

고산에서 측정된 입자상 질산염 농도 특성: 1998~2002년 PM_{2.5}와 TSP 측정자료

Characteristics of Nitrate Concentration Measured at Gosan: Measurement Data of PM_{2.5} and TSP between 1998 and 2002

김나경 · 김용표* · 강창희¹⁾ · 문길주²⁾
이화여자대학교 환경학과, ¹⁾제주대학교 화학과
²⁾한국과학기술연구원 대기자원연구센터
(2003년 8월 5일 접수, 2003년 11월 3일 채택)

N.K. Kim, Y.P. Kim*, C.H. Kang¹⁾ and K.-C. Moon²⁾
Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University
¹⁾*Department of Chemistry, Cheju National University*
²⁾*Air Resources Research Center, Korea Institute of Science and Technology*
(Received 5 August 2003, accepted 3 November 2003)

Abstract

The nitrate concentrations in PM_{2.5} and TSP measured at Gosan, Jeju Island, Korea, between March 1998 and February 2002, are discussed. Especially, the characteristics of high nitrate concentration days were analyzed. High nitrate concentration cases in PM_{2.5} were highly correlated with anthropogenic species such as NH₄⁻, and high nitrate concentration cases in TSP were highly correlated with crustal species such as nss-Ca²⁺ and nss-Mg²⁺. Backward trajectory analysis results show the cases of high correlation between nitrate and anthropogenic species occurred when the air parcels moved from China, and the cases of high correlation between nitrate and crustal species occurred when the air parcels moved from Mongolia. Also, high nitrate concentration cases occurred most often in spring (65%) when the air parcels moved from Mongolia and China.

Key words : High nitrate concentration, Correlation with major ion components, Back trajectory analysis

1. 서 론

동북아시아 지역은 급격한 산업화로 인해 대기오염물질의 배출량이 증가하고 있는 실정이며, 이 중에

서도 중국은 동북아시아에서 가장 높은 비율로 대기오염물질을 배출하여 이 지역 대기질에 큰 영향을 미치고 있다. 특히 중국은 이 지역의 SO_x와 NO_x 배출량의 많은 부분을 차지하고 있으며, 이 지역의 주풍이 서풍이기 때문에 중국의 풍하 지역에 위치한 우리나라에서의 산성 물질의 강하(acid deposition)량이 증가할 가능성이 크다(김용표 등, 1996a).

* Corresponding author
Tel : +82-(0)2-3277-2832, E-mail: yong@ewha.ac.kr

이 지역의 또 하나의 특징은 입자 중 토양 성분의 농도가 높고, 토양 입자의 이동이 활발하다는 것이다. 특히 봄에는 중국 북서부나 몽골 같은 건조 지역에서 발원한 흙먼지의 장거리 이동 현상이 관찰되기 때문에 기상학, 지질학상 많은 관심을 모으고 있다. 주로 중국 동해안에 집중되어 있는 배출원에서 배출된 산성 대기오염물질과 토양 성분의 입자가 장거리 이동을 통하여 배출지 외의 지역으로 전달될 가능성이 있는데, 이러한 장거리 이동 중에 SO_x 와 NO_x 등의 기체상 산성 물질은 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 등의 입자상 산성 물질로 변환하게 된다. 따라서 이에 대한 측정, 모사 등의 연구가 중요하다(김용표 등, 1996b).

제주도는 우리나라의 청정지역으로 자체의 1차 오염물질의 배출량이 다른 지역에 비해 작고, 따라서 SO_2 , NO_x 등의 기체상 1차 대기오염물질의 농도가 낮다. 그러나, 이들의 농도는 전 세계적인 청정 지역에 비해서는 높은 편이며, 또한 2차 오염 물질인 입자상 이온의 농도는 높을 경우에는 서울에서의 농도와 비슷하거나 높아서, 제주도 외부에서의 대기오염 물질의 유입이 있음을 알 수 있다(김용표 등, 1996a).

이 자료에서는 1998년부터 2002년까지 제주도 고산에서 측정한 $PM_{2.5}$ 및 TSP의 무기이온 성분 자료 중 질산염의 연평균 농도 변화와 월평균 농도 변화를 살펴보았다. 또한, 그 중에서도 질산염의 농도가 특히 높았던 68일의 이온 성분 농도 특성을 분석하였다. 그리고 공기의 역계적 분석을 통하여 질산염의 농도변화와 공기피의 이동경로, 기상조건과의 관계를 함께 알아보고자 하였다.

2. 연구 및 방법

2.1 연구 자료

연구 자료는 1998년 3월부터 2002년 2월까지 제주도 고산 측정소에서 측정한 $PM_{2.5}$ 및 TSP의 무기이온 성분 농도 자료이다. $PM_{2.5}$ 는 $2.5 \mu m$ 이하의 입자를 채취할 수 있는 테플론으로 코팅된 알루미늄 사이클론식 분립장치(URG-2000-30EH), 테플론 재질의 필터백(Sarvillex-6T-473-4N), 채취 유량을 분당 16.7 L로 조절하도록 설계된 입계 오리피스(Critical orifice, BGI-SO-10), 그리고 1/2마력 진공 펌프(Dayton model 42339)로 구성된 저유량 측정기

를 이용하여 측정되었다. 시료의 채취는 매 측정기간 동안 오전 9시부터 다음날 오전 9시까지 24시간 채취하는 것을 원칙으로 하였다. 자세한 측정 및 분석 방법은 김용표 등(1996b)에 제시되어있다.

TSP는 고유량 측정기로 채취되었다. 측정에 사용한 고유량 측정기는 자동 입자채취기(Kimoto Electric Co., Model 195A, High Volume Tape Sampler)로, 유입된 입자는 테플론 테이프에 채취되고, 일정한 시간이 지난 후에는 테이프가 자동으로 이동하여 새 테이프 표면에 입자를 채취한다. 채취시간은 6시간 또는 24시간 간격으로 하였으며, 공기 유량은 분당 약 170 L였고, 유량 기록계를 통해 누적 채취 유량을 알 수 있다. 하루에 6시간씩 4번 채취한 경우에는 분석결과를 24시간 평균으로 환산하여 모두 일평균 농도를 기준하였다. 자세한 측정 및 분석 방법은 김용표 등(1996a)에 제시되어있다.

