

ORIGINAL ARTICLE

## 제주시 도심지역에서 여름과 겨울의 PM<sub>2.5</sub> 이온조성 특성

이기호 · 허철구\*

제주대학교 환경공학과

## Ionic Compositions of PM<sub>2.5</sub> during Summer and Winter in the Downtown Area of Jeju City in Jeju Island

Ki-Ho Lee, Chul-Goo Hu\*

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

### Abstract

Chemical properties of aerosols were investigated by analyzing the inorganic water-soluble content in PM<sub>2.5</sub> collected in the downtown area of Jeju City in Jeju Island. Due to an increase in both the number of visiting tourists and the size of local population, the number of cars in this area is increasing, causing an increase in PM<sub>2.5</sub>. Eight PM<sub>2.5</sub>-bound major inorganic ions were analyzed during the summer and winter periods. The water-soluble inorganic component represents a significant fraction of PM<sub>2.5</sub>. In particular, secondary inorganic aerosols contribute 36.2% and 47.5% of PM<sub>2.5</sub> mass in summer and winter, respectively. Nitrate concentrations increase for  $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] > 1.5$ , and excess ammonium, which is necessary for ammonium nitrate formation, is linearly correlated with nitrate. These results are clearly observed during the winter because conditions are more conducive to the formation of ammonium nitrate. A significant negative correlation between Nitrogen Oxidation Ratio (NOR) and temperature was observed. The obtained results can be useful for a better understanding of the aerosol dynamics in the downtown area in Jeju City.

**Key words** : PM<sub>2.5</sub>, Jeju, Water-soluble inorganic ions, Excess ammonium, SOR, NOR

### 1. 서론

미세먼지, 특히 PM<sub>2.5</sub>는 도시지역에서 대기질에 깊이 관련되어 있다고 알려져 있다. 수많은 도시지역의 대기에서는 부유먼지가 무기성분을 상당한 비율로 함유하고 있다. 이전 연구들에서 보고된 바와 같이, 초대 영역의 입자들에서 확인되는 성분들에서는 토양구성

성분들의 비중이 아주 높은 반면에, 황산염, 질산염 그리고 암모늄은 주로 미세 영역에서 확인되는 성분들에서 중요한 부분을 차지하고 있다. 일반적으로 이들 성분들은 PM<sub>2.5</sub>의 약 20~45% 정도를 차지하고 있다고 알려져 있다(Lin, 2002).

PM<sub>2.5</sub> 입자들은 폐까지 보다 쉽게 침투할 수 있으며 호흡기 질환과 돌연변이성 질환을 증가시킬 수 있다.

Received 20 January, 2017; Revised 22 February, 2017;  
Accepted 22 February, 2017

\*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.

입자들의 화학적 조성 그리고 그 입자들의 독성물질 운반 가능성이 건강에 영향을 미치는 주요 인자가 될 수도 있다는 사실은 잘 알려져 있다. Raizenne et al.(1996)에 의하면 황산염, 질산염 그리고 다른 산성비와 관련된 성분들과 같은 수용성 이온들은 인체 건강에 심각한 영향을 미친다고 보고된 바 있다. 일부 전염병학 자료에 의하면, 동일한 입자노출에 있어서 겨울철보다는 오히려 여름철에 입원환자와 사망자 수가 더욱 많다는 보고도 있다(Michelozzi et al., 1998).

제주도는 현재 엄청난 변화를 겪고 있다. 제주도내 제주시와 서귀포시의 도심지역을 중심으로 최근 급속한 인구유입과 관광객 증가 그에 따른 자동차의 급증 등의 상황으로 인해 도심지역을 중심으로 대기질 상황은 몇 년 사이에 큰 변화를 겪고 있을 것으로 생각된다. 그렇지만 이러한 변화의 실태를 파악할 수 있는 즉각적인 조치는 아직 취해지고 있지 않다. 그러나 이러한 도심지역을 중심으로 효과적인 대기질 관리 정책을 마련하기 위해서는 미세먼지의 조성, 오염원 그리고 이차 이온성분의 생성 등에 관한 이해가 수반되어야만 한다.

그러나 제주도내에서 경제적·사회적 허브역할을 하고 있는 제주시의 도심지역에 대한 미세입자의 질량농도와 화학적 조성에 대한 조사 자료는 극히 제한되어 있다. 따라서 제주시 도심지역에서  $PM_{2.5}$ 의 화학적 조성특성을 파악하고, 이를 바탕으로 이차 이온성분의 생성 및 변동 기작은 물론이고 그러한 기작에 영향을 미치는 인자들을 밝히려는 연구가 시급하다고 생각된다. 이에 본 연구에서는 우선 제주시 도심지역에서 여름과 겨울에  $PM_{2.5}$ 를 채취하여 그에 함유된 수용성 무기이온 성분들을 분석하여 두 계절에 대한 조성특성을 파악하고자 했다.

## 2. 연구 방법

### 2.1. 시료채취 지점

Fig. 1은 본 연구의 시료채취지점을 나타낸 것이다. 제주도는 동중국해의 북쪽에 위치하고 있으며, 중국, 한반도 그리고 일본 열도로 포위되어 있다. 제주시는 제주도에서 가장 도시화가 이루어진 지역으로 행정 및 경제의 중심지역이다. 시료채취 지점은 제주시의

도심지역의 한곳에 해당하는 연동지역에 위치한 지상 12 m의 건물 옥상에 위치하고 있으며, 이 지점은 제주시에 설치된 도시대기측정망의 하나인 연동측정소가 위치한 곳이다. 이 지점은 비교적 교통량이 많은 주요 도로의 인근에 위치하고 있으며, 주변에 많은 사무용 건물들이 산재해 있고, 동쪽으로는 저층의 소형 아파트 단지들이 위치하고 있는 전형적인 주거 및 상업지역이다.

