

대기환경 중 지역특성에 따른 나노입자 발생 및 거동 연구

대기환경팀

김익수 · 이승천 · 배일상 · 안경수 · 윤호균 · 정종흡 · 윤중섭 · 어수미 · 정 권

A Study on the Formation and Behavior of Nanoparticles Distribution in Urban air, Seoul

Atmospheric Environment Team

**Ik-soo Kim, Seung-cheon Lee, Il-sang Bae, Kyong-soo Ahn, Ho-gyun Yoon,
Jong-heub Jung, Jung-seob Yoon, Soo-mi Eo and Kwon Jung**

Abstract

Nanoparticles in the range of 10~1,000 nm were monitored at 6 sites in Seoul; Jongro 5,6-ga Dong office, Jongro roadside station for air quality, Jongmyo Park, Olympic Park, Namsan 3-tunnel, and Namsan tollgate located outside the Namsan tunnel, from March to December in 2011. Nanoparticles were measured using a 45-channel differential mobility analyzer(DMA) and mobile condensation particle counter (CPC, Grim Inc.) in SMPS mode. To determine the correlation between nanoparticle mobility diameter and air quality, the data from the TMS were analyzed at a mobile lab for Seoul air quality monitoring. The nanoparticle number concentration of 10~500 nm by mobility diameter size were measured as $10^3\sim 10^5$ #/cm³ in ambient and $10^4 - 10^6$ #/cm³ in the tunnel, where measurements were influenced by vehicle exhaust. The concentration of nucleation mode(10~20 or 30 nm) and Aitken mode(20 or 30~100 nm) were investigated in the order downtown > vehicle roadside > park. This was because the pollution source and the environmental factors differed in their regional characteristics. When particles less than 20 nm continually flowed into the measurement sites, the observation of all modes was increased by the mean concentration. In contrast, when the source particles decreased, the number of observations in nucleation and Aitken modes were decreased but the accumulation mode was increased.

Key words : SMPS, Vehicle roadside, Nanoparticles, Wind directions, Particle size, Air quality

서 론

대기 중에 부유하는 입자는 마이크로 입자와 나노입자로 분류할 수 있는데 마이크로 입자는 마이크로메타 크기의 범위를 가지며 나노입자는 $1\mu\text{m}$ 보다 작은 입자를 말한다(1).

영국표준연구소 등(2~5)에서는 100 nm 이하의 1차원 물질을 나노물질로 정의하고 있으며 나노입자는 나노물질 그룹 안에서 1 nm에서 100 nm 사이의 최소 2차원을 가진 물질로 정의하고 있다.

나노입자는 자연적 또는 인위적 발생원에 의하여 생성되어 우리의 환경에 항상 존재하고 대기 중 나노입자는 초미세입자(ultrafine particles)로 불리워지고 있으며 토양이나 물 중에서는 다른 크기의 범위를 가진 콜로이드로 존재한다. 마이크로 입자는 큰 효율로 빛을 산란하기 때문에 눈으로 확인할 수 있으며 이 입자들은 가스상이 흐르는 주변의 장애물에 영향을 주고 산업적으로 전기적 필터에 의하여 제거된다. 그러나, 나노입자는 빛에 의하여 아주 약하게 산란되기 때문에 눈으로 확인이 어렵고 이동하는 가스의 유선을 따라 흐르므로 대기압 하에서 장애물에 영향을 주지 않는다.

불행히도, 우리의 호흡기계 내부 중 특히 폐포는 나노입자의 매우 효율적인 필터(6)로 알려져 있다. 알프스 빙하의 얼음 속에서 발견된 석기 시대 사냥꾼의 폐 속의 나노입자는 그 시대 사람들의 생활상과 유기물 연소시 나노입자에 노출되었음(7)을 시사한다. 오늘날, 대기 중에 부유하는 나노입자는 유독하고 예전부터 청정도시로 잘 알려진 취리히와 같은 도시에서 평균수명이 줄고 있어 시민보건에 영향을 끼치고 있다는 단서가 증가(8, 9)하고 있다. 따라서 나노입자를 정량하고 물리적 화학적 성질을 규명하기 위한 새로운 노력이 필요하다. 이것은 나노입자를 부피와 직경과 같은 전통적인 조건하에서 정의하는 것을 피하는 것에서 시작된다.

가스상에 부유하는 나노입자는 자주 훨씬 더 작은 일차적 고체 입자가 모여 랜덤 또는 상호작용에 의하여 형성된 유사 프랙탈 형태를 나타낸다. 이러한 병합체는 내부와 외부에 구멍이 있고 이런

물질의 크기를 정의하는 보조적 개념이 '이동도 입경(mobility diameter)'으로 어떤 물질과 동일한 전기 이동성을 가진 1차 전하량을 갖는 구의 직경으로 정의하며 수많은 개개의 입자와 형태는 각각의 고유 이동도 직경으로 분류된다.

그러나, 이러한 나노입자가 액체물질을 포함하거나 물이 표면에 있을 때는 액체성분의 표면장력 때문에 내부에 작은 구멍을 가진 구형입자로 구조를 응축하려는 경향을 가진다(10). 이 현상은 나노입자가 대기 중으로 배출되었을 때나 축축한 호흡기계통으로 들어갈 때 크기, 형태, 밀도가 변화하는 것이다. 나노입자의 수분 응축은 입자표면의 화학적 특성에 따라 달려있는데, 소수성 일차 입자의 경우 수분은 응축하는 것은 어렵다.

사람에 대한 영향은 입자의 표면 성질이 결정적인데 다환방향족 탄화수소와 같은 지방에 녹는 소수성 물질은 인체로부터 배출되기는 매우 어렵고 사람에게 암을 유발한다(11). 도시대기 중 나노물질은 디젤과 가솔린 차량과 고정 연소원은 다년간 나노입자를 포함한 넓은 범위에 걸쳐 입자상물질 형성에 기여하여 총 입자 농도의 36% 이상을 차지한다. 이에 더하여 대기 중 나노입자의 자연적 배경 농도는 사람의 활동의 결과로 생성되는 농도에 비하여 낮은 농도를 가진다.

입자의 건강에 대한 영향은 더 작은 입자의 독성이 더 큰 것으로 알려지면서 PM10에서 PM5, PM2.5, PM2.5 이하로 관심이 옮겨가면서 최근에는 나노 크기의 입자를 포함한 초미세입자상 물질, 특히 호흡기계통 건강 영향에 연구 초점이 옮겨가고 있으며 일부에서는 생태계에 대한 영향도 연구되고 있다(12). 최근 역학적 연구에서 입자의 대기 중 농도, 호흡기와 심혈관 질병, 여러 가지 암 등은 치사율과 강한 상관성을 보이며 사람의 건강에 대한 나노입자의 해로운 영향은 유전적 소인, 앓고 있는 질병, 노출, 나노입자의 화학적 성질, 크기, 형태, 결합 상태, 전자기적 성질 등의 요소에 따라 다르게 나타난다. 특히, 사람과 동물의 호흡시 체내에 유입된 나노입자는 큰 입자에 비하여 폐에서 제거효율이 훨씬적어 폐 손상을 유발하고 순환기계, 림프 및 신경계를 통하여 많은 조직과 뇌를 포함한 장기에 들어간다(그림 1).

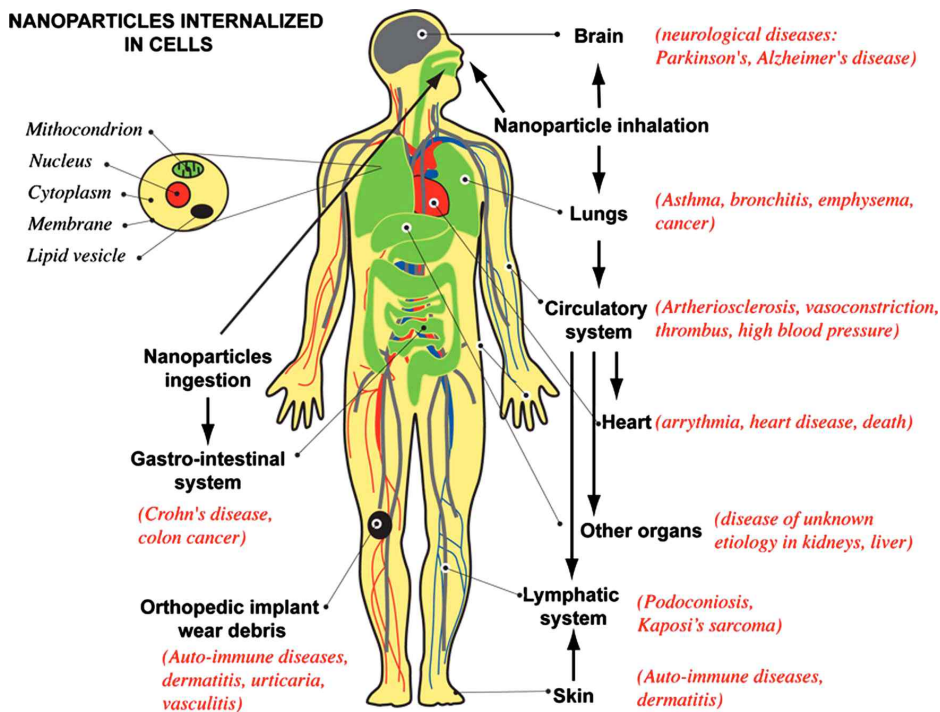


Fig. 1. Schematics of human body with pathways of exposure to nanoparticles, affected organs, and associated diseases from epidemiological, in vivo and in vitro studies. note) from Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity, 2007

현재 우리나라에서 눈부시게 발전하고 있는 Nanotechnology에 비하여 나노물질이 인체와 환경에 미치는 영향에 대한 연구는 매우 뒤떨어져 있는 상태이다. 이에 본 연구는 서울지역의 지역 특성별, 요일별, 활동시간대별, 기상인자별 나노입자 수농도 분포특성과 대기오염물질과의 상관성을 파악하여 나노입자 규제를 위한 기초자료로 제공하고자 한다.

