

대기에어로졸중 음이온성분에 대한 입경분포의 변화특성

Characterization of Size distribution of Anion Species in Atmospheric Aerosols

최금찬·박정호·임경택

동아대학교 환경공학과
(원고접수: 1994. 3. 8)

Kum-Chan Choi, Jung-Ho Park, Gyung-Tak Lim

*Dept. of Environmental Eng., Dong-A University

**Institute of Atomic Energy, Kyoto University, Japan

(Received 8 March 1994)

Abstract

Aerosol size distribution was determined using Andersen sampler for the anions(sulfate, nitrate and chloride) and TSP. Ionic species concentration and size distribution have been investigated in the daytime and nighttime individually. Size classified samples were extracted with distilled water and analyzed for Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} by ion chromatography. The size distribution of these ions and TSP was analyzed to investigate the seasonal and diurnal variation of concentrations as follows:

(1) Size distribution of TSP showed bi-modal type in the daytime, but indicated tri-modal distribution in the nighttime without any seasonal variation. (2) Sulfate concentrations were higher in fine-mode both in the daytime and nighttime, but fraction of sulfate was higher in coarse-mode during the Yellow Sand Period. (3) Nitrate and Chloride ions are dominant in fine-mode in winter while dominant in coarse-mode in the summer.

1. 서론

대기중에 부유하는 에어로졸입자는 해염입자, 토양입자 등의 자연발생원에서 직접 대기중에 배출되는 1차입자(Primary particle)와 주로 연소, 소각 등에 의해 인위적으로 발생된 가스상 물질이 물리적, 화학적인 입자화 전환과정을 통해 생성되는 2차입자(Secondary particle)로 크게 구별할 수 있다. Seinfeld(1986)는 미국의 도시지역들에 대해 미세입자중 황산염, 질산염 등 2차입자의 비율이 전체 입자의 40~50%를 점유하고 있음을 보고하고 있으며, 국내에서는 손(1986) 등의 Hi-Volume Air Sampler에 의한 도시대기중의 이온성분의 농도와 입경분포를 보고하고 있다.

이들 이온성분중 SO_4^{2-} , NO_3^- 등은 대부분이 가스에서 입자로 전환되는 과정에서 생성되는 2차입자로 고려되어지며, 산성비 현상, 시정악화 등 대기환경이나 인체에 주는 영향이 매우 크다. 특히 SO_4^{2-} , NO_3^- 입자는 0.1-1.0 μm 입경범위에 대한 기여가 가장 크며, 이들 범위는 대기의 시계감소에 직접적인 영향을 주며, 호흡범주의 입자라는 점에서 더욱 중요시 해야 하는 것으로 지적하고 있다.(Appel, 1978) 따라서, 음이온성분의 농도 및 대기중 거동을 정확히 파악하는 것이 2차입자에 대한 대기오염 제어대책을 강구하는데 기본적 요건이 될 것이다. 황산염 및 질산염입자 등 2차입자의 농도는 계절적인 변동의 폭이 크며, 봄철의 황사현상이나 여름철의 광화학반응, 겨울철의 고농도현상 등 지역적인

기상 등 대기중의 전환과정에 의한 영향을 많이 받게 된다.

본 연구에서는 장기적인 조사를 목적으로 대기중 입자상물질을 Andersen Low-vol Air Sampler로 입경별로 채취하고, 각 입경별의 음이온성분(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-)을 중심으로 정량하여 계절에 따른 변화 및 주간, 야간의 입경분포의 변화와 거동을 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료의 샘플링과 분석

시료의 샘플링 지점은 부산시 하단동 소재 동아대학교 공대 옥상이며, 부유입자상물질을 분급포집할 수 있는 Andersen Low-Volume Air Sampler와 Hi-Vol. Air Sampler를 사용하여 각각 포집하였다. Andersen Low-Volume Air Sampler의 흡인유량은 28.3 l/min이며, 1991년, 1992년 황사기간과 1992년 1월부터 8월까지 계절별로 4일에서 20일동안 주간(08:00~20:00), 야간별(20:00~08:00)로 약 12시간 간격으로 대기중 부유입자상물질을 포집하였다. 시료샘플링 지점은 해발 100m 정도의 높이에 있으며, 산의 중턱인 녹지지역에 위치하고, 강과 바다가 서로 교차하는 하구언이 인근에 있다. 그림 1은 샘플링지점의 위치와 주변 개략도를 나타낸다. Andersen Sampler로 각 단별로 포집된 필터는 원심분리관에 적당량(1/2-1/8)을 절취한 후 초음파 추출기로 초순수중에서 약 60분간 추출한 후 여과하여, 음이온 성분 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 를 이온크로마토그래피(Dionex 4500i)로 분석하였다.

