

여름철 가정집에서의 산성오염물질에 대한 실내 공기질 특성

Characteristics of Indoor Air Quality of Acidic Air Pollutants in a Private Home During the Summer Season

이학성* · 강병욱¹⁾ · 강충민²⁾ · 여현구²⁾

서원대학교 환경과학과, ¹⁾국립청주과학대학 환경공학과, ²⁾건국대학교 환경공학과

(2000년 9월 4일 접수, 2001년 2월 15일 채택)

Hak Sung Lee*, Byung-Wook Kang¹⁾, Choong-Min Kang²⁾ and Hyun Gu Yeo²⁾

Dept. of Environmental Science, Seowon University

¹⁾*Dept. of Environmental Industry, Chongju National College of Science and Technology*

²⁾*Dept. of Environmental Engineering, Konkuk University*

(Received 4 September 2000; accepted 15 February 2001)

Abstract

Acidic air pollutants were collected to characterize indoor air quality in a residential area in the summer. All indoor and outdoor samples were measured simultaneously using an annular denuder system (ADS) in Seoul. The data set was collected from July 26 to September 11, 1997. The mean indoor/outdoor ratios measured from this study were: 0.34 for HNO₃; 0.91 for HNO₂; 0.22 for SO₂; 1.34 for NH₃; 0.78 for PM_{2.5} (d_p < 2.5 μm); 0.90 for SO₄²⁻; 0.68 for NO₃⁻ and 0.79 for NH₄⁺. Indoor concentrations of HNO₃, SO₂ and PM_{2.5} were highly correlated with the outdoor concentrations. The relationship between indoor and outdoor air is dependent, to a large extent, on the rate of air exchange between these two environments. A tracer-gas decay technique with sulfur hexafluoride (SF₆) as a tracer gas was used to estimate the air exchange of a private home in the summer. The average air exchange rate was estimated to be 23.7 hr⁻¹. The deposition velocities for SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ calculated were 0.17, 0.69 and 0.39 cm/sec, respectively.

Key words : indoor acidic air pollutants, indoor/outdoor ratio, air exchange rate, a private home, annular denuder system (ADS)

1. 서 론

대부분의 사람들이 하루 중 80~90%의 시간을 실내에서 생활하는 관계로 실내 환경에 대한 관심

이 고조되고 있다. 특히 대기오염 물질의 영향에 민감한 노인, 어린이나 유아동의 경우에는 거의 대부분의 시간을 실내에서 생활하고 있어서 깨끗한 실내 공기질을 항상 유지할 필요가 있다. 실내 공기질은 다음과 같은 요인들에 의하여 영향을 받을 수 있다: (1) 실내·외 공기 환기율 (air exchange rate); (2) 실외 공기질; (3) 실내 오염원; 그리고 (4) 실내

* Corresponding author

Tel : +82-(0)43-261-8723, E-mail : hsl@dragon.seowon.ac.kr

표면특성에 의한 실내 오염물질 제거 (Phillips *et al.*, 1993; Wadden and Scheff, 1983). 특히, 우리 나라는 여름철에 아직까지 많은 가정에서 에어컨디션 시스템을 이용하지 않고 단순히 창문을 열어 놓고 생활하는 방식으로 더위를 이겨내고 있다. 그러므로, 다른 계절과 달리 여름철의 경우, 실내 공기질은 실외 공기에 의해 직접적으로 영향을 받을 수 있다. 실내·외 오염물질의 농도는 시간, 공간과 함께 변할 수 있고, 특히 실내 오염물질들은 앞에서 언급한 요인들에 의하여 농도를 달리 할 수 있다. 따라서 보다 정확하게 대기오염물질의 농도가 인체에 미치는 영향을 고려할 때는 실외 오염도만을 가지고 판단하기보다는 많은 사람들이 대부분 생활하는 실내에서의 오염도를 가지고 판단하여야 할 것이다. 이와 같이 실내 공기질의 중요성에 대한 인식에도 불구하고, 아직까지 우리 나라에서 시도된 많은 대기질 분야의 연구가 실외 공기질에 집중되고 있다.

황과 질소성분을 포함한 산성오염물질들이 대기로 배출되는 현상은 사람의 건강에 악영향을 줄뿐만 아니라 그 밖의 다른 환경에 피해 (예; 산성비)를 미칠 수 있다. 역학연구 결과에 의하면 미세먼지 (PM_{2.5}, 입경 < 2.5 μm)에 많이 포함되어 있는 황산염이나 산성미스트 등이 기관지염과 사망률에 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다 (Dockery *et al.*, 1996; Spengler *et al.*, 1990). 또한 PM_{2.5}가 PM₁₀(입경 < 10 μm)보다 호흡기의 질병에 밀접한 관련성을 가지는 것으로 보고되었다 (Reichhardt, 1995). Spengler *et al.* (1990)은 대기 중에서 에어로졸 상태로 존재하는 2차 오염물질인 SO₄²⁻가 SO₂보다 호흡기 계통의 질병율과 사망률에서 더 밀접한 관계가 있다고 보고하였다. 이와 같이 미세먼지 및 산성오염물질들이 실내로 유입이 된다면, 실내에서 생활하는 사람의 건강에 커다란 악 영향을 미칠 수 있지만, 아직까지 우리 나라에서는 이러한 분야의 연구는 미미한 상태이다. 이와 같은 산성오염물질들을 측정하기 위하여 더누더 측정기 (annular denuder system, ADS)를 사용할 수 있다. 현재, 산성오염물질과 호흡기 계통의 질병에 대한 역학조사 등의 연구에 이 측정기를 사용하고 있다 (Dockery *et al.*, 1996; Brauer *et al.*, 1995; Spengler *et al.*, 1990). 우리 나라에서도 산성오염물질 특성 연구에 더누더 측정기를 사용하고 있다 (Lee *et al.*, 1999a; 이학성 등, 1999; Lee *et al.*, 1997;

강병욱 등, 1997). 더누더 측정기의 특징은 가스상 물질과 미세입자를 분리 채집하여 보다 정확한 농도의 가스상, 미세입자의 성분들을 측정할 수 있는데 있다.

