

서울시 부유분진중 해염입자에 의한 입자상 nitrate 농도

Concentration of Particulate Nitrate Originated from Sea Salt in Seoul Ambient Air

천 만 영 · 이 영 재* · 김 희 강**

안성산업대학교 환경공학과

*조선대학교 환경공학과

**건국대학교 환경공학과

(원고접수 : 1994. 3. 21)

Man-Young Chun, Young-Jae Lee and Hui-Kang Kim

Dept. of Environmental Engineering, Anseoung Polytechnic University

*Dept. of Environmental Engineering, Jo-Sun University

**Dept. of Environmental Engineering, Kon-Kuk University

(Received 21 March 1994)

Abstract

Concentration of particulate nitrate originated from sea salt in ambient air was determined from February to October 1993. Sampling was carried out using a two-stage Andersen air sampler at the top of a five-story building located at Kon-Kuk University in Seoul. Concentration of NaNO_3 , which originated from sea salt, was highest in spring time and lowest in summer time, and the concentration range was between 0.10 and 0.66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. NaNO_3/TSP ratio was very low (0.05~0.39%) indicating that the portion of NaNO_3 in TSP was negligible.

1. 서 론

석탄, 석유와 같은 화석연료의 연소에 의하여 생성된 NO_x 는 여러 가지 복잡한 물리·화학적 반응을 거쳐 가스상 nitrate(HNO_3)와 입자상 nitrate(NO_3^-)로 변환된다. NO_x 에서 생성되는 nitrate는 일사량, 기온 및 상대습도 등의 기상인자에 따라 가스상 및 입자상 nitrate 생성량이 달라지며 또 대기중의 해염입자와 알칼리성 토양입자 등 부유분진의 성분과 농도에 따라 입자상 nitrate의 생성량이 달라진다 (천만영외, 1993; B. R. Appel et al., 1978; T. Okita, 1976; C. C. Wang et al., 1975; 角脇 怜, 1980; 坂本 和彦, 1981).

가스상 nitrate와 입자상 nitrate는 습식 및 건식 강하물로서 인체와 동식물에 해를 줄 뿐만 아니라

토양과 수계의 산성화를 촉진시키고 각종 구조물을 부식시켜 재산상의 큰 피해를 준다. 입자상 nitrate는 광화학 반응으로 생성된 HNO_3 와 NH_3 의 기상균일반응으로 생성된 NH_4NO_3 가 대부분을 차지하며 또 NO_x , HNO_3 와 해염입자, 알칼리성 토양입자간의 반응으로 생성되기도 한다 (B.R.Appel et al., 1978; S. Kadowaki, 1976; J. B. Milford et al., 1987).

이 연구는 서울시 대기부유분진중 해염에 의하여 생성된 입자상 nitrate 농도를 계절별로 정량하는 것을 목적으로 하였다.

2. 시료포집 및 분석

입자상 nitrate를 입경 $2.1\mu\text{m}$ 이상의 조대입자와 $2.1\mu\text{m}$ 이하의 미세입자로 분급포집하기 위하여 9

단 Andersen air sampler(일본 Kanomax사제, Model AN-200)의 4단과 Back up단의 포집판만 장착하고 나머지 단의 포집판은 제거하여 2단으로 만들어 포집하였다. 포집에 사용된 필터는 Quartz fiber filter(Toyo QR-100)를 사용하였고 포집유량은 28.3 l/min으로 하였으며 포집 시간은 24시간씩 계절별로 4회 포집하였다. 시료 포집시기는 가능한 한 각 계절의 기후 특성을 잘 대표할 수 있는 시기를 택하였으며 강우가 있을 경우는 강우에 의한 영향을 줄이기 위하여 강우 후 24시간이 경과한 다음 시료를 포집하였다. 시료 포집 장소는 서울시 성동구 모진동에 위치하고 있는 건국대학교 공과대학 옥상(지상 약 15m)이며 상세한 포집기간은 "표 1"과 같다.

