

ORIGINAL ARTICLE

한라산 1,100 m 지역의 대기 중 PM_{2.5}의 수용성 이온 조성

이기호 · 허철구*

제주대학교 환경공학과

The Water Soluble Ionic Composition of PM_{2.5} at 1,100 m-Highland of Mt. Hallasan on Jeju Island, Korea

Ki Ho Lee, Chul Goo Hu*

Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

Abstract

The ambient mass concentration and chemical composition of the PM_{2.5} were determined at the highland site with 1,100 m above sea level on Jeju Island from June 2013 to November 2014. Yearly averaged mass concentration of PM_{2.5} was $11.97 \pm 8.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$. PM_{2.5} concentrations were highest during the spring, while they tended to be lowest during the summer. Eight water soluble ionic species attributed 45.5% to PM_{2.5} mass. SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ were major ions, which occupied to 27.9%, 3.7% and 12.3%, respectively. The greatest contributors to total mass concentration of water-soluble ions contained in PM_{2.5} were sulfate, ammonium and nitrate. These three ions accounted for 96.6% in total ions mass concentration of PM_{2.5}. We could infer that these three secondary ions exist mostly in the form of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4NO_3 . Ca^{2+} and Mg^{2+} had a good relationship and with $r=0.9$. The molar ratio of $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ in this study was lower than the value observed in sea water and higher than that in soil dust, indicating that these two ions originated from other sources rather than ocean and soil dust in this study.

Key words : PM_{2.5}, Water-soluble ions, 1,100 m-highland, Jeju island

1. 서론

대기질의 악화문제에 관한 대중의 관심이 대기오염물질의 거동에 대한 심도있는 연구를 수행하는 계기가 된다. 급속한 도시화와 인구밀도의 증가는 대기오염물질의 배출 증가로 이어질 수밖에 없다. 이러한 배출로 인해 도시지역에서는 대기질 악화로 인한 가시도 감소와 건강에의 영향이 초래되기도 한다. 특히 대기 중 입자상물질은 가시도 악화에 크게 기여한다. 또한 입자상물질은 호흡기계와 심장혈관계에의 악영향을 미칠 수 있으므로 인체

건강에 위협이 되기도 할 뿐 아니라 기후변화에도 크나큰 영향을 미치고 있다(Seinfeld and Pandis, 1998; He et al., 2001).

우리는 대기오염의 수준을 판단하기 위한 각종 평가요소를 개발하여 사용하고 있다. 물론 그 중에서 입자상물질의 농도는 가장 민감한 지표 중의 하나라고 할 수 있다. 다양한 환경조건하에서 입자상물질의 거동에 관한 여러 가지 양상을 평가하고 규명하기 위해 수많은 측정을 행하고 있다. 배출과정이 다르면 화학적 조성도 달라지므로 입자상물질의 조성에 관한 데이터를 조사함으로써

Received 7 March, 2016; Revised 15 April, 2016;

Accepted 20 April, 2016

*Corresponding author : Chul-Goo Hu, Dept. of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea
Phone : +82-64-754-3443
E-mail : huchulgo@jeju.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

써 입자상 물질에 관한 유용한 해석을 할 수 있다. 입자상 물질의 크기분포와 화학적 조성은 환경에 대한 입자상 물질의 역할을 정량화하는데도 중요하다. 따라서 입자상 물질이 환경에 미치는 영향을 평가하기 위해서는 대기 중 입자상물질의 입경별 화학적 조성에 관한 정확하고 다양한 정보가 요구된다(Kim et al., 2006).

입자상물질에서도 아주 미세한 입자는 주로 인위적인 오염원에서 기인할 뿐 아니라 햇빛과도 효과적으로 작용하기 때문에 공중보건과 기후변화에서 지대한 관심거리가 되고 있다. 인위 기원의 입자상물질은 전형적으로 sulfate, nitrate, black carbon 그리고 유기탄소 등과 같은 여러 가지 유기 및 무기물질로 구성되어 있다(Lim et al., 2012). 따라서 이러한 입자상물질을 구성하고 있는 주요 성분들의 오염원과 오염지역을 찾는 것은 입자상물질의 환경에의 영향을 평가하는데 아주 중요하다고 할 수 있다.

이처럼 입경분포와 화학적 조성에 관한 측정은 입자상물질 연구에 있어서 필수적인 부분이다. 따라서 양이온과 음이온의 형태로 입자상물질에 존재하는 수용성 이온들에 대한 정량적 분석도 필요한 것이다. 입자상물질을 구성하고 있는 성분들의 농도는 물론이고 성분들간의 상대적 관련성에 대해 분석함으로써 각종 배출과정에 대한 기본적인 양상들이 평가될 수 있다.

제주도는 서쪽으로는 중국, 북쪽으로는 한반도, 동쪽으로는 일본, 남쪽으로 태평양과 이웃하고 있으며, 편서풍대인 지리적 여건상 중국의 풍하지역에 위치하고 있다.

최근 중국을 포함한 아시아 지역은 전 지구적인 입자상 물질 배출에 있어서 주요한 배출원이다. 현재 아시아에서 기체상 오염물질의 인위기원 배출량은 유럽이나 아메리카보다도 많은 것으로 알려져 있다(Lim et al., 2012). 따라서 제주도는 항시 중국으로부터의 오염물질 유입에 노출된 곳이다. 그렇지만 제주도는 대한민국에서 가장 청정한 지역 중 한 곳으로서, 국가 대기오염물질 배출량의 약 1%에도 미치지 못할 정도로 뚜렷한 점원 배출원이 없는 곳이다. 그런데 제주도는 최근 외부로부터의 관광객 증가와 인구의 유입에 따른 급속한 도시화가 제주시 도심지역을 중심으로 진행되고 있다. 이처럼 도시화의 진행이 빠르게 진행됨에 따른 대기오염물질, 특히 입자상물질의 농도와 조성의 변동에 대한 기본적인 자료를 조속히 확보할 필요가 있다고 판단된다.

