

# Annular Denuder System을 이용한 수도권지역의 산성오염물질 및 PM<sub>2.5</sub> 성분농도 특성

## Characteristics of Acidic Air Pollutants and PM<sub>2.5</sub> Species in Seoul-Metropolitan Areas Using an ADS

강충민 · 이승일<sup>1)</sup> · 조기철<sup>2)</sup> · 안준영 · 최민규 · 김희강  
전국대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>서라벌대학 환경공업과  
<sup>2)</sup>동남보건대학 환경관리과  
(1999년 1월 9일 접수, 1999년 6월 7일 채택)

Choong Min Kang, Seung Il Lee<sup>1)</sup>, Ki Chul Cho<sup>2)</sup>,  
Jun Young An, Min Kyu Choi and Hui Kang Kim  
*Department of Environmental Engineering, Konkuk University*  
<sup>1)</sup>*Department of Environmental Industry, Sorabol College*  
<sup>2)</sup>*Department of Environmental Science, Dongnam Health College*  
(Received 9 January 1999; accepted 7 June 1999)

### Abstract

The annular denuder system (ADS) was used to determine characteristics of acidic air pollutants and PM<sub>2.5</sub> species in Seoul-metropolitan areas. All measurements were done simultaneously in downtown (Kwanghwamun, Mullae, Chamshil, Ssangmun dong) and outskirts (Puch n, Kuri cities) during four seasons. The samples were analyzed using ion chromatography for gas-phase matters (HCl, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub>) and particulate phase matters (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup>) and was measured fine particles (PM<sub>2.5</sub>). The seasonal mean concentrations of HCl, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> in downtown and outskirt areas were very similar. All chemical species monitored from this study showed seasonal variations. Nitric acid (HNO<sub>3</sub>) and Nitrous acid (HNO<sub>2</sub>) were showed higher concentrations during the summer. PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup> in the particulate phase matters were higher levels during the winter months. The concentrations of these components were 54.8, 3.82, 2.49, 1.80 and 1.02 μg/m<sup>3</sup>, respectively.

**Key words** : ADS, acidic air pollutants, PM<sub>2.5</sub>, Seoul-metropolitan areas, seasonal variation

### 1. 서 론

대기중 인위적 및 자연적 발생원에 기인하는 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 및 HCs는 균일반응 (homogeneous reac-

tion)과 불균일반응 (heterogenous reaction)을 통해서 산화되어 산성가스와 에어로졸을 형성한다. 대부분의 산성물질은 대기 중 구름, 안개, 에어로졸 액적중에서 균일반응을 통해 생성되며, 입자표면에서 기상 물질의 불균일반응은 에어로졸농도가 높은 배출

원 근처에서 국한된다. 이와 같은 반응을 통해 생성된 산성오염물질 및 전구물질은 건성 및 습성침적(dry and wet deposition)을 통해 지표면에 침강되어 생태계에 직·간접적인 영향을 줄 뿐만 아니라 산성우 및 동식물의 호흡기질환에 중요한 영향을 미친다(Petros *et al.*, 1989).

대기 중 에어로졸의 농도 및 조성은 환경대기중에서 인위적 오염원의 기여를 평가할 수 있는 중요한 인자가 되며, 그 중에서 미세입자의 중요성은 더 크다고 하겠다. 특히 최근 연구에 의하면 미세입자는 대도시지역에서 시정장애 뿐만 아니라 인체의 호흡기 질환에 보다 밀접한 관련성을 가지는 것으로 보고되고 있으며, 실내 대기질에 주는 영향도 매우 커서 실외 대기가 실내 공기에 60% 이상 영향을 준다고 한다(Lee *et al.*, 1997; Pope *et al.*, 1995).

이러한 중요성을 평가하기 위하여 미세입자와 산성오염물질을 동시에 측정할 수 있는 ADS(Annular Denuder System)가 사용되고 있다. 이 장치는 기존의 이중필터(Dual Filter Pack)법에서 발생하는 다음과 같은 측정오차를 최소화할 수 있는 장점을 가지고 있다. ① 테프론필터 위에서  $\text{NO}_3^-$ 염이  $\text{H}_2\text{SO}_4$  및 HCl과 반응하여  $\text{HNO}_3$ 를 휘발시켜 측정오차를 유발 ② 테프론필터 위에서  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 가  $\text{HNO}_3$ 와  $\text{NH}_3$ 로 해리되어 측정오차를 유발. 이러한 측정오차는 포집된 입자의 조성, 대기온도( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  해리상수에 영향), 상대습도 및 계절변화에 따라 대기중  $\text{HNO}_3$  농도의 16~26%까지 오차를 유발시킨다고 보고되었다(Spicer *et al.*, 1982). 따라서 본 연구에서는 이중필터법에서 발생될 수 있는 측정오차를 최소화할 수 있고, 미세입자와 산성오염물질을 동시에 측정할 수 있는 ADS를 이용하였다.

본 연구의 목적은 서울시를 중심으로 한 수도권 지역에서 산성우, 시정장애 및 호흡기 질환에 중대한 악영향을 미치는 산성오염물질과 미세입자의 주·야간별 및 계절별 농도특성과 수도권지역에서의 종합적인 대기질 현황을 파악하고자 하였다.

## 2. 실험 및 분석방법

### 2.1 시료채취

시료채취지점은 그림 1에 나타난 것과 같이 서울의 한강을 중심으로 강동, 강서, 강남 및 강북으로

행정구역별로 분류하고 대기오염도를 대표할 수 있는 4개지점인 서울시 광화문(상업지역), 문래동(준공업지역), 잠실(주거지역) 및 쌍문동(주거지역)과 서울시 외곽지역으로서 구리시 수택동(주거지역), 부천시 심곡동(준공업지역)을 선정하였으며, 기존의 대기오염 상시측정소에서 시료를 채취하였다. 시료채취기간은 1997년 2월 14일부터 1997년 10월 15일까지 사계절동안 각 계절별로 7일간 연속적으로 시료채취하였으며, 산성오염물질의 주·야간변화를 평가하기 위하여 주간(09:00~19:00), 야간(20:00~익일 08:00)으로 분류하여 총 306회(겨울철 48회, 봄철 87회, 여름철 89회, 가을철 82회)에 걸쳐 측정하였다. 단, 겨울철 측정시에는 측정소의 제약성으로 인해 주간에만 한정하여 측정하였다. 또한 미세입자( $\text{PM}_{2.5}$ )는 분석에 사용된 분석기기 검출한계의 문제로 인하여 연속적으로 1회/일 측정하였다.

