

고산에서 측정된 PM_{2.5} 이온 농도 특성: 1998~2002년 측정자료 Characteristics of Ion Concentrations of PM_{2.5} Measured at Gosan: Measurement Data between 1998 and 2002

김나경 · 김용표 · 강창희¹⁾ · 문길주²⁾
이화여자대학교 환경학과, ¹⁾제주대학교 화학과
²⁾한국과학기술연구원 지구환경연구센터
(2003년 3월 4일 접수, 2003년 6월 3일 채택)

Na-Kyung Kim, Yong-Pyo Kim, Chang-Hee Kang¹⁾ and Kil-Choo Moon²⁾
Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University
¹⁾*Department of Chemistry, Cheju National University*
²⁾*Global Environmental Research Center, Korea Institute of Science and Technology*
(Received 4 March 2003, accepted 3 June 2003)

Abstract

The aerosol ionic composition of PM_{2.5} measured at Gosan, Jeju Island, Korea, for 4 years between March 1998 and February 2002 are presented and discussed. The annual mean concentration of non-sea-salt sulfate (nss-SO₄²⁻) and ammonium (NH₄⁺) ions are high (0.094 μeq/m³ and 0.085 μeq/m³, respectively). Also, nss-SO₄²⁻ and NH₄⁺ show high correlation (0.892). The concentrations of most ions are high in springtime. As the result of factor analysis, Gosan area mainly affected by sea-salt, anthropogenic species, and crustal species.

Key words : Hean concentration, Ion balance, Correlation coefficient, Factor analysis

1. 서 론

한국을 비롯하여 중국, 일본, 대만 등이 위치해 있는 동북아시아 지역은 최근 들어 급격한 산업화로 인해 대기오염물질의 배출량이 증가하고 있는 실정이다. 이 중에서도 중국은 동북아시아에서 가장 높은 비율로 이산화황 등의 대기 오염 물질을 배출하여 가장 큰 영향을 미치고 있다. 특히 이 지역은 주

풍향이 서풍으로, 중국의 풍하지역에 위치하고 있는 우리나라는 중국에서 배출되는 대기오염물질의 이동 및 강하에 의해 영향을 받을 우려가 있다.

대기오염물질 중 입자상 물질은, 입경이 큰 입자들은 강하에 의하여 이동 중에 제거되고, 결국 미세입자가 장거리를 이동하게 된다. 미세입자는 장거리 이동 중 물리, 화학적 반응에 참여하고 광역적 시정 감소, 산성비와 같은 대기 오염 현상을 일으킬 뿐만 아니라, 인체에도 각종 질환을 야기할 수 있다(이종훈 등, 1997). 따라서 주로 직경 2.5 μm 이하의 크기를 갖는 미세입자에 대한 연구가 필요하다.

* Corresponding author
Tel : +82-(0)2-3277-2832, E-mail : yong@ewha.ac.kr

이 연구에서는 1998년 3월부터 2002년 2월까지 제주도 고산에서 측정된 PM_{2.5}의 무기이온 성분 자료를 분석하고, 같은 장소에서 측정된 TSP 자료와의 비교를 통하여 PM_{2.5}의 농도 특성을 알아보고자 하였다.

2. 자료 및 방법

2.1 연구 자료

제주도는 우리나라의 대표적인 청정지역으로 자체오염물질의 배출량이 적고 한반도, 중국대륙, 일본의 경계지역에 위치하고 있어 대기오염물질의 이동을 연구하기 적합한 지역이다. 고산 측정소는 제주도 북제주군 한경면 고산리 수월봉(126°10'E, 33°17'N)에 위치하고 있으며, 제주도 서단의 기상청 제주 고층 레이더 기상대에 인접하고 있어 기상자료를 쉽게 얻을 수 있는 곳으로 대기오염물질의 측정이 활발하게 이루어지고 있다.

연구 자료는 1998년 3월부터 2002년 2월까지 제주도 고산 측정소에서 저유량 측정기를 이용하여 측정된 PM_{2.5} 입자의 무기이온 성분 농도자료이다.

저유량 측정기는 2.5 μm 이하의 입자를 채취할 수 있는 테플론으로 코팅된 알루미늄 싸이클론식 분립장치(URG-2000-30EH), 테플론 재질의 필터

백(Sarvillex-6T-473-4N), 채취 유량을 분당 16.7L로 조절하도록 설계된 임계 오리피스(Critical orifice, BGI-SO-10), 그리고 1/2 마력 진공펌프(Dayton model 42339)로 구성되어 있다. 이 채취 장치는 해발 약 70m 절벽 위에, 육지 쪽으로 약 7~8m 떨어진 지점에 설치되었다. 시료의 채취는 매 측정기간 동안 매일 오전 9시부터 다음날 오전 9시까지 24시간 채취하는 것을 원칙으로 하였다(이중훈, 1999)

측정은 상시측정과 집중 측정으로 나뉘어 진다. 상시 측정의 경우 1998년 3월부터 2002년 2월까지 매 6일에 한번씩 시행되었으며, 집중측정은 1998년 4월부터 2001년 11월까지 총 10회에 걸쳐 수행되었다. 본 연구에서는 상시측정 자료와 집중측정 자료를 함께 평균 내어 분석하였다. 자세한 측정기간과 자료의 수는 표 1에 나타내었다.

이온성분 분석은 spectrophotometer를 사용하여 indophenol법으로 NH₄⁺를 분석하였고, 원자흡광광도계(atomic absorption spectroscopy)를 사용하여 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺를 분석하였다. 그리고 이온크로마토그래피(ion chromatography)로 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻를 분석하였다. 비해염 황산염(nss-sea salt-sulfate, nss-SO₄²⁻)을 비롯한 기타 비해염 입자들의 농도는 입자상 Na⁺ 성분은 모두 해수로부터 온 것이라는 가정 하에 평균 해수조성으로부터 구하였다.

Table 1. Measurement date and number of data.

