

都市大氣中 黃酸鹽과 窒酸鹽의 粒度分布에 關한 研究

A Study of Size Distribution of Sulfate and Nitrate in Urban Air

申相殷
Sang Eun Shin

金承學
Sung Hak Kim

金熙江
Hui Kang Kim

Abstract

Particulate matter was collected by Andersen Air Sampler in the Seoul area during February-October, 1985, in order to investigate size distribution of sulfate and nitrate in aerosol, and conversion of sulfur dioxide to sulfate and that of nitrogen dioxide to nitrate. The size distribution of sulfate and nitrate had fine mode. The ratio of fine sulfate to total sulfate in aerosol and that of fine nitrate to total nitrate showed between 54.6% and 86%, and 55.7% and 95%, respectively, which presumably originated from gaseous reaction of sulfur dioxide and nitrogen dioxide in the atmosphere.

1. 緒 論

粒子狀物質은 발생원으로부터 直接 粒子로서 大氣中에 放出되는 一次粒子和 가스狀物質로서 放出된 後에 物理的, 化學的 變化를 거쳐 粒子狀物質로 變換된 二次粒子로 구분된다.

이 중 二次粒子는 자연발생원 및 인공발생원에서 생성된 가스狀物質인 SO₂, H₂S 등의 黃化合物, NO_x, NH₃ 등의 窒素化合物, 테르펜 등의 식물성 炭化水素, 化石燃料의 연소에 따른 炭化水素 등이 大氣中에 放出된 後에 大氣中에서 光化學反應이나 가스狀反應에 의하여 粒子狀物質로 變換한 것이며, 이들은 주로 黃酸鹽, 窒酸鹽, 有機粒子狀物質로 구성¹⁾되어 있다. 二次粒子는 주로 2μm 이하의 微細粒子로 존재하기 때문에 體內에 吸入되기 쉽고 또한 大氣中에서의 滯留時間이 길어서 넓은 지역에

걸쳐 環境汚染을 일으킨다.

大氣中の 黃酸鹽, 窒酸鹽 등은 인체, 재산, 식물 등에 피해를 준다. 특히 黃酸鹽은 금속류, 섬유류, 피혁, 고무, 석조 건축자재 등을 腐蝕시키고 식물의 葉綠素 파괴와 동물의 氣管支 粘膜에 자극을 주어 過多한 粘液을 分泌시켜 呼吸器官에 장애를 일으킨다.^{2,3)}

大氣中에서 黃酸鹽의 생성메카니즘에는 直接光化學酸化, 間接光化學酸化, 液滴中에서의 酸化反應, 粒子表面에서의 接觸反應, 液滴中에서의 接觸酸化反應⁴⁾ 등이 있다.

또한 大氣中에서 粒子狀 窒酸鹽의 생성과정을 분류하면 NO₂와 오존(O₃)이 反應하여 窒酸鹽을 형성하며 OH라디칼이 NO₂를 酸化시켜 생성되는 가스狀의 HNO₃, 液滴에 吸收되어 不均化 또는 酸化에 의한 窒酸鹽의 생성, 海水로부터 大氣中에 放出된 海鹽粒子和 가스狀 HNO₃와의 反應에 의해서 窒

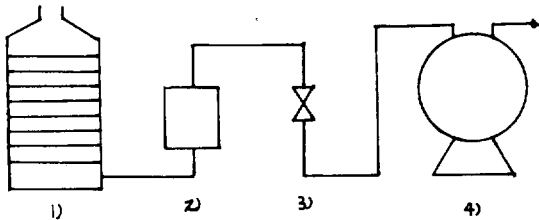
酸鹽을 생성하는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾

본 연구는 서울지역의 大氣中 黃酸鹽과 窒酸鹽의 粒度分布를 조사하여 大氣中 가스狀 反應에 의하여 생성된 二次粒子인 黃酸鹽 및 窒酸鹽의 全黃酸鹽 및 全窒酸鹽에 대한 기여도를 파악하는 것을 목적으로 하였다.

2. 實驗方法

2.1 試料採取裝置 및 實驗方法

大氣中 浮遊粒子狀物質의 粒度分布測定을 위해 分級捕集이 가능한 Andersen Air Sampler^{11,16)} [KANOMAX 사제 Model3351]을 이용하였다.



