

Compositions of haze aerosols and their variation by inflow pathway of air mass at Gosan site in Jeju Island during 2012-2013

Dong-Rim Hyeon, Jung-Min Song, Ki-Ju Kim, Won-Hyung Kim,
Chang-Hee Kang[★] and Hee-Jung Ko¹

Department of Chemistry, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

¹*Asian Dust Research Laboratory, National Institute of Meteorological Research, Jeju 697-845, Korea*

(Received July 28, 2014; Revised August 6, 2014; Accepted August 6, 2014)

연무 에어로졸의 조성 및 기류 유입경로별 변화: 2012-2013년 제주도 고산지역 측정

현동림 · 송정민 · 김기주 · 김원형 · 강창희[★] · 고희정¹

제주대학교 화학과, ¹국립기상연구소 황사연구과
(2014. 7. 28. 접수, 2014. 8. 6. 수정, 2014. 8. 6. 승인)

Abstract: The atmospheric aerosols of PM₁₀ and PM_{2.5} were collected at Gosan site of Jeju Island during 2012-2013. Their ionic and elemental species were analyzed in order to examine the composition variation of the haze aerosols in accordance with the pathway of air mass. The concentrations of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ increased 2.1~3.7 times in coarse particle and 3.1~6.5 times in fine particle modes, respectively, showing especially high NO₃⁻ concentrations in fine particles during the haze days. The concentrations of S, Zn, Pb and K increased 3.0~5.6 times in coarse particles and 3.2~7.7 times in fine particles during the haze days, on the other hand Al, Fe, and Ca concentrations were high only in coarse particles. Due to the back trajectory analysis, the concentrations of nss-SO₄²⁻ and NO₃⁻ for haze days were high when the inflow pathway of air mass was from China, especially a high increase of NO₃⁻ as through the south of China. The NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ concentration ratio was relatively high in coarse mode as air mass inflow from China, but in fine mode it was high as air mass passing through the Korean peninsula.

요약: 국내 배경지역인 제주도 고산측정소에서 2012~2013년에 대기 미세먼지를 채취하여 분석한 결과로부터 연무와 비현상일의 조성특성을 조사하였다. 연무 시 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 농도는 비현상일에 비해 조대입자에서 2.1~3.7 배, 미세입자에서 3.1~6.5 배로 미세입자에서 더 높게 증가하였고, 특히 NO₃⁻ 농도가 미세입자에서 6.5 배 상승하였다. 원소성분들 중에는 S, Zn, Pb, K 등이 비현상일보다 조대입자에서 3.0~5.6 배, 미세입자에서 3.2~7.7 배 증가하나 Al, Fe, Ca 등은 대부분 조대입자에서 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 역궤적 분석 결과 연무 시 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻ 농도는 중국으로부터 유입되었을 때 더 높은 농도를 나타내었고, 특히 기류가 중국남부를 통과했을 때 NO₃⁻ 농도가 더 크게 상승하는 경향

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)64-754-3545 Fax : +82-(0)64-756-3561

E-mail : changhee@jejunu.ac.kr

을 보였다. 또 $\text{NO}_3^-/\text{ss-SO}_4^{2-}$ 농도비는 중국에서 기류가 이동했을 때 조대입자에서 상대적으로 높은 비율을 보이거나 미세입자에서는 오히려 한반도를 통과했을 때 더 높은 성분비를 나타내었다.

Key words: haze, air mass inflow, PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, Gosan site

1. 서 론

대기 에어로졸은 직경이 0.001~수십 μm 인 입자상 물질들로 구성되어 있다. 이 중 조대입자는 대부분 토양, 해염 기원의 성분들이며 입자크기가 크고 표면적이 작아서 대기 체류 시간이 짧다. 그리고 유해물질에 대한 흡착성이 작아서 위해성도 상대적으로 낮다. 그러나 연료 연소나 화학반응, 대기 광화학 반응 등에 의해 생성되는 미세입자는 입자직경이 작고 표면적이 커서 대기 중에 수일에서 수개월까지 체류한다. 그리고 유해물질 흡착성이 크기 때문에 인체 위해성 역시 큰 것으로 나타나고 있다.¹

PM_{10} 미세먼지는 공기역학적 직경(aerodynamic particle diameter, D_p)이 10 μm 이하인 에어로졸 입자를 의미한다. PM_{10} 미세먼지는 주로 직접 대기 중으로 배출된 1차 입자와 대기 중에서 화학반응을 일으켜 생성된 2차 입자로 구성된다. 이 중 직경이 2.5 μm 이상인 여과성 입자는 대부분 굴퓏에서 직접 고체나 입자 형태로 배출된다. 그러나 2.5 μm 이하인 응축성 입자는 주로 기체상으로 배출된 오염물질이 다시 고체나 액체로 전환된 성분들로 구성되어 있다.^{2,3} 일반적으로 2.5 μm 이상의 조대입자(coarse particles, $2.5 < D_p < 10 \mu\text{m}$)는 주로 지표면에서의 기계적 과정을 거쳐 생성되나 2.5 μm 이하의 미세입자(fine particles, $D_p < 2.5 \mu\text{m}$)는 대기물질의 응축, 응집 등과 같은 화학적 과정을 거쳐서 생성된다.^{4,6} $\text{PM}_{2.5}$ 는 대부분 기체상 전구물질이 다양한 물리, 화학적 반응을 일으켜 생성된 물질들로 구성되어 있다. 특히 산업시설 등에서 배출된 NH_3 , SO_2 , NO_x 등의 산화에 의해 생성된 인위적 오염원의 영향을 받기 때문에 조대입자에 비해 더 복잡한 화학조성을 나타낸다.^{4,7} $\text{PM}_{2.5}$ 의 주요 구성 성분은 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , 유기탄소 등이며, 입자크기가 작고 상대적으로 표면적이 커서 용이하게 각종 중금속과 유해 오염물질들을 흡착할 수 있다⁸ 더욱이 산성 가스상 오염물질의 농도가 높은 도시지역의 경우, 2.5 μm 이하의 미세입자에서 2차 물질의 기여도가 높은 것으로 나타나고 있다.⁹

