

ORIGINAL ARTICLE

제주시 도심지역에서 여름철과 겨울철의 미세먼지 중 수용성 이온 조성

이기호 · 김수미¹⁾ · 허철구*

제주대학교 환경공학과, ¹⁾제주특별자치도 보건환경연구원

Ionic Compositions of Fine Particulate Matter during Summer and Winter in the Downtown Area of Jeju City in Jeju Island

Ki-Ho Lee, Su-Mi Kim¹⁾, Chul-Goo Hu*

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

¹⁾Research Institute of Health & Environment, Jeju Special Self-Governing Province, Jeju 63142, Korea

Abstract

This study was carried out to elucidate the chemical compositions of water-soluble inorganic ions in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols collected during summer and winter in downtown Jeju city. The ratios of NO₃⁻ to the total mass of ionic species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols largely increase in winter compared to summer, while SO₄²⁻ ratios in both aerosols appear to follow the opposite trend. Moreover, concentrations of Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ and Cl⁻ in PM₁₀ and PM_{2.5-10} aerosols are higher in winter than in summer. The nitrate concentrations in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols increase with an identical increase in excess ammonium during winter, however, nitrate formation during summer is not important owing to ammonium-poor conditions.

Key words : PM₁₀, PM_{2.5}, Jeju Island, Water-soluble inorganic ions, Excess ammonium

1. 서론

미세 입자들은 자연적 및 인위적 발생원에서 직접적으로 배출되거나 혹은 화학반응을 통해 1차 오염물질로부터 2차적으로 생성된 각종 화학물질들의 복잡한 혼합물이다. 이들 미세입자들의 기후변화에 대한 역할은 오래 전부터 잘 알려져 있다(IPCC, 2007). 또한 이러한 입자들은, 특히 도시 환경에 있어서, 호흡을

통해 인체 건강에도 악 영향을 미칠 수가 있다(Kim et al., 2011). 따라서 미세먼지는 도시지역에서의 대기 질에 깊이 관련되어 있다.

대부분의 도시지역에서 부유하고 있는 먼지들은 무기성분을 상당한 비율로 함유하고 있다. 부유먼지 중 조대영역의 입자들에서 확인되는 성분들에서는 주로 토양의 구성 성분들이 많은 반면 황산염, 질산염 그리고 암모늄은 미세영역의 입자에서 아주 중요한

Received 21 February, 2017; Revised 7 April, 2017;

Accepted 11 April, 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.

부분을 차지한다. 대체로 이들 세 성분들은 $PM_{2.5}$ 질량의 약 20~45% 정도를 차지하는 것으로 알려져 있다 (Lin, 2002). 이들 황산염, 질산염 그리고 암모늄은 또한 대기에서 2차 입자의 가장 흔한 성분으로써, 이들 염들은 각각 SO_2 , NO_x 그리고 NH_3 기체들의 배출로 인해 대기 중에서 생성된다. 우리나라 정부는 수도권권을 중심으로 2차 생성 $PM_{2.5}$ 입자의 발생량이 $PM_{2.5}$ 국내 발생량의 33%에 달하며, 특히 이들 NO_x 와 SO_x 의 약 30%는 각각 경유자동차와 발전소에서 배출된다고 발표한 바 있다(Chosunilbo, 2016). 이렇게 생성된 황산염이나 질산염 성분들과 같은 수용성 이온들은 인체 건강에 심각한 영향을 미친다고 보고된 바 있다(Raizenne et al., 1996).

한국에서 가장 청정한 휴양지의 한 곳인 제주도는 최근 관광객과 인구의 급속한 증가 그리고 그에 따른 자동차의 급증과 건설경기의 호황 등으로 인해 제주 시와 서귀포시의 도심지역을 중심으로 대기질 상황은 큰 변화가 초래되고 있다고 판단된다. 그렇지만 이러한 대기질 변화의 실태를 파악하기 위한 노력은 아직 이루어지지 않고 있다. 게다가 제주도에서는 주민들이 주로 생활하고 있는 도심 지역에 대해 미세먼지를 관측하고 분석하여 평가한 연구는 아주 드물다. 따라서 지역 내 미세먼지의 조성, 변동, 발생원, 그리고 2

차 에어로졸의 생성 등에 대한 이해는 지역사회의 대기질 관리 정책을 마련함에 있어서 필수적인 사항이므로 인구집중이 심화되고 있는 도심지역을 중심으로 미세먼지의 화학적 조성특성을 파악하고, 이를 바탕으로 2차 입자의 생성 및 계절 변동, 그리고 그에 대한 영향 인자들을 밝히려는 연구가 필요한 실정이다.

이에 본 연구에서는 제주시 도심지역에서 여름철과 겨울철에 채취된 미세먼지(PM_{10} 과 $PM_{2.5}$)에 함유된 수용성 무기이온 성분들을 분석한 결과를 바탕으로 이온성분들의 조성특성을 파악하고자 하였다. 특히 제주시 도심에서의 2차 입자의 생성과 변동 특성에 대한 기초적인 지식을 얻고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1. 시료의 채취

Fig. 1에는 미세먼지의 채취지점을 나타냈다. 이 채취지점이 위치한 곳은 제주도에서 가장 도시화가 잘 이루어진 대표적인 도심지역으로서 주변에 제주도청을 비롯한 관공서, 방송국 및 기업 관련 사무용 건축물이 많이 산재해 있을 뿐 아니라 인근에는 로타리를 중심으로 도로가 잘 개설되어 차량통행이 활발한 곳이다. 그리고 동쪽으로는 저층의 소형 아파트 단지들이

