

서울지역 미세먼지(PM₁₀) 중 이온성분의 존재형태 추정 Ion Compositional Existence Forms of PM₁₀ in Seoul Area

이경빈 · 김신도[†] · 김동술*
Kyoung-Bin Lee · Shin-Do Kim[†] · Dong-Sool Kim*

서울시립대학교 도시과학대학 환경공학과
*경희대학교 환경학 및 환경공학과

Department of Environmental Engineering, University of Seoul

*Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University

(Received November 25, 2014; Revised February 25, 2015; Accepted March 30, 2015)

Abstract : Particulate matter (PM) has emitted in many regions of the world and is causing many health-related problems. Thus reasonable politics and solutions are needed to reduce PM in Seoul. Further it is required to clearly explain the major portions of chemical components contained in PM₁₀ to figure out the characteristics of PM₁₀, and to develop effective reduction measures in order to decrease the adverse effects of PM₁₀. PM₁₀ samples were collected in Seoul and analyzed their ions to examine the physical and chemical characteristics of ionic species. Since hydrogen ion (H⁺) and carbonate ion (CO₃²⁻) cannot be analyzed by Ion chromatography (IC), concentrations of H⁺ and CO₃²⁻ were initially estimated by pH and equivalent differences between anions and cations in this study. Starting from the study findings, good combination results for compositional patterns between anions and cations were obtained by applying a mathematical modelling technique that was based on the mass balance principle. The ions in PM₁₀ were combined with H⁺, CO₃²⁻, and supplement for NO₃⁻, Cl⁻ formed such compounds NH₄Cl, NH₄NO₃, CaSO₄, (NH₄)₂SO₄, NaNO₃, NaCl, Na₂CO₃, and (NH₄)₂CO₃ in the study area.

Key Words : PM₁₀, Ion Balance, Carbonate Ions (CO₃²⁻), Hydrogen Ions (H⁺), Mathematical Model

요약 : 최근 들어 미세먼지에 의한 건강위해성에 대한 많은 문제가 지적되고 있다. 따라서 서울지역은 미세먼지를 줄이기 위한 합리적인 대책과 해결방안이 시급한 실정이다. 미세먼지의 악영향을 줄이기 위해서 우선 미세먼지의 구성성분 중 비율이 가장 많은 이온성분에 대한 명확한 해석이 선결되어야 하고, 이를 바탕으로 미세먼지의 특성을 파악하여 효과적인 저감 대책 수립 및 실천이 진행되어야 한다. 미세먼지 중 이온성분에 대한 물리화학적 특성을 해석하기 위하여 먼저 서울지역에서 미세먼지를 필터에 채취하고 이온성분 분석을 하였다. 그리고 이온크로마토그래피(IC)로 분석이 되지 않는 수소이온(H⁺)과 탄산이온(CO₃²⁻)은 pH와 음이온과 양이온의 당량비 차이로 농도를 추정하였다. 질량수지를 기본원리로 하는 수학적 모델링 적용 결과 음이온과 양이온의 결합형태를 도출할 수 있었다. 미세먼지의 결합에 사용된 이온은 IC로 분석한 8개 이온과 추가로 해석한 H⁺, CO₃²⁻이며, 본 연구에서 나온 존재형태는 NH₄Cl, NH₄NO₃, CaSO₄, (NH₄)₂SO₄, NaNO₃, NaCl, Na₂CO₃, 그리고 (NH₄)₂CO₃ 등이 주를 이루고 있는 것으로 추정되었다.

주제어 : 미세먼지, 이온밸런스, 탄산이온, 수소이온, 수학적 모델

1. 서론

대기 중 분진은 이온성분, 금속성분, 탄소성분으로 구성되어 있다. 이들은 발생원에서 직접 배출되는 1차입자(primary particle)와 대기 중 응집, 응축, 가스상 물질의 화학반응에 의해 생성된 2차입자(secondary particle)로 구성된다. 이러한 2차입자는 도시 대기 중 입자의 상당량을 차지하고 있으며, 미세먼지 중 약 35%에서 60% 정도가 이온성분으로 구성되어 있다.¹⁻⁴⁾ 즉, 미세먼지를 구성하는데 금속이나 탄소성분에 비해 이온성분이 가장 많은 양을 차지하고 있다. 또한 오염된 도시대기 중에서 무기이온성분은 황산염, 질산염, 암모늄염이 주로 차지하는 것으로 알려져 있다.^{1,5,6)} 그리고 미세먼지 중 2차입자의 생성은 많은 부분이 SO₂, NO_x, NH₃의 직접적인 배출로 인해 형성된다고 보고

되고 있다.⁷⁾

미세먼지의 효율적인 저감 대책을 수립하기 위해서는 오염물질이 어디에서 배출되거나 생성되는지, 대기 중에 어떤 상태로 존재하는지, 어떻게 소멸되는지 등을 상세히 알아야 적절한 대책을 강구할 수 있다. 이를 위해서는 미세먼지에 대한 중량농도 뿐만 아니라 화학성분분석과 미세먼지를 포함한 전체 입자상물질에 대한 정량적인 성분분석이 필요하나, 이에 대한 충분한 자료의 축적이 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 mini-volume air sampler (Model 4.1, Air-metrics Co., USA)를 이용하여 채취한 입자상물질의 이온성분을 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, IC)를 이용하여 양이온과 음이온으로 나누어 분석하였다. 또한, 수학적(chemical mass balance, CMB) 모델의 방법론을 응용하여 대

[†] Corresponding author E-mail: sdkim@uos.ac.kr Tel: 02-6490-2860 Fax: 02-2242-4962

기 중 미세먼지의 이온성분이 어떤 결합형태로 존재하는지를 규명하는 것을 목적으로 하였다.

