

## 배경지역 대기경계층 미세먼지의 화학조성 특성: 2012년 가을 측정

고희정 · 이윤상 · 김원형 · 송정민 · 강창희\*

제주대학교 자연과학대학 화학과  
(접수 2014. 1. 30; 게재확정 2014. 3. 12)

### Chemical Composition Characteristics of Fine Particulate Matter at Atmospheric Boundary Layer of Background Area in Fall, 2012

Hee-Jung Ko, Yoon-Sang Lee, Won-Hyung Kim, Jung-Min Song, and Chang-Hee Kang\*

Department of Chemistry, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea. \*E-mail: changhee@jejunu.ac.kr

(Received January 30, 2014; Accepted March 12, 2014)

**요약.** 국내 배경지역인 제주도 한라산 1100 고지에서 2012년 가을철에 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지를 채취하여 이온 및 원소 성분을 분석한 결과로부터 대기경계층(ABL) 미세먼지의 화학조성과 입자크기별 분포 특성을 조사하였다. PM<sub>2.5</sub> 미세입자( $d_p < 2.5 \mu\text{m}$ )에서는 2차 오염물질인 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 각각 4.84, 1.98, 1.27  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 상대적으로 높고, 전체 질량의 58.2%를 차지하였다. 반면에 PM<sub>10-2.5</sub> 조대입자( $2.5 \mu\text{m} < d_p < 10 \mu\text{m}$ )에서는 이들 세 성분의 농도가 각각 0.63, 0.21, 1.10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 전체 질량의 22.8%를 차지하였다. 또 수용성 이온성분들 중 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>은 주로 미세입자에 분포하고, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 미세입자와 조대입자에 고르게 분포하나, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>은 조대입자에 더 많이 분포하는 특징을 나타내었다.

**주제어:** 미세먼지, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, 한라산 1100 고지, 대기경계층(ABL)

**ABSTRACT.** The collection of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> fine particulate matter samples was made at the 1100 m site of Mt. Halla of Jeju Island, located at the atmospheric boundary layer (ABL) of background area, during the fall of 2012. Their ionic and elemental species were analyzed, in order to investigate the chemical compositions and size distribution characteristics. In PM<sub>2.5</sub> fine particles ( $d_p < 2.5 \mu\text{m}$ ), the concentrations of the secondary formed nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> species were 4.84, 1.98, and 1.27  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectively, showing 58.2% of the total PM<sub>2.5</sub> mass. On the other hand, their concentrations in PM<sub>10-2.5</sub> coarse particles ( $2.5 < d_p < 10 \mu\text{m}$ ) were 0.63, 0.21 and 1.10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectively, occupying 22.8% of the total PM<sub>10-2.5</sub> mass. The comparative study of size distribution has resulted that NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup> and CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> are mostly existed in fine particles, and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> is distributed in both fine and coarse particles, but Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup> and nss-Ca<sup>2+</sup> are rich in coarse particle mode.

**Key words:** Fine particulate matter, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, 1100 m site of Mt. Halla, Atmospheric boundary layer (ABL)

## 서론

대기 미세먼지는 일반적으로 직경(aerodynamic particle diameter,  $d_p$ )이 10  $\mu\text{m}$  이하인 PM<sub>10</sub> 입자를 의미한다. 이러한 미세먼지는 태양광을 산란, 흡수하여 직간접적으로 기후변화에 영향을 미치고, 시정을 감소시키는 주요 원인물질이다.<sup>1</sup> 또 천식, 폐암 등의 호흡기 질환을 일으켜 인체에 직접적인 피해를 주는 것으로 보고되고 있다. 또한 크기에 따라 침강특성과 물리적 성질이 다르고, 화학조성이나 발생 메커니즘, 환경에 미치는 영향도 확연히 다른 차이를 나타낸다. 그리고 크기에 따라 여과성 입자(filterable particulate matter)와 응축성 입자(condensable particulate matter)로 구분되며, 직접 대기 중으로 배출된 1차 입자와 대기 중에서 화학반응을 일으켜 생성된 2차 입자를 포함

한다. 이 중 여과성 입자는 굴뚝에서 직접 고체나 입자 형태로 배출되지만, 응축성 입자는 주로 기체상으로 배출된 오염물질이 다시 고체나 액체로 전환된 초미세입자이다.<sup>2,3</sup>

일반적으로 조대입자( $d_p > 2.5 \mu\text{m}$ )는 주로 지표면에서의 기계적 과정을 거쳐 생성된다. 그러나 미세입자( $d_p < 2.5 \mu\text{m}$ )는 대기물질의 응축, 응집 등과 같은 화학적 과정을 거쳐서 생성된다.<sup>4-6</sup> 특히 PM<sub>2.5</sub> 미세입자는 산업시설 등에서 배출된 NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 등의 산화에 의해 생성된 인위적 오염원의 영향을 받기 때문에 조대입자에 비해 더 복잡한 화학조성을 나타낸다.<sup>4,7</sup> 또한 대부분 기체상 전구물질이 다양한 물리, 화학적 반응을 일으켜 생성된 물질들로 구성되어 있다. 주요 구성성분은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 유기탄소 등이며, 입자크기가 작고 상대적으로 표면적이 커서 용이하게 각종 중금속과 유해 오염물질들을 흡착할 수 있다.<sup>8</sup>

이처럼 대기 미세먼지는 크기에 따라 물리적 성질, 화학 조성, 발생 기원 등 그 특성이 다르기 때문에 입자크기에 따라 구성 성분의 조성과 입경별 분포를 비교할 필요가 있다. 그리고 대기 미세먼지의 실태파악이나 소멸기작을 설명하기 위해서는 이에 대한 물리적 특성과 화학조성을 파악해야 한다.<sup>9</sup>

한반도는 아시아대륙의 편서풍 풍하 측에 위치하고 있어서 동북아시아에서 배출된 장거리 이동 오염물질의 영향을 많이 받고 있다.<sup>10-12</sup> 특히 주변국가에서 유입되는 월경(transboundary)성 오염물질의 영향을 많이 받고 있으며, 최근에 빈번하게 발생하고 있는 중국발 미세먼지의 영향으로 미세먼지 관리에 많은 어려움을 겪고 있다. 따라서 풍상 측의 대기오염 배출원과 오염물질 특성, 그리고 이동 경로 등을 파악할 필요가 있다. 또 이러한 장거리 이동 오염물질의 영향을 평가할 수 있는 모니터링 시스템 구축이 필요하다. 우리나라에서는 1983년부터 총부유먼지(TSP)의 대기환경기준을 설정하여 관리해 왔다. 그러나 1995년부터는 PM<sub>10</sub>을 환경기준으로 제정하여 현재 일평균 100 µg/m<sup>3</sup>, 연평균 50 µg/m<sup>3</sup>로 관리하고 있다. 그리고 2011년에는 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>)의 환경기준을 일평균 50 µg/m<sup>3</sup>, 연평균 25 µg/m<sup>3</sup>로 설정하여 2015년부터 본격적인 시행을 앞두고 있다.<sup>13</sup>

제주도는 인구밀도가 낮고 자체 오염원이 거의 없어서 국지 오염원의 방해 없이 장거리 이동 오염물질의 영향을 모니터링하기에 적합한 청정지역이다. 특히 한라산 1100 고지는 해발 1100 m에 위치하고 있어서 대기경계층 상층부를 통해 이동되는 대기오염물질의 영향을 평가하기에 적합한 조건을 갖추고 있다. 본 연구에서는 이러한 국내 배경지역에서 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지를 채취하여 그 성분을 분석하였고, 그 결과를 기초로 대기 미세먼지의 화학조성과 오염 특성을 조사하였다. 이러한 연구는 대기오염물질의 장거리 이동 특성을 이해함은 물론 최근에 그 영향이 점차 심화되고 있는 중국발 미세먼지가 한반도 대기질에 미치는 영향을 파악하는데 필요한 근거 자료로 활용될 수 있다.

