

## 미세입자 (PM<sub>2.5</sub>)의 질산염 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 휘발 특성 분석 - 서울시 4개 측정지역을 중심으로 -

### Characteristics of Nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) Volatilization from Fine Particles (PM<sub>2.5</sub>) at 4 Measurement Sites in Seoul

김유정<sup>1)</sup> · 정성운<sup>1),a</sup> · 강충민<sup>2)</sup> · 마영일<sup>1)</sup> · 김수향<sup>3)</sup> · 우정현<sup>3)</sup> · 선우영<sup>1),3),\*</sup>

<sup>1)</sup>건국대학교 환경공학과, <sup>2)</sup>하버드 보건대학원 환경보건학과,

<sup>3)</sup>건국대학교 신기술융합학과, \*현주소: 국립환경과학원 대기총량과

(2008년 8월 12일 접수, 2008년 10월 2일 채택)

Yoo Jung Kim<sup>1)</sup>, Sung-Woon Jung<sup>1),a</sup>, Choong-Min Kang<sup>2)</sup>, Young-Il Ma<sup>1)</sup>,  
Suhyang Kim<sup>3)</sup>, Jung-Hun Woo<sup>3)</sup> and Young Sunwoo<sup>1),3),\*</sup>

<sup>1)</sup>Department of Environmental Engineering, Konkuk University

<sup>2)</sup>Department of Environmental Health, Harvard School of Public Health

<sup>3)</sup>Department of Advanced Technology Fusion, Konkuk University

<sup>a</sup>One's present address: Division of Air Pollution Cap System,  
National Institute of Environmental Research

(Received 12 August 2008, accepted 2 October 2008)

## Abstract

The purpose of this study is to understand the impact that temperature and relative humidity have on the volatilization loss of particulate nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) from Teflon filters during measurements of ambient fine particles (PM<sub>2.5</sub>). Fine particles (d<sub>p</sub> < 2.5 μm) were measured using an annular denuder system (ADS) at four representative areas in Seoul. The measurements were made during 28 different days at 24-hr sampling intervals from February 14 to October 15, 1997. In this study, nitrate losses, calculated by the ratio of nitrate on the nylon filter to their sum in both Teflon and nylon filters, varied seasonally in the following order: summer (45.5%) > spring (23.8%) > fall (20.6%) > winter (19.7%). The results showed strong correlations with temperature, but we did not observe any significant effects of relative humidity. However, we observed that both temperature and relative humidity influenced the ambient gas/particle nitrate ratio in a different case study using a denuder.

**Key words** : Nitrate, Nitrate loss, Annular denuder system, Teflon filter, Nylon filter

## 1. 서 론

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-450-3541, E-mail : ysunwoo@konkuk.ac.kr

대기 중 미세입자 (PM<sub>2.5</sub>, d<sub>p</sub> < 2.5 μm)는 주로 인위

적 오염원에 의해 배출된다. 이들 미세입자는 인체에 위해, 시정(visibility)의 악화, 재산상의 피해, 동·식물에 피해 등을 유발하는 대기오염물질로 인식되고 있다. 대기 중 미세입자를 구성하는 주요 인자로 수용성 이온성분, 유기 탄소와 같은 유기물, 원소탄소, 금속 원소와 같은 무기물질 등을 들 수 있다. 일반적으로 수용성 이온성분 중 황산염( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 질산염( $\text{NO}_3^-$ ), 암모늄( $\text{NH}_4^+$ ) 등 2차 오염물질의 비율은 높게 나타난다. 이러한 경향은 서울시 미세먼지에 대한 관측결과에서도 볼 수 있다. Lee *et al.* (1999)이 서울 건국대학교에서 1996년 10월부터 1997년 9월까지, 강충민 등(2003)이 건국대학교에서 2001년 4월부터 2002년 2월까지, 백도명 등(서울대학교, 2005)이 2003년 3월부터 2005년 5월까지 서울대학교 보건대학원(연건동)에서 이러한 측정을 실시하였다. 이러한 분석 자료에 의하면,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ 의 합은  $\text{PM}_{2.5}$ 의 17.8~56.5%를 차지한다. 미국 도시지역의 미세입자 중 2차 오염물질의 비율도 평균적으로 40~60% 수준을 보였다(NARSTO, 2003).

미국 EPA에서 제시한  $\text{PM}_{2.5}$ 의 측정방법은 2.5  $\mu\text{m}$  cut-diameter의 사이클론(cyclone)을 16.7 L/min 유량으로 24시간 미세입자 시료를 채취하도록 규정하고 있다. 이러한 측정법은 대기 미세입자의 질량농도와 화학 특성을 연구하기 위하여 많이 이용하고 있다(김창환 등, 2000; 박승식 등, 2000; 여현구 등, 2000; 김병화와 김동술, 1999; 강병욱 등, 1997). 그러나 위와 같이 필터팩으로 미세먼지를 채취하여 산성물질을 분석할 경우, 시료를 채취 및 분석하는 동안 입자상 물질에서 휘발한 가스상 물질에 의해 음의 오차가 발생할 수 있다(정장표 등, 1997). 대기 중 황산염, 질산염 등 수용성 성분의 시료채취시에는 음의 오차와 양의 오차가 발생할 수 있다. 황산화물, 질소산화물, 수분 등에 의해 필터상에서 발생하는 양의 오차는 중성인 테플론 필터를 이용함으로써 최소화시킬 수 있다. 그러나 질산염은 휘발에 의한 손실로 인해 필터팩을 이용한 시료채취 방법은 음의 오차를 발생한다(Chang *et al.*, 2000; Brook and Dann, 1999; Hering and Cass, 1999; Kim *et al.*, 1999; Matsumoto and Okita, 1998; Tsai and Perng, 1998). 필터상에서 질산염의 휘발은 주로 입자상 질산암모늄( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )의 휘발로 인하여 발생한다. 이와 같은 질산암모늄의 휘발은 측정시간, 필터 통과속도(filter face velocity),

측정기간 중에 필터상의 미세입자의 성상(황산염의 농도 등), 온도, 습도 등과 같은 인자에 의해서 좌우된다(Stelson and Seinfeld, 1982).