2. 연구 방법

2.1. 채취 및 분석방법

지하철은 대표적인 대중교통수단으로 현재에도 노선이 지속적으로 확장되고 있으며, 노면 교통수단과 달리 교통체증에 영향을 받지 않는 등 많은 장점을 가지고 있어 도시의 대중교통 중 이용자 및 이용 빈도가 가장 높다.⁸⁾ 또한 한정된 공간에서 환기시설 등의 설비 등으로 인해 지하역사에서 발생하는 먼지가 외부로 유출이 되기도 한다. 시료채취는 도심지역에서 지하역사 근처의 미세먼지 특성을 알아보기 위하여 서울의 동북부에 위치하고 있는, 강북구 미아동에 소재한 M역사 환기구 옆 건물 3층 옥상에서 2010년 4월 21일부터 28일까지 (8일간), 7월 13일부터 21일까지(9일간), 10월 12일부터 19일까지 (8일간), 2011년 1월 11일부터 17일까지(7일간), 총 32일간 측정을 수행하였다.

대기 중 수용성 이온성분은 미세먼지를 구성하고 있는 주요성분으로 알려져 있다. 이와 같은 입자상물질 중의 이온성분을 파악하기 위해 필터를 이용하여 하루 한 장(24시간 동안 시료채취)의 시료를 채취하였다. 시료채취에 사용한 필터는 이온성분, 금속성분분석을 위하여 직경 47 mm, 공극크기 2 μm의 필터(Zeflour, PALL Corp., USA)를 사용하였으며, 필터에 시료를 채취하기 전 실리카겔이 들어있는 데시게이터(25±3°C, 30±5% RH) 내에서 48시간 동안 필터를 항량하였다. 중량측정은 10⁻⁶ g의 감도를 갖는 Electronic Micro-Balance (CPA2P-F, Sartorius, Germany)를 이용하여 항량한 필터의 중량을 3회 측정하였으며, 3회 측정값의 차이가 0.015 mg 미만인 값을 평균값으로 사용하였다. 그리고 탄소성분 분석을 위하여 수정섬유여지(Quartz microfiber filter, QM-A, 직경 47 mm, Whatman)를 사용하였다. 시료채취원리는 다음과 같다. 5 L/min의 유량으로 흡입된 공기 중의 입자가 mini-volume air sampler 내부의 impactor를 통과하면서 공기역학직경(aerodynamic diameter)이 10 μm보다 큰 입자는 관성력에 의해 공기의 흐름을 벗어나 충돌판에 부딪혀 제거되고, 통과한 10 μm 이하의 입자는 필터에 채취된다. 시료채취 후 필터는 다시 데시게이터에서 48시간 동안 항량한 후, 같은 방법으로 중량을 측정하여 중량농도를 구하였다.⁹⁾ Table 1에 시료채취방법 및 주요 분석기기를 간략히 나타내었다. 기존의 문헌에는 NaHSO₄ 등 수소이온(H⁺)을 포함하는 분진이 보고되고 있으나 H⁺이 IC에서는 분석이 되지 않으므로 H⁺은 구할 수 없었다.¹⁰⁾ 따라서 미세먼지가 채취된 필터의 용출액을 NeoMet pH/ISE Meter (PDC-700L, Istek Inc.)를 사용하여 pH를 측정된 뒤, 대기 중의 농도로 환산하여 H⁺농도를 구하였다. 여기에서 pH를 측정하여 계산된 H⁺에는 분진 속에 존재하는 각종 유기산과 무기산들이

Table 1. Sampling and analytical methods

Classification	Measuring equipment	Chemical components	Note
Sampling	Mini-volume portable air sampler (Model 4.1, Airmetrics Co., USA)	PM ₁₀	5 L/min, 24 hr
Weight	Electronic Micro-Balance (CPA2P-F)	weight	10 ⁻⁶ g
Ion analysis	Ion Chromatography (DX-400, Dionex)	- Anion : NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ - Cation : NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺	
Inorganic analysis	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES) Leeman Labs Inc.	- Ag, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Si, Ti, V, Zn	
Carbon analysis	Thermal Optical Transmittance, Sunset 社	- OC (organic carbon) - EC (elemental carbon)	
Hydrogen ion measurement	pH/ISE Meter (PDC-700L, Istek Inc.)	H ⁺	

있을 것으로 추정된다. 그러나 pH로 측정된 H⁺량이 전체 농도에 비해서 극히 적은 양이라 우선 모두 무기산의 H⁺이라고 가정하여 이온성분을 추정하였다.

분진 중 수용성 이온성분을 분석하기 위한 전처리하는 필터를 추출용기에 넣고 초순수 30 mL를 가한 후 초음파 추출기(Model 5210R-DTH, Branson Ultrasonics Inc., USA)에 넣어 30분간 추출하는 방법을 이용하였다. 전처리한 용액은 IC 분석시 컬럼의 막힘 현상을 방지하기 위하여 직경 47 mm, 공극크기 0.45 μm의 sterile 막여지(Whatman Corp., England)를 이용하여 여과하였다. 여액은 폴리프로필렌 재질의 50 mL centrifuge tube (Corning Inc., USA)에 넣어 4°C에서 냉장 보관하였다. 추출한 수용성 이온성분의 농도를 분석하기 위해 IC (Dionex, Model DX-400)를 사용하였다. 5개의 양이온(NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)과 3개의 음이온(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻)은 각각의 분리컬럼(separation column; Dionex Ionpac AS12A for anion and CS12 for cation)을 사용하여 분석하였다.

