

4A2) 서울지역 미세먼지 이온성분 농도 및 수분함량의 일변화 특성

Diurnal Variation of PM_{2.5} Ionic Concentrations and Water Content in Seoul

김정연·김용표

이화여자대학교 환경학과

1. 서론

대기 중의 질산, 염산, 암모니아와 같은 휘발성 물질들은 각 물질의 증기압과 입자 내 이온조성에 따라 입자상 또는 기체상으로서의 농도분배가 결정된다. 기체와 입자의 상평형으로 이루어진 입자 내 주요 성분인 황산염과 질산염, 암모늄염은 입자 조해점과 대기 상대습도 관계에 따라 수분을 흡수하거나 휘발시켜 입자의 크기와 질량을 변화시킬 뿐 아니라 입자 산성도에도 영향을 미친다. 그런데 하루 중, 낮과 밤을 기준으로 온도와 습도 등의 기상조건과 오염물질의 배출특성 등이 달라짐으로써 입자의 열역학 특성 및 화학반응 기작이 달라지기 때문에 낮과 밤의 입자 조성 또한 상이할 것이다. 즉, 낮과 밤의 대기조건 변화가 기체-입자 상평형에 영향을 주어 입자의 무기이온 질량농도가 바뀌고, 변화된 입자의 무기이온 조성은 다시 입자 수분함량에 영향을 주어 입자의 총 질량농도에 영향을 준다. 입자 내 수분함량 변화는 입자의 빛 산란계수에 영향을 미쳐 시정을 악화시키고, 입자의 화학적 특성 변화는 인체 위해도를 증대시킬 수 있다. 그러므로 낮과 밤의 대기환경 조건 변화에 따른 입자의 일변화 특성을 파악하는 것은, 하루에도 오염물질 농도가 수차례 큰 폭으로 변화하는 서울과 같은 대도시 지역의 대기질 개선을 위한 정책 수립에 있어 반드시 필요하다.

본 연구에서는 지난 2004년 11월부터 2005년 7월까지 사계절에 걸쳐 서울에서 측정된 미세먼지의 이온 농도에 기체-입자 평형모델인 SCAPE2를 적용해 측정된 미세먼지 내 휘발성 물질의 기체-입자로의 상분배를 계산하고, 수분함량을 예측하였다. 이로써 계절별 미세먼지 내 이온 성분 농도 및 수분함량 그리고 대기 중에서 이들 입자상 물질들과 평형을 이루고 있는 기체 성분들의 일변화를 살펴보았다.

2. 연구 방법

2.1 미세먼지(PM_{2.5}) 시료의 채취 및 분석

지난 2004년 11월부터 2005년 7월 까지 총 네 차례에 걸쳐 계절별 미세먼지 시료를 채취하였다. 측정은 한국과학기술연구원 L3동 3층 옥상에서 분리입경이 2.5 μm 인 싸이클론을 장착한 디누더(annular denuder)와 필터팩(filterpack)을 사용하여 하루를 낮과 밤으로 나누어 대기 중 미세먼지와 휘발성 기체를 채취하였다. 주간 시료는 아침 9시부터 밤 9시까지, 야간 시료는 밤 9시부터 다음날 아침 9시까지 각각 12시간 동안 10 L/min의 유량으로 채취하였다. 측정기간 동안 비가 왔던 날들을 제외하고, 각 계절별로 10일간 측정이 이루어졌고, 가을철(2004년 11월 3일 - 2004년 11월 12일) 총 16개, 겨울철(2005년 1월 25일 - 2005년 2월 3일) 총 19개, 봄철(2005년 3월 18일 - 2005년 3월 28일) 총 21개, 여름철(2005년 7월 22일 - 2005년 7월 31일) 총 16개의 시료를 얻었다.

1% Na₂CO₃ 용액으로 코팅한 두 단의 디누더와 2% 구연산(citric acid) 용액으로 코팅한 한 단의 디누더로 기체성분(SO₂, HNO₂, HNO₃, HCl, NH₃)을 제거하였다. 기체성분이 제거된 미세먼지는 테플론 필터(Gelman Zefluor, 2.0 μm)로 포집하였는데, 테플론 필터 후단에는 나일론 필터(Gelman Nylasorb, 1 μm)와 1% 구연산(citric acid) 용액으로 함침한 석영 필터(Whatman QMA)를 장착하여 테플론 필터로부터 휘발되는 질산과 염산, 암모니아를 포집하였다. 채취한 가스상과 입자상의 시료는 증류수로 추출하여 음이온 성분(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)은 이온크로마토그래피(Dionex 2000i/sp)로 분석하였고, 양이온 성분(Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺)은 원자흡광광도계(Hitachi ZR8200)로 분석하였다. 암모늄 이온은 인도페놀법으로 발색시

킨 후 흡광광도계(Spectronic Genesys2)로 분석하였다.