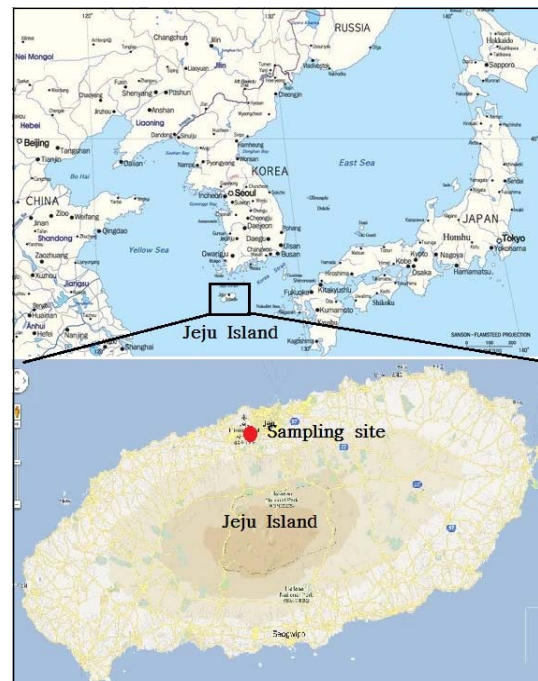


Fig. 1. The location of Jeju Island and the sampling site in the Jeju City.

### 2.2. 시료채취 및 화학 분석

$PM_{2.5}$ 의 채취는 오전 10시부터 시작하여 48시간 또는 72시간 동안 실시하였으며, 구체적인 시료채취기간은 2013년 12월부터 2014년 2월, 2014년 12월부터 2015년 2월 그리고 2015년 6월부터 8월까지였으며, 매일 5~7회에 걸쳐 시료를 채취하였다. 본 연구에서 시료채취는 sequential sampler (PMS-103, APM Co.)를 사용하였으며, 이 sampler의 공기 흡입유량은 16.7 L/min으로 조절된다.  $PM_{2.5}$  시료는 미리 무게를 칭량한 테프론 필터(Zeflour<sup>TM</sup>, 2  $\mu$ m pore size and 47 mm

diameter, Pall Co.)를 이용하여 채취하였다.

테프론 필터는 시료채취 전후에 24시간 이상 테시케이터에서 보관하였다. 시료채취 전 필터는 테시케이터에 보관 후 microbalance (Mettler, Toledo-xp6)을 이용하여 3회 칭량하였으며, 이 때 정전기 방지 키트(Mettler, Toledo)를 사용하여 정전기를 방지하였다. 시료채취가 마무리된 후에도 같은 방법으로 보관하고 칭량하였다. 그리고 무게의 측정이 완료된 필터는 화학분석을 실시하기 전까지는 이물질에 의한 오염과 휘발성 물질의 손실을 방지하기 위해 -20℃에서 보관하였다.

필터는 20 mL의 초순수로 ultrasonic bath에서 60분간 추출한 후 0.45 μm-pore size 13 mm filter (Whatman™, Syringe Filter)로써 여과한 후 여액을

병에 보관하였다. 이 보관여액 20 μL를 IC에 주입하여 8가지 무기 이온 성분(Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. PM<sub>2.5</sub>에 함유된 이온성분들

Table 1은 분석 자료에 대한 각종 통계량을 정리한 것이다. 표에서 보듯이, 제주시 도심에서 여름철과 겨울철에 측정된 PM<sub>2.5</sub>의 평균 질량농도는 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 그리고 PM<sub>2.5</sub>에 함유된 8가지 이온성분 중에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>을 제외한 모든 이온성분들의 여름철 평균 농도가 겨울철 평균농도에 비해 낮은 것으로 나타났다. 이처럼 여름철 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 겨울철보다 높은 경향은 광주, 춘천, 울산 등에서도 보고된 바

**Table 1.** Descriptive statistics of experimental data (ions, gases, and weather parameters), neutralization ratio, and oxidation ratios

| Parameter/Species  | Unit              | Summer  |       | Winter  |       |
|--|-------------------|---------|-------|---------|-------|
|  |                   | Average | SD    | Average | SD    |
| Number of Samples  |                   | 15      |       | 29      |       |
| PM <sub>2.5</sub> Mass   | μg/m <sup>3</sup> | 18.68   | 6.22  | 18.89   | 7.75  |
| Na <sup>+</sup>  | μg/m <sup>3</sup> | 0.17    | 0.15  | 0.22    | 0.10  |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>   | μg/m <sup>3</sup> | 1.30    | 0.70  | 2.03    | 1.33  |
| K <sup>+</sup>   | μg/m <sup>3</sup> | 0.10    | 0.11  | 0.16    | 0.10  |
| Mg <sup>2+</sup>   | μg/m <sup>3</sup> | 0.03    | 0.01  | 0.03    | 0.02  |
| Ca <sup>2+</sup>   | μg/m <sup>3</sup> | 0.07    | 0.06  | 0.12    | 0.08  |
| Cl <sup>-</sup>  | μg/m <sup>3</sup> | 0.04    | 0.03  | 0.07    | 0.08  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | μg/m <sup>3</sup> | 0.05    | 0.03  | 1.61    | 1.68  |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  | μg/m <sup>3</sup> | 5.08    | 2.80  | 4.80    | 2.79  |
| Sum of Species   | μg/m <sup>3</sup> | 6.84    | 3.61  | 9.06    | 5.51  |
| nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                    | μg/m <sup>3</sup> | 5.04    | 2.79  | 4.75    | 2.78  |
| [NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]/[nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] | Equiv. ratio      | 0.71    | 0.11  | 1.13    | 0.21  |
| Chloride depletion   | %                 | 82.10   | 16.24 | 81.6    | 16.1  |
| SIA  | μg/m <sup>3</sup> | 6.39    | 3.47  | 8.39    | 5.34  |
| SOR  | -                 | 0.21    | 0.14  | 0.31    | 5.34  |
| NOR  | -                 | 0.00    | 0.00  | 0.05    | 25.87 |
| SO <sub>2</sub>  | μg/m <sup>3</sup> | 13.33   | 4.79  | 6.93    | 3.26  |
| NO <sub>2</sub>  | μg/m <sup>3</sup> | 23.83   | 8.45  | 24.34   | 9.70  |
| Temp.  | °C                | 24.95   | 2.76  | 5.4     | 1.99  |
| RH   | %                 | 76.59   | 5.91  | 64.7    | 5.08  |