본 연구의 목적은: (1) 여름철 가정집에서의 실내 오염물질 농도를 측정하고; (2) 여름철 실외 오염물질들이 실내 공기질에 정량적으로 얼마만큼 영향을 미치는지를 조사하고; 그리고 (3) 실내와 실외 공기 환기율을 측정하는 것이다.

2. 실험방법

실내 측정은 서울시에 소재한 건국대학교에 약 100 m 떨어진 가정집에서 더누더 측정기를 이용하여 실외 및 실내에서 동시에 실시되었다. 본 실험은 봄철 1997년 7월 17일부터 9월 11일까지 1회 24시간 (오전 8시에서 다음날 오전 8시까지) 동안 총 13회 실시하였다. 실외 대기 측정은 건국대학교 옥상 (지상에서 약 15 m 높이)에서 실시하였다. 실외 측정에 대한 설명은 다른 논문에서 기술하였다 (이학성 등, 1999). 실내 측정은 실외 측정장소 건물내에서 실시를 하여야 되나, 대학내에 가정집이 없어서 본 연구에서 선택한 실내 측정장소는 건국대학교에서 제일 가까우며, 실내측정을 허락한 곳을 선택하였다. 가정집은 3층 높이의 콘크리트 건물이고, 실내 측정은 실내에서 생활을 많이 하는 1층 거실에서 실시하였다. 실내에서 생활하는 사람들이 불편을 느끼지 않도록 더누더 측정기는 배란다 가까이, 실내

Table 1. Sampling site descriptions.

Building description	three stories
Sampling room size (m ³)	69.2
Sampling floor size (m ²)	30.8
Floor covering	hard vinyl
Wall covering	wallpaper
Ceiling covering	wood
Number of windows	2
Number of doors	4
Ventilation	natural
Number of occupants	5
Number of smokers	3
Smoking rates per person	3 to 5 cigarettes per day
Plants	yes
Cooking fuel	LNG*
Heating type (fuel)	Central (LNG*)

*Liquefied natural gas.

바닥에서 약 1.5 m에 설치하였다. 거실은 가로 9.18 m, 세로 3.35 m, 높이 2.25 m (체적 = 69.2 m³)의 크기를 가지고 있다. 식구는 남자 4명과 여자 1명이고, 이 중 3명이 담배를 피운다. 여자인 어머니를 제외하곤 아침에 출근하여 저녁에 귀가한다. 주방과 난방연료는 청정연료로 알려진 액화천연가스(liquefied natural gas, LNG)를 사용하였다. 자세한 실내 측정 장소의 특성은 표 1에 나타내었다. 측정기간이 여름철이어서 더위를 이겨내기 위하여 측정기간 내내 배란다(가로 3.35 m, 세로 1.29 m)의 한쪽 문을 열어 놓아 바깥공기가 실내로 유입되었고, 배란다 반대쪽에 있는 다용도실의 문(가로 0.8 m, 세로 2.0 m)도 열어놓았다.

실내 및 실외의 측정은 디누더 측정기를 사용하였는데, 이 측정기는 2.5 µm 이상의 크기를 가진 입자를 제거할 수 있는 Cyclone을 통하여 가스상 물질들이 먼저 디누더에 확산되고, 디누더 후편에 설치된 여과지팩(filter pack)에 의하여 미세입자인 PM_{2.5}(입경 < 2.5 µm), 미세입자의 성분들인 SO₄²⁻, NO₃⁻와 NH₄⁺ 등이 47 mm 직경의 Teflon 여과지(1 µm pore size; Gelman Science)에 채집된다. Teflon 여과지에서 기화된 에어로졸 상태의 NO₃⁻는 47 mm 직경의 Nylon 여과지(1 µm pore size; Gelman Science)에 의하여 채집된다. 실내에서 사용된 측정 유량은 4 L/min이고, 실외에서 사용된 유량은 10 L/min이었다. Teflon 여과지와 Nylon 여과지에 채취된 미세입자들은 10 mL의 초순수를 이용하였고, 초음파 세척기(ultrasonic bath; Branson 8210)로 추출하였다. 사용되는 모든 증류수는 18 megaohm-cm 이상의 비저항을 가진 초순수(distilled deionized water; Barnstead)를 이용하였다. 추출된 용액들은 분석하기 전까지는 5°C로 유지된 냉장고에 보관하였다. 여과지에서 추출된 용액들은 이온크로마토그래피(Dionex DX-100)를 이용하여 각 성분들이 분석되었다. 초음파 세척기로 추출하기 전에 Teflon 여과지에 채취된 미세입자의 무게는 채취되기 전과 채취된 후의 여과지를 항온, 항습장치(Nikko auto dry desiccator)에 12시간 이상 보관하여 습기를 제거한 다음, 화학저울(Ohaus AP250D)을 이용하여 측정하였다. 입자상 물질 성분들의 농도 계산을 위해 PM_{2.5}, SO₄²⁻, NH₄⁺는 Teflon 여과지에 100% 채취되고, NO₃⁻는 Teflon 여과지와 Nylon 여과지를 합하여

