

저압 임팩터를 이용한 대기 에어로졸 입자의 입경분포 측정과 화학조성 자료의 해석

Characterization of Chemical Composition and Size Distribution of Atmospheric Aerosols by Low-Pressure Impactor

박 정 호 · 최 금 찬¹⁾

진주산업대학교 환경공학과

¹⁾동아대학교 환경공학과

(1997년 9월 3일 접수, 1997년 12월 1일 채택)

Jeong-Ho Park, Kum-Chan Choi¹⁾

Department of Environmental Engineering, Chinju National University

¹⁾*Department of Environmental Engineering, Dong-A University*

(Received 3 September 1997; accepted 1 December 1997)

Abstract

The characteristics of atmospheric aerosols were investigated as a function of particle size and water solubility. The atmospheric aerosols were sampled with classifying into 12 size ranges by the use of Andersen low-pressure impactor. Collected aerosol particles were extracted by ultrapure water and filtered to be separated into water-soluble and insoluble components. The concentrations of 12 elements in both components were determined by PIXE analysis. And the concentrations of 8 ions in the soluble component were analyzed by ion chromatography.

In general, the mass size distribution of particulate matter was represented as a bimodal distribution. The mass size distributions of S (SO_4^{2-}), K (K^-), Zn and NH_4^+ skewed to the smaller size range and those of Si, Ca (Ca^{2+}), Fe, Na^+ and Mg^{2+} skewed to the larger size range. They had roughly one peak in the fine and coarse particle region, respectively. On the other hand, the mass size distribution of Ti, Mn, Ni, Cu, Cl^- and NO_3^- were represented as the bimodal distribution. Fe and Si in the aerosol particles extracted into pure water are existing in high insoluble state. Conversely, almost the whole of S is dissolved in water.

Key words : atmospheric aerosols, size distribution, water solubility, low-pressure impactor, PIXE analysis

1. 서 론

대기 에어로졸의 실태 파악이나 제거 기구 등을 설명하기 위해서는 입자상물질의 물리, 화학적 성상

데이터가 필요하다. 입자의 성상은 입경, 농도, 화학 조성, 형상, 친·소수성, 반응성, 광학적 특성, 전기적 특성 등 다양한 인자들로 나타낼 수 있으며, 그 중 입경, 농도, 화학조성은 가장 중요한 인자이다(Hidy, 1972; 笠原, 1994). 여기서 대기 에어로졸의 입경과

농도는 개수, 표면적 그리고 체적(질량) 기준의 입경분포로서 표시할 수 있으며, 특히 도시 대기 에어로졸 입자의 질량 입경분포는 입자의 발생, 소멸 기구의 차이에 의해 입경 약 $2\mu\text{m}$ 전후를 중심으로 한 양측에 피크를 가지는 전형적인 이산형 분포를 표시한다(Whitby, 1978). 이러한 대기 에어로졸의 질량 입경분포를 표시하는데 있어, 종래의 경우 8단형 Andersen impactor가 널리 사용되어져 왔으나 최소 50% 분리경이 약 $0.46\mu\text{m}$ 이기 때문에 그 이하의 입경분포 특성을 알기 위해서는 문제가 있었다. 그러나 최근 관성법에 의한 에어로졸 입자의 기하학적 입경 측정 범위의 확대는 저압 및 마이크로 오리피스형 임팩터 등의 개발(Hering *et al.*, 1986)로 입경 $0.05\mu\text{m}$ 부근까지 분급 포집 가능하게 되었고 실제 시판되어지고 있는 것도 있으며 저압 임팩터에 의한 대기 에어로졸의 측정 예도 보고되고 있다(西川 등, 1987; 천만형 등, 1997).

한편 에어로졸의 화학조성 분석을 위해 다양한 분석법이 이용되어지고 있는데, 일반적으로 이온성분 분석에는 이온 크로마토그래피법, 원소분석에는 원자흡수 분광법이나 유도결합 플라즈마 분광법 등의 원소분석 장치가 사용되고 있다. 그러나 에어로졸 중 특히 미량으로 존재하는 원소의 분석시에는 이러한 원소분석 장치는 그 측정 분석감도를 높이거나 다량의 시료 분석시에는 상당한 노력이 요구되는 단점을 가지고 있다. 이러한 대기 에어로졸 중 미량으로 존재하는 원소의 분석을 위해 높은 감도의 분석법이 요구되며 그 중의 하나인 PIXE (particle induced x-ray emission)법이 있다. 1970년 Johansson 등(1970)에 의해서 제안된 PIXE 분석법은 시료를 파괴하지 않고 초미량 다원소의 동시분석이 가능하며, 특성 x선을 이용한 다른 분석법에 비해 매우 높은 감도를 가지고 있는 등 특히 대기 입자상물질의 화학 성상 및 거동 연구에 Johansson(1988), Valkovic(1989) 등에 의해 그 적용이 활발히 진행되어져 왔다.

따라서 본 연구에서는 종래의 방법보다 상세한 대기 에어로졸의 입경분포 특성을 파악하기 위해 저압 임팩터에 의한 입경 $0.05\sim 0.46\mu\text{m}$ 범위까지 포함한 대기 에어로졸 입자의 채취와 PIXE 분석법이 가지는 고감도 분석특성을 이용하여 미량 원소의 분석을 실시하였다. 또한 입자상물질의 화학조성

상태를 불용해성 성분과 용해성 성분별로 분석하여 그 입경분포 특성에 대해서도 고찰하였으며, 입경분포 곡선의 작성시 실제의 포집 특성을 고려한 종래의 비선형 반복법이다 반복정지기준 등의 새로운 인자를 적용한 방법을 사용하였다.

2. 시료의 채취와 분석

2.1 시료의 채취

대기 에어로졸 시료의 채취는 일본 경도대학 우지 캠퍼스 옥상(지상 고도 약 15 m)에서 1995년 7월에서 1996년 6월 사이에 월 1회, 1회는 약 2~5일간 Andersen low-pressure impactor LP-20형(Dylec사, 이하 LPI라고 함)을 사용하여 흡인 유량 24.5L/min 으로 입경 $0.05\sim 30\mu\text{m}$ 범위의 대기 에어로졸 입자를 12단계별로 분리 채취하였다. 샘플링 지점은 그 주위가 시료 채취량에 큰 영향을 줄 만한 인위적 발생원이 거의 없는 전원주거 지역이다.

한편 시료 채취 전 LPI 장치는 아세톤과 초순수로 번갈아 초음파 세척한 후 충분히 건조하였으며, 각 분리단의 에어로졸 입자의 포집재로는 불순물의 원소 함유량이 적고 비교적 가벼워서 정확한 포집량을 측정할 수 있는 재질인 폴리에틸렌 시트류, back-up filter로는 미세입자의 포집 효율이 비교적 좋고 불순물의 함유량이 적은 공극 $0.4\mu\text{m}$ 의 nucleopore filter (COSTAR사)를 사용하였다(西川 등, 1987). 채취된 시료는 데시케이터에서 건조 후 포집 전후의 무게 차이로 각 분리단의 총질량(total mass) 농도를 계산하였다.