따라서 본 연구에서는 입자상물질의 농도 수준과 그 조성에 관한 자료를 확보하고자 하였다. 이를 위해서 본 연구에서는 자연적인 배출원에 기인하기 보다는 인위적인 배출에 기인하는 것으로 알려진 PM_{2.5}에 대한 도시배경농도수준을 파악함과 동시에 그 조성특성을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취지점

Fig. 1에는 본 연구에서 선정한 입자상물질 채취지점의 위치를 나타냈다. 본 시료채취지점은 해발고도 1,100

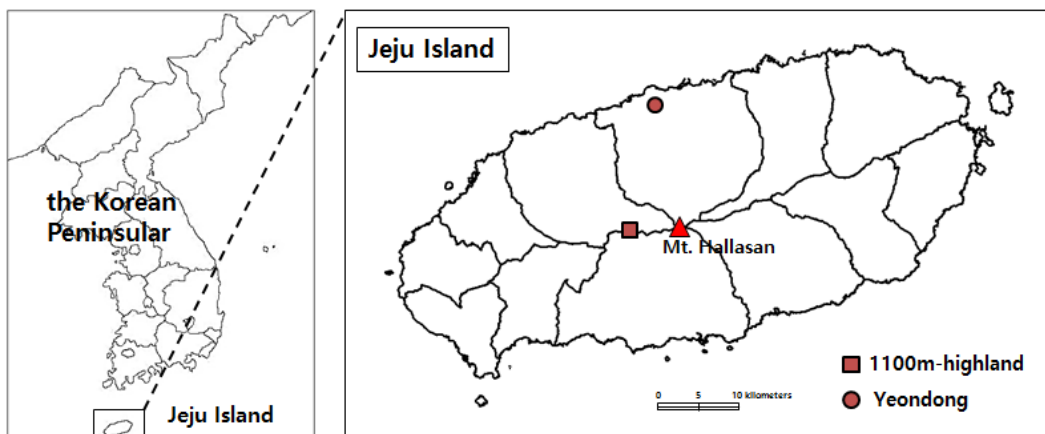


Fig. 1. Sampling site and reference site in this study.

m에 위치한 한라산 1100고지라고 불리는 곳의 근처에 있는 새오름(해발 1,120 m) 정상부에 위치하고 있는데, 이 지점의 주위는 삼림지역으로 둘러싸여 있다. 본 논문에서는 이 지점을 1,100 m-고지(1,100 m-highland)라고 부를 것이다. 이 채취지점의 아래쪽에서 2차선 도로가 지나고 있지만 이 도로를 통행하는 차량들에서 배출되는 오염물질로 인한 직접 영향은 거의 받지 않을 것으로 판단된다. 그리고 이 채취지점은 제주시 도심지역에 자리 잡고 있는 제주특별자치도 연동대기오염측정소로부터 대략 15 km 정도 떨어진 곳에 위치하고 있다.

연동대기오염측정소가 위치하는 곳은 주변에 관공서 등의 사무실 건물과 낮은 주택과 상가 건물들 그리고 소형 아파트 단지들이 밀집해 있으며, 측정소 바로 인근에는 교통량이 많은 도로가 지나고 있는 전형적인 중소규모 도시의 도심지역의 특징을 지닌 곳이다. 연동대기오염측정소에서는 베타선흡수측정법을 이용한 장치로써 PM_{2.5} 질량농도를 연속적으로 측정하고 있다.

2.2. 측정 및 분석

한라산 1,100 m-고지에서의 입자상물질 시료채취는 2013년 6월부터 2014년 11월 동안에 매월 2주간 실시하였다. 시료의 채취는 매월 5회~7회 정도 실시하였는데, 매 회마다 48시간 또는 72시간 동안 채취하였다. 그리고 2014년 5월에 총 5회 시료를 채취하는 동안 마지막 3회 동안에는 열은 황사가 나타났다. 본 시료채취지점은 한라산 고지대의 삼림지역에 위치하고 있어 장기간 운영될 기상장비를 설치하지 못하였으며, 인근에 위치하는 기상청 자동기상관측지점은 한라산 어리목과 영실에 위치하고 있다. 그렇지만 이 두 곳은 해발고도 및 기타 지형적 형태가 본 시료채취지점과는 상당한 차이를 보이면서 날씨도 비교적 큰 차이를 보이므로 활용 가능한 기상관측자료를 제시하지 못했다.

그리고 PM_{2.5}의 채취에는 PM_{2.5} 분급장치가 장착된 sequential air sampler (PMS-103, APM Co., Korea)를 사용하였으며, 이 채취 장치는 16.7 L/min의 유량으로 작동된다. 그리고 테프론 여과지(Φ47 mm, PTFE, Zeflour, 2.0 μm pore size)를 사용하여 입자상물질을 채취하였다.

PM_{2.5} 시료를 채취하기 전에 깨끗한 여과지는 상대습도 35%, 온도 21.5°C로 유지되는 항온항습실내에서 24

시간 이상 정치시킨 여지를 1 μg의 감도를 지닌 전자저울(SC-2, Sartorius, Germany)을 사용하여 무게를 달아서 사용하였으며, 시료채취가 마무리되면 다시 동일한 방법으로 정치시킨 후 무게를 달아서 포집 전후의 여과지 무게 차이로 질량농도를 산출한다. 여과지의 무게를 측정할 때에는 정전기 방지 키트를 사용하였다. 무게 측정이 마무리된 필터는 화학 분석에 사용할 때까지 냉동 보관하였다.