연구방법

1. 측정지점 및 기간

서울시내 주변 환경이 다른 지점으로 도로변, 공원, 일반주택지역, 터널을 선정하여 2011년 3월부터 12월까지 측정하였다. 측정지점은 일반주택

지역인 종로5,6가동 주민센터내 종로측정소, 도로변지역인 종로4가 도로변측정소와 공원지역인 중묘공원과 올림픽공원, 자동차 배출가스 영향이 큰 남산터널 안과 이로 인한 영향을 보기위하여 남산요금소 앞을 선정하였다.

2. 측정방법

1 μm 이하인 극 초미세먼지의 측정을 위해서 이동도 입경(Electro mobility diameter)을 측정기반으로 하는 SMPS(Scanning Mobility Particle Sizer, Grimm #5400 SMPS+C)를 사용하였다. SMPS는 다분산 입자를 크기별로 분류하는 DMA(differential mobility analyzer, Grimm Vienna type DMA model 55-U)와 수농도를 측정하는 CPC(condensation particle counter, model Grimm 5416)로 구성하였다. 비가 내려도 24시간 연속 측정할 수 있도록 별도의 흡입관을 제작하여

지면으로부터 1.5~2 m 높이에서 샘플링하였다. 이 때 샘플링 유량은 0.3 L/min으로 설정하였으며, 희석공기는 유량을 3 L/min으로 하여 11 nm 부터 1 μ m까지의 입자를 44개 입경채널로 구분하고 10분 간격으로 24시간 연속 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 지점별 나노입자 수 농도 특성

일반적으로 나노입자는 구성물질, 크기, 생성원리 및 화학적 조성에 따라 그림 2와 같이 Nucleation mode(3~20 nm), Aiken mode(20~100 nm), Accumulation mode(100~1,000 nm)와 Coarse mode(1,000 nm 이상)으로 분류하는데, Nucleation mode, Aiken mode, Accumulation mode의 입자는 가스 상태의 기체가 배출되어 핵 응축하여 입자로 성장하는 과정이며, Coarse mode의 입자는 덩이 물질에서 떨어져 나온 마이크로 단위 크기로 생성된 입자로 알려져 있다(13).

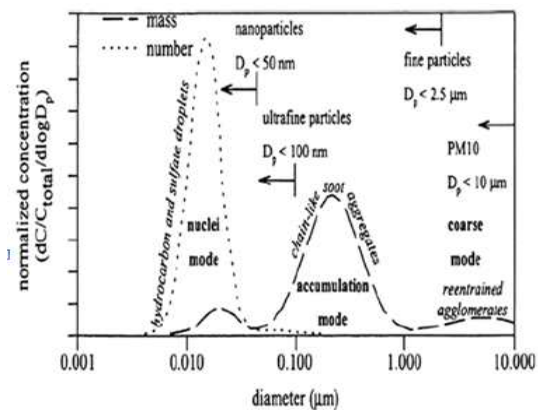


Fig. 2. Particle size distribution of engine exhaust, both in mass and in number. (Reprinted from Kittelson with Elsevier)

그림 3은 장소를 이동해가면서 나노입자를 측정 한 결과로, Nucleation mode에서 종로 일반대기 측정소 9,572개/cm³, 종로4가 도로변대기질측정소 7,633개/cm³, 종묘공원 6,519개/cm³, 올림픽공원 1,845개/cm³, 남산3호 터널 183,230개/cm³, 남산요

금소 56,882개/cm³로 나타났고, Aitken mode에서는 종로 일반대기측정소 14,350개/cm³, 종로4가 도로변대기질측정소 11,226개/cm³, 종묘공원 7,798개/cm³, 올림픽공원 5,490개/cm³, 남산3호터널 121,424개/cm³, 남산요금소 32,131개/cm³로 나타났으며, Accumulation mode에서는 종로 일반대기 측정소 4,164개/cm³, 종로4가 도로변대기질측정소 3,156개/cm³, 종묘공원 280개/cm³, 올림픽공원 2,626개/cm³, 남산3호터널 17,972개/cm³, 남산요금소 7,280개/cm³로 나타났다. 일반적으로 Nucleation mode, Aiken mode는 개수가 매우 많으며, 생성되는 조건에 따라 변화가 매우 심하고 Accumulation mode는 Aiken mode 변화 추이에 따라서 달라지지만, 그 변화폭이 적은 편이다(13). 확실히 제한적인 남산터널 안과 남산요금소는 자동차 배출가스의 영향으로 가스상태와 핵 생성반응 입자인 3~20 nm 이하가 Aitken mode 입자보다 높게 나타났고 터널에서 서울시청 방향에 설치되어 운영 중인 남산요금소가 그 영향을 받는 것을 알 수 있다. 종로측정소 등 Aitken mode 입자수가 Nucleation mode 입자수보다 많은 지역은 배출된 가스상 또는 입자상물질이 광화학반응 및 물리 화학적 반응에 의하여 신속하게 Aitken mode로 응축성장하거나 확산되는 것으로 판단된다. 그림 4는 측정기간 동안 전체적인 나노입자 입경별 분포를 나타낸 것이다. 그림 4(a)에서 종로 대기 측정소의 나노입자 수농도는 종로 도로변측정소와 입경분포 패턴은 비슷하지만 모든 입경에서 입자수가 높게 나타났다.

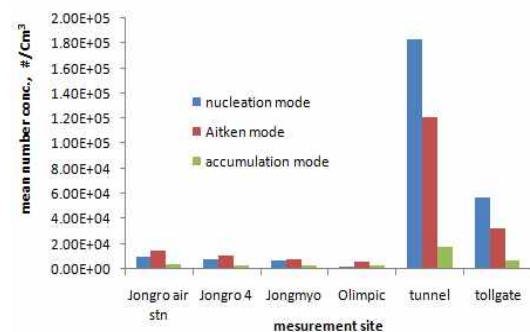


Fig. 3. Number concentration of nanoparticles as particle mode at 5 sites.

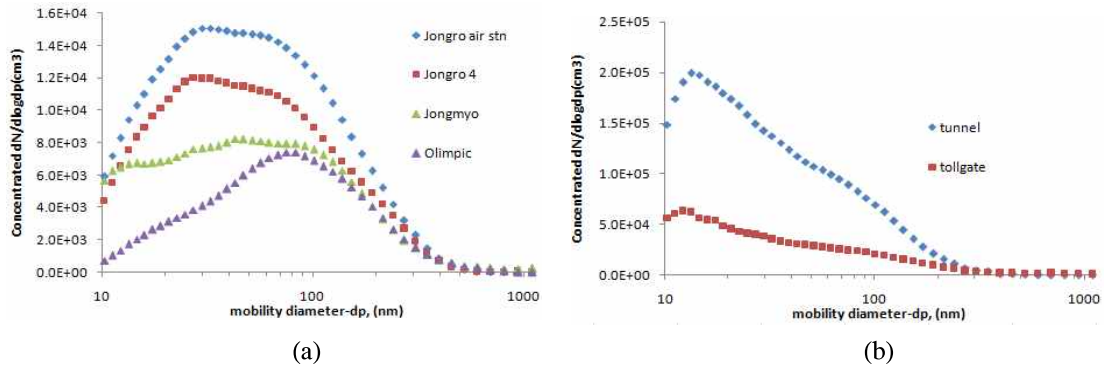


Fig. 4. Distribution of Number concentration of nanoparticles as SMPS mobility diameter.

이것은 도로변에 위치한 종로 도로변측정소의 대기질이 도로변자동차에서 발생하는 영향을 받아 다른 패턴을 보일 것으로 예상하였으나 가까이 위치한 종묘공원보다는 종로대기측정소 대기 중 나노입자 거동과 유사하게 나타났다. 종묘공원은 약 3m의 펜스가 설치된 안에서 측정하여 자연적인 공기흐름이 차단되었기 때문에 전형적인 패턴으로 볼 수 없다고 판단된다. 그림 4의 (b)는 남산터널과 남산요금소에서 나노입자 분포로서 (a)와는 다른 패턴을 보이며 남산요금소 패턴은 입자수 농도는 다르지만 남산터널과 같은 패턴을 보여 남산터널에서 유출된 나노입자가 영향을 미치는 것으로 판단된다.

2. 요일별 수농도 비교

대도시 지역은 사람들의 생활이 요일에 따라 차량운행이나 여가활동, 경제활동 등이 일정한 패턴을 지닌다. 그림 5는 요일별 나노입자 분포특성을 나타낸 것이다. Aurelie C. 등연구자에 따라 Nucleation mode 입자를 30 nm 이하로 분류하기도 하는데(14), 그림(a)의 종로4가 도로변에서는 다른 요일보다 토요일에 10~30 nm의 입자수가 매우 높게 배출되는 특성을 나타냈다. 이는 측정기간 중 토요일에 측정지점 풍상측에 발생원이 존재한 것을 의미한다. 그림(b)의 종로대기측정소는 지상 5층 옥상에 위치하고 있으며 주변이 혼잡한 상권을 형성하고 있어 자동차 영향과 음식점 화석연료 연소 등 복합적인 영향을 받는 것으로 판단된다.