이러한 미세입자의 산성물질 휘발문제를 조사하기 위해, 본 연구에서는 디누더 측정기(Annular Denuder System, ADS)를 사용하였다. 디누더 측정기의 장점은 필터팩 전단에 설치한 여러 단의 디누더에서 가스상 물질을 선택적으로 흡착시켜 2차 입자상물질의 생성을 최소화시킬 수 있다는 점이다. 그리고 이를 통해 시료 채취시 대기상태에 가장 근접한 조건으로 산성가스와 산성어로졸의 농도를 정확히 분석할 수 있다는 점을 들 수 있다(정장표 등, 1997). 필터전단에 디누더를 설치하여 산성가스를 제거하면 디누더 이후 부분인 필터와 후단의 백업필터에서 채취하는 모든 성분들을 입자상물질로 간주할 수 있다. 이러한 장점 때문에 IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) 등에서는 디누더 사용을 권장하고 있다. 그러나 디누더법은 사용 방법이 번거롭기 때문에 아주 보편적이지는 않다(이시혜 등, 2004).

본 연구에서는 서울의 주요 측정점들에서 계절별로 디누더 샘플러를 이용하여  $\text{PM}_{2.5}$ 를 측정하였다. 그리고 이들 시료로부터 분석한 가스상 질산과 질산염 자료를 이용하여 시료채취 시 테플론 필터의 질산염 휘발손실(nitrate loss)을 측정하고, 이에 대한 온도, 일사량, 습도 등 기상인자의 영향을 조사하였다. 또한, 가스상 질산과 입자상 질산염의 농도비와 질산염의 휘발 손실을 분석하였다. 이러한 연구 결과는 미세입자의 측정에서 정량의 정확도를 향상시키는 데 필요한 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 보인다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 시료채취 위치 및 기간

본 연구를 위한 시료채취는 서울시에 위치하고 있는 기존 환경부 대기오염 상시측정망에서 수행하였다. 서울시 대기오염도의 대표성을 갖도록 하기 위하여 한강을 중심으로 강동, 강서, 강남 및 강북으로 구분하여 4개 측정망 지점(문래동: 영등포구 문래1동 대기오염 측정망, 지상 6m; 광화문: 덕수궁내 대기오

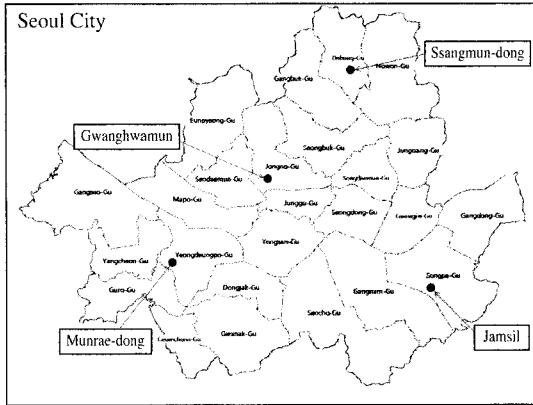


Fig. 1. Location of sampling sites.

염 측정망. 지상 2.5 m; 잠실: 송파구 잠실본동 대기오염 측정망, 지상 6 m; 쌍문동: 쌍문 2동 대기오염 측정망, 지상 6 m)에서 시료를 채취하였다. 그리고 시료 채취 및 분석 방법에 대한 상세한 내용은 강충민 등(1999)의 논문에 제시되어 있다.

측정기간은 1997년 4계절 동안 각 계절별로 7일간 연속적으로 수행하였다. 측정일은 2월 14일~20일, 5월 17일~23일, 8월 12일~18일, 10월 9일~15일로서 총 28일간 측정하였다. 측정된 총 샘플의 수는 93개로, 봄 28개, 여름 24개, 가을 26개, 겨울 15개이다. 지역별로는 문래동 21개, 광화문 24개, 잠실 21개, 쌍문동 25개이다.

2.2 시료채취 방법

질산염의 휘발손실을 정량화하기 위하여 디누더 측정기의 분석결과를 사용하였다. 디누더 측정기는 테플론으로 코팅한 사이클론( $d_p > 2.5 \mu\text{m}$ , 10 L/min), 0.1% (w/v) NaCl로 코팅한 디누더, 테플론 필터 및 나일론 용 필터팩(filter pack), 펌프, 유량계 등으로 구성하였다. 산성가스들은 디누더를 이용하여 채취하고, 가스상 성분과 분리된 미세입자( $d_p < 2.5 \mu\text{m}$ )는 47 mm 직경의 테플론 필터(PTFE filter, 1  $\mu\text{m}$ )에 채취하였다. 테플론 필터에서 기화한 에어로졸 상태의 질산염은 47 mm 직경의 나일론 필터(nylon filter, 1  $\mu\text{m}$ )를 사용하여 채취하였다. HNO<sub>3</sub>를 채취하기 위해 디누더의 내벽은 초순수 90 mL와 메탄올 10 mL 혼합용매에 NaCl을 0.1%가 되도록 녹인 용액으로 코

Table 1. Analytical condition of ion chromatograph.

IC (DX-500, Dionex)	Anion
Column	Ionpac AS4A 4 mm
Eluent solution	1.8 mM Sodium Carbonate+ 1.7 mM Sodium Bicarbonate
Flow rate	2.0 mL/min
Detector	CD 20 (Conductivity Detector)
Suppressor	ASRS-I 4 mm P/N 043189

팅하였다. 그리고 디누더 내벽은 깨끗한 공기를 약 2.5 L/min의 유량으로 흘러 건조하였다.