측정에 사용된 장치는  $\text{PM}_{2.5}$ ( $dp < 2.5 \mu\text{m}$ )만을 분리 포집할 수 있는 테프론코팅 싸이클론(Cyclone), 0.1% (W/V) NaCl 및 1% (W/V)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 로 각각 코팅하여 직렬로 연결한 2개의 더누더(Denuder, URG사), 테프론필터(PTFE Membrane Filter,  $1 \mu\text{m}$ )와 나일론필터(Nylon Membrane Filter,  $1 \mu\text{m}$ )를 넣을 수 있는 필터팩(Filter Pack), 펌프 및 유량계로 구성되며, 포집유량은 10 l/min이었다. NaCl 용액으로 코팅된 첫 번째 더누더에서는  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ 를 선택적으로 포집하고,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용액으로 코팅된 두 번째 더누더에서는 HCl,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ 만을 선택적으로 포집하였다. 또한 테프론필터에서는 미세입자를, 나일론필터에서는 입자에서 휘발되는  $\text{NO}_3^-$ 를 포집하여 측정오차를 최소화 하였다.

### 2.2 분석방법

산성오염물질이 포집된 더누더는 증류수 5 ml를 사용하여 포집후 바로 추출하였고, 테프론필터와 나일론 필터는 증류수 10 ml를 추출병에 넣고 초음파추출기(Ultrasonic bath; Branson 8210)로 30분간 추출하였다. 이때 사용된 모든 증류수는 18 megaohm-cm 이상의 비저항을 가진 초순수를 사용하였다. 또한 테프론필터의 경우,  $\text{PM}_{2.5}$  농도를 평가하기 위하여 포집전·후에 항량시킨 후 Chemical Mass Balance (Satorius R200D)에서 무게를 측정하여 포집전·후의 무게차로서  $\text{PM}_{2.5}$  농도를 평가하였고, 추

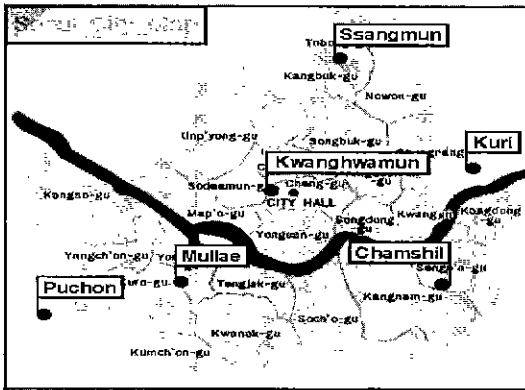


Fig. 1. Sampling Sites.

출시에는 초순수와와의 접촉을 좋게 하기 위하여 100 μl 실린지를 사용하여 메탄올을 적신 후 추출하였다. 디누더와 필터에서 추출된 용액은 분석시까지 4°C로 유지된 냉장고에서 보관하였고, 자동샘플러가 부착된 이온크로마토그래피(Dionex DX-500)로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 2단 디누더의 신뢰성 검토

본 연구에 사용된 2단 디누더의 가스포집에 대한 신뢰도를 검토하기 위하여 서울시 모진동에 위치한 건국대학교 공과대학 옥상에서 1998년 6월 1일부터 6월 12일까지 3종류의 디누더 세트(그림 2)를 이용하여 동시에 7회에 걸쳐 시료를 채취하였다. 그림 2(a)에 나타난 1단 디누더는 코팅용액을 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액만을 사용하여 산성오염물질을 포집하였고, 그림 2(b)는 2단 디누더에 각각 NaCl과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액을 코팅하였으며, 그림 2(c)에는 NH<sub>3</sub>를 추가로 포집하기 위해 세 번째 디누더에 1%(W/V) citric acid 용액을 코팅한 3단 디누더를 사용하였다.

포집된 시료는 본 연구의 시료와 동일한 방법으로 추출되어 분석하였으며, 이때 일반적으로 산성오염물질을 포집하는데 사용되는 3단 디누더의 각 측정항목별 포집효율을 100%로 가정하였다.

표 1에서 1단 및 2단 디누더에서 측정된 농도를 3단 디누더에서 측정된 농도와 비교해보면, 1단 디누더의 경우 가장 큰 차이를 나타내고 있는 항목은

Table 1. The results of ADS performance.

(units : μg/m<sup>3</sup>)

Date	Stage NO.	HCl	HNO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>
6/1	1 Stage	0.24	0.20	0.58	2.41
	2 Stages	0.18	0.48	0.30	2.54
	3 Stages	0.17	0.49	0.31	2.54
6/6	1 Stage	0.13	0.08	0.18	0.11
	2 Stages	0.15	0.19	0.13	0.08
	3 Stages	0.13	0.11	0.15	0.09
6/8	1 Stage	0.24	0.62	0.49	1.84
	2 Stages	0.24	0.67	0.46	1.69
	3 Stages	0.36	0.71	0.46	1.94
6/9	1 Stage	0.26	0.07	1.01	0.44
	2 Stages	0.41	0.24	0.79	0.43
	3 Stages	0.39	0.21	0.63	0.43
6/10	1 Stage	0.17	0.12	0.81	0.63
	2 Stages	0.37	0.21	0.81	0.70
	3 Stages	0.43	0.22	0.60	0.68
6/11	1 Stage	0.34	0.15	1.11	1.42
	2 Stages	0.51	0.38	1.25	1.76
	3 Stages	0.61	0.44	1.18	1.78
6/12	1 Stage	0.22	0.20	1.13	0.66
	2 Stages	0.49	0.42	0.96	0.87
	3 Stages	0.54	0.43	0.86	0.78

HNO<sub>2</sub>로서 측정시 모두 3단 디누더에 비해 크기는 1/3배까지 작은 값을 나타낸 반면 HNO<sub>3</sub>의 경우는 6월 11일을 제외하면, 모든 측정값들이 3단에 비해 큰 값을 나타냈다. 이는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액으로 코팅된 하나의 디누더로 HNO<sub>2</sub>와 HNO<sub>3</sub>를 동시에 포집하였을 때 많은 양의 HNO<sub>2</sub>가 O<sub>3</sub>과 같은 산화제에 의해서 HNO<sub>3</sub>로 산화되어 측정오차를 유발하는 것으로 사료되었다. 반면 SO<sub>2</sub> 농도는 각각의 디누더 세트에 대해서 큰 차이를 나타내지 않아 SO<sub>2</sub>만을 측정하였을 때는 1단, 2단, 3단 모두 측정결과가 신뢰도가 높은 것으로 평가되었다. 하나의 디누더를 사용하였을 때와는 달리 본 연구에서 사용된 두 개의 디누더를 직렬로 연결한 경우, 즉, 첫번째 디누더에는 NaCl 용액을 코팅시키고 두번째 디누더에는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액을 코팅시킨 2단 디누더의 경우는 세번째 디누더에 Citric Acid 용액을 추가로 코팅시킨 3단 디누더의 측정결과와 비교하였을 때 매우 비슷한 농도를 나타냈다. 따라서 산성오염물질을 포집하기 위해서는 2단 이상의 디누더가 사용되어야 하며, 본 연구에서 사용된 2단의 디누더는 산성오염물질을 포집하는데