일요일은 다른 요일에 비하여 Nucleation 입자 및 Aitken 입자가 적게 나타나는데 이는 경제활동 영향이 반영되기 때문이다. 그림(c)의 종묘공원은 그림(d)의 올림픽공원과 비교하여 복잡한 양상을 보이는데 이는 공원 내 유동인구가 24시간 활동하는 영향이 반영된 때문이고, 올림픽공원과 함께 금요일에 Aitken 입자가 가장 높게 나타나 공원의 입자형성 특성으로 판단된다. 그림 (e)와 (f)는 남산 3호터널과 남산요금소의 요일별 나노입자 분포를 나타낸 것으로 20 nm 이하의 입자수가 가장 높은 경향을 보여 자동차 배출가스의 영향을 받는 터널의 특성을 반영하고 있다. 특히 화요일은 터널안 정체현상으로 확산이 어려워 배출된 가스가 가스상 상태로 지속됨을 알 수 있었다.

3. 활동시간에 따른 수농도 비교

연속측정한 24시간 중 오전 4시~6시를 새벽, 오전 6시~9시를 오전 rush hour, 오전 9시~오후 6시를 낮동안 일하는 시간, 오후 6시~21시를 오후 rush hour, 오후 9시~11시를 밤시간, 오후 11시~다음날 오전 4시를 심야시간으로 나누어 입자수를 비교하였고, 그 결과는 그림 6과 같이 나타났다.

종로지역은 저녁시간대 rush hour인 6시~9시에서 30 nm 이하의 nucleation mode 입자수가 10,000개 이상으로 높게 나타나 교통 혼잡에 의한 자동차 배출가스 영향과 측정소 주변 상권에서 화석연료 연소 영향이 반영된 것으로 판단된다.

올림픽공원은 모든 시간대에서 Nucleation mode 입자보다는 Aitken mode 입자수가 높게 나타나고 있으며 오후 rush hour에 $9.0E+3$ 개 이상의 최대값을 나타냈다. 이는 측정지점 주변에서 직접적인 나노입자가 배출되기보다는 주변대기질의 영향을 받는 것으로 판단된다. 남산3호터널은 종로

와 올림픽공원 지역이 오후 rush hour에 Aitken mode 입자가 높은 것에 비교하여 심야시간과 새벽을 제외한 시간인 오전 rush hour, 낮 시간대, 오후 rush hour, 밤 시간대에는 Nucleation mode 입자가 $1.5E+5$ 개 이상의 입자수로 우위를 보이는 것으로 나타났다.

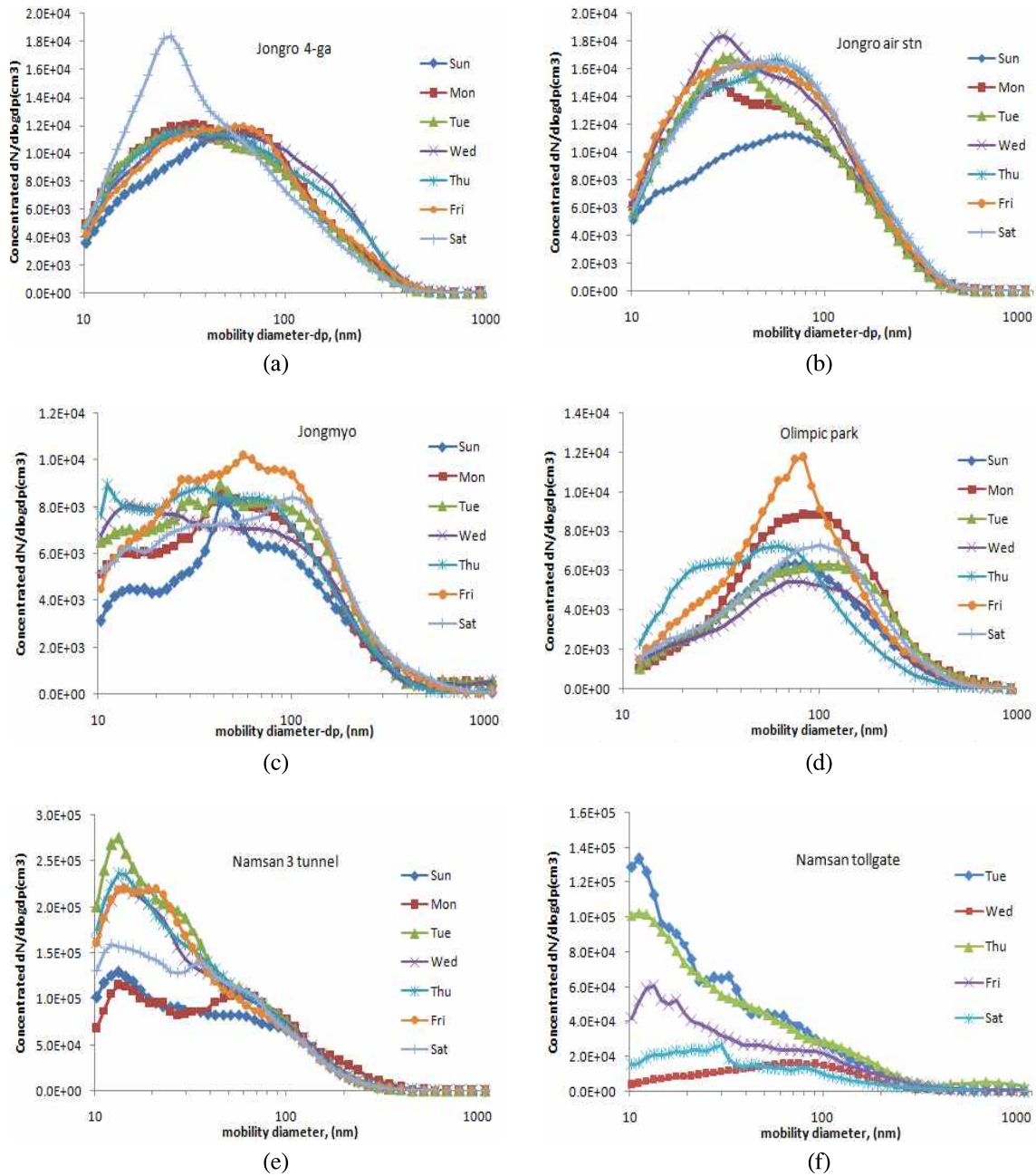


Fig. 5. Distribution of nanoparticles for the day of week.

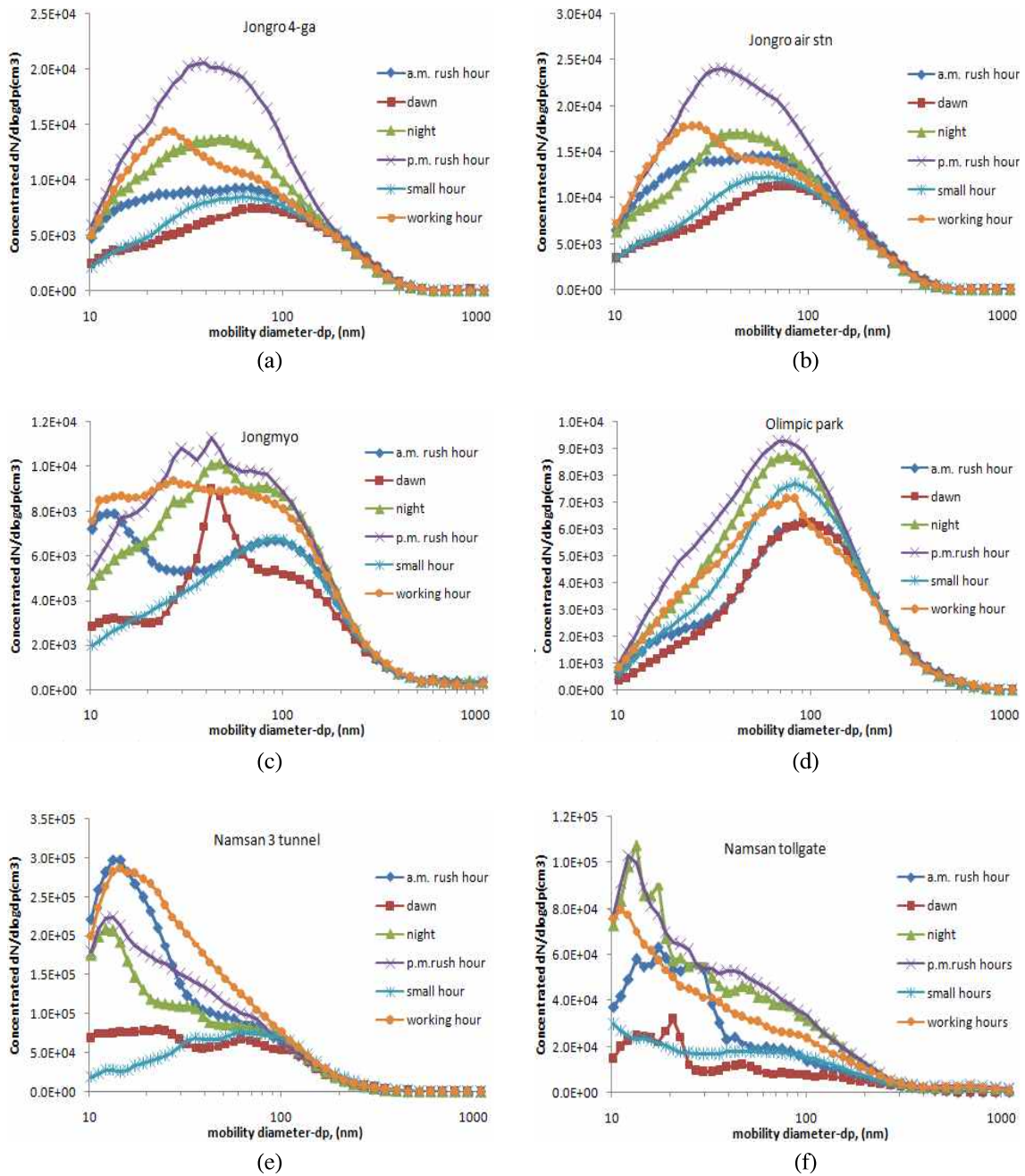


Fig. 6. Distribution of nanoparticles as the human activity hours for 24hr.

