

ABC-EAREX2005 미세 에어러솔의 화학적 특성 Chemical Characteristics of Fine Aerosols During ABC-EAREX2005

송미정 · 이미혜* · 문광주¹⁾ · 한진석¹⁾ · 김경렬²⁾ · 이강웅³⁾

고려대학교 지구환경과학과 대기환경연구소

¹⁾국립환경과학원 대기환경과, ²⁾서울대학교 지구환경과학과

³⁾한국의국어대학교 환경학과

(2006년 5월 2일 접수, 2006년 7월 28일 채택)

M. Song, M. Lee*, K.J. Moon¹⁾, J.S. Han¹⁾, K.R. Kim²⁾ and G. Lee³⁾

Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University

¹⁾*Department of Air Quality Research, National Institute of Environmental Research*

²⁾*School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University*

³⁾*Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies*

(Received 2 May 2006, accepted 28 July 2006)

Abstract

The chemical composition of PM_{2.5} such as SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, K⁺, Na⁺, Mg²⁺, OC, and EC and the concentrations of reactive trace gases including O₃, CO, NO_x, SO₂, and H₂O₂ were measured at Gosan in Jeju Island during March 13~30, as a part of the Atmospheric Brown Clouds-East Asian Regional Experiment 2005 (ABC-EAREX2005). The average mass concentrations of PM_{2.5} was 27.3 µg/m³, of which OC showed the highest concentration as 4.22 µg/m³ and nss SO₄²⁻ was the second highest as 3.34 µg/m³. During that period, average concentrations of CO and O₃ was about 300 ppbv and 56 ppbv, respectively. For the whole experiment, the correlations of CO with SO₄²⁻ and EC were very good, which suggests that CO can be used as tracer for the formation of fine aerosols. Several pollution and dust episodes were identified by the enhancement of CO, OC, EC, nss SO₄²⁻, or Ca²⁺ concentrations or their ratios. In conjunction with factor analysis, air trajectory analysis, and comparison with emission inventories, these results indicate the spring aerosols collected at Gosan was strongly influenced by Asian outflows.

Key words : ABC-EAREX2005, PM_{2.5}, Aerosol precursors, CO, EC, OC, SO₄²⁻, Factor analysis

1. 서 론

최근 동북아시아는 급속히 산업화되고 있는 중국, 인도를 포함하여 인구집중이 심한 지역에서 발생하

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-3290-3178, E-mail : meehye@korea.ac.kr

는 온실기체와 에어러솔의 영향을 직·간접적으로 받고 있는 것으로 확인되고 있다(Ramanathan *et al.*, 2001). 그러나 에어러솔의 생성 과정이나 특성, 인간과 기후에 미치는 영향에 대한 이해는 아주 미흡하다. 따라서 에어러솔에 대한 연구의 노력이 여러 국제적 규모의 관측사업, 즉 INDOEX (Indian Ocean Experiment), ACE-Asia (Aerosol Characterization Experiment-Asia) (Huebert *et al.*, 2003) 등으로 이어졌으며, 이는 인위적 에어러솔의 물리, 화학, 복사 성질에 대한 이해를 향상시킬 수 있는 계기가 되었다. 특히 인도양에서 인위적 에어러솔에 의해 생성된 “갈색구름”이 발견된 이후 아시아 지역의 가스상 및 입자상 오염물질의 거동과 기후에 미치는 영향에 대한 이해를 증진시키기 위한 노력이 계속되고 있다. 2004년에는 세계 50여 기관이 참여한 갈색구름 연구사업 ABC (Atmospheric Brown Clouds)가 시작되었고 ABC의 핵심관측소(super site)로 지정된 제주도 고산에서 2005년 3월 ABC-EAREX (East Asia Regional Experiment) 2005가 수행되었다.

일반적으로 대기 중 인위적 기원의 미세 에어러솔의 농도는 전구물질인 오염기체와 이들이 이동되는 동안의 물리·화학적 변환과정에 의해 결정된다. 특히 봄철 황사 기간에는 중국에서 발생한 모래, 황토, 흙먼지가 강한 바람과 함께 공중으로 올라가 상층의 바람에 의해 장거리 이동되어 우리나라를 포함한 아시아 전역에 영향을 미치게 된다. 따라서 황사 기간에는 대기 중 에어러솔 성분인 광물입자, 탄소성 물질, 무기염 성분의 농도가 매우 높아진다.

대기 중 오염물질의 기원과 화학적 특성은 가스상 성분 및 에어러솔 성분 간의 비를 이용하여 추정할 수 있다. 최근 몇몇의 연구에서 1차 오염물질로써 연소과정에서 생성되는 일산화탄소와 가스상 물질의 전구체에 의해 생성되는 유기탄소의 기율기를 통해 에어러솔의 기원과 2차 에어러솔의 형성 유무를 판단할 수 있다고 제시하였다(Lim and Turpin, 2002; Kim *et al.*, 2000).

본 연구에서는 ABC-EAREX2005 집중측정 기간 동안 제주도 고산에서 오염사례와 황사를 중심으로 공기의 기원과 화학적 변환과정에 따른 봄철 에어러솔의 특성을 알아보려고 한다.