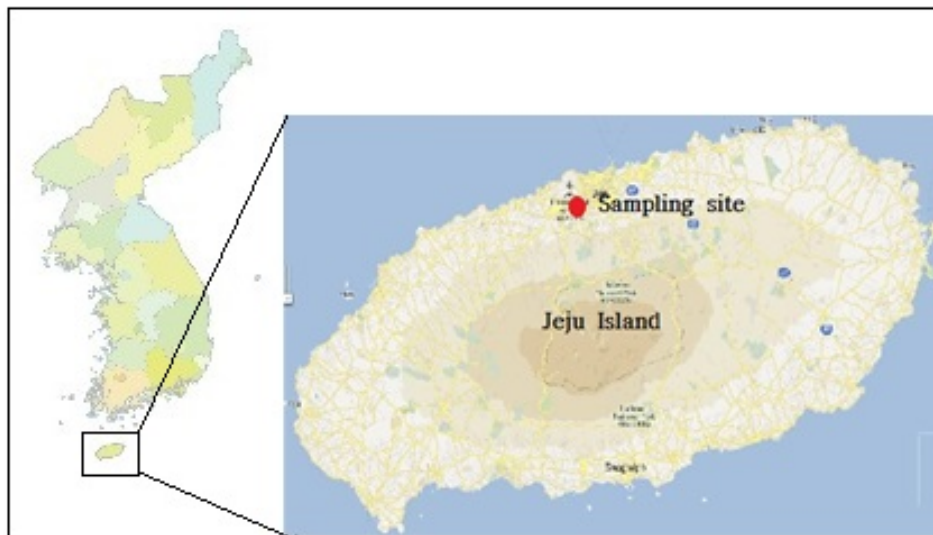


Fig. 1. The location of Jeju Island and the sampling site in the Jeju City.

Table 1. Sampling period and weather conditions

Period		Number of samples		Wind speed	Temp.	RH	Solar	Pressure
Year	Month	PM ₁₀	PM _{2.5}	(m/sec)	(°C)	(%)	(W/m ²)	(hPa)
2013	Dec.	6	6	6.0	5.3	67	42.9	1005
	Jan.	6	6	5.4	3.2	60	70.5	1007
2014	Feb.	5	5	4.7	6.7	64	83.8	1005
	Dec.	6	6	6.1	5.2	64	73.2	1006
2015	Jan.	4	3	4.9	6.4	67	89.0	1003
	Feb.	4	3	5.1	6.8	68	91.5	1001
	Jun.	6	5	3.5	22.0	75	194.8	993
	Jul.	6	6	4.4	26.9	76	258.8	995
	Aug.	5	4	3.7	26.2	79	160.1	994

위치하고 있는 전형적인 주거 및 상업지역이다. 시료 채취장치는 지상 12 m의 건물 옥상에 위치하고 있으며, 이곳은 제주도에서 운영하는 도시대기측정망의 하나인 연동측정소가 위치하고 있다.

본 연구에서는 공기 흡인유량이 16.7 L/min인 2대의 sequential sampler(PMS-103, APM Co.)를 사용하여 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자들을 동시에 채취하였으며, 입자의 포집에는 테프론 필터(Zeflour™, 2 µm pore size and 47 mm diameter, Pall Co.)를 사용하였다.

그리고 구체적인 시료채취기간은 2013년 12월~2014년 2월, 2014년 12월~2015년 2월 및 2015년 6월~8월이었으며, 매월마다 3~6회씩 시료를 채취하였다(Table 1). 그리고 매회 시료채취는 오전 10시부터 시작하여 48 또는 72시간 동안 실시하였다.

2.2. 시료의 분석

시료채취 전 필터는 데시케이터에 보관 후 microbalance(Mettler, Toledo-xp6)을 이용하여 3회 칭량하였으며, 이때에 필터는 정전기 방지 키트(Mettler, Toledo)를 거쳐 정전기가 일어나지 않도록 하였다. 시료채취가 마무리된 후에도 같은 방법으로 보관하고 칭량하였다. 그리고 무게의 측정이 완료된 필터는 화학분석을 실시하기 전까지는 -20°C로 냉동 보관하였다.

화학분석을 위해 필터에 20 mL의 초순수를 가하여 ultrasonic bath에서 1시간 동안 추출한 후 syringe

filter(0.45 µm-pore size 13 mm filter; Whatman™)로 여과하여 그 여액을 병에 보관하였다. 이 보관된 여액 20 µL를 IC(Dionex, ICS-3000)에 주입하여 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세먼지의 질량농도

본 연구기간 동안에 제주시 도심지역에서의 평균 기온은 여름에 25.0°C, 겨울에 5.4°C였다. 그리고 평균 풍속은 여름에 3.9 m/s, 겨울에 5.4 m/s였으며, 여름과 겨울의 상대습도는 각각 76.6%와 64.8%로 나타났다.

연구기간 동안에 측정된 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도를 보면(Table 2), 여름에는 각각 30.4±10.0 µg/m³과 18.7±6.2 µg/m³, 겨울에는 각각 27.7±7.5 µg/m³과 18.9±7.8 µg/m³이었다. 본 연구에서 활용한 시료의 수가 충분하지 못하여 이러한 평균값을 제주시 도심지역에서의 미세먼지 농도를 대표한다고 할 수는 없으나, 국가배경농도측정망이 위치하고 있는 제주도 서쪽 해안가의 고산(리)에서 2013년에 측정된 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도(각각 35.6±10.9 µg/m³과 15.2±8.6 µg/m³)와 비교할 때 큰 차이를 보이지 않았다(Ko et al., 2015). 또한 본 채취지점에서 동일 기간에 β-ray 흡수법으로 연속 측정된 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도는 여름에 40.6±14.5 µg/m³과 24.6±14.7 µg/m³ 그리고 겨울에는 46.3±16.2 µg/m³과 24.0±12.4 µg/m³이었다.

