익산지역 대기 중 PM₁₀과 PM_{2.5}의 계절별 특성

강공언[†] · 김남송^{*} · 신은상^{**}

원광보건대학 의무행정과, *원광대학교 의과대학 예방의학교실, **동남보건대학 환경보건과
(2011. 1. 21. 접수/2011. 2. 14. 수정/2011. 2. 14. 채택)

Seasonal Characteristics of Atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} in Iksan, Korea

Gong-Unn Kang[†] · Nam-Song Kim^{*} · Eun-Sang Shin^{**}

Department of Medical Administration, Wonkwang Health Science University

*School of Preventive Medicine, Wonkwang University

**Department of Environmental Health, Dongnam Health University

(Received January 21, 2011/Revised February 14, 2011/Accepted February 14, 2011)

ABSTRACT

The seasonal characteristics of atmospheric particulate matter (PM) were evaluated through the measurement of PM₁₀ (particles with an aerodynamic diameter of less than 10 μm) and PM_{2.5} (particles with an aerodynamic diameter of less than 2.5 μm) collected in the downtown area of Iksan city over roughly two weeks in each season of 2004. During the sampling period, 54 samples of PM₁₀ and PM_{2.5} were collected and then measured for mass concentrations of PM and its water-soluble inorganic ion species. The concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} were highly variable on a daily time scale in all seasons, especially in fall. Annual concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} were $54.7 \pm 21.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $34.0 \pm 13.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. The daily concentrations of the analyzed ions similarly showed a pronounced variation, although a difference between seasons existed. Among them, SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ were the most abundant ions in all seasons, contributing up to 32% of PM₁₀ and 39% of PM_{2.5}. The contribution of SO_4^{2-} and NO_3^- showed a seasonal variation, as SO_4^{2-} was the highest during spring and summer and NO_3^- was the highest during fall and winter. Non-seasalt SO_4^{2-} and NO_3^- were found to exist mainly as neutralized chemical components of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4NO_3 due to the high concentration of NH_4^+ in PM samples, which were a major form of airborne PM in all seasons. Seasonal characteristics of PM₁₀ and PM_{2.5} in Iksan were described in relation to the temporal variations of daily concentration of PM and its inorganic ion species including inter-particle reactions.

Keywords: PM₁₀, PM_{2.5}, Inorganic ion species, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3

I. 서 론

대기 중에 존재하는 입자상 물질은 태양광을 흡수하거나 산란시켜 지구의 열적 평형을 교란하는 역할을 하거나 구름의 응결핵으로 작용하여 구름의 양을 증가시켜 기후변화를 일으키는 원인이 된다.¹⁾ 또한 대기오염 물질의 이동수단이 되어 지표면으로 제거된 후 산림과 지표수의 산성화나 부영양화를 초래한다.²⁾ 특히 미세입자는 호흡기 및 심혈관계에 악영향을 미치고, 그 농도

가 증가할 경우 이들 질환에 의한 발병률 및 사망률 증가를 초래하는데 입자가 작을수록 유의하게 된다.^{3,5)} 이러한 이유로 미국 EPA에서는 1997년에 기존의 PM₁₀(공기동력학적인 직경이 10 μm 이하인 입자상 물질, 환경정책기본법에서 미세먼지라 명명)의 환경기준에 PM_{2.5}(공기동력학적인 직경이 2.5 μm 이하인 입자상 물질)의 기준을 신설하였다. 2006년에는 인체 유해성을 고려하여 PM₁₀의 연평균기준($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$)을 삭제하고 PM_{2.5}의 24시간 기준을 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 강화하였으며, 연간 산술평균농도의 3년 평균치가 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하지 않도록 설정하였다. WHO는 PM_{2.5}의 24시간 및 연평균 환경기준을 각각 $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 보다 엄격하게 설정하였다. 우리나라에서는 1995년에 PM₁₀에 대

[†]Corresponding author : Department of Medical Administration, Wonkwang Health Science University
Tel: 82-11-9629-7700, Fax: 82-63-840-1289
E-mail : gunkang@wkhc.ac.kr

한 환경기준(24시간 평균 $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$)을 신설하였으며, 2001년에는 연평균 기준을 $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 강화하였다. 2007년에는 24시간 및 연평균 기준을 각각 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 강화하였다. 정부에서는 PM_{10} 에 의한 지역 대기질의 오염도 현황을 파악하기 위하여 자동측정망에 의한 실시간 측정을 수행하고 있으나, $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 건강상의 영향이 알려지면서 이에 대한 실측연구가 많은 연구자들에 의해 이루어지고 있다. 국립환경과학원의 대도시 대기질 관리방안 조사연구에서는 PM_{10} 에 대한 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도 점유율이 41~77% 수준으로 높게 나타나 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 환경기준 설정의 필요성을 제기하였으며,⁶⁾ 2007년부터 $\text{PM}_{2.5}$ 의 실태파악 및 성분조사에 대한 연구를 수행한 결과 24시간 및 연평균 환경기준으로 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 제안하였다.

건강상에 유해한 미세먼지는 연소과정에서 직접 배출되거나 배출된 후 대기 중에서 응집, 휘발성 물질의 응축, 가스에서 입자로의 전환 등에 의해 생성되는 2차입자가 대부분이다.^{8,9)} 크게 무기이온, 탄소, 미량원소로 구분할 수 있는데, 오염된 도시대기 중에서 무기이온성분은 황산염, 질산염, 암모늄염 등으로 알려져 있다.^{6,10)} 이들 물질은 전체 먼지농도에서 차지하는 비중도 크지만 기체-액체 전환반응과 열역학 과정에서 변수가 다양하여 중요한 연구대상이 되고 있다.¹¹⁾ 가스상 물질로부터 2차적으로 생성된 황산염과 질산염 등의 산이온 성분은 폐의 심부까지 침투하여 자극성 가스를 흡착시킬 수 있으며, 폐포 모세혈관으로 유입된 후 폐포조직 이외의 간, 골수, 심장 등으로 이동하여 건강장애를 초래하기도 한다.¹²⁾ 호흡기 계통의 발병률과 사망률은 SO_2 가스와 같은 1차오염물질보다 대기 중에서 에어로졸 상태로 존재하는 산성오염물질(SO_4^{2-} , H^+ , acid mist)과 밀접한 관련이 있다.¹³⁾ 따라서 미세먼지에서 이들 물질에 대한 정성 및 정량분석을 통한 실측 연구는 해당지역의 대기질 관리뿐만 아니라 보건학적인 측면에서 매우 중요한 정보를 제공한다. 국내에서 이에 대한 연구는 주로 수도권을 중심으로 한 대도시나 일부 중소도시 및 배경지역을 중심으로 이루어졌으며, PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 동시 측정이 1년 이상 이루어진 실측 연구는 매우 미흡한 실정이다. 특히 한반도 남서부 지역에서는 PM_{10} 및 $\text{PM}_{2.5}$ 와 그 화학조성에 대한 장기간의 실측 연구는 거의 전무한 실정인데, 전북환경기술개발센터의 2004년 연구사업의 일환으로 익산시 환경대기 중 미세먼지의 실태조사가 이루어져 자료가 확보되었다.¹⁴⁾ 익산지역의 경우 한반도 서해안 내륙지역에 위치하고 있어 중요한 비교자료로 활용될 수 있을 것이다.

미세입자의 농도와 화학조성은 인위적인 오염물질의 영향을 이해하는데 매우 중요한 정보를 제공하게 되는데, 계절에 따라 큰 차이를 보이는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 따라서 대기질 관리 측면에서 계절별 실측 연구는 지역의 대기질 특성을 이해하는데 매우 중요하게 된다.⁹⁾

본 연구에서는 한반도 남서부에 위치한 익산지역에서 2004년에 봄, 여름, 가을, 겨울의 4계절에 걸쳐 측정이 이루어진 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 자료를 이용하여 일별 먼지 농도와 수용성 이온성분의 농도에 대한 추이 변화를 분석하였으며, 고농도 사례에 대한 특성을 해석하였다. 또한 계절별 먼지농도와 주요 이온성분의 농도 분포 및 그 화학조성을 비교·분석하여 익산지역 대기질의 먼지오염도에 대한 계절별 특성을 평가하고, 지역 대기질에 관한 관리방안을 모색하고자 하였다.

