G-8 Submicron 부유분진중 무기원소분포에 관한 연구

Studies on the Distribution of Inorganic Elements in the Submicron Ambient Aerosols

황인조. 김동술

경희대학교 환경학과 및 자연과학 종합연구원

1. 서 론

1994년도에는 저황유의 황함유 기준강화 및 LNG 사용대상 시설의 확대로 아황산가스 오염도가 대폭 개선되어 장기환경기준의 경우 국내환경기준 뿐만 아니라 건강과 복지의 지표가 되는 WHO의 권고치에 근접하고 있으며 6대 도시와 경기도 지역을 비산먼지 특별관리지역으로 지정하여 먼지오염도가 상당부분 개선되고 있다 (환경백서, 1995년). 그러나 부유분진을 포함한 주요오염물질의 오염수치가 현상을 유지하거나 꾸준한 감소추세에 있음에도 불구하고 국민이 느끼는 체감오염도는 증가하고 있는 실정이다.

대기중에 존재하는 분진은 크게 부유분진과 강하분진으로 나눌 수 있다. 강하분진의 경우는 중력, 충돌, 확산에 의한 건식침착과 강우, 안개, 응축 등에 의한 습식침착에 의해 소멸되거나 지표면으로 침착하게 된다.

부유분진의 입경별 농도분포는 공기역학적 직경 2.5 ㎛를 중심으로 쌍극분포(bimodal distribution)를 이루고 있지만 고온연소시 곧바로 배출되거나 차가워진 기체상 물질이 바로 배출되면서 응축현상을 일으켜 입자상 물질로 변환되어 0.08 ㎛ 이하의 초미세입자(ultrafine particles)를 형성하여 tri modal한 3극 분포를 이룬다. 2.5 ㎛ 이하의 분진은 미세입자(fine particle)라고 하며, 또한 1 ㎛ 미만의 분진을 submicron 입자라 하며 인간의 활동에 의해 인위적으로 방출되는 2차 생성입자이다. Submicron입자는 연소시 배출되는 아주 작은 입자의 응결 (coagulation), 휘발성 물질의 응축, 가스상에서 입자상 물질로의 변환, 미세한 토양입자 등에 의해 생성된다 (Chow, 1995).

부유분진의 입경에 따른 분진의 크기는 대기질 및 인체의 건강 측면에서 중요한 변수가 되고 있으며 호흡기내 침착 및 가시도의 영향에도 밀접한 관련이 있다. 따라서 부유분진 중에 함유되어 있는 유해성분의 화학적 조성과 농도를 조사하여 오염현황을 정확히 파악할 필요가 있다 (허문영 등, 1990). 또한 미세입자의 장거리 이동과 관련하여 대기오염문제는 국지적인 문제에서 국가와 국가간의 광역적인 문제로 대두되고 있는데, 광역대기오염과 오염물질의 장거리 이동 현상을 파악하기 위해서는 이동과정에서의 물질수지 파악과 가스상 물질의 입자변환 현상과 2차 생성입자상 물질에 대한 조사와 연구가 필요하다.

본 연구의 목적은 cascade impactor로 포집한 submicron입자의 무기원소 성분들을 분석하여 계절별, 연도별 농도의 경향을 파악하고자 하였다. 다변량 통계분석 기법중 인자분석과 다중회귀분석법을 이용하여 대기중 submicron입자의 생성과 반응에 의한 입자의 구성성분이 변환, 변질된 혼합입자의 존재형태를 해석하고 각 성분들과의 상호관련성을 파악하고자 하였다.

2. 실 험 방 법

2.1 시료의 포집장소 및 기간

시료의 포집기간은 1988년 12월 26일 부터 1996년 6월 11일 까지이며 시료의 수는 141개이다.