100% 채집된다는 가정하에 계산하였다. 사용된 이온크로마토그래피의 감도와 유량 4 L/min으로 24시간 측정된 각 항목에 대한 검출한계(limits of detection)는 HNO₃, HNO₂, SO₂, NH₃에 대하여는 각각 0.05, 0.04, 0.07, 0.07 µg/m³이고, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺에 대하여는 각각 0.1, 0.05, 0.075 µg/m³이었다. 디누더 측정기를 이용한 HNO₃, HNO₂, SO₂, NH₃의 채집 효율은 98% 이상이었으며, 이온크로마토그래피를 이용하여 분석된 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 상대오차(relative standard error)는 5% 이내이었다. 디누더 측정기에 대한 성능 검증(예: 정확도 등)은 본 연구에서는 실시하지 않았지만, 다른 연구들에 의하여 이미 검증되었다(정장표 등, 1997; Sioutas *et al.*, 1996; Suh *et al.*, 1994; Lee *et al.*, 1993; Koutrakis *et al.*, 1988; Possanzini *et al.*, 1983). 그리고, 보다 자세한 디누더 측정기의 특성, 채취 및 분석방법은 이학성과 강병욱의 논문(1996) 등에 설명되었다.

3. 결 과

표 2는 서울의 가정집에서 여름철에 실내와 실외에서 측정된 결과를 나타내었다. 실내의 가스상 물질인 HNO₃, HNO₂, SO₂, NH₃의 농도는 각각 0.73, 4.12, 1.58, 10.2 µg/m³이고, 미세입자 및 미세입자에 포함된 성분인 PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 실내농도는 각각 27.2, 6.97, 2.34, 2.22 µg/m³이었다. 그리고 실외의 HNO₃, HNO₂, SO₂, NH₃의 농도는 각각 2.15, 4.52, 7.09, 7.61 µg/m³이고, PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 실외 농도는 각각 34.9, 7.79, 3.43, 2.80 µg/m³이었다. 실외 농도의 결과에 대한 특성은 다른 논문에서 자세히 기술하였다(이학성 등, 1999). 실내 측정 및 분석 때 실수로 인한 자료가 1~3회 발견되었는데, 자료 해석할 때에는 이 자료들을 제외시켰다(표 2). 실내와 실외에서 측정된 온도는 각각 29.1, 27°C이고, 상대습도는 실내와 실외 각각 77.6, 72%으로 온도와 습도는 실내에서 대체적으로 높았다. Paired *t*-tests에 의하면 측정항목 중 HNO₃, SO₂, PM_{2.5}들은 뚜렷하게 실내와 실외 농도의 차이를 보였다(*p* < 0.05). 표 3은 측정된 성분에 대한 실내/실외 농도비(indoor/outdoor concentration ratios)를 나타내었다. 가스상 물질인 HNO₃, HNO₂, SO₂, NH₃의 실내/실외 농도 비는 각각 0.34, 0.91, 0.22, 1.34이고, 입자

Table 2. Summary results for indoor and outdoor concentrations.

Species	Location	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			N ^b
		Mean	SD ^a	Range	
HNO ₃	Indoor	0.73	0.34	0.30~1.28	12
	Outdoor	2.15	1.14	0.56~3.75	12
HNO ₂	Indoor	4.12	2.14	0.17~7.30	13
	Outdoor	4.52	1.60	2.64~8.16	13
SO ₂	Indoor	1.58	0.94	0.20~3.03	12
	Outdoor	7.09	3.97	3.05~16.9	12
NH ₃	Indoor	10.2	4.50	1.29~17.1	13
	Outdoor	7.61	2.03	3.69~10.5	13
PM _{2.5}	Indoor	27.2	11.9	9.73~43.3	11
	Outdoor	34.9	12.8	20.7~58.9	11
SO ₄ ²⁻	Indoor	6.97	3.72	0.55~12.9	11
	Outdoor	7.79	3.46	3.64~14.1	11
NO ₃ ⁻	Indoor	2.34	0.83	0.88~3.55	13
	Outdoor	3.43	2.65	1.13~10.5	13
NH ₄ ⁺	Indoor	2.22	1.54	0.73~5.27	10
	Outdoor	2.80	1.07	1.59~4.52	10

^a Standard deviation. ^b Number of samples.

Table 3. Indoor/outdoor concentration ratios.

Species	Indoor/outdoor ratios
HNO ₃	0.34
HNO ₂	0.91
SO ₂	0.22
NH ₃	1.34
PM _{2.5}	0.78
SO ₄ ²⁻	0.90
NO ₃ ⁻	0.68
NH ₄ ⁺	0.79

Table 4. Linear regression equations of indoor concentrations on the corresponding outdoor levels.

Species	Slope \pm SE ^a	Intercept \pm SE	R ² ^b	Probability of no correlation
HNO ₃	0.17 \pm 0.08	0.37 \pm 0.19	0.58	p=0.05
HNO ₂	0.29 \pm 0.39	2.81 \pm 1.88	0.22	p=0.48
SO ₂	0.15 \pm 0.06	0.51 \pm 0.47	0.63	p=0.03
NH ₃	0.08 \pm 0.67	9.61 \pm 5.26	0.04	p=0.91
PM _{2.5}	0.77 \pm 0.18	0.44 \pm 6.46	0.83	p<0.01
SO ₄ ²⁻	0.01 \pm 0.36	0.89 \pm 3.03	0.01	p=0.98
NO ₃ ⁻	-0.05 \pm 0.09	2.50 \pm 0.40	0.15	p=0.62
NH ₄ ⁺	0.01 \pm 0.51	2.19 \pm 1.51	0.01	p=0.98

^a Standard error.

^b Coefficient of determination.

