

### 3A1) 제주도 고산지역 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>의 수용성 유기산 분석

## Analysis of Water-Soluble Organic acids of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> at Gosan, Jeju Island

고희정 · 강창희 · 김원형 · 조은경 · 이순봉 · 이동운 · 오용수 · 강혜림  
제주대학교 화학과

#### 1. 서 론

우리나라에서는 현재 PM<sub>10</sub> 미세먼지만을 대기환경기준 오염물질로 규정하고 있으나 앞으로 PM<sub>2.5</sub>에 대한 관리를 검토 중에 있다. PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지는 물리화학적 특성 및 발생원에서 큰 차이를 보인다. 조대입자(10~2.5 $\mu$ m)는 주로 바람에 의한 흙먼지나 해염 등 주로 기계적인 현상에 의해 발생된다. 그러나 미세입자(2.5 $\mu$ m 이하)는 대기 중의 질소산화물(NO<sub>x</sub>), 황산화물(SO<sub>x</sub>), 암모니아, 휘발성유기화합물(VOCs)의 화학반응에 의해 생성된 황산염, 질산염, 비휘발성 유기물 등의 2차 오염물질로 구성되어 있다(Scinfeld and Pandis, 1998). 이처럼 입자 크기에 따라 화학조성이나 발생 메커니즘이 확연한 차이로 보이고 있어서 PM<sub>2.5</sub>와 PM<sub>2.5-10</sub>의 구성 성분을 구분하여 비교하는 것은 의미가 있다. 또한 미세먼지의 주요 성분인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 등 수용성 이온성분은 구름의 응결핵으로 작용할 수 있기 때문에 기후변화에서 매우 중요한 역할을 한다. 그리고 건식 또는 습식 강하를 통해 생태계에 유입된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup> 등은 생물체의 영양소로 작용할 수 있지만, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>나 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 같은 산성 음이온은 생태계에 심각한 피해를 유발할 수도 있다(Kelly et al., 2002). 따라서 미세먼지의 다양한 영향을 규명하는데 수용성 이온성분 조성과 중화상태 등을 규명하는 것은 매우 중요하다. 본 연구는 2008년에 국내 배경지역인 제주도 고산지역에서 대기 에어로졸을 채취하여 수용성 무기이온과 미량의 유기산 이온을 분석하고, 그 결과로부터 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 화학적 특성을 조사한 결과이다.

#### 2. 연구 방법

제주도 고산지역(33°29'N, 127°16'E)에 PM<sub>10</sub> Sampler(APM Engineering, 모델 PMS-102)와 PM<sub>2.5</sub> air sampler(URG, 모델 URG-2000-30EH)를 설치하여, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지를 24시간 단위로 동시에 채취하였다. 시료는 2008년 1월부터 12월까지 PM<sub>10</sub> 44개, PM<sub>2.5</sub> 58개를 채취하였다. 대기 에어로졸의 양이온 및 음이온 성분은 Metrohm Modula IC와 Metrohm Metrosep C 2/150 column 및 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 column을 사용하여 분석하였다. 또 극미량의 HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 유기산과 F<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 Dionex, DX-500 IC와 IonPac AG11/AS11 column을 사용하여 gradient elution법으로 분석하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

제주도 고산측정소에서 채취한 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 수용성 성분 분석 데이터를 이온수지 비교법으로 검증하였고, 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 결과에서 보듯이 염기성 양이온(H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)과 산성 음이온(nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)의 당량농도( $\mu$ eq/L)합 간의 상관성( $\Sigma$ [cations] /  $\Sigma$ [anions])은 PM<sub>10</sub>에서 r=0.97, PM<sub>2.5</sub>에서 r=1.02로 양호한 상관관계를 보였다. 또한 PM<sub>10</sub> 에어로졸의 이온성분은 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > HCOO<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> > H<sup>+</sup> 순으로 높은 농도를 나타내었다. 그리고 PM<sub>2.5</sub>는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > K<sup>+</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > HCOO<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> > H<sup>+</sup> > F<sup>-</sup> 순으로 높은 농도를 보였다(그림 2). PM<sub>10</sub>의 성분들 중 이차오염물질인 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도는 각각 2.9, 7.5, 3.9 $\mu$ g/m<sup>3</sup>로 전체 이온 성분의 61.5%를 차지하였으나 해양기원의 성분들인 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>은 27.2%의 조성을 보였다. 반면에 PM<sub>2.5</sub>에서는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 각각 2.1, 7.2, 1.7  $\mu$ g/m<sup>3</sup>로 전체 이온 성분의 79.3%, 해염 성분들은 12.6%의 조성을 보여 PM<sub>2.5</sub>에서 인위적 기원 성분의 조성