II. 실험방법

시료채취는 전북 익산시 남중동에 소재하고 있는 익산상공회의소 건물의 옥상(지상 약 21 m)에서 이루어졌다. 이곳은 익산시 구도심권의 중심지역으로 차량통행이 많은 교차로에 위치하고 있으며, 주변지역은 상가, 식당, 아파트, 주택 등으로 이루어져 있다. 익산시의 지리적 특성은 Kang과 Lee(2005)의 연구에 보다 자세히 기술되어 있다.¹⁶⁾

대기 중의 먼지시료는 URG(University Research Glassware, USA)사의 Annular Denuder 시스템의 PM_{10} 샘플러와 $\text{PM}_{2.5}$ 샘플러를 사용하여 포집하였으며, 구체적인 내용은 Kang과 Lee(2005)의 연구에서 기술한 바와 같다.¹⁷⁾ 먼지시료 중 수용성 이온성분의 농도는 Dionex사의 DX-100 IC(ion chromatograph, USA)를 사용하여 분석하였으며, 이에 대한 구체적인 분석조건과 자료의 정도관리 등은 선행연구에 제시된 바와 같다.^{17,18)}

Table 1은 측정기간과 기상조건을 나타낸 것이다. 익산시 대기먼지의 계절별 특성을 파악하기 위하여 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 시료를 2004년 봄, 여름, 가을, 겨울의 일정기간 포집하였다. 측정 당시 시료는 주야간의 화학적 조성에 대한 차이를 알 수 있도록 낮(오전 8시 전후에서 당일 오후 6시 전후)과 밤(오후 6시 전후에서 다음날 오전 8시 전후)으로 나누어 1일 2회 측정이 이루어졌으나,¹⁴⁾ 본 연구에서는 계절별 특성 파악에 초점이 맞추어져 낮과 밤의 농도를 일별 농도로 환산하였다. 다만, 봄의 측정기간 중 4월 26~27일의 경우 강수로 인해 필터교환이 어려워 2일 연속 시료포집이 이루어

졌다. 측정기간 동안 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 시료의 일별 측정자료는 각각 54개가 확보되었다.

측정기간 동안 기상조건은 시료채취지점에서 동쪽으로 약 3.5 km 떨어져 있는 전라북도농업기술원에 설치된 무인기상관측기(AWS)에 의한 것으로 풍향, 풍속, 기온, 강수량 자료만이 측정되었다. Table 1의 자료는 시

간별 측정값을 이용하여 산출하였다. 괄호 안의 값은 측정기간 중 계절적인 기상조건을 파악할 수 있도록 각 계절별 자료를 나타낸 것으로 산출방법은 동일하다. 시료포집이 이루어진 기간 동안 강수의 영향은 크지 않았으며, 풍속은 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 1.72, 1.26, 1.40, 1.45 m/sec이었고, 기온은 14.5, 28.7, 14.4,

Table 1. Sampling period and meteorological parameters during the sampling period of 2004 in Iksan. The values in parentheses indicate meteorological data obtained during the whole period of each season, 2004

Season	Sampling period	Number of daily sample	Wind velocity (m/sec)	Temperature (°C)	Precipitation (mm)
Spring	4/16~4/30	13	1.72 (1.76)	14.5 (12.5)	49.5 (210.5)
Summer	7/21~8/2	13	1.26 (1.51)	28.7 (25.4)	0.0 (1009.0)
Fall	10/17~11/1	16	1.40 (1.36)	14.4 (15.5)	19.0 (219.0)
Winter	12/20~12/31	12	1.45 (1.39)	-0.7 (2.2)	0.0 (88.0)

Fig. 1. Wind rose during the sampling period of 2004 in Iksan.

-0.7°C이었다. 계절별 풍향과 풍속은 Fig. 1에서 보는 바와 같다. 봄에는 주로 서풍 계열이 우세하였으며, 여름에는 남서풍~서풍 계열이 부는 것으로 나타났다. 반면에 가을과 겨울에는 주로 북풍 계열이 우세하였는데, 특히 겨울에 두드러졌다. 무풍의 발생빈도는 계절에 따라 차이를 보이는데, 여름과 가을에는 각각 28%와 26%이었으며, 봄과 겨울은 12.8%와 15.6%이었다.

III. 결과 및 고찰

1. 대기먼지 및 수용성 이온성분의 일별농도와 고농도 사례

Fig. 2는 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 일별 먼지농도를 강수량과 함께 나타낸 것이다. 그림에서 실선은 국내 환경기준인 PM_{10} 의 연평균($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$)을, 점선은 일평균($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$)을 나타낸 것이다. 또한 x축의 음영으로 된 부분은 기상청에 의해 발표된 황사 발생일(4월 23일)을 나타낸 것으로, 측정기간 중 1회 관측되었다.¹⁹⁾ 강수는 3회(4월 18일, 4월 26~27일, 11월 1일) 발생하였는데, 이 경우 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 먼지농도는 강수발생일 전보다 모두 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 대기 중 먼지입자가 강수의 세정효과로 인해 제거되기 때문으로,^{15,16,20)} $2.5 \mu\text{m}$ 이하의 미세입자에 비해 $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 의 조대입자 영역의 먼지농도가 상대적으로 많이 감소되는 것으로 나타나 입자의 크기 분포에 따른 강수의 세정효과가 다르고 미세입자보다 조대입자 영역의 먼지가 빗방울에 의해 쉽게 제거됨을 알 수 있다.

PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 일별농도를 살펴보면 거의 유사한 분

포를 보이고 있는데, 이들 농도의 상관계수(correlation coefficient)는 0.91이었다. 입자의 크기에 따른 농도 분포는 먼지입자의 특성을 이해하는데 매우 중요한 정보를 제공하게 된다. 이를 위해 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 농도 차이로부터 입자의 직경이 $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 의 조대입자에 해당하는 $PM_{10-2.5}$ 를 구할 수 있다. 즉, Fig. 2에서 PM_{10} 의 먼지농도는 $PM_{2.5}$ 와 $PM_{10-2.5}$ 의 합으로 볼 수 있기 때문에 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 사이의 먼지농도가 $PM_{10-2.5}$ 에 대응하게 된다. 따라서 측정기간 동안 입자의 크기에 따른 일별 농도 분포를 살펴보면 $PM_{10-2.5}$ 의 경우 전반적으로 비교적 일정한 분포를 보인 반면, $PM_{2.5}$ 의 경우 뚜렷한 차이를 보이고 있다. 이것은 대기환경기준으로 지역의 대기질 지표로 사용되고 있는 PM_{10} 의 농도가 $PM_{2.5}$ 의 미세입자에 의해 주도되고 있음을 의미한다. 다만, 기상청에 의해 황사가 관측된 4월 23일과 그 이전의 20~22일의 경우 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 농도가 다른 양상을 보였다. 즉, 이 기간에는 $PM_{2.5}$ 와 PM_{10} 의 농도 증감 경향이 일치하지 않을 뿐만 아니라 조대입자인 $PM_{10-2.5}$ 의 먼지농도가 상대적으로 증가하였다.

측정기간 동안 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 일별 농도 분포는 각각 $14.8 \sim 147.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $10 \sim 109.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었는데, 일정한 증감의 경향 없이 측정시점에 따라 편차를 보이고 있다. 계절적으로는 여름에 그 차이가 크지 않는 반면 봄, 가을, 겨울에 뚜렷한 것으로 나타났다. 이러한 차이는 특히 가을에 두드러졌다.