있다(Han et al., 2008; Jung, 2009; Sim et al., 2013; Cho et al., 2016). 또한 황산염의 경우 대체로 계절별 농도변동 경향은 뚜렷하지 않더라도  $PM_{2.5}$ 에 대한 기여율은 여름철이 겨울철에 비해 높은 것으로 알려져 있다(Cho et al., 2016). 여름철의  $SO_4^{2-}$  평균농도가 겨울철에 비해 높게 나타난 것은, 제주도 도심지역이 해안에 비교적 가까운 곳에 위치하고 있는 지리적인 요인과 여름철 해양 미생물의 작용으로 인한 DMS(dimethyl sulfide)와 같은 황화합물의 광화학 반응의 영향으로 인해  $SO_4^{2-}$ 의 증가를 보인 것으로 생각된다(Han et al., 2008; Kim et al., 2013; Yonemochi, et al., 2015).

계절별 평균 농도를 기준으로 보면, 여름철에는  $SO_4^{2-}$ 이 가장 풍부한 것으로 나타났고, 이어서  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ , 그리고  $NO_3^-$ 의 순이었다. 겨울철에는 역시  $SO_4^{2-}$ 이 가장 풍부하였고, 다음으로는  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ 의 순이었다. 여름과 겨울 사이에  $NO_3^-$ 의 농도에 있어서 큰 차이를 보였는데, 여름철보다는 겨울철에 높은 농도를 나타냈다. 이처럼  $PM_{2.5}$ 에서 질산염 농도가 겨울철에 가장 높고 여름철에 가장 낮은 경향은 춘천, 울산, 서울 등에서도 보고된 바 있다(Lee et al., 1999; Kim et al., 2008; Han et al., 2008). 이는 겨울철에 질소산화물의 높은 배출 뿐 아니라 낮은 온도와 기상인자 등의 영향이 결합되어 나타난 결과로 보인다(Yao et al., 2002; Han et al., 2008).

제주시의 도심지역에서 측정된 8가지 무기 이온성분들의 질량농도의 합을 기준으로 보면, 여름철에는  $PM_{2.5}$  질량농도의 39%를 차지하고, 겨울철에는 51%를 차지하는 것으로 나타났다. 그리고 이들 이온들 중에서 특히 세 성분( $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ )이 여름과 겨울에 관계없이 모든 이온성분들의 전체 질량의 대부분(82~98%)을 차지하고 있었으며, 나머지 양이온과 음이온들은 아주 적은 부분(2~17%)을 차지하는 것으로 나타났다.

또한 측정기간 동안에 분석된 결과에서는  $PM_{2.5}$ 에 함유된  $SO_4^{2-}$ 의 거의 대부분(99%)은 비해염 기원  $SO_4^{2-}$  (nss- $SO_4^{2-}$ )인 것으로 파악되었다. 그리고 nss- $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ , 그리고  $NO_3^-$ 가  $PM_{2.5}$ 에 가장 많이 함유된 이온성분으로써, 여름에는  $PM_{2.5}$  질량의 36.2%, 겨울에는 47.5%에 상당하는 비율을 나타냈다. 미세

입자에 있어서 중요한 2차 무기 에어로졸(Secondary Inorganic Aerosol, SIA) 성분은 주로 ammonium sulfate와 ammonium nitrate이며, 이들은 암모니아와 함께 황산과 질산의 중화반응에 기인한다고 알려져 있다(Squizzato et al., 2013). 다른 양이온과 음이온들은( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ 의 합) 대체로  $PM_{2.5}$  질량의 4% 이하인 것으로 나타났다.

제주시 도심지역에서  $K^+$ 의 비율이 높은 날(측정기간 동안  $K^+$ 의 평균 농도보다도 높게 나타난 날)은 여름철(측정일의 40%)보다는 겨울철(측정일의 45%)에 자주 관찰되었다. 이  $K^+$  이온은, 비록 특정 토양이나 해염의 성분이기도 하지만, 생물연소에 기인하는 에어로졸의 지표로도 널리 알려져 있다(Cao et al., 2012; Lee et al., 2015). 칼슘의 주요 발생원은 통상 해염과 토양이다. 본 연구에서 토양기원 칼슘(nss- $Ca^{2+}$ )이 총  $Ca^{2+}$ 의 81%(여름)와 90%(겨울)를 차지하는 것으로 볼 때, 총 칼슘에서 nss- $Ca^{2+}$ 이 가장 풍부한 성분인 것을 알 수 있다.