2. 측정 방법

2.1 측정 장소 및 기간

본 연구는 제주도 고산(33.17°N, 126.10°E, 70 m ASL)에서 2005년 3월 13일부터 30일까지 수행되었다. 제주도 고산은 ABC 프로젝트의 핵심관측소로 지정되어 있으며, 중국과 일본, 한국의 경계지역에 위치하여 대기오염물질의 장거리이동 연구에 최적의 위치로 알려져 있다(Carmichael *et al.*, 1997; Chen *et al.*, 1997).

2.2 분석 방법

대기 중 에어러솔의 수용성 무기 이온 성분들은 연속 이온 모니터링 시스템인 Ambient Ion Monitor (URG-9000 Series)를 이용하여 1시간 간격으로 분석되었다. 진공펌프에 의해 흡입된 공기는 AIM의 사이클론을 통해 PM_{2.5}의 미세입자를 선별 채취하고, 디누더(liquid diffusion denuder)로 가스상 물질을 제거한다. 이렇게 걸러진 미세 입자는 포화 챔버(aerosol supersaturation chamber)상에서 뜨거운 증기를 쏘여 수분으로 포화시키고, 유리코일로 구성된 관성 입자 분리기(inertial particle separator)에서 액상으로 전환된 뒤 이온크로마토그래피에 주입된다. PM_{2.5} 내의 이온 성분 중 양이온으로는 Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 음이온으로는 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻의 총 8종이 분석되었으며 검출한계는 0.02 µg/m³이다.

PM_{2.5} 내의 유기탄소(OC)와 원소탄소(EC)의 농도는 TOT (thermal-optical transmission) 방식을 이용한 semi-continuous carbon analyzer (Sunset Lab., OCEC)를 사용하여 1시간 간격으로 연속 측정된 결과를 사용하였다. 이때 가스 및 온도 조건은 NIOSH method 5040의 측정 프로토콜을 수정하여 사용하였다(문광주 등, 2005).

O₃, NO_x, SO₂, CO와 같은 가스상 물질은 각각 TEI 49C, TEI 42C, TEI 43C, TEI 48C를 이용하여 10분 간격으로 평균한 자료를 얻었으며, 모든 측정 결과는 에어러솔 측정 간격에 맞추어 1시간 간격으로 평균하여 사용하였다. ABC-EAREX2005 캠페인의 주요 목적 중의 하나는 ABC에 참여하는 여러 기관에서 사용하는 기기의 비교·보정이었다. 이에 따라 오존과 CO의 비교와 검증이 실시되었다. 오존 측정

Table 1. Summary measurements of the particulate and gaseous chemical species.

Phase	Species	Instruments	Time resolution
Aerosol (PM _{2.5})	Inorganic components	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻	Ambient Ion Monitor
	Organic components	OC, EC	Semi-continuous carbon analyzer
Gas	O ₃ , NO _x , SO ₂ , CO	TEI 49C, TEI 42C, TEI 43C, TEI 48C	10 minutes
	H ₂ O ₂	Glass coil sampler / HPLC	10 minutes

기기 (TEI 49C)는 국립환경과학원에 있는 오존 일차 표준 분광기 (Ozone Standard Reference Photometer)로 보정을 실시한 뒤 제주도에서 측정이 실시되었다. CO (TEI 48C)의 경우 base line이 계속 증가하는 경향이 있으므로 이에 대한 보정을 위해 1시간에 10분씩 zero air가 주입되도록 하였다. 자료 수집과 기기 제어는 LabView를 이용하여 자동으로 실시하였다.

대기 중 과산화수소 (H₂O₂)는 유리코일 샘플러 (glass coil sampler)를 이용하여 포집하였고, 형광검출기와 효소를 이용한 HPLC 시스템을 이용하여 분석하였다. 이때 HPLC 신호는 자료 수집 프로그램인 ds-CHROM 2000 (도남)을 이용하여 10분 간격으로 수집·저장되어 1시간 간격으로 분석하였다. 표 1에 성분별 분석법을 정리하였다.

3. 결과 및 고찰

고산 기상대에서 측정된 3월 13일부터 30일까지 고산의 평균 기온은 8.48°C였고, 풍속은 11.2 m/s, 상대습도는 65.3%였다. 풍향은 이동성 고기압의 영향을 받는 봄철의 특성상 변화가 심했으나 약 50% 이상이 북풍과 북북서풍인 것으로 나타났다(그림 1).

그림 2에 측정기간 동안 가스상 성분과 입자상 성분들의 농도를 나타내었다. 가스상 성분의 평균 농도는 O₃ 55.78 ppbv, CO 301.44 ppbv, SO₂ 5.47 ppbv, NO_x 6.05 ppbv로 나타났다. PM_{2.5}의 평균 농도는 27.3 µg/m³였으며, PM_{2.5} 내의 성분 중 OC의 평균 농도가 4.22 µg/m³으로 가장 높았다. 수용성 무기 이온은 nss SO₄²⁻ 3.34 µg/m³, NH₄⁺ 1.38 µg/m³, NO₃⁻ 1.14 µg/m³, Ca²⁺ 0.22 µg/m³, Mg²⁺ 0.08 µg/m³이었다. 또한 EC는 1.00 µg/m³로 나타났다.