- 1) Andersen Air Sampler
- 2) Flow meter
- 3) Pressure gauge
- 4) Vacuum pump

試料의 0부터 7째 stage의 捕集濾紙 및 backup filter로서는 石英纖維濾紙(Quartz fiber filter, KANOMAX 사제 Model 0502)를 사용하였다.

試料를 捕集하기 전에 石英纖維濾紙를 데시케이터에 넣어 48시간 放置한 후에 무게를 秤量하였다. 試料捕集후에도 같은 방법으로 무게를 秤量하였다. 무게 秤量은 Sartorius 사제의 analytical balance (Model 2434)를 이용하였다.

試料를 採取한 濾紙는 무게를 粒度別(각 stage별)로 평량한 후에 황산염과 질산염을 분석하였다. 이때 黃酸鹽은 염화바륨용¹⁷⁾에 의하여 spectrophotometer(BAUSH AND LOMB Spectronic 20)로 370nm 서 測定하였고, 窒酸鹽은 아연환원법¹⁸⁾에 의하여 spectrophotometer (BAUSH AND LOMB Spectronic 20)로 520nm에서 測定하였다.

2.2 實驗期間 및 場所

본 실험의 試料採取 장소는 성동구 모진동에所在한 건국대학교 공과대학 옥상(지상 약 15m)과 강남구 양재동에所在한 주거지역 건물옥상(지상 약 3m)에서 각각 採取하였다.

試料採取 기간은 1985년 2월 6일부터 1985년 10월 12일까지이며 吸引空氣量은 28.3l/min로 5~8일간^{4), 6), 9), 10), 11)} 연속 吸引 시킨 것을 1회 採取기간으로 하여 전부 8회에 걸쳐 試料를 採取하였다. 그 내용은 Table. 1과 같다.

Table 1 Sampling Period

	1	2	3	4	5	6	7	8
Period	1985 2. 6- 2. 13	1985 4. 4- 4. 11	1985 5. 17- 5. 24	1985 6. 12- 6. 19	1985 6. 24- 7. 1	1985 7. 4- 7. 10	1985 8. 1- 8. 8	1985 10. 7- 10. 12

3. 結果 및 考察

본 실험기간인 1985년 2월 6일부터 1985년 10월 12일까지 8회에 걸쳐 採取한 각각의 浮遊粉塵의 粒度別 濃度 및 각 測定기간중 微細粒子和 粗大粒子的 濃度は Table 2와 같다.

Table 2와 같이 春季(NO. 2, 3), 夏季(NO 4, 5, 6, 7), 秋季(NO. 8), 冬季(NO. 1)의 平均 浮遊粉塵 濃度は 각각 127.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,

74.27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 128.28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 144.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 夏季에 가장 낮고 冬季에는 가장 높은 것으로 나타났다. 夏季가 가장 낮은 이유로는 測定기간중 계속된 降雨로 인한 washout¹²⁾ 효과 때문인 것으로 판단된다.

계절별 總浮遊粉塵과 粗大粒子的 比(C.P/T.A)의 평균치를 보면 冬季의 C.P/T.A는 41.6%로 春季의 54.4%, 夏秀 50.9% 및 秋秀 47.4%보다 微細粒子的 濃도가 많음을 알 수 있다. 이것은 연료의 연소 등에 의하여 발생된 가스狀物質의 氣狀反

Table 2 Size Distribution and Concentration of Coarse and Fine Particles.

(Unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

No	Period	Stage No Size Range (μm)	0	1	2	3	4	5	6	7	Bu*	Total	Coarse Particle	Fine Particle	C.P** T.A (%)
			(30) -11	11- 7.0	7.0- 4.7	4.7- 3.3	3.3- 2.1	2.1- 1.1	1.1- 0.65	0.65- 0.43	0.43- (10.08)				
NO1	1985 2.6~2.13		16.37	26.11	3.90	6.24	7.40	11.69	15.59	19.10	37.80	144.2	60.02	84.18	41.6
NO2	4.4~4.11		39.49	19.01	5.85	10.24	9.14	12.07	11.70	9.51	30.72	147.73	83.73	64.00	56.7
NO3	5.17~5.24		24.67	11.06	5.19	8.16	5.44	9.22	8.76	10.35	23.46	106.31	54.52	51.79	51.3
NO4	6.12~6.19		20.15	8.48	3.53	5.30	4.59	7.07	8.84	8.13	27.20	93.29	42.05	51.24	45.1
NO5	6.24~7.1		19.02	9.54	4.45	2.69	4.20	5.19	5.53	5.59	12.78	68.99	39.90	29.09	57.8
NO6	7.4~7.10		12.45	5.76	2.99	3.74	4.12	4.50	6.14	5.09	18.17	62.96	29.06	33.90	46.2
NO7	8.1~8.8		10.51	6.58	6.33	8.33	8.30	5.86	8.33	7.05	10.48	71.77	40.05	31.72	55.8
NO8	10.7~10.12		21.70	17.36	7.36	7.23	7.72	17.36	18.33	17.36	13.99	128.28	61.24	67.04	47.7

* Bu: Back up filter

** C.P/T.A: Coarse Particles (0~4 stage)/Total Aerosol.

應에 의하여 생성된 二次粒子 때문인 것으로 생각 된다. 春季(NO.2)에 粗大粒子가 높은 것은 黃砂 현상 등으로 인한 자연계의 활동에 그 원인이 있기 때문인 것으로 판단된다.

測定된 黃酸鹽과 窒酸鹽의 濃度는 각각 Table. 3, Table 4에 나타냈으며 黃酸鹽과 窒酸鹽의 粒度分布曲線은 각각 Fig. 2(NO. 1~ NO. 8), 및 Fig. 3(NO 1~NO. 8)과 같다.

Table 3 및 Fig. 2와 같이 黃酸鹽의 各測定別(NO. 1~NO. 8)의 微細粒子 濃度는 $0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $1.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (평균 $1.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$)를 나타냈고 粗大

粒子는 $0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ $1.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (평균 $0.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$)를 보여주고 있으며 微細粒子의 濃度가 粗大粒子의 濃度보다 많음을¹⁰⁾¹¹⁾을 보여주고 있다. 粒度分布曲線은 전형적인 bimodal을 보여주고 있다.

또한 Table 4 및 Fig. 3과 같이 窒酸鹽의 各測定別(NO. 1~NO. 8)의 微細粒子 濃度는 $64.49 \text{ng}/\text{m}^3$ ~ $352.93 \text{ng}/\text{m}^3$ (평균 $199.29 \text{ng}/\text{m}^3$)를 나타냈고 粗大粒子 濃度는 $3.54 \text{ng}/\text{m}^3$ ~ $129.06 \text{ng}/\text{m}^3$ (평균 $54.92 \text{ng}/\text{m}^3$)를 보여주고 있으며 微細粒子의 濃度가 粗大粒子의 濃度보다 월등히 많음을 보여주고 있다. 粒度分布曲線은 NO. 1~NO. 5,

Table 3 Size Distribution of Sulfate.

(Unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Stage No	Size range (μm)	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
0	(30)-11.	0.056	0.193	0.133	0.224	0.141	0.189	0.015	0.088
1	11-7.0	0.111	0.251	0.157	0.162	0.141	0.189	0.058	0.110
2	7.0-4.7	0.044	0.209	0.176	0.199	0.158	0.217	0.077	0.165
3	4.7-3.3	0.050	0.162	0.180	0.236	0.172	0.179	0.077	0.055
4	3.3-2.1	0.061	0.232	0.165	0.211	0.119	0.189	0.077	0.011
5	2.1-1.1	0.283	0.309	0.227	0.240	0.211	0.274	0.081	0.187
6	1.1-0.65	0.500	0.325	0.275	0.410	0.267	0.330	0.115	0.231
7	0.65-0.43	0.383	0.348	0.294	0.381	0.302	0.302	0.081	0.209
BU	0.43-(0.08)	0.805	0.402	0.322	0.244	0.169	0.160	0.073	0.193
Total		2.293	2.431	1.929	2.307	1.680	2.029	0.654	1.249

