

3A2) 봄철과 11월 용인지역 대기 중 미세먼지 이온 성분 조사

Ionic Compositions of Particulate Matter in Yong-in in Spring and November

원수란 · 최용주 · 김아롱 · 최순호 · 김영성 · 강창희¹⁾

한국의국어대학교 환경학과, ¹⁾제주대학교 화학과

1. 서 론

미세먼지란 대기 중 떠다니는 입자 중 공기역학적 직경이 $10\mu\text{m}$ 이하의 입자를 지칭한다. 현재 우리나라의 대기환경기준물질로 정해져 있으며, 그 기준은 연간평균치 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하, 24시간 평균치 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하이다. 미세먼지는 $2.5\mu\text{m}$ 이하인 $\text{PM}_{2.5}$ 와 $2.5\mu\text{m}$ 이상 $10\mu\text{m}$ 이하인 $\text{PM}_{10-2.5}$ 로 구성된다. $\text{PM}_{2.5}$ 는 대부분 고온의 연소화합물과 대기 중 화학반응에 의한 2차 생성물로서, 인위적 배출의 비중이 크며, 시정장애를 유발한다. 그에 비하여 $\text{PM}_{10-2.5}$ 는 대부분 1차 오염물질로 자연적 배출의 비중이 크며, 기계적 마찰이나 분쇄, 침강에 의해 생성된다. 본 연구에서는 한국의국어대학교 용인캠퍼스에서 황사가 빈번한 봄철과 2차 생성이 활발한 11월에 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 시료를 채취하여 질량 농도와 이온 성분을 조사하였다.

2. 측정 방법

2007년 3월 14일부터 4월 15일까지는 외국학 종합연구센터 옥상에서, 2007년 11월과 2008년 3월 15일부터 4월 15일까지 자연과학대학 옥상에서 총 3차례에 걸쳐 필터시료를 채취하였다. 외국학 종합연구센터와 자연과학대학은 오르막길에 있으며 두 곳 모두 5층 건물로, 측정지점은 지면으로부터 상당한 높이에 위치하여 있다. 필터로는 직경 47mm 테플론 막(Zeflour)을 사용하였으며, 무게측정 전후 24시간 동안 항량시킨 후에 0.01mg까지 측정가능한 저울로 무게를 측정하였다(Ohaus, DVG215CD). 시료는 low-volume sampler에 각각 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ cyclone(URG-2000-30EH, URG-2000-30ENB)을 연결하여 $16.7\text{L}/\text{min}$ 의 유속으로, 아침 10시부터 24시간을 채취하였다.

필터는 이온분석을 하기 위하여 전처리를 하게 된다. 필터를 폴리프로필렌 바이알(Nalgene, 125ml)에 넣고 에탄올 1mL로 충분히 적셔 주었다. 에탄올을 가하는 이유는 필터가 소수성이기 때문에 증류수와 접촉을 좋게 하기 위함이다. 바이알에 증류수를 채운 후, 초음파 추출기(화신테크 Power Sonic # 420)로 이온을 추출하였다. 전처리된 시료는 IC(Ion chromatography, Metrohm사의 Module IC)를 통해 이온성분을 분석하였다. 음이온 컬럼으로 Metrosep A Supp 5를, 양이온 컬럼으로 Metrosep C2 150과 C4 150을 사용하였다. 음이온에 사용된 용리액은 $3.5\text{mM Na}_2\text{CO}_3$ 와 1mM NaHCO_3 를 섞어서 사용하였으며, 양이온의 용리액은 C2 150컬럼일 때는 4mM HNO_3 를, C4 150컬럼 일 때는 1.7mM HNO_3 와 0.7mM DPA (Dipicolinic acid)를 섞어 사용하였다. 음이온 서프레스 재생액은 $50\text{mM H}_2\text{SO}_4$ 와 증류수를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

2007년 봄철에는 3월 27일과 3월 31일~4월 1일까지 2차례 황사가 발생하였으나, 2008년 봄철에는 발생하지 않았다. 토양 기원의 지표물질인 Mg^{2+} , Ca^{2+} 이 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 에 갖는 상관성은 2007년 봄철이 2008년 봄철에 비해 높았다. 황사는 대개 $3\sim 4\mu\text{m}$ 크기의 입자로 구성되어 있지만, 2007년 봄철의 경우 PM_{10} 영역보다 $\text{PM}_{2.5}$ 영역에서, NO_3^- 보다 SO_4^{2-} 에서 Mg^{2+} , Ca^{2+} 에 대한 상관성이 높았다. 대개 NO_3^- 는 반휘발성으로 온도나 습도, 입자의 산성도에 따라 입자상 혹은 가스상 형태로 빠르게 변화하며 국지적인 영향이 크고, SO_4^{2-} 는 비휘발성으로 변화가 안정적이며 광역적인 영향이 크다. 이를 통하여 토양 기원의 물질은 SO_4^{2-} 와 결합하여 장거리를 이동하여 유입된 것으로 추측된다.

바이오매스 연소의 지표물질인 K^+ 은 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 에 갖는 상관성이 NH_4^+ 다음으로 높았는데, 2007년

과 2008년 봄철 모두 해당된다. 측정지점은 아직까지 개발이 미흡하기 때문에 주변에서 다양한 형태의 연소가 이루어졌을 것이라고 예상할 수 있다.

