

## 도시 대기 부유분진 중 음이온의 농도

손동헌 · 신경순  
중앙대학교 약학대학  
(Received May 8, 1990)

### Concentrations of Anions in Airborne Particulate Matters in Metropolitan Area

Dong-Hun Sohn and Kyung-Soon Shin  
College of Pharmacy, Chungang University, Seoul 156-756, Korea

**Abstract**—Total suspended particles were collected and size-fractionated by an Andersen high-volume air sampler at Chungang University located near the Han River, Seoul, Korea, during the period from March, 1986 to August, 1986 and from March, 1987 to February, 1988. The concentrations and the particle size distributions of anions such as chloride, nitrate and sulfate were determined by ion chromatography. The averages of concentrations were  $125.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in 1986 and  $189.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in 1987 for total suspended particles (TSP),  $2.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in 1986 and  $4.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in 1987 for chloride,  $4.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in 1986 and  $5.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in 1987 for nitrate and  $11.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in 1986 and  $19.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in 1987 for sulfate.

Size distribution of TSP was found to be generally bimodal. Chloride exhibited a seasonal variation in the distribution; fine particles were predominant in the winter whereas the concentration of coarse ones was almost same through four seasons. Nitrate showed a distribution similar to that of chloride. Such variation was less significant for sulfate. For chloride and nitrate, the relationship between the monthly averaged distribution pattern and air temperature was analyzed in terms of fine fraction (FF). The FF decreased with increasing air temperature.

대기 중의 부유분진은 대기오염의 중요한 지표물 질일 뿐만 아니라 발암관련물질 혹은 환경변이원성 물질로 작용하는 다환방향족 탄화수소와 중금속<sup>1)</sup> 및 산성우와 관련된 각종 음이온<sup>2,3)</sup>이 흡착 또는 용해되어 있어서 인체에 대한 영향도 다양하며 위생화학적 으로도 중요한 의미를 갖는다.<sup>4)</sup>

부유분진의 영향을 평가하는데에 있어서는 입자의 농도, 화학조성 뿐 아니라 입경이 중요한 인자인데, 입경에 따라  $2 \mu\text{m}$ 를 중심으로 조대입자와 미세입자로 나눌 수 있다. 조대입자는 주로 토양입자, 해염입자 같은 자연발생원에서 유래되는 것이며, 미세입자는 화석연료의 연소 등 인위발생원에 의한 1차

입자 또는 대기 중에서 가스로부터 2차적으로 생성되는 2차입자로서, 특히 미세입자는 폐포 속까지 침착하여 호흡기 질환을 일으킬 수 있다.<sup>5,6)</sup>

이에 본 연구에서는 부유분진을  $2 \mu\text{m}$ 를 중심으로 2단 분별포집하여 부유분진의 농도와 그 중에 함유된  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  이온의 농도를 조사하고 입자상 오염물질 평가에 있어 중요한 인자인 입경분포와 그 계절적 변동에 대하여 검토하였기에 보고하는 바이다.

#### 실험방법

**부유분진의 포집**—부유분진(Total Suspended Particles: 이하 TSP로 약함)을 Andersen High Volume Air Sampler(Sibata Dylec, Model HVC-1000)을 사용하여 서울특별시 동작구 흑석동

본 논문은 1989년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

중앙대학교 약학대학 4층 옥상에서 1986년 3월부터 8월까지 10회, 1987년 3월부터 1988년 2월까지 31회에 걸쳐 포집하였다. 포집기간 중 7회는 48시간 동안 5단 분별포집[S-1: 7.0 μm 이상, S-2: 7.0~3.3 μm, S-3: 3.3~2.0 μm, S-4: 2.0~1.1 μm B-U: 1.1 μm 이하] 하였으며 34회는 24시간 동안 2단 분별포집[S-1+S-2+S-3: 2 μm 이상, S-4+B-U: 2 μm 이하] 하였다. 석영섬유여지를 포집 전에 NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O·포화수용액의 향은, 흡습 데시케이터(25°C, 50%) 내에 보관하여 향량이 되게 한 뒤에 칭량하여 전후의 중량차에 의해 분진량을 산출하였다.

