

서울지역 초미세먼지 중 이온성 물질에 대한 통계학적 특성분석 연구

대기환경연구부 대기측정관리팀

김경진 · 안미진 · 김승필 · 임윤석 · 서광석
노승근 · 김영호 · 유승성 · 어수미 · 정 권

A Study on the Statistical Analysis of Ionic Substances in PM_{2.5} in Seoul, Korea

Atmospheric Measurement and Management Team

**Kyoung-jin Kim, Mi-jin Ahn, Seung-pil Kim, Yun-seok Im,
Kwang-seok Seol, Seung-geun Rho, Young-ho Kim,
Seung-sung Yoo, Soo-mi Eo and Kweon Jung**

Abstract

Secondary air pollutants originate from urban air pollutants through the physical and chemical reactions. The generated secondary air pollutants, which could cause damages such as respiratory disorders, building corrosion, and the reduction of visibility, consists of mainly consists of secondary aerosols with 2.5 μm the particulate matter 2.5 μm (PM_{2.5}) or smaller. The PM_{2.5} of the secondary air pollutants are known to contain numerous components such as inorganic compounds, organic compounds, moisture, and heavy metals. Further, the amounts of SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ in the secondary air pollutants are in ratio from 40 to 50%. Therefore, it is important to identify the components of SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ and to evaluate the contribution of each component to the human body. In this study, the compositions of SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ in PM_{2.5} were investigated from January 2016 to December 2016 in Seoul, Korea. Then, the effects of weather conditions, including temperature, humidity, and wind speed on these compositions were evaluated. As a result, The concentrations of NO_3^- and NH_4^+ were found to decreased in July, August and September(summer season) and increased in January and February(winter season). During the summer season, the concentrations of NO_3^- and NH_4^+ could be affected by photochemical reactions associated with high temperatures in summer. And The secondary air pollutants could be generated from the primary pollutants by under stable atmospheric conditions during the winter season. As a result of Correlation analysis showed that, the temperature and concentration of NO_3^-

have a negative correlation. The concentration of NH_4^+ was found to be positively correlated with humidity, while wind speed had a negative correlation with the other factors. These compounds are secondary air pollutants generated from the gaseous primary pollutants.

Key words : SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , $\text{PM}_{2.5}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4HSO_4

서 론

초미세먼지인 $\text{PM}_{2.5}$ 는 대기 중에서 제거가 어렵고, 호흡시 폐에 인체 위해도가 크다. 그리고 $\text{PM}_{2.5}$ 는 지구에 도달하는 태양에너지를 흡수하거나 산란시켜 지구 복사평형에 영향을 주고 있으며, 대기 중 구름형성에 필요한 응축 핵으로 작용하여 기후변화에 영향을 미친다. 대기에서 발생하는 여러 화학적 반응 인자이며 시정을 악화시키는 원인이 되고 있다. 따라서 미국에서는 $\text{PM}_{2.5}$ 를 규제하고 있으며 우리나라도 규제와 연구를 진행하고 있다(1).

대기 중 $\text{PM}_{2.5}$ 의 발생원에서 직접 배출되는 1차 입자와 물리·화학적 반응을 거치면서 2차 입자를 생성하게 된다. 이에 생성된 2차 입자는 주로 $\text{PM}_{2.5}$ (초미세먼지) 이하의 2차적 에어로졸로 존재하게 된다(2). $\text{PM}_{2.5}$ 는 무기물, 유기물, 수분, 중금속 등 수많은 구성 성분을 포함하고 있는 것으로 알려져 있으며, 이 중 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 는 초미세먼지의 40~50% 구성 비율을 가지고 있다(3~6). 결국 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 는 전구물질로 작용하여 초미세먼지의 생성의 기작으로 작용되고 있다는 것이다. 이에 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 에 대한 농도 및 경향을 파악하는 것은 $\text{PM}_{2.5}$ 의 구성과 생성조건에 대한 중요한 자료가 될 것이다.

따라서 본 연구는 서울시 $\text{PM}_{2.5}$ 중 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 에 대한 농도를 측정 및 분석하여 경향을 파악하고, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 의 관리대책을 수립하기 위한 기초조사와 동시에 $\text{PM}_{2.5}$ 의 조성과 영향을 규명하는데 중요한 정보를 제공할 것이다.

SO_4^{2-} 는 대기 중 인위적인 오염물질로 1차 오염원에서 대기로 배출된 SO_2 가 H_2O 나 OH 라디칼과

반응하여 H_2SO_4 로 변환되게 된다. 그리고 H_2SO_4 의 경우 증기압이 낮기 때문에 수분에 의해 핵으로 형성되거나 이미 존재하는 입자에 응집되기 쉽다. 일사강도와 기온이 높은 여름철에는 광화학 산화반응이 활발해지면서 빠른 속도로 SO_2 가 SO_4^{2-} 로 변환되어 여름철에 황산염이온이 높다(7).

