

도시대기중 호흡성 먼지의 이온성분 거동 특성

신은상·강병욱*

동남보건전문대학·청주전문대학*

Characteristics of Ion Compositions of the Respirable Particles in Seoul

Shin Eun Sang, Kang Byung Wook*

Dept. of Sanitary Science, DongNam Health Junior College
*Dept. of Environmental Industry, National ChungJu College**

Abstract

Aerosol size distribution were determined in Seoul by Andersen sampler from October 1989 to September 1991 for the major ionic species(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+}) and TSP(Total Suspended Particles). The seasonal variations in concentrations and size distribution have been investigated.

The size distributions of TSP and each of ionic species were bimodal throughout the year. The size distribution of these ions were divided as follows; (1) fine-mode dominant for SO_4^{2-} and NH_4^+ . (2) coarse-mode dominant for NO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} and Mg^{2+} . (3) both-mode dominant for TSP.

I. 서 론

일반적으로 대기중의 부유입자상 물질은 해염입자나 토양입자 등과 같이 직접 대기중으로 방출되는 일차입자와 먼지 연소 등에 의하여 발생한 가스상 물질이 물리적, 화학적 변화

를 거쳐서 입자화된 이차입자로 크게 나눌 수 있다. 이들 중 이차입자는 지구규모적으로 전체입자의 40~50%를 차지하고 있으나, 가스상 오염물질의 농도가 높은 도시 대기중에서는 이차입자의 비율이 꽤 높아 특히 인체의 호흡기계통에 영향을 줄 수 있는 $2\mu\text{m}$ 이하의 미

소입자에 대한 추정 결과중에는 84%에 이른다고 하는 보고도 있다(Alpert, D.J. and Hopke, P.K., 1981).

도시지역에서 대기중에 부유하는 입자상 물질의 평균적 화학조성은 20~40%가 탄소성분, 20~30%가 이온성분이고 10~20%가 금속성분으로 구성되어져 있다.

이들 성분중에서 황산염, 질산염, 암모니움 등의 이온성분은 그 대부분이 가스에서 입자상으로의 변화에 의한 이차생성물질이라고 생각되고 강수의 산성화, 시정의 악화현상이나 호흡기질환 등 환경이나 인체에 미치는 영향은 대단히 크다고 할 수 있다(정용승 등, 1992; 최정숙 등, 1993). 따라서 이들 이온성분의 농도를 파악하는 것은 대기 오염 대책을 강구함에 있어 매우 중요하다. 그러나 대기중 이온성분을 측정하는 경우 이차생성기원의 이온성분의 입도분포는 계절적 변동이 크다는 것이 보고되어져 있으므로 단기적인 측정에서는 의미가 없고 연간을 통한 장기적인 조사가 필요하다.

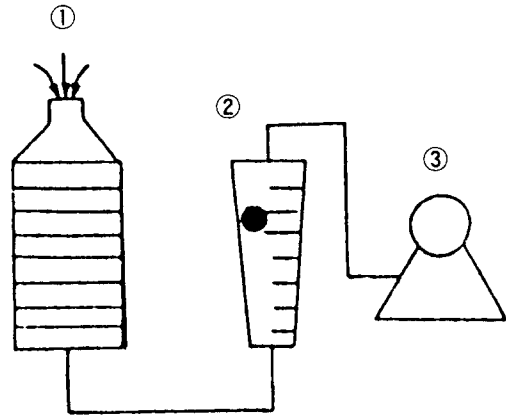
본 연구에서는 서울시에서의 부유입자상물질중 호흡성 먼지의 이온성분의 거동을 조사하기 위하여 연간을 통한 대기중 입자상물질을 앤더슨샘플러를 사용하여 입경별로 채취하여 각 단의 이온성분(NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-)을 측정함으로써 이들 이온성분의 대기중 농도 및 입도분포의 계절변동을 고찰하였다.

II. 실 험

1. 샘플링

샘플링은 서울시 성동구 모진동에 소재한 전국대학교 공과대학 옥상(지상 약 15m)에서

대기중 입자상물질을 분리포집하기 위하여 앤더슨에어샘플러(Kanomax사제, Model 3351)를 사용하였다. 개략적인 시료채취장치는 그림 1과 같다.