2.3 시료의 분석

가스상 질산과 미세입자를 채취한 테플론 필터 및 나일론 필터는 모두 10 mL의 초순수에 침적 후 초음파 세척기(Branson, 모델 8210)를 사용하여 이온성분을 용출하였다. 이때 실험에 사용한 물은 모두 18 M $\Omega$  정도의 초순수를 사용하였다. 시료용액은 분석 전까지 4°C 냉장고에 보관하였다. HNO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 비롯한 이온 성분들은 이온 크로마토그래피(Dionex DX-500)로 분석하였다. 이 때 HNO<sub>3</sub>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 분석한 이온 크로마토그래피의 분석조건은 표 1과 같고, 분석 데이터의 신뢰성 평가 결과는 강충민 등(1999)에 기술되어 있다. 그리고 이러한 방법으로 측정된 데이터에 대한 정도관리 결과를 보면 대체적으로 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 100%에 가까운 회수율을 나타내고 있다(Babich *et al.*, 2000).

3. 결과 및 고찰

3.1 질산의 농도 및 휘발 특성

서울시 4개 지역에서 계절별로 측정된 질산염의 농도, 질산염의 휘발손실률, 기상인자들을 표 2에 제시하였다. 여기에서 총 질산염의 농도는 테플론 필터와 나일론 필터로 측정된 질산염 농도의 합으로서 식(1)과 같다. 질산염의 휘발손실은 총 질산염 농도에 대한 나일론 필터의 농도 비로 식(2)에 의해 계산하였다(강병욱과 이학성, 2002).

$$\text{Total nitrate} = \text{Teflon filter nitrate} + \text{Nylon filter nitrate} \quad (1)$$

**Table 2. Seasonal variations of nitrate concentrations between filter types, nitrate loss, and meteorological parameters.**

Category	Season	Ave.	SD <sup>a</sup>	Min.	Max.	N <sup>b</sup>
Nitrate (µg/m <sup>3</sup> : Teflon filter)	Spring	0.73	0.74	0.04	3.28	28
	Summer	0.18	0.16	0.03	0.74	24
	Fall	0.62	0.45	0.17	1.58	26
	Winter	1.90	1.26	0.02	4.46	15
Nitrate (µg/m <sup>3</sup> : Nylon filter)	Spring	0.21	0.09	0.00	0.33	28
	Summer	0.15	0.13	0.05	0.58	24
	Fall	0.17	0.26	0.00	1.21	26
	Winter	0.47	0.24	0.00	0.75	15
Total nitrate (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>c</sup>	Spring	0.85	0.76	0.10	3.35	28
	Summer	0.33	0.28	0.09	1.32	24
	Fall	0.80	0.61	0.17	2.37	26
	Winter	2.37	1.41	0.02	5.08	15
Nitrate loss <sup>d</sup> (%)	Spring	23.8	20.1	0.00	64.3	28
	Summer	45.5	15.1	30.9	89.4	24
	Fall	20.6	13.2	0.00	51.1	26
	Winter	19.7	12.1	0.00	39.1	15
HNO <sub>3</sub> (g) (µg/m <sup>3</sup> )	Spring	1.21	0.88	0.08	3.57	28
	Summer	0.64	0.41	0.06	1.41	24
	Fall	1.45	0.77	0.41	2.95	26
	Winter	3.73	1.49	1.44	6.94	15
Temperature (°C)	Spring	16.1	1.3	14.0	17.7	28
	Summer	27.6	0.4	27.1	28.3	24
	Fall	13.7	1.6	11.4	16.7	26
	Winter	1.2	3.2	-3.7	4.3	15
Solar radiation (MJ/m <sup>2</sup> /h)	Spring	0.70	0.24	0.23	0.94	28
	Summer	0.84	0.11	0.60	0.91	24
	Fall	0.53	0.05	0.47	0.60	26
	Winter	0.42	0.11	0.27	0.56	15
Relative humidity (%)	Spring	63.1	4.3	57.1	67.7	28
	Summer	60.9	5.0	55.0	68.4	24
	Fall	54.6	9.1	42.5	65.0	26
	Winter	54.0	8.8	47.0	69.3	15

<sup>a</sup>Standard deviation  
<sup>b</sup>Number of samples  
<sup>c</sup>Total nitrate=Teflon filter nitrate+Nylon filter nitrate  
<sup>d</sup>Nitrate loss=(Nylon filter nitrate/Total nitrate) × 100 (%)

$$\text{Nitrate loss (\%)} = \left( \frac{\text{Nylon filter nitrate}}{\text{Total nitrate}} \right) \times 100 \quad (2)$$

전체 측정기간 중 테플론 필터와 나일론 필터에 의해 채취된 질산염은 각각 0.74, 0.19 µg/m<sup>3</sup>으로 나타났으며, 총 질산염은 0.94 µg/m<sup>3</sup>였다. 총 질산염의 농도는 강병욱과 이학성(2002)이 청주지역에서 측정 한 3.63 µg/m<sup>3</sup>, Kim *et al.* (1999)이 LA 시내지역에서 측정 한 연평균 농도 7.7 µg/m<sup>3</sup>, Chow *et al.* (1994)이