## 연구 방법

### 시료 채취

미세먼지 시료는 한라산 1100 고지(33°21'N, 126°27'E)에서 채취하였다. 이 지역은 제주시 및 서귀포시 내에서 대략 15 km 정도 떨어진 해발고도 1100 m의 한라산 중턱에 위치하고 있어서 대기경계층 상층부를 통해 이동하는 대기오염물질의 거동을 관찰하는데 유리한 입지적 조건을 갖추고 있다. 그리고 측정소 주변에 점오염원과 면오염원이

없고, 주변 제2횡단도로에서 서쪽으로 약 500 m 떨어져 있어서 이동오염원의 영향을 거의 받는 않는 청정지역이다. 측정소 현장에는 소형 트레일러(3평)와 전원 설비를 갖추고 있다.<sup>11,14</sup>

PM<sub>10</sub> 및 PM<sub>2.5</sub> 시료는 PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-103, Korea)와 테프론필터(Pall Corporation, Zeflour™, 47 mm/2.0 µm, USA)를 사용하여 2012년 10월 2일부터 11월 30일까지 24시간 단위로 PM<sub>10</sub> 총 35개와 PM<sub>2.5</sub> 총 34개를 채취하였다. 시료 채취 시 샘플러의 공기 유속은 MFC (mass flow controller)가 부착된 자동시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다.

시료를 채취한 필터는 현장에서 페트리디쉬(SPL Life Science, PS, 52.7×12.6 mm)에 넣어 테프론 테입으로 밀봉한 상태로 실험실로 옮겼다. 그리고 데시케이터에서 항량이 될 때까지 건조(24~48시간)시킨 무게를 측정하여 질량농도를 측정하였다. 무게 측정이 끝난 필터는 다시 페트리디쉬에서 밀봉한 후 지퍼백에 넣어 분석하기 전까지 -20 °C 냉동고에 보관하였다.<sup>15</sup>

### 이온성분 분석

PM<sub>10</sub> 시료는 필터를 이등분하여 한 쪽은 이온 성분, 나머지 한 쪽은 원소성분 분석에 이용하였고, PM<sub>2.5</sub> 시료는 필터 전체를 이온성분 분석에 이용하였다. 수용성 이온 성분은 시료 채취 필터에 에탄올 0.2 mL를 가하여 습윤시킨 후, 초순수 30 mL를 가하여 초음파세척기에서 30분, 다시 진탕기에서 대략 200 rpm으로 1시간 동안 흔들여 용출하였다. 그리고 불용성 성분을 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 µm)로 거른 후 여액을 pH, 전기전도도 측정 및 이온 분석에 이용하였다.<sup>16</sup>

주요 양이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)은 Metrohm Modula IC (818 IC pump, 819 IC detector)를 사용하여 Metrohm Metrosep C4-150 분리관, 1.0 mL/min 유속, 50 µL 시료 주입부피, 4.0 mM HNO<sub>3</sub> 용리액의 조건으로 분석하였다. 이온크로마토그래프(IC) 분석에서 표준검정곡선은 Accustandard사의 1차 표준물질과 초순수를 사용하여 0.1~5.0 µg/mL 범위의 표준용액을 조제하여 작성하였다. 음이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>)은 동일한 IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관, 0.7 mL/min 유속, 50 µL 시료 주입부피, 1.0 mM NaHCO<sub>3</sub>/3.2 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용리액, 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 써프레스 용액의 조건으로 분석하였다. 표준검정곡선은 0.1~5.0 µg/mL 범위의 표준용액을 사용하여 작성하였다. 양이온과 음이온 표준용액은 1차 표준물질(Aldrich, 99.999% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 99.99% KNO<sub>3</sub>, 99.99% NaCl) 또는 1000 µg/L 표준용액을 사용하여 필요한 농도로 희석하여 조제하였다.

**Table 1.** Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for IC analysis (n=7)

Species	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
IDL (µg/L)	3.96.0	3.56.4	5.77.3	4.716.7	4.49.4	4.24.8
CV (%)	1.32.1	1.01.9	1.72.4	1.44.9	1.42.9	1.31.5
Species	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
IDL (µg/L)	4.98.1	1.71.5	2.9	4.1	2.8	2.7
CV (%)	1.52.5	0.40.4	2.5	3.0	1.8	1.7

또한 유기산 이온(HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)은 Metrohm IC와 Metrosep-A-SUPP-16 분리관을 이용하여 컬럼 온도를 55°C로 유지한 상태에서 분석하였다. 그리고 0.8 mL/min 유속, 100 µL 시료 주입부피, 0.75 mM NaOH/7.5 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용리액, 200 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 써프레스 용액의 분리조건으로 분석하였다. 표준검정곡선은 10~500 µg/L 범위의 표준용액을 사용하여 작성하고, 표준용액은 HCOONa와 CH<sub>3</sub>COONa (Aldrich, 99.9%)를 사용하여 조제하였다.

표준검정곡선 작성 시 검정곡선의 직선성은 상관계수 (r)가 0.999 이상이 되도록 IC 기기조건을 조절하였다. 그리고 기기검출한계(IDL)는 최소농도의 표준용액을 7회 반복 분석하여 표준편차를 구한 후, 여기에 Student-t 값 (98% 신뢰수준에서 3.14)을 곱하여 구하였으며 이 때 IC의 기기검출한계(IDL)는 Table 1과 같다.

**원소성분 분석**

원소성분은 US EPA의 ‘Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air’ 방법에 따라 마이크로파 산분해법으로 전처리하였다.<sup>17</sup> 시료 필터를 마이크로파 분해장치(Milestone, STARTD, USA)와 5.55% HNO<sub>3</sub>/16.75% HCl을 사용하여 1000 W RF power, 185°C에서 15분 동안 분해한 후 25 mL로 희석하였다. 원소성분 중 비교적 다양한 성분들은 ICP-OES (Perkin Elmer, OPTIMA 7300 DV, USA), 미량 성분들은 ICP-MS (Perkin Elmer, ELAN DRC-e, USA)로 분석하였다. 표준용액은 ICP용 1000 µg/mL 용액(AccuStandard사)과 ICP-MS용 10 µg/mL (Perkin Elmer사)를 사용하여 필요한 농도로 조제하였다. 검정곡선 작성용 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.05~5.0 µg/L, 저농도 성분들은 1~500 ng/L 범위로 조제하였다. 희석용액은 매질 보정을 위하여 산용액(3% HNO<sub>3</sub>/8% HCl 또는 2~5% HNO<sub>3</sub>)을 사용하였고, ICP 분석 시 표준검정곡선의 직선성은 상관계수(r)가 0.999 이상이 되도록 조절하였다. 이러한 방법으로 분석한 원소성분의 기기검출한계(IDL)는 ICP-OES로 분석한 Al, Ca, K, S, Fe, Na, Mg이 0.3~6.6 ng/mL, ICP-MS로 분석한 Ti, Cu, Ni, Co, Mo, Cd, Pb, Mn, Ba, Sr, V, Cr, Zn이 0.3~1.8 ng/mL의 범위를 나타내었다.