PM₁₀의 금속성분분석을 위하여, 미국 EPA에서 제시한 CWA (Clean Water Act)의 microwave 전처리법을 응용하였으며, Questron (Questron사, Model Q-15 MicroPrep)을 이용한 질산-염산 전처리 방법을 사용하였다. 이 전처리 방법은 microwave를 에너지원으로 이용하여 밀폐된 용기 내에서 시료를 산처리하는 방법으로 기존의 습식회화법(hot plate)에서 제기되었던 단점을 획기적으로 개선한 방법이다.¹¹⁾ 이를 위해 여지 시료를 절반의 비율로 절취하여 PFA liner에 넣은 후 61% 질산 7 mL와 35% 염산 3 mL를 가한 후 Questron에서 power 4와 3으로 각각 5분씩 가온하여 무기원소성분을 추출하였다. 추출한 용액은 필터(No. 5B, 110 mm, Advantec MFS Inc.)로 여과시킨 후 증류수를 이용하여 50 mL로 희석하였다. 시료용액은 50 mL 폴리프로필렌 튜브

(Corning Co., USA)에 담아 기기분석 때까지 4°C에서 냉장 보관하였다. 이와 같이 전처리가 끝난 시료용액은 ICP-AES 분석법(DRE ICP, Leeman Labs Inc)을 이용하여, Ag, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Si, Ti, V, Zn 14종의 금속 성분을 분석하였다.

탄소성분의 분석은 열광학적분석방법(thermal optical transmittance method)에 기초한 Sunset Laboratory Inc.의 탄소 분석장치를 이용하였다. 열광학적분석방법은 초기의 순수한 헬륨 환경에서 산소를 첨가하고 온도를 증가시킴으로써 탄소성분을 유기탄소(organic carbon, OC)와 원소탄소(elemental carbon, EC)로 선별하여 분석한다. 필터에 채취된 시료를 1×1.5 cm²으로 자른 다음, 시료를 오븐에 주입하고 헬륨과 산소를 이용하여 고온에서 연소시켜 여기서 발생하는 탄소를 메탄으로 전환시켜 불꽃이온화검출기(flame ionization detector, FID)로 검출하는 방식이다.

2.3. 탄산이온(CO₃²⁻) 가정

분석치는 양이온과 음이온이 균형을 잡아야 하나 분석되지 않는 성분으로 인하여 음이온과 양이온 수지의 불균형이 발생한다. 음이온과 양이온간의 불균형이 발생하는 이유는 IC로 분석되는 성분 외에도 대기 중에는 이온성분이 존재할 수 있으며, 이는 기존의 연구^{12,13)}에서 지적한 바와 같이 알칼리성에서 주요 이온성분으로 존재하는 탄산이온(CO₃²⁻)의 기여로 판단된다. 그러나 IC로는 CO₃²⁻의 분석이 이루어지지 않으므로 음이온 결핍현상이 발생한 것으로 추정할 수 있다.

본 연구에서는 이온성분은 음이온과 양이온이 당량비로 균형을 이루고 결합되어 있어야 한다는 가정 하에, 음이온과 양이온의 당량농도의 차이를 우선적으로 CO₃²⁻으로 가정하였다. CO₃²⁻ 이외에 유기산이나 NO₂⁻, F⁻ 등의 음이온 성분도 존재할 수 있으나 본 연구에서는 가장 많이 존재할 것으로 예상되는 CO₃²⁻을 음이온의 부족분으로 가정하였다. 따라서 양이온에 H⁺농도를 추가하고, 음이온의 부족분을 CO₃²⁻으로 가정한 다음 식 (1)~(4)로 CO₃²⁻을 추정하였다.

CM (Cation Microequiva In ets) =

$$\frac{Na^+}{23} + \frac{NH_4^+}{18} + \frac{K^+}{39} + \frac{Mg^{2+}}{12} + \frac{Ca^{2+}}{20} \quad (1)$$

$$AM (Anion Microequiva In ets) = \frac{Cl^-}{35.5} + \frac{NO_3^-}{62} + \frac{SO_4^{2-}}{48} \quad (2)$$

$$CO_3^{2-} (\mu eq / m^3) = [C + H^+] - A$$

$$= \left(\frac{Na^+}{23} + \frac{NH_4^+}{18} + \frac{K^+}{39} + \frac{Mg^{2+}}{12} + \frac{Ca^{2+}}{20} + \frac{H^+}{1} \right) - \left(\frac{Cl^-}{35.5} + \frac{NO_3^-}{62} + \frac{SO_4^{2-}}{48} \right) \quad (3)$$

$$CO_3^{2-} (\mu g / m^3) = CO_3^{2-} (equivalent) \times 30 \quad (4)$$

식 (1)은 양이온의 중량농도를 당량으로 변환하는 식이며, 측정된 H⁺농도를 포함시켰다. 식 (2)은 음이온의 중량농도를 당량으로 변환하는 식이다. 식 (3)은 식 (1)과 (2)의 차이로 CO₃²⁻를 구하는 식이다. 이와 같이 식 (3)에 의해 산출된 CO₃²⁻의 당량을 식 (4)와 같이 중량농도로 변환하였다.

2.4. 수학적(Chemical Mass Balance, CMB) 모델링

이온성분의 결합형태의 경우 상관분석이나 회귀분석 및 요인분석 등의 통계적인 분석방법을 이용하여 추정할 수 있으나, 본 연구에서는 최근에 많이 사용되고 있는 수용모델(receptor model)의 일종인 수학적 모델(EPA제공 모델)을 사용하여 추정하였다. 수학적 모델은 측정지점의 오염물질 농도는 각 오염원으로부터 유래된 오염물질량들의 합과 같다는 질량수지와 질량보존의 법칙을 기본원리로 하며, 기상조건이나 배출량 등의 정보를 요하지 않는다.

본 연구에서는 대기 중에서 생성될 수 있는 화합물의 형태를 입력자료로 하였으므로 PM₁₀ 중 음이온과 양이온이 결합하여 어떠한 화합물의 형태로 존재하는지를 파악하는 목적으로 모델링을 수행하였다.

