

대구지역 겨울철과 봄철 미세먼지의 수용성 이온성분 특성

Characteristics of Water Soluble Ions in Fine Particles during the Winter and Spring in Daegu

박 지 연 · 임 호 진*

경북대학교 환경공학과

(2006년 6월 29일 접수, 2006년 7월 27일 채택)

Ji-Yeon Park and Ho-Jin Lim*

*Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University
Daegu 702-701, Korea*

(Received 29 June 2006, accepted 27 July 2006)

Abstract

Atmospheric PM_{2.5} and PM₁₀ were measured to investigate their levels and water-soluble ions (SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, and K⁺) in Daegu between February 17 and April 18, 2006. Four Asian dust episodes during the period were examined for the influence of Asian dust on the particulate properties. Daily PM_{2.5} and PM_{2.5-10} concentrations ranged between 10.83~136.76 µg/m³ with a mean of 38.43 µg/m³ and 16.13~409.13 µg/m³ with a mean of 79.98 µg/m³, respectively. For all measured ions the mean fractions of PM_{2.5} and PM_{2.5-10} were 51.8% and 28.9% being lowered to 30.7% and 9.4%, respectively, during the dust episodes. Secondary ions (i.e., non-sea salt SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺) contributed 44.3% and 14.8% to PM_{2.5} and PM_{2.5-10}, respectively, with a decreased contribution during the episodes. The average equivalent ratio of NH₄⁺ to the sum of SO₄²⁻ and NO₃⁻ was 0.99 and 0.89 for PM_{2.5} and PM_{2.5-10}, respectively, indicating high source strength of NH₃ and its dominance in the neutralization of the acidic ions. Correlations and charge balance between ions suggest that neutralization of the acidic ions results in substantial depletions of carbonate both in PM_{2.5} and PM_{2.5-10} and chloride only in PM_{2.5}.

Key words : Aerosol, Asian dust, Water soluble ions, Neutrality, Urban area

1. 서 론

대기 중 미세먼지는 인체유해성, 시정거리 감소, 지구열수지, 생태계 등에 매우 큰 영향을 준다(Kelly *et al.*, 2002; U.S. EPA, 1996; IPCC, 1995; NRC, 1993).

미세먼지는 호흡을 통해 폐의 깊은 곳까지 침투하여 인체에 악영향을 미치게 되며, 농도 증가는 일간 사망률의 증가로까지 이어지게 된다(Brunekreef and Holgate, 2002; Schwartz, 1994; Dockery *et al.*, 1992). 한편 미세먼지는 태양광을 흡수하거나 산란시켜 직접적으로 지구열수지를 교란시키거나 구름의 응결핵으로 작용하여 간접적으로 지구열수지를 교란시켜 기후변화를 일으킨다(IPCC, 1995). 또한 지표로 강하

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)53-950-7546, E-mail : hjlim@knu.ac.kr

된 미세먼지는 산림과 지표수의 산성화나 부영양화를 초래한다 (Suzumura *et al.*, 2004; Kelly *et al.*, 2002). 이와 같은 미세먼지의 영향은 입자의 크기와 화학적 조성에 따라 매우 다르게 나타난다.

현재 우리나라는 공기역학적 직경 (d_p)이 $10 \mu\text{m}$ 이하 입자인 PM_{10} 을 대기환경기준 오염물질로 규정하고 있다. PM_{10} 은 물리화학적 특성 및 발생원에서 큰 차이가 있는 미세먼지 ($\text{PM}_{2.5}$; $d_p \leq 2.5 \mu\text{m}$)와 조대입자 ($\text{PM}_{2.5-10}$; $2.5 \mu\text{m} \leq d_p \leq 10 \mu\text{m}$)로 구분될 수 있다. 조대입자는 주로 바람에 의한 흙먼지나 해염 등 주로 기계적인 현상에 의해 발생되지만, $\text{PM}_{2.5}$ 는 대기 중 질소산화물 (NO_x), 황산화물 (SO_x), 암모니아, 휘발성유기화합물 (VOCs)의 화학반응에 의해 이차생성된 황산염, 질산염과 비휘발성 유기물이 주요 성분이다 (Seinfeld and Pandis, 1998). 입자 크기에 따른 화학조성이나 발생 메커니즘 등의 확연한 차이로 볼 때 $\text{PM}_{2.5}$ 와 $\text{PM}_{2.5-10}$ 는 다른 오염물질로 구분될 수 있을 정도이다. 미국은 PM_{10} 과 함께 $\text{PM}_{2.5}$ 도 대기환경기준 오염물질로 규정하고 있다 (U.S. EPA, 2006).

미세먼지의 주요 성분인 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 등 수용성 이온성분은 구름의 응결핵으로 작용할 수 있기 때문에 기후변화에서 매우 중요한 역할을 한다. 건식 또는 습식강하를 통해 생태계에 유입된 NH_4^+ , NO_3^- , K^+ 와 같은 이온은 생물체의 영양소로 작용할 수 있지만 (Kelly *et al.*, 2002), NO_3^- 나 SO_4^{2-} 같은 산성 이온은 생태계에 심각한 피해를 유발할 수 있다 (Seinfeld and Pandis, 1998). 따라서 미세먼지의 다양한 영향을 규명하는데 수용성 이온성분의 조성과 중화상태 등은 매우 중요한 정보가 된다.

매년 늦겨울과 초봄에 중국 북부의 사막지역에서 발생한 황사가 수 차례 우리나라를 통과한다. 우리나라에 도달한 황사는 이동 중에 상대적으로 큰 입자들이 빨리 제거되어 발원지에서 보다 미세먼지의 점유율이 높을 뿐만 아니라 이동 중에 중국과 한국에서 발생한 대기오염 물질들과 반응하기 때문에 건강에 대한 영향은 매우 심각할 수 있다 (Chung *et al.*, 2003; Mori *et al.*, 2003; Denterner *et al.*, 1996). 서울에서 1995~1998년 사이에 관측된 28일의 황사는 모든 사망원인, 65세 이상의 사람들, 심혈관과 호흡기 질환에 대하여 각각 1.7, 2.2, 4.1%의 사망률 증가를 유발한 것으로 나타났다 (Kwon *et al.*, 2002).

전형적인 내륙분지에 위치하며 인구가 250만명 정

도인 대구지역은 세계 다른 지역의 메가시티와 마찬가지로 각종 인위적인 일차오염물질 뿐만 아니라 대기반응에 의해 생성된 이차 미세먼지의 기여가 상당할 것으로 추정되지만 이에 대한 연구는 매우 부족한 실정이다. 또한 대구지역에서도 매년 수 차례의 황사가 관측되었지만 황사의 화학적 특성에 대한 연구가 매우 미진한 상태이다. 본 연구는 대구지역의 미세먼지의 농도와 화학적 조성, 그리고 발생원을 파악하기 위하여 고안되었다. 이를 위하여 겨울철과 봄철인 2006년 2월 17일부터 4월 18일까지 $\text{PM}_{2.5}$ 와 PM_{10} 의 질량농도, 수용성 이온성분의 화학적 특성, 이온성분들의 상관관계 등을 연구하였다. 또한 이들 특성에 대한 황사의 영향을 평가하여 미세먼지의 화학적 특성 및 대기화학에 대한 이해를 높이고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료채취

본 연구에서는 환경부 대기오염자동측정망의 대기오염물질 자료와 기상자료가 활용 가능한 대구광역시 동구 신암5동 사무소(위도: $35^{\circ}53'N$, 경도: $128^{\circ}37'E$) 옥상(지상 14 m)에 미세먼지 채취장치를 설치하였다. 그림 1에 나타난 것처럼 측정소는 북쪽으로는 중학교가 위치하고, 나머지는 단독주택으로 둘러싸여 있으며 큰 도로에서 350 m 정도 떨어져 있어 차량의 영향을 비교적 적게 받는 주거지역에 위치해 있다.

그림 2는 본 연구에서 사용한 $\text{PM}_{2.5}$ 시료채취장치를 나타낸 것이다. 옥상 바닥에서 약 2 m 높이에 위치한 $\text{PM}_{2.5}$ 싸이클론(URG-2000-30EH, URG, Chapel Hill, NC, USA)을 통하여 16.7 L/min으로 흡인한 공기를 스테인레스강으로 제작한 매니폴드(내경 117 mm, 내부 높이 122 mm, 유입구 직경 12.7 mm, 배출구 직경 6.35 mm)를 통과시킨 후 47 mm 테프론필터(공극 $2 \mu\text{m}$, 7592-104, Whatman, Brentford, Middlesex, UK)와 47 mm 석영필터(1851-047, Whatman)에 각각 8.35 L/min으로 분기시켜 $\text{PM}_{2.5}$ 를 채취하였다. 테프론필터는 질량과 수용성 이온성분 측정을 위한 것이고, 석영필터는 유기탄소와 원소탄소를 측정하기 위한 것이다. 미세먼지가 채취될 때 기상 유기

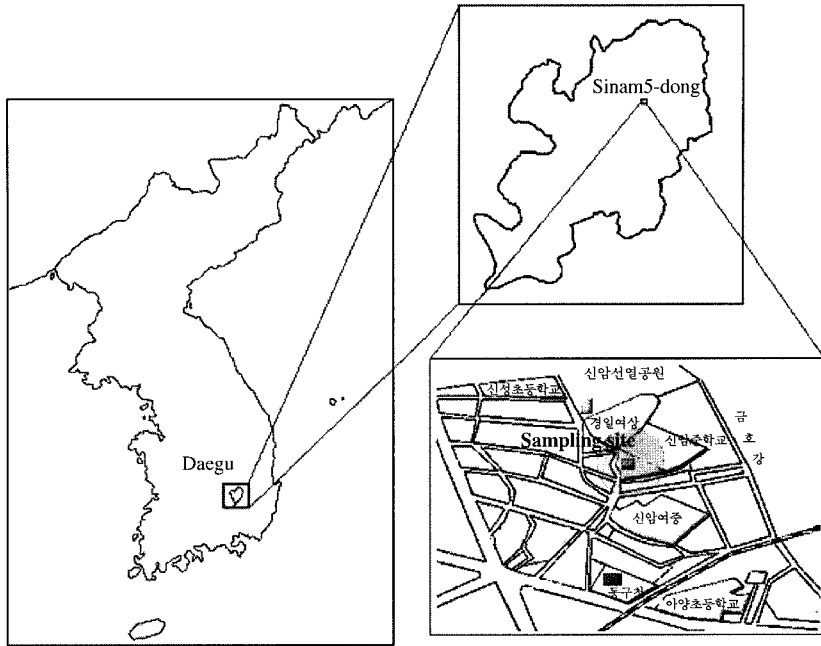


Fig. 1. Location of the sampling site.

