

황사분진에 의한 대기중 SO₂기체의 제거과정에 관한 연구

최현자, 이동수
연세대학교 화학과

1 서론

봄철에 중국의 사막이나 황토지역에서 이륙하여 편서풍을 타고 우리나라로 이동해오는 황사는 우리환경에 여러가지 직간접적인 영향을 미친다. 황사가 환경에 미치는 영향에는 해로운 것도 있고 이로운 것도 있다. 해로운 영향으로는 분진의 증가로 인한 시계의 감소, 황사자체나 부착된 병원균에 의한 여러 질환 유발등을 들 수 있고, 이로운 영향으로는 산성우의 중화, Mg, K등과 같은 영양소의 공급을 들수 있다. 이 외에도 황사는 SO_x와 같은 산성기체를 대기로부터 제거한다는 주장도 있다. 황사에 탄산칼슘이 다량함유되어 있고, 또 태평양까지 이동한 황사에는 탄산칼슘 대부분이 황산염형태로 존재한다는 사실로 보아 황사가 대기중 SO_x를 제거한다는 주장은 매우 설득력이 있다.

그러나 황사가 SO_x기체와 얼마나 빠른 속도로 반응하고 또 얼마나 많은 SO_x를 흡수하는지에 관한 실험자료는 찾아볼 수가 없다. 그리고 황사가 발생할때 대기중 산성기체의 농도가 감소하는지에 관한 관측결과는 아직까지 보고된 바가 없다. 따라서 이 연구에서는 서울에서 포집한 황사와 중국에 퇴적되어 있는 황사를 SO_x기체와 직접 반응시킨후 화학조성 변화를 분석하므로서 이들의 반응성을 밝히고 아울러 황사발생을 전후한 대기질의 변화를 분석하여 황사와 대기질간의 상관성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약, 시료 및 기구

이온분석에는 이온 크로마토그래프 (Dionex DX 500)를, pH측정에는 Mettler Delta 사의 Model No.320 pH 미터를 각각 사용하였다.

황사분진은 연세대학교 이과대학 건물 옥상에서 1995년 3월 20일과 4월 7일에 High volume aerosol sampler를 사용하여 Whatman filter paper No. 41여과지에 포집하였다.

대기와 접촉하지 않은 황사입자는 미국 University of Rhode Island 대학의 Richard Arimoto 박사로부터 입수하여 중국 황사퇴적물을 motor에 넣고 곱게 마쇄한 후 Whatman 여지에 산포하는 방법으로 고정하였다.

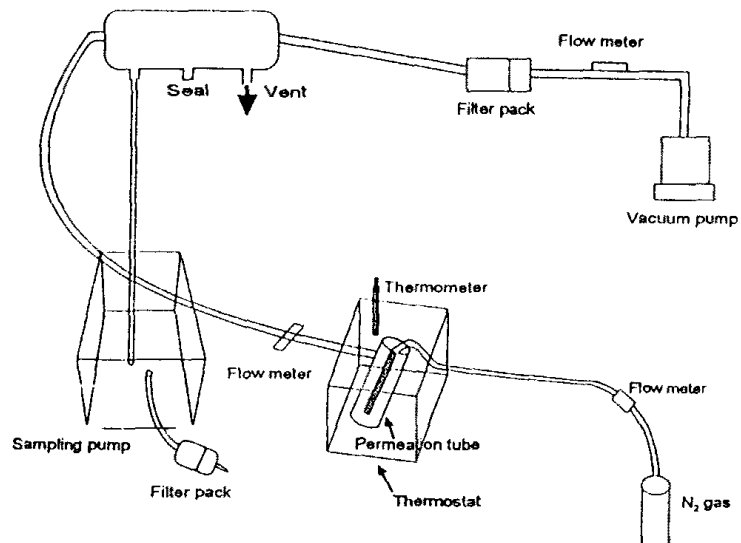


Figure 1. Schematic diagram for yellow dust and SO₂

2.2. 실험과정

황사와 SO₂의 반응장치는 그림1과 같다. 이 장치는 SO₂표준기체 발생기, SO₂기체 희석장치, 황사가 들어있는 필터 팩, 펌프로 구성되어 있다.