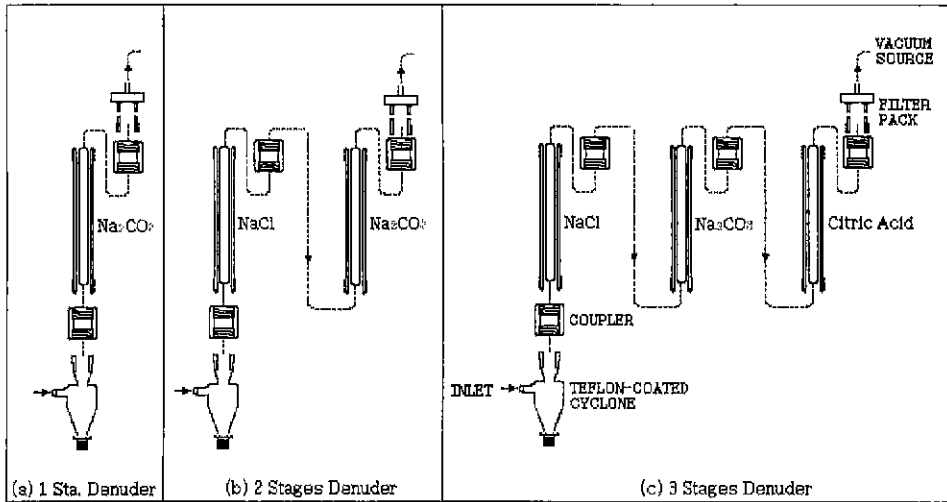


Fig. 2. Schematic diagram of denuder performance.

적합한 것으로 사료되었다.

### 3.2 산성오염물질의 특성

#### 3.2.1 산성오염물질의 계절변화

표 2에는 본 연구기간 중 측정된 결과를 서울시 중심지역과 외곽지역으로 분류하여 평균, 표준편차, 범위값, 측정횟수를 나타냈다. 또한 통계학적 방법인 일원분산분석(one-way ANOVA)을 의해 계절에 따른 농도변화를 평가하였다.

표 2에서 보면 HCl은 대기의 산성화에 중요한 인자중의 하나로서 대부분 폐기물 소각등과 같은 발생원에서 직접 대기중으로 배출되는 것으로 알려져 있다(Petros *et al.*, 1989; Lightowlers *et al.*, 1988). 본 연구의 측정결과도 계절에 따른 차이 ( $p=0.464$ )를 크게 나타내고 있지 않아 사계절동안 폐기물소각이 이루어짐에 따른 것으로 생각되지만, 온도가 높은 계절인 여름과 가을철에 입자상  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이  $\text{NH}_3$ 와 HCl로 해리됨에 따라 사계절중 약간 높은 농도를 나타냈을 것으로 사료되었다.  $\text{HNO}_2$  ( $p=0.245$ )와  $\text{HNO}_3$  ( $p=0.000$ )의 경우는 표 3과 같은 생성 및 소멸 반응식 (1)~(9)를 고려할 수 있다(N.R.C. 1991).

$\text{HNO}_2$ 와  $\text{HNO}_3$ 는 자외선이 풍부한 여름철과 같이 온도가 높은 조건하에서 각종 라디칼이 생성되고, 주로 자동차의 배출가스에 기인하는  $\text{NO}_x$  화합

물이 다량존재할 때 높은 농도를 나타낸다. 또한 반응식 (5)와 (9)와 같이  $\text{NH}_3/\text{NO}_3$ 와  $\text{NH}_4/\text{NO}_2$ 가 여름철의 고온하에서는 해리되어 가스상  $\text{HNO}_3$ 와  $\text{HNO}_2$ 가 생성된다(Lec *et al.*, 1998; Steven, 1985). 표 3과 같이 본 연구의 측정결과도 이와 같은 메카니즘과 동일하게 온도와 자외선량이 높은 여름철에 높은 농도를 나타내어 수도권지역에서  $\text{HNO}_2$ 와  $\text{HNO}_3$ 의 생성은 광화학 반응 및 입자상염의 해리에 의한 생성이 지배적인 것으로 사료되었다. 또한 Kessler 등(1984)의 연구결과에 의하면,  $\text{HNO}_2$ 는 자동차의 배출가스 중에  $\text{NO}_x$ 의 0.15%에 해당되는 양이 배출된다고 하였는데, 여름철 차량에 부착된 에어컨의 가동으로 연료사용량이 증가하여  $\text{HNO}_2$ 의 농도가 증가한 것으로 사료되었다.

$\text{SO}_2$  ( $p=0.000$ )와  $\text{PM}_{2.5}$  ( $p=0.000$ ) 농도는 겨울철 및 봄철에 최대농도를 나타냈다. 일반적으로  $\text{SO}_2$ 와  $\text{PM}_{2.5}$  농도는 연료사용량과 깊은 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 특히  $\text{SO}_2$ 는 주로 난방등과 관련해서 배출원에서 직접 대기중으로 배출된다. 서울시의 계절별 연료사용량 추이는 겨울 > 봄 > 가을 > 여름철 순으로 겨울철에 주로 난방에 의한 연료사용량의 급증으로  $\text{SO}_2$  및 미세입자인  $\text{PM}_{2.5}$  농도가 증가하는 것으로 사료된다. 또한 서울시 중심지역과 외곽지역사이의 농도 및 계절별 추이는 그다지 뚜렷한 차이를 나타내지 않았고, 측정기간중 산성오염물