최근 빈번하게 발생하고 있는 스모그 현상은 고농

도 미세먼지에 기인하고 있으며, 대부분 중국에서 발생하여 한반도로 이동하고 있는 것으로 추정되고 있다. 이러한 고농도 미세먼지는 대체적으로 연무(haze)의 형태를 띠고 있으며, 2013년 1~10월 중국의 스모그 일수는 52년 만에 최다를 나타내고 있다. 특히 베이징, 허난성, 장쑤성 등의 스모그 일수는 10~20일로 전년 대비 5~10일 증가한 것으로 나타나고 있다.¹⁰ 중국 동부지역에서는 짙은 연무 현상이 자주 발생하고 있고, 장거리 이동 징후가 위성관측을 통해 확인되고 있다. 동북아시아와 중국의 풍하 측에 위치한 한반도는 풍상에서 배출된 장거리 이동 오염물질의 영향을 받고 있다.¹¹ 특히 연무현상은 장거리 이동에 의해 한반도 대기질에도 영향을 미치고 있고, 앞으로 더욱 심화될 것으로 예상된다.¹² 이러한 고농도 연무현상을 감시, 관리하기 위해서는 장거리 이동 오염물질을 지속적으로 모니터링해야 한다. 그리고 풍상 측의 대기 오염물질 배출원 및 오염 특성, 오염물질의 이동 경로 등을 파악할 필요가 있다.

본 연구는 국지 오염원의 방해가 적고, 인구밀도가 낮은 제주도 배경지역에서 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지를 채취하여 그 성분을 분석한 결과이다. 그리고 그 결과로부터 미세먼지의 오염 특성과 기류 이동경로별 연무 미세먼지의 조성변화를 비교하였다. 또한 이러한 연구를 통해 대기오염물질의 장거리 이동 현상을 이해하고, 최근에 점차 심화되고 있는 중국발 미세먼지가 한반도 대기질에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 시료 채취

PM_{10} 및 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지 시료는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치한 고산측정소(33°17'N, 126°10'E)에서 채취하였다. 시료를 채취한 고산지역은 주변에 오염원이 거의 없는 청정지역으로 국내에서 대표적인 배경농도 지역이다. 고산측정소는 해발 72 m의 해안가 언덕위에 위치하고 있고, 제주도 고층 레이다기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어진 지점에 있다.¹³ 미세먼지는 고산측정소 현장에서 $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2.5}$ Sequential

Air Sampler (APM Engineering, PMS-103, Korea)와 테프론필터(Pall Co., Zeflour™, 47 mm, 2.0 µm, USA)를 사용하여 채취하였다. PM₁₀ 및 PM_{2.5} 시료 채취 시 공기 유속은 MFC (Mass Flow Controller)가 부착된 자동시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 시료를 채취한 필터는 현장에서 플라스틱 페트리디쉬(SPL life Science, PS, 52.7×12.6 mm)에 넣어 테프론 테입으로 밀봉한 상태로 실험실로 옮겼다. 그리고 테시케이터에서 상온 건조 후 질량을 측정하였고, 이온 및 원소 성분을 분석하였다.

PM₁₀ 및 PM_{2.5} 미세먼지 시료는 2012년 1월부터 2014년 1월 3일까지 3일 간격, 24 시간 단위로 동시에 채취하였고, 이 중 연무일은 총 13회, 비현상일은 총 99회이다. 또 원소 분석용 PM_{2.5} 시료는 미국 URG사의 Cyclone (Model URG-2000-30EH)과 테프론필터(Pall Co., Zeflour™, 47 mm, 2.0 µm, USA)를 사용하여 2013년 5월 24일부터 2014년 1월 3일까지 6일 간격, 24 시간 단위로 채취하였고, 연무일에 4회, 비현상일에 총 19 개를 채취하였다.

2.2. 시료 분석

2.2.1. 이온 성분 분석

PM₁₀ 시료는 필터를 이등분하여 한 쪽은 이온 성분, 나머지 한 쪽은 원소성분 분석에 이용하였고, PM_{2.5} 시료는 필터 전체를 이온성분 분석에 이용하였다. 수용성 이온 성분은 시료 채취 필터에 에탄올 0.2 mL를 가하여 습윤시킨 후, 초순수 30 mL를 가하여 초음파 세척기에서 30 분, 다시 진탕기(shaker)에서 1 시간 진탕(200 rpm)하여 용출하였다. 그리고 이 용출액을 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 µm)로 여과하여 불용성 성분을 거른 후 여액을 이온성분 분석에 이용하였다.

주요 양이온(NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)은 Metrohm Modula IC (818 IC pump, 819 IC detector)를 사용하여 Metrohm Metrosep C4-150 분리관, 0.9 mL/min 유속, 25 µL 시료 주입부피, 4.0 mM HNO₃ 용리액의 조건으로 분석하였다. 표준검정곡선은 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺의 경우 AccuStandard사의 1000 µg/mL 표준용액, NH₄⁺은 1차표준물질 (NH₄)₂SO₄ (Aldrich사, 순도 99.999%)을 사용하여 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 µg/mL 농도로 희석한 용액을 이용하여 작성하였다. 음이온(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻)은 동일한 IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관, 0.7 mL/min 유속, 50 µL 시료 주

Table 1. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for IC analysis (n=7)

Species	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
IDL(µg/L)	~9.6	~18.7	~17.9	~17.7
CV(%)	~2.1	~4.9	~5.5	~5.6
Species	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
IDL(µg/L)	~11.9	~4.8	~8.1	~3.7
CV(%)	~2.8	~1.5	~2.5	~0.8

입부피, 1.0 mM NaHCO₃/3.2 mM Na₂CO₃ 용리액, 200 mM H₂SO₄ 써프레스 용액의 조건으로 분석하였다. 표준검정곡선은 1차 표준물질(Aldrich사 K₂SO₄, 99.99%, KNO₃ 99.99%, NaCl 99.999%)로 1000 µg/mL 표준용액을 조제한 후 이를 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 µg/mL 농도로 희석한 용액을 이용하여 작성하였다.

표준검정곡선 작성 시 검정곡선의 직선성은 상관계수(r)가 0.999 이상이 되도록 IC 기기조건을 조절하였다. 그리고 기기검출한계(IDL)는 표준검정곡선 작성에 사용한 최소농도 표준용액을 7회 반복 분석한 후 표준편차를 구하고, 여기에 Student-t (99% 신뢰수준, 3.14) 값을 곱하여 계산하였다. IC 분석 정밀도는 기기검출한계 측정 시 7회 반복한 데이터의 표준편차와 변동계수(CV, coefficient of variation)를 계산하여 확인하였다. 이렇게 구한 IC 분석의 기기검출한계(IDL)와 변동계수(CV)는 Table 1과 같다.