① Andersen Air Sampler

② Flowmeter

③ Vacuum pump

그림 1. 시료 채취 장치

시료 포집기간은 1989년 10월부터 1991년 9월까지 2년간에 걸쳐서 월별로 대표적인 기간을 선정하여 6~7일간 연속하여 흡입공기량 28.3 ℓ/min 으로 1회씩 포집하였고, 시료포집 필터는 0~7단까지는 Polyethylene sheet를 사용하였고, Back up filter는 Silica fiber filter(TOYO QR100 11cm ϕ)를 사용하였다.

2. 분석

입자상물질의 이온분석에는 이온크로마토그래피(TOA사제 모델 ICA 3030)를 사용하여 황산염, 질산염, 염소이온을 분석하였으며, 원자흡광광도계(GBC901, GBC사제)를 이용하여 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등을 분석하였고, 암모니움은 인도페놀법으로 분석하였다.

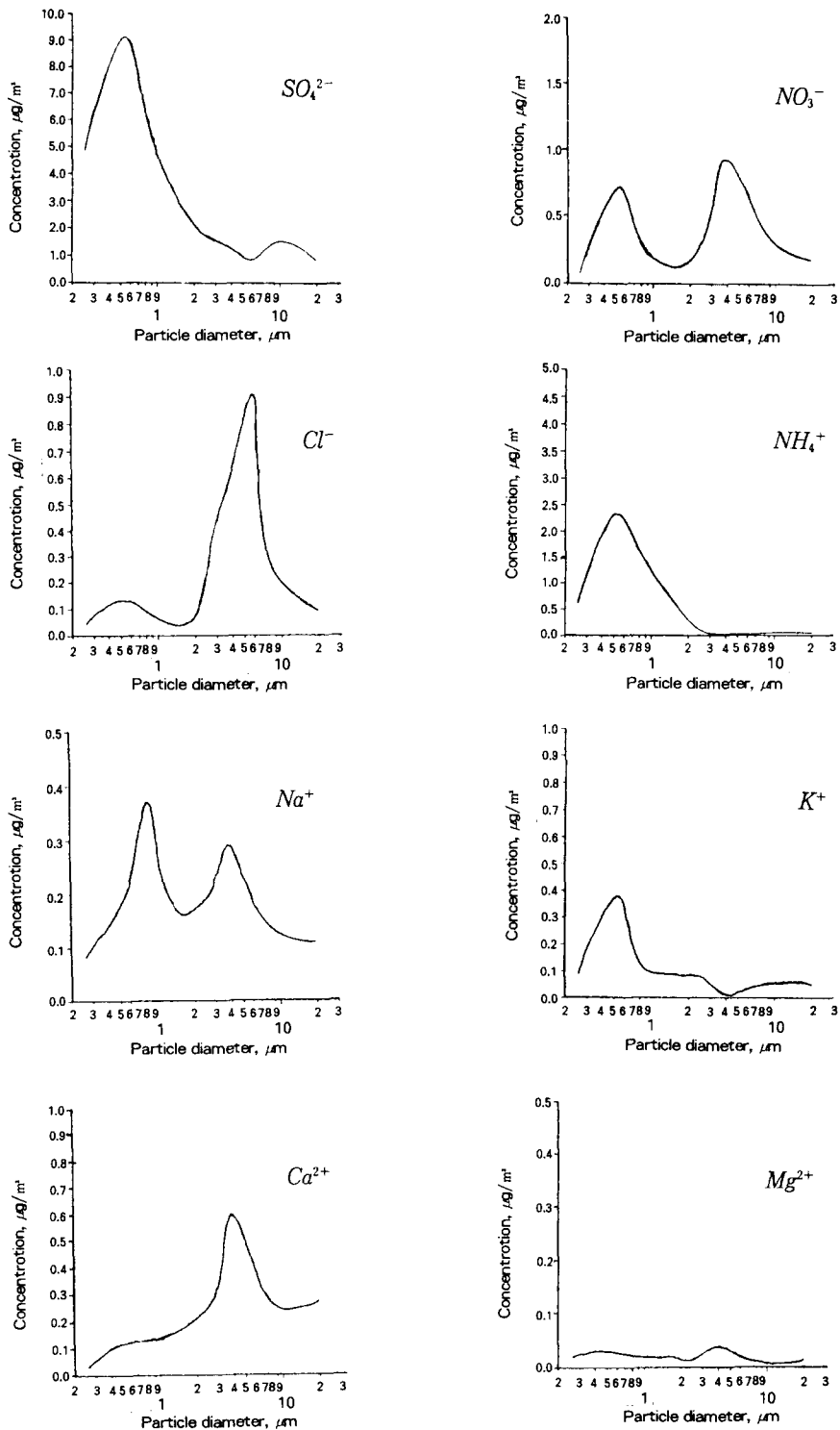


그림 2. 각 이온성분의 대표적 입경분포

III. 결과 및 고찰

1. 입경분포와 입경별 대기농도

입자상물질 및 각 이온성분의 입도분포는 최소입자경을 $0.08\mu\text{m}$, 최대입자경을 $30\mu\text{m}$ 로 하여 히스토그램을 구하였다. 각 이온성분의 겨울철에서의 입경분포는 그림 2와 같다.

TSP의 입경분포를 보면 연간을 통하여 보면 $2\mu\text{m}$ 부근을 중심으로 하여 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 와 $4\sim 5\mu\text{m}$ 에서 피크를 갖는 이산형(bimodal)분포로 