Routine measurement			Intensive measurement		
Year	Duration	No. of data	Year	Duration	No. of data
1998	3. 2~12. 27	45	1998	4. 22~4. 27 11. 5~11. 15	6 11
1999	1. 2~12. 28	50	1999	4. 6~4. 15 6. 18~6. 25	10 8
2000	1. 3~12. 28	38	2000	3. 10~3. 15 6. 9~6. 19 11. 10~11. 19	6 11 11
2001	1. 3~12. 29	48	2001	4. 9~4. 21 8. 5~8. 14 11. 5~11. 17	12 10 11
2002	1. 4~2. 27	10			
Total No. of data		191	Total No. of data		96
Overall total No. of data					287
Total No. of data after QA/QC		158	Total No. of data after QA/QC		77
Overall total No. of data after QA/QC					235

자세한 채취, 분석 방법은 이종훈(1999)과 Lee *et al.* (2001)에 제시되어 있다.

2.2 연구 방법

2.2.1 정도관리

본 연구에서는 채취와 분석의 정확성을 검증하기 위해 분석한 양이온과 음이온 농도의 합을 비교하여 정도관리를 수행하였다. 고산 지역 입자성분 중 유기산 이온 등을 고려하여 전체 자료에서 음이온 합에 대한 양이온의 합이 당량 농도 비가 30% 이상 차이 나는 자료는 제외하였다 (Park *et al.*, 2003).

$$0.7 < \frac{\sum \text{양이온}}{\sum \text{음이온}} < 1.3$$

정도관리 결과 총 287개의 자료 중 17.8%에 해당하는 52개의 자료가 제거되어 총 235개의 자료가 남게 되었다.

2.2.2 통계적 검정

본 연구에서는 앞서 언급하였듯이 상시측정 자료와 집중측정 자료를 함께 평균 내어 분석 하였다. 상시측정과 집중측정은 1998년 3월부터 2002년 2월까지의 동일한 기간 중에서도 그 측정 기간과 자료의 수에 많은 차이가 있다. 따라서 이들을 함께 합하여 분석할 경우 기간에 대한 가중치가 있을 수 있다(박민하 등, 2003). 그러므로 이들을 함께 합하여 분석하여도 결과에 왜곡됨이 없는지 알아보기 위하여, 상시측정 자료와 상시측정과 집중측정을 합

한 자료를 각각 독립된 집단으로 보고 통계적 검정을 실시하였다. 우선 두 집단 모두 정규분포를 나타내는지 확인하는 Normality test를 시행하였다.

Normality test 결과 모든 이온의 농도가 저농도 쪽에 집중되어 그림 1(a)와 같이 정규분포를 나타내지 않았다. 따라서 모든 이온에 대하여 log 변환을 하여 그림 1(b)와 같이 정규 분포를 나타내도록 해보았으나, log 변환 후에도 모든 자료가 완벽한 정규분포를 나타내지 않았다. 따라서 정규분포일 때에만 적용할 수 있는 F-test 대신, 비정규분포일 때에도 적용할 수 있는 Levene's test를 수행하여 두 집단의 분산이 등분산인지 이분산인지 그 형태를 확인해 보았다.

Levene's test는 95% 신뢰수준에서 수행되었으며 통계 패키지로는 SPSS 8.0을 사용하였다. Levene's test는 비정규분포일 때에도 적용할 수 있으므로, log 변환 전의 자료와 log 변환 후의 자료에 대하여 각각 Levene's test를 수행하여 결과를 비교해보았다. 그 결과 두 가지 모두 모든 이온 성분에 대하여 유의확률 (Significance)이 모두 0.05 이상으로 나타나, 상시측정 자료와 상시측정과 집중측정 합한 자료의 분산이 같다는 귀무가설이 채택되었다. 즉, 모든 이온 성분에 대하여 상시측정 자료와 상시측정과 집중측정을 합한 자료는 모두 등분산이라는 결론을 얻었다. 이와 같이 log 변환 전의 자료와 log 변환 후의 자료에 대하여 같은 결론을 얻은 바, 이후 log 변환 전의 자료를 사용하여 얻은 통계치를 사용하였다.

모든 이온성분에 대하여 상시측정 자료와 상시측

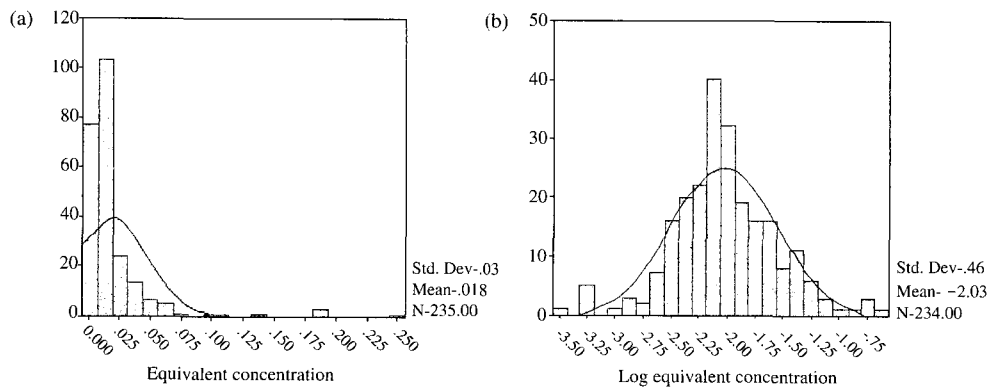


Fig. 1. Histogram of NO₃⁻ equivalent concentration (a) and NO₃⁻ log equivalent concentration (b).

정과 집중측정을 합한 자료가 등분산이라는 결론을 얻었으므로, 등분산 Independent t-test를 시행하여 두 집단의 평균의 차이의 유의성을 알아보았다. 이때에도 역시 log 변환 이전의 자료를 사용하였다. t-test 역시 95% 신뢰수준에서 수행되었으며, 통계 패키지 SPSS 8.0을 사용하였다.

t-test 결과 모든 이온 성분에 대하여 유의확률 (Significance)이 모두 0.05 이상으로 나타나, 상시측정 자료와 상시측정과 집중측정을 합한 자료의 평균이 같다는 귀무가설이 채택되었다. 즉, 상시측정 자료와 상시측정과 집중측정을 합한 자료의 평균은 통계적으로 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다.

