

광양산업단지 인근지역 대기 중 미세먼지 (PM_{2.5})와 산성오염물질 특성

The Characteristics of PM_{2.5} and Acidic Air Pollutants in the Vicinity of Industrial Complexes in Gwangyang

강병욱 · 정만호¹⁾ · 전준민²⁾ · 이학성³⁾*

충주대학교 환경공학부, ¹⁾순천제일대학 그린전남환경종합센터,

²⁾순천제일대학 토목환경과, ³⁾서원대학교 환경건설정보학과

(2010년 5월 17일 접수, 2010년 7월 8일 수정, 2010년 12월 16일 채택)

Byung-Wook Kang, Man-Ho Jeong¹⁾, Jun-Min Jeon²⁾ and Hak Sung Lee³⁾*

Division of Environmental Engineering, Chungju National University

¹⁾*Green Jeonnam Environmental Complex Center, Suncheon First College*

²⁾*Department of Civil & Environmental Engineering, Suncheon First College*

³⁾*Department of Environmental, Civil and Information System, Seowon University*

(Received 17 May 2010, revised 8 July 2010, accepted 16 December 2010)

Abstract

The cyclone/annular denuder system/filter pack sampling system (ADS) was used to collect data set of the acidic air pollutants in the vicinity of industrial complexes in Gwangyang. The data set was collected during sixty different days with 24 hour sampling period from January 8, 2008 through November 12, 2008.

The annual mean concentrations of HNO₃, HNO₂, SO₂ and NH₃ in the gas phase were 1.12, 1.40, 10.2 and 1.28 μg/m³, respectively. The annual mean concentrations of PM_{2.5} (d_p < 2.5 μm), SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ in the particulate phase were 29.2, 8.25, 3.30 and 3.42 μg/m³, respectively. HNO₃ and NH₃ exhibited higher concentrations during the summer, while HNO₂, PM_{2.5}, NO₃⁻ and NH₄⁺ were higher during the winter. The highest level of SO₂ was, unlikely, observed in the summer and SO₄²⁻ was not showed seasonal variation. SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ accounted for 49~57% of the PM_{2.5} mass. SO₄²⁻ was the most abundant component, which constituted 23~40% of PM_{2.5}. High correlations were found among PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺.

Key words : PM_{2.5}, Acidic gases, Ionic components, Seasonal variation, Industrial complexes, Gwangyang

1. 서 론

미세입자(이하 PM_{2.5})는 연소과정에서 직접 배출

되거나 대기 중에서 화학반응에 의해 휘발성물질이 응축되어 가스에서 입자로의 전환 등과 같은 과정으로 대기 중에서 새로이 생성되는 이차입자로 구성된다. 이러한 이차입자는 도시 대기 중 전체입자의 40~50%를 차지하고 있으며, 특히 전구물질인 산성 가

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)43-299-8722, E-mail : hsl@seowon.ac.kr

스상 오염물질의 농도가 높은 도시의 경우 2 μm 이하의 입자 중 이차입자의 비율이 84%로 추정하고 있다(Alpert and Hopke, 1981).

미세입자를 구성하고 있는 주요 성분으로는 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 과 같은 수용성 이온으로 미세입자의 1/3 이상을 차지하는 것으로 알려져 있다(Kang *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 1999). 미세입자의 이차입자 성분의 생성은 많은 부분이 SO_2 , NO_x , NH_3 의 직접적인 배출로 인해 형성된다고 알려졌다(Yao *et al.*, 2002).

미세입자는 PM₁₀에 비하여 대기 중에서 제거가 어렵고 호흡 시 폐 깊숙이 유입되기 때문에 인체에 많은 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(Speizer, 1989; Spengler *et al.*, 1989; Ozkaynak and Spengler, 1985). Spengler *et al.* (1990)은 호흡기 계통의 질환율과 사망률은 1차 오염물질인 SO_2 가스보다 이차 대기오염물질로서 대기 중에서 에어로졸 상태로 존재하는 산성오염물질(SO_4^{2-} , H^+ , acid mist)과 밀접한 관계가 있다고 보고하였고, Ozkaynak and Spengler (1985)는 대기오염물질에 의한 사망률은 미세입자가 조대입자보다 통계학적으로 더 관련이 있다고 보고하였다. 이와 같은 중요성 때문에 현재 미국에서는 미세입자에 관한 기준치가 설정되어 있고, 우리나라도 대기환경기준 오염물질로 규제하기 위한 법제화 작업을 진행하고 있다.

일반적인 도시지역과 산업단지는 미세입자의 배출 특성의 차이로 인하여 그 화학적 특성이 일반적인 도시지역과 다른 특성을 가질 것으로 예상된다. 산업단지 주변지역의 대기 중에는 산업단지에서 배출되는 황산화물, 질소산화물 등 가스상 물질과 더불어 다량의 미세입자가 공존하여 환경과 인체의 건강에 악영향을 미칠 수 있다. 실제로 산업단지 인근지역의 주민들이 대기환경의 불만과 함께 자주 민원이 발생되고 있다(Paik and Yi, 2004). 그럼에도 불구하고 대규모 산업단지 주변에 위치한 도시지역을 대상으로 한 미세입자에 관한 연구는 아직까지 수행된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 일반적인 도시지역 특성과 산업단지의 특성이 공존할 수 있는 산업단지 인근 도시지역에서의 미세입자 농도 및 수용성 이온성분과 산성가스상물질의 계절변동 특성을 파악하여 이들 지역에서 미세입자의 영향을 효율적으로 관리하기 위한 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 지역특성

시료채취 지점 주변지역의 지리적 특성을 보면, 북쪽으로는 가야산이 둘러싸고 있고, 남쪽으로는 약 1.5 km 떨어진 곳에 광양만과 바다 건너편 약 12 km에는 대규모 석유화학단지인 여수산업단지가 있으며, 동쪽으로 약 11 km 떨어진 곳에 하동화력발전소, 동남쪽으로는 약 4 km 떨어진 곳에 대규모 철강단지인 광양제철소가 위치해 있다.

광양지역의 과거 10년간의 기상자료를 분석하여 계절별 풍향특성을 살펴보면 봄철에는 동·서풍, 여름에는 북동 및 남서풍, 가을에는 북동 및 북서풍 계열의 바람이 주를 이루어 여수·광양산업단지에서 발생한 대기오염물질이 산업단지 주변 주거지역에 많은 영향을 줄 수 있을 것으로 추정된다.

광양산업단지는 광양제철소와 연관단지를 포함하여 1984년부터 조성이 시작되어 1992년에 완성되었으며, 지리적인 위치는 전라남도 남동부 순천 동남쪽 약 24 km 지점의 전남 광양시 태인동, 금호동에 설립되어 있다. 1992년 광양산업단지가 완공된 이후 지속적인 개발과 부지확장으로 인해 2009년 현재 총 조성 면적은 96,405 km^2 이며, 64개의 업체가 입주해 있다. 주요 업종은 철강, 기계, 비금속, 석유화학 등이며, 광양제철소 뿐만 아니라 주거지역 인근에 조성되어 연관단지에 다양한 업종이 자리하고 있다.

2.2 시료채취

본 연구는 2008년 1월 8일부터 2008년 11월 12일 까지 기상조건을 고려하여 각 계절의 대표적인 기간을 선정하여 미세입자 시료채취장치(URG, URG-2000-01, U.S.A.)를 이용하여 미세입자 시료를 채취하였다. 시료채취는 겨울, 봄, 여름, 가을까지 계절별 3일 간격으로 15회씩 총 60회에 걸쳐서 이루어졌다. 광양시 측정지점은 주위에 장애물이 없고, 주위에 주택과 상가들이 밀집되어 있어서 광양시의 대기질을 대표할 수 있는 위치인 광양시청 옆에 위치한 소방서 옥상(지상에서 약 15 m 높이)에서 이루어졌다. 시료채취시간은 측정 당일 오전 11시부터 다음날 11시 까지 24시간 동안 포집하였다. 측정에 사용된 각종 기상자료는 시료채취지점과 동일한 건물에 위치한



Fig. 1. Sampling site of this study.