이온성분 분석은 spectrophotometer를 사용하여 indophenol법으로 NH_4^+ 를 분석하였고, 원자흡광광도계(atomic absorption spectroscopy)를 사용하여 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 를 분석하였으며, 이온크로마토그래피로 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 를 분석하였다. 비해염 황산염(non-sea salt sulfate, nss- SO_4^{2-})을 비롯한 기타 비해염 입자들의 농도는 입자상 성분은 모두 해수로부터 온 것이라는 가정 하에 평균 해수 조성으로부터 구하였다.

2.2 연구 방법

2.2.1 정도 관리

이 연구에서는 채취와 분석의 정확성을 검증하기 위해 분석한 양이온과 음이온 농도의 합의 비를 비교하여 정도관리를 수행하였다. 고산 지역 입자 성분 중 유기산 이온 등을 고려하여 전체 자료에서 음이온 합에 대한 양이온 합의 당량 농도 비가 30% 이상 차이 나는 자료는 제외하였다(박민하 등, 2002).

$$0.7 < \frac{\sum \text{양이온}}{\sum \text{음이온}} < 1.3$$

정도관리 결과 $PM_{2.5}$ 의 경우 287개의 자료 중 17.8%에 해당하는 52개의 자료가 제거되어 총 235개의 자료가 남게 되었으며, TSP의 경우 502개의 자료 중 4.2%에 해당하는 21개의 자료가 제거되어 총

481개의 자료가 남게 되었다.

2.2.2 질산염의 농도가 높은 날의 선정

이 연구에서는 1998년 3월부터 2002년 2월까지 총 4년간의 자료 중에서 질산염의 농도가 특히 높게 나타난 68일의 특징을 분석하였다. 먼저 4년을 다시 각각 1년씩 나누어 질산염 농도의 연평균과 표준편차를 구한 후, 질산염의 농도가 평균에서 표준편차 이상으로 초과 하는 날을 질산염의 농도가 높은 날로 선정하여 분석 대상으로 하였다. 그 결과 PM_{2.5}의 경우 22일, TSP의 경우 59일이 선정되었으며, 이 중 13일이 중복되었다. 따라서 총 68일을 선정하여 분석하였다. 표 1에 4년 동안의 PM_{2.5}와 TSP에서의 질산염의 연평균 농도와 표준편차를 나타내었다.

Table 1. Annual mean and standard deviation of nitrate concentration after QA/QC. (unit: $\mu\text{eq}/\text{m}^3$)

Year	PM _{2.5}			TSP		
	No. of data after QA/QC	Mean	S.D.	No. of data after QA/QC	Mean	S.D.
1998	57	0.007	0.007	141	0.030	0.028
1999	63	0.014	0.021	120	0.031	0.021
2000	66	0.028	0.047	96	0.035	0.029
2001	49	0.019	0.020	124	0.035	0.038

3. 결과 및 고찰

3.1 연평균 농도 변화

그림 1에 4년간의 TSP와 PM_{2.5}에서의 질산염의 연평균 농도 변화와 표준편차를 나타내었다. 4년간의 연평균 농도 변화를 살펴본 결과 TSP에서의 질산염의 농도가 PM_{2.5}에서의 질산염 농도보다 모두 높게 나타났다. TSP의 경우 4년간 질산염의 연평균 농도 및 표준편차는 그다지 큰 변화를 나타내지 않았다. 그러나 PM_{2.5}의 경우 1998년 이후로 질산염의 농도가 점차 증가하였으며 2000년에 매우 높은 농도를 나타내었다. 특히 2000년에는 표준 편차도 매우 크게 나타나, 다른 해보다 질산염이 고농도로 나타난 경우가 더욱 많았다는 것을 알 수 있다.

3.2 월평균 농도 변화

그림 2에 4년간의 TSP와 PM_{2.5}에서의 질산염의

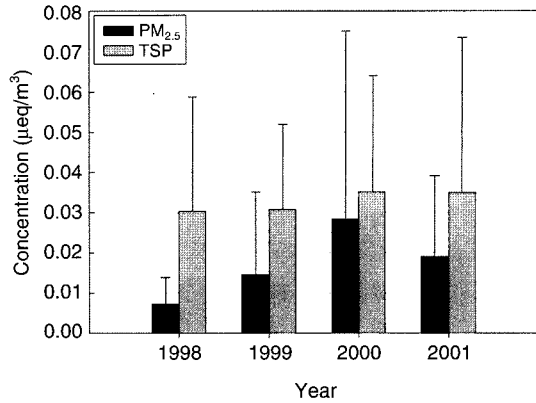


Fig. 1. Variation of annual mean and standard deviation of nitrate concentration in PM_{2.5} and TSP between 1998 and 2002.

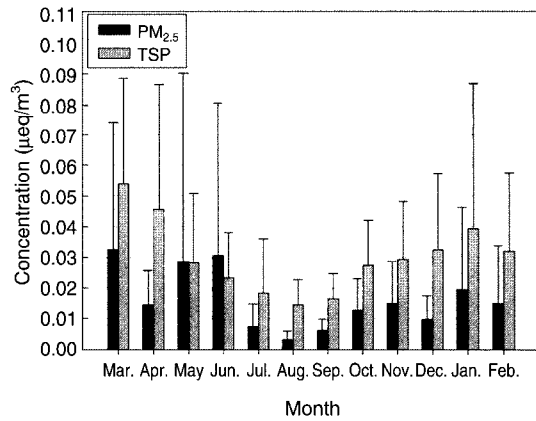


Fig. 2. Variation of monthly mean and standard deviation of nitrate concentration in PM_{2.5} and TSP between 1998 and 2002.

