

3A3) 제주도 고산에서의 PM_{2.5}/PM₁₀ 성분 특성 분석 Characteristics of PM_{2.5}/PM₁₀ components at Gosan in Jeju-do ; March in 2002

공부주 · 한진석 · 문광주 · 안준영 · 정다위, 이석조, 김정은¹⁾ · 김영준¹⁾
국립환경연구원 대기연구부, ¹⁾광주과학기술원 환경공학과

1. 서론

대기중의 유해 에어로솔의 장거리 이동에 대한 과학적인 자료를 마련하기 위해 2002년 3월 29일부터 4월 11일까지 제주도 서쪽 끝에 위치한 고산사이트에서 PM_{2.5}와 PM₁₀ 에어로솔의 샘플링을 수행하였다. 이로부터 제주도 고산지역 대기 중 PM_{2.5}/PM₁₀의 물리적, 화학적 특성을 파악하고, 유기물 측정 결과를 통한 오염물질의 배출원 추정 및 장거리 이동가능성을 검토하고자 하였다.

2. 연구방법

제주도 고산의 슈퍼사이트에서 대기 중 PM_{2.5}/PM₁₀ 에어로솔의 질량농도 및 이온 성분조성을 파악하기 위해 PM_{2.5}/PM₁₀ URG Cyclone & Filterpack, Micro Orifice Deposition Impactor (MOUDI)를 이용하여 시료를 채취하였다. 채취한 에어로솔 내의 이온성분은 음이온은 이온 크로마토그래피(Dionex-500)으로 측정하였고 양이온은 AA(PerkinElmer, Analyst 800)을 사용하였다. NH₄⁺의 경우 인도페놀법으로 UV (PerkinElmer, Lambda 20)를 사용하여 분석하였다. 이때 IC의 경우 Dionex사의 IONPAC AS4A 컬럼을 사용하였다. 미세입자 내의 탄소성분 분석을 위해 약 550℃에서 12시간동안 가열처리한 석영필터를 사용하여 시료를 채취하였고, Thermal Optical Carbon Analyzer를 사용하여 분석하였다.

3. 결과

기상청 자료에 따르면 측정기간 중 4월 7일부터 10일까지 심한 황사가 기록되었다. 이를 기준으로 하여 황사시(Yellow Sand : YS)와 비황사시(Non-Yellow Sand : NY)로 나누어 PM_{2.5}와 PM₁₀의 질량농도를 살펴본 결과 PM_{2.5} 평균 질량농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)는 90.61(YS), 23.21(NY), PM₁₀의 평균 질량농도는 224.24(YS), 46.18(NY)로 황사시의 평균질량이 각각 3.9배, 4.9배 증가하였고, PM₁₀의 질량농도가 PM_{2.5}에 비해 황사시 더 높은 증가율을 보였다. 특히 이번 황사시의 질량농도는 2001년 4월 10일경에 있었던 황사의 질량농도 34.31(PM_{2.5}), 47.55(PM₁₀)보다 2.6배, 4.7배 높은 값이다. PM_{2.5}와 PM₁₀ 주요 성분의 측정기간 평균농도는 Table 1, 2와 같았다. 이때 황사시/비황사시의 PM_{2.5}와 PM₁₀의 주요 성분비는 nss SO₄²⁻의 경우 1.2(PM_{2.5}), 0.9(PM₁₀), NO₃⁻는 1.1(PM_{2.5}), 0.9(PM₁₀), NH₄⁺의 경우 1.0(PM_{2.5}), 0.7(PM₁₀)으로 유사한 경향을 나타내었다. 반면에 nss K⁺의 경우 2.0(PM_{2.5}), 1.5(PM₁₀), nss Ca²⁺는 5.9(PM_{2.5}), 4.7(PM₁₀), Mg²⁺의 경우 5.2(PM_{2.5}), 4.3(PM₁₀), Na⁺의 경우 1.8(PM_{2.5}), 1.4(PM₁₀)로 나타나 비황사시에 비해 황사시에 크게 증가한 것으로 나타났는데, 특히 nss Ca²⁺와 Mg²⁺ 성분의 비가 크게 증가하였다. PM_{2.5} 중 OC, EC의 평균농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)는 3.98, 0.69이고, 황사시/비황사시의 비가 OC의 경우 2.2, EC는 1.2로 나타나, 황사시 미세입자내의 OC도 상당히 증가하는 것을 알 수 있었다.

