

1997~2001년 제주도 고산지역 PM_{2.5} 미세분진의 오염 특성 Pollution Characteristics of PM_{2.5} Fine Particles Collected at Gosan Site in Jeju Island during 1997~2001

강창희* · 김원형 · 한진석¹⁾ · 선우 영²⁾ · 문길주³⁾
제주대학교 기초과학연구소 · 화학과, ¹⁾국립환경연구원 대기화학과,
²⁾전국대학교 환경공학과, ³⁾한국과학기술연구원 지구환경연구센터
(2002년 11월 13일 접수, 2003년 3월 5일 채택)

Chang-Hee Kang*, Won-Hyung Kim, Jin-Seok Han¹⁾,
Young Sunwoo²⁾ and Kil-Choo Moon³⁾
Research Institute for Basic Sciences, Department of Chemistry, Cheju National University
¹⁾*Atmospheric Chemistry Division, National Institute of Environmental Research*
²⁾*Department of Environmental Engineering, Konkuk University*
³⁾*Global Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology*

(Received 13 November 2002, accepted 5 March 2003)

Abstract

PM_{2.5} fine particles have been collected at the Gosan measurement station in Jeju Island, and the major water-soluble components have been analyzed in order to investigate the aerosol compositions and pollution characteristics. The mean concentrations of the components were in the order of SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺ > K⁺ > Cl⁻ > Ca²⁺ > Mg²⁺. The major components were SO₄²⁻, NH₄⁺ and NO₃⁻, whose compositions were 58%, 18% and 10% of the total ions, respectively. Most of the components showed higher concentrations in spring season, and especially Ca²⁺, NO₃⁻ and SO₄²⁻ concentrations were increased 2.8, 1.9 and 1.2 times higher than the annual mean concentrations. The most parts of SO₄²⁻ and NH₄⁺ were distributed in fine particles below 2.1 μm size, but the Ca²⁺, Na⁺ and Cl⁻ showed relatively higher concentrations in coarse particles. Based on the factor analysis, the PM_{2.5} fine particles were considered to be largely influenced by anthropogenic sources, and followed by sea salt and soil sources. In the variations of concentrations as a function of wind direction, most components have shown higher concentrations notably as the northwesterly prevails.

Key words : PM_{2.5} fine particles, Pollution characteristics, Particle size, Factor analysis

1. 서 론

* Corresponding author
Tel : +82-(0)64-754-3545, E-mail : changhee@cheju.cheju.ac.kr

대기 분진은 성분, 조성이나 입자 크기에 따라 인
간의 건강이나 식물의 생육에도 크게 영향을 미칠

수 있고, 발생기원에 따라 입자의 크기, 밀도, 흡습성 등의 물리적 특성과 중금속, 수용성 성분의 함량 등 화학적 조성이 다양한 특성을 보인다. 특히 2.5 μm 미만의 미세입자는 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 의해 발생된 오염물질과 가스상 오염물질이 입자상으로 전환된 2차 입자로 구성되어 있다. 때문에 황산(SO_4^{2-}), 질산(NO_3^-), 암모늄(NH_4^+), 원소탄소(EC), 유기탄소(OC) 등 인위적 기원 성분들의 농도가 상대적으로 높아 주요 위해성 대기오염물질로 지목되고 있다(Lee and Kang, 2001). 중국의 Shanghai와 Beijing과 같은 도시지역 $\text{PM}_{2.5}$ 입자의 조성을 보면 주로 2차 입자인 황산, 질산, 암모늄 성분이 총 질량의 약 33% 정도, 산둥반도의 Qingdao 지역에서는 50%를 차지하고 있고, 나머지 탄소와 칼슘 등의 성분은 주로 1차 입자로 이루어지고 있는 것으로 나타나고 있다(Yao *et al.*, 2002; Hu *et al.*, 2002). 또 $\text{PM}_{2.5}$ 입자의 주요 성분인 황산과 질산 이온의 조성을 보면 미국 Los Angeles와 남부 캘리포니아의 경우 주로 자동차 등의 이동 오염원에 의해 이들 성분들이 발생되고 있으며, 질산/황산 이온의 질량비가 2~5 정도를 나타내는 것으로 조사되고 있다(Arimoto *et al.*, 1996). 반면에 석탄(황합량 약 1%)을 다량으로 사용하고 있는 중국의 경우 석탄 연소 시 SO_x 와 NO_x 의 질량비가 2:1로 황산화물의 발생 비중이 크고, Shanghai, Nanjing, Cheshan의 경우 질산/황산 이온의 성분비가 각각 0.1~0.7, 0.4~1.0, 0.5~0.7의 범위를 나타내는 것으로 조사되고 있다(Yao *et al.*, 2002). 이에 비해 우리나라의 경우 대부분의 에너지를 유류 및 가스류에 의존하고 있고 석탄의 사용 비중은 급격히 감소하는 추세이다. 특히 제주도의 경우 주요 에너지원을 대부분 유류와 가스류에 의존하고 있고, 석탄 사용량(연간 3,265톤, 2001년 기준)은 극히 미미하기 때문에 질산/황산 이온의 비율이 중국에 비해 클 것으로 추정된다. 또 제주도는 산업시설이 거의 없고 인구밀도가 낮아 국내에서는 가장 청정한 지역 중 하나이다. 그러나 제주도는 한반도, 중국, 일본의 중앙에 위치하여 주변 지역의 대기오염 영향을 비교적 크게 받고 있는 것으로 판단된다(Ro *et al.*, 2001; Kim *et al.*, 2000, 1998a, b; Kang *et al.*, 1999; Moon *et al.*, 1999; Carmichael *et al.*, 1997; Chen *et al.*, 1997). 본 연구는 국내 배경농

도 지역으로 꼽히고 있고, 제주도 내에서도 가장 청정한 곳 중에 하나인 고산지역에서 $\text{PM}_{2.5}$ 미세분진을 채취하고, 각종 수용성 성분들을 분석하여 대기오염 특성을 규명하기 위한 목적으로 수행되었다. 이러한 연구는 $\text{PM}_{2.5}$ 미세분진의 특성 규명은 물론 한반도의 대기오염 배경농도 측정, 대기 분진에 대한 환경기준 설정, 장거리 이동에 의해 주변 지역으로부터 유입된 오염물질의 영향 등을 평가하는데 중요한 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 보인다.

