

4B1) 서울시 대기 중 PM_{2.5}와 그 이온성분의 분포특성

허종배 · 김지현 · 이용미 · 서용석 · 이승묵 · 정장표¹⁾

서울대학교 보건대학원 환경보건학과, ¹⁾경성대학교 환경공학과

1. 서 론

PM_{2.5}의 주요 구성성분은 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, OC (organic carbon), EC (elemental carbon) 및 Pb 등을 포함한 미량원소로 알려져 있으며, 이들은 크기가 작은 대신 상대적으로 표면적이 크기 때문에 각종 중금속과 유해 대기오염물질들과의 흡착이 용이하여 호흡기 계통의 질병을 일으킬 수 있는 확률이 높다. 또한 PM_{2.5}에 포함된 SO₄²⁻, NO₃⁻ 등의 산성오염물질은 대기 중에 에어로졸과 산성가스 형태로 존재하고 있다가 건성강하라는 형태로 지표면에 자연 침강되거나, 눈이나 비 또는 안개와 같은 습성강하 형태로 지표면으로 침적되거나 입자상 또는 가스상 형태로 강하되면서 인간이나 동물의 호흡기나 피부 질환을 유발하기도 하며, 산성눈이나 산성비 등을 유발시켜 토양이나 수질 등 자연을 산성화시켜 유해물질의 이동이나 영양분의 불균형 등을 초래한다. 특히, 호흡기 계통의 질병을 유발하는 물질은 대기 중에 존재하는 에어로졸 상태의 산성오염물질과 관련이 있을 것으로 보고된 바가 있고, 대도시 지역의 시정 장애나 실내 대기질의 악화에 영향을 주어 체감오염도를 증가시키는 주된 요인이기도 하다.

이러한 특성으로 인해 선진국에서는 다양한 연구를 통해 미세입자에 대한 저감대책을 수립하고 있으며 미국 EPA(environment protection agency)에서는 1997년에 PM_{2.5} 기준(24시간 평균 65 μ m/m³, 연평균 15 μ m/m³)을 신설하여 PM₁₀과 함께 사용하고 있으며, 화학적 조성에 대한 정량적인 평가와 오염원 규명을 통한 규제를 마련하고 있다. 그러나 국내에서는 미세입자에 대한 지속적인 연구를 통한 자료 축적이 극히 미비한 실정이다. 본 연구는 ADS(Annular Denuder System)를 통하여 서울시 대기 중의 PM_{2.5} 농도와 이를 구성하고 있는 이온성분을 측정하여 그 분포 특성을 파악하는데 있다.

2. 실험 방법

본 연구를 위한 시료의 채취는 서울대학교 보건대학원 옥상(지상 17m)에서 2003년 3월부터 2003년 7월까지 24시간 동안 1회/3일의 간격으로 총 38회 이루어졌다. 대기 중 호흡성 분진(PM_{2.5})과 이온성분(가스상: SO₂, HNO₂, HNO₃, NH₃, 입자상: SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)를 측정하기 위하여 미국 URG(Universal Research Glassware)사의 ADS(Annular Denuder System)를 사용하였다. PM_{2.5}의 채취는 cyclone과 filter pack을 연결한 system을 사용하였으며, 25 mm Teflon filter(3.0 μ m pore size, Pall Life Sciences사)를 filter pack에 삽입하여 채취하였다. 이때 채취유량은 16.7 L/min이었고, 유량을 일정하게 유지하기 위하여 임계 오리피스를 펌프에 장착하였다. 이온성분의 채취는 cyclone, denuder, filter pack을 연결한 system을 사용하였으며, 두 종류의 denuder관을 이용하여 가스상 이온성분을 채취하였다. 또한 각각의 denuder상단에 filter pack을 결합하여 가스성분과 분리된 입자상 이온성분들을 채취하였고, 최상단에 back-up filter를 장착하여 휘발된 성분을 채취하여 측정의 오차를 최소화 하였다. 이때 채취유량은 10 L/min이었고, 임계 오리피스를 펌프에 장착하여 일정한 유량을 유지시켰다.

25 mm 테프론 필터는 PM_{2.5}농도를 평가하기 위하여 채취 전·후에 항량시킨 후 Chemical mass balance(Satorius사, 검출한계 0.01 mg)로 무게를 측정하였다. 시료채취가 끝난 denuder sampler는 실험실로 옮겨 DDW(double distilled water) 10 mL를 5 mL씩 두 번에 나누어 추출하였고, 시료채취 여지는 용출병(HDPE bottle)에 이온분석용 Eluent를 성분 별로 각각 20 mL 넣어 초음파 추출기로 60 $^{\circ}$ C에서 4시간 동안 추출하였다. 추출된 시료는 분석 전까지 냉장 보관하였으며 이온크로마토그래피(Dionex DX-120)로 분석하였다. 이온 성분들에 대한 측정과 분석은 U.S.EPA방법을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

2003년 3월부터 7월까지 서울대학교 보건대학원 옥상에서 ADS(Annular Denuder System)을 이용하여

총 38회 시료를 채취하였고, 입자상 이온성분인 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 과 가스상 이온성분인 HNO_3 , SO_2 , NH_3 에 대해 이온 크로마토그래피를 통한 분석을 실시하였으며 그 결과는 다음과 같다.