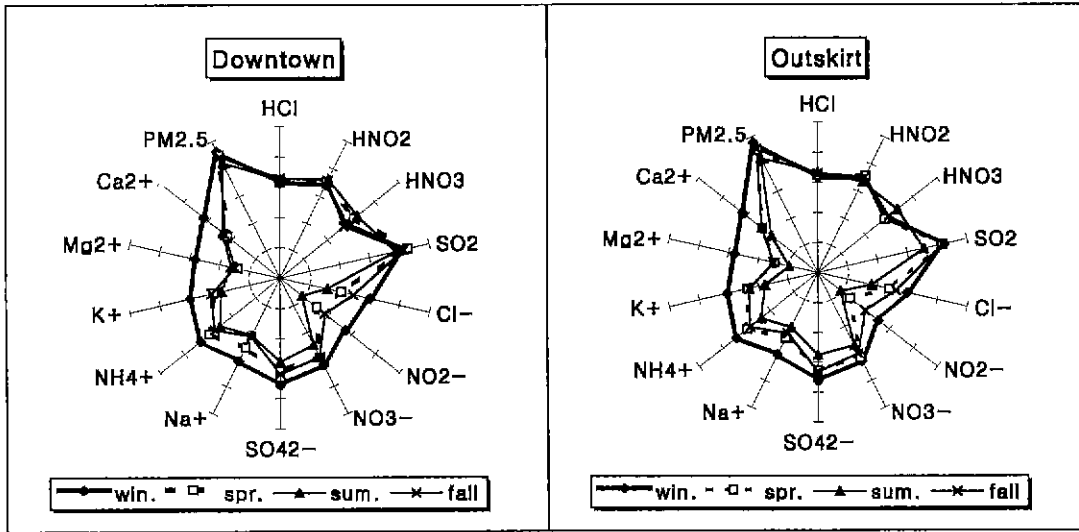


Fig. 3. Seasonal distribution of acid pollutants and ion species in each area.

Table 2. Summary of data.

Season	Species	Downtown Conc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				Outskirt Conc. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			
		Mean	SD <sup>a</sup>	Range	N <sup>b</sup>	Mean	SD <sup>a</sup>	Range	N <sup>b</sup>
Winter	HCl	1.35	0.34	0.32~3.32	32	1.46	0.72	0.46~4.43	16
	HNO <sub>2</sub>	2.55	1.19	0.68~5.48	32	2.99	1.34	1.07~6.06	16
	HNO <sub>3</sub>	0.70	0.24	0.16~1.53	32	0.77	0.33	0.25~1.44	16
	SO <sub>2</sub>	14.2	8.36	3.02~44.5	32	17.4	11.1	0.30~38.5	16
	PM <sub>2.5</sub>	43.4	14.1	6.8~72.7	23	66.2	16.8	31.4~149.0	12
Spring	HCl	1.54	0.99	0.27~12.3	56	1.76	0.99	0.34~6.21	27
	HNO <sub>2</sub>	3.38	1.18	0.46~10.1	57	3.81	0.58	1.08~8.84	28
	HNO <sub>3</sub>	1.35	0.88	0.15~16.1	57	0.66	0.17	0.21~1.71	28
	SO <sub>2</sub>	19.7	6.79	0.97~85.9	58	14.7	4.70	2.67~36.5	28
	PM <sub>2.5</sub>	30.7	30.7	4.7~65.1	24	33.7	15.6	15.4~63.8	13
Summer	HCl	1.82	0.58	0.20~6.64	59	2.23	0.42	0.10~8.63	30
	HNO <sub>2</sub>	4.17	1.00	0.38~11.8	59	2.30	0.73	0.40~8.36	30
	HNO <sub>3</sub>	1.80	0.57	0.19~6.56	59	2.20	0.41	0.09~8.53	30
	SO <sub>2</sub>	7.61	2.02	0.55~25.6	59	3.65	1.99	0.71~23.4	30
	PM <sub>2.5</sub>	16.1	3.6	6.0~30.8	24	16.8	4.1	7.3~32.5	14
Fall	HCl	1.99	1.65	0.19~14.3	56	2.00	2.26	0.23~13.2	21
	HNO <sub>2</sub>	3.70	1.50	0.50~13.1	56	3.49	0.92	0.83~11.6	25
	HNO <sub>3</sub>	0.48	0.20	0.06~2.07	56	0.96	0.66	0.16~4.61	26
	SO <sub>2</sub>	13.8	5.36	2.29~62.5	56	15.4	3.83	6.32~32.7	26
	PM <sub>2.5</sub>	26.9	6.6	14.7~50.2	26	37.6	12.2	16.9~74.7	14
All	HCl	1.69	1.01	0.19~14.3	203	1.88	1.27	0.10~13.2	21
	HNO <sub>2</sub>	3.48	1.30	0.38~13.1	204	3.15	1.04	0.40~11.6	25
	HNO <sub>3</sub>	1.10	0.75	0.06~16.1	204	1.16	0.76	0.09~8.53	26
	SO <sub>2</sub>	13.8	7.16	0.55~85.9	205	12.6	7.94	0.30~38.5	26
	PM <sub>2.5</sub>	26.9	12.5	4.7~72.7	97	37.6	21.4	7.3~14.9	14

<sup>a</sup> Standard deviation  
<sup>b</sup> Numbers of samples

질과 이온성분들의 계절별 분포를 나타낸 그림 3에서도 두지역간은 매우 유사한 것으로 사료되었다.

### 3. 2. 2 산성오염물질의 주·야간변화

표 4에는 본 연구의 측정지점에서 산성오염물질의 계절별 주·야간 평균농도를 평균하여 통계치를 나타냈고 그림 4에는 연중 주·야간 평균농도를 그림으로 표현하였다. 그림에서 보면 SO<sub>2</sub>를 제외한 HCl, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>의 산성오염물질은 특히, 사계절 중 여름철 주간에는 높은 농도를 나타내고 있는데, 이는 앞서서도 언급한 광화학반응 및 입자염에서의 해리 등에 의한 생성이 크다는 것을 반영하고 있다. HCl의 주·야간 농도는 측정기간중 주간이 야간보다 5.2~6.6배 높은 농도를 나타내어 주말생원(폐기물 소각 등)이 주로 주간에 이루어지고, 온도가 높은 주간에 입자염(NH<sub>4</sub>Cl)으로부터 가스상 HCl과 NH<sub>3</sub>로 해리가 활발하게 일어나기 때문인 것으로

사료된다. HNO<sub>2</sub>는 낮동안 주로 표 3의 반응식 (6)과 같이 가스상 NO와 OH·의 반응을 통해 생성될 뿐만 아니라 밤동안에도 반응식 (7)과 같이 NO, NO<sub>2</sub> 및 수증기의 반응을 통해서도 생성되기도 한다. 또한 HNO<sub>2</sub>는 자외선(hν < 400 nm)에 의해 빠른 속도로 광해리 되기 때문에 주간에는 낮은 농도를 나타내는 것으로 알려져 있지만 본 연구에서는 봄철과 가을철에 HNO<sub>2</sub>의 주·야간농도가 거의 같은 농도를 나타내고 있다. 이는 계절상 자외선량이 비교적 적고 측정기간 중 흐린날이 있었기 때문인 것으로 사료된다(Petros, 1989; Martin *et al.*, 1985).

