

## 수원지역 분진의 입경별 이온성분 분포특성에 관한 연구

### Characteristics of Ionic Components in Size-resolved Particulate Matters in Suwon Area

오 미 석 · 이 태 정 · 김 동 술\*

경희대학교 환경·응용화학대학 대기오염연구실 및 환경연구센터

(2008년 11월 6일 접수, 2009년 1월 29일 채택)

Mi-Seok Oh, Tae-Jung Lee and Dong-Sool Kim\*

College of Environment & Applied Chemistry and

Center for Environmental Studies, Kyung Hee University-Global Campus

(Received 6 November 2008, accepted 29 January 2009)

#### Abstract

The main purpose of this study was to investigate air quality trends of ambient aerosol with obtaining size-fractionated information. The suspended particulate matters were continuously collected on membrane filters and glass fiber filters by an 8-stage cascade impactor for 2 years (Sep. 2005~Sep. 2007) in Kyung Hee University-Global Campus. 8 ionic species ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$ ) were analyzed by an IC after performing proper pretreatments of each sample filter. The average concentration levels of each ion were  $9.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$  of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $7.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$  of  $\text{NO}_3^-$ ,  $2.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$  of  $\text{NH}_4^+$ ,  $2.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$  of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $1.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$  of  $\text{Cl}^-$ ,  $1.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$  of  $\text{Na}^+$ ,  $0.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$  of  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $0.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$  of  $\text{K}^+$ , respectively. The distribution pattern of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{NO}_3^-$  was bi-modal and two peaks appeared in the range of  $0.4\sim 0.7 \mu\text{m}$  and  $3.3\sim 4.7 \mu\text{m}$ , respectively. On the other hand,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , and  $\text{K}^+$  showed patterns of uni-modal distribution, mostly abounded in the fine mode group.

**Key words** : Particulate matters, Cascade impactor, Ionic species, Suwon

#### 1. 서 론

미세분진을 포함한 대기 중 부유분진은 여러 대기 오염물질 가운데서 인체위해성이 가장 높다. 미세 먼지( $\text{PM}_{10}$ )의 농도가  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  증가할 때 일별 사망률이  $0.5\sim 1.5\%$  증가하는 것으로 나타났으며(Pope

*et al.*, 1995), 호흡기질환으로 인한 사망이 대기 중 분진의 농도와 강한 상관성을 보였다(Schwartz and Dockery, 1992). 분진의 오염원은 자연적 오염원과 인위적 오염원으로 크게 나눌 수 있는데,  $\text{PM}_{2.5}$ 를 기준으로 그 이상의 입경범위를 갖는 분진들은 주로 토양, 해염, 꽃가루 등과 같은 자연적 오염원으로부터 발생된다.  $\text{PM}_{2.5}$  이하의 입경범위를 갖는 분진들의 대부분은 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조공정, 폐기물 및 생체소각 등과 같은 인위적

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)31-201-2430, E-mail : atmos@khu.ac.kr

오염원으로부터 발생되며, 이 중에는 인위적으로 생성된 가스상물질이 입자화 변환과정에 의해 생성된 2차분진(secondary aerosol)을 포함하고 있다. 대기 중 분진의 실태파악이나 소멸기작을 설명하기 위해서는 분진의 물리·화학적 성상자료가 필요하며, 그 중 분진의 입경에 따른 농도 및 화학조성은 가장 중요한 인자중 하나이다(Hidy, 1972).

분진의 주요성분인  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  등의 수용성 이온성분은 분진의 산성도에 영향을 미치며, 액상 상태에서 일어나는 중요한 화학반응속도를 결정하거나 구름이나 안개의 응결핵으로 작용할 수 있기 때문에 기후변화에 중요한 역할을 한다(Liang and Jacobson, 1999; Keene and Savoie, 1998). 또한 산성 입자는 그 자체로도 유해하며 산성비를 유발하고 건강에 지대한 영향을 미친다(Schwartz and Dockery, 1992). 따라서 분진의 다양한 영향을 확인하기 위해서는 수용성 이온성분의 조성에 대한 연구가 필수적이다. 특히, 입경에 따른 분진 구성성분의 분포를 파악하는 것이 중요한데, 같은 성분의 미세분진이라도 입경에 따라 인체에 미치는 영향의 차이가 있기 때문이다(Yao *et al.*, 2002; Kerminen *et al.*, 2000; Kerminen and Wexler, 1995; Meng and Seinfeld, 1994).

본 연구에서는 분진의 입경에 따른 이온성분의 농도분포를 통해 입자의 생성기작에 대한 연구를 수행하기 위하여 2005년 9월부터 2007년 9월까지 8단의 다단분진채취기(cascade impactor)를 이용하여 입경

별 분진채취를 수행하고 8개의 이온성분( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ )을 분석하였다. 장기간에 걸쳐 주기적으로 이루어진 분진의 입경별 측정과 이온성분자료는 분진의 특성 파악뿐만 아니라 추후 입경별 오염원에 대한 정보를 파악하기 위한 기초자료로 활용할 수 있을 것으로 사료된다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 시료의 채취

본 연구를 위한 분진시료의 채취는 경기도 용인시에 위치한 경희대학교 공과대학 옥상에서 이루어졌다. 그림 1의 시료채취는 주변의 장애물 또는 물리적인 환경에 의한 영향을 최소화 할 수 있는 지점에서 진행되었으며, 시료의 채취장소는 구체적으로 수원시에서 동측으로 약 10km, 경부고속도로 신갈 나들목에서 서남측으로 약 4km에 위치하고 있다. 인근에는 저수면적 231 ha의 신갈호수가 있으며 지천유역에 중소 산업시설이 산재되어 있다. 또한 이 지역은 경부고속도로, 영동고속도로와 인접해 있으며 크고 작은 산업도로들이 잘 발달되어 있어 교통량이 상당히 많은 편이다.

공기역학직경(aerodynamic diameter)에 따라 분진을 채취하기 위해 8단 Cascade impactor (8-stage cascade impactor : Anderson사 Series 20-800)를 사용

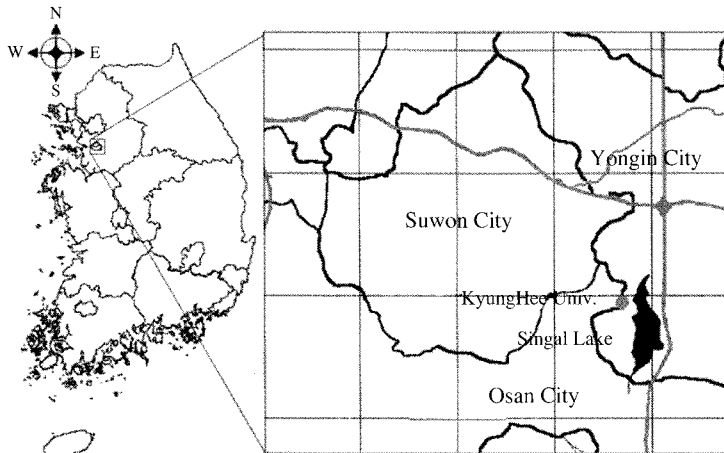


Fig. 1. Location of the study area and the sampling site.