되어 있으며(Muller J., 1986), 겨울철의 경우 미세입자가 우세한 이산형 분포를 나타내었고 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 은 미세입자에 집중된 unimodal형태를, NO_3^- 와 Na^+ 은 각각 이산형분포를 나타내었다. 염소와 칼슘은 대부분의 입자가 조대입자에 커다란 봉우리를 갖는 unimodal형태를 나타내고 있다. 마그네슘은 입경에 따라서 변화를 나타내지 않는 일정한 분포를 나타내고 있다.

1989년 1월부터 1991년 9월까지 계절별 대기중 농도는 미세입자와 조대입자로 구분하여 표 1에 나타내었다.

TSP는 겨울철에 미세입자 분포가 우세하였고 봄철에 조대입자가 우세한 분포를 나타내었으며 특히 황사가 있었던 90년 봄철의 경우를 보면 조대입자의 우세가 뚜렷함을 볼 수 있으며 반면에 미세입자는 별다른 변화를 나타내지 않았다. NO_3^- 와 Cl^- 는 커다란 계절변화를 보였으나 다른 성분들은 현저한 계절변동을 보이지 않고, SO_4^{2-} , NH_4^+ 와 K^+ 의 입경분포는 미세입자 모드에 집중되어 있고 Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 입경분포는 조대입자에 집중되었다.

필터에 포집된 먼지의 형태를 알아보기 위하여 SAM을 이용하여 찍은 사진을 그림 3에

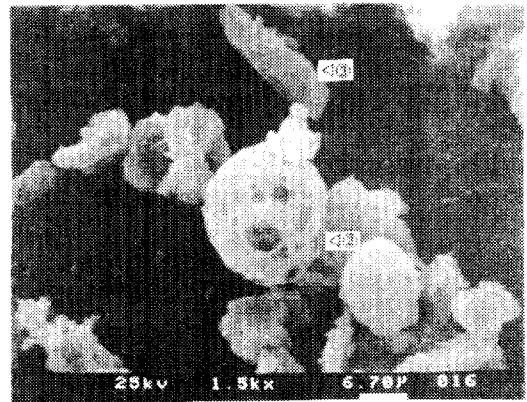
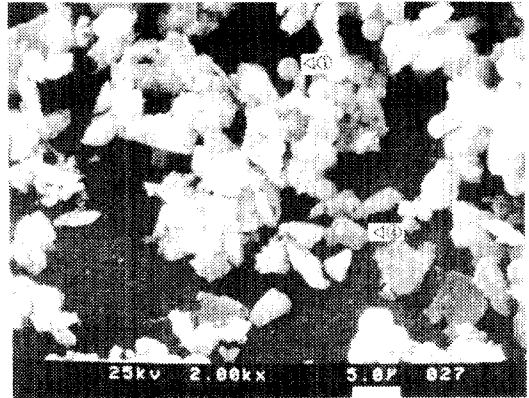


그림 3. 포집된 먼지형태의 SAM사진(① 석탄계 연소입자 ② 석유계 연소입자 ③ 결정형 입자 ④ 토양 입자)

나타내었다.

