

생성메카니즘에 따른 부유분진중 입자상 nitrate 농도 Concentration of Particulate Nitrate Classified by Formation Mechanism in Seoul Ambient Air

천 만 영 · 김 회 강¹⁾

안성산업대학교 환경공학과

¹⁾ 건국대학교 환경공학과

(1994년 11월 10일 접수, 1995년 1월 25일 채택)

Man-Young Chun, Hui-Kang Kim

Dept. of Environmental Engineering, Anseoung Polytechnic University

¹⁾*Dept. of Environmental Engineering, Kon-Kuk University*

Abstract

Concentration of particulate nitrate classified by formation mechanism and particle diameter in ambient air was determined from Feb. to Oct. 1993. Sampling was carried out using a two-stage Andersen air sampler at the top of a five-story building located at Kon-Kuk University in Seoul. Concentration of NH_4NO_3 in TSP was measured by pyrolysis of sample filters at 160°C for 1hr. Concentration of NH_4NO_3 was higher in winter time compared with that in summer time. Also, concentration of NH_4NO_3 was higher in fine particles compared with that in coarse particle. The range of NH_4NO_3 concentration was between 2.9 and $9.9\mu\text{g}/\text{m}^3$. Weight fraction of NH_4NO_3 in total particulate nitrate was $31.1\sim 59.5\%$, and weight fraction of NH_4NO_3 in TSP was $2.1\sim 11.2\%$. Concentration of NaNO_3 , which originated from sea salt, was highest in spring time and lowest in summer time, and the concentration range was between 0.1 and $0.7\mu\text{g}/\text{m}^3$. NaNO_3/TSP ratio was very low ($0.1\sim 0.4\%$) indicating that the portion of NaNO_3 in TSP was negligible. Concentration of particulate nitrate originated from soil was $2.4\sim 2.9\mu\text{g}/\text{m}^3$. Weight fraction of that in total particulate nitrate was $14.0\sim 37.1\%$.

1. 서 론

화석연료의 연소에 의하여 생성된 NO_x 는 여러 가지 복잡한 물리·화학적 반응을 거쳐 가스상 nitrate (HNO_3)와 입자상 nitrate(NO_3^-)로 변환되며 nitrate 생성량은 일사량, 기온 및 상대습도, 대기중의 HNO_3 와 NH_3 농도, 해염입자와 알칼리성 토양입자 등 부유분진의 성분과 농도에 따라 nitrate의 생성량은 달라진다(천

만영외, 1993; B. R. Appel et al., 1978; T. Okita, 1976; C. C. Wang et al., 1975; 角脇 裕, 1980; 坂本 和彦, 1981).

입자상 nitrate의 생성mechanism은 다양하지만 주로 광화학반응으로 생성된 HNO_3 와 NH_3 의 기상균일반응, NO_2 및 HNO_3 의 액적용해반응, 해염입자, 알칼리성 토양입자와 NO_2 , HNO_3 간의 불균일 반응으로 생성된다.(B.R.Appel et al., 1978; S. Kadowaki., 1976; J. B. Milford et al., 1987).

이러한 입자상 nitrate는 부유물질로서 또는 습식 및 건식 강하물로서 인체와 동식물에 해를 줄 뿐만아니라, 토양과 수계의 산성화를 촉진시키고 각종 구조물을 부식시키며 시정을 감소시키는 등 많은 부분에서 큰 피해를 주고 있지만 국내에서는 nitrate에 대한 연구가 많지 않았다.

이 연구는 서울시 대기부유분진중 입자상 nitrate의 농도를 생상메카니즘별, 계절별로 정량하는 것을 목적으로 하였다.

2. 시료포집 및 분석

입자상 nitrate를 입경 $2.1\mu\text{m}$ 이상의 조대입자와 $2.1\mu\text{m}$ 이하의 미세입자로 분류포집하기 위하여 9단 Andersen air sampler(일본 Kanomax사제, Model AN-200)의 4단과 Back up단의 포집판만 장착하고 나머지 단의 포집판은 제거하여 2단으로 만들어 포집하였다. 포집에 사용된 여지는 석영섬유여지(Quartz fiber filter, Toyo QR-100)를 사용하였고 포집유량은 28.3 l/min 으로 하였으며 포집 시간은 24시간씩 계절별로 4회 포집하였다. 시료 포집시키는 가능한 한 각 계절의 기후 특성을 잘 대표할 수 있는 시기를 택하였으며 강우가 있을 경우는 강우에 의한 영향을 줄이기 위하여 강우 후 24시간이 경과한 다음 시료를 포집하였다. 시료 포집 장소는 서울시 성동구 모진동에 위치하고 있는 건국대학교 공과대학 옥상(지상 약 15m)이며 상세한 포집 기간은 표 1과 같다.