입자의 크기에 따른 일별 농도 분포를 보다 잘 이해하기 위해서는 계절에 따른 세부적인 특성을 살펴볼 필요가 있다. 봄의 측정기간 동안 PM_{10} 은 4월 20일에

Fig. 2. Temporal variation of PM_{10} and $PM_{2.5}$ mass concentration during the sampling period of 2004 in Iksan. The solid horizontal line indicates 24 hr Korean National Ambient Air Quality Standard (NAAQS) for PM_{10} of $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and the dashed horizontal line means annual NAAQS for PM_{10} of $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. Shaded bar on the x-axis indicates Asian dust event.

106.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최고농도를 나타낸 반면, $PM_{2.5}$ 는 다음 날인 4월 21일에 55.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최고치를 기록하였다. 이것은 기상청에 의해 황사 관측이 공표된 4월 23일의 PM_{10} (92.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)과 $PM_{2.5}$ (35.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 보다 높았는데, 일반적으로 황사 관측일에 고농도의 먼지가 보고된 기존의 연구결과와 비교해 볼 때 이례적이다.²¹⁾ 그러나 4월 20일부터 $PM_{2.5}$ 에 비해 조대입자의 먼지농도($PM_{10-2.5}$)가 상대적으로 증가하였는데, 이것은 황사 발생시 입자의 크기 분포에 따른 전형적인 특징으로 보고된 바 있어, 기상청의 황사관측일 이전에 이미 중국 대륙으로부터 장거리 이동한 황사가 지역 대기질에 영향을 주었기 때문으로 생각된다. 보다 구체적인 원인은 입자의 크기 분포에 따른 화학조성과 기상조건 등에 대한 분석이 이루어질 경우 규명이 가능할 것으로 사료된다. 여름의 경우 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 모두 다른 계절에 비해 일별 농도 변화가 크지 않았으며, 7월 23일에 50.6과 35.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 기록하였다. 가을의 경우 다른 계절에 비해 일별 농도 차이가 큰 가운데 고농도 관측일수도 증가하였는데, 조대입자인 $PM_{10-2.5}$ 의 농도가 비교적 일정한 농도 분포를 보인 반면 미세입자인 $PM_{2.5}$ 의 경우 뚜렷한 농도 차이를 보이고 있다. 이것은 이 기간의 PM_{10} 농도가 미세입자인 $PM_{2.5}$ 의 오염발생원에 의해 주도되고 있음을 의미한다. 미세입자의 경우 주로 인위적인 오염원에 기인한 것으로 알려져 있는데, 이러한 결과는 인위적인 오염원의 영향이 가을의 익산지역 대기질에 상대적으로 강하게 작용하고 있음을 시사한다. PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 최고농도는 147.7과 109.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 10월 31일에 관측되었는데, 이것은 측정기간 중 가장 높은 농도에 해당한다. 이러한 고농도는 10월 27일을 시작으로 급격히 증가하여 31일에 피크를 나타낸 후 11월 1일 강수발생으로 감소하였다. 특히, 10월 30일과 31일의 경우 미세입자인 $PM_{2.5}$ 의 농도가 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상으로 PM_{10} 의 71.6%와 74.2%를 점유함으로써 측정기간 중 익산지역 대기질이 가장 악화된 시점으로 볼 수 있다. 이 기간 동안 PM_{10} 에 대한 $PM_{2.5}$ 의 기여가 상대적으로 높은 것으로 보아 인위적인 오염원의 영향을 강하게 받았을 것으로 생각된다. 겨울에는 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 모두 12월 24일을 제외하고는 일별 뚜렷한 농도 차이를 보이지 않았다. 12월 24일의 경우 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 농도가 각각 112.0과 69.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 겨울 동안 가장 높은 농도를 보인 반면 PM_{10} 에 대한 $PM_{2.5}$ 의 점유율이 61.7%로 나타나 가을의 고농도 사례(10월 30일, 31일)와 오염발생원의 기여가 정성 및 정량적으로 다른 양상을 보였다.

측정기간 동안 일별 먼지농도를 국내의 대기환경기준

(PM_{10})과 비교해보면 시료의 약 57.4%가 연기준인 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하였으며, 24시간 기준인 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과한 경우도 11.1%이었다. 인체에 보다 유해한 $PM_{2.5}$ 의 경우 아직 국내 대기질 기준이 설정되어 있지 않아 WHO의 24시간 기준치 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 비교해 보면 측정기간 동안 55.6%가 기준치를 초과하였다. PM_{10} 의 24시간 환경기준을 초과한 발생빈도는 봄과 겨울에 각각 1회이었으며, 가을의 경우 4회이었다.

Fig. 3과 4는 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 대기먼지 중 수용성 이온성분의 일별 농도를 나타낸 것이다. 이들 자료는 측정시점에서 대기먼지의 농도 분포를 설명하는 화학조성과 오염발생원에 관한 정보를 제공함으로써 지역 대기질의 오염도 특성을 시사한다. 음이온 성분(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})의 일별 농도 분포는 계절에 따라 차이를 보이고 있으나, $PM_{2.5}$ 농도가 PM_{10} 농도 분포를 주도하였다. 이것은 이들 이온성분이 주로 미세입자 영역에 존재하고 있음을 의미한다. 다만, Cl^- 의 경우 황사 관측이 공표된 4월 23일에는 예외적으로 조대입자 영역의 농도가 증가함으로써 이례적인 사례를 보이고 있다. 양이온 성분(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})의 일별 농도 분포를 살펴보면 일정한 증감의 경향없이 측정시점에 따라 편차를 보이고 있다. 여기에서 NH_4^+ 는 NO_3^- 의 일별농도와 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. 다만, 여름에는 NO_3^- 가 상대적으로 낮게 지속됨으로써 일별 농도 분포에 대한 경향을 단정하기 어렵다. NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} 는 대표적인 2차오염물질로서 미세입자 영역에 존재하나, SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 경우 피크와 함께 일별 농도 분포가 일치하지 않았다. 즉, 가을에 SO_4^{2-} 는 추이변화가 상대적으로 작은 반면 NO_3^- 는 뚜렷한 차이를 보이고 있다. 여름에는 SO_4^{2-} 의 경우 상대적으로 큰 폭으로 차이를 보인 반면, NO_3^- 의 경우 지속적으로 낮은 농도가 유지되면서 일별 변화가 크지 않았다.

대기먼지 중 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 의 경우 모두 화석연료의 연소가 주요 배출원으로 알려져 있으나, 그 농도 추이가 일치하지 않은 것은 이들 물질의 대기 중 기체-입자간 변환반응 메커니즘이 상이하고, 배출원 지역이 다르기 때문으로 사료된다. 또한 황산염은 비휘발성이고 안정하지만 질산염은 휘발성이고 상대적으로 반응성이 큰 특징을 보이고 있는데, 이것 또한 이러한 차이를 설명하는 중요한 영향요인으로 볼 수 있다. 예를 들어, 가을에 NH_4^+ 와 NO_3^- 는 큰 폭으로 일변화를 보인 반면, SO_4^{2-} 는 일변화 폭이 상대적으로 크지 않았는데, 이것은 기온과 습도에 따른 이들 물질의 기체-입자간 변환반응에 따른 차이도 있지만, 화석연료의 사용량 증가와 함께 복사냉각에 의한 역전층이 형성되어 국지적인 오

Fig. 3. Temporal variation of anion concentrations in the atmospheric PM_{10} and $PM_{2.5}$ during the sampling period of 2004 in Iksan. Shaded bar on the x-axis indicates Asian dust event.