Table 1. Sampling periods.

Sampling No	Sampling time	Sampling No	Sampling time
1	'93.2. 2~2. 3	9	'93.6.24~6.25
2	2. 3~2. 4	10	7. 2~7. 3
3	2. 4~2. 5	11	7. 3~7. 4
4	2. 5~2. 6	12	7. 4~7. 5
5	4. 2~4. 3	13	10.4~10.5
6	4. 7~4. 8	14	10.5~10.6
7	4.19~4.20	15	10.6~10.7
8	4.29~4.30	16	10.7~10.8

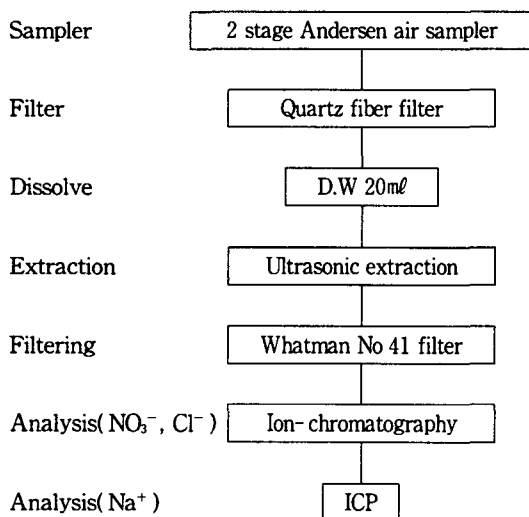


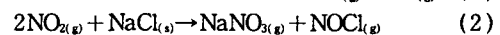
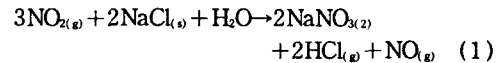
Fig. 1. Analytical process of samples.

Quartz fiber filter는 시료 포집전에 데시케이터에

24시간 동안 넣어 함량으로 한 후 화학천칭(Sartorius 사제, Model 2434)으로 무게를 칭량하였고, 시료포집 후에도 동일한 방법으로 filter의 무게를 칭량하여 그 전후 무게 차이로 포집된 분진의 농도를 구하였다. 칭량이 끝난 후 필터를 몇 등분하여 100 ml 비이커에 포집면이 아래로 향하도록 넣고 이온교환수 20ml를 가하여 초음파 세척기에서 40분간 추출하였다. 추출후 추출액은 Whatman 41번 필터로 여과하고 여과액을 분석액으로 하여 Na⁺은 ICP(미국 Labtest사제, Model PSX)로 분석하였고 NO₃⁻ 및 Cl⁻은 이온크로마토그래피(일본 TOA사제, Model TOA-ICA 3000)로 분석하였다. 시료포집 및 분석 계통도는 "그림 1"과 같다. 또 실험기간중 풍향, 풍속 및 상대습도는 중앙기상청 자료를 이용하였고 NO₂ 농도는 구의동 자동측정망 자료를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

대기 중에 해염입자(NaCl)가 존재하면 NO₂, HNO₃와 반응하여 (1), (2), (3)식과 같이 NaNO₃가 생성된다. 해염입자 대부분은 조대입자(d_p>2.1 μm)영역에 존재하므로 (4)식을 사용하여 조대입자 중의 Cl_{loss}량에서 NaNO₃ 생성량을 계산할 수 있다(玉置元則 外, 1978; 角脇 怡, 1980).



$$Cl_{loss}(\mu mol/m^3) = Cl_{theor} - Cl_{obs} = 1.17 \times Na_{obs} - Cl_{obs} \quad (4)$$

여기에서 1.17=[해수의 Cl⁻/Na⁺ 비 (즉 1.8)] × [Na의 원자량(23)/Cl의 원자량(35.5)]

첨자 theor: 이론적인 농도(μmol/m³).

obs: 조대입자 영역에서 측정된 농도(μmol/m³).