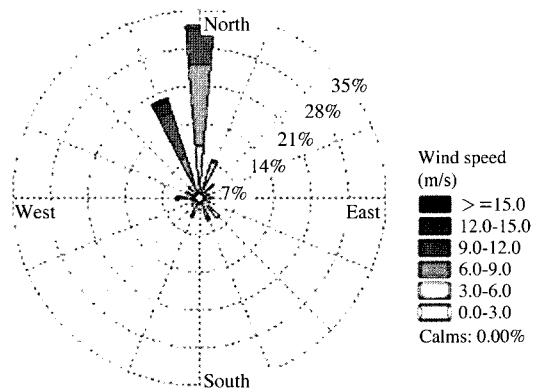


Fig. 1. Wind speed and direction during ABC-EAREX 2005.

3.1 미세 입자의 화학적 조성 특징 : 생성원, 이동, 변환과정

본 연구에서 측정된 주요 성분들 간의 상관관계를 살펴보았다. 일반적으로 CO는 대기 중에서 수명이 수개월 정도로 비교적 길어 (Holloway *et al.*, 2000) 오존 생성과정에서 오염물질 생성원의 추적자로 이용되고 있다. 본 연구 결과에서, CO와 EC, CO와 nss SO₄²⁻의 상관성이 높은 것으로 나타났다(그림 3). 이는 CO가 오존 뿐 아니라 에어러솔의 추적자 역할도 할 수 있는 가능성을 제시하는 것이다. CO와 높은 상관성을 보였던 EC와 비교해 OC는 낮은 상관성을 나타냈다. 이것은 1차적인 발생원 외에 공기의 이동 중 VOCs의 산화 등에 의한 2차적인 변환과정에 의해서도 OC가 생성되기 때문인 것으로 보인다. 2000년 기준 아시아 지역의 OC와 EC 배출량은 그 비가 중국이 우리나라와 일본보다 2배 이상 높은 3.2로 추정되고 있다 (Streets *et al.*, 2003). ABC-EAREX2005

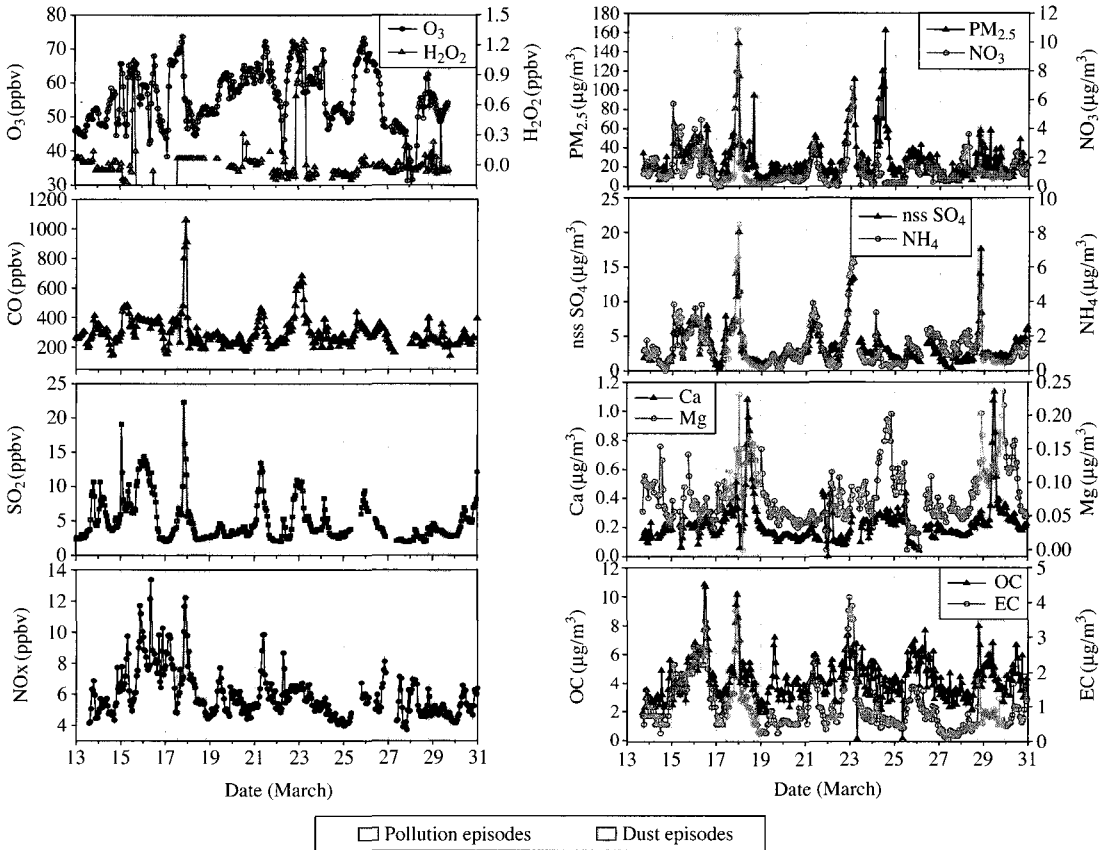


Fig. 2. Concentrations of gases and aerosol compositions.