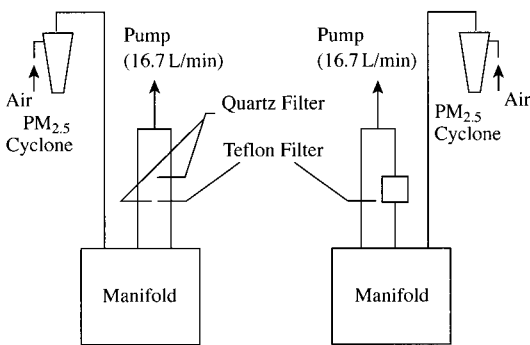


Fig. 2. Specifications of PM_{2.5} samplers.

화합물이 표면적이 큰 석영필터에 흡착되는 정도를 확인하기 위하여 테프론필터 뒤쪽에 석영필터를 1개 더 설치하였다. 다른 하나의 PM_{2.5} 사이클론(URG-2000-30EH)을 통하여 16.7 L/min으로 흡인한 공기를 매니폴드를 통과시킨 후 47 mm 테프론필터(공극 2 μm, Whatman)와 HEPA 캡슐(12144, Pall Corporation, East Hills, NY, USA)에 각각 8.35 L/min으로 통과시켜 테프론필터에 PM_{2.5}를 채취하였다. 여기에 채

취된 PM_{2.5}는 질량과 중금속 등의 원소성분을 측정하기 위한 것이다. 외경이 3.175 mm인 스테인레스강 관으로 제작한 임제오리피스를 필터와 펌프사이에 장착하여 시료채취 유량을 조절하였으며, 4주 주기로 임제오리피스의 유량을 확인하였다. 필터홀더는 필터를 교환할 때마다 이소프로판올로 세척하였고, 싸이클론은 4주 주기로 초순수로 세척하였다. 한편 PM₁₀ 질량농도와 수용성 이온성분은 5 L/min에서 작동하는 MiniVol™ 휴대용 샘플러(Airmetrics, Eugene, OR, USA)를 이용하여 Whatman 47 mm 테프론필터에 시료를 채취하여 측정하였다.

테프론필터는 시료채취 전에 플라스틱 페트리 접시(7232, Pall Corporation)에 넣어 테프론 테이프로 밀봉하여 냉동고에 보관하였다. 한편 석영필터는 시료채취 전에 750°C 전기회화로(국제과학, 한국)에서 3시간 이상 가열하여 탄소성분을 제거하였으며, 500°C에서 2시간 이상 가열한 알루미늄 호일을 내벽에 두른 플라스틱 페트리 접시에 넣어 냉동보관하였다. 측정에 사용된 모든 필터는 아이스팩이 들어있는 보온가방에 넣어 이동하였고 샘플링과 분석이 끝난 다음 냉동보관하였다.

측정의 정도관리(QA/QC)를 위해서 펌프의 작동 을 제외하고는 시료필터와 동일하게 처리한 공필터(blank filter)를 1주일 간격으로 수집하여 현장공시료(field blank)로 사용하였다. 현장공시료는 시료채취 준비부터 분석까지 측정의 전과정에서 발생할 수 있는 문제점과 측정검출한계를 알아내기 위하여 사용 된다.

본 연구에서는 2006년 2월 17일부터 4월 18일까지 매일 오전 10:00부터 다음 날 09:30까지 시료를 채취하였다. 이 기간 중 대구지역에서 황사가 관측되었던 날은 3월 11일, 4월 7일, 4월 8일, 4월 17일이었다. 채취기간 중 평균 온도와 습도는 각각 7.4°C와 53%이었다.

2.2 시료 분석

미세먼지의 질량측정과 수용성 이온성분 분석은 Research Triangle Institute (Research Triangle Park, NC, USA) 표준측정방법을 준용하였다. 테프론필터는 시료채취 전과 후에 항온·항습 테시케이더(Dry Keeper, Sanpia, Japan)에서 24시간 이상 보관하여 수분을 제거한 후 민감도가 1 µg인 저울(CP2P-F, Sartorius, Germany)로 측정하였다. 필터의 칭량에는 2회 측정된 평균값을 사용하였으며, 측정값의 차이가 5 µg 이상일 때는 1회 더 측정하여 그 평균값을 사용하였다. 질량을 측정된 필터는 다시 페트리 접시에 넣어 테프론 테이프로 밀봉한 후 다음 시료채취 또는 분석이 있을 때까지 냉동보관하였다. 시료채취 전과 후의 질량 차이와 채취 공기의 부피로부터 질량 농도를 구하였다.

수용성 이온성분 분석을 위하여 질량측정이 끝난 테프론필터를 25 mL 시약병에 넣은 후 초순수 25 mL를 가한 다음 테프론 코팅된 격막이 있는 뚜껑으로 닫았다. 시약병에 들어 있는 필터가 초음파세척기(8510, Branson, Danbury, CT, USA)에 채워진 증류수의 수면 아래로 잠기게 한 상태에서 1시간 동안 초음파 추출을 한 후 수평교반기(Shaking Incubator, 대명과학, 한국)를 사용하여 25°C에서 60 rpm으로 12시간 흔들어 주었다. 추출액의 양이온(Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})과 음이온(NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-)을 이온크로마토그래피(ICS-3000, Dionex, USA)를 사용하여 분석하였다. 양이온 분석을 위하여 Dionex의 IonPac CS16 칼럼을 통해 용리액 30 mM methyl-

Table 1. Analytical conditions of ion chromatography.

	Cations (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})	Anions (NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-)
Instrument	ICS-3000 (Dionex)	ICS-3000 (Dionex)
Column	IonPac CS16	IonPac AS14
Detector	Conductivity Detector	Conductivity Detector
Suppressor	CSRS-ULTRA	ASRS-ULTRA
Eluent	30 mM methylsulfonic acid	3.5 mM Na_2CO_3 / 1.0 mM NaHCO_3
Flow rate	1.0 mL/min	1.2 mL/min
Injection vol.	1,000 µL	1,000 µL

sulfonic acid를 1.0 mL/min로 흘려주었다. 음이온 분석을 위하여 Dionex의 IonPac AS14 칼럼을 통해 용리액 3.5 mM Na_2CO_3 /1.0 mM NaHCO_3 를 1.2 mL/min로 흘려주었다. 상세한 분석조건은 표 1에 나타내었다. 분석과정에 따른 정밀성 및 정확성을 확인하기 위하여 시료 15개마다 각각 반복분석과 표준용액 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 질량농도

일주일 간격으로 수집한 현장공시료 5개의 평균질량±표준편차는 $8.8 \pm 3.13 \mu\text{g}$ 이었다. 표준편차의 3배를 시료채취에 상응하는 공기의 부피로 나눈 값으로 정의한 검출한계는 $0.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 본 논문의 질량농도는 시료의 질량에서 현장공시료의 평균 질량을 보정한 후 해석하였다. 그림 3은 본 연구의 PM_{10} 농도를 신암동 대기오염자동측정망에서 얻은 PM_{10} 농도와 비교한 것이다. 여기에서 자동측정망의 PM_{10} 농도는 필터에 PM_{10} 을 채취하고 베타선 흡수법을 이용하여 연속측정한 1시간 평균 농도를 본 연구의 시료채취 시간에 맞추어 평균한 결과이다. 본 연구의 PM_{10} 과 자동측정망 PM_{10} 은 $y=1.05x+1.93$ ($R^2=0.93$)의 상관관계와 15.6%의 합동변이계수를 나타내었다.

측정기간 동안 $\text{PM}_{2.5}$ 와 PM_{10} 의 일간 질량농도는 그림 4와 같이 변하였다. 여기에서, $\text{PM}_{2.5}$ 농도는 2개의 테프론필터로 구한 값의 평균값이며, 2개의 $\text{PM}_{2.5}$ 농도는 $y=1.03x-0.49$ ($R^2=0.99$)의 상관관계와 6.7%의 합동변이계수로 좋은 일치도를 보였다. $\text{PM}_{2.5}$ 와 PM_{10} 의 일평균 농도(범위)는 각각 $38.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$

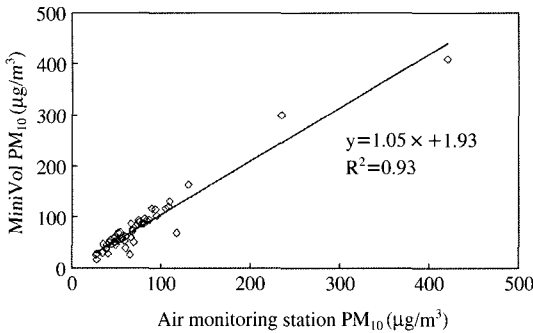


Fig. 3. PM₁₀ concentrations measured by an air monitoring station and a MiniVol™ sampler.