석영섬유여지는 시료 포집전에 테시케이터에 24시간 동안 넣어 항량으로 한 후 화학칭청(Sartorius 사제, Model 2434)으로 무게를 칭량하였고, 시료포집 후에도 동일한 방법으로 여지의 무게를 칭량하여 그 전후 무게 차이로 포집된 분진의 농도를 구하였다. 칭량이 끝난 후 여지를 정확히 2 등분하여 그 중 1/2은 100ml 비이커에

포집면이 아래로 향하도록 넣고 이온교환수 20ml를 가하여 초음파 세척기에서 40분간 추출하였다. 추출후 추출액은 Whatman 41번 여지로 여과하고 여과액을 분석액으로 하여 Na^+ 은 ICP(미국 Labtest사제, Model PSX)로 분석하였고 NO_3^- 및 Cl^- 은 이온크로마토그래피(일본 TOA사제, Model TOA-ICA 3000)로 분석하였다. 여지의 나머지 1/2은 열분해 장치속에 넣고 160°C 에서 1시간 열분해하여 TSP 중의 NH_4NO_3 을 HNO_3 와 NH_3 로 휘발시켜 정량하였는데 상세한 실험방법은 천만영 등(1994)의 논문에 기술되어 있다. 시료포집 및 분석 계통도는 그림 1과 같다. 또 실험기간중 풍향, 풍속 및 상대습도는 중앙기상청 자료를 이용하였고 NO_2 농도는 구의동 자동측정망 자료를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 NH_4NO_3 농도

2단 Andersen Air Sampler를 사용하여 조대입자($d_p > 2.1\mu\text{m}$)와 미세입자($d_p < 2.1\mu\text{m}$)를 분류포집하고 포집한 여지를 160°C 에서 1시간 열분해 시켜 정량한 휘발성 입자상 nitrate(volatile particulate nitrate, $\text{NO}_3^-_v$)인 NH_4NO_3 농도는 표 2와 같다.

표 2를 보면 겨울, 봄, 여름, 가을의 NH_4NO_3 평균 농도는 각각 9.9, 6.9, 2.9, $7.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 총입자상 nitrate농도($\text{NO}_3^-_T$)에 대한 NH_4NO_3 농도의 비($\text{NO}_3^-_v/\text{NO}_3^-_T$)는 각각 59.5, 47.9, 31.1, 47.4%로 겨울에 NH_4NO_3 농도와($\text{NO}_3^-_v/\text{NO}_3^-_T$) 값이 가장 컸고, 여름에 가장 작았다. 또 조대입자 중의 NH_4NO_3 농도는 겨울, 봄, 여름 및 가을이 각각 1.9, 2.9, 1.5, $2.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고 ($\text{NO}_3^-_v/\text{NO}_3^-_T$) 비는 계절별로 각각 32.3, 43.8, 26.1, 43.3%로 황사 현상이 심했던 봄에 값이 가장 컸고 여름에 가장 낮았다. 미세입자 중의 NH_4NO_3 농도는 겨울, 봄, 여름 및 가을이 각각 8.0, 3.9, 1.5, $4.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고 총입자상 nitrate에 대한 NH_4NO_3 농도의 비($\text{NO}_3^-_v/\text{NO}_3^-_T$)는 계절별로 각각 52.9, 48.4, 38.8, 50.6%로 겨울에 NH_4NO_3 농도와($\text{NO}_3^-_v/\text{NO}_3^-_T$) 비가 가장 컸고 여름에 가장 작았다. 다른 계절보다 겨울에 NH_4NO_3 농도와($\text{NO}_3^-_v/\text{NO}_3^-_T$) 비가 가장 크고 또 조대입자보다 미세입자 영역에서 NH_4NO_3 농도와($\text{NO}_3^-_v/\text{NO}_3^-_T$) 비가 높은 것은 기온이 낮아서 대기 중에 존재하는 HNO_3 와 NH_3 가 기상균일반응을 하여 미세입자인 NH_4NO_3 를 생성하기 때문으로 생각되며, 여름에는 기온이 높아 NH_4NO_3 가 HNO_3 와 NH_3 로 해리될 뿐만아니라 광화학 활성이 클 때 많이 생성되는 황산미스트(H_2SO_4)와

Table 1. Sampling periods.

Sampling No	Sampling time	Sampling No	Sampling time
1	'93, 2. 2~2. 3	9	'93, 6.24~ 6.25
2	2. 3~2. 4	10	7. 2~ 7. 3
3	2. 4~2. 5	11	7. 3~ 7. 4
4	2. 5~2. 6	12	7. 4~ 7. 5
5	4. 2~4. 3	13	10. 4~10. 5
6	4. 7~4. 8	14	10. 5~10. 6
7	4.19~4.20	15	10. 6~10. 7
8	4.29~4.30	16	10. 7~10. 8

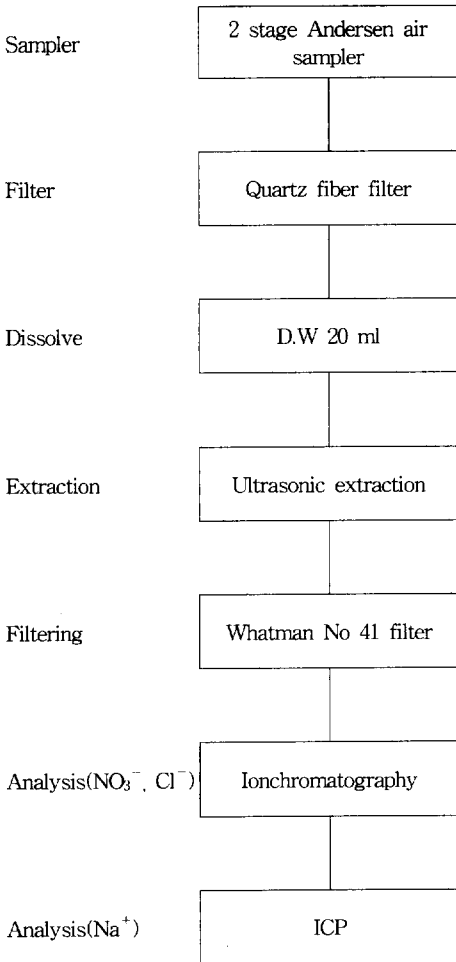


Fig. 1. Analytical process of samples.