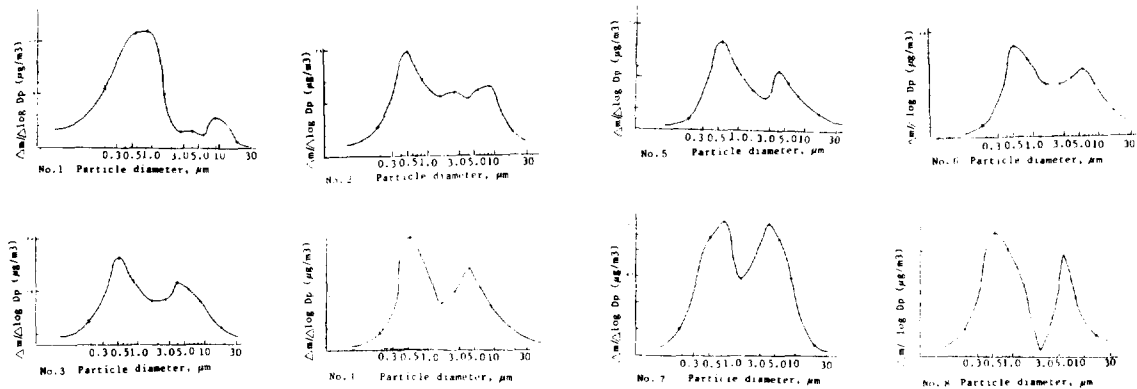


Fig. 2 Size Distribution Curve of Sulfate

Table 4 Size Distribution of Nitrate

(ng/m³)

Stage	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
0	3.00	6.97	7.61	2.80	0.10	0.73	29.67	28.42
1	0	23.05	8.45	0.74	0.20	1.17	23.13	34.56
2	0	6.97	3.55	0	1.47	1.47	13.31	15.36
3	10.63	24.58	2.03	0	1.57	0.44	27.98	22.27
4	4.36	47.63	15.89	0	0.98	5.57	34.97	27.65
5	59.96	69.65	70.17	19.44	6.86	8.79	23.92	59.91
6	91.30	87.06	64.25	58.17	9.22	13.19	15.79	67.59
7	119.91	75.80	61.71	27.98	12.74	7.33	18.39	64.51
BU	81.76	102.43	103.14	44.18	48.53	35.18	27.07	38.40
Total	370.92	444.14	336.80	153.31	81.67	73.87	214.23	358.67