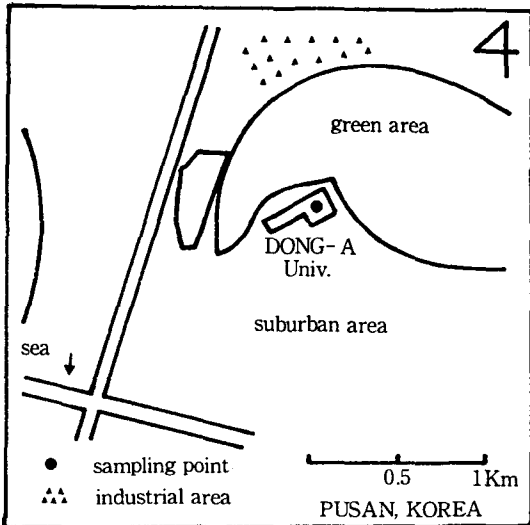


Fig. 1. Schematic diagram of sampling location.

3. 결과 및 고찰

3.1 주간 및 야간의 미세, 거대입자 비교

부유입자상물질의 중량입경분포의 특성을 알아보기 위하여 91년 5월 황사기간과 91년 겨울부터 여름까지의 계절에 따른 주·야간별의 입경분포의 결과를 구하였다. 표 1은 2 μ m을 경계로 한 미세입자(FP)와 전체입자(TP)의 비를 각 계절에 따라 TSP와 이온성분별로 주간에 대해 나타내었고, 표 2는 야간에 대해 각각 나타낸 것이다. 전체입자에 대한 미세입자의 비(FP/TP)는 겨울철 주간이 0.51, 야간이 0.59로 다른 계절에 비해 높았으며, 91년 황사시에는 주간이 0.24, 야간이 0.21로 가장 낮았다. 이온성분중 SO_4^{2-} 입자에 대한 FP/TP의 비는 여름철 주간이 0.77이며, 야간이 0.84로 연중 여름철에 미세입자의 기여가 가장 높음을 알 수 있다. SO_4^{2-} 입자는 주로 여름철에 광화학반응이 활발한 낮동안 빠르게 생성되며, 밤동안에도 미세입자영역에서 지속적으로 높게 나타났다.

NO_3^- 입자에 대한 FP/TP의 비는 겨울철 주간이 0.76, 야간이 0.54로 각각 나타났으며, 반대로 여름철 주간이 0.11로 가장 낮아 겨울철에는 미세입자에 대한 기여가 크고, 여름철에는 거대입자에 대한 기여가 큼을 알 수 있었다.

3.2 TSP의 입경분포 변화특성

그림 2의 A)~D)는 TSP의 입경분포를 2월, 4월, 5월(황사), 7월별로 각각 측정한 결과중 대표적인 것을 나타낸다. TSP의 입경분포는 계절적인 구분이 없이 입경 2 μ m을 기준으로 2 μ m 이하의 미세입자영역과, 2 μ m 이상의 거대입자영역으로 뚜렷하게 구분됨을 나타내고 있어 일반적인 경향과 일치한다. 그러나, 주야간에 따른 입경분포의 특징으로 주간(실선)에는 주로 거대입자측에 편중된 2산형분포(bimodal mode)를 나타내었으며, 반대로, 야간(점선)에는 2 μ m를 경계로 미세입자영역과 거대입자영역의 피크와 더불어 2 μ m 부근에 또하나의 피크를 가지는 3산형의 분포를 나타내었다. 겨울철을 제외한 다른 계절에서 주간 2산형, 야간 3산형의 분포가 뚜렷이 나타나는 이유로는 주야의 기온차에 의한 습도의 변화(92/4/15 주간습도 30-63%, 야간 습도 49-76%, 92/7/31 주간습도 76-83%, 야간 습도 83-92%)로 야간에는 미세입자의 수분과의 응축으로 1-2 μ m 부근에서 또 하나의 피크를 형성하는 것으로 보아진다.