염발생원에 의해 배출된 대기오염물질이 축적되어 대기질이 악화된 것으로 생각된다. 또한 Fig. 3과 4의 수용성 이온성분의 일별 농도에서 SO_4^{2-} 의 경우 최저값이 약 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하로 떨어지는 경우가 드물고, NH_4^+ 는 최저 약 $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도가 유지되고 있어 이들 값을 배경농도로 추정할 수 있다. 우리나라가 포함되어 있는 동북아시아 지역에서 황산화물의 주요 배출원은 석탄 연소에 의한 것으로 보고 있는데,⁸⁾ 중국의 경우 석탄 사용량이 많아 우리나라에서의 황산화물은 주로 중국으로부터 장거리 이동에 의한 것으로 보고 있다.^{10,15,22)}

양이온의 경우 입자의 크기에 따른 일별 농도 분포는 이온성분에 따라 다른 특징을 보이고 있다(Fig. 4). NH_4^+ 와 K^+ 의 경우 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 거의 유사한 농도 분포를 보이고 있는데, 이것은 이들 이온성분이 대부분 미세입자 영역에 존재하고 있음을 의미한다. 특히

K^+ 의 경우 봄철 황사기간을 제외하고는 먼지농도와 매우 유사한 증감 추이를 보여 익산지역 대기질의 오염도 특성을 설명하는 중요한 지표로 생각된다. 즉, 여름을 제외한 모든 기간에 미량이지만 최저농도가 $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 유지되는데다 $PM_{2.5}$ 의 먼지농도와 함께 주요 구성물질인 NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} 와 일별 추이 변화가 유사하고, 가을과 겨울에 대기질이 악화된 시점에 모두 피크를 보였다. 특히 가을에는 고농도의 먼지농도가 관측되면서 증감이 되풀이되는데, K^+ 농도를 독립변수로 하고 PM_{10} 먼지농도를 종속변수로 하여 회귀분석한 결과 회귀식의 기울기는 75.9, 절편은 14.7이었으며, 설명계수(R^2)는 0.87이었다. 이것은 이 기간 동안에 대기 중 K^+ 농도에 의해 먼지농도가 잘 설명되고 있음을 의미한다. 미세입자 영역의 K^+ 는 바이오매스 연소(biomass burning)에 의한 것으로 알려져 있는데, 광주

Fig. 4. Temporal variation of cation concentrations in the atmospheric PM_{10} and $PM_{2.5}$ during the sampling period of 2004 in Iksan. Shaded bar on the x-axis indicates Asian dust event.

지역에서 이루어진 가을철 추수 후 바이오매스 연소에 따른 에어로졸 연구에서는 식물체의 연소에 대한 유용한 지표로 나타났다.²³⁾ 2001년 초 ACE-Asia(Asian

Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment) 와 TRACE-P(Transport and Chemical Evolution over the Pacific) 측정에서도 오염이 심할 때 K^+ 는 SO_4^{2-}

및 NO_3^- 와 높은 상관성을 보였으며,¹⁰⁾ Ma 등(2003)은 중국 도시지역에서 바이오 연료(biofuel) 사용을 원인으로 추정하였다.²⁴⁾ Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 의 경우 $\text{PM}_{2.5}$ 와 PM_{10} 사이에 뚜렷한 차이를 보임으로써 주로 $\text{PM}_{10-2.5}$ 의 조대입자 영역에 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 Mg^{2+} 와 Ca^{2+} 에서 더욱 두드러졌다. Na^+ 의 경우 미세입자에서는 비교적 일정한 농도 분포가 지속되는 반면, 조대입자에서는 증감을 반복하면서 대기 중 Na^+ 의 농도 분포를 주도하였다.

Fig. 3, 4는 대기먼지 중 미세입자($\text{PM}_{2.5}$)와 조대입자($\text{PM}_{10-2.5}$) 영역에 존재하는 수용성 이온성분의 정량적인 추이 변화에 대한 정보를 제공할 뿐만 아니라 Fig. 2의 먼지농도와 비교할 경우 고농도 사례에 따른 이온성분의 농도 분포를 파악할 수 있어 오염원 및 지역대기질의 특성을 유추할 수 있다. 측정기간 동안 먼지농도는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 모두 가을의 10월 31일에 피크를 보였는데, 이 기간에 최고농도를 보인 이온성분은 NO_3^- , NH_4^+ , K^+ 이었다. 반면에 Cl^- 는 모두 12월 24일에, SO_4^{2-} 는 4월 21일과 7월 23일에 그리고 Na^+ 와 Ca^{2+} 는 황사발생이 보고된 4월 23일에 각각 피크를 나타내었다.

익산지역 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 보다 구체적인 특성을 파악하기 위해서는 먼지농도와 이온성분에 대한 고농도 사례를 살펴볼 필요가 있다. 봄 동안에 PM_{10} 농도는 기상청에 의해 황사가 관측된 4월 23일보다 이전의 4월 20일에 피크를 보이는데, 이온성분의 농도 분포에서 Ca^{2+} 의 농도가 4월 20일에 급증하고, 조대입자인 $\text{PM}_{10-2.5}$ 농도가 전일보다 약 11.0배 증가함으로써 이때부터 황사입자가 지역 대기질에 영향을 주었던 것으로 보인다. 여기에서 Ca^{2+} 는 황사의 영향을 기능할 수 있는 지표로,^{10,21)} 황사의 주성분인 CaCO_3 의 경우 용해도는 낮지만 산성기체와 반응하면 증가하게 된다.²⁵⁾ 4월 21일에는 SO_4^{2-} 가 피크를 이루면서 NO_3^- 와 NH_4^+ 도 증가하는 경향을 보이고 있어 황사와 함께 인위적인 오염물질의 혼입에 의해 생성된 2차 입자가 지역 대기질에 영향을 주었을 것으로 생각된다. 그러나 황사가 관측된 4월 23일의 경우 Ca^{2+} 농도는 피크($2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)를 보이지만, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 의 경우 모두 감소하였다. 일반적으로 우리나라에서 황사가 관측될 경우 중국에서 배출된 대기오염물질이 황사입자와 함께 장거리 이동하여 먼지농도와 함께 인위적인 기원의 오염물질 농도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서 4월 23일의 경우 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도가 PM_{10} 에서 각각 3.2 과 $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, $\text{PM}_{2.5}$ 에서 2.2 과 $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 거의 일상적인 농도 수준을 유지하였다. 이

것은 이때 관측된 황사의 경우 중국대륙으로부터 배출된 대기오염물질이 유입되지 않은 상태에서 중국의 황사발원지로부터 장거리 이동한 황사입자만이 지역 대기질에 영향을 주었기 때문으로 생각된다. 여기에서 Ca^{2+} 농도를 황사강도에 대한 정량적인 지표로 고려할 경우 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 의 농도비가 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 0.7 과 0.8 로 나타났는데, 2006년 익산지역에서 관측된 봄철 황사에 관한 Kang 등의 선행연구에서는 황사발생시 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 그 비가 모두 약 0.4 이었다.²¹⁾ 이러한 농도비를 비교해 보면, 4월 23일의 경우 Na^+ 가 황사에서 유래하는 농도 이외에 과잉으로 존재함을 알 수 있다. 또한 대표적인 자연 발생원인 해염기원의 Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} 의 경우도 이 기간에 고농도가 관측됨으로써 해염입자가 지역대기질에 강한 영향을 주었을 것으로 생각된다. 이상의 내용으로부터 황사관측이 공식 보고된 4월 23일 익산지역 대기질에 관한 오염원의 특성을 요약하면, 인위적인 오염물질의 기여가 감소하면서 중국의 황사발원지에서 장거리 이동한 황사입자와 해양에서 비산된 해염입자가 동시에 유입되어 지역 대기질에 영향을 준 것으로 판단된다.

여름에는 7월 23일에 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 가 각각 50.6 과 $35.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 피크를 보이는데, 동시에 SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ 가 피크를 나타내어 2차 입자의 생성에 의한 미세입자의 증가로 사료되며, 이 기간에 2차 입자의 생성에 유리한 기상조건이 형성된 것으로 보인다. 여름에 상대적으로 Cl^- 와 NO_3^- 의 농도가 낮게 유지되는 것은 이들 물질이 고온에서 높은 휘발성을 갖기 때문에 시료채취 과정에서 대기 중으로 손실되었기 때문으로 사료된다.¹⁵⁾ SO_4^{2-} 의 경우 상대적으로 높은 농도를 보이는데, 이것은 여러 가지 생성메커니즘 중에서 직·간접적인 광화학 산화에 의한 영향이 다른 계절에 비해 중요하게 작용한 것으로 생각되며,⁹⁾ 중국대륙으로부터의 전구물질의 장거리 이동에 따른 가능성도 고려해 볼 수 있다.