Table 2. Comparison of PM concentrations between summer and winter

	Physical geography of site	PM ₁₀ (µg/m ³)		PM _{2.5} (µg/m ³)	
		Summer	Winter	Summer	Winter
This study	Downtown, Jeju City	30.4±10.0	27.7±7.5	18.7±6.2	18.9±7.8
Airkorea*	Downtown, Jeju City	40.6±17.5	46.3±16.2	24.6±14.7	24.0±12.4
Gosanri (Ko et al., 2015)	Coastal, Jeju Island (Background site)	35.6±10.9		15.2±8.6	

* : <http://www.airkorea.or.kr/index>

이처럼 β-ray 흡수법으로 연속 측정된 농도가 필터포집으로 측정된 본 연구결과보다 높게 나타났다. 이처럼 측정방법에 따라 측정농도에서 차이가 나는 경향은 앞서 소개한 2013년 제주도 고산에서 이루어진 측정에서도 보고되고 있다(Ko et al., 2015). 그렇지만 여름철과 겨울철의 미세먼지 질량농도는 측정방법별로는 큰 차이를 보이지 않고 비슷한 수준을 보이고 있다.

PM₁₀ 질량농도에 대한 PM_{2.5}의 비율(PM_{2.5}/PM₁₀)을 보면 β-ray 흡수법에서는 여름에 0.61, 겨울에 0.51 정도였으며, 필터포집방법에서는 여름철과 겨울철에 각각 0.62, 0.68로 나타났다. 또한 제주도 서쪽 바닷가에 위치한 고산에서의 농도와 비교해 보면(Table 2), 도심지역에서는 PM_{2.5}에서 높게 나타나고, PM₁₀에서는 낮게 나타남을 볼 수 있다.

3.2. 미세먼지 조성특성

3.2.1. 이온 구성

Fig. 2에는 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에 상응하는 PM_{2.5-10}, 그리고 PM₁₀과 PM_{2.5}에 함유된 이온들의 평균 농도를 여름과 겨울로 구분하여 나타냈다. 먼저 Fig. 2(a)에서 여름철의 경우, PM₁₀에서는 SO₄²⁻>NH₄⁺>Na⁺>NO₃⁻>K⁺>Ca²⁺>Cl⁻>Mg²⁺의 순으로, 2차 무기 에어로졸(Secondary Inorganic Aerosol, SIA) 성분으로 잘 알려진 SO₄²⁻와 NH₄⁺의 농도가 아주 높게 나타났으며, 나머지 이온들의 농도는 모두 상대적으로 낮았지만 그 중에서는 Na⁺ 농도가 높은 것으로 나타났다. 그리고 PM₁₀ 질량에 대한 이들 이온들의 기여율은 여름철에 27.6±11.4%, 겨울철에 56.6±19.5% 수준이었다.

PM_{2.5}에서는 SO₄²⁻>NH₄⁺>Na⁺>K⁺>Ca²⁺>NO₃⁻>Cl⁻>Mg²⁺의 순이었고, 이들 이온성분들의 PM_{2.5} 질량에의 기여율은 여름철에 39.1±22.4%, 겨울철에 51.4±27.2%로 나타났다. 그리고 PM_{2.5-10}에서는 SO₄²⁻>Na⁺>NO₃⁻>NH₄⁺>Ca²⁺>Mg²⁺>Cl⁻>K⁺의 순으로 나타났다. 즉, PM_{2.5}에서는 분석된 8가지 이온들 중에서 SO₄²⁻와 NH₄⁺가 전체 이온질량의 대부분을 차지하고 있으며, 나머지 이온들은 아주 낮은 농도 수준을 보였다. 그렇지만 PM_{2.5-10}에서는 SO₄²⁻ 이온을 제외하면 나머지 이온들의 농도 수준은 전반적인 크게 낮았다. Fig. 2(b)에서 겨울의 경우를 살펴보면, PM₁₀에서는 SO₄²⁻>NO₃⁻>NH₄⁺>Na⁺>Cl⁻>Ca²⁺>K⁺>Mg²⁺의 순으로 나타났는데, SIA 성분들(SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)의 농도가 높게 나타났다. 특히 여름철에 비해 겨울철에는 NO₃⁻ 농도가 크게 상승하였으며, Na⁺, Cl⁻ 그리고 Ca²⁺의 농도수준도 높아졌다. PM_{2.5}에서는 SO₄²⁻>NH₄⁺>NO₃⁻>Na⁺>K⁺>Ca²⁺>Cl⁻>Mg²⁺의 순으로 나타났으며, NO₃⁻의 농도가 여름철에 비해 크게 높게 나타났다. PM_{2.5-10}에서는 NO₃⁻>SO₄²⁻>Na⁺>Cl⁻>Ca²⁺>NH₄⁺>Mg²⁺>K⁺의 순으로 NO₃⁻의 농도가 가장 높은 것으로 나타났으며, Na⁺와 Cl⁻의 농도도 비교적 높은 것으로 나타났다. 특징적인 것은, PM₁₀, PM_{2.5}, 및 PM_{2.5-10} 모두에서 NO₃⁻ 농도가 여름철에 비해 겨울철에 큰 폭으로 증가하였는데, PM_{2.5}에서는 32배 이상, 그리고 PM_{2.5-10}에서는 14배 이상으로 증가하였다. 그리고 Cl⁻의 경우 여름철에 비해 겨울철에 PM_{2.5-10}에서 50배 이상, PM₁₀에서는 15배 이상, 그리고 PM_{2.5}에서는 1.7배 정도로 증가한 것으로 나타났다. 특히 겨울철에 PM₁₀과 PM_{2.5-10}에서 토양과 해양입자 성분들(Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻)의 농도 증가가 두드러짐을