광양시 중등 기상관측소 자료를 이용하였다.

유량에 대한 신뢰성 확보를 위하여 유량은 Gilibrator (Gilian Instrument Corp., Gilibrator-2, U.S.A.)를 이용하여 계절별로 시료채취 전에 교정하였으며 적산유량계를 부착하여 총 유량을 산정하였다.

미세입자의 전구물질인 가스상물질(황산화물, 질소산화물, 암모니아)과 미세입자를 동시에 시료채취하기 위하여 디누더를 사용하였으며 16.7L/min의 유량으로 시료를 포집하였다. 디누더 측정기는 2.5µm 절단입경을 가진 싸이클론을 이용하여 시료공기 중 2.5µm 이상의 조대입자를 시료채취기 입구에서 제거한 후에 산성가스들과 NH₃는 여과지 전단에 설치된 디누더를 이용하여 흡수 포집하였고, 가스성분이 제거된 미세입자는 테프론 여과지 (Gelman Science, R2PJ047, U.S.A.)에 포집하였다. 시료채취 중 테프론 여과지상에 포집된 입자에서 가스상으로 기화하는 질산염은 나일론 여과지 (Gelman Science, 66509, U.S.A.)를 이용하여 포집하였다. 시료채취를 위한 디누더의 코팅과 분석은 미국 EPA방법을 이용하였다

(U.S. EPA, 1989). 디누더 측정기의 특성, 시료 정량을 위한 전처리 방법 및 이온 분석방법에 대하여는 Kang et al. (1997)에 상세히 기술하였다.

가스상 산성오염물질을 시료채취하기 위하여 EPA 방법으로 코팅된 디누더는 마개를 막은 상태로 현장에서 이동하여 현장에서 시료채취장치에 장착하였다. 테프론 여과지와 나일론 여과지도 페트리디쉬에 밀봉하여 현장까지 이동하여 현장에서 필터 팩에 장착하였다. 시료채취가 완료된 디누더는 마개를 막고 실험실로 이동하여 초순수 10mL을 사용하여 추출하였다. 추출된 용액은 IC 분석 시까지 냉장고에 보관하였다.

2.3 시료의 분석

테프론 여과지에 포집된 미세입자의 중량농도는 시료가 채취된 테프론 여과지의 무게를 칭량하여 무게차이를 이용하여 측정하였다. 시료채취용 여과지와 함께 무게보정용 여과지 세 장을 추가로 준비하여 항온·항습장치에 보관하여 시료채취용 여과지의 중

량 측정 시에 함께 측정하여 무게칭량 오차를 보정하였다.

먼지시료가 채취된 미세입자 중 수용성 이온성분들의 농도를 측정하기 위하여 중량분석이 끝난 테프론 필터는 10mL의 초순수를 이용하여 초음파 세척기(Bransonic, Branson 8210, U.S.A.)로 추출하였다. 다만, 테프론 여과지는 소수성이기 때문에 초순수에 추출 전에 마이크로실린지를 이용하여 필터의 포집면에 100 µL의 에탄올(C₂H₅OH)로 적셔주어서 초순수와의 접촉을 좋게 전처리를 하였다. 추출된 용액들은 4°C 냉장고에 보관하였고 IC(Dionex, DX-120, U.S.A.)를 이용하여 각 성분을 분석하였다. 수용성 이온성분의 농도분석을 위하여 시판되고 있는 양이온 및 음이온 표준물질을 3단계로 희석하여 검량선을 작성하였으며 정도관리를 위하여 각 10 ppm 농도의 표준물질을 이용하여 재현성을 분석한 결과 NH₄⁺의 경우 10.78±0.17 ppm, NO₃⁻의 경우 9.74±0.60 ppm, SO₄²⁻의 경우 9.72±0.67 ppm을 나타내어 NO₃⁻와 SO₄²⁻의 정확도가 다소 떨어지는 것으로 평가되었다. IC의 검출한계는 NH₄⁺의 경우 0.013 ppm, NO₃⁻의 경우 0.084 ppm, SO₄²⁻의 경우 0.168 ppm이었다.

또한 이온분석이 적절하게 이루어졌는지 확인하기 위하여 양이온 당량농도와 음이온 당량농도 합계간의 관계를 비교하였고 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 결과에서 두 양간의 상관관계를 나타낸 선형 회귀방정식은 기울기 1.051, 결정계수(R²) 0.894로 나타

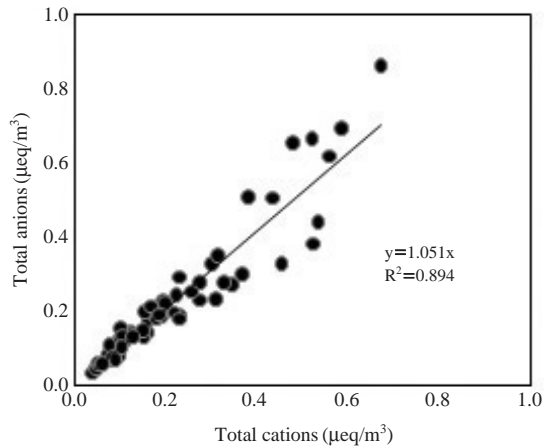


Fig. 2. Ionic balance between total cations and total anions measured for PM_{2.5}.

Table 1. Summary statistics of seasonally averaged chemical species (µg/m³).

Season	Statistic	PM _{2.5}	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	HNO ₂	HNO ₃	SO ₂	NH ₃	Temp. ^a	RH ^b
Winter (n=15)	Mean	35.94	6.67	8.23	3.77	1.78	0.66	9.84	0.52	3.2	41.6
	SD	26.90	6.19	8.26	3.36	1.94	0.30	9.61	0.59	3.7	13.3
	Max	100.68	19.19	25.81	10.51	7.08	1.24	32.38	1.72	10.7	73.6
	Min	7.81	0.17	1.42	0.53	0.29	0.21	0.89	0.06	-2.5	22.6
Spring (n=15)	Mean	33.10	3.06	8.53	4.55	1.48	1.21	11.12	1.34	20.3	58.2
	SD	12.29	1.43	4.26	2.42	0.62	0.84	8.15	0.68	4.9	15.7
	Max	53.47	5.57	17.47	8.76	2.69	3.80	28.21	2.56	31.3	86.8
	Min	11.51	0.83	2.53	1.17	0.75	0.43	2.91	0.50	11.2	28.0
Summer (n=15)	Mean	21.00	1.35	8.28	2.35	0.59	1.77	12.11	2.06	27.0	76.9
	SD	13.30	0.76	7.77	2.17	0.25	0.77	10.01	0.90	2.0	7.0
	Max	49.64	3.06	28.99	7.96	1.02	3.19	43.15	3.85	29.7	86.0
	Min	5.81	0.19	2.13	0.48	0.25	0.98	3.08	0.92	23.7	65.0
Fall (n=15)	Mean	26.50	2.14	7.96	3.01	1.75	0.85	7.81	1.21	17.0	58.1
	SD	14.98	1.14	6.58	2.26	1.06	0.65	5.64	0.56	3.2	8.3
	Max	67.20	4.19	26.66	9.38	4.22	2.26	18.44	2.04	21.2	77.0
	Min	7.250	0.97	1.53	0.71	0.54	0.00	1.04	0.44	12.9	46.0
Annual (n=60)	Mean	29.15	3.30	8.25	3.42	1.40	1.12	10.22	1.28	16.8	58.7
	SD	18.37	3.77	6.72	2.67	1.22	0.78	8.46	0.87	9.4	16.9
	Max	100.68	19.20	28.99	10.51	7.08	3.80	43.15	3.85	31.3	86.8
	Min	5.81	0.17	1.42	0.48	0.25	0.00	0.89	0.06	-2.5	22.6

^aTemperature (°C), ^bRelative Humidity (%)

Table 2. Comparison of the results with other studies.