4. 풍향에 따른 나노입자 분포

자동차 운행, 화석연료 연소 등 환경오염물질은 발생원에서 배출되어 물리화학적 반응을 거치면서 대기 중으로 확산되거나 지상에 낙하한다. 발생원

에서 나온 나노입자는 입자성장 거쳐 초대입자로 되기 전까지 유선을 따라 풍하방향으로 흐른다. 그림 7은 측정지점별 16풍향에 따른 나노입자 입경별 입자수를 나타낸 것이다. 종로4가 도로변 측

정소는 (a)와 같이 nucleation mode 및 aitken mode 입자수가 ENE > E > NNE > NE 순으로 14.60~61.12 nm에서 나타나 발생원이 북동쪽에 존재함을 알 수 있다. 종로5,6가동 주민센터 5층 옥상에서 측정된 풍향별 나노입자 수농도는 그림 (b)와 같이 나타났는데, 32.56 nm 이하의 입자수는 풍향이 N과 NW일 때 지배적이고 35.65~62.12 nm에서는 WSW일 때 입자수가 가장 크게 나타났다. 종묘공원의 나노입자 분포는 그림(c)와 같이 나타났는데 종로4가 도로변이나 종로5,6가동 주민센터와는 다른 형태를 보이고 있다. nucleation mode인 20 nm 이하 입자는 NNE 풍향시 가장 높게 나타났고 aitken mode인 20~100 nm에서는 ESE 풍향시 지배적으로 나타났다. 그림(d)의 올

림픽공원에서는 E와 ENE이 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 특히, 61.12~91.4 nm 입자가 ENE시 뚜렷하게 증가하는 것으로 나타나 풍상측에 발생원이 존재할 가능성이 높아 보인다. 위와 같이 풍향별 나노입자 수농도는 오염원 발생 추적시 오염원별 profile과 함께 사용하면 매우 유용한 기법으로 사용될 수 있는 것으로 판단된다.

5. 대기질에 따른 입경분포 상관성 비교

환경오염물질 중 나노입자 입경분포에 영향을 미치는 성분을 파악하기 위하여 대기질 측정자료와 상관분석 한 결과를 그림 8과 같이 나타냈다. 그림(a)와 같이 종로4가 도로변 대기 중 나노입자 중 20 nm 이하의 입자 중 $p=0.01$ 수준에서 10.27

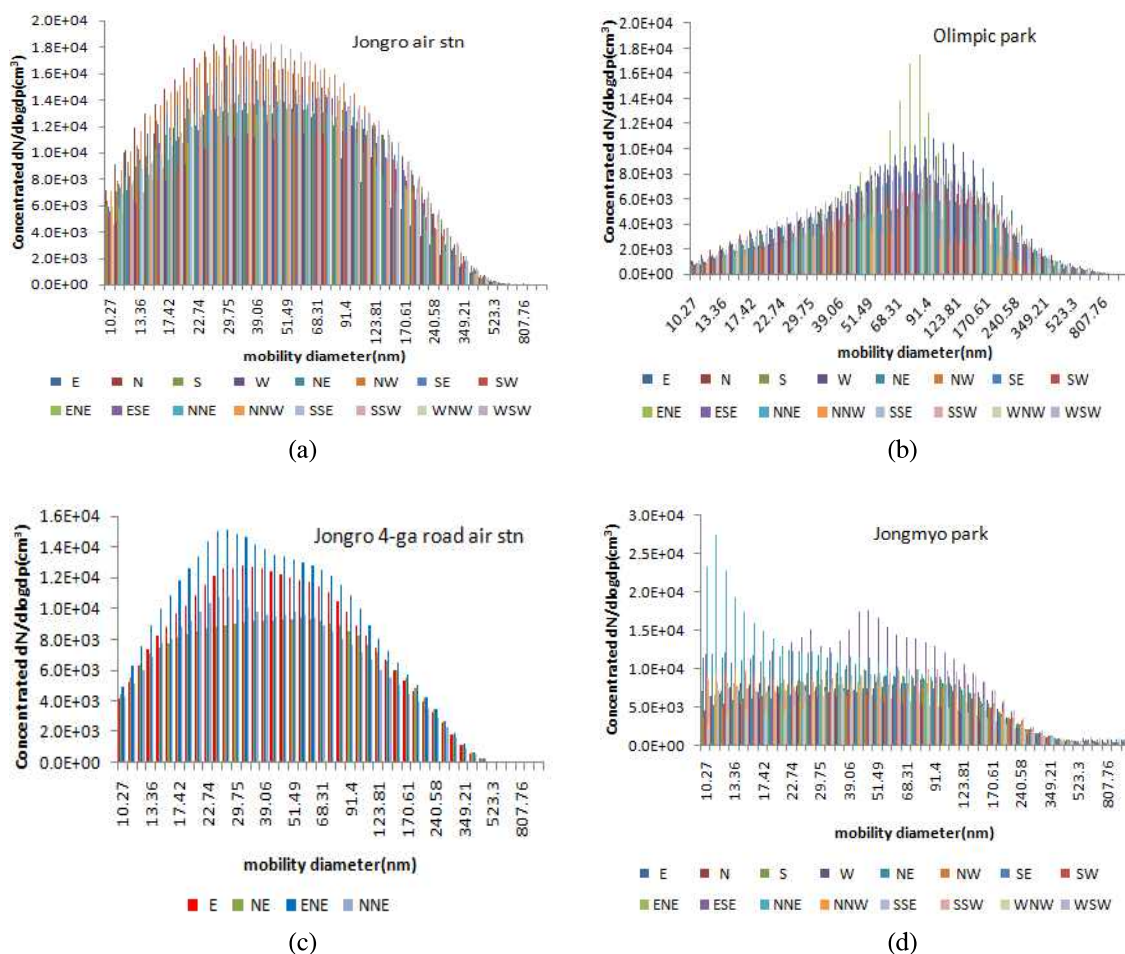


Fig. 7. Nanoparticle number concentration distribution as wind direction.

nm 입자는 CO, NO, NO₂ 성분과 각각 0.337, 0.346, 0.332의 상관계수값을 나타내 SO₂ 0.200 보다 높은 값을 나타냈다. 이는 20 nm 이하의 입자는 자동차 연소에서 발생하는 입자의 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 그러나, 20 nm보다 큰 입자는 SO₂ 성분과 가장 큰 상관성을 보이며 accumulation mode의 입자 생성에 가장 큰 영향을 보이는 것으로 나타났다. 이는 종로4가 도로변 대기질은 주변 상권의 화석연료 연소의 영향을 많이 받고 있음을 시사한다고 할 수 있다. 종로 5,6가동 주민센터 주변의 40nm 이하의 나노입자는 특정한 대기오염물질의 상관성은 나타나지 않았으나, 40~100 nm 입자는 입경이 커지면서 자동차 및 화석연료 연소의 영향을 지속적으로 받고 있으며 이후는 SO₂와

상관성이 높아 accumulation mode의 큰 입자는 주로 화석연료의 연소의 영향을 받는 것으로 나타났다. 그림(c)의 종묘공원은 20nm 이하의 입자는 NO, NO₂, CO 성분이 상관계수가 p=0.01 수준에서 상대적으로 SO₂ 성분의 0.1~0.2와 상대적 차이를 보였다. 입자의 입경이 커질수록 NO₂와 CO 성분과 상관성이 더욱 높아지는 것으로 나타났다. 그림(d)의 올림픽 공원에서 30 nm 이하의 입자는 가스상 성분의 입자와 뚜렷한 상관성이 나타나지 않았으나 입자가 성장하면서 30~100 nm 사이의 입자는 NO, NO₂ 성분과 상관성이 높은 것으로 나타났으며, 100 nm보다 큰 입자의 생성은 NO, NO₂에 더하여 CO 성분도 영향을 받는 것으로 보인다. 광화학 반응의 생성물인 O₃ 성분은 지역적

