

1998-2004년 봄철에 한라산 1100 고지에서 채취한 PM_{2.5} 미세먼지의 화학 특성

김원형 · 강창희* · 홍상범 · 고희정 · 이 원¹

제주대학교 기초과학연구소 · 화학과, ¹경희대학교 화학과
(2007. 7. 25. 접수. 2007. 8. 31. 승인)

Chemical characteristics of PM_{2.5} fine particles collected at 1100 site of Mt. Halla during spring seasons between 1998 and 2004

Won-Hyung Kim, Chang-Hee Kang*, Sang-Bum Hong, Hee-Jung Ko and Won Lee¹

Research Institute of Basic Sciences and Department of Chemistry, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

¹Department of Chemistry, Kyung Hee University, Seoul 130-701, Korea

(Received July 25, 2007; Accepted August 31, 2007)

요 약: 1998~2004년 봄철에 한라산 1100 고지에서 PM_{2.5} 미세먼지를 채취하여 수용성 성분을 분석하였다. 연구기간의 연도별 PM_{2.5} 질량농도는 13.4±9.6~21.7±20.0 µg/m³의 범위를 보였고, 이온 성분들의 농도는 nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Ca²⁺ > K⁺ > Na⁺ > Cl⁻ > Mg²⁺ 순으로, nss-SO₄²⁻ (3.41±2.42 µg/m³)이 가장 높았다. 이차 오염물질인 NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻의 농도는 각각 0.60~1.50, 2.86~4.42, 0.24~1.57 µg/m³로 전체 이온 성분의 88%를 차지하였으나 해양 기원의 성분들은 5% 미만의 조성을 보였다. nss-SO₄²⁻은 NH₄⁺, K⁺과 높은 상관성을 보였으나 NO₃⁻과의 상관성은 상대적으로 낮았고, NH₄⁺과 nss-SO₄²⁻은 미세먼지에서 (NH₄)₃H(SO₄)₂와 (NH₄)₂SO₄의 형태로 존재하고 있는 것으로 추정된다. 역궤적 분석을 실시한 결과, NH₄⁺과 nss-SO₄²⁻이 동시에 고농도일 때 기단은 중국에서 발원되어 중국 동부에서 장시간 정체되었다가 제주 지역으로 유입되었다. 또 발생기원이 서로 다른 NO₃⁻과 nss-Ca²⁺의 농도가 높을 때 기단은 중국 또는 시베리아에서 발원하여 중국 동부를 거쳐 제주지역으로 이동한 것으로 조사되었다.

Abstract: The water soluble components were analyzed in the PM_{2.5} fine particles collected at the 1100 site of Mt. Halla for the spring seasons between 1998 and 2004. The PM_{2.5} mass concentrations were within 13.4 ± 9.6~21.7±20.0 µg/m³, and the concentrations of ionic components were in the order of nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Ca²⁺ > K⁺ > Na⁺ > Cl⁻ > Mg²⁺, in which the concentration of nss-SO₄²⁻ (3.41±2.42 µg/m³) was the highest. The concentrations of NH₄⁺, SO₄²⁻, and NO₃⁻, the secondary pollutants, were respectively 0.60~1.50, 2.86~4.42, and 0.24~1.57 µg/m³, which had occupied 88% of the total ionic components, on the other hand, the concentrations of marine species were less than 5%. The nss-SO₄²⁻ showed the high correlation with NH₄⁺, K⁺, so that NH₄⁺ and nss-SO₄²⁻ might exist in the form of (NH₄)₃H(SO₄)₂ and (NH₄)₂SO₄ in fine particles. From the backward trajectory analysis, in case of high concentrations of NH₄⁺ and nss-SO₄²⁻ simultaneously, the air

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)64-754-3545 Fax : +82-(0)64-756-3561

E-mail : changhee@cheju.ac.kr

masses were originated and stagnated at the east region of China for a while, then moved into the atmosphere of Jeju. However, in case of NO_3^- and nss-Ca^{2+} , the air masses originated at China and Siberia were moved into Jeju via the eastern China.

Key words : $\text{PM}_{2.5}$ fine particles, ionic components, 1100 site of Mt. Halla, backward trajectory analysis

1. 서 론

한반도를 포함한 동아시아 지역은 북미, 유럽과 더불어 세계 3대 산성우 다발지역으로 꼽히고 있다. 이는 최근의 급속한 산업화와 인구증가, 에너지 소비 증가로 인한 대기오염물질의 배출량 증가가 원인이다. 특히 중국은 급속한 경제성장과 에너지 수요 증가로 SO_2 배출량이 지난 20년간 3배 이상 증가했으며, 2020년에는 1990년의 $11.9 \text{ Tg}(10^6 \text{ ton})/\text{year}$ 에 비해 최대 3배 정도 증가할 것으로 예측되고 있다.¹ 중국의 주요 배출 지역은 대부분 우리나라와 인접한 동부지역에 위치하고 있고 편서풍 풍하지역에 위치한 우리나라는 중국으로부터 배출되고 있는 대기오염 물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 나타나고 있다.^{2,4}

동아시아 지역의 미세입자의 주요한 특징은 토양 성분의 농도가 높고, 토양 입자의 이동이 매우 활발한 것으로 조사되었다. 토양 기원 미세먼지는 주로 봄철과 가을철에 중국 북서부나 몽골 같은 건조 지역에서 대규모로 발원한다. 대표적인 황사는 주성분인 장석, 석영 등의 유입으로 SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , Na_2O , CaCO_3 등을 많이 포함하고 있고, 금속원소는 $\text{Si} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{Fe}$ 의 순으로 많이 함유되어 있는 것으로 알려져 있다. 국립환경연구원의 1990~2000년 측정 결과를 보면, 황사 시 대기 에어로졸은 1~10 μm 크기의 입자가 크게 영향을 미치고 있고, 3 μm 이하 입자의 농도는 62.4%, 전체 PM_{10} 농도는 약 1.3배 정도 증가한 것으로 조사되었다. 또한 한반도로 황사가 유입될 때 인체 건강에 영향이 큰 $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자도 상당량 포함하고 있는 것으로 나타나고 있다.⁵

한편 황사의 이동과 함께 인위적인 오염원에 의해 배출된 대기 오염 물질들과의 상호작용이 황사 에어로졸의 물리, 화학적인 특성 변화에 많은 영향을 미치는 것으로 나타나 이에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다.⁶ 대기 에어로졸의 기후변화에 미치는 영향과 장거리 이동과 관련된 대표적인 연구로, IGAC (International Global Atmospheric Chemistry)에 의해 수행된 'ACE-Asia (Aerosol Characterization Experiments-