2단 Andersen air sampler로 분급 포집한 조대입자(d_p>2.1 μm)와 미세입자(d_p<2.1 μm) 중의 TSP, 입자상 nitrate(NO₃⁻), Na⁺, Cl⁻ 농도, 그리고 Na⁺, Cl⁻ 농도에서 (4)식으로 계산한 Cl_{loss}양, Cl_{loss}양에서 계산한 NaNO₃ 농도, 총입자상 nitrate(NO₃⁻_T)에 대한 해염입자에 의하여 생성된 입자상 nitrate(NO₃⁻_s)의 비율(NO₃⁻_s/NO₃⁻_T) 및 TSP에 대한 NaNO₃의 비율(NaNO₃/TSP) 등은 "표 2"와 같다.

해수 중의 Cl⁻/Na⁺비는 1.8이므로 대기부유분진 중의 Cl⁻/Na⁺비를 조사하여 그 값이 1.8에 가까우

면 Na와 Cl은 해염입자 기원으로 간주되며 인위적인 오염원에 의하여 Na나 Cl이 대기 중으로 방출되면 대기부유분진 중의 Cl⁻/Na⁺비는 1.8에서 멀어지게 된다. 대기부유분진중 Na는 거의 대부분이 해염기원으로 Na는 해염입자의 지표원소로 사용된다. 그러므로 인위적인 오염이 있을 경우는 염소화합물에 의한 오염이 대부분이며 이 때 Cl⁻/Na⁺값은 1.8보다 크게 된다(강병욱, 1988; 角皆靜男 外, 1984). 이번 실험에서 조대입자 중의 Cl⁻/Na⁺값은 겨울, 봄, 여름, 가을의 평균값이 각각 1.70, 1.93, 1.84, 1.81로 해수의 Cl⁻/Na⁺비 1.8과 거의 비슷하여 조대입자상물질 중의 Na와 Cl은 해염기원임을 알 수 있었다. 그러나 미세입자 중의 Cl⁻/Na⁺ 평균비는 계절별로 각각 4.19, 5.17, 6.18, 4.88로 1.8보다 매우 높은 값을 보였는데 이것으로 미세입자는 인위적으로 발생하는 염소화합물에 의하여 오염되어 있음을 알 수 있었다.

해수는 Cl, Na, SO₄, Mg, Ca, K, CO₃, Br, Sr, B 등으로 구성되어 있으며 해수 1kg중 상기 원소의 총량은 34.465g이고 이 중 Na 농도는 10.561g으로 전체 원소의 30.64%의 비율로 존재하고 있다(角皆靜男 外, 1984; C. E. Junge, 1963). 겨울, 봄, 여름, 가을의 각 계절별 대기 중의 Na 평균 농도는 각각 2.62, 2.10, 2.32, 1.66 μg/m³이었는데 Na는 거의 모두가 해염 기원이므로 이 Na량에서 식(5)를 사용하여 계산한 대기부유분진 중의 해염입자의 농도는 계절별로 각각 8.55, 6.85, 7.57, 5.42 μg/m³로 겨울에 가장 높고 가을에 가장 낮았다.

$$\begin{aligned} \text{Sea salt aerosol}(\mu\text{g}/\text{m}^3) \\ = \frac{100}{\text{Na}_{\text{sea water}}(\%)} \times \text{Na}_{\text{atm}}(\mu\text{g}/\text{m}^3) \quad (5) \end{aligned}$$

여기에서 Na_{sea water}: 해염중 Na의 백분율, 30.64%
Na_{atm}: 대기 부유분진중 Na 농도.