채취된 대기 에어로졸 시료는 각각 불용해성(water insoluble fraction)과 용해성(water soluble fraction) 성분으로 구별하기 위해 포집재의 절반을 초순수 10 ml로서 초음파 추출한 후 직경 25 mm, 공극 $0.2\mu\text{m}$ 의 nucleopore filter로서 여과하였으며, 본 연구에서는 여과 필터 위에 남은 잔존물을 불용해성(insoluble), 여과액을 용해성(soluble) 성분으로 정의하였다.

표 1은 월별 대기 에어로졸 입자의 샘플링 기간과 채취한 시료 중 입경 $1.17\mu\text{m}$ (LPI-5단) 전후의 미세입자와 조대입자 그리고 전입경 범위의 농도 그리고 용해성 성분의 비를 나타낸 것이다. 본 연구에서는 LPI의 포집 특성을 고려하여 중심입경 1.17

μm (LPI-5단)을 기준으로 그 이하의 입자를 미세 입자(fine), 그 이상의 입자를 조대입자(coarse)로 정의하였다.

2.2 PIXE법에 의한 원소분석

대기 에어로졸의 원소 분석은 일본 경도대학 원자핵공학 교실에 설치되어 있는 PIXE 분석장치를 사용하였다. 미량 다원소 동시분석법인 PIXE 분석법은 다른 특성 x선을 이용한 분석법에 비해 특성 x선의 발생 단면적이 넓으며, 제동 x선에 의한 백그라운드가 적기 때문에 고감도의 분석이 가능하고 미량의 시료분석에 적합하다(박정호 등, 1997).

PIXE 분석용 시료의 작성에는 불용해성 성분인 여과 필터 위에 남은 잔존물의 경우 테시케이타에서 충분히 건조 후 시료의 일부분을 그리고 용해성 성분인 여과액의 경우 마이크로 피펫으로 정확히 60 μl를 직경 25 mm의 non-hole nuclepore film에 떨어뜨린 후 적외선 램프로서 건조 후 고형화시킨 고체시료의 상태를 분석용 시료로 하였다.

준비된 각각의 분석용 시료는 진공 챔버 안에 장착시킨 후 Tandem형의 이온 빔 가속기를 사용하여 2.0 MeV proton beam의 비교적 낮은 에너지를 시료에 입사시켰으며, 특성 x선의 검출은 Si(Li)형 x선 검출기(ORTEC, Model 980134-457)를 사용하였고 검출기와 시료의 사이에는 적절한 x선의 흡수체인 두께 39.3 μm의 Mylar막(#40)을 삽입하여 분석 대

상 원소들의 전체적인 측정감도를 높였다. 본 연구의 PIXE 분석에서는 경원소의 분석 제한 그리고 실제 환경 중의 주요 구성원소를 고려하여 Si, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb의 12개 원소를 분석 대상으로 하였다. 한편 용해성 성분 중 이온성분의 분석은 IC(Shimadzu사, LC-10A)을 사용하여 음이온 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, 양이온 Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺의 8개 성분을 분석하였다.

3. 비선형 반복법에 의한 데이터 처리

LPI의 최소 50% 분리경은 LPI-0단~LPI-7단까지는 종래 8단형의 Andersen sampler와 거의 동일하지만 LPI-8단 이하는 감압에 의해 Cunningham 보정계수가 커지고 이 때문에 최소 입경 약 0.05 μm 까지 분급 포집이 가능하다. LPI의 포집 특성은 원형 노즐 임팩터의 포집 효율과 판성 파라메타와의 관계적인 대수정규 근사식 그리고 각 단별 노즐의 직경, 수, 감압 등의 자료를 이용하여 계산하였고 그 결과 각 단의 50% 분리경을 표 2에 그리고 포집효율 곡선을 그림 1에 표시하였다. 여기서 흡입 유량은 24.5 L/min, 입자 밀도는 1 g/cm³으로 계산하였으며, 최대 포집 입경을 30 μm로 정하였는데 이것은 실제 포집된 대기 에어로졸 입자의 현미경 관찰시 그 이상의 크기를 가진 입자는 거의 파악되지 않았기 때문이다.

Table 1. Summary of aerosol particle sampling and fine, coarse and total particle concentrations between July 1995 and June 1996.

Run No.	Sampling Period		Fine (Dia. < 1.17 μm)		Coarse (Dia. > 1.17 μm)		Total	
	(Start ~ Stop)	Time (Min)	FR	SR	CR	SR	Con.(μg/m ³)	SR
1	1995. 7.24 ~ 7.28	5905	0.62	0.82	0.38	0.65	46.69	0.76
2	1995. 8.17 ~ 8.20	4560	0.74	0.82	0.26	0.37	49.68	0.70
3	1995. 9.12 ~ 9.14	2815	0.44	0.56	0.56	0.56	32.77	0.56
4	1995.10.10 ~ 10.13	4590	0.68	0.82	0.32	0.47	42.86	0.71
5	1995.11.16 ~ 11.18	3220	0.62	0.70	0.38	0.47	54.76	0.62
6	1995.12.13 ~ 12.16	4810	0.58	0.66	0.42	0.48	50.00	0.59
7	1996. 1.24 ~ 1.26	3160	0.52	0.55	0.48	0.18	21.05	0.37
8	1996. 2.21 ~ 2.24	4915	0.63	0.76	0.37	0.57	32.27	0.69
9	1996. 3.22 ~ 3.24	2820	0.51	0.58	0.49	0.42	21.42	0.50
10	1996. 4.23 ~ 4.26	4290	0.61	0.73	0.39	0.35	69.26	0.58
11	1996. 5.24 ~ 5.26	3720	0.65	0.63	0.35	0.30	44.33	0.51
12	1996. 6.30 ~ 7.4	5400	0.61	0.70	0.39	0.45	42.25	0.60

Total : (fine+coarse) particle.

FR : fine particle ratio = [(fine/total) particle concentration].

SR : water soluble ratio = [soluble/(soluble+insoluble)] fraction

CR : coarse particle ratio = [(coarse/total) particle concentration].

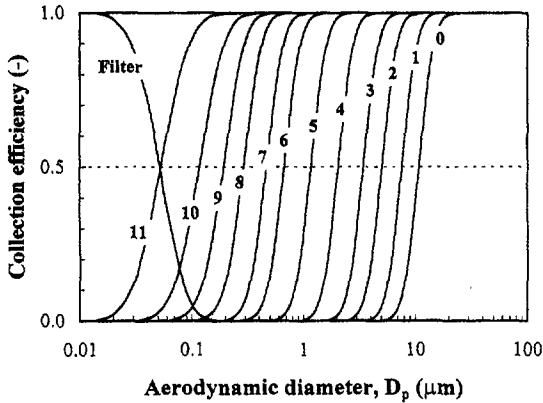


Fig. 1. Calculated efficiency curves for the stage of Andersen low-pressure impactor.

Table 2. Stage parameters of Andersen low-pressure impactor.