표준기체 발생기에서 나오는 고농도 SO₂는 Mixing chamber에서 87ppb로 희석되어 황사를 함유한 필터를 통과한다. SO₂에 노출된 필터는 1/4로 자른후 탈이온수 5ml에 넣고 초음파로 10분간 용출시키고 Pore size 0.2 μ m의 주사기 필터로 여과하여 화학분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 대기분진의 산도에 미치는 황사의 영향

유입에 따른 대기분진의 산도변화를 알아보기 위하여 평상시와 황사시에 포집한 대기분진 일정량을 증류수에 넣고 시간에 따른 수용액의 pH변화를 관측하였다. 이때 사용한 대기분진은 Whatman # 41(8"×10")여지에 6시간에 걸쳐 360m³를 여과하여 포집한 것으로 이중1/4크기를 잘라내어 50ml 증류수에 넣고 자석교반기로 저어주면서 시간에 따른 pH변화를 측정하였다. 실험에서 분진의 무게는 측정하지 않았다. 황사가 자주 발생한 3월의 대기분진에 대한 pH측정 결과는 표1과 같다. 표에 표시한 pH는 평형상태에 대한 것으로 보통 30분정도면 평형을 이룬다.

Table1. The pHs of atmospheric particulate leached solutions.

Month/ Date	pH
3 / 13	5.40
3 / 14	6.85
3 / 15	5.40
3 / 18	5.77
3 / 19	6.27
3 / 20	7.03

결과를 보면 황사현상이 없는 평상시의 분진에 대해서는 pH5-6으로 약산성을 보인데 반해 황사가 발생한 3월 20일은 이보다 훨씬 높은 pH를 보여 예상대로 황사가 서울대기분진의 산도에 큰 영향을 보였다. pH를 높이는 물질이 칼슘화합물이라는 사실은 이 분진용해액의 화학조성을 보면 알 수 있다.

황사를 함유한 대기분진 용해액은 칼슘이온을 다량 함유하는데 반해 비황사시의 것은 암모늄과 나트륨을 주로 함유하고 있다. 또 칼슘이 대부분 탄산이온의 염으로 존재함을 다음 사실로부터 알 수 있다. 즉, 산-염기 적정곡선이 탄산의 중화곡선과 비슷하고 또 양이온과 음이온의 균형에서 음이온이 결핍되어 있다. 이온 교환 크로마토그래프법으로 CO₃²⁻정량을 시도하였으나 좁은 정량범위와 공기중 CO₂의 오염으로 성공하지 못하였다. 황사와 대기중 SO₂간의 반응성은 황사 함유 분진이 포집된 여과지를 통해 SO₂기체를 일정시간 통과한 후 분진의 산도변화와 황산이온의 증가량 측정을 통해 조사하였다. 이때 습도나 온도에 따른 변화는 고려하지 않고 다만 주어진 실험실 환경조건에서 일정농도의 SO₂기체를 일정시간동안 통과시킨 분진을 증류수에 용출하고 여과액중의 pH와 황산이온을 정량하였다. 실험에 사용한 황사는 서울에서 포집한 대기황사와 황사발원지인 중국 마란지역의 황사퇴적물로 후자는 대기중에서 화학변화를 일으키지 않은 황사로 볼 수 있다. 퇴적황사도 처리를 않은 자연상태의 것과 곱게 마쇄한 것으로 구분하여 실험하였다.

먼저 3월 20일 서울에서 포집한 황사분진의 경우 pH는 시간에 따라 7.03에서 4.00까지 줄어들고 황산이온은 289ppb에서 약 1,000ppb로 현격한 증가를 보여 SO₂의 반응이 상온에서 잘 진행됨을 알 수 있다. SO₂와의 반응에 따른 위와같은 화학조성변화는 실제 대기중에서 화학변화를 거치지 않은 퇴적황사의 경우도 마찬가지로 pH는 감소하고 황산이온은 증가하였다. 그러나 두 경우 모두 반응이 어느정도 진행하다가 멈추었다. 반응이 부분적으로 진행된 증거로 용해액에 CO₃²⁻이온이 많이 함유되어 있는 점과 이온 균형이 많지 않다는 점, 그리고 pH가 6이하로 떨어지지 않는 점을 들 수 있다. 그리고 마쇄한 분진이 마쇄하지 않은 것보다 SO₂를 많이 흡수하는 것도 이때문으로 보인다.