2.2.2. 원소 성분 분석

원소성분 분석은 US EPA 방법에 따라 마이크로파 산분해법으로 전처리하였고, 산용액은 c-HNO₃과 c-HCl을 1:3(v/v)으로 섞은 후 이를 10 배 묽힌 혼합산을 사용하였다.¹⁴ 시료 필터는 산용액 10 mL를 가한 후 마이크로파 분해장치(Milestone, STARTD, USA)를 사용하여 1000 W RF power, 180 °C에서 15 분 동안 가열하여 용출하였다. 마이크로파 분해를 마친 시료용액은 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 µm)로 불용성 입자를 거른 후, 3% HNO₃/8% HCl 혼합산 5 mL와 초순수를 가하여 25 mL로 희석하였다. 원소성분(20 여종) 중 비교적 다량인 성분들은 ICP-OES (Perkin Elmer, OPTIMA 7300 DV, USA), 미량 성분들은 ICP-MS (Perkin Elmer, ELAN DRC-e, USA)로 분석하였다. 검정곡선 작성용 표준용액은 ICP용 AccuStandard사의 1000 µg/mL 표준용액과 Perkin Elmer사의 ICP-MS용 10 µg/mL 표준용액을 사용하여 고농도 성분들은 0.05~5.0 µg/L, 저농도 성분들은

1~500 ng/L 범위로 조제하였다. 이 때 희석용매는 매 질효과를 최소화하기 위해 전처리 과정에서 사용한 3% HNO₃/8% HCl 혼합산 용액을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 연무 에어로졸 조성

3.1.1. 미세먼지 조성 및 입경 분포

연무는 대기 중에 연기, 먼지 등 미세하고 건조한 고체입자가 부유되어 공기의 색이 우유빛으로 흐려지고 가시거리가 짧아지는 현상으로 시정거리가 1~10 km, 습도가 75% 이하인 대기 상태를 의미한다.¹⁵ 연무 현상은 황사와 달리 자연적 배출뿐만 아니라 도시나 공업지역에서 배출된 연기, 자동차 배기가스 등 인위적 오염물질이 부유되어 발생하며, 미세먼지가 빛을 흡수 산란시켜 대기질을 악화시킨다.¹⁶ 일반적인 연무의 생성 조건은 바람이 약하고 역전층이 존재하는 등 하층 대기가 안정된 기상조건하에서 황산화물이나 질소산화물 등의 농도가 높아질 때 발생한다. 그리고 미세먼지의 수농도가 상대적으로 높아지는 경향을 보인다.¹⁷⁻¹⁸ 최근 이러한 연무현상은 계절에 관계없이 빈번히 발생하고 있다. 그리고 자체 배출된 오염물질의 광화학 반응에 의해서 뿐만 아니라 장거리 수송에 따른 직간접적인 영향을 받기도 한다.¹⁹

본 연구기간 중 비현상일의 미세먼지 질량농도는 PM₁₀ 34.5±12.3 µg/m³, PM_{2.5} 15.3±8.1 µg/m³, PM_{10-2.5} 19.2±8.8 µg/m³이었다. 그러나 연무가 관측된 시기(총 13 일)의 PM₁₀ 미세먼지 평균질량농도는 75.1 µg/m³이었고, 조대입자(PM_{10-2.5})와 미세입자(PM_{2.5})로 구분한 질량농도는 각각 30.5, 44.6 µg/m³를 나타내었다. 또한 연무 시 이온성분 농도는 조대입자에서 NO₃⁻ > nss-SO₄²⁻ > Na⁺ > Cl⁻ > NH₄⁺ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺ 순으로 NO₃⁻이 가장 높았다. 반면에 미세입자에서는 nss-SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > K⁺ > Na⁺ > Cl⁻ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺ 순으로 이 중 nss-SO₄²⁻가 가장 높은 농도를 나타내었다(Table 2). 또 주요 인위기원 성분(nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)의 농도가 조대입자에서 2.1~3.7 배, 미세입자에서 3.1~6.5 배 상승하여 다른 성분들보다 훨씬 더 높게 증가하는 경향을 보였다. 이 중에서도 NO₃⁻의 농도 증가가 두드러진 것으로 나타났으며, 특히 미세입자에서 6.5 배의 높은 증가율을 보였다(Fig. 1~2).

또 Fig. 3~4의 결과와 같이 연무 시 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 성분의 비율은 조대입자에서 각각 22.2, 37.2, 9.0%로 전체 성분 중에 68.4%의 조성을 차지하

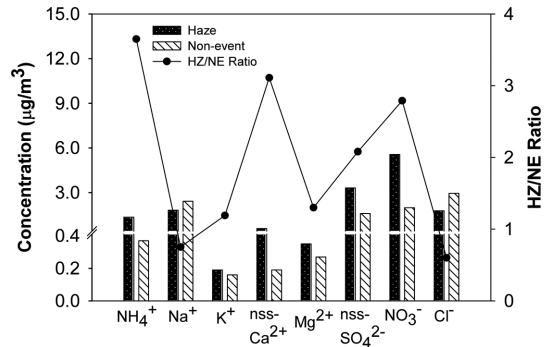


Fig. 1. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in coarse particles during haze and non-event days.

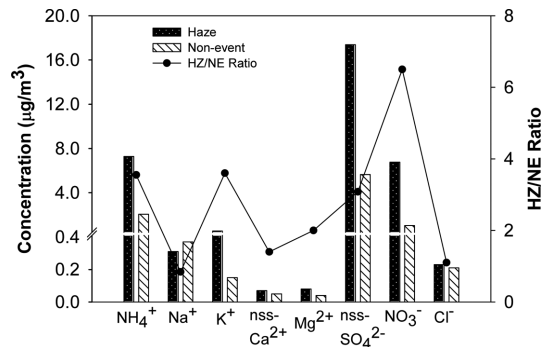


Fig. 2. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in fine particles during haze and non-event days.