캘리포니아 8개 지역에서 측정한 농도인 4.97~28.84 µg/m<sup>3</sup> 등과 비교하면, 낮은 수준이다. 이처럼 본 연구의 질산염 농도가 비교적 낮은 것은 다음과 같은 이유로 추정된다. 첫째, 가장 높은 농도(2.37 µg/m<sup>3</sup>)를 나타낸 겨울철의 질산염 농도의 측정일수는 4일인 반면, 가장 낮은 농도(0.33 µg/m<sup>3</sup>)를 보인 여름철의 유효 측정일수는 7일이었다. 둘째, 질산염은 PM<sub>2.5</sub>중 대부분 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>로 존재하는 대표적인 2차 오염물질로 측정지점의 고도에 따라 다소 차이를 보일 수도 있다. 즉, 고도가 낮으면 측정 농도가 낮게 평가될 수도 있다. Lee *et al.* (1999)이 동일한 방법으로 비슷한 기간(1996년 10월부터 1997년 9월까지)에 서울시(건국대학교 공과대학옥상, 지상 17 m)에서 측정한 질산염 농도는 5.97 µg/m<sup>3</sup>로 훨씬 높게 나타나고 있다. 따라서, 본 연구기간 중 낮은 농도경향은 측정 또는 분석오차에 의한 것이라기 보다는 불균형적인 측정일수와 낮은 고도의 측정점 위치에 기인하였을 것으로 사료된다. 이처럼 본 연구에서 나타난 낮은 질산염 농도는 다른 연구들에서도 보고되고 있다. Brauer *et al.* (1991)이 보스턴에 측정한 농도는 0.54 µg/m<sup>3</sup>이며, Waldman *et al.* (1991)이 애틀란타 도심에서 측정한 농도는 0.96 µg/m<sup>3</sup>로 본 연구와 유사한 수준을 보이고 있다. 또 질산염의 손실률은 27.4%로, 이는 Kim *et al.* (1999)의 연구에서 나타난 30%, 강병욱과 이학성(2002)의 34% 등과 대체적으로 비슷한 수준이다.

전체 측정자료의 휘발손실을 알아보기 위하여, 테플론 필터에서 측정한 질산염과 총 질산염의 농도를 그림 2에 나타내었다. 전체 측정자료 중 93.5%의 테플론 필터에서 휘발손실이 발생하였다. 질산염 휘발손실이 발생하지 않는 경우는 총 6회로서 봄 3회, 가을 1회, 겨울 2회였다. 전체 측정자료에 대한 선형 회귀식의 기울기는 0.85로 강병욱과 이학성(2002)이 연구한 0.88과, Tsai and Perng (1998)이 대만에서 측정한 0.88과 유사한 결과를 나타내었다.

측정지역에 따른 질산염 등의 농도 요약결과를 표 3에 제시하였다. 서울시 문래동, 광화문, 잠실, 쌍문동 등 4곳의 측정지역 중 총 질산염은 쌍문동에 1.08 µg/m<sup>3</sup>로 가장 높았다. 반면 잠실이 0.87 µg/m<sup>3</sup>로 가장 낮았다. 쌍문동은 테플론 필터에서 측정된 질산염은 0.94 µg/m<sup>3</sup>로 가장 높은 반면, 나일론 필터에 채취된 질산염은 0.15 µg/m<sup>3</sup>로서 가장 낮았다. 따라서 질산

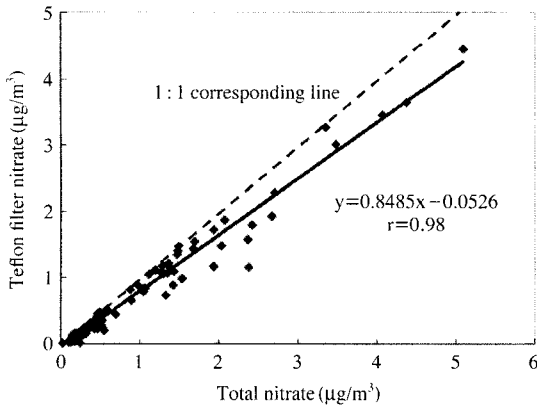


Fig. 2. Cross correlation between total nitrate and particulate nitrate.

염의 휘발손실률이 13.4%로서 가장 낮았다. 반면 광화문이 테플론 필터의 질산염은 가장 낮은 0.61 µg/m<sup>3</sup>, 나일론 필터의 질산염은 가장 높은 0.25 µg/m<sup>3</sup>로서 28.6%의 가장 높은 휘발손실률을 보였다. 각 측정지점에 따라 질산염 농도와 휘발특성은 다소 다르게 나타났다. 그러나 전체 평균에 대한 총 질산염의 지역별 편차가 -7%~15%로서 크지 않고, 측정지역의 NO<sub>x</sub> 및 질산염 배출특성을 질산염 휘발 특성과 직접적으로 연계하여 분석하는 것은 쉽지 않다. 그리고, 질산염 휘발 특성은 측정지역의 배출량 특성보다 온도 및 상대습도와 같은 기상인자의 영향을 크게 받는 것으로 나타났다. 따라서 기상인자의 차이가 뚜렷하게 구분되는 계절에 초점을 맞추어 분석을 하였다.

3.2 질산 농도의 계절별 비교

총 질산염의 계절적 변화는 겨울(2.37 µg/m<sup>3</sup>) > 봄(0.85 µg/m<sup>3</sup>) > 가을(0.80 µg/m<sup>3</sup>) > 여름(0.33 µg/m<sup>3</sup>)의 순으로 나타났다. 겨울의 총 질산염이 다른 계절에 비해 매우 높았으며, 여름은 봄, 가을에 비해 낮은 농도를 보였다. 테플론 필터에서 휘발된 후 나일론 필터로 채취된 질산염은 겨울(0.47 µg/m<sup>3</sup>) > 봄(0.21 µg/m<sup>3</sup>) > 가을(0.17 µg/m<sup>3</sup>) > 여름(0.15 µg/m<sup>3</sup>) 순으로 총 질산염과 같은 계절적 경향을 보였다. 청주지역에서 계절별 질산염을 분석한 강병욱과 이학성(2002)의 연구에서도 총 질산염의 농도가 겨울이 가장 높은 반면 여름이 가장 낮고 봄과 가을이 비슷한

Table 3. Spatial variations of nitrate concentrations on filters and nitrate loss.