Asia)'를 들 수 있다. 이 프로그램의 일환으로 2001년 봄철에 제주도 '고산' 지역을 지상관측소로 지정하여 집중측정을 수행하였다. 연구 결과, 봄철 동북아시아 지역에서 대규모로 발생한 토양 입자는 지구의 반을 이동할 수 있고, 단순한 토양입자뿐만 아니라 인위적인 오염물질인 원소탄소 및 유독성 물질이 혼합되어 있는 것으로 확인되었다. 또 가스상 산성 물질과의 활발한 상호작용에 의해 물리, 화학적인 특성에 많은 변화가 있음이 확인되었다.⁷

국내 청정지역인 제주도 고산관측소는 대기오염 배경농도 측정은 물론 동북아 지역 대기오염물질의 이동 현상을 측정하는 데 좋은 조건을 갖추고 있어서 현재 ABC (Atmospheric Brown Clouds) 등 활발한 연구가 진행되고 있다.² 이 지역에서 측정된 미세입자의 농도를 보면, 외국의 대표적인 청정지역보다는 다소 높은 경향을 보이거나 여름철의 해양 배경농도는 이들 지역과 거의 유사한 수준을 나타내는 것으로 조사되고 있다. 그리고 미세입자의 상당부분이 외부에서 유입되고 있고, 남풍의 영향이 큰 일부 여름철을 제외하면 대부분 중국 등의 아시아 대륙으로부터 이동되고 있는 것으로 나타나고 있다.

현재 국내에서 대기오염 배경농도 측정소로는 '고산'과 '태안'이 비교적 적합한 곳으로 인식되고 있고, 이외에 중국의 오염 영향을 평가하기 위한 목적으로 강화도, 덕적도, 백령도 등에서도 간헐적으로 측정이 이루어지고 있다. 그러나 이들 측정소들은 모두 낮은 지대에 위치하기 때문에 해염, 토양, 농경지 등의 영향을 비교적 많이 받고 있는 것으로 추정된다. 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 규명하기 위해서는 대기 경계층(atmospheric boundary layer) 대기 질을 측정할 필요가 있다. 이를 위해 현재 항공기를 이용하여 황사 등 월경(trans-boundary)성 대기오염물질의 이동 경로인 지상 1~3 km에서 측정이 수행되고 있다. 그러나 과다한 비용 등의 문제로, 대부분 특정 시기에 집중 측정에 의존하고 있으며 지속적으로 상시 측정 데이터를 확보하는데 어려움이 따른다. 더욱이 최근에 미세입자의 화학적 조성을 항공기 내에서 준실시간으

로 측정하기 위한 연구가 일부 연구자들에 의해 활발히 진행되고 있지만, 아직까지 국내에서는 이를 활용할 수 있는 여건이 마련되어 있지 않은 실정이다.⁸

한라산 1100 고지는 해발 1100 m에 위치하여 대기 경계층 상부를 통해 이동되는 대기오염물질의 거동을 관찰할 수 있는 장점이 있다. 그리고 현재까지 자체 오염원의 영향이 거의 없는 고지대에서 월경성 대기오염물질을 측정하기 위한 연구는 국내에서 거의 이루어지지 못하고 있다. 본 연구는 이러한 한라산 1100 m 고지대에서 1998년부터 2004년 사이에 채취된 PM_{2.5} 에어로졸 중 봄철에 해당하는 시료에 대하여 분석한 결과이다. 그리고 분석 결과로부터 대기 미세입자의 특성을 다각도로 검토하고, 역학적 분석을 통해 대기오염물질의 유입경로를 조사한 연구이다.

2. 연구방법

2.1. 미세입자 시료의 채취

PM_{2.5} 미세입자는 제주도 한라산 1100 고지(33° 21'N, 126° 27'E)에 PM_{2.5} 사이클론(URG-2000-30EH) 또는 RAAS 2.5 Inlet이 연결된 자동시료채취기(Thermo Andersen Model-RAAS2.5-300)를 현장 컨테이너 옥상에 설치하여 채취하였다. URG 사이클론의 공기 유량은 임계 오리피스(critical orifice, BGI, DO10)와 진공펌프(MEDO, VP0625, 40LPM)를 사용하여 유

속이 16.7 L/min이 되도록 조절하였다. RAAS2.5-300은 8개의 시료를 연속적으로 채취할 수 있는 자동시스템이다. 시료는 1998년부터 2004년까지 봄철에 6일 간격으로 24시간 동안 채취하였고, 일부 집중 측정 기간(1998년 4월 19일~27일, 1999년 4월 6일~15일)에는 매일 연속적으로 채취하였다. 연구기간의 시료 수는 총 78개이고, 이 중 강수량이 5 mm 이상인 경우와 음이온과 양이온의 % imbalance가 30% 이상인 시료(22개)를 제외한 나머지 시료는 총 56개이다. 이들 시료들 중에는 7개의 황사 시료를 포함하고 있으며, 연도별 시료의 수는 Table 1과 같다.

2.2. 시료의 분석

시료가 채취된 필터에 에탄올 0.2 mL를 가한 후 초순수 30 mL를 가하여 초음파 세척기에서 30분간 용출하고, 재차 1시간 동안 진탕(shaking)하여 수용성 성분을 용출시켰다. 이때 용기는 Nalgene사의 125 mL HDPE 병을 초순수로 3회 세척하여 사용하였다. 용출액은 0.45 µm 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 및 음이온 분석용 시료로 이용하였다. 2001년 이전에는 NH₄⁺은 인도페놀법, 나머지 양이온은 원자흡수분광도법(GBA, Avanta-P), 그리고 음이온은 이온크로마토그래피법(Dionex, DX-500 IC, IonPac AG4A-SC/IonPac AS4A-SC)으로 분석하였다.⁹ 그러나 2001년 이후에는

Table 1. Sampling summary of PM_{2.5} fine particles at 1100 site of Mt. Halla, Jeju Island, during the spring seasons between 1998 and 2004.

Year	1998	1999	2001	2002	2003	2004	Total
No. of samples (total)	21	22	3	11	7	14	78
No. of samples (selected)	13	17	0	7	7	12	56
No. of Asian Dust samples ^a	2	-	-	2	-	3	7

^aDays of Asian Dust storm: 1998(4/19, 4/20), 2002(3/23, 4/10), 2004(3/30, 4/23, 5/5)

Table 2. Instrumental conditions and method detection limits (MDL) for ion chromatographic analyses.