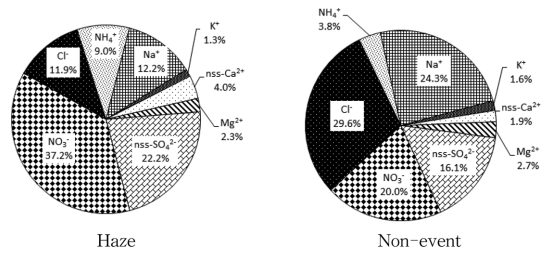


Fig. 3. Composition ratios of ionic species in coarse particles during haze and non-event days.

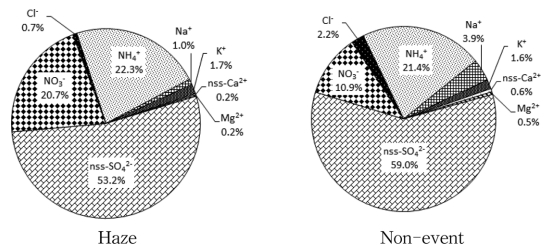


Fig. 4. Composition ratios of ionic species in fine particles during haze and non-event days.

Table 2. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse (PM_{10-2.5}) and fine (PM_{2.5}) particles during haze (HZ, n=13) and non-event (NE, n=99) days

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Ratio	
	Coarse		Fine		Coarse	Fine
	HZ	NE	HZ	NE	HZ/NE	HZ/NE
NH ₄ ⁺	1.35	0.37	7.28	2.05	3.7	3.6
Na ⁺	1.82	2.42	0.31	0.37	0.8	0.8
K ⁺	0.19	0.16	0.54	0.15	1.2	3.6
nss-Ca ²⁺	0.59	0.19	0.07	0.05	3.1	1.4
Mg ²⁺	0.35	0.27	0.08	0.04	1.3	2.0
nss-SO ₄ ²⁻	3.32	1.60	17.4	5.64	2.1	3.1
NO ₃ ⁻	5.56	1.99	6.76	1.04	2.8	6.5
Cl ⁻	1.78	2.95	0.23	0.21	0.6	1.1

Table 3. Concentrations and their ratios of elemental species in coarse (PM_{10-2.5}) and fine (PM_{2.5}) particles during haze (HZ, n=4) and non-event (NE, n=19) days

Species	Concentration (ng/m^3)				Ratio	
	Coarse		Fine		Coarse	Fine
	HZ	NE	HZ	NE	HZ/NE	HZ/NE
Al	1300	296	82.5	91.2	4.4	0.9
Fe	807	136	166	100	5.9	1.7
Ca	798	166	86.9	43.3	4.8	2.0
Na	1740	1370	184	184	1.3	1.0
K	322	81.8	119	21.8	3.9	5.5
Mg	382	204	48.3	38.1	1.9	1.3
S	1470	490	1570	495	3.0	3.2
Ti	39.6	15.7	5.2	2.1	2.5	2.5
Mn	15.2	3.2	9.2	2.4	4.8	3.8
Ba	6.6	1.8	3.0	0.9	3.7	3.3
Sr	5.0	1.8	0.8	0.3	2.8	2.7
Zn	42.9	8.5	19.6	5.3	5.0	3.7
V	4.0	1.5	4.2	2.5	2.7	1.7
Cr	3.5	0.9	2.3	2.5	3.9	0.9
Pb	21.9	3.9	19.9	2.6	5.6	7.7
Cu	6.4	1.9	2.1	0.7	3.4	3.0
Ni	9.8	4.0	2.0	1.7	2.5	1.2
Co	0.4	0.2	0.1	0.1	2.0	1.0
Mo	0.5	0.1	0.3	0.1	5.0	3.0
Cd	0.4	0.1	0.3	0.0 ₄	4.0	7.5

였다. 그러나 미세입자에서는 이들 성분들의 비율이 각각 53.2, 20.7, 22.3%로 전체 조성의 96.2%를 차지하여 연무 시에 이들 성분들의 조성이 크게 높은 것을 확인 할 수 있었다. 이처럼 연무 발생 시에는 해염, 토양 기원의 성분들의 영향은 크지 않으나 인위적 기원의 2 차 오염물질 성분들은 큰 비중을 차지하고, 특히 조대입자보다 미세입자에서 그 영향이 큰 것으로

조사되었다.

반면에 해염 기원의 Na⁺, Cl⁻은 연무 시 조대입자에서 각각 12.2, 11.9%, 미세입자에서 각각 1.0, 0.7%로 오히려 조대입자와 미세입자에서 모두 비현상일에 비해 낮은 조성비를 나타내었다. 토양기원의 nss-Ca²⁺ 역시 연무 시 조대입자에서는 4.0%로 비현상일의 1.9%에 비해 높지만, 미세입자에서는 연무 시 0.2%,

비현상일 0.6%로 오히려 낮은 비율을 보였다.

또한 연무일 중 PM₁₀과 PM_{2.5} 시료를 동시에 채취한 2013년 11월 5일(1차), 12월 5일(2차), 12월 26일(3차), 2014년 1월 3일(4차) 시료의 원소성분 농도를 비현상일(n=19)과 비교하였다.

연무 시 원소성분은 Table 3과 같이 조대입자에서 Na > S > Al > Fe > Ca > Mg > K > Zn > Ti > Pb > Mn > Ni > Ba > Cu > Sr > V > Cr > Mo > Co ≈ Cd의 농도 순위를 나타내었다. 반면에 미세입자에서는 S > Na > Fe > K > Ca > Al > Mg > Pb > Zn > Mn > Ti > V > Ba > Cr > Cu > Ni > Sr > Mo ≈ Cd > Co 순으로 높은 농도를 나타내었다. 또한 연무 시 원소성분들 중에는 S, Zn, Pb 등의 인위적 기원 성분들이 비현상일에 비해 조대입자에서 각각 3.0, 5.0, 5.6 배, 미세입자에서 각각 3.2, 3.7, 7.7 배 더 증가하는 특징을 나타내었다. 또 연무 시 K은 비현상일에 비해 조대입자에서 3.9 배, 미세입자에서 5.5 배로 미세입자에서의 더 높은 농도 증가를 나타내어 K이 인위적인 배출에 의해 발생했을 가능성이 큰 것으로 추정된다. 반면에 Al, Fe, Ca 등의 토양 기원 성분들은 연무 시 비현상일에 비해 조대입자에서 각각 4.4, 5.9, 4.8 배, 미세입자에서 0.9, 1.7, 2.0 배로 오히려 조대입자에서 농도가 더 증가한 것으로 조사되었고, Ti, Ba, Sr 등은 조대입자와 미세입자에서 각각 2.5, 3.7, 2.8 배, 2.5, 3.3, 2.7 배로 비슷한 농도 증가 추세를 보였다.