상 물질인 PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 실내/실외 농도 비는 각각 0.78, 0.90, 0.68, 0.79이다. 본 연구와

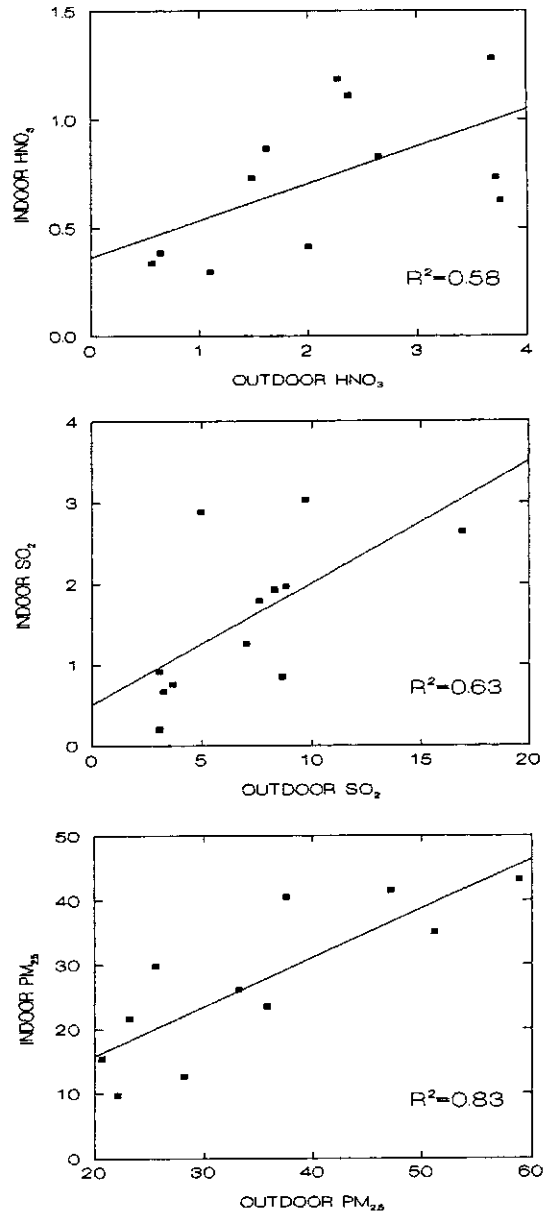


Fig. 1. Relationship plots between indoor and outdoor species (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

유사한 실험 조건인 여름철(7월과 8월) 24시간 동안 10L/min의 유량으로 디누더 측정기를 사용하여 에어컨 시스템을 이용하지 않고, 단순히 창문을 열고 생활하는 미국 보스턴(Boston) 지역 개인 집에서 실내 및 실외에서 동시에 측정을 한 Brauer

et al.(1991)의 연구결과에 대한 실내/실외 농도 비는: HNO₃에 대하여 0.60; HNO₂에 대하여 2.66; SO₂에 대하여 0.39; NH₃에 대하여 3.48; SO₄²⁻에 대하여 0.96; NO₃⁻에 대하여 0.81; NH₄⁺에 대하여 1.90이었다. 두 연구에서 실내/실외 농도 비가 다르게 조사된 것은 서울과 미국 보스턴 지역의 집들의 내부 특성, 실내 오염원, 환기율 등의 차이로 생각된다. 표 4에서는 실외 농도(독립변수)에 대응하는 실내 농도(종속변수)의 선형회귀방정식(Straight-line regression equation)을 나타내었다. 표 4로부터 실내 농도를 실외 농도로부터 예측할 수 있는(기울기 p값 ≤ 0.05) 항목들은 HNO₃, SO₂, PM_{2.5}로서 그림 1에 실내·외 관계를 나타내었다. 실내 농도와 실외 농도가 관계가 있다는 것은 실내 농도는 주로 실외 농도에 영향을 받을 수 있다는 의미이고, 실내 농도와 실외 농도사이에 관계가 없다는 것은 실내 농도는 실외 농도에 영향을 받을 뿐만 아니라, 실내 오염원, 실내 표면특성, 실내에서의 화학반응에 의하여 실내 농도가 달라진다는 것으로 해석할 수 있다.

4. 고 찰

4.1 실내와 실외 농도 비교

우리 나라는 많은 가정들이 더울 때는 창문을 열고 생활하고 있어서 실내 공기질이 실외 공기질에 영향을 받는다고 생각한다. 그러므로 창문을 이용한 자연적인 환기시스템의 경우, 실내 공기는 실외 공기에 직접적으로 영향을 받을 수 있다고 생각된다. 실내 오염원에서 오염물질이 얼마나 배출되는지를 고찰하기 전에 실외 오염물질들이 얼마나 실내로 유입되는지를 먼저 고찰할 필요가 있다. 실외에서 주로 생성되는 오염물질들의 실내/실외 농도 비는 실외 오염물질의 실내 유입량에 영향을 받을 뿐만 아니라 실내에서의 오염물질의 침착율에도 영향을 받는다. 실외 오염물질의 실내 유입량은 오염물질 자체의 화학적 특성과 실외 공기의 환기율에 달려 있다(Koutrakis et al., 1992).

HNO₃의 실내/실외 농도 비는 0.34로 실내농도가 실외보다 낮게 측정되었다(표 3). Brauer et al.(1991)의 연구에서도 실내 HNO₃의 농도가 실외보다 낮게 측정되었다(실내/실외의 농도 비는 0.60). 실내에서 HNO₃가 낮은 농도를 나타낸 것은 실내에서 NH₃와

반응과 HNO₃의 높은 반응성 때문으로 사료된다. HNO₃는 용해도가 아주 높고, 대체로 빠른 속도로 실내 표면에 침착되는 것으로 보고되었다(Weschler et al., 1992; Seinfeld, 1986). HNO₃는 실내, 실외 농도가 뚜렷한 차이를 보였다(p < 0.001). 실내 및 실외의 HNO₃농도는 밀접한 관련성(상관성 분석에 대한 p값 = 0.05; R² = 0.58)(표 2)(그림 1)을 나타내어서 실내 HNO₃ 농도가 실외 농도에 주로 영향을 받는 것으로 사료된다.