따라서 상시측정 자료와 집중측정 자료를 함께 평균 내어 분석하여도, 그 측정기간의 차이나 자료의 수의 차이에 의한 결과의 왜곡은 없을 것으로 보인다. 자세한 통계적 검정 방법은 박민하 등(2003)에 제시되어 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 연평균 이온 농도

표 2에 각각의 무기이온 성분들의 연평균 농도 및 각종 통계량을 나타내었으며, 그림 2(a), (b)에 그 변화를 나타내었다. 각각의 연평균은 당해 3월부터 다음해 2월까지의 자료를 평균 내어 계산하였다. SO_4^{2-} 가 가장 높은 농도(약 $0.099 \mu\text{eq}/\text{m}^3$)를 나타내며, NH_4^+ (약 $0.085 \mu\text{eq}/\text{m}^3$), Na^+ (약 $0.017 \mu\text{eq}/\text{m}^3$), NO_3^- (약 $0.017 \mu\text{eq}/\text{m}^3$), Cl^- (약 $0.008 \mu\text{eq}/\text{m}^3$) 등의

이온들이 그 뒤를 따라 높은 농도를 나타내고 있다.

SO_4^{2-} 의 대부분(95.6%)은 nss- SO_4^{2-} 가 차지하고 있는데, 이것은 고산 지역이 해안에 위치하고 있음에도 불구하고 SO_4^{2-} 에 대한 해염성분의 기여도가 매우 낮다는 것을 보여준다. 이러한 결과는 고산지역에서의 다른 $PM_{2.5}$ 에 관한 연구 결과(Lee *et al.*, 2001)와도 일치하고 있으며, 고산지역에서의 TSP에 관한 연구 결과(Park *et al.*, 2003; Carmichael *et al.*, 1997)와도 일치하고 있다. 고산지역에서의 비해염 황산염에 대한 자연적인 황의 배출의 기여도는 10%에 지나지 않으므로(Arimoto *et al.*, 1996), 고산지역에서의 비해염 황산염의 대부분은 인위적 오염물질에서 기원한 것으로 생각된다. 또한 이 지역에서의 대기 중 SO_2 의 농도 또한 1 ppb 정도로 매우 낮으므로(Kim *et al.*, 1998), 이 지역에서 측정된 대부분의 비해염 황산염은 고산 외부지역에서 유입된 것이라고 볼 수 있겠다(Park *et al.*, 2003).

NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 는 매우 유사한 농도 변화 경향을 보이고 있는데, 이는 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} 가 서로를 중화시키는 관계에 있기 때문이다. 이에 대한 자세한 논의는 3.3절에서 하기로 하겠다. 대표적인 해염성분인 Na^+ 와 Cl^- 도 서로 유사한 농도 변화 경향을 보이고 있다. Ca^{2+} 의 경우 1999년 이후 급격히 증가하고 있다.

표 3에 1998년 3월부터 2002년 2월까지 4년간의 $PM_{2.5}$ 와 TSP 이온 성분 평균 농도와 각각의 이온 성분에 대한 $PM_{2.5}$ 와 TSP의 농도비를 나타내었다. 농도비를 살펴보면 NH_4^+ 를 제외한 모든 이온이 TSP에서 더 높은 농도를 나타내고 있다.

Table 2. Annual mean and statistics of ionic concentrations over the period of March 1998 to February 2002.

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

	Concentration											
	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+}
1998	0.065	0.012	0.008	0.006	0.004	0.090	0.007	0.006	0.087	0.003	0.007	0.005
1999	0.072	0.021	0.007	0.004	0.006	0.088	0.014	0.010	0.083	0.003	0.006	0.004
2000	0.107	0.016	0.009	0.007	0.005	0.114	0.028	0.006	0.110	0.003	0.008	0.006
2001	0.096	0.020	0.007	0.010	0.007	0.103	0.019	0.010	0.098	0.005	0.006	0.010
Mean	0.085	0.017	0.007	0.007	0.005	0.099	0.017	0.008	0.094	0.003	0.007	0.006
S.D.	0.020	0.004	0.001	0.003	0.001	0.012	0.009	0.002	0.012	0.001	0.001	0.003
Median	0.084	0.018	0.007	0.006	0.005	0.097	0.017	0.008	0.092	0.003	0.007	0.006
Min	0.065	0.012	0.007	0.004	0.004	0.088	0.007	0.006	0.083	0.003	0.006	0.004
Max	0.107	0.021	0.009	0.010	0.007	0.114	0.028	0.010	0.110	0.005	0.008	0.010

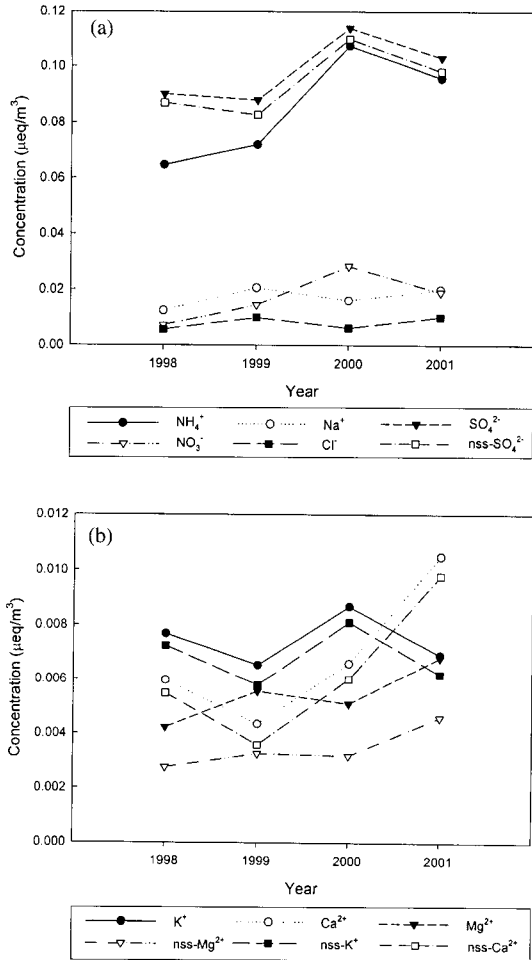


Fig. 2. Variation of the annual mean concentrations of inorganic ions.