또한 원소성분들의 조성은 전체 성분들 중 인위적 성분(S, Zn, Pb)은 조대입자에서 연무와 비현상일에 각각 22.0, 18.0%, 미세입자에서 연무와 비현상일에 각각 69.3, 50.6%로 연무 시에 조성비가 증가하였고,

특히 미세입자에서 더 높은 조성비를 나타내었다. 그러나 토양 지표성분(Al, Fe, Ca)의 조성비는 조대입자에서 연무와 비현상일에 각각 41.7, 21.4%, 미세입자에서 각각 14.3, 23.6%로 연무 시에 조대입자에서는 조성비가 높으나 미세입자에서는 낮은 경향을 보였다. 또 K은 조대입자에서 연무와 비현상일에 4.6, 2.9%, 미세입자에서 5.1, 2.2%로 연무 시에 두 입자 모두에서 조성비가 높은 경향을 보였다.

3.1.2. 미세먼지의 산성화 및 중화 특성

미세먼지의 주요 수용성 이온성분들은 산성과 염기성 이온들로 구성되어 있어서 이들의 당량농도 합을 상호 비교하면 산성화 및 중화 특성을 유추할 수 있다. 일반적으로 대기로 방출된 황산화물과 질소산화물은 산화반응을 거쳐 H₂SO₄, HNO₃으로 전환된다. 그리고 암모니아나 토양의 염기성 물질(CaCO₃, CaO, Mg(OH)₂ 등)과 반응하여 입자상 황산염 또는 질산염으로 미세먼지에 분포한다.²⁰ 따라서 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 농도를 측정하면 대략적으로 H₂SO₄, HNO₃의 산성화 기여도를 평가할 수 있다. 이를 위해 연무와 비현상일의 수소이온과 각 이온의 당량농도를 비교하였다. Table 4의 결과와 같이 비현상일에 양이온과 음이온의 당량농도 합은 조대입자에서 각각 0.045, 0.065 μeq/m³, 미세입자에서 각각 0.125, 0.135 μeq/m³이었다. 또 연무 시에는 조대입자에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.156, 0.163 μeq/m³, 미세입자에서 각각 0.440, 0.471 μeq/m³이었다. 이처럼 조대입자와 미세입자 모두에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 서로 비슷한 값을 나타내고 있는 것으로 보아 미세먼지 성

Table 4. Comparison between the sums of equivalent concentrations (μeq/m³) of basic cations and acidic anions in coarse (PM_{10-2.5}) and fine (PM_{2.5}) particles

	Coarse Particle				Fine Particle			
	Cation		Anion		Cation		Anion	
Haze	H ⁺	0.039	nss-SO ₄ ²⁻	0.073	H ⁺	0.030	nss-SO ₄ ²⁻	0.362
	NH ₄ ⁺	0.075	NO ₃ ⁻	0.090	NH ₄ ⁺	0.403	NO ₃ ⁻	0.109
	nss-Ca ²⁺	0.030			nss-Ca ²⁺	0.003		
	nss-Mg ²⁺	0.012			nss-Mg ²⁺	0.004		
	Total	0.156	Total	0.163	Total	0.440	Total	0.471
Non-event	H ⁺	0.011	nss-SO ₄ ²⁻	0.033	H ⁺	0.007	nss-SO ₄ ²⁻	0.118
	NH ₄ ⁺	0.021	NO ₃ ⁻	0.032	NH ₄ ⁺	0.114	NO ₃ ⁻	0.017
	nss-Ca ²⁺	0.010			nss-Ca ²⁺	0.003		
	nss-Mg ²⁺	0.003			nss-Mg ²⁺	0.001		
	Total	0.045	Total	0.065	Total	0.125	Total	0.135

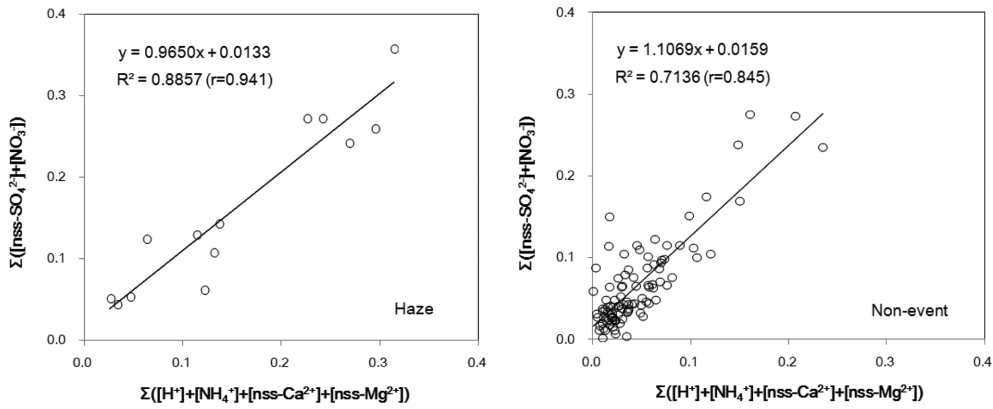


Fig. 5. Correlations between the sums of major anionic and cationic species in coarse particles for haze and non-event days.

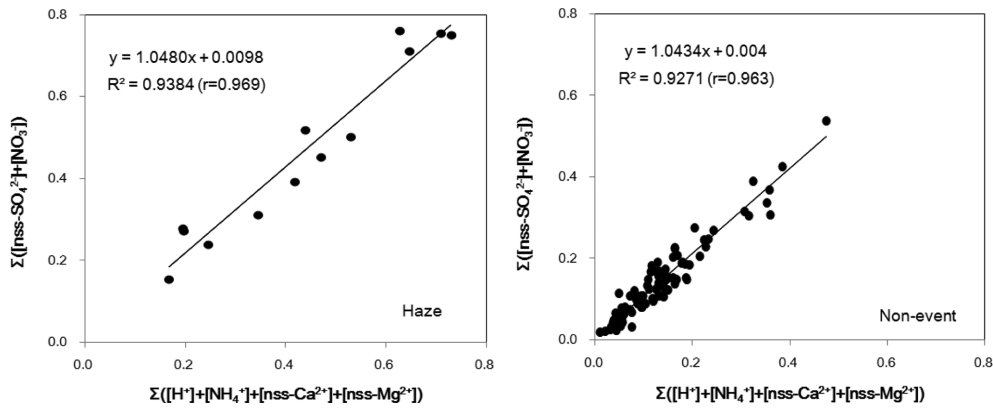


Fig. 6. Correlations between the sums of major anionic and cationic species in fine particles for haze and non-event days.