Parameter	Anion analysis					Cation analysis		
System	Metrohm Modula IC					Metrohm Modula IC		
Column	Metrosep A-SUPP-4					Metrosep Cation 1-2-6		
Eluent	1.8 mM Na ₂ CO ₃ /1.7 mM Na ₂ CO ₃					4.0 mM tartaric acid/ 1.0 mM pyridine-2,6-dicarboxylic acid		
Suppressor	0.1% H ₂ SO ₄					Non-suppressor type		
Flow rate	1.0 mL min ⁻¹					1.0 mL min ⁻¹		
Injection volume	20 µL					100 µL		
Ionic species	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
MDL(µg/L)	1.8	2.4	7.8	4.8	8.8	4.8	10.5	9.6

두 대의 Metrohm Modula IC를 결합시킨 이온크로마토그래프 시스템을 사용하여 한번의 시료주입으로 주요 양이온과 음이온을 동시에 분석하였으며, 분석 조건 및 검출한계는 Table 2와 같다.¹⁰

2.3. 역궤적 분석

역궤적(backward trajectory) 분석은 미국 NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration)의 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하여 실시하였다. 또 역궤적 분석에 사용한 풍향, 풍속 자료는 NOAA의 북반구 FNL (FiNaL run at NCEP) 자료를 이용하였다.¹¹ FNL 자료의 수평격자는 위도와 경도 각각 190.5 km이며, 연직 구조는 지표부터 20 hPa까지 14 층으로 구성되어 있다. 본 연구에서는 1500 m 고도를 기준으로, 중국에서 발생한 대기오염물질의 경우 대략 4일 이내에 한반도에 도달하는 점을 고려하여 역궤적 분석의 모사시간을 5일(120 시간)로 설정하였다. 그리고 측정지점의 좌표는 한라산 1100 고지(33° 21' N, 126° 27' E) 지점을 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PM_{2.5} 미세먼지 분석 결과

측정기간의 PM_{2.5} 질량농도와 각 이온들의 농도를 Table 3에 수록하였다. 1998~2004년 연구기간의 연도별 봄철 PM_{2.5} 질량농도는 $13.4 \pm 9.6 \sim 21.7 \pm 20.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 보였고, 전체적인 분포는 0~7.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 범위가 22%, 7.5~17.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 범위가 41%, 17.5~27.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 범위가 19%로서, 전체 시료 중 82%가 이 범위의 농도를 나타내었다(Fig. 1). 그리고 전체적으로 25, 50, 75 백분위(percentile)의 질량농도는 각각 7.5, 13.4, 22.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 왼쪽으로 편향된 전형적인 환경시료 분

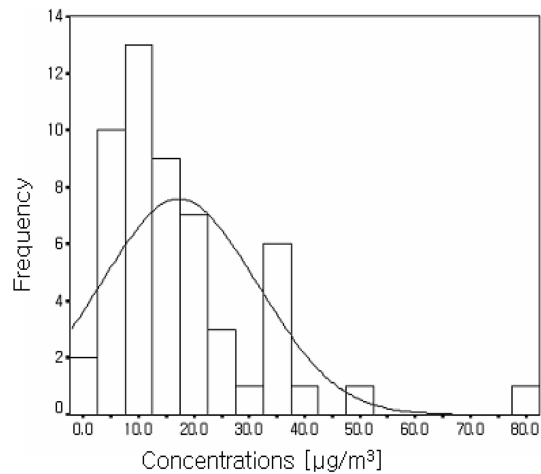


Fig. 1. Frequency distribution of the mass concentrations of PM_{2.5} fine particles.

포특성을 보였고, 질량농도의 평균 및 중앙값은 각각 17.3 ± 14.2 , 13.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 이를 국내의 대표적인 배경측정소인 제주도 고산 지역과 비교해 보면, 고산 지역은 1998~2004년 봄철에 $15.2 \pm 11.3 \sim 24.2 \pm 14.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 1100 고지와 비슷한 수준을 나타내는 것으로 확인되었다.¹²

또 PM_{2.5} 미세입자의 수용성 성분 분석결과로부터 음이온과 양이온 간의 이온수지(ion balance)를 비교해 본 결과, 두 양간의 결정계수(r^2)는 0.93이고, 기울기와 절편은 각각 1.01, 0.00으로 음이온과 양이온들 간에는 양호한 상관성을 보였다. 또한 이온 성분들의 평균 농도는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+}$ 순으로 나타났으며, 이 중 nss-SO_4^{2-} (non-sea salt sulfate)의 농도가 $3.41 \pm 2.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높고, 전체 SO_4^{2-} 에 대한 nss-SO_4^{2-} 의 비율은 98%이었다.¹³⁻¹⁵ 이는 한라산 1100 고지에서 PM_{2.5} 미세입자의 SO_4^{2-} 농도가 주로 인위적인 오염원에 기인하고 있음

Table 3. Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of ionic species in PM_{2.5} fine particles collected at 1100 site of Mt. Halla, Jeju Island during the spring seasons between 1998 and 2004.

Statistics	Mass	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	nss- SO_4^{2-}	nss- Mg^{2+}	nss- K^+	nss- Ca^{2+}
Mean	17.3	0.95	0.13	0.22	0.23	0.05	3.44	0.53	0.08	3.41	0.04	0.21	0.23
S.D.	14.2	0.79	0.09	0.23	0.34	0.04	2.43	0.76	0.08	2.42	0.03	0.22	0.33
Med	13.4	0.74	0.11	0.16	0.12	0.04	2.56	0.28	0.04	2.46	0.03	0.16	0.11
Min	0.4	0.08	0.00	0.01	0.01	0.00	0.16	0.02	0.00	0.15	-0.01	0.01	0.00
Max	79.8	2.99	0.39	1.29	1.58	0.17	9.99	4.95	0.34	9.91	0.12	1.28	1.57

nss: non-sea salt, $[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - ([\text{Na}^+] \times 0.04)$, $[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - ([\text{Na}^+] \times 0.251)$, $[\text{nss-K}^+] = [\text{K}^+] - ([\text{Na}^+] \times 0.04)$, $[\text{nss-Mg}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] - ([\text{Na}^+] \times 0.04)$

을 의미하는 결과이다. 그리고 nss-SO₄²⁻ 농도를 국내의 다른 배경농도 측정소와 비교한 결과, 태안 4.47±3.36 μg/m³, 강화 6.21±6.27 μg/m³보다는 낮으나, 고산 3.83±3.29 μg/m³과는 비슷한 수준을 보였다.¹² 그러나 미국의 San Nicolas Islands (2.77 μg/m³)나 태평양지역(0.30~0.70 μg/m³)의 PM₂ 농도보다는 높은 값이다.⁴ 제주도는 해양으로 둘러싸여 있기 때문에 해양 기원의 dimethyl sulfide (DMS) 산화에 의해 발생하는 SO₄²⁻의 양을 고려할 필요가 있다. 그러나 해안가에 위치한 제주도 고산지역을 중심으로 nss-SO₄²⁻의 자연 배출원에 의한 기여도를 조사한 이전의 연구를 보면 DMS 산화에 의한 양은 매우 미미한 것으로 조사되었다.¹⁶ 따라서 고산지역보다 해안가에서 많이 떨어져 있고 고지대에 위치한 한라산 1100 고지의 경우 상대적으로 DMS의 산화에 의한 영향은 더욱 미미할 것으로 판단된다. 또한 NH₄⁺/nss-SO₄²⁻의 당량비는 0.91로, 고산지역의 0.87과 비슷한 수준을 보였다. 이는 TSP

(total suspended particulate) 입자에서 조사된 당량비 (~0.55)보다 훨씬 큰 값으로, 입경이 2.5 μm 이하인 미세입자에서 두 성분이 결합된 염의 형태로 존재할 가능성이 큼을 의미한다.^{15,17}