그림 2 A)는 겨울철의 TSP 입경분포를 주, 야간으로 나타낸 것으로, 겨울철의 입경분포는 미세입자

Table 1. Concentration of TSP and anions in fine, coarse and total particles in the daytime.($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

| Sampling period | | TSP | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ |
|----------------------------------|--------|--------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|
| Yellow Sand (May 1991) | Fine | 75.92 | 8.91 | 0.12 | - |
| | Coarse | 234.03 | 7.13 | 3.91 | - |
| | Total | 309.95 | 16.04 | 4.03 | - |
| | FP/TP | (0.24) | (0.56) | (0.03) | |
| Winter (Feb, 1992) | Fine | 118.87 | 2.67 | 3.57 | 1.45 |
| | Coarse | 113.55 | 2.85 | 1.11 | 1.14 |
| | Total | 232.43 | 5.52 | 4.68 | 2.59 |
| | FP/TP | (0.51) | (0.48) | (0.76) | (0.56) |
| Spring (March- April 1992) | Fine | 63.44 | 4.78 | 0.49 | 0.95 |
| | Coarse | 122.99 | 3.45 | 1.27 | 1.99 |
| | Total | 186.43 | 8.23 | 1.76 | 2.94 |
| | FP/TP | (0.34) | (0.58) | (0.28) | (0.32) |
| Summer (Aug. 1992) | Fine | 43.45 | 11.40 | 0.09 | 2.22 |
| | Coarse | 74.30 | 3.36 | 0.75 | 3.41 |
| | Total | 117.75 | 14.76 | 0.84 | 5.63 |
| | FP/TP | (0.37) | (0.77) | (0.11) | (0.39) |

$$\text{FP/TP Ratio} = \frac{\text{Weight of Fine particles}}{\text{Weight of Coarse particles} + \text{Fine particles}}$$

Table 2. Concentrations of TSP and anions in fine, coarse and total particles in the nighttime.($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

| Sampling period | | TSP | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ |
|----------------------------------|--------|--------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|
| Yellow Sand (May 1991) | Fine | 52.28 | 8.40 | 0.65 | - |
| | Coarse | 201.39 | 7.80 | 5.04 | - |
| | Total | 253.67 | 16.20 | 5.69 | - |
| | FP/TP | (0.21) | (0.52) | (0.11) | |
| Winter (Feb, 1992) | Fine | 117.57 | 4.07 | 1.26 | 2.35 |
| | Coarse | 83.43 | 2.96 | 1.08 | 1.84 |
| | Total | 201.00 | 7.03 | 2.34 | 4.19 |
| | FP/TP | (0.59) | (0.58) | (0.54) | (0.56) |
| Spring (March- April 1992) | Fine | 52.05 | 6.38 | 0.83 | 1.55 |
| | Coarse | 101.12 | 3.06 | 2.26 | 2.71 |
| | Total | 153.17 | 9.44 | 3.09 | 4.26 |
| | FP/TP | (0.34) | (0.68) | (0.27) | (0.36) |
| Summer (Aug. 1992) | Fine | 45.56 | 17.01 | 0.94 | 2.79 |
| | Coarse | 60.60 | 3.29 | 1.44 | 4.45 |
| | Total | 106.16 | 20.30 | 2.38 | 7.24 |
| | FP/TP | (0.43) | (0.84) | (0.40) | (0.37) |

$$\text{FP/TP Ratio} = \frac{\text{Weight of Fine particles}}{\text{Weight of Coarse particles} + \text{Fine particles}}$$

영역에서 큰 피크를 나타내고 있으며, 주간보다는 야간에 미세영역에서 증가를 관찰할 수 있었다. 이것은 연소, 난방 등에 의한 미세입자의 배출이 야간에 증가함을 의미하며, 연속적인 측정결과도 동일하

