

제주도 고산에서의 1994년 여름 측정: (I) 입자 이온 조성

Measurements at Kosan, Cheju Island during the Summer, 1994: (I) Aerosol Ion Composition

김용표 · 김성주 · 진현철 · 백남준¹⁾
이종훈 · 김진영 · 심상규 · 강창희²⁾ · 허철구³⁾

한국과학기술연구원 환경연구센터

¹⁾삼성엔지니어링주식회사

²⁾제주대학교 화학과

³⁾제주대학교 해양환경공학과

(1995년 12월 26일 접수, 1996년 6월 28일 채택)

Yong Pyo Kim, Sung Joo Kim, Hyun Chul Jin, Nam Jun Baik¹⁾, Jong Hoon Lee,
Jin Young Kim, Shang Gyoo Shim, Chang Hee Kang²⁾, Chul Ku Hu³⁾

Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology

¹⁾Samsung Engineering Co. Ltd.

²⁾Department of Chemistry, Cheju National University

³⁾Department of Marine Environmental Engineering, Cheju National University

(Received 26 December 1995; accepted 28 June 1996)

Abstract

Aerosol measurements were carried out at Kosan, Cheju Island, Korea for the period from July 20 to August 10, 1994. Total suspended particles were collected by high volume samplers and PM 2.5 particles with gaseous volatile species were collected by a filter pack sampler and their ionic composition are analyzed. The average mass concentration of PM 2.5 particles was comparable to that of PM 3 particles collected during March, 1994 at the same site but the average non sea-salt sulfate concentration was higher than that of PM 3 particles, implying the fraction of anthropogenic air pollutants during this period is higher than that during March, 1994. During the measurement period, two distinctive patterns were observed, high concentrations of mass and water soluble ions were observed between July 20 and August 1 while those during after August 2 were low. Back trajectory analysis results show that air masses arriving at Kosan during the earlier period were mainly from Korea and Japan while those during the later period were from the North Pacific Ocean. It is suggested that the particle ion concentrations during the later period are marine background concentrations at Kosan during the summertime.

Key words : Cheju Island, TSP, PM 2.5, long-range transport

1. 서 론

동북아시아 지역은 전세계적으로 인구가 조밀하고 경제발전속도가 빠른 지역으로, 이에 따라 동북아시아 국가의 대기오염물질 배출량은 막대한 양이다. 특히 중국은 이 지역의 SOx와 NOx 배출량의 많은 부분을 차지하고 있으며, 이 지역의 주풍이 서풍이기 때문에, 이 지역에서의 산성물질의 강하(acid deposition)량이 증가할 가능성이 크다. 또한 여름철에는 일본에서 배출된 오염물질이 동풍, 남동풍, 남풍을 타고 한반도와 아시아 대륙으로 이동할 가능성이 있다.

김용표 등(1996a)은 1994년 3월~4월에 제주도 고산을 기점으로 하는 850 hPa 등압면 상의 공기의 이동 경로를 역궤적분석으로 구한 결과, 분석 기간 중 기단의 90% 정도가 중국에서 유입된 것을 밝혔다. 강동근 등(1993)이 1986년 5월부터 1987년 4월까지 동북아시아 지역의 기상 측정자료를 이용하여 서울과 부산을 기점으로 850 hPa 등압면으로 대표되는 기단의 이동 경로를 계산하였다. 그 결과 여름을 제외한 전 기간에는 대다수의 기단이 중국에서 유입되었고, 여름철의 경우 서울, 부산 모두 중국 남부를 통과한 기단이 전체의 반 이상을 차지하고 있으며, 일본을 통과하는 경우가 약 20% 정도로 나타났다. 따라서, 중국과 일본의 사이에 있는 우리나라는 대기오염물질의 장거리 이동의 영향을 크게 받을 가능성이 크며, 이에 대한 연구의 중요성이 매우 높다.

제주도는 우리 나라의 청정지역으로 자체의 1차 오염물질 배출량이 다른 지역에 비해 작고, 따라서, SO₂, NO_x 등의 기체상 1차 대기오염물질의 농도가 낮다(김용표 등, 1996b; 박경윤 등, 1995; 서명석 등, 1995). 그러나, 이들의 농도는 전 세계적인 청정 지역에 비해서는 높은 편이며, 또한 2차 오염물질인 입자상 이온의 농도는 높을 경우에는 서울에서의 농도와 비슷하거나 높아서, 제주도 외부에서의 대기오염물질의 유입이 있음을 알 수 있다(김용표 등, 1995, 1996a, 1996b).

우리 나라의 대표적인 청정지역인 제주도 서단에 위치한 고산 측정소는 한국의 배경농도와 동북아시아 지역에서의 대기오염물질의 이동을 측정하는 데 좋은 조건을 갖추고 있어서 최근 활발한 연구가 진행 중인 곳이다(김용표 등, 1995, 1996a, 1996b; 서명석 등, 1995; 이호근 등, 1995; 박경윤 등, 1994; 홍민선 등, 1992; 심상규 등, 1994).

여름철의 대기오염물질 농도 추이에 대해서는 박경윤 등(1994)이 1992년 2월부터 12월사이에, 서명석 등

(1995)이 1992년 3월부터 1993년 2월까지의 SO₂, NO_x, O₃ 등의 기체상 오염물질에 대한 연구와 이호근 등(1995)이 1992년 3월부터 1993년 12월까지의 입자상 수용성 이온 농도의 월평균 추이 외에는 발표된 결과가 없는 실정이다. 따라서, 대기오염물질의 장거리 이동에 중요한 역할을 하는 입자상 오염물질의 여름철 농도를 측정하고, 우리 나라 해양지역의 배경 입자 농도를 측정하는 것이 중요하다.