또한 한라산 1100 고지에서 미세입자에 대한 해양 입자의 영향을 조사하기 위하여, Na⁺을 기준으로 해양 기원의 양을 배제한 비해양 기원의 농도를 계산한 결과, 비해양 nss-K⁺와 nss-Ca²⁺ 농도는 각각 95%, 98%이나, nss-Mg²⁺는 68%, nss-Cl⁻는 대부분 음의 값을 보였다. 이는 Cl⁻은 대부분, Mg²⁺은 부분적으로 해양으로부터 유래되고, K⁺과 Ca²⁺은 비해양 기원으로 유래되고 있음을 나타낸다.^{13,18} 그리고 이차 생성 오염물질인 NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻의 농도는 각각 0.60~1.50, 2.86~4.42, 0.24~1.57 μg/m³로 전체 이온 성분의 17%, 62%, 9%를 차지하였다. 반면에 해양 기원의 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺ 성분은 5% 미만의 조성을 보여 해양의 영향은 상대적으로 낮은 것으로 확인되었다.⁹

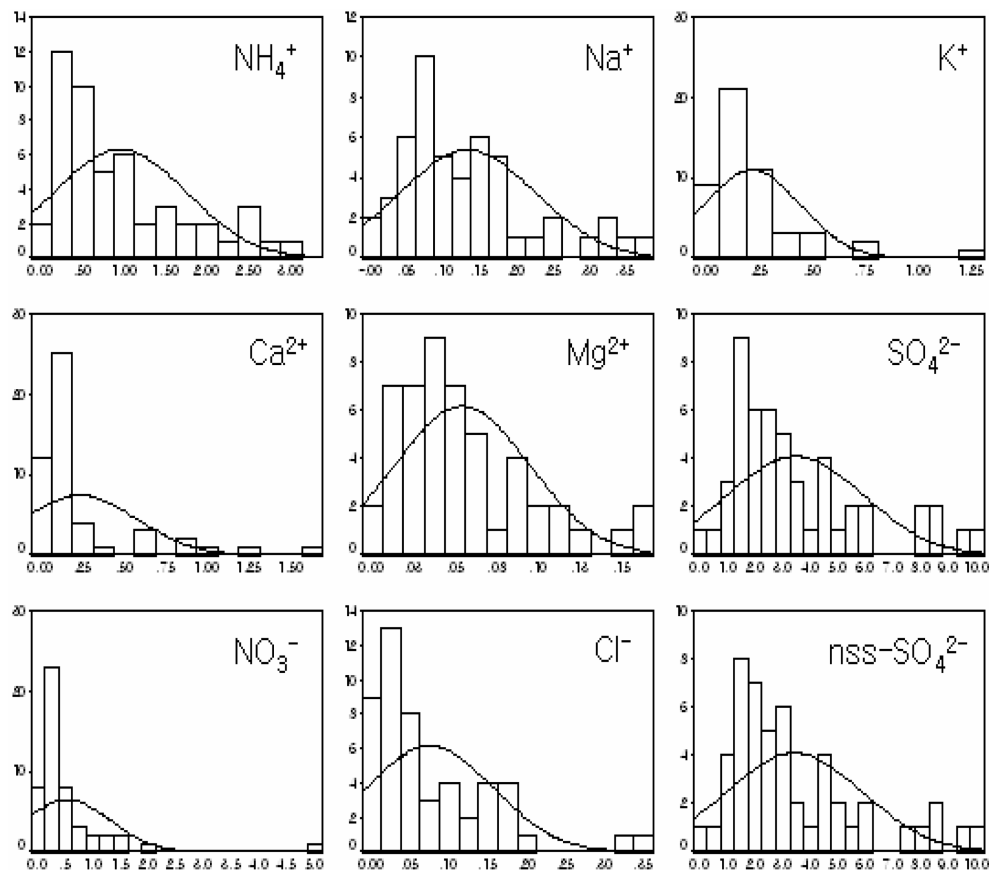


Fig. 2. Frequency distributions of the concentration of ionic species in PM_{2.5} fine particles. (x-axis; Concentrations, μg/m³, y-axis; Frequency)

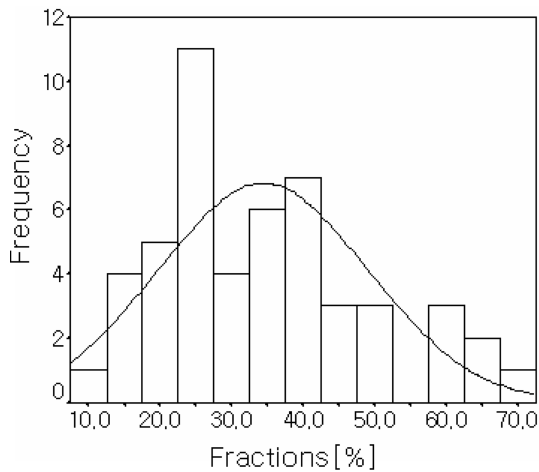


Fig. 3. Frequency distribution of the percent fractions of the selected eight ionic species in $PM_{2.5}$ fine particles.

연구 기간 동안 미세입자 성분들의 농도 빈도를 조사하여 Fig. 2에 나타내었다. 결과에서 보듯이 대부분의 성분들은 질량농도와 유사하게 왼쪽으로 편향된 분포 특성을 보이고 있다. 이의 25, 50, 75, 90 백분위 (percentile) 분포를 보면, $nss-SO_4^{2-}$ 은 각각 1.62, 2.46, 4.65, 7.77 $\mu g/m^3$, NH_4^+ 은 각각 0.36, 0.74, 1.36, 2.24 $\mu g/m^3$, NO_3^- 은 각각 0.19, 0.28, 0.57, 1.28 $\mu g/m^3$ 의 농도를 나타내었다. 반면에 나머지 성분들은 이들보다 훨씬 낮은 농도를 나타내어 한라산 1100 고지 미세입자는 이들 성분들에 영향을 미치는 인위적인 오염원의 영향이 훨씬 크음을 알 수 있었다. 또 $PM_{2.5}$ 질량농도에 대한 총 8종 이온성분의 농도비는 $34.4 \pm 14.6\%$