하였다. Cascade impactor의 각 단계에서의 채취 직경은 공기역학적직경으로 제1단은 9 µm 이상의 입자가 채취되며, 순차적으로 5.8~9.0 µm, 4.7~5.8 µm, 3.3~4.7 µm, 2.1~3.3 µm, 1.1~2.1 µm, 0.7~1.1 µm, 0.4~0.7 µm 입자가 채취된다. 마지막 단인 backup 필터상에는 0.4 µm 이하의 입자가 채취된다. 또한 각 단계에서 입자의 핑크현상(bouncing)을 최소화하기 위해 충돌판의 필터는 직경 80 mm, pore size 0.43 µm의 멤브레인 필터(USA, Gelman Science Co. Model GN-6)를 사용하였으며, backup 필터로는 유리섬유필터(Japan, Adventec Co. Model GB 100R)를 사용하였다. 필터는 시료채취 전 후 3일간 항온, 항습상태의 데시게이터 내에 보관하여 항당시킨 후 0.01 mg의 감도를 갖는 전자저울(A & D Co., Model HM-202)로 칭량하였다. 칭량 전 후의 무게차를 분진의 무게로 간주하였으며 이를 측정유량으로 나누어 분진농도를 계산하였다. Cascade impactor의 평균 흡인유속은 28.3 L/min이고, 유량은 유속변화를 매일 측정하여 구하였다. 분진의 농도 변화추이를 파악하기 위해서는 측정결과는 시간적 대표성을 가져야 한다. 이를 위해서는 장기간(1년 이상)에 걸친 주기적인 측정을 수행하여야 바람직하다(김용표, 2006). 본 연구에서는 2005년 9월부터 2007년 9월까지 분진시료를 연속적으로 채취하였으며, 각 시료는 이화학적 분석에 요구되는 충분한 시료를 얻기 위하여 약 14일간 연속 측정하였다.

측정의 정도관리(QA/QC)를 위해서 샘플러의 가동을 제외하고는 시료필터와 동일하게 처리된 공필터(blank filter)를 매회 측정 시 수집하여 현장공시료(field blank)로 사용하였다. 현장공시료는 시료채취를 위한 준비부터 측정, 분석까지 측정의 전과정에서 발생할 수 있는 오차를 확인하기 위하여 사용되었다.

## 2.2 시료의 분석방법

수용성 이온성분을 분석하기 위하여 질량농도 분석이 끝난 필터의 일부를 절취하여 초순수에 침적시키고 초음파 추출기를 사용하여 이온성분을 추출하는 전처리를 수행하였다. 필터를 38 mm의 스테인레스 펀치를 이용하여 일정한 크기로 절취하고 100 mL 비이커에 넣은 후, 초순수 30 mL를 가하였으며, 비이커를 초음파추출기에 넣어 30분간 시료를 추출하였다. IC 분석시 컬럼의 막힘을 방지하기 위해 직경 47 mm, pore size 0.45 µm의 멤브레인 필터를 이용하여 추출된 용액을 여과시키고, 여액을 폴리에틸렌 재질의 60 mL narrow mouth bottle(USA, Nalgene사)에 넣어 분석 전까지 4°C로 냉장보관하였다.

추출액의 양이온(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)과 음이온(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>)을 분석하기 위하여 이온크로마토그래피(Dionex사, Model Dx-400)를 이용하였으며, 본 연구에 사용된 IC의 분석조건을 표 1에 나타내었다.

IC의 분석조건을 검토하기 위해 일정한 주기로 시료의 농도수준과 비슷한 표준용액을 주입하였으며, 표준용액 농도 분석치를 통해 상대오차(RE, Relative error)를 계산하여 정확도를 확인하였다. 시료의 반복 측정(n=3) 결과를 토대로 상대표준편차(RSD, Relative standard deviation)와 백분율 값인 변동계수(CV, Coefficient of variation)를 구함으로써 분석에 대한 정밀도를 확인하였다. 표 2에는 각 측정 이온별 상대오차와 변동계수를 나타내었다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 상대오차 값이 9.55%로 비교적 높은 수치를 보였지만, 전반적으로는 양호한 수준을 보였다. 시료분석의 정밀도를 나타내는 변동계수의 경우 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 12.54%로 큰 값을 나타내었으며 나머지 이온들에 대해서는 비교적 양호한 수준을 보였다.

Table 1. Analytical conditions of ion chromatography.

	Anion	Cation
Ions	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>
Instrument	DX-400(Dionex)	DX-400(Dionex)
Standard solution	Regecon Co.	Regecon Co., Mallinckrodt Co.
Column	IonPac As12A	IonPac Cs12
Eluent	2.7 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0.3 mM NaHCO <sub>3</sub>	20.0 mM Methanesulfonic acid
Flow rate	1.5 mL/min	1.0 mL/min
Suppressor	Anion micro membrane suppressor	Cation micro membrane suppressor
Detector	Conductivity	Conductivity

**Table 2. Analytical uncertainty of IC.**

Ions	RE* (%)	CV** (%)
Na <sup>+</sup>	-1.69	1.07
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9.55	0.23
K <sup>+</sup>	1.20	1.98
Mg <sup>2+</sup>	2.42	0.89
Ca <sup>2+</sup>	3.29	2.72
Cl <sup>-</sup>	-4.99	2.57
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1.69	12.54
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-4.46	5.48

\* : relative error, \*\* : coefficient of variation

**Table 3. Average values of particle mass concentration (µg/m<sup>3</sup>) for each size range in the study area during Sep. 2005~Sep. 2007.**