Classification	Location	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								References
		PM _{2.5}	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	HNO ₂	HNO ₃	SO ₂	NH ₃	
Metropolitan	Seoul	48.5	7.59	6.46	3.26	5.49	1.23	7.35	4.46	Kang <i>et al.</i> (2006)
	Seoul	56.9	5.97	8.70	4.19	4.51	1.09	17.3	4.34	Lee <i>et al.</i> (1999)
	Seoul	45.5								Park and Kim (2005)
	Seoul		7.66	12.63	4.31					Lee <i>et al.</i> (2005)
	Seoul	43.2								Jung and Han (2008)
	Mexico	94.4	5.3	11.8			7.1	51.7		Barbiaux <i>et al.</i> (1992)
	New York	16.1		4.28		3.32	1.06	26.9	3.51	Bari <i>et al.</i> (2003)
	Beijing	115	10.3	14.47	6.22					He <i>et al.</i> (2001)
City	Chicago	23.3	4.21	5.55	2.74	0.99	0.81	21.2	1.63	Lee <i>et al.</i> (1993)
	Hamilton	19.0	1.05	6.83	2.52		2.02	14.1	4.28	Brook <i>et al.</i> (1997)
	Chongju	44.2	3.63	8.22	2.84	3.39	0.45	26.4	3.83	Kang <i>et al.</i> (1997)
	Chuncheon	36.8	3.38	5.48	3.97					Jung and Han (2008)
	Incheon	65.8								Park and Kim (2005)
Seaside and Island	Suwon	46.3	4.35	6.69	2.78					Lee <i>et al.</i> (2009)
	Gosan, Jeju	19.8								Kang <i>et al.</i> (2003)
	Kanghwa	25.6	1.76	5.93	2.54					Choi <i>et al.</i> (2000)
	Ieodo, Jeju	21.5		5.43	2.39					Hwang <i>et al.</i> (2008)
	Taeon	22.4								He <i>et al.</i> (2003)
	Kwangyang	29.2	3.30	8.25	3.42	1.40	1.12	10.22	1.28	This study

나 분석 데이터의 이온수지 (ion balance)는 양호한 것으로 확인되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세먼지 성분의 농도

표 1에 연구기간 중 분석된 미세먼지, 입자상의 SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻와 가스상의 HNO₃, HNO₂, SO₂, NH₃ 등에 대한 농도자료를 계절별로 요약하여 나타내었다. 기상자료는 광양시 측정자료를 사용하였으며 측정기간 중 연평균 온도와 상대습도는 각각 16.8°C, 58.7%를 나타내었다. 본 연구지역의 미세먼지 및 주요 성분 농도를 비교하기 위하여 지금까지 국내외에서 수행된 자료를 지역별 특성에 따라서 표 2에 나타내었다.

3.2 미세먼지의 농도 및 계절 특성

사계절에 걸쳐서 측정된 미세먼지의 평균농도는 29.15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (5.81 ~ 100.68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)이었고, 계절별 농도 차이를 나타내었다. 본 연구에서 측정된 미세먼지의 농도는 미국 EPA의 NAAQS (National Ambient Air Quality Standard) 미세먼지 기준농도인 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (연

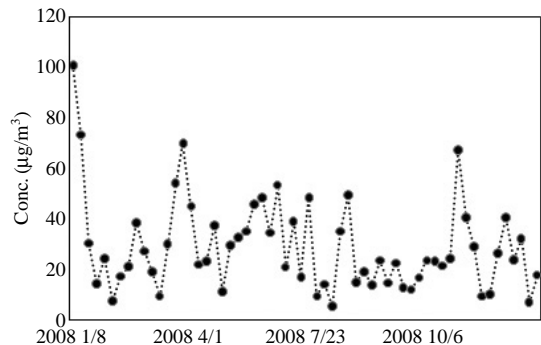


Fig. 3. The trend of daily PM_{2.5} concentrations.

평균)과 비교해 볼 때 두 배에 해당되는 농도임을 알 수 있다. 겨울철의 경우 농도의 표준편차가 26.90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 연평균농도에 근접하는 농도의 변화를 보였으며 가을, 여름, 봄철의 표준편차는 12.29 ~ 14.98 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 유사한 농도변화를 나타내었다. 측정기간 중 일별 미세먼지 농도는 그림 3에 나타내었다.

본 연구에서 측정된 미세먼지 농도를 다른 연구결과와 비교하여 보면 미국의 대도시인 뉴욕(16.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)과 시카고(23.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)에 비해서 높은 농도를 나타내었으며, 서울(43.2 ~ 56.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)에 비하여 낮은

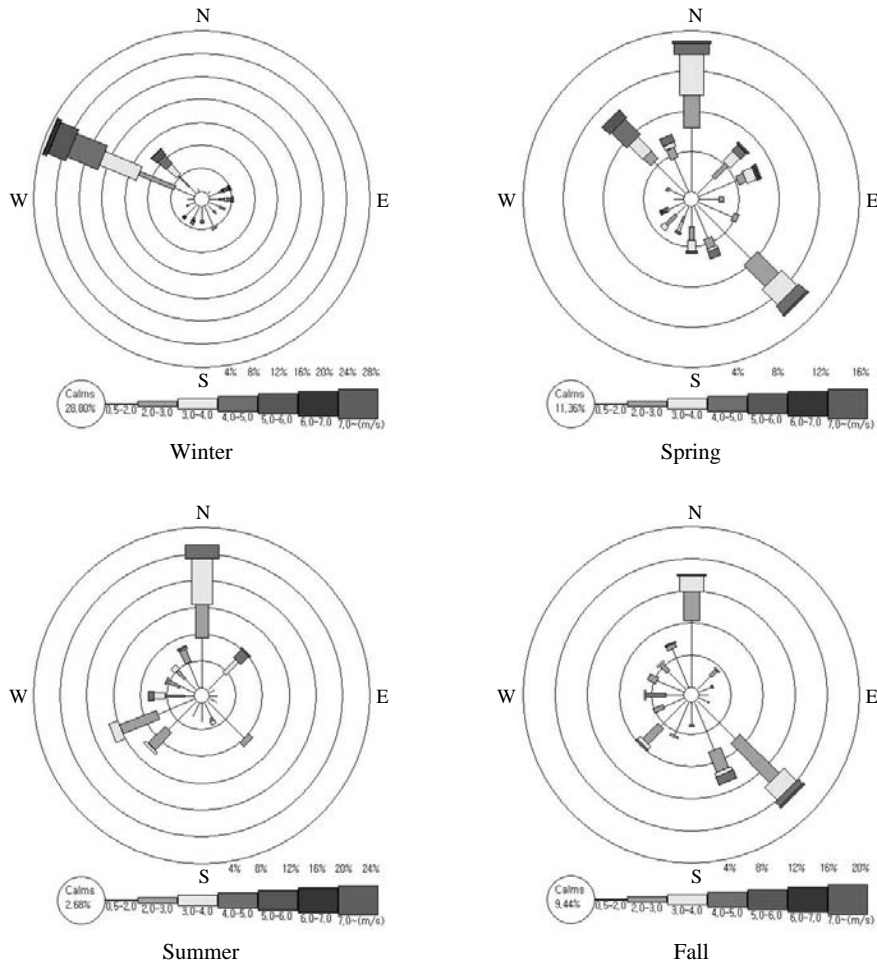


Fig. 4. Seasonal Wind roses.

농도를 나타내었으며 내륙지역의 소규모 도시인 청주, 춘천, 수원 등의 각각 미세입자 농도인 44.2, 36.8, 46.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비하여 낮은 농도를 나타내었다(표 2). 본 연구지역이 인근에 대규모 산업단지 위치하고 있는 도시지역이라는 특성에도 불구하고 대기의 환기량이 큰 해안가에 위치하고 있기 때문에 내륙지역의 도시지역에 비하여 평균적으로 낮은 농도를 나타내는 것으로 생각된다. 그러나 국내 섬 및 해안지역에서 측정된 농도보다 본 연구지역의 농도가 4~10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 만큼 높은 농도를 나타내었다.