**결과 및 고찰**

**미세먼지 질량농도**

국내 배경지역인 제주도 한라산 1100 고지에서 2012년 가을철에 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지를 채취하여 이온 및 원소 성분을 분석하였다. 그리고 결과로부터 대기경계층 미세먼지의 화학조성과 입자크기별 분포 특성을 조사하였다. 연구기간의 미세먼지 질량농도는 PM<sub>10</sub> 22.4±11.6 µg/m<sup>3</sup> (n=35), PM<sub>2.5</sub> 12.6±6.2 µg/m<sup>3</sup>(n=34)이었다. 그러나 이 중 강수일(3 mm 이상)을 제외하고, 채취 일자가 동일한 시료(n=24)만을 선택하여 측정된 질량농도는 PM<sub>10</sub> 22.4±8.7 µg/m<sup>3</sup>, PM<sub>2.5</sub> 13.9±4.7 µg/m<sup>3</sup>로 PM<sub>2.5</sub> 질량농도는 PM<sub>10</sub>의 약 62.1%를 차지하였다. 그리고 PM<sub>10</sub>에서 PM<sub>2.5</sub>를 뺀 PM<sub>10-2.5</sub> 조대입자의 질량농도는 8.5±4.9 µg/m<sup>3</sup>로 PM<sub>10</sub>의 약 37.9%를 차지하였다.

**PM<sub>10</sub> 이온 및 원소 조성**

PM<sub>10</sub> 시료(n=24)의 이온성분 농도를 Table 2에 제시하였다. 여기서 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 비해염(non-sea salt) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도로 Na<sup>+</sup>을 해염 지표물질로 이용하여 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 총 농도에서 해염에서 유래된 농도를 뺀 [nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]=[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]-[Na<sup>+</sup>×0.251]의 식에 의해 계산하였다. nss-Ca<sup>2+</sup> 역시 비해염 Ca<sup>2+</sup>의 농도로 [nss-Ca<sup>2+</sup>]=[Ca<sup>2+</sup>]-[Na<sup>+</sup>×0.04]의 식에 의해 계산하였다.<sup>18,19</sup> Table 2의 결과와 같이 PM<sub>10</sub> 이온성분은 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > Mg<sup>2+</sup> > HCOO<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> > F<sup>-</sup> 순으로 높은 농도를 나타내었다. 성분들 중에는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 각각 5.45, 2.18, 2.37 µg/m<sup>3</sup>로 높고, 전체 질량의 44.6%를 차지하였다. 반면에 Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup> 농도는 0.29~0.51 µg/m<sup>3</sup>, HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 농도는 0.05~0.16 µg/m<sup>3</sup> 수준으로 인위적 기원의 2차 오염물질에 비해서는 낮은 농도를 나타내었다.

일반적으로 도시지역 미세입자의 경우, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 비해 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 기여율이 상대적으로 높은 경향을 보인다. 이는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 발생이 에너지 사용량과 관련성이 크기 때문이다. 선행 연구를 보면, PM<sub>10</sub>에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 성분비는 도시 지역인 서울, 청주, 광주에서 각각 1.65, 1.51, 1.16의 값을 보이고 있다.<sup>20,21</sup> 또 중국 베이징과 상하이에서는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 성분비가 각각 1.38, 1.74로 보고되었다.<sup>22,23</sup> 그러나 본 연구에서 한라산 1100 고지의 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 비는 2.3으로 도시지역들에 비해 더 큰 값을 나타내었다. 이처럼 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 상대적으로 더 큰 비율을 나타내는 것은 NO<sub>x</sub>의 배출 영향이 도시지역에 비해 낮음을 의미한다.

대기 입자 중 미량 금속성분은 여러 경로를 통해서 유입된다. 자연발생적으로는 토양의 비산, 암석의 풍화, 삼림화재, 해염의 방출, 식물 등에 의해 발생한다.<sup>24</sup> 반면에 인위적으로는 연료의 연소, 제련소 등의 산업시설, 폐기물 소각 등에 의해 발생된다. 특히 도심환경에서 미량 무기성분은 다양한 인위적 배출원에 의해 배출되고 있고, 도시지역 미세먼지 중에는 중금속을 비롯한 여러 위해성 물질들이 함유되어 있어서 인체에 피해를 주고 있다.<sup>25</sup> PM<sub>10</sub> 미세먼지에서 주요 원소성분은 S > Ca > Fe > Na > Al > K > Mg > Cr > V > Zn > Ni > Pb > Mn > Ti > Ba > Cu > Mo > Sr > Co > Cd 순으로 높은 농도를 나타내었다. 이 중 인위적 기원의 S 농도가 702 ng/m<sup>3</sup>로 가장 높았고, 그 다음으로 주요 토양 성분인 Ca, Fe의 농도가 각각 260, 243 ng/m<sup>3</sup>, 그리고 해염 기원인 Na, Mg가 228, 105 ng/m<sup>3</sup>로 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. 그 밖에 생체소각 (biomass burning)이나 토양 등에서 유래된 K이 76 ng/m<sup>3</sup>로 비교적 높은 농도를 나타내었다. 또 주요 중금속 성분들은 Cr, Zn, Ni, Pb, Mn, Cu, Cd이 각각 26, 21, 14, 11, 8, 2, 0.1 ng/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다. 또한 PM<sub>10</sub> 미세먼지에서 이러한 원소성분들의 조성은 주요 인위적 기원 성분(S, Pb, Zn)이 40.6%, 토양기원 성분(Al, Ca, Fe)이 33.7%, 해염기원 성분(Na, Mg)이 16.8%의 조성을 보였고, 이들 성분들이 전체적으로 91.1%를 차지하였다.