게 나타났다. 그림 2 C)는 여름철의 주간 및 야간의 입경분포를 나타낸 것으로 주간과 야간의 분포가 거의 같으며, 야간에 2 μm 부근에서 피크가 나타나 다른 계절과 동일한 변화를 보였다. 그림 2 D)

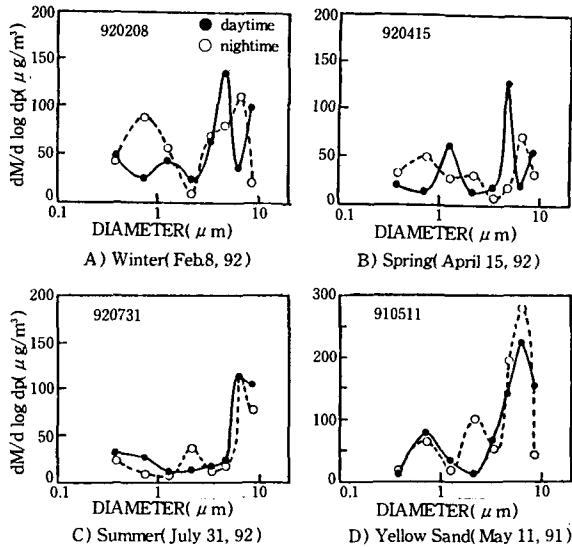


Fig. 2. Mass distribution of TSP in the daytime and nighttime.

는 91년 황사시에 입경분포로서 거대입자영역에 뚜렷한 증가를 보였으며, 주간 경우에는 2 μ m을 경계로 미세입자가 70.0 μ g/m³로, 거대입자가 252.8 μ g/m³로 각각 나타났다.

3.3 SO₄²⁻ 입자의 입경분포 변화특성

SO₄²⁻ 입자는 발생원에 따라 해염입자중에는 Na₂SO₄로, 토양 입자중에는 CaSO₄ 등의 1차 발생원과 SO₂ 가스의 산화에 의해 생성되는 2차 입자가 있으나, 입경분포가 미세입자측에 집중된 형태를 가지고 있어 2차입자 생성이 지배적인 영향을 받고 있는 것으로 알려져있다(Whitby, 1978). 본 조사에서는 계절에 따른 미세입자의 농도가 전입자의 농도에 대해 주간에는 48~77%, 야간에는 51~84%로 추정되었으며 여름철 야간이 84%로 가장 높았고, 겨울철 주간이 48%로 가장 낮았다.

그림 3 A)~D)는 SO₄²⁻ 입자의 계절에 따른 주간 및 야간의 입경분포를 나타내었다. SO₄²⁻ 입자는 전계절을 통해 주, 야간 모두 미세입자측에 집중된 2산형에 가까운 입경분포를 하고 있었다. 그림 3 C)는 여름철의 SO₄²⁻ 입자의 입경분포를 나타낸 것으로, 주야간 구별없이 미세입자측의 농도가 다른 계절에 비해 매우 높다. 이것은 미세입자측의 SO₄²⁻의 존재형태가 주로 (NH₄)₂SO₄로 나타난 것이며 다른 문헌들에도 동일한 경향을 보고하고 있다.(小野, 1979; Kadowaki, 1986; Sirois, 1992)

기온이 높은 여름철에는 광화학 반응이 활발하여 SO₄²⁻ 입자의 생성이 다른 계절에 비해 빠르며, 승

화성이 높은 NH₄NO₃ 등의 물질이 가스상으로 휘산된 후, 가스상의 NH₃는 결합력이 강한 SO₄²⁻와 결합하여 미세입자측의 (NH₄)₂SO₄를 생성하며, 미세입자의 농도를 증가시킨 것으로 보인다. 그림 3 D)는 황사기간에 나타난 SO₄²⁻ 입자의 주간 및 야간 입경분포이다. 황사기간중의 입경분포는 다른 계절과 달리 거대, 미세입자 양측의 농도가 매우 높으며 거대입자 영역에서 SO₄²⁻ 입자농도가 높은 것은 황사시 중국 대륙으로부터의 대규모 토양입자의 수송으로 토양중의 황성분을 포함한 거대입자들이 원인이 된다. 田中, 石坂들은 일본지역의 황사시 황성분의 농도가 증가함을 보고하고 있으며 황사중 황성분은 대부분이 토양중의 CaSO₄의 형태로 있음을 확인하였다.