NO_x 는 석탄, 석유 및 천연가스과 같은 화석연료의 연소에 의해 생성되며, 가스상인 HNO_3 와 에어로졸인 NO_3^- 로 변환된다(8). NO_x 는 대기 중의 온도와 상대습도, 그리고 입자상 조성에 따라 기체상의 질산과 입자상의 질산염의 두 상 사이에서 이동할 수 있다(9).

NH_3 는 자극성 악취물질로서 생태계의 질소순환에 중요한 영향을 미치며, 주요 배출원으로는 농경지 및 가축사육 등의 농업부문과 도시 인근에 위치하고 있는 하수처리장 및 매립지, 자동차 배기가스, 산업활동, 비료 등이 있다(10~14).

그리고 NH_3 는 염기성 가스로 대기 중에서 황산화물, 질산화물 등과 같은 산성기체와 반응하여 대기 중 산성도를 중화시키고 2차적 에어로졸인 NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 을 생성한다(8). 생성된 NH_4NO_3 는 휘발성이 커서 기온이 높은 여름 및 주간에는 HNO_3 와 NH_3 로 해리되며, 기온이 낮아지면, 역반응이 일어나 다시 NH_4NO_3 로 생성된다. 하지만 NH_4NO_3 , HNO_3 , NH_3 로 오염된 도시 대기에서는 위와 같은 일반적인 평형관계가 성립되지 않는 것으로 보인다(15, 16).

대기 중 중화반응에 의해 생성된 2차적 에어로졸인 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 을 살펴보면, 일반적으로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 가장 먼저 반응을 하게 되고, 그 다음으로 NH_4NO_3 가 반응하여 생성되게 된다

(17). 하지만 이와 같은 반응도 주변 기상조건, 상대습도, 온도 등 환경요인에 의해 다른 양상으로 보일 수 있다고 본다.

해외연구 사례를 살펴보면, 미국은 3차원 화학물질 수송모델인 Particulate Matter Comprehensive Air Quality Model with Extensions (PMCAMx)를 통해 PM_{2.5} 농도의 변화를 살펴봤는데, SO₂ 감소가 황산염 제어를 위한 효과적인 단일적 접근법이지만 효율적인 PM_{2.5}를 감소시키기 위해서는 SO₂와 NO_x를 감소시켜 황산염과 질산염의 감소량을 줄이는 것이 중요하다는 것을 보여준다. 중국의 경우, 대기 중 이온성분인 SO₄²⁻, NH₄⁺이 기온과 습도, 광화학반응에 따른 SO₂/SO₄²⁻와 NH₃/NH₄⁺의 상변화에 대한 연구를 진행하였다. 이탈리아는 대기 중 이온성분에 대한 발생원에 대한 연구를 진행했다. 대기 중 NH₃/NH₄⁺의 경우 가솔린 엔진차량에 촉매변환장치에

서 배출되어 도시지역의 중요한 암모니아 배출원이 될 수 있음을 보여준다. 이와 같이 해외의 경우에도 PM_{2.5} 중 이온성 물질에 대한 연구 진행을 통해 효율적인 PM_{2.5} 생성기작 조건과 저감을 위해 연구를 진행하고 있다.

따라서 본 연구에서는 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 특성분석을 통한 서울시 대기 중 이온성 물질에 대한 기초자료 제공과 온도, 습도, wind speed 등 환경 조건에 따른 월별, 계절별 특성 및 상관분석을 진행하고자 한다.

연구방법

본 연구대상지역(그림 1)은 서울시 광진구 도시 대기측정소 지점으로 연속이온분석 장비를 이용하여 2016년 1월~12월까지의 기간 데이터를 활용하였다.



Fig. 1. Air monitoring area in Gwangjin-gu.

Table 1. Monthly statistics of NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, humidity, wind speed and temperature