해안에 가까운 지역에서 채취된 대기 중 에어로졸 내 염소의 기원에 관해서는 해염입자의 기여를 고려해야만 한다. Table 1에서 보면,  $PM_{2.5}$ 에서  $[Cl^-]/[Na^+]$  몰 비는 여름에  $0.21 \pm 0.19$ , 겨울에  $0.22 \pm 0.19$ 인 것으로 나타났다. 본 연구에서  $[Cl^-]/[Na^+]$  몰 비는 해염에서의 비율인 1.174보다 일관되게 낮은 것으로 나타났다. 그리고  $Na^+$ 와  $Cl^-$ 간의 농도사이의 상관관계(R)도 여름철에 0.44, 겨울철에 0.48로 비교적 큰 상관성을 지니는 것으로 나타났다. 제주시 지역은 해안에서 발생된 해염입자의 유입에 따른 영향을 배제할 수는 없는 지역으로 판단되며, 따라서 해염입자 위에서 생성되는 질산염과 황산염의 양을 추정할 필요가 있다. 이를 추정함에 있어 염소결핍(chlorine depletion)의 파악이 중요하다. 왜냐하면 염소결핍은 질산염, 황산염 그리고 일부 유기산과 같은 산성물질이 해염입자에서 NaCl과 반응하여 HCl 기체를 생성하면서 염소가 대체되기 때문이다. 해염에 있어서 염소의 농도는 Na농도의 1.174배이다. 따라서 염소결핍 비율(%)은 다음과 같이 산출될 수 있다(Zhuang et al., 1999).

$$Cl_{-dep}(\%) = \frac{(1.174 [Na^+] - [Cl^-])}{1.174 [Na^+]} \times 100 \quad (1)$$

**Table 2.** Correlation coefficients between PM<sub>2.5</sub> inorganic components at Jeju City

|                               | Na <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Cl <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|-------------------------------|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|
| Na <sup>+</sup>               | 1               | <i>-.037</i>                 | <i>-.177</i>   | <i>.598*</i>     | <i>-.190</i>     | <i>.476</i>     | <i>.292</i>                  | <i>.149</i>                   |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | .328            | 1                            | <i>.657**</i>  | <i>.389</i>      | <i>.421</i>      | <i>.383</i>     | <i>.123</i>                  | <i>.959**</i>                 |
| K <sup>+</sup>                | .284            | <i>.841**</i>                | 1              | <i>.194</i>      | <i>.560*</i>     | <i>.317</i>     | <i>.569*</i>                 | <i>.561*</i>                  |
| Mg <sup>2+</sup>              | <i>.804**</i>   | <i>.164</i>                  | <i>.293</i>    | 1                | <i>.486</i>      | <i>.643**</i>   | <i>.486</i>                  | <i>.481</i>                   |
| Ca <sup>2+</sup>              | <i>.322</i>     | <i>.120</i>                  | <i>.249</i>    | <i>.686**</i>    | 1                | <i>.226</i>     | <i>.435</i>                  | <i>.370</i>                   |
| Cl <sup>-</sup>               | <i>.442*</i>    | <i>.233</i>                  | <i>-.085</i>   | <i>.245</i>      | <i>.121</i>      | 1               | <i>.559*</i>                 | <i>.496</i>                   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | <i>.079</i>     | <i>.824**</i>                | <i>.767**</i>  | <i>-.089</i>     | <i>.038</i>      | <i>.221</i>     | 1                            | <i>.143</i>                   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | <i>.476**</i>   | <i>.941**</i>                | <i>.778**</i>  | <i>.368*</i>     | <i>.237</i>      | <i>.196</i>     | <i>.597**</i>                | 1                             |

The italic numbers refer the summer and others are the winter

\* : Correlation is significant at the 0.05 level

\*\* : Correlation is significant at the 0.01 level

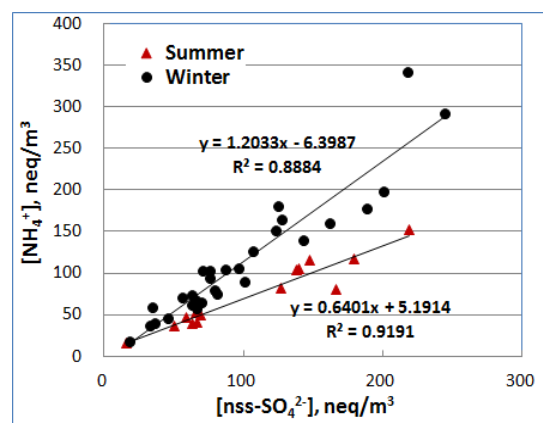
위의 식(1)에서는 측정된 [Na<sup>+</sup>]를 해염 Na<sup>+</sup> 농도로 가정했다. 본 연구에서 PM<sub>2.5</sub>에 대한 평균 염소결핍비율은 두 계절에서 비슷한 수준이었다(Table 1). 본 연구기간 동안에 염소결핍비율은 평균 81.8±16.0% (29%~100%)를 나타냈다. 이는 상당한 양의 Cl<sup>-</sup>이 산성기체화합종과 반응했다는 것을 시사한다.

Table 2에는 수용성 이온성분들 사이의 상관관계를 여름(대각선의 오른쪽)과 겨울(대각선의 왼쪽)로 구분하여 제시하였다. 겨울의 경우를 보면, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 사이에는 상당한 정도의 상관성이 있음을 볼 수 있는데, 이는 제주시의 풍상지역에 위치한 동일한 오염원으로부터 수송되었음을 나타낸다고 볼 수 있다. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 사이에는 아주 양호한 상관성 (r=0.94)을 보이는데, 이는 주로 기체상 암모니아와 산성인 황산염 입자 사이의 반응에 의해 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 생성되기 때문이다. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 사이에서는 겨울에는 비교적 큰 상관성(r=0.6)이 나타났지만 여름에는 상관성이 거의 나타나지 않는 것으로 미루어 볼 때, 겨울에 이들의 전구물질이 화석연료의 연소와 같은 동일한 배출원에서 배출되었기 때문으로 보인다.

Table 2에서 보면, K<sup>+</sup>가 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>들과 상당히 양호한 상관성을 나타내고 있는데, 이는 생물성 연소 배출원의 영향을 받은 것으로 생각할 수 있다. 제주도 서쪽 해안가인 고산리에서 진행된 이전의 연구에서도 중국에 위치한 생물성 연소 배출원에서 제주 지역으로 수송되는 사실을 밝힌 바 있다(Han et al., 2006; Miyazaki et al., 2007; Sahu et al., 2009).

