

## PA13) 제주도 고산지역 PM<sub>2.5</sub> 미세입자 중의 유기산 함량 분석 Quantitative Analysis of Organic Acids in PM<sub>2.5</sub> Fine Particles Collected at Kosan, Cheju Island

고선영 · 강창희 · 김원형 · 신찬성  
제주대학교 자연과학대학 화학과

### 1. 서 론

입자크기가 2.5 $\mu$ m 이하의 미세입자는 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 의해 발생된 오염물질과 기체상 오염물질(SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, VOCs 등)이 입자상으로 전환된 2차 입자로 구성되어 있다. 이러한 미세입자는 황산염, 강산, 암모늄, 질산염, 유기화합물, 중금속 등을 포함하고 있고 호흡시 폐 내부까지 깊숙히 흡수되기 때문에 피해가 크고, 또 오염지역의 경우 시정 장애를 일으켜 가시도에도 그 영향이 큰 것으로 알려져 있다. 이러한 미세입자 중에 미량으로 포함된 유기산 성분은 거의 대부분 기체상으로 존재한다. Khwaja는 유기산의 90% 이상이 기체상으로 존재하고, 10% 미만만이 입자상에 존재하며, 이 중 80%정도는 1.0 $\mu$ m 미만의 미세입자에 존재한다고 밝히고 있다. 또 MSA 역시 주로 2 $\mu$ m보다 작은 직경의 대기분진 중에 존재하는 것으로 알려져 있다. 그러나 유기산이나 MSA 등은 분진 중에 극미량으로 존재하고 있고, 또 쉽게 분해되기 때문에 그 양을 측정하려면 무척 조심스러운 전처리는 물론 정밀한 분석과정을 거쳐야 한다. 본 연구는 국내에서는 아직 연구가 거의 이루어지지 않고 있는 이러한 극미량의 유기산과 MSA의 미세입자 중에서의 함량을 정량분석하고 이들 성분들의 입경별 분포 특성을 조사한 결과이다.

### 2. 연구 방법

#### 2.1 시료 채취

제주도 북제주군 한경면 고산리 소재 수월봉(33° 17' N, 126° 10' E)에 PM<sub>2.5</sub> air sampler(URG-2000-30EH)를 설치하고, 테프론필터(Gelman PTFE, 47mm/2.0 $\mu$ m)를 사용하여 2000년 5월부터 2001년 7월까지 주로 6일 간격(24시간 단위)으로 총 84개의 시료를 채취하였다. 또 8-Stage Cascade Impactor (Andersen model 20-800) 및 membrane filter(Seoul Science의 Mixed ester of cellulose membrane, 80 mm/1 $\mu$ m)를 사용하여 2001년 4월 20일부터 5월 8일까지 18일간 입경별로 분진시료를 채취하였다. 분진이 채취된 모든 필터는 채취 직후 밀봉하여 분석 전까지 -20℃ 냉동고에 보관하였다.

#### 2.2 시료 분석

분진이 채취된 필터는 에탄올 0.3mL를 가한 후 초순수 30mL를 가하여 수용성 성분을 용출시켰다. 먼저 초순수를 가하여 초음파세척기에서 30분간 초음파 분쇄 후 다시 shaker에서 30분간 진탕시켜 수용성 성분들을 용출시키고, 이 용출액을 0.45 $\mu$ m membrane filter로 여과하여 여액을 수용성 성분 분석에 이용하였다. 전처리 과정을 거친 용액시료는 일부를 분취하여 chloroform 한 방울을 가한 후 -20℃ 냉동고에 보관한 상태에서 유기산 및 MSA 분석용 시료로 이용하였고, 나머지 용액은 4℃ 냉장 보관하여 주요 이온 분석에 이용하였다. -20℃에서 냉동 보관한 시료는 분석시 4℃냉장고로 옮겨 녹인 후 Ion Chromatography법으로 분석하였다. IC의 분석조건은 flow rate = 2.5 mL/min, sample volume = 25  $\mu$ L, eluent = 0.25mM NaOH/5mM NaOH, column = IonPac AG11/IonPac AS11, suppressor = ASRS(SRS 100mA), Conductivity Detector(range = 1  $\mu$ S)이다. 이 때 용리액은 기울기 용리(gradient elution)시켰으며 처음 5분간 0.25mM NaOH을 2.5mL/min의 속도로 흘리고 이어 4분 동안 5mM NaOH을 흘려준 다음 계속해서 7분 이상 0.25mM NaOH을 흘려주었다. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> 음이온 역시 IC로 분석하였고, 분석조건은 유속 1.0mL/min, 시료주입량 50  $\mu$ L, 용리액 2.4mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/2.25mM NaHCO<sub>3</sub>이며, IonPac AG4A-SC 및 IonPac AS4A-SC 분리관과 ASRS suppressor를 사용하였다. 또한 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 양이온은 원자흡광광도법으로 분석하였고, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 인도페놀법으로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 PM<sub>2.5</sub> 분진의 유기산 함량