SO₄²⁻ 입자의 입경분포를 종합적으로 고찰해 본 결과, 대체로 계절에 구분없이 미세입자 영역에 집중된 분포를 가지며, SO₄²⁻ 입자는 안정성이 높고 발생원이 인위적인 배출가스인 SO₂의 산화에 의해 형성된 2차입자의 형향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.

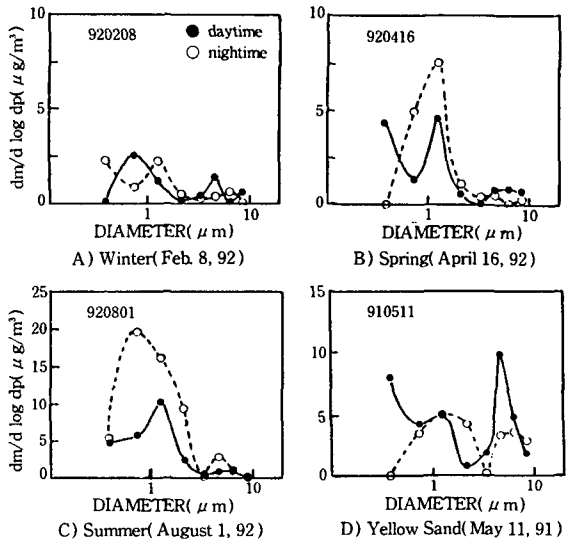


Fig. 3. Size distribution of SO₄²⁻ in daytime and nighttime.

3.4 NO₃⁻의 입경분포 변화 특성

NO₃⁻ 입자는 대기중에서 계절적으로 큰 변화는 없으나 다른 이온성분보다 온도와 습도에 영향을 크게 받는 것으로 알려져 있다. 천(1993) 등은 온도가 낮고 습도가 높은 야간에 NO₃⁻ 입자농도의 증가를 보고하고 있으며, 太田(1990), Uchiyama (1990) 등은 기온 20 $^{\circ}$ C에서는 HNO₃와 NO₃의 기체

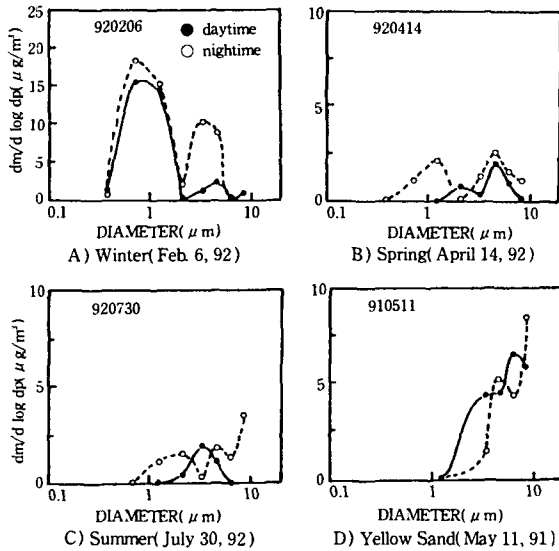


Fig. 4. Size distribution of NO_3^- in daytime and nighttime.

상태로, 0°C 에서는 입자상으로 존재함을 보고하고 있다. 따라서, NO_3^- 입자는 기온이 높은 여름철에는 가스상으로 존재하고 있다가 Na 등과 반응하여 NaNO_3 를 형성하여 거대입자영역에 주로 나타나며, 기온이 낮은 겨울철에는 입자상의 NO_3^- 로 전환된 후 SO_4^{2-} 입자와 결합하여 미세입자영역에서 증가를 나타낸다. 본 조사에서도 NO_3^- 는 계절에 따른 입경분포 특성과 주 야간에 따른 입경분포 농도의 변화가 뚜렷함을 확인 할수 있었다. 그림 4 A)~D)는 NO_3^- 입자의 계절에 따른 주간 및 야간의 입경분포 변화를 나타내었다. 계절별 특징을 보면 겨울철(그림 4 A))에는 미세입자측에 집중된 입경분포를 보이며, 여름철(그림 4C))과 황사기간(그림 4 D))에는 거대입자 영역에서 집중된 입경분포를 나타내고 있었다. NO_3^- 입자의 주야간별 입경분포 비교에서는 겨울철을 제외한 다른 계절에서는 큰 차이가 없었으나, 그림 4 A)의 겨울철 주간에는 거대, 미세가 뚜렷이 구분되는 2산형을 나타내고 있으며, 야간에는 거대영역이 사라진 분포를 나타낸다. 이것은 밤에 기온하강으로 거대입자에 결합된 NO_3^- 입자가 낮에는 가스상으로 된 것으로 판단된다.

