

ORIGINAL ARTICLE

한라산 1,100 m 지역의 대기 중 PM_{2.5}에 함유된 이온 및 원소 성분의 조성특성

이기호 · 허철구*

제주대학교 환경공학과

Ionic and Elemental Compositions of PM_{2.5} at the 1,100 m-Highland of Mt. Hallasan in Jeju Island

Ki-Ho Lee, Chul-Goo Hu*

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

Abstract

In this study, mass concentrations and chemical compositions of PM_{2.5}, including water-soluble ions and elements were determined at the 1,100 m-highland of Mt. Hallasan in Jeju Island across four seasons from August 2013 to August 2014. The average mass concentration of PM_{2.5} was $12.5 \pm 8.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ with 45.8% of the contribution from eight water-soluble ionic species. Three ionic species (SO_4^{2-} , NH_4^+ , and NO_3^-) comprised 96.2% of the total concentration of ions contained in PM_{2.5} and were the dominant ions, accounting for 43.5% of the PM_{2.5} mass at Mt. Hallasan. On the basis of the mass concentration level, seasonal variation, enrichment factor, and relationship among elements, we can presume that Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Sr, Ba, Nd, and Dy originated mainly from crust or soil and that V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, and Pb were significantly enriched in PM_{2.5} owing to the effects of the anthropogenic emissions. These results and the local distribution of emission sources and topographic characteristics near this sampling site suggest that the compositions of PM_{2.5} collected at the 1100 m-highland of Mt. Hallasan were largely influenced by inflow from outside of Jeju Island.

Key words : PM_{2.5}, Water soluble ions, Elements, Enrichment factor, 1,100 m-highland, Mt. Hallasan, Jeju Island

1. 서론

대기오염제거기술의 발달함에도 불구하고 도시지역에 있어서 입자상물질 (particulate matter, PM)의 농도 수준을 제어하는 것은 여전히 어려운 문제로 남아있다. PM이라는 말은 공기 중에서 퍼져있는 고체 혹은 액체 입자를 말하는데, 이들 입자는 수, 크기, 모양, 표면적, 화학적 조성, 용해도, 그리고 기원에 따라서 다르다. 또한

PM은 심폐질환과 폐암 등과 같은 급성 또는 만성 호흡기계 질환과 관련이 있는데(WHO, 2009), 전 세계적으로 폐암의 약 8%, 심폐질환의 5%, 그리고 호흡기 감염 사망의 3%가 PM의 노출에 기인한다고 보고된 바 있다 (Cohen et al., 2005). 전 세계 수많은 도시에서 대기 중 PM의 농도수준이 WHO의 권고기준을 1~3배 이상 초과하고 있으며, PM₁₀과 PM_{2.5}의 세계 평균 농도 수준은 각각 71(범위 21-142) $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 23(범위 6-63) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이라

Received 31 March, 2016; Revised 21 April, 2016;

Accepted 12 May, 2016

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

고 보고된 바 있다(Srimuruganandam and Nagendra, 2012; WHO, 2011).

특히 $PM_{2.5}$ 와 같이 아주 미세한 입자들은 주로 인위적 오염원에서 기인할 뿐 아니라 햇빛과도 효과적으로 작용하기 때문에 공중보건뿐 아니라 기후변화의 측면에서도 주목을 받고 있다. 그리고 인위 오염원에서 배출되는 PM은 통상 황산염, 질산염, 블랙카본과 유기탄소 등과 같은 각종 유기 및 무기물질로 구성되어 있다(Lim et al., 2012). 따라서 PM을 구성하는 주요성분들의 오염원을 추정하고 환경에의 영향을 정량적으로 평가하기 위해서는 대기 중 PM의 화학적 조성에 관한 정확하고 다양한 정보가 필요하다. 그러므로 PM의 입경분포와 화학적 조성 등에 관한 조사가 무엇보다도 중요하다.

제주도는 한국에서 가장 청정한 지역 중 한 곳으로서 국가 대기오염물질 배출량의 약 1%에도 미치지 못하며 뚜렷한 고정 배출원도 없는 지역이다. 그렇지만 최근에는 관광객의 증가와 인구의 유입에 의해 제주시 도심지역을 중심으로 도시화가 급속히 진행되고 있다. 게다가 최근 제주도에서도 미세먼지 고농도일이 비교적 빈번하게 나타나고 있어 제주도내 도시 지역을 중심으로 대기질 저하에 대한 우려가 커지고 있는 실정이다. 그러므로 실효적인 대기질 관리를 위해서는 제주에서도 도시 지역을 중심으로 대기오염물질, 특히 PM의 농도와 조성에 대한 측정자료를 토대로 PM의 기원을 먼저 파악해야 한다. 이러한 도심지역의 PM 조성 특성을 이해하기 위해서는 다양한 인위 배출원의 영향이 거의 없는 배경지역에서의 PM 조성을 파악하여 비교할 필요가 있다.

또한 제주도는 지리적으로 중국의 풍하측에 위치하고 있으므로 항상 중국 등 외부로부터 유입되는 대기오염물질의 영향을 직접적으로 받게 되는 여건에 놓여 있다. 특히 중국을 포함한 아시아는 인위적인 입자상물질의 배출에 있어서 전 지구적으로 기여가 아주 큰 지역이 되고 있을 뿐 아니라 인위기원 기체상 오염물질 배출량도 유럽이나 북아메리카보다도 많은 것으로 알려져 있다(Lim et al., 2012).