2. 실험방법

2.1 분진 시료의 채취

제주도 북제주군 한경면 고산리 소재 수월봉(33° 28'N, 127° 17'E)은 제주도 서쪽 끝 지점에 위치하고 있고, 국내에서 가장 청정지역에 속하는 곳이다. 미세분진 시료는 $\text{PM}_{2.5}$ air sampler를 현장 컨테이너 옥상에 설치하여 채취하였다. Cyclone은 미국 URG사의 model URE-2000-30EH를 사용하였으며, 공기의 유량은 임계 오리피스(critical orifice, BGI, DO-10)와 진공펌프(MEDO, VP0625, 40 Lpm)를 사용하여 초기유속이 16.7 Lpm이 되도록 조절하였다. 시료는 3단형(Savillex Co., 47 mm) filter pack과 테프론(Gelman PTFE, 47 mm/2.0 μm) 필터를 사용하여 24시간 단위로 대부분 6일, 일부는 1일 간격으로 채취하였다. 1997년의 경우 10월부터 12월까지 모두 11개, 1998년에 64개, 1999년 51개, 2000년 66개, 2001년에 모두 81개를 채취하였고, 1997년 10월부터 2001년 말까지 총 273개의 시료를 채취하였다. 테프론 필터는 특별한 전처리없이 실리카겔 데시케이터에서 향량이 되도록 건조한 후 포집 전후의 무게를 측정하여 무게를 측정하고 수용성 이온성분을 분석하였다. 분진이 채취된 모든 필터는 채취 직후 밀봉하여 분석전까지 -20°C 냉동실에 보관하였다. 또한 분진의 입경별 채취는 8-stage cascade impactor와 membrane filter(Seoul Science, Mixed ester of cellulose membrane, 80 mm/1 μm)를 사용하여 2001년 봄철에 4월 10일부터 5월 8일까지 3회, 8월 5일부터 15일까지 2회에 걸쳐 채취하였다. 또 TSP 분진은 high volume tape sampler(Kimoto Electric, model 195A)를 사용하여 1998년 1월부터 2000년

12월까지 총 363개의 시료를 채취하였다.

2. 2 에어로졸 시료의 분석

분진 중의 수용성 성분은 초순수를 사용하여 용출시켰다. 에탄올 0.3 mL를 가해 필터를 적신 후 초순수 30 mL를 가하고, 초음파세척기에서 30분간, 다시 vortex mixer에서 약 5~10분간 진탕하여 수용성 성분을 용출시킨 후 용액을 0.45 µm membrane filter로 여과하여 이온성분 분석용 시료로 이용하였다. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 양이온은 원자흡수분광광도법(GBC, model Avanta-P)으로, NH₄⁺는 indophenol법으로 분석하였다. 또 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 음이온은 ion chromatography법(Dionex, model DX-500)으로 분석하였고, 분석조건은 IonPac AG4A-SC/IonPac AS4A-SC column, 1.0 mL/min flow rate, 50 µL injection volume, 2.4 mM Na₂CO₃/2.25 mM NaHCO₃ eluent이다. 그리고 2001년 초부터는 모든 양이온과 음이온을 ion chromatography법(Metrohm, model Modula IC)로 동시에 분석하였다. 이 IC는 2개의 Metrohm Modula IC와 autosampler를 동시에 연결시킨 시스템으로 시료를 1회 주입하여 양이온과 음이온을 동시에 분석할 수 있도록 구성되었다. NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺의 양이온은 Metrohm Modula IC(907 IC pump, 732 IC detector)를 사용하여 Metrohm Metrosep Cation 1-2-6 column, 1.0 mL/min flow rate, 20 µL injection volume, 4.0 mM tartaric acid/1.0 mM pyridine-2,6-dicarboxylic acid eluent의 조건으로 분석하였다. 또 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻의 음이온은 Metrohm Modula IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-4 column, 1.0 mL/min flow rate, 100 µL injection volume, 1.8 mM NaHCO₃/1.7 mM Na₂CO₃ eluent, 0.1 % H₂SO₄ suppressor solution의 조건으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 PM_{2.5} 미세분진 분석 결과

1997년 10월부터 2001년 12월까지 채취한 총 273개의 PM_{2.5} 시료들의 연도별 평균 질량농도는 1997년 20.0 µg/m³, 1998년 13.9 µg/m³, 1999년 20.9 µg/m³, 2000년에 21.2 µg/m³, 2001년에 19.8 µg/m³으로 연도별로 큰 차이를 보이지는 않았다. 그러나 최대농도는 2000년과 2001년에 훨씬 높은 값을 보였

는데 이는 2000년과 2001년에 황사의 발생빈도가 많고 농도 역시 높았던 원인 때문으로 보인다. 표 1과 같이 각 성분들의 농도를 보면 PM_{2.5} 미세분진에서 수용성 성분의 함량은 전체적으로 SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺ > K⁺ > Cl⁻ > Ca²⁺ > Mg²⁺의 농도 순으로 나타났다. 특히 인위적 기원을 나타내는 주요 성분들의 농도는 각각 SO₄²⁻ 4.34 µg/m³, NH₄⁺ 1.34 µg/m³, NO₃⁻ 0.79 µg/m³로 그 함량이 각각 58%, 18%, 10%이고, 전체 이온 성분 조성의 약 86%를 차지하는 것으로 조사되었다. 반면에 기타 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺의 농도는 0.34 µg/m³ 미만의 범위를 나타내었다. 또 NO₃⁻/SO₄²⁻의 질량비를 비교해 본 결과 평균 0.2 정도로 아주 낮게 나타났다. 이는 Los Angeles와 남부 캘리포니아의 2~5에 비해 아주 작고, 중국 Shanghai와는 유사한 비율로 제주지역의 에너지 사용이 주로 유류 및 가스류에 의존하고 있음을 감안하면 자체적으로 발생하기보다는 외부에서 유입된 대기오염물질의 영향일 가능성이 있다(Yao *et al.*, 2002). 또한 고산 지역과 제주도 내 한라산 1100 고지 및 국내 다른 청정지역에서 측정된 수용성 성분의 농도를 비교하였다. 국내의 다른 청정지역인 강화도와 태안 지역의 농도(이중훈 등, 1997)를 고산 지역과 비교해 본 결과 SO₄²⁻와 NH₄⁺ 농도는 강화가 가장 높고 다음으로 고산, 태안의 순으로 나타났다. 그러나 NO₃⁻ 농도는 강화가 가장 높고 다음으로 태안, 고산의 순으로 고산지역이 가장 낮은 값을 보여, SO₄²⁻, NH₄⁺와는 다른 경향을 나타내었다. 또한 모두 제주도에 근접한 거리에 있으나 고도 차이가 큰 한라산 1100 고지 대기 분진 성분들의 농도를 비교해 보았다. 고산 측정소의 경우 해안가에 위치하고 있고 고도가 78 m 정도인 반면 한라산 1100 고지 측정소는 1100 m의 고지대에 위치하고 있다. 비교 결과 1100 고지에 비해 고산 지역의 NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻ 농도가 대략 1.7~3.3배 정도 높은 값을 보였고, 해염 성분인 Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻의 경우 한라산 1100 고지에 비해 고산지역이 2~3배 정도 더 높은 농도를 보여 대기 부유분진에 해염 입자의 유입은 고도에 따라 큰 차이를 나타내는 것으로 확인되었다.