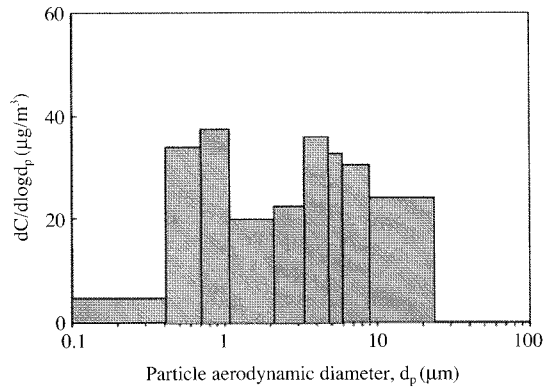
Size range (µm)	Arithmetic mean	Standard deviation	Min	Max
>9.0	11.44	8.07	1.12	34.79
5.8~9.0	6.18	3.52	1.23	14.37
4.7~5.8	3.18	1.82	0.23	6.61
3.3~4.7	5.88	2.78	2.04	11.53
2.1~3.3	5.26	2.36	1.95	9.95
Coarse	31.86	18.55	6.57	77.25
1.1~2.1	6.37	3.47	1.43	15.56
0.7~1.1	8.44	4.26	1.98	16.65
0.4~0.7	9.33	3.63	3.26	16.65
<0.4	7.72	3.25	0.68	17.79
Fine	31.95	14.61	7.36	66.65
Total	63.80	33.15	13.92	143.91

### 3. 결과 및 고찰

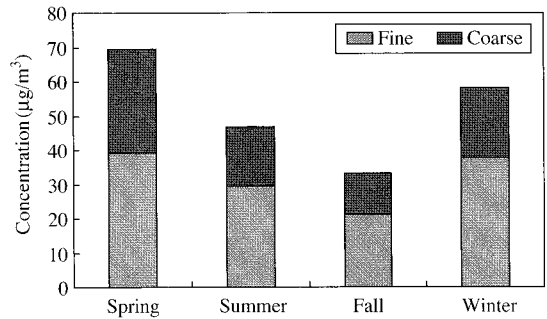
#### 3.1 입경별 질량농도분포

수원지역에서 2005년 9월부터 2007년 9월까지 2년 동안 8단 cascade impactor로 측정된 분진의 총 시료수는 32 set이며, 각 단의 공기역학적직경에 따른 측정값은 표 3과 같다. 전체 입경에 대한 전체 측정기간의 분진의 평균질량농도는 63.8 µg/m<sup>3</sup>이었으며, 농도범위는 13.9~143.9 µg/m<sup>3</sup>이었다. 9 µm 이하인 PM<sub>9.0</sub>의 평균농도는 52.4 µg/m<sup>3</sup>이었다. 또한, 인체에 유해성이 큰 2.1 µm 이하의 미세분진의 평균농도는 31.9 µg/m<sup>3</sup>으로 전체 질량의 61.0%를 차지하였다.

입경에 따른 분진의 농도분포곡선은 dC/dlogd<sub>p</sub>와 d<sub>p</sub>로 나타내어 그림 2에 제시하였다. 도시대기 분진



**Fig. 2. The size distribution of suspended particulate matters by aerodynamic diameter, µm.**



**Fig. 3. Fine (dp < 2.1 µm) and coarse (2.1 µm < dp < 9 µm) PM mass concentration with seasonal contribution in the study area.**

의 질량대비 입경분포는 입자의 발생 및 소멸기작의 차이에 의해 2 µm 전후를 중심으로 양측에 피크를 가지는 이산형 분포(bimodal distribution)를 보인다(Whitby and Cantrell, 1976). 본 연구에서도 분진의 농도분포는 1.1~2.1 µm의 입경범위에서 최저값을 보이는 이산형 분포를 보였다. 미세입자 영역(fine mode)에서는 0.4~0.7 µm 범위의 입경에서 최고농도가 나타났으며, 거대입자 영역(coarse mode)에서는 3.3~4.7 µm의 입경범위에서 최대농도가 나타났다. 이러한 결과는 Funasaka *et al.* (2003)이 일본 오사카 지역에서 측정된 결과와 박정호와 최금찬(1997)이 일본 교토대학에서 측정된 결과와 유사하게 나타났으며, 유럽지역에서 측정된 결과(Berner *et al.*, 2004) 와도 유사하다. 또한 국내 김용표 등(1999)이 배경농도 지역인 고산에서 측정된 결과와도 같은 농도 분

Table 4. Average ionic component concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) for each size range.

Size ( $\mu\text{m}$ )	Stage									Fine <2.1	Coarse >2.1	Total
	0 >9.0	1 5.8~9.0	2 4.7~5.8	3 3.3~4.7	4 2.1~3.3	5 1.1~2.1	6 0.7~1.1	7 0.4~0.7	Back <0.4			
Na <sup>+</sup>	0.187 ±0.170	0.159 ±0.109	0.125 ±0.090	0.153 ±0.074	0.168 ±0.113	0.155 ±0.114	0.154 ±0.127	0.132 ±0.132	0.642 ±0.557	1.083 ±0.929	0.792 ±0.556	1.874 ±1.485
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.109 ±0.046	0.084 ±0.040	0.071 ±0.034	0.075 ±0.042	0.114 ±0.064	0.375 ±0.285	0.878 ±0.451	0.889 ±0.336	0.215 ±0.241	2.356 ±1.313	0.452 ±0.226	2.808 ±1.539
K <sup>+</sup>	0.036 ±0.021	0.038 ±0.071	0.028 ±0.032	0.024 ±0.015	0.030 ±0.023	0.051 ±0.033	0.145 ±0.118	0.112 ±0.086	0.082 ±0.040	0.390 ±0.277	0.154 ±0.161	0.544 ±0.438
Mg <sup>2+</sup>	0.094 ±0.049	0.078 ±0.041	0.070 ±0.039	0.081 ±0.043	0.083 ±0.037	0.086 ±0.045	0.106 ±0.060	0.087 ±0.064	0.113 ±0.060	0.393 ±0.229	0.406 ±0.209	0.799 ±0.438
Ca <sup>2+</sup>	0.347 ±0.212	0.247 ±0.133	0.186 ±0.094	0.201 ±0.111	0.222 ±0.095	0.217 ±0.149	0.244 ±0.141	0.217 ±0.148	0.230 ±0.156	0.908 ±0.594	1.204 ±0.645	2.112 ±1.240
Cl <sup>-</sup>	0.178 ±0.122	0.128 ±0.076	0.069 ±0.054	0.100 ±0.065	0.136 ±0.080	0.161 ±0.121	0.237 ±0.208	0.280 ±0.226	0.364 ±0.295	1.042 ±0.851	0.611 ±0.398	1.653 ±1.248
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.608 ±0.316	0.430 ±0.205	0.296 ±0.159	0.517 ±0.274	0.549 ±0.363	0.940 ±0.586	1.466 ±1.001	1.441 ±0.803	1.098 ±0.779	4.946 ±3.170	2.400 ±1.317	7.346 ±4.487
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.288 ±0.178	0.211 ±0.106	0.095 ±0.051	0.178 ±0.072	0.324 ±0.213	0.977 ±0.714	2.166 ±1.228	2.120 ±0.936	2.884 ±1.888	8.148 ±4.766	1.095 ±0.621	9.243 ±5.387

포패턴을 보였다.