NH₄NO₃가 반응하여(NH₄)₂SO₄와 HNO₃를 생성하기 때문에 NH₄NO₃ 농도도 낮고(NO₃^v/NO₃^T) 비도 가장 낮은 것으로 사료된다(A. W. Stelson et al., 1982 ; F. Joseph et al., 1982 ; J. G. Calvert, 1983 ; J. B. Milford et al., 1987). 또 황사현상과 건조한 대기 및 강한 바람(실험 기간중 겨울, 봄, 여름, 가을의 평균 풍속은 각각 2.7, 2.9, 2.4, 1.4m/s였고 상대습도는 각각 77.0, 64.4, 75.5, 57.5%였다)으로 토양입자의 비산이 타 계절보다 심한 봄에 조대입자에서(NO₃^v/NO₃^T) 비가 가장 큰 것은 미세입자인 NH₄NO₃이 조대입자인 토양입자에 흡착되었기 때문으로 생각된다.

TSP에 대한 NH₄NO₃ 농도비(NH₄NO₃/TSP)는 겨울, 봄, 여름, 가을이 각각 11.2, 3.3, 2.1, 7.1%로 가을

과 겨울에는 TSP에 대한 NH₄NO₃의 기여도가 꽤 컸으나 봄과 여름에는 낮았다. 겨울에(NH₄NO₃/TSP) 비가 11.2%로 가장 높은 것은 토양의 동결과 적설 때문에 TSP 값이 적은 반면 기온이 낮아 NH₄NO₃ 농도가 높았기 때문이다. 여름에(NH₄NO₃/TSP) 비가 2.1%로 가장 낮은 것은 NH₄NO₃가 기온이 높아서 HNO₃와 NH₃로 해리되기 때문이며 또 NH₄NO₃와 광화학 활성이 클 때 많이 생성되는 H₂SO₄가 반응하여(NH₄)₂SO₄와 HNO₃를 생성하기 때문으로 생각된다(J. G. Calvert, 1983).

HNO₃와 NH₃의 기상균일반응으로 생성되는 NH₄NO₃는 입경 1μm 이하의 미세입자이지만 이 번 실험에서는 입경 2.1μm 이상의 조대입자 중에도 상당량 존재하였다(J. B. Milford et al., 1987). 미세입자인 NH₄NO₃가 조대입자 중에도 존재하는 것은 NH₄NO₃가 조대입자인 토양입자에 흡착되거나 NH₄NO₃ 상호간의 응결에 의하여 조대입자로 성장되었기 때문으로 생각된다. 또 HNO₃와 NH₃는 수용성이 매우 큰 가스상 물질로 액적에 각각 용해되어 NH₄NO₃가 생성되며, 미세입자인 NH₄NO₃가 수증기의 응축핵으로 작용하여 조대입자로 성장하기 때문으로 사료된다(S. Kadowaki, 1976 ; A. E. Orel et al., 1977 ; 坂本和彦, 1981 ; K. Yoshizumi and A. Hoshi, 1985 ; J. B. Milford, 1987 ; P. H. McMurry and M. R. Stolzenburg, 1989). 또 Andersen air sampler에 분급포집되는 분진은 50% 절단입경(cutoff diameter)이므로 입경 2.1μm 이하의 미세입자 일부가 조대입자에 포집된 결과일 수도 있다(W. C. Hinds, 1982).

이 번 실험 결과와 1985년 동경에서 K. Yoshizumi 와 A. Hoshi가 겨울과 여름에 측정한 NH₄NO₃ 농도를 비교하여 보면 NH₄NO₃ 농도는 서울이 동경보다 더 높지만 계절별 미세입자와 조대입자에 분포되어 있는 NH₄NO₃ 농도는 같은 경향을 보였다.

3.2 해염입자에 의한 입자상 nitrate 농도

대기 중에 해염입자(NaCl)가 존재하면 NO₂, HNO₃와 반응하여 (1), (2), (3)식과 같이 NaNO₃가 생성된다. 해염입자 대부분은 조대입자(d_p>2.1μm)영역에 존재하므로 (4)식을 사용하여 조대입자 중의 Cl_{loss}량에서 NaNO₃ 생성량을 계산할 수 있다(玉置元則 外, 1978 ; 角脇 怡, 1980).

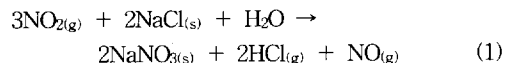


Table 2. Seasonal variations of volatile particulate nitrate(NO₃^{-v}) and nonvolatile particulate nitrate(NO₃^{-NV}) concentration in coarse and fine particle in ambient air.