따라서 향후 제주도 도시지역에 대한 $PM_{2.5}$ 농도특성을 해석하기 위한 사전 연구로서 본 연구에서는 한라산 1,100 m(산림지역)의 도시배경지역에서 $PM_{2.5}$ 의 질량 농도와 화학조성의 특성을 파악하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취지점

Fig. 1에는 본 연구에서 $PM_{2.5}$ 의 포집을 실시한 채취지점을 나타냈다. 본 채취지점은 한라산 중턱의 1100고지라고 불리는 지점의 인근에 위치하고 있는 새오름(해발 1,120 m) 정상부의 숲이 울창한 곳에 위치하고 있다. 여기서는 ‘1,100 m-고지’라고 표현할 것이다. 이 채취지점은 제주시 도심지역(연동 대기오염측정소)으로부터 대략 15 km 정도 떨어져 있으며, 인근에 속칭 1100도로라고 불리는 2차선 도로가 통과하고 있지만 지형적으로 보면 이 도로를 통행하는 차량들에서 배출되는 오염물질들이 PM 시료에 직접적인 영향은 거의 미치지 않을 것으로 판단되는 곳이다.

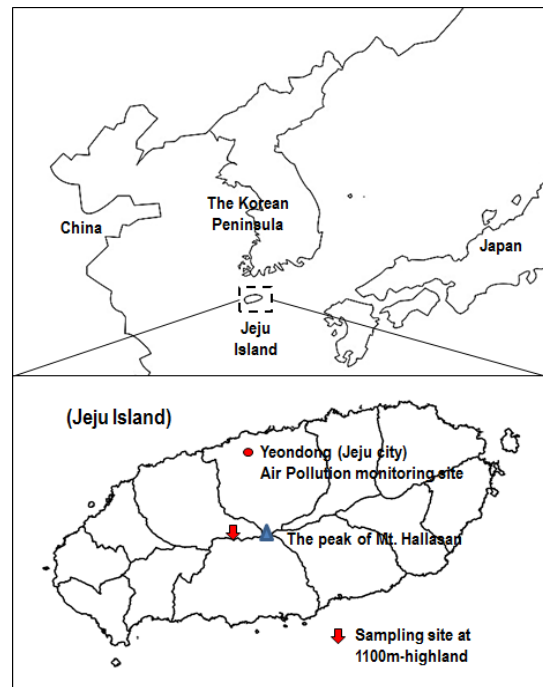


Fig. 1. The sampling site of $PM_{2.5}$ in this study.

2.2. 측정 및 분석

한라산 1,100 m-고지에서의 $PM_{2.5}$ 시료채취는 매월 5회~6회 정도 실시하였으며, 매 회마다 오전 10시부터 48시간 또는 72시간 동안 연속적으로 공기를 흡입하였다. Table 1에는 매월의 시료채취 시기 및 기상개황을 정

Table 1. Weather conditions during the sampling campaign of PM_{2.5}

Year	Month	Date	Temp. ¹⁾ (°C)	Wind ¹⁾	
				Speed (m/s)	Direction
2013	Aug.	14-16, 16-19, 19-21, 21-23, 24-26, 26-29	21.5	1.44	NE
2013	Oct.	14-16, 16-18, 18-21, 21-23, 24-26, 26-29	9.1	1.86	NE
2014	Jan.	8-10, 10-13, 13-15, 15-17, 17-20, 20-22	-4.0	1.73	E
2014	May	17-19, 19-21, 23-26, 26-28, 28-30	15.4	1.89	SW
2014	Aug.	7-9, 22-25*, 25-27*, 27-29*, 29-1*	18.3	1.90	NE
2014	Oct.	15-17, 17-20, 20-22, 22-24, 24-27, 27-30	10.4	1.50	NE

*: There has been much rain in the mountain area

¹⁾: The weather condition was measured at Eorimok AWS near the PM_{2.5} sampling site of this study

리하여 나타냈다. 본 시료채취지점에는 기상측정장비가 설치되지 않아 인근에 위치한 어리목 자동기상측정점의 자료를 참고로 제시하였다. PM_{2.5} 분급장치가 장착된 sequential air sampler (PMS-103, APM Co., Korea)를 사용하였으며, 이 장치는 16.7 L/min의 유량으로 작동된다. 그리고 PM_{2.5} 채취에는 테프론 필터(PF020, Φ 47 mm, Advantec)를 사용하였다.

입자상물질 시료를 채취하기 전에 사용할 여지는 상대습도 35%, 온도 21.5°C로 유지되는 항온항습실내에서 24시간 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 계산하였다. 여과지의 무게를 측정할 때에는 정전기 방지 키트를 사용하였다. 무게 측정이 마무리된 필터는 분석에 사용할 때까지 성분들의 변질을 방지하기 위해 -30°C에 냉동 보관하였다.

보관된 여지를 절반으로 나누어 한 쪽은 수용성 이온 성분들을 분석에 사용하고 나머지 한쪽은 원소성분의 분석에 사용하였다. 이온성분의 분석에 있어서는 여과지에 탈 이온 증류수 10 mL를 첨가하여 20분간 초음파 추출한 후 이온크로마토그래피(IC-20, Dionex)로써 수용성 무기이온(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)을 분석했다. 여기서 column은 Ion Pac CS12A(양이온)과 Ion Pac As12A(음이온)를 사용하였고, eluent로는 양이온은 Methansulfonate (20 mmol/L), 음이온은

Na₂CO₃ (2.7 mmol/L)와 NaHCO₃ (0.3 mmol/L)를 사용하였다. 나머지 여지는 HNO₃ 5 mL, HF 1 mL, H₂O₂ 1 mL를 첨가하여 microwave 시료분해장치(ETOS-1600, Milestone)에서 고압분해처리를 실시하고, ICP/MS (HP-7700x, Agilent)를 이용하여 원소를 분석하였다. 여기서 5매의 공시험 여지(blank filter)에 대한 분석 결과로부터 얻어진 표준편차의 3배를 검출한계로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PM_{2.5}의 질량농도