이러한 대기중의 NO_3^- 는 발생원에 의한 계절, 주야간의 뚜렷한 차이를 보이고 있었으며, 발생원의 영향에 따라 여름에는 해양입자의 영향을 받아 가스상의 HNO_3 와 반응하여 거대측에 집중된 입경분포를 보이며, 반대로 겨울철에는 화석연료의 연소 등으로 인해 생성된 미세입자측에 집중된 입경분포를 나타냄을 확인 할수 있었다.

3.5 Cl^- 의 입경별 특성

Cl^- 입자는 계절에 따른 농도변화의 폭이 크며, 특히 해안에 위치한 측정지점에서는 해양입자의 기여가 크게 나타날수 있다. Cl^- 입자의 전입경에 걸친 농도는 겨울철 평균이 $3.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 여름철 평균이 $6.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 각각 나타났다.

특히, 여름철에는 거대입자의 전입자에 대한 기여가 61%로 추정되어 해양으로부터 유래되는 NaCl 입자의 영향을 강하게 받고 있었다. 그림 5 A)~D)는 Cl^- 입자의 계절에 따른 주간 및 야간의 입경분포 변화를 나타내었다.

그림 5 A)는 겨울철의 주 야간 입경분포를 나타내는데, 특히 야간에 미세입자영역에서의 증가를 보였다. 미세입자측의 Cl^- 는 原(1983) 등이 보고한 바와 같이 소각시설과 같은 연소과정에서 HCl 가스로 대기중에 방출된후, 가스상의 NH_3 와 반응하여 NH_4Cl 의 2차 입자를 생성한다. 또 겨울철에 Cl^- 입자의 미세입자농도가 증가하는 이유는 Stelson(1979), 田中(1987) 등이 열역학적으로 해석하여 보고한 결과와 같이, 대기중의 NH_4Cl 는 온도에 크게 의존하며 온도가 낮은 겨울철에는 NH_4Cl 입자로 많이 존재하지만, 여름철에는 기온상승으로 NH_3 , HCl 이 가스상으로 존재함을 밝히고 있다.

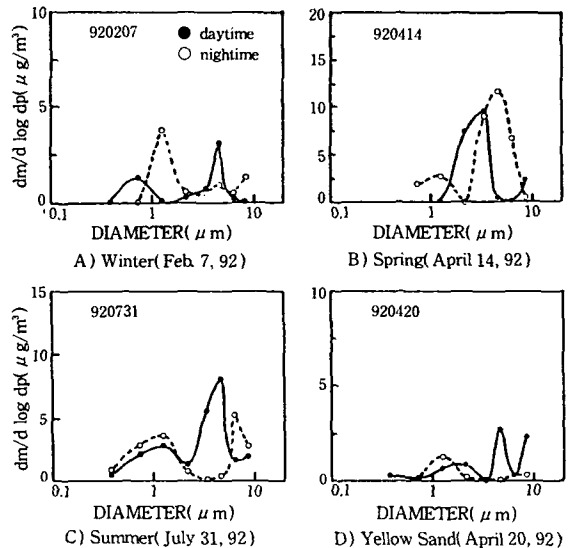


Fig. 5. Size distribution of Cl^- in daytime and nighttime.

4. 결 론

대기중 입자상물질의 입경분포의 계절적 변화를 검토하기 위하여 Andersen Low Volume Air Sam-

pler를 이용하여 입경별로 채취하고, 각 입경별의 음이온성분(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-)을 정량적으로 비교 연구한 결과, 다음의 결론을 얻었다.