Category	Season	Ave.	SD <sup>a</sup>	Min.	Max.	N <sup>b</sup>
Teflon filter)	Munrae-dong	0.70	0.84	0.02	3.65	21
	Gwanghwamun	0.61	0.61	0.03	2.29	24
	Jamsil	0.70	0.76	0.04	3.02	21
	Ssangmun-dong	0.94	1.19	0.04	4.46	25
Nylon filter)	Munrae-dong	0.22	0.23	0.00	0.78	21
	Gwanghwamun	0.25	0.28	0.00	1.21	24
	Jamsil	0.17	0.17	0.00	0.73	21
	Ssangmun-dong	0.15	0.18	0.00	0.63	25
Total nitrate (µg/m <sup>3</sup> ) <sup>c</sup>	Munrae-dong	0.92	1.02	0.02	4.37	21
	Gwanghwamun	0.86	0.80	0.13	2.70	24
	Jamsil	0.87	0.88	0.14	3.48	21
	Ssangmun-dong	1.08	1.32	0.09	5.09	25
Nitrate loss <sup>d</sup> (%)	Munrae-dong	24.3	19.1	0.0	64.3	21
	Gwanghwamun	28.6	21.3	0.0	89.4	24
	Jamsil	19.4	17.7	0.0	75.9	21
	Ssangmun-dong	13.4	16.4	0.0	52.7	25
HNO <sub>3</sub> (g) (µg/m <sup>3</sup> )	Munrae-dong	1.47	1.50	0.08	6.94	21
	Gwanghwamun	1.35	1.20	0.06	4.51	24
	Jamsil	1.38	1.12	0.11	4.22	21
	Ssangmun-dong	1.92	1.51	0.30	5.60	25

<sup>a</sup>Standard deviation

<sup>b</sup>Number of samples

<sup>c</sup>Total nitrate=Teflon filter nitrate+Nylon filter nitrate

<sup>d</sup>Nitrate loss=(Nylon filter nitrate/Total nitrate) × 100 (%)

농도를 보였다. 그러나 서울지역의 봄, 가을, 여름의 총 질산염 농도는 청주지역의 값(1.10~4.36 µg/m<sup>3</sup>)보다 낮았다.

질산염 휘발손실률은 여름(45.5%) > 봄(23.8%) > 가을(20.6%) > 겨울(19.7%)으로 총 질산염, 나일론 필터에 채취한 질산염 농도와 다른 계절 경향이 나타났다. 총 질산염의 농도가 가장 높은 겨울에 가장 낮은 휘발손실률을 보였고, 여름은 반대의 특성이 나타남을 알 수 있었다. 질산염의 휘발은 온도와 매우 밀접한 관련이 있는데, 이는 계절별 평균온도의 순서가 여름(27.6°C) > 봄(16.1°C) > 가을(13.7°C) > 겨울(1.2°C)로서 질산염 휘발손실률의 계절적 경향과 일치함으로 알 수 있다(그림 3). 계절별 온도가 높아짐에 따라 질산염의 휘발손실률이 높아지는 것은 강병욱과 이학성(2002)의 연구와 일치한다. 일사량도 여름(0.84 MJ/m<sup>2</sup>/h) > 봄(0.70 MJ/m<sup>2</sup>/h) > 가을(0.53 MJ/m<sup>2</sup>/h) > 겨울(0.42 MJ/m<sup>2</sup>/h) 순으로 나타나 질산염 휘발손실률 및 온도의 계절적 경향이 일치함을 알 수

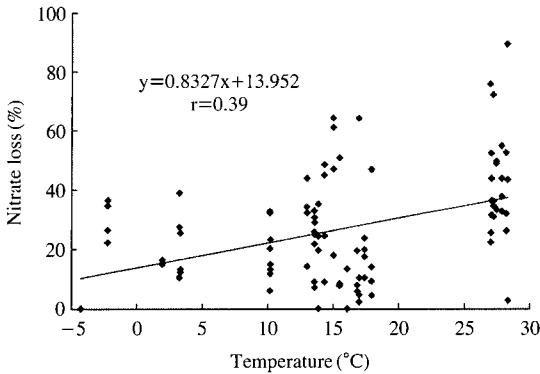


Fig. 3. Relationship between temperature and nitrate loss.

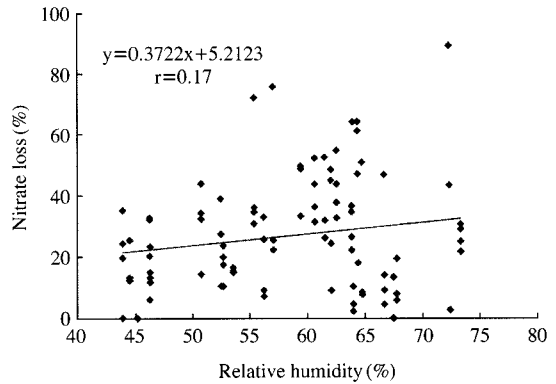


Fig. 4. Relationship between nitrate loss and relative humidity.

있었다.

### 3.3 기상인자에 따른 휘발 특성

질산염의 휘발과 관련하여 온도 다음으로 영향을 주는 인자는 상대습도이다. 상대습도가 낮을수록 휘발손실률은 증가하며, 상대습도가 60% 이하일 경우 질산암모늄(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)의 휘발손실이 증가하는 것으로 보고되었다(Forrest *et al.*, 1980). 그러나 본 연구에서 상대습도에 의한 휘발손실률의 차이는 뚜렷하게 나타나지 않았다. 상대습도에 따른 휘발손실률을 나타낸 그림 4에서는 상대습도가 낮아짐에 따라 휘발손실률은 오히려 감소하는 경향을 보였다. 상대습도에 따른 휘발손실률을 분석하기 위해 2.4°C의 온도차를 보이는 봄과 가을에 대하여 습도와 휘발손실률을 분석하였다. 여름과 겨울의 온도차는 26.4°C로서 휘발손실률에 미치는 온도의 영향이 상대습도보다 상당히 크기 때문에 두 계절은 제외하였다. 봄과 가을의 평균 상대습도는 각각 63.1%, 54.6%로 가을이 8.5% 낮은 값을 보였으나 휘발손실률은 봄이 23.8%로 가을의 20.6%보다 3.2% 높게 나타났다. 이는 평균온도가 봄이 16.1°C, 가을이 13.7°C로서 봄의 온도가 가을보다 높은 것이 주요 원인으로 보인다. 봄과 가을의 일평균 상대습도는 42.5%~67.7%인데 이 범위 내에서는 테플론 필터상의 질산염 휘발손실에 미치는 상대습도의 영향이 온도의 영향보다 적은 것으로 생각된다.