비가 높은 경향을 보였다. 또 극미량의 유기산  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 과  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$  농도는  $\text{PM}_{10}$ 에서 각각 68.5, 324.7, 37.3, 38.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 34.1, 30.1, 18.7, 11.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 보였다. 그리고 중화율을 조사해 본 결과,  $\text{NH}_3$ 에 의한 중화율이  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 73.5, 81.5% 정도이고,  $\text{CaCO}_3$ 에 의한 중화율은 각각 22., 13.7%로 대기 에어로졸의 중화는 주로  $\text{NH}_3$ 와  $\text{CaCO}_3$  두 성분 에 의해 일어나고 있음을 알 수 있었다.

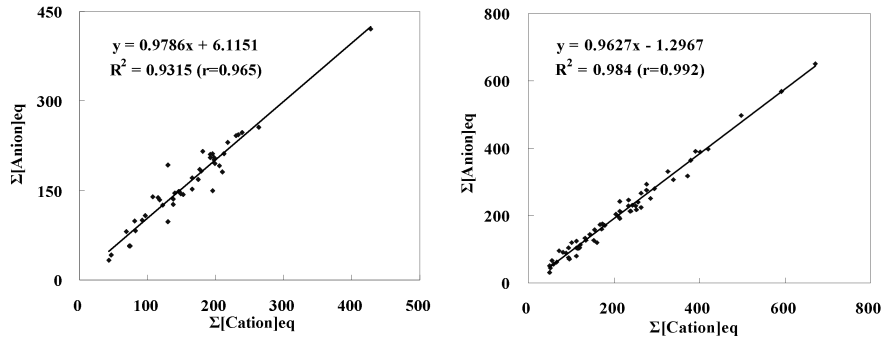


Fig. 1. Ion balances between the summations of cation and anion equivalent concentrations in  $\text{PM}_{10}$ (left) and  $\text{PM}_{2.5}$ (right) aerosols.

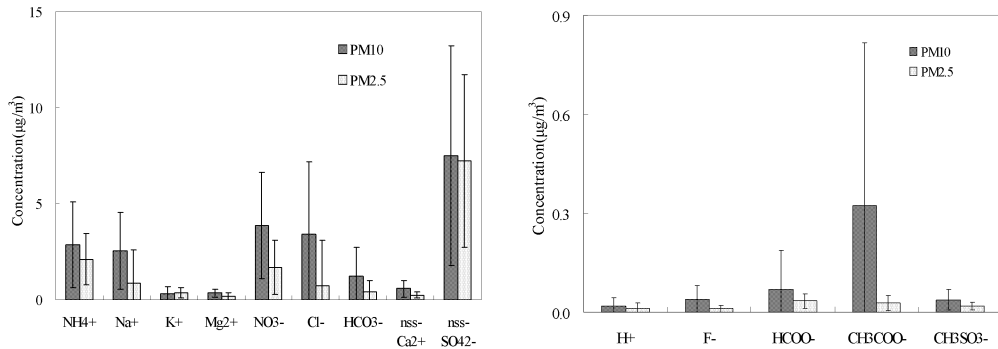


Fig. 2. Concentrations of water-soluble ionic components in  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{PM}_{2.5}$  aerosols.

## 사 사

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (KRF-2008-313-C00934).

## 참 고 문 헌

- Kelly, V.R., G.M. Lovett, K.C. Weathers, and G.E. Likens (2002) Trends in atmospheric concentration and deposition compared to regional and local pollutant emissions at a rural site in southeastern New York, USA, *Atmospheric Environment*, 36(10), 1569-1575.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change*, Wiley-Interscience, New York, USA.