가을에는 시료의 약 75%가 PM_{10} 의 연기준($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$)을 그리고 약 25%가 24시간기준($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$)을 초과하였다. 또한 $\text{PM}_{2.5}$ 의 경우 시료의 약 50%가 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하였으며, 일별농도도 심한 진폭을 나타내었다. 특히 10월 27일에는 미세 및 조대입자 영역의 먼지농도가 동시에 증가하였는데, 이것은 조대입자 영역의 해염기원 성분(Cl^- , Na^+ , Mg^{2+})과 지각기원 성분(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})의 이온농도가 증가함으로써 1차 입자가 대기 중에 유입되었으며, 동시에 인위적인 오염발생원 성분인 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ 의 농도가 증가함으로써 미세입자 영역의 2차 입자가 생성되어 대기 중에 축적되었기 때문으로 보인다. 다시 10월 30일부터

는 조대입자의 경우 일정한 농도를 유지한 반면 미세 입자의 경우 큰 폭으로 증가하였는데, 이것은 이 기간에 동시에 큰 폭으로 증가한 NH₄⁺ 및 K⁺와 NO₃⁻에 의한 2차 입자의 생성에 기인한 것으로 사료된다. 가을철 대기먼지와 이온성분의 화학조성에 대한 구체적인 특성은 Kang의 선행연구에서 구체적으로 기술되어 있다.²⁶⁾

겨울에는 12월 24일에 PM₁₀과 PM_{2.5}가 각각 112.0과 69.1 µg/m³로 피크를 보이며, 그 전날에 비해 미세 입자와 조대입자가 큰 폭으로 증가하였다. 여기에서 미세 입자의 증가는 동시에 NO₃⁻, NH₄⁺, K⁺가 피크를 나타내어 이들에 의한 2차 입자의 생성에 기인한 것으로 사료되며, 조대입자의 경우 동일한 측정시점에서 Ca²⁺가 피크를 나타내어 1차 입자에 의한 발생원이 지역 대기질에 영향을 주었을 것으로 생각된다.

결과적으로 측정시점과 계절에 따라 이온성분의 농도 분포가 일정한 패턴을 보이지 않고, 이온성분에 따라 고농도 발생일이 일치하지 않는 것은 오염발생원의 종류 및 정량적인 기여도와 함께 온·습도에 따른 대기 중 반응메커니즘과 풍향 및 풍속 등의 기상조건 등이 복합적으로 작용하였기 때문으로 사료된다. 또한 봄철 황사발생 유무는 풍하측 지역의 먼지농도 수준을 결정 짓는 가장 중요한 변수로 작용하고 있음을 알 수 있다. 고농도 사례발생에 따른 풍향, 풍속 등의 기상조건과 기류의 역학적 분석을 통해 비교 평가할 경우 오염물질의 장거리 이동 및 그 발생원에 대한 세부적인 해석이 가능할 것으로 사료되나, 본 연구에서는 계절별 대기먼지의 특성에 초점이 맞추어져 발생원에 대한 내용은 추후 연구에서 제시될 예정이다.

Fig. 2-4의 측정일별 먼지농도와 수용성 이온성분의 농도 분포로부터 분석자료의 신뢰성 확인도 가능하게 된다. 즉, PM₁₀의 경우 입자의 직경이 10 µm 이하인 먼지입자가 포집되기 때문에 입자의 직경이 2.5 µm 이하인 PM_{2.5}를 포함하게 된다. 이 때문에 PM₁₀의 경우 PM_{2.5}보다 크게 되며, 대기 중에 2.5~10 µm의 조대입자(PM_{10-2.5})가 존재하지 않을 경우 PM_{2.5}와 같게 된다. 따라서 이들의 농도 분포 자료는 분석자료의 신뢰성 확보 차원에서 중요한 의미를 갖는데, 본 연구에서는 먼지농도와 이온성분의 농도가 모두 PM₁₀보다 PM_{2.5}에서 높은 사례가 존재하지 않아 정도 높은 분석자료가 확보된 것으로 사료된다.

2. 대기먼지 및 수용성 이온성분의 평균농도와 계절별 특성

익산지역 대기먼지의 계절별 특성을 파악할 수 있도록

PM₁₀ 및 PM_{2.5}와 수용성 이온성분의 계절별 평균농도와 함께 PM_{2.5}/PM₁₀의 농도비를 Table 2에 나타내었다. 여기에서 먼지농도는 황사나 강수의 발생에 따라 큰 차이를 보이기 때문에 평상시 대기먼지의 계절별 특성을 보다 정확하게 파악할 수 있도록 이들 시료를 배제하고 정량화하였다. 또한 nss-Ca²⁺와 nss-SO₄²⁻는 Ca²⁺와 SO₄²⁻ 중 비해염기원에 의한 농도로 해수 중의 Na⁺에 대한 Ca²⁺와 SO₄²⁻의 농도비를 이용하여 산출하였다.^{21,27)}

측정기간 동안 PM₁₀의 연평균 먼지농도는 54.7±21.6 µg/m³이었으며, 국내 연평균 대기환경기준(50 µg/m³)을 초과하였다. 계절별로는 가을(79.4±33.9) > 봄(62.3±29.3) > 겨울(48.5±21.8) > 여름(28.4±9.2) 순이었다. 인체에 보다 유해한 PM_{2.5}의 경우 연평균 먼지농도는 34.0±13.4 µg/m³이었으며, 미국 EPA의 연평균 환경기준(15 µg/m³)과 비교해 보면 약 2.3배 높았으며, WHO의 연평균 환경기준(10 µg/m³)보다는 약 3배 이상의 차이가 있었다. 계절별로는 PM₁₀의 경우와 마찬가지로 가을(51.3±26.9) > 봄(35.0±13.6) > 겨울(30.7±13.6) > 여름(18.9±7.3) 순이었다. 조대입자인 PM_{10-2.5}의 연평균 농도는 20.7±8.8 µg/m³이었으며, 계절별로는 가을(28.2±9.2) > 봄(27.3±16.9) > 겨울(17.8±8.5) > 여름(9.6±3.3) 순이었다. 이러한 결과로부터 익산지역 대기먼지의 연평균 농도는 입자의 크기 분포에 관계없이 모두 가을 > 겨울 > 봄 > 여름 순이었다. PM₁₀과 PM_{2.5}를 동시에 측정한 사례 중 우리나라 배경농도지역으로 알려진 강화도, 태안, 제주도 고산, 거제도, 강원도 고성 등에서 그 평균농도는 약 39와 22 µg/m³이었으며,⁶⁾ 익산지역의 경우 약 1.5배 높은 수준이었다. 제주도 고산에서는 2007년부터 1년 동안 계절별 측정이 이루어졌는데, PM₁₀의 경우 봄(35.2) > 겨울(29.0) > 여름(20.9), 가을(20.6) 순이었으며, PM_{2.5}의 경우 겨울(20.3), 봄(19.4) > 여름(13.5), 가을(13.9) 순이었다.²⁸⁾ 대도시 대기질 관리방안 조사연구로 서울의 전농동과 인천 용현동에서 PM₁₀과 PM_{2.5} 농도가 측정되었는데, 전농동의 경우 69.7 µg/m³과 38.8 µg/m³이었으며, 용현동의 경우 75.2 µg/m³과 40.9 µg/m³이었다.⁶⁾ 이들 자료와 비교해 보면 익산지역 대기먼지농도는 대도시와 배경지역의 중간수준으로 볼 수 있으나 인체에 보다 유해한 PM_{2.5}의 경우 대도시 수준에 근접하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 PM₁₀과 PM_{2.5}의 계절별 농도 분포와 회귀직선을 나타낸 것이다. 여기에서 점선의 대각선은 이들 먼지농도가 서로 같게 되는 것을 의미하며, 이때 그 기울기는 1이 된다. 그림에서 계절별 농도 분포는 전반적으로 매우 양호한 직선성을 갖는 것으로 나타났는데,