3. 2 분진 성분의 계절 특성

인위적 기원의 SO₄²⁻와 NO₃⁻는 조대분진에 비해

Table 1. Annual mean concentrations of water-soluble components in PM_{2.5} fine particles at Gosan and other remote sites in Korea.

Year · Site	Concentration (µg/m ³)							
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
1997	1.08	0.31	0.36	0.09	0.07	4.68	0.18	0.18
1998	0.96	0.27	0.28	0.10	0.04	3.59	0.38	0.18
1999	1.44	0.40	0.30	0.11	0.08	4.64	0.93	0.30
2000	1.82	0.36	0.33	0.13	0.06	5.21	1.74	0.24
2001	1.31	0.39	0.19	0.20	0.07	3.68	0.69	0.26
Gosan site	1.34	0.35	0.29	0.13	0.07	4.34	0.79	0.24
1100 site	0.61	0.13	0.20	0.15	0.03	2.57	0.24	0.08
Kanghwa ¹⁾	3.37	0.42	0.57	0.19	0.06	5.35	3.02	0.61
Tae'an ¹⁾	0.90	1.35	0.23	0.56	0.15	3.83	1.23	1.11

¹⁾이종훈 등 (1997) 우리나라 청정지역에서 측정된 PM_{2.5} 입자의 특성. 한국대기보전학회지, 13(6), 439-450.

미세 분진 중에 더 많이 함유되는 것으로 알려져 있다. 도시지역 분진의 경우 미세입자 중 황산염, 질산염 등과 같은 2차 입자의 비율이 전체 입자의 40~50%를 점유하고 있는 것으로 보고되고 있다 (Zhang *et al.*, 1999; Harrison *et al.*, 1998; Seinfeld, 1986). 이러한 성분들은 일반적으로 계절적인 농도 변동폭이 크며, 봄철의 황사현상, 여름철의 광화학 반응, 겨울철의 고농도 배출 등 기상이나 지역적 특성에 따라 대기중의 전환과정에 영향을 많이 받게 된다. 고산지역의 경우 청정지역이기 때문에 도시지역의 미세입자와는 좀 다른 특성을 나타낼 것으로 보이며, 이를 확인하기 위하여 계절별 특성을 비교하였다. 연구기간에 채취한 총 273개 PM_{2.5} 분진시료의 분석 결과를 계절별로 비교하여 표 2에 나타내었다. 수용성 양이온의 조성을 계절별로 비교해 본 결과 양이온 함량이 모두 NH₄⁺ > Na⁺ > K⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺의 순으로 조사되었고, NH₄⁺의 농도가 가장 높게 나타났다. NH₄⁺의 농도는 연구기간 동안 계절별 평균이 1.00~1.72 µg/m³로 K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺들에 비해 높은 농도를 나타내었고, 봄철에 가장 높고 다음으로 여름에 높은 농도를 보였다. NH₄⁺ 성분은 동물의 배설물, 비료, 식물의 부식 등에 의해 주로 배출되며, NH₃의 발생량을 결정하는 가장 중요한 인자는 생물학적 활성과 온도이다 (Pio *et al.*, 1996; Howells, 1995). 봄철에는 비료의 사용량 증가로, 여름에는 동물의 배설물이나 식물의 부패가 높은 기온의 영향으로 활발히 이루어지면서 NH₃의 발생량이 증가하는 것으로 알려져 있다 (Carmichael

et al., 1996). 본 연구에서도 NH₄⁺농도가 봄에 가장 높고, 겨울에 낮아 이러한 결과와 일치하는 경향을 보였다. Ca²⁺의 농도는 봄에 0.33 µg/m³으로 가장 높고 여름철에 비해 5.5배, 겨울에 비해 3.3배 정도 더 증가하는 경향을 보이고 있다. 제주지역의 계절별 주 풍향을 보면 주로 봄철에는 북서풍 계열의 바람이 많이 불고, 여름에는 이와 반대로 남동풍 계열이 우세한 것으로 나타나고 있다. 또, 가을에는 북동풍 계열의 바람이 많고, 겨울에는 북풍 계열의 바람이 많이 부는 것으로 나타나고 있다 (Carmichael *et al.*, 1997). 주로 북서풍이 우세한 봄에 Ca²⁺의 농도가 증가하는 것은 이러한 풍향과 상관성이 큰 것으로 보인다. 특히 황사 영향이 큰 봄철에 이와 같이 Ca²⁺의 농도가 증가하는 것은 제주지역의 대기질이 중국의 영향을 많이 받고 있음을 의미하며, 봄철에 중국의 황사가 다량으로 제주지역 대기에 유입되어 PM_{2.5} 미세분진에도 영향을 미치고 있음을 의미한다 (박민하 등, 2001; Chun *et al.*, 2001; Husar *et al.*, 2001; Kotamarthi and Carmichael, 1993; Iwasaka *et al.*, 1988). 음이온 성분의 계절별 평균 농도는 모두 SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻의 순으로 나타났다. 이 중 SO₄²⁻의 농도는 다른 성분에 비해 월등히 높은 농도를 보였고, 그 함량이 58%의 비율을 나타내었다. 계절별로는 봄에 5.49 µg/m³로 가장 높은 농도를 나타냈고, 다음으로 가을, 여름, 겨울에 각각 3.99 µg/m³, 3.72 µg/m³, 3.46 µg/m³로 거의 비슷한 농도를 보였다. 도시지역의 경우 SO₄²⁻의 농도가 여름에 증가하는 반면 NO₃⁻, NH₄⁺은 오히려 겨울에 중