Table 2에는 한라산 1,100 m-고지에서 채취된 PM_{2.5}의 질량농도를 시료채취 월별로 정리하여 나타냈다. 표에서 보면, PM_{2.5} 질량농도는 5월, 1월, 10월 그리고 8월의 순이었고, 평균 질량농도는 12.5±8.41 µg/m³이었다. 그리고 최대농도는 5월에 출현하였다. 이처럼 한라산 1,100 m-고지에서 측정된 PM_{2.5}의 농도수준은 제주도의 서쪽 끝 해안가에 위치한 고산측정소에서 2008년-2012년에 측정된 평균 농도 18.6 µg/m³(범위 2.9-68.3 µg/m³)와 남쪽 공해상에 위치한 이어도해양과학기지에서 측정된 평균농도 21.8±14.9 µg/m³에 비하면 57~67% 정도의 수준으로 나타났다(Han et al., 2013; Kim et al., 1998; Lee et al., 2013; Lee et al., 2015). 그렇지만 최근 2014년 동안에 고산측정소에서 측정된 PM_{2.5}의 평균농도는 15.4±7.4 µg/m³로 보고되기도 했다(Song et al., 2016). 본 조사와 비슷한 시기에 제주도 도심지역(연

Table 2. Mass concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of $\text{PM}_{2.5}$ in this study

	Mean	Aug. (N=6)	Oct. (N=6)	Jan. (N=6)	May (N=5)	Aug. (N=5)	Oct. (N=6)
Mean	12.47	6.87	10.86	16.22	20.03	8.71	12.12
Std. Dev.	8.41	3.42	3.93	6.88	15.66	3.22	7.04
Min.~Max.	3.0~41.8	3.0~11.3	6.2~17.0	4.4~21.9	7.0~41.8	5.7~12.3	4.3~23.0

동 대기오염측정소)에서 자동 측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 의 질량농도에 비하면 매월 평균 40~73% 수준으로 낮게 나타났으며, 특히 1월과 5월에 두 지점간의 농도 차이가 크게 나타났다. 이러한 지역적 차이에 대해 향후 명확한 해석이 필요하다고 판단된다.

3.2. $\text{PM}_{2.5}$ 의 조성특성

3.2.1. 이온조성

먼저 $\text{PM}_{2.5}$ 에 함유된 수용성 이온성분들의 이온수지를 나타냄으로써 분석결과의 신뢰도를 평가하였다(Fig. 2). 모든 용액은 전기적으로 중성을 띠므로 음이온과 양이온의 당량농도 합들 사이의 상관계수가 1에 가까울수록 분석데이터는 일관성이 있고 신뢰도가 높다고 판단할 수 있다(Lee et al., 2011). 본 연구에서 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 이온성분의 분석결과를 Fig. 2에서 보면 상관계수(R)이

0.960로 양호한 선형관계를 보였다. 본 연구에서 시료들은 매질들이 대체로 비슷하고 주요한 이온성분들은 거의 대부분 분석했기 때문에 이온수지를 비교하여 분석데이터를 평가함에 있어서는 큰 무리는 없는 것으로 판단된다. 그리고 분석결과들이 서로 양호한 상관성을 나타내는 것으로 볼 때 분석결과는 양호한 신뢰도를 보인다고 판단된다.

Table 3에는 $\text{PM}_{2.5}$ 에 함유된 수용성 이온성분들의 농도를 월별 평균으로 나타냈다. Table 3에서 월별 평균 농도를 보면, 1월과 5월에 각각 $8.89 \pm 3.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $8.36 \pm 5.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 수준을 나타냈고, 8월과 10월에는 각각 $4.04 \pm 1.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $3.77 \pm 1.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 수준을 보였다. 즉, 5월과 1월 그리고 8월과 10월의 농도 수준이 서로 비슷한 수준인 것으로 나타났으며, 이온성분의 농도 수준은 5월과 1월이 8월과 10월보다도 두 배 정도 높은 것을

Table 3. Average concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of water-soluble ionic species

Species	Mean	August (N=11)	October (N=12)	January (N=6)	May (N=5)
Na^+	0.068 ± 0.042	0.039 ± 0.022	0.061 ± 0.026	0.090 ± 0.022	0.122 ± 0.065
NH_4^+	1.431 ± 0.868	1.020 ± 0.452	1.218 ± 0.480	2.220 ± 0.938	1.899 ± 1.470
K^+	0.064 ± 0.081	0.027 ± 0.017	0.035 ± 0.044	0.114 ± 0.059	0.153 ± 0.153
Mg^{2+}	0.016 ± 0.039	0.003 ± 0.004	0.004 ± 0.005	0.016 ± 0.009	0.073 ± 0.085
Ca^{2+}	0.054 ± 0.152	0.006 ± 0.008	0.007 ± 0.005	0.019 ± 0.013	0.315 ± 0.299
Cl^-	0.010 ± 0.019	0.001 ± 0.002	0.004 ± 0.010	0.024 ± 0.034	0.028 ± 0.013
NO_3^-	0.365 ± 0.698	0.016 ± 0.028	0.032 ± 0.066	1.429 ± 0.912	0.655 ± 0.703
SO_4^{2-}	3.427 ± 2.225	2.923 ± 1.462	2.411 ± 0.948	4.975 ± 2.503	5.119 ± 3.775
Σions	5.435 ± 3.678	4.036 ± 1.913	3.771 ± 1.433	8.886 ± 3.987	8.364 ± 5.886
$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-} (-)$	0.13 ± 0.18	0.01 ± 0.01	0.03 ± 0.04	0.30 ± 0.21	0.18 ± 0.19
Nss-Ca^{2+}	0.07 ± 0.17	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.31 ± 0.30

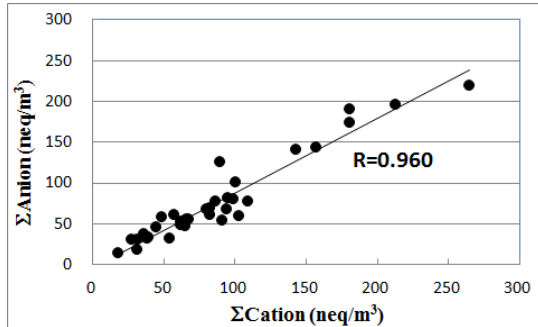


Fig. 2. Correlation between the sums of anion concentrations and cation concentrations in PM_{2.5}.