각 계절별 미세입자의 농도 특성을 파악하기 위하여 계절별(겨울, 봄, 여름, 가을) 농도를 비교한 결과

겨울철 (35.94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 봄철 (33.10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 가을철 (26.50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > 여름철 (21.00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)의 순으로 나타났다. 계절에 따른 농도변화를 통계학적 방법인 일원 분산분석(one-way ANOVA)에 의하여 비교한 결과, 미세입자 ($p=0.017$)의 농도가 계절에 따라서 확실한 계절변동을 하는 것으로 나타났다. 미세입자 농도에 미치는 주변 배출원의 영향을 알아보기 위하여 그림 3에 계절별 바람장미도(wind rose)를 나타내었다. 그림 4에서 겨울철에는 서풍이 주풍향이었으며, 봄철과 가을철에는 풍향이 다양한 양상을 보였으나 북풍과 남동풍이 주로 불었고, 봄철이 가을철보다 풍속이 크다는 점이 차이점이라 할 수 있다. 여름철은 북풍이

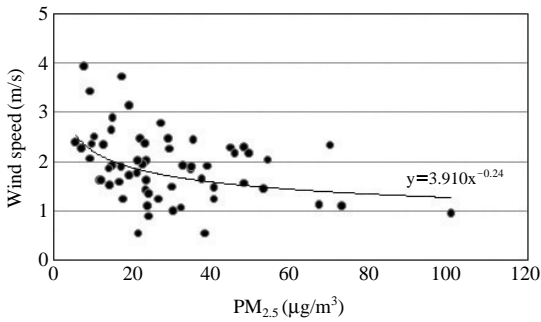


Fig. 5. The correlation between PM_{2.5} and wind speed.

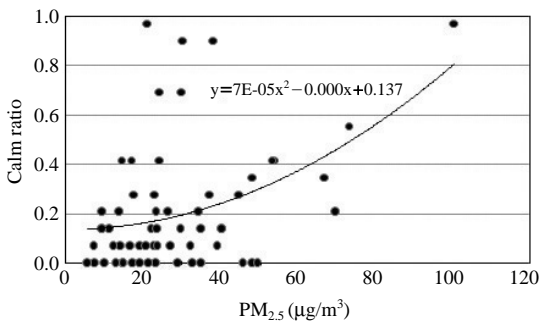


Fig. 6. The correlation between PM_{2.5} and calms ratio.

주풍향이었으며 풍속은 그리 크지 않았다. 결과적으로 계절별 풍향이 배출원의 특성과 일치하는 경향을 나타내지는 않았다. 그림 5와 6에 각각 미세먼지농도와 풍속과의 관계를 알아보기 위하여 평균풍속 및 무풍비율(풍속<0.5 m/s)과 농도와의 상관관계를 나타내었다.

그림 5에서 미세먼지의 농도와 풍속과의 관계를 살펴본 바에 따르면 저농도에서는 특별한 경향을 보이지 않은 반면에 고농도 쪽으로 갈수록 반비례 관계를 나타내고 있음을 알 수 있다. 미세먼지의 농도와 풍속과의 관계를 좀더 세부적으로 분석하기 위하여 무풍비율과의 관계를 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 전체적으로 확실한 경향을 보이지는 않았으나 농도가 낮은 경우 무풍비율이 낮은 상태를 나타내었고 농도가 높은 일부 시료의 경우에는 미세먼지의 농도와 무풍비율과는 지수적인 상관관계를 보였다. 이는 무풍비율이 낮은 경우 환기량이 증대하여 농도가 낮은 반면에 무풍비율이 높은 경우에 환기량이 작아지

면서 미세먼지의 농도가 지수적으로 증가하는 것으로 해석할 수 있다.

광양지역의 미세먼지 농도에 풍향의 영향을 파악하기 위하여 고농도(50 µg/m³ 이상)인 경우와 저농도(15 µg/m³ 이하)인 경우에 대하여 각각 일별 바람장미를 그림 7와 8에 나타내었다.

그림 7에서 미세먼지 농도가 고농도(50 µg/m³ 이상)를 보인 시료에 대하여 풍향 특성을 살펴본 결과, 어떤 특징적인 경향은 나타나지 않았다. 연구기간 중 최고농도인 100.68 µg/m³인 1월 8일에 대하여 풍향·풍속결과를 살펴보면 바람이 없는(0.5 m/s 이하) 비율이 58%로 가장 높은 비율을 나타내었고, 두 번째로 높은 농도를 나타낸 1월 10일의 경우에 무풍인 비율이 33%로 두 번째로 높은 비율을 나타내었다. 다만 2월 21일(70.0 µg/m³)의 경우 무풍의 비율이 비교적 낮은 13%를 보였으며 나머지 경우에는 모두 21% 이상의 높은 무풍비율을 나타내었다. 그림 8에서 미세먼지 농도가 저농도(15 µg/m³ 이하)를 보인 측정자료에 대하여 풍향특성을 살펴보면 고농도의 경우와 마찬가지로 일정한 패턴을 보이지 않았다. 연구기간 중 최저농도인 5.8 µg/m³인 8월 1일에 대하여 풍향·풍속결과를 살펴보면 무풍의 비율이 0%로 일정한 풍속 이상의 바람이 측정기간 중 지속적이었다는 것을 알 수 있다. 나머지 측정기간 중 저농도의 경우에도 무풍의 비율이 0~8%로 매우 낮은 비율을 나타내었다.

3.3 주요 이온 농도 및 계절 특성

미세입자의 주요한 이온성분인 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 연평균 농도는 각각 평균 8.25, 3.30 µg/m³이었고, 측정 농도 범위는 각각 1.42~28.99 µg/m³, 0.17~19.19 µg/m³이었다. NH₄⁺의 평균 농도는 3.42 µg/m³이었고, 최소와 최대농도는 각각 0.48, 10.51 µg/m³으로 나타났다(표 1). 주요 수용성 이온성분이 미세먼지에 차지하는 비율은 SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻이 각각 평균 28.3%, 11.7%, 11.3%로 SO₄²⁻>NH₄⁺>NO₃⁻ 순으로 나타났다으며, 미세먼지에 대한 수용성 이온성분들의 합은 51.3%로 매우 높은 비율을 나타내고 있다(표 3). 이전 연구에 의하면 서울지역과 청주에서 측정된 미세먼지에 대한 SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻이 차지하는 총 비율은 각각 33.1%와 33.2%으로 본 지역의 수용성 이온의 비율이 미세먼지에서 차지하는 비율이 상대적으로 높음을 알 수 있다(Lee *et al.*, 1999; Kang *et al.*,