가하는 경향을 보이는 것으로 조사되고 있다(Lee and Kang, 2001; Lee *et al.*, 1999). 그러나 고산지역에서는 이러한 도시지역과는 다른 경향을 나타내는 것으로 조사되었다. 또 NO₃⁻ 농도는 음이온 중 약 10% 정도의 비율로 나타났고, 계절별로는 봄철에 1.53 µg/m³로 타 계절에 비해 1.7~3.1배 더 높은 농도를 나타내었다. 이처럼 주로 인위적 요인에 의해 발생되고 있는 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 농도가 봄철에

증가하는 것은 봄철의 주 풍향이 북서풍임을 감안하면 대륙 쪽에서 발생한 오염물질이 부분적으로 편서풍을 타고 제주지역 대기로 유입했을 가능성이 큰 것으로 추정된다. 또한 1998년 1월부터 2000년 12월까지 총 363개의 TSP 시료를 채취하여 수용성 성분을 분석하고, 그 결과를 계절별로 분류하여 PM_{2.5} 미세분진의 농도와 비교해 보았다. 표 3의 결과와 같이 TSP 분진의 양이온 연평균 농도는 Na⁺

Table 2. Seasonal mean concentrations (µg/m³) of water-soluble components in PM_{2.5} fine particles collected at Gosan site during 1997~2001.

Season	Statistics	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
Spring	Mean	1.72	0.46	0.40	0.33	0.09	5.49	1.53	0.32
	Max	8.43	2.66	2.73	2.41	0.35	20.92	15.22	3.07
	Min	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00	0.60	0.05	0.01
	S.D.	1.43	0.42	0.42	0.54	0.08	3.61	2.35	0.46
Summer	Mean	1.38	0.31	0.19	0.06	0.04	3.72	0.92	0.17
	Max	5.60	1.25	0.68	0.41	0.16	13.54	11.80	1.16
	Min	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00
	S.D.	1.32	0.25	0.13	0.06	0.03	2.92	2.23	0.23
Fall	Mean	1.27	0.28	0.27	0.08	0.07	3.95	0.67	0.17
	Max	4.76	1.99	1.50	0.32	0.27	15.99	3.55	3.06
	Min	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
	S.D.	0.89	0.30	0.26	0.07	0.05	2.97	0.68	0.36
Winter	Mean	1.03	0.39	0.23	0.10	0.06	3.46	0.49	0.35
	Max	3.57	1.57	0.84	0.58	0.21	9.98	2.38	1.53
	Min	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
	S.D.	0.76	0.34	0.20	0.10	0.05	2.36	0.47	0.39

Table 3. Seasonal mean concentrations (µg/m³) of water-soluble components of TSP collected at Gosan site during 1998~2000.

Season	Statistics	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
Spring	Mean	1.64	1.80	0.48	0.80	0.28	7.52	2.73	1.75
	Max	1.99	2.04	0.57	0.96	0.32	8.28	3.32	2.02
	Min	1.28	1.47	0.42	0.57	0.26	6.78	2.43	1.61
	S.D.	0.35	0.29	0.08	0.20	0.03	0.75	0.51	0.23
Summer	Mean	1.40	1.47	0.25	0.18	0.19	6.14	1.33	0.82
	Max	2.14	2.06	0.29	0.19	0.22	7.93	1.58	1.20
	Min	0.82	1.13	0.21	0.17	0.16	5.18	1.09	0.47
	S.D.	0.67	0.52	0.04	0.01	0.03	1.55	0.25	0.37
Fall	Mean	1.44	1.87	0.41	0.44	0.26	6.36	1.60	1.71
	Max	2.00	2.26	0.62	0.62	0.28	8.15	1.78	1.86
	Min	1.10	1.57	0.25	0.34	0.24	5.15	1.47	1.52
	S.D.	0.49	0.35	0.19	0.15	0.03	1.58	0.16	0.17
Winter	Mean	1.24	2.14	0.43	0.56	0.32	6.39	1.87	2.22
	Max	1.31	2.39	0.52	0.75	0.38	7.59	2.25	2.78
	Min	0.13	1.70	0.38	0.46	0.25	5.76	1.63	1.63
	S.D.	0.10	0.38	0.08	0.16	0.06	1.04	0.33	0.57

>NH₄⁺>Ca²⁺>K⁺>Mg²⁺의 순으로 PM_{2.5} 분진의 NH₄⁺>Na⁺>K⁺>Ca²⁺>Mg²⁺와는 다른 경향을 보였다. 또 대체적으로 TSP 분진에서 해염 및 토양 기원의 Na⁺, Ca²⁺ 성분의 농도가 PM_{2.5} 미세입자보다 훨씬 더 높은 결과를 보였다. 반면에 NH₄⁺의 경우 이들 성분들과는 달리 상대적으로 미세입자에 더 많이 분포되고 있는 것으로 나타났다. 또한 TSP 분진의 음이온 함량은 4계절 모두 SO₄²⁻>NO₃⁻>Cl⁻의 순으로 PM_{2.5} 분진과 동일한 경향을 보였고, 농도는 TSP가 더 높게 나타났다. 그리고 계절별로는 SO₄²⁻과 NO₃⁻은 봄철에 가장 높은 농도를 보였으나 Cl⁻은 오히려 겨울에 가장 높고, 그 농도도 훨씬 큰 값을 보였다.