**음이온의 분석**—위의 방법대로 포집한 부유분진 중의 음이온의 분석에는 Ion Chromatography (Dionex, Model 2010i)를 사용하였다. 용리액은 0.0028 M-NaHCO<sub>3</sub>/0.0022 M-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 하고 용리액 유량은 1 ml/min으로 하였으며 분리 Column은 HPIC-AS<sub>4</sub>, 제거 Column은 HPIC-AG<sub>4</sub>를 사용하였다. 시료의 추출방법은 S-1, S-2, S-3, S-4 여지는 그의 1/8을 절취하고 B-U 여지는 둘로 접어서 직경 40 mm의 belt punch로 잘라내고 새절한다. 이것을 100 ml 삼각플라스크에 침윤시켜서 Spatula로 filter 중에 부착한 기포를 제거하고 다시 10분간 추출한다. 이 추출액을 0.20 μm의 millipore 여지로 여과하여 음이온의 검액으로 사용하였다.

**결과 및 고찰**

**부유분진의 농도—포집기간 중 대기 부유분진**

의 농도는 40.03 μg/m<sup>3</sup>~430.87 μg/m<sup>3</sup>의 범위내에 있으며, 1986년 3월부터 8월까지의 평균치는 138.16 μg/m<sup>3</sup>이었으나, 1987년 3월부터 1988년 2월까지의 연평균치는 194.60 μg/m<sup>3</sup>으로서 우리나라의 연평균 환경기준치<sup>7)</sup>인 150 μg/m<sup>3</sup>을 초과하였다. 이는 연간 3회 이상 초과하지 않도록 규정되어 있는 24시간 평균 환경기준치인 300 Pg/m<sup>3</sup>을 초과하는 날이 5회나 되어 연평균치를 상승시켰다고 본다.

Table I에 계절에 따른 TSP의 변동을 나타내었는데 미세입자층의 경우 동기(12월~2월: 170.07 μg/m<sup>3</sup>)가 하기(6월~8월: 65.81 μg/m<sup>3</sup>)보다 3배 정도 높았으며 미세입자분율(FF)도 동기에는 0.70, 하기에는 0.55로서 동기가 하기에 비해 높았다. 이는 미세입자가 화석연료의 연소와 같은 인위 발생원에서 유래되기 때문에 난방용 연료의 소비가 많은 동기에 특히 미세입자의 농도가 높아지며, 또 토양면의 동결로 조대입자의 비산은 적기 때문인 것으로 보인다. 또한 조대입자층의 농도는 춘기(3월~5월)가 가장 높았는데, 이는 중국 대륙으로부터의 황사현상에 기인한다고 생각된다.<sup>8,9)</sup>

한편 하기에는 조대입자와 미세입자의 농도가 모두 낮은 농도를 나타낸 것은 강우에 의한 Rain out 효과로 생각된다.

**음이온의 농도**—염화물의 대기 중 평균농도는 1986년이 2.42 μg/m<sup>3</sup>, 1987년이 4.36 μg/m<sup>3</sup>이었고, 질산염의 농도는 1986년이 4.89 μg/m<sup>3</sup>, 1987년이 5.98 μg/m<sup>3</sup>로서 일본 요코하마에서 조사한 염화물 4.16 μg/m<sup>3</sup>, 질산염 5.71 μg/m<sup>3</sup>의 농도<sup>(10)</sup>와 비슷하였다. 그러나 황산염의 농도는 1986년이 12.88

**Table I—Seasonal variation of TSP concentration (μg/m<sup>3</sup>)**

Season	'86. 3. ~ '86. 8.				'87. 3. ~ '88. 2.			
	Coarse	Fine	Total	FF	Coarse	Fine	Total	FF
Spring	82.78	119.03	201.81	0.59	89.48	124.57	214.05	0.58
Summer	32.71	41.79	74.51	0.56	52.79	65.81	118.60	0.55
Fall					87.69	114.30	201.99	0.57
Winter					73.67	170.07	243.74	0.70
Mean					75.91	118.69	194.60	0.60
S.D.					14.68	37.05	46.43	0.06

S.D.: Standard deviation

FF: Fine particles (<2 μm)/Fine particle(<2 μm) + Coarse particle (>2 μm)