본 연구에서는 Table 2와 같이 여러 종류의 화합물 형태를 황산염화합물, 질산염화합물, 염소화합물, 그리고 탄산염화합물로 존재할 것으로 예상하여 작성하였다. 먼저 대기질 농도자료는 IC로 분석된 양이온, 음이온과 pH Meter로 측정된 H⁺, 당량농도차로 모델을 수행하였으며, 다음으로는 음이온의 부족분을 CO₃²⁻으로 가정하여 수학적 모델링을 수행하여 비교하였다.

Table 2. List of chemical compound types is classified chemical by the species (Chemical Profile)

Chemical compound type	Optional comments	Mnemonics	Species
Sulfur oxides	(NH ₄) ₂ SO ₄	AMSUL	NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻
	CaSO ₄	CASUL	Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻
	K ₂ SO ₄	POSUL	K ⁺ , SO ₄ ²⁻
	Na ₂ SO ₄	NASUL	Na ⁺ , SO ₄ ²⁻
	MgSO ₄	MGSUL	Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻
	H ₂ SO ₄	HYSUL	H ⁺ , SO ₄ ²⁻
Nitrogen oxides	NH ₄ NO ₃	AMNIT	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻
	Ca(NO ₃) ₂	CANIT	Ca ²⁺ , NO ₃ ⁻
	KNO ₃	PONIT	K ⁺ , NO ₃ ⁻
	NaNO ₃	NANIT	Na ⁺ , NO ₃ ⁻
	Mg(NO ₃) ₂	MGNIT	Mg ²⁺ , NO ₃ ⁻
	HNO ₃	HYNIT	H ⁺ , NO ₃ ⁻
Chlorine compound	NH ₄ Cl	AMCHL	NH ₄ ⁺ , Cl ⁻
	KCl	POCHL	K ⁺ , Cl ⁻
	NaCl	NACHL	Na ⁺ , Cl ⁻
	MgCl	MGCHL	Mg ²⁺ , Cl ⁻
	HCl	HYCHL	H ⁺ , Cl ⁻
Carbonate compound	(NH ₄) ₂ CO ₃	AMCAR	NH ₄ ⁺ , CO ₃ ²⁻
	CaCO ₃	CACAR	Ca ²⁺ , CO ₃ ²⁻
	K ₂ CO ₃	POCAR	K ⁺ , CO ₃ ²⁻
	Na ₂ CO ₃	NACAR	Na ⁺ , CO ₃ ²⁻
	MgCO ₃	MGCAR	Mg ²⁺ , CO ₃ ²⁻
	H ₂ CO ₃	HYCAR	H ⁺ , CO ₃ ²⁻

3. 결과 및 고찰

3.1. 중량 농도 및 이온성분 농도

측정기간 동안 PM₁₀의 계절별 평균 중량농도 및 이온성분의 농도는 Fig. 1과 같다. 측정결과 PM₁₀의 중량농도는 가을 > 봄 > 겨울 > 여름 순으로 가을의 농도가 가장 높게 나타났다. 중량농도 중 이온성분은 봄이 약 41%, 여름이 약 33%, 가을이 약 38%, 겨울이 약 35%로 연중 약 40%를 점유하였다. 금속성분은 봄이 약 6%, 여름이 약 12%, 가을이 약 9%, 겨울이 약 14%로 연중 약 10%를 점유하였다. 탄소 성분은 봄이 약 26%, 여름이 약 37%, 가을이 약 31%, 겨울이 약 27%로 연중 약 30%를 점유하였다. 그리고 unknown 부분은 봄이 약 28%, 여름이 약 19%, 가을이 약 22%, 겨울이 약 23%로 연중 약 25%를 점유하였다.

도시대기 미세입자(fine particle) 중 NO₃⁻의 계절 변동 특성은 일반적으로 겨울철에 최대 농도를 나타내고, 여름철에 최소농도를 나타낸다. 이러한 계절변동 패턴은 대기 온도에 따라서 가스-입자간의 상변화에 따른 결과이며 본 연구에서도 NO₃⁻의 농도는 겨울철 평균(4.37 μg/m³)이 여름철 평균(2.73 μg/m³)보다 약 1.6배 높은 농도를 나타내었다. NO₃⁻을 생성하는 주요 기작(mechanism)은 질소산화물과 NH₃의 반응기작이다. 서울은 대규모 자동차 대수로 인해 다량 배출되는 질소산화물의 영향을 받아 2차 오염원인 NO₃⁻의 농도가 높은 기여도를 나타내었다.

SO₄²⁻, NH₄⁺는 봄과 가을에 높은 농도를 나타내었다. 도시대기 중에 존재하는 NH₄⁺의 경우, NH₃가 대기 중 수분에 용해된 후 SO₄²⁻ 또는 NO₃⁻ 등과 결합하며, 주로 가스상반응으로 생성되기 때문에 대기 중 농도는 대기 온도와 매우 밀접한 관계가 있다고 알려져 있다.¹⁴⁻¹⁷⁾

이온성분의 계절별 농도경향을 살펴보면, SO₄²⁻은 봄, 가을에 높은 농도를 나타내었고, 여름에는 다른 계절에 비하여 상대적으로 낮은 농도 분포로 나타났다. NO₃⁻은 가을과 겨울에 높은 농도를 나타내었으며, Na⁺은 다른 계절에 비

Table 3. Statistical summary of PM₁₀ mass and Ion components

Classification	PM ₁₀ (μg/m ³)									
	Mass	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
Mean	38,18	3,03	3,90	1,83	2,32	0,37	1,58	0,32	1,14	
Average	SD	5,95	1,93	1,17	0,94	1,79	0,30	0,43	0,18	0,64
	Max	44,74	6,29	5,63	3,25	4,43	0,91	2,23	0,61	2,34
	Min	30,00	0,66	2,69	0,60	0,00	0,00	0,89	0,15	0,63

해 가을에 높은 농도였고, 계절별로 유사한 농도분포를 나타내었다.