3.3 입경별 조성 비교

대기 분진은 토양, 해염, 탄화물질 등은 물론 중금속, 다환방향족탄화수소(PAHs) 등과 같은 각종 유해성 물질들을 흡착 또는 내포한 상태로 존재한다(Querol *et al.*, 1998). 또 분진은 입자 크기에 따라 호흡기내로 흡수되는 정도 및 영향이 다르고 크기 변화에 따라 가시도에도 큰 차이가 있는 것으로 알려져 있다(백남준 등, 1994; 허문영 등, 1990; John *et al.*, 1990; Appel *et al.*, 1985). 이처럼 분진입자는 크기에 따라 여러 가지 피해 정도가 달라지기 때문에 입경별로 시료를 분리 채취하여 그 성분 및 농도 변화 등의 특성을 조사해 볼 필요가 있다. 이를 목적으로 8단 cascade impactor를 설치하여 부유분진을 입자 크기별로 8단계로 분리, 채취하고 각 입경별로 성분들을 분석하였다. 2001년 4월과 5월에 3회, 또 8월에 2회에 걸쳐 채취한 분진의 주요 성분들에 대해 입경별 농도 변화를 그림 1과 2에 나타내었다. 우선 두 시기의 절대농도를 보면 모든 성분들이 8월에 비해 4~5월에 높은 경향을 보이고 있다. 8월의 경우 측정 중에 몇 차례 비가 내려 그 대표성에 약간의 문제가 있는 것으로 보이나 이를 감안하더라도 대체적으로 대부분의 성분들이 여름철보다는 봄철 농도가 훨씬 높은 값을 내는 것으로 보인다. 분석된 주요 성분들의 입경별 농도 변화를 보면 SO₄²⁻과 NH₄⁺의 농도는 4~5월과 8월 측정 결과에서 모두 아주 유사한 입경별 분포를 나타내었으며, 2.1 μm 이하의 미세입자에 주로 분포되는 경향을 보였다. 반면에 NO₃⁻은 대부분 1.1~5.8 μm

의 입자에 주로 함유되고, 이산형 분포를 나타내는 것으로 조사되었다. 이러한 결과로부터 인위적 기원의 SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ 성분들은 조대입자의 분진보다는 상대적으로 미세입자에 많이 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 또 Ca²⁺과 Na⁺의 입경별 농도 변화를 조사해 본 결과 토양의 지표성분인 Ca²⁺은 2.1 μm 이상의 조대입자에 주로 포함되는 이산형 분포를 보였고, 해염 성분인 Na⁺ 역시 4.7 μm 이상의 조대입자에 주로 분포되는 것으로 조사되었다. 또한 4~5월에 측정된 결과를 보면 칼슘 성분의 농도가 8월의 결과에 비해 아주 높고, 질량농도 역시 두드러진 증가 경향을 보였다. 이러한 현상은 4월 10일부터 14일, 4월 25일부터 26일까지 무척 심하게 나타났던 황사현상에 기인한 것으로 보인다. 다른 성분들에 비해 상대적으로 미량인 K⁺, Mg²⁺의 농도를 보면 봄과 여름철 모두에서 K⁺은 SO₄²⁻,

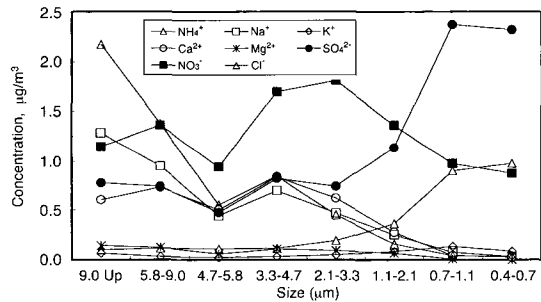


Fig. 1. Concentration variations of major ionic components depending on the particle size of airborne particulate matter in April ~ May, 2001.

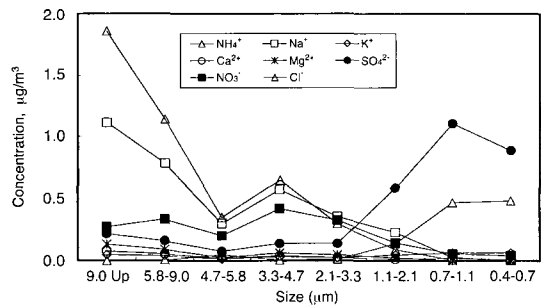


Fig. 2. Concentration variations of major ionic components depending on the particle size of airborne particulate matter in August, 2001.

NH₄⁺과 유사하게 2.1 μm 이하의 미세입자에 주로 분포되었고, Mg²⁺은 2.1 μm 이상의 조대입자에서 Ca²⁺과 유사한 이산형 분포를 나타내었다. 한편 앞에서 기술된 TSP 분석 결과를 기초로 PM_{2.5} 미세입자 (fine particle, FP)성분에 대한 TSP (total particle, TP) 성분의 조성비를 비교해 본 결과 각 성분들의 FP/TP의 비는 NH₄⁺, K⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻가 각각 0.95, 0.80, 0.66, 0.56으로 Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺의 0.19, 0.23, 0.24에 비해 훨씬 큰 값을 보였다. 이는 NH₄⁺, K⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻는 상대적으로 미세입자에 많이 분포되고 있으며, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺는 조대입자에 더 많이 분포하고 있음을 의미한다.

3.4 요인분석

PM_{2.5} 미세분진의 발생기원을 확인하고, 그 특성을 조사하기 위하여 통계 프로그램 (SPSS)을 이용하여 요인분석 (factor analysis)을 실시하였다 (Seto et al., 2000; Lee et al., 2000; Olsen et al., 1990; Crawley and Sieveering, 1986). 요인분석은 변수들간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대개 여러 변수들간의 상관 matrix에서 인자 적재값이 클수록 변수들간의 발생원이 유사하다고 추론할 수 있다. 요인분석 중 최적인자의 수는 주로 최소고유값을 기준으로 고유값 1 이상으로 결정하는 것이 일반적이다. 그러나 스크리점정 (Scree test)이나 선행이론법에 의한 경우 고유값이 1 이하 일지라도 어느 정도 유의성을 나타낼 수 있다 (원태현과 정성원, 1999). 본 연구에서는 선행이론법을 기준으로 고유값 0.8 이상을 최적인자수로 정하여 3개의 인자를 추출하였고, 이 경우 전체 인자 중 81.5%의 설명력을 보였다. 최적인자의 수를 결정하고 varimax 회전법을 이용하여 산출한 인자행렬표를 표 4에 수록하였다. 1997년부터 2001년까지 전 기간에 대한 PM_{2.5} 성분의 요인분석 결과를 보면 첫 번째 인자에는 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, 그리고 NO₃⁻가 높은 인자 적재값을 나타냈으며 전체 인자 중 41.8%의 설명력을 보였다. 이들 성분들은 화석연료의 사용, 난방, 자동차 등과 같은 인위적인 발생 기원을 나타내는 성분으로 이러한 오염원의 영향으로 판단된다. 두 번째 인자에는 Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺가 포함되어 있고, 전체 인자 중 29.4%의 설명력을 보였으며, 이들 성분들은 대표적인 해염입자의 성분이다. 세 번

Table 4. Results of varimax factor matrix for the major components of PM_{2.5} fine particles during 1997~2001.