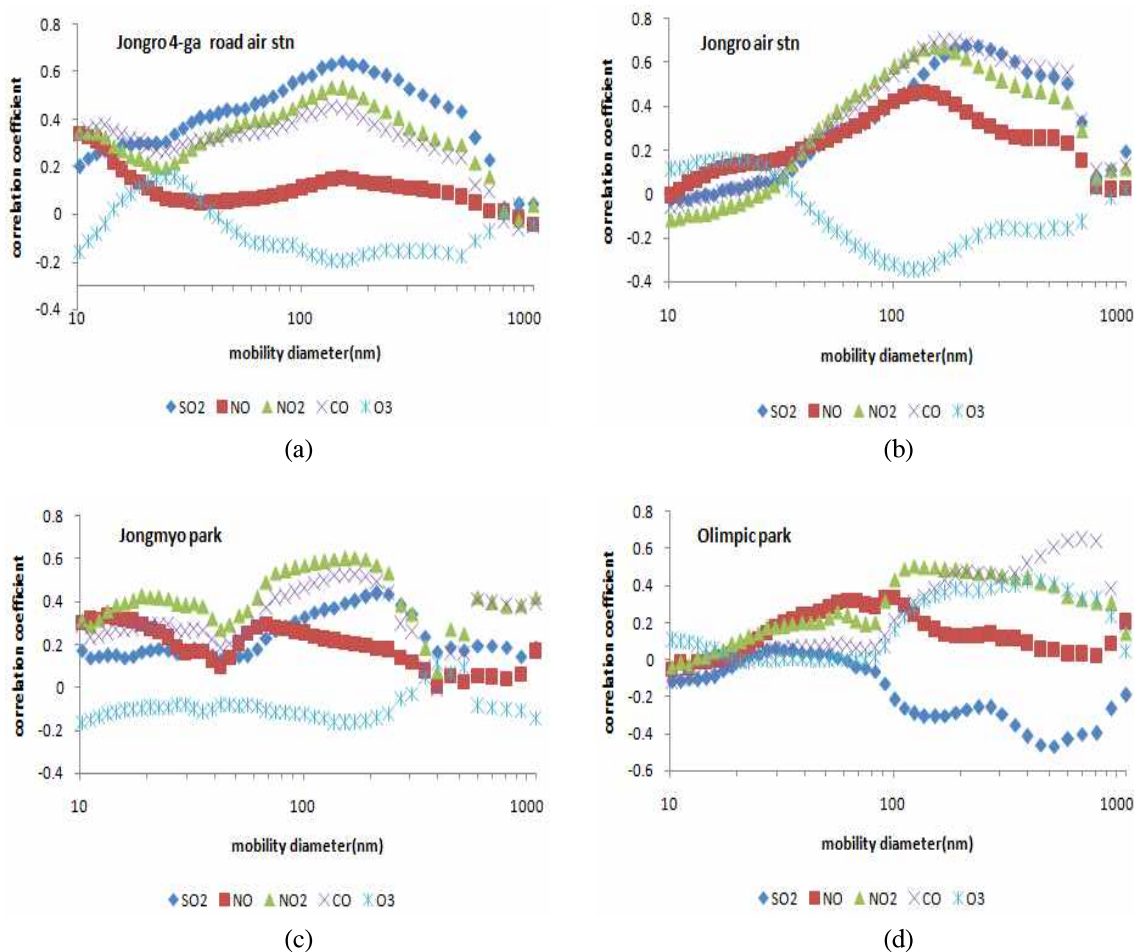


Fig. 8. The correlation coefficient between gas phase particle and nanoparticle diameter.

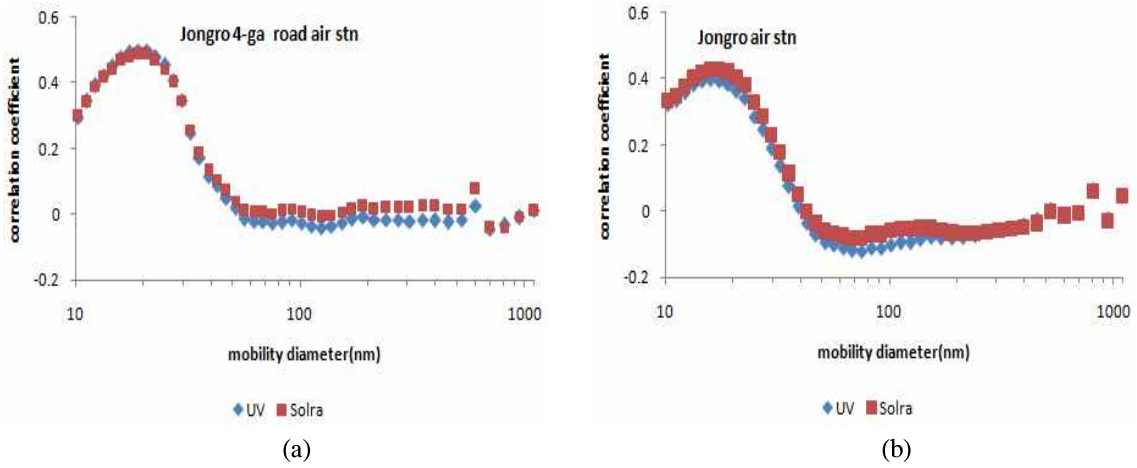


Fig. 10. The correlation coefficients between UV, solar radiation and nanoparticle diameter.

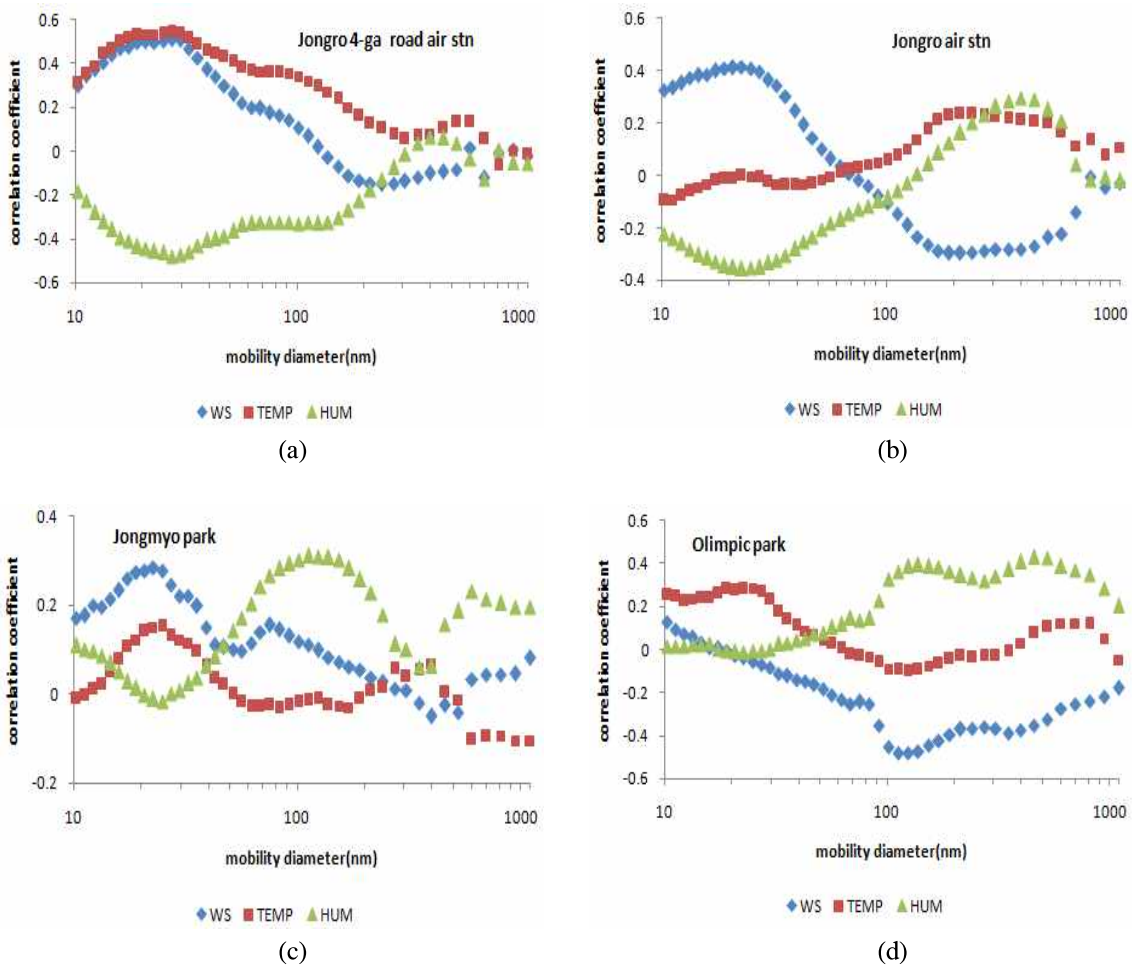


Fig. 11. The correlation coefficients between wind speed, temperature, humidity and nanoparticle diameter.

특성에 따라 나노 입자 성장에 다른 영향을 미치는 것으로 나타났다. 종로 대기측정소 주변 대기질에서 O_3 성분은 입자분포에 영향이 다른 것으로 나타났다. 나노입자 성장 및 축적에 음의 상관성을 보였으나 올림픽공원에서는 100 nm 이상의 입자로 성장하는데 기여하는 것으로 나타났다. 이는 주변 환경의 nucleation mode 입자가 많이 존재할 때에는 광화학반응에 의하여 입자수를 줄이며 accumulation 입자가 입자분포를 지배할 때에는 입자 성장에 기여하는 것으로 판단된다. 입자상오염물질과 나노입자 입경별 분포의 상관분석 결과는 그림 9와 같이 나타났다. 종로4가 대기질 중 PM10, PM2.5는 나노입자의 입경별 크기가 600nm까지 증가함에 따라 상관성이 지속적으로

높아지는 것으로 나타났으며, 종로측정소와 올림픽공원에서도 PM10, PM2.5, PM1.0도 나노입자의 영향을 받고 있는 것으로 나타났다.