한국과학기술연구원 환경연구센터에서는 이 곳에서 1994년 7월~8월에 미세입자(PM 2.5)와 총부유분진(TSP)을 측정하였다. 이 논문에서는 그 결과를 분석하여, (1) 우리나라 청정해양지역의 여름철 배경농도에 대해 밝히고, (2) 역궤적분석을 통하여, 대기오염물질의 장거리 이동 여부와 그 유입 경로를 밝히고, (3) 이 지역의 여름철 대기오염 특성을 밝히고자 한다.

2. 측정 및 분석

제주도 고산에서의 측정 장소는 제주도 북제주군 한경면 고산리 수월봉으로 제주도 서단에 있다. 자세한 지리적인 정보는 김용표 등(1996a)에 실려 있다. 입자 측정 기간은 1994년 7월 20일부터 8월 10일 동안이었으며 이 동안 21 set의 일평균 시료를 포집하였다. 미세입자는 cut point가 2.5 μm인 cyclone(URG사, URG-2000-30EN)을 통과한 대기를 직경 47 mm인 3단 filter pack을 이용하여 유속 10 lpm으로 오전 9시부터 다음날 오전 9시까지 24시간동안 입자를 포집하였다. 유속은 critical orifice로 조정하였고, rotameter로 측정 시작한 후와 끝나기 바로 전에 유량을 두번 측정하였는데 압력손실에 의해 유속이 줄어드는 현상은 나타나지 않았다. Filter pack sampler의 첫째 단계에서는 teflon(Gelman사) 거름종이를 이용하여 입자를 포집하였고, 두번째와 세번째 단계에는 citric acid함침 거름종이와 Na₂CO₃함침 거름종이를 설치하여 기체상의 NH₃와 HCl, HNO₃을 각각 포집하였다. TSP는 고유량 총부유분진 포집기(hi-vol sampler)를 이용하여 분당 약 1 m³의 유속으로 여섯 시간씩 연속적으로 포집하였다.

이때 유속은 보정된 압전전환기(pressure transducer, Dwyer사, 602-4)로 측정하고 컴퓨터로 계속 유속자료를 입력하여 측정이 끝난 후에 유속으로 환산하였다. 사용한 거름종이는 teflon을 입힌 glass fiber 거름종이(Pallflex)이다. 채취한 시료는 포집기에서 분리한 즉시 페트리디쉬(petridish) (47 mm 거름종이)나 밀봉봉지(TSP용 거름종이)에 넣어 밀봉테이프(para-

film)로 봉한 후 얼음을 채운 보온상자에 보관하였다.

합침 거름종이를 준비할 때는 1회용 폴리에틸렌 장갑과 마스크를 착용하고 거름종이는 줄이 나있지 않은 편셋으로 집으며, 암모니아, 수분, 입자 등이 존재하지 않는 순수 공기 (또는 압축 공기)로 30분간 세척 (purging)한 clean bench 내에서 합침시켰다. 합침에 사용한 거름종이는 quartz 거름종이 (Whatman QM-A)로 citric acid 합침의 경우 citric acid monohydrate 1.0 g을 methanol 100 ml에 녹여 1% citric acid solution을 만들어 거름종이를 위의 용액에 적신 후 상온에서 건조하였으며, sodium carbonate 합침 경우는 sodium carbonate 1.0 g과 glycerol 1.0 g을 methanol 50 ml과 증류수 50 ml에 녹여 1% sodium carbonate solution을 만들어 citric acid 합침 거름종이와 같이 합침, 건조시킨다. 건조한 거름종이는 깨끗한 페트리디쉬에 넣고 밀봉테이프를 밀봉하여 desiccator에 사용때까지 보관하였다.

제주도에서 측정된 PM 2.5 입자의 이온 분석은 한국과학기술연구원 환경연구센터에서 수행하였으며, TSP의 이온 분석은 제주대학교 화학과에서 수행하였다. PM 2.5 입자 측정에 쓰인 거름종이는 에탄올 1 ml로 적시고 순수 증류수 24 ml를 가하여 전체 양을 25 ml로 한 후 거름종이가 든 용기를 초음파추출장치에서 30분간 용출한 뒤, Whatman 41 여과지로 여과하여 분석용 시료용액으로 하였다. 암모늄 이온 (NH_4^+)은 인도페놀 (indophenol)법에 의해 분석하였고, 음이온 (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})의 분석은 이온크로마토그래피 (ion chromatography, Dionex 2000i)로, 양이온 (Ca^{2+} , Fe^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+)의 분석은 원자흡광분광광도법 (atomic absorption spectrophotometry, Hitachi ZR8200)로 행하였다. PM 2.5 입자의 자세한 분석방법은 문길주 등 (1994)에 실려있다. TSP 시료 중 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 양이온은 원자흡광분광광도법 (Philips SP9-800)으로 분석하였으며, NH_4^+ 이온은 주로 인도페놀법으로 분석하였으며, 일부는 Na^+ , K^+ 과 함께 이온크로마토그래피법으로 동시에 분석하여 인도페놀법에 의한 분석 결과와 비교하였다. SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 등 음이온은 Dionex사의 DX-100를 이용하여 이온크로마토그래피법으로 분석하였다. 분석에 쓰인 표준용액을 두 기관에서 서로 교환하여 다시 분석하므로써 분석의 정확도를 확인하였다.