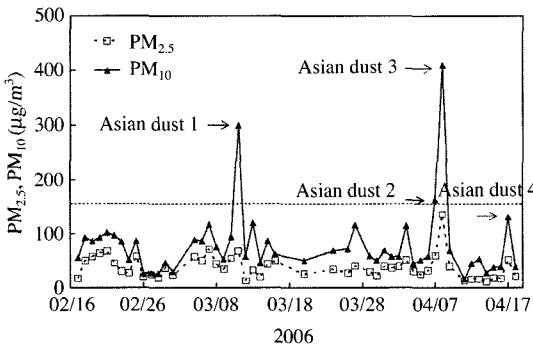


Fig. 4. Temporal profiles of PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations (µg/m³).

(10.83~136.76 µg/m³)와 79.98 µg/m³ (16.13~409.13 µg/m³)이었다. PM₁₀ 일평균 농도는 우리나라의 PM₁₀ 일평균 기준농도인 150 µg/m³보다 낮았으나 3회 기준을 초과하였다. 이들은 모두 황사가 발생한 때이며, 4월 8일에는 기준농도를 2.7배까지 초과하였다. PM_{2.5} 일평균 농도는 미국 EPA의 일평균 기준농도인 65 µg/m³보다 낮았으나, 2회 기준을 초과하였으며, 황사가 발생한 4월 8일에는 기준농도를 2.1배 초과하였다. PM_{2.5}와 PM₁₀의 일평균 농도는 비황사기간에는 각각 34.90 µg/m³과 65.11 µg/m³이었지만, 황사기간에는 각각 78.99 µg/m³과 250.91 µg/m³으로 각각 2.3배와 3.9배 증가하였다. 강우 발생시 미세먼지 농도는 급격히 감소하였으며, 11 mm의 강우가 관측되었던 4월 11일의 경우 PM_{2.5}와 PM₁₀의 농도는 각각 13.20 µg/m³과 16.13 µg/m³으로 아주 낮게 나타났다. 측정기간 동안 PM_{2.5}와 PM₁₀ 농도는 비슷한 경향

을 나타내었으며, 황사기간을 제외할 경우 상당히 좋은 상관성 ($PM_{10} = 1.35PM_{2.5} + 17.87$, $R^2 = 0.62$)을 보인다.

PM_{2.5}의 PM₁₀에 대한 점유율 ($PM_{2.5}/PM_{10}$)은 22.5~89.9%이었으며 평균 53.6%이었다. 비황사기간에는 22.5~89.9% (평균 55.4%)이었으며, 황사기간에는 22.7~39.1% (평균 33.0%)로 비황사기간에 비해 상당히 감소하였다. 따라서 황사기간에는 PM_{2.5} 농도에 비해 상대적으로 PM_{2.5-10} 농도가 급격히 증가한다는 것을 알 수 있다. 이것은 질량이 주로 2~20 µm 사이에 분포해 있는 황사의 큰 입자들이 장거리 이동 중에 작은 입자들보다 빨리 제거되지만 대구지역에서는 여전히 조대입자에 더 많이 분포해 있다는 것을 나타낸다 (Zhang *et al.*, 2003). 강우시 입자의 크기에 따라 입자의 습식강하가 증가하여 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 에 직접적 영향을 주었으며, 8.5 mm 이상의 강우가 있었던 3월 16일, 4월 4일, 4월 11일의 경우 평균 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 는 77.43으로 증가하였다. 본 연구의 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 는 53.6%로 다른 도시지역과 비슷한 수준인 것으로 보인다. Kumar *et al.* (2006)은 세계에서 대기오염이 가장 심한 지역의 하나로 알려진 인도의 Mumbai 도심에서 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 는 약 70% 정도이고, 아시아, 유럽, 미국 등 세계 여러 지역에서는 30~89% 수준인 것으로 보고하였다.

PM_{2.5} 월평균 농도는 2월, 3월, 4월에 각각 40.15 µg/m³, 39.17 µg/m³, 36.30 µg/m³이었다. PM₁₀ 월평균 농도는 각각 69.30 µg/m³, 83.42 µg/m³, 83.26 µg/m³이었으나, 황사기간을 제외하면 69.30 µg/m³, 72.59 µg/m³, 50.84 µg/m³이었다. 4월에 PM₁₀ 월평균 농도가 낮은 것은 5회에 걸친 빈번한 강우에 크게 영향을 받은 것으로 보인다. 도시지역에서 생활패턴의 주간변화는 미세먼지에도 영향을 미칠 수 있다. 본 연구에서는 PM_{2.5}와 PM₁₀ 질량농도가 뚜렷한 주간변화의 특징을 보이지 않았다. 이것은 자료수가 적은데다 상대적으로 변화가 심한 오염원이나 기상 등에 의해 주간변화 특성이 상당 부분 상쇄된 결과로 보여진다.

3.2 수용성 이온의 화학적 조성

현장공시료 (n=5)의 이온농도는 NO₃⁻, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺가 각각 0.24±0.35 µg/m³, 0.24±0.03 µg/m³, 0.03±0.06 µg/m³, 0.21±0.03 µg/m³이었고, 나머지 이온은 검출되지 않았다. 본 논문의 이온농도는 현장공

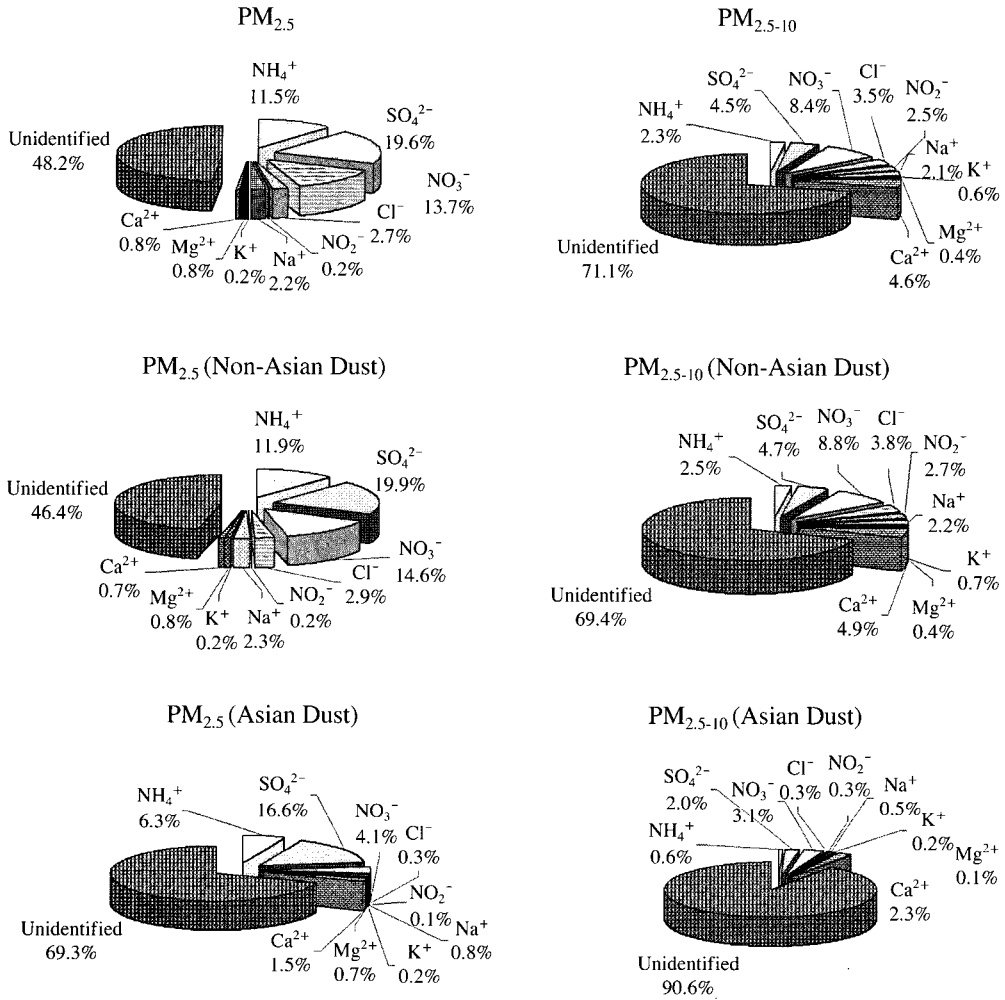


Fig. 5. Chemical compositions of PM_{2.5} and PM_{2.5-10}.

시료의 평균 이온농도를 뺀 값이다. 이온분석의 정밀도 확인을 위해 반복측정된 시료(n=8)에서의 합동변이계수는 Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, SO₄²⁻가 각각 15.2, 8.1, 5.9, 5.2%이었고, 나머지 이온은 3.7%보다 적었다. 그림 5는 PM_{2.5}와 PM_{2.5-10}의 화학적 조성을 나타내고 있다. PM_{2.5}, PM₁₀, PM_{2.5-10}에 대한 이온성분의 점유율은 각각 51.8, 39.3, 28.9%이었다. 이 점유율은 비황사기간에는 각각 53.6, 41.4, 30.6%이었지만, 황사기간에는 각각 30.7, 15.2, 9.4%로 감소하였다. 이것은 지금까지 우리나라와 중국의 도시지역에서 측정된 결과의 범위에 포함된다. 서울에서 1999년 가을에 PM_{2.5}의 이온성분은 42%였다(Kang *et al.*, 2004).