일반적으로 질산염의 휘발손실은 질산염 결합에서 대부분을 차지하는 질산암모늄의 분해(decomposi-

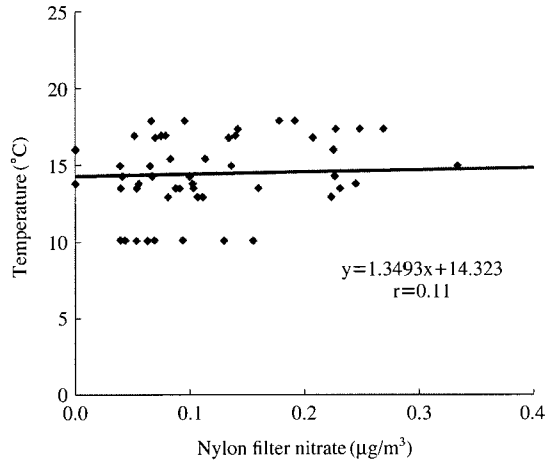
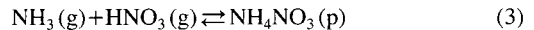


Fig. 5. Temperature dependence of nitrate loss for spring and fall.

tion)에 의해 발생하는 것으로 보고되었으며(Stelson *et al.*, 1979), 이에 대한 반응식은 식(3)과 같다.



식(3)에서 평형은 온도에 가장 크게 의존하는데, 온도가 높으면 가스상의 NH<sub>3</sub>와 HNO<sub>3</sub>의 농도가 높아지고, 온도가 낮으면 역반응으로 반응이 진행되어 입자상태인 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>가 많이 생성된다. 테플론 필터상에 채취된 질산염에 대하여 질산암모늄이 질산염으로 존재하는 경계 온도는 Russell *et al.* (1983)의 연구에 의하면 15°C로 보고하였으며, 강병욱과 이학

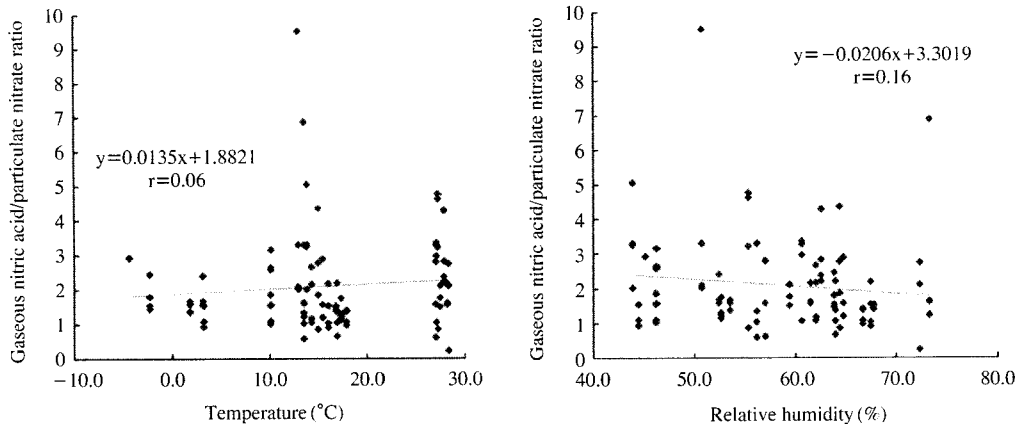


Fig. 6. Relationship between meteorological properties and gaseous nitric acid/particulate nitrate ratio.

성(2002)은 8.1°C로 분석하였다. 본 연구에서 질산염 휘발이 발생하는 온도를 추정하기 위하여 기존 연구를 참고하여 측정기간중 일평균 온도가 14.0~17.7°C인 봄과, 11.4~16.7°C인 가을을 분석 대상으로 선택하였다. 그림 5에 나일론 필터에서 채취된 질산염 농도와 온도와의 선형회귀식( $y=1.3493x+14.323$ )을 나타내었다. 이 식에 의하면 나일론 필터의 질산염 농도가 0이 되는 14.3°C부터 질산염 휘발손실이 일어나기 시작하는 것으로 보인다.

### 3.4 가스상 질산 및 입자상 질산염의 농도비

본 연구에서는 테플론과 나일론 필터에 채취한 입자상 질산염뿐 아니라, 디누더를 이용하여 가스상으로 존재하는 HNO<sub>3</sub>를 채취하여 분석하였다. HNO<sub>3</sub>의 계절적 경향은 겨울(3.73 µg/m<sup>3</sup>) > 가을(1.45 µg/m<sup>3</sup>) > 봄(1.21 µg/m<sup>3</sup>) > 여름(0.64 µg/m<sup>3</sup>)으로 나타났다. 일반적으로 대기 온도가 높은 여름에 가스상 HNO<sub>3</sub>의 농도가 타 계절에 비해 높은 것으로 알려져 있으나, 본 연구에서는 겨울이 가장 높고, 여름이 가장 낮았다. 겨울에 총질산염과 HNO<sub>3</sub> 모두 가장 높은 농도를 보이며 여름에 낮은 농도를 보이는 것은 전술한 바와 같이 불균형적인 측정일수와 낮은 고도의 측정점 때문으로 생각된다.