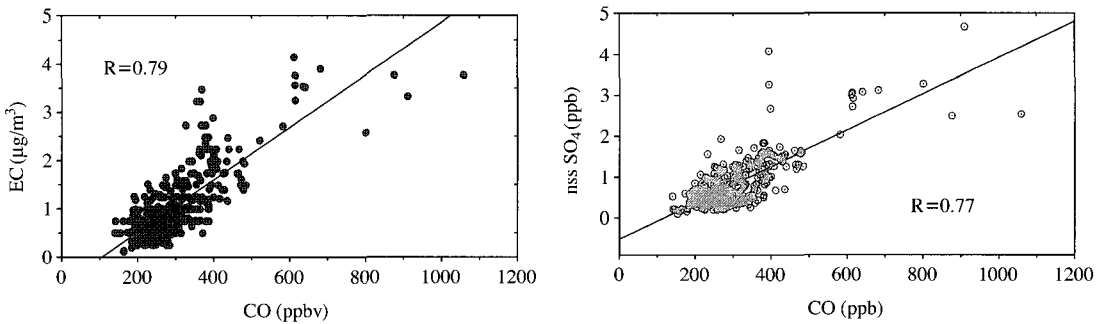


Fig. 3. Correlation between CO and EC and non sea salt sulfate for the whole experiment.

동안 측정된 $PM_{2.5}$ 내의 OC와 EC의 평균농도는 각각 $4.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 반면 2001년 3~4월 수행된 ACE-Asia 동안 고산에서 채취된 TSP 중

의 OC와 EC의 평균 농도는 각각 $7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Simoneit *et al.*, 2004)이었다. 이 때 선상관측을 통해 우리나라 근처 동해에서 측정된 $PM_{1.0}$ 중의

OC와 EC의 농도는 각각 $4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 (Lim *et al.*, 2003) 본 연구 결과와 상당히 유사하다. 측정 결과 모두 OC/EC의 비가 배출량 비보다 현저히 높다. 이는 OC의 2차적인 생성원에 대한 간접적 증거라 할 수 있다.

또한 OC는 대기 중에서 수명이 5일 이하 (Cooke *et al.*, 2002)로 짧기 때문에 오존 연구에서와 유사하게 CO와 OC의 비를 통해 에어러솔의 발생원을 추적하는데 이용할 수 있다 (Maria *et al.*, 2003). 본 연구에서 측정된 OC와 CO 사이의 관계는 전체 측정 기간 중 탄소 무계로 환산된 CO/OC의 비가 약 17로 산출되었다 (그림 4). 배출량으로 산정된 아시아 지역의 CO와 OC 사이의 비를 살펴보면 중국은 약 15, 우리나라는 약 43으로 나타난다 (Streets *et al.*, 2003). 이는 OC의 2차적인 생성원을 고려하더라도, 본 연구 기간 동안 채취된 공기가 중국의 영향을 크게 받았음을 제시하는 것이다. 또한 그림 4의 CO와 OC의 관계에서 보인 CO의 절편은 배경농도를 의미

하며 약 $80 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ 즉, 154 ppbv로 나타났다. 이는 1994년 항공기 관측으로 추정된 해양경계층 아시아 지역의 배경농도인 92 ppbv (Talbot *et al.*, 1997)보다는 높은 값이다. 그러나 최근 타이완에서 측정된 표층 농도를 기준으로 산출된 아시아 지역 배경농도인 235 ppbv보다는 낮은 값을 나타냈다 (Lin *et al.*, 2005).

미세 에어러솔 함량의 21.5%를 차지하는 주요 무기 성분인 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 간의 결합 형태를 추정하기 위해 이온화합물의 화학양론비를 이용하여 실제 측정값과 비교하였다. 모든 NO_3^- 가 NH_4NO_3 형태로 존재한다는 가정 하에 SO_4^{2-} 는 (1) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 (2) NH_4HSO_4 로 존재하는 2가지 경우로 나누어 각각 암모니아의 농도를 계산하였다 (Chow *et al.*, 1996). 그리고 (1)과 (2)의 경우에 대해 계산된 암모니아의 농도를 측정된 암모니아 농도와 비교하였다 (그림 5). 두 경우 모두 선형성이 높게 나타났으며, 특히 (1)의 경우 그 비가 0.95로 거의 1에 가까운 값을 나타내는 것이 확인되었다. 이로부터 $\text{PM}_{2.5}$ 중 수용성 이온은 대부분이 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 형태로 존재하지만 NH_4HSO_4 의 형태로도 상당 부분 존재하는 것으로 나타났다.