**Table II**—Seasonal variation of chloride concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Season	'86. 3. ~ '86. 8.				'87. 3. ~ '88. 2.			
	Coarse	Fine	Total	FF	Coarse	Fine	Total	FF
Spring	0.84	3.07	3.91	0.79	1.45	3.55	5.00	0.71
Summer	0.61	0.32	0.93	0.34	1.44	0.60	2.04	0.29
Fall					1.43	2.95	4.39	0.67
Winter					1.42	4.60	6.02	0.76
Mean					1.44	2.93	4.36	0.61
S.D.					0.01	1.47	1.46	0.19

**Table III**—Seasonal variation of nitrate concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Season	'86. 3. ~ '86. 8.				'87. 3. ~ '88. 2.			
	Coarse	Fine	Total	FF	Coarse	Fine	Total	FF
Spring	1.36	5.43	6.79	0.80	2.19	4.27	6.46	0.66
Summer	1.38	1.41	2.79	0.50	2.84	2.67	5.51	0.48
Fall					2.41	3.71	6.12	0.61
Winter					1.42	4.42	5.84	0.76
Mean					2.1	3.77	5.98	0.63
S.D.					0.52	0.69	0.35	0.10

**Table IV**—Seasonal variation of sulfate concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Season	'86. 3. ~ '86. 8.				'87. 3. ~ '88. 2.			
	Coarse	Fine	Total	FF	Coarse	Fine	Total	FF
Spring	3.29	14.08	17.37	0.81	9.89	13.75	23.64	0.58
Summer	2.25	6.15	8.39	0.73	10.73	8.51	19.24	0.44
Fall					4.81	11.02	15.83	0.70
Winter					4.99	15.78	20.77	0.76
Mean					7.61	12.26	19.87	0.62
S.D.					2.72	2.75	2.82	0.12

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 1987년이  $19.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 요꼬하마의  $6.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 2~3배 가량 높았다.

이는 서울지역의 아황산가스 농도가 높기 때문에 아황산가스의 산화생성물에 의해 황산염의 농도가 높아진 것으로 판단된다. Table II에서 계절별 염화물의 농도를 보면, 1987년의 경우 조대입자층의 농도는 1.45, 1.44, 1.43,  $1.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 춘하 추동이 거의 비슷하지만, 미세입자층 농도는 하기가  $0.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 인데 반하여, 동기에는  $4.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 하기보다 7~8배 가량 높아, 염화물 농도가 주로 미세입자 농도에 의존함을 알 수 있다. Table III

에서 질산염 이온의 계절별 농도변동은 염화물 이온과 비슷한 거동을 나타내나, 전체적인 계절변동은 염화물처럼 크지는 않았다. 춘동기에 미세입자층의 농도가 높은 것은 화석연료의 연소에 의해 발생하는 질소산화물로부터 전환된 질산염 때문인 것으로 추정된다. 황산염의 농도는 주로 미세입자층에 의존한다고 알려지고 있는데,<sup>11)</sup> Table IV에서 보면 1986의 FF는 춘기가 0.81, 하기가 0.73으로 춘기와 하기 모두 미세입자의 농도가 높았다. 1987년의 춘기와 하기는 FF가 0.58, 0.44로 낮았으나 이는 1987년 5월 6일, 6월 3일, 6월 24일의 FF가 0.

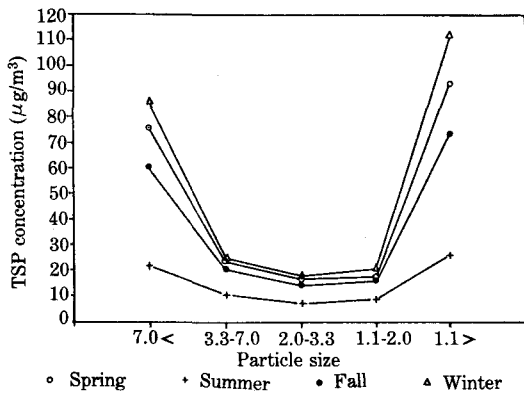


Fig. 1—Particle size distribution of TSP.