로 고산(35%) 지역과 비슷하지만, 강화 41%, 태안 60%에 비해서는 상대적으로 낮게 나타나고 있다(Fig. 3). 그리고 $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+ , NO_3^- 가 차지하는 비율은 각각 20.9 ± 10.5 , 5.7 ± 3.6 , $3.2 \pm 2.7\%$ 로 조사되었다. 이는 고산, 강화, 태안 지역에서 $nss-SO_4^{2-}$ 비율이 각각 16.7, 16.1, 18.3%, NH_4^+ 이 각각 6.0, 8.3, 17.4%, NO_3^- 이 각각 6.5, 12.0, 15.5%인 것과 비교하면, 제주도 내의 고산 지역과는 비슷하지만 강화와 태안에 비해서는 특히 NH_4^+ , NO_3^- 의 비율이 더 낮은 결과이다.¹² 한편, 중국 동부의 Qingdao에서 봄철 수용성 성분은 $PM_{2.5}$ 질량농도의 61.4%를 차지하고, SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 의 비율은 각각 27.4, 13.3, 7.8%로 알려져 있다.¹⁹ 그리고 중국의 Shanghai와 Beijing에서는 $nss-SO_4^{2-}$ 이 두 지역에서 각각 20.4, 11.5%, NH_4^+ 은 각각 4.8, 9.0%, NO_3^- 은 각각 8.8, 8.2%로 나타나고 있다. 또 국내 도시 지역의 경우, 서울은 SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 의 질량농도에 대한 비율이 각각 17.4, 7.8, 12.9%, 청주 지역에서는 각각 21.5, 8.0, 5.3%로 조사되고 있다.²⁰

3.2. 이온 성분 간 상관관계

미세입자에 존재하는 무기염의 결합 형태를 조사하기 위하여 이온 성분들 간의 상관성을 분석하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 결과에서 보듯이 $PM_{2.5}$ 의 질량농도는 인위적 오염원의 영향이 큰 NH_4^+ , K^+ , SO_4^{2-} 성분들과 비교적 높은 상관성을 보였다. 그리고 $nss-SO_4^{2-}$ 은 NH_4^+ , K^+ 과는 높은 상관성을 보이거나 NO_3^- 과는 낮은 상관성을 나타내었다. 이는 SO_4^{2-} 이 미세입자에서 이차 생성과정을 거쳐 주로 $(NH_4)_2SO_4$,

Table 4. Matrix of correlation coefficients among the ionic species of $PM_{2.5}$ fine particles (n = 56).

	Mass	NH_4^+	Na^+	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$nss-Ca^{2+}$	$nss-SO_4^{2-}$	$nss-K^+$	$nss-Mg^{2+}$	$nss-Cl^-$
Mass	1													
NH_4^+	0.61	1												
Na^+	0.47	-0.02	1											
Ca^{2+}	0.53	0.08	0.58	1										
K^+	0.65	0.62	0.31	0.34	1									
Mg^{2+}	0.53	0.20	0.73	0.69	0.36	1								
Cl^-	0.00	-0.40	0.57	0.24	-0.11	0.31	1							
NO_3^-	0.45	0.25	0.58	0.54	0.38	0.64	0.20	1						
SO_4^{2-}	0.69	0.95	0.16	0.28	0.72	0.34	-0.33	0.38	1					
$nss-Ca^{2+}$	0.53	0.08	0.57	1.00	0.36	0.68	0.23	0.54	0.28	1				
$nss-SO_4^{2-}$	0.68	0.95	0.15	0.28	0.72	0.33	-0.34	0.37	1.00	0.28	1			
$nss-K^+$	0.64	0.62	0.30	0.35	1.00	0.35	-0.12	0.37	0.72	0.35	0.72	1		
$nss-Mg^{2+}$	0.49	0.25	0.54	0.64	0.33	0.97	0.17	0.58	0.36	0.63	0.36	0.33	1	
$nss-Cl^-$	-0.57	-0.21	-0.88	-0.57	-0.44	-0.70	-0.10	-0.58	-0.39	-0.56	-0.38	-0.43	-0.55	1

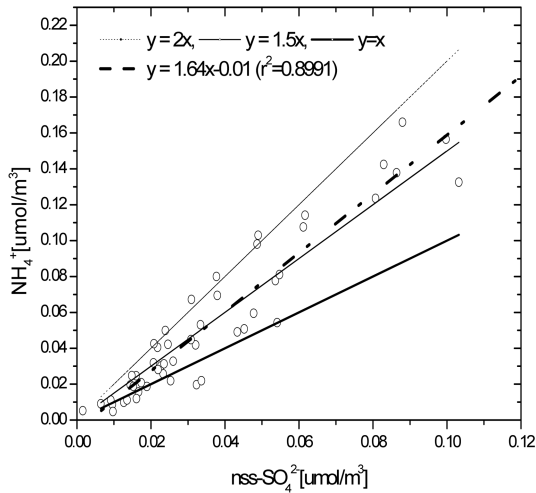


Fig. 4. Linear regression fits of nss-SO_4^{2-} and NH_4^+ concentrations.

K_2SO_4 형태로 존재하고 있음을 의미한다고 볼 수 있다. 또한 Fig. 4에서 NH_4^+ 과 nss-SO_4^{2-} 의 선형회귀분석 결과를 보면, 기울기($\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 몰비)가 1.64로, 미세입자에서 두 성분이 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 형태로 존재하고 있는 것으로 추정된다.²¹ 그리고 토양, 산업시설, 생체소각 등의 배출기원인 nss-K^+ 은 nss-Ca^{2+} 와 낮은 상관성($r = 0.35$)을 보이나, nss-SO_4^{2-} 과는 높은 상관성($r = 0.72$)을 보여 상당부분이 인위적인 오염원과 관련이 있고, K_2SO_4 의 형태로도 존재하고 있는 것으로 판단된다. 이는 선행 연구에서 제주도 고산 지역의 경우 nss-K^+ 발생기원이 토양 오염원보다 인위적인 오염원의 기여도가 크다는 연구 결과와도 일치한다.⁴

일반적으로 도시지역에서는 nss-SO_4^{2-} 과 NO_3^- 의 상관성이 높게 나타난다. 그러나 본 연구에서는 두 성분 간의 상관성($r = 0.37$)이 낮게 나타나고, $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 질량비는 $16.3 \pm 21.6(1\sigma)$ 으로 큰 값을 보였다.²² 선행 연구에 따르면 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 의 비율이 높을 때 nss-SO_4^{2-} 과 NO_3^- 은 역상관이나 낮은 상관관계를 보일 수 있고, 이러한 원인으로 미세입자의 산성도가 증가함에 따라 입자상 NO_3^- 이 가스 상으로 전환되기 때문인 것으로 제안하고 있다.¹³ 제주도 고산 지역에서 측정된 결과를 보면, 봄철에 두 성분 간에는 낮은 상관성을 나타내었고, $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 질량비는 5.6으로 본 연구와는 질량비에서 차이를 보이고 있다.⁴ 또 강화도의 경우, 겨울철에 상관성이 높을 경우 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 질량비가 3.1 정도이지만, 상관성이 낮은 계절에

는 11.4~41.3으로 나타나고 있다.²² 서울지역에서 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 질량비는 여름에 2.4, 겨울에 1.3 정도이고 상관성이 크게 나타나고 있다.²⁰ 또 Qingdao에서는 SO_4^{2-} 과 NO_3^- 의 상관계수가 0.77이고, $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 질량비는 1.3~4.1의 값을 보이고 있다.¹⁹ 이러한 결과들을 종합해 보면, 한라산 1100 고지에서는 입자상 NO_3^- 이 가스 상으로 전환되었을 가능성이 있고, 이러한 반응이 진행되려면 이들 두 성분들이 국지적으로 유입되기보다는 장거리 이동에 의해 유입되었을 가능성이 큰 것으로 추정된다.