수용성 이온성분들을 분석하기 위해서는 우선 여과지를 절반으로 나누어서 한 쪽을 사용하였다. 절반으로 나눈 여과지 한쪽을 탈이온 증류수 10 mL를 첨가하여 20 분간 초음파 추출한 후 이온크로마토그래피(IC-20, Dionex)로써 수용성 무기이온(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)을 분석했다. 분석에 있어서 측정 오차 등을 고려하여 여과지의 무게 측정과 전처리 그리고 수용성 이온성분들의 분석 등은 모두 일본 사이타마 현의 환경과학국제센터에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PM_{2.5}의 질량농도

Fig. 2에는 한라산 1,100 m-고지(1,100 m-highland)와 제주시내에 위치한 연동대기오염측정소(Yeondong)에서 동일 시간대에 측정된 PM_{2.5}의 농도변동을 비교하여 보인 것이다. 두 측정 지점사이의 PM_{2.5} 농도 변동패턴은 아주 유사함을 볼 수 있다. 그리고 여름철과 초가을에는 두 지점간의 농도수준이 거의 유사한데 비해 겨울철에서 봄철 사이에는 연동에서의 농도가 1,100 m-고지에서 보다 높은 수준을 보이는 경향을 나타냈다.

Fig. 3에는 한라산 1,100 m-고지에서 측정된 PM_{2.5}의 일별 농도 변동양상을 나타냈으며, Table 1에는 PM_{2.5}의 질량농도에 관한 측정결과를 정리하여 나타냈다. 우선 그림에서 보듯이 PM_{2.5}의 농도 변동 패턴은 여름철에는 농도가 연중 가장 낮은 수준을 보이고 가을철부터는 점차 증가하여 이듬해 봄철에는 가장 높은 농도 수준을 보이는 경향을 볼 수 있었다. Table 1에서 PM_{2.5}의 질량농도는 11.97±8.63 μg/m³이며, 농도 수준이 가장 낮은 여름철에는 9.88 μg/m³으로서 봄철 평균농도의 57% 수준에 불과하였다. 본 연구에서 측정된 PM_{2.5}의 질량농도는 측정 기간이 달라 직접적인 비교는 쉽지 않으나 서울

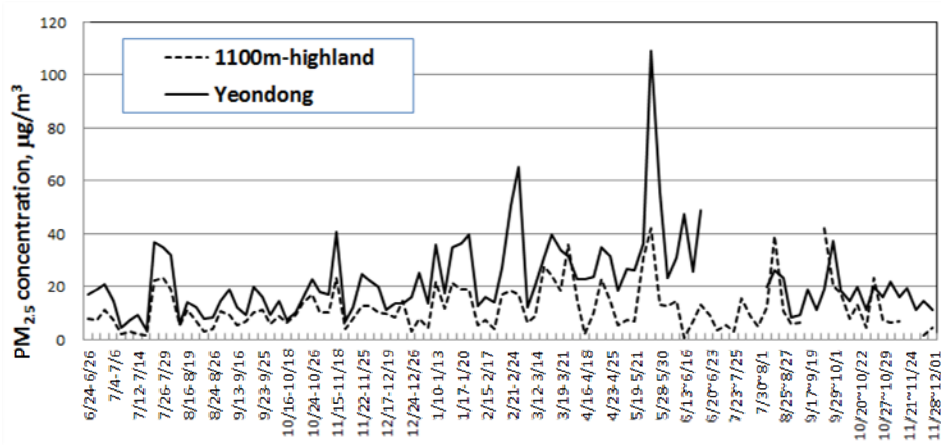


Fig. 2. Comparison of PM_{2.5} mass concentrations measured at Yeondong and 1,100 m-highland in Jeju Island.

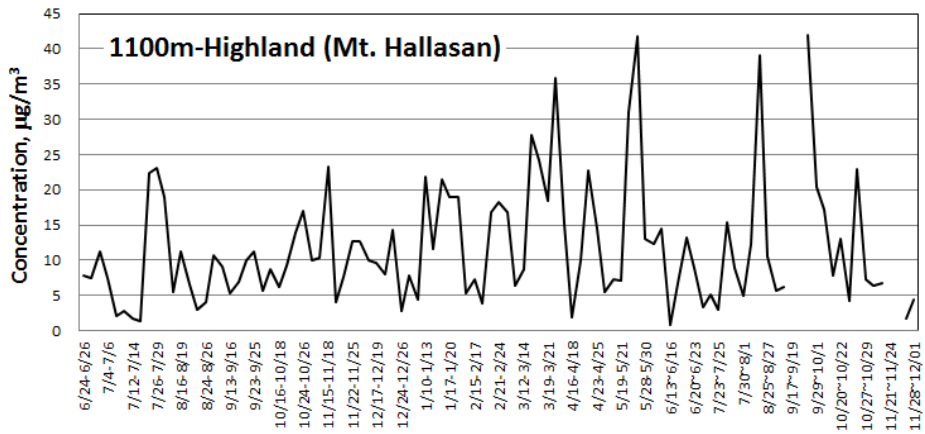


Fig. 3. Seasonal variations of PM_{2.5} mass concentrations at 1,100 m-highland in Jeju Island.

Table 1. Summary of PM_{2.5} mass concentration measured at 1,100 m-highland on Jeju Island

	Mean	S.D.	Max	Median
Spring	17.15	11.67	41.85	14.56
Summer	9.88	7.70	39.10	7.66
Fall	11.29	7.98	42.00	9.11
Winter	12.13	6.38	21.92	10.78
Average(yearly)	11.97	8.63	42.00	9.65

(26.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 대구(34.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 춘천(29.6 ~ 37.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 등 도시지역 보다 훨씬 낮은 수준을 보였다. 뿐만 아니라 내륙 오염원으로부터 격리되어 있어 국가배경농

도측정망이 운영되고 있는 태안지역(21.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)과 마라도 남서쪽 149 km 지점에 위치한 이어도 해양과학기지 에서 측정된 PM_{2.5}의 질량농도(21.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 보다도 다소

Table 2. Summary for measurements of water-soluble ions contained in PM_{2.5} at 1,100 m-highland, Jeju Island

	Mean	STDEV.	Max.	Median
Na ⁺	0.06	0.04	0.22	0.05
NH ₄ ⁺	1.47	0.97	4.04	1.25
K ⁺	0.07	0.07	0.41	0.05
Mg ²⁺	0.01	0.02	0.22	0.00
Ca ²⁺	0.03	0.09	0.75	0.01
Cl ⁻	0.02	0.04	0.27	0.00
NO ₃ ⁻	0.45	0.94	7.03	0.05
SO ₄ ²⁻	3.34	2.23	10.87	2.87

낮은 수준을 나타냈다(Moon et al., 2011; Park and Lim, 2006; Yang et al., 2011; Oh, 2007; Han et al., 2013).