Month		NO ₃ ⁻ (μg/m ³)	SO ₄ ²⁻ (μg/m ³)	NH ₄ ⁺ (μg/m ³)	Temper.(°C)	Humidity(%)	Wind speed(m/s)
1	Average	6.99	4.16	3.98	-3.01	50.36	2.32
	Number	31	31	31	31	31	31
	Standard deviation	4.55	2.60	2.46	4.85	9.17	1.05
	Dispersion	20.68	6.76	6.05	23.51	84.01	1.11
2	Average	6.18	3.53	3.73	0.31	50.05	2.42
	Number	28	28	28	28	28	28
	Standard deviation	3.73	1.59	2.05	3.93	12.12	0.84
	Dispersion	13.90	2.52	4.19	15.42	146.98	0.71
3	Average	8.33	5.01	5.55	6.84	48.94	2.14
	Number	31	31	31	31	31	31
	Standard deviation	4.66	2.30	2.89	4.09	8.90	0.52
	Dispersion	21.70	5.30	8.36	16.71	79.16	0.27
4	Average	7.52	5.99	5.64	13.80	52.48	2.23
	Number	30	30	30	30	30	30
	Standard deviation	4.80	4.01	3.54	2.13	12.49	0.61
	Dispersion	23.02	16.09	12.52	4.53	156.06	0.37
5	Average	5.13	5.36	4.58	19.06	53.53	2.18
	Number	31	31	31	31	31	31
	Standard deviation	4.37	4.55	4.00	2.84	11.38	0.81
	Dispersion	19.13	20.75	16.01	8.09	129.49	0.65
6	Average	5.39	6.12	4.74	22.94	59.63	2.04
	Number	30	30	30	30	30	30
	Standard deviation	3.53	2.27	2.24	1.26	7.85	0.31
	Dispersion	12.48	5.14	5.04	1.58	61.63	0.10
7	Average	2.25	4.92	2.91	25.38	67.43	1.83
	Number	31	31	31	31	31	31
	Standard deviation	2.12	2.71	1.74	2.53	5.97	0.33
	Dispersion	4.49	7.34	3.02	6.38	35.68	0.11

Table 1. (Continued)

Month		NO ₃ ⁻ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SO ₄ ²⁻ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NH ₄ ⁺ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Temper.(°C)	Humidity(%)	Wind speed(m/s)
8	Average	1.64	4.00	2.44	27.84	62.03	2.11
	Number	30	30	30	30	30	30
	Standard deviation	2.36	2.61	1.75	3.28	4.89	0.57
	Dispersion	5.59	6.79	3.05	10.76	23.89	0.32
9	Average	2.59	4.25	3.08	23.58	63.16	1.86
	Number	30	30	30	30	30	30
	Standard deviation	2.32	3.22	2.28	1.78	6.47	0.50
	Dispersion	5.37	10.36	5.19	3.18	41.84	0.25
10	Average	3.60	3.30	2.49	16.98	60.65	1.97
	Number	29	29	29	29	29	29
	Standard deviation	3.96	2.59	2.47	3.75	9.26	0.62
	Dispersion	15.71	6.72	6.10	14.09	85.77	0.38
11	Average	7.61	4.58	4.57	8.54	55.19	1.87
	Number	30	30	30	30	30	30
	Standard deviation	4.76	2.49	2.64	4.76	10.12	0.63
	Dispersion	22.64	6.22	6.96	22.67	102.34	0.39
12	Average	8.15	4.02	4.80	3.23	56.61	2.00
	Number	31	31	31	31	31	31
	Standard deviation	5.37	1.97	2.52	3.46	9.76	0.77
	Dispersion	28.80	3.87	6.35	11.94	95.29	0.60
Total	Average	5.46	4.61	4.05	13.81	56.68	1.92
	Number	362	362	362	362	362	362
	Standard deviation	4.59	2.95	2.81	10.56	10.78	0.68
	Dispersion	21.06	8.69	7.87	111.61	116.12	0.46

SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 농도는 광진구 연속이온분석 장비를 통해서 분석하였고, 온도, 습도, Wind speed는 광진구 도시대기측정소에서 측정된 자료를 분석하였다(표 1). 연속이온측정분석기는 네델란드 장비로 장비명은 MARGA이다. 측정위치는

광진구 도시대기측정소 안에 설치되어 있으며, 서울시 광나루로 570번지에 위치하고 있다. 채취구 높이는 측정소와 채취구를 포함한 높이로 4.8m이다.

연속이온분석 장비는 1시간 간격으로 데이터가 생성되며, 하루동안 24개의 데이터를 만들어

낸다. 시료 채취는 Gas sampler에서 WRD(Wet Rotating Denuder)를 이용하여 가스상에 포함되어 있는 이온성분을 포집한 후 Aerosol sampler로 이송되어 SJAC(Steam Jet Aerosol Collector)을 이용하여 입자상에 포함되어 있는 이온성분을 포집한다. 포집이 완료되면 용액은 IC(Ion Chromatography)로 이송되어 양이온과 음이온성분을 분석한다.

광진구 도시대기측정소의 경우 초미세먼지장비(KIMOTO, Japan)를 이용하여 베타선흡수법에 의해 실시간으로 측정되고 있다.

통계프로그램으로는 SPSS 프로그램(버전24)을 이용하였으며, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , 온도, 습도, Wind speed 간의 유사성 또는 상관성을 가지는지를 수치적으로 파악하기 위해 피어슨 상관계수를 이용한 상관성 분석을 진행하였다.