분들은 주로 H₂SO₄과 HNO₃에 의해 산성화를 일으킨 것으로 판단된다.

또한 수소이온과 염기성 양이온의 당량농도 합 ([H⁺] + [NH₄⁺] + [nss-Ca²⁺] + [nss-Mg²⁺])과 주요 산성 음이온 당량농도 합 ([nss-SO₄²⁻] + [NO₃⁻]) 간의 상관관계를 조사하였다. Fig. 5~6의 결과와 같이 두 당량농도 합 간의 상관계수(r)는 비현상일에 조대입자와 미세입자에서 0.845, 0.963을 나타내었고, 연무 일에는 각각 0.941, 0.969로 모두 양호한 상관성을 나타내었다. 또 염기성 양이온과 산성 음이온 당량농도 합 간의 회귀 분석 추세선의 기울기를 조사한 결과, 비현상일에는 조대입자와 미세입자에서 각각 1.1069, 1.0434로 1에 가깝고, 조대입자에서 음이온 합이 다소 큰 결과를 나타내었다. 반면에 연무 시에는 기울기가 조대입자에서 0.9650, 미세입자에서 1.0480로 조대입자에서 다소 낮은 것으로 조사되었다. 이러한 이유는 미세입자에 비해 조대입자에서 nss-Ca²⁺ 농도가 높기 때문인 것으로

보인다. 이를 종합해 보면, 미세먼지의 산성화는 주로 무기산인 황산과 질산이 영향을 미쳤으며, 이의 중화에는 암모니아, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등이 관여하고 있음을 알 수 있다.

일반적으로 대기 중의 2차 오염물질인 H₂SO₄, HNO₃은 대부분 NH₃, CaCO₃, MgCO₃ 등과 같은 염기성 물질에 의해 중화되며, 특히 NH₃, CaCO₃이 주로 중화에 기여하고 있다. 이 둘 두 물질에 의한 중화도는 다음의 식 (1), (2)에 의해 중화인자(Neutralization Factor, NF)를 구하여 개략적으로 평가할 수 있다.²¹

$$NF_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+]}{[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-]} \quad (1)$$

$$NF_{Ca^{2+}} = \frac{[nss-Ca^{2+}]}{[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-]} \quad (2)$$

식에서 [NH₄⁺], [nss-Ca²⁺], [nss-SO₄²⁻], [NO₃⁻]는 각

Table 5. Neutralization factors (NF) by ammonia and calcium carbonate in coarse and fine particles for haze and non-event days

Neutralization Factor	NF _{NH₃}		NF _{CaCO₃}	
	Coarse	Fine	Coarse	Fine
Haze	0.43	0.86	0.24	0.01
Non-event	0.33	0.86	0.26	0.03

성분의 당량농도이다. 먼저 비현상일의 중화반응 특징을 보면, Table 5의 결과와 같이 암모니아에 의한 중화율이 조대입자와 미세입자에서 각각 0.33, 0.86으로 암모니아에 의한 중화율은 미세입자에서 더 활발하게 일어나고 있음을 알 수 있다. 그러나 반대로 탄산칼슘에 의한 중화인자는 두 입자에서 각각 0.26, 0.03으로 대부분 조대입자에서 중화반응을 일으키는 것으로 조사되었다.

그러나 연무 시에는 암모니아에 의한 중화인자가 조대입자와 미세입자에서 각각 0.43, 0.86으로 미세입자에서의 중화율이 높았다. 반면에 탄산칼슘에 의한 중화인자는 조대입자와 미세입자에서 각각 0.24, 0.01로 탄산칼슘에 의한 중화율은 조대입자에서 더 높은 것으로 확인되었다. 이러한 결과들로 보아 미세입자에서 산성물질의 중화는 주로 암모니아에 의해 일어나고 있고, 조대입자에서는 탄산칼슘에 의해 중화되고 있음을 알 수 있다. 그리고 연무 시에 조대입자에서 암모니아에 의한 중화율이 더 큰 특징을 보이고 있다.

3.2. 기류 이동경로별 조성 변화

중국에서 제주지역으로 이동하는 기류의 유입경로에 따라 미세먼지의 조성은 다소 차이를 보일 것으로 판단된다. 즉 산업단지가 밀집된 중국 동부지역을 통과한 기류가 제주도로 유입되었을 때와 중국 북부지

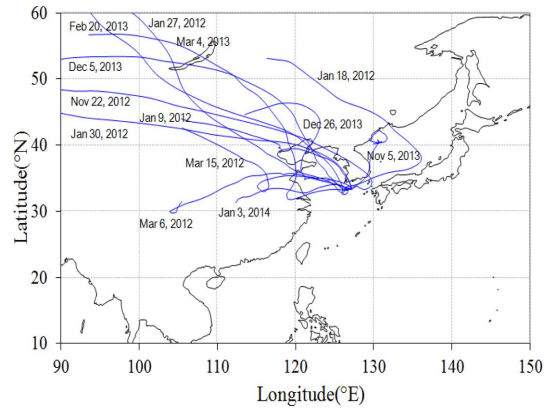


Fig. 7. 5-Day back trajectories of air mass inflow for haze days (n=13) at Gosan site.

역으로부터 직접 유입되었을 때 미세먼지 조성은 차이를 보일 것으로 보인다. 이를 확인하기 위하여 연무 발생 시의 기류 이동경로를 역학적 분석법으로 추적하였다. 본 연구기간에 발생한 연무 일수는 총 13회이었으며, 이 시기의 기류 이동경로를 Fig. 7에 나타내었다. 역학적 분석은 미국 NOAA의 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였고, GDAS (Global Data Assimilation System)를 이용하였다.²²⁻²³ 그리고 중국에서 발생한 대기오염물질의 경우 대략 4-5 일 이내에 한반도에 도달한다는 가정 하에 역학적 분석의 모사시간은 5일 (120시간), 측정 지점의 좌표는 제주도 고산지역 (33°17'N, 126°10'E)을 기점으로 설정하였다. 출발점고도는 약 950 mb 면(약 500 m)으로 설정하였고, 출발시간은 해당 날짜의 매 00UTC로 정하였다.