2. TSP 및 이온성분의 농도 및 입경분포

가. TSP의 농도와 입경분포

TSP의 평균농도는 $128.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 이 중 $2\mu\text{m}$ 이상의 조대입자는 $70.9\mu\text{g}/\text{m}^3$, $2\mu\text{m}$ 이하의 미세입자는 $57.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 이 농도는 현재의 환경규제치를 만족시키고 있으나, 월별로는 규제치를 초과하거나 규제치에 근접하고 있어 아직까지 먼지에 대한 대책이 요구된다.

표 1. TSP와 각 이온성분의 미세입자, 조대입자 및 총입자 농도

단위 : $\mu\text{g}/\text{m}^3$

sampling period	size	TSP	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Oct./89	Fine	80.4	5.80	0.23	0.03	1.35	0.48	0.48	0.18	0.05
	Coarse	75.5	1.19	0.50	0.14	0.15	0.28	0.20	0.73	0.09
	Total	155.9	5.99	0.83	0.17	1.51	0.75	0.57	0.91	0.14
Dec./89 - Feb./90	Fine	68.8	13.84	0.45	0.11	2.42	0.94	0.57	0.42	0.08
	Coarse	68.1	2.64	0.73	0.30	0.32	0.63	0.19	0.89	0.13
	Total	135.9	16.48	1.19	0.41	2.74	1.57	0.76	1.32	0.21
Mar.- May /90	Fine	62.0	19.47	1.72	1.20	2.12	2.28	0.46	0.39	0.10
	Coarse	144.1	4.32	1.31	0.64	0.28	0.83	0.25	1.44	0.20
	Total	206.1	23.79	3.02	1.84	2.40	3.11	0.72	1.83	0.30
June- Aug. /90	Fine	48.5	9.31	0.37	0.20	2.50	0.57	0.36	0.24	0.05
	Coarse	41.3	2.43	1.11	0.63	0.48	0.86	0.29	0.80	0.27
	Total	89.9	11.75	1.48	0.83	2.99	1.42	0.65	1.04	0.33
Sep.- Nov. /90	Fine	63.8	6.63	0.29	0.18	2.03	0.39	0.41	0.30	0.07
	Coarse	48.7	1.76	0.57	0.61	0.27	0.48	0.18	0.65	0.10
	Total	112.5	8.39	0.87	0.79	2.29	0.87	0.59	0.95	0.17
Dec./90 - Feb./91	Fine	72.2	13.77	0.33	0.17	1.95	0.45	0.36	0.29	0.05
	Coarse	61.4	2.45	0.66	0.58	0.20	0.48	0.22	0.68	0.09
	Total	133.6	16.22	0.99	0.75	2.15	0.93	0.58	0.97	0.15
Mar.- May/ 91	Fine	46.2	8.94	0.47	0.27	2.11	0.59	0.38	0.43	0.08
	Coarse	72.7	2.18	0.93	0.36	0.09	0.49	0.21	0.88	0.10
	Total	118.9	11.12	1.40	0.63	2.20	1.08	0.59	1.31	0.18
June- Aug. /91	Fine	44.4	8.39	0.83	0.98	2.09	1.39	0.39	0.62	0.09
	Coarse	69.1	2.20	1.40	1.08	0.16	0.65	0.70	0.94	0.11
	Total	113.5	10.59	2.24	2.06	2.25	2.04	1.09	1.56	0.20
Oct./91	Fine	28.1	16.35	0.54	0.49	0.81	1.82	0.26	0.22	0.06
	Coarse	38.5	1.84	0.82	0.59	0.46	0.66	0.25	0.59	0.08
	Total	66.6	18.19	1.36	1.07	1.27	2.47	0.51	0.81	0.14

TSP농도의 계절변화를 보면 봄철과 겨울철에 높은 농도를 나타내었고, 여름철에 가장 낮은 일반적인 경향을 보였으며, 특히 황사시에는 $332.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 평상시의 2배이상의 농

도를 나타내었다.

그림 4는 미세입자와 조대입자의 월별 농도 변화를 나타낸 것이다. 조대입자의 경우 황사시에 급격한 증가를 나타내었고, 연간을 통해

서 큰 변화폭을 나타내지는 않았으나, 반면에 미세입자를 보면 월별로 큰 변화를 나타내고 있으며 특히 겨울철에 급격한 증가를 나타내고 있다. 따라서 TSP의 월변화는 미세입자 농도변화에 의한 결과로서 이는 겨울철 화석연료 사용증가에 기인한 결과로 추정된다.

