($25.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$)가 여름철 농도 ($7.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 약 3.5배 높게 측정되었고 ($p<0.001$), NH_3 농도는 여름철 ($7.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$)이 겨울철 ($0.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 약 11배 높게 관측되었다 ($p<0.001$).

2) $\text{PM}_{2.5}$ 는 여름과 겨울철에 농도 차이를 나타내었는데 ($p<0.001$). 겨울철의 농도 ($81.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)가 여름 ($38.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 약 2배 높게 측정되었다. SO_4^{2-} 농도는 여름철 ($8.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$)과 겨울철 ($11.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$)의 농도차이를 나타내지 않았다 ($P=0.19$). 그러나 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}]$ 의 비율은 여름철 (53.3%)이 겨울철 (30.6%)보다 높게 나타나서 여름철의 SO_4^{2-} 농도는 광화학반응의 결과로 사료된다. NO_3^- 와 NH_4^+

의 농도는 겨울철(각각 8.85와 6.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)이 여름철(각각 6.52와 3.43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 각각 약 2.5배와 2배 높았다.

3) $\text{PM}_{2.5}$ 와 PM_{10} 에서 추출한 SO_4^{2-} , NO_3^- 와 NH_4^+ 의 상관계수가 여름철과 겨울철 모두 높게 나타났다. 각 성분들이 미세입자에서 차지하는 비율은 여름철에는 SO_4^{2-} (21.6%) > NH_4^+ (8.9%) > NO_3^- (7.6%) 순이고, 겨울철에는 SO_4^{2-} (14.0%) > NH_4^+ (10.8%) > NO_3^- 와 (8.0%) 순으로 나타났다. SO_4^{2-} , NO_3^- 와 NH_4^+ 의 이온성분들이 미세입자에 차지하는 비율이 여름철(38.1%)이 겨울철(32.8%)보다 높게 나타났는데, 이는 광화학반응의 결과로 사료된다.

참 고 문 헌

- 국립환경연구원(1997) 대기오염물질 배출량('96).
 강병욱, 이학성, 김희강(1997) 청주지역 산성 가스상물과 미세입자의 계절 변동 특성, 한국대기보전학회지, 13(5), 333-343
 어수미, 김광진, 이규남(1997) 기상인자가 대기오염에 미치는 영향, 한국환경위생학회지, 23(4), 104-114.
 이학성, 강병욱(1996) 디뉴더측정기를 이용한 여름철 청주시의 산성오염물질 측정과 분석, 한국대기보전학회지, 12(4), 441-448.
 정장표, 정창용, 이학성(1997) Annular Denuder System을 이용한 부산시 대기 중 산성오염물질의 특성, 한국대기보전학회지, 13(5), 397-410.
 Barblaux, M., P.A. Schelf, and L.R. Babcock(1992) Characterization of respirable particulate matter in Mexico city, Mexico. Presentation at the 9th World Clean Air Congress and Exhibition, Montreal, Canada, August 30-September 4. IU-7 07.
 Brook, J.R., A.H. Wiebe, S A Woodhouse, C V. Audette, T.F. Dann, S. Callaghan, M Picchowski, E. Dabek-zlotorzynska and J F. Dlouhy(1997) Temporal and spatial relationships fine particle strong acidity, sulfate, PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ across multiple Canadian locations, Atmos Environ., 31(24), 4223-4236
 Cheong, J.P., C.Y. Cheong and H.S. Lee(1997) Characteristics of acidic air pollutants in Pusan area using an annular denuder system, J. Air Poll. Res. Assoc., 13(5), 397-410
 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.
 Chow, J.C., J.G. Watson, Z. Lu, D.H. Lowenthal, C A. Frazier, P.A. Solomon, R.H. Thuillier and K. Magliano(1996) Descriptive analysis of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX, Atmos. Environ, 30(12), 2079-2112
 Conner, W.D., R.L. Bennett, W.S. Weathers, and W.E. Wilson(1991) Particulate characteristics and visual effects of the atmosphere at Research Triangle Park, J. Air Waste Manage. Assoc., 41(2), 154-160.
 Day, D.E., W.C. Malm and S.M. Kreidenweis(1997) Seasonal variations in aerosol composition and acidity at Shenandoah and Great Smoky mountain national parks, J. Air Waste Manage. Assoc., 47, 411-418.
 Febo, A. and C Perrino(1991) Prediction and experimental evidence for high air concentration of nitrous acid in indoor environments, Atmos. Environ., 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.
 Hoek, G., M.G. Meunen, G.A. Allen, P. Holsch-reuder and T.V.D. Meulen(1996) Concentrations of acidic air pollutants in the Netherlands. Atmos. Environ., 30(18), 3141-3150.
 Kaneyasu, N., S. Ohta and N. Murao(1995) Seasonal variation in the chemical composition of atmospheric aerosols and gaseous species in Sapporo, Japan, Atmos. Environ., 29(13), 1559-1568.
 Kang, B-W, H.S. Lee and H-K. Kim(1997) A seasonal variation of acidic gases and fine particle species in Chongju area, J. Air Poll. Res. Assoc., 13(5), 333-343.
 Kao, A.S. and S.K. Friedlander(1995) Frequency distributions of PM_{10} chemical components and their sources, Environ Sci. Technol., 29, 19-28.
 Kitto, A.N. and R.M. Harrison(1992) Nitrous and nitric acid measurements at sites in south-east England, Atmos. Environ., 26A, 235-241
 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.
 Lee, H.S.(1995) Measurement of aerosol acidity (H^+) in

- ambient air, *J Korean Environ. Sci.*, 4(1), 53-62.
- 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.
- Pierson, W.R., W.W. Brachaczek, R.A. Gobert, S.M. Japar, J.M. Norbeck, and G.J. Keeler (1987) Acid rain and atmospheric chemistry at Allegheny mountain. *Environ. Sci. Technol.* 21(7), 679-691.
- 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.
- Spengler, J.D., P. Koutrakis, D.W. Dockery, M. Raizenne and F.E. Speizer (1996) Health effects of acid aerosols on north american children: air pollution exposures; *Environ. Health Perspect.*, 104(5), 492-499.
- Stelson, A.W. and J.H. Seinfeld (1982) Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, *Atmos. Environ.*, 16, 983-992
- 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.
- Waldman, J.M., C.S-K Liang, R.K. Stevens, T. Vossler, J. Baugh and W.E. Wilson (1991) Summertime pattern of atmospheric acidity in metropolitan Atlanta, Presentation at the 84th Annual Meeting AWMA, Vancouver, British Columbia, 91-89 8
- Wolff G.T. (1996) The scientific basis for a particulate matter standard. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 46, 26-31.