전체 자료(n=32)에서 3, 4, 5월을 봄철(n=8), 6, 7, 8월을 여름철(n=6), 9, 10, 11월을 가을철(n=9), 12, 1, 2월을 겨울철(n=9)로 분류하고 계절에 따른 미세 입자(dp<2.1 $\mu\text{m}$ )와 거대입자(2.1<dp<9.0)의 농도 변화를 그림 3에 나타내었다. 봄철에는 거대입자의 입경범위에서 높은 농도를 보였으며, 반대로 겨울철과 여름철에는 미세입자의 입경범위에서 큰 농도를 보였다. 일반적으로 봄철 우리나라는 황사의 영향을 받으며 풍속이 빨라지는 기상학적 특징을 가지고 있다. 이와 같은 이유로 토양입자의 비산에 의하여 먼지의 발생량이 증가되어, 주로 거대입자의 농도가 높아진다(이태정과 김동술, 1997). 이는 겨울철과 비교하여 화석연료 연소 등에 의한 인위적 오염원으로부터 발생하는 분진의 발생량이 낮기 때문으로 추정된다. 여름철에는 대기 중으로 배출되는 물질의 강한 광화학적 반응으로 생성되는 2차분진이 활발하게 생성될 때, 2차분진은 0.1~1.0 $\mu\text{m}$  범위에서 기어울이 가장 크다고 보고된 바 있다(최금찬 등, 1994). 여름철에는 거대입자 영역에서 농도가 낮아짐을 확인할 수 있다. 이는 여름철 우기에 집중된 강우로 인한 세정작용 때문에 분진이 제거되며, 특히 입경이 큰 입자의 제거효율이 증가하여 거대입자의 농도가 낮아진 것으로 판단된다.

### 3.2 수용성 이온의 화학적 조성

2005년 9월부터 2007년 9월까지 경희대학교 국제 캠퍼스에서 측정된 분진 중 Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>의 8개의 이온성분에 대한 입경별 평균농도와 표준편차를 표 4에 나타내었다. 각 이온성분의 평균농도는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 9.24, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 7.35, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 2.81, Ca<sup>2+</sup> 2.11, Na<sup>+</sup> 1.87, Cl<sup>-</sup> 1.65, Mg<sup>2+</sup> 0.80, K<sup>+</sup> 0.54  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 전체 측정된 이온의 대부분을 차지하고 있었다.

그림 4는 측정된 각 이온의 입경에 따른 농도분포를 도식한 것이다. Na<sup>+</sup>, Mg, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온은 쌍극분포(bimodal distribution) 형태를 이루며, 입경 범위가 0.4~0.7 $\mu\text{m}$ 일 때와 3.3~4.7 $\mu\text{m}$ 일 때 극값을 보였다. Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>의 경우 거대입자 영역에서 더 큰 값을 갖지만, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>의 경우는 미세입자 영역에서 더 큰 값을 보였다. 이를 통해 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 이온은 토양, 해염 등의 자연적 오염원으로부터 주로 발생함을 추정할 수 있다. 다른 지역에서 행해진 연구들의 경우, Cl<sup>-</sup> 이온이 거대입자 영역에서 더 큰 극값을 갖는 형태를 보인다(Funasaka et al., 2003; Campbell et al., 2002; Parmer et al., 2001). 이들 연구지역들은 Cl<sup>-</sup>의 발생원이 주로 해염에서 비롯되었으며 거대입자 영역에서 Cl<sup>-</sup> 이온이 더 많은 양 방출된 것으로 사료된다. 하지만 본 연구에서