Stage Number	Nozzle Dia. (mm)	Number of Nozzles	Pressure Drop (kPa)	50% Cutoff Dia. (µm)
0	1.18	800	-	10.85 (10.5)*
1	1.18	400	-	7.65 (7.4)
2	0.90	400	-	5.07 (5.1)
3	0.70	400	-	3.45 (3.4)
4	0.50	400	-	2.05 (2.2)
5	0.35	400	-	1.17 (1.1)
6	0.25	400	-	0.67 (0.69)
7	0.25	216	-	0.47 (0.46)
L1	0.25	110	10.5	0.29 (-)
L2	0.25	80	26.3	0.19 (-)
L3	0.25	80	49.2	0.12 (-)
L4	0.25	110	73.3	0.05 (-)

* : 50% cut-off diameter of Andersen 8 stage impactor

Cascade impactor에 의해 포집된 입자의 질량은 각 단별로 얻어지고 통상 히스토그램에 의해 표시된다. 그러나 실제의 각 단별 포집효율 특성은 기울기를 가지는 곡선의 형태이며 어떤 입경의 입자가 다수의 분리단에 포집되기 때문에 그 결과 측정된 입경분포는 실제보다 넓게 퍼지게 된다. 따라서 실제의 포집 특성을 고려하여 보다 정확한 입경분포를 추정하는 방법이 제안되어져 왔는데, 주로 입경분포 형태를 가정하지 않는 방법인 비선형 반복법(Twomey, 1975)이 주로 사용되고 있다. 일반적으로 impactor의 전체 분리단 수를 n 이라 할 경우, i 번째 분리단에 포집된 중량을 m_i , 그리고 전체 포집중량

을 m_0 라 하면,

$$y_i = \frac{m_i}{m_0} = \int_{D_{min}}^{D_{max}} K_i(D) \cdot f(D) \cdot dD \quad (i=1, \dots, n) \quad (1)$$

으로 표시가 된다. 여기서, D 는 입경, D_{min} , D_{max} 는 각각 포집입경의 상한값과 하한값, $f(D)$ 는 입경분포의 함수, $K_i(D)$ 는 응답함수이다. 그리고 i 번째 분리단의 포집효율을 $E_i(D)$ 이라 하면,

$$K_0(D) = E_0(D) \quad (2)$$

$$K_i(D) = E_i(D) \prod_{k=1}^{i-1} \{1 - E_k(D)\} \quad (k=1, \dots, n) \quad (3)$$

으로 나타낼 수 있다. 단, 여기서는 벽면손실은 고려하지 않고, back-up filter에서의 포집효율은 1로 계산하였다. 한편 $f(D)$ 를 구하기 위해 수치해석법으로 안정한 Twomey가 개발한 알고리즘 즉, 초기 추정치 $f^0(x)$ 에서 측정 중량과 계산치와의 비에 무계함수를 곱한 항의 식을 차례로 곱해서 수정하는 방법을 사용하면, $(k+1)$ 회 반복했을 경우의 값은

$$f^{k+1}(D) = f^k(D) [1 + (X_i^k - 1) w_i(D)] \quad (4)$$

$$X_i^k = y_i / \sum_{j=1}^m K_i(D_j) f^k(D_j) \Delta D_j \quad (5)$$

$$w_i(D) = K_i(D) \quad (i=1, \dots, n) \quad (6)$$

으로 표시된다. 여기서, m 는 대상입경 범위의 분할수, ΔD_j 는 입경분할 폭, $w_i(D)$ 는 무계함수이다. 이러한 Twomey의 방법은 알고리즘이 간단하고 퍼스널 컴퓨터로도 쉽게 계산 가능하기 때문에 널리 이용되어지고 있다. 그러나 실제 적용에 있어서는 무계함수, 응답함수, 반복정지기준 등의 인자가 추정치에 영향을 주기 때문에 이에 대한 검토가 필요로 하게 된다.

본 연구에서는 LPI에 의해 포집된 대기 에어로졸의 입경별 농도 측정 결과로부터 Twomey의 방법 에다 반복정지기준 등의 새로운 인자들을 포함한 방법으로 입경분포 곡선을 작성하였는데(東野 등, 1996), 그림 2는 SO_2 의 입경분포(샘플링 기간 : 1995. 7. 24~28일, Run 1)을 히스토그램과 본 연구에서 추정된 방법으로 표시한 것이다. 여기서, 가로축의 D_p 는 입자의 입경(μm)이며, 세로축의 $\Delta M / \Delta \text{Log}(D_p)$ 는 각 분리단의 포집량을 입경별 $\Delta \text{Log}(D_p)$ 의 간격으로 표시된 부분포집량 $\Delta M (\mu g/m^3)$ 을 의미한

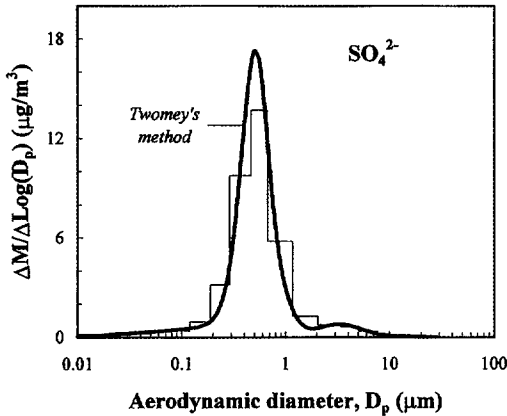


Fig. 2. Sulfate size distribution estimated by histogram and Twomey's method (July 1995, Run 1).

다. 그 결과 히스토그램만으로는 거의 단일형의 입경분포 밖에 얻을 수 없었지만 본 연구에서 검토한 방법으로는 입경 3 μm 부근의 영역에서도 작은 피크가 나타났다. 일반적으로 SO₄²⁻의 입경분포 특성은 발생원에 따라 CaSO₄ 등의 1차입자인 조대입자와 (NH₄)₂SO₄ 등의 SO₂ 가스상물질의 산화에 의해 생성되는 2차입자인 미세입자로 구성되는 것으로 알려져 있어(日本化學會, 1990; 최금찬 등, 1994), 본 연구에서 검토한 새로운 입경분포의 곡선 작성 방법에 의해 SO₄²⁻의 이산형 분포가 재현되었다.

4. 결과 및 고찰

4.1 대기 에어로졸 입자의 입경분포 특성

본 연구에서는 월 1회씩 1년간 12개의 대기 에어로졸 입자를 입경별로 채취하였는데, 특히 계절별 특성을 정확히 파악하기 위해서 시료채취 기간 중 총흡인 유량, 날씨(맑음) 등을 고려하여 서로 비슷한 조건인 여름철 중 Run 1(1995. 7. 24~28일, 흡인량 127 m³), 가을철 중 Run 4(1995. 10. 10~13일, 흡인량 112 m³), 겨울철 중 Run 6(1995. 12. 13~16일, 흡인량 117 m³), 봄철 중 Run 10(1996. 4. 23~26일, 흡인량 105 m³)의 계절별 1개씩의 시료를 중심으로 설명하였다.