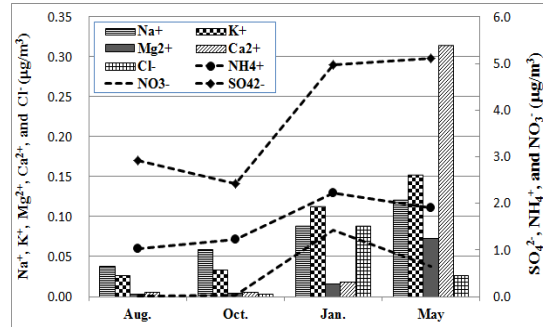


Fig. 3. Monthly variations of concentrations of ionic species in PM_{2.5}.

알 수 있었다. 그렇지만 본 연구에서의 각 이온성분들의 농도수준은 고산측정소와 이어도해양과학기지에서 측정된 각 수용성 이온성분들의 농도 수준에 비해 크게 낮은 수준이었다(Han et al., 2013; Kim et al., 2013).

본 연구에서 측정된 8가지 이온성분 중 SO₄²⁻, NH₄⁺, 및 NO₃⁻의 평균 농도는 각각 3.43±2.23 μg/m³, 1.43±0.87 μg/m³, 0.37±0.70 μg/m³으로 나타났으며, 그 외 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻의 평균 농도는 모두 0.1 μg/m³ 이하로 앞의 세 이온들 비해서 아주 낮은 수준을 보였다. 본 연구에서 측정된 이온들의 전체 농도에서 SO₄²⁻, NH₄⁺, 및 NO₃⁻이 차지하는 비중은 96.1%였으며, 이 중에서 SO₄²⁻는 63.1%로써 이온성분 중 가장 높은 비중을 차지하고 있으며, 다음으로는 NH₄⁺가 26.3%, 그리고 NO₃⁻는 6.7%를 차지하였다. 그 외 나머지 이온들(Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻)은 총 이온농도의 3.89%를 차지하고 있었다. 이러한 수용성 이온성분들은 평균적으로 PM_{2.5} 질량의 45.6%를 점유하였는데, 8월 53.0%, 1월 54.8%, 5월 41.7% 그리고 10월 32.8%였다. PM_{2.5} 질량에서 이들 세 성분(SO₄²⁻, NH₄⁺, 및 NO₃⁻)이 차지하는 비중은 평균 43.8%이었으며, 8월에 52.0%, 10월에 31.9%, 1월에 53.2%, 그리고 5월에 38.3%를 차지했다. 그리고 평균적으로 SO₄²⁻는 28.9%, NH₄⁺는 11.8%, 그리고 NO₃⁻는 3.1%를 차지하는 것으로 나타났다. 이 외 나머지 이온들(Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻)은 PM_{2.5} 질량의 1.70%를 차지하고 있었다. 이처럼 PM_{2.5}에서 SO₄²⁻, NH₄⁺, 및 NO₃⁻가 주요 성분으로 높은 점유율을 보이는 결과는 많은 선행연구들에서도 밝혀진 바 있다(He et al.,

2003; Lee et al., 2013; Xu et al., 2012; Yao et al., 2002). 그러나 제주도 고산측정소에서 측정된 PM_{2.5} 중에서 이들 세 성분(nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻)과 해양성분(Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻)이 차지하는 비중이 계절에 따라 각각 84.2-88.6%, 6.2-8.7%로써 본 연구의 결과와는 큰 차이를 보였다(Lee et al., 2013). 이는 측정지점의 지리적인 위치와 해발고도의 차이에 기인한다고 판단되지만 추후 이에 대한 면밀한 검토가 필요하다.

그리고 본 연구에서 PM_{2.5}가 높은 SO₄²⁻ 농도와 낮은 NO₃⁻ 농도를 지니는 것으로 볼 때 이들은 장거리 수송된 에어로졸이라고 생각할 수 있다. 이는 HNO₃가 NH₄⁺ 입자의 흡수는 일반적으로 NH₃의 중화에 사용되는 H₂SO₄의 양에 좌우되므로 SO₄²⁻ 농도는 낮고 NO₃⁻ 농도가 높은 입자는 NO₃⁻를 생성시키는 국지적인 생물학적 NO_x 배출 또는 높은 Cl⁻ 농도를 보이는 해양성 기단의 대표적인 유형이라고 볼 수 있는 반면에 SO₄²⁻ 농도는 높고 NO₃⁻ 농도는 낮은 입자는 장거리 수송된 입자 또는 대륙성기단 내 전구물질들(precursors)의 대표적 형태라고 볼 수 있다(Sharma et al., 2014).

Fig. 3에는 이들 이온성분의 월별 농도변화를 나타냈다. 그림에서 보면, NH₄⁺와 NO₃⁻는 다른 계절에 비해 1월이 농도가 가장 높았고, SO₄²⁻는 1월과 5월에 농도가 비교적 큰 폭으로 상승하는 것으로 나타났다. 이처럼 이들의 농도수준이 8월에 낮고 1월에 높은 것은, 온도가 낮아지면 NO₃⁻는 질산(HNO₃)과 같은 기체상에서 질산암모늄(NH₄NO₃)과 같은 입자상으로 쉽게 이동(shift)되기 때문이며(Cao et al., 2012; He et al., 2001), 또한