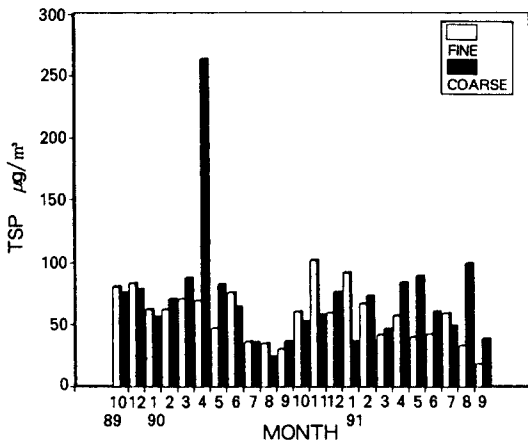


그림 4. 미세입자와 조대입자의 TSP 월변화

나. 황산염의 농도와 입경분포

황산염의 평균농도는 $13.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 최저농도는 $7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 최고농도는 $26.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타내었으며 농도변화가 매우 큼을 알 수 있다. 월별 농도변화는 그림 5와 같다. 입경별 분포를 살펴보면 미세입자 농도는 $5.8 \sim 23.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 조대입자는 $1.1 \sim 4.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 조대입자에 비해 미세입자의 농도가 매우 높았으며 변동폭도 매우 컸다. 전체입자중 미세입자가 차지하는 비율은 $67.8 \sim 89.9\%$ 로 매우 높았으며 평균 81.5% 의 비율을 나타내었다.

SO_4^{2-} 의 주요 발생원으로서는 해염입자중 Na_2SO_4 , MgSO_4 , 토양입자중 CaSO_4 등의 자연적 발생원에 의한 것이 있으나, SO_2 가스의 산화에 따른 황산미스트나 황산염입자의 이차

적인 생성이 지배적이다(Wolff G.T. et al, 1985). 서울대기중 황산염의 농도는 특히 미세입자의 농도가 높은 비율을 차지하며 계절변동이 심한 것을 볼때 이차적으로 생성된 입자가 지배적이라는 것을 보여주고 있다.

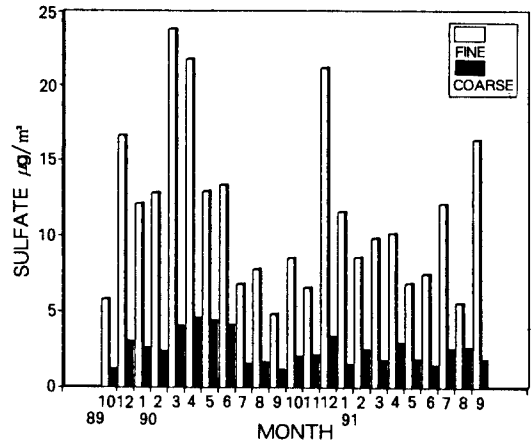


그림 5. 황산염의 월변화

다. NO_3^- , Cl^- 및 NH_4^+ 의 농도와 입경분포
 NO_3^- 는 평균 $1.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 미세입자 농도는 $0.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 조대입자는 $0.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 조대입자농도가 우세하였으며 계절적으로 봄철과 여름철에 높아지는 경향을 보였다.

Cl^- 는 평균적으로 $1.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 조대입자 농도가 우세하였고 계절변동은 특별한 경향을 나타내지는 않았다.

NH_4^+ 의 평균농도는 $2.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 이중 조대입자 농도는 $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고 미세입자 농도가 $2.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 전체 농도중 미세입자 비율이 평균 90% 로 미세입자에 편중되어 있는 입경분포 특성을 나타내었고 입경분포에 있어서 특별한 계절변동을 나타내지는 않았다. 대기중 암모니움 농도의 계절변화는 가을철에 낮은 농도를 나타내었고 겨울과 여름철의 농도가 높았다.