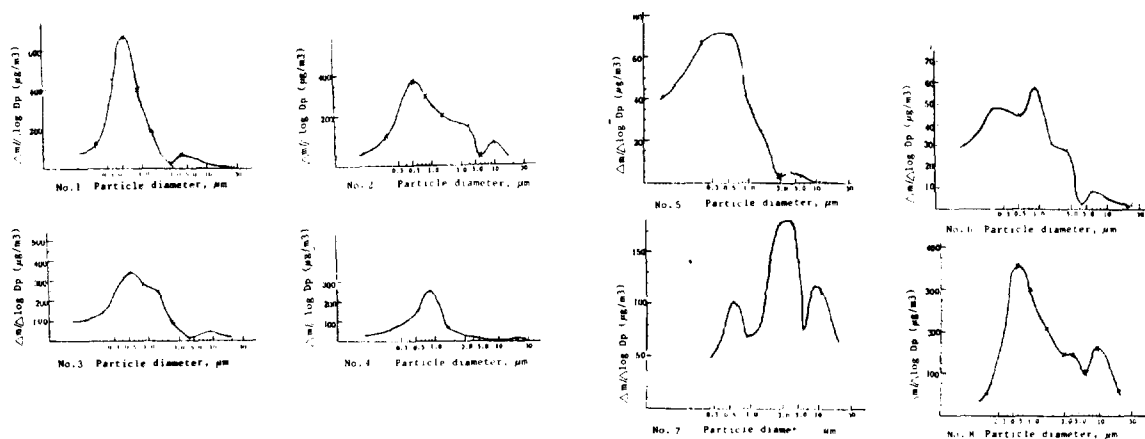


Fig. 3 Size Distribution Curve of Nitrate

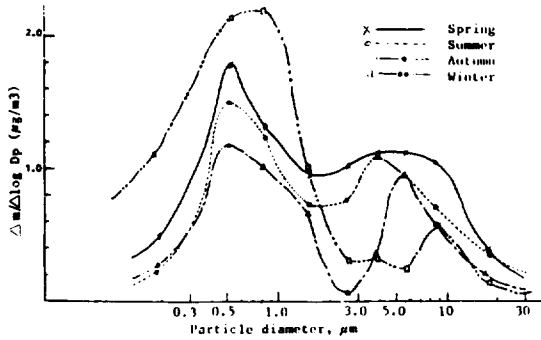


Fig. 4 Size Distribution Curve of Sulfate for each Season

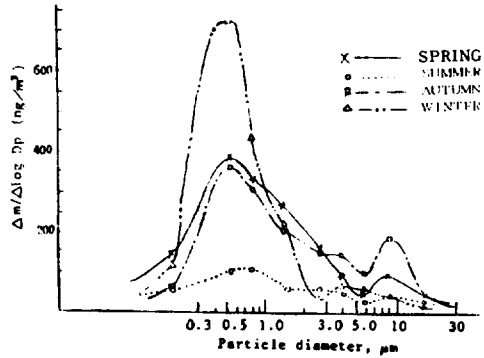


Fig. 5 Size Distribution Curve of Nitrate for each Season

NO. 8는 일반형인 bimodal을 나타내고 있으나 NO. 6, NO. 7에서는 3山型을 나타냈는데 이는 NO. 6, NO. 7의 捕集기간중 粗大粒子에 영향을 끼칠만한 汚染源이 주위에 있었기 때문에 직접 영향을 받은 것으로 생각된다.

계절별 總浮遊粉塵에 대한 黃酸鹽 ($[SO_4^{2-}]/[TA]$)과 窒酸鹽 ($[NO_3^-]/[TA]$)의 比는 Table 5, Table 6과 Fig. 4, Fig. 5에 나타내었다.

Table 5에서 계절별 黃酸鹽의 평균 濃度는 春季,

夏季, 秋季 및 冬季에서 각각 $2.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 春季와 冬季에서 높은 값을 나타내었다. 이것은 春季와 冬季에는 난방연료의 연소에 의한 영향을 받았기 때문인 것으로 추정된다.

또한 浮遊粉塵중 全黃酸鹽과 粗大粒子중의 黃酸鹽의 濃度比, $[SO_4^{2-}]_c/[SO_4^{2-}]_r$ 는 春季, 夏季, 秋季, 및 冬季에서 각각 42.6%, 45.4%, 34.3%, 14.0%를 나타내어 黃酸鹽은 粗大粒子보다 微細粒子중에 높게 분포되어 있음을 알 수 있다. 冬季 및

Table 5. Ratio of Sulfate to Total Aerosols

(Unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Stage NO.	SPRING				SUMMER				AUTUMN				WINTER			
	$[SO_4^{2-}]$	[TA]	$\frac{[SO_4^{2-}]}{[TA]}$	$\frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_4^{2-}]_r}$	$[SO_4^{2-}]$	[TA]	$\frac{[SO_4^{2-}]}{[TA]}$	$\frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_4^{2-}]_r}$	$[SO_4^{2-}]$	[TA]	$\frac{[SO_4^{2-}]}{[TA]}$	$\frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_4^{2-}]_r}$	$[SO_4^{2-}]$	[TA]	$\frac{[SO_4^{2-}]}{[TA]}$	$\frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_4^{2-}]_r}$
0	0.163	32.08			0.142	15.53			0.088	21.70			0.056	16.37		
1	0.204	15.04			0.138	7.59			0.110	17.36			0.111	26.11		
2	0.193	5.52	0.73%	42.6%	0.163	4.33	1.02%	45.4%	0.165	7.23	0.33%	34.3%	0.044	3.90	0.22%	14.0%
3	0.171	9.20			0.166	5.02			0.055	7.23			0.050	6.24		
4	0.199	7.29			0.149	5.30			0.011	7.72			0.061	7.40		
5	0.268	10.65			0.202	5.66			0.187	17.36			0.283	11.36		
6	0.300	10.23			0.281	7.21			0.231	18.33			0.500	15.59		
7	0.321	9.93	0.98%	57.4%	0.267	6.47	1.23%	54.6%	0.209	17.36	0.64%	65.7%	0.383	19.10	1.37%	86.0%
Bu	0.362	27.09			0.162	17.16			0.193	13.99			0.805	37.80		
Total	2.181	127.03			1.670	74.27			1.249	128.28			2.293	144.20		