중국의 칭따오(Qingdao)에서 1997~2000년에 측정된 PM_{2.5}와 PM_{2.5-10}의 이온성분은 각각 62%와 35%이었고(Hu *et al.*, 2002), 상하이에서 2003~2005년에 측정된 PM_{2.5}의 이온성분은 32% 정도를 나타내었다(Wang *et al.*, 2006).

수용성 이온성분의 점유율이 비황사기간보다 황사기간에 더 낮은 것은 황사의 흙먼지가 주로 불용성 광물질로 구성되어 있기 때문으로 사료된다. 그림 5에서 미확인된 부분은 일반적인 미세먼지의 조성을 고려해 볼 때 광물질이나 탄소 성분일 것으로 보인다(Seinfeld and Pandis, 1998).

표 2는 PM_{2.5}와 PM_{2.5-10} 이온농도의 평균값, 중간

Table 2. Means, medians, and standard deviations (SDs) of water soluble ions in PM_{2.5} and PM_{2.5-10} (n=50). Nss means non-sea salt.

Species	PM _{2.5}			PM _{2.5-10}		
	Mean ± SD (µg/m ³)	Median (µg/m ³)	Min. to Max. (µg/m ³)	Mean ± SD (µg/m ³)	Median (µg/m ³)	Min. to Max. (µg/m ³)
Na ⁺	0.75 ± 0.34	0.76	0.00 ~ 1.31	0.51 ± 0.58	0.34	0.00 ~ 2.21
NH ₄ ⁺	4.36 ± 2.63	3.79	1.03 ~ 11.96	0.67 ± 0.57	0.55	0.00 ~ 2.35
K ⁺	0.07 ± 0.05	0.07	0.00 ~ 0.26	0.16 ± 0.12	0.14	0.00 ~ 0.56
Mg ²⁺	0.30 ± 0.17	0.27	0.05 ~ 0.80	0.12 ± 0.08	0.08	0.00 ~ 1.76
Ca ²⁺	0.31 ± 0.31	0.26	0.00 ~ 1.56	1.31 ± 1.12	1.01	0.00 ~ 6.44
Cl ⁻	0.91 ± 0.64	0.75	0.00 ~ 2.88	0.83 ± 0.73	0.63	0.00 ~ 3.43
NO ₂ ⁻	0.08 ± 0.22	0.00	0.00 ~ 1.16	0.37 ± 0.71	0.00	0.00 ~ 3.75
NO ₃ ⁻	5.26 ± 4.00	4.04	1.00 ~ 20.47	2.50 ± 2.30	1.90	0.00 ~ 9.40
SO ₄ ²⁻	7.63 ± 5.33	6.95	0.00 ~ 28.26	1.23 ± 1.32	0.95	0.00 ~ 6.23
Nss-K ⁺	0.05 ± 0.04	0.04	0.00 ~ 0.23	0.14 ± 0.11	0.12	0.00 ~ 0.55
Nss-Mg ²⁺	0.21 ± 0.15	0.16	0.00 ~ 0.64	0.08 ± 0.07	0.02	0.00 ~ 1.76
Nss-Ca ²⁺	0.28 ± 0.30	0.22	0.00 ~ 1.53	1.28 ± 1.12	1.04	0.00 ~ 6.43
Nss-SO ₄ ²⁻	7.44 ± 5.29	6.72	0.00 ~ 27.94	1.12 ± 1.26	0.86	0.00 ~ 6.16

값 및 범위를 나타내고 있다. 산성이온인 SO₄²⁻와 NO₃⁻와 이를 중화시키는 NH₄⁺와 Ca²⁺의 평균농도가 가장 높게 나타났다. PM_{2.5}에서는 SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > Cl⁻ > Na⁺ > Mg²⁺ > Ca²⁺ > NO₂⁻ > K⁺ 순이었으며, PM_{2.5-10}에서는 NO₃⁻ > SO₄²⁻ > Ca²⁺ > Cl⁻ > NH₄⁺ > Na⁺ > NO₂⁻ > K⁺ > Mg²⁺ 순이었다. 이차생성이온인 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 경우 PM_{2.5-10}보다 PM_{2.5}에서 농도가 높았다. SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 평균농도는 PM_{2.5}에서 각각 7.63 µg/m³, 5.26 µg/m³, 4.36 µg/m³이었고, PM_{2.5-10}에서는 1.23 µg/m³, 2.50 µg/m³, 0.67 µg/m³이었다. 반면 흙먼지에서 주로 발생하는 Ca²⁺와 나무의 연소를 통해 많이 발생하는 K⁺는 PM_{2.5}가 PM_{2.5-10}보다 농도가 낮았다. PM_{2.5}와 PM_{2.5-10}에서 Ca²⁺ 농도는 각각 0.31 µg/m³와 1.31 µg/m³이었고 K⁺ 농도는 각각 0.07 µg/m³와 0.16 µg/m³이었다. PM_{2.5}와 PM₁₀의 총 이온농도에서 주성분인 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Ca²⁺가 차지하는 평균 비율은 각각 19.6, 13.7, 11.5, 0.8%와 12.1, 11.2, 7.3, 2.2%이었다. 한편 PM_{2.5-10} 총 이온농도에서 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Ca²⁺가 차지하는 비율은 각각 4.5, 8.4, 2.3, 4.6%이었다.

그림 6은 PM_{2.5}와 PM_{2.5-10} 이온농도의 경시변화를 나타낸 것이다. SO₄²⁻와 NO₃⁻ 및 대표적 양이온 성분인 NH₄⁺의 변화경향은 거의 동일하게 나타난다. 흙먼지의 주성분 중 하나인 Ca²⁺의 농도는 황사기간에 급격히 증가함을 알 수 있다. PM_{2.5}와 PM₁₀의

Ca²⁺ 평균농도는 비황사기간에 각각 0.24 µg/m³과 1.38 µg/m³이었고, 황사기간에는 각각 0.89 µg/m³과 3.80 µg/m³으로 나타났다.

대구가 내륙도시이지만 동해, 서해, 남해에서 각각 80 km, 183 km, 83 km 정도 밖에 떨어져 있지 않아 해염의 영향을 배제할 수 없을 것이다. 해수성분 이온인 SO₄²⁻, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺의 해수에서 Na⁺에 대한 질량농도비(각각 0.2516, 0.037, 0.0385, 0.120)를 이용하여 이것들의 비해염(non-sea salt: nss) 농도를 구하였다(Holland, 1978). 표 2에 나타낸 것처럼 이것들은 해염보다 비해염 이온농도가 높게 나타났다. SO₄²⁻의 해염과 비해염 농도는 PM_{2.5}에서는 각각 0.19 µg/m³과 7.58 µg/m³이고, PM_{2.5-10}에서는 각각 0.13 µg/m³과 1.12 µg/m³이다. 흙먼지에서 주로 발생되는 Ca²⁺의 해염과 비해염 농도는 PM_{2.5}에서는 각각 0.02 µg/m³과 0.28 µg/m³이고, PM_{2.5-10}에서는 각각 0.02 µg/m³과 1.28 µg/m³이다. 한편 미세먼지에 함유된 해염의 농도는 해수성분 이온들의 Na⁺에 대한 질량농도비에 근거한 다음 식을 이용하여 계산하였다(Holland, 1978).

$$\text{sea salt } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = 1.47 \times \text{Na}^+ (\mu\text{g}/\text{m}^3) + \text{Cl}^- (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

PM_{2.5}, PM₁₀, PM_{2.5-10}에 대한 해염의 점유율은 각각 5.9, 5.8, 6.6%이었다. 하지만 해염의 추적자로 사용된 Na⁺는 흙먼지에도 포함되어 있기 때문에 위에서 나타낸 해염의 점유율은 최대 추정치라고 볼 수

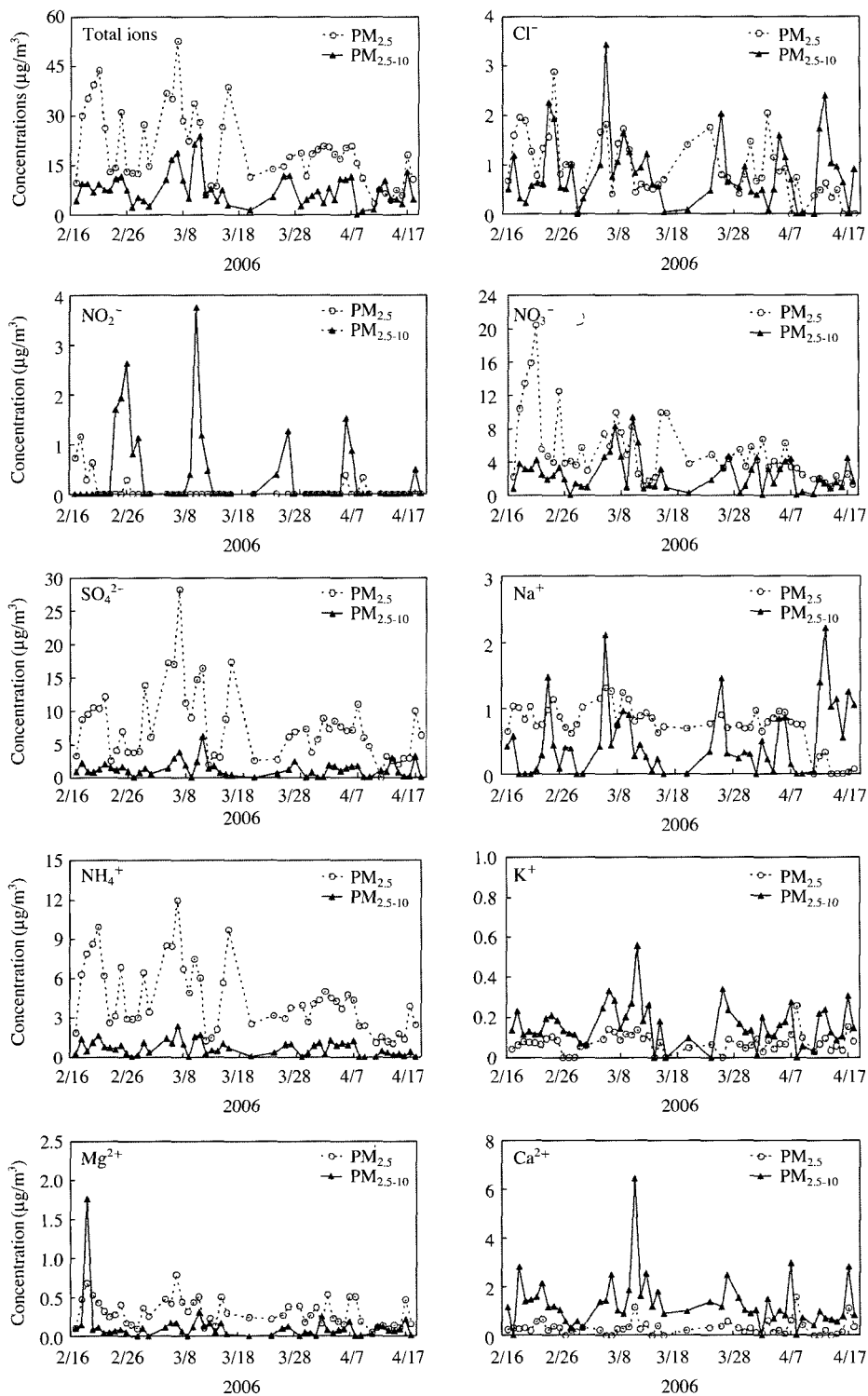
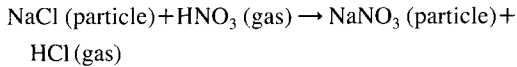