Table 2. Descriptive statistics of PM and its inorganic ion species concentrations as well as the ratio of PM_{2.5} to PM₁₀ during the sampling period of 2004 in Iksan

			PM	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺
			μg/m ³										
PM ₁₀	Spring	Mean	62.34	0.88	5.72	9.19	9.10 ^a	0.38	4.44	0.38	0.10	0.90	0.88 ^b
	(10) ^c	STD	29.25	0.43	3.61	7.63	7.62	0.17	2.23	0.25	0.05	0.68	0.67
	Summer	Mean	28.43	0.44	2.20	7.91	7.80	0.46	3.58	0.13	0.06	0.18	0.16
	(13)	STD	9.23	0.23	1.21	5.29	5.30	0.24	1.86	0.09	0.03	0.05	0.06
	Fall	Mean	79.42	1.91	10.01	5.77	5.62	0.58	5.54	0.85	0.10	0.58	0.55
	(15)	STD	33.93	1.06	9.58	2.94	2.95	0.23	4.52	0.42	0.06	0.25	0.26
	Winter	Mean	48.51	2.02	6.13	4.60	4.50	0.38	4.28	0.33	0.10	0.41	0.40
	(12)	STD	21.77	1.39	3.61	1.73	1.70	0.16	1.99	0.12	0.04	0.23	0.24
	Annual	Mean	54.67	1.31	6.01	6.87	6.75	0.45	4.46	0.42	0.09	0.52	0.50
	(50)	STD	21.59	0.78	3.19	2.07	2.07	0.10	0.81	0.30	0.02	0.30	0.30
PM _{2.5}	Spring	Mean	35.04	0.57	3.87	7.27	7.23	0.14	3.70	0.28	0.03	0.21	0.20
	(10)	STD	13.62	0.34	2.46	6.04	6.03	0.06	1.99	0.19	0.02	0.18	0.18
	Summer	Mean	18.87	0.22	1.22	6.23	6.18	0.20	2.96	0.08	0.01	0.03	0.02
	(13)	STD	7.31	0.10	1.04	4.10	4.11	0.08	1.63	0.06	0.01	0.01	0.02
	Fall	Mean	51.26	1.26	7.10	4.48	4.42	0.24	4.39	0.62	0.02	0.10	0.09
	(15)	STD	26.87	0.88	7.63	2.33	2.33	0.07	3.56	0.29	0.03	0.05	0.05
	Winter	Mean	30.72	1.36	4.52	3.55	3.51	0.16	3.42	0.23	0.03	0.09	0.09
	(12)	STD	13.57	1.10	2.78	1.31	1.31	0.04	1.59	0.09	0.02	0.04	0.04
	Annual	Mean	33.97	0.85	4.18	5.38	5.34	0.19	3.62	0.30	0.03	0.11	0.10
	(50)	STD	13.40	0.55	2.41	1.68	1.68	0.04	0.60	0.23	0.01	0.07	0.08
PM _{2.5} /PM ₁₀	Spring		0.56	0.65	0.68	0.79	0.79	0.38	0.83	0.74	0.30	0.23	0.23
	Summer		0.66	0.50	0.56	0.79	0.79	0.44	0.83	0.59	0.24	0.16	0.13
	Fall		0.65	0.66	0.71	0.78	0.79	0.41	0.79	0.73	0.22	0.17	0.16
	Winter		0.63	0.67	0.74	0.77	0.78	0.43	0.80	0.70	0.35	0.22	0.22
	Annual		0.62	0.65	0.69	0.78	0.79	0.42	0.81	0.72	0.28	0.21	0.20

^anss-SO₄²⁻ = SO₄²⁻ - 0.251 × Na⁺^bnss-Ca²⁺ = Ca²⁺ - 0.038 × Na⁺^cNumber of daily samples except for cases of precipitation occurrence or observation of Asian dust storm during the sampling period

PM₁₀을 독립변수로 하고 PM_{2.5}를 종속변수로 하여 회귀분석한 결과 기울기는 0.41~0.78이었으며, 설명계수는 0.86~0.99이었다. 여기에서 PM₁₀에 대한 PM_{2.5}의 계절별 기울기는 가을 > 여름 > 겨울 > 봄의 순이었다. 봄에 기울기와 설명계수가 다른 계절에 비해 상대적으로 낮은 것은 기상청에 의해 황사가 관측된 시료(4월 23일)를 배제하였을지라도 황사의 간접 영향을 받아 상대적으로 조대입자의 농도가 높은 시료가 존재하기 때문이다. Table 2에서 PM_{2.5}/PM₁₀의 농도비 또한 대기 중 입자의 크기 분포에 따른 평균적인 분포 특성을 나타내는데, 이 비가 1에 가까울수록 미세입자 영역에 존재하고 있음을 의미한다. 계절에 따른 농도비는

0.56~0.66이었다. 여기에서 봄에 상대적으로 낮은 것은 위의 회귀분석 결과와 동일한 이유로 볼 수 있다.

대기먼지농도에 대한 수용성 이온성분의 평균 점유율은 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 37%와 43%로 미세입자 영역에서 높게 나타났다. 여기에서 수용성 이온성분의 점유율이 입자의 크기 분포에 따라 다른 것은 발생원의 종류와 기여율이 다르기 때문으로 입자의 크기가 클수록 이온성분의 기여는 감소한 반면, 본 연구에서 분석되지 않은 성분의 점유율이 증가하고 있음을 의미한다. 2차입자 생성에 중요한 인위적인 기원의 이온성분의 농도 분포를 살펴보면, PM₁₀에서는 nss-SO₄²⁻가 6.8±2.1 μg/m³로 최고농도를 나타내었으며, 다음으로

Fig. 5. Scatter plot of PM_{2.5} and PM₁₀ mass concentrations during the sampling period of 2004 in Iksan.

NO₃⁻ 6.0±3.2 µg/m³, NH₄⁺ 4.5±0.8 µg/m³ 순이었는데, 이들 이온성분은 PM₁₀ 먼지농도의 약 32%에 이른다. PM_{2.5}에서도 nss-SO₄²⁻가 5.3±1.7 µg/m³로 가장 높았으며, 다음으로 NO₃⁻ 4.2±2.4 µg/m³, NH₄⁺ 3.6±0.6 µg/m³ 순이었는데, 이들 이온성분은 PM_{2.5} 먼지농도의 약 39%에 해당한다. 이들 이온성분에 대한 PM_{2.5}/PM₁₀의 농도비는 약 0.7~0.8이었는데(Table 2), 이것은 이들 이온성분의 대부분이 미세입자 영역에 존재하고 있음을 의미한다. PM₁₀에서 이들 이온성분의 계절별 평균농도(µg/m³)를 살펴보면 nss-SO₄²⁻의 경우 봄(9.1)>여름(7.8)>가을(5.6)>겨울(4.5) 순이었으며, NO₃⁻의 경우 가을(10.0)>봄(5.7)>겨울(6.1)>여름(2.2) 순으로 계절별 뚜렷한 차이를 나타내었다. 반면에 NH₄⁺의 경우 가을(5.5)>봄(4.4)>겨울(4.3)>여름(3.6) 순으로 NO₃⁻와 nss-SO₄²⁻에 비해 계절별 농도 차이가 크지 않았다. PM_{2.5}에서는 nss-SO₄²⁻의 경우 봄(7.2)>여름(6.2)>가

Fig. 6. Seasonal chemical composition of ion species in PM₁₀ and PM_{2.5} during the sampling period of 2004 in Iksan. The values in parentheses on the y-axis and in bars indicate the seasonal concentration of total ion species and the seasonal concentration of other chemical components in µg/m³, respectively.