3.2. 입자상물질에서의 수용성 이온의 조성

Table 2에는 한라산 1,100 m-고지에서 채취된 PM_{2.5}에 함유된 수용성 이온성분들의 분석한 결과를 정리하였다. 표에서 보면, 전체 조사기간 동안에 채취된 PM_{2.5}의 평균 이온농도는 5.44±3.74 µg/m³이었다. 그리고 이들 이온들은 PM_{2.5} 질량의 45.5%를 점유하였다. PM_{2.5}에서 SO₄²⁻, NH₄⁺ 및 NO₃⁻의 농도 수준이 아주 높았으며, 나머지 이온들의 농도 수준은 아주 낮은 것을 볼 수 있다. 그런데 나머지 이온들 중에서 K⁺는 비교적 높은 농도수준을 보였다.

PM_{2.5}의 이온 평균농도를 보면, SO₄²⁻는 3.34±2.23 µg/m³, NH₄⁺는 1.47±0.97 µg/m³, NO₃⁻는 0.45±0.94 µg/m³, 그리고 K⁺는 0.07±0.07 µg/m³ 수준이었다. 나머지 이온들(Mg²⁺, Ca²⁺, Na⁺ 그리고 Cl⁻)의 질량은 PM_{2.5}에 함유된 총 이온질량의 2.2%에 불과하였다. 2차 입자상 물질 성분으로 알려진 SO₄²⁻, NH₄⁺, 그리고 NO₃⁻가 전체 이온 함량의 96.6%를 차지하는 것을 알 수 있다. Fig. 4에서 PM_{2.5} 질량에 대한 수용성 이온성분들의 기여도를 보면, PM_{2.5}의 경우 분석된 8가지 이온성분들의 전체 기여도는 45.5%였으며, 이 중에서 SO₄²⁻가 약 27.9%, NH₄⁺는 12.3%, 그리고 NO₃⁻는 3.7%로 많은 비율을 차지하였고, 나머지 수용성 이온들은 아주 미미하였다. 이처럼 한라산 1,100 m-고지에서 채취된 PM_{2.5}와 같이 아주 미세한 입자에서는 SO₄²⁻가 차지하는 비중이 가장 큰 것으로 나타나고 있다. 또한 SO₄²⁻의 기여율이 여름철에

34.1%, 가을철에 24.5%, 겨울철에 30.2% 그리고 봄철에 23.2%였는데, 여름철에 가장 높게 나타나고 봄철에 가장 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 제주도에서는 여름철에 남동풍이 지배적이어서 해양의 미생물의 작용으로 인한 황 화합물의 영향이 크게 나타난 것으로 생각된다(Yonemochi et al., 2015). 본 연구 결과에서는 제주도가 섬 지역임에도 불구하고 주요 해양기원 화학종인 Na⁺와 Cl⁻의 농도가 아주 낮게 나타나고 있는데, 이는 해염입자들은 주로 조대입자영역에 속하기 때문으로 판단된다.

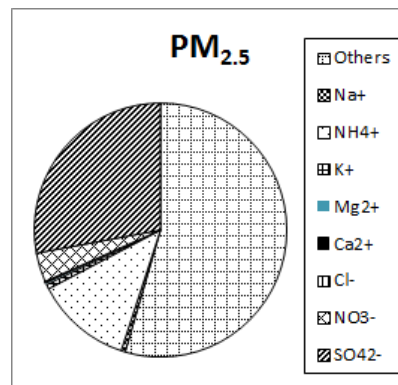


Fig. 4. Contribution of ionic constituents to PM_{2.5} mass measured at 1,100 m-highland.

3.2.1. 이온간의 상관관계

일반적으로 이온들간의 몰 비는 그들의 오염원을 밝히는 데 유용한 지표가 될 수 있다(Kim et al., 2006). 따라서 Table 3에는 PM_{2.5}에 함유된 일부 이온들 사이의 비율을 계산하여 해수의 경우와 비교하여 나타냈다.

Table 3. The concentration ratios of ionic species in PM_{2.5}

	Sea-water	Average	S.D.	Number
Na ⁺ /Cl ⁻	0.86	14.21	41.14	55
Na ⁺ /Ca ²⁺	22.80	51.65	365.46	95
Na ⁺ /Mg ²⁺	4.41	18.56	65.53	80
Na ⁺ /K ⁺	45.90	2.97	5.39	87
Mg ²⁺ /Ca ²⁺	5.17	2.77	9.97	79
Mg ²⁺ /K ⁺	10.40	0.41	0.47	87
Ca ²⁺ /K ⁺	2.02	1.85	2.39	80
Cl ⁻ /Mg ²⁺	5.13	1.85	5.20	80
Cl ⁻ /K ⁺	53.50	0.65	3.51	87
Cl ⁻ /SSS	9.67	1.03	1.51	99
Cl ⁻ /NO ₃ ⁻	1.17(10 ⁵)	0.49	1.81	76
NH ₄ ⁺ /NSSS	-	1.18	0.30	99

SSS and NSSS are abbreviation for sea-salt sulfate and non-sea-salt sulfate, respectively

Table 3에서 PM_{2.5}에 함유된 이온성분들의 비를 보면 해수의 패턴과 유사한 값을 보이는 항목들이 없음을 알 수 있다. 즉, 대기 중 입자에 함유된 이온들이 해수의 조성비를 유지하기 위해서는 입자의 기원이 해염이어야 가능할 것인데, 해염기원으로 생성되는 입자는 조대 영역에 속하므로 PM_{2.5} 입자에서의 이온조성은 다르게 나타날 것이기 때문이다.