Component	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH ₄ ⁺	0.955	-0.098	0.023
Na ⁺	0.061	0.914	0.248
K ⁺	0.696	0.082	0.438
nss-Ca ²⁺	0.103	0.193	0.894
Mg ²⁺	0.166	0.653	0.626
nss-SO ₄ ²⁻	0.846	-0.059	0.313
NO ₃ ⁻	0.751	0.142	-0.093
Cl ⁻	-0.077	0.951	0.036
Eigenvalue	3.3	2.4	0.8
Variance %	41.8	29.4	10.3
Cumulative %	41.8	71.2	81.5

째 인자에는 nss-Ca²⁺, Mg²⁺가 높은 인자 적재값을 보였고 이들 성분은 대표적인 토양 기원의 성분이다. 이상과 같은 인자분석 결과를 종합해 볼 때 고산 지역의 PM_{2.5} 미세분진은 인위적 요인이 가장 크고, 다음으로 해염의 영향과 토양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있다. 또한 계절별로 각 성분들에 대해 요인분석을 실시하고 그 결과를 비교해 본 결과 봄철에는 인위적 요인이 가장 높고, 다음으로 해염의 영향과 토양의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다. 반면에 여름철에는 해염 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적 요인과 토양 입자의 영향이 큰 것으로 조사되었다. 또 가을철에는 인위적 오염 영향과 토양 영향이 동시에 높고, 다음으로 해염 입자의 영향이 크며, 겨울철에는 인위적 요인, 해염, 토양의 순으로 영향을 많이 받고 있는 것으로 조사되었다.

3.5 풍향별 농도 변화

제주지역 대기에 유입되는 성분들의 영향을 확인하기 위하여 풍향에 따른 각 성분들의 농도 변화를 비교해 보았다. 연구기간 동안 채취한 273개의 시료들에 대해 수용성 성분의 농도를 풍향별로 비교하고, 그 결과의 일부를 그림 3~5에 나타내었다. 이때 풍향은 850 hPa 즉, 고도 1500m 내외의 고층기상 자료를 이용하였다. PM_{2.5} 미세분진의 수용성 양이온 성분들에 대해 풍향별 농도 변화를 비교해 본 결과 NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺의 농도는 대체적으로 북풍 및 서풍일 때 농도가 증가하고, 남동풍

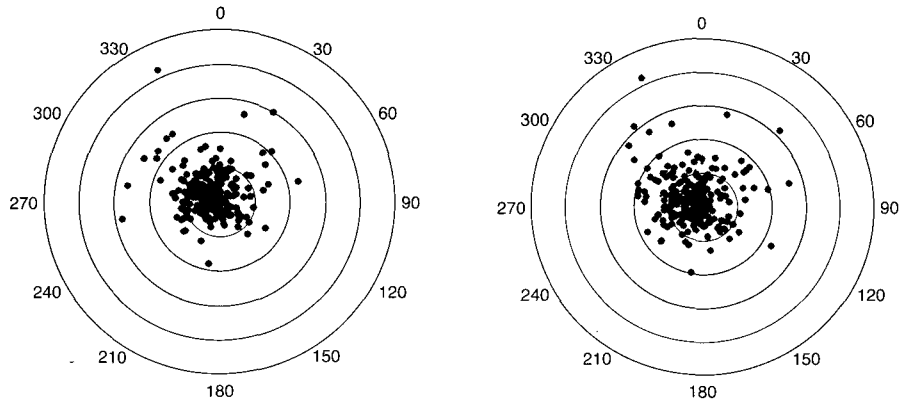


Fig. 3. Variations of NH_4^+ and SO_4^{2-} concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) as a function of the wind direction.

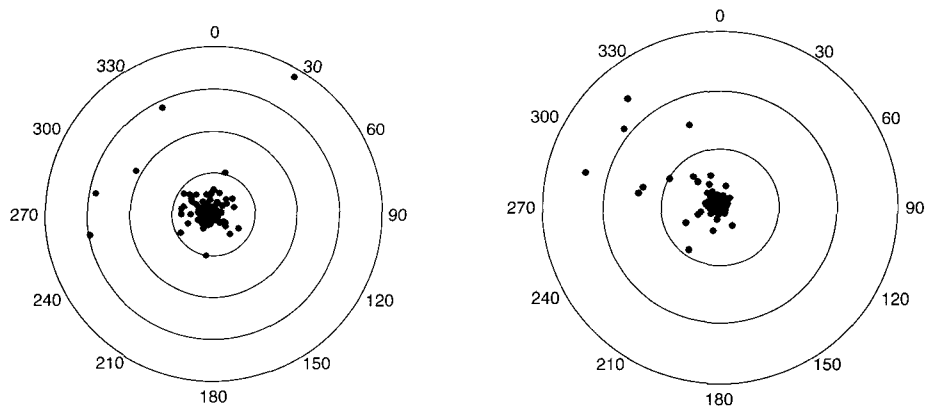


Fig. 4. Variations of NO_3^- and Ca^{2+} concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) as a function of the wind direction.

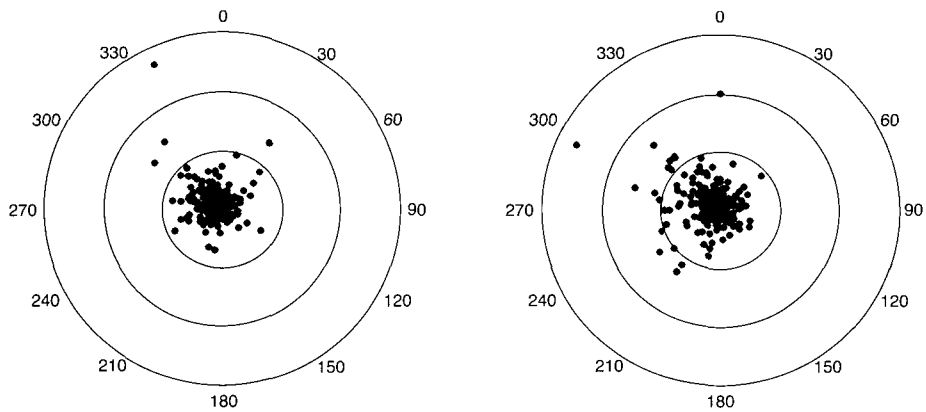


Fig. 5. Variations of K^+ and Na^+ concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) as a function of the wind direction.

