

2006 ~ 2007년 천안시 대기 에어로졸의 입경별 농도 및 이온성분 특성

이형배¹, 오세원^{2*}

Size-segregated mass and ion concentrations of atmospheric aerosols in Cheonan City between 2006 and 2007

Hyung-Bae Lee¹ and Se-Won Oh^{2*}

요약 충청남도, 천안시 대기 에어로졸의 입경별 농도 및 이온성분 특성을 분석하고자, 2006년 3월부터 2007년 4월까지 천안시 상명대학교에서 Cascade Impactor를 장착한 High Volume Air Sampler를 이용하여 대기 시료를 채취 분석하였다. 입경별 에어로졸의 일평균농도는 TSP, PM10, PM2.5, PM1이 각각 61.7, 55.2, 43.7, 33.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 였으며, 직경이 1 ~ 3 μm 인 영역을 경계로 조대영역과 미세영역으로 나누어지는 전형적인 도심지 특성을 나타냈다. 이 중 미세영역입자인 PM2.5이 전체 에어로졸의 70.8%를 차지하였다. 이들 에어로졸 입자의 성분 분석 결과 양이온은 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 이, 음이온은 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 가 주요 성분이었으며, 이들 수용성 이온이 차지하는 비율은 조대입자에서 37.4%, 미세입자에서 46.2%였다.

Abstract Size-segregated mass and ion concentrations of atmospheric aerosols in Cheonan City were measured using a high volume air sampler equipped with a 5-stage cascade impactor and a ion chromatography between March 2006 and April 2007. The mean values of 24-hr average concentrations of TSP, PM10, PM2.5, and PM1 were 61.7, 55.2, 43.7, 33.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. Mass size distributions of atmospheric aerosols were bimodal distributions with a saddle point in 1.5 ~ 3.0 μm range in diameter separating coarse and fine particle modes. Fine particles, PM2.5 were 70.8% of the total mass of aerosols. Major ion components in aerosols were NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} for cations, and SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- for anions. Ion components occupied 37.4% of coarse particles and 46.2% of fine particles in mass.

Key Words : PM10, PM2.5, coarse particles, fine particles, water soluble ions

1. 서론

대기 중 입자상 물질인 에어로졸은 그 배출원의 다양성 및 배출 후 대기 중에서의 반응 및 전환으로 인하여 구성 성분 및 크기가 매우 다양하다. 직경 0.01 ~ 100 μm 의 넓은 크기 범위에 분포하는 이들 대기 입자들은 그 크기에 따라 침강특성, 산란특성 등과 같은 물리적 성질들이 달라지며, 특히 인체 내 침착특성과 같은 인체 및 환경에 미치는 영향은 입자의 크기에 크게 좌우된다[1]. 이들 에어로졸 중 입경이 10 μm 이하의 입자인 PM10만이 호흡기내로 유입되는데, 이들을 호흡성먼지(Respirable

Particle)라 일컬으며, 현재 국내 대기환경기준에서는 PM10이 대기 에어로졸의 기준 물질로 사용되고 있다[2]. 이들 PM10 중 입경이 2.5 μm 보다 작은 미세입자(Fine Particles)인 PM2.5는 폐포에 침착율이 높고 다환방향족 탄화수소(PAHs)와 같은 독성이 강한 유기물질뿐만 아니라, SO_2 와 NO_x 등의 무기가스들의 입자로의 변환으로 생성된 산성 황산화물 등과 같은 산성오염물질도 다량 함유하고 있어, 호흡기 기능저하와 같은 인체에 여러 가지 악영향을 미칠 뿐 아니라 시정장애에도 많은 영향을 주는 것이 밝혀져, 미국에서는 PM10과 함께 PM2.5에 대한 대기환경기준을 정하고 있다[3]. 따라서 대기 중 에어로졸

¹상명대학교 대학원 토목환경공학과(석사과정)

*교신저자 : 오세원(sewonoh@smu.ac.kr)

접수일 08년 07월 03일

수정일 08년 09월 26일

²상명대학교 환경공학과 부교수

계재확정일 08년 10월 16일

의 입자 크기별 농도 분포의 정확한 이해는 오염물의 주요 배출원과 그 영향을 예측하고, 제어 전략을 수립하는데 가장 기초적인 정보를 제공하게 된다.