NH₄⁺는 특히 미세 입자 쪽에 많이 분포하는 것으로 알려져 있는데, 이 연구에서도 다른 이온 성분들과는 다르게 PM_{2.5}에서 더 높은 농도를 나타냄을 알 수 있다. 그러나 TSP가 PM_{2.5}를 포함한 개념임을 상기하면 이와 같은 결과는 측정오차로 생각하기 쉽다. 그러나 이런 결과는 기체/입자의 평형에 따른 이동으로 정량적으로 설명할 수 있다. 바닷가에서 입자를 측정할 경우, 조대 크기의 해염 입자와 결합하게 되고, 염기성인 해염성분에 의하여 NH₄⁺가 휘발하게 된다. 이런 현상은 PM_{2.5}보다 해염성분의 농도가 더 높은 TSP에서 더 많이 일어나게 된

Table 3. PM_{2.5} and TSP mean concentration and PM_{2.5}/TSP concentration ratio over the period of March 1998 to February 2002.

	Mean concentration (µeq/m ³)		Ratio
	PM _{2.5}	TSP	
NH ₄ ⁺	0.085	0.082	1.04
Na ⁺	0.017	0.088	0.20
K ⁺	0.007	0.010	0.75
Ca ²⁺	0.007	0.031	0.22
Mg ²⁺	0.005	0.023	0.23
SO ₄ ²⁻	0.099	0.141	0.70
NO ₃ ⁻	0.017	0.033	0.53
Cl ⁻	0.008	0.054	0.15
nss-SO ₄ ²⁻	0.094	0.131	0.72
nss-Mg ²⁺	0.003	0.008	0.81
nss-K ⁺	0.007	0.027	0.86
nss-Ca ²⁺	0.001	0.004	0.23

다. 즉, 미세입자인 PM_{2.5}에는 해염 입자의 농도가 조대 입자에 비해 상대적으로 낮기 때문에, 해염 입자의 영향을 적게 받을 것이므로, NH₄⁺ 이온의 휘발도가 낮을 것으로 예측된다(김용표, 2000). 미세입자에서 해염입자의 농도가 낮다는 것은 표 3에서도 확인할 수 있다. PM_{2.5}와 TSP의 Na⁺와 Cl⁻의 농도비가 0.195, 0.146으로, PM_{2.5}보다 TSP에 훨씬 높은 농도로 존재하고 있다.

또한 Ca²⁺와 Mg²⁺ 같은 토양성분의 경우 PM_{2.5}와 TSP의 농도비가 각각 0.221, 0.234로 역시 TSP에 더 높은 농도로 존재함을 볼 수 있다. nss-K⁺, nss-SO₄²⁻ 등의 인위적 오염물질의 경우에는 PM_{2.5}와 TSP의 농도비가 0.7 이상으로 미세입자에 많은 양이 존재하고 있다. 그러나 NO₃⁻는 PM_{2.5}와 TSP의 농도비가 0.5 정도였다.

3.2 월평균 이온 농도 변화

그림 3(a), (b)에 각각의 무기이온 성분들의 월평균 농도 변화를 나타내었고, 표 4에 각 무기이온 성분의 계절별 평균 농도 및 표준 편차를 나타내었다. 계절별 평균은 3~5월을 봄, 6월~8월을 여름, 9~11월을 가을, 그리고 12월~다음해 2월까지를 겨울로 나누어 계산하였다. 대부분의 이온성분의 농도는 봄철에 최대치를 나타내고 있으며, 그 후 점차 감소하다가 우기인 여름에 최저치를 나타낸다. 이후 가을, 겨울에 다시 증가하는 추세를 보이고 있다.

특히 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, nss-K⁺ 등의 인위

적 오염 물질과 nss-Ca²⁺가 봄철에 높은 농도를 보이고 있다. 봄철에 이들 이온들의 농도가 높게 나타나는 것은 이동성 고기압의 이동에 따른 대륙기원 물질의 이동에 의한 것이라 생각된다. 그런데, 그림 3(a), (b)를 보면 이들 물질이 봄철에 높은 농도를 나타내고 있지만, 4월에 이례적으로 매우 낮은 농도를 나타내는 것을 볼 수 있다. 이것은 기존의 다른 연구들과 비교해 보았을 때에도 매우 이례적인 현상으로, 이에 대한 지속적인 경향 관찰 및 원인 파악이 필요하겠다.

한편, 대표적 해염성분인 Na⁺, Cl⁻는 봄철보다도 겨울에 높은 농도를 나타내고 있다. 겨울철에는 일반적으로 풍속이 증가하고, 대기의 수직적인 혼합이 매우 활발해져 대기 중의 해염의 농도가 크게 증가하게 된다 (Carmichael *et al.*, 1997). 또한, 대부분의 해염성분의 분율은 주로 풍속에 의하여 결정되므로 (Chen, 1997), 겨울철의 높은 Na⁺, Cl⁻ 농도는 겨울철에 증가하는 풍속의 영향으로 생각된다.

그리고, NO₃⁻의 경우 특히 5월과 6월에 농도가 높게 나타나고 있다. 입자상의 NO₃⁻는 주로 화석 연료의 연소에 의해서 발생된 NO₂가 산화되어 발생하거나, 비료나 가축의 분뇨 등에 들어있는 NH₄⁺가 미생물의 대사 작용에 의해 산화되어 발생한다 (Lee *et al.*, 2001; Arimoto *et al.*, 1996). 앞서 언급하였듯이 이 연구에서는 5~6월에 NO₃⁻가 높게 나타나므로, 화석연료의 연소보다는 비료나 가축의 분뇨 등에서 들어있는 NH₄⁺의 산화의 중요성에 대해서도 고려되어야 할 것이다.