### 3.2. Sulfate와 Nitrate의 생성

대기 중에서 SO<sub>2</sub>와 질소산화물은 각각 황산과 질산으로 산화되는 과정을 거치게 된다. 이들 화학종들은 대기 중에 존재하는 다른 염기성 물질(주로 암모니아)과 반응하여 에어로졸 내 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 생성하게 된다. Fig. 2는 전체 시료채취 기간 동안에 측정된 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도에 대한 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도의 상관성을 보인 것이다. 겨울의 경우 회귀선의 기울기는 1.20이고, 상관계수(r)은 0.94인데, 이는 암모니아가 황산염과 충분히 중화되었으며, 이 반응에서 생성된 주요 화학종은 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 대신 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>일 것으로 보인다. 그러나 여름에는 회귀선의 기울기가 0.64로써, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>에 의한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 중화가 충분히 이루어지 않았음을 나타낸다.



**Fig. 2.** Relationship between NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

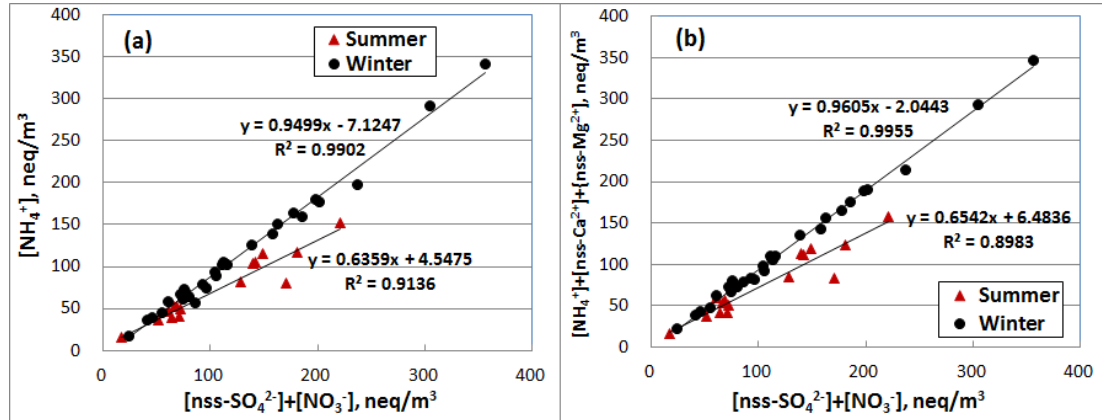


Fig. 3. Scatter plots of (a)  $[\text{NH}_4^+]$  versus  $[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ , and (b)  $[\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}] + [\text{nss-Mg}^{2+}]$  versus  $[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]$ .

따라서 여름철의 에어로졸은 다소 산성을 띄게 될 것으로 판단된다. 이는 여름의 높은 온도와 상대 습도가  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 생성에 아주 유리한 조건을 제공하기 때문으로 생각된다.

여름에  $[\text{NH}_4^+]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  평균 당량비는  $0.71 \pm 0.11$ 로 나타났는데, 이는 여름철에 약한  $\text{NH}_4^+$  배출강도보다는 오히려  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 농도가 높아  $\text{NH}_4^+$ 에 의해  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 완전하게 중화되지 못했음을 나타낸다. 따라서 제주도 도심지역에서 여름철의  $\text{NH}_4^+$ 를 함유한 입자들은  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 의 형태일 것이며,  $\text{NO}_3^-$ 와 결합된 형태는 아닐 것으로 보인다. 겨울철의  $[\text{NH}_4^+]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  평균 당량비는  $1.13 \pm 0.21$ 이었으며,  $([\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$ 에 대한  $[\text{NH}_4^+]$  당량비는 대략  $0.9 \pm 0.07$ 로 나타났다. 이는 높은  $\text{NH}_4^+$  배출강도로 인해 황산을 완전히 중화시킬 뿐 아니라 질산도 거의 완전히 중화시키고 있음을 의미한다. 이러한 결과에서 겨울철  $\text{NH}_4^+$ 를 함유한 입자는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 형태로 존재하는 것으로 보인다.

Fig. 3(a)에는  $[\text{NH}_4^+]$ 와  $([\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$  사이의 상관성을 보인 것이다.  $[\text{NH}_4^+]$ 와  $([\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$ 에는 높은 상관성을 보였으며, 기울기는 겨울에 0.95, 여름에 0.64를 나타냈다. 이는 제주도 도심지역에서  $\text{NH}_4^+$ 에 의한  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 의 부분적인 중화를 나타낸 것이다. 대체로  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 의 30%(여름) 그리고 12%(겨울) 정도가 중화되지 못하고 남아있는 것

으로 계산된다. 즉, 겨울에는 입자내의  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 가  $\text{NH}_4^+$ 에 의해 거의 완전하게 중화되는 반면에 여름에는 그렇지 못함을 보이고 있다. Fig. 3(b)에는  $([\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}] + [\text{nss-Mg}^{2+}])$ 와  $([\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$  사이의 관계를 보인 것이다. 여기서 회귀선의 기울기를 보면 겨울에는 0.96 그리고 여름에는 0.66임을 볼 수 있다. 이러한 결과에 근거하면, 제주도 도심에서 에어로졸은 다소 산성을 띄는데, 특히 겨울보다는 여름철에 더욱 그렇다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 제주도 도심에서 측정된  $\text{PM}_{2.5}$  중  $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  몰 비를  $[\text{NH}_4^+]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  몰 비의 함수로써 나타낸 것이다. 이들 비는 화학적 조성이 각기 다른 조건에서 에어로졸 산성도의 중화 및 질산염의 생성 경로를 알아보려고 하는데 사용된다(Huang et al., 2011). 그리고 이 그림에서는  $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ 와  $[\text{NH}_4^+]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  사이의 상관성에 있어서 계절적인 차이가 나타남을 볼 수 있다. 그림에서 보듯이 여름에는  $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$  몰 비가 아주 낮은 값을 보이면서 비교적 일정하고 또한 주로  $[\text{NH}_4^+]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ 가 1.5 이하(ammonium-poor)인 영역에 흩어져 있음을 알 수 있다. 이는 ammonium-poor 시료에서는 nitrate 생성이 중요하지 않으며, 이러한 시료에서 관찰된 적은 양의 nitrate는  $\text{PM}_{2.5}$ 내의 지각성분과 연관이 있을 수도 있다. 겨울에는  $[\text{NH}_4^+]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ 가 1.5 이상(ammonium-rich)인 영역에서  $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$