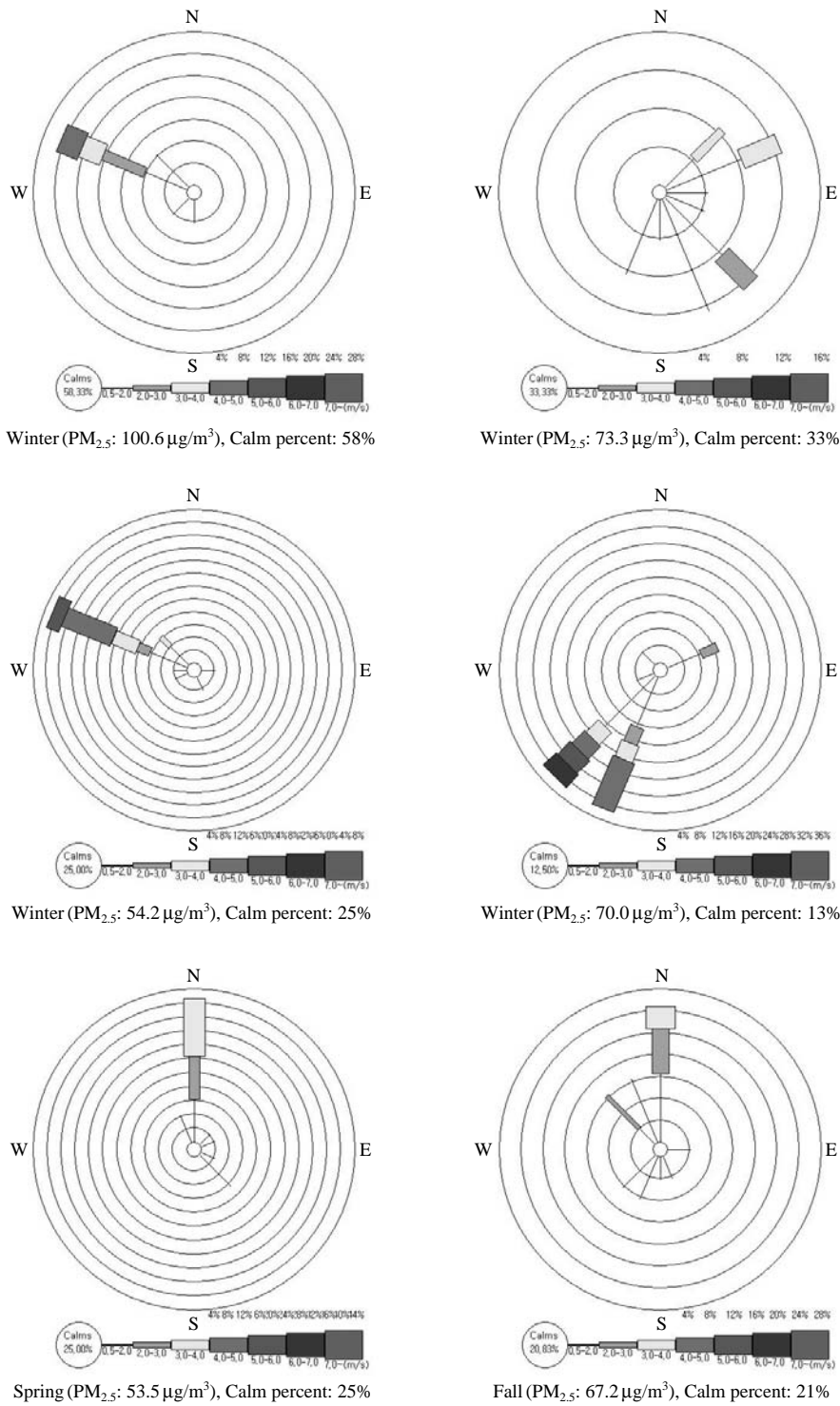


Fig. 7. Daily wind rose and calm percent for high PM_{2.5} levels.

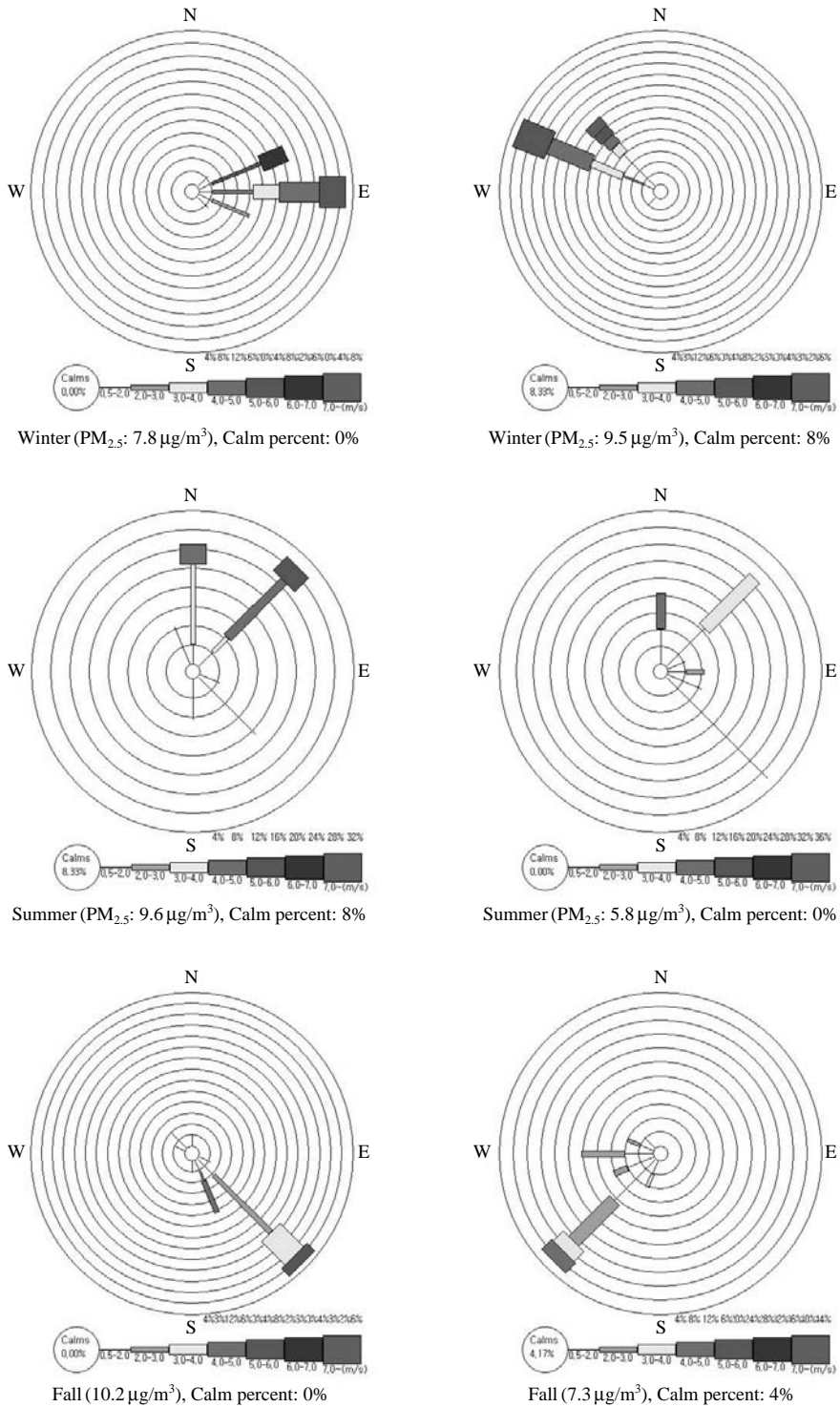


Fig. 8. Daily wind rose and calm percent for low PM_{2.5} levels.

1997). 그리고 서울 등의 대도시와 수원, 청주 등 교통량이 많은 도시지역에서는 SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ 순으로 높은 농도를 보여 본 연구와는 다소 다른 결과를 나타내었다. 주요 수용성 이온성분인 SO₄²⁻, NH₄⁺ 과 NO₃⁻의 전체측정기간 중 일변동 특성은 그림 9에 나타내었다.

표 4에 미세입자와 수용성 이온성분과의 상관관계를 나타내었다. 전체 측정결과에 대하여 미세입자와 SO₄²⁻, NO₃⁻ 그리고 NH₄⁺의 상관계수는 각각 0.87, 0.82, 0.94로 매우 높은 상관관계를 나타내어 미세입자와 밀접한 관련성이 있음을 알 수 있고 이와 같은 사실은 이전의 여러 연구에서도 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺이 미세입자의 주요 성분으로 밝혀진 바 있다(Lee *et al.*, 1999; Kang *et al.*, 1997). 또한, SO₄²⁻, NO₃⁻ 그리고

NH₄⁺에 대한 이온들간의 상관성이 높게 나타나 대기 중에서의 결합가능성과 배출원이 유사할 수 있음을 알 수 있다.