TSP에 대한 해염입자의 평균 기여도는 겨울, 봄, 여름 및 가을이 각각 7.31, 3.19, 5.04, 5.41%로 겨울에 가장 크고 봄에 가장 적었다. 봄에 TSP에 대한 해염입자의 기여도가 가장 적은 것은 "표 2"에서 보듯이 황사현상과 건조한 날씨, 강한 바람(실험기간중 겨울, 봄, 여름, 가을의 평균 상대습도는 각각 77.0, 64.4, 75.5, 57.5%였고 평균 풍속은 각각 2.70, 2.88, 2.40, 1.42m/s였다)에 의한 토양입자의 비산으로 TSP가 다른 계절에 비하여 매우 컸기 때문이며 여름이 겨울보다 TSP에 대한 해염입자의 기여도가 더 큰 것은 해염입자의 농도는 여름이 겨울보다 약간 더 높았으나 TSP가 겨울이 여름보다

훨씬 더 적었기 때문이다.

"그림 2"는 실험 기간중 각 계절별 풍향, 풍속을 보여주는 바람장미(wind rose)이다. 실험 기간중 계절별 풍향을 보면 가을에는 주풍(prevaling wind)이 동(E)풍, 북동(NE)풍 및 북서(NW)풍이었고, 겨울에는 북서(NW)풍, 봄과 여름에는 서(W)풍이 주로 불었다. 또 평균 풍속은 겨울, 봄, 여름, 가을이 각각 2.70, 2.88, 2.40, 1.42m/s로 봄에 풍속이 가장 컸고 가을에 가장 작았으며 겨울, 봄, 여름에는 풍속의 차이가 그리 크지 않았다. 대기부유분진 중 Na의 농도가 겨울, 봄, 여름에는 각각 2.62, 2.10, 2.32 μg/m³로 큰 차이가 없었으나 가을에는 1.66 μg/m³로 다른 계절보다 훨씬 적었는데 이것은 풍향, 풍속의 영향 때문으로 생각된다.

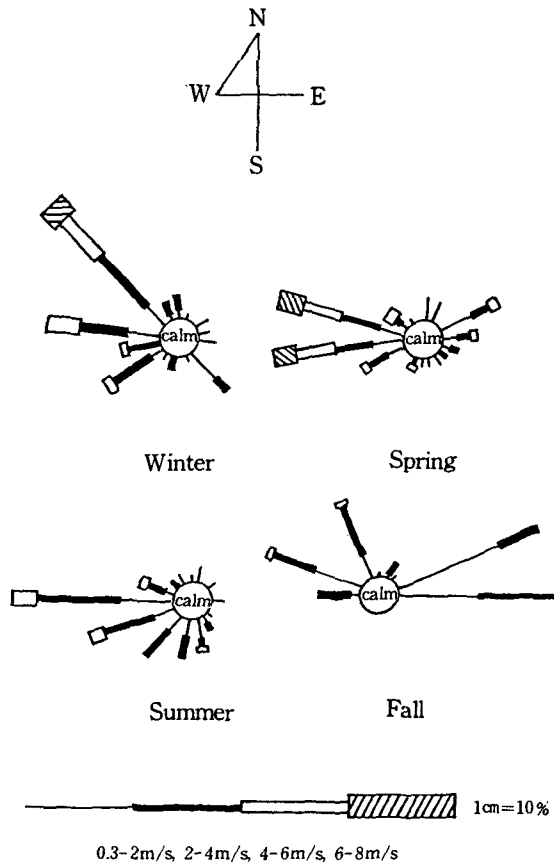


Fig. 2. Wind rose in Seoul.

Cl_{bas}량에서 계산한 해염입자에 의하여 생성된 입자상 nitrate인 NaNO₃ 평균농도는 겨울, 봄, 여름, 가을이 각각 0.46, 0.10, 0.66, 0.14 μg/m³이며 총입

Table 2. Seasonal average concentration of TSP, $\text{NO}_3^-_{\text{T}}$, Na^+ , Cl^- , Cl_{loss} and NaNO_3 , and $\text{NO}_3^-_{\text{s}}/\text{NO}_3^-_{\text{T}}$ and NaNO_3/TSP ratio.