Table 3은 측정기간 전체에 대하여 분석항목의 평균(mean), 표준편차(SD), 최대값(max), 최소값(min)을 나타낸 것이다. PM₁₀의 농도는 연평균 38.18 μg/m³로 분석되었으며, 최소 30.00 μg/m³, 최대 44.74 μg/m³으로 나타났다.

PM₁₀ 중 이온성분이 점유하는 비율은 Fig. 2와 같다. 분석된 이온성분의 연평균 농도는 14.48 μg/m³로 약 38%를 점유하였고, 조성별로는 음이온은 NO₃⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻의 순으로 나타났으며, 양이온은 NH₄⁺ > Na⁺ > Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺

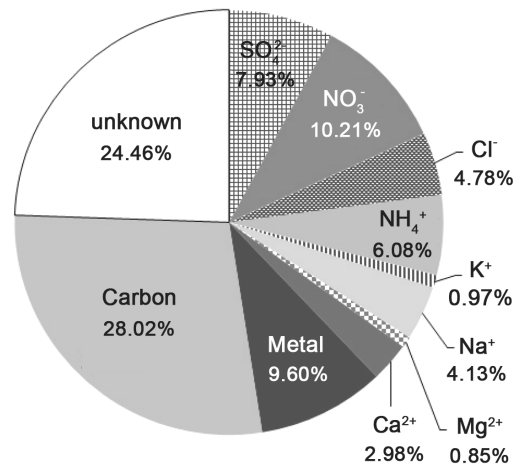


Fig. 2. Contribution of Ion components in PM₁₀.

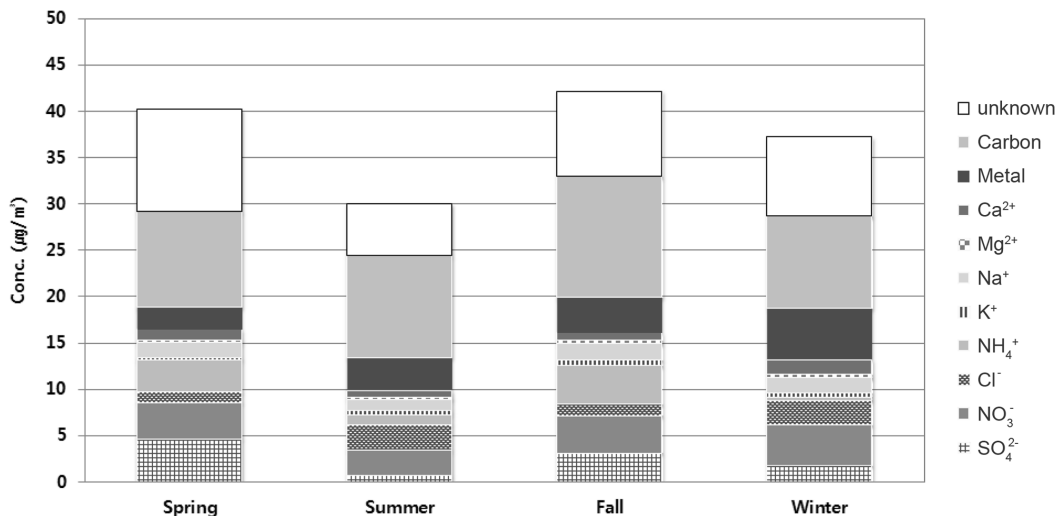


Fig. 1. Seasonal trend of PM₁₀.

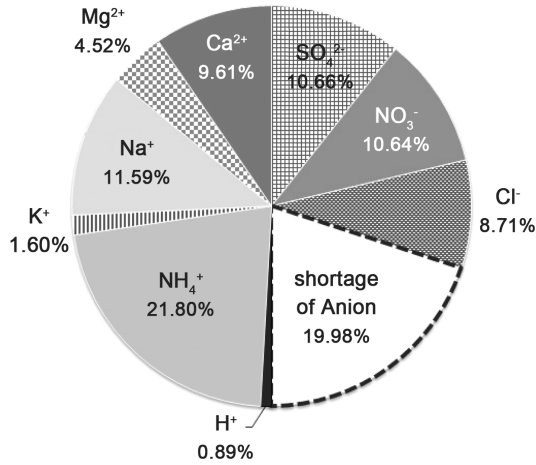


Fig. 3. Ionic balance between total anions and total cations by analyzing PM₁₀.

의 순으로 나타났다. 금속성분은 약 9.6%, 탄소성분은 약 28%, 그리고 어떤 성분인지 확인되지 않은 부분은 약 24.5%를 점유하고 있었다.

본 연구에서도 이온성분이 가장 많은 부분을 점유하고 있는 것으로 확인되었으며 이를 중점적으로 분석하였다. PM₁₀의 이온성분 중 NO₃⁻의 연평균 농도는 3.90 μg/m³로 가장 높았고, 다음으로 SO₄²⁻ 3.03 μg/m³, NH₄⁺ 2.32 μg/m³로 나타났다. 각각 26.93%, 20.91%, 16.02%로 3성분의 연평균 이온농도의 약 63.86%를 점유하였다. 수용성 이온성분들 중 두 번째로 많은 부분을 차지하고 있는 SO₄²⁻는 태양에 의한 광화학 반응으로 인해 SO₂가 H₂SO₄로 전환된 후 SO₄²⁻을 2차적으로 생성하기 때문으로 추정되고 있다.¹⁸⁾ 황산염은 비휘발성이고 안정하지만 질산염은 휘발성이고 상대적으로 반응성이 큰 특징을 보이고 있는데, 이것 또한 이러한 차이를 설명하는 중요한 영향요인으로 볼 수 있다.¹⁹⁾

Fig. 3은 PM₁₀ 중의 음이온과 양이온의 이온수지(ion balance)를 도식화 한 것이다. 그림에서 약 20%의 음이온 결핍상태(=양이온 과잉상태)임을 확인할 수 있다. 입자상물질은 일반적으로 전기적으로 중성을 띠는 것으로 알려져 있지만, 이와 같이 음이온과 양이온간에 불균형이 나타나는 이유는 미분석 성분이 있기 때문으로 생각된다. 이러한 이유로 앞의 2.3절의 탄산이온(CO₃²⁻) 가정과 같이 음이온 부족부분을 보강하고 수학적 모델링 방법론을 응용하여 이온성분의 결합형태를 해석하였다.