월평균 농도 변화를 나타내었다. 질산염의 농도는 봄철에 최대치를 나타내었으며 여름철에 그 농도가 감소하였다가 다시 겨울이 되면서 농도가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 대체적으로 TSP에서의 질산염의 농도가 PM_{2.5}에서의 질산염 농도보다 높게 나타났지만, 5월과 6월에 이례적으로 PM_{2.5}에서의 질산염 농도가 TSP에서의 질산염 농도를 초과하는 높은 수치를 나타내었다. 이것은 2000년 5월과 6월에 PM_{2.5}에서의 질산염 농도가 매우 높았기 때문인데, 이에 대해서는 3.6절에서 보다 자세히 논하기로 하

겠다.

3.3 이온 성분과의 관련성

3.3.1 PM_{2.5}의 이온 성분과의 관련성

2.2.2절에서 제시한 기준에 의하여 선정된 질산염의 농도가 높게 나타난 22일에 대하여, 질산염이 증가할 때 어떤 이온 성분들이 함께 증가하였는지 이온 농도의 특성을 알아보았다. 질산염 이외의 다른 이온 성분들도 먼저 4년의 기간을 다시 각각 1년씩 나누어 연평균과 표준편차를 구한 후, 해당 날짜에서 각각의 이온 성분의 농도가 평균에서 표준편차 이상으로 초과한 이온을 질산염과 함께 농도가 증가한 이온으로 선정하였다. 그 결과 NH₄⁻, nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺, nss-SO₄²⁻, nss-K⁺ 등의 이온들이 질산염과 함께 농도가 증가한 것을 알 수 있었다.

이들 이온들은 농도 증가에 있어서 두 가지 뚜렷한 경향을 나타내었다. 1998년과 2001년의 경우 질산염의 농도가 증가할 때 주로 nss-Ca²⁺과 nss-Mg²⁺의 농도가 함께 증가하였으며, 1999년과 2000년의 경우 질산염의 농도가 증가할 때 주로 NH₄⁻의 농도가 함께 증가함으로써 서로 다른 경향을 나타내었다. 질산염의 농도가 증가할 때 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺와 NH₄⁻가 함께 증가하는 경우는 매우 드물었다. 전체 22일 중 질산염과 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺가 함께 증가한 날은 총 3일이었으며, 질산염과 NH₄⁻가 함께 증가한 날은 총 12일이었다. 질산염의 농도가 증가할 때 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺, NH₄⁻가 모두 함께 증가하는 경우는 총 2일에 불과했다(그림 3). 따라서 PM_{2.5}에서 나타나는 고농도 질산염은 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺보다는 NH₄⁻와 높은 상관관계가 있는 것으로 생각된다. 이에 대해서는 3.4절에서 보다 자세히 논하기로 하겠다.

nss-K⁺와 nss-SO₄²⁻의 경우 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺와 NH₄⁻만큼 뚜렷한 경향을 나타내지는 않았지만, nss-K⁺의 경우 질산염의 농도가 증가할 때 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺와 함께 농도가 증가하는 경향을 나타내었고, nss-SO₄²⁻의 경우 질산염의 농도가 증가할 때 NH₄⁻와 함께 농도가 증가하는 경향을 나타내었다.

3.3.2 TSP의 이온 성분과의 관련성

TSP의 경우도 2.2.2절에서 제시한 기준에 따라 선

정된 질산염의 농도가 높게 나타난 59일에 대하여 PM_{2.5} 분석과 같은 기준을 적용하여 이온 성분의 농도 특성을 알아보았다. 그 결과 PM_{2.5}와 마찬가지로 NH₄⁻, nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺, nss-SO₄²⁻, nss-K⁺ 등의 이온들이 질산염과 함께 농도가 증가한 것으로 나타났다. 또한 TSP의 이온 성분들도 PM_{2.5}의 경우와 마찬가지로 농도 증가에 있어서 질산염과 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺, 질산염과 NH₄⁻로 나누어 지는 두 가지 경향을 나타내었다. 역시 질산염의 농도가 증가할 때 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺와 NH₄⁻가 함께 증가하는 경우는 매우 드물었다. 그러나, TSP의 경우 질산염과 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺, 질산염과 NH₄⁻로 나누어 지는 일일 특성은 찾아볼 수 있었지만, PM_{2.5}에서처럼 연도별로 특징이 나누어 지지는 않았다.

PM_{2.5}에서 NH₄⁻와 함께 질산염이 증가하는 일수가 12일로 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺와 질산염이 함께 증가한 일수인 3일보다 훨씬 많았던 것과는 달리, TSP에서는 NH₄⁻와 함께 질산염이 증가하는 일수가 15일, nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺와 질산염이 함께 증가한 일수가 27일로 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺와 질산염이 함께 증가한 날이 더 많았다(그림 3). 따라서 TSP에서의 고농도 질산염은 NH₄⁻보다는 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺와 높은 상관관계가 있는 것으로 생각된다. 이에 대해서도 3.4절에서 보다 자세히 논하기로 하겠다. 또한, TSP의 경우 PM_{2.5}와는 달리 질산염과 Na⁺, Cl⁻ 등의 해염성분의 농도가 함께 증가하는 경우도

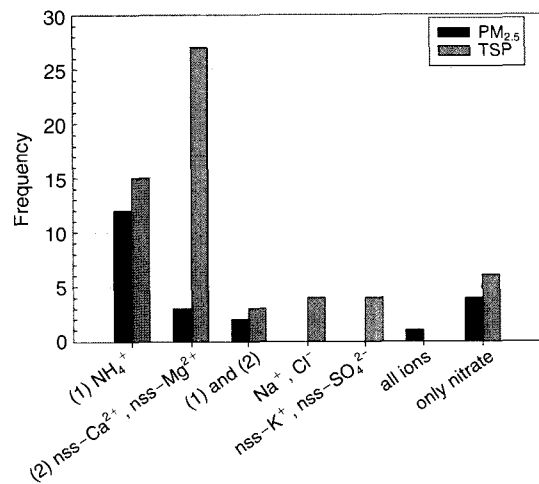


Fig. 3. Frequency of high nitrate concentration cases with other major ions.