측정기간 중의 기상조건은 측정기간 초반에는 북태평양 고기압의 가장자리에 들어 7월 19일부터 26일까지 구름이 조금 끼거나 맑은 날씨가 계속되었다. 이 기간

중의 일평균 기온은 27.3~29.0°C, 일최고 기온은 29.1~33.1°C로서 7월 21일을 제외하고 일최고 기온이 30°C를 넘는 무더운 날씨가 연일 계속되었다. 남해 동부해상에서 열대성 저기압으로 세력이 약해진 제7호 태풍 Walt가 28일 제주도 북쪽 해상을 통과하면서 27~29일에 걸쳐 7.9 mm의 적은 강수가 있었다. 곧이어 31일~8월 1일 사이에는 제11호 태풍 Brendan이 빠른 속도로 제주도 서쪽 해상을 통과해 감에 따라 제주도 지방에 40 mm 내외의 강수가 있었고 고산 지역에는 13.6 mm의 강수가 있었다. 태풍의 영향으로 31일 평균 풍속 7.2 m/s, 최대 풍속 16.8 m/s, 8월 1일 평균 풍속 8.9 m/s, 최대 풍속 19.0 m/s의 강한 바람이 불었다. 8월 2일부터 8일까지는 고온다습한 북태평양 고기압의 세력확장으로 일평균 기온 28°C 이상, 일최고 기온 30°C 이상의 무더운 날씨가 계속되었다. 필리핀 해상에서 접근해 온 제13호 태풍 Doug는 북태평양 고기압 후면에서 진행속도가 느려져 제주도 서쪽 해상 140 km 부근에서 정체현상을 보임으로써 9일부터 약 일주일간에 걸쳐 제주도 지역에 매우 많은 강수가 있었는데 고산 지역에는 9일 13.6 mm, 10일 67.7 mm의 강수를 포함하여 9일부터 12일까지 4일간 총 181.5 mm의 강수가 있었다. 특히 이 기간 중에는 9일 평균 풍속 9.5 m/s, 최대 풍속 17.3 m/s, 10일 평균 풍속 17.3 m/s, 최대 풍속 20.2 m/s의 강풍을 기록하였다.

3. 결과와 검토

3.1 입자 농도

그림 1에 이 기간 중의 TSP와 PM 2.5 입자의 무게와 비해염 (non sea-salt, nss) SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+} 이온 농도를 나타냈고, 표 1에서는 측정 결과의 통계값을 보였다. 해수의 조성은 Horne (1969)를 참조하였다. 이번 측정 기간동안 TSP 입자의 경우 평균 황산염 농도가 측정 기간 평균 12.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고 이 가운데 비해염황산염 평균 농도는 10.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, PM 2.5 입자의 평균 황산염 농도는 8.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 비해염황산염의 평균 농도는 8.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 즉 황산염 중 비해염성분이 TSP 입자의 경우 90%, PM 2.5 입자의 경우 99% 정도로, 지금까지 고산에서 측정된 입자의 황산염에서의 비해염황산염의 비율이 90%가 넘는 것을 고려하면 (김용표 등, 1995, 1996a), 이 지역에서 측정된 입자의 황산염 성분은 측정지역이 해안가임에도 불구하고 대부분 비해염성분인 것을 다시 한번 확인할 수 있었다.

측정 기간동안의 TSP 입자의 평균 황산염 농도 ($12.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$)나 비해염황산염 농도 ($10.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$)를 같은 장소에 설치된 TSP 입자 테이프 측정기 (Kimito 195A) 결과와 비교하였다.

이번 측정 결과는 이호근 등 (1995)이 제시한 1992년 3월~1993년 12월동안에 측정된 평균값인 황산염 $6.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 비해염황산염 $6.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이나 홍민선 등 (1992)이 1992년 3월에 측정된 황산염 농도 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이나, 김용표 등 (1996a)이 1994년 3월~4월에 밝힌 황산염 농도 $8.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 비해염황산염 농도 $8.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 높다. 한편 1992년과 1993년의 7월과 8월의 평균 황산염 농도는 약 $4 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 전체 기간 평균보다 낮았는데, 이호근 등 (1995)은 이를 증가된 강수량에 의한 세정효과에 의한 것으로 해석하였다.

다른 비해염 이온들의 경우는 1994년 3월~4월의 고유량 테이프 측정기 결과와 비슷하나 (김용표 등, 1996a) 비해염 K^+ 는 월등히 높은 값을 보였다. 단 이 비교는 TSP 테이프 측정기와 우리가 사용한 TSP 측정기가 다르기 때문에 그 영향을 고려해주어야 한다. 두 측정기 모두 TSP를 포집하였고, 모든 측정조건이 같다고 할 때, 테이프 측정기에 포집한 입자는 테이프에 감겨서 상온에 있다가 한꺼번에 분석되는 반면, 이번 측정 기간에 사용한 고유량 측정기는 거름종이를 밀봉 보관하였기 때문에 입자성분이 변하는 정도가 테이프 측정기보다는 덜하였을 것으로 예상된다. 따라서 고유량 측정기로 측정된 결과가 테이프 측정기로 측정된 결과보다는 큰 값을 나타낼 것으로 예측된다.

이번 측정 기간의 PM 2.5 입자의 평균 농도는 $20.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었는데, 1994년 3월 11일~17일 사이에 측정된 PM 3 입자의 평균 무게 농도는 $34.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (김용표 등, 1995)으로 이번 측정 기간보다 높은 값을 나타냈다. 그러나 비해염황산염의 경우에는 이번 측정 기간 평균이 $8.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 였으나 1994년 3월 11일~17일 사이의 PM 3입자의 평균 비해염황산염 농도는 불과 $3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 다른 비해염 이온은 두 기간에 서로 비슷한 값을 나타냈다. 이는 김용표 등 (1996a)이 밝힌 대로 이 기간에 측정된 입자 이온 농도가 제주도 부근의 일본 청정지역에서나 외국의 청정 해양지역에서 측정된 입자의 이온 농도보다는 높은 값을 의미한다. 또한 PM 2.5 입자의 무게 농도는 1994년 봄보다 낮으나 비해염황산염의 농도는 더 높은 것으로 이번 측정 기간에 포집한 입자에서 인위적인 기원에 의한 비해염황산염이온의 비율이 1994년 봄에 측정된 입자에 비해 높은 것을 알 수 있다.