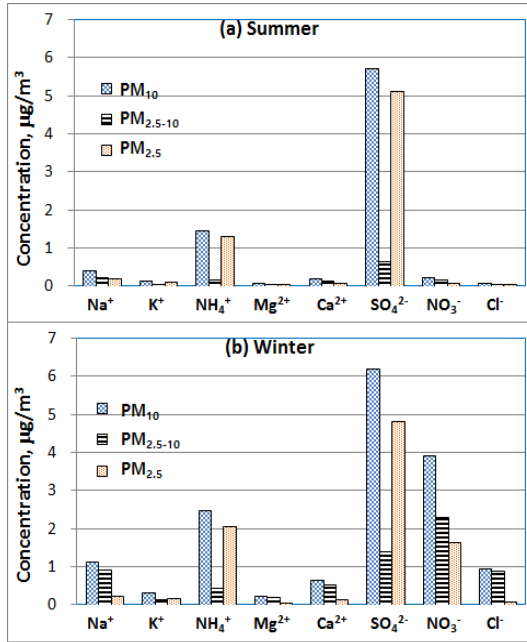


Fig. 2. Concentrations of water soluble ionic species in PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{2.5-10} at the downtown area of Jeju City.

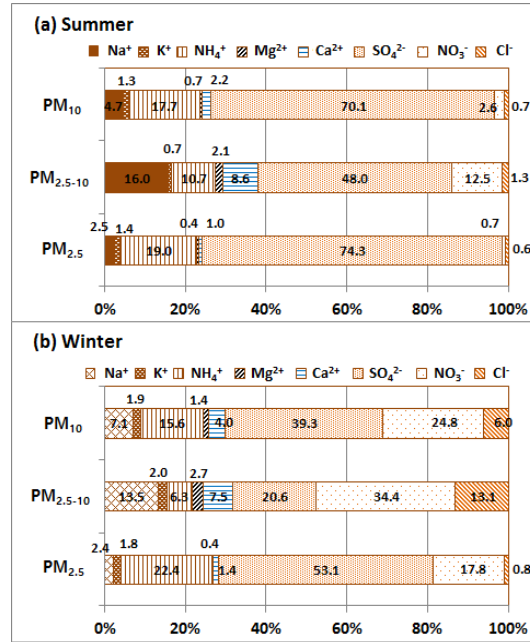


Fig. 3. Composition ratio of ionic species in PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{2.5-10} at the downtown area of Jeju City.

볼 수 있다.

Fig. 3은 전체 이온성분들에 대한 각 이온성분들의 구성비(wt%)를 여름철과 겨울철로 구분하여 나타낸 것이다. Fig. 3(a)에서 여름의 경우를 보면, 모든 크기의 입자들(PM₁₀, PM_{2.5}, 및 PM_{2.5-10})에서 다른 이온성분들에 비해 SO₄²⁻의 비중이 가장 높은 것으로 나타났다. 입자 크기별로 보면, PM₁₀에서는 SIA 성분인 SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻가 각각 70.1%, 17.7%, 2.6%로 전체 이온성분의 90.4%로 대부분을 차지하는 것으로 나타났고, PM_{2.5}에서도 각각 74.3%, 19.0%, 0.7%로써 전체 이온성분의 94.0%를 차지하는 것으로 나타났다. 그렇지만 PM_{2.5-10}에서는 이들 SIA 성분들은 각각 48.0%, 10.7%, 12.5%로 전체 이온성분의 71.2% 수준에 머물렀다. 그리고 토양과 해양성분들로 알려진 Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻의 비율을 보면, PM_{2.5-10}에서는 각각 16.0%, 2.1%, 8.6%, 1.3%로 전체 이온성분의 28%를 차지하는데 비해 PM_{2.5}에서는 이들 이온들은 전체 이온성분들의 4.5%에 지나지 않는 것으로 나타

났다. Fig. 3(b)에서 보면, PM₁₀, PM_{2.5}, 및 PM_{2.5-10}에 있어서 겨울철의 SO₄²⁻ 농도 자체는 여름과 큰 차이를 보이지는 않는데 반해 SO₄²⁻ 구성 비율은 여름철에 비해 크게 줄어들었다. 즉, PM₁₀에서는 SO₄²⁻의 비율이 여름철(70.1%)에 비해 39.3%로, PM_{2.5}에서는 74.3%에서 53.1%로, 그리고 PM_{2.5-10}에서도 48.0%에서 20.6%로 줄었다. 반면에 이들 모든 입자에 있어서 NO₃⁻의 비율은 여름철에 비해 겨울철에 크게 증가하였는데, PM₁₀에서는 여름철 2.6%에서 겨울철 24.8%로, PM_{2.5-10}에서는 12.5%에서 34.4%로, 그리고 PM_{2.5}에서는 0.7%에서 17.8%로 크게 늘어났다. 또한 NH₄⁺의 비율도 모든 크기의 입자들에서 여름철에 비해 겨울철에 증가하였다. 전체 이온성분에 대한 SIA 성분들의 비율을 보면, PM₁₀과 PM_{2.5-10}에서는 각각 79.7%와 61.3%로 여름철(90.4%와 71.2%)에 비해 낮아졌으며, PM_{2.5}에서는 93.3%로써 여름철(94.0%)과 비슷한 수준을 유지한 것으로 나타났다. 토양과 해양성분들(Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻)의 비율을 보면, PM₁₀에서는