현재 국내 대기 중 에어로졸은 환경부와 지방자치단체에서 운영하는 전국 총 250여개소의 측정지점에서 대기환경기준 물질인 PM10을 측정하고 있으며, 본 연구가 진행된 충청남도 천안시에는 원성동과 백석동의 2곳에 도시대기측정망을 설치 운영하고 있는 상황이다[2]. 하지만 이들 측정망에서는 PM10 질량 농도만이 측정되고 있으며, PM2.5를 포함하는 입경별 농도 분포 및 에어로졸의 화학성분에 대한 측정은 이루어 지지 않고 있다. 이로 인해 각 측정지점별 대기 에어로졸의 특성 분석과 이에 기초한 주요 오염원 파악 및 각 지역별 특성을 고려한 제어 전략의 수립이 효과적으로 이루어 지지 않고 있다. 이에 본 연구에서는 충남지역의 주요 산업 및 행정의 중심지인 천안시 대기 에어로졸의 입경별 농도 분포 및 성분 분석을 수행하여 이 지역 대기 에어로졸의 특성을 분석하고자 하였다.

2. 연구방법

천안시 대기 에어로졸의 특성 분석을 위하여 천안시 안서동에 위치한 상명대학교 본관 옥상을 측정 지점으로 선정하여, 2006년 3월부터 2007년 4월까지 월 2회 대기 에어로졸을 24시간 포집하여 총 25개의 포집 시료에 대하여 입경별 농도 분석 및 성분 분석을 실시하였다. 대기 에어로졸의 포집은 5-Stage Cascade Impactor(Andersen, Model 235)를 장착한 High Volume Air Sampler(Andersen, GV2360-70)를 이용하여, 대기 시료를 유량 1.16 m³/min으로 24시간 유입하여 수행하였다. 대기 에어로졸 입자는 입경 7.2 μm 이상, 3.0 ~ 7.2 μm, 1.5 ~ 3.0 μm, 0.95 ~ 1.5 μm, 0.49 ~ 0.95 μm, 0.49 μm 이하의 6개 크기 범위로 구분되어, SAC-230 Glass fiber 여지와 8 inch x 10 inch Glass fiber 여지에 포집하였다. 입자가 포집된 여지는 측정한계가 0.01 mg인 전자저울(Sartorius, Model CP225D)로 질량을 측정하여, 각 입경별 대기 에어로졸의 질량 농도를 결정하였다. 이때 질량농도에 미치는 수분의 영향을 제거하기 위해, 포집 전후 여지를 데시케이터에 24시간동안 건조한 후 여지의 질량을 측정하였다. 포집된 입자의 성분 분석은 대기 에어로졸의 약 25 ~ 50%를 차지하며 SO₂와 NO_x 등 무기가스의 전환에 의해 주로 생성되는 수용성 이온성분을 대상으로 하였다[4]. 이온성분의 분석은 측정기기의 정밀도를 고려하여, 각 입경별로 수행하지 않고 미세입자에 해당하는 입경 1.5 μm

이하의 입자인 PM1.5와 조대입자에 해당하는 입경 1.5 μm 이상의 입자인 PM1.5>로 구분하여 수행하였다. 이온성분 분석의 자세한 분석과정은 다음과 같다[5]. 먼저 입자가 포집된 여지를 1.5 μm를 기준으로 나누어 vial에 각각 넣은 후, 초순수용액 50 mL을 채워 수용성 이온성분을 추출하였다. 추출은 초음파추출기와 진탕기(200 rpm)에 각 1시간동안 vial을 넣어 수행하였으며, 추출한 후 추출액을 24시간동안 4℃에 보관한 후 Ion Chromatography(Dionex, ICS 90)를 이용하여 추출된 이온성분을 분석하였다. 분석된 이온 성분은 Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺의 5개 양이온과 Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻의 4개 음이온이었으며, 이온성분의 자세한 분석 조건은 [표 1]에 기술하였다.