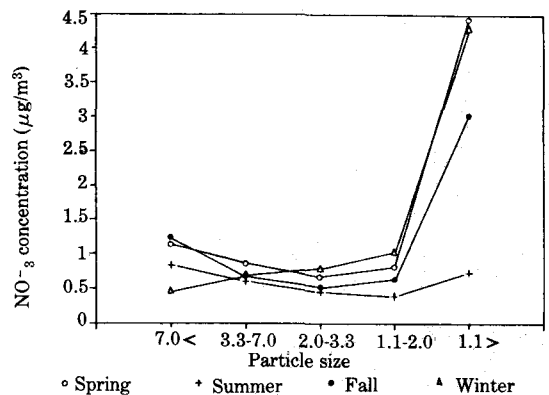


Fig. 3—Particle size distribution of nitrate.

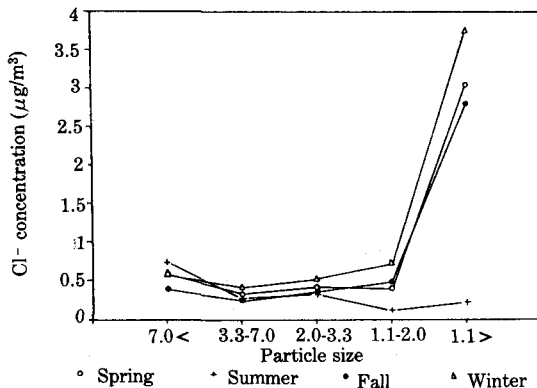


Fig. 2—Particle size distribution of chloride.

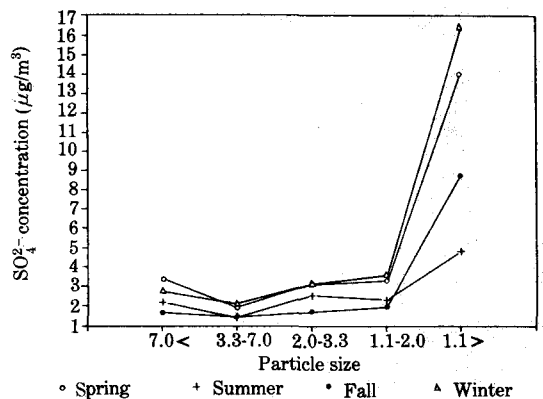


Fig. 4—Particle size distribution of sulfate.

33, 0.25, 0.33으로 아주 낮은 수치를 나타낸 때문이며, 조대입자의 농도가 다른 날의 3~10배나 높이나 나타난 것으로 보아 조대입자층에 특별한 발생원이 있었다고 본다. 위의 세 날만 제외하고는 다른 날의 FF는 모두 0.5를 넘고 있다.

**입경분포**—Fig. 1에 TSP의 평균 입경분포를 나타내었다. 춘하추동기 모두 입경 7.0µm 이상과 1.1µm 이하의 입자농도가 높고 중간 입경에는 입자농도가 낮은 입경분포를 보여주고 있다. 이러한 분포는 도시대기 부유분진의 일반적인 입경분포가 2.0µm를 중심으로 양측에 발생원을 달리하는 2산형(Bimodal) 분포로 되어 있다는 많은 연구 보고<sup>12)</sup>와 일치한다. Fig. 2의 염화물 이온의 입경분포를 보면 TSP의 경우와 달리, 춘추동기에 1.1µm 이하의 미세입자에만 높은 농도를 보여, 하기의 미세입자 농도에 비해 상당히 높았다. Fig. 3의 질산염의 입경분포도 염화물과 유사하게 춘기와 동기에

1.1µm 이하의 입자농도가 하기에 비해 상당히 높았다. 그러나 황산염의 경우 Fig. 4에서 보면, 하기에 미세입자층의 농도가 어느 정도 높아서 염화물과 질산염에 비하여 동기와 하기의 미세입자에서의 농도차이는 크지 않았다.