SO₄²⁻의 계절별 평균 농도는 겨울, 봄, 여름 가을에 각각 8.23, 8.53, 8.28, 7.96 μg/m³으로 대체적으로 도시지역의 경우 확실한 계절변동을 보이지만, 본 연구에서는 이러한 계절별 특성이 뚜렷하지 않은 것으로

Table 3. The percentage ratio of components of PM_{2.5}.

Season	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	All ^a
Winter	22.9	18.5	10.5	51.9
Spring	25.7	9.2	13.7	48.6
Summer	39.5	6.4	11.2	57.1
Fall	30.0	8.0	11.3	49.3
Annual	28.3	11.3	11.7	51.3

^aSum of SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺

Table 4. Pearson correlation coefficients among particulate species.

Species	Season	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
NO ₃ ⁻	Winter	0.86		
	Spring	0.70		
	Summer	0.75		
	Fall	0.67		
	Annual	0.54		
NH ₄ ⁺	Winter	0.97	0.95	
	Spring	0.98	0.78	
	Summer	1.00	0.74	
	Fall	0.99	0.72	
	Annual	0.92	0.69	
PM _{2.5}	Winter	0.95	0.95	0.98
	Spring	0.90	0.83	0.91
	Summer	0.96	0.77	0.96
	Fall	0.95	0.78	0.96
	Annual	0.87	0.82	0.94

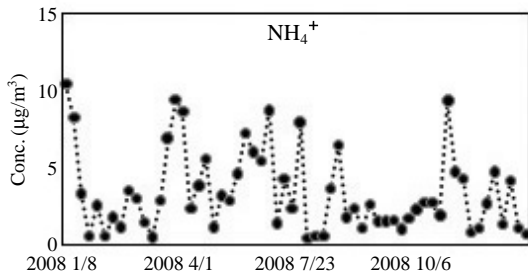
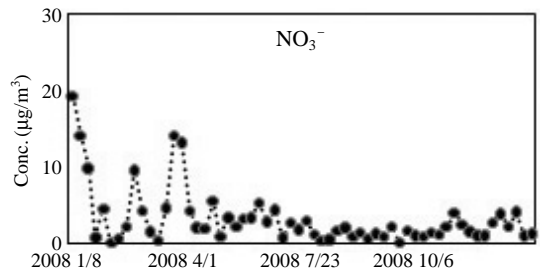
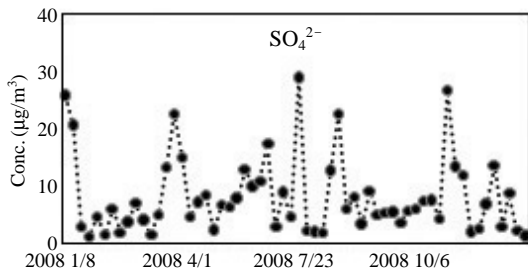


Fig. 9. The daily ionic concentrations.

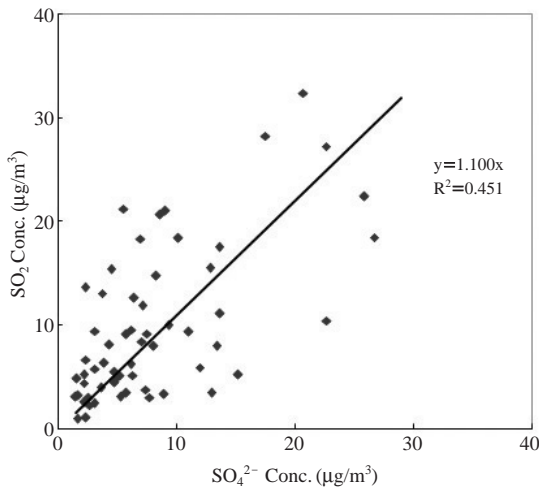


Fig. 10. The concentration correlation between SO_4^{2-} and SO_2 .

조사되었다. 본 연구지역에서 연평균 SO_4^{2-} 농도는 국내의 섬이나 소규모 도시지역에서 측정된 농도보다 높은 농도를 나타내었다(표 2). 이는 연구대상지역의 인근에 위치한 산업단지의 영향을 지속적으로 받았기 때문에 나타난 결과로 사료된다. 이와 같은 이차 입자의 생성이 SO_4^{2-} 농도에 주는 영향을 알아보기 위하여 전구물질인 SO_2 와 SO_4^{2-} 농도와의 상관관계를 그림 10에 나타내었다. SO_2 와 SO_4^{2-} 농도와의 상관관계는 설명력은 그리 높지 않았지만 어느 정도 비례관계가 있음을 알 수 있었다.

NH_4^+ 의 계절별 평균 농도는 겨울, 봄, 여름, 가을에 각각 3.77, 4.55, 2.35, 3.01 $\mu g/m^3$, 그리고 NO_3^- 는 각각 6.67, 3.06, 1.35, 2.14 $\mu g/m^3$ 이었다(표 1). 계절에 따른 수용성 이온성분의 농도변화를 통계학적 방법인 일원분산분석에 의하여 비교한 결과, NO_3^- ($p=0.000$)의 농도만이 통계적으로 유의한 계절변동을 하는 것으로 나타났다.

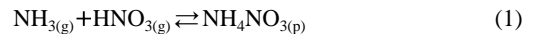
도시대기 중에 존재하는 NH_4^+ 의 경우, NH_3 가 대기 중에서 수분에 용해된 후 SO_4^{2-} 또는 NO_3^- 등과 결합하여 생성된다고 알려져 있으며, 또한 주로 가스상으로부터 성장하여 생성되는 관계로 대기 중 농도는 대기온도와 매우 밀접한 관계가 있다(Seinfeld, 1986; Stelson and Seinfeld, 1982). 그러므로 겨울철에 NH_4^+ 의 농도가 높게 된다. 본 연구에서도 NH_4^+ 의 농도는 겨울에 높게 나타났으며 의외로 봄철에 가장 높은 농

도가 나타난 것이 특징이라고 볼 수 있다. 그러나 최대 일일농도(10.51 $\mu g/m^3$)는 겨울에 나타났다(표 1). 서울지역 연구에서도 겨울철(6.52 $\mu g/m^3$)의 NH_4^+ 의 농도가 여름철(2.94 $\mu g/m^3$)보다 약 2배 높았다(Lee et al., 1999). 광양지역의 NH_4^+ 의 연평균농도는 SO_4^{2-} 의 경우와 같이 국내 섬이나 소도시보다 높게 나타났다(표 2).

도시대기 미세먼자 중 NO_3^- 의 계절 변동 특성은 일반적으로 겨울철에 최대 농도를 나타내고, 여름철에 최소농도를 나타낸다(표 1). 이러한 계절 변동 패턴은 대기 온도에 따라서 가스-입자간의 상변화에 따른 결과이며 본 연구에서도 NO_3^- 의 농도는 겨울철(6.67 $\mu g/m^3$)이 여름철(1.35 $\mu g/m^3$)보다 5배 높은 농도를 나타내었다. 국내 다른 도시지역에서 수행된 연구에서도 이와 같은 계절 변동 패턴을 나타내었다(Lee et al., 1999; Kang et al., 1997). NO_3^- 의 연평균농도를 국내 타지역과 비교한 결과 대도시지역인 서울과 수원보다는 낮은 농도를 나타내었고, 내륙의 중소도시인 청주나 춘천과는 유사한 경향을 보였다(표 2).

3. 4 가스상 물질 농도 및 계절 특성

표 1에서 HNO_3 의 계절별 평균농도는 겨울철 0.66 $\mu g/m^3$ 에서 여름철 1.77 $\mu g/m^3$ 을 나타내었고, HNO_2 의 계절별 평균농도는 겨울철 1.78 $\mu g/m^3$ 에서 여름철 0.59 $\mu g/m^3$ 으로 나타나 HNO_3 와 HNO_2 의 계절 변동 패턴은 서로 반대 경향을 나타내었다. HNO_3 농도가 여름철에 겨울철보다 약 3배 높은 농도를 보인 것은 NO_2 와 같은 가스상 전구물질이 광화학 작용에 의하여 여름철에 HNO_3 를 생성하여 농도가 높게 나타나고, 생성된 HNO_3 는 반응식(1)과 같은 NH_3 - HNO_3 - NH_4NO_3 의 평형조건에 의하여 온도가 높은 여름철에는 가스상으로 이동하여 HNO_3 와 NH_3 의 농도가 높아지고, 온도가 낮은 겨울철에는 반대로 NH_4^+ 와 NO_3^- 의 농도가 높아지게 된다(Seinfeld, 1986; Stelson and Seinfeld, 1982).