Table 3. $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratios in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$

Site (period)	PM_{10}			$\text{PM}_{2.5}$			
	NO_3^-	SO_4^{2-}	$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$	NO_3^-	SO_4^{2-}	$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$	
This study	Summer	0.21	5.70	0.04	0.05	5.08	0.01
	Winter	3.91	6.18	0.67	1.61	4.80	0.34
	Average	2.60	6.01	0.45	1.08	4.90	0.23
Gosan ¹⁾ (2013)	2.68	8.96	0.30	0.08	5.95	0.13	
Gosan ²⁾ (2005~2007)	1.4	6.0	0.23	1.0	4.8	0.21	
Gosan ³⁾ (2000~2007)*	2.04	**5.64	**0.36	1.42	**4.58	**0.30	
Deokjeok ²⁾ (2005~2007)	2.4	6.0	0.40	1.7	5.4	0.31	
Downtown LA ⁴⁾ (1995)	11.55	5.19	2.23	8.47	4.63	1.83	

¹⁾ Ko et al., 2015, J. KOSAE, 31, 15-27.

²⁾ Kim et al., 2009, Atmos. Environ., 43, 5556-5566.

³⁾ Kim et al., 2011, Atmos. Environ., 45, 6107-6115.

⁴⁾ Kim et al., 2000, Air & Waste Manage. Assoc., 50, 2034-2044.

*: Data based on annual averages

** : Value based on nss- SO_4^{2-}

8.3%에서 18.5%로 높아지고 $\text{PM}_{2.5-10}$ 에서는 28.0%에서 36.8%로 상당히 높아졌지만, $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 4.5%에서 5%로 여름철과 마찬가지로 여전히 낮은 수준을 나타냈다. 여름철과 겨울철을 비교하면, PM_{10} 에서는 여름에 비해 겨울에 SO_4^{2-} 의 비율은 크게 낮아지지만 NO_3^- 비율은 상당히 증가하면서 SIA 성분들의 비율은 전반적으로 크게 낮아지며, 토양과 해염기원 성분들의 비율은 증가하는 것으로 나타났다. $\text{PM}_{2.5-10}$ 은 PM_{10} 과 유사한 경향이지만, 여름철에 비해 겨울철에 NO_3^- 의 비율이 큰 폭으로 증가하면서 SIA 성분들의 전체 비율은 약간 감소하는 경향을 나타냈다. $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 여름철에 비해 겨울철에는 SO_4^{2-} 비중은 상당히 낮아지고 NO_3^- 비율은 상당히 증가하였지만 SIA 성분들은 비슷한 수준을 유지하였으며, 토양과 해염기원 성분들의 비중 또한 낮지만 비슷하게 유지되었다. 이처럼 겨울철에 NO_3^- 농도가 증가하는 것은 통상 온도가 낮으면 해리상수가 낮아지게 되고 계의 평형이 입자상으로 기울어지므로 인해 NH_4NO_3 질량이 증가하기 때문으로 설명될 수 있다. 이러한 NO_3^- 의 생성에 대해서는 뒤에서 구체적으로 파악할 수 있을 것이다.

Table 3은 제주시 도심에서 측정된 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서의 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 농도비를 다른 지점들에서의 결과와 비교하여 제시하였다. 통상 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 농도비가

클수록 이동오염원이 영향이 크고, 이 비가 1 이하이면 상대적으로 고정오염원에서의 석탄연소에 의한 기여도가 큰 것으로 해석되고 있다(Yao et al., 2002; Cao et al., 2009; Shen et al., 2009). Table 3에서 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 농도비를 보면, PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 0.45와 0.23으로 나타났으며, 우리나라의 배경농도측정점인 제주도의 고산과 덕적도에서 보고된 이전의 결과들과 비교하면 다소 높은 값을 나타냈지만 모두 1 이하였다. 그리고 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 모두에서 이 농도비가 여름철에는 아주 작는데 비해 겨울철에는 비교적 큰 값을 보이고 있다. 본 연구에서 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 농도비가 이러한 값을 나타내는 이유는 여름철에는 NO_3^- 의 생성보다는 SO_4^{2-} 의 생성에 아주 우호적인 대기 조건이 만들어짐으로 인해 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 농도비가 아주 작은 수준을 보였고, 겨울철에는 NO_3^- 의 생성에 우호적인 대기 조건이 제공되었기 때문에 여름철에 비해 농도비가 크게 증가한 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Table 3에 제시된 여름철과 겨울철에 대한 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서의 NO_3^- 과 SO_4^{2-} 농도 수준으로 확인할 수 있다.

Fig. 4(a)에는 $[\text{NH}_4^+]$ 와 $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ 사이의 관계를 보였다. 그림에서 보면 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에 함유된 이들 두 이온성분 사이에는 상당히 큰 상관성이 있음을 볼