또한 본 연구의 측정결과는 Lee 등(1993)이 미국 Chicago에서 ADS를 이용하여 HNO<sub>2</sub>를 측정할 결과 비슷한 주·야간농도를 나타낸 것과 동일한 경향을 나타냈지만, 농도값은 서울시의 경우가 2~4배 높은 농도를 나타냈다. HNO<sub>3</sub>는 광화학반응과 깊

Table 3. Reactions for formation of HNO<sub>3</sub> and HNO<sub>2</sub>.

<HNO <sub>3</sub> >		<HNO <sub>2</sub> >	
NO <sub>2</sub> +OH· → HNO <sub>3</sub>	(1)	NO+OH· → HONO	(6)
NO <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> → NO <sub>3</sub> · +O <sub>2</sub>	(2)	NO+NO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O → 2HONO	(7)
NO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> · → N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(3)	2NO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O → HONO+HNO <sub>3</sub>	(8)
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +H <sub>2</sub> O → 2HNO <sub>3</sub>	(4)	HONO+NH <sub>3</sub> → NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	(9)
HNO <sub>3</sub> +NH <sub>3</sub> → NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	(5)		

Table 4. Concentrations of day and night.

Season	Species	Day Conc. (μg/m <sup>3</sup> )			Night Conc. (μg/m <sup>3</sup> )		
		Mean	SD <sup>a</sup>	Range	Mean	SD <sup>a</sup>	Range
Winter	HCl	1.41	0.54	0.86~3.32	-	-	-
	HNO <sub>2</sub>	2.57	1.40	0.89~5.48	-	-	-
	HNO <sub>3</sub>	0.74	0.27	0.45~1.53	-	-	-
	SO <sub>2</sub>	15.0	10.7	3.02~44.5	-	-	-
Spring	HCl	1.88	1.78	0.38~8.85	0.29	0.36	0.27~1.39
	HNO <sub>2</sub>	2.48	1.85	0.46~9.77	2.21	2.60	1.64~10.1
	HNO <sub>3</sub>	1.92	3.14	0.35~16.0	0.28	0.40	0.15~1.82
	SO <sub>2</sub>	17.4	13.6	2.37~68.3	11.2	14.5	0.97~54.4
Summer	HCl	2.45	1.53	0.62~6.64	0.41	0.51	0.20~2.34
	HNO <sub>2</sub>	4.08	3.39	1.06~11.8	1.99	2.57	0.38~10.3
	HNO <sub>3</sub>	2.45	1.51	0.62~6.56	0.40	0.51	0.19~2.31
	SO <sub>2</sub>	6.87	7.31	0.89~25.6	6.02	7.15	0.55~22.1
Fall	HCl	2.19	2.98	0.46~14.2	0.42	0.55	0.19~2.13
	HNO <sub>2</sub>	2.18	1.99	0.50~9.72	2.16	2.62	1.08~9.27
	HNO <sub>3</sub>	0.54	0.25	0.16~1.11	0.08	0.14	0.06~0.75
	SO <sub>2</sub>	11.6	9.43	2.29~37.5	7.11	12.7	3.96~62.5

<sup>a</sup> Standard deviation

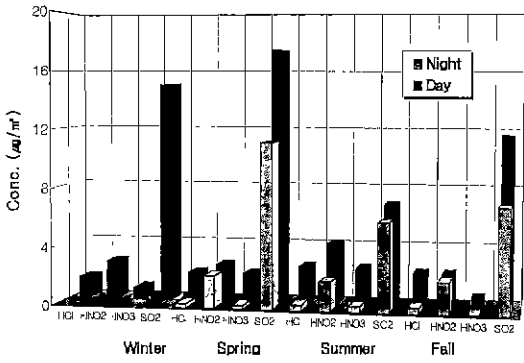


Fig. 4. Concentrations of acidic air pollutants on day and night.

은 관련성을 가지고 있으며, 본 연구의 측정결과에서도 야간보다는 주간 농도가 6~7배 높은 농도를 보였고, 사계절중 여름철에 가장 높은 농도를 나타내어 광화학반응[반응식 (1)~(4)]과 입자염의 해리[반응식 (5)]에 의한 생성이 여름철 및 주간에 활발히 일어나는 것으로 사료되었다.

SO<sub>2</sub> 농도의 경우, 산성오염물질중 가장 높은 농도를 나타낸 가스상 물질로서 야간보다는 주간에 더 높은 농도를 나타내고 있다. 이를 서울시에서 자동차 배출가스의 대기오염 비중을 살펴봄으로써 추정해보면, 1996년 전국 평균치가 38.5%인 반면, 서울시에서 자동차 배출가스의 대기오염에 미치는 비중은 훨씬 높은 82.2%를 차지하였다. 또한 차종별로는 경유자동차에 의한 오염비중이 66.5%를 차지한다고 보고되었다(환경부, 1996). 따라서 주간에 차량통행량이 많은 서울시의 경우 SO<sub>2</sub> 발생원은 자동차(경유에서 배출되는 배출가스의 영향이 큰 것으로 추정되었다).

3.3 미세입자 (PM<sub>2.5</sub>)의 계절별특성

수도권지역에서 미세입자 (PM<sub>2.5</sub>)의 성분농도를 평가하기 위하여 ADS를 이용하여 시료채취하여 분석한 결과를 표 5와 그림 5~9에 주요이온 성분농도를 나타냈고, 일원분산분석을 통해 계절별 농도변화를 평가하였다.

미세입자 농도범위는 10.9~96.2 µg/m<sup>3</sup>(연평균 33.2±17.9 µg/m<sup>3</sup>)로서 Lee 등(1998)이 서울시 모진동에 위치한 전국대학교 공과대학 옥상에서 측정한

Table 5. Summary of ion concentration. (unit . µg/m<sup>3</sup>)

Season	Species	Mean	SD <sup>a</sup>	Range
Winter	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.82	1.90	1.37~7.99
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.49	1.31	0.58~4.51
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.80	1.77	0.00~5.05
	Cl <sup>-</sup>	1.01	0.55	0.42~2.05
Spring	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.53	0.83	0.60~3.07
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.94	0.62	0.10~1.96
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.15	0.80	0.29~2.54
Summer	Cl <sup>-</sup>	0.18	0.15	0.03~0.57
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.59	0.23	0.24~0.97
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.29	0.18	0.05~0.78
Fall	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.39	0.41	0.17~1.78
	Cl <sup>-</sup>	0.05	0.03	0.02~0.14
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.78	0.91	0.67~3.53
Fall	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.64	0.31	0.27~1.14
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.92	0.52	0.37~1.94
	Cl <sup>-</sup>	0.35	0.18	0.09~0.71

<sup>a</sup>: Standard deviation

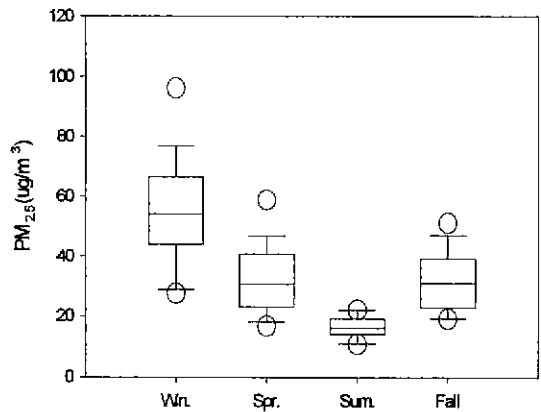


Fig. 5. Seasonal variation of PM<sub>2.5</sub>.