Season	d _p (μm)	TSP (μg)	NO ₃ ^{-T} (μg)	NO ₃ ^{-v} (μg)	NH ₄ NO ₃ (μg)	NO ₃ ^{-NV} (μg)	NO ₃ ^{-v} /NO ₃ ^{-T} (%)	NH ₄ NO ₃ /TSP (%)
Winter	C.P	41.6	4.2	1.4	1.9	2.8	32.3	4.7
	F.P	75.4	12.7	6.2	8.0	4.1	52.9	10.7
	Mean	117.0	16.9	7.6	9.9	6.8	59.5	11.2
Spring	C.P	147.6	5.3	2.3	2.9	3.2	43.8	2.2
	F.P	67.2	6.6	3.1	3.9	2.9	48.4	5.9
	Mean	214.7	11.8	5.3	6.9	6.1	47.9	3.3
Summer	C.P	81.8	4.4	1.1	1.5	3.2	26.1	1.9
	F.P	68.5	3.1	1.2	1.5	1.9	38.8	2.5
	Mean	150.3	7.5	2.3	2.9	5.1	31.1	2.1
Fall	C.P	42.7	5.1	2.2	2.9	2.8	43.3	7.1
	F.P	57.4	6.5	3.3	4.3	2.9	50.6	7.5
	Mean	100.2	11.6	5.5	7.0	5.7	47.4	7.1

C.P : Coarse particle(d_p>2.1μm).

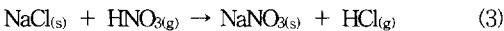
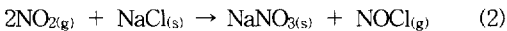
F.P : Fine particle(d_p<2.1μm).

NO₃^{-T} : Total particulate nitrate concentration before pyrolysis.

NO₃^{-v} : Volatile particulate nitrate concentration.

NO₃^{-NV} : Nonvolatile particulate nitrate concentration.

TSP : Total Suspended Particulate



$$\begin{aligned} \text{Cl}_{\text{loss}} (\mu\text{mol}/\text{m}^3) &= \text{Cl}_{\text{theor}} - \text{Cl}_{\text{obs}} \\ &= 1.17 \times \text{Na}_{\text{obs}} - \text{Cl}_{\text{obs}} \end{aligned} \quad (4)$$

여기에서 1.17 = [해수의 Cl⁻/Na⁺ 비(즉 1.8)]×[Na의 원자량(23)/Cl의 원자량(35.5)]

참자 theor : 이론적인 농도(μmol/m³).

obs : 조대입자 영역에서 측정된 농도(μmol/m³).

2단 Andersen air sampler로 분급 포집한 조대입자(d_p>2.1μm)와 미세입자(d_p<2.1μm) 중의 Na⁺ 및 Cl⁻ 농도에서 (4)식으로 계산한 NaNO₃ 농도, 총입자상 nitrate(NO₃^{-T})에 대한 해염입자에 의하여 생성된 입자상 nitrate(NO₃^{-s})의 분율(NO₃^{-s}/NO₃^{-T}) 및 TSP에 대한 NaNO₃의 분율(NaNO₃/TSP)은 표 3과 같다.

해수 중의 Cl⁻/Na⁺비는 1.8이므로 대기부유분진 중의 Cl⁻/Na⁺비를 조사하여 그 값이 1.8에 가까우면 Na와 Cl은 해염입자 기원으로 간주되며 인위적인 오염원에 의하여 Na나 Cl이 대기 중으로 방출되면 대기부유분진 중의 Cl⁻/Na⁺비는 1.8에서 멀어지게 된다. 대기부유분진중 Na은 거의 대부분이 해염기원으로 Na은 해염입자의 지표원소로 사용된다. 그러므로 인위적인 오염이 있을 경우는 염소화합물에 의한 오염이 대부분이며 이 때 Cl⁻/Na⁺값은 1.8보다 크게 된다(강병욱, 1988; 角皆靜男外, 1984). 이번 실험에서 조대입자 중의 Cl⁻/Na⁺값은 겨울, 봄, 여름, 가을의 평균값이 각각 1.7, 1.9, 1.8, 1.8로 해수의 Cl⁻/Na⁺비 1.8과 거의 비슷하여 조대입자상 물질 중의 Na와 Cl은 해염 기원임을 알 수 있었다. 그러나 미세입자 중의 Cl⁻/Na⁺ 평균비는 계절별로 각각 4.2, 5.2, 6.2, 4.9로 1.8보다 매우 높은 값을 보였는데 이것으로 미세입자는 인위적으로 발생하는 염소화합물에 의하여 오염되어 있음을 알 수 있었다.

해수는 Cl, Na, SO₄, Mg, Ca, K, CO₃, Br, Sr, B

등으로 구성되어 있으며 해수 1kg중 상기 원소의 총량은 34.465g이고 이 중 Na 농도는 10.561g으로 전체 원소의 30.64%의 비율로 존재하고 있다(角皆靜男 外, 1984 ; C. E. Junge, 1963). 겨울, 봄, 여름, 가을의 각 계절별 대기 중의 Na 평균 농도는 각각 2.6, 2.1, 2.3, 1.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었는데 Na은 거의 모두가 해염 기원이므로 이 Na량에서 식(5)를 사용하여 계산한 대기부유분진 중의 해염입자의 농도는 계절별로 각각 8.6, 6.9, 7.6, 5.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 겨울에 가장 높고 가을에 가장 낮았다.

$$\text{Sea salt aerosol } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{100}{N_{\text{sea water}}} \times N_{\text{atm}} \quad (5)$$

여기에서

$N_{\text{sea water}}$: 해염중 Na의 백분율, 30.64(%)

N_{atm} : 대기 부유분진중 Na 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

TSP에 대한 해염입자의 평균 기여도는 겨울, 봄, 여름 및 가을이 각각 7.3, 3.2, 5.0, 5.4%로 겨울에 가장 크고 봄에 가장 적었다. 봄에 TSP에 대한 해염입자의 기여도가 가장 적은 것은 표 2에서 보듯이 황사현상과 건조한 날씨, 강한 바람(실험 기간중 겨울, 봄, 여름, 가을의 평균 상대습도는 각각 77.0, 64.4, 75.5, 57.5%였고 평균 풍속은 각각 2.7, 2.9, 2.4, 1.4m/s였다)에 의한 토양입자의 비산으로 TSP가 다른 계절에 비하여 매우 컸기 때문이며 여름이 겨울보다 TSP에 대한 해염입자의 기여도가 더 큰 것은 해염입자의 농도는 여름이 겨울보

다 약간 더 높았으나 TSP가 겨울이 여름보다 훨씬 더 적었기 때문이다.