Fig. 6. Temporal profiles of ionic species ($\mu g/m^3$) in $PM_{2.5}$ and $PM_{2.5-10}$.

있을 것이다 (Wang *et al.*, 2006). 대구가 서해보다는 동해와 남해에 가깝기 때문에 북서풍이 주로 부는 겨울보다는 남동풍의 영향을 받게 되는 여름에 해염의 점유율이 증가될 것으로 보인다.

H₂SO₄나 HNO₃ 등의 산이 NaCl과 반응할 때 Cl⁻이 HCl 기체의 형태로 대기로 방출된다. 질산 가스가 소금 입자와 반응하여 HCl 기체로 손실되는 반응은 다음과 같다.



Cl⁻의 손실 정도는 측정된 Cl⁻/Na⁺ 당량농도비와 해수의 당량농도비인 1.174를 고려하면 다음과 같다.

$$[\text{Cl}^-]_{\text{ss}} = 1.174[\text{Na}^+]_{\text{measured}}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{loss}} = ([\text{Cl}^-]_{\text{ss}} - [\text{Cl}^-]_{\text{measured}}) / [\text{Cl}^-]_{\text{ss}}$$

여기서, [Cl⁻]_{ss}는 해염의 Cl⁻ 당량농도, [Na⁺]_{measured}는 측정된 Na⁺ 당량농도, [Cl⁻]_{measured}는 측정된 Cl⁻ 당량농도, [Cl⁻]_{loss}는 손실된 Cl⁻ 당량농도를 의미한다. 본 연구에서 Cl⁻ 손실은 PM_{2.5-10}의 경우 무시할 정도이지만 PM_{2.5}에서는 평균 63.0% 정도로 나타났다. 이것은 입자의 크기가 작을수록 Cl⁻ 손실율이 증가되고 1 μm보다 작은 입자에서는 95% 이상의 Cl⁻ 손실율이 나타난 선행연구와 일치되는 결과이다 (Kerminen *et al.*, 1997). Cl⁻ 손실은 황사의 영향을 받아서 비황사기간의 60.7%에 비해 황사기간에는 90.3%로 훨씬 크게 나타났다. Cl⁻ 손실은 입자의 화학조성에 영향을 받는 것으로 나타났으며, 특히 산의 중화반응에서 CaCO₃와 같은 알칼리 화합물과는 경쟁하는 것으로 나타났다. 서울과 일본 대마도와 북큐슈 교외 지역에서는 토양으로부터 Ca²⁺ 공급이 감소하는 여름철의 [Cl⁻]/[Na⁺] 농도비가 겨울철의 약 50% 수준인 것으로 나타났다 (Wakamatsu *et al.*, 1996). 인도 Mumbai 도심의 PM_{2.5}에서는 [Ca²⁺]/[Na⁺] 당량비가 1.1인 지역에서 Cl⁻ 손실이 19%이었는데 비해 [Ca²⁺]/[Na⁺] 당량비가 0.74로 더 작은 지역에서는 49%의 Cl⁻이 손실된 것으로 나타났다 (Kumar *et al.*, 2006). 흥미롭게도 본 연구에서는 Cl⁻ 손실이 더 컸던 황사기간의 [Ca²⁺]/[Na⁺] 당량비가 22.48로써 비황사기간의 0.74에 비해 훨씬 더 컸다. 향후 이와 같은 상이한 결과에 대한 황사의 영향을 규명하기 위해서는 좀 더 많은 측정자료의 확보와

분석이 필요한 것으로 사료된다.

3.3 이차생성이온

이차생성이온인 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 미세먼지에 대한 점유율은 미세먼지의 저감방안을 개발하는 데 매우 중요하다. 이들의 PM_{2.5}, PM₁₀, PM_{2.5-10}에 대한 평균 점유율은 각각 44.3, 30.1, 14.8%이었으며, 황사에 크게 영향을 받아 비황사기간의 45.8, 31.7, 15.6%에 비해 황사기간에는 각각 26.8, 11.7, 5.6%로 감소하였다. 이차생성이온의 PM_{2.5}에 대한 점유율 44.3%는 이전에 연구된 다른 지역과 비교해 볼 때 높은 편인 것으로 보인다. 1999년 청주, 광주, 서울에서 각각 46, 40, 46%로 나타났으며 (Park and Kim, 2004), 서울에서 1996~1997년에는 26~28%로 나타났다 (Lee *et al.*, 1999). 인도의 Mumbai에서는 23~24% (Kumar *et al.*, 2006), 대만의 6개 도시에서는 42% (Lin, 2002), 중국 마카오의 도심과 배경지역에서는 각각 16~18%와 23~33% (Wu *et al.*, 2003), 홍콩에서는 37% 정도로 대구지역보다 상당히 낮았다 (Ho *et al.*, 2003).

이차생성이온인 nss-SO₄²⁻과 NO₃⁻의 전구물질인 SO₂와 NO_x의 배출원이 상당히 다르기 때문에 미세먼지의 저감방안 개발에는 이 이온들의 농도와 함께 상대적 기여도(nss-SO₄²⁻/NO₃⁻)도 함께 고려되어야 한다. 본 연구의 PM_{2.5}와 PM_{2.5-10}에서 nss-SO₄²⁻가 각각 SO₄²⁻의 97.5%와 90.3%를 차지하고 선행연구에서 주로 SO₄²⁻/NO₃⁻를 보고하기 때문에 SO₄²⁻/NO₃⁻를 분석하였다. PM_{2.5}와 PM_{2.5-10}에서 SO₄²⁻/NO₃⁻의 평균±표준편차는 각각 1.73±1.14와 0.61±1.03이었다. 본 연구에서 PM_{2.5}의 SO₄²⁻/NO₃⁻는 우리나라와 중국의 대도시와 비슷한 수준이고, 우리나라의 배경도시보다 훨씬 낮았다. 1999년 늦가을에 청주, 광주, 서울에서 각각 1.51, 1.16, 0.65이었고 (Park and Kim, 2004), 2003~2004년 서울에서 1.65이었다 (이보경 등, 2005). 중국 베이징과 상하이에서는 연평균이 각각 1.38 (1.08~2.04)과 1.74로 나타났다 (Wang *et al.*, 2006, 2005a). 한편 우리나라의 배경지역인 제주도 고산에서는 본 연구의 1.73보다 훨씬 큰 3.20~7.66 사이로 나타났다 (문광주 등, 2005; Lee *et al.*, 2001). 일반적으로 도시지역에서 SO₄²⁻/NO₃⁻이 낮은 것은 많은 자동차 운행에 따른 NO_x의 농도가 높기 때문이며, 미국의 동북부와 서부에서 나타나는 것처럼

럼 주변지역의 SO₂ 배출원의 존재 여부와도 밀접하게 연관되어 있다. SO₂ 배출원이 거의 없는 미국 서부에서는 SO₄²⁻/NO₃⁻가 매우 낮은 반면 SO₂ 배출원이 밀집해 있는 미국 동북부와 그 영향을 받는 지역에서는 매우 높게 나타난다. 한편 질산염은 황산염에 비해 쉽게 휘발되기 때문에 기온이 높은 여름에 질산염의 농도가 감소하여 SO₄²⁻/NO₃⁻가 증가하는 요인이 될 수 있다 (Minoura *et al.*, 2006; Wakamatsu *et al.*, 1996). 따라서 본 연구의 PM_{2.5}와 PM₁₀에 대한 NO₃⁻의 점유율이 19.8%와 13.4%로 상당히 크게 나타났고 대구의 여름철 기온이 높기 때문에 향후 기온에 의한 영향이 규명되어야 할 것으로 보인다. 한편 PM_{2.5}의 SO₄²⁻/NO₃⁻는 비황사기간의 1.54에 비해 황사기간에는 3.92로 훨씬 높았다. 베이징에서도 황사가 아주 심할 경우 황사가 없을 때에 비해 PM_{2.5}의 SO₄²⁻/NO₃⁻가 약 4배 정도 증가하였다 (Wang *et al.*, 2005b). 이것은 NO₃⁻가 주로 가스상의 질산 등이 조대입자의 알칼리 성분에 의해 중화되면서 생성되는데, 황사기간에는 농도가 급격히 증가한 PM_{2.5-10}의 Ca²⁺나 Mg²⁺ 같은 알칼리 성분에 의해 질산이 우선적으로 중화되기 때문에 상대적으로 PM_{2.5}의 SO₄²⁻/NO₃⁻의 증가하는 것으로 보인다 (Kerminen *et al.*, 1997).