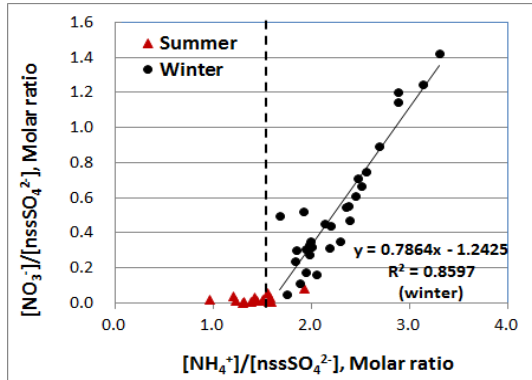


Fig. 4. [NO<sub>3</sub>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] molar ratio as function of [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] molar ratio.

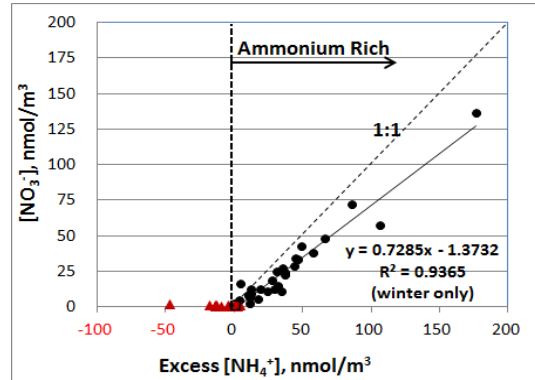


Fig. 5. Nitrate concentration as a function of excess ammonium.

물 비가 가파르게 증가하는 것을 볼 수 있다. 본 연구에서 겨울에는 거의 모든 시료가 ammonium-rich 시료인 것으로 나타났다. Fig. 4에서 보면 nitrate는 ammonium과 깊은 상관성을 나타냄을 알 수 있는데, 이는 PM<sub>2.5</sub> nitrate가 대기 중의 암모니아와 질산 사이에 균질 기체 반응을 통해서 일차적으로 생성된다는 것을 나타내고 있다. 이전의 연구들에서 보면(Pathak et al., 2009; Squizzato et al., 2013), ammonium-rich 시료에서 [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]/[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 몰 비가 증가함에 따라서 nitrate도 상대적으로 풍부해지는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 상당량의 PM<sub>2.5</sub> nitrate는 ammonium-rich 환경에서 발견되었다. 일부 연구에서 서로 다른 환경과 화학적 상태에서 ammonium nitrate의 생성을 정의하는데 [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 몰 비를 흔히 사용하고 있다(Pathak et al., 2009; Huang et al., 2011; Squizzato et al., 2013). Sulfate를 중화하고 이어서 ammonium nitrate의 생성이 가능해지도록 하는 능력을 excess ammonium으로 표현하는데, excess ammonium에 대한 한계를 정의함에 있어 [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]=1.5를 사용하고 있으며, 다음과 같이 정의된다(Pathak and Chan, 2005; Squizzato et al., 2013).

$$\text{Excess } [\text{NH}_4^+] = \left( \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{nss} - \text{SO}_4^{2-}]} - 1.5 \right) [\text{nss} - \text{SO}_4^{2-}] \quad (2)$$

Fig. 5는 excess ammonium에 대한 nitrate 농도를 나타낸 것이다. 겨울에 excess ammonium과 nitrate 농도 사이에 아주 양호한 상관성을 나타냄을 볼 수 있다. 즉, 겨울에 nitrate는 excess ammonium의 증가와 거의 유사한 증가를 보이고 있다. 이러한 결과는 Pathak et al.(2009)의 연구결과와 아주 유사한데, 이는 excess ammonium이 0보다 크면, nitrate의 균질 기체상 생성이 중요하다는 것을 나타내는 것이다. 그리고 본 연구에서 보면, 여름철에는 대부분 시료에서 [NO<sub>3</sub>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 몰 비가 아주 작은 값을 보일 뿐 아니라 [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] ≤ 1.5인 영역에 흩어져 있는 것을 볼 수 있었다. 이는 ammonium-poor 시료에서는 nitrate의 생성이 그다지 중요하지 않다는 것을 보이는 것이며, 이러한 시료들에서 관찰되는 적은 양의 nitrate는 PM<sub>2.5</sub> 내 지각 성분과 연관된 것일 수도 있을 것이다(Pathak et al., 2009).

### 3.3. 황과 질소의 산화율

Sulfate와 nitrate는 대기 중의 에어로졸에 함유된 주요 성분임은 잘 알려져 있다. 대기에서 SO<sub>2</sub>가 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 그리고 NO<sub>x</sub>가 NO<sub>3</sub>로 전환되는 정도를 측정하기 위해서 SOR (Sulfur Oxidation Ration)과 NOR (Nitrogen Oxidation Ration)을 활용한다(Lin, 2002; Squizzato et al., 2013).