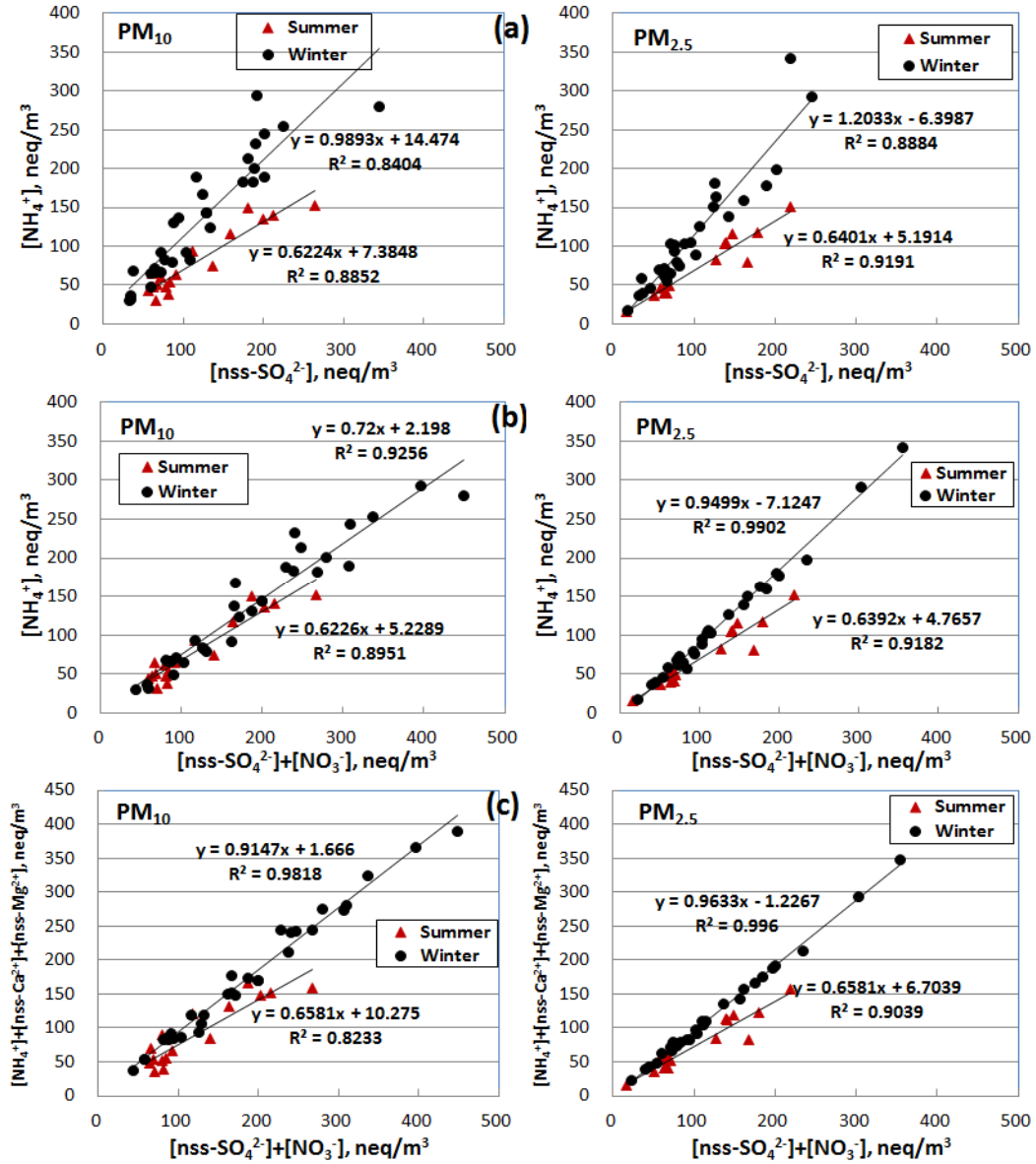


Fig. 4. Scattering plots of $[NH_4^+]$ versus $[nss-SO_4^{2-}]$ (a), $[NH_4^+]$ versus $([SO_4^{2-}]+[NO_3^-])$ (b), and $([NH_4^+]+[nss-Ca^{2+}]+[nss-Mg^{2+}])$ versus $([nss-SO_4^{2-}]+[NO_3^-])$ (c) in PM_{10} , and $PM_{2.5}$ at the downtown area of Jeju City.

수 있다. 여름철의 경우, PM_{10} 에서 $[nss-SO_4^{2-}]$ 에 대한 $[NH_4^+]$ 의 회귀선의 기울기는 0.6 정도를 보임으로써 NH_4^+ 에 의한 SO_4^{2-} 의 중화가 충분하지 못한 것을 볼 수 있으며, 이는 여름철 $PM_{2.5}$ 에서도 마찬가지이다. 겨울철인 경우, PM_{10} 에서는 회귀선의 기울기가 거의

1을 나타내고 있는데, 이는 NH_4^+ 에 의해 황산이 거의 완전하게 중화될 수 있음을 의미하고 있다. 그리고 겨울철 $PM_{2.5}$ 에서는 회귀선의 기울기가 1.2로써 황산 뿐 아니라 질산과 같은 다른 산들도 중화시킬 수 있는 것으로 나타났다. Fig. 4(b)에는 $[NH_4^+]$ 와 $[nss-SO_4^{2-}]$ +

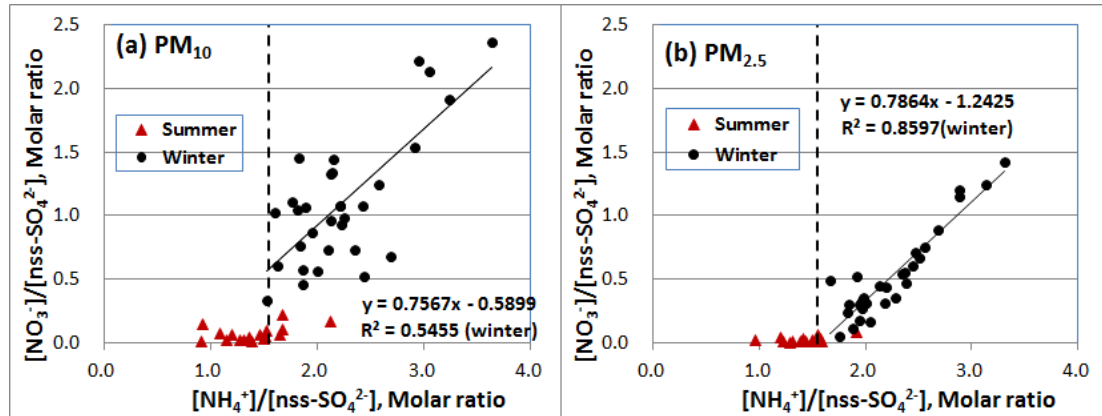


Fig. 5. $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ as function of $[\text{NH}_4^+]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$.