3.2. 수학적 모델을 통한 이온성분의 결합형태 해석

본 연구에서는 수학적 모델을 이용하여 이온성분의 농도를 입력자료로 하여 이온성분의 화합물로서 결합 형태를 추정하였다. 또한 입력자료에서 음이온 부족부분에 대한 정량적 추정은 3종류의 이온(CO₃²⁻, NO₃⁻, Cl⁻)에 대해서도 수행하였다. 이를 통해서 Fig. 2에서 unknown으로 표현된 미확인 성분도 규명될 수 있을 것으로 기대된다.

Table 4는 음이온 부족부분 중 각 이온별 점유율 가정치

Table 4. Quantity estimation on shortage of anion and Reliability estimation

Case	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	R-sqr	CHI-sqr	% Mass
A	-	-	-	0.95	7.27	105.64
B	100	0	0	0.99	2.01	101.87
C	75	25	0	0.99	1.49	101.33
D	75	0	25	0.99	1.68	101.49
E	75	12.5	12.5	0.99	1.66	101.09
F	50	25	25	0.99	1.01	100.43

와 모델링 신뢰도 평가 결과를 나타낸 표이다. 음이온 부족부분에 대한 정량 추정을 앞에서 언급한 3종류의 이온을 선택한 이유는 다음과 같다. CO₃²⁻은 대기 중에 많을 것으로 예상되나 IC로 분석이 되지 않기 때문이며, NO₃⁻과 Cl⁻은 시료채취와 분석과정에서 손실된다는 연구보고가 있기 때문이다.²⁰⁻²²⁾ NO₃⁻은 증발로 인한 손실이 많은데, 여러 기상요인 중 온도가 이러한 손실에 가장 큰 영향을 미치며, 일반적으로 온도가 20℃ 이상 지속될 때 다량의 NO₃⁻ 증발이 일어난다고 보고되고 있다.²³⁾

Table 4에서 A-Case는 기기분석 결과로만 모델링을 수행한 것(이온성분 보강 전)이며, B-Case는 Fig. 3에서 음이온 부족부분이 모두 CO₃²⁻이라고 가정했을 때이다.

C, D와 E-Case는 음이온 부족부분 중 75%는 CO₃²⁻이고, 나머지 25%는 시료채취와 분석과정에서 손실되는 NO₃⁻이나 Cl⁻이라고 가정했을 때이다. 이와 같이 수치를 설정한 이유는 Fig. 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 측정 중 NO₃⁻과 Cl⁻의 손실량이 측정된 양보다 크다고 생각하기는 어렵기 때문이다. F-Case는 음이온 부족부분 중 반은 CO₃²⁻이고, 나머지 반은 NO₃⁻과 Cl⁻이 각각 25%씩 이라고 가정을 때이다. 본 연구에서 가정한 사항들이 정확한 수치는 아니지만, 대략적인 분진의 존재형태를 추정하는 첫 단계라고 할 수 있다.

여기서 CHI-square는 한 변수의 각 수준의 빈도가 동일한 분포의 형태를 갖고 있는지 검정하는 동질성 검증의 수치로 그 값이 4 이하이면 결과를 신뢰할 수 있다. A-Case는 CHI-square 값이 신뢰성을 벗어나는 값을 나타내었다. 이 값이 신뢰성을 벗어나는 값을 나타낸 것은 Fig. 3에서와 같이 음이온 결핍상태가 나타나기 때문으로 추정한다. 기기분석 결과와 음이온 부족부분을 보강한 값을 이용하여 모델링을 수행한 것(이온성분 보강 후)은 B~F Case이며, 결과는 모두 신뢰성을 확보할 수 있는 범주 이내였다.

Fig. 4는 모델링 수행결과를 각 case별로 비교한 것으로, 대기 중에 존재할 것으로 예상되는 화합물의 구성비율을 그래프로 표현한 것이다.

A-Case인 이온성분 보강 전의 데이터로 모델링을 수행하면, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄부터 MgCl₂까지 14개의 화합물로 존재할 것으로 예상되었다. 그리고 B-Case인 H⁺과 CO₃²⁻을 추가하여 이온성분 보강 후의 데이터로 모델링을 수행하면, A-Case의 형태 이외에도 NH₄CO₃부터 HCl까지 9개의 화합물이 추가로 존재할 것으로 예상되었다.