Table 2. Annual correlation coefficient between nitrate and other major ion components.

	Correlation coefficient (r) with nitrate							
	Nitrate in PM _{2.5}				Nitrate in TSP			
	1998	1999	2000	2001	1998	1999	2000	2001
NH ₄ ⁻	0.480	0.750	0.769	0.422	0.268	0.210	0.129	0.410
nss-Ca ²⁺	0.286	0.289	0.153	0.363	0.680	0.630	0.704	0.681
nss-Mg ²⁺	0.405	0.105	0.064	0.570	0.566	0.520	0.292	0.648
nss-SO ₄ ²⁻	0.456	0.587	0.361	0.329	0.422	0.290	0.172	0.559
nss-K ⁺	0.431	0.517	0.415	0.541	0.445	0.524	0.478	0.782

4일 있었다.

3.4 상관계수

3.3절의 이온 성과의 관련성 분석 결과, PM_{2.5}의 경우 각 연도 별로 질산염과 다른 이온 성분들 간의 상관관계가 다르게 나타날 것으로 생각되었다. 따라서 각 연도 별로 이온들 간의 상관관계를 좀더 정확히 알아보기 위하여, 각 이온들의 당량농도 전체자료를 바탕으로 이온 성분들 간의 연도별 상관계수를 구해 보았다. 그 결과를 주로 질산염과 함께 농도가 증가한 NH₄⁻, nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺, nss-SO₄²⁻, nss-K⁺의 5가지 이온과 질산염과의 상관계수를 중심으로 정리하여 표 2에 나타내었다.

질산염과 각각의 이온들의 상관계수를 연도별로 살펴보면 다음과 같다.

PM_{2.5}의 경우 1998년과 2001년에는 여전히 NH₄⁻과 높은 상관관계를 나타내내고 있지만, 1999년과 2000년에 비교해보면 상대적으로 낮은 상관관계임을 알 수 있다. 오히려 1998년에는 질산염과 nss-Mg²⁺의 상관관계가, 2001년에는 질산염과 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺의 상관관계가 다른 해에 비해 상대적으로 높게 나타나고 있다. 반면, 1999년과 2000년에는 질산염과 NH₄⁻의 상관관계가 매우 높고 질산염과 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺의 상관관계는 매우 낮게 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 3.3절의 이온 성분 농도 특성 분석 결과와도 일치하는 결과이다. TSP의 경우에는 연도별 특성을 찾아보기 어려웠다.

상관계수를 전체적으로 살펴보면, PM_{2.5}의 질산염은 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺ 보다는 NH₄⁻와 상관관계가 높게 나타났으며, TSP의 질산염은 NH₄⁻ 보다는 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺, nss-K⁺와 높은 상관관계를 나타내었다. 따라서 이 결과 또한 3.3절의 이온 성분 농

도 특성 분석결과와 일치하고 있으며, PM_{2.5}의 질산염은 NH₄⁻와 상관관계가 높으며, TSP의 질산염은 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺, nss-K⁺ 등과 높은 상관관계를 나타낸다는 것을 보여주고 있다.

3.5 요인분석

1998년 3월부터 2002년 2월까지 TSP의 4년간의 당량농도 자료를 바탕으로 요인분석을 실시하였다. 통계 패키지로는 SPSS 8.0을 사용하였으며, 최적인자의 수는 최소 고유값을 기준으로 고유값 1 이상으로 결정하였다. 그리고 Varimax 회전법을 사용하여 산출된 결과를 표 3에 나타내었다.

요인분석 결과 고산지역에 영향을 미치는 주요인은 3가지로 구분되었다. 첫번째 요인은 Na⁺, ss-SO₄²⁻, ss-Ca²⁺, ss-Mg²⁺, ss-K⁺, Cl⁻ 등을 포함하는 해염 성분들로서 전체 인자 중 51.2%의 설명력을 보였다. 두 번째 요인은 NH₄⁻, nss-SO₄²⁻, nss-K⁺ 등을 포함하는 인위적 오염 성분들로서 전체 인자 중 27.7%의 설명력을 보였다. 그리고 마지막 세 번째 요인은 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺ 등을 포함하는 토양 성분들로서 전체 인자 중 10.7%의 설명력을 보였다.

이 기간 동안의 PM_{2.5}의 요인분석 결과는 김나경 등(2003)에 실려있다. PM_{2.5}의 요인분석 결과에서도 해염성분, 인위적 오염물질, 토양성분의 세 요인이 나타났으며 전체 인자 중 각각 50.5%, 24.6%, 9.9%의 설명력을 보였다.

TSP와 PM_{2.5}의 요인분석 결과를 함께 살펴보면 첫번째 요인이 해염성분, 두 번째 요인이 인위적 오염물질, 세 번째 요인이 토양성분으로 분석 결과가 동일하였다. 하지만 질산염에 대해서는 PM_{2.5}와 TSP가 서로 다른 분석 결과를 나타내었다. PM_{2.5}의 경우 질산염이 인위적 오염물질 요인에 포함되어 있지만,

Table 3. Result of factor analysis for aerosol component in TSP.