NO, NO₂, NO₃⁻, HNO₂, HNO₃ 등과 같은 반응성 질소산화물은 광화학스모그의 반응에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있고(Kitto and Harrison, 1992), HNO₂는 발암성물질인 nitrosamines의 전구물질로 알려져 있다(Febo and Perrino, 1991). 실내에서의 HNO₂ 생성은 실내에서의 NO₂와 H₂O의 반응의 결과로 알려져 있다(Weschler and Shields, 1997; Brauer et al., 1990; Jenkin et al., 1988). HNO₂는 낮에는 빠르게 광해리하여 OH기를 생성한다(Kitto and Harrison, 1992). HNO₂의 실내 농도는 4.12 µg/m³으로 실외 농도 4.52 µg/m³과 비교하였을 때 농도 차이가 나지 않은 것으로 조사되었고(p = 0.56), 실내/실외의 농도 비는 0.91이었다(표 2와 3). 그러나 다른 연구결과에 의하면, 실내 HNO₂ 농도가 실외 농도보다 높게 나타날 수 있는 것으로 보고되었다(Spengler et al., 1993; Brauer et al., 1991). 본 연구에서는 실내 및 실외의 HNO₂ 농도는 관련성(상관성 분석에 대한 p값 = 0.48; R² = 0.22)은 없는 것으로 조사되었다(표 4).

SO₂의 실내/실외의 농도 비는 측정항목 중 가장 낮은 0.22로 조사되어서 실내와 실외의 농도 차이(p < 0.001)가 가장 크다는 것을 보여주고 있다(표 3). 이 결과는 SO₂가 실내로의 침투하는 양이 상당히 낮다는 것을 의미하는데, 이는 대기 중에서 수분과 쉽게 반응하여 산성침강(예: H₂SO₄ 생성)하기 때문인 것으로 사료된다. 그리고, HNO₃의 경우처럼 실내에서 NH₃와 SO₂의 반응으로 실내에서 SO₂ 농도가 낮을 수 있기 때문이다. Brauer et al.(1991)의 연구에서도 SO₂의 실내/실외의 농도 비가 0.39로 측정 항목 중 가장 낮았다. SO₂의 실내 및 실외 농도는 밀접한 관련성(상관성 분석에 대한 p값 = 0.03; R² = 0.63)(표 4)(그림 1)을 보였다. 이 결과는 실내 SO₂ 농도가 실외 농도와 환기율에 관계된다는 것을 나

타내는 것이다.

실외에서의 NH_3 생성은 가축관련시설이나 농업 활동 등에서 상당한 양이 배출되고, 도시지역에서는 자동차에서 많은 양의 NH_3 가 배출된다고 보고하였다(Fraser and Cass, 1998; Suh *et al.*, 1995). 본 연구에서 측정된 서울지역 여름철 실외의 NH_3 농도 ($7.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$)는 다른 세계지역들과 비교하였을 때 대체적으로 높게 측정되었다(Lee *et al.*, 1999a). 실내 NH_3 농도 ($10.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$)는 비교적 실외보다 높게 ($p = 0.076$) 측정되었는데(실내/실외 농도 비 = 1.34)(표 2와 3), 일반적으로 실내에서의 NH_3 생성은 건축자재, 가정에서 사용하는 세척제(cleaning solvent), 담배, 사람 등에서 발생한다고 알려져 있다(Brauer *et al.*, 1991; Wadden and Scheff, 1983). 실내 NH_3 농도는 실외 농도와 관련성이 없는 것으로 나타났다(상관성 분석에 대한 p 값 = 0.91; $R^2 = 0.04$)(표 4).

$\text{PM}_{2.5}$ 는 실외 농도 ($34.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$)가 실내 농도 ($27.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 높게 ($p = 0.006$) 측정되어서(표 2) 실내/실외 농도 비가 0.78로 조사되었다(표 3). 본 연구는 창문을 열고 생활하는 여름에 실시되어서 실내 농도가 높지 않았는데, 봄, 가을, 겨울의 경우는 대부분의 사람들이 창문을 닫고 담배, 연료사용 등과 같은 실내활동으로 실내 $\text{PM}_{2.5}$ 농도가 높을 것으로 사료된다. Sheldon *et al.* (1989)이 겨울철 미국 뉴욕주의 가정집에서 측정된 실내 $\text{PM}_{2.5}$ 농도 ($46.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)가 실외 농도 ($21.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 약 2배 높게 측정되었다. 본 연구에서의 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 실내-실외 상관관계는 높게(상관성 분석에 대한 p 값 < 0.01; $R^2 = 0.83$) 관측되어서(표 4)(그림 1), 실내 $\text{PM}_{2.5}$ 농도는 실외 농도에 의하여 주로 영향을 받는다고 할 수 있다.