온도 및 습도에 의한 계절적 차이를 분석하기 위해 입자상 질산염에 대한 가스상 질산의 농도비를 이용하였다. 가스상 질산/입자상 질산염의 농도비는 여름이 1.94로서 가을(1.81), 겨울(1.57)보다 높게 나타났

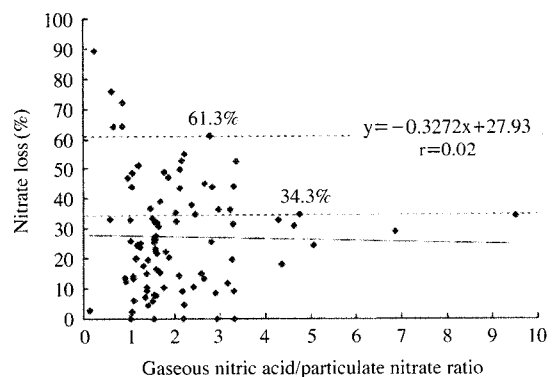


Fig. 7. Relationship between gaseous nitric acid/particulate nitrate ratio and nitrate loss.

으며, 봄이 1.43으로 가장 낮은 값을 보였다. 대기 중의 질산염 존재 형태는 테플론 필터상에서 발생하는 입자상 질산염의 휘발손실률의 경우와 달리 온도 이외에도 상대습도의 영향을 받는 것으로 나타났다. 그림 4에서 나타나듯 휘발손실률은 상대습도가 증가함에 따라 증가하였고, 상대습도보다 온도에 의한 영향이 뚜렷하였다. 그러나 가스상 질산/입자상 질산염의 농도비는 상대습도가 낮을수록 증가하는 경향을 보였다(그림 6). 여름은 계절 평균 온도가 27.6°C로서 타 계절에 비해 8.5~26.4°C 높기 때문에 습도가 가을과 겨울보다 높음에도 불구하고 휘발손실률과 비가 계절중 가장 높은 값을 보였다. 그리고 봄과 가을을 비교한 결과, 대기중 가스상 질산/입자상 질산염

비는 상대습도의 영향이 온도보다 더 큰 것으로 나타났다. 가을은 봄보다 온도는 2.4°C 낮아 식(3)의 평형에서 입자상 형태의 질산염으로 존재하기에 더 유리한 조건을 가졌다. 그러나 상대습도는 봄보다 8.5%가 낮은 54.6%로서 가스상 형태로 존재하기에 더 유리하였다. 두 조건이 서로 상반된 영향을 미쳤으나 상대습도의 영향이 더 크기 때문에 가을의 가스상 질산/입자상 질산염 비가 높은 결과를 보이는 것으로 생각된다. 겨울의 상대습도는 54.0%로 계절 중 가장 낮은 값을 보였다. 그러나 겨울이 봄에 비해 온도가 낮음에도 높은 비를 나타냈다. 이는 봄과 가을의 경우와 마찬가지로 상대습도의 영향이 온도보다 크게 나타난 결과로 사료된다. 대기중 가스상 질산/입자상 질산염 비가 온도보다 상대습도의 영향이 큰 것은 질산염 휘발손실률이 온도에 의한 영향이 더 크게 나타난 사실과 상반된 결과이다.

대기중 가스상 질산/입자상 질산염의 농도비와 테플론 필터상의 입자상 질산염의 휘발손실률을 그림 7에 나타내었다. 두 인자 간의 관계는 상관계수가 매우 낮은 값을 보였으나, 비가 1이 넘는 경우 61.3%보다 높은 휘발손실률은 없었으며, 비가 4 이상의 경우 휘발손실률은 34.3% 이하에서만 나타났다. 전반적으로 대기중 가스상 질산/입자상 질산염의 농도비가 증가함에 따라 휘발손실률은 감소하는 것으로 보인다. 이는 두 인자중 온도의 영향에 대해 휘발손실률이 가스상 질산/입자상 비보다 더 민감하게 반응하기 때문으로 생각된다. 휘발손실률을 가스상 질산/입자상 비로 나눈 값은 여름(0.23) > 봄(0.17) > 가을(0.15) > 겨울(0.13)로 계절별 온도 경향과 일치했다. 앞서 분석한 것과 같이 휘발손실률에 대한 상대습도의 영향이 크지 않고 온도의 영향이 절대적인 반면, 가스상 질산/입자상 비는 온도와 상대습도의 영향을 모두 받았기 때문에 민감도의 차이를 보이는 것으로 생각된다.

#### 4. 요약 및 결론

미세입자 측정시 발생하는 질산염 휘발손실을 계절에 따른 온도 및 습도 등의 기상 요인을 이용하여 분석하였다. 테플론 필터상에 일어나는 입자상 질산염의 휘발 손실은 여름, 봄, 가을, 겨울 순으로 나타났

으며, 이는 온도 및 일사량의 계절적 경향과 일치하였다. 질산염의 휘발손실은 질산염 결합의 대부분을 차지하는 암모늄 질산염의 분해에 의해 발생되는데, 이는 온도 및 상대습도의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 그러나 봄과 가을의 사례분석 결과 질산염 휘발특성은 온도의 영향을 크게 받는 반면 상대습도의 영향은 적은 것으로 생각된다. 질산염의 휘발이 발생하는 임계온도는 봄과 가을의 자료를 선형회귀식을 이용한 결과 14.3°C로 나타났다.

대기중 가스상 질산/입자상 질산염의 농도비는 여름, 가을, 겨울, 봄 순으로 나타났다. 비는 질산염의 휘발손실률의 경우와 달리 온도 이외에도 상대습도의 영향을 받았으며, 상대습도가 낮을수록 증가하는 경향을 보였다. 그리고 봄과 가을의 사례분석 결과 상대습도의 영향이 온도보다 큰 것으로 나타났다. 가스상 질산/입자상 질산염의 농도비가 증가함에 따라 휘발손실률은 감소하는 경향을 보였는데, 이는 두 인자중 온도의 영향에 대해 휘발손실률이 가스상 질산/입자상 비보다 더 민감하게 반응하기 때문으로 보인다.

#### 감사의 글

이 논문은 2004년도 건국대학교 학술진흥연구비 지원에 의한 논문입니다.