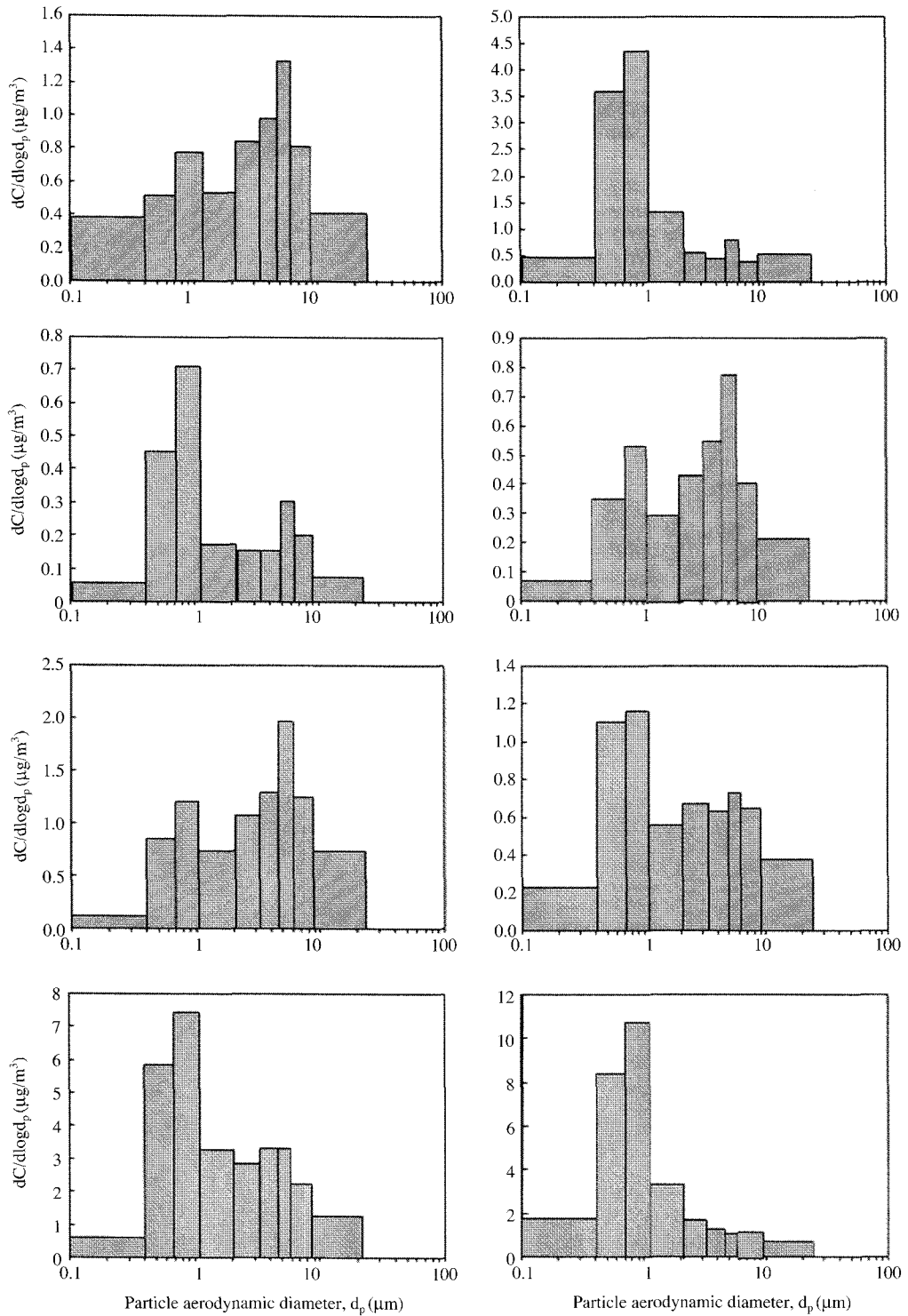


Fig. 4. Size distribution of particulate ionic components in Suwon area for the study period.

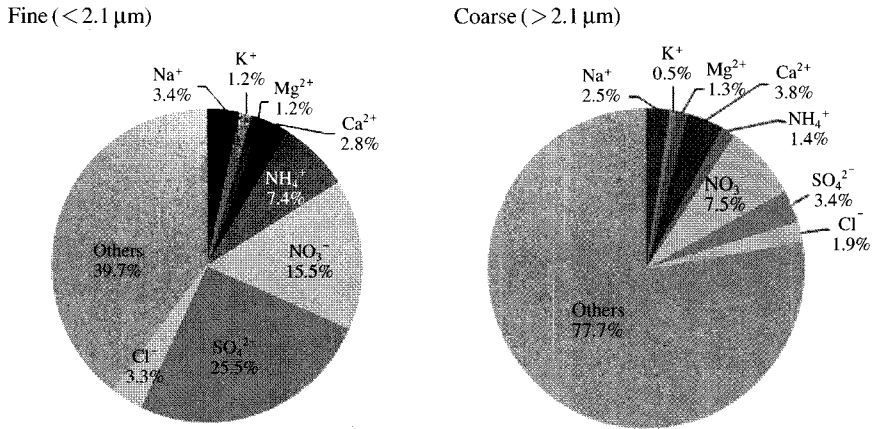


Fig. 5. Chemical composition of fine particle (<2.1 μm) and coarse particle (>2.1 μm).

는 Cl<sup>-</sup>의 농도분포가 주로 미세입자 영역에 치우쳐 있었고, 이는 해염의 영향보다는 인위적인 오염원에서 주로 발생한 것으로 추정된다. 이는 황인조(2003)가 농축계수법을 이용하여 수원지역에서 측정된 PM<sub>10</sub> 중의 Cl<sup>-</sup>이 주로 인위적인 오염원으로부터 생성된다고 밝힌 바와 일치되는 결과이다. Cl<sup>-</sup>은 연소 과정에서 HCl 형태로 대기 중에 배출된 후 NH<sub>3</sub>와 반응하여 NH<sub>4</sub>Cl 입자를 형성한다(Langer *et al.*, 1997). K의 경우 지질광물의 주요 구성원소임에도 불구하고, 거대입자 영역보다는 미세입자 영역에서 극값을 보인다. 이는 K가 이온상태로 존재할 경우 전체 분석되는 K<sup>+</sup>의 10%만이 토양으로부터 기인되며, 나머지 K<sup>+</sup>는 생체연소(biomass burning) 등 인위적인 다른 오염원의 영향으로부터 발생된다는 보고(McMurry *et al.*, 2004)를 통해 설명할 수 있다.

미세입자 영역에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 가스상 물질인 NO<sub>2</sub>의 광화학반응에 의해 생성된 2차 오염물질로서 주로 대도시의 차량에 의해 고농도로 배출된 NO<sub>2</sub>에 의해 생성된다. 대기 중에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 강하게 결합하고 광화학반응으로 생성된 가스상 HNO<sub>3</sub>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 균질반응에 의해 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>와 같은 질산염 형태의 2차 오염물질로 존재할 것으로 사료된다(Chow *et al.*, 1992; Chang *et al.*, 1986). 거대입자 영역에서의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 질산이 알칼리 토양입자와 반응하여 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 입자를 형성하는 것으로 알려져 있다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 0.4~0.7 μm 범위에서 극값을 갖는 단극분포(unimodal distribution) 형태를 갖는다. 오염원으로부터

배출된 SO<sub>x</sub>는 대기 중의 균일 혹은 비균일 광학반응에 의해 NH<sub>3</sub>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>도 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 반응하여(NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>SO<sub>4</sub>(x=0 to 2)와 같은 미세먼지 영역에서 황산염 형태의 2차 오염물질로 존재한다(Wilson *et al.*, 2002).

그림 5는 미세입자(<2.1μm)와 거대입자(>2.1 μm) 중 이온성분의 점유율을 나타내고 있다. 미세입자와 거대입자 중 이온성분의 점유율은 각각 60.3, 22.3%이었다. 이 점유율은 국내외 주요 도시지역에서 측정된 결과의 범위에 포함된다. 대구에서 2006년 봄에 측정된 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>2.5-10</sub>의 이온성분은 각각 51.8%와 28.9%이었고(박지연과 임호진, 2006), 중국의 칭따오에서 1997~2000년에 측정된 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>2.5-10</sub>의 이온성분은 각각 62%와 35%이었다(Hu *et al.*, 2002). 수용성 이온성분의 점유율은 거대입자보다 미세입자에서 더 높은 점유율을 보이는데 이는 거대입자의 주요성분인 토양입자가 주로 불용성광물질로 구성되어 있기 때문으로 사료된다(Seinfeld and Pandis, 1998).