전반적으로 총질량 입경분포의 형태는 월별 큰 차이 없이 입경 1~2 μm 사이를 중심으로 한 이산

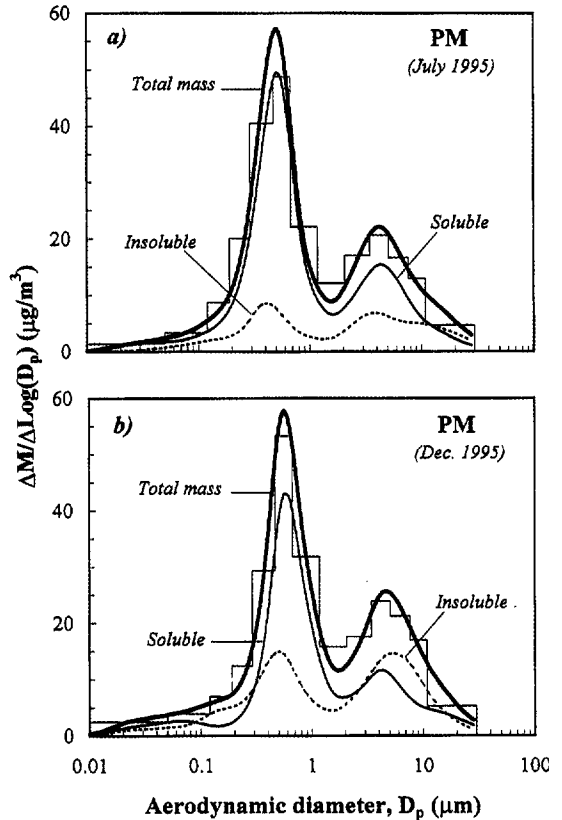


Fig. 3. Seasonal variation of mass size distributions of particulate matter. a) Run 1 (July 1995), b) Run 6 (Dec. 1995).

형의 입경분포가 표시되었으며 그 중 여름(Run 1)과 겨울(Run 6)에 각각 포집한 시료의 질량 입경분포를 그림 3에 그리고, 계절별로 포집한 시료에 대해 각 분리단위의 불용해성과 용해성 그리고 총질량 농도를 표 3에 나타내었다. 그림 3에서 가는 점선, 가는 실선, 굵은 실선은 각각 불용해성(insoluble), 용해성(soluble) 그리고 총질량(total = insoluble + soluble) 농도의 입경분포 곡선이며, 총질량 농도는 불용해성과 용해성 농도의 합을 의미한다. 또한 총질량의 입경분포는 히스토그램과 비선형 반복법으로 추정된 곡선으로 불용해성과 용해성 성분은 비선형 반복법에 의한 곡선으로 표시하였다.

대기 에어로졸 입자의 여름(Run 1)과 겨울(Run 6)의 총질량 농도의 입경분포 형태는 도시 대기 에어로졸 입자의 전형적 형태인 이산형 분포를 나타

Table 3. Seasonal variation of particle concentrations in each LPI stage.

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

LPI Stage	July 1995 (Run 1)			Oct. 1995 (Run 4)			Dec. 1995 (Run 6)			April 1996 (Run 10)		
	Total	Inso.	Sol.	Total	Inso.	Sol.	Total	Inso.	Sol.	Total	Inso.	Sol.
0	2.82	1.57	1.25	1.69	1.07	0.62	3.15	1.53	1.62	5.14	4.00	1.14
1	1.88	0.78	1.10	1.60	0.71	0.89	2.55	1.70	0.85	3.81	2.47	1.33
2	3.06	0.94	2.12	2.67	0.89	1.78	3.91	2.38	1.53	5.42	3.62	1.81
3	3.60	1.10	2.51	3.02	1.60	1.42	4.17	2.21	1.96	5.61	3.04	2.57
4	3.84	1.25	2.59	2.49	1.78	0.71	3.83	1.87	1.96	4.28	3.04	1.24
5	2.51	0.63	1.88	2.05	1.07	0.98	3.32	1.19	2.13	3.04	1.52	1.52
6	4.94	0.78	4.15	5.16	0.71	4.45	7.74	1.87	5.87	7.61	1.71	5.90
7	8.38	0.94	7.44	9.25	1.24	8.00	9.10	2.21	6.89	13.03	1.71	11.32
8	8.85	1.72	7.13	7.03	1.07	5.96	5.78	2.38	3.40	10.94	2.28	8.66
9	3.06	0.63	2.43	3.11	0.89	2.22	1.87	1.02	0.85	4.28	1.33	2.95
10	1.57	0.47	1.10	1.78	0.36	1.42	1.36	1.02	0.34	1.90	1.14	0.76
11	1.25	0.47	0.78	1.33	0.53	0.80	1.53	0.68	0.85	1.81	1.52	0.29
back-up	0.94	0.16	0.78	1.69	0.36	1.33	1.70	0.68	1.02	2.38	1.52	0.86
Sum	46.69	11.44	35.25	42.86	12.27	30.59	50.00	20.75	29.25	69.26	28.92	40.34
Coarse	17.71	6.27	11.44	13.52	7.11	6.40	20.92	10.88	10.03	27.31	17.70	9.61
Fine	28.99	5.17	23.82	29.35	5.16	24.19	29.08	9.86	19.22	41.96	11.23	30.73

total : (insoluble + soluble) fraction,

coarse : diameter > 1.17 μm particle,fine : diameter < 1.17 μm particle.

내었으나 미세입자 영역이 조대입자 영역의 농도보다 높게 표시되었으며, 불용해성과 용해성의 기여는 전반적으로 입경 1~2 μm 이하의 미세입자 영역에서는 계절에 관계없이 용해성 성분이 월등히 높았다. 그러나 겨울의 경우 특히, 입경 0.12 μm (LPI-L3 단) 부근에서는 불용해성의 기여가 약간 높게 나타났다. 이것은 연소과정 등에 의해 발생하는 탄소 입자의 영향으로 판단되는데 (Countess *et al.*, 1981), 본 실험에서도 이러한 계절에 탄소 입자에 의한 특징이라 추측되는 짙은 검은색의 잔존물이 여과 필터 위에 많이 나타나는 것으로 확인되었으며, 표 3에 나타낸 것과 같이 봄 (Run 10)의 경우도 이러한 경향을 표시하였다.

표 3에서 계절별 총질량 농도는 봄 > 겨울 > 여름 > 가을 (Run 4)의 순으로 높게 나타났고, 용해성 성분이 불용해성 성분의 농도보다 높았다. 그리고 입경 1.17 μm (LPI-5단 기준)을 중심으로 한 조대입자와 미세입자 영역에 있어, 전반적으로 총질량농도는 미세입자 영역, 용해성 성분의 농도는 미세입자 영역에서 각각 높게 나타났다. 불용해성 성분에 대해서는 겨울은 특히 LPI-2단 (중심입경 5.07 μm) 부근에서 그리고, 봄은 조대입자 전체 영역에 걸쳐 그 기여가 높은 것으로 확인되었는데, 겨울철의 경우 일년 중 대기가 가장 안정하여 불용해성 성분의 토

양입자나 도로분진 (Kasahara *et al.*, 1996)의 입자상 물질이 대기가 건조하여 대기에 체류하기 쉽기 때문이라 생각되며, 토양입자 기원의 발생원 영향을 크게 받는 봄 역시 조대입자 영역에서의 기여가 큰 것으로 나타났다.

4.2 이온 성분의 농도 특성

대기 에어로졸의 용해성 성분 중 중요한 무기 이온성분인 음이온 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , 양이온 Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 여름 (Run 1), 겨울 (Run 6) 입경분포 특성을 그림 4에, 그리고 표 4에는 여름, 가을, 겨울의 농도 및 분석이 완료된 Run 1~Run 6의 6개 시료에 대한 평균농도와 편차 그리고 질량 기준의 적산분포 50% 입경 (MMD), 기하 표준편차 (σ_g)의 평균치를 나타내었다. 그림 4에서 실선, 점선은 각각 여름 (Run 1), 겨울 (Run 6)의 입경분포 곡선이다.