실험기간중 계절별 풍향을 보면 그림 2에서 보듯이 가을에는 주풍(prevaling wind)이 동(E)풍, 북동(NE)풍 및 북서(NW)풍이었고, 겨울에는 북서(NW)풍, 봄과 여름에는 서(W)풍이 주로 불었다. 또 평균 풍속은 겨울, 봄, 여름, 가을이 각각 2.7, 2.9, 2.4, 1.4m/s로 봄에 풍속이 가장 컸고 가을에 가장 작았으며 겨울, 봄, 여름에는 풍속의 차이가 그리 크지 않았다. 대기부유분진중 Na의 농도가 겨울, 봄, 여름에는 각각 2.6, 2.1, 2.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 큰 차이가 없었으나 가을에는 1.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 다른 계절보다 훨씬 적었는데 이것은 풍향, 풍속의 영향 때문으로 생각된다.

Cl_{loss} 량에서 계산한 해염입자에 의하여 생성된 입자상 nitrate인 NaNO_3 평균농도는 겨울, 봄, 여름, 가을이 각각 0.5, 0.1, 0.7, 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며 총입자상 nitrate ($\text{NO}_3^-_{\text{T}}$)에 대한 해염입자에 의하여 생성된 입자상 nitrate($\text{NO}_3^-_{\text{s}}$)의 비율($\text{NO}_3^-_{\text{s}}/\text{NO}_3^-_{\text{T}}$)도 각각 1.9, 0.6, 6.0, 0.8%로 여름에 NaNO_3 생성량과($\text{NO}_3^-_{\text{s}}/\text{NO}_3^-_{\text{T}}$)값이 가장 컸고 봄과 가을에 가장 적었다. 여름에 NaNO_3 가 가장 많이 생성되는 이유는 다른 계절과 대기중에 존재하는 해염입자(NaCl) 양은 비슷하였지만 NaCl 과 반응할 수 있는 HNO_3 양이 가장 많기 때문으로 생각된다. 봄에 NaNO_3 생성량이 가장 적은 것은 황사현상과 토양먼지의 비산 등으로 대기중에 알칼리성 토양입자가 타 계절보다 훨씬 많아서 이것과 HNO_3 가 반응하

Table 3. Seasonal variations of $\text{NO}_3^-_{\text{T}}$, Na^+ , Cl^- , Na^+/Cl^- , Cl_{loss} , NaNO_3 , $\text{NO}_3^-_{\text{s}}/\text{NO}_3^-_{\text{T}}$ and NaNO_3/TSP ratio.

Season		Na^+ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Cl^- ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Cl^-/Na^+	Cl_{loss} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NaNO_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$\text{NO}_3^-_{\text{s}}/\text{NO}_3^-_{\text{T}}$ (%)	NaNO_3/TSP (%)
Winter	C.P	1.4	2.3	1.7	0.22	0.5	1.9	0.4
	F.P	1.2	5.1	4.2				
Spring	C.P	1.2	2.3	1.9	0.04	0.1	0.6	0.1
	F.P	0.9	4.6	5.2				
Summer	C.P	1.2	2.2	1.8	0.27	0.7	6.0	0.2
	F.P	1.1	6.6	6.2				
Fall	C.P	0.9	1.6	1.8	0.06	0.1	0.8	0.2
	F.P	0.8	3.9	4.9				

$\text{NO}_3^-_{\text{s}}$: Particulate nitrate formed by sea salt.

$\text{NO}_3^-_{\text{T}}$: Total particulate nitrate.

기 때문에 상대적으로 해양입자와 HNO_3 의 반응이 적었기 때문이며, 가을에는 동풍계열의 풍향과 약한 풍속 때문에 NaNO_3 농도가 낮은 것으로 생각된다(천만영 외, 1993).

NaNO_3 는 HNO_3 뿐만 아니라 반응 (1), (2)와 같이 NO_2 와 NaCl 간의 반응에 의해서도 생성된다. 그런데 NO_2 농도는 실험기간동안 겨울, 봄, 여름, 가을의 평균 농도가 각각 23.8, 28.2, 20.3, 42.2ppb로 다른 계절보다 여름에 가장 낮았지만 오히려 NaNO_3 생성량은 가장 많았기 때문에 해양입자(NaCl)와 HNO_3 에 의한 NaNO_3 생성반응이 해양입자와 NO_2 에 의한 NaNO_3 생성반응보다 더 중요한 반응임을 알 수 있었다.