을(4.4) > 겨울(3.5) 순이었으며, NO_3^- 의 경우 가을(7.1) > 겨울(4.5) > 봄(3.8) > 여름(1.2) 순으로 계절별 뚜렷한 차이를 나타내었다. 반면에 NH_4^+ 의 경우 가을(4.4) > 봄(3.7) > 겨울(3.4) > 여름(3.0) 순으로 다른 두 이온성분에 비해 차이가 크지 않았다. 여기에서 이들 이온성분의 경우 주로 미세입자에 존재하고 있어 PM_{10} 에서 약간 높은 농도를 나타내지만, 전반적인 농도 분포는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 모두 동일한 경향을 보이고 있다.

Fig. 6은 수용성 이온성분의 계절별 특성을 파악할 수 있도록 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 각 이온성분의 화학조성을 백분율로 나타낸 것이다. 대기먼지중 수용성 이온성분의 점유율(%)은 PM_{10} 의 경우 여름(52.6) > 겨울(37.6) > 봄(35.3) > 가을(31.9) 순이었으며, $\text{PM}_{2.5}$ 의 경우 여름(58.1) > 봄(45.9) > 겨울(43.5) > 가을(35.5) 순으로 나타났다. 주요 이온성분의 조성을 살펴보면 PM_{10} 에서는 SO_4^{2-} 가 여름에 27.8%로 가장 높은 점유율을 보였

으며, 봄에 14.7% 그리고 겨울과 가을에 각각 9.5%와 7.3%를 점유하였다. NO_3^- 의 경우 가을과 봄에 각각 12.6%로 높은 점유율을 보였으며, 봄과 가을에 각각 9.2%와 7.7%를 점유하였다. NH_4^+ 는 여름에 12.6%의 가장 높은 점유율을 보인 반면, 다른 기간에는 7.0~8.8% 수준이었다. $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 SO_4^{2-} 가 여름에 33.0%로 가장 높은 점유율을 보였으며, 봄에 20.7% 그리고 겨울과 가을에 11.5%와 8.7%를 점유하였다. NO_3^- 의 경우 가을과 봄에 13.8%와 14.7로 높은 점유율을 보였으며, 봄과 가을에 각각 11%와 6.5%를 점유하였다. NH_4^+ 는 여름에 15.7%의 가장 높은 점유율을 보인 반면, 다른 기간에는 8.6~11.1% 수준이었다.

결과적으로 익산지역의 대기먼지를 구성하는 이온성분의 경우 그 화학조성에 있어 계절적으로 뚜렷한 차이를 보여주고 있지만, 주요 구성물질의 경우 모두 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 인 것으로 나타났다. 봄과 여름에는 SO_4^{2-} 가 고농도로 가장 높은 점유율을 보이지만, 가을

Fig. 7. Relationship between particulate ammonium, nitrate, and sulfate in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ samples during the sampling period of 2004 in Iksan.

과 겨울의 경우 NO₃⁻가 큰 폭으로 증가함으로써 가장 중요한 구성물질이 되었다. 또한 봄에는 먼지시료의 23%가 그리고 가을과 겨울에는 63%와 75%가 SO₄²⁻보다 NO₃⁻가 높은 농도를 나타내었는데, 이것은 대기 중의 입자상 물질에 대한 질소산화물의 기여가 증가하고 있음을 의미한다. SO₄²⁻의 경우 동북아지역 전반에 걸쳐 배경농도 자체가 높기 때문에 오염물질의 저감 노력에도 불구하고 일정 수준의 농도 이하로 감소시키는 한계가 있다.

이상의 내용을 정리해 보면 대기오염이 심화된 가을철 대기오염 사례에 대한 대기질 관리대책으로 질소산화물과 동시에 암모니아의 배출량을 줄이는 것이 가장 중요한 과제인 것으로 판단되며, 대기질 개선을 위해서는 이에 대한 노력이 중요하다고 하겠다. 또한 미세입자인 PM_{2.5}에서 바이오매스 연소의 지표로 알려져 있는 K⁺의 농도가 여름철을 제외하고는 미량이지만 일정한 농도 수준이 유지되는데다 익산지역 대기질이 악화된 경우 모두 피크를 기록하고 있어, 바이오매스 연소에 대한 관심과 이에 대한 관리방안이 강구되어야 하겠다.

Fig. 7은 익산지역 대기 중 인위적인 기원의 이온성분이 2차입자로서 어떤 형태의 구성물질로 존재하는지를 파악하기 위하여 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻에 대한 NH₄⁺의 몰농도 관계를 나타낸 것으로 회귀식과 설명계수를 함께 제시하였다. 이들 이온성분의 경우 모두 미세먼지 영역에 존재하기 때문에 PM₁₀과 PM_{2.5}에서의 회귀식과 회귀계수는 거의 유사한 것으로 나타났으나, NH₄⁺에 대한 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻의 농도 분포는 계절별로 서로 다른 경향을 나타내었다. 이들 이온성분이 주로 미세입자에서 존재하기 때문에 PM_{2.5}에서의 대응관계를 살펴보면, nss-SO₄²⁻의 경우 그 대응성분인 NH₄⁺가 과량 존재하는 농도 분포를 보이는데, 그 기울기는 가을(7.2) > 겨울(3.3) > 여름(2.1) > 봄(1.6) 순이었으며, 설명계수도 0.26~0.95로 계절에 따라 차이를 보이고 있다. NO₃⁻의 경우 SO₄²⁻와 마찬가지로 그 대응성분인 NH₄⁺가 과량 존재하는 농도 분포를 보이는데, 그 기울기는 여름(3.2) > 겨울(1.9) > 봄, 가을(1.6) 순이었으며, 설명계수도 0.35~0.99로 계절에 따라 차이를 보여주었다. 이러한 결과는 이들 이온성분의 계절별 구성물질의 결합 형태와 기여정도가 상이함을 의미한다. 즉, 봄과 여름에는 NH₄⁺가 nss-SO₄²⁻와 반응하여 2차입자로 존재하는 조건이 유리하게 형성된 반면, 가을과 겨울에는 NO₃⁻가 NH₄⁺와 반응하여 2차입자로 존재하는 조건이 유리하게 작용한 것으로 보인다. 특히 가을에는 이들 2가지 반응에 의해 2차입자의 생성이 이루어지는 것으

로 사료된다. 또한 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻의 농도 합에 따른 대응관계를 살펴보면 기울기는 거의 1에 근접하고 설명계수도 0.97 이상으로 증가하였다. 결과적으로 이들 농도 분포가 계절에 따라 다른 기율기와 설명계수를 갖지만, 대기 중에 충분한 양의 NH₄⁺가 존재하고 있어 먼지입자 중 NO₃⁻와 nss-SO₄²⁻는 각각 황산암모늄과 질산암모늄으로 존재하고 있으며, 인위적인 기원에 의한 대기먼지의 주요 구성물질임을 나타낸다.

IV. 결 론

익산지역에서 PM₁₀과 PM_{2.5}에 대한 먼지농도와 이온성분의 농도 자료를 이용하여 일별 농도의 추이변화와 계절별 특성을 비교·분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PM₁₀과 PM_{2.5}의 일별 먼지농도는 14.8~147.7과 10~109.6 µg/m³이었으며, 일정한 증감의 경향 없이 측정시점에 따라 편차를 보이고 있는데, 여름에는 그 차이가 크지 않는 반면 봄, 가을, 겨울 특히 가을에 두드러졌다. 봄에는 기상청의 황사공표일(4월 23일) 이외의 다른 날에도 황사가 지역대기질에 영향을 주었던 것으로 나타났다. PM₁₀의 57%가 연평균 환경기준을 초과하였으며, 11%가 24시간 환경기준을 초과하였다.