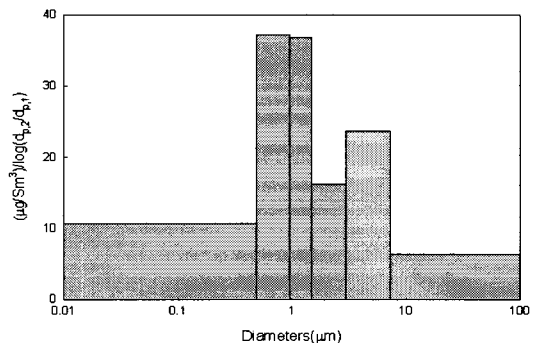
[표 1] 이온크로마토그래피 분석 조건

Item	Anion	Cation
Eluent	9mM Na ₂ CO ₃	20mM Methanesulfonic Acid
Flow rate	1 ml/min	
Column	Ionpac AG9-HC(4*50)/ Ionpac AS9-HC(4*250)	Ionpac CG12A(4*50)/ Ionpac CS12A(4*250)
Suppressor	CMMS III 4-mm	CSRS Ultra II 4-mm
Detector	Conductivity Detector	
Regenerant	H ₂ SO ₄	-
Sample Injection Volume	25μl	

3. 결과 및 고찰

3.1 입경분포 및 입경별 농도

[그림 1]에 Cascade Impactor를 이용하여 측정된 천안지역 대기 에어로졸의 질량 입경분포를 도시하였다.



[그림 1] 천안지역 대기 에어로졸의 입자분포도

[그림 1]에 나타난 바와 같이 측정된 질량입경분포는 직경 1 ~ 3 μm 를 경계로 조대입자영역과 미세입자영역에 각각 봉우리가 존재하는 이산형 분포(Bimodal distribution)를 나타냈으며, 미세입자영역은 0.49 ~ 1.5 μm 구간에서 최대치를, 조대영역에서는 3 ~ 7.2 μm 구간에서 최대치를 보였다. 이와 같은 이산형 분포는 바람, 마찰과 같은 기계적 과정에 의해 유입된 조대입자와, 연소과정으로부터 발생한 연소생성물이 응축, 응집과 같은 화학적 과정에 의해 생성된 미세입자가 존재하는 전형적인 도심지역 대기 에어로졸 특성으로서[6], 천안지역의 대기 오염이 도심지역 특성을 보여주고 있다. 이산형 입경분포 중 조대입자영역과 미세입자영역의 각 분포는 독립적으로 대수정규분포를 나타내고 있으며, 이에 따라 각 분포의 특성을 대표적 통계변수인 질량중양입경(MMD, Mass Median Diameter)과 기하표준편차(GSD, Geometric Standard Deviation)로 표시할 수 있다. 이를 위해 각 영역의 입경별 질량농도를 대수확률지(Log-probability Plot)에 도시하여 각 분포의 MMD와 GSD를 결정하였는데, 미세입자의 MMD는 $0.58 \pm 0.14 \mu\text{m}$, GSD는 2.72 ± 0.96 으로, 조대입자의 MMD와 GSD는 각각 $6.23 \pm 0.52 \mu\text{m}$, 2.42 ± 0.19 로 나타났다.

측정된 입경분포를 이용하여 천안지역 대기 중 TSP(Total Suspended Particle, 총부유성먼지), PM10, PM2.5, PM1 농도를 산출하여 [표 2]에 상세히 기술하였다. [표 2]에는 천안시 백석동과 원성동 도시대기측정망에서의 측정치를 비교하여 기술하였다.