2.2 미세입자 내 수분함량 및 입자 조성물질의 상분배 계산

입자 내 수분함량을 직접 측정하기에는 현실적으로 많은 어려움이 따르기 때문에 많은 경우 기체와 입자간의 열역학 평형상태를 가정하여 수분함량을 계산한다(Meng and Seinfeld., 1995). 본 연구에서는 기체-입자 평형모델로 널리 사용되고 있는 SCAPE2(Kim et al., 1993, Meng et al., 1998)를 이용해 미세입자 내 휘발성 물질의 기체-입자로의 상분배를 계산하고, 수분함량을 예측하였다.

SCAPE2 모델은 기체상 및 입자상 농도 합과 온도, 상대습도 자료를 바탕으로 기체와 입자로의 농도 분배 및 그 상(고체, 액체)을 예측하고, 입자 수분함량과 산성도를 계산한다. 입력 자료로는 Na^+ , SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 이온농도와 HNO_3 , HCl , NH_3 의 기체상과 입자상 총 농도, 온도, 상대습도이다. 미세입자 농도자료는 측정값의 밤과 낮 평균값을, 기상자료는 기상청의 매시자료를 측정 시간대별로 평균한 값을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

채취한 시료의 계절별, 낮밤별 미세입자의 각 성분 물질 및 기상자료의 평균값과 이를 바탕으로 기체-입자 평형모델인 SCAPE2에서 계산된 입자 수분함량은 표 1과 같다. 입자 조성에 있어서는 큰 차이를 보이지 않았지만 습도차로 인해 낮과 밤의 수분함량에 큰 차이가 났다. 계절별로는 입자 내 이온 성분 농도가 높고 습도가 높았던 여름철 밤의 수분함량이 가장 높았고, 이온 성분 농도와 습도가 가장 낮았던 겨울철 낮의 수분함량이 가장 낮았다.

Table 1. Seasonal and diurnal mean PM2.5 ionic concentration and related gas concentration in Seoul($\mu\text{g m}^{-3}$).

| DATE | T(°C) | RH(%) | Mass | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | HCl | HNO ₃ | NH ₃ | SO ₂ | Water content ^a | N ^b | |
|--------------------------|----------------|-------|------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|------------------------------|-------|------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|----------------|-------|
| SPRING 2005.3.18-3.28 | D ^c | 8.2 | 46 | 47.67 | 1.14 | 9.78 | 9.91 | 0.24 | 0.06 | 0.44 | 0.28 | 5.79 | 0.59 | 1.39 | 1.79 | 12.74 | 5.60 | 11/11 |
| | N ^c | 4.7 | 66 | 50.81 | 1.13 | 11.67 | 9.24 | 0.18 | 0.06 | 0.44 | 0.28 | 6.33 | 0.64 | 1.18 | 1.90 | 9.63 | 32.75 | 9/10 |
| SUMMER 2005.7.22-7.31 | D | 29.4 | 63 | 115.00 | 0.40 | 8.73 | 48.67 | 0.14 | 0.05 | 0.47 | 0.27 | 17.04 | 1.38 | 14.11 | 5.75 | 5.22 | 40.61 | 9/9 |
| | N | 26.1 | 79 | 128.30 | 0.63 | 12.14 | 43.16 | 0.11 | 0.04 | 0.44 | 0.25 | 16.12 | 0.65 | 3.23 | 6.57 | 3.62 | 110.34 | 7/7 |
| FALL 2004.11.3-11.12 | D | 12.5 | 54 | 39.10 | 0.46 | 5.72 | 6.41 | 0.08 | 0.03 | 0.23 | 0.16 | 4.37 | 1.37 | 0.86 | 2.22 | 4.33 | 7.31 | 8/8 |
| | N | 9.7 | 73 | 44.47 | 0.85 | 5.01 | 6.86 | 0.09 | 0.03 | 0.27 | 0.16 | 4.34 | 1.23 | 0.31 | 3.30 | 3.99 | 22.68 | 8/8 |
| WINTER 2005.1.25-2.3 | D | -2.9 | 38 | 41.75 | 0.86 | 5.06 | 4.45 | 0.36 | 0.08 | 0.32 | 0.29 | 2.70 | 0.00 | 0.86 | 1.68 | 15.18 | 0.26 | 7/9 |
| | N | -6.2 | 53 | 36.18 | 0.87 | 3.48 | 4.66 | 0.34 | 0.07 | 0.26 | 0.22 | 2.33 | 0.00 | 0.84 | 1.63 | 14.95 | 4.64 | 7/10 |

^aestimated value by model calculations, ^bN: used data number per the number of all data,

^cD: daytime, N: nighttime

참 고 문 헌

- Kim, Y. P., Seinfeld, J. H. & Saxena, P. (1993) Atmospheric gas-aerosol equilibrium : I. Thermodynamic model, *Aerosol Sci. Technol.*, 19, 157-181.
- Meng, Z., Seinfeld, J. H. (1995) Contribution of Water to Particulate Mass in the South Cost Air Basin, *Aerosol Sci. Technol.*, 20, 414-423.
- Meng, Z., Dabdub, D. and Seinfeld, J. H. (1998) Size-resolved and chemically resolved model of atmospheric aerosol dynamics, *J. Geophys. Res.*, 103, 3419-3435.