

## PB4) 부산지역 대기중 황산염 및 암모늄 이온의 입경분포 특성

### Characteristics of Sulfate and Ammonium Ions in Size-segregated Ambient Particulate Matter in Busan

박기형 · 조정구 · 유은철 · 유평중 · 류병순  
부산광역시 보건환경연구원

#### 1. 서 론

대기 중 황산염( $\text{SO}_4^{2-}$ )은 인위적인 입자상물질의 주요 성분으로 대기중  $\text{SO}_2$ 와  $\text{NH}_3$ 와의 중화반응 생성물이며, 산성  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 아황산암모늄( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ), 황산암모늄( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )으로 구성되어 있다. 대기중에서 위에 언급한 산성  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 형태는 기상조건  $\text{NH}_3$ 의 농도에 따라 결합형태가 다르게 나타난다. 일반적으로 대기중 입자상 물질중 분석되는  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 위의 모든 형태를 합한 것이므로 입자의 크기에 따른 형태 및 농도 파악에는 한계가 있다. 대기중 입경분포는 입자상 물질의 수송, 대기로부터 지표면으로의 건성 및 습성 침적, 그리고 인간의 호흡기관 침적에 큰 영향을 미치며, 특히 작은 입자들은 호흡기계에 침투되어 인간의 건강에 영향을 주기 때문에 대기중 입자상 물질뿐 아니라 그 구성성분의 입경분포도 중요하다. 특히 미세먼지 구성성분의 가장 큰 부분을 차지하는  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 중요성은 더 크다할 수 있으며, TSP,  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  등 입자상 물질보다  $\text{SO}_4^{2-}$ 와 사망과의 관련성이 더 높다는 연구결과도 제시되고 있다.

본 연구에서는 대기 중 입자상 물질의 입경에 따른 분별 채취를 통하여 부산지역에서의  $\text{SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NH}_4^+$  이온의 입경분포 특성을 알아보고자 하였다.

#### 2. 연구 방법

시료의 채취는 2010년 1월 22~25일과 28~29일 부산 연제구 소재 연제초등학교 옥상(지상 20 m)에서 행해졌다. 시료의 채취를 위해 Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI, Model 110)를 사용하였고, cut point는 18, 5.6, 3.2, 1.8, 1.0, 0.56, 0.32, 0.18, 0.1, 0.056  $\mu\text{m}$ 로 모두 10단으로 구성되어 있으며 시료의 채취유량은 30 L/min로 하였다.  $\text{SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NH}_4^+$ 이온성분의 분석을 위해 사용된 여지는 Zeflour PTFE supported membrane filter(pore size 2.0  $\mu\text{m}$ , 47 mm)였으며, 시료채취 후 여지의 절반을 취한 다음 20 mL의 초순수를 넣어 초음파 추출기를 이용하여 수용성 이온성분을 추출한 뒤  $\text{SO}_4^{2-}$ 은 이온크로마토그래프(DX-100),  $\text{NH}_4^+$ 은 흡광광도계(Cary 300)를 이용하여 분석하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 각각 다른 시료채취일의 입경에 따른  $\text{SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NH}_4^+$  이온의 농도분포 그래프이다. 그림에서 보는 바와 같이 두 경우 모두 초미세영역인 1  $\mu\text{m}$ 보다 작은 입자에서 지배적인 농도를 나타냄을 알 수 있다. 이는 대기중으로 배출된  $\text{SO}_2$ 가 대기중  $\text{H}_2\text{O}$ 나 OH 라디칼과 반응하여 입자상  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 가 되어 강산성의 형태를 나타내지만 대기중에서  $\text{NH}_3$ 와 반응하여 중화되어 황산암모늄의 형태가 되기 때문에 2차 입자의 형태 즉, gas-to-particle conversion에 의한 입자로 전환되므로 대부분 초미세영역에 존재하며 그림 1에서와 같이 입경분포의 형태도 두 물질이 유사한 형태를 나타내게 되는 것이다.

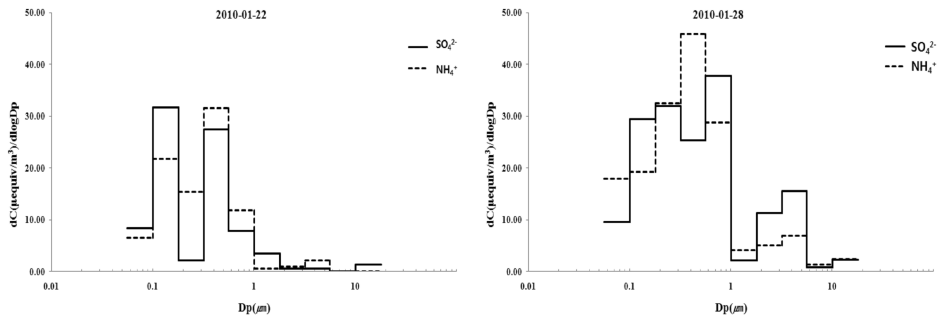


Fig. 1. Size distribution curve for water-soluble sulfate and ammonium ion.

표 1에는 입경에 따른  $\text{SO}_4^{2-}$  과  $\text{NH}_4^+$  이온의 농도를 나타내었다. 두 물질 모두 초미세영역인 입경  $1 \mu\text{m}$  이하에서 높은 농도를 나타내었다. 대기중에서  $\text{SO}_4^{2-}$  은 수분,  $\text{NH}_3$ , 체류정도에 따라 여러 형태로 존재하게 되며  $\text{SO}_4^{2-}$  과  $\text{NH}_4^+$  이온의 당량농도비(ratio)의 결과로 그 형태를 추정해보면 표 1과 같이 입경 및 시료채취일에 따라 다르게 나타남을 알 수 있다.

Table 1. Ammonium sulfate coupled form with respect to size distribution and  $\text{NH}_4^+$  to  $\text{SO}_4^{2-}$  ratio. (Conc. unit:  $\mu\text{equiv./m}^3$ )

Date	Species	Size( $\mu\text{m}$ )									
		0.056 ~0.100	0.100 ~0.180	0.180 ~0.320	0.320 ~0.560	0.560 ~1.000	1.000 ~1.800	1.800 ~3.200	3.200 ~5.600	5.6 ~10	10 ~18
2010-01-22	$\text{SO}_4^{2-}$	8.314	31.632	2.113	27.438	7.831	3.466	0.507	0.616	0.027	1.400
	$\text{NH}_4^+$	6.558	21.722	15.333	31.508	11.881	0.499	0.934	2.145	0.025	0.036
	$\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$	0.79	0.69	7.26	1.15	1.52	0.14	1.84	3.48	0.93	0.03
	Form	$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	—	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	—	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
2010-01-28	$\text{SO}_4^{2-}$	9.591	29.436	31.966	25.267	37.798	2.182	11.224	15.546	0.755	2.335
	$\text{NH}_4^+$	17.975	19.231	32.512	45.908	28.732	4.168	5.058	6.974	1.337	2.364
	$\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$	1.87	0.65	1.02	1.82	0.76	1.91	0.45	0.45	1.77	1.01
	Form	$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	—	—	$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

### 참 고 문 헌

- Hazi, Y. et al. (2003) Size distribution of acidic sulfate ions in fine ambient particulate matter and assessment of source region effect, Atmospheric environment, 37, 5403-5413.
- John H. Seinfeld Spyros N. Pandis (2006) Atmospheric chemistry and physics.
- Koichi Watanabe et al. (2006) Size distributions of aerosol number concentrations and water-soluble constituents in Toyama, Japan: A comparison of the measurements during Asian dust period with non-dust period. Atmospheric research, 82, 71-727.