(NH₄)₂SO₄는 비휘발성이므로 미세입자에서 측정되는 경향을 지니기 때문이다(Lim et al., 2012). 이 세 성분 이외의 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻은 1월과 5월에는 높고 8월과 10월에는 낮으면서 비슷한 수준을 보였다. 특히 Ca²⁺와 Mg²⁺는 다른 달보다 5월에 그 농도가 큰 폭으로 상승함을 볼 수 있었다. 특히 Ca²⁺는 일반적으로 토양과 해염이 주요 오염원으로 알려져 있는데, 본 연구에서는 비해염 기원 Ca²⁺ (nss-Ca²⁺)은 총 Ca²⁺의 51%~95.4% 정도이며 5월에 점유율이 높았다. 이처럼 한라산 1,100 m-고지에서 채취된 PM_{2.5}에 함유된 Ca²⁺는 토양에서 유래된 Ca²⁺가 비교적 풍부하게 점유하고 있었다(Lim et al., 2012). K⁺는 일부 토양이나 해염의 성분으로도 존재함에도 불구하고 생체연소(biomass burning)의 표시자로 간주된다(Cao et al., 2012; Shen et al., 2009). 본 연구에서는 K⁺ 농도를 보면 8월과 10월에 비해 1월과 5월에 각각 4.1~5.6배나 크게 상승하는데, 이는 겨울과 봄철에 생체소각에 기인하는 것으로 알려지고 있으며(Xu et al., 2012), 중국의 내륙의 도시에서는 겨울철 동안에 가정난방용으로 생체연료를 많이 사용하므로 인해 겨울철 K⁺ 농도수준이 높은 것으로 보고된 바 있다(Cao et al., 2012).

NO₃⁻/SO₄²⁻ 비는 대기 중 황과 질소에 대한 이동오염원과 고정오염원의 기여를 평가하는데 사용된다(Cao et al., 2009; Shen et al., 2009; Wang et al., 2005). Table 3에서 보듯이 본 연구에서의 평균 NO₃⁻/SO₄²⁻ 질량비는 0.13이었고 8월 0.01, 10월 0.03, 1월 0.30, 5월 0.18로써 1월에 높고 8월에 작은 값을 보였다. 이러한 결과들은 제주도 고산측정소와 이어도에서 얻어진 결과들(0.11~0.28)과는 비슷한 수준이지만(Han et al., 2013; Kim et al., 1998; Ko et al., 2015; Lee et al., 2011; Lee et al., 2013), 중국의 Beijing (0.71), Shanghai (0.64), Fuzhou (0.41)과 Gaungzhou (0.79) 그리고 미국 남부 캘리포니아 (2~5)와 같은 대도시지역에 비해서는 크게 낮은 수준이다(Kim et al., 2000; Tan et al., 2009; Wang et al., 2005; Wang et al., 2006). 이처럼 NO₃⁻/SO₄²⁻ 비가 낮은 수준을 보이는 것은 자동차와 같은 이동오염원보다는 고정오염원의 영향이 크게 반영되었기 때문으로 생각된다. 즉, 동북아시아 지역에서 황산화물은 대부분이 중국의 석탄 연소에서 배출되어 장거리 수송되면서 우리나라의 황 침적량에 상당한 영향을 미치는 것으로

알려져 있는데, 이러한 외부적인 영향이 반영된 결과로 생각된다(Ko et al., 2015).

3.2.2. 원소조성

PM_{2.5}에 함유된 원소성분들의 농도를 측정하여 Fig. 4에 나타냈다. 계절별 평균농도를 기준으로 보면 Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Pb의 농도는 대체로 10 ng/m³ 이상으로 높은 수준을 보였으며, 나머지 원소들은 평균 5 ng/m³ 이하로 낮은 농도수준을 보였다. 월별 농도를 보면, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Co, Sr, Ba, 및 Nd 등과 같은 원소들의 농도는 5월에 크게 증가하였다. 이러한 원소들은 주로 지각 및 토양 구성성분들로 알려져 있다(Wang et al., 2007). 그리고 V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, 그리고 Pb와 같은 원소들은 앞서 언급한 원소들보다 5월에 농도 증가가 그다지 크지 않으며, 오히려 농도가 낮아지는 경향을 보이기도 한다. 이러한 원소들은 인위적인 오염원의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 특히 Cu, Zn, 그리고 Pb는 교통오염원의 표시자(marker)로써 자주 고려되고 있으며(Xu et al., 2012), As와 Se는 석탄 연소의 표시자로 잘 알려져 있다(Tian et al., 2010).

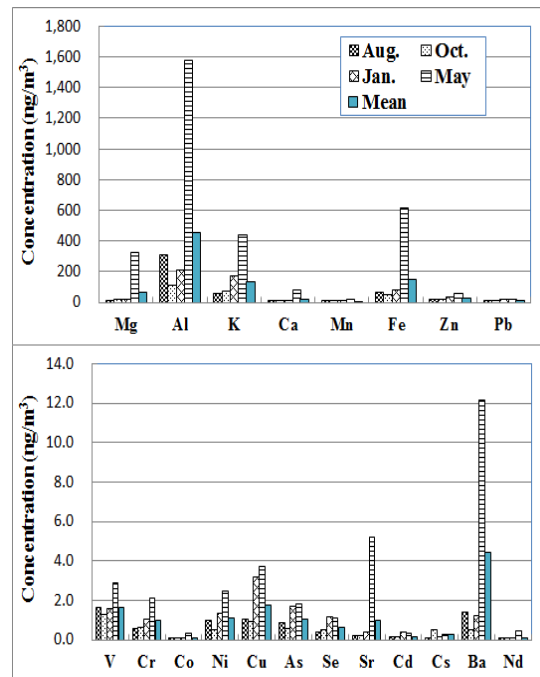


Fig. 4. Monthly variation of element concentration in PM_{2.5}.

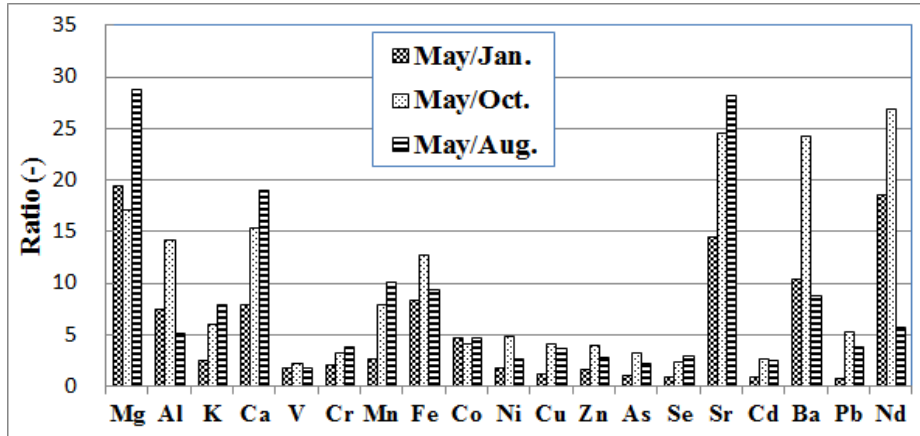


Fig. 5. Comparison of element concentration between months.