3.2. 황사기간 중 대기의 SO₂농도변화

황사가 발생한 95년 4월 7일을 전후로 4월 1일부터 9일까지 서울시 보건환경연구원이 서울의

방이동과 한남동에서 관측한 SO_2 , NO_2 , SPM(부유분진)의 시간평균농도의 변동을 그림 2, 3에 나타내었다. 두 그림에 나타난 가장 두드러진 특징은 오염물질의 시공간적 농도변화 양상이 오염물질의 종류에 관계없이 서로 매우 유사한 점이다. SO_2 는 난방연료에서 주로 나오며, NO_2 는 자동차의 내연기관에서 나오며, SPM은 제부유된 것으로 각 오염물질의 배출원이 제각기 나뉘어도 불구하고 이와같은 유사한 양상을 보인 것은 관측당시 이들의 농도는 주로 물리적인 확산에 의해 지배되는 것으로 해석된다.

황사의 영향을 가장 많이 받는 SPM농도는 약 $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 $150\mu\text{g}/\text{m}^3$ 사이의 변동을 보이는데 대체로 아침 8시에서 10시 사이의 두세시간동안에 일간 최대치를 보인다. 이와같은 짧은 시간동안의 변동은 대기혼합고의 변화나 이 시간대의 교통증가에 기인된 것으로 본다. 그러나 4월 7일은 하루종일 $80\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상의 높은 농도를 보여 장기간에 걸쳐 일어나는 황사의 영향일 가능성이 높다. 황사를 눈으로 관측하는 기상청의 기록에 의하면 4월 7일부터 9일까지 3일간 황사가 발생한 것으로 되어 있으나 SPM의 농도는 8일 오후부터 낮은 분포를 보여 황사가 소멸되었거나 매우 미약했던 것으로 추정된다. 그리고 4월 4일도 다소 농도는 낮으나 비교적 장기간 높은 SPM농도를 보였는데 기상청의 기록에는 황사현상이 없는 것으로 되어있다. 황사현상이 나타난 4월 7일의 오염물질 농도를 비교해보면 두 지점 모두 다른 오염물질과는 달리 SO_2 농도상승은 볼 수 없다. 이는 유사한 경향의 오염물질 농도변화를 보이는 비황사 기간과는 상반되는 것으로 이 차이는 황사와 관련이 있을 가능성을 보인다. SO_2 의 경우에 나타나는 두 기간의 차이는 NO_2 경우에는 나타나지 않는데 이는 반응속도의 차이에 원인을 찾을 수 있다. 즉 황사에 함유된 탄산칼슘과의 반응이 SO_2 의 경우 더욱 빠르게 진행되는 것을 말하는데 일반적으로 SO_2 의 산화가 NO_2 보다 빨리 진행된다는 알려진 사실과 일치한다. SO_2 나 NO_2 가 탄산칼슘과 반응하기 위해서는 먼저 산화되어야 할 것으로 본다.