시료의 포집장소는 경기도 용인시에 위치한 경희대학교 수원 캠퍼스 자연과학대학 옥상이다. 포집장소는 수원시에서 동측으로 약 10 km, 경부고속도로 신갈기점에서 서측으로 약 2 km에 위치하고 있으며 인근에는 면적 231 ha의 저수지가 있으며 영통개발지구와 크고 작은 공장들이 산재되어 있다.

2.2 시료의 포집방법

분진 입경의 크기에 따라 시료를 포집하기 위하여 9단의 low volume air sampler 인 8단계 cascade impactor (Japan Dylec사 : Model KA-200)를 이용하였다. Stage 1에서 stage 8까지는 입자의 bouncing을 최소화하기 위해 충돌판 (impaction surfaces)은 직경 80 mm, pore size 0.43 ㎛의 막여지 (membrane filter) (USA, Gelman Science Co. Model GN-6)를 사용하였으며 본 연구에 사용된 마지막 단인 backup 여지는 유리섬유 여지 (glass fiber filter) (Japan, Advantec Co. Model GB 100R)이다. Backup 여지에는 0.43 ㎛ 이하의 입자가 포집된다.

2.3 시료의 전처리 방법

Backup 여지에 포집된 초미세 입자의 무기원소 분석을 위한 전처리 방법은 미국 EPA에서 1992년 10월 13일에 고시한 CWA (Clean Water Act)의 microwave 전처리법인 Questron (Questron Co. Model Q-15 MicroPrep)을 이용한 질산 전처리법을 수행하였다. 먼저 backup 여지는 20 mm 직경의 펀처 (stainless puncher)를 이용하여 원형으로 5 부분을 취하여 PFA liner에 넣은 후 질산 10 ml와 염산 5 ml를 가한 후 power 8, 6, 5 에서 각각 5분씩 고온을 가하여 무기원소 성분을 추출하였다. 전처리가 끝난 시료는 분석하기 전까지 냉장고에서 4 ℃로 보관하였다.

Backup 여지에 포집된 초미세 입자의 수용성 이온성분 분석을 위한 전처리 방법은 여지를 초순수에 침적시켜 초음파 추출기로 추출하는 방법을 이용하였다 (Willeke, *et al.*, 1993). 여지를 적당한 크기로 절단하여 100 ml 비이커에 넣은 후 초순수 30 ml를 가한다. 여지를 절단할 때 세라믹 가위를 사용하였다. 비이커를 추음파 추출기에 넣어 30 분간 추출하였다. 그 다음 직경 47 mm, pore size 0.45 ㎛의 sterile 막여지 (Whatman Co.)를 이용하여 여과하여 시료를 안전하게 보관하기 위해 폴리에틸렌 재질의 60 ml narrow mouth battle (USA, Nalgene Co.)에 담아 냉장고에서 4 ℃로 보관하였다.

2.4 시료의 분석방법

무기원소의 분석을 위하여 전처리가 끝난 시료는 원자흡광광도계 (AAS, Atomic Absorption Spectrophotometer, Hitachi, Model Z-8100)를 사용하여 Al, Ba, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb 등 7개 항목을 측정하였다. Standard burner를 사용하여 air-acetylene flame법으로 Ba, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb를 측정하였으며, high temperature 방법인 $N_2O-C_2H_2$ flame법으로 Al을 측정하였다.

수용성 이온성분의 농도를 분석하기 위해 IC (Ion Chromatography, Dionex사, Model DX--400)를 사용하였다. 양이온은 Mg^{2+}, Ca^{2+}, Na^{+}, K^{+}, 음이온은 SO_4^{2-}, NO_3^{-}, Cl^{-}로 7개 항목을 측정하였다. IC 분석시 시료는 1 ml를 주입하였으며 용리액 (eluent)은 헬륨가스로 탈가스화 시켰다.