제주도 고산지역에서 채취한 총 84개 PM<sub>2.5</sub> 미세분진 시료들에 대해 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup> 등의 극미량 성분과 그 외의 주요 수용성 성분들 분석 결과를 표 1에 수록하였다. 표에서 보는 바와 같이 미량 성분들의 농도는 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> > HCOO<sup>-</sup> > F<sup>-</sup>의 순으로 높게 나타났고, 다른 주요 성분들은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup>의 순으로 높은 농도를 보였다. 일반적으로 대기 중의 CH<sub>3</sub>COOH와 HCOOH의 농도 분포를 보면 자동차 배출가스, 유기물의 연소 등과 같이 인위적 오염 영향이 큰 경우에는 CH<sub>3</sub>COOH의 농도가 훨씬 높고, 청정 산림지역에서는 식물에서 발생하는 올레핀류의 광산화반응에 의해 HCOOH의 비율이 크게 증가하는 경향을 보이는 것으로 조사되고 있다. 본 연구에서는 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>의 농도가 HCOO<sup>-</sup>에 비해 5.9배 정도 더 큰 값을 보였고, 인위적 오염 영향이 더 큰 것으로 조사되었다. 또 계절별로 이들 성분들의 농도를 비교해 본 결과 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>은 가을, 봄, 여름이 높고, 겨울에 가장 낮게 나타났으며, HCOO<sup>-</sup>은 겨울, 봄, 여름에 높고 가을에 가장 낮은 경향을 보였다. 반면에 CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 봄과 겨울에 높고, 여름과 가을에는 낮은 경향을 보여 전체적으로 뚜렷한 계절별 특성을 나타내지 않았으며, 더 장기적인 데이터 축적이 이루어진 후에 명확한 해석이 가능할 것으로 보인다.

#### 3.2 입경별 유기산 함량

2001년 봄철에 8단 cascade impactor를 사용하여 입경별로 대기 분진을 채취하고, 유기산 함량을 분석하였다. 이 시기의 총부유분진의 양은 31.2µg/m<sup>3</sup>로 비교적 높게 나타났다. 또 3.3µm을 경계로 한 조대입자와 미세입자의 비는 약 2.0 정도로 조대입자의 농도가 크게 나타났으며, 이러한 경향은 황사의 영향을 받았기 때문인 것으로 보인다. 또한 분진 입경별로 유기산 함량을 비교하기 위하여 3.3µm을 경계로 조대입자와 미세입자의 비를 조사해 본 결과 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>은 2.6, HCOO<sup>-</sup>은 1.4, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 206.5로 대체적으로 이들 성분들은 미세입자에 훨씬 더 많이 분포되는 경향을 보였다. 특히 CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 경우 96.6% 이상이 2.1µm 이하의 미세입자에 분포되는 것으로 조사되었다. 이외에도 나머지 주요 성분들에 대해 입경별로 농도분포를 조사해 본 결과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 성분이 각각 8.1, 4.1로 주로 미세입자에서 높은 값을 보였고, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 2.1~4.7µm의 입자에서 가장 높은 농도를 나타내었다. 반면에 토양과 해염의 지표성분들은 오히려 3.3µm 이상의 조대입자에서 훨씬 더 큰 농도를 나타내는 것으로 확인되었다.

Table 1. Concentrations of organic acids, mass and other major components in PM<sub>2.5</sub> fine particles collected at Kosan, Cheju Island.

Components	Unit	Mean	Median	Max	Min	S.D.
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	ng/m <sup>3</sup>	207.4	75.6	1782.0	ND	384.8
HCOO <sup>-</sup>		34.9	14.6	272.6	ND	47.9
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		45.6	33.8	194.5	ND	41.6
F <sup>-</sup>		24.2	16.6	124.5	ND	26.8
Mass	µg/m <sup>3</sup>	23.06	20.31	64.77	3.74	12.52
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		1.79	1.56	5.99	0.08	1.24
Na <sup>+</sup>		0.43	0.30	2.66	ND	0.41
K <sup>+</sup>		0.29	0.22	1.38	0.03	0.23
Ca <sup>2+</sup>		0.20	0.07	2.41	ND	0.46
Mg <sup>2+</sup>		0.06	0.04	0.35	ND	0.07
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		5.22	4.67	14.06	0.01	2.93
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		1.36	0.58	15.22	0.07	2.39
Cl <sup>-</sup>		0.27	0.16	3.07	0.01	0.42

#### 참 고 문 헌

- Hansen L. D. and D. J. Eatough (1991) "Organic chemistry of the atmosphere : Organic Oxysulfur Compounds in the Atmosphere", CRC Press, pp222-224.
- Jaffrezou J. L., N. Calas, M. Bouchet (1998) Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmospheric Environment*, 32(14/15), 2705-2708.
- Khawaja H. (1995) Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a Semiurban site, *Atmospheric Environment*, 29(1), 127-139.