PM<sub>2.5</sub> 농도(56.9 µg/m<sup>3</sup>)보다는 낮은 농도를 나타냈는데, 이는 사람의 왕래가 잦고 인구밀집지역인 후자의 경우보다는 주택 및 상업지역으로서 인간활동이 야간 또는 주간에 한정된 동사무소 옥상(본 연구의 측정지점)에서 낮은 농도를 나타낸 원인으로 사료된다. 또한 강병욱 등(1997)은 동일한 측정장치를 가지고 청주시에서 PM<sub>2.5</sub> 농도를 측정하여 연평균치 44.2 µg/m<sup>3</sup>를 나타내었다고 보고하였다. 본 연구에서 측정결과는 이보다 더 낮은 농도를 나타냈지만, 미국의 3대 도시 중 하나인 Chicago와 청정지

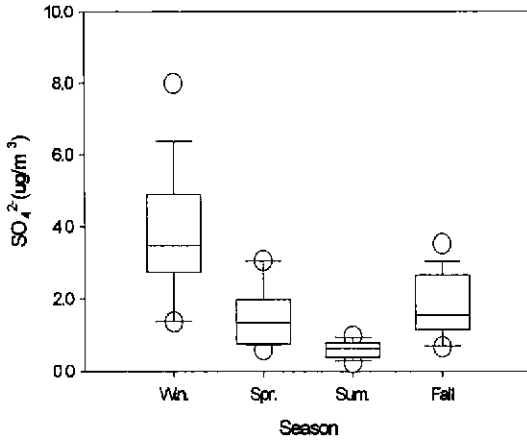


Fig. 6. Seasonal variation of  $SO_4^{2-}$ .

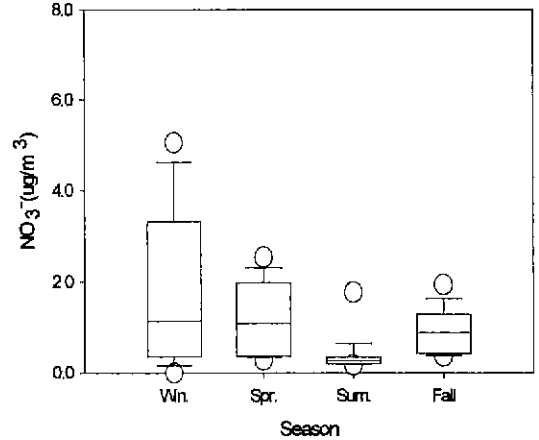


Fig. 8. Seasonal variation of  $NO_3^-$ .

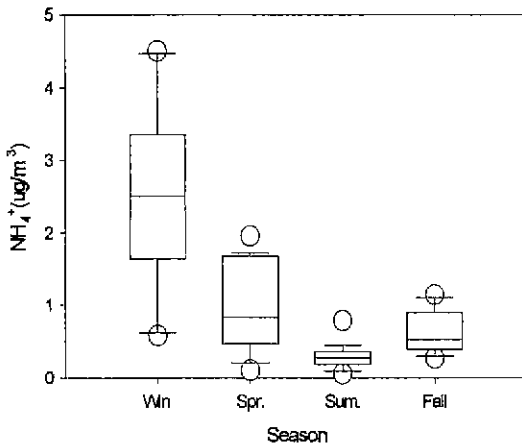


Fig. 7. Seasonal variation of  $NH_4^+$ .

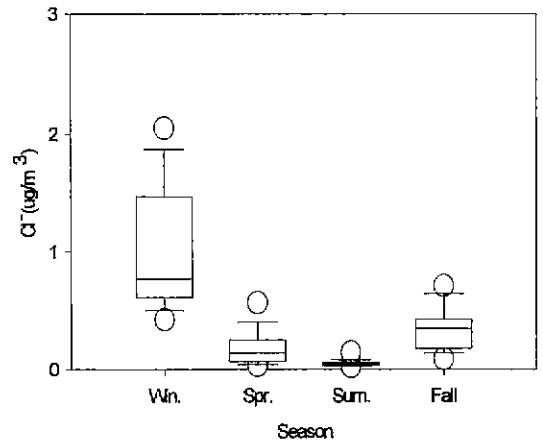


Fig. 9. Seasonal variation of  $Cl^-$ .

역인 San Nicolas Island의 측정결과인  $23.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $9.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  보다는 높은 농도를 나타냈다. 계절별로는 겨울철에  $54.8 \pm 19.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  이었고, 최소값은 여름철에  $16.5 \pm 3.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$  를 나타내어 서울시 계절별 연료사용량 추이와 동일한 경향을 나타내어 미세먼자가 주로 연료의 연소과정에서 배출된다는 것을 시사하고 있다(Lee *et al.*, 1993; Gerald *et al.*, 1991).

미세입자를 구성하고 있는 주요 이온성분인  $SO_4^{2-}$  ( $p=0.000$ ),  $NH_4^+$  ( $p=0.000$ ),  $NO_3^-$  ( $p=0.000$ ) 및  $Cl^-$  ( $p=0.000$ ) 농도는 매우 뚜렷한 계절별 변화를 나타냈다.

$SO_4^{2-}$  농도범위는  $0.24 \sim 7.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (연평균치  $1.86$

$\pm 1.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )를 나타냈고, 계절별 평균농도는 겨울철에 최대농도 ( $3.82 \pm 1.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )를, 여름철에 최소농도 ( $0.59 \pm 0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )를 나타내어 측정된  $SO_2$  농도와 깊은 관련이 있는 것으로 사료되었다.