	Component		
	1	2	3
Na ⁺	0.990	0.008	0.100
ss-SO ₄ ²⁻	0.989	0.008	0.097
ss-Ca ²⁺	0.984	0.015	0.101
ss-Mg ²⁺	0.969	0.038	0.169
ss-K ⁺	0.966	0.046	0.124
Cl ⁻	0.881	-0.187	0.229
NH ₄ ⁻	-0.097	0.947	0.008
nss-SO ₄ ²⁻	0.010	0.915	0.282
nss-K ⁺	0.053	0.814	0.395
nss-Ca ²⁺	0.170	0.120	0.917
nss-Mg ²⁻	0.078	0.183	0.874
NO ₃ ⁻	0.279	0.324	0.705
Eigen Value	6.143	3.330	1.280
Percent of Variance	51.194	27.747	10.664
Cumulative %	51.194	78.941	89.605

TSP의 경우 질산염이 토양성분 요인에 포함되어 있다. 따라서 PM_{2.5}의 질산염은 주로 인위적 오염원에서 배출된 NH₄⁻, nss-SO₄²⁻ 등과 NO_x와의 반응으로

생성된 것으로 생각되며, TSP에서의 질산염은 주로 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺ 등의 토양성분과 NO_x의 표면 반응으로 생성된 것으로 생각된다 (Park *et al.*, 2003; Arimoto *et al.*, 1996).

3.6 역궤적 분석

앞 절들의 연구 결과와 같이 질산염의 농도가 증가한 날은 크게 질산염과 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺가 함께 증가한 경우, 질산염과 NH₄⁻가 함께 증가한 경우로 나누어 볼 수 있었다. 따라서 두 가지 경우에 있어서 이동한 공기의 궤적에 차이가 있는지 알아보기 위하여 공기의 역궤적 분석을 실시하였다.

공기의 역궤적은 NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration)의 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델 (NOAA, 2002)을 이용하여 얻었다. 기상 자료는 FNL 자료 (FiNaL run meteorological data) (NOAA, 2002)를 사용하였으며, 질산염의 농도가 높았던 총 68일에 대하여 각각 96시간의 역궤적을 그렸다. 그리고 1500 m 높이에서의 공기괴의 이동을 기준으로

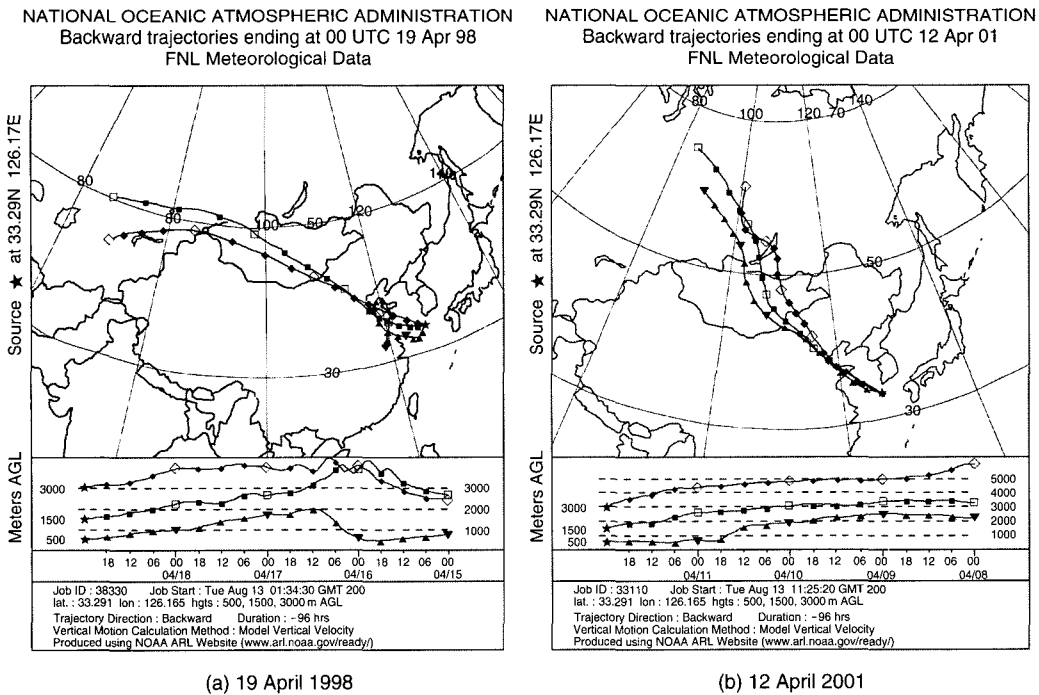
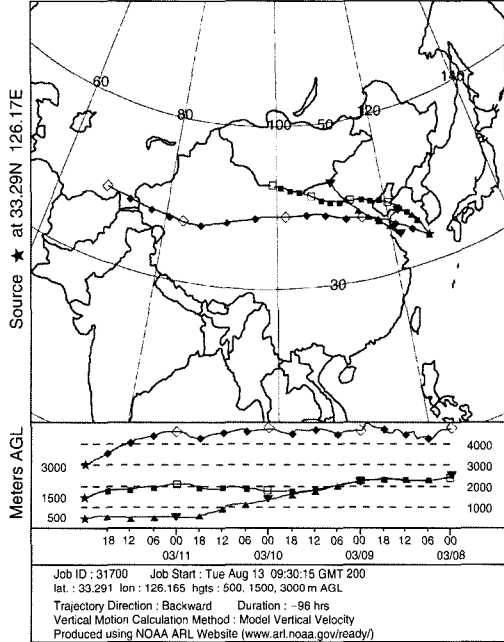


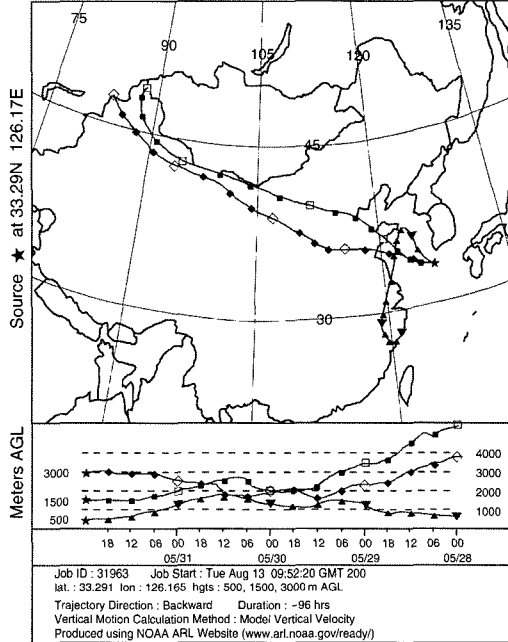
Fig. 4. (a), (b). Air parcel movement moving through Mongolia.