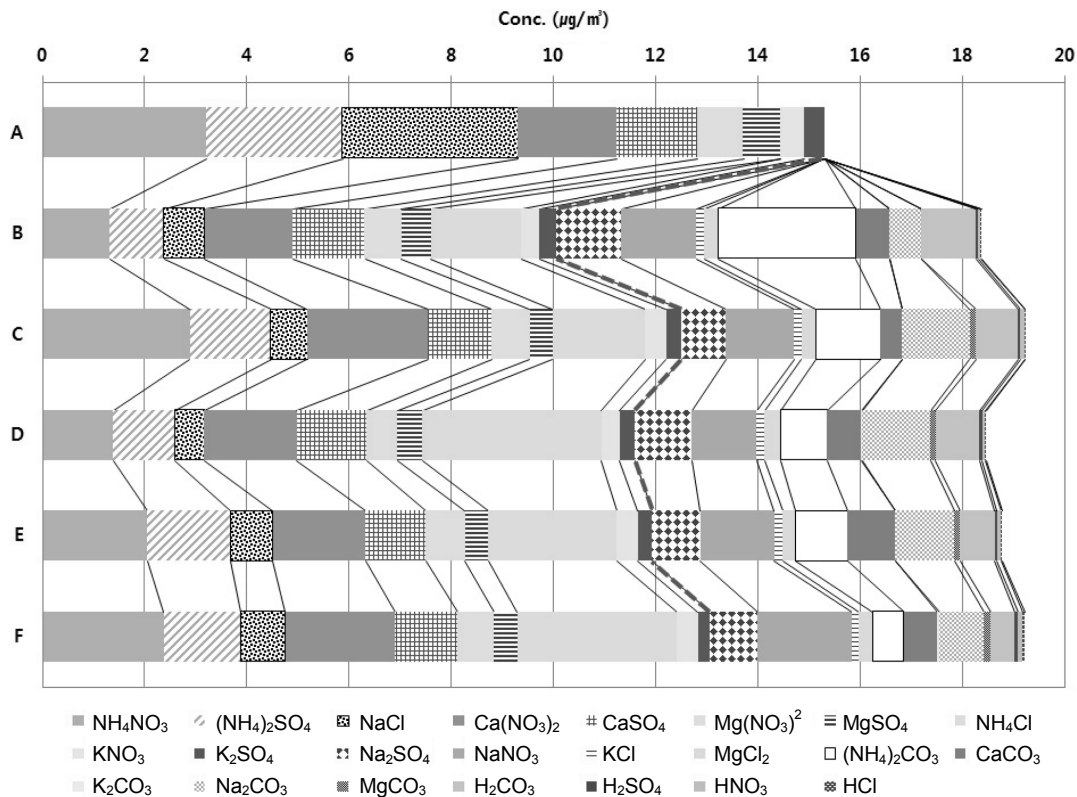


Fig. 4. A concentration result after the chemical modeling.

A-Case는 NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl 이 주요 결합형태로 존재하며, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 가 그 뒤를 이었다. B~F Case에는 존재하는 NH_4Cl 이 A-Case에서 존재하지 않는 것은 입자상 NH_4^+ 은 일차적으로 SO_4^{2-} 과 결합하여 여분이 있을 경우만 NO_3^- , Cl^- 와 같은 다른 음이온들과 결합한다는 기존연구²¹⁾에 따른 것으로 사료된다. 그리고 SO_4^{2-} 은 Ca^{2+} , Mg^{2+} 와 결합한 형태로 도출되었다. SO_4^{2-} , NO_3^- 과 토양기여성분과의 결합된 형태로 존재하며, 해염입자의 형태로도 존재하는 것으로 나타났다.

B~F Case까지는 일부 1-2개의 화합물을 제외하고는 모두 존재하는 것으로 나타났으며, Fig. 4에서 굵은 점선은 보강 후에 추정되는 화합물에 대한 경계선이다. 보강 후에 추정된 화합물은 H^+ , CO_3^{2-} 이 추가됨으로 인해 Na_2SO_4 , NaNO_3 , KCl , MgCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, CaCO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , MgCO_3 , H_2CO_3 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl 이다. 여기에서 H^+ , CO_3^{2-} 이 고려되지 않음으로 인해서 발생하는 현상은 다음과 같다. CO_3^{2-} 등의 가정이 없으면 NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl 이 과대평가될 가능성이 있으며, NH_4Cl 은 과소평가될 가능성이 있다. Fig. 4에서도 확인할 수 있듯이 A-Case에 비하여 B~F Case는 NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 물질은 약 37.7%가 감소하였고, NaCl 은 약 63.6%가 감소하여 큰 폭으로 감소했음을 알 수 있다. 즉, 상당히 과대평가가 되었을 가능성이 높다. 그리고 앞에서 언급한 바와 같이 전혀 존재하지 않았던 NH_4Cl 은 9~19% 정도까지 점유할 것으로 추정된다. A-Case에서 존재하는 결합형태에서 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 ,

KNO_3 , K_2SO_4 는 B~F Case에서도 비슷하게 나타나 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ 은 치우침 없이 안정적으로 화합물을 형성함을 알 수 있다.

새로 추정되는 화합물 중 Na_2SO_4 , NaNO_3 의 양은 약 $2.21\sim 2.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 상당부분 점유하여 A-Case에서와 같이 Na^+ 이 모두 Cl^- 과 결합하지 않고, SO_4^{2-} 과 NO_3^- 과도 결합하여 존재할 수 있는 것을 알 수 있다. 그리고 CO_3^{2-} 이 고려됨으로 인하여 탄산염화합물이 약 $2.78\sim 5.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 결합화합물 총량의 14.5~27.5%를 점유함을 알 수 있으며, 탄산염화합물 중에서 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, CaCO_3 , Na_2CO_3 , H_2CO_3 가 90% 이상을 차지하고 있다. 이처럼 CO_3^{2-} 이 IC로 분석은 되지 않지만 대기 중에 다양한 형태의 화합물로 존재할 수 있는 것으로 추정된다. 그리고 미량이지만 H_2SO_4 , HNO_3 , HCl 과 같은 산화합물도 약 $0.09\sim 0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 존재하여 이들이 산성비에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

본 연구결과 B~F Case 중 E-Case와 유사한 화합물 비율로 공기 중에 존재할 것으로 추정된다. 이온성분 보강전의 모델링으로 추정되는 화합물의 양은 약 $15.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, 이온성분 보강 후의 모델링으로 추정되는 화합물의 양은 약 $18.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 약 22.8%가 증가되었다. 즉, 미세먼지 성분분석에서 어떤 성분인지 확인이 되지 않는 unknown 부분 중 일부에 대해서 규명할 수 있을 것으로 생각된다. 이는 실제 대기 중에 존재하는 이온성분 중 약 18.6%가 H^+ , CO_3^{2-} , NO_3^- , 그리고 Cl^- 이 측정기기의 제한성으로 누락되기 때문인 것으로 추정된다.