결과 및 고찰

1. 온도, 습도, 풍속 등에 따른 월별 이온성 물질 농도 변화

NO_3^- 의 연평균농도는 $5.46 \mu g/m^3$ 으로 나타났으며, 3월, 12월, 11월, 4월, 1월, 2월 순으로 연평균농도보다 높은 월평균농도를 가지고 있다. 그리고 6월, 5월, 10월, 9월, 7월, 8월 순으로는 연평균농도보다 낮은 월평균농도를 나타냈다. NH_4^+ 의 경우 연평균농도인 $4.05 \mu g/m^3$ 보다 낮은 월평균은 7월, 8월 순으로 나타났는데, NO_3^- 와 마찬가지로 여름에 낮은 농도를 나타내는 것을 보여준다. SO_4^{2-} 의 연평균농도는 $4.61 \mu g/m^3$ 으로, 6월, 4월, 5월, 3월, 7월 순으로 연평균보다 높게 나타나는 데 봄과 여름철에 높은 경향을 보이고 있다. 11월, 9월, 12월, 8월, 2월, 10월 순으로 연평균보다 낮게 나타나고 있으며, 가을, 겨울에 낮은 경향을 보여준다. 따라서 계절별로 특성을 가지고 있는 것으로 나타내기 때문에 이후 계절별 분석을 통해 자세히 살펴보고자 한다. NO_3^- 의 표준편차(4.59)와 분산값(21.06)이 SO_4^{2-} (8.69, 2.95), NH_4^+ (7.87, 2.81)에 비해 높은 값을 나타내고 있는데 이것으로 보아 월별 농도값의 변화폭이 크다는 것

을 알 수 있다.

월별 습도 분석결과, NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , 온도, 풍속 데이터에 비해 분산(23~156) 및 표준편차(4.89~12.49)가 높게 나타났다. 특히, 7~8월에는 분산이 낮았으며, 4~5월경에는 분산이 높게 도출되었다. 이는 여름철 습도가 높은 수준으로 지속됨에 따라 7~8월의 습도 분산이 낮은 것으로 판단된다. 이러한 높은 습도의 지속성은 대기 중의 수분과 반응하여 물성의 변화에 영향을 쉽게 받을 수 있는 이온성 물질의 농도 변화에 큰 영향을 줄 수 있음을 추정할 수 있다. 반면에, 습도의 분산도가 높은 봄철(4~5월)경은 시간별, 월별 습도의 변화량이 크며, 이온성 물질도 다소 증가하는 경향을 보였다. 풍속의 경우, 월평균 1.83~2.42 m/s로 조사되었으며, 월별 분산 및 표준편차가 매우 낮음을 알 수 있다.

대기 중 입자가 고체로 존재하는지 수용액 내의 이온 형태로 존재하는지는 그 입자의 조해점과 대기 중 습도에 의해 결정이 된다. 특정 에어로졸은 조해점 이하의 상대습도에서는 고체상으로 존재하고 조해점 이상의 습도에서는 에어로졸로 존재한다. 하지만 실제의 경우 대기 중 초미세먼지는 다 성분이며, 이 경우에는 조해점과 습도의 영향을 찾기는 어렵다. 따라서 일반적으로 문헌에 제시된 조해점과는 다른 조해점에서 고체상-액상 변환이 일어나게 되기 때문에 본 연구에서는 더 자세한 내용을 설명하기는 한계를 가진다.

2차적으로 생성되는 $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 은 일반적으로 $(NH_4)_2SO_4$ 가 가장 먼저 반응을 하게 되고, 그 다음으로 NH_4NO_3 가 반응하여 생성되게 된다(17). 이와 같은 반응은 주변의 온도, 습도, 풍속 등에 따라 영향을 받을 수 있다. 이에 본 연구에서는 2016년 동안 광진구 도시대기측정소에서 측정된 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 농도와 온도, 습도, 풍속에 따른 데이터를 분석하여 월별 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 의 농도 변화 특성을 비교해 보았다.

온도에 따른 월 평균 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 의 농도 변화(그림 2)를 살펴보면, 온도가 높아질수록 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 의 농도가 낮아지는 경향을 보였다. NH_4NO_3 의 생성 및 해리는 대기 온도에 의존하여 해리상수 Kp가 낮은 온도에서는 낮은 값