### PM<sub>2.5</sub> 이온 조성

대기오염물질의 경우 배출원에서 대기 중으로 직접 배

출되는 1차 오염물질보다는 대기 중에서 각종 화학반응을 일으켜 생성되는 2차 오염물질이 더 중요한 의미를 갖는다.<sup>26</sup> PM<sub>2.5</sub> 초미세먼지는 기체상 전구물질이 대기 중에서 다양한 물리화학적 반응을 일으켜 생성된 2차 오염물질을 다량 포함한다. 특히 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, EC (elemental carbon), OC (organic carbon) 등 인위적 기원 성분들을 더 많이 포함하고 있어서 위해성이 큰 것으로 나타나고 있다.<sup>4,10,27</sup> 그리고 기후변화, 시정장애에 영향을 미치는 물론 폐렴, 폐기능 손실, 천식 등 호흡기 질환이나 심장혈관, 암 발생과도 관련이 큰 것으로 보고되고 있다.<sup>8,28</sup> 이처럼 PM<sub>2.5</sub> 초미세먼지는 인체에 대한 위해도가 조대입자에 비해 매우 클 뿐만 아니라 대기 중에서 체류시간이 약 7일 정도로 PM<sub>10</sub>에 비해 2~3배 길기 때문에 장거리 이동에 의해 주변국들에게도 영향을 미치는 것으로 조사되고 있다. 미국에서는 1997년에 미세먼지의 인체영향에 대한 연구를 기초로 직경 2.5 μm 이하의 미세입자에 대한 기준을 설정하였다. 그리고 연평균 15 μg/m<sup>3</sup>, 일평균 35 μg/m<sup>3</sup>의 환경기준을 적용하고 있다. 특히 2006년에는 PM<sub>2.5</sub>의 기준을 일평균 65 μg/m<sup>3</sup>에서 35 μg/m<sup>3</sup>으로 더욱 강화하여 관리하고 있다.

한라산 1100 고지의 PM<sub>2.5</sub> 수용성 이온성분 농도는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > K<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > HCOO<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 순으로 높게 나타났다. 특히 PM<sub>2.5</sub> 미세입자에서는 2차 오염물질인 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 각각 4.84, 1.98, 1.27 μg/m<sup>3</sup>로 상대적으로 높고, 전체 질량의 58.2%를 차지하였다(Table 2). 반면에 Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>의 해염과 토양 성분은 이들에 비해 훨씬 낮은 농도를 나타내었다. 또 HCOO<sup>-</sup>와 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 유기산이온 농도 역시 0.03~0.11 μg/m<sup>3</sup>의 낮은 수준을 보였다. 일반적으로 대기 중의 유기산 성분은 약 90%가 기체 상태로 존재하고, 10% 미만이 입자상으로 존재하며, 이 중 80%가 1.0 μm 미만의 미세입자에 존재한다고 알려져 있다.<sup>29</sup>

**Table 2.** Concentrations and their ratios of ionic species in PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and PM<sub>10-2.5</sub> particles

Species	Concentration (μg/m <sup>3</sup> )			PM <sub>10</sub> /PM <sub>2.5</sub> Ratio	PM <sub>10-2.5</sub> /PM <sub>2.5</sub> Ratio
	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10-2.5</sub>		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.18	1.98	0.21	1.11	0.11
Na <sup>+</sup>	0.51	0.13	0.38	3.31	2.92
K <sup>+</sup>	0.21	0.16	0.05	1.31	0.31
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.29	0.08	0.21	3.72	2.63
Mg <sup>2+</sup>	0.11	0.04	0.07	2.54	1.75
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5.45	4.84	0.63	1.15	0.13
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.37	1.27	1.10	1.86	0.87
Cl <sup>-</sup>	0.44	0.15	0.30	3.35	2.00
F <sup>-</sup>	0.03	0.01	0.02	2.57	2.00
HCOO <sup>-</sup>	0.05	0.03	0.02	1.62	0.67
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.16	0.11	0.05	1.48	0.45
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.03	0.01	0.01	2.58	1.00

**PM<sub>10-2.5</sub> 이온 조성**

미국 EPA에서는 직경이 2.510 μm인 PM<sub>10-2.5</sub> 입자를 “흡입 가능한 조대입자(inhalable coarse particulate matter)”로 구분하여 관리할 계획을 세우고 있다. 현재 미국의 PM<sub>10</sub> 일평균 기준은 150 μg/m<sup>3</sup>이다. 그러나 PM<sub>10</sub>은 부분적으로 PM<sub>2.5</sub>과 중복되기 때문에 이를 고려하여 PM<sub>10-2.5</sub> 기준을 새롭게 제정할 예정이다. PM<sub>10-2.5</sub> 기준은 일평균 70 μg/m<sup>3</sup>로 제안된 상태이며, 교통이 밀집한 포장 도로, 산업 시설 또는 건설현장에서 재 비산되는 먼지 등을 규제하기 위한 목적으로 시행된다. 따라서 비포장도로, 시골 노천지 등의 비산먼지나 농경지, 광산에서 발생하는 먼지는 규제대상에서 제외시키고 있다.<sup>2</sup> 그러나 아직까지 PM<sub>10-2.5</sub> 기준은 최종 승인을 남겨두고 있고, 2009년부터 2012년까지 3년간의 수집 자료를 토대로 대기환경기준이 설정될 것으로 보인다. 그리고 2016년 이후에 주정부별로 저감대책을 수립하고, 작성된 저감 계획을 토대로 2018년까지 기준을 달성하도록 유도하고 있다.<sup>30</sup>

한라산 1100 고지에서 가을철에 집중측정을 통해 채취한 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 입자의 분석결과를 기초로 PM<sub>10-2.5</sub> 조대입자에서 수용성 이온성분의 농도를 구하였다(Table 2). 이온성분은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Na<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > HCOO<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 순으로 높은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. 그리고 PM<sub>10-2.5</sub> 입자에서는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 각각 0.63, 0.21, 1.10 μg/m<sup>3</sup>로 전체 질량의 22.8%를 차지하여 PM<sub>2.5</sub>보다 훨씬 더 낮은 조성비를 나타내었다. 이온성분들 중에서도 특히 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>이 PM<sub>2.5</sub>에 비해 훨씬 낮은 농도를 보였다. 반면에 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>은 PM<sub>2.5</sub> 미세입자에 비해 상대적으로 농도가 더 높은 경향을 보이고 있다.

**조대입자와 미세입자 조성 비교**

채취 시간이 동일한 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 미세먼지 시료(n=24)를 대상으로 조대입자(coarse particle, PM<sub>10-2.5</sub>)와 미세입자(fine particle, PM<sub>2.5</sub>) 성분의 농도를 비교하여 입경별 분포 특성을 조사하였다. Fig. 1의 결과와 같이 특히 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup> 농도는 PM<sub>10-2.5</sub>에서 각각 0.21, 0.63, 0.05 μg/m<sup>3</sup>, PM<sub>2.5</sub>에서 1.98, 4.84, 0.16 μg/m<sup>3</sup>로 미세입자에서 각각 9.4, 7.7, 3.2배 더 높은 농도를 나타내었다. 또 HCOO<sup>-</sup>와 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 역시 조대입자보다는 미세입자에서 다소 더 높은 농도를 보였다. 이처럼 주요 2차 오염물질과 유기산 성분들은 대부분 조대입자보다는 미세입자에서 더 높은 농도 분포를 보이는 것으로 조사되었다.