$$\text{SOR} = \frac{N_{\text{nss} - \text{SO}_4^{2-}}}{N_{\text{nss} - \text{SO}_4^{2-}} + N_{\text{SO}_2}} \quad (3)$$

$$NOR = \frac{N_{NO_3}}{N_{NO_3} + N_{NO_2}} \quad (4)$$

여기서 N은 몰수를 나타낸다. SOR과 NOR이 높은 값을 보이면 대기 중에서 기체상 화학종의 산화가 일어나며 보다 많은 2차 에어로졸이 존재할 수 있음을 의미한다(Wang et al., 2005). Ohta and Okita(1990)는 SOR 값이 0.10보다 크면, SO<sub>2</sub>가 대기에서 광화학적으로 산화되는 것이라고 주장했다. 앞의 Table 1에서 SOR은 여름 평균이 0.21±0.14 (0.08~0.62)이었고 겨울 평균은 0.31±0.14 (0.11~0.65)이었다. NOR의 경우에는 여름 평균이 0.0 (0.0~0.01)이었고 겨울 평균은 0.05 (0.0~0.2)이었다. 본 연구에서 일반적으로 NOR이 SOR보다는 낮게 나타났으며, 높은 SOR은 겨울철에 관측되었다. SOR 값이 크면 2차 황산염을 운반하는 장거리 수송에 기인하거나 석탄 화력발전소와 같은 배출원이 인접한 때문으로 생각해 볼 수 있다. 그렇지만 제주지역에서는 석탄화력발전소 또는 석탄연소시설은 가동되지 않고 있다. PM<sub>2.5</sub>에서 NOR이 작은 값들을 보이는 것은, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 2차 생성과 비교할 때 제주도 도심에서는 NO<sub>2</sub>로부터 NO<sub>3</sub>의 2차 생성은 약하게 일어난다는 것을 보이고 있는 것이다. 제주도 서쪽 해안면의 고산리(국가배경농도측정망)에서 2013년에 측정된 PM<sub>2.5</sub> 시료에서 산출된 SOR과 NOR을 보면(Ko et al., 2015), SOR은 여름과 겨울에 각각 0.72와 0.69로써 본 연구결과보다 월등히 높은 값이면서 계절적으로도 상반된 결과를 보였으며, NOR도 여름과 겨울에 각각 0.05와 0.10로써 이 역시 본 연구결과에 비해 높은 수준을 나타냈다. Ko et al.(2015)는 이러한 고산리에서의 결과들에 대해서 PM<sub>2.5</sub>의 sulfate와 nitrate는 국지적 오염원보다는 장거리 이동에 의한 영향이 큰 때문이라고 추정하였다. 즉, 제주도 고산리에서 황산화물은 주로 2차 오염물질로 존재하면서 대기 중에 오래 잔류된 것으로 판단하였고, 질산염도 역시 국지 오염원의 영향보다는 제주로 유입된 이동오염원의 영향이 큰 것으로 판단했다. 이러한 결과들과 주장에 비추어 보면, 제주도 도심지역에서의 결과는 국지적 오염원의 영향이 고산리에 비하면 크게 나타난 것으로 볼 수 있을 것이다. 그렇지만 고산리

에서 측정된 값과 본 연구에서 측정된 값과 차이가 크기 때문에 이에 대한 보다 많은 측정분석과 해석이 필요하다고 보인다.

본 연구에서 SOR, sulfate, 그리고 기온(temp.) 사이의 상관관계는 상관계수(r)로 볼 때, r<sub>temp-sulfate</sub>=0.10, r<sub>temp-SOR</sub>=-0.33 (p<0.01)로써 상관성이 거의 보이지 않았고, SOR, SO<sub>2</sub> 그리고 PM<sub>2.5</sub> 사이에서도 상관계수는 각각 r<sub>PM-SO2</sub>=0.34, r<sub>PM-SOR</sub>=0.02로써 상관성은 그다지 크지 않은 것으로 나타났다. 이는 국지적으로 일어나는 기체상 산화는 그다지 중요하게 기여하지 못함을 의미하고 있다. 반대로, 기온과 NOR 사이에서는 음의 상관성(r<sub>temp-NOR</sub>=-0.52)을 보였는데, 이는 현지에서 생성된 NO<sub>2</sub>의 기체상 산화가 이루어짐을 의미한다. 그리고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 NOR 사이에는 양의 상관성을 보였는데 (특히 겨울에는 r<sub>NOR-NH4+</sub>=0.80), 이는 겨울에 NO<sub>3</sub>의 주요 화학적 형태는 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>일 것임을 시사하고 있다. Table 1에서 PM<sub>2.5</sub>에 함유된 암모늄과 질산염의 농도는 여름보다는 겨울에 훨씬 높음을 알 수 있다.

#### 4. 결론

2013년 12월에서 2014년 2월, 2014년 12월~2015년 2월 그리고 2015년 6월~8월에 제주도 도심지역에서 PM<sub>2.5</sub>를 채취하여 그 조성 특성을 여름과 겨울에 대해서 비교하였다.

PM<sub>2.5</sub>에 함유된 8가지 수용성 이온성분들이 PM<sub>2.5</sub> 질량에서 차지하는 비율은 여름철에 39%, 겨울철에 51% 정도인 것으로 파악되었으며, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>를 제외한 모든 이온 성분들은 여름철보다는 겨울철에 높은 농도를 나타냈다.

PM<sub>2.5</sub>에 함유된 8가지 수용성 이온성분 중에서 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 가장 우점종이었으며, 이들이 PM<sub>2.5</sub>에서 차지하는 비중은 여름철에 36.2% 그리고 겨울철에 47.5%였으며, 이들 이외의 양이온과 음이온 성분들은 여름철에 2.6%, 겨울철에 3.7% 정도의 수준에 지나지 않았다.

질산염 농도는 ammonium-rich인 조건([NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]/nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > 1.5인 경우)에서는 증가하였는데, 겨울철 PM<sub>2.5</sub> 시료에서 이러한 특징이 명확하게 나타났다. 반면 여름철 PM<sub>2.5</sub> 시료와 같이 ammonium-poor인 조건



에서는 질산염의 생성은 중요하지 않은 것으로 나타났다.