국내의 다른 도시지역인 서울지역 연구에서도 여름철(2.34 $\mu g/m^3$)의 HNO_3 의 농도가 겨울철(0.62 $\mu g/m^3$)보다 약 4배 높게 나타났고(Lee et al., 1999), 청주지역 연구에서도 여름철(0.76 $\mu g/m^3$)의 HNO_3 의 농도가 겨울철(0.18 $\mu g/m^3$)보다 약 4배 높게 나타나

(Kang *et al.*, 1997) 계절 변동 양상은 국내 다른 도시와 같은 경향을 보였다. HNO₃의 년 평균농도를 국내·외 도시지역 측정결과와 비교한 결과 서울과 뉴욕에서의 농도와 비슷하였고, 청주와 미국 시카고보다는 높은 농도를 나타내었다(표 2). 도시의 규모를 볼 때 측정지점의 농도가 높은 수준이라는 것을 알 수 있고 이는 주변에 위치한 산업단지와 무관하지 않다고 생각된다.

HNO₂의 계절 변동은 겨울철에 높고 여름철에 낮은 경향을 나타내어 HNO₃의 계절 변동 특성과는 반대의 경향을 보였으며 국내의 다른 도시지역에서도 같은 경향을 나타내었다(Lee *et al.*, 1999; Kang *et al.*, 1997). HNO₂의 경우 여름에 낮은 농도를 보이는 이유는 광분해에 의한 영향으로 자외선에 의해 광분해가 일어나서 NO와 수산화라디칼로 변형되기 때문에 대기 중 HNO₂의 농도는 야간에 보다 높고, 주간 농도가 급격히 감소하는 특성 때문으로 사료된다(Kitto and Harrison, 1992). HNO₂의 년 평균농도를 국내 타도시의 측정결과와 비교한 결과 대도시인 서울지역에 비하여 1/5 농도 수준이었으며 일반 도시인 청주에 비하여 1/3 농도 수준으로 나타났다(표 2). HNO₂의 농도가 교통량과 밀접한 관련성을 가지고 있다는 이전 연구결과(Sjodin and Ferm, 1985)를 고려할 때

광양시의 교통량(차량대수: 56,979대)이 많지 않기 때문에 나타난 결과로 보여진다.

표 1에서 SO₂의 계절별 평균농도는 여름철에 12.11 µg/m³으로 가장 높은 농도를 나타내었으며, 가을철(7.81 µg/m³)에 가장 낮게 나타났다. SO₂의 연평균농도(10.22 µg/m³)를 국내·외 타도시의 측정결과와 서울을 제외한 다른 도시지역에 비하여 매우 낮은 농도 수준임을 알 수 있다(표 2). 한편 일평균 최고 농도는 43.15 µg/m³으로 일반적인 경향과 달리 여름철에 나타났다. 이는 SO₂가 일반적으로 화석연료의 연소로부터 배출되는 것으로 알려진 대표적인 물질이라는 점을 고려할 때 화석연료의 사용량이 증가하는 계절인 겨울철에 높게 나타나는 일반적인 현상과는 반대 경향으로 연중 화석연료를 사용하는 인위적인 배출원의 영향으로 인하여 나타난 결과로 생각된다.

NH₃의 농도는 여름(2.06 µg/m³)에 최고 농도를 나타내었으며, 겨울(0.52 µg/m³)에 가장 낮은 계절 변동 특성을 나타내었다(표 1). 국내의 다른 연구에서도 여름철 NH₃의 농도가 겨울철에 비하여 높게 나타났으며(Lee *et al.*, 1999; Kang *et al.*, 1997), 이는 일반적으로 알려진 바와 같이, NH₃의 주 발생원이 토양으로 기온이 높은 여름에는 토양 중의 NH₃ 생성 박테리아의 활동이 왕성하여 대기 중 NH₃ 농도가 높고 겨울

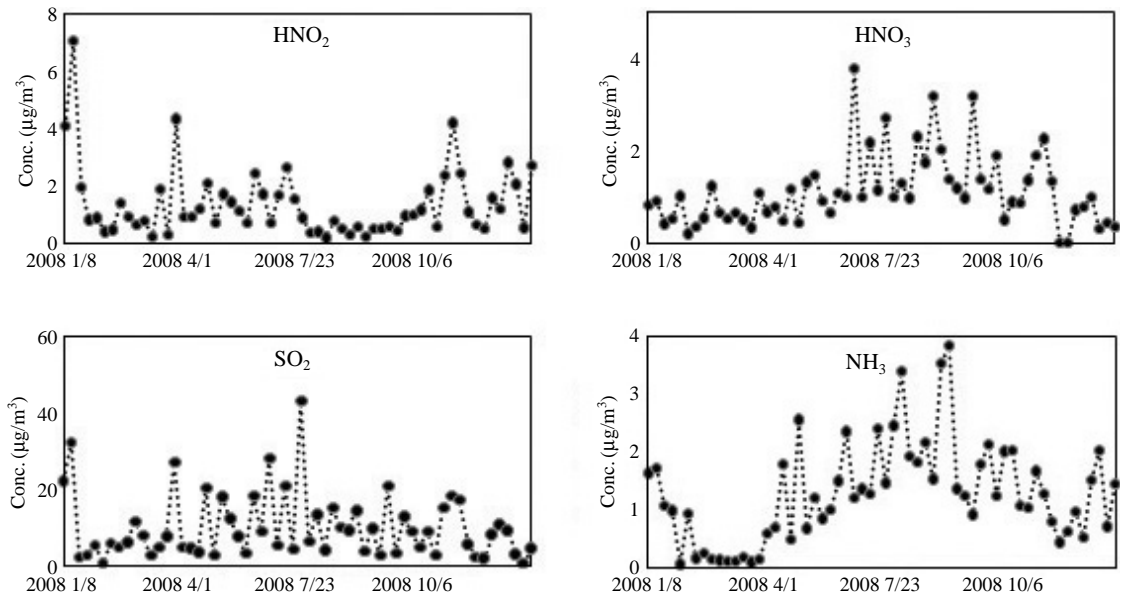


Fig. 11. The trends of daily gaseous concentrations.

에는 기온이 낮아져서 NH₃ 생성 박테리아의 활동이 저하되어 NH₃의 농도가 낮게 나타난 것으로 사료된다. NH₃의 연평균농도는 국내·외 다른 도시지역의 농도에 비하여 매우 낮은 농도를 나타내었다(표 2). 이와 같이 농도가 낮게 나타난 것은 본 연구지역이 해안가에 위치하여 해풍의 영향을 많이 받았고 또한 NH₃의 농도는 도시지역의 경우에 인구밀도나 교통량과 밀접한 관련성을 가지는 것으로 알려져 있는데(Suh *et al.*, 1995), 본 연구대상지역이 다른 도시지역에 비하여 인구밀도와 교통량이 상대적으로 작기 때문에 나타난 결과로 보여진다. 가스상 오염물질의 전체측정기간 중 일변동 특성은 그림 11에 나타내었다.

4. 결 론

대규모 산업단지 인근에 위치한 도시지역 대기 중 미세먼지와 산성 가스상 오염물질 특성을 파악하기 위하여 2008년 1월 8일부터 2008년 11월 12일까지 1년 동안 계절별 15회씩 총 60회에 걸쳐서 이루어진 연구결과는 다음과 같다.