의 Kp를 가지게 되어 에어로졸 형태인 NH_4NO_3 가 증가하게 되고 높은 온도에서는 NH_3 와 HNO_3 로 해리되어 NO_3^- 의 농도값이 낮게 나온다. 특히, NO_3^- 는 여름인 7월, 8월, 9월에 낮아지는 경향을 보였는데, 이는 여름에 온도와 광화학 활성이 높기 때문에 휘발성이 높은 NH_4NO_3 가 NH_3 , HNO_3 로 해리되는 과정을 가지게 되어 낮아지는 경향을 보이는 것으로 파악된다. 반면, 겨울인 12월, 1월, 2월에는 높아지는 경향을 보이는 것은 기온이 낮아지면 NH_3 , HNO_3 가 중화반응으로 인해 NH_4NO_3 를 생성하기 때문이다. SO_4^{2-} , NH_4^+ 의 농도변화는 NO_3^- 농도 변화보다 상대적으로 온도에 따른 영향력은 낮으나, 온도가 높을수록 감소하고, 낮을수록 증가하는 경향을 보였다. 가스상인 NH_3 , HNO_3 와 에어로졸인 NH_4NO_3 의 성분 간에는 온도에 의해 영향을 받는 평형 상태를 보여준다. SO_4^{2-} 의 경우 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 먼저 생성되고, 이후 NH_4NO_3 가 생성(16)되지만 가스상 SO_2 가 대기질에서 점차 감소하기 때문에 SO_4^{2-} 가 NO_3^- 보다 낮거나 같은 분포를 보이게 된다. 반면 가스상 NO 의 경우 운송수단의 증가로 인해 NO_3^- 의 경우는 계속해서 증가할 가능성이 높다. 그리고 대기의 혼합정도가 적을 경우 오염물질의 배출이 발생하면 1차 오염물질인 SO_2 , NO 등과 2차 오염물질의 전구체가 축적될 것으로 예상된다. 습도에 따른 월평균 이온성 물질농도(그림 3)는 습도가 가장 높았을 때, NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 농도가 낮아지는 경향을 보였다. 이는 이온성 물질이 대기 중 수분으로 H_2O 와의 반응 등으로 추측된다. 추가적으로 풍속에 대한 농도변화(그림 4)를 살펴보면, 풍속이 클수록 대기확산이 잘 이루어진다고 볼 수 있지만, NO_3^- 의 경우 9~12월의 풍속은 2m/s 이하의 값을 가지고 1~5월은 2m/s 이상의 값을 가지고 있지만, 1월, 3월, 4월, 11월, 12월의 농도 $7\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 NO_3^- 의 경우 풍속에 의한 영향보다 온도가 낮은 11월, 12월, 1월의 영향과 황사가 유입되는 시기인 3월, 4월에 의한 영향이 더 크다는 것을 추측할 수 있다. SO_4^{2-} , NH_4^+ 의 경우 풍속이 2m/s 이하와 이상 때의 경향을 보이지 않는 것으로 보아 온도와 습도가 더 큰 영향을 줄 수 있다고 할

수 있지만, 축적되는 연도별 데이터 비교를 통해서 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.



Fig. 2. Concentration of ions on the temperature.



Fig. 3. Concentration of ions on the humidity.

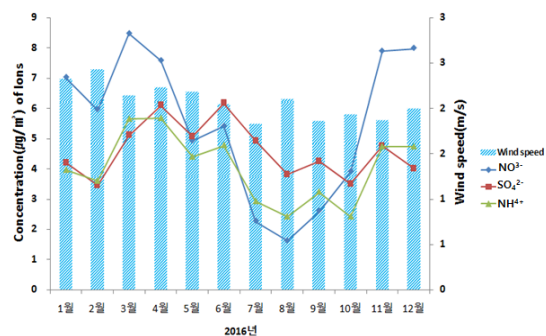


Fig. 4. Concentration of ions on the wind speed.

2. PM_{2.5}에 따른 월별 이온성 물질농도 변화

그림 5는 서울시 광진구 도시대기측정소에서 측정한 이온성 물질 농도와 PM_{2.5} 농도의 상관성을 보여준다. PM_{2.5}의 농도가 증가함에 따라 이온성 물질들의 농도가 증가함을 보였으며, 높은 상관관계가 있음을 알 수 있다. 표 2를 살펴보면, 3월에

높은 월평균($39.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$)을 가지고 있으며 이는 황사나 다른 외부 유입으로 인해 높은 걸로 생각된다. 실제로 기상청 자료에 따르면 3월 6일, 3월 8일에 황사가 유입되었으며, 특히 3월 6일에는 미세먼지주의보가 발령이 되었다. 10월에 월평균($17.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$)이 가장 낮게 조사가 되었으며 월평균으로 보아 보통 겨울(12월, 1월, 2월)과 봄(3월, 4월, 5월)이 높은 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다. 1월~12월 모두 분산값이 최소 70 이상으로 평균으로부터 많이 퍼져 있음을 알 수 있다.

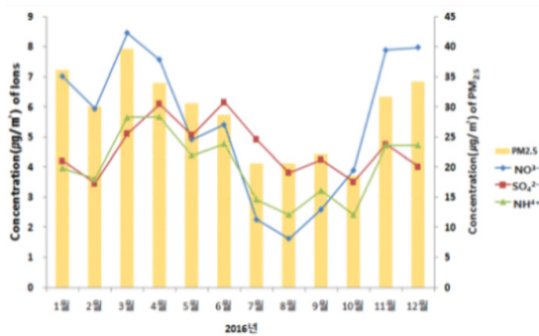


Fig. 5. Comparison with monthly average and meteorological factor of 2016.