SO_4^{2-} 의 실내 농도는 $6.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, 실외 농도는 $7.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이어서, 실내/실외 농도 비는 0.90이었다(표 2와 표 3). Brauer *et al.* (1991) 연구에서도 SO_4^{2-} 의 실내/실외 농도 비는 0.96이어서 본 연구와 유사한 결과를 나타내었다. SO_2 의 경우에는 실내·외 농도 차이 ($p < 0.001$)를 보였지만, SO_4^{2-} 의 경우에는 실내·외 농도 차이 ($p = 0.60$)를 보이지 않았고, SO_4^{2-} 의 실내/실외 농도 비는 SO_2 의 경우보다 4배 높게 조사되었다. 이와 같이 실내 SO_4^{2-} 농도가 높은 것은 실외에서 SO_4^{2-} 가 유입되고, 실내에서 NH_3 와 SO_2 의 반응으로 실내에서 SO_4^{2-} 가 생성되

고, 주방과 난방연료인 액화천연가스(LNG)로부터 SO_4^{2-} 가 생성되는 결과로 생각된다. 실내 SO_4^{2-} 농도는 주방 연료와 관계가 있고, 주방 연료로 사용되는 천연가스는 SO_4^{2-} 를 배출하는 것으로 알려졌다(Dockery and Spengler, 1981).

NO_3^- 의 실내/실외 농도 비는 0.68로 실내에서의 NO_3^- 는 실외 농도의 약 70%만 측정되었다(표 2와 표 3). Brauer *et al.* (1991) 연구에서는 NO_3^- 의 실내/실외 농도 비는 0.81이어서 본 연구보다 높았다. NH_4^+ 의 경우의 실내 농도는 $2.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, 실외 농도는 $2.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이어서, 실내/실외 농도 비는 0.79를 나타내었고(표 2와 3), Brauer *et al.* (1991) 연구에서는 NH_4^+ 의 실내/실외 농도 비는 1.90으로 실내 농도가 높게 측정되었다. 이는 두 연구에서 측정장소의 실외 공기 환기율, 실내자재나 장식의 상이성, 실내의 NH_3 농도의 차이로 인한 결과로 NH_4^+ 의 실내/실외 농도 비가 차이가 있을 수 있다고 사료된다. 본 연구에서 실내에서 NO_3^- 와 NH_4^+ 농도는 실외 농도보다 낮게 측정되었는데, $\text{NH}_3\text{-HNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 의 반응에 의하여 실내에서의 높은 온도로 입자상 물질인 NH_4NO_3 이 가스상 물질인 NH_3 와 HNO_3 으로 상 변화를 일으킨 결과로 사료된다. 실내와 실외에서 측정된 온도는 각각 29.1°C , 27°C 으로 실내에서의 온도가 높았다. $\text{NH}_3\text{-HNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 의 평형조건에 의하여 온도가 높으면 가스상으로 이동하여 NH_3 와 HNO_3 의 농도가 높아지고, 온도가 낮으면 입자상으로 이동하여 NH_4NO_3 의 농도가 높아지는 것으로 알려졌다(Seinfeld, 1986; Stelson and Seinfeld, 1982).

4.2 공기 환기율(air exchange rate) 계산

여름철 실내 공기질에 영향을 미치는 주된 요소 중의 하나는 열려진 창문이나 벽의 틈새로 실외 오염물질들이 실내로 유입되는 것으로 생각할 수 있다. 그러므로 여름철에 실외 공기가 얼마나 실내로 유입되는지를 알기 위하여 공기 환기율(air exchange rate)을 측정할 필요성이 있다. 실외 공기가 실내로 유입되는 공기 환기율 측정은 SF_6 (sulfur hexafluoride)의 농도가 실내에서 시간에 따라 감소하는 양으로 조사되어 질 수 있다. SF_6 는 산, 염기, 수분에 전혀 반응을 일으키지 않는 화합물로 알려져 있어서 공기 환기율 측정에 사용하고 있다(Lee

and O'brien, 1993; Salmon *et al.*, 1990; Brauer *et al.*, 1990). 주사기 (60 mL)를 이용하여 100% SF₆를 실내 측정장소인 거실에 뿌려졌고, 15분 후에 vacutainer tube를 이용하여 채취하였다. 측정은 더누더 측정기를 사용할 때와 같이 배란다와 다용도실의 문을 열어놓은 상태에서 일주일 간격을 두고 2회 실시하였다. SF₆ 분석은 electron capture detector (ECD)을 장착한 가스크로마토그래피 (Hewlett Packard, Model 5890 Series II)를 이용하였다. 공기 환기율 계산은 질량보전모델 (mass balance model)을 이용하였는데, 그 식은 다음과 같다 (Wadden and Scheff, 1983):

$$\frac{kq}{V} = \ln\left(\frac{C_f}{C_i}\right) (t^{-1}) \quad (1)$$

kq/V 는 공기 환기율 (hr^{-1})인데, k 는 무 단위로 혼합율 (mixing factor), q 는 ventilation rate (m^3/hr), V 는 실내 체적 (m^3/hr)이다. C_i 와 C_f 는 각각 초기 및 최종 SF₆ 농도 (ppm)이고, t 는 초기 및 최종 SF₆ 농도 측정 시간 간격을 의미한다. 식 (1)을 이용하여 계산된 공기 환기율은 $25.0 hr^{-1}$ 과 $22.4 hr^{-1}$ 로서 평균값은 $23.7 hr^{-1}$ 이었다. Brauer *et al.* (1991)이 미국 보스턴 지역과 Lee *et al.* (1999b)이 미국 캘리포니아 지역에서 여름철 에어컨디션 시스템을 사용하지 않고, 창문을 열고 생활하는 개인집에서 측정된 공기 환기율은 각각 $3.0 hr^{-1}$ 과 $9.93 hr^{-1}$ 이었고, Weschler *et al.* (1989)의 연구에서는 여름철 창문을 열고 생활하는 개인집에서의 공기 환기율은 $5 hr^{-1}$ 을 초과할 수 있다고 보고하였다. 그러므로 본 연구와 다른 연구들의 결과를 비교할 때 공기 환기율은 지역의 기상특성, 집안의 구조, 창문의 개수 등 여러 가지 조건들에 의하여 다른 값을 가질 수 있다고 하겠다. 참고적으로 Salmon *et al.* (1990)과 Brauer *et al.* (1991)이 개인집에서 봄철과 겨울철에 측정된 공기 환기율은 각각 $3.6 hr^{-1}$ 와 $1.6 hr^{-1}$ 이었다.