$[\text{NO}_3^-]$ 사이의 관계를 보였다. 그림에서 보면, $[\text{NH}_4^+]$ 와 $[\text{nss-SO}_4^{2-}]+[\text{NO}_3^-]$ 사이에 상관성은 아주 양호한 것을 볼 수 있으며, 여름철에는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 모두에서 회귀선의 기울기가 0.6 정도의 수준을 보임으로써 NH_4^+ 에 의한 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 중화가 충분하지 못한 것으로 나타났다. 그러나 겨울철에는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 다소 다른 양상을 보임을 알 수 있다. 회귀선의 기울기를 보면, PM_{10} 에서는 0.72 정도로 여름철에 비해 약간 증가한 수준인데 비해 $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 0.95 수준으로 크게 증가하고 있다. 이런 결과로 볼 때, 겨울철에는 $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서는 비교적 충분한 NH_4^+ 로 인해 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 를 거의 완전하게 중화시킬 수 있는 반면에 PM_{10} 입자에서는 부족한 NH_4^+ 로 인해 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 를 충분히 중화시키지는 못하고 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 4(c)에는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대해 $([\text{NH}_4^+]+[\text{nss-Ca}^{2+}]+[\text{nss-Mg}^{2+}])$ 와 $([\text{nss-SO}_4^{2-}]+[\text{NO}_3^-])$ 사이의 관계를 보인 것이다. 우선 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 계절에 관계없이 이들 두 항목 사이에 상관성은 아주 양호한 것을 알 수 있다. 그리고 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에 있어서 이들 두 항목간의 회귀직선의 기울기가 겨울철에는 각각 0.91와 0.96로 비슷하며, 여름철에는 각각 0.66 수준으로 서로 비슷한 것을 알 수 있다. 이처럼 Fig. 4(b)와 (c)의 결과를 보면, 겨울철에 미세입자의 중화반응에는 토양기원 성분으로 알려진 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 의 기여가, 특히 PM_{10} 에 있어서, 상당한 것을 알 수 있다.

3.2.2. 황산염과 질산염의 생성

Fig. 5는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대해 $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ 와 $[\text{NH}_4^+]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ 의 상관관계를 나타낸 것이다. 이러한 관계는 각기 다른 화학적 조성을 가진 조건에서 에어로졸의 산성도 중화 및 질산염의 생성 경로를 파악하는데 사용되고 있다(Huang et al., 2011). 그림에서 보면 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 는 서로 비슷한 양상을 보임을 알 수 있는데, $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ 와 $[\text{NH}_4^+]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ 사이의 상관성에 있어서 여름철과 겨울철에 뚜렷한 차이가 나타남을 볼 수 있다. 그림에서 보면, 여름에는 $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ 값이 아주 작으면서도 비교적 일정할 뿐 아니라 대부분이 $[\text{NH}_4^+]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ 비가 1.5 이하인 영역에 흩어져 있음을 알 수 있다. 이는 암모늄이 풍부하지 못한(ammonium-poor) 입자에서는 nitrate 생성이 그다지 중요하지 않다는 것을 시사한다. 그런데 겨울에는 $[\text{NH}_4^+]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ 비가 1.5 이상으로 암모늄이 풍부한(ammonium-rich) 영역에서는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 모두에서 $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ 비가 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 그림에서 보면, 본 연구에서 겨울철에 측정된 거의 모든 미세입자는 ammonium-rich인 것을 알 수 있다. 이러한 ammonium-rich 입자에서는 $[\text{NH}_4^+]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ 비가 증가함에 따라서 상대적으로 nitrate도 풍부해지는 것으로 알려져 있다(Pathak et al., 2009; Squizzato et al., 2013). 또한 Fig. 5에서 보면 nitrate는 ammonium과 큰 상관성을 지니고 있으며, 상당량의 nitrate는 ammonium-rich

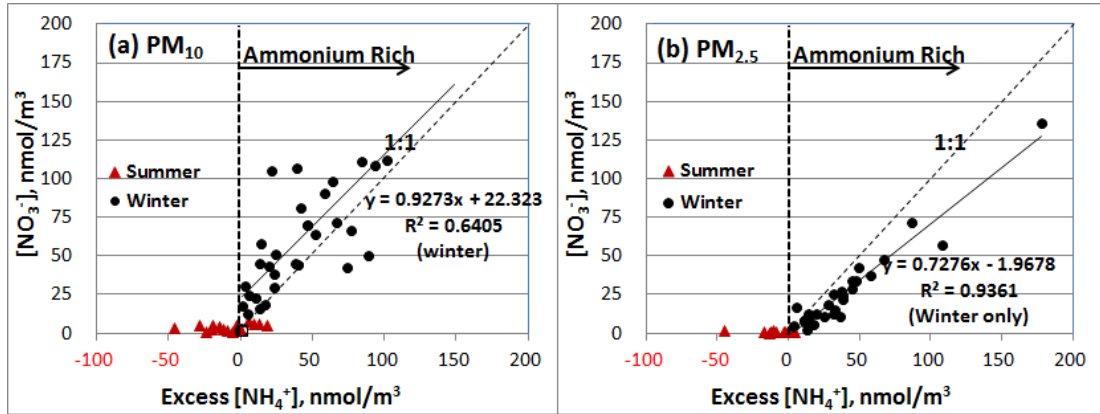


Fig. 6. Relationship between NO_3^- and NH_4^+ concentrations in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$.