1. 전체입자에 대한 미세입자의 무게의 비(FP/TP)는 겨울철 주간이 0.51, 야간이 0.59로 다른 계절에 비해 높았으며, 91년 황사시에는 주간이 0.24, 야간이 0.21로 가장 낮았다.

2. TSP의 입경분포는 겨울철을 제외한 다른 계절에서 주간은 2분포의 형태(Bi-modal)로, 야간은 3분포의 형태(Tri-modal)가 뚜렷하게 나타났으며, 그 이유로는 주야의 기온차 및 습도의 변화로 야간에 미세입자의 수분등과의 응축으로 1-2 μm 부근에서 또하나의 작은 피크를 형성하는 것으로 보아진다.

3. 이온 성분중 SO_4^{2-} 는 주야간 모두 미세입자측에 집중된 입경분포를 하고 있었고, 특히 여름철에는 주야의 구별없이 미세입자의 농도가 다른 계절에 비해 높게 나타났으며, 주간의 광화학 반응 등으로 생성된 SO_4^{2-} 는 다른 입자보다 입자화 과정을 거친후 안정되며 미세영역에서 지속적인 농도의 증가를 나타내었다.

4. NO_3^- 와 Cl^- 는 계절적 변동이 심하였는데, 겨울철에는 미세입자측에 여름철에는 거대입자측에 각각 집중된 입경분포를 나타내고 있었으며, 특히 인위적인 배출원의 영향이 큰 겨울철에는 미세입자의 농도가 매우 높았다. NO_3^- 와 Cl^- 는 온도에 대한 영향이 크며, 온도가 낮은 겨울철 야간에는 미세입자 영역에서 입자상으로 존재하며, 온도가 높은 여름철 주간에는 승화 과정을 통해 입자에서 가스상으로 변환하여 거대입자 등과 반응하며 거대영역의 증가를 나타내었다.

참고문헌

- 손동현, 허문영(1986) 도시대기중 부유입자상물질, 염화물, 질산염, 황산염의 농도와 입경분포, 한국대기보전학회지, 2(3), 27-33.
- 石坂陸 外(1982) 天氣, 29, 231
- 小野晃(1979) 大氣汚染物の動態, 東京大學出版會
- 原 宏 外(1983) 大氣中の鹽化物および硝酸イオンエアロゾルの粒徑分布の季節變動, 日本化學會誌, 8, 1221-1225.
- 田中 茂, 田島 典, 橋本芳一(1986) 日本化學會誌, 5, 713-719.
- 田中 茂, 駒崎 雄一, 山縣勝弘, 橋本芳一(1987). 大氣中鹽化アンモニウムおよび硝酸アンモニウムの舉動とその解離平衡, 日本化學會誌, 1987, 2338-2343.
- 천만영, 이영재, 김희강(1993) 도시 대기중에서 NH_4NO_3 - HNO_3 - NH_3 의 평형에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 9(2), 154-159.
- 太田幸雄(1990), 大氣エアロゾル, 大氣の化學, 10, 123-145.
- Appel, B.R., et al(1978) Sulfate and nitrate data from the California aerosol characterization experiment(ACHEX), Environ. Sci. & Tech., 12(4), 418-425.
- Kadowaki, S(1986) On the nature of atmospheric oxidation processes of SO_2 to sulfate and of NO_2 to nitrate on the basis diurnal variation of sulfate, nitrate and other pollutions in urban area, Environ. Sci. & Tech., 20(2), 1249-1253.
- Seinfeld, J.H.(1986) Atmospheric Chemistry and physics of air pollution, A Winley-Interscience publication, 23-26.
- Stelson, A, W, Friedlander, S, K, Seinfeld, J, H (1979) A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate, Atmos. Environ., 13, 369-371.
- Sirois, A., W. Fricke(1992) Regionally representative daily air concentration of acid-related substances in Canada; 26 A,(4) Atmos. Environ 593-607.
- Uchiyama, S.(1990) Seasonal Variation in Size Distributions for Major Ionic Species in the Atmospheric Aerosol, J. of Japan Soc. Air Pollution, 25(1), 77-84.
- Whitby, K. T(1978) The Physical characteristics of sulfur aerosols, Atmos. Environ., 12, 135-159.