측정지점 주변에 직접적인 나노입자 배출원이 존재하지 않는 종묘공원과 올림픽 공원에서는 나노입자 성장과 함께 TSP농도도 높아지는 것으로 나타났다. TSP는 측정지점 주변 환경의 나노입자 배출원 존재와 지배하는 입경별 입자수 농도에 따라서 그 영향을 받는 것으로 판단된다. 그림 10은 태양빛과 함께 지구에 도달하는 자외선과 태양복사에너지와 나노입자 입경별 크기의 상관계수 변화를 나타낸 것이다. 자외선과 태양복사량이 강할수록 20nm 이하의 Nucleation mode 입자생성에 기여하는 것으로 나타났는데, 종로4가 도로변에서

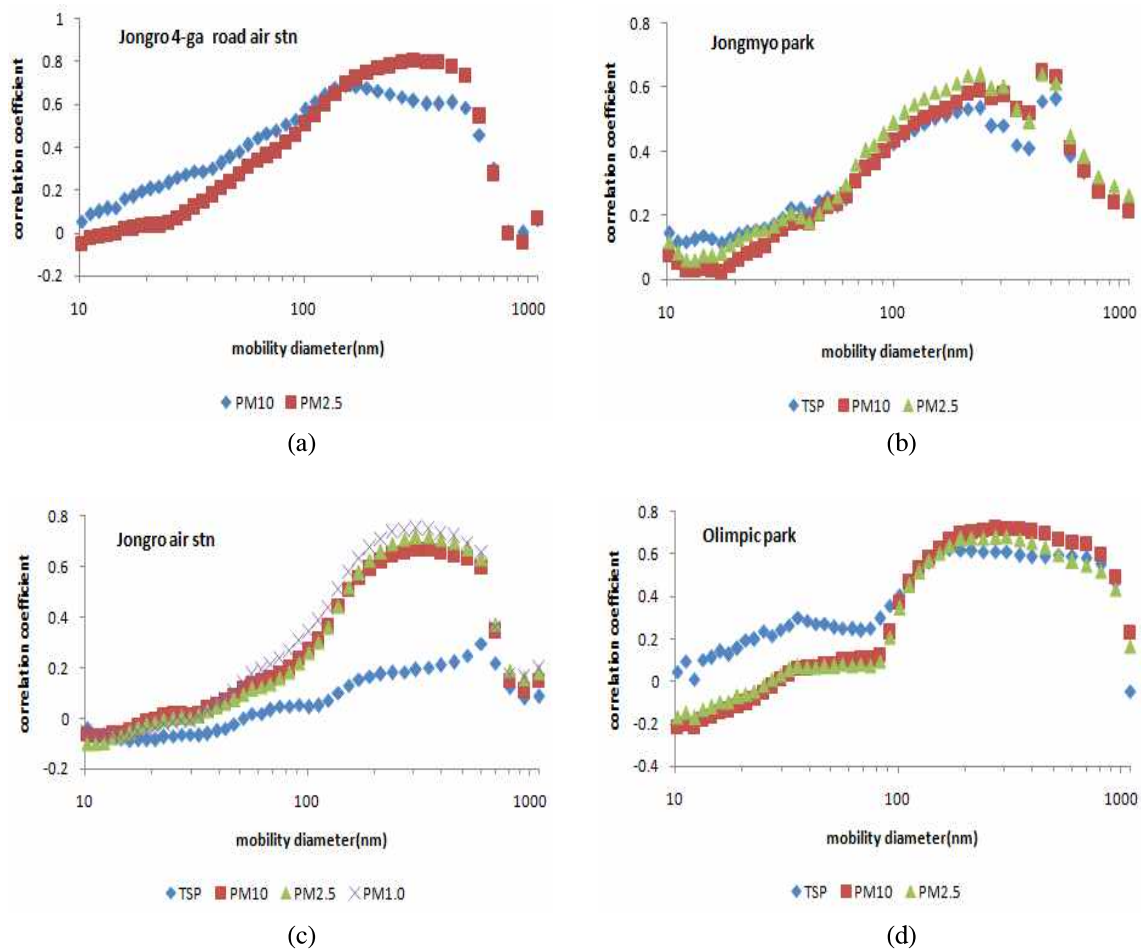


Fig. 9. The correlation coefficients between solid phase particle and nanoparticle diameter.

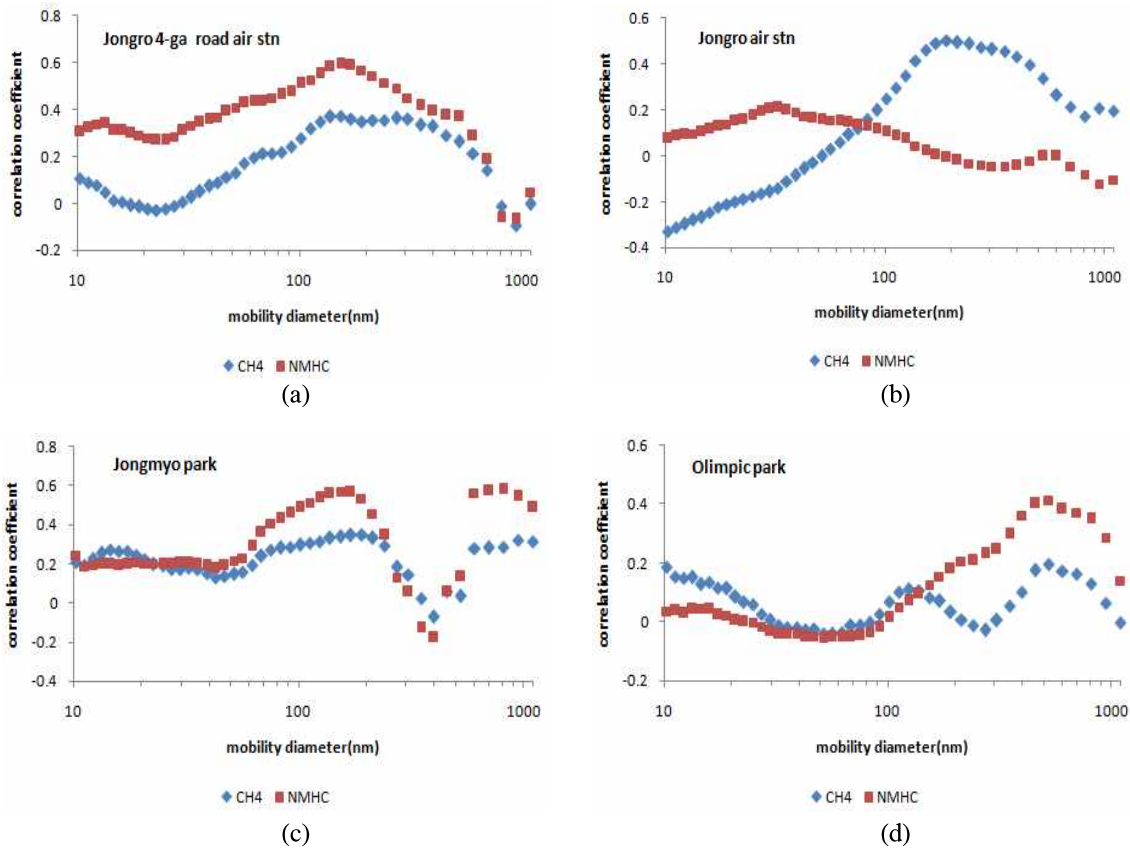


Fig. 12. The correlation coefficients between methane, non-methane and nanoparticle diameter.

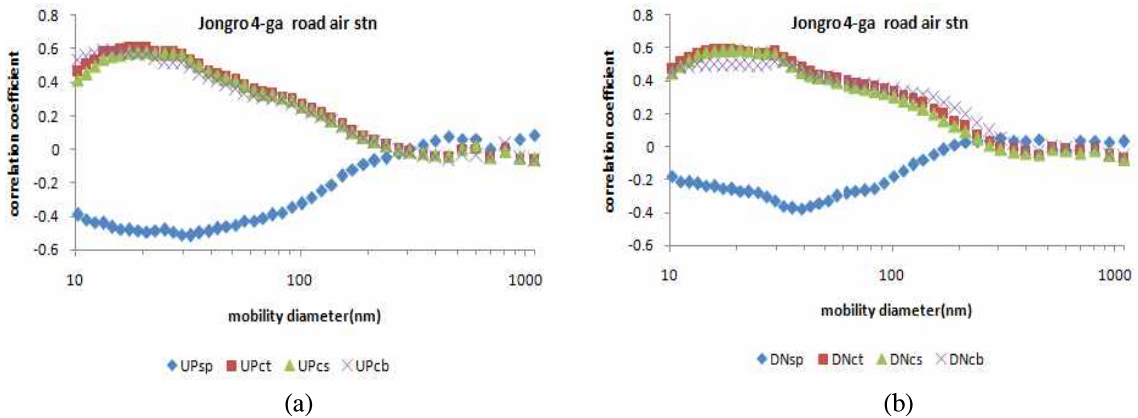


Fig. 13. The correlation coefficients between traffic volume and nanoparticle diameter.

p=0.01에서 UV 0.295~0.499, Solra radiation 0.297~0.488의 상관계수 값이 나타났고, 종로측 정소에서는 p=0.01에서 UV 0.323~0.398, Solra radiation 0.334~0.427의 상관계수 값을 나타났

다. 이와 같은 차이는 지면에 위치한 종로4가 도로 면과 지상 5층과의 높이 차이를 반영한 것으로 판단된다. 영향입자의 입경이 커지면서 입자핵 표면에서의 응축 성장하는 단계인 Aitken mode 입자

와 생성 입자들간의 반응과 입자내에서 화학적 반응이 일어나는 단계인 Accumulation mode 입자와는 상관성이 약한 것으로 나타났다.