2차 생성반응은 기온이 높을 때 광화학 반응이 활발하여 잘 일어난다. 하지만, 우리나라의 여름철은 강우에 의한 세정으로 인해 측정이 힘들다. 2차 생성반응은 PM_{2.5}영역에서 일어나며, NO₃⁻, SO₄²⁻, 그리고 NH₄⁺이 주요성분이다. NH₄⁺은 NO₃⁻와 SO₄²⁻와 결합하여 NH₄NO₃와 (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄로 중화된다. SO₄²⁻는 NO₃⁻보다 NH₄⁺과 우선적으로 결합하며, SO₄²⁻를 모두 중화시킨 후 남아있는 여분의 NH₄⁺은 NO₃⁻와 결합한다. 만약 NH₄⁺이 부족하다면 NO₃⁻는 다른 양이온과 결합하게 된다. 그림 1은 2007년 11월과 2008년 봄철의 PM_{2.5}에서 SO₄²⁻와 NH₄⁺ (SO₄²⁻+NO₃⁻)와 NH₄⁺의 당량비를 나타낸 것이다. 2007년 11월의(SO₄²⁻+NO₃⁻)와 NH₄⁺의 기울기와 상관계수(r)는 1.01과 0.99이며, 2008년 봄철은 0.95와 0.99로, 두 측정기간 모두 NH₄⁺가 SO₄²⁻뿐 아니라 NO₃⁻를 중화시켰음을 알 수 있다.

그림 2는 PM_{2.5}와 PM_{10-2.5}의 질량농도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 PM_{10-2.5}가 음의 값을 보이는 것은, PM₁₀과 PM_{2.5}를 측정할 때 공기를 한 곳에서 흡입하여 PM₁₀과 PM_{2.5}로 나뉘지는 dichotomous식이 아닌 각각 cyclone으로 공기를 흡입해 측정하였기 때문에 유량이나 공기흐름 등의 영향을 받은 결과일 수 있다. 예를 들어, 사막지역의 경우 PM_{2.5}와 PM_{10-2.5}가 모두 증가하는 양의 상관관계를 보이는데 토양입자가 PM_{10-2.5}뿐 아니라 PM_{2.5}에도 다량 존재함에 따라 토양입자가 증가할 때 PM_{2.5}와 PM_{10-2.5}가 함께 높아지기 때문이다. 반면, 본 연구의 측정시기인 2007년 11월의 기울기와 상관계수는 -0.05와 -0.17, 2008년 봄철은 -0.01과 -0.05로 PM_{2.5}는 증가하지만 PM_{10-2.5}는 거의 변화가 없거나 감소하였다. PM_{10-2.5}와 무관하게 2차 생성에 의하여 PM_{2.5}가 증가하기 때문에 나타나는 현상이다. PM_{10-2.5}와 PM_{2.5}가 음의 상관관계를 보이는 것은 PM_{10-2.5}가 낮은 조건이 PM_{2.5}의 2차 생성에 유리하기 때문으로 해석할 수 있다.

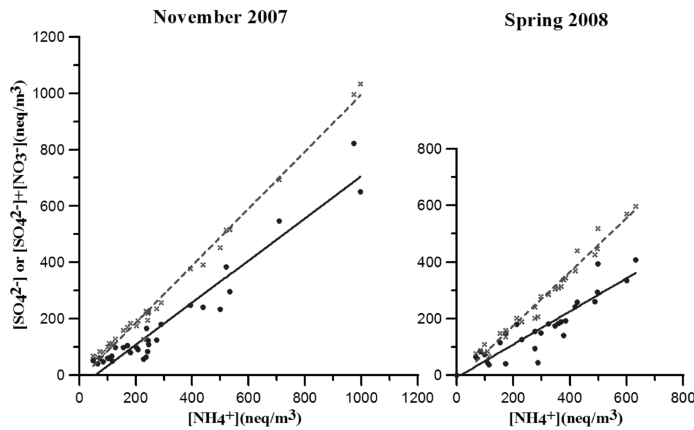


Fig. 1. 2007년 11월과 2008년 봄철 PM_{2.5} 2차 생성 이온의 당량비. 동그라미와 직선은 [SO₄²⁻] vs [NH₄⁺], 엑스표와 점선은 [SO₄²⁻]+[NO₃⁻] vs [NH₄⁺]을 표시. 직선과 점선은 각각 동그라미와 엑스표의 최적 합치선임.

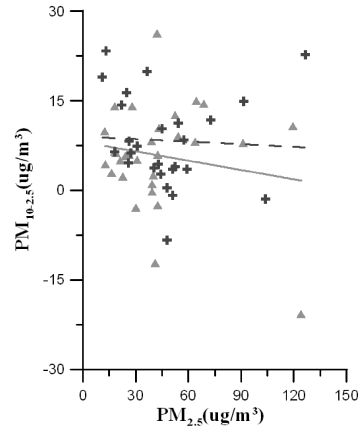


Fig. 2. 2007년 11월과 2008년 봄철 질량농도 비교. 삼각형과 직선은 2007년 11월, 십자와 점선은 2008년 봄철을 표시.

사 사

본 연구는 경기지역환경기술개발센터의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

한국의국어대학교 (2008) 용인지역 미세먼지 2차 생성 메커니즘과 연소 오염원 영향 조사, 중간보고서, 경기지역환경기술개발센터.