표 3에서 TSP에 대한 NaNO_3 평균분율(NaNO_3/TSP)은 겨울, 봄, 여름 및 가을이 각각 0.4, 0.1, 0.2, 0.2%로 겨울에 가장 크고 봄에 가장 적었으며 NaNO_3 의 TSP에 대한 기여도는 아주 적었다. 겨울에(NaNO_3/TSP)값이 가장 큰 것은 토양의 동결 및 적설로 TSP가 타계절보다 상대적으로 적었기 때문이며 봄에 NaNO_3/TSP 값이 가장 적은 것은 황사현상과 토양입자의 비산 등으로 TSP 양이 타계절보다 훨씬 많았기 때문으로 생각된다.

이 번 실험 결과와 1985년 동경에서 K.Yoshizumi와 A.Hoshi가 겨울과 여름에 측정한 NaNO_3 농도를 비교하여 보면 동경이 해변과 접해 있다는 지역적인 특성 때문에 NaNO_3 농도가 서울보다 더 높았지만 계절별 농도분포는 같은 경향을 보였다.

3.3. 토양입자에 의한 입자상 nitrate 농도

부유분진 중에 존재하는 입자상 nitrate는 NH_4NO_3 , NaNO_3 이 외에도 Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} 등의 알칼리성 토양입자와 HNO_3 간의 반응으로도 생성되며 또 NO_2 , HNO_3 의 액적용해반응으로 생성된 입자상 nitrate를 포함하고 있는 액적과 알칼리성 토양입자 간의 반응으로 새로운 형태의 입자상 nitrate를 생성하기도 한다(G. T. Wolff, 1984).

K. Yoshizumi와 A. Hoshi는 160°C에서 1시간 열분해 하였을때 휘발되지 않고 여지에 남아 있는 입자상 nitrate는 모두 해양입자에 의하여 생성된 NaNO_3 로 간주 하였다. 동경은 해변도시이고 또 대기중 부유분진의 농도가 서울의 1/3~1/4 정도 밖에 되지 않으므로(東京都公害研究所年報, 1985) 위와 같은 가정이 가능하지만 서울은 동경보다 대기부유분진의 농도도 매우 높을 뿐

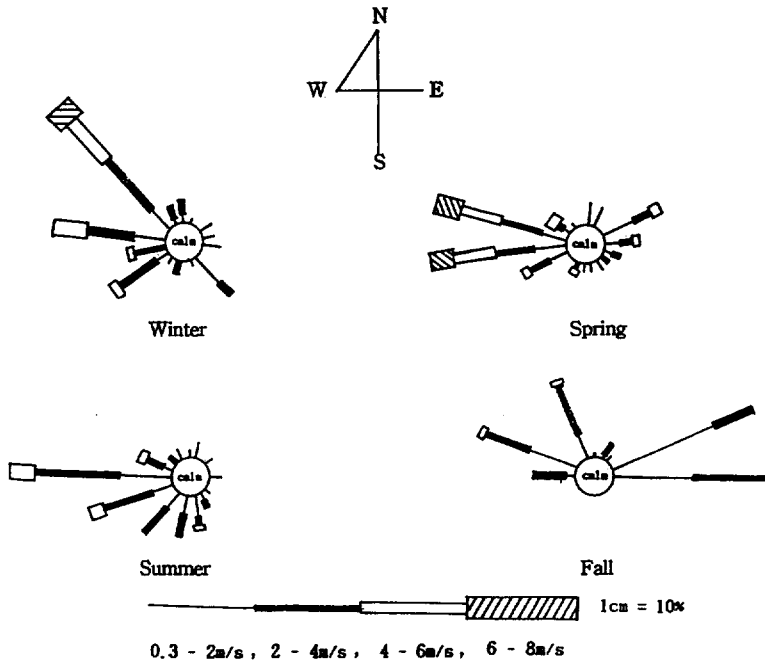


Fig. 2. Wind rose in Seoul.

만 아니라 부유분진중 토양입자의 기여율이 28~60% (신은상 외, 1992)인 점을 감안하면 알칼리성 토양입자에 의하여 생성되는 입자상 nitrate 농도가 상당히 많을 것으로 생각된다.

토양입자의 대부분은 입경 2.1 μm 이상의 조대입자 영역에 존재한다(김희강외, 1985 ; G.T.Wolff, 1984). 그러므로 조대입자상 물질중에 존재하는 총입자상 nitrate ($\text{NO}_3^-_{\text{T.C}}$)는 NH_4NO_3 , 해염입자 및 알칼리성 토양입자에 의하여 생성된 nitrate라고 생각할 수 있다. 조대입자상물질중에 존재하는 총입자상 nitrate($\text{NO}_3^-_{\text{T.C}}$) 농도에서 휘발성 nitrate인 NH_4NO_3 ($\text{NO}_3^-_{\text{V.C}}$)와 해염입자에 의하여 생성된 NaNO_3 ($\text{NO}_3^-_{\text{S}}$)를 빼면 토양입자에 의하여 생성된 입자상 nitrate 농도($\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}$)를 구할 수 있다.

표 4는 상기의 방법으로 계산하여 정량한($\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}$) 농도이다. 표 4를 보면($\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}$) 농도는 겨울, 봄, 여름 및 가을의 평균 농도가 각각 2.4, 2.9, 2.8, 2.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 봄에 가장 높았고 겨울에 가장 낮았으나 차이는 그리 크지 않았다. 봄에($\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}$) 농도가 가장 높은 것은 황사현상과 건조한 날씨 및 강한 바람 때문에 토양면지의 비산이 다른 계절보다 많아($\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}$)가 많이 생성된 것으로 생각된다. 겨울에 토양입자에 의하여 생성된 nitrate 농도가 제일 적은 것은 토양의 동결과 적설로 토양입자의 비산이 다른 계절보다 적었기 때문으로 생각된다. 여름에($\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}$) 농도가 2.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 상당히 높은 것은 다른 계절보다 농도가 높은 HNO_3 와 토양입자간의 반응 때문으로 생각된다.