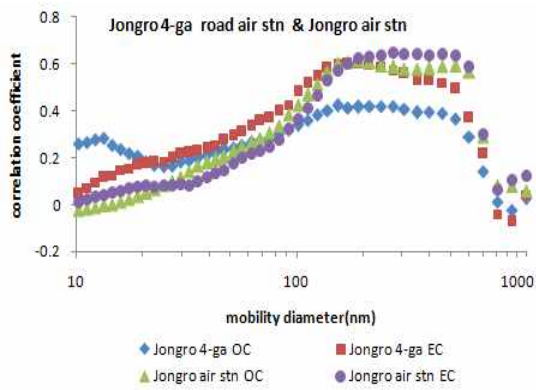
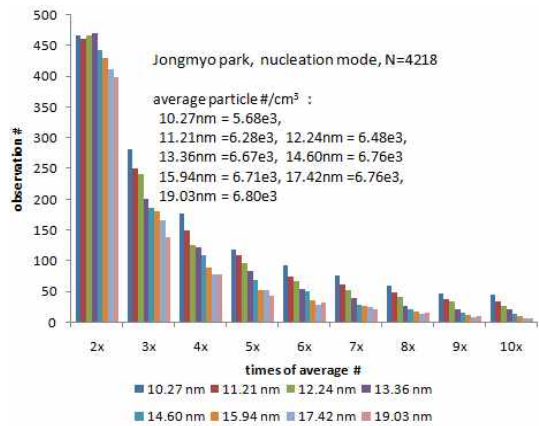


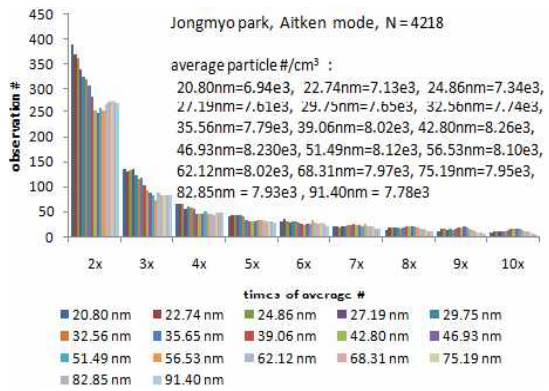
Fig. 14. The correlation coefficients between OC, EC and nanoparticle diameter.

기상인자인 풍속, 온도, 습도가 나노입자 입경별 분포에 미치는 영향을 알아보기 위하여 상관분석한 결과는 그림 11과 같이 나타났다. 기상인자는 지역별로 나노입자 분포에 다른 경향의 상관성을 보이는데, 종로4가 도로변에서는 27.19 nm에서 풍속과 온도는 가장 큰 양의 상관성을 나타냈고, 상대습도는 가장 큰 음의 상관성을 나타냈다. 풍속은 입자크기가 커질수록 입경과의 상관계수 값이 줄어 $p=0.01$ 유의수준에서 91.40 nm에서 0.145로 입자성장예 기여하는 것으로 나타났으나, 213.90~307.34 nm 범위에서는 음의 상관성을 보여 입자들간의 반응 및 입자내 화학반응을 방해하는 것으로 나타났다. 종로측정소에서는 풍속은 nucleation mode와 입경이 적은 Aitken mode에서 양의 상관성을 보여 입자 생성에 기여하지만, 입자가 응축성장한 이후 100 nm 이상 크기의 Accumulation mode에서는 더 큰 입자로 성장하는데 방해가 되는 것으로 나타났으며, 온도는 nucleation mode와 Aitken mode 입자에는 상관성을 보이지 않았으나 상대습도는 약한 음의 상관성을 보였으며, 100 nm 이상의 입자에 대해서는 풍속은 음의 상관성, 온도는 양의 상관성을 보였고 상대습도는 190.77~602.93 nm 구간에서 양의 상관성을 보여 이 구간의 입자축적에 기여하는 것으로 나타났다.

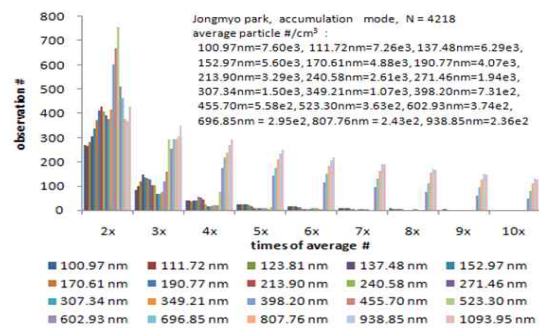
종로공원에서는 풍속이 20~30 nm의 작은 입자 생성반응에 약한 양의 상관성을 나타냈고 상대습도는 100~200 nm 크기의 입자와 약한 양의 상관



(a)



(b)



(c)

Fig. 15. The observation number of multiples of average nanoparticle number concentration in Jongmyo park.

관계를 나타냈다. 올림픽공원에서 온도는 입자생성 및 성장과 상관성을 보이지 않았으나, 상대습도는 종로공원보다 100 nm 이상의 입자형성 반응과 상관성이 크게 나타났다.

가스상 메탄은 혐기성 생물학적 부패공정과 석탄, 오일, 특히 천연가스 사용의 결과로서 상당량이 대기 중으로 배출되며(15), 도시대기에서 비메탄계 탄화수소는 하루 두 번의 고농도를 나타내는데 오전에는 rush hour 시간대와 오후에는 전체적으로 넓게 분포한다(16). 메탄농도와 100~500 nm보다 큰 입자수가 약 0.4 이상의 상관계수값을 나타낸 종로측정소를 제외한 종로4가 도로변, 종로공원, 올림픽공원에서는 메탄이 100nm 보다 큰 입자수와 양의 상관계수를 나타내고 있는데, 지상 5층 높이의 종로측정소 측정지점에서는 지상의 배출원에서 배출된 탄화수소가 지상보다는 반응이 더 진행되고 난 후 측정된 차이에서 원인이 있는 것으로 판단된다.

자동차 운행으로 인한 나노입자 분포와의 상관성은 측정소가 있는 도로변에서 nucleation mode 인 20 nm 또는 30 nm 이하의 입자와 총 운행차량 대수 간 $p=0.01$ 수준에서 0.414~0.575로 높게 나타났고 이들 보다 더 큰 입자인 152.97 nm까지 $p=0.01$ 수준의 상관성을 나타냈으며, 반대편 차량운행 대수와도 비슷한 상관성을 보여 같은 수준으로 나노입자 생성 및 성장에 영향을 미치고 있는 것으로 나타났다. 차량속도는 입자성장과의 상관성을 나타내 차량운행 속도가 빠르면 오염물질의 확산에는 영향을 주어 농도를 낮추지만 나노입자 성장에는 음의 상관성을 나타내고 있다.

화석연료의 연소로부터 발생하는 탄소성분과 나노입자 입경 분포와의 상관계수는 측정한 10.27~696.85 nm 범위의 nucleation mode, aitken mode, accumulation mode에 모두 상관성이 높게 나타났으며 유기탄소보다는 원소탄소와 상관계수값이 더 높게 나타났다.

7. 입경배수별 관측횟수 비교

나노입자 평균 수농도 배수 관측분석은 나노입자 형성과 소멸에 관한 반응을 예측할 수 있으며 주변에 지속적인 발생된 유입여부를 알 수 있다.

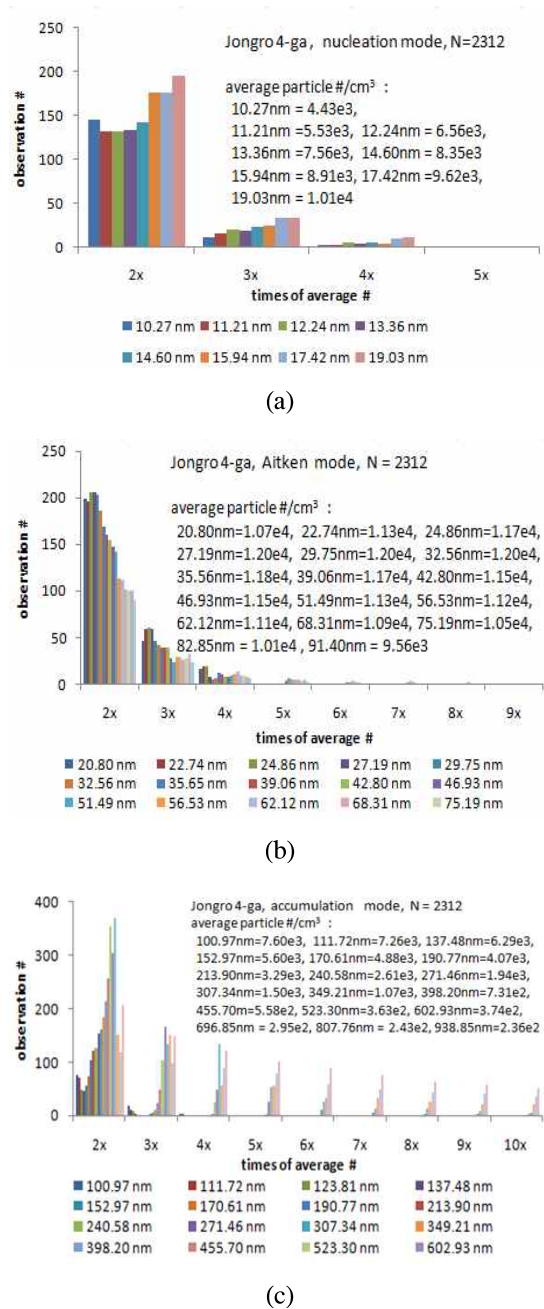


Fig. 16. The Observation number of multiples of average nanoparticle number concentration at Jongro 4-ga roadside.