3. 4 이온 성분간 상관관계

표 3은 수용성 이온들의 발생원과 이동경로의 유사성 또는 이온간 화학반응 등을 평가하기 위하여 분석한 이온성분간의 상관관계를 나타낸 것이다. PM_{2.5}에서 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻의 상관계수가 0.67로 비교적 높은 것은 오염원(예를 들면 화석 연료의 연소)과 이동경로가 서로 비슷하기 때문일 것이다. 또한 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻이 NH₄⁺와 각각 0.91와 0.89의 매우 높은 상관계수를 나타내는 것은 이 이온들이 NH₄⁺에 의해 주로 중화되어 (NH₄)₂SO₄와 NH₄NO₃를 형성함을 의미한다. Na⁺와 Cl⁻는 PM_{2.5}에서 상관계수가 0.49였지만 PM_{2.5-10}에서는 0.76로 훨씬 큰 값을 나타낸 것은 앞에서 기술한 것처럼 산의 중화과정에서 일어나는 Cl⁻ 손실이 PM_{2.5-10}에서 보다 PM_{2.5}에서 더 크기 때문인 것으로 보인다. Nss-Ca²⁺는 PM_{2.5}에서 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻에 대해 상관계수가 각각 -0.04와 0.08이었지만 PM_{2.5-10}에서는 각각 0.39와 0.57로 증가하였다. 따라서 Ca²⁺는 PM_{2.5-10}에서는 산의 중화에 기여하지만 PM_{2.5}에서는 전혀 영향을 미치지 못한다고 볼 수 있다. 나무 등 바이오매스의 연소를 통해 생성되는 nss-K⁺는 PM_{2.5}에서는 NO₃⁻와 nss-SO₄²⁻에 대한 상관계수가 각각 -0.10과 0.25이었지만 PM_{2.5-10}에서는 모두 0.57로 훨씬 큰 값을 나타내었다. 따라서 nss-K⁺도 Ca²⁺와 유사하게 주로

Table 3. Correlation coefficient matrix between ionic species in PM_{2.5} and PM_{2.5-10}. Coefficients in the upper right side and in the bottom left side represent PM_{2.5} and PM_{2.5-10}, respectively. Confidence interval is 95%. Nss means non-sea salt.

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Nss-SO ₄ ²⁻	Nss-K ⁺	Nss-Ca ²⁺	Nss-Mg ²⁺
Na ⁺	1	0.55	0.38	0.48	0.09	0.49	0.15	0.47	0.46	0.44	0.11	0.07	0.31
NH ₄ ⁺	-0.01	1	0.26	0.77	0.03	0.43	0.10	0.89	0.91	0.91	0.07	0.01	0.69
K ⁺	0.60	0.35	1	0.59	0.42	0.03	-0.01	0.09	0.39	0.38	0.94	0.41	0.55
Mg ²⁺	0.33	0.57	0.62	1	0.40	0.28	0.21	0.64	0.79	0.79	0.45	0.38	0.96
Ca ²⁺	-0.07	0.42	0.50	0.43	1	0.08	0.09	-0.03	0.09	0.08	0.38	1.00	0.45
Cl ⁻	0.76	0.23	0.60	0.32	0.07	1	0.22	0.58	0.14	0.14	-0.16	0.07	0.19
NO ₂ ⁻	0.33	-0.03	0.33	-0.04	0.18	0.31	1	0.17	0.08	0.08	-0.09	0.08	0.08
NO ₃ ⁻	0.20	0.80	0.54	0.49	0.59	0.33	0.21	1	0.67	0.67	-0.10	-0.04	0.54
SO ₄ ²⁻	0.34	0.64	0.60	0.74	0.37	0.39	0.10	0.57	1	1.00	0.25	0.07	0.72
Nss-SO ₄ ²⁻	0.23	0.64	0.55	0.72	0.39	0.30	0.07	0.55	0.99	1	0.25	0.07	0.72
Nss-K ⁺	0.44	0.41	0.97	0.64	0.59	0.49	0.31	0.57	0.60	0.57	1	0.38	0.48
Nss-Ca ²⁺	-0.09	0.42	0.48	0.42	1.00	0.04	0.16	0.57	0.36	0.38	0.58	1	0.45
Nss-Mg ²⁺	-0.36	0.44	0.21	0.64	0.49	-0.27	-0.19	0.24	0.45	0.52	0.36	0.50	1

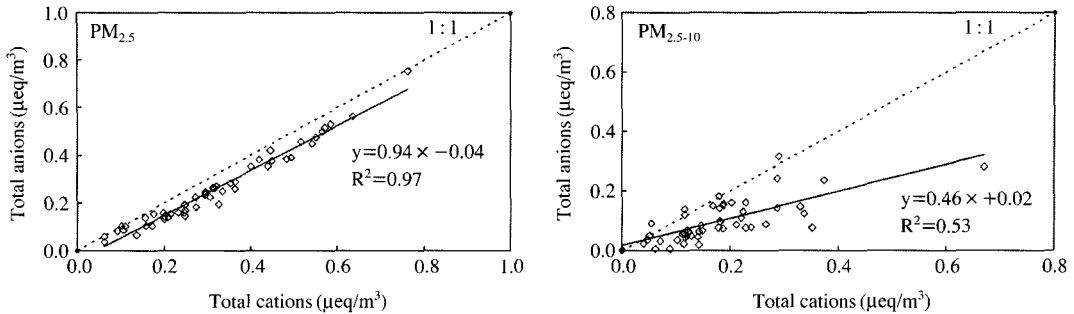


Fig. 7. Ionic balance between total cations and total anions measured for PM_{2.5} and PM_{2.5-10}.

조대입자에서 산의 중화에 기여한다고 볼 수 있다. 해염과 흙먼지에서 주로 유래되며 nss-Mg²⁺가 65.7%과 40.3%를 나타낸 Mg²⁺의 Na⁺와의 상관계수는 PM_{2.5}와 PM_{2.5-10}에서 각각 0.48과 0.33으로 나타났다. Ca²⁺와는 PM_{2.5}와 PM_{2.5-10}에서 각각 0.40와 0.43의 상관계수를 보였다. PM_{2.5}의 Mg²⁺가 nss-SO₄²⁻와 NO₃³⁻에 대해 각각 0.79와 0.64의 상관관계를 나타내는 것은 황산과 질산이 Mg²⁺에 의해 중화되어 MgSO₄와 MgNO₃를 형성한다고 볼 수 있다. PM_{2.5-10}의 Mg²⁺도 nss-SO₄²⁻와 NO₃³⁻에 대해 각각 0.72와 0.49의 상관계수를 나타내었다.

3.5 이온균형

그림 7은 양이온의 총당량농도(Σ⁺)와 음이온의 총당량농도(Σ⁻) 사이의 상관관계를 나타낸 것이다. PM_{2.5}와 PM_{2.5-10}에 대한 선형 회귀방정식은 각각 Σ⁻ = 0.94Σ⁺ - 0.04 (R² = 0.97)와 Σ⁻ = 0.46Σ⁺ + 0.02 (R² = 0.53)로 나타난다. Σ⁺/Σ⁻비의 평균±표준편차는 PM_{2.5}와 PM_{2.5-10}에서 각각 1.23±1.04, 1.83±1.60이었다. PM_{2.5}와 PM_{2.5-10}에서 모두 양이온이 과잉인 상태이며 그 정도는 PM_{2.5-10}이 더 큰 것을 보여준다. 이것은 본 연구에서와 같이 주요 수용성 이온 중 하나인 CO₃²⁻ 또는 HCO₃⁻를 측정하지 않은 선행연구와 유사한 결과이다 (Wang *et al.*, 2005a, b; Noguchi and Hara, 2004). 베이징 도심에서 2001~2003년에 측정된 PM_{2.5}의 Σ⁺/Σ⁻비는 1에 근접한 1.09와 0.96을 나타내었지만, 총부유먼지 (TSP)에서는 Σ⁻ = 0.73Σ⁺이었다 (Wang *et al.*, 2005a, b). TSP의 경우 황사가 심할수록 양이온 과잉이 증가하였으며, Σ⁺/Σ⁻비는 황사가 없을 때에 비해 황사가 아주 심

할 때 약 2.5배 정도 증가하였다. 이런 결과는 황사에 포함된 CaCO₃ 등의 완충능력 때문인 것으로 보고 있다. 황사의 이온균형에 대한 영향 때문에 황사가 심해짐에 따라 TSP의 pH가 증가하고, 동아시아 지역의 경우나 미세먼지가 알칼리성 (pH > 5.6)을 나타내는 경우가 매우 빈번하다 (송희봉 등, 2006; Wang *et al.*, 2005a, b). 산성 이온인 SO₄²⁻와 NO₃⁻를 중화시키는 데 있어서 알칼리성 이온인 NH₄⁺와 Ca²⁺ 등의 중화기여도 (neutralization factor : NF)를 다음과 같이 계산할 수 있다 (Al-Khashman, 2005; Kulshrestha *et al.*, 1995).

$$\text{Neutralization factor} = \frac{[X^+]}{[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]}$$

여기서 [X⁺], [SO₄²⁻], [NO₃⁻]는 각각 알칼리성 이온, SO₄²⁻, NO₃⁻의 당량농도이다. 이 식을 이용하여 계산한 본 연구의 알칼리성 이온에 대한 NF를 표 4에 나타내었다. PM_{2.5}에서는 NH₄⁺의 NF가 0.99로 매우 우세한 반면, PM_{2.5-10}에서는 Ca²⁺와 NH₄⁺의 NF가 각각 3.73와 0.89로 우세한 것을 알 수 있다. Mg²⁺와 K⁺의 NF는 NH₄⁺와 Ca²⁺에 비해 아주 미약한 수준이었다. 한편 황사기간에 PM_{2.5}에서는 NH₄⁺의 NF가 감소한 반면 Ca²⁺와 Mg²⁺의 NF가 증가하였지만, PM_{2.5-10}에서는 모든 이온의 NF가 감소하였다.