또한 대표적인 해염기원의 지표물질인 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 성분들 간의 상관성을 보면, Na^+ 은 Mg^{2+} 와는 비교적 높은 상관성($r = 0.73$)을 나타내나 Cl^- 와는 상대적으로 낮은 상관성($r = 0.57$)을 보였다. 특히 Cl^- 와 nss-SO_4^{2-} 의 상관계수는 $r = -0.34$ 의 음의 상관관계를 나타내는데, 이것은 nss-Cl^- 의 농도분포에서 설명했던 것처럼 산성 물질에 의한 염소 손실(chlorine loss) 현상과 관련이 있는 것으로 추정된다.^{18,23} 또 Fig. 5의 Na^+ 과 Cl^- 두 성분에 대한 선형회귀 분석 결과를 보면, 기울기가 0.49로 해염 조성비인 1.8보다 매우 낮은 값을 보여주고 있는데, 이는 상당량의 Cl^- 성분들이 휘발되었음을 의미한다. 이러한 염소 손실을 해염 조성을 기준으로 다음 선형 회귀식(1)의 추세선 기울기로부터 계산한 결과는 대략 72.7% 정도로 나타났다.

$$\text{Cl}_{\text{dep}}(\%) =$$

$$\frac{([\text{Cl}^-]_{\text{sea salt}} - [\text{Cl}^-])}{[\text{Cl}^-]_{\text{sea salt}}} \times 100\% \quad (1)$$

한편 토양 성분인 nss-Ca^{2+} 과 NO_3^- 의 상관성은 타

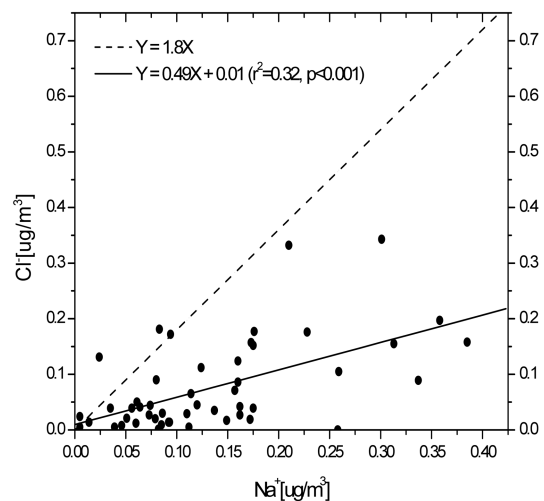


Fig. 5. Linear regression fits of Na^+ and Cl^- concentrations.

지역의 경우와 매우 다른 특징을 보였다. $nss-Ca^{2+}$ 은 $nss-Mg^{2+}$ 와 $r = 0.63$, NO_3^- 와 $r = 0.54$ 의 상관성을 보여, 제주도 고산 지역의 측정 결과와 차이를 보이는 것으로 조사되었다. 고산 지역의 경우, $nss-Ca^{2+}$ 와 NO_3^- 의 상관성은 $PM_{2.5}$ 에서 $r = 0.19$, TSP 에어로졸에서 $r = 0.63$ 정도의 상관성을 나타내는 것으로 조사되었다. 또한 1100 고지 $PM_{2.5}$ 의 NO_3^- 와 NH_4^+ 의 상관성 분석 결과는 $r = 0.25$ 로, NO_3^- 과 $nss-SO_4^{2-}$ 의 관계와 유사하게 매우 낮은 상관성을 보였다. 그러나 고산 지역은 $PM_{2.5}$ 에서 NO_3^- 와 NH_4^+ 는 비교적 높은 상관성($r = 0.68$)을 나타내지만 TSP에서는 낮은 상관성($r = 0.20$)을 나타내었다.^{11,15} 따라서 이러한 상관성만을 고려하면 한라산 1100 고지의 봄철 $PM_{2.5}$ 미세먼지에서 NO_3^- 는 NH_4^+ 보다는 토양 지표 성분인 $nss-Ca^{2+}$ 와 함께 거동하는 것으로 보이며, 대륙으로부터 이동한 토양 입자와 동일한 경로를 거쳐 제주 지역 대기로 유입되었을 가능성이 크다.

3.3. 미세입자의 배출원 특성

미세입자의 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 농도비는 대기환경에 존재하는 황과 질소화합물들의 주요 배출원을 설명하는 지표인자로 사용될 수 있다.^{2,14,16,24} Fig. 6은 한라산 1100 고지에서 측정된 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 의 빈도분포를 나타낸 것으로 이 값은 측정 기간 동안 평균이 $10.5 \pm 13.9(1\sigma)$ 로 조사되었다. 그리고 25, 50, 75, 90 백분위 값이 각각 2.3, 5.7, 12.6, 22.8의 비를 나타내었다. 선행 연구 결과는 배출지역의 가스상 물질들의 농도비를 이용하여 고산측정소에서 측정되는 미세입자가 주

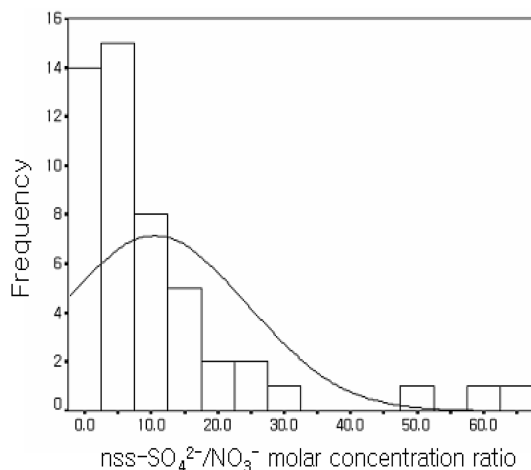


Fig. 6. Frequency distribution of $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ concentration ratios in $PM_{2.5}$ fine particles.

로 중국 대륙에서 배출된 대기오염물질의 영향을 받고 있다고 제한하고 있다.²⁴ 연구 결과에 따르면 배출량을 토대로 SO_2/NO_x 의 비는 한반도의 경우 약 0.5, 일본은 0.4, 북부중국은 1.59, 남부 중국은 2.34, 베이징은 1.7로 조사되었다. 또 고산 지역의 봄철 미세입자에서 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 는 1.64 ± 1.37 로 조사되었다.¹² 그리고 중국 Shanghai와 Beijing의 봄철 미세입자에서 SO_4^{2-}/NO_3^- 은 0.9~1.5 정도인 것으로 나타나고 있다. 한라산 1100 고지의 경우, $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 의 비가 동일한 제주도 내 지역인 고산보다 훨씬 높게 나타나고 있다. 이러한 원인은 첫째, 상관분석에서 제시한 것처럼 미세입자가 장거리 수송되는 과정에서 대륙권 상층부에서 미세입자의 산성도가 증가했을 가능성이 있고, 둘째, 두 성분의 상관성이 매우 약한 것으로 보아 두 성분이 오염원에서 배출된 후 이동과정에서 다른 물리, 화학적인 변화를 거친 것으로 추정해 볼 수 있다.