또한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 PM<sub>10-2.5</sub>와 PM<sub>2.5</sub>에서 각각 1.10, 1.27 μg/m<sup>3</sup>로 조대입자와 미세입자에서 고르게 분포되는 경향을 보이고 있다. 반면에 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>은 PM<sub>10-2.5</sub>에서 각각 0.38, 0.30, 0.21 μg/m<sup>3</sup>, PM<sub>2.5</sub>에서 0.13, 0.15, 0.08 μg/m<sup>3</sup>로 조대입자에서 2.9, 2.0, 2.6배 더 높은 농도를 나타내었고, 해염, 토양 성분들은 인위기원의 성분들과 달리 대부분 조대입자에 분포하는 경향을 보였다.

수용성 이온성분들의 조성은 Fig. 2의 결과와 같이 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>은 조대입자에서 23.2%의 조성비를 보인 반면 미세입자에서는 55.0%의 조성을 나타내어 큰 차이를 보였다. 마찬가지로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>도 조대입자에서 6.4%, 미세입자에서 22.5%로 이 역시 미세입자에서 훨씬 높은 조성비를 나타내었다. 반면에 해염기원의 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>과 토양기원의 nss-Ca<sup>2+</sup>은 조대입자에서 각각 9.5, 9.7, 6.7%, 미세입자에서 1.5, 1.5, 0.9%로 조대입자에서 훨씬 더 높은 조성비를 나타내었다.

그리고 발생기원별 조성비는 조대입자에서 인위적 성분(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)이 63.5%, 해염 성분(Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) 19.2%,

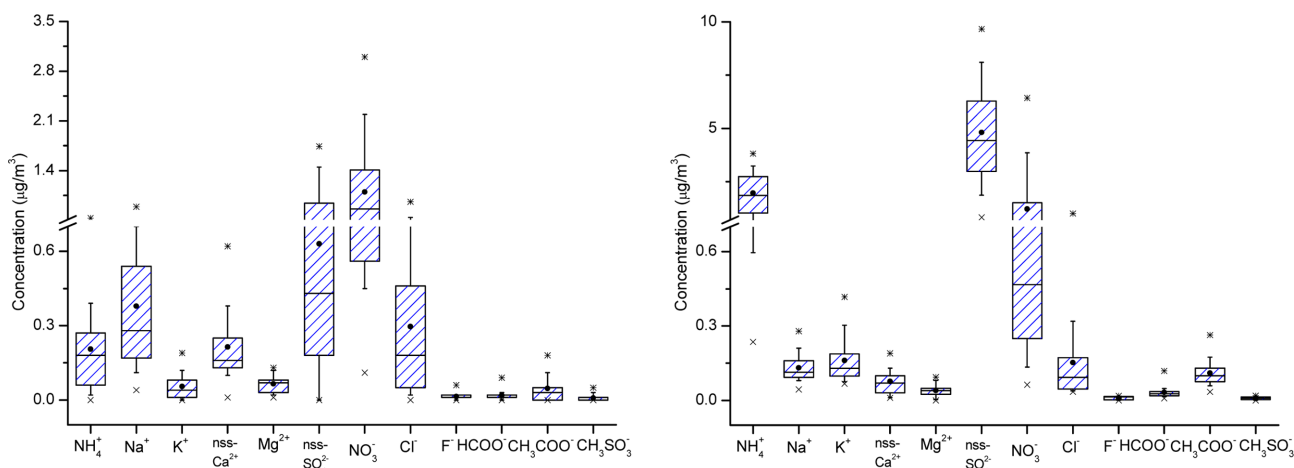


Figure 1. Concentration comparison of ionic species in coarse (left) and fine (right) particles.

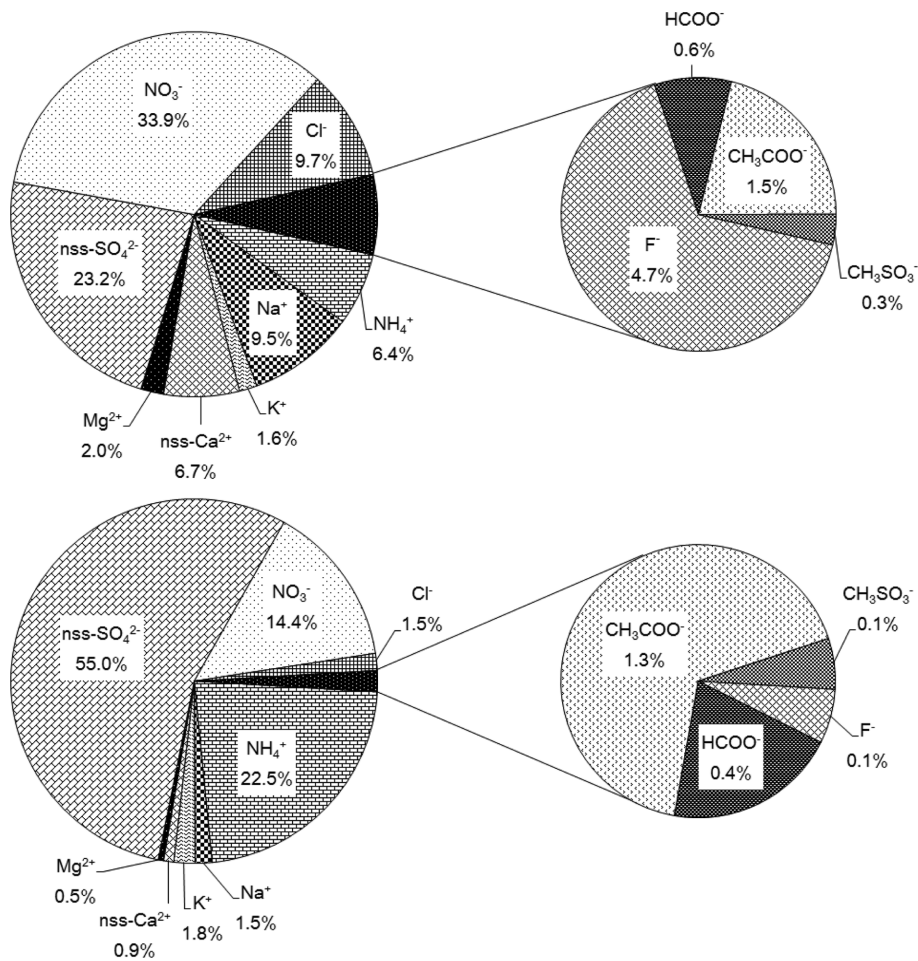


Figure 2. Composition ratios of ionic species in coarse (upper) and fine (lower) particles.

토양 성분( $nss-Ca^{2+}$ ) 6.7%의 조성을 보이지만, 미세입자에서는 이들 조성비가 각각 91.9%, 3.3%, 0.9%로 큰 차이를 보이는 것으로 확인되었다. 또한 유기산 성분( $HCOO^-$ ,  $CH_3COO^-$ )은 조대입자에서 2.1%, 미세입자에서 1.7%로 입자크기별로 큰 차이를 보이지 않는 것으로 조사되었다. 이러한 결과를 종합해 보면 한라산 1100 고지 미세먼지의 수용성 이온성분들은  $NH_4^+$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $K^+$ ,  $CH_3COO^-$ 이 주로 미세입자에 분포하고,  $NO_3^-$ 은 미세입자와 조대입자에 고르게 분포하지만,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $nss-Ca^{2+}$ 은 조대입자에 더 많이 분포하는 특징을 보이고 있다.