같은 지역에서 측정한 TSP의 연구결과를 보면 (Park *et al.*, 2003) 대체적으로 모든 이온성분이 봄철에 최고 농도를 나타내며, 우기인 여름에 그 농도가 낮아졌다가 이후 가을, 겨울에 다시 증가하는 추세를 보이고 있다. nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, nss-K⁺ 등의 인위적 오염 물질과 nss-Ca²⁺는 봄철에 가장 높은 농도를 보이며, Na⁺, Cl⁻ 등의 해염성분은 봄철보다 겨울철에 더 높은 농도를 나타내는 등 대체적으로 PM_{2.5}의 연구 결과와 일치하고 있다. 그러나 앞서 언급하였듯이 PM_{2.5}의 연구 결과 4월에 이례적으로 이온성분들의 농도가 낮은 것에 비해서 TSP의 경우 3월에 가장 높은 농도를 나타낸 후 여름까지 별다른 기복 없이 농도가 꾸준히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 또한 PM_{2.5}의 연구에서는

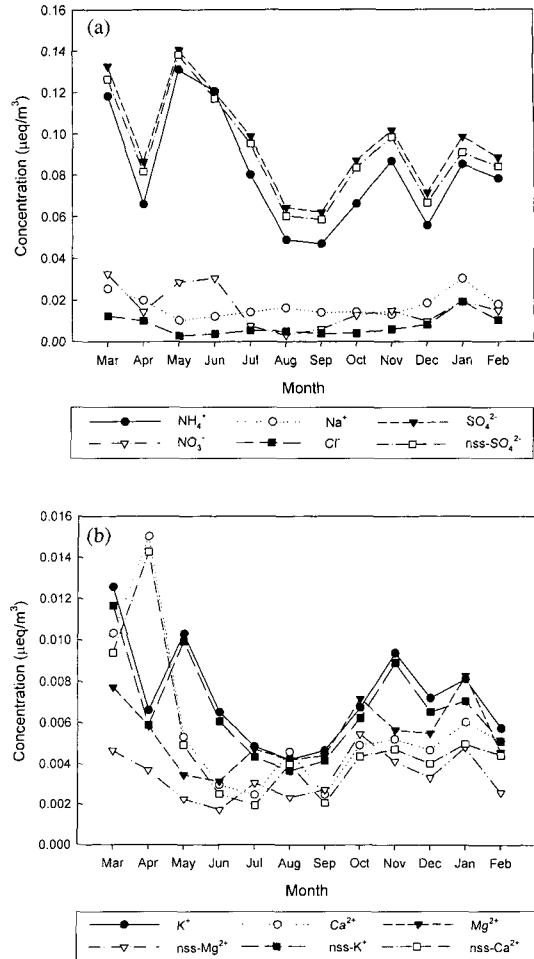


Fig. 3. Variation of the monthly mean concentrations of inorganic ions.

5~6월에 NO₃⁻의 농도가 높게 나타났는데, TSP의 경우 이러한 경향은 찾아볼 수 없었으며, 다른 이온들과 마찬가지로 3월에 가장 높은 농도를 나타내었다.

3.3 이온 밸런스

입자가 산성을 띠게 하는 해염 성분 이외의 주요 음이온은 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻이고, 산성도를 중화시키는 양이온 성분은 NH₄⁺와 토양입자인 nss-Ca²⁺이다. 청정해양에서 측정한 미세입자의 대부분은 황산염이고 특히 nss-SO₄²⁻는 해양 대기 중에서 H₂SO₄,

Table 4. Seasonal comparison of arithmetic mean concentrations. (unit: $\mu\text{eq}/\text{m}^3$)

	Spring		Summer		Fall		Winter	
	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.
NH ₄ ⁺	0.105	0.034	0.083	0.036	0.067	0.020	0.073	0.015
Na ⁺	0.019	0.008	0.014	0.002	0.014	0.001	0.022	0.007
K ⁺	0.010	0.003	0.005	0.001	0.007	0.002	0.007	0.001
Ca ²⁺	0.010	0.005	0.003	0.001	0.004	0.001	0.005	0.001
Mg ²⁺	0.006	0.002	0.004	0.001	0.006	0.001	0.006	0.002
SO ₄ ²⁻	0.120	0.029	0.094	0.028	0.084	0.020	0.086	0.014
NO ₃ ⁻	0.025	0.009	0.014	0.015	0.011	0.005	0.015	0.005
Cl ⁻	0.008	0.005	0.005	0.001	0.005	0.001	0.013	0.006
nss-SO ₄ ²⁻	0.115	0.030	0.091	0.029	0.080	0.020	0.080	0.012
nss-Mg ²⁺	0.004	0.001	0.002	0.001	0.004	0.001	0.004	0.001
nss-K ⁺	0.009	0.003	0.005	0.001	0.006	0.002	0.006	0.001
nss-Ca ²⁺	0.010	0.005	0.003	0.001	0.004	0.001	0.004	0.000