연구에 의하면 NO_3^- 입자의 미세입자의 주 성분은 NH_4NO_3 이고 조대입자에서의 주 성분은 NaNO_3 이다. 또한 NH_4NO_3 는 HNO_3 가스와 NH_3 가스의 반응으로 생성된 NH_4NO_3 이고 조대입자의 NO_3^- 는 HNO_3^- 가스와 해양입자중의 NaCl 과의 반응에 의한 NaNO_3 이라는 것으로 밝혀져 있다(Kadowaki, S., 1977; Orel, A.E. et al, 1977; Spicer, C.W., 1977; Vohra, K.G., 1970). 겨울철에 NH_4^+ 미세입자 농도가 높게 나타나는 이유는 대기중의 NH_4NO_3 나 NH_4Cl 이 증기압이 높고 승화성을 가지고 있어서 기온이 낮은 겨울철에는 고체 입자로서 존재하기 때문에 겨울철에 높은 농도를 나타내고 여름철에는 자연배출원의 기여가 크기 때문인 것으로 추정된다.

라. Na^+ 와 K^+ 의 농도 및 입경분포

Na^+ 는 평균 대기중 농도가 $1.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 미세입자가 전체 농도중 60.8%를 차지하고 있으며, 계절적으로 입경별 분포 및 농도변화는 나타나지 않았다.

K^+ 는 평균 농도가 $0.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 입경별 분포는 미세입자가 전체 입자중 59%를 차지하였고, 별다른 계절적 변동은 나타나지 않았다.

마. Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 농도 및 입경분포

Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 대기중 평균농도는 각각 1.25, $0.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 전체농도중 조대입자가 각각 70%, 67%를 나타내었으며, 계절 변동은 나타나지 않았다. 이는 Ca^{2+} 가 주로 토양이 그 배출원이라는 사실과 잘 일치하고 있다.

IV. 결 론

1989년 10월부터 1991년 9월까지 2년간에 걸쳐서 앤더슨 샘플러를 이용하여 포집한 시료분석 결과는 다음과 같다.

1. TSP는 $2 \mu\text{m}$ 를 경계로 하는 이산형분포로 나타났으며, 황산염과 암모니움은 겨울철에 호흡성 먼지 크기인 $2 \mu\text{m}$ 이하에 집중되는 unimodal분포를 보였다.
2. TSP의 평균농도 $128.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 월별 변화는 미세입자의 변동에 의하여 좌우되었다.
3. SO_4^{2-} 는 평균 $13.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 미세입자가 81.5%를 차지하였으며, 이는 이차생성입자의 기여에 의한 결과이다.
4. NO_3^- 와 Cl^- 의 입경별 분포는 조대입자가 우세하였고, NH_4^+ 는 미세입자가 평균 90%를 차지하였다. 또한 NO_3^- , Cl^- 및 NH_4^+ 는 미세입자가 평균 90%를 차지하였으며, NO_3^- , Cl^- 및 NH_4^+ 는 특별한 계절변동을 나타내지는 않았다.
5. Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 는 조대입자가 우세하였으며, 계절변동은 나타나지 않았다.

참 고 문 헌

1. 정용승, 김태균, 정재섭 : 도시의 대기오염과 시정감소에 관하여, 한국대기보전학회, 8, 1-6, 1992.
2. 최정숙, 정용승 : 서울의 대기오염과 시정감소, 한국대기보전학회지, 9, 51-60, 1993.
3. Alpert D.J.; Hopke P.K. : A determination of the sources of airborne particles collected during the regional air pollu-

- tion study, *Atmos. Environ.*, 15, 675-687, 1981.
4. Kadowaki S. : Size distribution and chemical composition of atmospheric particulate nitrate in the Nagoya area, *Atmos. Environ.*, 11, 671-675, 1977.
 5. Muller J. : Invariant properties of the atmospheric aerosol, *J. Aerosol Sci.*, 17, 277-282, 1986.
 6. Orel A. E.; Seinfeld J.H. : Nitrate formation in atmospheric aerosols, *Atmos. Environ.*, 11, 1000-1007, 1977.
 7. Spicer C.W. : Photochemical atmospheric pollutants derived from nitrogen oxides, *Atmos. Environ.*, 11, 1089-1095, 1977.
 8. Vohra K. G.; Nair P.V.N. : Chemical formation of aerosols in the air by gas phase reactions, *J. Aerosol Sci.*, 1, 127-133, 1970.
 9. Wolff G.T.; Korsog P.E.; Stroup D.P.; Ruthkosky M.S. and Morrissey M.L. : The influence of local and regional sources on the concentration of inhalable particulate matter in southeastern Michigan, *Atmos. Environ.*, 19, 305-313, 1985.