[표 2] 천안지역 대기 중 에어로졸의 입경별 일평균 농도

항 목	상명대				백석	원성
	TSP	PM10	PM2.5	PM1	PM10	PM10
평균농도 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	61.7	55.2	43.7	34.2	69.4	48.8
표준편차	28.0	24.6	20.8	18.9	25.1	20.2
최대농도 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	120.9	108.3	92.0	83.7	129*	95*
최소농도 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	16.7	15.4	12.5	10.2	31*	19*
각항목별 비율(%)	100.0	89.4	70.8	55.4	-	-

* 는 월평균 값임.

측정된 천안 지역 대기 중 에어로졸의 일평균 TSP, PM10, PM2.5, PM1 평균 농도는 각각 61.7, 55.2, 43.7, 34.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 나타냈다. 이 중 국내 대기환경 기준물질인 PM10의 경우, 평균농도 55.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 측정당시의 연평균기준치인 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 만족하고 있으며, 최대 일평균농

도 역시 108.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 일평균기준치인 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 만족하고 있다. 이는 천안시 도시지역 측정망인 백석동과 원성동의 측정치와 비교할 때, 산업지역인 백석동보다는 오염도가 낮지만 주거지역인 원성동보다는 오염도가 높은 수준으로 나타났다. 반면 비록 국내 대기환경기준물질은 아니지만, 미세영역입자 에어로졸인 PM2.5의 경우 측정된 일평균 PM2.5 농도의 평균은 43.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 최대 농도는 92.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 미국 대기환경기준치인 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 상회하는 것으로 나타났다. 이상의 결과는 천안시 대기 에어로졸의 경우 조대영역입자의 오염도는 안심할 수준이나 미세영역입자의 오염도는 우려할 만한 수준임을 시사하고 있다. 이들 미세영역입자인 PM2.5가 전체 에어로졸에서 차지하는 비율은 평균 70.8%로, PM2.5가 천안지역 대기 에어로졸의 주요 성분임을 나타냈다. 특히 PM2.5가 대기환경기준 물질인 PM10에서 차지하는 비율은 79.1%로 나타났는데, 이는 다른 도심지역에서의 측정결과 보다 다소 높은 수준으로 중동부유럽 6개국(불가리아, 체코, 헝가리, 폴란드, 루마니아, 슬로베니아)에서는 평균 68%[7], 미국 California에서는 60 ~ 80%[8], 중국 Nanjing에서는 63 ~ 77%[9]로 측정되었다. 이상의 결과는 천안 지역에서 현재 국내대기환경기준물질인 PM10을 개선하기 위해서는 조대영역의 비산먼지보다는 미세영역입자의 제어를 중심으로 하는 전략 수립이 필요함을 시사한다.

3.2 이온성분 분석

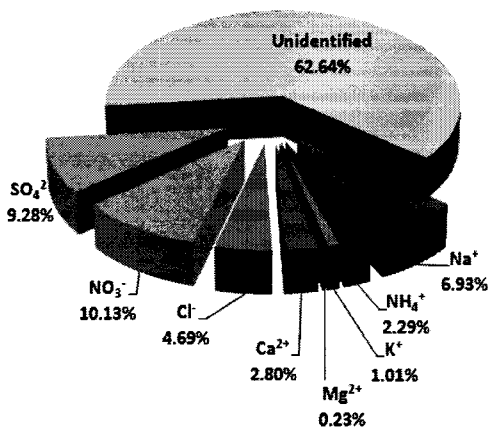
Cascade Impactor로 포집된 대기 에어로졸 입자를 직경 1.5 μm 를 경계로 조대입자와 미세입자로 나누어 이온 크로마토그래피를 이용하여 이온성분을 분석한 결과를 [표 3]에 나타냈다.