4. 결론

본 연구에서는 미세먼지가 대기 중에 어떤 형태로 존재하는지 밝히는 것이 목적으로, 먼저 미세먼지 중 가장 많은 부분을 점유하는 이온성분이 어떠한 형태로 존재하는지에 대한 가능성을 추정하였다.

IC를 사용하여 분석한 이온성분과 H⁺, CO₃²⁻, NO₃⁻, 그리고 Cl⁻을 보강한 데이터를 사용하여 수학적 모델링을 수행하여 어떠한 형태로 존재하는지를 밝히고, 또한 미세먼지 성분 분석에서 어떤 성분인지 확인이 되지 않는 unknown 부분 중 일부를 규명할 수 있었다.

본 연구에서 제시하는 내용들이 물질의 배출원 파악과 관리방안 수립에 적합한 자료로 활용되기를 기대한다.

Acknowledgement

본 연구는 국토교통부의 재원으로 미래철도기술연구사업(14RTRP-B081249-01)의 연구비 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

KSEE

References

1. Won, S. R., Choi, Y. C., Kim, A. R., Choi, S. H. and Ghim, Y. S., "Ion concentrations of particulate matter in Yongin in Spring and Fall," *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **26**(3), 265~275(2010).
2. Park, J. Y. and Lim, H. J., "Characteristics of water soluble ions in fine particles during the winter and spring in Dague," *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **22**(5), 627~641(2006).
3. Kang, C. M., Lee, H. S., Kang, B. W., Lee, S. K. and Sunwoo, Y., "Chemical characteristics of acidic gas pollutants and PM_{2.5} species during hazy episodes in Seoul, South Korea," *Atmos. Environ.*, **38**(28), 4749~4760(2004).
4. Hu, M., He, L. Y., Zhang, Y. H., Wang, M., Kim, Y. P. and Moon, K. C., "Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao, China," *Atmos. Environ.*, **36**(38), 5853~5859(2002).
5. National Institute of Environmental Research "Report of Air Quality Management Plan in the Metropolitan Area," pp. 25~37(2006).
6. U. S. EPA "Air quality criteria for particulate matter, Vol. 1, 2 and 3," Research Triangle Park, NC: National Center for Environmental Assessment-RTP Office(2004).
7. Yao, X., Chan, C. K., Fang, M., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., He, K. and Ye, B., "The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China," *Atmos. Environ.*, **36**, 4223~4234(2002).
8. Seoul metro "Transportation Stastics," URL <http://www.seoulmetro.co.kr/page.action?mCode=G030030000>(2011).
9. Chow, J. C. and Watson, J. G., "Guideline on Speciated Particulate Monitoring," U.S. EPA(1998).
10. Stelson, A. W. and Seinfeld, J. H., "On the densities of aqueous sulfate solutions," *Atmos. Environ.*, **16**(2), 355~357(1982).
11. Link, D. D., Water, P. J. and Kingston, H. M., "Development and validation of the new EPA microwave-assisted leach method 3015A," *Environ. Sci. Technol.*, **32**(22), 3628~3632(1998).
12. Kang, G. U., Kim, N. S. and Lee, H. J., "Mass concentration and ion composition of size-segregated particulate matter during the non-Asian dust storm of spring 2007 in Iksan," *J. Environ. Hlth. Sci.*, **34**(4), 300~310(2008).
13. Park, J. Y. and Lim, H. J., "Characteristics of water soluble ions in fine particles during the winter and spring in Dague," *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **22**(5), 627~641(2006).
14. Seinfeld, J. H., "Atmospheric chemistry and physics of air pollution," Wiley Interscience, New York, NY(1986).
15. Stelson, A. W. and Seinfeld, J. H., "Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant," *Atmos. Environ.*, **16**(5), 983~992(1982).
16. Lee, H. S., Kang, C. M., Kang, B. W. and Kim H. K., "A Study of Concentration Characteristics of Acidic Air Pollutants During the Summer and Winter Seasons in Seoul," *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **15**(2), 113~120(1999).
17. Shu, H. H., Allen, G. A., Aurjan-B, B., Koutrakis, P. and Burton, R., "Field method comparison for the characterization of acid aerosols and gases," *Atmos. Environ.*, **28**(18), 2981~2989(1994).
18. Wittig, A. E., Takahama, S., Khlystov, A. Y., Pandis, S. N., Hering, S., Kirby, B. and Davidson, C., "Semi-continuous PM_{2.5} inorganic composition measurements during the Pittsburgh Air Quality Study," *Atmos. Environ.*, **38**, 3201~3213(2004).
19. Kang, G. U., Kim, N. S., Shin, E. S., "Seasonal Characteristics of Atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} in Iksan, Korea," *J. Environ. Hlth. Sci.*, **37**(1), 29~43(2011).
20. Hwang, G., Lee, M., Shin, B., Lee, G., Lee, J. and Shim, J., "Mass concentration and ionic composition of PM_{2.5} observed at Ieodo Ocean Research Station," *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **24**(5), 501~511(2008).
21. Kim, J. Y. and Kim, Y. P., "Quantification of sampling artifacts in PM_{2.5} inorganic ion species using Teflon filter," *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **23**(1), 74~83(2007).
22. Pang, Y., Ren, Y., Fida, O., Robert, H., Delbert, E. and William, W., "Semi-volatile species in PM_{2.5}: comparison of integrated and continuous samplers for PM_{2.5} research or monitoring," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **51**(1), 25~36(2001).
23. Schaap, M., Spindler, G., Schulze, M., Acker, K., Maenhaut, W., Berner, A., Wieprecht, W., Streit, N., Muller, K., Brüggemann, E., Chi, X., Putaud, J. P., Hitzinger, R., Puxbaum, H., Baltensperger, U. and Ten Brink, H., "Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL," *Atmos. Environ.*, **38**, 6487~6496(2004).