계열의 풍향일 때 그 농도가 감소하는 경향을 보였다. 특히 Ca²⁺의 경우 280°~320°의 서풍 계열의 풍향일 때가 다른 풍향일 때보다 농도가 크게 증가하였으며, NH₄⁺은 335° 근처의 북풍 계열일 때 가장 높은 농도를 보였다. 또한 NO₃⁻ 성분은 260°~340°의 서풍 계열일 때와 30°의 북풍계열일 때 농도가 크게 증가하였고, SO₄²⁻의 경우 310°~40°의 서풍과 북동풍계열일 때 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 이처럼 대부분의 성분들이 중국과 한반도를 포함한 대륙 쪽에서 바람이 불 때 그 농도가 현저히 증가하였고, 북태평양 쪽에서 바람이 불 때 상대적으로 농도가 감소하는 경향을 보였다. 제주 지역의 연간 풍향을 보면 주로 봄철에는 북서풍 계열의 바람이 많이 불고, 여름에는 이와 반대로 남동풍 계열이 우세한 것으로 나타나고 있다. 또 가을에는 북동풍 계열의 바람이 많고, 겨울에는 북풍 계열의 바람이 많이 부는 것으로 나타나고 있다 (Carmichael *et al.*, 1997). 그리고 연간 전체적으로는 편서풍의 영향으로 북서풍 계열의 바람이 가장 많은 것으로 조사되고 있다. 이러한 결과들을 종합해 보면 제주도 고산 지역의 대기 분진은 자체적인 오염보다는 다른 지역에서 장거리 이동된 오염물질이 상당량 유입되고 있는 것으로 보인다. 특히 북태평양 쪽에서 이동하는 남풍일 때에 비해 중국과 한반도의 대륙쪽에서 이동하는 북서풍 계열의 풍향일 때 여러 대기 오염물질이 장거리 이동되어 제주 지역 대기질에 영향을 미치는 것으로 추정된다.

4. 결 론

청정지역인 제주도 고산 측정소에서 PM_{2.5} 미세분진을 채취하고, 분진의 주요 수용성 성분을 분석하여 그 오염특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 수용성 성분의 평균농도는 SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺ > K⁺ > Cl⁻ > Ca²⁺ > Mg²⁺ 순으로 나타났으며, SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻의 함량은 각각 58%, 18%, 10%로 전체 성분의 86%를 차지하였다.

2) 계절별로 각 성분들의 농도를 비교해 본 결과 NH₄⁺는 봄과 여름철에 가장 높은 농도를 보였고, SO₄²⁻과 NO₃⁻ 성분은 봄철에 가장 높은 농도를 나

타내었다. 또 Ca²⁺의 농도는 봄에 두드러진 증가 현상을 보였고, 여름에 비해 5.5배 높은 농도를 나타내었다.

3) 분진 주요 성분들의 입경별 농도 변화를 조사해 본 결과 SO₄²⁻과 NH₄⁺는 모두 2.1 μm 이하의 미세입자에 주로 분포되는 경향을 보였고, NO₃⁻은 대부분 1.1~4.7 μm의 입자에 주로 분포되는 것으로 조사되었다. 반면에 토양의 지표성분인 Ca²⁺은 2.1 μm 이상의 초대입자에 주로 분포되고, 해염 성분인 Na⁺와 Cl⁻는 4.7 μm 이상의 초대입자에 분포되고 있음을 알 수 있었다.

4) 요인분석법으로 PM_{2.5} 미세분진 성분의 발생기원을 조사해 본 결과 인위적 요인의 영향이 가장 크고, 다음으로 해염 영향 및 토양 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.

5) 풍향에 따른 각 성분들의 농도 변화를 조사해 본 결과 Ca²⁺과 NO₃⁻의 경우 서풍 계열의 풍향일 때 농도가 크게 증가하였고, SO₄²⁻은 서풍과 북동풍 계열일 때 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 또 나머지 성분들도 대부분 남동풍에 비해 북서 계열의 바람이 불 때 농도가 상승하는 것으로 조사되었다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2001-000-00247-0)지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 박민하, 김용표, 강창희 (2001) 황사/비황사의 입자 조성 변화: 1993-1996년 봄철 고산 측정자료, 한국대기환경학회지, 17(6), 487-492.
- 백남준, 이종훈, 김용표, 문길주 (1996) 1994년 6월 서울지역 시정장애의 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 12(4), 407-419.
- 원태현, 정성원 (1999) 한글 SPSS 통계조사분석, SPSS 아카데미, 고려정보산업, p. 370-375.
- 이종훈, 김용표, 문길주, 김희강, 정용승, 이종범 (1997) 우리나라 청정지역에서 측정된 PM_{2.5} 입자의 특성, 한국대기보전학회지, 13(6), 439-450.
- 허문영, 유기선, 김경호, 손동현 (1990) 대기부유분진중 미