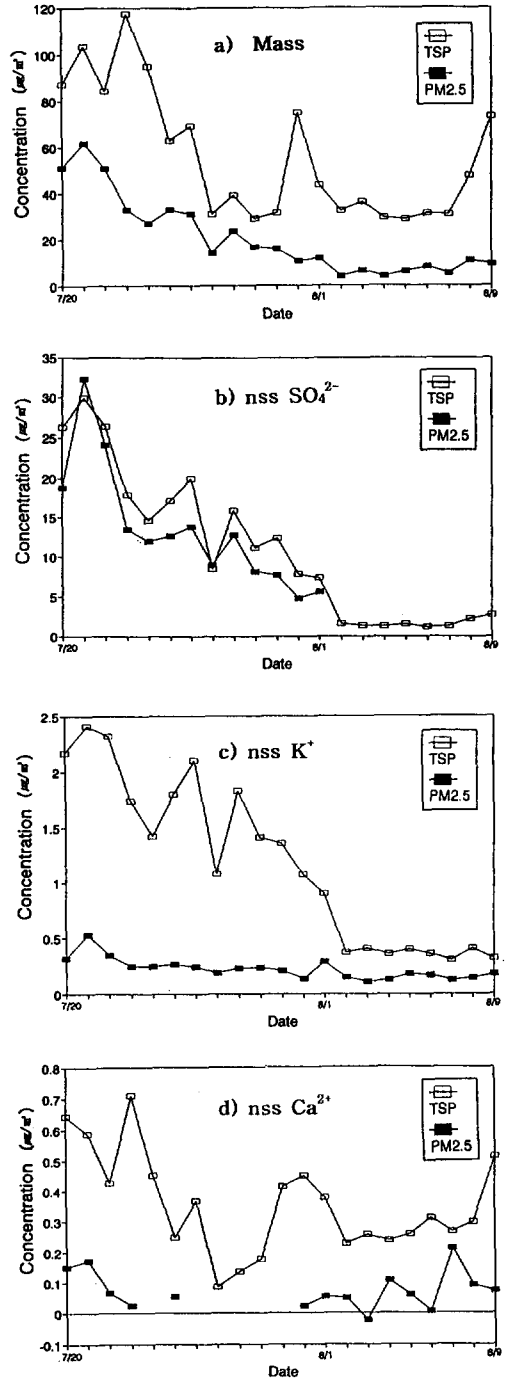


Fig. 1. Trend of aerosol mass and non sea-salt ion concentrations at Kosan during summer, 1994 for TSP and PM 2.5 particles. a) Mass, b) nss SO_4^{2-} , c) nss K^+ , d) nss Ca^{2+} .

TSP 입자의 암모늄 이온 농도가 PM 2.5 입자의 경우보다 낮게 나온 측정 결과는 측정시의 입자/기체상 오염물질 사이의 상호 관계에 의한 측정오차 (sampling artifacts) 때문으로 보이며, 이와 관련하여 질산염 이온 결과도 같은 종류의 측정오차가 있을 것으로 보인다 (김용표 등, 1995). 즉, 염기도가 높은 해염성분 (해수면에서의 바다물의 pH 값은 약 8.2임 (Horne, 1969)) 이 입자에 포함되면서 휘발성이 큰 암모늄이온이 휘발한 것으로 보인다. 따라서 질산염 이온의 농도도 오차가 많

이 포함되었을 것으로 보이며, 비해염 염소성분이 두 입자 크기 모두 음의 값을 갖는 것도 앞서 입자상 염소의 휘발에 의한 측정오차가 큰 영향을 끼친 것으로 보인다 (김용표 등, 1995; Möller, 1990).

또 하나 입자 농도에서 주목할 점은 비해염 K⁻ 농도와 다른 입자 조성과의 상관관계이다. 표 2에서 보듯이 PM 2.5 입자의 경우 비해염 K⁻는 입자 무게 농도, 비해염황산염과는 각각 0.90, 0.92의 높은 상관관계를 나타내지만 비해염 Ca²⁺ 농도와는 0.29의 낮은 상관관계

Table 1. Summary of aerosol mass and ion measurements at Kosan during Summer, 1994.

a) TSP

(unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Species	Average concentration	Standard deviation	Range	Average \pm Standard deviation	
				July*	August*
Mass	56.1	27.90	28.8~117.4	66.8 \pm 28.83	38.7 \pm 14.2
SO ₄ ²⁻	12.1	9.19	2.3~31.3	17.8 \pm 7.12	2.8 \pm 0.47
Cl ⁻	3.2	3.15	0.0~7.2	1.1 \pm 2.11	6.5 \pm 0.77
NO ₃ ⁻	1.8	0.69	0.6~3.6	1.9 \pm 0.80	1.5 \pm 0.30
NH ₄ ⁺	0.9	1.04	0.0~3.2	1.4 \pm 1.01	0.0 \pm 0.02
Na ⁺	5.0	1.11	3.4~8.0	5.0 \pm 1.34	4.9 \pm 0.55
K ⁻	1.3	0.73	0.5~2.6	1.8 \pm 0.47	0.5 \pm 0.05
Ca ²⁺	0.5	0.18	0.2~0.9	0.2 \pm 0.91	0.5 \pm 0.08
Mg ²⁺	0.4	0.17	0.1~0.8	0.3 \pm 0.19	0.5 \pm 0.05
nss SO ₄ ²⁻	10.9	9.20	1.1~30.0	16.6 \pm 7.17	1.6 \pm 0.48
nss Cl ⁻	-5.7	2.88	-9.6~-1.3	-7.9 \pm 1.12	-2.3 \pm 0.60
nss K ⁺	1.2	0.74	0.3~2.4	1.7 \pm 0.48	0.4 \pm 0.04
nss Ca ²⁺	0.4	0.16	0.1~0.7	0.4 \pm 0.18	0.3 \pm 0.09
nss Mg ²⁺	-0.2	0.10	-0.4~-0.1	-0.3 \pm 0.06	-0.1 \pm 0.03