4.3 침착속도 (deposition velocity) 계산

본 실험 결과를 이용하여 실내로 유입된 오염물질들의 실내 침착속도 (U_d , cm/sec)를 계산하기 위하여 Brauer *et al.* (1991)과 Weschler *et al.* (1989)이 이용한 식을 사용하였는데, 이 식은 질량보전 방정식 (mass balance equation)에서 유래된 식이다.

$$U_d = \left(\frac{RPC_o}{C_i} + \frac{Q_{is}}{VC_i} - R \right) \frac{V}{A} - KV \quad (2)$$

C_i 와 C_o 는 실내 및 실외 농도 ($\mu g/m^3$), R (air exchange rate)은 실내 공기 환기율 (hr^{-1})인데 식 (1)의 kq/V 에 해당된다. P (penetration efficiency)는 실외 공기가 실내로 들어오는 침투율인데, 보통 0에서 1까지의 범위를 나타내며, Q_{is} (indoor sources)는 건축 자재물, 가스오븐 사용, 담배 등과 같은 것으로부터 실내에서 발생되는 모든 오염원 (mass/time)과 실내에서 화학반응의 결과로 생성되는 것을 포함하며, V 는 실내부피 (m^3), A 는 실내의 표면적 (m^2), 그리고 K 는 실내에서 화학반응에 대한 decay 상수를 각각 나타낸다. Brauer *et al.* (1991)의 연구에서와 같은 방법으로 여러 가지 가정을 이용하여 PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻와 NH₄⁺에 대한 침착속도를 계산하였다. 실제로 실내오염원에 대한 측정을 하지 않아서 확실한 오염원이 없는 화학성분에 대하여 $Q_{is} = 0$, 최대의 침착속도를 구하기 위하여 $P = 1$, 그리고 $K = 0$ 으로 가정하였다. 실내 환기율값은 식 (1)을 이용하여 실제로 측정된 값인 $R = 23.7 hr^{-1}$ 을 사용하였다. 실내 측정장소인 거실의 체적 (V)은 $69.2 m^3$ (길이: 9.18 m, 폭: 3.35 m, 높이: 2.25 m)이고 표면적 (A)은 $117.9 m^2$ 이다. 미세입자와 미세입자 성분인 SO₄²⁻, NO₃⁻와 NH₄⁺에 대하여 최대 침착속도를 계산하는데, 미세입자 (입경 < 2.5 μm)의 침착은 확산(diffusion)보다는 주로 침전(sedimentation)에 의하여 이루어지기 때문에 거실의 바닥면적 (30.8 m^2)을 표면적 (A)으로 사용하였다. 식 (2)을 이용하여 계산된 PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻와 NH₄⁺의 침착속도는 각각 0.42, 0.17, 0.69, 0.39 cm/sec이었다 (표 5).

Table 5. Estimated deposition velocities.

Species	PM _{2.5}	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
Deposition velocity (cm/sec)	0.42	0.17	0.69	0.39

5. 결 론

본 실험의 목적은 여름철 개인집에서 산성오염물질의 특성과 실내와 실외 공기 사이의 관계를 정량적으로 알아보는 데 있다. 서울 가정집에서 여름철에 측정된 결과들은 다음과 같다.

1. 가스상 물질인 HNO₃, HNO₂, SO₂, NH₃의 실내 농도는 각각 0.73, 4.12, 1.58, 10.2 µg/m³이고, 미세입자 및 미세입자에 포함된 성분인 PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 실내 농도는 각각 27.2, 6.97, 2.34, 2.22 µg/m³이었다.
2. HNO₃, HNO₂, SO₂, NH₃의 실내/실외 농도 비는 각각 0.34, 0.91, 0.22, 1.34이고, PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 실내/실외 농도 비는 각각 0.78, 0.90, 0.68, 0.79이다.
3. 측정항목 중 HNO₃, SO₂, PM_{2.5}들은 뚜렷한 실내 · 외 농도 차이를 보였다.
4. 측정항목 중 HNO₃, SO₂, PM_{2.5}의 실내 농도는 실외 농도에 영향을 받는 것으로 나타났다.
5. 계산된 공기 환기율은 23.7 hr⁻¹이고, PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻와 NH₄⁺의 침착속도는 각각 0.42, 0.17, 0.69, 0.39 cm/sec이었다.

참 고 문 헌

강병욱, 이학성, 김희강 (1997) 청주지역 산성 가스상물질과 미세입자의 계절 변동 특성, 한국대기보전학회지, 13(5), 333-343.

이학성, 강병욱 (1996) 더누더 측정기를 이용한 여름철 청주지역의 산성오염물질 측정과 분석, 한국대기보전학회지, 12(4), 441-448.

이학성, 강충민, 강병욱, 김희강 (1999) 서울지역 여름철과 겨울철 산성 오염물질의 농도 특성에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 15(2), 113-120.

정장표, 정창용, 이학성 (1997) Annular denuder system을 이용한 부산시 대기 중 산성오염물질의 특성, 한국대기보전학회지, 13(5), 397-410.