#### 미세먼지의 산성화 및 중화 특성

대기 중으로 방출된 황산화물과 질소산화물은 산화과정을 거쳐 주로 황산과 질산 형태로 대기 에어로졸에 유입된다. 그리고 암모니아나 토양의 염기성 물질과 중화반응을 일으켜 입자상 황산염, 질산염으로 전환된다. 따라서  $SO_4^{2-}$ 과  $NO_3^-$ 의 농도를 측정하면 황산과 질산에 의한

산성화 기여도를 대략적으로 평가할 수 있다.

본 연구에서는  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$  이온성분 분석 결과로부터 무기산 음이온인  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ 과 주요 유기산 음이온  $HCOO^-$ ,  $CH_3COO^-$ 를 중심으로 이들의 산성화 기여율을 조사하였다. 즉 분석한 모든 산성 음이온의 당량농도 합에 대한  $SO_4^{2-}$  또는  $NO_3^-$  당량 농도비를 비교하는 방법으로 두 성분의 산성화 기여도를 평가하였다.<sup>31</sup> 이렇게 측정된  $SO_4^{2-}$ 과  $NO_3^-$  무기산 음이온의 기여율은  $PM_{10}$ 에서 97.6%이었고,  $PM_{2.5}$ 에서 96.7%를 나타내었다. 그리고  $PM_{10}$ 에서  $SO_4^{2-}$ 과  $NO_3^-$  각각의 기여율은 76.5%와 21.1%이었다. 또한  $PM_{2.5}$ 에서 이들 각각의 기여율은 80.6%와 16.1%를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 대기 미세먼지에서 산성화는 대부분 황산과 질산에 의해 일어나고 있음을 확인할 수 있었다.

또 유기산의 산성화 기여율을 위와 동일한 방법으로 조사하였다. 대기 중의 유기산은 aliphatic acid, olefinic acid, aromatic acid 등 100종 이상의 다양한 카르복시산 형태로 존재한다. 그리고 이 중에서 가장 다량인 성분은 포름산과

아세트산인 것으로 알려져 있다.<sup>16</sup> 본 연구에서는 HCOO<sup>-</sup>와 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>의 당량농도를 기준으로 유기산의 산성화 기여율을 조사하였다. 그 결과 PM<sub>10</sub>에서 두 유기산의 산성화 기여율은 1.8%, PM<sub>2.5</sub>에서는 2.4%로 무기산에 비해 훨씬 낮은 결과를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 한라산 1100 고지 미세먼지의 산성화는 주로 강산인 무기산에 의해 일어나고 있으며, 약산인 유기산이 산성화에 미치는 영향은 훨씬 낮음을 알 수 있었다.

또한 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>에서 주요 산성 음이온 당량농도의 합과 염기성 양이온 당량농도의 합을 상호 비교하여 미세먼지의 중화 특성을 조사하였다. 대기 중 산성 물질들은 대부분 암모니아나 토양의 염기성 물질(CaCO<sub>3</sub>, CaO, Mg(OH)<sub>2</sub> 등)에 의해 중화되고, 이 중에서도 NH<sub>3</sub>와 CaCO<sub>3</sub>의 중화 기여율이 큰 것으로 알려져 있다.<sup>32</sup> 따라서 다음의 식 (1)에 의해 중화인자(Neutralization Factor, NF)를 구하고, 그 결과를 비교하면 이들 각각에 의한 중화 기여율을 개략적으로 평가할 수 있다.<sup>16,33</sup> 식 (1)에서 [X]는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>과 nss-Ca<sup>2+</sup>의 당량농도이며, [nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>], [HCOO<sup>-</sup>], [CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>]는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>의 당량농도이다.

$$NF = \frac{[X]}{[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [HCOO^-] + [CH_3COO^-]} \quad (1)$$

본 연구에서 분석한 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 이온 농도로부터 위 식에 의해 중화인자를 계산한 결과, 암모니아에 의한 중화율은 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>에서 각각 77%와 86%이었다. 반면에 탄산칼슘에 의한 중화율은 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>에서 각각 10%와 4%로 NH<sub>3</sub>보다는 그 기여율이 훨씬 낮은 것으로 조사되었다. 그리고 암모니아에 의한 중화율은 PM<sub>10</sub>보다 PM<sub>2.5</sub>에서 더 큰 경향을 보이거나 탄산칼슘에 의한 중화율은 PM<sub>2.5</sub>보다 오히려 PM<sub>10</sub>에서 더 큰 특징을 나타내었다.

또한 Table 3의 결과와 같이 PM<sub>10</sub>의 경우 양이온 당량농도의 합은 0.169 μeq/m<sup>3</sup>, 음이온 당량농도의 합은 0.166 μeq/m<sup>3</sup>로 조사되었다. 그리고 PM<sub>2.5</sub>에서는 이 값이 각각 0.125, 0.124 μeq/m<sup>3</sup>로 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 모두 양이온과 음이온 당량농도의 합은 잘 일치하였다. 그리고 이들 산성 음이온 당량농도 합과

염기성 양이온 당량농도의 합 간의 상관성을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 이들 상호 간의 상관성은 PM<sub>10</sub>에서 상관계수가 r=0.992이었고, PM<sub>2.5</sub>에서는 r=0.995로 양호한 상관성을 나타내는 것으로 확인되었다. 이러한 결과를 기초로 판단해 보면, 한라산 1100 고지에서 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 미세먼지의 산성화와 중화는 주로 이들 성분들에 의해 일어나고 있음을 알 수 있다.

### 미세먼지 성분들 간 상관성

한라산 1100 고지의 미세먼지 조성 특성을 살펴보기 위하여 구성 성분들 간의 상관성을 조사하였다. 통계프로그램(SPSS 12)을 이용하여 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 미세먼지 이온성분들 간의 상관계수(r)를 구하여 각 성분들 간의 상관성을 비교해 본 결과, PM<sub>10</sub> 이온성분들 간 상관성은 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 상관계수가 0.88, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 K<sup>+</sup>의 상관계수가 0.60으로 비교적 높게 나타났다. 이러한 결과로 보아 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등의 염 형태로 포함되어 있을 가능성이 큰 것으로 추정된다. 다음으로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>과의 상관계수가 0.61로 비교적 높았다. 미세먼지에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 주로 HNO<sub>3</sub>와 NH<sub>3</sub>가 반응하여 생성된 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 또 해염 농도가 높은 조건에서 HNO<sub>3</sub>은 NaCl과 반응하여 조대입자에서 NaNO<sub>3</sub>을 생성하는 것으로 알려져 있다.<sup>34</sup> Na<sup>+</sup>과 Cl<sup>-</sup>의 상관계수는 0.88로 높아 해염의 유입 가능성이 큰 것으로 보인다. 그리고 토양기원의 nss-Ca<sup>2+</sup>은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>과 상관계수가 0.68, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 0.51로 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> 형태의 염으로 존재 할 가능성이 큰 것으로 판단된다.