3. 통계분석 방법

3.1 인자분석(factor analysis)

주어진 변수에서 각 변수들간의 공통요인을 찾아내어 상호의존구조를 파악하고 변화 패턴을 검토하기 위하여 인자분석을 수행하였다. 변수는 측정항목들의 농도값을 사용하였다. 인자를 검출하기 위해서 상관계수를 바탕으로 공통인자가 계산되고 최적의 상태가 될 때까지 이 계산과정을 반복한다. 이 과정에서 구해진 인자계수 matrix는 어떤 변수가 구체적으로 어느 인자에 속하는지

파악이 어려우므로 요인들의 축을 90도 회전하는 Varimax 방법을 이용하여 인자계수(factor loading)를 산출하였다. 공통인자의 선정기준으로 공통도(communality)와 고유치(eigen value)를 이용하였다.

3.2 다중선형회귀(multiple linear regression) 분석

인자분석을 바탕으로 submicron입자의 존재형태를 해석하고 상호관련성을 파악하고자 다중선형회귀 분석을 수행하였다. 다중회귀모형을 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \cdots + \beta_k x_k + \varepsilon$$

최적의 다중선형회귀식을 산정하기 위해 가능한 많은 독립변수를 모형에 포함시켜 종속변수 y의 값을 예측하여야 하며 예측값의 분산이 독립변수가 증가함에 따라 점점 커지므로 가능한 한 적은 수의 독립변수를 모형에 포함시켜야 한다. 이러한 조건을 서로 절충하여 최적의 다중선형회귀식을 산정하기 위해 단계식 선택방법(stepwise selection method)을 선택하여 수행하였다.

4. 결 과

Cu, Ni, Pb는 1989년에 가장 높은 농도를 보이다가 점점 감소하여 1992년, 1993년, 1994년, 1995년까지 큰 변동 없이 1996년에 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. Na^+, K^+는 대부분 겨울철과 봄철에 높은 농도값을 나타내고 있지만 각각 1991년과 1994년, 1994년은 여름철과 가을철에 높은 농도를 나타내고 있다. Ca^{2+}는 대부분 가을철에 높은 농도를 나타내고 있다. SO_4^{2-}의 경우는 매년 아주 농도값을 나타내고 있는데, 1992년 가을철에 16.3 $\mu g/m^3$으로 최고 농도를 나타내고 있다. NO_3^-의 경우는 1989년부터 1996년까지 0.88 ~ 1.53 $\mu g/m^3$의 범위에서 큰 변동이 없는 농도값를 보이고 있다. Cl^-는 1995년 겨울에 1.92 $\mu g/m^3$로 가장 높은 농도를 나타내고 있다.