* July : July20 ~August 1
August : August 2~August 9

b) PM 2.5

Species	Average concentration	Standard deviation	Range	Average \pm Standard deviation	
				July*	August*
Mass	20.6	16.72	4.0~61.8	29.2 \pm 15.94	6.6 \pm 2.23
SO ₄ ²⁻	8.4	8.83	0.0~32.5	13.6 \pm 7.47	0.0 \pm 0.00
Cl ⁻	1.0	0.58	0.0~2.7	0.8 \pm 0.40	1.5 \pm 0.48
NO ₃ ⁻	0.9	1.08	0.0~3.2	0.1 \pm 0.36	2.2 \pm 0.51
NH ₄ ⁺	2.8	2.29	0.3~1.0	4.2 \pm 1.75	0.5 \pm 0.19
Na ⁺	0.5	0.18	0.1~0.6	0.5 \pm 0.15	0.7 \pm 0.16
K ⁺	0.2	0.09	0.0~0.2	0.3 \pm 0.10	0.2 \pm 0.03
Ca ²⁺	0.1	0.07	0.0~0.2	0.1 \pm 0.06	0.1 \pm 0.07
Mg ²⁺	0.0	0.03	0.0~0.1	0.0 \pm 0.03	0.0 \pm 0.02
nss SO ₄ ²⁻	8.3	7.50	4.7~32.3	13.4 \pm 7.72	0.0 \pm 0.00
nss Cl ⁻	0.2	0.34	-0.5~0.8	0.1 \pm 0.30	0.3 \pm 0.14
nss K ⁻	0.2	0.10	0.1~0.5	0.3 \pm 0.11	0.1 \pm 0.03
nss Ca ²⁺	0.1	0.06	0.0~0.2	0.1 \pm 0.06	0.1 \pm 0.08
nss Mg ²⁺	0.0	0.02	0.0~0.1	0.0 \pm 0.02	0.0 \pm 0.02

* July : July 20~August 1
August : August 2~August 9

를 보였다. TSP 입자의 경우에는 비해염 K^+ 는 입자 무게 농도, 비해염황산염과는 각각 0.64, 0.98의 높은 상관관계를 나타내지만 비해염 Ca^{2+} 농도와는 0.42의 비교적 낮은 상관관계를 보였다. 이러한 경향은 김용표 등 (1996a)이 지적한데로, 비해염 K^+ 농도에 대한 인위적인 기여도가 토양성분의 기여도보다 높다는 것을 의미한다.

Table 2. Correlation Coefficient matrix among concentrations at Kosan during summer 1994.

a) TSP

	nss SO_4^{2-}	nss Ca^{2+}	nss K^+	Mass
nss SO_4^{2-}	1	0.53	0.98	0.71
nss Ca^{2+}		1	0.42	0.85
nss K^+			1	0.64
Mass				1

b) PM 2.5

	nss SO_4^{2-}	nss Ca^{2+}	nss K^+	Mass
nss SO_4^{2-}	1	0.18	0.92	0.97
nss Ca^{2+}		1	0.29	0.26
nss K^+			1	0.90
Mass				1

3.2 기간별 농도 변화

그림 1에서 보듯이, 이 측정 기간은 두 부분으로 확연히 구분할 수 있다. 즉, 7월 20일부터 8월 1일까지는 입자의 무게와 비해염 이온들의 농도가 높고, 8월 2일부터 8월 9일까지는 PM 2.5의 황산염 농도가 검출한계 이하로 나타날 정도로 이온 농도와 무게 농도가 낮았다. 이러한 경향은 이 두 기간의 이온 농도의 평균값을 보면, 보다 확실하게 알 수 있다. 표 1에 전체 측정 기간을 이 두 기간으로 나누어 평균 등을 구하였는데, 이온 농도가 두 기간이 크게 차이가 남을 알 수 있다. 측정기간 전반부의 평균입자 무게농도는 TSP가 $66.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, PM 2.5가 $29.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으나 후반기에는 TSP가 $38.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, PM 2.5가 $6.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 큰 차이가 난다. 비해염 황산염, 질산염, 암모늄 등의 인위적인 기원에 의한 이온 농도도 TSP와 PM 2.5 입자 모두 측정 전반기와 후반기에 큰 차이가 남을 표 1에서 알 수 있다.

이 측정 전반기의 측정 결과를 앞 절에서와 같이 같은 측정소에서 다른 기간에 측정된 입자 농도와 비교하면 흥미 있는 결과를 얻을 수 있다. 이번 측정 기간의 PM

2.5입자의 전반기 평균 무게 농도와 비해염황산염 농도는 전 기간 평균보다 높은 $29.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $13.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로, 1994년 3월 11일~17일 사이에 측정된 PM 3 입자의 평균 무게 농도 $34.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다는 낮은 값이지만 평균 비해염황산염 농도 $3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다는 훨씬 큰 값이다. 또 1992년 3월에 측정된 TSP의 황산염 농도 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다도 큰 값이다. 즉, 이번 측정 기간의 전반기는 인위적인 기원에 의한 비해염황산염 이온의 농도가 1992년과 1994년 봄에 측정된 입자에 비해 훨씬 높은 것을 알 수 있다. 또한 TSP 입자의 비해염 K^+ 농도도 1994년 봄의 농도에 비해 높은 값을 보여준다. 비해염 K^+ 는 김용표 등 (1996a)에서도 지적하였고, 앞서서도 언급한 것과 같이 인위적인 기원에 의한 비율이 높은 것으로 생각된다. 이는 측정 전반기의 입자는 인위적인 기원에 의한 물질의 농도가 다른 기간에 비해 높은 것을 보여준다.