한편 미세먼지의 CO₃²⁻ 농도는 알칼리도 (alkalinity)를 이용하여 추정할 수 있다. 알칼리도는 약산의 초과 음전하 또는 강염기의 초과 양전하로 정의되며 (Morel and Hering, 1993), 미세먼지의 경우 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

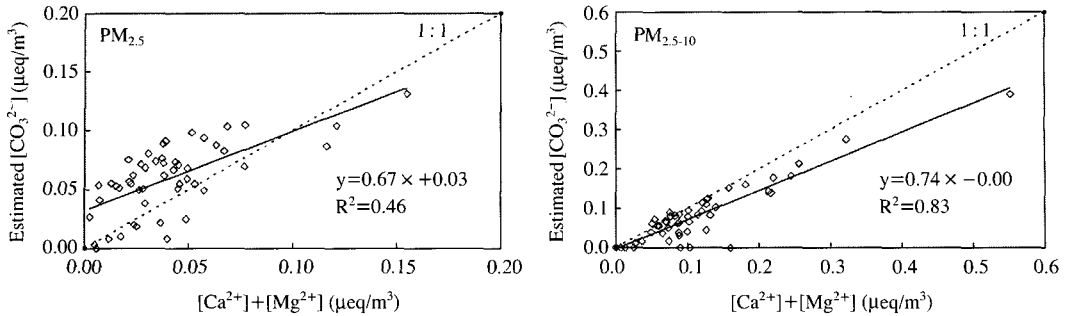


Fig. 8. Correlation between estimated CO_3^{2-} concentrations and the sum of Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ and $\text{PM}_{2.5-10}$.

Table 4. Neutralization factors of cationic species in $\text{PM}_{2.5}$ and $\text{PM}_{2.5-10}$ for overall, Asian dust (AD), and non-Asian dust (NAD) periods.

Cations	Neutralization factors					
	$\text{PM}_{2.5}$			$\text{PM}_{2.5-10}$		
	Overall	AD	NAD	Overall	AD	NAD
NH_4^+	1.02 ± 0.17	0.83 ± 0.06	1.04 ± 0.17	0.53 ± 0.36	0.30 ± 0.28	0.55 ± 0.36
Ca^{2+}	0.13 ± 0.14	0.38 ± 0.25	0.11 ± 0.11	2.95 ± 5.44	1.60 ± 1.10	3.07 ± 5.66
Mg^{2+}	0.07 ± 0.02	0.10 ± 0.03	0.07 ± 0.02	0.09 ± 0.19	0.06 ± 0.04	0.10 ± 0.19
K^+	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.10 ± 0.18	0.05 ± 0.03	0.11 ± 0.18

$$\begin{aligned} \text{Alkalinity} &= [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \\ &= [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + \\ &\quad [\text{NH}_4^+] - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{NO}_3^-] - \\ &\quad [\text{NO}_2^-] \end{aligned}$$

여기서 모든 이온농도는 몰농도이다. 미세먼지에서 $[\text{H}^+]$ 와 $[\text{OH}^-]$ 가 미미한 정도이고 HCO_3^- 와 CO_3^{2-} 가 전부 CO_3^{2-} 라고 가정하면 CO_3^{2-} 농도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{NO}_3^-] - [\text{NO}_2^-]}{2}$$

위의 식에 의하면 $\text{PM}_{2.5}$ 의 CO_3^{2-} 당량농도는 $0.00 \sim 0.13 \mu\text{eq}/\text{m}^3$ ($7.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 사이에서 변화하였으며 평균농도는 $0.06 \mu\text{eq}/\text{m}^3$ ($3.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$)이었다. $\text{PM}_{2.5-10}$ 에서는 CO_3^{2-} 당량농도가 $0.00 \sim 0.39 \mu\text{eq}/\text{m}^3$ ($23.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 사이였으며 평균농도는 $\text{PM}_{2.5}$ 의 1.2배 정도 높은 $0.08 \mu\text{eq}/\text{m}^3$ ($4.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$)로 나타났고, 황사 때에는 $0.20 \mu\text{eq}/\text{m}^3$ ($12.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$)까지 증가하였다. 이온의

상관관계에서 나타난 것처럼 미세먼지의 CO_3^{2-} 는 대부분 흙먼지에서 유래한 CaCO_3 또는 MgCO_3 의 형태로 존재한다고 볼 수 있다. 그림 8에 나타낸 것처럼 $\text{PM}_{2.5}$ 와 $\text{PM}_{2.5-10}$ 에서 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 의 당량농도 합은 CO_3^{2-} 당량농도에 대해 R^2 가 각각 0.46와 0.83이었다. 특히 $\text{PM}_{2.5-10}$ 에서는 매우 높은 상관관계를 나타내지만 알칼리도를 이용하여 구한 CO_3^{2-} 농도가 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 농도의 합보다 적게 나타났으며, 이것은 알칼리성 이온이 산을 중화시키는 과정에서 CO_3^{2-} 가 치환되면서 CO_2 가스로 손실되기 때문인 것으로 보인다 (Song *et al.*, 2005).

미세먼지에 응축되는 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 와 같은 산성 이온은 해염 이외에도 흙먼지에 함유된 CaCO_3 나 MgCO_3 등에 의해서도 중화된다. 이 과정에서 산성 이온에 의해 탄산염의 CO_3^{2-} 가 치환되어 손실된다. 탄산이온의 치환율 (fraction of carbonate replacement: FCR)은 아래와 같이 계산된다 (Song *et al.*, 2005).

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{original}} &= [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] \\ [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{replaced}} &= [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{original}} - [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{measured}} \end{aligned}$$

$$FCR(\%) = ([CO_3^{2-}]_{replaced} / [CO_3^{2-}]_{original}) \times 100$$

여기서, $[CO_3^{2-}]_{original}$ 는 원래 CO_3^{2-} 당량농도 (Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 의 합으로 가정), $[CO_3^{2-}]_{measured}$ 는 측정된 CO_3^{2-} 당량농도, $[CO_3^{2-}]_{replaced}$ 는 치환된 CO_3^{2-} 당량농도이다. 계산 결과에 의하면 $PM_{2.5}$, PM_{10} , $PM_{2.5-10}$ 에 함유된 CO_3^{2-} 는 각각 10.0, 19.4, 32.4% 치환된 것으로 추정된다. 이들 FCR이 비황사기간에는 각각 9.5, 19.6, 33.6%이며 황사기간에는 16.1, 17.1, 18.0%로 나타났다. FCR은 흙먼지의 탄산염에서 일어나는 화학반응에 관한 것이기 때문에 장거리 이동을 하면서 대기 중 체류시간이 길수록 큰 값을 가질 것이다. 선행연구에서도 FCR이 황사 발원지에서 먼 지역일수록 증가하는 경향이 있음을 보여주었다. ACE-Asia 항공 측정에서는 중국 대륙을 통과하고 황해 상공에 도달한 황사에서 7~18% 정도의 FCR이 나타났다 (Song *et al.*, 2005). 황사가 더 멀리 이동하여 한국이나 일본에 도달했을 경우 CO_3^{2-} 가 75% 정도까지 치환된 것으로 보고되었다 (Nishikawa *et al.*, 1991).