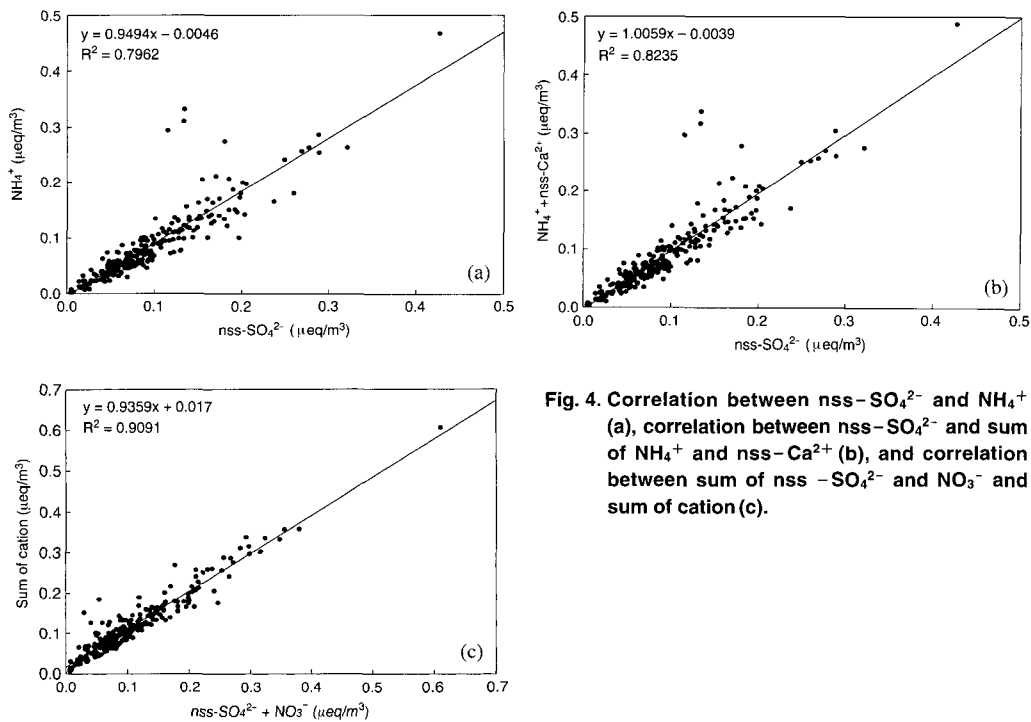


Fig. 4. Correlation between nss-SO₄²⁻ and NH₄⁺ (a), correlation between nss-SO₄²⁻ and sum of NH₄⁺ and nss-Ca²⁺ (b), and correlation between sum of nss-SO₄²⁻ and NO₃⁻ and sum of cation (c).

NH₄HSO₄ 또는 (NH₄)₂SO₄의 형태로 존재한다(이종훈 등, 1997).

이 연구에서는 포집된 nss-SO₄²⁻가 어떠한 형태로 존재하는지 알아보기 위하여 NH₄⁺와 nss-SO₄²⁻의 당량농도 비를 그림 4(a)에 나타내었다. 당량비를 구해본 결과 NH₄⁺와 nss-SO₄²⁻의 당량비가 약 0.88로 NH₄⁺가 nss-SO₄²⁻의 상당 부분을 중화시키

고 있다는 것을 알 수 있다. 이 지역에서의 TSP 연구 결과에서 NH₄⁺와 nss-SO₄²⁻의 당량비가 0.60 (Park *et al.*, 2003)이었던 것과 비교하여 보면, 훨씬 많은 양의 nss-SO₄²⁻가 중화되고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 입자의 특성상 미세입자 쪽에 보다 많이 존재하고 있는 NH₄⁺에 의하여 더 많은 양의 nss-SO₄²⁻가 중화되는 것이라고 생각된다. 이러한

연구 결과는 Lee *et al.* (2001)의 PM_{2.5} 연구 결과(약 0.87)와도 거의 일치한다.

NH₄⁺와 nss-Ca²⁺까지 합하여 다시 nss-SO₄²⁻와 의 당량비를 구해보면 당량비가 약 0.95가 되고, nss-K⁺까지 합하여 당량비를 구해보면 당량비가 1.03으로 1을 넘게 된다. 따라서 고산지역의 nss-SO₄²⁻는 NH₄⁺와 nss-Ca²⁺, nss-K⁺에 의해서 거의 모두 중화된다고 생각된다.

양이온과 음이온을 모두 합하여 당량비를 구해보 면 당량비가 약 0.99로 거의 1에 가깝다. 따라서 산 성을 나타내는 성분들이 대부분 중화되고 있다고 생각되며, 고산지역에서 포집된 미세입자의 산성은 높지 않을 것으로 추측된다.

3.4 상관계수

PM_{2.5}를 구성하고 있는 각각의 이온 성분들 간의 관계를 좀 더 자세히 알아보기 위해서 각 이온 성분의 당량농도를 바탕으로 상관계수를 구하여 표 5에 나타내었다.

우선 대표적인 해염성분인 Na⁺와 Cl⁻가 r = 0.854의 높은 상관관계를 나타내고 있으며, ss-SO₄²⁻, ss-Mg²⁺, ss-K⁺, ss-Ca²⁺들의 해염성분들 모두 Na⁺와 r=0.9 이상의 높은 상관관계를 나타내 고 있다.

또한, 대표적인 인위적 오염물질인 NH₄⁺와 nss-SO₄²⁻가 r = 0.892의 높은 상관관계를 나타내면서, 이들이 서로를 중화시키고 있음을 다시 한번 증명 하고 있다.

nss-K⁺의 경우 nss-Ca²⁺ (r=0.383)나 nss-Mg²⁺

(r=0.364)보다는 nss-SO₄²⁻ (r=0.681)와 높은 상관 관계를 나타내고 있다. 이는 nss-K⁺가 토양 성분보 다는 인위적 오염물질과 높은 상관관계를 나타내고 있다는 것을 보여주며, 따라서 이 지역의 nss-K⁺는 인위적 오염원에서 기원했으리라 짐작된다. nss-K⁺는 역시 인위적 오염물질인 NH₄⁺와도 r=0.601의 높은 상관관계를 나타내고 있다.

Cl⁻와 nss-SO₄²⁻는 r = -0.198의 음의 상관관계를 나타내며, Cl⁻와 NO₃⁻도 r = -0.018의 음의 상관관 계를 나타내고 있다. 이것은 산성 입자에 의하여 chloride loss 현상이 나타남을 보여준다. chloride loss 현상은 대기로 배출된 해염입자에 공기 중의 H₂SO₄나 HNO₃가 달라붙으면 증기압과 농도차이에 의해 Cl⁻가 SO₄²⁻나 NO₃⁻에 의해 치환되어 기체상 HCl로 휘발되는 것이다. 따라서 배출된 지 오래된 해염 입자에서는 초기보다 적은양의 Cl⁻가 존재하게 된 다(이중훈 등, 1997). 이러한 chloride loss 현상은 입자 채취 중, 필터에서 일어났을 것으로 추정된다.

대표적 토양성분인 nss-Ca²⁺와 nss-Mg²⁺는 역 시 r=0.635의 높은 상관관계를 보이고 있다. 그러나, nss-Ca²⁺와 NO₃⁻는 r=0.185로 별로 높지 않은 상관관계를 보이고 있다. 이는 이 지역에서 TSP를 분석하였을 때의 nss-Ca²⁺와 NO₃⁻의 상관계수인 r = 0.63(박민하, 2003)에 비교하여 볼 때 매우 낮은 수치이다. 따라서 토양 성분 중의 Ca와 NOy의 반응이 NO₃⁻ 생성에 기여했으리라는 Park *et al.* (2003)의 연구 결과와는 달리, 미세입자에서의 NO₃⁻는 토양 성분 중의 Ca와 NOy의 반응에 의하여 생성된 것은 아니라고 생각된다.