또한 PM<sub>2.5</sub> 초미세먼지의 각 이온성분들 간 상관성은 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>과의 상관계수가 0.84로 가장 높은 상관성을 보였고, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 K<sup>+</sup>의 상관계수도 0.71로 비교적 높은 상관성을 나타내었다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 간의 상관계수가 0.56, 해염성분인 Na<sup>+</sup>과 Cl<sup>-</sup>의 상관계수 0.73으로 이들 성분들 간의 상관성은 PM<sub>10</sub>에 비해 더 낮은 상관성을 나타내었다. 반면에 PM<sub>10-2.5</sub> 조대입자 성분들은 Na<sup>+</sup>과 Cl<sup>-</sup>만이 상관계수가 0.75로 비교적 높았고, 이를 제외한 나머지 성분들은 모두 낮은 상관성을 나타내었다.

**Table 3.** Equivalent concentrations of major cationic and anionic species in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> fine particulate matter

Concentration (μeq/m <sup>3</sup> )							
PM <sub>10</sub>				PM <sub>2.5</sub>			
Cation	Anion			Cation	Anion		
H <sup>+</sup>	0.008	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.127	H <sup>+</sup>	0.005	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.100
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.015	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.035	nss-Ca <sup>2+</sup>	0.004	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.020
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.131	HCOO <sup>-</sup>	0.001	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.109	HCOO <sup>-</sup>	0.001
K <sup>+</sup>	0.006	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.002	K <sup>+</sup>	0.004	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.002
Mg <sup>2+</sup>	0.009	F <sup>-</sup>	0.001	Mg <sup>2+</sup>	0.003	F <sup>-</sup>	0.001
Total	0.169		0.166	Total	0.125		0.124

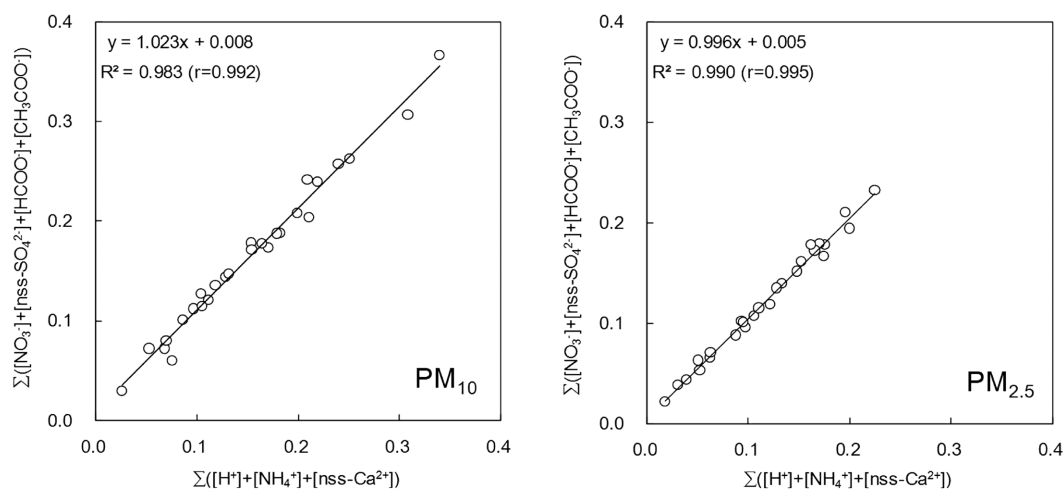


Figure 3. Correlations between the sums of acid-conjugated anions and counter cations in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> fine particulate matter.

### 미세먼지 오염원 특성

한라산 1100 고지 미세먼지 성분의 배출원 특성을 확인하기 위하여 통계 프로그램(SPSS 12)을 이용하여 요인분석(factor analysis)을 실시하였다.<sup>10,35</sup> 요인분석은 최적인자의 수를 고유값 1 이상으로 정하여 PM<sub>10-2.5</sub>와 PM<sub>2.5</sub> 이온성분에 대해 모두 3개의 인자를 추출하였고, 베리맥스(Varimax) 회전법을 이용하여 산출하였다.

PM<sub>10-2.5</sub> 조대입자 성분의 요인분석 결과에서는 전체 인자 중 61.2%의 설명력을 보였고, 첫 번째 인자에는 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, 두 번째 인자에는 nss-Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, 세 번째 인자는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 성분이 상대적으로 높은 적재값을 나타내었다(Table 4). 이러한 요인분석 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, PM<sub>10-2.5</sub> 조대입자는 해양, 토양, 인위적 오염원 순으로 영향을 많이 받은 것으로 판단된다.

또한 PM<sub>2.5</sub> 미세입자의 요인분석에서는 모두 3개 인자를

Table 4. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in PM<sub>10-2.5</sub> coarse particles

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.21	-0.02	0.91
Na <sup>+</sup>	0.93	0.19	0.00
K <sup>+</sup>	-0.18	0.07	-0.05
nss-Ca <sup>2+</sup>	-0.16	0.68	-0.18
Mg <sup>2+</sup>	0.32	0.75	-0.24
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.31	0.56	0.56
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.51	0.13	0.47
Cl <sup>-</sup>	0.79	0.21	-0.36
HCOO <sup>-</sup>	0.21	0.75	0.18
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.15	0.28	-0.54
Eigenvalue	2.1	2.1	1.9
Variance (%)	21.2	20.9	19.2
Cumulative (%)	21.2	42.1	61.2

Table 5. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in PM<sub>2.5</sub> fine particles

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.87	0.06	-0.12
Na <sup>+</sup>	0.03	0.06	0.94
K <sup>+</sup>	0.77	0.23	0.18
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.78	-0.08	0.03
Mg <sup>2+</sup>	0.84	-0.14	-0.02
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.81	0.32	0.10
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.41	-0.37	-0.35
Cl <sup>-</sup>	0.08	-0.09	0.89
HCOO <sup>-</sup>	0.04	0.96	0.09
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.14	0.90	-0.14
Eigenvalue	3.5	2.1	1.9
Variance (%)	35.3	20.5	18.8
Cumulative (%)	35.3	55.8	74.6

추출했을 때 74.6% 설명력을 보였고, 첫 번째 인자에서는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup> 성분이 높은 적재값을 나타내었다(Table 5). 두 번째 인자는 유기산 성분인 HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 성분만이 높은 적재값을 나타내었고, 세 번째 인자는 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>이 높은 적재값을 나타내었다. 이러한 요인분석 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, 한라산 1100 고지의 PM<sub>2.5</sub> 미세입자는 인위적 기원과 토양의 영향이 크고, 다음으로 식물과 해염의 영향을 받고 있는 것으로 추정된다.

### 결론

국내 배경지역인 제주도 한라산 1100 고지에서 2012년 가을철에 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지를 채취하여 이온 및 원소 성분을 분석한 결과로부터 대기경계층 미세먼지의 화학



조성과 입자크기별 분포 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

PM<sub>10</sub> 질량농도는 22.4±8.7 µg/m<sup>3</sup>, PM<sub>2.5</sub> 질량농도는 13.9±4.7 µg/m<sup>3</sup>, PM<sub>10-2.5</sub> 질량농도는 8.5±4.9 µg/m<sup>3</sup>로 조사되었다. PM<sub>2.5</sub> 미세입자에서는 2차 오염물질인 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 각각 4.84, 1.98, 1.27 µg/m<sup>3</sup>로 상대적으로 높고, 전체 질량의 58.2%를 차지하였다. 반면에 PM<sub>10-2.5</sub> 조대입자에서는 이들 세 성분의 농도가 각각 0.63, 0.21, 1.10 µg/m<sup>3</sup>로 전체 질량의 22.8%를 차지하였다.