* $[SO_4^{2-}]/[TA]$ 는 각각 조대입자 및 미세입자중 SO_4^{2-} 의 농도비를 나타낸 것임

Table 6. Ratio of Nitrate to Total Aerosols

(Unit:ng/m³)

Stage NO	SPRING			SUMMER			AUTUMN			WINTER		
	[NO ₃]	$\frac{[NO_3]}{[TA]}$	$\frac{[NO_3]}{[NO_3]_T}$	[NO ₃]	$\frac{[NO_3]}{[TA]}$	$\frac{[NO_3]}{[NO_3]_T}$	[NO ₃]	$\frac{[NO_3]}{[TA]}$	$\frac{[NO_3]}{[NO_3]_T}$	[NO ₃]	$\frac{[NO_3]}{[TA]}$	$\frac{[NO_3]}{[NO_3]_T}$
0	7.29			8.33			28.42			3.00		
1	15.75			6.31			34.56			0		
2	5.26	0.11 %	18.8 %	4.06	0.11 %	28.0 %	15.36	0.21 %	44.3 %	0	0.03	5.0 %
3	13.31			7.05			22.27			10.63		
4	31.76			10.38			27.65			4.36		
5	69.91			14.75			59.91			59.96		
6	75.66			24.09			67.59			91.30		
7	68.76	0.55 %	81.2 %	16.61	0.26 %	72.0 %	64.51	0.34 %	55.7 %	119.91	0.42 %	95.0 %
Bu	102.79			38.74			38.40			81.76		
Total	390.49			130.77			358.67			370.92		

秋季에서 微細粒子중의 黃酸鹽의 濃도가 높았으며, 이것은 난방연료의 연소 등에 의하여 생성된 SO₂가 높은 상대습도 (평균 78%~85%)¹⁴⁾하의 大氣中에서 液滴中에 흡수된 후 接觸酸化反應¹⁵⁾에 의하여 黃酸鹽으로 酸化되었기 때문인 것으로 추정된다. 春季와 夏季는 微細粒子층이 粗大粒子보다 약간 높은 것을 알 수 있다.

또한 계절별 窒酸鹽의 평균 濃도는 春季, 夏季, 秋季 및 冬季에서 각각 390.5ng/m³, 130ng/m³, 358.7ng/m³, 370.9ng/m³로서 夏季에 가장 낮은 濃도를 나타내었다. 이것은 夏季의 샘플링 기간중에 降雨로 인하여 NO₂가 rainout 또는 washout 효과로 인하여 濃도가 크게 감소되고 또한 일사량이 감소됨에 따라 窒酸鹽의 주 생성메카니즘인 NO₂의 光化學酸化反應이 활발하게 일어나지 않았기 때문인 것으로 생각된다. 또한 冬季와 春季에 窒酸鹽이 높은 濃도를 보인 것은 난방기구 등의 연소활동으로 생성된 다량의 NO₂가 저온 大氣中에서의 接觸酸化反應¹⁶⁾에 의하여 窒酸鹽을 생성하였기 때문인 것으로 추정된다. 浮遊粉塵중의 全窒酸鹽과 粗大粒子중의 窒酸鹽의 濃도比, $\frac{[NO_3^-]_C}{[NO_3^-]_T}$ 는 春季, 夏季, 秋季 및 冬季에서 각각 18.8%, 28.0%, 44.3%, 및 5.0%로서 특히 春季, 夏季 및

冬季에서 微細粒子층에 높은 분포를 나타내어 黃酸鹽과 같은 경향을 보였다. 이것은 연소활동 및 자동차의 배출가스중의 가스狀 窒素酸化物이 春季 및 冬季에는 液滴 및 粒子와의 接觸酸化反應에 의하여 窒酸鹽으로 酸化되어 생성된 二次粒子가 微細粒子에 크게 기여하였기 때문인 것으로 추정된다. 또한 夏季에 2μm 이하의 微細粒子의 濃도가 높은 것은 微細粒子(0.1~1μm)가 降雨에 의한 rainout 및 washout 효과의 영향을 적게 받음¹⁸⁾으로 大氣中에 존재하는 微細粒子의 濃도가 높아진 때문인 것으로 판단된다.