각 이온성분의 비율은 미세입자의 경우 산성이온인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이를 중화시키는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 가장 높게 나타났으며, 거대입자는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>의 평균농도가 가장 높게 나타났다. 이차생성이온인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 미세먼지와 거대먼지에 대한 평균 점유율은 각각 48.4, 12.3%이었다. 이차생성이온의 미세입자에 대한 점유율 48.4%는 이전 다른 지역과 비교해 볼 때 높은 편이다. 2002년 대구에서는 44.3%(박지연과 임호진, 2006), 1999년 청주, 광주,

서울에서 각각 46, 40, 46%로 나타났다(Park and Kim, 2004). 중국 마카오의 도심지역에서는 각각 16~18%(Wu *et al.*, 2003), 홍콩에서는 37%(Ho *et al.*, 2003)로 본 연구지역보다 상당히 낮았다. 이는 이차생성이온인  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 의 전구물질인  $\text{SO}_2$ 와  $\text{NO}_x$ 의 배출량의 차이에 의한 것으로 이온들의 농도와 함께 상대적 기여도( $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ )도 함께 고려되어야 한다. 본 연구의 미세입자와 거대입자의  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 의 평균±표준편차는 각각  $1.64 \pm 1.50$ 와  $0.45 \pm 0.47$ 이었다. 이는 우리나라와 중국의 도시지역과 비슷한 수준이며, 배경지역보다는 낮은 수준이다. 2006년 대구의 경우 미세입자와 거대입자 각  $1.73 \pm 1.14$ 와  $0.61 \pm 1.03$ 이었으며(박지연과 임호진, 2006), 1999년 가을에 청주, 광주, 서울에서 각각 1.51, 1.16, 0.65이었다(Park and Kim, 2004). 중국 베이징과 상하이에서는 연평균이 각각 1.38과 1.74로 나타났다(Wang *et al.*, 2005a, b). 한편 우리나라의 배경지역인 제주도 고산에서는 본 연구의 1.64보다 훨씬 큰 3.20~7.66 사이로 나타났다(문광주 등, 2005; Lee *et al.*, 2001). 이는 배경지역의 경우 자동차에 의한  $\text{NO}_x$ 의 배출량이 낮고 주로 자연적으로 배출되는 해양성분인  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 영향에 의해  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 가 크게 증가한다.

거대입자에서  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 는  $0.45 \pm 0.47$ 로 거대입자 영역에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 보다  $\text{NO}_3^-$ 가 높은 비율을 차지한다. 이것은  $\text{NO}_3^-$ 가 주로 가스상의 질산 등이 거대입자의 알칼리 성분에 의해 중화되면서 생성되는데, 토양성분 중  $\text{Ca}^{2+}$ 이나  $\text{Mg}^{2+}$ 과 같은 알칼리 성분에 의해 질산이 우선적으로 중화되기 때문에 상대적으로 거대입자에서는  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 가 감소하는 것으로 보인다(Kerminen *et al.*, 1997).

### 3.3 이온 밸런스

그림 6은 이온 당량비를 나타내었으며 그림 7에는 각 채취기 단별로 이온의 당량농도를 나타내었다. 각 채취기 단별 양이온 총당량농도( $\Sigma^+$ )와 음이온 총당량농도( $\Sigma^-$ )의 비를 보면  $\Sigma^-/\Sigma^+$ 는 입경범위 9.0 $\mu\text{m}$  범위 이상에서는 0.52이며, 5.8~9.0 $\mu\text{m}$  입경범위에서는 0.41이다. 4.7~5.8 $\mu\text{m}$  입경범위에서는 0.26, 3.3~4.7 $\mu\text{m}$  입경범위에서는 0.42, 2.1~3.3 $\mu\text{m}$  입경범위에서는 0.70, 1.1~2.1 $\mu\text{m}$  입경범위에서는 0.76을 나타내었다. 또한 0.7~1.1 $\mu\text{m}$  입경범위에서 0.89,

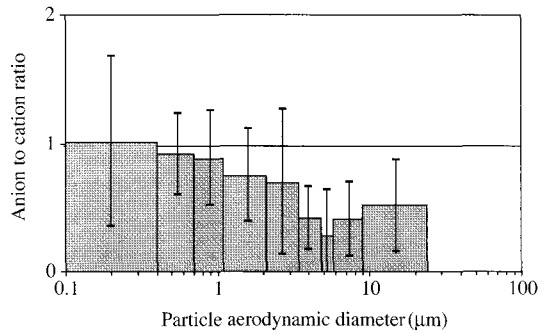


Fig. 6. The equivalent anion to cation ratio with mean and standard deviation for each size range.

0.4~0.7 $\mu\text{m}$ 의 입경범위에서는 0.92를 나타내었다. 입경 0.4 $\mu\text{m}$  이하의 back 필터에서는  $\Sigma^-/\Sigma^+$  비가 1.02로 나타났다. 대체적으로 거의 모든 영역에서 양이온 과잉현상이 나타나며, 입경범위 2.1 $\mu\text{m}$  이하의 미세입자 영역에서는  $\Sigma^-/\Sigma^+$ 비가 크게 증가하는 경향을 보인다.

이러한 연구결과는 선행연구와 유사한 결과로 대구지역에서  $\text{PM}_{2.5}$ 의  $\Sigma^-/\Sigma^+$ 비는 1에 근접한 0.94를 나타내었지만, 거대입자에서는 0.46이었다(박지연과 임호진, 2006). 이것은 본 연구에서와 같이 거대입자의 주요 수용성 이온 중 하나인  $\text{CO}_3^{2-}$  또는  $\text{HCO}_3^-$ 를 측정하지 않은 선행연구와 유사한 결과이다(Wang *et al.*, 2005a, b; Noguchi and Hara, 2004). 거대입자는 토양입자에서 유래된  $\text{Ca}^{2+}$ 이나  $\text{Mg}^{2+}$ 이  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 완충작용에 의해  $\text{CaCO}_3$  또는  $\text{MgCO}_3$ 의 형태로 존재한다고 볼 수 있다.

대기 분진 중 이온성분 측정을 위해서는 측정 시 발생하는 artifact의 영향을 검토할 필요가 있으며, 특히 장기간 시료를 채취할 경우 필수적으로 요구된다. Hering and Cass(1999)에 의하면  $\text{NO}_3^-$ 가 시료채취 중 대기 환경인자의 영향으로 인해 평균적으로 28% 손실된다고 보고한 바 있다. 또한  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 경우 시료 채취시 필터표면에서 가스상  $\text{SO}_2$ 가 필터 및 채취된 입자와 반응하여 입자상  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 변환되는 positive artifact가 발생될 수 있다.