수용성 이온성분들 중 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>은 주로 미세입자에 분포하고, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 미세입자와 조대입자에 고르게 분포하나, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>은 조대입자에 더 많이 분포하는 특징을 나타내었다. 그리고 PM<sub>10</sub> 원소성분은 인위적 기원 성분(S, Pb, Zn)이 40.6%, 토양기원 성분(Al, Ca, Fe)이 33.7%, 해양기원 성분(Na, Mg)이 16.8%로 전체의 91.1%를 차지하였다.

한라산 1100 고지에서 대기 미세먼지의 산성화는 주로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>과 HNO<sub>3</sub>에 의해 일어나고, 유기산인 HCOOH와 CH<sub>3</sub>COOH의 영향은 이보다 훨씬 낮음을 알 수 있었다. 반면에 산성물질의 중화는 주로 암모니아에 의해 일어나고 있고, 암모니아에 의한 중화율은 PM<sub>10</sub>보다 PM<sub>2.5</sub>에서 더 크나 탄산칼슘에 의한 중화율은 PM<sub>2.5</sub>보다 오히려 PM<sub>10</sub>에서 더 큰 특징을 나타내었다.

요인분석 결과를 기초로 미세먼지 성분들의 오염원 특성을 조사해 본 결과, PM<sub>10-2.5</sub> 조대입자는 해양, 토양, 인위적 오염원 순으로 영향을 많이 받지만, PM<sub>2.5</sub> 미세입자는 인위적 기원과 토양의 영향이 더 크고, 상대적으로 해양의 영향은 이보다 작은 것으로 추정된다.

**Acknowledgments.** 이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(과제번호: NRF-2010-0025296).

## REFERENCES

- Kim, Y. J.; Kim, K. W.; Kim, S. D.; Lee, B. K.; Han, J. S. *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 593.
- Woo, J. H. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.* **2009**, *25*(6), 579.
- Colbeck, I. *Environmental Chemistry of Aerosols*; Blackwell Publishing Ltd.: U.K., 2008; p 16.
- McMurry, P.; Shepherd, M.; Vickery, J. *Particulate Matter Science for Policy Makers: A NARSTO Assessment*, Chapter 3; Cambridge University Press: U.K., 2004; p 103.
- Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics*; John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A., 1998; p 408.
- Wolff, G. T.; Korsog, P. E.; Kelly, N. A.; Ferman, M. A. *Atmos. Environ.* **1985**, *19*(8), 1341–1349.
- Hwang, G.; Lee, M.; Shin, B.; Lee, G.; Lee, J.; Shim, J. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.* **2008**, *24*(5), 501.
- He, Z.; Kim, Y. J.; Ogunjobi, K. O.; Kim, J. E.; Ryu, S. Y. *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 1795.
- Oh, M. S.; Lee, T. J.; Kim, D. S. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.* **2009**, *25*(2), 108.
- Kang, C. H.; Kim, W. H.; Han, J. S.; Sunwoo, Y.; Moon, K. C. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.* **2003**, *19*(3), 263.
- Hong, S. B.; Jung, D. S.; Lee, S. B.; Lee, D. E.; Shin, S. H.; Kang, C. H. *Analytical Science & Technology* **2011**, *24*(1), 24.
- Kim, W. H.; Song, J. M.; Ko, H. J.; Kim, J. S.; Lee, J. H.; Kang, C. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*(11), 3651.
- Park, H. W.; Jo, Y. M. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.* **2013**, *29*(4), 486.
- Kang, C. H.; Kim, W. H.; Lee, W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, *24*(3), 363.
- Lee, D. E.; Kim, W. H.; Ko, H. J.; Oh, Y. S.; Kang, C. H. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.* **2013**, *29*(3), 325.
- Lee, D. E.; Kim, W. H.; Jo, E. K.; Han, J. H.; Kang, C. H.; Kim, K. H. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.* **2011**, *27*(5), 603.
- Mainey, A.; William, T. *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air*, Chapter IO-3: US Environmental Protection Agency, EPA/625/R-96/010a, 1999; p 3.0-1.
- Ho, K. F.; Lee, S. C.; Chan, C. K.; Yu, J. C.; Chow, J. C.; Yao, X. H. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*(1), 31.
- Nishikawa, M.; Kanamori, S.; Kanamori, N.; Mizoguchi, T. *Science of the Total Environment* **1991**, *107*, 13.
- Lee, B. K.; Kim, Y. H.; Ha, J. Y.; Lee, D. S. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.* **2005**, *21*(4), 439.
- Park, M. H.; Kim, Y. P.; Kang, C. H.; Shim, S. G. *J. Geophysical Research* **2004**, *109*(D19S13), 1.
- Wang, Y.; Zhuang, G.; Tang, A.; Yuan, H.; Suna, Y.; Chen, S.; Zheng, A. *Atmos. Environ.* **2005**, *39*, 3771.
- Wang, Y.; Zhuang, G.; Zhang, X.; Huang, K.; Xu, C.; Tang, A.; Chen, J.; An, Z. *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 2935.
- Moon, J. Y.; Kim, Y. B.; Lee, J. Y.; Jeong, G. H. *Analytical Science & Technology* **2001**, *14*(5), 442.
- Choi, B. J.; Kim, K. H. *Analytical Science & Technology* **2003**, *16*(2), 143.
- Park, G. H.; Cho, J. G. *The Annual Report of Busan Metropolitan city of Health & Environment* **2009**, *19*(1), 187.
- Lee, H. S.; Kang, B. W. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 739.
- Holler, R.; Tohno, S.; Kasahara, M.; Hitzenberger, R. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*(8), 1267.
- Khwaja, H. A. *Atmos. Environ.* **1995**, *29*(1), 127.
- US EPA, *Proposal to Revise the National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter 2005* (<http://www.epa.gov/particles/fs20051220pm.html>).
- Hong, S. B.; Jung, D. S.; Lee, S. B.; Lee, D. E.; Shin, S. H.; Kang, C. H. *Analytical Science & Technology* **2011**, *24*(1),

24. 22, 1649.
32. Kang, C. H.; Kim, W. H.; Ko, H. J.; Hong, S. B. *Atmos. Res.* **2009**, *94*(2), 345.
33. Galloway, J. N.; Keene, W. C. *Tellus* **1989**, *41B*, 427.
34. Wall, S. M.; John, W.; Ondo, J. L. *Atmos. Environ.* **1988**, *22*, 1649.
35. Oravijrvi, K.; Timonen, K. L.; Wiikinkoski, T.; Ruuskanen, A. R.; Heinnen, K.; Ruuskanen, J. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*(8), 1013.
-