#### 참고 문헌

- 강병욱, 이학성 (2002) 미세입자(PM<sub>2.5</sub>) 측정시 발생하는 질산염(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 휘발에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 18(4), 297-303.
- 강병욱, 이학성, 김희강(1997) 청주지역 산성 가스상 물질과 미세입자 계절변동 특성, 한국대기보전학회지, 13(5), 333-343.
- 강충민, 이승일, 조기철, 안준영, 최민규, 김희강(1999) Annular Denuder System을 이용한 수도권지역의 산성 오염물질 및 PM<sub>2.5</sub> 성분농도 특성, 한국대기환경학회지, 15(3), 305-315.
- 강충민, 이학성, 강병욱, 이상권, 신우영 (2003) 서울시 미세입자 특성 및 CMB 모델을 이용한 배출원 기여도 산정, 한국대기환경학회 2003 춘계학술대회 논문집, 57-58.



- 김병화, 김동술(1999) 수원지역 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>10</sub>의 화학적 특성, 한국대기환경학회 1999 춘계학술대회 논문집, 21-23.
- 김창환, 한진석, 김정수, 안준영, 김정호, 김민영, 이민현, 조석주, 김정영, 박태술(2000) 대기환경기준 설정항목 실험실간 동시측정 비교, 한국대기환경학회 2000 추계학술대회 논문집, 299-301.
- 박승식, 김영준, 강창희(2000) PM<sub>2.5</sub> 및 PAHS 자료를 이용한 도시지역 PM<sub>2.5</sub> 분진 배출오염원의 정량적 연구, 한국대기환경학회 2000 추계학술대회 논문집, 71-73.
- 서울대학교(2005) 환경오염질량 모니터링을 통한 위해성 관리방안 구축에 관한 연구, 환경부.
- 여현구, 조기철, 최민규, 김희강(2000) 강화도 지역에서 겨울철 PM<sub>2.5</sub>의 화학적 성분 특성, 한국대기환경학회지, 16(4), 309-316.
- 이시혜, 김영성, 김용표, 김진영(2004) 광화학 상자모델과 기체/입자 평형모델을 이용한 서울·수도권의 계절별 질산염 농도 변화, 한국대기환경학회지, 20(6), 729-738.
- 정창표, 정창용, 이학성(1997) Annular Denuder System을 이용한 부산시 대기 중 산성오염물질의 특성, 한국대기보전학회지, 13(5), 397-410.
- Babich, P., M. Davey, G. Allen, and P. Koutrakis (2000) Method comparisons for particulate nitrate, elemental carbon, and PM<sub>2.5</sub> mass in seven US cities, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50(7), 1095-1105.
- Brauer, M., P. Koutrakis, G.J.P. Keeler, and J.D. Spengler (1991) Indoor and outdoor concentrations of inorganic acidic aerosols and gases, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 41(2), 171-181.
- Brook, J.R. and T.F. Dann (1999) Contribution of nitrate and carbonaceous species to PM<sub>2.5</sub> observed in Canadian cities, *Air & Waste Manage Assoc*, 49, 193-199.
- Chang, M.C., S. Constantinos, S.H. Kim, G. Henry, Jr., and S.L. William (2000) Reduction of nitrate losses from filter and impactor samplers by means of concentration enrichment, *Atmos. Environ.*, 34, 85-98.
- Chow, J.C., E.M. Fujita, J.G. Watson, L. Zhiqiang, R.L. Douglas, and L.A. Lowell (1994) Evaluation of filter based aerosol measurements during the 1987 southern California air quality study, *Environmental Monitoring and Assessment*, 30(1), 49-80.
- Forrest, J., R.L. Tanner, D. Spandau, D. Ted, and N. Leonard (1980) Determination of total inorganic nitrate utilizing collection of nitric acid on NaCl-impregnated filters, *Atmos. Environ.*, 14, 137-144.
- Hering, S. and G. Cass (1999) The Magnitude of bias in the measurement of PM sub (2.5) arising from volatilization of particulate nitrate from Teflon filters, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 49(6), 725-733.
- Kim, B.M., J. Lester, L. Tisopulos, and M.D. Zeldin (1999) Nitrate artifacts during PM<sub>2.5</sub> sampling in the south coast air basin of California, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 49, 142-153.
- Lee, H.S., C.-M. Kang, B.-W. Kang, and H.-K. Kim (1999) Seasonal variation of acidic air pollutants in Seoul, South Korea, *Atmos. Environ.*, 33, 3143-3152.
- Matsumoto, M. and T. Okita (1998) Long term measurement of atmospheric gaseous and aerosol species using an annular denuder system in Nara, Japan, *Atmos. Environ.*, 32(8), 1419-1425.
- NARSTO (2003) Particulate matter science for policy makers. A NARSTO Assessment, RPRI 1007735, <http://www.narsto.org/> (accessed in October 2008).
- Russell, A.G., J.M. Gregory, and R.C. Glen (1983) Mathematical modeling of the formation and transport of ammonium nitrate aerosol, *Atmos. Environ.*, 17(5), 949-964.
- Stelson, A.W. and J.H. Seinfeld (1982) Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, *Atmos. Environ.*, 16, 983-992.
- Stelson, A.W., S.K. Friedlander, and J.H. Seinfeld (1979) A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate, *Atmos. Environ.*, 13(3), 369-371.
- Tsai, C.J. and S.N. Perng (1998) Artifacts of ionic species for hi-vol PM<sub>10</sub> and PM<sub>10</sub> dichotomous samplers, *Atmos. Environ.*, 32(9), 1605-1613.
- Waldman, J.M., C.S.-K. Liang, R.K. Stevens, T. Vossler, J. Baugh, and W.E. Wilson (1991) Summertime patterns of atmospheric acidity in metropolitan Atlanta. Presentation at the 84th Annual Meeting of AWMA. Vancouver, British Columbia, 91-89.8.