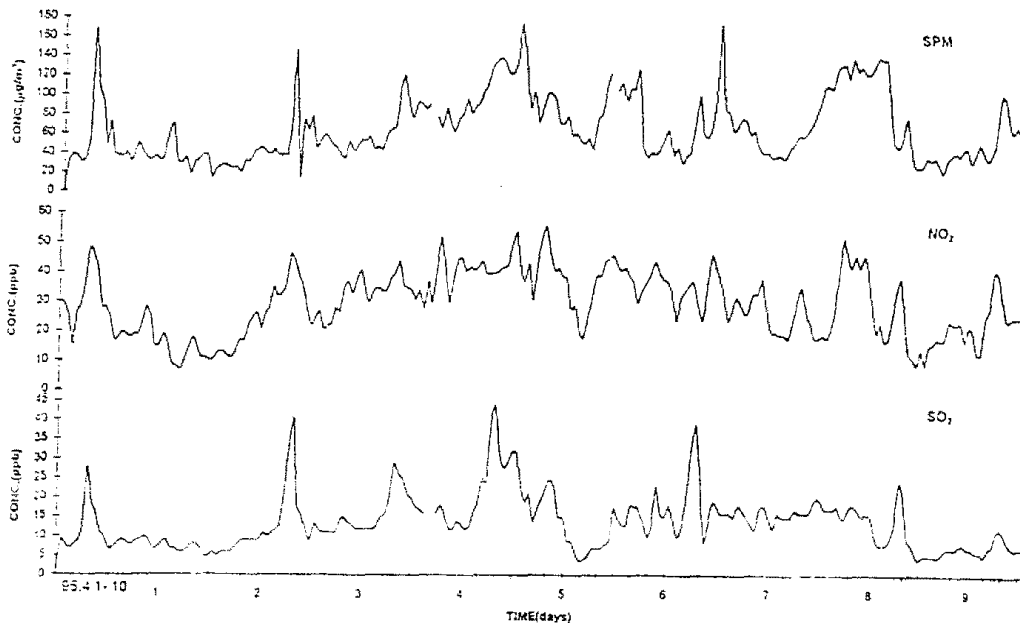


Figure2. Temporal variation of SPM, NO and SO at Han-Nam Dong in Seoul during yellow dust storm period.

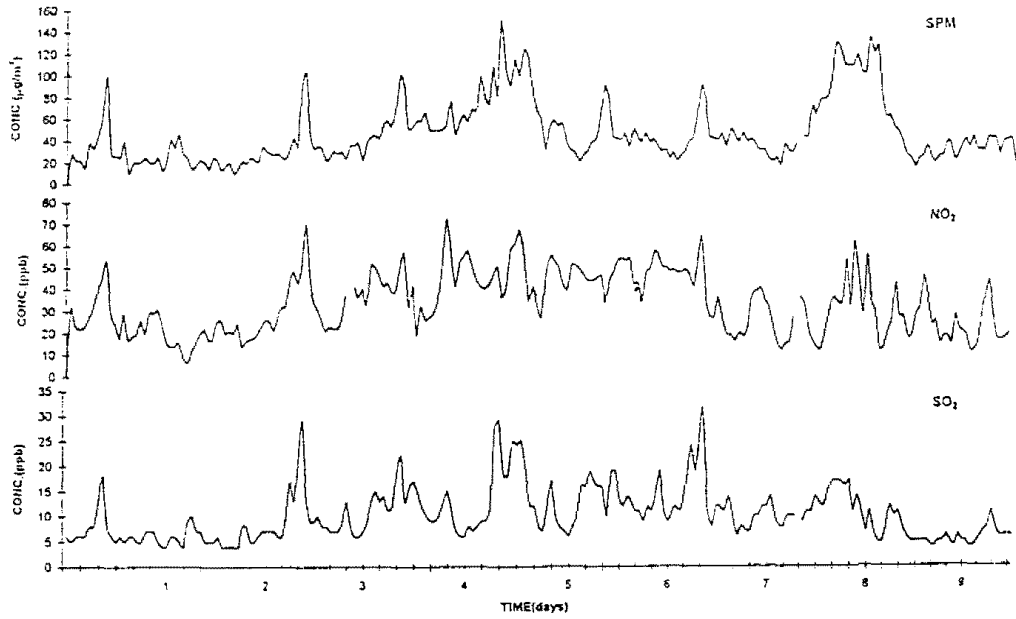


Figure3. Temporal variation of SPM, NO and SO at Pang-l Dong in Seoul during yellow dust storm period.

4. 결론

① 황사는 상온에서 SO_x기체와 빠르게 반응하나 반응은 표면에만 제한되어 일어나고 입자의 내부까지 진행하지는 않는다. 그러나 1-2주에 걸쳐 태평양상공에 도달한 황사에는 탄산염이 없고 전부 황산염으로 전환되어 있는데 이의 전환과정은 건조한 상태에서만 일어나는 것으로 볼 수 없다. 즉 입자 내부에 들어있는 탄산염이 SO_x기체와 반응하기 위하여 표면으로 나와야 하는데 아마 황사가 이동하는 동안에 수분을 흡수하여 탄산염이 용해되는 과정에 있는 것으로 추정된다.

② 서울의 두 지점에서 황사현상이 있는 날(1994년 4월 7일)과 이날을 전후한 황사현상이 없는 날의 SO₂와 NO₂의 농도를 비교해 본 결과 SO₂의 농도는 NO₂의 농도에 비해 다소 낮은 것으로 나타나 황사가 SO₂를 제거하는 것으로 추정된다.