Table 5. Correlation coefficient among major species of PM_{2.5} at Gosan.

	NH ₄ ⁺	Na ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	nss-SO ₄ ²⁻	nss-Mg ²⁺	nss-K ⁺	nss-Ca ²⁺	ss-SO ₄ ²⁻	ss-Mg ²⁺	ss-K ⁺	ss-Ca ²⁺
NH ₄ ⁺	1.000											
Na ⁺	-0.097	1.000										
NO ₃ ⁻	0.679	0.010	1.000									
Cl ⁻	-0.183	0.854	-0.018	1.000								
nss-SO ₄ ²⁻	0.892	-0.041	0.376	-0.198	1.000							
nss-Mg ²⁺	0.211	0.353	0.195	0.237	0.329	1.000						
nss-K ⁺	0.601	0.065	0.407	-0.039	0.681	0.364	1.000					
nss-Ca ²⁺	0.164	0.226	0.185	0.065	0.310	0.635	0.383	1.000				
ss-SO ₄ ²⁻	-0.096	1.000	0.011	0.854	-0.040	0.354	0.065	0.226	1.000			
ss-Mg ²⁺	-0.079	0.987	0.024	0.844	-0.016	0.398	0.093	0.243	0.987	1.000		
ss-K ⁺	-0.096	0.998	0.010	0.852	-0.038	0.357	0.072	0.228	0.998	0.985	1.000	
ss-Ca ²⁺	-0.070	0.976	0.025	0.830	-0.009	0.356	0.089	0.248	0.976	0.965	0.974	1.000

3.5 요인분석

요인분석은 일련의 관측된 변수에 근거하여 직접 관찰할 수 없는 요인을 확인하기 위한 것이다. 요인 분석은 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하는 것이 그 목적이다. 요인분석은 구체적으로 다음과 같은 목적으로 이용된다. 첫째, 변수들의 축소로써 여러 개의 관련 있는 변수들이 하나의 요인으로 묶여지므로 많은 변수들이 많은 변수들이 적은 수의 요인으로 줄어들게 된다. 둘째, 불필요한 변수들의 제거로써, 요인에 포함되지 않거나 포함되더라도 중요도가 낮은 변수들을 찾을 수 있으므로 불필요한 변수를 제거한다. 셋째, 변수들의 특성과약으로써 관련된 변수들이 묶여져 요인을 이루고 이들 요인들은 상호 독립적인 특성을 가지게 되므로 변수들의 특성이 밝혀진다. 넷째, 측정도구의 타당성 판정으로써 하나의 특성을 측정하기 위해 관측된 변수들은 하나의 요인으로 묶여진다. 따라서 이 같은 특성을 이용하여 묶여지지 않은 변수는 다른 특성을 가진다고 판단된다. 이것으로 그 특성의 측정도구가 타당한가를 판정할 수 있다(손충기 등, 2000).

각각의 이온성분들 중에서 고산지역에 영향을 미치는 주요 성분 및 오염원을 파악하기 위하여 요인 분석을 실시하였고, 그 결과를 표 6에 나타내었다. 통계 패키지는 SPSS 8.0이 사용되었으며, Varimax 회전을 사용하였다.

요인분석 결과 고산지역에 영향을 미치는 주요인은 3가지로 구분되었다. 첫 번째 요인은 ss-SO₄²⁻, Na⁺, ss-K⁺, ss-Mg²⁺, Cl⁻ 등을 포함하는 해염성분들로서, 이들 해염성분들에 의하여 전체 변량에 대한 49.5%의 설명이 가능해진다. 두 번째 요인은 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, nss-K⁺ 등을 포함하는 인위적 오염물질로, 전체 변량의 26.7%를 설명하고 있다. 세 번째 요인은 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺ 등으로 구성되는 토양성분으로서 전체 변량의 9.6%를 설명하고 있다. 따라서 위의 세가지 요인으로 인해서 전체 자료의 85.8%가 설명 가능해지며, 다시 풀어 말하면 다음과 같다. 즉, 고산지역은 해염성분의 영향을 가장 크게 받고(49.5%), 그 다음으로 인위적 오염성분의 영향을 받으며(26.7%), 토양성분들에 의해서 약간의 영향을 받는 것으로 설명될 수 있다(9.6%).

Table 6. Result of factor analysis for aerosol components.

	Component		
	1	2	3
ss-SO ₄ ²⁻	0.986	-0.011	0.133
Na ⁺	0.986	-0.011	0.132
ss-K ⁺	0.984	-0.009	0.137
ss-Mg ²⁺	0.974	0.007	0.167
ss-Ca ²⁺	0.968	0.015	0.149
Cl ⁻	0.903	-0.106	-0.021
NH ₄ ⁺	-0.093	0.965	0.031
nss-SO ₄ ²⁻	-0.081	0.852	0.264
NO ₃ ⁻	0.042	0.754	-0.036
nss-K ⁺	0.027	0.722	0.368
nss-Ca ²⁺	0.106	0.148	0.891
nss-Mg ²⁺	0.268	0.197	0.814
Eigen Value	5.944	3.202	1.154
Percent of Variance	49.534	26.684	9.620
Cumulative %	49.534	76.217	85.837

같은 방법으로 고산지역의 TSP 자료를 이용하여 요인분석을 실시한 결과와 비교하여 보면, 역시 첫 번째 요인이 해염성분(50.5%), 두 번째 요인이 인위적 오염물질(24.6%), 세 번째 요인이 토양성분(9.9%)으로 그 결과가 매우 유사하다. 그러나 PM_{2.5}의 경우 NO₃⁻가 두 번째 인위적 오염물질에 속해 있는 것과는 달리, TSP 자료의 요인분석 결과에는 NO₃⁻가 세 번째 토양 성분 요인에 포함되어 있다(박민하, 2003). 박민하(2003)의 연구 결과에서는 NO₃⁻가 토양성분 요인에 포함되어 토양성분과 NOy간의 반응을 나타내 주고 있지만, PM_{2.5}의 경우에는 이러한 반응이 일어난다고 보기 어렵다. 이것은 3.4절의 상관계수로 분석한 결과와도 일치하는 결과이다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 1998년 3월부터 2002년 2월까지 제주도 고산에서 측정된 PM_{2.5}의 무기이온 성분 자료를 분석하여 그 경향 및 특성을 알아보았다.