그림 4에서 이온성분의 입경분포 특성을 살펴보면, Cl^- , NO_3^- 의 경우 여름, 겨울 모두 조대입자와 미세입자 영역에 피크를 나타내는 이산형 입경분포를 표시하였지만 겨울에는 미세입자 영역에서 여름에는 조대입자 영역에서 높은 농도로 나타났다. 일반적으로 Cl^- , NO_3^- 의 경우 비교적 증기압이 높은 (휘발성이 강한) 물질로서 기온 의존성을 고려할 수 있는데 (原宏 등, 1983; 日本化學會, 1990), 본 연구

Table 4. Concentration of anion and cation in soluble component.

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

Ion	July 1995 (Run 1)		Oct. 1995 (Run 4)		Dec. 1995 (Run 6)		Average (Run 1-6)					
	Coarse	Fine	Coarse	Fine	Coarse	Fine	Coarse		Fine		Total	
	Con.	Con.	Con.	Con.	Con.	Con.	Con.	Dev.	Con.	Dev.	MMD(mm)	σ_g
Cl^-	0.79	0.23	0.41	0.35	0.67	0.65	$0.59 \pm (0.24)$		$0.47 \pm (0.22)$		1.56	5.1
NO_3^-	1.85	0.16	1.42	0.83	1.42	2.50	$1.66 \pm (0.46)$		$1.11 \pm (1.04)$		2.41	3.0
SO_4^{2-}	0.62	6.63	0.49	6.59	0.82	4.53	$0.64 \pm (0.13)$		$6.25 \pm (3.22)$		0.56	2.4
Na^+	0.73	0.22	0.67	0.53	0.56	0.07	$0.62 \pm (0.31)$		$0.30 \pm (0.26)$		2.08	4.5
NH_4^+	0.05	2.49	0.01	1.99	0.15	2.00	$0.07 \pm (0.06)$		$2.24 \pm (1.20)$		0.45	2.1
K^+	0.19	0.48	0.30	0.55	0.14	0.30	$0.21 \pm (0.06)$		$0.58 \pm (0.20)$		0.65	4.8
Ca^{2+}	0.36	0.06	0.54	0.26	0.61	0.29	$0.53 \pm (0.11)$		$0.26 \pm (0.13)$		2.29	5.2
Mg^{2+}	0.14	0.03	0.12	0.03	0.14	0.04	$0.15 \pm (0.05)$		$0.04 \pm (0.02)$		2.43	3.8

coarse : diameter > 1.17 μm particle,

fine : diameter < 1.17 μm particle,

total : (coarse + fine) particle,

MMD : aerodynamic mass median diameter,

σ_g : geometric standard deviation.

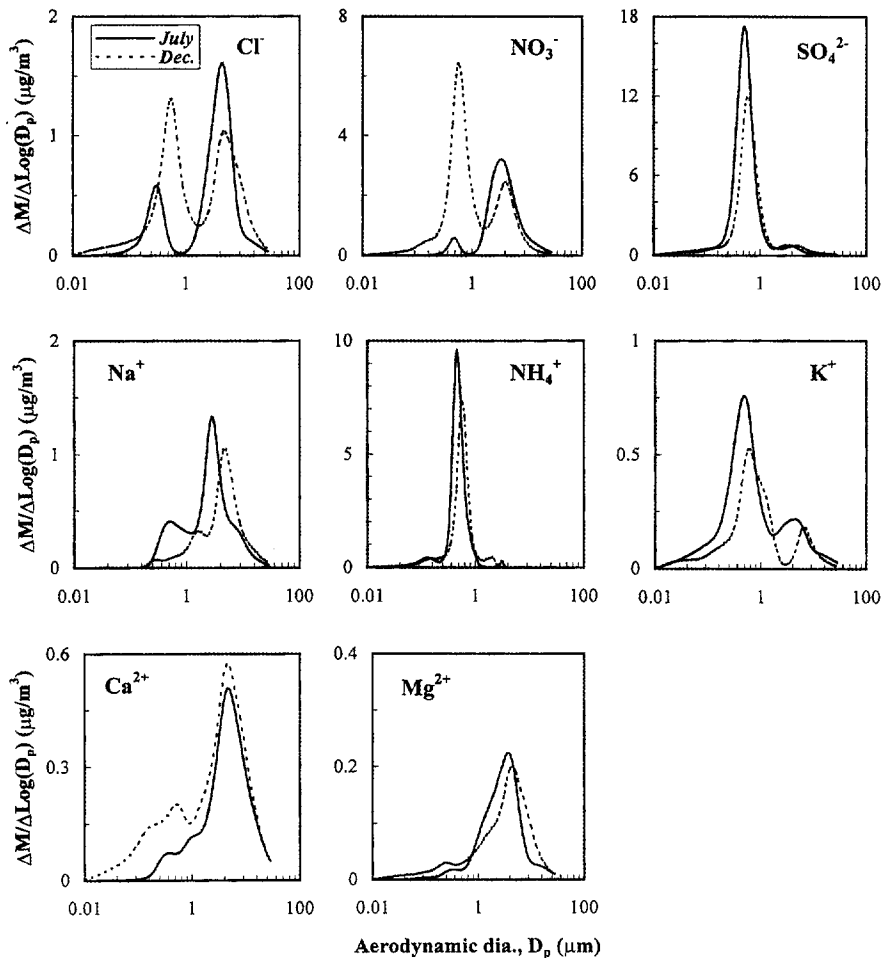


Fig. 4. Seasonal variation of mass size distributions of anion and cation.
(solid line : July 1995, dotted line : Dec.1995).

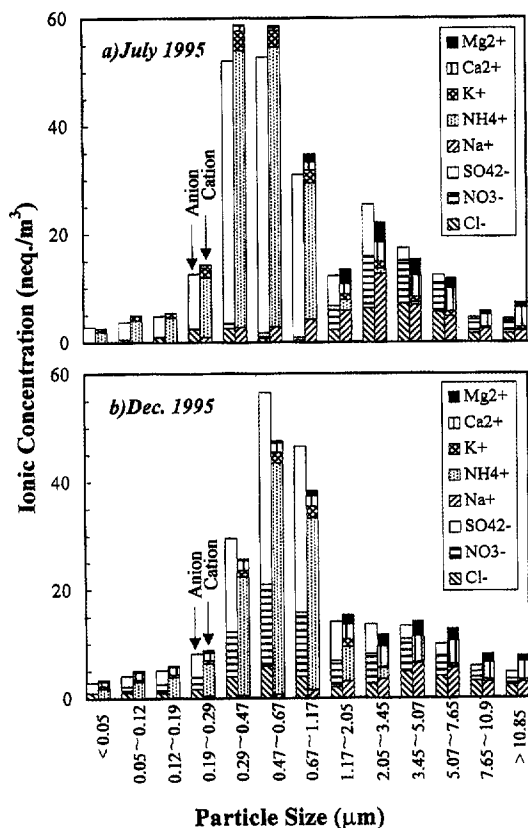


Fig. 5. Ion equivalent balances in various size ranges. a) Run 1 (July 1995), b) Run 6 (Dec. 1995).