본 연구에서 분석한 8가지 이온 성분간의 상관관계를 찾아서 Table 4에 나타냈다. Table 4에서 각 이온들간의 상관계수를 보면 SO₄²⁻와 NH₄⁺, Ca²⁺와 Mg²⁺, 그리고 K⁺는 NH₄⁺, SO₄²⁻ 그리고 Mg²⁺와의 사이에서 상관계수

가 상당히 큰 값을 보였다. 먼저 상관성이 높은 것으로 나타난 Ca²⁺와 Mg²⁺는 해수와 토양에서 유래가 될 수 있다. 제주도에서는 해염의 영향 뿐 아니라 황사 발원지의 풍하측에 위치하므로 황사의 영향도 생각할 수 있는데, 해수에서 Mg²⁺/Ca²⁺ 비는 5.17이고(Table 3), soil dust에서는 0.15인 것으로 보고된 바 있다(Osada et al., 2002). 본 연구에서는 이 비의 연간 평균값이 2.77로서 해수에서의 값보다는 작지만 soil dust에서의 값보다는 큰 값을 보였다. 그리고 열은 황사의 영향을 받은 2014년 5월에는 이 비가 0.40으로 다른 계절에 비해 낮아지는 경향이지만 여전히 토양의 비율보다는 큰 값을 보임

Table 4. Correlation coefficients between water-soluble ions in PM_{2.5}

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Na ⁺	1.000							
NH ₄ ⁺	0.423 ^{**}	1.000						
K ⁺	0.586 ^{**}	0.760 ^{**}	1.000					
Mg ²⁺	0.628 ^{**}	0.401 ^{**}	0.728 ^{**}	1.000				
Ca ²⁺	0.560 ^{**}	0.251 [*]	0.550 ^{**}	0.892 ^{**}	1.000			
Cl ⁻	0.602 ^{**}	0.103	0.314 ^{**}	0.231 [*]	0.187 ^{**}	1.000		
NO ₃ ⁻	0.412 ^{**}	0.544 ^{**}	0.529 ^{**}	0.311 ^{**}	0.250 [*]	0.269 ^{**}	1.000	
SO ₄ ²⁻	0.380 [*]	0.932 ^{**}	0.717 ^{**}	0.434 ^{**}	0.288 ^{**}	0.000	0.318 ^{**}	1.000

*: Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

** : Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

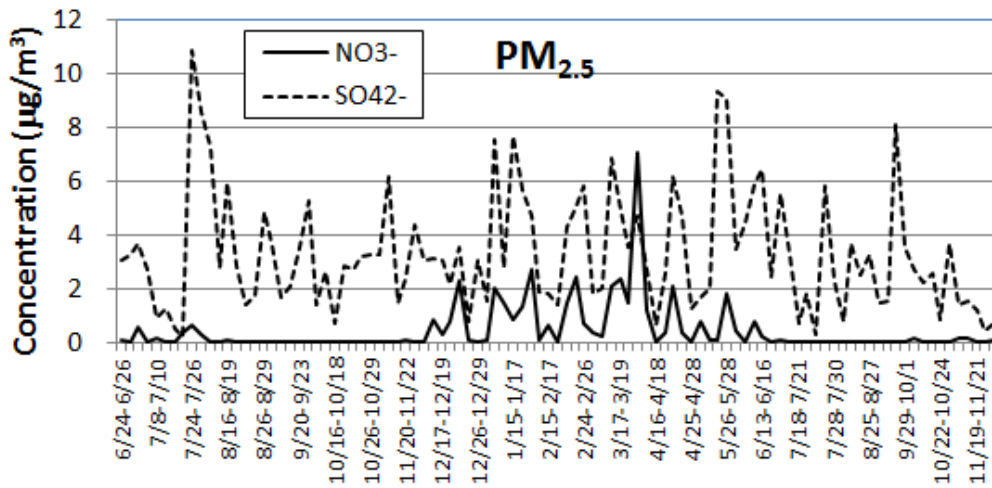


Fig. 5. Variations of SO_4^{2-} and NO_3^- mass concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ at 1,100 m-highland.

을 볼 수 있었다. 이로써 보면, 제주도에서 채취된 $\text{PM}_{2.5}$ 에 함유된 Mg^{2+} 는 토양과 해염이 아닌 다른 오염원이 기여하는 것으로 생각해야 하는데, Zhang et al.(2002)이 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 의 기여에 있어서 난방시기의 연소와 같은 오염원을 지적한 바 있다.

앞서 Table 2에서는 K^+ 의 농도가 비교적 높게 나타났을 뿐 아니라 Table 4에서는 K^+ 와 Mg^{2+} 사이에 상관계수도 큰 값을 나타냈다. 이들 이온도 해염의 영향을 생각할 수 있다. 그렇지만 해수에서는 Mg^+/K^+ 의 당량비가 10.40인데 비해 본 연구에서는 $\text{PM}_{2.5}$ 에서의 값이 0.41이었다(Table 3). 따라서 본 연구의 결과를 바탕으로 보면 Mg^{2+} 의 경우처럼 K^+ 이온도 해염이 아닌 다른 오염원을 고려할 필요가 있다고 생각된다. 수용성 K^+ 는 생물연소(biomass burning)에 대한 표식자(marker)으로써 사용될 수 있다고 알려져 있다(Watson et al., 2001).