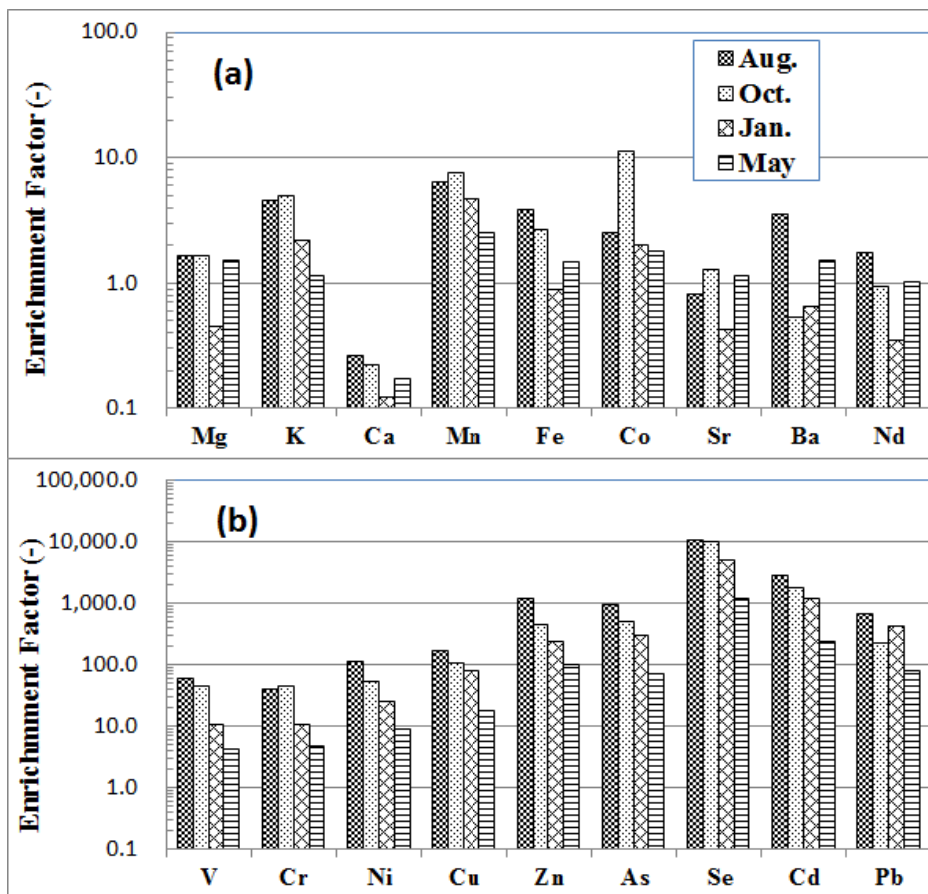


Fig. 6. Enrichment factors for various elements.

각 원소성분들에 대해 5월의 농도를 다른 달의 농도와의 비로써 비교하여 Fig. 5에 나타냈다. 그림에서 각 원소들에 대해서 보면 Mg, Al, Ca, Fe, Co, Sr, Ba, 및 Nd은 이 비가 대부분 5보다 큰 값을 보여 다른 달에 비해 5월에 뚜렷한 농도증가를 보이는데 비해, V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, 및 Pb은 대부분 5 이하의 작은 값을 보이며 월별 농도변동이 크지 않음을 보이고 있다. 이처럼 5월에 농도증가가 뚜렷한 Mg, Al, Ca, Fe, Co, Sr, Ba, 및 Nd은 지각 또는 토양 구성성분으로 알려진 원소들로서 이들은 대기가 건조한 봄철에 빈번하게 발생하는 황사의 영향을 받는 것으로 생각되며, 중국에서 이루어진 각종 연구에서도 이러한 경향을 보임 알 수 있다(Xu et al., 2012).

본 연구에서 다음 식을 사용하여 농축계수(enrichment factor, EF)를 산출하였는데(Wang et al., 2007; Xu et al., 2012), 기준원소는 Al을 이용하였으며, 지각성분의 조성비는 Wedepohl(1995)이 제시한 자료를 사용하였다.

$$EF_x = \frac{(C_x/C_R)_{aerosol}}{(C_x/C_R)_{crust}}$$

농축계수를 해석함에 있어서 먼저 토양기원 원소들은 평균 EF값이 1에 근접하는 경향을 나타내며, 통상 10보다 적은 값을 보이는 성분은 토양 조성을 상당히 가지며, 10보다 큰 값을 나타내는 원소들은 비지각 성분으로 간

주하고 인위적인 오염원의 영향에 기인한다고 볼 수 있다(Sung et al., 2015). Fig. 6에는 각 원소들에 대해서 계산된 EF값을 월별로 나타냈다. Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Sr, Ba, 및 Nd은 거의 모든 달에서 5 이하의 EF 값을 보이므로 이들은 토양이나 지각 배출원에서 기인한 것이라고 판단할 수 있다. 그리고 V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, 및 Pb은 대체로 EF 값이 10 이상이면서 전반적으로 5월보다는 다른 달의 EF 값이 다소 큰 경향을 보였다. 따라서 이들 원소들은 지각 오염원이 아닌 다른 오염원의 영향을 상당히 받는 것으로 판단할 수 있었다. 그리고 이들 중 100 이상의 큰 EF 값을 보이는 Zn, As, Se, Cd, Pb는 인위적인 오염원에 의해서 빈번하게 농축(enriched)되고 있는 원소들이라고 판단할 수 있었다(Wang et al., 2007).