Season	No	TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$\text{NO}_3^-_{\text{T}}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Na^+ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Cl^- ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Cl^-/Na^+	Cl_{loss} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NaNO_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$\text{NO}_3^-_{\text{s}}/\text{NO}_3^-_{\text{T}}$ (%)	NaNO_3/TSP (%)	
Winter	1	C.P	35.85	4.29	1.01	1.57	1.55	0.26	0.61	2.59	0.52
		F.P	88.46	10.08	1.54	4.59	2.98				
	2	C.P	33.37	2.31	2.38	2.83	2.05	N.D	N.D	N.D	N.D
		F.P	70.67	8.85	1.45	5.29	3.65				
	3	C.P	35.58	4.11	1.84	2.93	1.59	0.39	0.69	2.95	0.59
		F.P	76.07	17.88	1.04	6.80	6.54				
	4	C.P	61.84	6.18	1.24	2.01	1.62	0.23	0.55	2.36	0.47
		F.P	66.50	13.41	0.97	3.46	3.57				
	mean	C.P	41.59	4.22	1.37	2.34	1.70	0.22	0.46	1.98	0.39
		F.P	75.43	12.74	1.25	5.03	4.19				
		Tot	117.02	16.96	2.62	7.37	2.95				
	Spring	1	C.P	168.58	5.22	1.11	2.00	1.80	0.004	0.01	0.08
F.P			78.89	9.20	1.03	5.79	5.62				
2		C.P	214.95	5.10	1.47	2.69	1.83	N.D	N.D	N.D	N.D
		F.P	55.27	5.80	1.12	2.59	2.31				
3		C.P	125.33	5.69	1.03	1.70	1.65	0.16	0.38	2.36	0.20
		F.P	61.78	6.16	0.94	4.31	4.59				
4		C.P	81.51	4.34	1.21	2.95	2.44	N.D	N.D	N.D	N.D
		F.P	72.65	5.82	0.50	5.74	11.48				
mean		C.P	147.60	5.26	1.21	2.34	1.93	0.04	0.10	0.61	0.05
		F.P	67.15	6.57	0.89	4.60	5.17				
		Tot	214.74	11.83	2.10	6.94	3.55				
Summer		1	C.P	83.19	4.91	1.42	1.94	1.37	0.60	1.45	11.93
	F.P		70.18	3.90	0.93	5.03	5.41				
	2	C.P	111.65	4.56	1.32	2.09	1.58	0.29	0.75	6.84	0.12
		F.P	51.53	3.48	1.12	7.19	6.42				
	3	C.P	68.89	3.68	1.22	2.01	1.65	0.19	0.45	5.32	0.43
		F.P	36.29	2.52	0.98	8.32	8.49				
	4	C.P	63.56	4.32	0.98	2.70	2.76	N.D	N.D	N.D	N.D
		F.P	116.07	2.40	1.32	5.78	4.38				
	mean	C.P	81.82	4.37	1.24	2.19	1.84	0.27	0.66	6.02	0.24
		F.P	68.52	3.07	1.08	6.58	6.18				
		Tot	150.34	7.44	2.32	8.77	4.01				
	Fall	1	C.P	39.99	5.74	0.88	1.83	2.08	N.D	N.D	N.D
F.P			51.53	7.32	0.79	3.01	3.81				
2		C.P	31.78	4.74	0.84	1.34	1.60	0.18	0.42	2.37	0.46
		F.P	64.56	6.25	0.79	4.43	5.61				
3		C.P	55.94	4.74	0.75	1.29	1.72	N.D	N.D	N.D	N.D
		F.P	55.44	6.23	0.93	4.85	5.22				
4		C.P	43.19	5.04	0.94	1.74	1.85	0.06	0.15	0.98	0.15
		F.P	58.16	6.24	0.73	3.55	4.86				
mean		C.P	42.73	5.07	0.85	1.55	1.81	0.06	0.14	0.84	0.15
		F.P	57.42	6.51	0.81	3.96	4.88				
		Tot	100.15	11.58	1.66	5.51	3.32				

TSP : Total Suspended Particulate
 $\text{NO}_3^-_{\text{T}}$: Total particulate nitrate.
 C.P : Coarse particulate.