입자상 성분의 기원을 알아보기와 가스상 성분과 함께 다변량 통계분석인 요인분석 (factor analysis)을 실시하였다 (표 2). 전체 variance의 71.4%를 나타내는 3개의 factor를 표 2에 나타내었다. 전체의 약 44.6%를 차지하는 factor 1은 가스 성분 중 CO, SO_2 , NO_x 와 함께 1차 에어러솔인 EC, SO_2 와 NO_x 등의 화학적 변환과정에 의해 생성되는 SO_4^{2-} 와 NO_3^- , 그리고 biomass burning에 의해 생성되는 것으로 알려

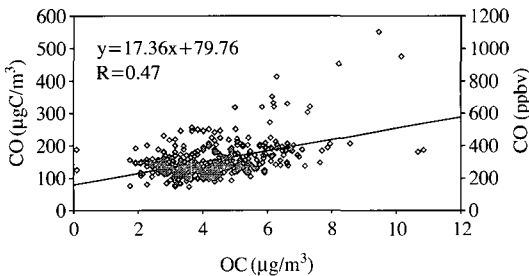


Fig. 4. Correlation between CO and OC for the whole experiment.

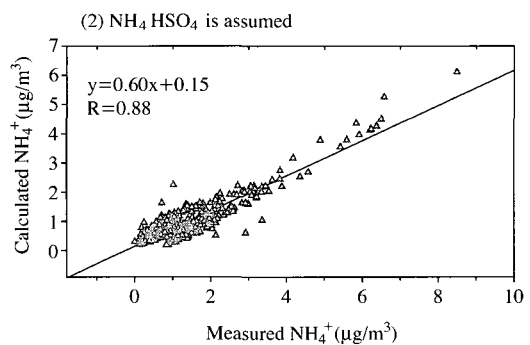
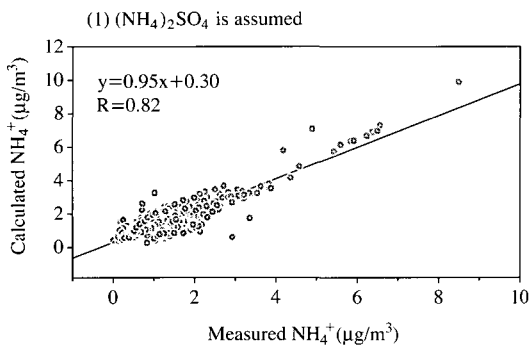


Fig. 5. Comparison between calculated and measured ammonium concentrations for the whole experiment (see text for details).

진 K⁺ (Maxwell-Meier *et al.*, 2004) 등이 높은 값을 보였다. 이는 제주도에서 봄철에 채취된 미세 에어러솔이 주로 인위적 생성기원을 가짐을 지시한다. Factor 2에서는 해염 입자의 주요 성분인 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺이 높은 값을 보였다. Factor 3에서는 Ca²⁺이 가장 큰 음의 값을 보이며 O₃과 역의 상관관계를 보였다. O₃은 광화학 작용으로 생성되므로 그 반응이 일어나는 동안 2차 에어러솔이 생성될 수 있다. 요인 분석 결과 미세 에어러솔은 주로 기체상 전구물질의 산화과정에서 생성되었음을 알 수 있는데 오존은 이 변환과정을 반영하는 것으로 보인다. Ca²⁺의 농도는 황사가 관측되었을 때 급격히 증가하였고, 이때 광화학 작용을 방해하는 요인으로 작용하여 오존과는 역의 상관관계를 나타내는 것으로 보인다. 그러므로 봄

철 제주도 고산에서 측정된 PM_{2.5}의 성분은 대기 중으로 배출된 오염물질들의 화학적 변환과정, 해염, 황사 등에 의해 결정되는 것임을 알 수 있다.

3.2 사례 연구

전체 측정 기간 중 15~16일과 22~23일에는 입자상 및 가스상 성분 농도가 모두 높아지는 오염된 공기 덩어리 (pollution plume)가 관측되었으며 17~18일, 29일에는 약한 황사 (dust plume)가 오염된 공기덩어리와 함께 관측 되었다. 이 두 가지를 오염사례와 황사사례로 구분하여 살펴보았다.

3.2.1 오염 사례

3월 15~16일과 22~23일 기간 중 OC와 EC, nss SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ 등 에어러솔의 농도의 증가와 함께 CO, NO_x, SO₂ 등의 가스상 전구물질과 오존, 퍼록사이드 등의 광화학 생성물의 농도도 증가하였다. 그림 3에 CO와 EC의 회귀선 위로 나타나는 CO에 비해 EC의 값이 큰 자료들이 오염사례 기간 중 관측된 값들이다. 그림 6에 기체상 전구물질과 에어러솔 성분의 비를 시계열로 나타내어 보았다. 이 기간 중 SO₂/NO_x와 NO₃/NO_x의 비가 높은 값을 나타내었다. 특히, SO₂/NO_x 비는 오염사례 기간과 황사 기간에 높이 증가하였고 15일에 최고값을 보였다. SO₂와 NO_x의 배출량 비를 비교해 보면 중국이 약 1.3으로 추정되는데 이는 우리나라나 일본에 비해 (0.5 이하) 현저하게 높은 값으로 이 오염 사례 동안 제주도에서 관측된 공기는 중국의 영향을 크게 받았음을 시사하는 것이다. 첫 번째 오염사례 동안 CO의 농도에 비해 EC와 OC 증가가 현저하며 특히 OC는 측정 기간 중 가장 높은 값을 나타냈다. 반면, 두 번째 오