3. 계절적 특성분석

그림 6을 살펴보면 2016년 NO_3^- 의 평균은 겨울($7.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 봄($6.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 가을($3.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 여름($3.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 순으로 나타났다. SO_4^{2-} 의 평균은 봄($5.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 여름($5.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 겨울($4.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 가을($3.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$)으로 보였으며, NH_4^+ 의 평균은 봄($5.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 겨울($4.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 여름($3.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > 가을($2.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 순으로 나타났다.

NO_3^- 의 경우 겨울이 높고, 여름이 낮은 결과를

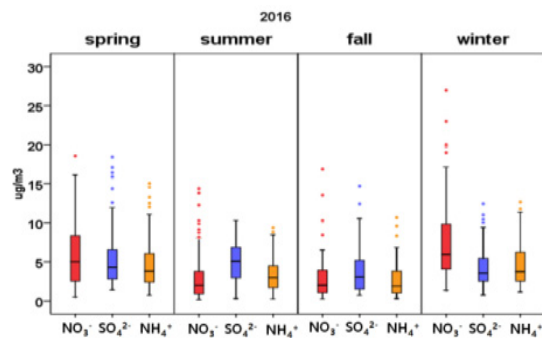


Fig. 6. Seasonal concentration profiles of NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ .

Table 2. Monthly statistics of $\text{PM}_{2.5}(\mu\text{g}/\text{m}^3)$

Month	Average	Number	Standard deviation	Median	Minimum	Maximum	Dispersion
1	36.20	31	14.45	32.71	17.38	79.96	208.94
2	30.00	28	11.01	28.73	10.08	55.27	121.19
3	39.61	31	15.34	43.96	16.21	65.38	235.33
4	33.95	30	17.70	28.13	12.00	88.21	313.14
5	30.68	31	20.30	22.75	7.88	87.63	412.16
6	28.71	30	10.62	26.63	10.46	49.63	112.75
7	20.54	31	8.52	19.08	5.17	35.42	72.65
8	20.77	30	12.55	20.86	1.92	62.00	157.61
9	21.92	30	12.57	21.42	1.36	55.63	158.11
10	17.38	29	13.47	13.45	2.25	53.75	181.45
11	31.71	30	14.36	29.63	8.71	63.00	206.19
12	34.23	31	15.02	30.38	13.54	74.43	225.68
Total	28.88	362	15.54	25.81	1.36	88.21	241.45

보였다. 이는 앞서 살펴본 월평균에서도 같은 결과를 보이는 데 NO_3^- 의 경우 SO_4^{2-} , NH_4^+ 보다 온도, 습도 등 주변 환경요인에 더 민감한 영향을 받는다고 추측된다. SO_4^{2-} 는 일사강도가 높아지는 시기인 봄과 여름에 광화학 산화반응이 활발해지면서 1차 오염원에서 배출된 SO_2 가 빠르게 SO_4^{2-} 의 입자가 생성된 것으로 추측된다.

NH_4^+ 의 경우 분산이 NO_3^- , SO_4^{2-} 와 비교 했을 때 낮은 값을 보이고 있는데 이는 상대적으로 퍼짐의 정도 적은 것으로 보아 환경요인에 의한 농도의 변화가 NO_3^- , SO_4^{2-} 보다 적다는 것을 추측할 수 있다.

4. 상관성 분석

표 3은 1시간 평균 데이터로 상관성 분석한 결과를 나타내는 표이다. 여기서 2016년 상관성 계수를 살펴보면, $\text{PM}_{2.5}$ 는 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 간의 높은 양의 상관성(0.688, 0.725, 0.795)을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 SO_4^{2-} , NO_3^- 이 NH_4^+ 와 중화반응으로 2차 오염물질을 생성하기 때문에 높은 상관성 계수를 가지고 있는 것으로 추측된다. 온도는 NO_3^- 과 음의 상관성(-0.335), 습도는 SO_4^{2-} 와 양의 상관성(0.295)을 가지고 있으며, 풍속은 SO_4^{2-} (-0.203), NO_3^- (-0.266), NH_4^+ (-0.276), $\text{PM}_{2.5}$ (-0.218)와 음의 상관성을 가지고 있다. 앞서 언급한 것과 같이 NO_3^- 은 온도에 영향을 크게 받는 것으로 나오며 음의 상관관계로 온도가 올라갈수록 NO_3^- 가 낮아지는 것을 예

측할 수 있다. 풍속은 높을수록 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , $\text{PM}_{2.5}$ 의 생성조건이 감소하는 것으로 예상된다.

허중배 외 5명(18)의 경우에도 $\text{PM}_{2.5}$ 와 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 간에도 높은 양의 상관성(0.567, 0.786, 0.705)을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} (0.678), NH_4^+ 와 NO_3^- (0.773) 간 에도 본 연구와 비슷하게 높은 상관성을 보이는 것으로 나타났다. 중화반응으로 인한 입자상 이온형태인 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 의 형성으로 인해 서로간의 상관성을 높을 것을 알 수 있다.