Brauer, M., T.S. Dumyah, J.D. Spengler, K. Gutschmidt, J. Heinrich, and H.E. Wichmann (1995) Measurement of acidic aerosol species in Eastern Europe: Implications for air pollution epidemiology, Environ. Health Perspect., 103(5), 482-488.

Brauer M., P. Koutrakis, G.J. Keeler, and J.D. Spengler (1991) Indoor and outdoor concentrations of inorganic acidic aerosols and gases, J. Air Waste Manage. Assoc., 41, 171-181.

Brauer, M., B. Ryan, H.H. Suh, P. Koutrakis, and J.D. Spengler (1990) Measurements of nitrous acid inside two research houses, Environ. Sci. Technol., 24, 1521-1527.

Dockery, D.W. J. Cunningham, A.J. Damokosh, L.M. Neas, J.D. Spengler, P. Koutrakis, J.H. Ware, M. Raizenne, and F.E. Speizer (1996) Health effects of acid aerosols on North American children: Respiratory symptoms, Environ. Health Perspect., 104(5), 500-505.

Dockery, D.W. and J.D. Spengler (1981) Indoor-outdoor relationships of respirable sulfates and particles, Atmos. Environ., 15, 335.

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 particle control, Environ. Sci. Technol., 32, 1053-1057.

Jenkin, M.E., R.A. Cox, and D.J. Williams (1988) Laboratory studies of the kinetics of formation of nitrous acid from the thermal reaction of nitrogen dioxide and water vapor, Atmos. Environ., 22, 487-498.

Ktto, A.N. and R.M. Harrison (1992) Nitrous and nitric acid measurements at sites in south-east England, Atmos. Environ., 26A, 235-241.

Koutrakis, P., S.L. Briggs, and B.P. Leaderer (1992) Source apportionment of indoor aerosols in Suffolk and Onondaga counties, New York, Environ. Sci. Technol., 26(3), 521-527.

Koutrakis, P., J.M. Wolfson, J.L. Slater, M. Brauer, J.D. Spengler, R.K. Stevens and C.L. Stone (1988) Evaluation of an annular denuder/filter pack system to collect acidic aerosols and gases, Environ. Sci. Technol., 22(12), 1463-1468.

Lee, H.S. and R.A. O'Brien (1993) Evaluation of impact of tobacco smoke on indoor air quality, J. Korean Air Pollut. Research Assoc., 9(E), 358-363.

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, 543-553.

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., C-M. Kang, B-W. Kang, and H-K. Kim (1999a) Seasonal variations of acidic air pollutants in Seoul, South Korea, Atmos. Environ., 33(19), 3143

- 3152.
- Lee, K.Y., J. Vallarino, T. Dumyahn, H. Ozkaynak, and J.D. Spengler (1999b) Ozone decay rates in residences, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 49, 1238-1244.
- Phillips, J. L., R. Field, M. Goldstone, G.L. Reynolds, J.N. Lester, and R. Perry (1993) Relationships between indoor and outdoor air quality in four naturally ventilated office in the United Kingdom, *Atmos. Environ.*, 27A, 1743-1753.
- Possanzini, M., A. Febo, and A. Liberti (1983) New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants, *Atmos. Environ.*, 17(12), 2605-2610.
- Reichhardt, T. (1995) Weighing the health risks of airborne particulates, *Environ. Sci. Technol.*, 29(8) 360A-364 (A).
- Salmon, L.G., W.W. Nazaroff, M.P. Ligocki, M.C. Jones, and G.R. Cass (1990) Nitric acid concentrations in Southern California Museums, *Environ. Sci. Technol.*, 24(7) 1004-1013.
- Seinfeld, J.H. (1986) *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*, Wiley Interscience, New York, NY., 195-243pp.
- Sheldon, L.S., T.D. Hartwell, B.G. Cox, J.E. Sickles II, E.D., Pellizzari, M.L. Smith, R.L. Perritt, and S.M. Jones (1989) An investigation of infiltration and indoor air quality, Final report, NY State ERDA Contract No. 736-CON-BCS-85, New York State Energy Research and Development Authority, Albany, NY.
- Sioutas, C., P.Y. Wang, S.T. Ferguson, and P. Koutrakis (1996) Laboratory and field evaluation of an improved glass honeycomb denuder/filter pack sampler. *Atmos. Environ.*, 30(6), 885-895.
- Spengler, J.D., M. Brauer, J.M. Samet, and W.E. Lambert (1993) Nitrous acid in Albuquerque, New Mexico, Homes, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 941-845.
- Spengler, J.D., M. Brauer, and P. Koutrakis (1990) Acid air and health, *Environ. Sci. Technol.*, 24(7), 946-956.
- 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, P. Koutrakis, and R.M. Burton (1995) Spatial variation in acidic sulfate and ammonia concentrations within metropolitan Philadelphia, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 45, 442-452.
- Suh, H.H., G.A. Allen, B.A. Blajeni, and P. Koutrakis (1994) Field method comparison for the characterization of acid aerosols and gases. *Atmos. Environ.*, 28(18), 2981-2989.
- Wadden, R.A. and P.A. Scheff (1983) *Indoor air pollution*, John Wiley & Sons, Inc., 52-78pp.
- Weschler, C.J. and H.C. Shields (1997) Potential reactions among indoor pollutants. *Atmos. Environ.*, 31(21), 3487-3495.
- Weschler, C.J., M. Brauer, and P. Koutrakis P. (1992) Indoor ozone and nitrogen dioxide: A potential pathway to the generation of nitrate radicals, dinitrogen pentoxide and nitric acid indoors. *Environ. Sci. Technol.*, 26(1), 179-184.
- Weschler, C.J., D.V. Naik, and H.C. Shields (1989) Indoor ozone exposures, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 36, 1562.