[표 3] 천안지역 대기 에어로졸의 입경별 이온성분 농도 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

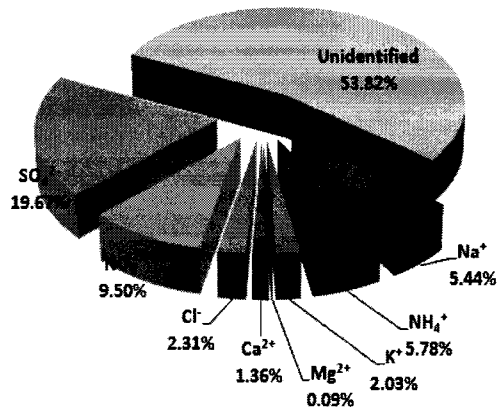
Elements	Coarse	Fine
Na ⁺	1.48	2.26
NH ₄ ⁺	0.49	2.40
K ⁺	0.22	0.84
Mg ²⁺	0.05	0.04
Ca ²⁺	0.60	0.56
Cl ⁻	1.00	0.96
NO ₃ ⁻	2.16	3.95
SO ₄ ²⁻	1.98	8.17
Total Ion	7.97	19.19

조대입자와 미세입자 모두 양이온은 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 이 검출되었으며, 음이온은 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 가 검출되었다. 그러나 조대입자와 미세입자에서의 이온성분의 구성 비율은 서로 상이하여, 조대입자에서는 양이온은 Na^+ 이, 음이온은 NO_3^- 가 최대 농도를 나타냈으나, 미세입자에서는 양이온은 NH_4^+ 이, 음이온은 SO_4^{2-} 가 최대 농도를 나타냈다. 측정된 평균 질량농도는 미세입자가 조대입자에 비해 2.0배 높는데 비해 NH_4^+ 과 SO_4^{2-} 의 농도는 미세입자에서 각각 4.5배와 3.3배 높게 측정되어, NH_4^+ 과 SO_4^{2-} 은 미세입자에 상대적으로 많이 분포함을 나타냈다. 반면 Mg^{2+} 과 Ca^{2+} 는 조대입자에서 오히려 미세입자보다 각각 1.7배, 1.4배 높은 농도로 측정되어, 조대입자에 상대적으로 많이 분포함을 나타냈다.

[그림 2]에 이상의 측정 결과를 분석하여, 조대입자와 미세입자에서 각 이온성분이 차지하는 비율을 도시하였다. [그림 2]에 나타난 바와 같이 수용성 이온이 전체 에어로졸에서 차지하는 비율은 조대입자에서 37.4%, 미세입자에서 46.2%로 미세입자에 더 많이 분포하고 있으며, 미세입자에는 NH_4^+ , SO_4^{2-} 이 조대입자에는 Mg^{2+} , Ca^{2+} 이 상대적으로 많은 비율을 차지하고 있다. 이상의 결과는 마찰, 분쇄와 같은 기계적 과정에 의해 생성되는 조대입자의 경우 지표면 토양성분의 대기 유입에 따라 Mg^{2+} 와 Ca^{2+} 와 같은 토양 구성성분 이온이 미세입자에 비해 상대적으로 높은 비율을 차지하기 때문으로 사료된다. 반면, 응축 및 산화반응과 같은 화학적 과정에 의해 생성되는 미세입자의 경우 SO_2 , NH_3 의 기체상 오염물이 대기 중에서 에어로졸 입자의 SO_4^{2-} , NH_4^+ 의 이온성분으로 전환이 주요한 생성 기작임을 시사하고 있다. 에어로졸의 구성성분 중 본 연구에서 분석된 이온 성분을 제외한 나머지는 유기탄소, 원소탄소, 무기물질 등으로 추정된다.