- 량 유해물질들의 통계적 오염해석, 한국대기보전학회지, 6(2), 155-160.
- Appel, B.R., Y. Tokiwa, J. HSU, E.L. Kothny, and E. Hann (1985) Visibility as related to atmospheric aerosol constituents, *Atmospheric Environment*, 19, 1525-1534.
- Arimoto, R., R.A. Duce, D.L. Savoie, J.M. Prospero, R. Talbot, J.D. Cullen, U. Tomza, N.F. Lewis, and B.J. Ray (1996) Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A, *J. Geophys. Res.*, 101, 2011-2023.
- Carmichael, G.R., Y. Zhang, L.L.Chen, M.S. Hong, and H. Ueda (1996) Seasonal variation of aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 30(13), 2407-2416.
- Carmichael, G.R., M.S. Hong, H. Ueda, L.L. Chen, K. Murano, J.K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shim (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6047-56061.
- Chen, L.L., 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 (1997) Influence of continental outflow events on the aerosol composition at Cheju Island, South Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D23), 28551-28574.
- Chun, Y.S., K.O. Boo, J.Y. Kim, S.U. Park, and M.H. Lee (2001) Synopsis, transport, and physical characteristics of Asian dust in Korea, 106(D16), 18,461-18,469.
- Crawley, J. and H. Sieveering (1986) Factor analysis of the MAP3S/RAINE precipitation chemistry network : 1976-1980, *Atmospheric Environment*, 20, 1001-1013.
- Harrison, R.M., A.R. Deacon, and M.R. Jones (1998) Sources and processes affecting concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in Birmingham (U.K), *Atmospheric Environment*, 31(24), 4103-4117.
- Zhuang, H., C. Chan, M. Fang, and A.S. Wexler (1999) Size distributions of particulate sulfate, nitrate, ammonium at a coastal site in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 33, 843-853.
- Howells, G. (1995) *Acid rain and acid waters* (2nd Ed.), Ellis Horwood, p110.
- Hu, M., L.Y. He, Y.H. Zhang, M. Wang, Y.P. Kim, and K.C. Moon (2002) Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao, China, *Atmospheric Environment*, 36(38), 5853-5859.
- Husar, R.B., D.M. Tratt, B.A. Schichtel, S.R. Falke, F. Li, D. Jaffe, S. Gasso, T. Gill, N.S. Laulainen, F. Lu, M.C. Reheis, Y. Chun, D. Westphal, B.N. Holben, C. Gueymard, I. McKendry, N. Kuring, G.C. Feldman, C. McClain, R.J. Frouin, J. Merrill, D. DuBois, F. Vignola, T. Murayama, S. Nickovic, W.E. Wilson, K. Sassen, N. Sugimoto, and W.C. Malm (2001) Asian dust event of April 1998, 106 (D16), 18,317-18,330.
- Iwasaka, Y., M. Yamato, R. Imasu, and A. Ono (1988) Transport of Asian dust (KOSA) particles; importance of weak KOSA events on the geochemical cycle of soil particles, *Tellus*, 40B, 494-503.
- John, W., S.M. Wall, J.L. Ondo, and W. Winklmayr (1990) Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosol, *Atmospheric Environment*, 24A, 2349-2359.
- Kang, C.H., W.H. Kim, S.B. Hong, K.H. Lee, M.S. Hong, and S.G. Shim (1999) Analysis of Rainwater in Clean Air Area : Characteristics of Rainwater at 1100 Site of Mt. Halla and Cheju City in 1997~1998, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 15(5), 555-566.
- Kim, Y.P., J.H. Lee, N.J. Baik, J.Y. Kim, S.G. Shim, and C.H. Kang (1998a) Summertime Characteristics of Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmospheric Environment*, 32(22), 3905-3915.
- Kim, Y.P., S.G. Shim, K.C. Moon, C.G. Hu, C.H. Kang, and K.Y. Park (1998b) Monitoring of air pollutants at Kosan, Cheju Island, Korea during March-April, 1994, *J. Applied Meteorology*, 37(10), 1117-1126.
- Kim, Y.P., K.C. Moon, S.G. Shim, J.H. Lee, J.Y. Kim, K. Fung, G.R. Carmichael, C.H. Song, C.H. Kang, H.K. Kim, and J.B. Lee (2000) Carbonaceous species in fine particles at the background sites in Korea between 1994 and 1999, *Atmospheric Environment*, 34(29), 5053-5060.
- Kotamarthi, V.R. and G.R. Carmichael (1993) A modeling study of the long-range transport of Kosa using particle trajectory methods, *Tellus*, 45B, 426-441.
- Lee, B.K., S.H. Hong, and D.S. Lee (2000) Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula, *Atmospheric Environment*, 34, 621-628.
- Lee, H.S., C.M. Kang, B.W. Kang, and H.K. Kim (1999) Sea-

- sonal variations of acidic air pollutants in Seoul, South Korea, *Atmospheric Environment*, 33(19), 3143-3152.
- Lee, H.S. and B.W. Kang (2001) Chemical characteristics of principal PM_{2.5} species in Chongju, South Korea, *Atmospheric Environment*, 35(4), 739-746.
- Moon, K.C. *et al.* (1999) Study on long-range transport of air pollutants in Northeastern Asia (IV) (in Korean). Report to National Institute of Environment Research, Korea, Report No. BSG0563-6510-6, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea.
- Olsen, A.R., E.C. Voldner, D.S. Bigelow, W.H. Chan, T.L. Clark, M.A. Lulis, P.K. Misra, and R.J. Vet (1990) Unified wet deposition data summaries for North America : data summary procedures and results for 1980-1986, *Atmospheric Environment*, 24A, 661-672.
- Pio, C.A., M.A. Cerqueira, L.M. Castro, and M.L. Salgueiro (1996) Sulphur and nitrogen compounds variable marine/continental air masses at the southwest European coast, *Atmospheric Environment*, 30(18), 3115-3127.
- Querol, X., A. Alastuey, J.A. Puigercus, E. Mantilla, C.R. Ruiz, A. Lopez-Soler, F. Plana, and R. Juan (1998) Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station : Chemical characterization, *Atmospheric Environment*, 32(4), 719-731.
- Ro, C.U., K.Y. Oh, H.K. Kim, Y.P. Kim, C.B. Lee, K.H. Kim, C.H. Kang, J. Osan, J.D. Hoog, A. Worobiec, and R.V. Grieken (2001) Single-Particle Analysis of Aerosols at Cheju Island, Korea, Using Low-Z Electron Probe X-ray Microanalysis: A Direct Proof of Nitrate Formation from Sea Salts, *Environmental Science and Technology*, 35(22), 4487-4494.
- Seinfeld, J.H. (1986) *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*, John Wiley & Sons, New York, U.S.A., p. 23-26.
- Seto, S., M. Oohara, and Y. Ikeda (2000) Analysis of precipitation chemistry at a rural site in Hiroshima Prefecture, Japan, *Atmospheric Environment*, 34, 621-628.
- Yao, X., C.K. Chan, M. Fang, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa, K. He, and B. Ye (2002) The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 36(26), 4223-4234.