3.2.3. 상관관계

본 연구에서는 각 시료(34개)에 대해서 분석된 모든 원소들 사이의 상관계수를 산출하였으며, 산출된 상관계수를 EF 값이 5이하인 원소들과 그 이상인 원소들로 구분하여 Table 4와 Table 5에 제시하였다. EF 값이 5 이하를 나타낸 원소들간에는 대부분 상관계수가 큰 것으로 나타났다. 이로써 이들 원소들은 공통된 오염원의 영향을 받고 있기 때문으로 생각할 수 있다. 또한 EF 값이 10 이상으로 큰 원소들 사이의 상관계수는 꽤 다양한 값들을 보이지만 전반적으로는 원소들 사이에 상당한 상관성을 가지는 것을 알 수 있다. 일례로 석탄연소가 주요 배출원으로 알려진 As와 Se 사이의 상관계수는 0.876으로

Table 4. Correlation coefficients for elements (N=34) with <5 of EF value

	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Co	Sr	Ba	Nd
Mg	1								
K	.914**	1							
Ca	.957**	.917**	1						
Mn	.877**	.958**	.885**	1					
Fe	.895**	.886**	.928**	.940**	1				
Co	.906**	.881**	.920**	.936**	.984**	1			
Sr	.982**	.920**	.980**	.923**	.948**	.951**	1		
Ba	.848**	.729**	.784**	.804**	.801**	.788**	.834**	1	
Nd	.860**	.717**	.781**	.649**	.651**	.662**	.792**	.818**	1

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

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

Table 5. Correlation coefficients for elements (N=34) with >5 of EF value

	V	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb
V	1								
Cr	.609**	1							
Ni	.613**	.546**	1						
Cu	.670**	.716**	.793**	1					
Zn	.541*	.606**	.625**	.602**	1				
As	.660**	.718**	.712**	.886**	.416	1			
Se	.580**	.612**	.456*	.835**	.318	.876**	1		
Cd	.547**	.642**	.556**	.880**	.402	.905**	.948**	1	
Pb	.551**	.616**	.569**	.895**	.459*	.865**	.905**	.960**	1

*: Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)
 **: Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

아주 높은 수준을 보였다. 서로 공통적인 오염원을 가지고 있는 것으로 알려진 Pb, Cu, Zn을 보면 Pb와 Cu 사이에는 상관계수가 0.895로 높은 수준을 보였지만 Cu와 Zn 사이에서는 0.602, 그리고 Pb와 Zn 사이에는 0.459를 나타냈다. 이들 세 원소는 모두 교통관련 오염원의 표시자로 알려져 있기도 하지만, 연료 연소, 야금과정, 또는 폐기물 소각 등과 같은 다양한 배출원에 의한 영향도 받기 때문에 판단된다(Cao et al., 2009; Enamorado-Baez et al., 2015; Querol et al., 2001).

4. 결론

본 연구에서는 한라산 1,100 m-고지에서 PM_{2.5}를 포집하여 질량농도와 화학조성을 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

PM_{2.5}의 평균 농도는 12.5 µg/m³ 수준이었으며, 5월>1월>10월>8월의 순이었다. 8가지 수용성 이온성분들의 전체 농도는 5월과 1월이 10월과 8월보다 두 배 정도 높게 나타났으며, 이중 SO₄²⁻, NH₄⁺ 그리고 NO₃⁻가 전체 이온농도의 96.2%로 대부분을 차지하였다. 그리고 PM_{2.5} 질량농도 중 전체 이온성분의 비율은 45.6%였으며, 원소성분들 중 Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Sr, Ba, 및 Nd은 평균 10 ng/m³ 이상으로 비교적 높은 농도수준을 보이면서 5월에 농도가 크게 증가하였다. 그리고 V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb 등은 평균 5 ng/m³ 이하로 낮은 농도수준을 보이면서도 월별 차이는 크지 않았다. 원소

성분들의 월별 농도 수준과 그 변동양상, 농축계수 그리고 원소들 사이의 상관관계를 통해서 볼 때, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Sr, Ba, 및 Nd은 주로 지각 또는 토양에서, 그리고 V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb 등은 인위적인 오염원에서 기인하여 농축된 것으로 나타났다.

이러한 결과들을 PM_{2.5} 채취지점 주변의 배출원 분포와 지형적 특성 등과 함께 고려할 때 한라산 1,100 m-고지에서 채취한 PM_{2.5}의 조성은 주로 제주도 외부로부터의 유입에 의해 영향을 받은 것으로 생각할 수 있었다. 그렇지만 향후 수용모델과 기류패턴분석 등을 이용한 오염원 추정을 통한 명확한 해석이 필요하다.

감사의 글

이 논문은 2015학년도 제주대학교 학술진흥연구비 지원사업으로 연구되었습니다.

REFERENCES

Cao, J. J., Shen, Z. X., Chow, J. C., Qi, G. W., Watson, J. G., 2009, Seasonal variations and sources of mass and chemical composition for PM₁₀ aerosol in Hangzhou, China, *Particulology*, 7, 161-168.
 Cao, J. J., Shen, Z. X., Chow, J. C., Watson, J. G., Lee, S. C., Tie, X. T., Ho, K. F., Wang, G. H., Han, Y. M., 2012, Winter and summer PM chemical compositions in fourteen Chinese cities, *J. Air Waste*