이미 Table 2에서 본 바와 같이 SO_4^{2-} , NH_4^+ 및 NO_3^- 는 $\text{PM}_{2.5}$ 의 주요 성분인데, 이들의 생성과 그들의 오염원은 많은 연구자들의 관심사이기도 하다. 일반적으로 NH_4^+ 는 비료의 사용이나 가축분뇨 등과 관련이 깊으며, NO_3^- 는 자동차 배기가스와 같은 이동오염원을 대표한다(Zhang et al., 2002; Yao et al., 2002). 그리고 SO_4^{2-} 는 통상 석탄을 사용하는 고정 오염원을 생각하지만 해양에서 미생물의 활동으로 인한 황화합물의 배출에 의한 영향도 생각할 수 있다. 여기서는 이들 2차 입자상물질 성

분들의 관계를 파악해 보고자 한다.

3.2.2. SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 관계

전체 조사기간 동안 $\text{PM}_{2.5}$ 에 함유된 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 농도변동을 보면(Fig. 5) 여름철에서 가을철까지는 NO_3^- 농도가 아주 낮고 겨울철에는 그 농도가 다시 증가하는 양상을 보였다. 이러한 NO_3^- 농도의 계절적인 경향은 다른 연구에서도 자주 보고되고 있다(Lee et al., 2001; Yao et al., 2002; Han et al., 2008) 그리고 동절기(늦은 가을부터 이른 봄철까지)에는 NO_3^- 농도변동이 SO_4^{2-} 농도의 변동과도 유사한 경향이 나타나고 있음 볼 수 있다. 동절기 동안에는 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 사이에는 비교적 양호한 선형적인 상관성을 ($R^2=0.43$) 나타냄을 확인할 수 있었다. $\text{PM}_{2.5}$ 에서의 NO_3^- 농도가 하절기에 비해 동절기에 크게 증가하는 계절적 변화를 나타낸 것은 NO_3^- 의 기체상과 입자상 사이의 분배(partition)는 온도와 습도 그리고 암모니아 농도에 크게 좌우되기 때문으로 생각된다(Yao et al., 2002). 즉, 겨울철 온도가 낮은 것이 그 원인의 하나로 생각된다.

그리고 본 조사에서 $\text{PM}_{2.5}$ 에 함유된 NO_3^- 농도는 아주 낮는데 반해 SO_4^{2-} 농도는 상대적으로 아주 크기 때문에, 대기 중에서 황과 질소의 고정 및 이동 오염원들의 상대적인 중요도의 지표로 사용되는 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 질량비는 아주 낮게 나타났다.

2차 SO_4^{2-} 와 2차 NO_3^- 의 생성에 있어서는 암모니아가

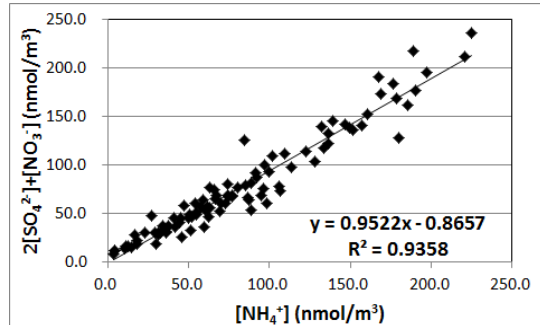


Fig. 6. Correlation of molar concentrations between $2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ and $[\text{NH}_4^+]$ in $\text{PM}_{2.5}$ at 1,100 m-highland.

관여하게 되므로 인해 입자상물질은 염기성이나 중성의 형태로 존재하는 것으로 추론을 하게 된다(Seinfeld and Pandis, 1998; Moon et al., 2005). 통상 입자상물질의 산성도는 ammonium availability index (J)를 사용하여 평가할 수 있다(Chu, 2004). 이 지표는 SO_4^{2-} 1 몰은 NH_4^+ 2 몰과 먼저 반응하고, 그리고 반응 후 NH_4^+ 가 남아있으면 대기 중의 NO_3^- 와 1:1로 반응하는 기작에 근거하고 있다. 만일 측정 지역에서 NH_3 가 풍부하다면 대기 중의 황산(H_2SO_4)의 농도는 무시할 수 있으며, 존재하는 입자상물질은 산성으로 존재하지 않는다. 물론 이 값은 SO_4^{2-} 과 NO_3^- 입자들의 산성도를 나타내는 단순한 지표에 지나지 않으며 대기 입자의 중화에는 Ca, Na, 각종 유기산 등도 관여하므로 입자의 pH와는 정확하게 대응하지 않는다. 또한 지표 J는 24시간 여과지에 근거한 자료에서 계산된 일 평균값이기 때문에 황산염과 질산염 입자들의 실제 산성도(acidity)는 하루 동안에 쉽게 변할 수도 있다(Chu, 2004).

$$J = \frac{[\text{NH}_4^+]}{2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]} \times 100$$

여기서, $J < 100\%$ 인 경우는 NH_4^+ 이 결핍인 상태로써 SO_4^{2-} 과 NO_3^- 이온이 산성 조건하에 존재한다. $J = 100\%$ 의 경우, SO_4^{2-} 과 NO_3^- 이 완전히 중화된 중립 상태이고, $J > 100\%$ 의 경우는 NH_4^+ 이온이 과잉인 상태로써 SO_4^{2-} 과 NO_3^- 이온은 염기성 조건하에 존재한다.

Fig. 6에서 $(2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$ 는 $[\text{NH}_4^+]$ 와 선형적

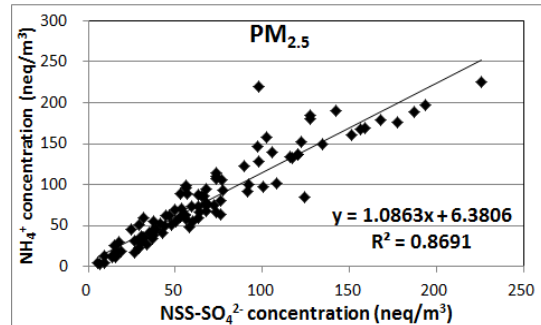


Fig. 7. Correlation of concentrations between nss-SO_4^{2-} and NH_4^+ in $\text{PM}_{2.5}$ at 1,100 m-highland, Jeju Island.