이 측정 전반기의 입자 농도를 서울에서의 측정 결과와 비교하면, 놀랄만한 결과를 얻을 수 있다. 서울에서 스모그가 심하게 끼었던 1994년 11월 3일~5일 사이의 PM 3 입자의 일평균 무게농도와 황산염농도가 각각 $106.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $15.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 스모그가 끼지 않았던 1994년 10월 19일~21일 사이의 PM 3 입자의 일평균 무게농도와 황산염농도가 각각 $50.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $3.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다 (문길주 등, 1994). 또한 일상적인 스모그가 끼었던 1994년 6월 14일~17일, 20, 21일 사이의 PM 2.5 입자의 일평균 무게농도와 황산염농도가 각각 $38.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $6.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다 (문길주 등, 1994). 이와 비교하면, 이번 측정 전반기의 PM 2.5 입자의 일평균 무게농도와 황산염농도가 $29.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 $13.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 는 고산의 황산염 농도가 얼마나 높은 것인지를 명확하게 보여준다. 이와는 대조적으로 서울의 여러 기간의 Ca^{2+} 농도와 고산에서의 측정 전반기의 Ca^{2+} (비해염) 농도는 거의 같았다. 이는 다시 한번 이 기간에 고산에서 측정된 미세입자에 인위적인 대기오염 물질이 많이 들어있음을 보여주는 것이다.

3.3 배경농도

측정 전반기와는 대조적으로 측정기간 후반부에는 PM 2.5 입자의 황산염 농도가 검출한도 이하로 나타나는 등 매우 낮은 이온 농도를 보였다. 즉 TSP입자의 경우 전반기와 후반기의 입자의 평균 무게 농도가 두 배 정도 차이가 나고 황산염은 여섯 배정도 차이가 났으며, PM 2.5 입자는 무게 농도가 다섯 배정도 차이가 났고 후반기의 황산염은 모든 일평균값이 검출한도 이하로 나

타났다.

이런 후반기에의 입자무게농도와 수용성이온 성분의 낮은 농도는 외국의 다른 청정지역과 비교해 보면 약간 높거나 비슷한 것이다. 동해 일본연안의 Oki Island의 1984년~1988년 사이의 총부유분진 황산염 농도 $3.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Mukai *et al.*, 1990)이나, 1981년과 1982년 일본 동부의 서태평양에서의 황산염 농도 $0.2\sim 4.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Okita *et al.*, 1986)과 비교할 때 측정 후반기의 총부유분진에서의 황산염 농도 $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 은 높은 편이 아니다. 또한 미국 동해안의 Lewes에서의 황산염 농도 $3.9\sim 6.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이나 대서양 버뮤다 (Bermuda)에서의 황산염 농도 $2.7\sim 4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Hastie *et al.*, 1988; Wolff *et al.*, 1986a, 1986b)보다도 낮은 편이다. 한편 이 결과는 태평양 여러 청정지역에서의 황산염 농도 $0.15\sim 1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Fitzgerald, 1991)보다는 높으나, 전세계의 청정해양지역의 PM 2 입자의 평균황산염 농도 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Heintzenberg, 1989)과는 비슷한 수준이다. 다음 절에서 설명하겠지만 이런 낮은 농도는 제주도가 여름에 북태평양 고기압의 영향을 받을 때의 해양 배경농도인 것으로 보인다.

3. 4 기상과 역궤적분석

앞에서 밝힌 측정 기간 전반기와 후반기의 대기오염 특성의 차이를 설명하기 위해서 두 기간의 기상 조건의 차이를 고려하였다. 측정 전반기는 평균 풍속이 5.0 m/s였고, 후반기에는 6.9 m/s였다. 그러나 이러한 풍속의 차이만으로는 앞에서 본 대기오염물질 농도의 차이를 설명하기 힘들다. 단 PM 2.5 입자의 무게 농도가 낮았지만 TSP 입자의 무게 농도가 높았던 7월 31일, 8월 1일과 8월 8일, 9일은 태풍의 영향으로 풍속이 커져서 이에 의한 해양 입자의 생성이 많았기 때문으로 보인다 (Fitzgerald, 1991).

이 기간 중의 기상 조건을 좀 더 자세히 분석하기 위해, 이 기간에 고산에 도달한 공기의 이동 경로를 역궤적분석 (back trajectory analysis)을 통해 계산하였다. 측정 시간이 오전 9시부터 다음날 오전 9시까지였으므로, 오후 9시 (12 GMT)의 자료로 그 측정일의 공기 이동을 대표하였다. 사용한 기상자료는 일본 기상청의 grid point value (GPV) 자료이고, 700 hPa, 850 hPa, 1000 hPa, 세 등압면상의 궤적을 구하였다. 12시간 간격으로 제공되는 자료를 이용하여 시간적으로는 1시간 간격으로 선형 내삽을 하였고 공간적으로는 적절한 영향 반경 내에 있는 값들을 Barnes scheme에 의해 객관분석하여 사용하였다.