- Manag. Assoc., 62(10), 1214-1226.
- Cohen, A. J., Anderson, H. R., Ostro, B., Pandey, K. D., Krzyzanowski, M., Künzli, N., Gutschmidt, K., Pope, A., Romieu, I., Samet, J. M., Smith, K., 2005, The Global burden of disease due to outdoor air pollution, *Journal of Toxicology and Environmental Health: Part A*, 68, 1301-1307.
- Enamorado-Báez, S. M., Gómez-Guzmán, J. M., Chamizo, E., Abril, J. M., 2015, Levels of 25 trace elements in high-volume air filter samples from Seville (2001 - 2002): Sources, enrichment factors and temporal variations, *Atmos. Res.*, 155, 118-129.
- Han, J., Kim, J., Kang, E., Lee, M., Shim, J. S., 2013, Ionic compositions and carbonaceous matter of PM_{2.5} at Ieodo Ocean Research Station, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 29(6), 701-712.
- He, K., Yang, F., Ma, Y., Zhang, Q., Yao, X., Chan, C. K., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., 2001, The Characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 35, 4959-4970.
- He, Z., Kim, Y. J., Ogunjobi, K. O., Hong, C. S., 2003, Characteristics of PM_{2.5} species and long-range transport of air masses at Taean background station, South Korea, *Atmos. Environ.*, 37, 219-230.
- Kim, B. M., Teffera, S., Zeldin, M. D., 2000, Characterization of PM_{2.5} and PM₁₀ in the south coast air basin of southern California, Part 1-spatial variations, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 50, 2034-2044.
- Kim, W. H., Hwang, E. Y., Ko, H. J., Kang, C. H., 2013, Seasonal composition characteristics of TSP and PM_{2.5} aerosol at Gosan site of Jeju Island, Korea during 2008-2011, *Asian J. Atmos. Environ.*, 7, 217-226.
- Kim, Y. P., Lee, J. H., Baik, N. J., Kim, J. Y., Shim, S. G., Kang, C. H., 1998, Summertime characteristics of aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmos. Environ.*, 32(22), 3905-3915.
- Ko, H. J., Lim, E., Song, J. M., Kim, W. H., Kang, C. H., Lee, H., Lee, C., 2015, Composition variation of atmospheric fine particulate matters in accordance with air mass transport pathways at background site of Korea in 2013, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 31(1), 15-27.
- Lee, D. E., Kim, W. H., Jo, E. K., Han, J. H., Kang, C. H., Kim, K. H., 2011, Acidification and neutralization characteristics of atmospheric fine particles at Gosan site of Jeju Island in 2008, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 27(5), 603-613.
- Lee, D. E., Kim, W. H., Ko, H. J., Oh, Y. S., Kang, C. H., 2013, Chemical composition characteristics of size-fractionated particles during heavy Asian Dust event in Spring, 2010, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 29(3), 325-337.
- Lee, K. Y., Kim, Y. J., Kang, C. H., Kim, J. S., Chang, L. S., Park, K., 2015, Chemical characteristics of long-range-transported fine particulate matter at Gosan site, Jeju Island, in the spring and fall of 2008, 2009, 2011, and 2012, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 65(4), 445-454.
- 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.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C. R., Cots, N., Massague, G., Puig, Q., 2001, PM₁₀ and PM_{2.5} source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain, *Atmos. Environ.*, 35, 6407-6419.
- Sharma, S. K., Mandal, T. K., Saxena, M., Rashmi, S., A., Datta, A., Saud, T., 2014, Variation of OC, EC, WSIC and trace metals of PM₁₀ in Delhi, India, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 113, 10-22.
- Shen, Z. X., Cao, J. J., Arimoto, R., Han, Z. W., Zhang, R. J., Han, Y. M., Liu, S. X., Okuda, T., Naka, S., Tanaka, S., 2009, Ionic composition of TSP and PM_{2.5} during dust storms and air pollution episodes at Xi'an, China, *Atmos. Environ.*, 43, 2911-2918.
- Srimuruganandam, B., Nagendra, S. M. S., 2012, Source characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} mass using a chemical mass balance model at urban roadside, *Science of The Total Environment*, 433, 8-19.
- Song, J. M., Bu, J. O., Yang, S. H., Lee, J. Y., Kim, W. H., Kang, C. H., 2016, Influences of Asian Dust, Haze, and Mist events on chemical compositions of fine particulate matters at Gosan site, Jeju Island in 2014, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 32(1), 67-81.
- Sung, M., Park, J., Kim, H., Jeon, H., Hong, Y., Hong, J., 2015, The Characteristics of element components

- in PM_{2.5} in Seoul and Daejeon, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 18(1), 49-58.
- Tan, J. H., Duan, J. C., Chen, D. H., Wang, X. H., Guo, S. J., Bi, X. H., Sheng, G. Y., He, K. B., Fu, J. M., 2009, Chemical characteristics of haze during summer and winter in Guangzhou, *Atmos. Res.*, 94, 238-248.
- Tian, H. Z., Wang, Y., Xue, Z. G., Cheng, K., Qu, Y. P., Chai, F. H., Hao, J. M., 2010, Trend and characteristics of atmospheric emissions of Hg, As, and Se from coal combustion in China, 1980-2007, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11905-11919.
- Wang, Y., Zhuang, G. S., Tang, A. H., Yuan, H., Sun, Y. L., Chen, S., Zheng, A. H., 2005, The Ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing, *Atmos. Environ.*, 39, 3771-3784.
- Wang, Y., Zhuang, G. S., Zhang, X. Y., Huang, K., Xu, C., Tang, A. H., Chen, J. M., An, Z. S., 2006, The Ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai, *Atmos. Environ.*, 40, 2935-2952.
- Wang, Y., Zhuang, G., Tang, A., Zhang, W., Sun, Y., Wang, Z., An, Z., 2007, The Evolution of chemical components of aerosols at five monitoring sites of China during dust storms, *Atmos. Environ.*, 41, 1091-1106.
- Wedepohl, K. H., 1995, The Composition of the continental crust, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217-1232.
- WHO, Urban outdoor air pollution database, Geneva, Switzerland: Department of Public Health and Environment, World Health Organization; 2011, (http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/cities-2011/en/).
- Xu, L., Chen, X., Chen, J., Zhang, F., He, C., Zhao, J., Yin, L., 2012, Seasonal variations and chemical compositions of PM_{2.5} aerosol in the urban area of Fuzhou, China, *Atmos. Res.*, 104-105, 264-272.
- Yao, X., Khan, 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.