Fig. 7과 같이 제주도를 중심으로 주변지역을 I(중국북부), II(중국남부), III(한반도) 세 구간으로 구분하

Table 6. Concentrations and their ratios of major ionic species by inflow pathway of air mass for haze days (n=13)

Area	PM	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	nss-Ca ²⁺	NO ₃ ⁻ /nss-SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻ /nss-Ca ²⁺	NO ₃ ⁻ /nss-Ca ²⁺
North China (n=6)	PM ₁₀	23.0	11.1	0.5	0.5	46.0	22.2
	PM _{2.5}	19.9	4.1	0.1	0.2	199	41.0
	PM _{10-2.5}	3.1	7.0	0.5	2.3	6.2	14.0
South China (n=5)	PM ₁₀	19.8	14.4	1.0	0.7	19.8	14.4
	PM _{2.5}	17.3	9.5	0.1	0.5	173	95.0
	PM _{10-2.5}	2.0	4.9	1.0	2.5	2.0	4.9
Korean Peninsula (n=2)	PM ₁₀	17.3	11.0	0.1	0.6	173	110
	PM _{2.5}	9.9	7.9	0.1	0.8	99.0	79.0
	PM _{10-2.5}	7.5	3.1	0.1	0.4	75.0	31.0

여 역궤적 분석 결과를 기초로 기단의 이동경로를 조사하였다. 연구기간에 기류는 중국북부에서의 유입 빈도가 6회로 가장 많았고, 다음으로 중국남부 5회, 한반도 2회이었다. 그리고 각 구간별 미세먼지 주요 이온농도는 Table 6의 결과와 같이 대체적으로 중국에서 기류가 이동했을 때 더 높은 농도를 나타내었다. 먼저 $nss-SO_4^{2-}$ 의 평균농도는 I-III 구간에서 PM_{10} 이 각각 23.0, 19.8, 17.3 $\mu g/m^3$ 이었고, $PM_{2.5}$ 가 각각 19.9, 17.3, 9.9 $\mu g/m^3$ 로 절대농도는 중국으로부터 유입되었을 때 더 높은 농도를 나타내었다. 그리고 NO_3^- 평균농도는 PM_{10} 이 세 구간에서 각각 11.1, 14.4, 11.0 $\mu g/m^3$, $PM_{2.5}$ 가 각각 4.1, 9.5, 7.9 $\mu g/m^3$ 로 대체적으로 중국남부를 통과했을 때 가장 높은 경향을 보였다. 또 주요 2차 오염물질인 NO_3^- 과 $nss-SO_4^{2-}$ 의 조성비를 비교해 본 결과, $NO_3^-/nss-SO_4^{2-}$ 농도비는 $PM_{10-2.5}$ 가 세 구간에서 각각 2.3, 2.5, 0.4로 중국에서 기류가 이동했을 때 조대입자에서 상대적으로 농도비가 높은 경향을 보였다. 그러나 $PM_{2.5}$ 에서는 $NO_3^-/nss-SO_4^{2-}$ 농도비가 세 구간에서 각각 0.2, 0.5, 0.8로 미세입자에서는 오히려 기류가 한반도를 통과했을 때 더 높아 서로 상반된 결과를 나타내었다.

본 연구에서 비교한 연무 일수는 총 13 회로 시료수가 적어서 기류 이동경로별로 농도를 단정적으로 비교하기에는 다소 한계가 있다. 그리고 더 정확한 비교를 위해서는 좀 더 장기적인 데이터 축적이 필요해 보인다. 그러나 선행 연구를 보면, 서울에서 관측된 질은 연무의 경우 이차오염물질인 NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} 가 맑은 날에 비해 4-6 배 이상 증가한 것으로 나타나고 있다.²⁴ 그리고 중국에서 기류가 유입된 고농도 연무 시에 이러한 현상이 두드러진 것으로 확인되고 있다.²⁵ 제주도 고산지역의 경우 청정지역이기 때문에 수도권 지역과는 서로 다를 수 있지만, 고농도 연무 시에는 오히려 이러한 차이는 더 크게 나타날 수 있을 것으로 보인다.

또한 2012년 3월 6일과 2013년 3월 4일에는 PM_{10} 질량농도가 각각 115.5 $\mu g/m^3$ 와 138.1 $\mu g/m^3$ 로 연무 미세먼지가 연구기간 중 가장 높은 농도를 나타내었다. 또 조대입자($PM_{10-2.5}$)에서 각각 38.9, 63.2 $\mu g/m^3$, 미세입자($PM_{2.5}$)에서 각각 76.6, 74.9 $\mu g/m^3$ 로 조대입자보다 미세입자에서 2.0, 1.2 배 더 높은 농도 증가를 나타내었다. 이 시기의 기류이동은 500 m와 1500 m 고도에서 모두 중국 동부의 공단지역을 거쳐 제주로 유입되었던 것으로 조사되었다. 특히 중국 동부지역에서 장기간 정체되었던 기류가 하루 만에 북서풍을 타

고 빠르게 이동했음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 보아 이 시기의 고농도 연무현상은 중국 동부의 고농도 미세먼지의 유입에 의한 것으로 판단된다.

특히 2012년 3월 6일에 $nss-SO_4^{2-}$ 농도가 비현상일에 비해 미세입자에서 5.5배 더 증가하여 이러한 고농도 특성을 잘 반영한 것으로 조사되었다. 그러나 미세입자와 달리 조대입자에서는 $nss-SO_4^{2-}$ 농도가 큰 차이를 보이지 않았다. 이러한 이유는 $nss-SO_4^{2-}$ 이 주로 1.0 μm 이하의 미세입자에 분포되고 조대입자에서는 아주 낮은 분포를 나타내기 때문인 것으로 추정된다. 그리고 NO_3^- 역시 조대입자와 미세입자에서 각각 3.6, 6.4 배 증가하여 고농도를 나타내었다. 또한 2013년 3월 4일의 연무 역시 $nss-SO_4^{2-}$ 농도가 비현상일에 비해 미세입자에서 5.5 배 증가하였고, 조대입자에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 그리고 NO_3^- 농도 역시 미세입자에서 25.1 배 증가하였고, 조대입자에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 이러한 결과들로 보아 고농도 연무 발생 시 제주지역 대기 미세먼지는 중국의 영향을 많이 받고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