Table 2. Result of factor analysis with varimax rotation.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
EC	0.922	-0.016	0.063
NH ₄ ⁺	0.916	-0.095	0.096
CO	0.893	0.059	0.051
nss SO ₄ ²⁻	0.882	0.030	0.015
NO ₃ ⁻	0.866	-0.022	0.014
SO ₂	0.807	0.048	0.279
NO _x	0.725	-0.055	0.097
OC	0.700	-0.187	-0.192
K ⁺	0.662	0.192	0.121
Na ⁺	-0.013	0.942	-0.007
Cl ⁻	0.008	0.851	-0.223
Mg ²⁺	-0.025	0.558	-0.713
Ca ²⁺	0.075	0.063	-0.858
O ₃	0.335	-0.042	0.530
Percent of total variance	44.56	14.43	12.37

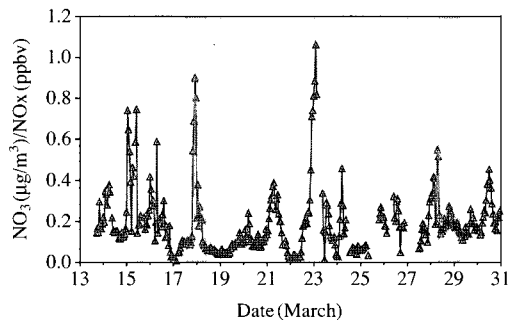
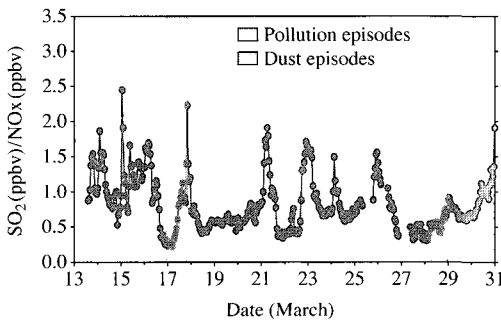


Fig. 6. Variations of ratios for selected aerosol species during ABC-EAREX2005.

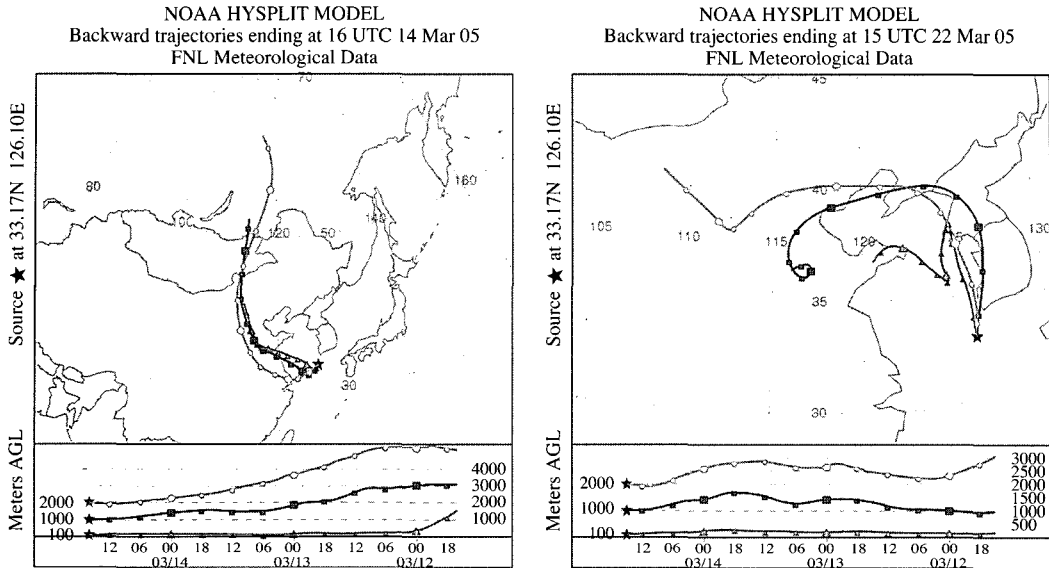


Fig. 7. Three-day backward air mass trajectories of March 15 and March 23.

염사례에서는 nss SO₄²⁻와 NH₄⁺ 등 이차 에어러솔의 농도가 크게 증가하였고(그림 2), 또한 질소산화물인 NO₃/NO_x가 최고값을 나타내었다.

NOAA HYSPLIT 공기의 역궤적분석(backward trajectory)을 이용하여 두 번의 오염사례 동안 공기의 궤적을 알아보았다. 그림 7은 3월 15일 01시와 23일 00시에 대한 72시간 동안의 공기의 이동을 보여준다. 15일은 공기가 북경 근처를 거치며 중국 남쪽과 황해 연안을 거쳐 왔다. 23일에는 전날 전선이 통과하며 비가 온 뒤 상층의 공기는 중국 북쪽을 거쳐 한반도를 지나 비교적 느리게 제주도도 이동해왔음을 알 수 있다. 이때 100m의 궤적은 우리나라 연안을 따라 움직이며 황해 상에 오래 머문 것으로 나타난다. 이런 aging 효과가 과산화수소의 농도와 NO₃/NO_x 비, 이차 에어러솔 농도에 반영된 것으로 추정된다. 따라서 두 번의 오염사례 동안 공기의 기원과 이동과정에 따라 조성이 다르게 나타난 것을 알 수 있다.