먼저 무기 이온 성분 농도의 연평균 변화와 월평균 변화를 살펴보았다. SO₄²⁻와 NH₄⁺가 월등히 높은 농도(약 0.099 μeq/m³, 약 0.085 μeq/m³)를 나타내며, SO₄²⁻의 대부분(95.6%)은 nss-SO₄²⁻가 차지하

고 있다. NH_4^+ 와 nss-SO_4^{2-} 는 매우 유사한 농도 변화 경향을 보이고 있는데, 이는 NH_4^+ 와 nss-SO_4^{2-} 가 서로를 중화시키는 관계에 있기 때문이다. 이들의 당량비는 약 0.88이었고 상관계수 또한 $r=0.892$ 로 높게 나타나 위의 사실을 증명해주고 있다. 같은 지역에서의 TSP의 연구 결과에서는 NH_4^+ 와 nss-SO_4^{2-} 의 당량비가 0.60이었다(박민하, 2003). 이 결과를 $\text{PM}_{2.5}$ 분석 결과와 비교하여 보면, 조대입자보다 미세입자에 선택적으로 많이 존재하는 암모늄에 의하여 더 많은 양의 nss-SO_4^{2-} 가 중화되고 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Lee *et al.* (2001)의 연구 결과(당량비: 약 0.87)와 거의 일치한다. NH_4^+ 와 nss-Ca^{2+} 까지 합하여 다시 nss-SO_4^{2-} 와의 당량비를 구해보면 당량비가 약 0.95가 되고 NH_4^+ 와 nss-Ca^{2+} 에 nss-K^+ 까지 합하여 nss-SO_4^{2-} 와의 당량비를 구해보면 당량비가 1.03으로 거의 모든 nss-SO_4^{2-} 를 중화시킨다. 양이온과 음이온을 모두 합하여 당량비를 구해보면 당량비가 0.99로 거의 1에 가깝다. 따라서 산성을 띠는 성분들이 대부분 중화된다고 생각되며, 고산 지역에서 포집된 $\text{PM}_{2.5}$ 입자의 산성은 높지 않으리라 추측된다. 대부분의 이온성분들은 봄철에 가장 높은 농도를 나타내며, Na^+ , Cl^- 등의 해염성분은 겨울철에 높은 농도를 나타내었다.

각각의 이온성분들 간의 관계를 좀더 자세히 알아보기 위하여 각 이온들 간의 상관계수를 구해보았다. 우선 대표적인 해염성분인 Na^+ 와 Cl^- 가 $r=0.854$ 의 높은 상관관계를 나타내었고, nss-K^+ 의 경우 nss-SO_4^{2-} ($r=0.681$)와 높은 상관관계를 나타낸다. 따라서 이 지역의 nss-K^+ 는 인위적 오염원에서 기원했으리라 짐작된다. 대표적 토양성분인 nss-Ca^{2+} 와 nss-Mg^{2+} 는 역시 $r=0.635$ 의 높은 상관관계를 보이고 있다. 이러한 결과는 고산지역에서의 TSP에 관한 연구 결과(Park *et al.*, 2003; Carmichael *et al.*, 1996)와도 대부분 일치한다.

그러나, nss-Ca^{2+} 와 NO_3^- 는 $r=0.185$ 로 이 지역에서 TSP를 분석하였을 때의 nss-Ca^{2+} 와 NO_3^- 의 상관계수인 $r=0.63$ (Park *et al.*, 2003)에 비교하여 볼 때, 매우 낮은 수치이다. 따라서 토양 성분 중의 Ca와 NOy의 반응이 NO_3^- 생성에 기여했으리라는 Park *et al.* (2003)의 연구 결과와는 달리, 미세입자에서의 NO_3^- 는 토양 성분 중의 Ca와 NOy의 반응에

의하여 생성된 것은 아니라고 생각된다.

또한 요인분석결과, 이 지역에 영향을 미치는 주요 오염원은 해염입자, 인위적 오염물질, 토양 성분의 순서로 나타났다.

사 사

이 연구는 환경부와 기후 환경 시스템 연구센터(SRC)의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 김용표 (2000) 해염성분에 의한 에어로졸 물성변화 모사 연구, 한국대기환경학회지, 16(2), 113-120.
- 박민하, 김용표, 강창희, 김원형 (2003) 고산에서 측정된 TSP농도 특성: 통계적 해석, 한국대기환경학회지, 19(1), 93-100.
- 손충기, 백영균, 박정환 공저 (2000) 내가하는 통계분석 SPSS, 학지사, 351-353.
- 이종훈 (1999) 동북아시아지역 대기오염물질의 장거리 이동에 관한 연구, 박사학위논문, 건국대학교 대학원.
- 이종훈, 김용표, 문길주, 김희강, 정용승, 이종범 (1997) 우리나라 청정지역에서 측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 입자의 특성, 한국대기보전학회지, 13(6), 439-450.
- 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, Journal of Geophysical Research, 101, 2011-2023.
- 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, Journal of Geophysical Research, 102, 6047-6061.
- 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, Journal of Geophysical Research, 102, 28551-28574.
- Kim, Y.P., S.-G. Shim, K.-C. Moon, C.-G. Hu, C.H. Kang,

- and K.Y. Park (1998) Monitoring of Air Pollutants at Kosan, Cheju Island, Korea during March-April, 1994, *Journal of Applied Meteorology*, 37, 1117-1126.
- Lee, J.H., Y.P. Kim, K.-C. Moon, H.K. Kim, and C.B. Lee (2001) Fine particle measurements at two background sites in Korea between 1996 and 1997, *Atmospheric Environment*, 35, 635-643.
- Park, M.H., Y.P. Kim, and C.H. Kang (2003) Aerosol composition change between 1992 and 2002 at Gosan, Korea, *Journal of Geophysical Research*, Submitted.