4. 結 論

서울지역의 大氣中 浮遊粉塵, 黃酸鹽 및 窒酸鹽의 濃도와 粒度分布를 Andersen Air Sampler(8단)에 의하여 1985년 2월 6일 부터 10월 12일까지 8회에 걸쳐 서울 성동구 모진동과 강남구 양재동에서 각각 채취하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 黃酸鹽의 $\frac{[SO_4^{2-}]_C}{[SO_4^{2-}]_T}$ 는 14.0%~45.4%(평균 38.7%)로서 微細粒子의 濃도가 높게 나타나 인공발생원에 의한 SO₂가 大氣中에서 黃酸鹽으로 酸化되어 微細粒子에 크게 기여하고 있음을

나타냈다.

2) 窒酸鹽의 $[\text{NO}_3^-]_C/[\text{NO}_3^-]_T$ 는 5%~44.3% (평균 21.6%)로서 이는 주로 화석연료의 연소와

자동차의 배출가스로 부터 방출된 NO_2 가 大氣中에서 二次粒子인 NO_3^- 로 酸化되어 주로 微細粒子에 분포하는 것으로 추정되었다. (原稿接受 '86. 4. 30)

참 고 문 헌

1. 日本科學技術情報センター, (1981), 環境廳委託調査結果報告書(浮遊粒子狀物質に関する文獻學的調査), 66~110.
2. 차철환, 노재식, 外6人, (1979), 大氣汚染, 14~16, 산업공해연구소.
3. 최의소, 조광명, (1984), 環境工學, 340, 청문각
4. 藤村滿, 橋本芳一, (1975), アンダーセンサン플ラによるエアロゾルの粒度分布の解析, 分析化學24, 36~41.
5. D. C. Richard, (1975), The Measurement of Air-borne Particles, 289, John Wiley and Sons.
6. 藤村滿, (1975), エアロゾルの粒度と化學成分に関する研究, (測定方法の檢討と粒度分布調査), 慶應大學碩士論文.
7. 大氣汚染ハンドブック, (1975), (1) 測定編, 362, 大氣汚染研究全國協議會
8. 角皆靜男, (1972), 雨水の分析, 100.
9. 角脇怜, (1978), 浮遊粉塵による都市大氣にしめる自然發生源からの負荷, 大氣汚染學會誌 13, 6, 252~257.
10. S. Kadowaki, (1976), Size Distribution of Atmospheric Total Aerosols Sulfate Ammonium and Nitrate Particles in the Nagoya Area, Atmos. Environ., 10, 39~43.
11. 鈴木武夫, (1980), 大氣汚染の機構と解析—環境科學特論—, 126~138, 産業圖書
12. 公害關係の分析法と解説, (1973), 神奈川公害對策事務局
13. Steven H. Cadle, (1985), Seasonal Variations in Nitric Acid, Nitrate, Strong Aerosol Acidity, and Ammonia in an Urban Area, Atmos. Environ., 19, 181~188.
14. 국립중앙기상대, (1985. 2~1985. 10), 일기상통계표.
15. E.J. Liebsch, R.G. de Pena, (1982), Sulfate Aerosol Production in Coal-fired Power Plant., Atmos. Environ., 16, 1323.
16. Sawyer and McCarty (1978), Chemistry for Environmental Engineering, 454~463.
17. Arthur C. Stern, (1977), The Effect of Air Pollution, Air Pollution, 2, 264~278.
18. 三崎方郎, (1981), . 에어로ゾルの舉動, 氣象ノート, 第142號, 別冊