또한 대기오염물질의 유입경로와 발원지를 추적하여 미세먼지의 배출원 특성을 규명하기 위한 목적으로 역궤적 분석을 수행하였다. 역궤적 분석은 $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+ , NO_3^- , $nss-Ca^{2+}$ 성분의 농도를 기준으로 네 성분이 동일하게 고농도(상위 20%)를 나타낸 일자들을 대상으로 실시하였다. 대표적인 인위 오염원 성분인 NH_4^+ 와 $nss-SO_4^{2-}$ 가 공통적으로 고농도를 나타낸 경우(Fig. 7a)를 보면, 2004년 5월 11일을 제외한 대부분이 이동경로가 짧고 정체된 공기덩어리(air parcel)의 특징을 보이고 있다. 2003년 5월 23일에는 만주지방에서 발원된 공기덩어리가 한반도 내륙을 거쳐 유입되었지만, 나머지 기간에는 중국 동부에서 장시간 체류한 공기덩어리가 제주지역으로 유입되었음을 알 수 있다. 또 이동경로의 특징을 살펴보면 대부분 중국의 북부지방을 경유하였고, 2004년 5월 29일에는 남부지방을 거쳐 제주 지역으로 이동되었음을 알 수 있다.

앞서 상관성 분석에서 기술한 것처럼, 인위적 오염 기원인 NO_3^- 이 토양 기원의 $nss-Ca^{2+}$ 와 $PM_{2.5}$ 미세입자에서 상관성을 보이는 것은 특이한 현상이다. 따라서 이들 두 성분들이 공통적으로 고농도를 나타내는 시기에 기단의 이동을 추적하여 유입경로와 발원지를 추정해 볼 필요가 있다. 이 경우의 역궤적 분석 결과(Fig. 7b)를 보면 2002년 4월 16일을 제외하고는 대부분 기단의 이동 경로가 매우 긴 특징을 보이고 있다. 2002년 4월 16일에는 북태평양에서 발원된 기단이 중국의 남부지방을 거쳐 제주 지역으로 이동하였다. 그러나 이 시기를 제외한 나머지는 중국서부 내륙 사막

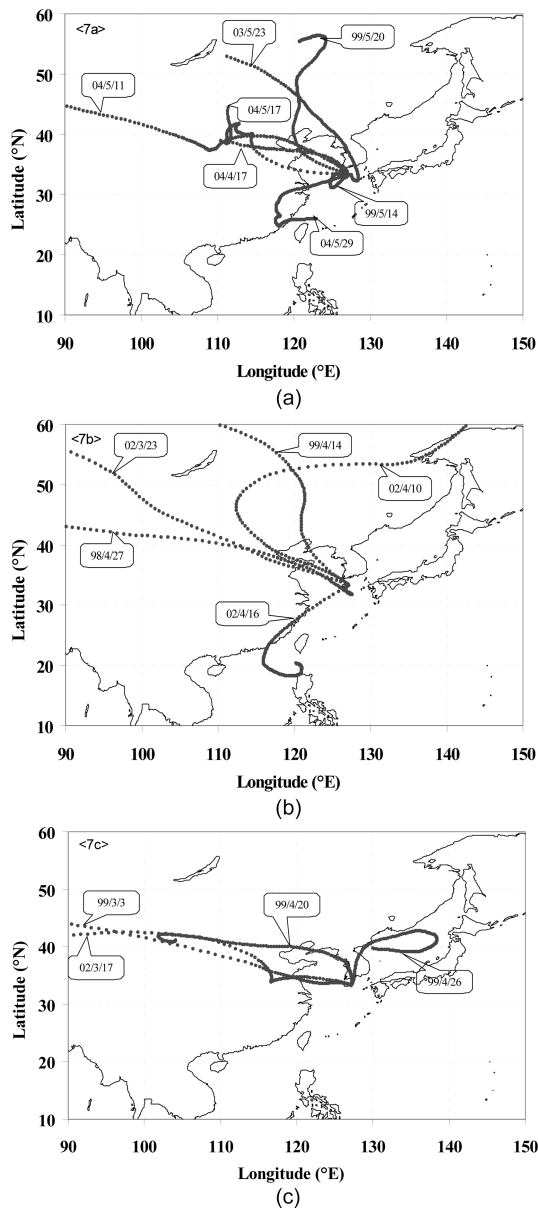


Fig. 7. Back trajectories corresponding to high 20 % of major ionic species concentrations in PM_{2.5} fine particles. (7a; high 20 % of nss-SO₄²⁻ and NH₄⁺ concentrations, 7b; high 20 % of NO₃⁻ and nss-Ca²⁺ concentrations, 7c; high 20 % of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ and nss-Ca²⁺ concentrations)

지역, 몽고 사막지역, 그리고 시베리아에서 발원하여 중국의 북부지방을 경유한 것으로 나타났다. 이러한 결과들로 보아 발생기원이 서로 다른 NO₃⁻와 nss-Ca²⁺의 상관성이 큰 것은 미세 토양입자가 중국 대륙을 거치는 동안 질소화합물과의 반응을 거쳐 제주지

역으로 수송되었을 가능성이 있다.

일반적으로 PM_{2.5} 미세입자에서 NO₃⁻와 NH₄⁺은 높은 상관성을 보인다. 그러나 한라산 1100 고지의 경우 이 두 성분의 상관성이 낮았고, 두 성분이 동시에 고농도인 경우도 나타나지 않았다. 그러나 nss-SO₄²⁻과 nss-Ca²⁺을 포함해서 네 가지 성분이 동시에 고농도를 나타낸 경우는 모두 4일이었고, 이 경우의 역궤적 분석 결과를 Fig. 7c에 나타내었다. 이 시기의 기단 이동을 보면, 1999년 3월 3일과 2002년 3월 17일에는 중국 서부의 사막 지역에서 발원한 공기가 중국의 중부지역을 거쳐 제주로 유입되었다. 그리고 1999년 4월 26일에는 동해에서 발원된 공기가 한반도를 거쳐 측정 지점으로 유입되었고, 1999년 4월 20일에는 중국 내륙에서 발원된 공기가 한반도 서부지역을 거쳐 제주 지역으로 이동하였다. 따라서 이 시기에는 한반도의 내륙으로부터의 영향도 비교적 크게 나타난 것으로 추정된다.