$\text{NO}_3^-_{\text{s}}$: Particulate nitrate formed by sea salt.
 N.D : No Detect.
 F.P : Fine particulate. Tot : Total

자상 nitrate($\text{NO}_3^-_{\tau}$)에 대한 해염입자에 의하여 생성된 입자상 nitrate($\text{NO}_3^-_{\text{s}}$)의 분율($\text{NO}_3^-_{\text{s}}/\text{NO}_3^-_{\tau}$)도 각각 1.98, 0.61, 6.02, 0.84%로 여름에 NaNO_3 생성량과 ($\text{NO}_3^-_{\text{s}}/\text{NO}_3^-_{\tau}$) 값이 가장 컸고 봄에 가장 적었다. 여름에 NaNO_3 가 가장 많이 생성되는 이유는 다른 계절과 대기중에 존재하는 해염입자(NaCl) 양은 비슷하였지만 NaCl 과 반응할 수 있는 HNO_3 양이 가장 많기 때문으로 생각되며, 봄에 NaNO_3 생성량이 가장 적은 것은 황사현상과 토양먼지의 비산 등으로 대기중에 알칼리성 토양입자가 타 계절보다 훨씬 많아서 이것과 HNO_3 가 반응하기 때문에 상대적으로 해염입자와 HNO_3 의 반응이 적었기 때문으로 생각된다(천만영 외, 1993).

NaNO_3 는 HNO_3 뿐만 아니라 반응 (1), (2)와 같이 NO_2 와 NaCl 간의 반응에 의해서도 생성된다. 그런데 NO_2 농도는 실험기간동안 겨울, 봄, 여름, 가을의 평균농도가 각각 23.8, 28.2, 20.3, 42.2ppb로 다른 계절보다 여름에 가장 낮았지만 오히려 NaNO_3 생성량은 가장 많았기 때문에 해염입자(NaCl)와 HNO_3 에 의한 NaNO_3 생성반응이 해염입자와 NO_2 에 의한 NaNO_3 생성 반응보다 더 중요한 반응임을 알 수 있었다.

“표 2”에서 TSP에 대한 NaNO_3 평균분율(NaNO_3/TSP)은 겨울, 봄, 여름 및 가을이 각각 0.39, 0.05, 0.24, 0.15%로 겨울에 가장 크고 봄에 가장 적었으며 NaNO_3 의 TSP에 대한 기여도는 아주 적었다. 겨울에 (NaNO_3/TSP)값이 가장 큰 것은 토양의 동결 및 적설로 TSP가 타계절보다 상대적으로 적었기 때문이며 봄에 NaNO_3/TSP 값이 가장 적은 것은 황사현상과 토양입자의 비산 등으로 TSP 양이 타 계절보다 훨씬 많았기 때문으로 생각된다.

이번 실험 결과와 1985년 동경에서 K.Yoshizumi와 A.Hoshi가 겨울과 여름에 측정된 NaNO_3 농도를 비교하여 보면 동경이 해변과 접해 있다는 지역적인 특성 때문에 NaNO_3 농도가 서울보다 더 높았지만 계절별 농도분포는 같은 경향을 보였다.

4. 결 론

1993년 2월부터 10월까지 서울시 성동구 모진동 전국대학교에서 2단 Andersen air sampler로 대기 부유분진 중 해염입자에 의하여 생성된 입자상 nitrate(NaNO_3) 농도에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 겨울, 봄, 여름, 가을의 TSP 평균 농도는 각각 117.02, 214.74, 150.34, 100.15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 황사현상이 심했던 봄에 농도가 가장 높았고 가을에 가장

낮았다.