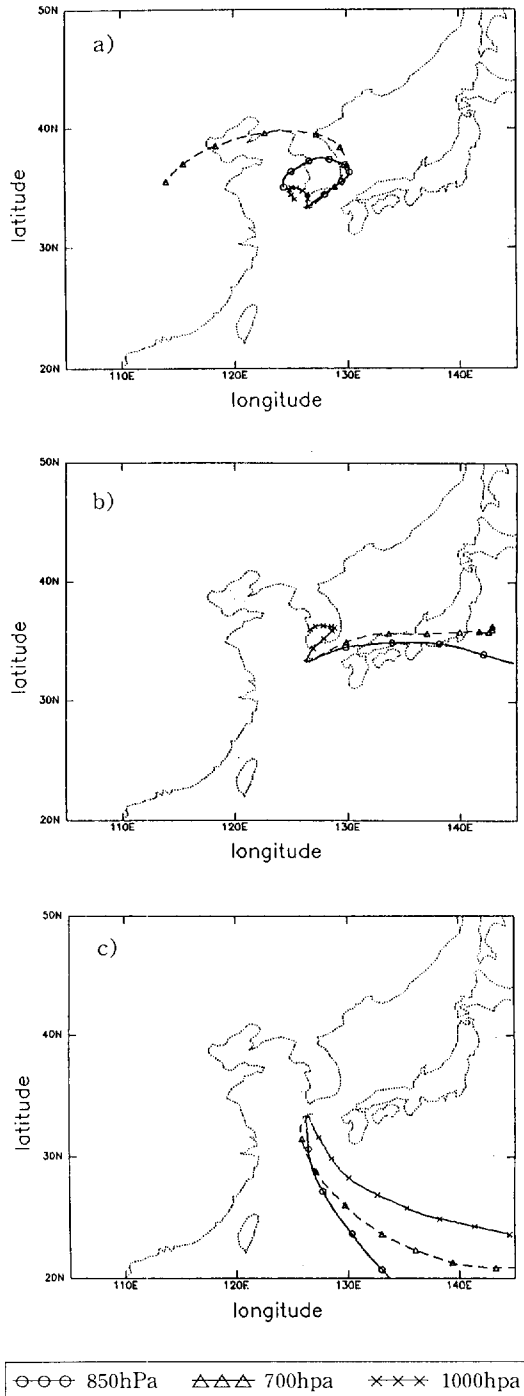


Fig. 2. Back trajectory analysis results for air masses arriving at Kosan during summer, 1994. a) July 22, b) July 24, c) August 4.

즉, 관심점에서의 값 $g(x, y)$ 는

$$g(x, y) = \frac{\sum_j^M W(r_j) f_j}{\sum_j^M W(r_j)} \quad (1)$$

와 같이 나타낼 수 있으며, $W(r_j)$ 는 가중치로서 다음과 같이 표현된다.

$$W(r_j) = \exp\left(-\frac{r_j^2}{R^2}\right) \quad (2)$$

R은 영향 반경으로서 500 km로 하였다.

이 기간 동안의 공기의 역궤적분석결과와 대표적인 경우를 그림 2에 실었다. 입자의 무게와 이온 농도가 높은 측정 전반부의 공기는 7월 22일까지는 그림 2(a)에서 보듯이 700 hPa 등압면으로 대표되는 공기는 중국에서 시작하여 한반도를 경유하여 고산에 도착하였고, 850 hPa과 1000 hPa 등압면으로 대표되는 공기는 한반도에서 정체하다가 고산에 도달하였다. 그 후에는 그림 2(b)에서 보듯이 1000 hPa 등압면으로 대표되는 공기는 한반도를 경유하여 고산에 도착하였고, 850 hPa과 700 hPa 등압면으로 대표되는 공기는 일본을 통과하여 고산에 도달하였다. 한편 8월에 들어서서는 모든 등압면으로 대표되는 공기는 고산에 도달하기 4일전까지는 육지 지역을 통과하지 않고 북태평양을 경유한 해양성 기단이었으며, 그 대표적인 공기의 궤적을 그림 2(c)에 보였다. 또한 8월에 북태평양을 경유한 해양성 기단의 이동속도가 모든 등압면상의 공기에 있어서 7월에 한반도나 일본을 경유한 기단보다 빠름을 이 그림에서 알 수 있다.

이 결과는 측정 전반기에는 인위적인 오염물질인 SO₂ 등이 한반도와 일본에서 배출되어 충분히 광화학반응에 의해 산화되어 입자상 물질로 변하여 측정장소인 고산에 도달한 것임을 보여준다. 따라서 전체 무게농도나 Ca²⁺ 같은 토양성분의 농도는 다른 측정 기간과 비슷하지만, 황산염 등의 인위적 대기오염물질은 다른 기간에 비해 높은 결과를 나타내게 된 것으로 보인다. 이는 지금까지 제주도에서 포집한 대기오염물질은 주로 중국 등의 아시아 대륙에서 이동한 것으로 알려져 있었지만(김용표 등, 1996a), 여름철에는 한반도와 일본에서도 심하게 오염된 공기가 제주도로 이동한다는 것을 보여준 최초의 결과이다.

반면에 측정 후반기에는 고산에 도달한 기단이 육지를 접하지 않고 북태평양을 통과하여 도달하여 인위적인 대기오염물질의 농도가 매우 낮은 것이다. 따라서 8월 2일

부터 9일까지의 입자 농도는 고산의 여름철 북태평양 배경 농도로 간주할 수 있다. 이는 고산에서의 측정은 인위적인 오염원에 의해 심하게 오염된 대륙이나 일본을 경유한 공기의 장거리 이동에 의한 오염도도 측정하지만, 북태평양의 청정 해양 공기의 배경 대기 오염도도 측정할 수 있다는 것을 보여주는 중요한 결과이다.