NATIONAL OCEANIC ATMOSPHERIC ADMINISTRATION
Backward trajectories ending at 00 UTC 12 Mar 00
FNL Meteorological Data



(a) 12 March 2000

NATIONAL OCEANIC ATMOSPHERIC ADMINISTRATION
Backward trajectories ending at 00 UTC 01 Jun 00
FNL Meteorological Data



(b) 1 June 2000

Fig. 5. (a), (b) Air parcel movement moving through China.

그 결과를 분석하였다.

역계적 분석 결과 질산염과 $nss-Ca^{2+}$, $nss-Mg^{2+}$ 가 함께 증가한 경우는 대부분 공기피가 북쪽의 러시아 지역에서 발원하여 몽골을 거쳐 이동해왔고(그림 4(a), (b)), 질산염과 NH_4^- 가 함께 증가한 경우는 대부분 공기피가 중국 북서부에서 발원하여 중국 북부 지방을 거쳐 이동해왔으며(그림 5(a), (b)), 일부가 중국 남부 지역을 거쳐 이동해 오는 것을 알 수 있었다(그림 6).

PM_{2.5}의 경우 질산염과 $nss-Ca^{2+}$, $nss-Mg^{2+}$ 가 함께 증가한 3일 모두 공기피가 북쪽의 러시아 지역에서 발원하여 몽골을 거쳐 이동해 왔고, 질산염과 NH_4^- 가 함께 증가한 총 12일의 경우 이 중 6일의 공기피가 중국 북서부에서 발원하여 중국 북부 또는 남부 지역을 거쳐 이동해왔다(그림 7(a)). 또한 앞서 언급한 3.3절과 3.4절의 연구에서와 같이 질산염과 NH_4^- 과의 상관관계가 높게 나타난 1999년과 2000

년의 경우, 질산염의 농도가 높게 나타난 전체 10일 중에서 8일의 공기피가 중국을 통해서 이동해 왔고, 질산염과 $nss-Ca^{2+}$, $nss-Mg^{2+}$ 과의 상관관계가 높게 나타난 1998년과 2001년의 경우, 전체 12일 중 7일의 공기피가 몽골을 거쳐서 이동해 오는 것을 알 수 있었다.

TSP의 경우에는 질산염과 $nss-Ca^{2+}$, $nss-Mg^{2+}$ 가 함께 증가한 27일 중 절반 이상인 14일의 공기피가 북쪽의 러시아 지역에서 발원하여 몽골을 거쳐 이동해 왔다. 또한 질산염과 NH_4^- 가 함께 증가한 경우 총 15일 중 8일의 공기피가 중국 북서부에서 발원하여 중국 북부 또는 남부 지역을 거쳐 이동해 온 것을 알 수 있었다(그림 7(b)). TSP의 경우 PM_{2.5}와 같은 뚜렷한 연도별 특성을 나타내지는 않았으나, 1999년과 2000년에 비해서 1998년과 2001년에 몽골에서 공기피가 이동해 오는 경우가 약간 많았다.

공기피가 북쪽의 러시아 지역에서 발원하여 몽골

을 거쳐오는 경우 사막지역을 거쳐오게 되므로, nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺ 등의 토양 성분을 많이 함유할 수 있다. 따라서, 그 결과 이 경로를 통하여 이동해온 공

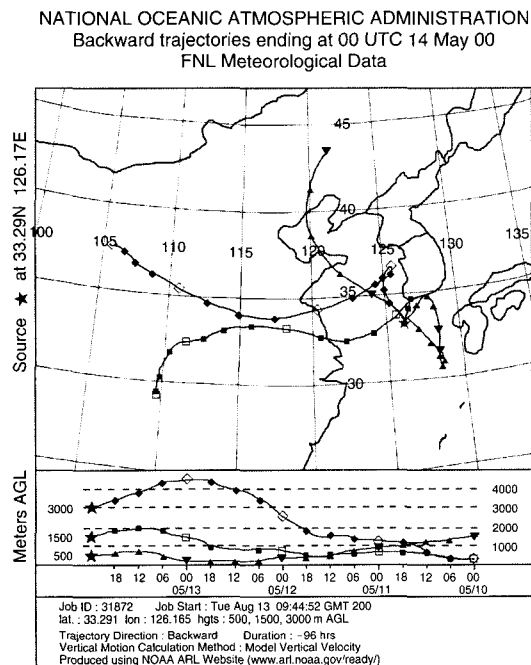


Fig. 6. Air parcel movement moving through South China (14 May 2000).

기괴에 포함된 질산염은 이동 중 토양입자와 NO_x와의 표면 반응에 의하여 생성된 것으로 생각된다.

그러나, 공기괴가 중국 북서부에서 발원하여 중국 북부를 거쳐 이동해 오는 경우는 몽골을 거쳐 오는 공기괴에 비해 상대적으로 공업이 많이 발달한 지역을 거쳐오게 된다. 그러므로 이 경우의 공기괴는 공업지역에서 배출된 인위적 오염물질을 많이 포함하게 된다. 따라서, 이 경로를 통하여 이동해 온 질산염은 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺ 등의 토양성분과 NO_x와의 표면반응에 의한 생성되었다기 보다는, 인위적 오염원에서 배출된 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻ 등과 같은 오염물질과 NO_x와의 반응으로 생성된 것으로 생각된다.