5. 참고문헌

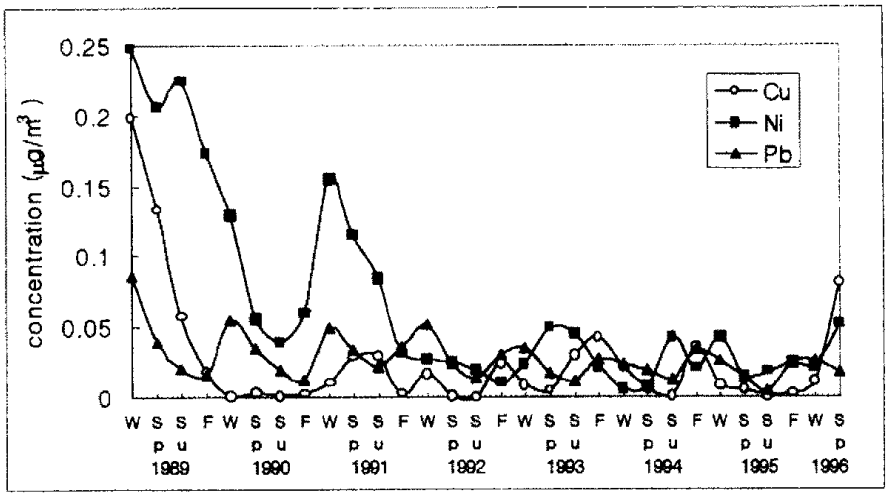
환경백서 (1995) 환경부

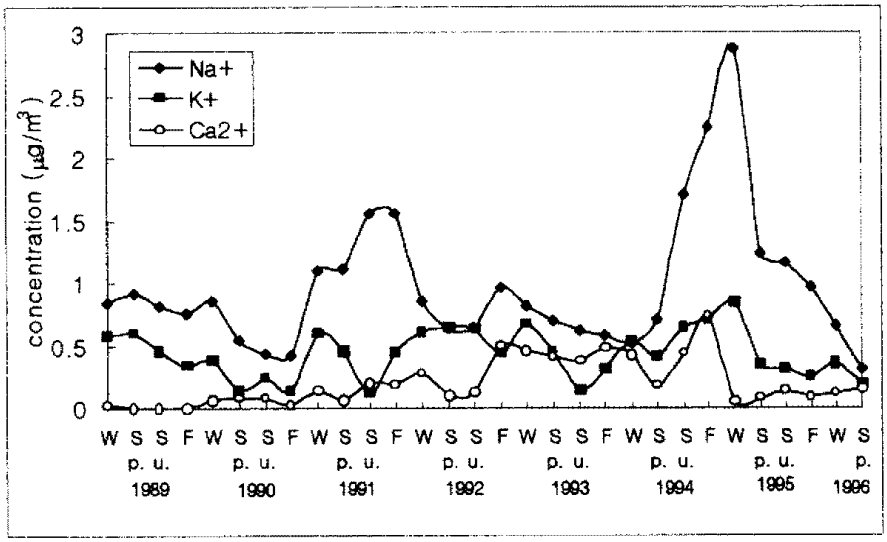
김연형, 이기훈 (1997) *통계자료분석*, 자유아카데미

허문영, 유기선, 김경호, 손동헌 (1990) 대기부유분진중 미량유해물질들의 통계적 오염 해석, 대기보전학회지, 6(2), 155-160.

Chow, J.C (1995) Measurement Methods to determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles, AWMA., 45, p324-328.

Willeke, K. and P.A. Baron (1993) Aerosol measurement principles, techniques, and applications, p249.





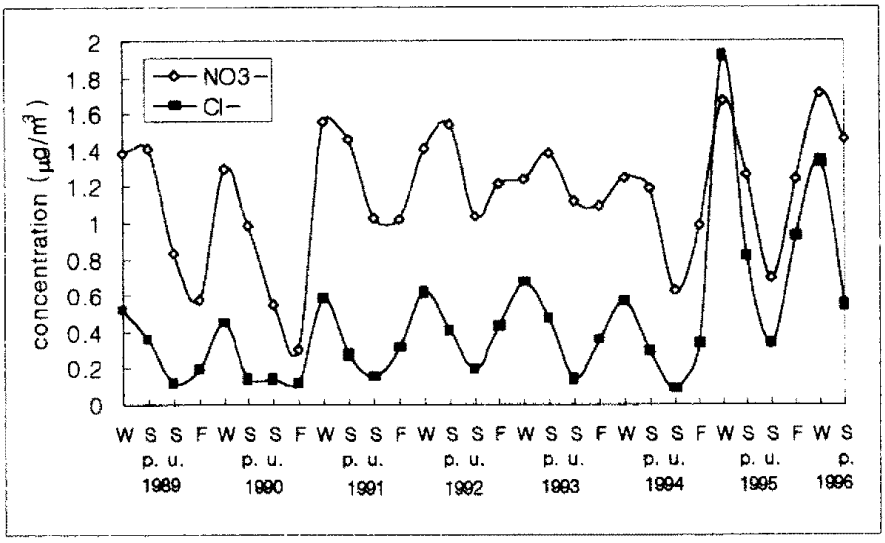


그림 1. Submicron입자의 계절별 농도분포