($\text{NO}_3^-_{\text{S}}$)와 ($\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}$)의 평균비($\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}/\text{NO}_3^-_{\text{S}}$)를 보면

Table 4. Concentration of particulate nitrate made from soil($\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}$).

Season	Nitrate concentration($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				$\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}/\text{NO}_3^-_{\text{T}}$
	$\text{NO}_3^-_{\text{T.C}}$	$\text{NO}_3^-_{\text{S}}$	$\text{NO}_3^-_{\text{V.C}}$	$\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}$	
Winter	4.2	0.4	1.4	2.4	14.0
Spring	5.3	0.1	2.3	2.9	25.9
Summer	4.4	0.5	1.1	2.8	37.1
Fall	5.1	0.1	2.2	2.8	23.9

- $\text{NO}_3^-_{\text{T.C}}$: Total particulate nitrate in coarse particle.
- $\text{NO}_3^-_{\text{S}}$: Particulate nitrate formed by sea salt.
- $\text{NO}_3^-_{\text{V.C}}$: Volatile particulate nitrate in coarse particle.
- $\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}$: Particulate nitrate formed by soil.
- $\text{NO}_3^-_{\text{T}}$: Total particulate nitrate.

가을, 겨울, 봄, 여름이 각각 8.7, 3.2, 68.6, 3.5로 ($\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}$)가 ($\text{NO}_3^-_{\text{S}}$)보다 훨씬 많았다. NH_4NO_3 농도 ($\text{NO}_3^-_{\text{V}}$)대 ($\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}$)의 비($\text{NO}_3^-_{\text{V}}/\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}$)는 가을, 겨울, 봄, 여름, 가을 값이 각각 3.2, 1.8, 0.8, 1.9로 여름을 제외한 가을, 겨울, 봄에는 NH_4NO_3 의 농도가($\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}$) 농도보다 더 높았다.

총입자상 nitrate($\text{NO}_3^-_{\text{T}}$)에 대한 ($\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}$)의 농도 비 ($\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}/\text{NO}_3^-_{\text{T}}$)는 겨울, 봄, 여름, 가을의 평균값이 각각 14.0, 25.9, 37.1, 23.9%로 ($\text{NO}_3^-_{\text{T}}$)에 대한 ($\text{NO}_3^-_{\text{Soil}}$)의 기여율이 상당히 높았다.

4. 결론

1993년 2월부터 10월까지 서울시 성동구 모진동 건국대학교에서 2단 Andersen air sampler로 대기부유분진중 입자상 nitrate의 생성메카니즘별, 계절별 농도에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다

1. 겨울, 봄, 여름, 가을의 TSP 평균 농도는 각각 117.0, 214.7, 150.3, 100.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 황사현상이 심했던 봄에 농도가 가장 높았고 가을에 가장 낮았다.

2. 겨울, 봄, 여름, 가을의 각 계절별 NH_4NO_3 농도는 각각 9.9, 6.9, 2.9, 7.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 기온이 낮은 겨울에 농도가 가장 높았고 기온이 높은 여름에 가장 낮았다. NH_4NO_3 의 조대입자($d_p > 2.1 \mu\text{m}$) 중에서의 농도는 계절별로 각각 1.9, 2.9, 1.5, 2.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 미세입자($d_p < 2.1 \mu\text{m}$) 중에서의 농도는 각각 8.0, 3.9, 1.5, 4.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 여름에는 미세입자에서와 조대입자 중에서 NH_4NO_3 농도가 비슷하였으나 여름을 제외한 다른 계절에는 조대입자에서보다 미세입자 중에서 NH_4NO_3 농도가 더 높았다.

NH_4NO_3 의 총입자상 nitrate에 대한 비율($\text{NO}_3^-_{\text{V}}/\text{NO}_3^-_{\text{T}}$)은 계절별로 각각 59.5, 47.9, 31.1 및 47.4%로 기여율이 매우 컸다.

TSP에 대한 NH_4NO_3 값($\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{TSP}$)은 계절별로 각각 11.2, 3.3, 2.1, 7.1%로 NH_4NO_3 의 TSP에 기여율은 다소 컸다.

3. 해염입자에 의하여 생성된 입자상 nitrate인 NaNO_3 의 겨울, 봄, 여름 및 가을의 평균농도는 각각 0.5, 0.1, 0.7, 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 일사량이 강한 여름에 농도가 가장 높고 황사현상이 심하여 대기중에 토양입자의 농도가 높았던 봄과 풍속이 약한 가을에 가장 낮았다.

NaNO_3/TSP 의 겨울, 봄, 여름 및 가을의 평균값은 각각 0.4, 0.1, 0.2, 0.2%로 적설과 토양이 동결된 겨울에 값이 가장 컸고 봄에 가장 작았으며 TSP에 대한

NaNO₃의 기여도는 매우 낮았다. 총입자상 nitrate(NO₃⁻)에 대한 해염입자에 의하여 생성된 입자상 nitrate인 (NO₃⁻)_s의 비(NO₃⁻_s/NO₃⁻_T)는 계절별로 각각 1.9, 0.6, 6.0, 0.8%로 일사량이 강한 여름에 가장 높았고 황사현상이 심한 봄에 가장 낮았다. 그러나 해염입자에 의하여 생성된 입자상 nitrate의 총입자상 nitrate에 대한 기여도는 매우 낮았다.