의 결과에서는 특히 미세입자 영역에서의 농도 변화가 큰 것으로 보아 미세입자가 조대입자보다 기온 의존성이 더 큰 것으로 판단된다. 그리고 SO_4^{2-} , NH_4^+ 의 경우는 여름, 겨울 모두 미세입자 영역에 큰 피크를 가지는 입경분포의 특성을 나타내고 있었으며, Cl^- 처럼 계절에 따른 입경분포 형태의 큰 변동은 없었다. 표 4에서 각 이온성분에 대한 평균 질량농도를 보면 미세입자 영역에서는 높은 농도 피크를 나타냈던 SO_4^{2-} 가 가장 높고 그 다음으로는 NO_3^- , NH_4^+ 의 순이었다. 그리고 전입경에 대한 MMD는 $0.56 \sim 2.43 \mu m$ 의 범위를 나타내고 있으며, 특히 Mg^{2+} 이 $2.43 \mu m$ 로 가장 크고, NH_4^+ 은 $0.45 \mu m$ 로 가장 작았다.

그림 5는 여름과 겨울에 포집한 대기 에어로졸의 용해성 성분 중 Σ 음이온 = $(Cl^- + NO_3^- + SO_4^{2-})$, Σ 양

이온 = $(Na^+ + NH_4^+ + K^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 의 당량농도를 각 입경별로 표시한 것이다. 전 입경의 (Σ 양이온/ Σ 음이온)의 농도 비는 여름과 겨울이 각각 1.1과 1.0으로 입경별 농도 비는 다소의 차이가 있었으나 전체적으로는 비교적 양호한 이온 평형을 유지하였다. 그리고 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 의 4종류 이온성분만의 농도는 총질량 농도의 약 1/3, 용해성 성분 농도의 약 1/2로 나타났다. 특히 이온성분 중 가장 높은 농도로 나타난 SO_4^{2-} , NH_4^+ 의 2개 이온은 거의 LPI-L1단 (중심입경 $0.29 \mu m$) ~ LPI-6단 (중심입경 $0.67 \mu m$) 사이에서 최대 농도 피크를 표시하였으며 전체 이온성분 농도의 1/3 이상을 차지하였다.

4.3 계절별 원소농도 특성

전반적으로 각 원소의 질량 입경분포 형태는 음이온 성분과 같은 계절별 큰 차이를 보이지는 않았는데, 그림 6에는 인위적 발생원의 영향을 가장 많이 받을 것으로 생각되는 겨울(Run 6)의 대기 에어로졸 중 12원소에 대해 불용해성, 용해성 그리고 총질량 농도의 입경분포를 그리고 표 5에는 계절별 12원소의 조대입자 영역, 미세입자 영역별 농도와 용해성의 비(SR)로 나타내었다. 그림에서 가는 점선, 가는 실선, 굵은 실선은 각각 불용해성, 용해성, 총질량 농도의 입경분포 곡선이다.

그림 6에서 겨울(Run 6) 각 원소의 총질량 입경분포는 대부분이 이산형 입경분포의 형태를 표시하였다. 특히 Si, Ca, Fe의 경우 조대입자 영역에서 높은 농도 피크가 나타났으나, Si, Fe는 불용해성 성분의 농도가 높은 반면 Ca는 용해성 성분의 농도가 높은 것으로 확인되었다. 또한 S, K, Zn의 경우 미세입자 영역에서 높은 농도 피크가 나타났으나, K는 특히 조대입자 영역에서는 불용해성의 농도가 높았고 S는 거의 대부분의 농도가 용해성의 상태로 존재하였다. 결국 각 원소의 총질량 입경분포의 형태가 복잡한 것은 입경별 불용해성과 용해성 성분의 기여차 때문이며, 양성분의 기여차는 발생원의 형태에 따라서 달라질 수도 있다고 생각된다. 표 5에서 각 원소의 계절별 농도 특성은 전반적으로 봄(Run 10)이 가장 높은 농도를 그리고 가을(Run 4)이 가장 낮은 농도를 표시하였으며, 특히 봄에는 토양 기원의 원소라 생각되는 조대입자 영역의 Si, Ca, Ti, Fe 농도가 다른 계절보다 높았다.

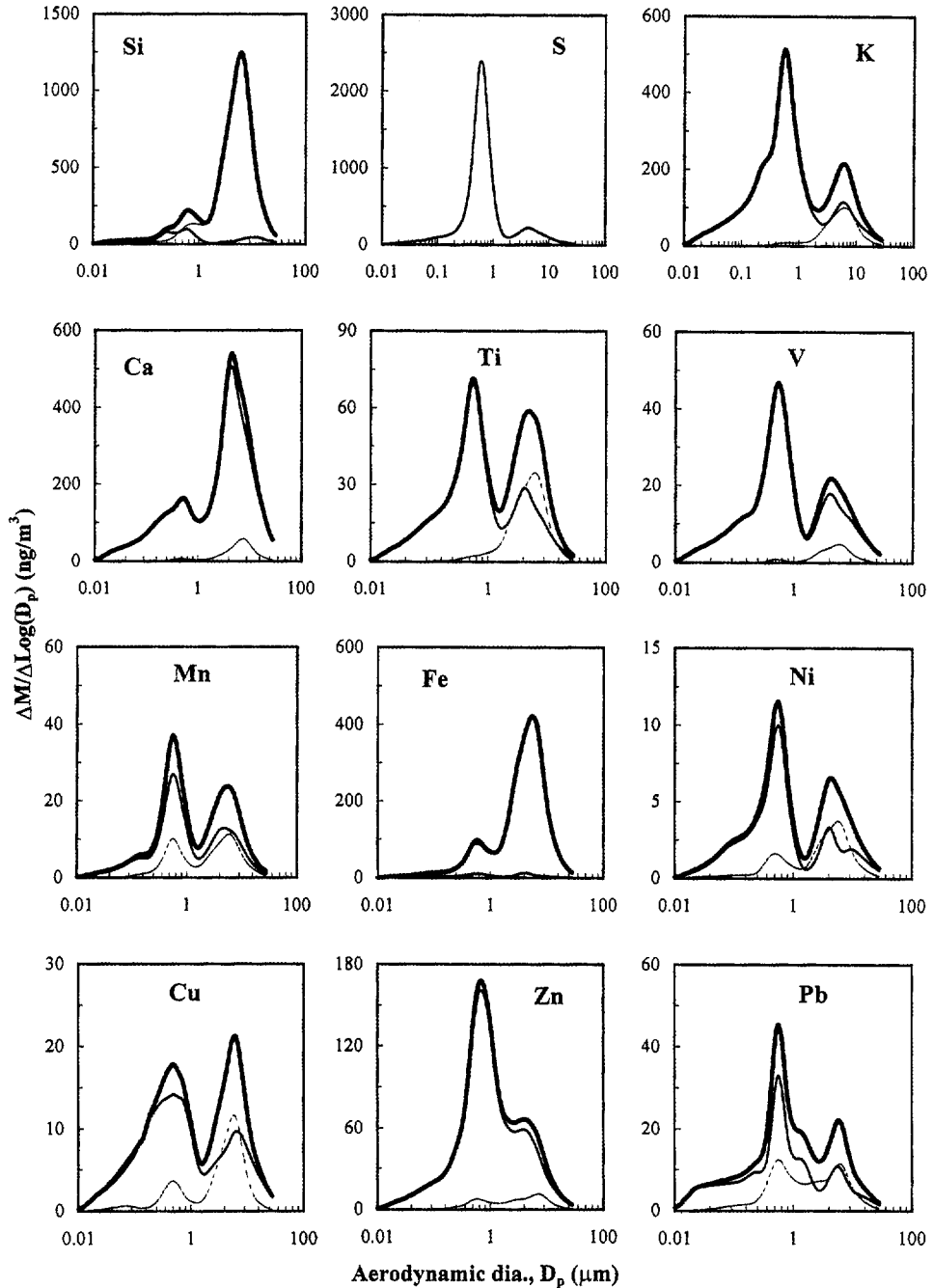


Fig. 6. The mass size distributions of 12 elements in atmospheric aerosols estimated by Twomey's method (Run 6). Thin solid=soluble, thin dotted line=insoluble, thick solid line=(soluble+insoluble).