**음이온의 계절변동 요인**—Okita,<sup>13)</sup> Appel 등<sup>14)</sup>의 염화물과 질산염의 FF의 변동과 기온과의 역 상관 관계를 지적하였는데, 미세입자층에서의 이 음이온의 농도가 하기와 동기에 큰 차이를 나타내는 이유는 이들의 대기 중 존재상태의 차이와 밀접한 관련이 있다고 보았다. 염화물의 미세입자는 주로 NH<sub>4</sub>Cl로 존재하고 질산염의 미세입자는 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>로 존재하는데, 이들은 비교적 증기압이 높은 물질이므로 기온이 높은 하기에는 입자보다 가스상 물질로 존재하고 기온이 낮은 동기에는 입자상으로 존재하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 5~7에 월별 염화물, 질산염, 황산염의 FF

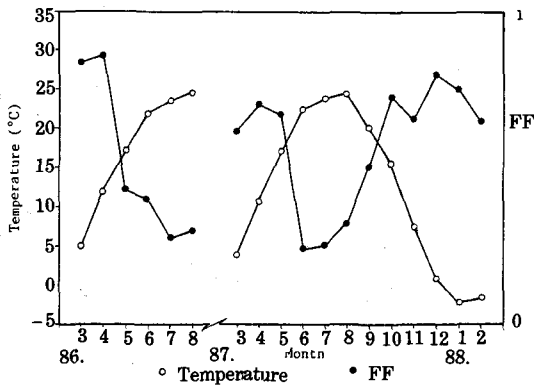


Fig. 5—Monthly FF of chloride and temperature.

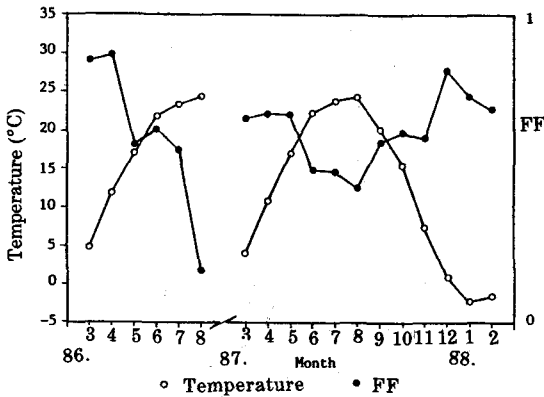


Fig. 6—Monthly FF of nitrate and temperature.

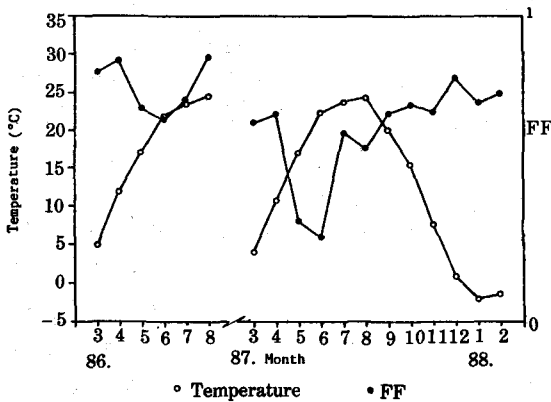


Fig. 7—Monthly FF of sulfate and temperature.

와 기온의 변화를 나타내었다. 기온과 염화물, 질산염 이온의 FF는 역상관의 관계를 보여주고 있는데 염화물의 경우, 기온이 20°C 이상일 때 FF는 0.5 이하이었으며, 기온이 15°C 이하일 때 FF는 0.5

이상이었고 질산염의 경우는 기온이 20°C 이상일 때 FF는 0.6 이하이었으며 기온이 15°C 이하일 때 FF는 0.6 이상이었다. 황산염의 경우는 역상관의 관계가 적어 1987년 5월, 6월에 FF가 이상적으로 낮아진 것을 제외하고는 기온에 관계없이 FF가 0.5를 넘고 있다. 이는 황산의 증기압이 염화물과 질산염보다 낮아서 기온에 따른 계절 변동요인은 적고 대기 중 유황산화물의 농도에 따라 대기농도를 나타낸다고 보여진다.

결론

1986년 3월부터 8월, 1987년 3월부터 1988년 2월까지 서울시 동작구 흑석동 중앙대학교 약학대학 4층 옥상에서 대기 중 부유분진을 입경별로 포집하고 Ion Chromatography를 사용하여 음이온을 분석한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 부유분진의 평균농도는 1986년이 138.16 μg/m<sup>3</sup>, 1987년이 194.60 μg/m<sup>3</sup>이었으며 춘동기에 그 농도가 높고 하기에 낮았다.