미세입자의 연평균농도는 29.15 µg/m³으로 환기량이 큰 해안가에 위치한 영향으로 국내 도시지역에 비하여 낮은 농도를 나타내었다. 계절별 미세입자의 농도는 겨울철(35.94 µg/m³) > 봄철(33.10 µg/m³) > 가을철(26.50 µg/m³) > 여름철(21.00 µg/m³)의 순으로 나타났으며, 미세입자 농도에 주요 영향인자는 풍향 요소보다는 풍속이 중요한 영향을 미치는 것으로 나타났다.

HNO₃의 계절별 농도변화는 겨울보다 여름에 높고 HNO₂의 농도는 여름철에 비해 겨울철에 더 높은 농도를 나타내었으며, 이는 광양시의 교통량이 많지 않기 때문에 나타난 결과로 보인다.

SO₂의 평균농도는 낮은 농도를 나타내었으며 일 평균 최고 농도와 계절변동특성은 일반적인 도시지역의 계절 변동 경향과 다르게 나타났는데, 이와 같은 결과는 대규모 산업단지가 인근에 위치하고 있고 연중 화석연료사용으로 인한 배출량이 일정하기 때문에 나타난 결과로 생각된다.

미세입자의 주요한 이온성분농도는 SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ 순으로 나타났으며, 미세입자 중 수용성 이온성분의 연평균 비율은 전체적으로 51%로 매우 높은

비율을 나타내고 있다.

SO₄²⁻의 경우 본 연구에서는 계절별로 뚜렷한 계절변화를 나타내지 않았다. 이는 인근에 위치한 인위적인 배출원의 영향을 꾸준히 받고 있기 때문에 나타난 결과로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(R01-2007-000-20313-0).

참 고 문 헌

- Alpert, D.J. and P.K. Hopke(1981) A determination of the sources of airborne particles collected during the regional air pollution study, *Atmos. Environ.*, 15, 675-687.
- Barblaux, M., P.A. Scheff, and L.R. Babcock(1992) Characterization of respirable particulate matter in Mexico city, Mexico, Presentation at the 9th World Clean Air Congress and Exhibition, Montreal, Canada, August 30-September 4, IU-7.07.
- Bari, A., V.A. Dutkiewicz, C.D. Judd, L.R. Wilson, D. Luttlinger, and L. Husain(2003) Regional sources of particulate sulfate, SO₂, PM_{2.5}, HCl, and HNO₃ in New York, NY. *Atmos. Environ.*, 37, 2837-2844.
- Brook, J.R., A.H. Wiebe, S.A. Woodhouse, C.V. Audette, T.F. Dann, S. Callaghan, M. Piechowski, E. Dabek-Zlotorzynska, and J.F. Dlouhy(1997) Temporal and spatial relationships in fine particle strong acidity, sulfate, PM₁₀, and PM_{2.5} across multiple Canadian locations, *Atmos. Environ.*, 31(24), 4223-4236.
- Choi, M.-K., H.-G. Yeo, J.E. Lim, K.-C. Cho, and H.-K. Kim(2000) Characteristics of PM_{2.5} in Kangwha, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 16(6), 573-583. (in Korean with English abstract)
- He, K., F. Yang, Y. Ma, Q. Zhang, X. Yao, C.K. Chan, S. Cadle, T. Chan, and P. Mulawa(2001) The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 35, 4959-4970.
- He, Z., Y.J. Kim, K.O. Ogunjobi, and C.S. Hong(2003) Characteristics of PM_{2.5} species and long-term transport of air masses at Taean background station, South

- Korea, Atmos. Environ., 37, 219-230.
- Hwang, G.-Y., M.-H. Lee, B.-C. Shin, G.-W. Lee, J.-H. Lee, and J.-S. Shim (2008) Mass concentration and ionic composition of PM_{2.5} observed at Iodo ocean research station, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 24(5), 501-511. (in Korean with English abstract)
- Jung, J.-H. and Y.-J. Han (2008) Study on characteristics of PM_{2.5} and its ionic constituents in Chuncheon, Korea, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 24(6), 682-692. (in Korean with English abstract)
- Kang, B.-W., H.S. Lee, and H.-K. Kim (1997) A seasonal variation of acidic gases and fine particle species in Chongju area, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 13(5), 333-343. (in Korean with English abstract)
- Kang, C.-H., W.-H. Kim, J.-S. Han, Y. Sunwoo, and K.-C. Moon (2003) Pollution characteristics of PM_{2.5} fine particles collected at Gosan site in Jeju island during 1997-2001, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 19(3), 263-273. (in Korean with English abstract)
- Kang, C.-M., B.-W. Kang, and H.S. Lee (2006) Source identification and trends in concentrations of gaseous and fine particulate principal species in Seoul, South Korea, J. Air & Waste Manage. Assoc., 56, 911-921.
- Kitto, A.N. and R.M. Harrison (1992) Nitrous and nitric acid measurements at sites in South-East England, Atmos. Environ., 26(A), 235-241.
- Lee, B.-K., Y.-H. Kim, J.-Y. Ha, and D.-S. Lee (2005) 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, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 21(4), 439-458. (in Korean with English abstract)
- Lee, H.S., C.-M. Kang, B.-W. Kang, and H.K. Kim (1999) Seasonal variations of acidic air pollutants in Seoul, South Korea, Atmos. Environ., 33, 3143-3152.
- Lee, H.S., R.A. Wadden, and P.A. Scheff (1993) Measurement and evaluation of acid air pollutants in Chicago using an annular denuder system, Atmos. Environ., 27A(4), 543-553.
- Lee, H.-W., T.-J. Lee, and D.-S. Kim (2009) Identifying ambient PM_{2.5} sources and estimating their contributions by using PMF: separation of gasoline and diesel automobile sources by analyzing ECs and OCs, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 25(1), 75-89. (in Korean with English abstract)
- Ozkaynak, H. and J.D. Spengler (1985) Analysis of health effects resulting from population exposures to acid precipitation precursors, Environ. Health Perspect., 63, 45-55.
- Paik, D.M. and S.M. Yi (2004) Scientific project of investigation of actual conditions for residents health and estimation of environment risk factors, 175pp, final report. (in Korean with English abstract)
- Park, J.-S. and S.-D. Kim (2005) The characteristics of secondary carbonaceous species within PM₁₀ and PM_{2.5} in Seoul and Incheon area, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 21(1), 131-140. (in Korean with English abstract)
- Seinfeld, J.H. (1986) Atmospheric chemistry and physics of air pollution, Wiley Interscience, New York, NY.
- Sjodin, A. and M. Ferm (1985) Measurement of nitrous acid in an urban area, Atmos. Environ., 19, 985-992.
- Speizer, F.E. (1989) Studies of acid aerosols in six cities and in a new multi-city investigation: Design issues, Environ. Health Perspect., 79, 61-67.
- Spengler, J.D., G.J. Keeler, P. Koutrakis, P.B. Ryan, M. Raimonne, and C.A. Franklin (1989) Exposures to acidic aerosols, Environ. Health Perspect., 79, 43-51.
- Spengler, J.D., M. Brauer, and P. Koutrakis (1990) Acid air and health, Environ. Sci. Technol., 24(7), 946-956.
- Stelson, A.W. and J.H. Seinfeld (1982) Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, Atmos. Environ., 16, 983-992.
- Suh, H.H., G.A. Allen, and P. Koutrakis (1995) Spatial variation in acidic sulfate and ammonia concentrations within metropolitan Philadelphia, J. Air & Waste Manage. Assoc., 45, 442-452.
- U.S. EPA (1989) Determination of reactive acidic and basic gases and particulate matter in indoor air, U.S. Environmental Protection Agency Compendium Chapter IP-9, Atmospheric Research and Exposure Assessment Laboratory, Research Triangle Park, NC.
- Yao, X., C.K. Chan, M. Fang, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa, K. He, and B. Ye (2002) The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China, Atmos. Environ., 36, 4223-4234.