조건에서 발견됨을 알 수 있다.

이전의 연구에서 서로 다른 환경과 화학적 조건에서 ammonium nitrate의 생성을 정의함에 있어서 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 몰 비를 자주 사용한 바 있다(Pathak et al., 2009; Huang et al., 2011; Squizzato et al., 2013). Sulfate의 증화에 이어서 ammonium nitrate의 생성이 가능하게 하는 능력을 excess ammonium이라고 표현하며, 다음 식과 같이 산출한다. 그리고 다음의 식에서 excess ammonium에 대한 경계로써 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.5$ 를 사용한다(Pathak and Chan, 2005; Squizzato et al., 2013).

$$\text{Excess } [\text{NH}_4^+] = \left(\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NSS} - \text{SO}_4^{2-}]} - 1.5 \right) [\text{NSS} - \text{SO}_4^{2-}] \quad (1)$$

식(1)로 계산된 excess ammonium에 대한 nitrate 농도를 Fig. 6에 나타냈다. Fig. 6에서 보면, PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 모두에서 겨울철에 excess ammonium과 nitrate 농도 사이에 양호한 상관성을 나타냄을 볼 수 있다. 즉, 겨울철에 excess ammonium의 증가에 따라 nitrate는 증가하는 것으로 나타나는데, 이는 excess ammonium이 0보다 크면 균일 기체상 반응에 따른 nitrate의 생성이 지배적임을 나타내는 것이다(Pathak et al., 2009). 한편 여름철의 경우는 대부분의 입자에

서 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 의 값이 아주 작을 뿐 아니라 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] \leq 1.5$ 인 영역에 흩어져 있는 것을 볼 수 있다. 이는 ammonium-poor 입자에서는 nitrate의 생성이 그다지 중요하지 않다는 것을 보이고 있다. Table 3에서도 여름철의 NO_3^- 농도가 겨울철에 비해 크게 낮음을 볼 수 있었다.

4. 결론

제주시 도심지역에서 여름철과 겨울철에 채취된 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 분석한 수용성 이온성분의 조성 특성을 파악한 결과는 다음과 같다.

PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, 및 $\text{PM}_{2.5-10}$ 모든 입자에서 여름철에 비해 겨울철에 NO_3^- 의 농도와 그 구성 비율은 큰 폭으로 증가하였으며 SO_4^{2-} 의 경우에는 농도변화는 크지 않았으나 그 구성비율은 오히려 크게 낮아졌다. 그리고 토양 및 해염입자 성분들(Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^-)은 겨울철에, 특히 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5-10}$ 에서, 농도가 크게 증가하였다. PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5-10}$ 에서 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 비 또한 여름에 비해 겨울에 크게 높아지지만 그 값은 여전히 1 보다는 작은 수준이었다. 겨울철에는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 모두에서 excess ammonium의 농도 증가에 따라 nitrate의 농도가 크게 증가하는데 비해 여름철에는 대부분의 입자들에서 ammonium이 풍부하지 못하고 그에 따라 nitrate 생성도 중요하지 않은 것으로 나타났다.

본 연구에서는 비교적 제한된 측정분석결과에 근거한 해석이며, 이러한 결과들에 대해서는 향후 보다 충분한 측정분석결과들을 수집하면서 심층적인 검토를 행할 필요가 있다고 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2016학년도 제주대학교 교원성과지원사업에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- Cao, J., Shen, Z., Chow, J. C., Qi, G., Watson, J. G., 2009, Seasonal variations and sources of mass and chemical composition for PM₁₀ aerosol in Hangzhou, China, *Particuology*, 7, 161-168.
- Chosunilbo, 2016, http://news.chosun.com/site/data/html_dir/2016/05/27/201605270_0304.html
- Huang, X., Qiua, R., Chan, C. K., Pathak, R. K., 2011, Evidence of high PM_{2.5} strong acidity in ammonia-rich atmosphere of Guangzhou, China: Transition in pathways of ambient ammonia to form aerosol ammonium at $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] = 1.5$, *Atmos. Res.*, 99, 488-495.
- IPCC, 2007, *Climate change 2007: The physical science basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC.*
- Kim, N. K., Kim, Y. P., Kang, C. H., 2011, Long-term trend of aerosol composition and direct radiative forcing due to aerosols over Gosan: TSP, PM₁₀, and PM_{2.5} data between 1992 and 2008, *Atmos. Environ.*, 45, 6107- 6115.
- 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.
- Lin, J. J., 2002, Characterization of water-soluble ion species in urban ambient particles, *Environ. Int.*, 28, 55-61.
- Pathak, R. K., Chan, C. K., 2005, Inter-particle and gas-particle interactions in sampling artifacts of PM_{2.5} in filter-based samplers, *Atmos. Environ.*, 39, 1597-1607.
- Pathak, R. K., Wu, W. S., Wang, T., 2009, Summertime PM_{2.5} 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.
- Shen, Z., Cao, J., Arimoto, R., Han, Z., Zhang, R., Han, Y., Liu, S., Okuda, T., Nakao, 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.
- Squizzato, S., Masiol, M., Brunelli, A., Pistollato, S., Tarabotti, E., 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.
- 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.