SOR, 황산염, 기온 사이의 상관성과 SO<sub>2</sub>, SOR, PM<sub>2.5</sub> 사이의 상관성은 그다지 크지 않았으나 기온과 NOR 사이에서는 음의 상관성을 보였다. 그리고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 와 NOR 사이에서는 양의 상관성을 보였는데, 특히 겨울에는 상당히 큰 상관성을 가지는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2016학년도 제주대학교 교원성과지원사업에 의하여 연구되었습니다.

REFERENCES

Cao, J. J., Shen, Z. X., Chow, J. C., Watson, J. G., Lee, S. C., Yie, X. T., Ho, K. F., Wang, G. H., Han, Y. M., 2012, Winter and summer PM chemical components in fourteen Chinese Cities, *J. Air & Waste Manag. Assoc.*, 62, 1214-1226.

Cho, S. H., Kim, P. R., Han, Y. J., Kim, H. W., Yi, S. M., 2016, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 32, 435-447.

Han, J. S., Moon, K. J., Lee, S. J., Kim, Y. J., Ryu, S. Y., Cliff, S. S., Yi, S. M., 2006, Size-resolved source apportionment of ambient particles by positive matrix factorization at Gosan background site in East Asia, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 211-223.

Han, Y. J., Kim, T. S., Kim, H., 2008, Ionic constituents and source analysis of PM<sub>2.5</sub> in three Korean cities, *Atmos. Environ.*, 42, 4735-4746.

Huang, X., Qiu, R., Chan, C. K., Pathak, R. K., 2011, Evidence of high PM<sub>2.5</sub> strong acidity in ammonia-rich atmosphere of Guangzhou, China: Transition in pathways of ambient ammonia to form aerosol ammonium at [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 1.5, *Atmos. Environ.*, 99, 488-495.

Jung, J. H., 2009, Study on the characteristics of PM<sub>2.5</sub> and its major constituents collected in Chuncheon, Mater Thesis, Kangwon National University, Chuncheon, Korea.

Kim, W. H., Hwang, E. Y., Ko, H. J., Kang, C. H., 2013, Seasonal composition characteristics of TSP and PM<sub>2.5</sub> aerosols at Gosan site of Jeju Island, Korea during 2008-2011, *Asian J. Atmos. Environ.*, 7-4, 217-226.

Kim, Y. J., Jung, S. W., Kang, C. M., Ma, Y. I., Kim, S., Woo, J. H., Sunwoo, Y., 2008, Characteristics of Nitrate volatilization from fine particles (PM<sub>2.5</sub>) at 4 measurement sites in Seoul, *J. Korean Soc., Atmos. Environ.*, 24, 613-621.

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. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 31, 15-27.

Lee, H. S., Kang, C. M., Kang, B. W., Kim, H. K., 1999, Seasonal variations of acidic air pollutants in Seoul, South Korea, *Atmos. Environ.*, 33, 3143-3152.

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, Jeju Island, in the spring and fall of 2008, 2009, 2011, and 2012, *J. Air & Waste Manag. Assoc.*, 65, 445-454.

Lin, J. J., 2002, Characterization of water-soluble ion species in urban ambient particles, *Environ. Int.*, 28, 55-61.

Michelozzi, P., Forastiere, F., Fusco, D., Perucci, C. A., Ostro, B., Ancona, C., Pallotti, G., 1998, Air pollution and daily mortality in Rome, Italy, *Occup. Environ. Med.*, 55, 605-610.

Miyazaki, Y., Kondo, Y., Han, S., Koike, M., Kodama, D., Komazaki, Y., Tanimoto, H., Matsueda, H., 2007, Chemical characteristics of water-soluble organic carbon in the Asian outflow, *J. Geophys. Res.*, 112, D22S30.

Ohta, S., Okita, T., 1990, A Chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo, *Atmos. Environ.*, 24A, 815-822.

Pathak, R. K., Chan, C. K., 2005, Inter-particle and gas-particle interactions in sampling artifacts of PM<sub>2.5</sub> in filter-based samplers, *Atmos. Environ.*, 39, 1597-1607.

Pathak, R. K., Wu, W. S., Wang, T., 2009, Summertime PM<sub>2.5</sub> ionic species in four major cities in China: Nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1711-1722.

Raizenne, M., Neas, L. M., Damokosh, A. I., Dockery, D. W., Spengler, J. D., Koutrakis, P., Ware, J. H., Speizer,

- F. E., 1996, Health effects of acid aerosols on North American children: Pulmonary function, *Environ. Health Perspect.*, 104, 506-514.
- Sahu, L. K., Kondo, Y., Miyazaki, Y., Kuwata, M., Koike, M., Takegawa, N., Tanimoto, H., Matsueda, H., Yoon, S. C., Kim, Y. J., 2009, Anthropogenic aerosol observed in Asian continental outflow at Jeju Island, Korea, in spring 2005, *J. Geophys. Res.*, 114, 1-19. D03301.
- Sim, S. Y., 2013, Identification of ambient PM<sub>2.5</sub> sources by using PMF receptor model and estimation of their source contribution in a Gwangju area, Mater Thesis, Chonnam National University, Gwangju, Korea.
- Squizzato, S., Masiol, M., Brunelli, A., Pistollato, S., Tarabott, E. I., Rampazzo, G., Pavoni, B., 2013, Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: A Case study in the Po Valley (Italy), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 1927-1939.
- Wang, Y., Zhuang, G., Tang, A., Yuan, H., Sun, Y., Chen, S., Zheng, A., 2005, The ion chemistry and the source of PM<sub>2.5</sub> aerosol in Beijing, *Atmos. Environ.*, 39, 3771-3784.
- 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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> collected at six sites in Japan, China and South Korea in August 2013, 2015 Asian Aerosol Conference, Jun. 24-26, Kanazawa, Japan.
- Zhuang, H., Chan, C. K., Fang, M., Wexler, A. S., 1999, Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles, *Atmos. Environ.*, 33, 4223-4233.