으로 상관성을 나타냄을 볼 수 있다. 그림에 나타난 선형 회귀식의 기울기는 0.952로써 1가깝고 R^2 은 0.94로 큰 값을 보였다. 그리고 J의 평균값도 거의 100%로 나타나 SO_4^{2-} 과 NO_3^- 이 완전히 중화된 조건에 놓인 것으로 해석될 수 있다. 그렇지만 본 조사에서는 시료의 30% 정도에서는 J값이 100% 이하로 나타났고, 시료 60% 정도는 100%를 초과하는 것으로 나타났다. 그리고 대체로 J값은 여름철에는 100% 이하로 나타나고 나머지 계절에는 100% 이상을 보임도 알 수 있었다. 통상 온도가 낮으면 해리상수가 낮아지고 계의 평형이 입자상쪽으로 기울어 지므로 NH_4NO_3 의 질량이 증가하게 될 것이다. 이로써 보면 여름철 보다 겨울철에 NO_3^- 농도가 높은 것이 설명될 수 있다. 물론 본 조사에서는 포집된 여지로부터 기화된 nitrate와 ammonium을 포집하지 않은 점 등을 고려하여 보다 깊이 있는 검토가 필요하다.

3.2.3. SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 의 관계

한라산 1,100 m-고지에서 채취된 $\text{PM}_{2.5}$ 에는 sulfate의 함량이 아주 높아서 분석된 8가지 이온성분 총합의 60%를 차지하며, $\text{PM}_{2.5}$ 의 질량에 대한 기여도도 거의 30%에 이른다. 그리고 Table 4에서 이미 보았듯이 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 사이에 상관계수가 큰 값을 보였다. $\text{PM}_{2.5}$ 에 함유된 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 사이의 상관관계를 나타낸 Fig. 7에서 보면 선형회귀직선의 기울기가 1.086 그리고 R^2 은 0.87로써 상관성이 아주 큰 것으로 다시 확인할 수 있다. 그리고 Table 3에서 이들 사이의 당량농도비 ($\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$)는 평균 1.18 ± 0.03 인 것으로 파악되었다.

3.2.4. SO₄²⁻, NO₃⁻ 그리고 NH₄⁺의 관계

주요 이차 입자상물질 성분인 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺간의 결합 형태를 추정하기 위해 이온화합물의 화학양론비를 사용하여 NH₄⁺의 농도를 계산하고, 이를 실제 측정값과 비교하기도 한다. 모든 NO₃⁻가 NH₄NO₃의 형태로 존재한다고 가정하고 SO₄²⁻는 (NH₄)₂SO₄로 존재하는 경우와 NH₄HSO₄로 존재하는 경우를 가정하여 암모니아의 농도를 다음의 두 식으로 계산하게 된다(Chow et al., 1996; Zhang et al., 2002). 만일 주요 화합물이 NH₄HSO₄와 NH₄NO₃라고 가정한다면 NH₄⁺의 농도는 $[NH_4^+] = 0.192 \times [nss - SO_4^{2-}] + 0.29 \times [NO_3^-]$ 로 계산하고, 반면 NH₄⁺이 (NH₄)₂SO₄의 형태라고 생각하면 $[NH_4^+] = 0.38 \times [nss - SO_4^{2-}] + 0.29 \times [NO_3^-]$ 를 적용하면 된다. 이 수식에서 [SO₄²⁻]와 [NO₃⁻]는 질량농도를 의미한다. 앞의 식으로 계산된 값이 실측값과 상관성이 높으면 이들 이차 입자상물질 이온들은 대부분이 NH₄HSO₄와 NH₄NO₃의 형태로 존재함을 의미한다.

본 연구에서 얻어진 계산값과 실측값을 비교하여 Fig. 8에 나타냈다. 그림에서 보면, (NH₄)₂SO₄로 가정한 경우와 NH₄HSO₄로 가정한 경우, 측정값에 대한 계산값의 비가 0.963와 0.562로 나타났다. 이 결과로 볼 때 한라산 1,100 m-고지에서 채취된 PM_{2.5}에서는 2차 입자상물질의 이온 결합형태가 대부분이 NH₄HSO₄보다는 (NH₄)₂SO₄ 형태로 존재한다고 추정할 수 있다.

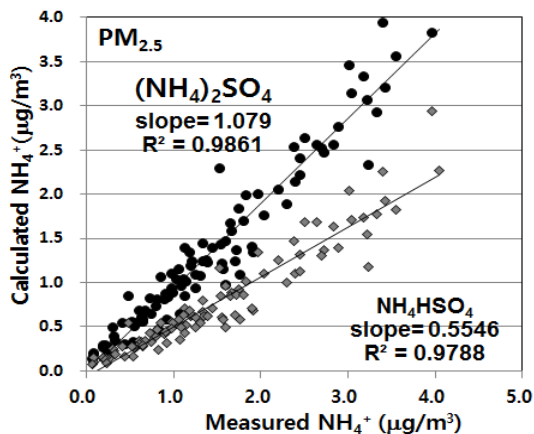


Fig. 8. Correlation between measured and calculated NH₄⁺ concentrations for PM_{2.5} collected at 1,100 m-highland, Jeju Island.

4. 결론

본 연구에서는 입자상물질에 대한 도시배경농도 수준과 그 조성에 관한 자료를 얻기 위해 인위적 오염원의 직접적인 영향이 거의 없는 삼림지역인 한라산 1100 m 고지에서 PM_{2.5}를 포집하여 수용성 이온성분을 측정하였다.