한편 PIXE법과 IC법으로 각각 분석된 S($\times 3$): SO_4^{2-} , K: K^+ , Ca: Ca^{2+} 의 사이에는 PIXE법으로 분석된 농도 값이 IC법 보다 낮게 나타났는데, 그 이유는 용해성 성분의 전처리 방법이나 분석용 시료량

Table 5. Seasonal variation of 12 elemental concentrations and water soluble fraction. (unit : ng/m³)

Element	July 1995 (Run 1)				Oct. 1995 (Run 4)				Dec. 1995 (Run 6)				April 1996 (Run 10)			
	Coarse		Fine		Coarse		Fine		Coarse		Fine		Coarse		Fine	
	Con.	SR	Con.	SR	Con.	SR	Con.	SR	Con.	SR	Con.	SR	Con.	SR	Con.	SR
Si	718.7	(0.31)	262.8	(0.88)	345.0	(0.10)	72.3	(0.66)	758.1	(0.04)	153.4	(0.51)	2273.7	(0.24)	760.2	(0.87)
S	157.3	(0.95)	1281.6	(1.00)	42.1	(0.99)	564.0	(1.00)	195.1	(0.98)	924.4	(1.00)	243.0	(0.94)	1327.4	(1.00)
K	188.4	(0.79)	247.4	(0.99)	227.2	(0.89)	264.2	(0.99)	167.9	(0.63)	328.3	(0.98)	380.9	(0.60)	345.3	(0.98)
Ca	163.2	(0.84)	45.8	(0.93)	125.9	(0.92)	62.5	(0.98)	387.2	(0.92)	161.9	(0.98)	568.3	(0.84)	173.8	(0.97)
Ti	26.3	(0.37)	14.5	(0.88)	16.7	(0.50)	14.1	(0.95)	44.0	(0.49)	48.7	(0.96)	171.9	(0.67)	97.9	(0.96)
V	9.2	(0.81)	14.5	(0.96)	5.9	(0.82)	10.4	(0.98)	17.2	(0.83)	30.6	(0.99)	23.9	(0.76)	24.6	(0.97)
Mn	11.6	(0.60)	10.4	(0.77)	7.3	(0.74)	6.1	(0.87)	18.0	(0.58)	19.8	(0.77)	24.3	(0.43)	17.0	(0.63)
Fe	218.6	(0.01)	41.0	(0.07)	101.8	(0.06)	21.3	(0.41)	276.0	(0.02)	58.1	(0.15)	606.2	(0.08)	119.6	(0.24)
Ni	3.3	(0.81)	5.1	(0.89)	1.7	(0.64)	2.4	(0.87)	4.7	(0.49)	7.1	(0.87)	8.7	(0.46)	8.8	(0.77)
Cu	13.5	(0.68)	14.4	(0.87)	6.7	(0.54)	5.9	(0.87)	14.7	(0.58)	16.3	(0.87)	24.5	(0.56)	22.9	(0.86)
Zn	47.7	(0.86)	74.9	(0.96)	24.3	(0.89)	31.6	(0.96)	67.6	(0.88)	100.1	(0.96)	74.6	(0.78)	125.0	(0.93)
Pb	20.3	(0.58)	26.6	(0.81)	8.0	(0.64)	9.0	(0.68)	18.4	(0.54)	27.1	(0.75)	29.3	(0.45)	31.6	(0.66)

coarse : diameter > 1.17 μm particle, fine : diameter < 1.17 μm particle, SR : water soluble ratio = [soluble/(soluble+insoluble)] fraction.

Table 6. Mean atmospheric particle concentrations and water soluble fraction of PM and 12 elements.

Element	Fine (Dia.<1.17 μm)			Coarse (Dia.>1.17 μm)			Total (Coarse + Fine)								
	Con. (ng/m ³)			Con. (ng/m ³)			Con. (ng/m ³)			Stage No. ¹⁾		MMD (μm)		σ _g	
	Ave.	Dev.	SR	Ave.	Dev.	SR	Ave.	Dev.	SR	Total	Inso.	Sol.	Ave.	Dev.	Ave.
PM ²⁾	26.0±8	0.72	16.3±4	0.45	42.3±10	0.61	7	2	7	1.05±0.24	4.53±0.26				
Si	313 ±317	0.82	848 ±860	0.29	1160 ±1177	0.43	2	2	7	2.75±0.69	4.81±0.74				
S	891 ±855	1.00	157 ±156	0.97	1047 ±1012	0.99	7	2	7	0.59±0.10	3.19±0.91				
K	325 ±332	0.99	224 ±228	0.77	549 ±560	0.90	7	2	7	0.84±0.18	5.64±1.04				
Ca	113 ±119	0.97	278 ±288	0.90	390 ±407	0.92	2	0	2	2.23±0.51	5.36±1.39				
Ti	31.1±33	0.95	43.7±45	0.57	74.8±78	0.73	5	2	5	1.47±0.37	5.47±1.03				
V	17.2±17	0.98	12.7±13	0.84	29.8±30	0.92	8	2,3	8	0.93±0.18	5.22±1.00				
Mn	11.1±11	0.77	13.3±14	0.62	24.4±25	0.69	7	2	7	1.42±0.07	5.06±0.58				
Fe	57.4±59	0.31	248 ±250	0.12	305 ±309	0.16	3	3	1	3.10±0.31	3.61±0.39				
Ni	5.3±5	0.85	5.3±5	0.71	10.6±11	0.78	8	0,3	8	1.15±0.25	5.79±1.11				
Cu	15.7±16	0.89	14.9±15	0.70	30.6±31	0.80	6	2	6	1.06±0.19	5.66±0.85				
Zn	66.1±65	0.94	43.4±43	0.86	109 ±108	0.91	6	7	6	0.95±0.17	3.98±1.04				
Pb	19.9±19	0.73	16.4±16	0.61	36.3±35	0.68	7	4	7	1.07±0.27	4.77±1.04				

total : (soluble + insoluble) fraction, SR : water soluble ratio = [soluble/(soluble+insoluble)] fraction, MMD : aerodynamic mass median diameter, σ_g : geometric standard deviation, ¹⁾ : the stage number at max. of size distribution curve, ²⁾ : PM unit (μg/m³).

의 차이 등으로 인한 결과로 보이며, 특히 용해성 성분 중 휘발성질이 강한 S의 경우 적외선 램프에 의한 PIXE 분석용 시료 작성시 그 일부가 휘발되었다고 생각할 수 있어 앞으로 휘발성이 강한 성분의 액체에서 고체 시료로의 전처리 방법에 대해 검토할 필요가 있다(박정호 등, 1997).