특히 PM_{2.5}에서의 질산염의 농도가 매우 높게 나타난 2000년 5월과 6월은 대부분의 공기괴가 중국 북서부에서 발원하여 중국 북부를 거쳐 이동해오 있었다. 그 중에서도 질산염의 농도가 이례적으로 높게 나타난 2000년 5월 14일의 역계적을 살펴보면(그림 6), 공기괴가 산업시설이 밀집되어 있는 중국 남동부 지역을 거쳐 이동해 오고 있으며, 또한 공기괴의 이동속도도 다른 경우에 비해 매우 느린 것을 알 수 있다. 따라서 2000년 5월과 6월에 PM_{2.5}에서 질산염의 농도가 이례적으로 높았던 것은 공기괴가 산업시설이 밀집되어있는 중국 내륙 지방을 느린 속도로 거쳐오면서, 인위적 오염원에서 배출된 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻ 등과 같은 오염물질과 NO_x가 반응하여 생성

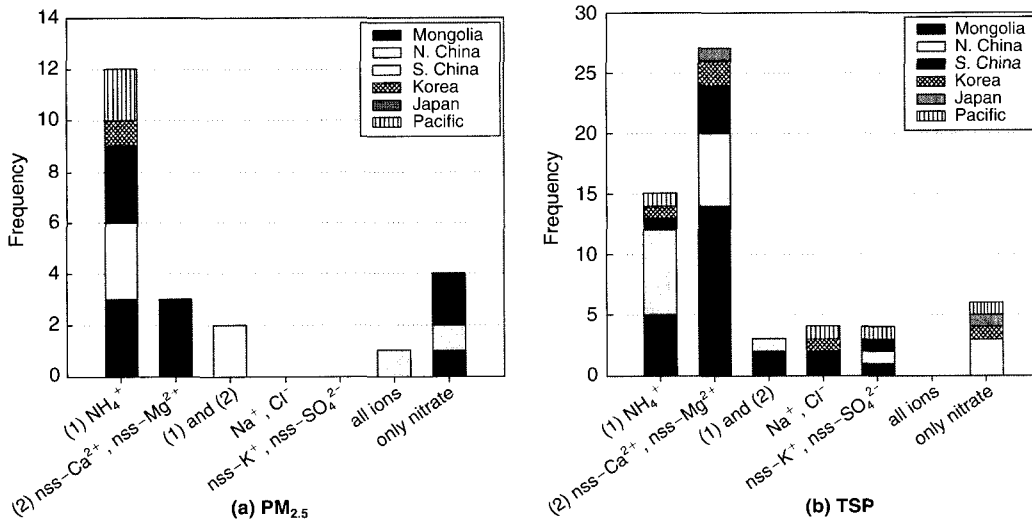


Fig. 7. (a), (b) Frequency of high nitrate concentration cases with other major ions and backward trajectories.

된 질산염을 다량 포함하였기 때문이라고 생각된다. 또한 인위적 오염물질과의 반응에서 생성된 질산염은 입경이 매우 작은 미세 입자의 형태로 생성되므로, TSP보다 PM_{2.5}에서의 질산염 농도에 더 많은 영향을 끼쳤을 것으로 생각된다.

공기의 이동 궤적에 따른 질산염과 기타 이온 성분들 간의 관계를 좀 더 자세히 알아보기 위하여, 이온 성분들의 당량농도를 바탕으로 질산염과 주요 이온 성분들 간의 궤적별 상관관계를 구해보았다. 공기의 이동궤적은 몽골, 중국 북부, 중국 남부를 거쳐오는 세가지 경우로 나누었으며, 그 결과를 질산염과 주요 이온 성분 중심으로 정리하여 표 4에 나타내었다.

결과를 살펴보면, 우선 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺ 등과 같은 토양성분과 질산염의 상관관계는 궤적별로 별다른 경향을 나타내지 않았다. 그러나 NH₄⁻와 nss-SO₄²⁻, nss-K⁺ 등과 같은 인위적 오염물질과 질산염의 상관관계의 경우, 공기궤가 몽골지역 보다 중국 남부 지역에서 이동해 올수록 높은 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 PM_{2.5}와 TSP 모두에서 나타나고 있는데, 특히 PM_{2.5}의 경우 중국 남부 지역에서 공기궤가 이동해 오는 경우 질산염과 NH₄⁻와의 상관관계가 r=0.998로 매우 높았다. TSP의 경우 nss-SO₄²⁻, nss-K⁺ 등과 질산염과의 상관관계도 공기궤가 남쪽에서 이동해 올수록 더 높은 상관관계를 나타내었다.

3.7 봄철 (3월~6월)의 농도 특성

그림 8은 PM_{2.5}와 TSP에서 질산염이 고농도로 나타난 횟수를 월별로 정리하여 나타낸 것이다. 그림을 살펴보면 특히 봄철, 즉 3월에서 6월에 고농도 질산염이 집중적으로 나타나는 것을 알 수 있다. 이것을 정량화 해보면, 질산염이 고농도로 나타난 전체 68

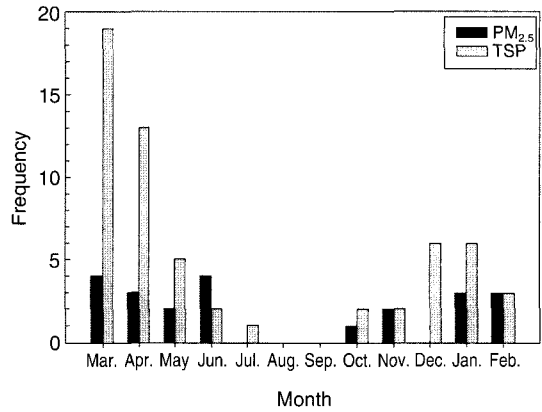


Fig. 8. Monthly high nitrate concentration occurrence frequency.

일 중 44일로 전체의 약 65%에 해당한다. 이 중에서 PM_{2.5}에서 고농도의 질산염이 나타난 경우가 13일, TSP에서 고농도 질산염이 나타난 경우가 39일이었으며, 이 중 8일이 중복되었다.