결 론

본 연구는 2016년 1월부터 12월까지 서울시의 이온농도 경향을 분석하고, $\text{PM}_{2.5}$ 와 각 이온 간의 상관성 및 각 이온이 가지고 있는 계절적인 특성을 알아보기 위함이다. 따라서, 서울시 광진구 지역 $\text{PM}_{2.5}$ 중 이온성 물질인 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 과 기상조건인 온도, 습도, 풍속에 대한 성분을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. NO_3^- 는 여름인 7월, 8월, 9월에 낮아지는 경향을 가지고 있다. 이는 여름에 온도와 광화학 활성이 높기 때문에 휘발성이 높은 NH_4NO_3 가 NH_3 , HNO_3 로 해리되는 과정을 가지게 되어 낮아지는 경향을 가지는 것으로 파악된다. 반면, 겨울인 12월, 1월, 2월에는 높아지는 경향

Table 3. Correlation analysis

	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	$\text{PM}_{2.5}$	Temper.	Humidity	Wind speed
NO_3^-	1	0.590**	0.899**	0.725**	-0.335**	0.001	-0.266**
SO_4^{2-}	0.590**	1	0.863**	0.688**	0.176**	0.295**	-0.203**
NH_4^+	0.899**	0.863**	1	0.795**	-0.085	0.138**	-0.276**
$\text{PM}_{2.5}$	0.725**	0.688**	0.795**	1	-0.216**	0.012	-0.218**
Temper.	-0.335**	0.176**	-0.085	-0.216**	1	0.458**	-0.248**
Humidity	0.001	0.295**	0.138**	0.012	0.458**	1	-0.203**
Wind speed	-0.266**	-0.203**	-0.276**	-0.218**	-0.248**	-0.203**	1

** Correlation is significant at 0.01 level

을 가지고 있는 것은 기온이 낮아지면 NH_3 , HNO_3 가 중화반응으로 인해 NH_4NO_3 를 생성하기 때문이다.

SO_4^{2-} , NH_4^+ 의 농도변화는 NO_3^- 농도 변화보다 상대적으로 온도에 따른 영향력은 낮으나, 온도가 높을수록 감소하고, 낮을수록 증가하는 경향을 보였다. 가스상인 NH_3 , HNO_3 와 에어로졸인 NH_4NO_3 의 성분 간에는 온도에 의해 영향을 받는 평형 상태를 유지하게 된다. SO_4^{2-} 의 경우 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 먼저 생성되고, 이후 NH_4NO_3 가 생성되지만 가스상 SO_2 가 대기질에서 점차 감소하기 때문에 SO_4^{2-} 가 NO_3^- 보다 낮거나 같은 분포를 가지고 된다. 반면 가스상 NO 의 경우 운송수단의 증가로 인해 NO_3^- 의 경우는 계속해서 증가할 가능성이 높다. 그리고 대기의 혼합이 열악한 경우 오염물질의 배출이 발생하면 1차 오염물질인 SO_2 , NO 등과 2차 오염물질의 전구체가 축적될 것으로 판단된다.

- 상관성 분석 결과 $\text{PM}_{2.5}$ 는 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 간의 높은 양의 상관성(0.688, 0.725, 0.795)을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 SO_4^{2-} , NO_3^- 이 NH_4^+ 와 중화반응으로 2차 오염물질을 생성하기 때문에 높은 상관성 계수를 가지고 있는 것으로 추측된다. 따라서 1차 오염물질이 2차 생성으로 인해 에어로졸상태인 이온성 물질 생성하고 결국 $\text{PM}_{2.5}$ 생성조건으로 연결된 것으로 보인다. 온도는 NO_3^- 과 음의 상관성(-0.335), 습도는 SO_4^{2-} 과 양의 상관성(0.295)을 가지고 있으며, 풍속은 SO_4^{2-} (-0.203), NO_3^- (-0.266), NH_4^+ (-0.276), $\text{PM}_{2.5}$ (-0.218) 등과 음의 상관성을 가지고 있다. 앞서 언급한 것과 같이 NO_3^- 는 온도에 영향을 크게 받는 것으로 나오며, 음의 상관관계로 온도가 올라갈수록 NO_3^- 가 낮아지는 것을 예측할 수 있다. 풍속은 높을수록 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , $\text{PM}_{2.5}$ 의 생성조건이 감소하는 것으로 예상된다. 국내외 초미세먼지 중 이온성 물질에 관한 연구는 아직까지 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구도 서울시 초미세먼지 중 이온성 물질에 대한 현황 및 조사를 진행 중에 있지만 아직까

지 많은 한계점을 가지고 있다. 기상조건에 따른 화학적 반응을 통한 초미세먼지 중 기체상과 액체상에 상변화뿐만 아니라 각 반응에 대한 메커니즘, 습도에 따른 초미세먼지 내 수분과 조해성으로 인한 이온성 물질의 변화 등 많은 연구가 필요하다.