4. 결 론

대구의 주거지역에서 미세먼지의 화학조성 및 특성과 황사에 의한 영향을 파악하기 위하여 2006년 2월 17일부터 4월 18일까지 $PM_{2.5}$ 와 PM_{10} 을 채취하였으며, 측정기간 중 총 4회의 황사가 발생하였다. $PM_{2.5}$ 와 PM_{10} 의 평균농도는 각각 $38.43 \mu g/m^3$ 과 $79.98 \mu g/m^3$ 이었다. 비황사기간에는 $34.90 \mu g/m^3$ 과 $65.11 \mu g/m^3$ 이었지만 황사기간에는 $78.99 \mu g/m^3$ 과 $250.91 \mu g/m^3$ 으로 2.3배와 3.9배 증가하였다. PM_{10} 에 $PM_{2.5}$ 의 대한 점유율은 53.6%이었으며, 비황사기간에는 55.4%인 반면에 황사기간에는 조대입자의 증가로 인하여 33.0%로 감소하였다. $PM_{2.5}$ 이온농도는 $SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Cl^- > Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > NO_2^- > K^+$ 순이며, $PM_{2.5-10}$ 이온농도는 $NO_3^- > SO_4^{2-} > Ca^{2+} > Cl^- > NH_4^+ > Na^+ > NO_2^- > K^+ > Mg^{2+}$ 순이었다. $PM_{2.5}$, PM_{10} , $PM_{2.5-10}$ 질량농도에 대한 수용성 이온성분의 점유율은 각각 51.8, 39.3, 28.9%이었다. $PM_{2.5}$, PM_{10} , $PM_{2.5-10}$ 에 대한 이차생성이온 ($nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+)의 평균 점유율은 각각 44.3%와 30.1, 14.8%이었으며, 황사에 크게 영향을 받아 비황사기

간의 45.8, 31.7, 15.6%인 반면에 황사기간에는 각각 26.8, 11.7, 5.6%로 감소하였다. $PM_{2.5}$ 와 $PM_{2.5-10}$ 에 대한 NO_3^- 의 점유율은 13.7%와 8.4%로 상당히 크고 $PM_{2.5}$ 와 $PM_{2.5-10}$ 에 대한 SO_4^{2-}/NO_3^- 는 각각 1.73과 0.61로 전형적인 우리나라 대도시의 특징을 나타내었다. 대구가 내륙에 위치하고 있지만 $PM_{2.5}$, PM_{10} , $PM_{2.5-10}$ 에 대한 해염의 점유율은 5.9, 5.8, 6.6%로 나타났다. 이온성분의 상관관계분석 결과 주요 이온들이 $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$, $CaSO_4$, NH_4NO_3 , $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ 형태로 존재하는 것으로 추정된다. $PM_{2.5}$, PM_{10} , $PM_{2.5-10}$ 에 함유된 CO_3^{2-} 는 산성이온에 의해 각각 10.0, 19.4, 32.4% 치환되었고, 해염의 Cl^- 는 63.0, 23.3, 12.0% 손실된 것으로 추정되었다. 향후 미확인된 성분과 오염원을 규명하기 위한 추가적인 연구가 필요한 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2005년도 경북대학교학술진흥연구비에 의하여 연구되었습니다. 미세먼지의 측정에 많은 도움을 주신 대구보건환경연구원 최혁 과장, 이찬형 연구사, 경상북도보건환경연구원 김모근 박사, 정상섭 연구사께 감사드립니다.

참 고 문 헌

문광주, 한진석, 공부주, 이민도, 정일록 (2005) ABC-EAREX 기간 동안 제주도 고산지역 대기 중 가스상 및 입자상 물질의 분포특성, 한국대기환경학회지, 21(6), 675-687.

송희봉, 이은경, 정동숙, 김인옥, 이명숙, 권병윤, 이경출 (2006) 대구지역의 빗물 중 화학적 성분의 계절별 및 지역별 농도분포, 대한환경공학회지, 28(5), 522-526.

이보경, 김영훈, 하재윤, 이동수 (2005) 자동연속측정시스템 개발 및 이 시스템을 이용한 서울 대기 중 $PM_{2.5}$ 의 화학적 조성과 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 21(4), 439-458.

Al-Khashman, O.A. (2005) Study of chemical composition in wet atmospheric precipitation in Eshidiya area, Jordan, Atmospheric Environment, 39(33), 6175-6183.

- Brunekreef, B. and S. Holgate (2002) Air pollution and health, *Lancet*, 360, 1233-1242.
- Chung, Y.S., H.S. Kim, J. Dulam, and J. Harris (2003) On heavy dustfall observed with explosive sandstorms in Chongwon-Chongju, Korea in 2002, *Atmospheric Environment*, 37(24), 3425-3433.
- Dentener, F.J., G.R. Carmichael, Y. Zhang, J. Lelieveld, and P.J. Crutzen (1996) Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere, *Journal of Geophysical Research*, 101, 22869-22889.
- Dockery, D.W., J. Schwartz, and J.D. Spengler (1992) Air pollution and daily mortality: associations with particulates and acid aerosols, *Environmental Research*, 59(2), 362-373.
- Holland, H.D. (1978) *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans*, John Wiley, Hoboken, New Jersey, USA.
- Ho, K.F., S.C. Lee, C.K. Chan, J.C. Yu, J.C. Chow, and X.H. Yao (2003) Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31-39.
- 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.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (1995) *Climate Change 1994: The Scientific Radiative Forcing of Climate Change and an Evaluation of the IPCC IS92 Emission Scenarios*, Cambridge University Press, New York, USA.
- Kelly, V.R., G.M. Lovett, K.C. Weathers, and G.E. Likens (2002) Trends in atmospheric concentration and deposition compared to regional and local pollutant emissions at a rural site in southeastern New York, USA, *Atmospheric Environment*, 36(10), 1569-1575.
- Kerminen, V.M., T.A. Pakkanen, and R.E. Hillamo (1997) Interactions between inorganic trace gases and supermicrometer particles at a coastal sites, *Atmospheric Environment*, 31(17), 2753-2765.
- Kang, C.M., H.S. Lee, B.W. Kang, S.K. Lee, and Y. Sunwoo (2004) Chemical characteristics of acidic gas pollutants and PM_{2.5} species during hazy episodes in Seoul, South Korea, *Atmospheric Environment*, 38(28), 4749-4760.
- Kulshrestha, U.C., A.K. Sarkar, S.S. Srivastava, and D.C. Parashar (1995) Wet-only and bulk deposition studies at New Delhi (India), *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 2137-2142.
- Kumar, R., A. Elizabeth, and A.G. Gawane (2006) Air quality profile of inorganic ionic composition of fine aerosols at two sites in Mumbai City, *Aerosol Science and Technology*, 40(7), 490-502.
- Kwon, H.J., S.H. Cho, Y. Chun, F. Lagarde, and G. Pershagen (2002) Effects of the Asian Dust Effects on Daily Mortality in Seoul, Korea, *Environmental Research*, 90(1), 1-5.
- 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(4), 635-643.
- Lee, H.S., C.M. Kang, B.W. Kang, and H.K. Kim (1999) Seasonal variations of acidic air pollutants in Seoul, South Korea, *Atmospheric Environment*, 33(19), 3143-3152.
- Lin, J.J. (2002) Characterization of the major chemical species in PM_{2.5} in the Kaohsiung City, Taiwan, *Atmospheric Environment*, 36(12), 1911-1920.
- Minoura, H., K. Takahashi, J.C. Chow, and J.G. Watson (2006) Multi-year trend in fine and coarse particle mass, carbon, and ions in downtown Tokyo, Japan, *Atmospheric Environment*, 40(14), 2478-2487.
- Mori, I., M. Nishikawa, T. Tanimura, and H. Quan (2003) Change in size distribution and chemical composition of kosa (Asian dust) aerosol during long-range transport, *Atmospheric Environment*, 37(30), 4253-4263.
- Morel, F.M.M. and J. Hering (1993) *Principles and applications of aquatic chemistry*, Wiley-Interscience, New York, USA.
- National Research Council (NRC) (1993) *Protecting Visibility in National Parks and Wilderness Areas*, Committee on Haze in National Parks and Wilderness Areas, National Academy Press, Washington, D.C., USA.
- Nishikawa, M., S. Kanamori, N. Kanamori, and T. Misoguchi (1991) Environmental significance of Kosa aerosol (yellow sand dust) collected in Japan. Proceedings of the Second IUAPPA Regional Conference on Air Pollution, Seoul, Korea, 4 September, 35-41.
- Noguchi, I. and H. Hara (2004) Ionic imbalance due to hydrogen carbonate from Asian dust, *Atmospheric Environment*, 38(40), 6969-6976.
- Park, S.S. and Y.J. Kim (2004) PM_{2.5} particles and size-segregated ionic species measured during fall season in three urban sites in Korea, *Atmospheric Environment*, 38(10), 1459-1471.
- Schwartz, J. (1994) Air pollution and daily mortality: a review

- and meta analysis, *Environmental Research*, 64(1), 36-52.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change*, Wiley-Interscience, New York, USA.
- Song, C.H., K. Maxwell-Meier, R.J. Weber, V. Kapustin, and A. Clarke (2005) Dust composition and mixing state inferred from airborne composition measurements during ACE-Asia C130 Flight #6, *Atmospheric Environment*, 39(2), 359-369.
- Suzumura, M., H. Kokubun, and N. Arata (2004) Distribution and characteristics of suspended particulate matter in a heavy eutrophic estuary, Tokyo Bay, Japan. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 496-503.
- U.S. EPA (1996) *Criteria Document on Fine Particles*, EPA/600/P-95/001CF, Washington D.C., USA.
- U.S. EPA (2006) *National ambient air quality standards (NAAQS)*, Available: <http://www.epa.gov/air/criteria.html> (cited on 20 July 2006).
- Wakamatsu, S., A. Utsunomiya, J.S. Han, A. Mori, I. Uno, and K. Uehara (1996) Seasonal variation in atmospheric aerosols concentration covering northern Kyushu, Japan and Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 30(13), 2343-2354.
- Wang, Y., G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen, and Z. An (2006) The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai, *Atmospheric Environment*, 40(16), 2935-2952.
- Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen, and A. Zheng (2005a) The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment*, 39(21), 3771-3784.
- Wang, Y., G. Zhuang, Y. Sun, and Z. An (2005b) Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season-evidence of the mixing between mineral and pollution aerosols, *Atmospheric Environment*, 39(37), 7020-7029.
- Wu, Y., J. Hao, L. Fu, J. Hu, Z. Wang, and U. Tang (2003) Chemical characteristics of airborne particulate matter near major roads and at background locations in Macaco, China, *Science Total Environment*, 317(1-3), 159-172.
- Zhang, X.Y., S.L. Gong, R. Arimoto, Z.X. Shen, F.M. Mei, D. Wang, and Y. Cheng (2003) Characterization and temporal variation of Asian dust aerosol from a site in the Northern Chinese Deserts, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 44(3), 241-257.