이때의 공기궤의 이동을 별도로 알아보기 위하여 앞서 3.6절에서 제시하였던 공기의 역궤적 분석 결과 중에서 봄철의 결과만을 따로 살펴보았다. 그 결과 전체 44일 중 몽골을 거쳐오는 경우가 15회, 중국 북부 지역을 거쳐오는 경우가 15회, 중국 남부지역을 거쳐오는 경우가 5회로 전체의 약 80%에 해당하는 35일의 역궤적이 모두 몽골 및 중국 지역에서 발원 및 이동해 오는 것을 알 수 있었다.

따라서 고산지역에서는 주로 봄철에 고농도의 질산염이 관측되며, 이때의 고농도의 질산염은 중국의 영향을 크게 받는 것으로 생각된다.

4. 요약 및 결론

이 연구에서는 1998년부터 2002년까지 제주도 고산에서 측정된 PM_{2.5} 및 TSP의 무기이온 성분 자료 중 질산염의 연평균 농도 변화와 월평균 농도 변화를 살펴보았다. 또한, 그 중에서도 질산염의 농도가 특히 높았던 68일의 이온 성분 농도 특성을 분석하였으며, 공기의 역궤적 분석을 통하여 질산염의 농도 변화와 기상조건과의 관계를 함께 알아보하고자 하였다.

Table 4. Correlation coefficient between nitrate and other major ion components for high nitrate cases.

	Correlation coefficient (r) with nitrate					
	PM _{2.5}			TSP		
	Mongolia	N. China	S. China	Mongolia	N. China	S. China
NH ₄ ⁻	0.113	0.894	0.988	0.076	0.556	0.665
nss-Ca ²⁺	-0.269	0.047	0.124	0.268	0.214	0.366
nss-Mg ²⁺	0.236	-0.087	-0.329	0.177	0.351	-0.017
nss-SO ₄ ²⁻	-0.402	0.502	0.002	0.102	0.595	0.843
nss-K ⁺	-0.139	0.489	-0.209	0.295	0.773	0.901

연구 결과, 대체적으로 TSP에서의 질산염의 농도가 PM_{2.5}에서의 질산염 농도보다 높게 나타났다. PM_{2.5}의 경우 1998년 이후로 질산염의 농도가 점차 증가하였으며 2000년에 매우 높은 농도를 나타내었다.

PM_{2.5}와 TSP의 이온 성분 농도 특성 분석 결과, 질산염의 농도가 증가할 때 NH₄⁻, nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺, nss-SO₄²⁻, nss-K⁺ 등의 이온들이 질산염과 함께 농도가 증가한 것으로 나타났다.

질산염의 농도 증가 경향은 크게 두 가지로 나뉘어 졌는데, 첫째, nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺ 등의 토양성분과 함께 증가하는 경우, 둘째, NH₄⁻ 등의 인위적 오염물질과 함께 증가하는 경우였다. 전자의 경우 주로 TSP에서의 질산염에서 관찰되었으며, 후자는 PM_{2.5}에서의 질산염에서 주로 관찰되었다. 따라서, 전자는 주로 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺ 등의 토양입자와 NO_x와의 표면반응에 의하여 생성된 질산염으로 생각되며, 후자의 경우 인위적 오염원에서 배출된 NH₄⁻, nss-SO₄²⁻ 등과 같은 인위적 오염물질과 NO_x와의 반응으로 생성된 질산염으로 생각된다.

역계적 분석 결과 질산염과 nss-Ca²⁺, nss-Mg²⁺가 함께 증가한 경우는 대부분 공기괴가 북쪽의 러시아 지역에서 발원하여 몽골을 거쳐 이동해왔고, 질산염과 NH₄⁻가 함께 증가한 경우는 대부분 공기괴가 중국 북서부에서 발원하여 중국 북부 지방을 거쳐 이동해왔으며, 일부가 중국 남부 지역을 거쳐 이동해 오는 것을 알 수 있었다.

계절별 특징을 살펴보면 특히 봄철, 즉 3월에서 6월에 고농도 질산염이 집중적으로 나타났는데, 질산염이 고농도로 나타난 전체 68일 중 44일로 전체의 약 65%에 해당하였다. 이때의 공기의 역계적을 살펴본 결과 전체 44일 중 80%에 해당하는 35일의 역계적이 모두 몽골 및 중국 지역에서 발원 및 이동해 오는 것을 알 수 있었다.

따라서 고산지역에서는 주로 봄철에 고농도의 질산염이 관측되며, 이때의 고농도의 질산염은 중국의

영향을 크게 받는 것으로 생각된다.

사 사

이 연구는 환경부와 BK21 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003) 고산에서 측정된 PM_{2.5} 이온 농도 특성: 1998~2002년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(3), 333-343.
- 김용표, 박세욱, 김진영, 심상규, 문길주, 이호근, 장광미, 박경윤, 강창희 (1996a) 고산에서의 1994년 3월~4월 측정연구: (I) 입자상 오염물질의 이동, 한국대기보전학회지, 12(1), 79-90.
- 김용표, 김성주, 진현철, 백남준, 이종훈, 김진영, 심상규, 강창희, 허철구 (1996b) 제주도 고산에서의 1994년 여름 측정: (I) 입자 이온 조성, 한국대기보전학회지, 12(3), 297-305.
- 박민하, 김용표, 강창희 (2002) 비해염 황산염에 대한 질산염의 비로 살펴본 대기오염물질의 변화: 1992~1999년 고산 측정자료, 한국대기환경학회지, 18(3), 247-252.
- Arimoto, R., R.A. Duce, D.L. Savoie, J.M. Prospero, R. Talbot, J.D. Cullen, U. Tomza, N.F. Lewis, and B.J. Ray (1996) Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A, Journal of Geophysical Research, 101, 2011-2023.
- NOAA Air Resources Laboratory (2002) HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model, <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, Silver Spring, MD, USA.
- Park, M.H., Y.P. Kim, and C.H. Kang (2003) Aerosol composition change due to dust storm: Measurements between 1992 and 1999 at Gosan, Korea, Water, Air, and Soil Pollution: Focus, 3, 117-128.