(1) 조대입자



(2) 미세입자

[그림 2] 천안지역 대기 에어로졸의 입경별 이온성분 구성 비율

4. 결론

2006년3월부터 2007년4월까지 충청남도 천안시 대기 에어로졸의 입경별 농도 및 성분 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 측정된 에어로졸의 입경별 일평균 농도 평균치는 TSP, PM10, PM2.5, PM1이 각각 61.7, 55.2, 43.7, 34.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로, 국내 대기환경기준을 만족하였다.
2. 에어로졸의 입자 분포도는 직경이 1 ~ 3 μm 인 영역을 경계로 조대영역과 미세영역으로 나누어지는 전형적인 도심지역의 분포특성을 나타냈으며, 미세영역입자인 PM2.5가 전체 에어로졸의 70.8%를 차지하고 있다.
3. 채취된 대기 에어로졸 성분 중 수용성 이온이 차지하는 비율은 조대입자에서 37.4%, 미세입자에서 46.2%로 미세입자에 수용성 이온 성분이 더 많이 분포하고 있으며, 미세입자에는 기체상 물질의 전환에 의해 생성되는 NH_4^+ , SO_4^{2-} 이, 조대입자에는 기계적 과정에 의해 생성되는 Mg^{2+} , Ca^{2+} 이 상대적으로 많은 비율을 차지하고 있다.

참고문헌

- [1] Seinfeld J. H. and Pandis S. N., Atmospheric Chemistry and Physics, pp. 408-448, John Wiley & Sons, New York, 1988.

- [2] 환경부, 환경백서 2006, pp. 395-396, 2007.
- [3] Smith K. R., "Why particles?", *Chemosphere*, 49, pp. 867-871, 2002.
- [4] Seinfeld, J. H., Andino, J. M., Bowman, F. M., Forstner, H. J., Pandis, S., "Tropospheric Chemistry", *Advances in Chemical Engineering*, 19, pp. 325-407, 1994.
- [5] Chow, J. C., "Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles", *Journal of the Air and Waste Management Association*, 45, pp. 320-382, 1995.
- [6] Willeke, K. and Whitby K. T., "Atmospheric aerosols: size distribution interpretation", *Journal of the Air Pollution Control Association*, 25, pp. 529-534, 1975.
- [7] Houthuijs D., Breugelmans O., Hoek G., Vaskovi E., Mihalikova E., Pastuszka J. S., Jirik V., Sachelarescu S., Lolova D., Meliefste K., Uzunova E., Marinescu C., Volf J., de Leeuw F., van de Wiel H., Fletcher T., Lebret E., Brunekreef B., "PM10 and PM2.5 concentrations in Central and Eastern Europe: results from the Cesar study", *Atmospheric Environment*, 35, pp. 2757-2771, 2001.
- [8] Blanchard C. L., Carr E. L., Collins J. F., Smith T. B., Lehrman D. E., Michaels H. M., "Spatial representativeness and scales of transport during the 1995 integrated monitoring study in California's San Joaquin Valley", *Atmospheric Environment*, 33, pp. 4775-4786, 1999
- [9] Wang G., Wang H., Yu, Y., Gao, S., Feng, J., Gao S., Wang L., "Chemical characterization of water-soluble components of PM10 and PM2.5 atmospheric aerosols in five locations of Nanjing, China", *Atmospheric environment*, 37, pp. 2893-2902, 2003

이 형 배(Hyung-Bae Lee)

[준회원]



- 2006년 2월: 상명대학교 환경공학과 (공학사)
- 2006년 3월 ~ 현재: 상명대학교 토목환경공학과(석사과정)

<관심분야>
대기오염제어

오 세 원(Se-Won Oh)

[정회원]



- 1990년 2월: 서울대학교 공업화학 (공학사)
- 1992년 2월: 서울대학교 공업화학 (공학석사)
- 2001년 5월: University of Florida, 환경공학과 (공학박사)
- 2001년 9월 ~ 현재: 상명대학교 환경공학과 부교수

<관심분야>
대기오염제어, 대기오염물 분석