

1E2) 제주도 고산에서의 PM_{2.5}/PM₁₀ 이온 및 탄소성분 특성분석 (Characteristics of ion and carbon components of PM_{2.5}/PM₁₀ at Gosan in Jeju-do; August in 2002)

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

1. 서 론

대기중의 유해 에어로솔의 장거리 이동에 대한 과학적인 자료를 마련하기 위해 2002년 8월 27일부터 9월 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. 연구 방법

제주도 고산의 슈퍼사이트에서 대기 중 PM_{2.5}/PM₁₀ 에어로솔의 질량농도 및 이온 성분조성을 파악하기 위해 PM_{2.5}/PM₁₀ URG Cyclone & Filterpack을 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°C에서 12시간동안 가열처리한 석영필터를 사용하여 시료를 채취하였고, Thermal Optical Carbon Analyzer를 사용하여 분석하였다.

3. 결 과

측정기간에 대한 PM_{2.5}의 평균농도는 26.3µg/m³이었고, PM₁₀의 평균농도는 28.3µg/m³이었고, 이때 평균적으로 PM₁₀ 질량농도 중 PM_{2.5}가 차지하는 비율은 73.6%로 나타났다. 즉 본 측정기간동안에는 PM_{2.5} 이하의 미세입자(PM_{2.5})가 조대입자(PM_{2.5-10})보다 대기중에 더 많이 존재했음을 알 수 있다. 이때 PM_{2.5}와 PM₁₀ 주요 성분의 측정기간 평균농도는 표 1, 2와 같았다. PM_{2.5} 이온성분들의 평균 농도는 SO₄²⁻ 6.197µg/m³, NH₄⁺ 2.135µg/m³, NO₃⁻ 2.030µg/m³, Na⁺ 0.915µg/m³, Cl⁻ 0.744µg/m³, K⁺ 0.374µg/m³, Mg²⁺ 0.137µg/m³, Ca²⁺ 0.035µg/m³이고, PM₁₀의 경우 SO₄²⁻ 5.270µg/m³, NO₃⁻ 2.773µg/m³, NH₄⁺ 2.172µg/m³, Cl⁻ 2.091µg/m³, Na⁺ 1.841µg/m³, K⁺ 0.322µg/m³, Ca²⁺ 0.117µg/m³, Mg²⁺ 0.114µg/m³로 나타나 PM_{2.5}의 경우 SO₄²⁻>NH₄⁺>NO₃⁻, PM₁₀의 경우 SO₄²⁻>NO₃⁻>NH₄⁺ 순으로 높은 농도를 보였다. 이때 비해염성 이온성분들의 평균 기여율은 PM_{2.5}에서는 nss SO₄²⁻, nss Ca²⁺, nss Cl⁻, nss K⁺, nss Mg²⁺가 각각 96.29%, 76.92%, 0%, 91.68%, 0%이고, PM₁₀에서는 91.23%, 46.61%, 0%, 79.42%, 0%으로 모두 70%이상의 높은 값을 나타내어 해염성분의 영향을 많이 받지 않았음을 알 수 있었다. 수용성 이온성분의 PM_{2.5}/PM₁₀ 비를 살펴보면 Cl⁻와 Na⁺, Mg²⁺의 경우 각각 0.356, 0.497, 0.311로 세성분 모두 0.5 이하를 나타내 대부분 조대입자영역(PM_{2.5-10})에 존재한 반면에, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 경우에는 각각 1.176, 0.732, 0.983을 나타내어, SO₄²⁻와 NH₄⁺의 경우 이 기간동안에는 주로 미세입자에 존재함을 알 수 있다. 반면에 NO₃⁻의 경우 미세입자와 조대입자 모두에서 존재하는 것으로 나타났다. 단, 이때 SO₄²⁻에 대한 평균비가 1보다 큰 값을 가진 것은 PM_{2.5}의 질량 및 이온농도가 가장 높았던 9월 3일, 4일 경에 전원상의 문제로 PM₁₀이 걸측되어 평균값에서 제외되었기 때문으로 생각된다.

대기오염물질의 배출원을 파악하기 위해 해수의 조성비(Horne, 1969)를 사용하여 해수 및 토양에 대한 농축계수를 구한 결과 Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺의 경우 PM_{2.5}와 PM₁₀에서 모두 해수 및 토양 농축계수가 10 이하의 낮은 값을 나타내었으나, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 성분에 대한 농축계수가 20이상의 높은 값을 나타내었다. 이때 제주도의 인위적 오염물 배출량이 적은 것을 감안할 때 이러한 물질들은 장거리 이동되

어 온 것임을 알 수 있다. 또한 측정된 NH_4^+ 와 비해염성 SO_4^{2-} 의 당량비가 $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 1.002이고, PM_{10} 에서는 1.435로 나타났고, $\text{NH}_4^+:\text{nss SO}_4^{2-}$, $\text{NH}_4^+:(\text{nss SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-)$, $\text{NH}_4^+:(\text{nss SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-+\text{Cl}^-)$ 의 평균당량비가 $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 1.002, 0.727, 0.630이고, PM_{10} 에서는 1.435, 0.791, 0.588로 나타났다. 즉 입자내에 SO_4^{2-} 를 완전히 중화시키고, NO_3^- 까지도 일부 중화시킬 수 있는 양의 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 $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} 에서 모두에서 $\text{SO}_4^{2-}:\text{HN}_4^+$ 의 상관계수가 0.9이상으로 가장 높았고, $\text{NO}_3^-:\text{HN}_4^+$ 도 0.8이상으로 높았다. 이 외에도 조대입자에서는 $\text{Na}^+:\text{Cl}^-$ 의 상관계수가 높은 값을 가졌다. 또한 탄소성분에 있어서도 OC와 EC의 상관계수도 0.85로 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.	26.30	0.74	2.03	6.20	0.92	2.14	0.37	0.04	0.14	5.97	0.34	0.11	3.46	3.94
STD.	18.70	0.69	1.50	5.96	0.60	1.96	0.35	0.02	0.08	6.02	0.34	0.08	5.52	5.98
MAX.	78.01	2.54	5.61	23.63	2.51	6.31	1.14	0.08	0.29	23.52	1.12	0.27	20.05	22.75
MIN.	6.03	0.02	0.32	1.12	0.23	0.24	0.00	0.01	0.01	0.88	0.00	0.00	0.08	0.25

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.	28.27	2.04	2.60	4.98	1.79	2.01	0.31	0.11	0.11	4.81	0.05	0.26
STD.	10.51	2.40	1.45	2.92	1.38	1.45	0.26	0.09	0.08	5.03	0.05	2.53
MAX.	51.41	8.29	5.49	10.95	4.73	5.24	0.90	0.35	0.27	19.96	0.16	9.92
MIN.	13.35	0.21	0.47	1.30	0.60	0.10	0.04	0.03	0.00	0.68	0.00	0.01

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

참 고 문 헌

- 이종훈 (1999) 동북아시아지역 대기오염물질의 장거리이동에 관한 연구, 건국대학교 박사학위논문
 국립환경연구원(2002) 배경농도지역 장거리이동오염물질 집중 조사 II - 강화, 태안, 거제, 고성, 고산의 대기오염물질 측정 - 최종보고서