따라서 서울시 초미세먼지 중 지속적인 데이터 축적과 분석을 통해 세부적인 메커니즘 연구 및 여러 영향인자에 따른 이온성 물질에 대한 기체상/액체상의 상변화에 관한 연구가 세부적으로 필요하다. 이에 본 연구에서는 이후 축적된 데이터와 다른 통계기법을 활용하여 이온성 물질에 대한 효율적인 접근방안 및 연구를 진행하고자 한다.

참고문헌

- 정진희, 한영지 : 춘천시 $\text{PM}_{2.5}$ 의 질량농도 및 이온성분 농도의 특성에 관한 연구, 한국 대기환경학회지, 24:682~692, 2008.
- 강은하, 이재훈 : 대기 중 암모니아 가스 및 암모늄 에어로졸의 실시간 측정방법 개발, 한국대기환경학회, 31:97~99, 2000.
- 최은경, 설경, 오시은, 김용표 : 대기 중 이온성분 변화에 의한 서울의 입자질량농도 변화 특성, 서울도시연구, 6:59~69, 2005.
- Meng, CC, Wang, LT, Zhang, FF, Wei, Z, Ma, SM, Ma, X and Yang, J : Characteristics of concentrations and water soluble inorganic ions in $\text{PM}_{2.5}$ in Handan City, Hebei province, China, Atmospheric Research, 171:133~146, 2016.
- Yongjie Yang, Rui Zhou, Yue Yu, Yan Yan, Yan Liu, Yi'an Di, Dan Wu and Weiqi Zhang : Size resolved aerosol water soluble ions at a regional background station of Beijing, Tianjin and Hebei, North China, Journal of environmental sciences, 55:146~156, 2017.
- Miao Ching Cheng, Chen Feng You,

- Junji Cao and Zhangdong Jin : Spatial and seasonal variability of water soluble ions in PM_{2.5} aerosols in 14 major cities in China, *Atmospheric Environment*, 60:182~192, 2012.
7. 서영화 : 고농도 초미세먼지 현상시 황산이온, 질산이온, 암모늄이온 농도 변화와의 관계 분석, *환경관리학회지*, 21:1~7, 2015.
 8. 천만영, 이영재, 김희강 : 서울시 부유분진 중 질산암모늄 농도, *한국대기환경학회*, 10:130~136, 1994.
 9. 김춘선, 최금찬, 고경숙, 임경택 : 부산시 대기중 질산염의 농도특성에 관한 연구, *한국환경위생학회지*, 24:32~37, 1998.
 10. 사재환, 윤석경, 노기환, 전의찬 : 가스상 암모니아 측정을 위한 분석방법별 특성 연구, *한국대기환경학회*, 24:43~54, 2008.
 11. 전의찬, 윤석경, 김옥현, 김진수, 사재환 : 대도시 암모니아 농도의 일변화 특성, *한국대기환경학회*, 46:386~388, 2008.
 12. 강선희, 이재훈, 박기홍 : 대기 중 암모니아가스와 PM_{2.5}의 암모늄이온 측정, *한국대기환경학회*, 45:316~318, 2007.
 13. C. Perrino, M. Catrambone, A. Di Menno Di Bucchianico and I. Allegrini : Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions, *Atmospheric Environment*, 36:5385~5394, 2002.
 14. Stelyus L. Mkoma, Gisele O. da Rocha, Ana Carla D. Regis, Jose S.S. Domingos, Joao V.S Santos, Sandro J. de Andrade, Luiz S. Carvalho and Jailson B. de Andrade : Major ions in PM_{2.5} and PM₁₀ released from buses, The use of diesel/biodiesel fuels under real conditions, *Fuel*, 115:109~117, 2014.
 15. 천만영, 강병욱, 김희강 : 도시 대기중에서 NH₄NO₃-HNO₃-NH₃의 평형에 관한 연구, *한국대기환경학회*, 8:198~203, 1992.
 16. 박기형, 조정구, 유은철, 유평중, 류병순 : 부산지역 대기중 황산염 및 암모늄 이온의 입경 분포 특성, *한국대기환경학회*, 50:526~527, 2010.
 17. Li, Li, Yan, Yin, Shaofei, Kong, Bin, Wen, Kui, Chen, Liang, Yuan and Qi, Li : Altitudinal effect to the size distribution of water soluble inorganic ions in PM at Huangshan, China, *Atmospheric Environment*, 98:242~252, 2014.
 18. 허중배, 김지현, 이용미, 서용석, 이승묵, 정장표 : 서울시 대기 중 PM_{2.5}와 그 이온성분의 분포 특성, *대한환경공학회*, p.589~591, 2004.