그림 7의 입경에 따른 당량농도 분포를 보면 양이온의 경우 분진입경이 2.1 $\mu\text{m}$  이하인 경우  $\text{NH}_4^+$  이온이 상대적으로 높은 비율로 존재하고 있었으며, 입경범위 2.1 $\mu\text{m}$  이상에서는  $\text{Ca}^{2+}$ 이 높은 비율로 존재



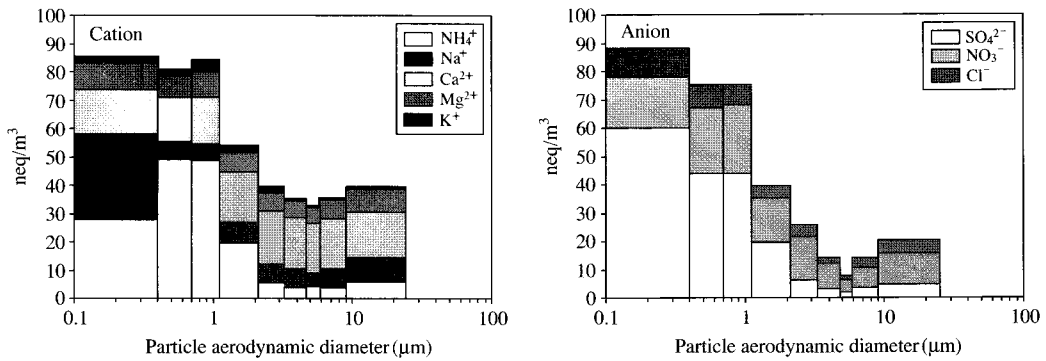


Fig. 7. The equivalent concentration of ions at each stage.

하였다. 음이온의 경우, 입경범위 2.1  $\mu\text{m}$  이하의 미세 입자 영역에서는  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 높은 비율로 존재하였고, 2.1  $\mu\text{m}$  이상의 거대입자 영역에서는  $\text{NO}_3^-$ 가 상대적으로 높은 비율로 존재하였다.

이와 같은 결과를 통해, 분진에서 양이온과 음이온의 결합상태를 예측할 수 있었으며 음이온을 중화시키는 물질로서 주로  $\text{NH}_4^+$ 와  $\text{Ca}^{2+}$ 가 대응역할을 한다는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 0.4  $\mu\text{m}$  이하의 back 필터에서는 양이온 중  $\text{NH}_4^+$ 와 함께  $\text{Na}^+$ 가 높은 당량 농도를 보이는데, back 필터에 채취된 음이온은 주로  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ 와 결합된 상태로 존재할 것이라 사료된다.

#### 4. 결 론

경기도 수원시와 용인시의 경계지역에서 2005년 9월부터 2007년 9월까지 8단 cascade impactor를 이용하여 부유분진을 입경별로 채취하였으며, 채취된 분진에 대해 IC를 이용하여 8개 이온성분을 분석하였다.

입경별 분진의 산술평균 농도는 3.18~11.44  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 산술평준편차는 1.82~8.07  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도범위를 나타내었다. 입경에 따른 분진의 농도분포는 입경범위 1.1~2.1  $\mu\text{m}$ 에서 최저값을 보이는 쌍극분포를 보였으며, 미세입자 영역에서는 0.4~0.7  $\mu\text{m}$ , 거대입자 영역에서는 3.3~4.7  $\mu\text{m}$ 에서 최대값을 나타내었다.

분석된 8가지 이온성분의 산술평균 농도는  $\text{SO}_4^{2-}$  9.24,  $\text{NO}_3^-$  7.35,  $\text{NH}_4^+$  2.81,  $\text{Ca}^{2+}$  2.11,  $\text{Na}^+$  1.87,  $\text{Cl}^-$

1.65,  $\text{Mg}^{2+}$  0.80,  $\text{K}^+$  0.54  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  순으로 나타났으며,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ 가 전체 측정된 이온성분의 대부분을 차지하고 있었다.

각 이온의 입경분포는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  이온은 쌍극분포 형태를 이루며, 입경범위가 0.4~0.7  $\mu\text{m}$ 일 때와 3.3~4.7  $\mu\text{m}$ 일 때 극값을 보였다.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 의 경우 거대입자 영역에서 더 큰 극값을 보였지만,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ 의 경우 미세입자 영역에서 더 큰 극값을 갖는 결과를 보였다.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ 은 0.4~0.7  $\mu\text{m}$  범위에서 최대값을 가지며 미세입자 영역에 편중되어 있음을 확인할 수 있었다. 각 측정 단별 이온들의 양이온 총당량농도와 음이온 총당량농도의 비 ( $\Sigma^-/\Sigma^+$ )는 거의 모든 영역에서 양이온 과잉이 나타났으며, 입경범위 2.1  $\mu\text{m}$  이하의 미세입자 영역에서는  $\Sigma^-/\Sigma^+$  비가 증가하는 경향을 보였다.

본 연구를 통해 입경별 분진의 농도 및 이온성분 농도 분포를 확인할 수 있었으며 이를 통해 분진의 발생특성과 오염원의 기여도를 평가하는 데 있어 중요한 정보를 제공할 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 2007년 경기지역 환경기술개발센터 『경기남부지역 미세먼지 배출특성 분석 및 효과적인 관리 방안 연구』와 서울지역 환경기술개발센터 『서울 남서지역 외부에서 유입되는 미세먼지량 추정을 위한 프로토콜 개발』의 일환으로 수행되었으며, 이에