본 연구에서 PM_{2.5}의 농도는 11.97 µg/m³ 수준이었으며, 이들의 농도는 여름철에 가장 낮으며 농도가 가장 높은 봄철의 57% 수준에 불과하였다. PM_{2.5}에 함유된 이온들에서 2차 입자상물질에 기인하는 SO₄²⁻, NH₄⁺ 그리고 NO₃⁻가 전체 이온질량의 96.6%를 차지하였다. 그리고 전체 입자상물질의 질량에 대한 전체 이온의 기여도는 45.5%로써 SO₄²⁻가 27.9%, NH₄⁺가 12.3%, 그리고 NO₃⁻가 3.7%를 점유하였다. 특히 본 연구의 결과로 볼 때 해염 또는 토양에 기인하는 것으로 잘 알려진 K⁺, Mg²⁺, 그리고 Ca²⁺에 대해서도 biomass와 화석연료의 연소 등과 같은 인위기원의 오염원의 영향에 대한 세밀한 고찰이 필요한 것을 확인할 수 있었다. 그리고 본 조사에서 SO₄²⁻, NO₃⁻ 그리고 NH₄⁺의 관계를 보면 NH₄⁺는 (NH₄)₂SO₄의 형태로 주로 존재하는 것으로 생각되지만 본 조사에서는 기화된 NO₃⁻ 그리고 NH₄⁺에 대한 분석이 없었음을 고려해야 할 것이다.

향후 수용성 무기이온 성분 이외의 주요한 성분들에 대한 분석을 병행하여 PM_{2.5}의 종합적인 특성을 파악할 필요가 있을 뿐 아니라 기류 패턴 분석 등을 통하여 PM_{2.5}에 대한 외부의 영향을 보다 구체적으로 입증하는 연구가 필요하다고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2015학년도 제주대학교 학술진흥연구비 지원사업으로 연구되었습니다.

REFERENCES

Chow, J. C., Watson, J. G., Lu, Z., Lowenthal, D. H., Frazier, C. A., Solomon, P. A., Thuillier, R. H., Magliano, K., 1996, Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during Sjvaqs/Auspex, Atmos. Environ., 30, 2079-2112.

- Chu, S. H., 2004, PM_{2.5} episodes as observed in the speciation trends network, *Atmos. Environ.*, 38, 5237-5246.
- Han, J., Kim, J., Kang, E., Lee, M., Shim, J. S., 2013, Ionic compositions and carbonaceous matter of PM_{2.5} at Jeodo Ocean Research Station, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 29, 701-712.
- Han, Y. J., Kim, T. S., Kim, H., 2008, Ionic constituents and source analysis of PM_{2.5} in three Korean cities, *Atmos. Environ.*, 42, 4735-4746.
- He, K., Yang, F., Ma, Y., Zhang, Q., Yao, X., Xhan, X. K., Xadle, S., Chan, T., Mulawa, P., 2001, The Characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 35, 4959-4970.
- Kim, K. H., Mishra, V. K., Kang, C. H., Choi, K. C., Kim, Y. J., Kim, D. S., 2006, The Ionic compositions of fine and coarse particle fractions in the two urban areas of Korea, *Atmos. Environ.*, 78, 170-182.
- Lee, J. H., Kim, Y. P., Moon, K. C., Kim, H. K., Lee, C. B., 2001, Fine particle measurements at two background sites in Korea between 1996 and 1997. *Atmos. Environ.*, 35, 635-643.
- Lim, S., Lee, M., Lee, G., Kim, S., Yoon, S., Kang, K., 2012, Ionic and carbonaceous compositions of PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{1.0} at Gosan ABC superstation and their ratios as source signature, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 2007-2024.
- Moon, K. J., Han, J. S., Kong, B. J., Lee, M. D., Jung, I. R., 2005, Characteristics of chemical species in gaseous and aerosol phase measured at Gosan, Korea during ABC-EAREX2005, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 21, 675-687.
- Moon, K. J., Park, S. M., Park, J. S., Song, I. H., Jang, S. K., Kim, J. C., Lee, S. H., 2011, Chemical characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in Seoul Metropolitan Area in 2010, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 27, 711-722.
- Oh, S., 2007, Concentrations of atmospheric fine particles measured during 2005 in Chungnam, Korea, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 23(1), 132-140.
- Osada, K., Kido, M., Nishita, C., Matsunaga, K., Iwasaka, Y., Nagatani, M., Nakada, H., 2002, Changes in ionic constituents of free tropospheric aerosol particles obtained at Mt. Norikura (2772 m a.s.l), central Japan, during the Shurin period in 2000, *Atmos. Environ.*, 36, 5469-5477.
- Park, J. Y., Lim, H. J., 2006, Characteristics of water soluble ions in fine particles during the winter and spring in Deagu, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 22, 627-641.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., 1998, *Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change*, Wiley, New York.
- Watson, J. G., Chow, J. C., Judith, C., Houck, E., 2001, PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological materials and coal burning in rth western Colorado during 1995, *Chemosphere*, 43, 1141-1151.
- Yang, J. H., Kim, S. R., Jung, J. H., Han, Y. J., 2011, Long-term Trend of Atmospheric Concentrations of Fine Particles in Chuncheon, Korea, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 27, 494-503.
- Yao, X., Chan, C. K., Fang, M., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., He, K., Ye, B., 2002, The Water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 36, 4223-4234.
- Yonemochi, S., Xuan, C., Jiaying, Y., Lu, S., Lee, K. H., Oh, K., Tanaka, H., Yanagimoto, Y., Oishi, S., Nagoya, T., Okochi, H., 2015, Comparison of chemical components of PM_{2.5} collected at six sites in Japan, China and South Korea in August 2013, 2015 Asian Aerosol Conference, Jun. 24-26, Kanazawa, Japan.
- Zhang, X. Y., Cao, J. J., Li, L. M., Arimoto, R., Cheng, Y., Huebert, B., Wang, D., 2002, Characterization of atmospheric aerosol over Xi'An in the South Margin of the Loess Plateau, China, *Atmos. Environ.*, 36, 4189-4199.