대기오염물질의 배출원을 파악하기 위해 해수의 조성비(Horne, 1969)를 사용하여 농축계수를 구한 결과 Cl⁻, K⁺, Mg²⁺의 경우 10 이하의 낮은 값을 나타내었으나, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 및 Ca²⁺ 성분에 대한 농축계수가 30이상의 높은 값을 나타내었다. 이때 제주도의 인위적 오염물 배출량이 적은 것을 감안할 때 이러한 물질들은 장거리 이동되어 온 것임을 알 수 있고, 특히 Ca²⁺의 경우 황사의 영향에 의한 토양기원 오염원이 유입되었음을 나타내 준다. 또한 측정된 NH₄⁺와 비해염성 SO₄²⁻의 당량비가 PM_{2.5}에서는 3.872이고, PM₁₀에서는 2.386로 나타났고, NH₄⁺:nss SO₄²⁻, NH₄⁺:(nss SO₄²⁻+NO₃⁻), NH₄⁺:(nss SO₄²⁻+NO₃⁻+Cl⁻)의 평균비가 PM_{2.5}에서는 0.25, 0.61, 1.01이고, PM₁₀에서는 0.47, 1.05, 1.55로 나타났다. 즉 입자내에 SO₄²⁻를 완전히 중화시키고, NO₃⁻ 뿐만아니라 Cl⁻까지도 일부 중화시킬 수 있는 충분한 양

의 NH_4^+ 를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 청정한 해안지역에서는 NH_3 의 농도가 낮기 때문에 nss SO_4^{2-} 를 완전히 중화시키지 못하는 것을 고려할 때(Covert, 1988) 측정된 NH_4^+ 는 NH_3 의 배출량이 많은 지역으로부터 장거리 이동되는 동안 NH_4^+ 로 변환된 것이고, nss SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 의 당량비가 1:1로 채워진 입자는 오염원 지역에서 배출된 뒤 다른지역으로 이동하면서 화학반응을 거쳐 입자조성이 변화된 오래된 입자로 생각된다. 이온성분들간 상관관계는 황사시/비황사시와 $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} 에서 모두에서 $\text{SO}_4^{2-}:\text{NH}_4^+$ 의 상관계수가 0.9이상으로 가장 높았고, 그 외에도 K^+ 와 SO_4^{2-} , NO_3^- 등의 상관계수가 높은 값을 가졌다. 또한 탄소성분에 있어서도 OC와 EC의 상관계수가 비교적 높게 나타났고, 위의 이온성분들과도 양의 상관관계를 나타내어 이러한 인위적 오염성분들이 함께 장거리 이동하여 측정지점으로 유입되었음을 알 수 있다.

Table 1. Mass, ion & carbon components in $\text{PM}_{2.5}$ (Unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Item	mass	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	nss SO_4^{2-}	nss K^+	nss Ca^{2+}	OC	EC
AVE.	43.95	0.82	3.58	4.61	0.61	2.52	0.39	0.05	0.27	2.23	0.17	0.12	3.98	0.68
STD.	36.37	0.85	2.09	3.19	0.37	1.09	0.22	0.03	0.26	1.60	0.12	0.13	2.46	0.32
MAX.	119.33	4.18	8.98	13.32	1.19	4.18	1.07	0.13	0.89	6.52	0.51	0.43	10.29	1.20
MIN.	12.68	0.24	0.07	0.74	0.12	0.24	0.12	0.01	0.04	0.23	0.00	0.00	1.22	0.16

Table 2. Mass, ion & carbon components in PM_{10} (Unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Item	mass	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	nss SO_4^{2-}	nss K^+	nss Ca^{2+}
AVE.	97.05	1.81	5.86	9.48	1.57	3.57	0.77	0.15	0.88	4.54	0.33	0.41
STD.	96.48	1.57	2.99	6.16	0.74	2.06	0.31	0.12	0.85	3.12	0.18	0.42
MAX.	323.91	4.83	12.01	22.76	2.78	7.48	1.19	0.43	2.73	11.22	0.57	1.31
MIN.	16.90	0.16	1.46	1.81	0.67	0.48	0.15	0.05	0.13	0.75	0.00	0.04

본 연구는 환경부 차세대핵심환경기술개발사업인 “미량독성 유해물질의 장거리 이동특성 분석과 영향평가 기술”(과제번호 2001-44001-8)지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 이종훈 (1999) 동북아시아지역 대기오염물질의 장거리이동에 관한 연구, *건국대학교 박사학위논문*
 Jeong-Ho Kim (2001) Chemical Properties of Aerosols at Cheju Island, Korea During Springtime, *Master Dissertation of Yong-In University*
 국립환경연구원(2002) 배경농도지역 장거리이동오염물질 집중 조사 II - 강화, 태안, 거제, 고성, 고산의 대기오염물질 측정 - 최종보고서