4. 토양입자에 의하여 생성된 입자상 nitrate(NO₃⁻)_{soil} 농도는 겨울, 봄, 여름 및 가을의 평균농도가 각각 2.4, 2.9, 2.8 및 2.8 μg/m³으로 봄에 가장 높고 겨울에 가장 낮았으나 차이는 그리 크지 않았다. 총입자상 nitrate(NO₃⁻)에 대한 (NO₃⁻)_{soil}의 농도비(NO₃⁻_{soil}/NO₃⁻_T)는 계절별로 각각 14.0, 25.9, 37.1 및 23.9%로 기여율이 다소 높았다.

5. 총입자상 nitrate에 대한 기여율은 NH₄NO₃>토양입자에 의한 입자상 nitrate(NO₃⁻)_{soil}>해염입자에 의한 입자상 nitrate(NO₃⁻)_s 순이었다.

참 고 문 헌

- 강병욱(1988) 도시대기중 해염입자의 부하에 관한 연구, 건국대학교 석사학위논문.
- 김희강, 이윤재(1985) 조대입자가 대기부유분진에 주는 부하, 한국대기보전학회지, 1(1), pp. 71~81.
- 신은상, 김희강(1992) 서울시에서 대기부유먼지에 대한 황사의 영향, 8(1), pp. 52~57.
- 천만영, 이영재, 김희강(1993) 환경대기 중에서 Nitrate의 생성에 관한 연구(II), 한국대기보전학회지, 9(3), pp. 216~221.
- 천만영, 이영재, 김희강(1994) 서울시 부유분진중 질산암모늄 농도, 한국대기보전학회지, 10(2), pp. 136~136.
- 東京都公害研究所(1985) 東京都公害研究所年報. 角皆靜男, 兼木新一郎, 李光雨譯(1984) 海洋化學, 大韓敎科書株式會社, p. 62.
- 角脇 恰 (1980) 名古屋市大氣中における海鹽粒子的舉動, 日本化學會誌, 1, pp. 141~146.
- 玉置元則, 平木降年, 梅田弘志(1978) 大氣中におけるNO_{2(g)}-NaCl(s)-H₂O(liquid)界による NOCl生成メカニスム, 日本化學會第37春季年會, p. 304, 東京. 坂本和(1981) 浮游粒子狀物質に關する文獻學的調査, 日本科學技術情報 センター, 環境廳委託調査報告書, pp. 82~101.
- Appel, B.R., Evaldo L.Kothny, Emanuel M.Hoffer, George M.Hidy and Jerome J.Wesolowski(1978) Sulfate and nitrate data from the California Aerosol Characterization Experiment(ACHEX), Environ. Sci. Technol., 12, pp. 418~425.
- Calvert, Jack G.(1983) Acid generation in the troposphere by gasphase chemistry, ibid, 17, pp. 428A~443A.
- Forrest Joseph, Daniel J. Spandau, Roger L. Tanner and Leonard Newman(1982) Determination of atmospheric nitrate and Nitric Acid employing a Diffusion Denuder with a filter pack, Atmos. Environ., 16, pp. 1473~1485.
- Hinds. William C.(1982) Aerosol Technology, Jhon Wiley and Sons, pp. 104~126
- Junge, C.E.(1963) Air Chemistry and Radioactivity, Academy press, pp. 1~202.
- Kadowaki. S.(1976) Size distribution of atmospheric total aerosols, sulfate, ammonium and nitrate particle in the Nagoya area, Atmos. Environ., 10, pp. 39~43.
- McMurry. Peter H. and Mark R. Stolzenburg(1989) On the sensitivity of particulate size to relative humidity for Los Angeles aerosols, Atmos. Environ., 23, pp. 497~507.
- Milford, J.B. and Cliff I. Davidson(1987) The sizes of particulate sulfate and nitrate in the atmosphere-A review, JAPCA, 37, pp. 125~134.
- Okita. T.S. Morimoto, H. Izawa and S. Konno(1976) Measurement of gaseous and particulate nitrate in the atmosphere, Atmos. Environ., 10, pp. 1085~1089.
- Orel. Ann, E. and Jhon, H. Seinfeld(1977) Nitrate formation in atmospheric Aerosols, Environ. Sci. Technol., 11, pp. 1000~1007.
- Stelson. A. W. and J. H. Seinfeld(1982) Relative Humidity and Temperature Dependence of the Ammonium Nitrate Dissociation Constant, Atmos. Environ., 16, pp. 983~992.
- Wang, C.C., L. I.Davis, Jr. C.H. Wu, S.Japar, H.Niki and B.Weinstock(1975) Hydroxyl radical concentrations measured in ambient air, Science, 189, pp. 800.
- Wolff. G.T.(1984) On the nature of nitrate in coarse continental aerosols, Atmos. Environ., 18, pp. 977~981.
- Yoshizumi Kunio and Atsushi Hoshi(1985) Size Distribution of Ammonium Nitrate and Sodium Nitrate in Atmosphere Aerosols, Environ. Sci. Technol., 19, pp. 258~261.