그림 10에서는 이 두성분간의 선형관계를 평가하였는데, 두 성분사이에서는 양의 상관관계 ( $r=0.68$ )를 나타냈다. 이는  $SO_4^{2-}$ 이 주로 입자표면에서  $SO_2$ 의 산화에 의하여 생성되기 때문에 동일한 계절변화를 나타냈으며,  $SO_2$ 는 난방 등의 연료연소과정에서 발생됨으로서  $SO_4^{2-}$ 의 계절변화도 연료사용량 추이와 동일한 경향을 나타내는 것으로 사료된다. 또한 청주시의 측정결과와 비교했을때, 뚜렷한 계절



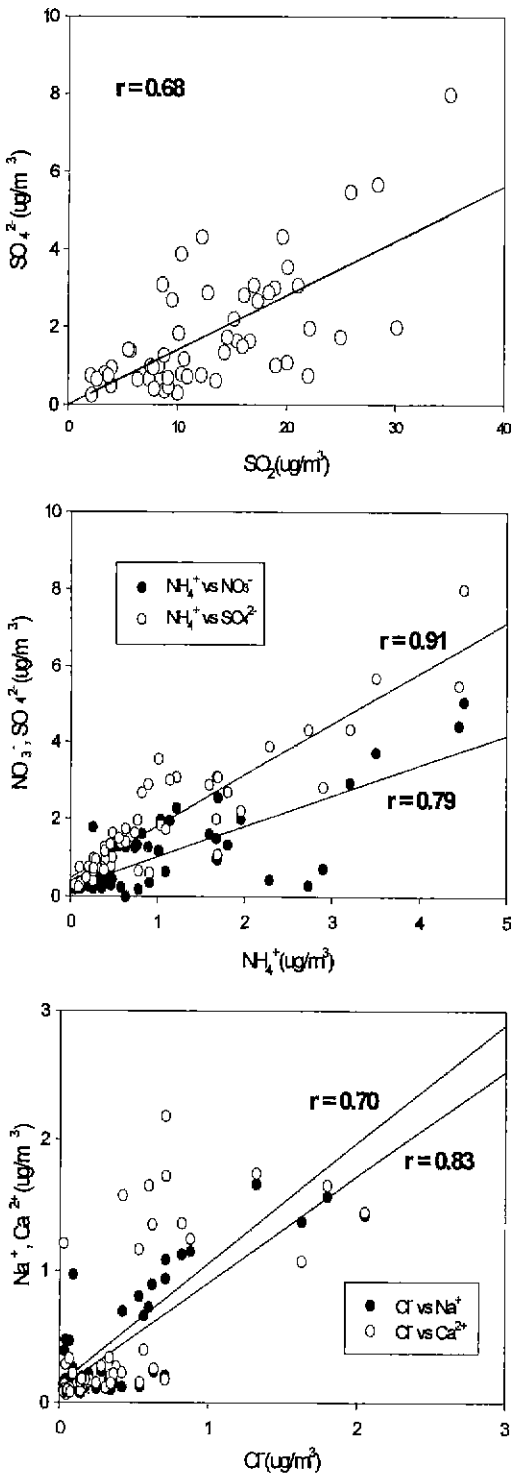


Fig. 10. Relationship plots for each component.

변화를 나타내지 않은 청주시의 경우와는 달리 매우 뚜렷한 계절변화를 보여 여름철에 광화학반응에 의해 생성되는  $\text{SO}_4^{2-}$  보다는 연료연소에 의해 발생된  $\text{SO}_2$ 의 직접적인 산화가 더 활발하게 일어남을 시사하고 있다(강병욱 등, 1997).

미세입자 중  $\text{NH}_4^+$  농도는  $0.05 \sim 4.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (연평균치  $1.04 \pm 1.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )의 농도범위를 나타냈으며, 계절별로는 겨울철에  $2.49 \pm 1.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 최대농도를 나타낸 반면, 여름철에  $0.29 \pm 0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 최소농도를 나타냈다. 도시 대기중에서 존재하는  $\text{NH}_4^+$ 의 경우, 주로 자연적으로 발생된  $\text{NH}_3$ 가 대기중에서 수분에 용해된 후  $\text{SO}_4^{2-}$  또는  $\text{NO}_3^-$  등과 결합하여 생성되고 주로 가스상으로부터 변환하여 생성되기 때문에 대기온도와 매우 밀접한 관계가 있다. 따라서 앞서 언급한 반응식 (5)와 (9)에서 대기온도가 높을 때는 반응이 왼쪽으로 진행되어 가스상물질인  $\text{NH}_3$ 로 존재하게 되고, 대기온도가 낮아짐에 따라 반응이 오른쪽으로 진행되어  $\text{NH}_4^+$ 로 존재하게 된다. 본 연구의 결과도 이와 같이 겨울철에 높은 농도를 나타낸 반면 여름철에는 낮은 농도로써 매우 뚜렷한 계절변화를 나타내었다. 또한  $\text{NH}_4^+$ 에 대한  $\text{NO}_3^-$  및  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 선형관계를 평가하여 그림 10에 나타냈는데, 상관계수가 각각 0.79, 0.91로서 뚜렷한 관련성을 나타내어 주로 미세입자중  $\text{NH}_4^+$ 은  $\text{NO}_3^-$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 이루어진 것으로 사료되었다.

미세입자의 구성성분 중  $\text{NO}_3^-$  농도범위는  $0.17 \sim 5.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (연평균치  $1.04 \pm 1.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )를 나타냈고, 겨울철에  $1.80 \pm 1.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 최대농도를, 여름철에  $0.39 \pm 0.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 최소농도를 나타내어  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  및  $\text{Cl}^-$  농도와 같이 비교적 뚜렷한 계절변화를 나타내고 있다. 이는  $\text{NH}_4^+$ 와 마찬가지로 반응식 (5)에서 기온이 높은 여름철의 경우 반응은 왼쪽으로 진행되어 가스상물질인  $\text{HNO}_3$ 로 존재하게 되고, 기온이 낮은 겨울철의 반응은 오른쪽으로 진행되어 입자상  $\text{NO}_3^-$ 로 존재한다. 이는  $\text{HNO}_3$  농도가 여름철에 가장 높은 농도를 나타낸 반면, 겨울철에는 낮은 농도를 나타내어 이와 같은 이론을 뒷받침 해주고 있다.