국내 배경지역인 제주도 고산지역에서 2012~2013년에 대기 미세먼지를 채취하여 연무와 비현상일의 화학조성을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

연무 시 미세먼지 질량농도는 비현상일에 비해 미세입자($PM_{2.5}$)에서 2.9 배, 조대입자($PM_{10-2.5}$)에서 1.6 배 더 높은 농도를 나타내어 미세입자에 훨씬 더 큰 영향을 미치는 것으로 조사되었다. 또 연무 시 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ 농도는 조대입자에서 2.1~3.7 배, 미세입자에서 3.1~6.5배 증가하여 주요 2차 오염물질이 미세입자에서 더 높게 증가하는 경향을 보였고, 특히 미세입자에서 NO_3^- 농도가 현저하게 상승(6.5 배)하였다. 원소성분들 중에는 S, Zn, Pb, K 등 인위기원 성분들이 조대입자에서 3.0~5.6 배, 미세입자에서 3.2~7.7 배 증가하였다. 그러나 Al, Fe, Ca 등의 토양기원 성분들은 조대입자에서 농도가 현저하게 증가하는 경향을 보였다.

미세먼지의 산성화는 주로 황산과 질산이 영향을 미치고 있는 것으로 나타났으며, 이러한 무기산의 중화반응은 미세입자에서는 주로 암모니아에 의해 일어나고, 조대입자에서는 탄산칼슘에 의해 일어나고 있는 것으로 확인되었다. 그리고 연무 시 조대입자에서 암모니아에 의한 중화율이 비현상일에 비해 높아지는

특징을 나타내었다.

기류 이동경로별 연무 미세먼지의 2차 오염물질 농도변화를 역계적 분석법으로 비교해 본 결과, 중국에서 제주지역으로 대기가 유입되었을 때 nss-SO_4^{2-} 과 NO_3^- 의 농도가 더 높은 경향을 나타내었고, 특히 기류가 중국남부를 통과했을 때 NO_3^- 농도가 크게 상승하는 것으로 확인되었다. 또 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 농도비는 중국에서 기류가 이동했을 때 조대입자에서 상대적으로 높은 비율을 보이는 반면 미세입자에서는 한반도를 통과했을 때 오히려 더 높은 비율을 나타내었다. 이러한 결과들을 종합해 보면, 제주지역 대기 미세먼지는 중국의 오염 영향을 많이 받고 있으며, 특히 고농도 연무 시 그 영향이 큰 것으로 추정된다.

감사의 글

이 논문은 2014학년도 제주대학교 학술진흥연구비 지원사업에 의하여 연구되었음

Reference

1. Y. K. Lee, K. J. Lee, J. S. Lee and E. S. Shin, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **28**(6), 666-674 (2012).
2. I. Colbeck, 'Environmental Chemistry of Aerosols', p. 3-11, Blackwell Publishing Ltd., U.K., 2008.
3. J. H. Woo, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **25**(6), 579-593 (2009).
4. P. McMurry, M. Shepherd and J. Vickery, 'Particulate Matter Science for Policy Makers; a NARSTO Assessment (Chapter 3)', Cambridge University Press, U.K., 2004.
5. J. H. Seinfeld and S. N. Pandis *Atmospheric Chemistry and Physics*, p408, John Wiley & Sons, New York, 1998.
6. G. T. Wolff, P. E. Korsog, N. A. Kelly and M. A. Feraman, *Atmos. Environ.*, **19**(8), 1341-1349 (1985).
7. G. Hwang, M. Lee, B. Shin, G. Lee, J. Lee and J. Shim, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **24**(5), 501-511 (2008).
8. Z. He, Y. J. Kim, K. O. Ogunjobi, J. E. Kim and S. Y. Ryu, *Atmos. Environ.*, **38**(12), 1795-1800 (2004).
9. S. H. Lee, B. W. Kang, I. J. Yeon, J. R. Choi, H. P. Park, S. C. Park, H. S. Lee and B. Y. Cho, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **28**(5), 595-605 (2012).
10. Ministry of Environment, Press Release (2013.11.05), Republic of Korea, <http://www.me.go.kr/home/web/index.do?menuId=286>.
11. G. Park, J. W. Jeong and G. G. Cho, 'The Annual Report of Busan Metropolitan city of Health & Environment', **22**(1), 142-159 (2012).
12. H. Y. Jo and C. H. Kim, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **27**(1), 73-86 (2011).
13. K. J. Kim, S. H. Lee, D. R. Hyeon, H. J. Ko, W. H. Kim and C. H. Kang, *Anal. Sci. Technol.*, **27**(1), 1-10 (2014).
14. A. Mainey and T. William, US Environmental Protection Agency, EPA/625/R-96/010a, 1-27 (1999).
15. H. Y. Jo and C. H. Kim, *Atmosphere*, **20**(2), 161-172 (2010).
16. Y. Sun, G. Zhuang, A. Tang, Y. Wang and Z. An, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 3148-3155 (2006).
17. Y. S. Chun, J. Y. Lim and B. C. Choi, *Asia-Pac. J. Atmos. Sci.*, **39**(4), 459-474 (2003).
18. H. Y. Lee, S. B. Kim, S. M. Kim, S. J. Song and Y. S. Chun, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **27**(2), 168-180 (2011).
19. H. Y. Jo and C. H. Kim, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **27**(1), 73-86 (2011).
20. D. E. Lee, W. H. Kim, E. K. Jo, J. H. Han, C. H. Kang and K. H. Kim, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **27**(5), 603-613 (2011).
21. J. N. Galloway and W. C. Keene, *Tellus*, **41B**, 427-443 (1989).
22. R. R. Draxler and G. D. Rolph, 'HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory)', Model access via NOAA ARL READY Website, http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php/, 2013.
23. N. K. Kim, Y. P. Kim, C. H. Kang and K. C. Moon, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **20**(1), 119-128 (2004).
24. C. M. Kang, H. S. Lee, B. W. Kang, S. K. Lee and Y. Sunwoo, *Atmos. Environ.*, **38**(28), 4749-4760 (2004).
25. H. Y. Lee, S. B. Kim, S. M. Kim, S. J. Song and Y. S. Chun, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **27**(2), 168-180 (2011).