3. 2. 2 약한 황사 사례

3월 17~18일, 29일 2번의 약한 황사가 관측되었는데, 이 기간 동안 입자상 성분과 가스상 성분의 농도가 높게 측정되었다. 두 번의 황사기간 모두 nss SO₄/SO₂의 비가 현저하게 상승하였고(그림 8) Ca²⁺

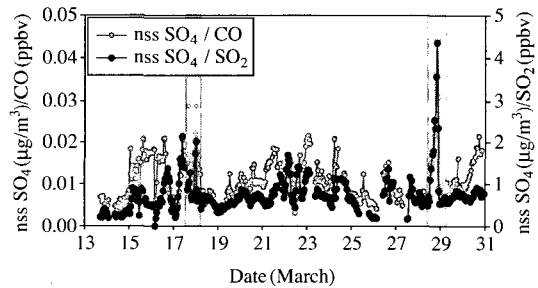


Fig. 8. Variations of ratios of nss SO₄ to CO and SO₂.

의 농도 또한 크게 증가하였다. 주목할 만한 것은 nss SO₄²⁻의 농도가 최고로 상승하고 약 12시간 후 Ca²⁺의 최고 농도가 나타난 것이다(그림 2). CO, NO_x 등의 가스상 오염물질과 NH₄⁺, K⁺ 등의 최고 농도는 nss SO₄²⁻의 최고 농도와 함께 관측되었다. 따라서 두 번의 황사 모두 오염된 공기덩어리를 수반하며 나타났으며 nss SO₄²⁻는 앞선 pollution plume에서, Ca²⁺은 뒤에 이은 dust plume에서 현저하게 상승한 것으로 보여 진다. Ca²⁺이 증가할 때 다른 에어러솔 성분은 크게 변하지 않았다. 이 현상은 역궤적 분석을 통해 더 자세하게 살펴볼 수 있다.