4. 결 론

1994년 7월 20일부터 8월 10일 동안 제주도 고산에서 TSP와 PM 2.5 입자를 포집하고 일평균 수용성 이온 농도를 분석하였다. 두 입자 크기 모두 황산염의 농도가 이 지역에서 다른 기간에 측정된 농도나 외국의 청정 해양 지역에서 측정된 값보다 크고, 비해염 황산염이 전체 황산염 농도의 90% 이상인 것으로 나타나, 이 기간에 고산에서 포집한 입자에의 인위적인 기원의 기여도가 큰 것으로 나타났다. 비해염 K⁺의 농도도 인위적인 기원에 의한 기여도가 큰 것으로 나타났다.

측정 기간은 대기오염물질의 농도 변화 추이에 따라 7월 20일부터 8월 1일, 그리고 8월 2일부터 9일까지로 나눌 수 있는데, 측정 기간 전반부는 대기오염물질의 농도, 특히 인위적인 기원에 의한 대기오염물질의 농도가 높았으며, 후반부에는 그 농도가 낮았다. 측정 기간에 고산에 도달한 기단의 움직임을 역궤적분석을 통해 분석하였다.

그 결과 측정 전반부에는 기단이 주로 한반도와 일본을 경유하였고, 그 이동속도가 비교적 느리며, 후반부에는 기단이 육지를 통과하지 않고, 북태평양에서 비교적 빠르게 고산으로 이동한 것으로 나타났다. 따라서 후반부에 측정된 입자상 대기오염물질의 농도는 이 지역의 여름철 해양 배경농도로 간주할 수 있을 것이다.

사 사

이 논문은 한국과학기술연구원의 지원으로 작성되었습니다.

참 고 문 헌

- 강동근, 김선태, 김정욱(1993) 동북아시아 대기오염물질의 장거리 이동에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 9(4), 329-339.
- 김용표, 심상규, 문길주, 백남준, 김성주, 허철구, 강창희(1995) 제주도 고산지역 입자특성: 1994

- 년 3월 11~17일 측정결과, 한국대기보전학회지, 11(3), 263-272.
- 김용표, 박세욱, 김진영, 심상규, 문길주, 이호근, 장광미, 박경윤, 강창희 (1996) 고산에서의 1994년 3월~4월 측정연구: (I) 입자상 오염물질의 이동, 한국대기보전학회지, 12(1), 79-90.
- 김용표, 김진영, 박세욱, 김성주, 심상규, 문길주, 박경윤, 허철구 (1996b) 고산에서의 1994년 3월~4월 측정연구: (II) 기체상 대기오염물질의 특성, 한국대기보전학회지, 12(1), 91-99.
- 문길주, 심상규, 김용표, 백남준, 박세욱, 송철한, 김진영, 이종훈, 김성주, 진현철 (1994) 서울 지방의 스모그 현상 연구 (III), 한국과학기술연구원.
- 박경윤, 서명석, 이호근, 장광미 (1994) 제주도 고산 측정소에서의 대기오염 배경 농도 측정 및 분석, 한국대기보전학회지, 10(4), 252-259.
- 서명석, 박경윤, 이호근, 장광미, 강창희, 허철구, 김영준 (1995) 청정지역과 도시지역의 오존농도 특성 연구, 한국대기보전학회지, 11(3), 253-262.
- 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98-104.
- 이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구 (1995) 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245-252.
- 홍민선, 이상훈, 이동섭, 강창희, 박경윤 (1992) 제주도 고산에서의 대기오염물질 측정 및 분석에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 8(4), 257-261.
- Fitzgerald, J.W. (1991) Marine aerosols: a review, *Atmos. Environ.*, 25A, 533-545.
- Hastie, D.R., H.I. Schiff, D.M. Whelpdale, R.E. Peterson, W.H. Zoller, and D.L. Anderson (1988) Nitrogen and sulfur over the Western Atlantic Ocean, *Atmos. Environ.*, 22, 2381-2391.
- Heintzenberg, J. (1989) Fine particles in the global troposphere: a review, *Tellus*, 41B, 149-160.
- Horne, R.A. (1969) *Marine Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, U.S.A.
- Möller, D. (1990) The Na/Cl ratio in rainwater and the seasalt chloride cycle, *Tellus*, 42B, 254-262.
- Mukai, H., Y. Ambe, K. Shibata, T. Muku, K. Takeshita, T. Fukuma, J. Takahashi, and S. Mizota (1990) Long-term variation of chemical composition of atmospheric aerosol on the Oki Islands in the Sea of Japan, *Atmos. Environ.*, 24A, 1379-1390.
- Okita, T., M. Okuda, K. Murano, T. Itoh, I. Kanazawa, M. Hirota, Y. Hashimoto, S. Tsunogai, S. Ohta, Y. Ikebe (1986) The characterization and distribution of aerosol and gaseous species in the winter monsoon over the Western Pacific Ocean, *J. Atmos. Chem.*, 4, 343-358.
- Wolff, G.T., M.S. Ruthkosky, D.R. Stroup, P.E. Korsog, M.A. Ferman, G.R. Wendel, and D.H. Stedman (1986a) Measurement of SO_x, NO_x, and aerosol species on Bermuda, *Atmos. Environ.*, 20, 1229-1239.
- Wolff, G.T., N.A. Kelly, M.A. Ferman, M.S. Ruthkosky, D.R. Stroup, and P.E. Korsog (1986b) Measurement of sulfur oxides, nitrogen oxides, haze and fine particles at a rural site on the Atlantic Coast, *J. Air Poll. Control Assoc.*, 36, 585-591.