조대입자층의 농도는 춘기에 높았고 미세입자층의 농도는 동기에 높았다.

2. 부유분진의 입경분포는 춘하추동기 모두 입경 7.0 μm 이상과 1.1 μm 이하의 정도가 높고, 중간 입경에는 농도가 낮은 2산형(Bimodal) 분포를 나타내었다.

3. 부유분진 중 염화물의 평균농도는 1986년이 2.42 μg/m<sup>3</sup>, 1987년이 4.36 μg/m<sup>3</sup>이었고 질산염의 농도는 1986년이 4.89 μg/m<sup>3</sup>, 1987년이 5.98 μg/m<sup>3</sup>이었으며 황산염의 농도는 1986년이 12.88 μg/m<sup>3</sup>, 1987년이 19.87 μg/m<sup>3</sup>이었다.

4. 염화물의 농도는 조대입자층에서는 춘하추동기 거의 비슷한 농도를 보이나, 미세입자층에서는 동기가 하기에 비해 7~8배 가량 높았다. 질산염도 염화물과 비슷한 계절변동을 보이나 염화물보다는 변동이 크지 않았다. 조대입자의 농도는 하기에 높고 미세입자의 농도는 동기에 높았다. 황산염의 입경분포는 주로 미세입자층에 편중되어 있고 계절별로 농도의 차이는 크지 않았다.

5. 염화물과 질산염의 미세입자 분율(FF)과 기온과는 역상관 관계가 높았으나 황산염은 역상관 관

계가 낮았다.

## 문헌

- 1) Perera, F.: Carcinogenicity of airborne fine particulate benzo(a)pyrene; An appraisal of the evidence and the need for control. *Environmental Health Perspectives*, **42**, 163-185 (1981).
- 2) Commission of the European Communities: Acid Rain: A Review of the phenomenon in the EEC and Europe, G&T, (1983).
- 3) 손동현, 양성철: 서울시 산성물질 강하현상에 관한 연구, *한국대기보전학회지*, **1**(1), 33-41(1985).
- 4) 손동현: 서울시 대기 부유분진 중 Benzo(a)pyrene, 무기음이온 및 중금속의 농도, *중대논문집*, **28**, 59-76(1984).
- 5) R.B. Kurznel and C.L. Cetrulo: The effect of environmental pollutants on human reproduction including birth defects, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 6, 626-639 (1981).
- 6) E. Rivedal and T. Sanner: Metal salts as promoters of vitro morphological transformation of hamster embryocells initiated by benzo(a)pyrene, *Cancer research*, **41**, 2950-2953 (1981).
- 7) 환경청: 전국 환경보전 장기종합계획사업, 대기부문 보고서, **280**(1986).
- 8) 이민희, 한의정, 원양수: 황사현상이 우리나라에 미치는 영향, *대기보전학회지*, **2**(3), 34-44(1986).
- 9) Akira Mizohata and Tetsuo Mamuro: Some information about Loess Aerosol over Japan. *J. Japan Soc. Air Pollut.*, **13**, 7, 31-39 (1978).
- 10) Hiroshi Hara, Kouichi Honda, Kenji Nagara and Atsuko Goto: Seasonal variation in particle size distribution of chloride and Nitrate in the ambient air. *J. Chem. Soc. Japan*, **8**, 1221-1225 (1983).
- 11) 손동현, 허문영: 도시 대기 중 부유입자상 물질, 염화물, 질산염 및 황산염의 농도와 입경분포, *한국대기보전학회지*, **2**(3), 27-33(1986).
- 12) Toru NunoKawa: Atmospheric Concentration of Heavy metals and its relationship with size distribution of airborne particulate matter in Kitakyushu. *J. Japan Soc. Air pollut.*, **21**, 2, 156-164 (1986).
- 13) T. Okita, S. Morimoto and M. Izawa: Measurement of gaseous and particulate nitrates in the atmosphere *Atmos. Environ.*, **10**, 1085, (1976).
- 14) B. R. Appel, Y. Yokiwa and M. Haik: Sampling of nitrates in ambient air, *Atmos. Environ.*, **15**, 283-289 (1981).