2. 대기중 해염입자의 평균농도는 겨울, 봄, 여름 및 가을이 각각 8.55, 6.85, 7.57 및 5.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 북서풍이 강했던 겨울에 농도가 가장 높았고 풍속이 약한 가을에 가장 낮았다.

3. 해염입자에 의하여 생성된 입자상 nitrate인 NaNO_3 의 겨울, 봄, 여름 및 가을의 평균농도는 각각 0.46, 0.10, 0.66, 0.14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 일사량이 강한 여름에 농도가 가장 높고 황사현상이 심하여 대기 중에 토양입자의 농도가 높았던 봄에 가장 낮았다.

4. NaNO_3/TSP 의 겨울, 봄, 여름 및 가을의 평균값은 각각 0.39, 0.05, 0.24, 0.15%로 적설과 토양이 동결된 겨울에 값이 가장 컸고 봄에 가장 작았으며 TSP에 대한 NaNO_3 의 기여도는 매우 낮았다. 총입자상 nitrate($\text{NO}_3^-_{\tau}$)에 대한 해염입자에 의하여 생성된 입자상 nitrate($\text{NO}_3^-_{\text{s}}$)의 비($\text{NO}_3^-_{\text{s}}/\text{NO}_3^-_{\tau}$)는 겨울, 봄, 여름 및 가을 값이 각각 1.98, 0.61, 6.02, 0.84%로 일사량이 강한 여름에 가장 높았고 황사현상이 심한 봄에 가장 낮았다. 그러나 해염입자에 의하여 생성된 입자상 nitrate의 총입자상 nitrate에 대한 기여도는 매우 낮았다.

참 고 문 헌

강병욱 (1988) 도시대기중 해염입자의 부하에 관한 연구, 전국대학교 석사학위논문.
 천만영, 이영재, 김희강 (1993) 환경대기 중에서 Nitrate의 생성에 관한 연구(II), 한국대기보전학회지, 9(3), 216-221.
 角皆靜男, 兼木新一郎 共著, 李光雨譯 (1984) 海洋化學, 大韓教科書株式會社, pp.62.
 角脇 恰 (1980) 名古屋市大氣中における海鹽粒子の舉動, 日本化學會誌, 1, 141-146.
 玉置元則, 平木降年, 梅田弘志 (1978) 大氣中における $\text{NO}_2(\text{g})-\text{NaCl}(\text{s})-\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 界による NOCl 生成 메カニスム, 日本化學會第37春季年會, 304, 東京.
 坂本和彦 (1981) 浮游粒子狀物質に關する文獻學的調査, 日本科學技術情報センター, 環境廳委託調査報告書, 82-101.
 Appel, B. R., Evaldo L. Kothny, Emanuel M. Hoffer, George M. Hidy and Jerome J. Wesolowski (1978) Sulfate and nitrate data from the California Aerosol Characterization Experiment(ACHEX), Environ. Sci. Technol., 12, 418-425.
 Junge, C. E (1963) Air Chemistry and Radioa-

- ctivity, Academy press, 1-202.
- Kadowaki. S (1976) Size distribution of atmospheric total aerosols, sulfate, ammonium and nitrate particle in the Nagoya area, Atmos. Environ., 10, 39-43.
- Milford, J. B and Cliff I. Davidson (1987) The sizes of particulate sulfate and nitrate in the atmosphere- A review, JAPCA, 37, 125-134.
- Okita. T, S. Morimoto, H. Izawa and S. Konno (1976) Measurement of gaseous and particulate nitrate in the atmosphere, Atmos. Environ., 10, 1085-1089.
- Wang, C. C., L. I. Davis, Jr. C. H. Wu, S. Japar, H. Niki and B. Weinstock (1975) Hydroxyl radical concentrations measured in ambient air, Science, 189, 797-800.