종로공원에서 나노입자 입경분포의 유효측정 회수 N=4218 중 입경에 따라 nucleation mode, aitken mode, accumulation mode로 3분류하여 입경별 평균값의 2~10배의 관측횟수를 그림 16

과 같이 나타났다. 그림(a)의 nucleation mode에서 입경별 평균입자수는 크기별로 5.68e3~6.80e3 범위로 입경이 증가하면서 입자수가 증가하였고 관측횟수가 같은 경향으로 감소함을 알 수 있다. Aitken mode의 평균 입자수는 nucleation mode 입자수보다 높게 관측되었으며 각각의 배수에서 입경별 입자수 기울기가 작아지면서 배수별 관측횟수가 비슷한 수준으로 관측되었다. 그림(c)의 accumulation mode에서의 입자수는 입경이 커질수록 성장한 입자수가 지속적으로 관측되는 것으로 나타났다. 그림 14는 종로4가 도로변에서 입경별 배수분석을 나타낸 것으로, nucleation mode와 aitken mode에서 평균 입자수는 종묘공원보다 많이 관측되었으나 배수가 높아지면서 급속하게 관측횟수가 줄어들고 있다. 이는 대기 중으로 배출된 입자가 성장반응이 신속하게 일어나는 것으로 판단된다. 그 결과 그림(c)와 같이 accumulation mode의 입자가 10배 평균수농도까지 관측되는 것으로 나타났다.

결 론

본 연구에서 지역별 나노입자 발생 및 분포 특성을 파악하기 위하여 2011년 3월부터 12월까지 종로5,6가동 주민센터, 종로4가 도로변, 종묘공원, 올림픽공원, 남산터널, 남산요금소에서 나노입자 수농도를 모니터링한 결과는 다음과 같다.

1. 대기 중 10~500nm 입자 수농도는 $10^3 \sim 10^5$ #/cm³로 나타났으며 자동차 운행 영향을 주로 받는 터널에서는 $10^4 \sim 10^6$ #/cm³로 나타났다.
2. 지역별 Nucleation mode와 Aitken mode의 입자수는 상가 > 도로변 > 공원 순으로 나타나 배출원의 존재와 환경적 요인에 따라 분포가 다르게 나타났다.
3. 환경 중 자동차 운행과 화석연료 연소에 의한 배출원이 존재하면 Nucleation mode 입자가 지배적으로 나타났다.
4. 요일별 생활패턴에 따른 나노입자 분포는 지역별 특성을 반영하여 도심에서는 토요일에 30 nm 이하의 입자, 공원지역은 금요일에 60~80 nm의 입자, 터널과 그 주변지역은 화요일에 20 nm 이하의 입자가 다른 요일에 비하여 높게 나타났다.
5. 하루 중 경제활동을 고려한 시간대별 대기 중 나노입자 수농도는 오후 rush hour인 6시~9시 시간대에 가장 높게 나타났으며 발생원과의 거리가 증가하면서 최대 농도가 나타나는 입자의 입경이 커지는 것으로 나타났다. 그러나 터널지역은 오전 rush hour인 6~9시 시간대와 낮 동안 20 nm 이하의 입자수가 가장 높게 나타났다.
6. 풍향에 따라 전체적인 입자분포가 뚜렷하게 구분되면서 풍상측에 오염원 존재를 유추할 수 있다.
7. 환경오염물질 중 가스상물질인 SO₂, NO, NO₂, CO, CH₄, NHMC은 지역환경 요인에 따라 입자생성 및 성장과 양의 상관성을 보이는 반면, 입자상물질 TSP, PM10, PM2.5, PM1.0은 공기역학적 입경이 작아질수록 100 nm 보다 큰 나노입자의 영향을 많이 받는 것으로 나타났다.
8. 풍속은 주변에 배출원 존재시 100 nm 이하의 작은 입자가 성장하는데 양의 상관성을 나타낸 반면, 입자의 크기가 커지면서 풍속이 클수록 더 큰 입자로 성장하는데 음의 상관성을 보였다. 기상인자 중 기온과 습도는 지역의 nucleation mode 입자 수농도에 따라서 영향이 다르게 나타났다.
9. 메탄과 비메탄계 탄화수소는 배출원 존재시 메탄이 100~200 nm 입자 성장에 영향을 미치나, 배출원이 없으면 비메탄계 탄화수소가 500~600 nm 크기의 입자 성장에 기여하는 것으로 나타났다.
10. 교통량에 따른 나노입자 분포는 차량으로부터 배출되는 나노입자와 작은 크기의 40 nm 이하의 입자생성에 양의 상관성을 나타내지만, 차량의 운행속도는 더 큰 입자로 성장하는데 방해가 되는 것으로 나타났다.
11. 지속적인 20 nm 이하의 입자가 배출원으로부터 유입이 있을 때에는 전체 mode 평균 입자수 배수관측이 증가하지만 유입이 적을 때에는

반응모드인 nucleation mode와 aitken mode 평균입자수 배수관측의 횡수가 적어지는 것으로 나타났으며 accumulation mode 입자 배수 관측은 증가하는 것으로 나타났다.

제 언

나노입자는 배출원에서 환경 중으로 배출되어 성장과정을 거치며, 0.1~1.0 μm 크기 입자는 하기도에 대한 침착률이 높아 건강에 지대한 영향을 미치고 광화학반응의 촉매인자로 작용하여 스모그 형성에 기여하기 때문에 근본적인 대기오염원 관리 방안 제시를 위하여 지역별 특성에 맞는 입자 성장규명 및 나노입자 배출규제가 필요하며, 이를 위하여 입자크기별 분포 및 형태를 파악하고 연속 모니터링에 의한 거동에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

참고문헌

1. Qian, Z, Konstantin, S, Alejandro, K, Ulrich, M, Leo, S and Siegmann HC : Nanoparticle air pollution in major cities and its origin Atmospheric Environment, 34:443~451, 2000.
2. British Standards Institution: Terminology for nanomaterials: PAS 136 London, UK. 2007.
3. American Society for Testing and Materials : Standard terminology relating to nanotechnology: E. 2456-06. West Conshohocken, PA. 2006.
4. Borm, PA, Robbins, D, Haubold, S, Kuhlbusch T, Fissan, H, Donaldson, K, Schins, R, Stone, V, Kreyling, W, Lademann, J, Krutmann J, Warheit D. and Oberdorster E : The potential risks of nanomaterials: A review carried out for ECETOC. Particle and Fibre Toxicology 3:11, 2006.
5. Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks. The appropriateness of the risk assessment methodology in accordance with the Technical Guidance Documents for new and existing substances for assessing the risks of nanomaterials: European Commission, Brussels, Belgium. p21~22, 2007.
6. Hinds, WC : The lung and the environment Seminar on Respiratory Medicine 1, p197~210, 1980.
7. Hofer, F, Warbichler, P and Grogger, W : Spektrum der Wissenschaft, Oct., 48~54, 1998.
8. Godleski, JJ : Proceedings of the 2nd Colloquium on Particulate Air Pollution and Human Health, 4:136~143, 1996.
9. Leuenberger, P : Swiss study on air pollution and lung diseases in adults. Final Report to the Swiss Nat. Res. Foundation, Lausanne/Basel. 1995.
10. Weingartner, E, Baltensperger, U and Burtscher, H : Environmental Science and Technology 29:2982-2986. 1995.
11. Denissenko, MF, Pao, A, Tang, MS and Pfeier, GP : Science 274, p.430, 1996.
12. Stephen, J, Pedro, J, Graeeme, E, Teresa, F, Richard, D, Delina, Y, Shaily, M, Michael, J and Jamie, R : Nanomaterials in the Environmental: behavior, fate, bioavailability, and effects: Environmental Toxicology and Chemistry, 27(9):1825~1851, 2008.
13. Kaarel, H : The investigations of aerosol particle formation in urban background area of Helsinki : Atmospheric Research, 41:281~298, 1996.
14. Aurelie, C and Roy, MH : Primary

- particle formation from vehicle emissions during exhaust dilution in the roadside atmosphere. Atmospheric environment, 37:4109~4119, 2003.
15. Stanley E. Manahan. 환경화학. 자유아카데미, 2005.
16. 김희강, 김동술, 김신도, 김윤신, 나진균, 이종범, 정일래, 홍민선 : 대기오염개론, 동화기술, 1993.