4. 결 론

1998부터 2004년까지 제주도 한라산 1100 고지에서 PM_{2.5} 미세입자를 채취하여 수용성 성분을 분석하였다. 측정 결과의 대표성 확보를 위해 분석 데이터의 정도 관리(QA/QC)를 실시하여 전체 시료 중 28.2%를 제외한 나머지 시료를 대상으로 PM_{2.5} 미세입자의 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

연구기간의 연도별 봄철 PM_{2.5} 질량농도는 $13.4 \pm 9.6 \sim 21.7 \pm 20.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 보였고, 82%가 $27.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 미만의 농도를 나타내었다. 이온 성분들의 농도는 nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Ca²⁺ > K⁺ > Na⁺ > Cl⁻ > Mg²⁺ 순으로, nss-SO₄²⁻ ($3.41 \pm 2.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$)이 가장 높으며, 다른 국내 배경농도 지역인 태안, 강화보다는 낮고, 제주도 고산과는 비슷한 수준을 보였다. 이차 오염물질인 NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻의 농도는 각각 $0.60 \sim 1.50$, $2.86 \sim 4.42$, $0.24 \sim 1.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 전체 이온 성분의 88%를 차지하였으나 해양 기원의 성분들은 5% 미만의 조성을 보였다. 또 PM_{2.5} 질량농도에 대한 이온성분의 농도비는 $34.4 \pm 14.6\%$ 로 고산 지역과 비슷하고, 강화, 태안에 비해서는 상대적으로 낮았으며, nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻가 차지하는 비율 역시 이와 유사한 경향을 나타내었다.

nss-SO₄²⁻은 NH₄⁺, K⁺과는 높은 상관성을 보이거나 NO₃⁻과는 낮은 상관성을 나타내었고, NH₄⁺과 nss-SO₄²⁻의 선형회귀분석 결과, 미세입자에서 두 성분이

$(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 형태로 존재하고 있는 것으로 추정된다. Na^+ 과 Cl^- 두 성분이 비교적 낮은 상관성을 보인 것은 Cl^- 가 염소 손실을 일으켰기 때문인 것으로 보이며, 대략 72.7%의 손실을 나타내었다. 또 NO_3^- 가 NH_4^+ 보다는 nss-Ca^{2+} 와 더 높은 상관성을 나타내는 것으로 보아 토양 입자에 흡착된 상태로 제주 지역으로 유입되었을 가능성이 크다.

nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , nss-Ca^{2+} 성분이 고농도(상위 20%)인 시기를 기준으로 역계적 분석을 실시한 결과, NH_4^+ 과 nss-SO_4^{2-} 이 동시에 고농도일 때 기단은 중국에서 발원되어 중국 동부에서 장시간 정체되었다가 제주 지역으로 유입된 것으로 확인되었다. 또 발생기원이 서로 다른 NO_3^- 과 nss-Ca^{2+} 를 기준으로 고농도일 때의 역계적 분석을 실시한 결과, 기단은 중국 또는 시베리아에서 발원하여 중국 동부를 거쳐 제주지역으로 이동한 것으로 조사되었다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 제주대학교 발전기금 학술연구비에 의해 연구되었다.

참고문헌

- D. G. Streets, Energy and Acid Rain Projections for Northeast Asia, Mimeo, 1997.
- G. R. Carmichael, M. S. Hong, H. Ueda, L. L. Chen, K. Murano, J. K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shin, *Journal of Geophysical Research*, **102**(D5), 6047-6053 (1997).
- L. L. Chen, G. R. Carmichael, M. S. Hong, H. Ueda, S. Shim, C. H. Song, Y. P. Kim, R. Arimoto, J. Prospero, D. Savoie, K. Murano, J. K. Park, H. G. Lee and C. Kang, *Journal of Geophysical Research*, **102**(D23), 28551-28574 (1997).
- 김용표, 박세욱, 김진영, 심상규, 문길주, 이호근, 장광미, 박경윤, 강창희, *한국대기보전학회지*, **12**(1), 79-90 (1996).
- 추장민, 정희성, 강광규, 유난미, 김미숙, 한국환경정책평가연구원 연구보고서 (KEI, 2003, RE-01), p96 (2003).
- C. H. Song, K. Maxwell-Meier, R. J. Weber, V. Kapustin and A. Clarke, *Atmospheric Environment*, **39**, 359-369 (2005).
- ACE-ASIA, <http://saga.pmel.noaa.gov/Field/aceasia/ACEAsiaDescription.html>.
- K. Maxwell-Meier, R. Weber, C. Song, D. Orsini, Y. Ma, G. R. Carmichael and D. G. Streets, *Journal of Geophysical Research*, **109**(D19S07) (2004).
- 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주, *한국대기환경학회지*, **19**(3), 263-273 (2003).
- 강창희, 홍상범, 김원형, 고희정, 이순봉, 송정민, *한국대기환경학회지*, **22**(4), 487-498 (2006).
- 김나경, 김용표, 강창희, 문길주, *한국대기환경학회지*, **20**(1), 119-128 (2004).
- 국립환경연구원, 배경농도지역 장거리이동오염물질 집중 조사 V, 국립환경연구원 보고서 (2005).
- Y. P. Kim, J. H. Lee, N. J. Baik, Y. J. Kim, S. G. Shim and C. H. Kang, *Atmospheric Environment*, **32**(22), 3905-3915 (1998).
- B. J. Huebert, T. Bates, P. B. Russell, G. Shi, Y. J. Kim, K. Kawamura, G. Carmichael, and T. Nakajima, *Journal of Geophysical Research*, **108**(D23), 8633, doi: 10.1029/2003JD003550 (2003).
- M. H. Park, Y. P. Kim, C. H. Kang and S. G. Shim, *Journal of Geophysical Research*, **109**(D19S13), 1-7 (2004).
- R. Arimoto, A. Duce, D. L. Savoie, J. M. Prospero, R. Talbot, J. D. Cullen, U. Tomza, N. F. Lewis and B. J. Ray, *Journal of Geophysical Research*, **101**(D1), 2011-2023 (1996).
- 양소희, 김순태, 홍민선, 강창희, 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 391-392 (1999).
- 이종훈, 김용표, 문길주, 김희강, 정용승, 이종범, *한국대기보전학회지*, **13**(6), 439-450 (1997).
- H. L. Min, Y. He, Y. H. Zhang, M. Wang, Y. P. Kim and K. C. Moon, *Atmospheric Environment*, **36**(38), 5853-5859 (2002).
- 이학성, 강충민, 강병욱, 김희강, *한국대기환경학회지*, **15**(2), 113-120 (1999).
- H. S. Lee, C. M. Kang, B. W. Kang, and H. K. Kim, *Atmospheric Environment*, **33**, 3143-3152 (1999).
- 최민규, 여현규, 임종익, 조기철, 김희강, *한국대기환경학회지*, **16**(6), 573-583 (2000).
- 김나경, 김용표, 강창희, 문길주, *한국대기환경학회지*, **19**(3), 333-343 (2003).
- J. H. Lee, Y. P. Kim, K. C. Moon, H. K. Kim and C. B. Lee, *Atmospheric Environment*, **35**, 635-643 (2001).