4.4 원소별 불용해성과 용해성 성분의 비
대기 에어로졸 입자를 불용해성과 용해성 성분으

로 구별하는 것은 대기 에어로졸의 rainout, washout의 습성침착 과정이나 동·식물체로의 흡수 과정을 설명할 때 중요한 정보의 하나로 생각할 수 있다(박정호 등, 1996). 표 6에는 월 1회씩 1년간 샘플링 한 대기 에어로졸 입자와 12원소의 미세입자, 조대입자 그리고 전입경 영역에 관한 각각의 농도, 용해성 성분의 비(SR) 그리고 전입경에 관한 질량 기준의 적산분포 50% 입경(MMD), 기하 표준편차(σ_g)의 평균치를 표시하였다.

전반적으로 Si, Ca, Fe은 조대입자가 미세입자 영역의 농도보다 2배 이상 높게, S는 미세입자 영역의 농도가 월등히 높게 나타났다. 또한 모든 성분에서 미세입자의 용해성 성분의 비는 조대입자의 용해성 성분에 비해 높았다. 용해성 성분의 최대 농도 피크는 대부분의 원소가 LPI-7단(중심입경 0.47 μm) 부근의 미세입자 영역에서 표시되었으나, Ca의 경우는 LPI-2단(중심입경 5.07 μm)의 조대입자 영역에서 용해성 성분의 최대 피크를 나타냈다. 그리고 불용해성 성분의 최대 농도 피크는 대부분의 원소가 LPI-2단 부근의 조대입자 영역에서 나타났으며, 12 원소 중 불용해성 비가 가장 높은 Fe의 경우는 LPI-3단(중심입경 3.45 μm)에서 최대 농도 피크를 표시하였다. 각 원소의 MMD는 0.59~3.10 μm의 범위를 표시하였으며, 특히 Fe 3.10 μm, Si 2.75 μm의 순으로 크고, S 0.59 μm로 가장 작은 등 대체적으로 불용해성 성분의 비가 높은 원소일수록 MMD의 입경이 크게 나타났다. 한편 미세입자 영역에 존재하는 금속원소의 대부분은 그 유래로부터 산화물의 상태로 존재하고 있는 것으로 생각할 수 있으나 표 6에 나타난 것처럼 용해성 성분의 비가 높은 것으로 보아 금속 산화물의 상태보다는 물에 용해하기 쉬운 염의 상태로 변화하여 존재할 가능성이 높은 것으로 추측된다.

5. 결 론

본 연구에서는 상세한 대기 에어로졸의 질량 입경분포 작성 등을 위해 LPI로 입경 0.05~30 μm 범위까지의 입자를 분별 채취하고, 미량 원소를 불용해성, 용해성 성분별로 파악한 결과 다음과 같이 요약하였다.

- 1) 대기 에어로졸 입자의 총질량 입경분포 형태는 대부분이 조대입자보다 미세입자 영역이 더 높은 농도를 가지는 이산형 분포가 나타났으며, 특히 미세입자 영역에서는 계절에 관계없이 용해성 성분이 월등히 높았다.
- 2) 이온성분 중 Cl⁻, NO₃⁻의 입경분포 형태는 특히 미세입자 영역에서 계절에 따른 변화가 크게 나타났으며, 미세입자 영역에서 높은 피크를 나타낸 SO₄²⁻, NH₄⁺는 전체 이온 당량 농도의 1/3 이상을 차지하였다.

3) 조대입자 영역에서 높은 농도 피크를 나타낸 Si, Ca, Fe의 경우 Si, Fe은 불용해성 성분, Ca은 용해성 성분의 기여도가 높았으며, 미세입자 영역에서 높은 농도 피크를 나타낸 S, K, Zn의 경우 K는 조대입자 영역에서 불용해성 성분, S는 거의 대부분이 용해성 성분으로 그 기여도가 높았다.

4) 전반적으로 원소별 용해성 성분의 비는 미세입자 영역이 조대입자 영역 보다 높았으며, 불용해성과 용해성 성분의 최대 농도 피크는 대부분의 원소가 각각 LPI-2단(중심입경 5.07 μm), LPI-7단(중심입경 0.47 μm) 부근에서 나타났다.

참 고 문 헌

박정호, 최금찬, 카사하라 미키오(1996) 강수에 의한 대기 에어로졸 입자의 세정 특성, 한국대기보전학회지, 12(2), 159-165.

박정호, 최금찬(1997) 다원소 동시분석법 PIXE법의 정량성 평가, 한국분석과학회지, 인쇄중.

최금찬, 박정호, 임경택(1994) 대기 에어로졸중 음이온 성분에 대한 입경분포의 특성, 한국대기보전학회지, 10(2), 124-129.

천만영, 조기철, 여현구(1997) 도시대기 중에 부유하는 미세입자중 음이온의 농도분포 특성, 한국대기보전학회지, 13(1), 1-7.

笠原三紀夫(1994) 大氣中における粒子の舉動, 大氣汚染學會誌, 29(6), A93-A101.

西川雅高, 金森 悟, 金森陽子, 溝口次夫(1987) 大氣エアロゾル中の水溶性と不溶性の粒經別濃度分布とその化學組成, エアロゾル研究, 2(4), 294-303.

西川雅高, 金森 悟, 金森陽子, 溝口次夫(1987) アンダセーンプラー用各種捕集材中の不純物量, 分析科學, 36, T123-T128.

日本化學會(1990) 大氣の化學, 學會出版センター, 123pp.

東野 達, 朴廷鎬, 笠原三紀夫(1996) 低壓インパクトを用いた大氣エアロゾル粒子の粒經分布測定におけるデータ處理, エアロゾル研究, 11(2), 137-144.

原 宏, 本多浩一, 長良健次, 後藤敦子(1983) 大氣中の鹽化物イオンおよび硝酸イオンエアロゾルの粒經分布の季節變動, 日本化學會誌, (8), 1221-1225.

Countess, R.J., S.H. Cadle, P.J. Groblicki, and G.T. Wolff

- (1981) Chemical analysis of size-segregated samples of Denver's ambient particulate, *JAPCA*, 31(3), 247-252.
- Hering, S.V. and V.A. Marple (1986) Cascade Impactor: Sampling & Data Analysis, Am. Ind. Hyg. Assoc., 103pp.
- Hidy, G.M. (1972) *Aerosols and Atmospheric Chemistry*, Academic Press.
- Johansson, T.B., R. Akselsson, and J.A.E. Johansson (1970) X-ray analysis : Elemental trace analysis at the 10-12 ng level, *Nucl. Instr. and Meth.*, 84, 141-143.
- Johansson, J.A.E. and J.L. Campbell (1988) *PIXE*, John Wiley & Sons Ltd., 200pp.
- Kasahara, M., J.H. Park, and K. Yamamoto (1996) Characterization of atmospheric aerosols separated by particle size and water solubility using PIXE analysis, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, B109/110, 471-475.
- Twomey, S. (1975) Comparison of constrained linear and an iterative nonlinear algorithm applied to the indirect estimation of particle size distributions, *J. Comput. Phys.*, 18, 188-200.
- Valkovic, V. (1989) *X-ray Spectroscopy in Environmental Sciences*, CRC Press, 133pp.
- Whitby, K.T. (1978) The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmos. Environ.*, 12(1), 135-159.