조사기간 중 $\text{PM}_{2.5}$ 의 평균 농도는 $39.01 \pm 21.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고 입자상 이온들의 평균 농도는 SO_4^{2-} ($7.90 \pm 6.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$), NO_3^- ($9.93 \pm 7.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$), NH_4^+ ($5.98 \pm 4.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$)였으며, 가스상 이온들의 농도분포는 SO_2 ($4.77 \pm 3.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$), HNO_3 (3.38 ± 2.57), NH_3 ($6.53 \pm 2.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 이었다. 조사지역에서의 $\text{PM}_{2.5}$ 에 포함되어 있는 입자상 이온성분의 농도는 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+$ 순으로 나타났다.

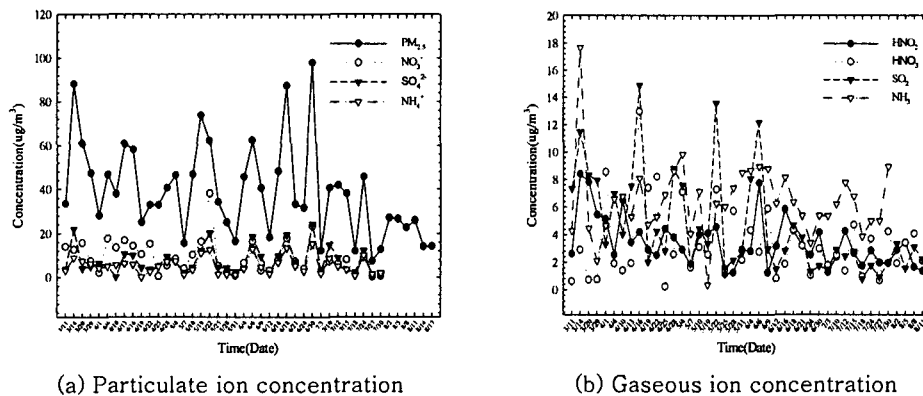


Fig.1. Daily variations of $\text{PM}_{2.5}$ /particulate ion concentrations and gaseous ion concentrations

통계적 처리를 통하여 $\text{PM}_{2.5}$ 와 이온성분간의 상관성을 살펴보았으며, 각각의 상관계수가 $\text{NO}_3^- = 0.609$ ($p < 0.001$), $\text{SO}_4^{2-} = 0.824$ ($p < 0.001$), $\text{NH}_4^+ = 0.761$ ($p < 0.001$)로 높은 양의 상관관계를 나타내었다. 입자상 이온성분들 간의 상관성의 경우 NH_4^+ 경우, SO_4^{2-} 및 NO_3^- 와의 상관관계가 각각 0.823 ($p < 0.001$), 0.670 ($p < 0.001$)으로 높은 양의 상관성을 보이며, 위의 결과들로 서울시의 이차입자의 형태는 NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ 등이 우세할 것으로 판단된다. 특히, NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 의 상관관계가 NH_4^+ 와 NO_3^- 의 상관관계보다 높은 것으로 보아 서울시의 입자상 이온의 형태는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ 가 많을 것으로 사료된다.

대기 중 입자상 농도는 시료 채취 지역에서의 풍향 및 풍속 등의 기상인자와 밀접한 관계가 있었고, 채취 조건에 있어서도 온도 및 습도에 따라 입자상 이온성분의 채취되는 농도가 달라질 수 있음을 확인하였다.

Table 1. Pearson correlation coefficients of ions and wind speed

	$\text{PM}_{2.5}$	HNO_3	SO_2	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_3	NH_4^+
HNO_3	.006						
SO_2	.347	.305					
NO_3^-	.567	.252	.498				
SO_4^{2-}	.786	.145	.375	.549			
NH_3	.206	.193	.335	.009	.319		
NH_4^+	.705	.134	.407	.678	.773	.225	
풍속	-.479	-.102	-.364	-.497	-.348	-.248	-.497

* $p < 0.01$

다시 말해서, 시료의 채취 과정에서 온도 및 습도에 따라 입자상 이온성분 중 휘발성을 가진 성분이 손실될 우려가 있는데 이는 특히 온도에 따라 유의한 차이를 보였다.

사 사

본 연구는 한국 환경기술진흥원의 '차세대 핵심 환경기술개발사업 (과제번호: 2003-09001-0020-0)'으로 지원된 연구이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- U.S.EPA, (1999) 「Determination of reactive acidic and basic gases and strong acidity of atmospheric fine particles($<2.5 \mu\text{m}$)」 Compendium Method IO-4.2, Center for environmental research information office of research and development, U.S. Environmental Protection Agency,
- Spengler, J. D., Brauer, M., Koutrakis, P., (1990) Acid air and Health. Environ. Sci. Techno., 24(7), 946~956 .
- 강충민, 이혁수, 선우영. (2002) 「1997년 겨울철 및 여름철 기간 중 서울시 미세입자의 수용성 이온성분 특성」, 대한환경공학회지 24(7), 1209~1218 .