감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 김용표(2006) 서울의 미세먼지에 의한 대기오염, 한국대기 환경학회지, 22(5), 535-553.
- 김용표, 김성주, 진현철, 백남준, 이종훈, 김진영, 심상규, 강창희, 허철구(1999) 제주도 고산에서의 1994년 여름 측정 : (1) 입자 이온 조성, 한국대기보전학회지, 12(3), 297-305.
- 문광주, 한진석, 공부주, 이민도, 정일록(2005) ABC-EAREX 기간 동안 제주도 고산지역 대기 중 가스상 및 입자상 물질의 분포특성, 한국대기환경학회지, 21(6), 675-687.
- 박정호, 최금찬(1997) 저압 임팩터를 이용한 대기 에어로졸 입자의 입경분포 측정과 화학조성 자료의 해석, 한국대기환경학회지, 13(6), 475-486.
- 박지연, 임호진(2006) 대구지역 겨울철과 봄철 미세먼지의 수용성 이온성분 특성, 한국대기환경학회지, 22(5), 627-641.
- 이태정, 김동술(1997) 수원지역 입자상 오염물질의 오염원 기여도의 추정, 한국대기환경학회지, 13(4), 285-296.
- 최금찬, 박정호, 임경택(1994) 대기 에어로졸 중 음이온성분에 대한 입경분포의 변화특성, 한국대기환경학회지, 10(2), 124-129.
- 황인조(2003) PMF 모델을 이용한 대기 중 PM-10 오염원의 정량적 기여도 추정, 경희대학교 박사학위논문.
- Berner, A., Z. Galambos, P. Ctyroky, P. Frühauf, R. Hitzemberger, B. Gomiscek, H. Puxbaum, H. Hauck, and O. Preining(2004) Relationships of atmospheric aerosol components in the larger region of a central European city, Atmospheric, 38, 3959-3970.
- Campbell, S.W., M.C. Evans, and N.D. Poor (2002) Predictions of size-resolved aerosol concentrations of ammonium, chloride and nitrate at a bay side site using EQUISOLV II, Atmospheric Environment, 36(27), 4299-4307.
- Chang, Y.S., G.R. Carmichael, H. Kurita, and H. Ueda (1986) An investigation of the formation of ambient  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  aerosol, Atmospheric Environment, 20, 1969-1977.
- Chow, J.C., C.S. Liu, J. Cassmassi, J.G. Watson, Z. Lu, and L.C. Pritchett (1992) A neighborhood-scale study of  $\text{PM}_{10}$  source contributions in Rubidox, CA, Atmospheric Environment, 26A(4), 693-706.
- Funasaka, K., M. Sakai, M. Shinya, T. Miyazaki, T. Kamiura, S. Kaneco, K. Ohta, and T. Fujita (2003) Size distributions and characteristics of atmospheric inorganic particles by regional comparative study in Urban Osaka, Japan, Atmospheric Environment, 37, 4597-4605.
- Hering, S.V. and G.R. Cass (1999) The magnitude of bias in the measurement of  $\text{PM}_{2.5}$  arising from volatilization of particulate nitrate from Teflon filters, Air & Waste Manage. Assoc., 49, 725-733.
- Hidy, G.M. (1972) Aerosols and Atmospheric Chemistry, Academic Press.
- Ho, K.F., S.C. Lee, C.K. Chan, J.C. Yu, J.C. Chow, and X.H. Yao (2003) Characterization of chemical species in  $\text{PM}_{2.5}$  and  $\text{PM}_{10}$  aerosols in Hong Kong, Atmospheric Environment, 37(1), 31-39.
- Hu, M., L.Y. He, Y.H. Zhang, M. Wang, Y.P. Kim, and K.C. Moon (2002) Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao, China, Atmospheric Environment, 36(38), 5853-5859.
- Keene, W.C. and D.L. Savoie (1998) The pH of deliquesced sea-salt aerosol in polluted marine air, Geophysical Research Letters, 25, 2181-2184.
- Kerminen, V.M. and A.S. Wexler (1995) Growth laws for atmospheric aerosol particles : an examination of the bimodality of the accumulation mode, Atmospheric Environment, 29, 3263-3275.
- Kerminen, V.M., C. Ojanen, T. Pakkanen, R. Hillamo, and M. Merilainen (2000) Low-molecular-weight dicarboxylic acids in an urban and rural atmosphere, Journal of Aerosol Science, 31(3), 349-362.
- Kerminen, V.M., T.A. Pakkanen, and R.E. Hillamo (1997) Interactions between inorganic trace gases and supermicrometer particles at a coastal sites, Atmospheric Environment, 31(17), 2753-2765.
- Langer, S., R.S. Pemberton, and B.J. Finlayson-Pitts (1997) Diffuse reflectance infrared studies of the reaction of synthetic sea salt mixture with  $\text{NO}_2$  : A key role for hydrates in the kinetics and mechanism, Journal of Physical Chemistry, 101, 1277-1286.
- Lee, J.H., Y.P. Kim, K.C. Moon, H.K. Kim, and C.B. Lee (2001) Fine particle measurements at two background sites in Korea between 1996 and 1997, Atmospheric Environment, 35(4), 635-643.
- Liang, J.Y. and M.Z. Jacobson (1999) A study of sulfur dioxide oxidation pathways over a range of liquid water contents, pH values, and temperatures, Journal of Geophysical Research, 104, 13749-13769.

- McMurry, P.H., M.F. Shepherd, and J.S. Vickery (2004) *Particulate Matter Science for Policy Makers*, Cambridge University Press, pp. 235-281.
- Meng, Z.Y. and J.H. Seinfeld (1994) On the source of the submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols, *Aerosol Science and Technology*, 20, 253-265.
- Noguchi, I. and H. Hara (2004) Ionic imbalance due to hydrogen carbonate from Asian dust, *Atmospheric Environment*, 38(40), 6969-6976.
- Park, S.S. and Y.J. Kim (2004) PM<sub>2.5</sub> particles and size segregated ionic species measured during fall season in three urban sites in Korea, *Atmospheric Environment*, 38(10), 1459-1471.
- Parmer, R.S., G.S. Satsangi, M. Kumari, A. Lakhani, S.S. Srivastava, and S. Prakash (2001) Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra, *Atmospheric Environment*, 35, 693-702.
- Pope, C.A., D.V. Bates, and M.E. Raizenne (1995) Health effects of particulate air pollution : time for reassessment, *Environmental Health Perspectives*, 103, 472-480.
- Schwartz, J. and D.W. Dockery (1992) Increased mortality in Philadelphia associated with daily air pollution concentrations, *The American Review of Respiratory Disease*, 145, 600-604.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change*, Wiley-Interscience, New York, USA.
- Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen, and A. Zheng (2005a) The ion chemistry and the source of PM<sub>2.5</sub> aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment*, 39(21), 3771-3784.
- Wang, Y., G. Zhuang, Y. Sun, and Z. An (2005b) Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season evidence of the mixing between mineral and pollution aerosols, *Atmospheric Environment*, 39(37), 7020-7029.
- Wilson, W.E., J.C. Chow, C. Claiborn, W. Fusheng, J. Engelbrecht, and J.G. Watson (2002) Monitoring of particulate matter outdoors, *Chemosphere*, 49, 1009-1043.
- Whitby, K.T. and B. Cantrell (1976) *Atmospheric aerosol-characteristics and Measurement*, International Conference on Environmental Sensing and Assessment, 2, 6pp.
- Wu, Y., J. Hao, L. Fu, J. Hu, Z. Wang, and U. Tang (2003) Chemical characteristics of airborne particulate matter near major roads and at background locations in Macaco, China, *Science Total Environment*, 317(1-3), 159-172.
- Yao, X., C.K. Chan, M. Fang, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa, K. He, and B. Ye (2002) The water-soluble ionic composition of PM<sub>2.5</sub> in Shanghai and Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 37(6), 743-751.