2. 대기먼지 중 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻는 대부분 미세입자로 존재하며, 계절에 따라 측정일별 농도가 큰 폭으로 변화하였다. Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺의 경우도 일정한 증감의 경향 없이 계절에 따라 일별 추이 변화를 보이는데, NH₄⁺와 K⁺는 주로 미세입자에 존재하는 반면, Mg²⁺와 Ca²⁺는 조대입자에 그리고 Na⁺는 조대입자와 미세입자에 걸쳐 존재하였다. K⁺의 경우 봄철 황사기간을 제외하고는 먼지농도와 매우 유사한 증감 추이를 보여 익산지역 대기먼지의 오염도 특성을 설명하는 중요한 지표로 나타났다.

3. PM₁₀과 PM_{2.5}의 연평균 농도는 54.7과 34.0 µg/m³이었으며, 계절별로는 모두 가을 > 봄 > 겨울 > 여름 순이었다. 봄철 황사기간을 제외하고는 PM_{2.5}가 PM₁₀의 먼지농도를 주도하였다. 수용성 이온성분은 PM₁₀과 PM_{2.5}의 37%와 43%를 점유하였으며, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺가 주요 이온성분으로 32%와 39%를 점유하였다. 봄과 여름에는 SO₄²⁻가 가장 높은 점유율을 보인 반면, 가을과 겨울에는 NO₃⁻가 큰 폭으로 증가하여 가장 높은 점유율을 나타내었다. NO₃⁻와 nss-SO₄²⁻는 충분한 양의 NH₄⁺가 공급됨으로써 황산암모늄과 질산암모늄의 2차입자로 존재하며, 대기먼지입자의 중요한 구성물질이 되었다.

4. 대기먼지 및 수용성 이온성분의 일별 농도 변화와 고농도 사례 분석을 통해 질소산화물과 암모니아의 배출량 저감 및 바이오매스 연소 관리가 이루어질 경우 지역 대기질 개선이 가능한 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2010학년도 원광보건대학 교내연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ramanathan, V., Crutzen, P. J., Kiehl, J. T. and Rosenfeld, D. : Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science*, **294**(5549), 2119-2124, 2001.
2. Suzumura, M., Kokubun, H. and Arata, N. : Distribution and characteristics of suspended particulate matter in a heavy eutrophic estuary, Tokyo Bay, Japan. *Marine Pollution Bulletin*, **49**, 496-503, 2004.
3. Kang, C. M., Park, S. K., Sunwoo, Y., Kang, B. W., and Lee, H. S. : Respiratory health effects of fine particles (PM_{2.5}) in Seoul. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **22**(5), 554-563, 2006.
4. Pope, A. C. : Review: Epidemiological basis for particulate air pollution health standards. *Aerosol science and Technology*, **32**(1), 4-14, 2000.
5. Dockery, D. W. and Pope III, C. A. : Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual Review of Public Health*, **15**, 107-132.
6. National Institute of Environmental Research, Report of air quality management plan in the metropolitan area. 25-37, 2006.
7. Oh, M. S., Lee, T. J. and Kim, D. S. : Characteristics of ionic components in size-resolved particulate matters in Suwon area. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **25**(1), 46-56, 2009.
8. Akimoto, H. and Narita, H. : Distribution of SO₂, NO_x and CO₂ emissions from fuel combustion and industrial activities in Asia with 1°×1° resolution. *Atmospheric Environment*, **28**, 213-225, 1994.
9. Kang, B. W., Lee, H. S. and Kim, H. K. : A seasonal variation of acidic gases and fine particle species in Chongju area. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **13**(5), 333-343, 1997.
10. Won, S. R., Choi, Y. C., Kim, A. R., Choi, S. H. and Ghim, Y. S. : Ion concentrations of particulate matter in Yongin in Spring and Fall. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **26**(3), 265-275, 2010.
11. Seinfeld, J. H. and Pandis, S. : Atmospheric chemistry and physics: From air pollution and climate change, Wiley Interscience, New York, NY, 1998.
12. Lighty, J. S., Veranth, J. M. and Sarofim, A. F. : Combustion aerosols: Factors governing their size and composition and implications to human health. *Journal of Air Waste Management Association*, **50**, 1565-1618, 2000.
13. Spengler, J. D., Brauer, M. and Koutrakis, P. : Acid air and health. *Environmental Science Technology*, **24**(7), 946-956, 1990.
14. Jeonbuk Regional Environmental Technology Development Center: Investigation of actual conditions of airborne fine particles in the Iksan, Final Report (04-2-40-41), 2004.
15. Lee, B. K., Kim, Y. H., Ha, J. Y. and Lee, D. S. : Development of an automated and continuous analysis system for PM_{2.5} and chemical characterization of the PM_{2.5} in the atmosphere at Seoul. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **21**(4), 439-458, 2005.
16. Kang, G. U. and Lee, S. B. : Daily concentration measurements of water-soluble inorganic ions in the atmospheric fine particulate for respiratory deposition region. *Journal of Environmental Health Sciences*, **31**(5), 387-397, 2005.
17. Kang, G. U. and Lee, J. H. : Comparison of PM_{2.5} and PM₁₀ in a suburban area in Korea during April, 2003. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* **5**, 71-87, 2005.
18. Kang, G. U., Kim, N. S. and Rhim, K. H. : Seasonal size distribution of atmospheric particles in Iksan, Korea. *Journal of Environmental Health Sciences*, **32**(6), 543-555, 2006.
19. KMA (Korea Meteorological Administration), Available from: <http://www.kma.go.kr/weather/asiandust/observday.jsp>. Accessed January 3, 2010.
20. Koçak, M., Kubilay, N. and Mihalopoulos, N. : Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a Northeastern Mediterranean site: implications regarding sources and long-range transport. *Atmospheric Environment*, **38**, 2067-2077, 2004.
21. Kang, G. U., Kim, N. S., Kim, K. S., Kim, M. K. and Lee, H. J. : Concentration characteristics of atmospheric PM_{2.5}, PM₁₀, and TSP during the Asian dust storm in Iksan area. *Journal of Environmental Health Sciences*, **33**(5), 408-421, 2007.
22. Ghim, Y. S. : Issues and tasks for air quality management in the greater Seoul area. *Journal of Environmental Policy*, **4**(1), 1-19, 2005.
23. Ryu, S. Y., Kim, J. E., Zhuanshi, H., Kim, Y. J. and Kang, G. U. : Chemical composition of post-harvest biomass burning aerosols in Gwangju, Korea. *Air & Waste Management Association*, **54**, 1124-1137, 2004.
24. Ma, Y., Weber, R. J., Lee, Y.-N., Orsini, D. A., Maxwell-Meier, K., Thornton, D. C., Bandy, A. R., Clarke, A. D., Blake, D. R., Sachse, G. W., Fuelberg, H. E., Kiley, C. M., Woo, J.-H., Streets, D. G. and Carmichael, G. R. : Characteristics and influence of biomass on the fine-particle ionic composition measured in Asian outflow during the Transport and Chemical Evolution Over the Pacific (TRACE-P) experiment. *Journal of Geophysical Research*,

- 108(D21), 8816, 2003, doi:10.1029/2002JD003128.
25. Krueger, B. J., Grassian, V. H., Laskin, A. and Cowin, J. P. : The transformation of solid atmospheric particles into liquid droplets through heterogeneous chemistry: Laboratory insights into the processing of calcium containing mineral dust aerosol in the troposphere. *Geophysical Research Letters*, **30**, 1148-1151, 2003.
26. Kang, G. U. : Chemical composition of respirable $PM_{2.5}$ and Inhalable PM_{10} in Iksan city during fall, 2004. *Journal of Environmental Health Sciences*, **36**(1), 61-71, 2010.
27. Nakamura, T., Matsumoto, K. and Uematsu, M. : Chemical characteristics of aerosols transported from Asia to the East China Sea: an evaluation of anthropogenic combined nitrogen deposition in autumn. *Atmospheric Environment*, **39**, 1749-1758, 2005.
28. Lim, S. H., Lee, M. H. and Kang, K. S. : Seasonal variations of OC and EC in PM_{10} , $PM_{2.5}$ and $PM_{1.0}$ at Gosan Superstation on Jeju Island. *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **26**(5), 567-580, 2010.