입자상  $\text{Cl}^-$ 는  $0.02 \sim 2.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도범위를 가지며, 연평균치는  $0.37 \pm 0.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타냈다. 또한 계절변화는 주요 미세입자 이온성분인  $\text{SO}_4^{2-}$ ,

$\text{NH}_4^+$  및  $\text{NO}_3^-$ 와 마찬가지로 사계절중 겨울철에  $1.01 \pm 0.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 가장 높은 농도를 보인 반면, 여름철에는  $0.05 \pm 0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 사계절 중 가장 낮은 농도를 나타내어 두계절간의 차이는 약 20배로서 다른 이온성분보다 계절별 차이가 가장 크게 평가되었다. 겨울철이 사계절중 높은 농도를 나타낸 것은 측정기간중 강설로 인한 제설제(염화칼슘)의 사용과 측정기간중 주된 풍향이 서풍으로서 서해로부터 해염입자의 유입에 의한 것으로 사료되는 반면, 여름철에는 서울시의 주풍향이 동풍으로서 해염입자에 의한 영향이 배제됨에 따라 계절별 차이를 나타낸 것으로 사료되었다. 또한 그림 10에 미세입자중  $\text{Cl}^-$ 의 구성성분을 평가하기 위하여  $\text{Na}^+$  및  $\text{Ca}^{2+}$ 과의 선형관계를 평가하였는데, 각각 0.83와 0.70으로서 강한 양의 관계를 나타내어 미세입자중  $\text{Cl}^-$ 는  $\text{Na}^+$ 과  $\text{Ca}^{2+}$ 과 깊은 관계가 있는 것으로 사료되었다.

#### 4. 결 론

수도권지역에서 ADS를 이용하여 1997년 2월 14일부터 1997년 10월 15일까지 산성오염물질과 미세입자의 주·야간별 및 계절별 농도를 측정하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1) 디누더의 단수에 따라 1단, 2단, 3단을 이용하여 디누더의 신뢰성 검토결과, 2단 이상의 디누더가 산성오염물질을 포집하는데 적합하였다.

2) 서울시 중심지역과 외곽지역의 산성오염물질 및 미세입자 농도특성은 매우 유사하였으며, HCl은 계절변화가 미미하여 주로 1차적인 오염원에 기인하는 것으로 사료되었다. 또한 서울시 중심지역의 경우,  $\text{HNO}_2$ 와  $\text{HNO}_3$ 의 농도는 여름철에  $4.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와  $1.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 최대농도를 나타내어 라디칼반응에 의한 광화학반응과 입자염에서의 해리로 인한 생성이 지배적인 것으로 사료되었다.  $\text{SO}_2$ 와  $\text{PM}_{2.5}$ 의 최대농도는 겨울철에 각각  $14.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와  $43.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타냈고, 서울시 연료사용량 추이와 동일한 경향을 나타내어 주로 연료연소과정에서 생성되는 것으로 사료되었다.

3) 미세입자인  $\text{PM}_{2.5}$ 를 비롯한  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  및  $\text{Cl}^-$ 의 계절변화를 보면, 겨울철에 가장 높은 농도 ( $54.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $3.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $2.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $1.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,

$1.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )를 나타냈고, 여름철에 가장 낮은 농도 ( $16.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )를 나타내어 대기온도에 따른 입자염에서의 해리와 연료사용량의 변화에 영향을 받는 것으로 사료되었다. 또한 제설제와 해염입자에 영향으로  $\text{Cl}^-$ 은 계절별 농도차가 약 20배로서 가장 크게 나타났다.

4)  $\text{SO}_2$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r=0.68$ ),  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r=0.91$ ),  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{NO}_3^-$  ( $r=0.79$ ),  $\text{Cl}^-$ 과  $\text{Na}^+$  ( $r=0.83$ ) 및  $\text{Cl}^-$ 과  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r=0.70$ ) 사이의 선형관계를 평가한 결과, 높은 상관성을 나타내어 이들 물질간의 깊은 관련성을 검토할 수 있었다. 즉,  $\text{SO}_2$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 경우는 대기중 배출된  $\text{SO}_2$ 의 입자상  $\text{SO}_4^{2-}$ 로의 산화과정으로, 그 밖의 경우는 입자염의 구성성분으로 설명될 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 국립환경연구원의 환경기초 및 기반기술 개발사업 추진과제의 일환인 「도시지역 광화학반응과 2차오염물질 생성에 관한 연구 I」에 의해 수행되었습니다. 연구지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 이학성, 강병욱(1996) 디누더 측정기를 이용한 여름철 청주시의 산성오염물질 측정과 분석. 한국대기보전학회지, 12(4) 441-448
- 강병욱, 어학성, 김희강(1997) 청주지역 산성 가스상물질과 미세입자의 계절 변동 특성. 한국대기보전학회지, 13(5), 333-343
- 환경부(1998) 환경백서.
- Gerald, J.K. and J.D. Spengler(1991) Acid aerosol measurements at a suburban Connecticut site, Atmos. Environ. 25A(3/4), 681-690.
- Kessler, C. and V. Platt(1984) Nitrous acid in polluted air masses: sources and formation pathways, In Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants Proc, 3rd Europ. Symp. Varese, Italy (edited by Versino B. and Angeletti G.), 412-422.
- Lee, H.S., C.M. Kang, B.W. Kang and H.K. Kim(1999) Seasonal variations of acidic air pollutants in Seoul, Korea, Atmos Environ., 33, 3143-3152.
- Lee, H.S., R.A. Wadden and P.A. Scheff(1993) Measurement

- and evaluation of acid air pollutants in Chicago using an A D S, *Atmos. Environ.*, 27A(4), 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.
- Lightowers, P.J. and J.N. Cape (1988) Sources and fate of atmospheric HCl in U.K. and Western Europe, *Atmos. Environ.*, 22, 7-15.
- Martin, F. and A. Sjödin (1985) Measurements of nitrous acid in an urban area, *Atmos. Environ.*, 19(6), 985-992.
- National Research Council (1991) Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution. National Academy Press, Washington, D.C., 109-130
- Petros, K. and P.K. Mueller (1989) Atmospheric Acidity: Chemical and Physical Factors, Air and Waste Management. For Presentation at the 82nd Annual Meeting and Exhibition Anaheim, California, June 25-30, 1989
- Pope III, C.A., D.V. Bates, M.E. Raizenne (1995) Health effects of particulates air pollution: Time for Reassessment?, *Environmental Health Perspectives*, 103(5), 472-480.
- Spicer, C.W., J.E. Howes Jr., T.A. Bishop, L.H. Arnold and R.K. Stevens (1982) Nitric acid measurement methods: An intercomparison, *Atmos. Environ.*, 16, 1487-1500.
- Steven, H.C. (1985) Seasonal variations in nitric acid, nitrate, strong aerosol acidity, and ammonia in an urban area. *Atmos. Environ.*, 19(1), 181-188.
- Shaw, R.W.Jr., R.K. Stevens and J. Bowermaster (1982) Measurements of atmospheric nitrate and nitric acid: the denuder difference experiment, *Atmos. Environ.*, 16(4), 845-853.