그림 9에 nss SO₄²⁻가 증가한 시기(3월 17일 23시,

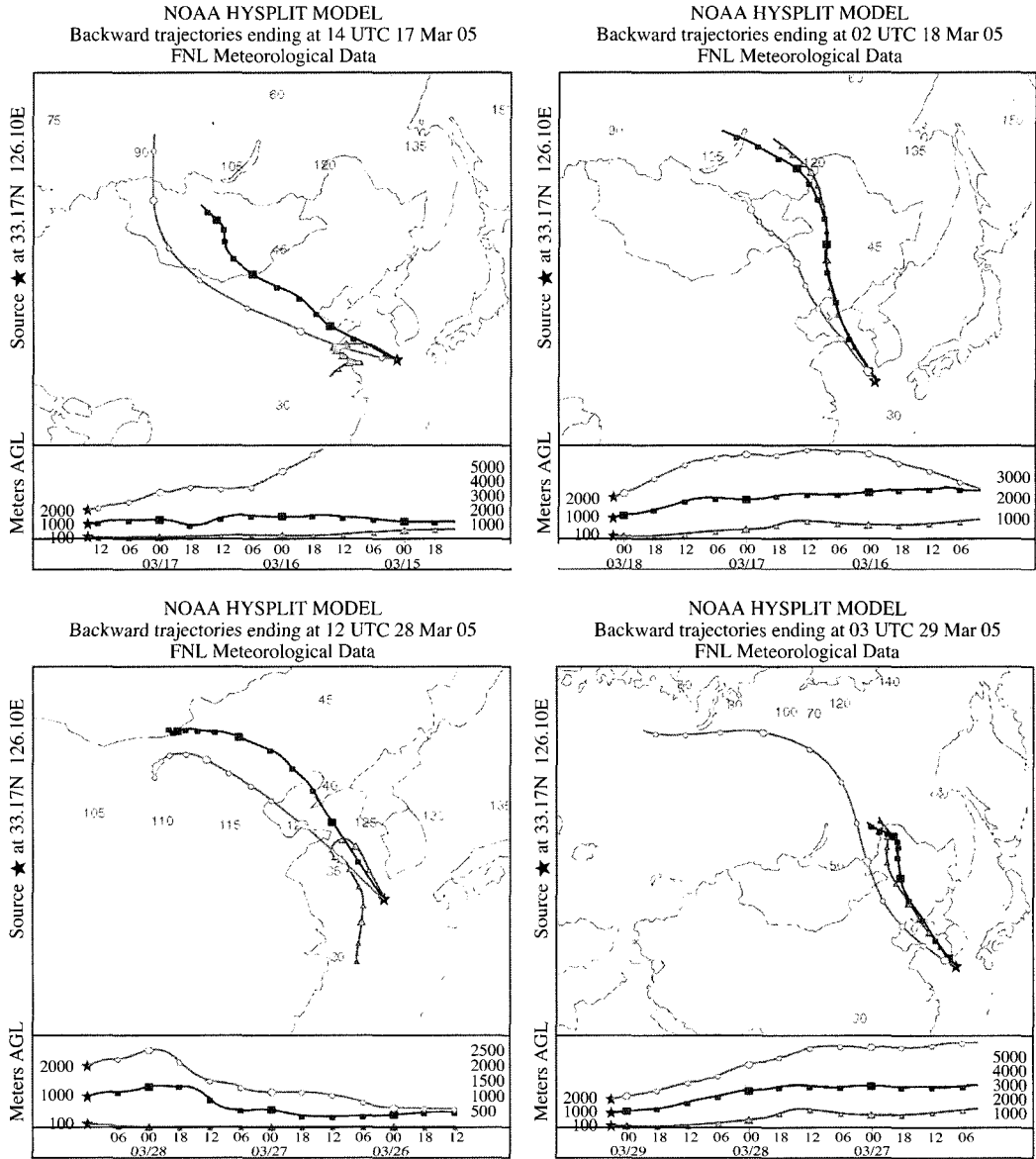


Fig. 9. Three-day backward air mass trajectories of March 17, 18, 28, and 29.

3월 28일 21시)와 Ca^{2+} 농도가 증가한 시기(3월 18일 11시, 3월 29일 12시)의 공기 궤적을 100 m, 1,000 m, 2,000 m 3개의 고도에 대해 나타내었다. 두 번의 황사 현상 모두 전선이 통과한 후 나타났으며, 이차 에어러솔이 증가한 시각의 표층(100 m) 궤적은 상층과 경로가 다르게 나타났다. 상층은 이미 발원지를 거쳐 오지만 표층의 경우 17일은 중국 양자강 근처

를 지나 주로 황해에서 머물고, 28일 역시 육지와 만나지 않은 채 중국과 가까운 황해 상에 머물고 있다. 그런 후 상층과 표층의 궤적이 같아지면 Ca^{2+} 의 최고값이 나타났다. 우리나라에서 측정된 에어러솔 조성은 주로 TSP를 24시간 채취하여 분석한 것으로 황사가 나타날 때 $nss\ SO_4^{2-}$ 와 Ca^{2+} 의 농도가 함께 증가하며 중금속의 농도도 증가하는 것으로 관측되

어 왔었다(Choi *et al.*, 2001). 본 연구에서는 PM_{2.5}를 1시간 간격으로 분석한 것으로 SO₂에 대한 nss SO₄²⁻의 증가가 뚜렷하게 나타날 뿐 아니라 Ca²⁺ 피크가 구분되어 나타났다. 그림 8에 nss SO₄/SO₂와 nss SO₄/CO의 비도 황사 사례 기간 중 역시 가장 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 29일 사례는 17일과는 달리 이차 에어러솔 성분이 증가할 때 기체상 전구물질의 증가가 미미하여 nss SO₄/SO₂와 nss SO₄/CO의 비가 가장 크게 증가하였다. 이것은 그림 9에 보이듯이 표층의 공기가 육지와와의 접촉 없이 3일 이상을 황해에 머물러 화학적으로 aged되었기 때문인 것으로 보인다.

4. 결 론

ABC-EAREX2005 동안 제주도 고산에서 주요 기체상 성분과 PM_{2.5} 에어러솔의 수용성 무기 이온 및 탄소성분을 분석하였다. 3월 13~30일 사이 PM_{2.5}의 평균 농도는 27.3 µg/m³로 이 중 OC가 평균 4.22 µg/m³으로 가장 높았으며, 다음은 nss SO₄²⁻가 3.34 µg/m³로 무기이온 성분 중 가장 높았다. CO와 오존의 평균 농도는 약 300 ppbv와 56 ppbv로 나타났다.

가스상 성분과 입자상 성분 사이의 요인분석과 상관분석 결과는 봄철 제주도의 미세 에어러솔이 주로 인위적으로 배출된 오염물질이 대기 중에서 변환되며 생성되었음을 제시한다. CO는 nss SO₄²⁻, EC와 높은 상관성을 보여 미세 에어러솔 생성원의 추적자로 이용될 수 있음을 확인하였다. 측정 기간 중 기체상 전구물질과 에어러솔 성분이 현저하게 증가하는 순수 오염사례와 오염 공기 덩어리가 수반된 황사 사례가 관측되었다. 3월 15~16일과 22~23일의 두 오염 사례 중 첫 번째 기간에는 OC의 증가가 현저하며 CO에 대한 EC의 증가도 크게 나타났다. 두 번째 기간에는 이차 에어러솔의 증가가 현저하였다. 17~18일과 19일 두 번의 황사는 오염 사례를 수반하여 나타났다. 먼저 나타난 오염 공기 덩어리에서는 nss SO₄²⁻를 비롯한 이차 에어러솔이 현저하게 증가하였고, 몇 시간 후 Ca²⁺의 농도가 높이 증가하였다. 첫 번째 황사 사례에서는 CO를 비롯한 전구물질의 농도 증가가 현저하나 두 번째 사례에서는 전구물질의 증가 없이 nss SO₄/SO₂의 비가 현저히 증가하였다.

따라서 기체상 전구물질과 PM_{2.5}의 1시간 조성 분석으로 봄철 동북아시아 지역 미세 에어러솔 조성의 특성을 규명할 수 있었다. 통계분석과 배출량 자료와의 비교, 공기의 역계적 분석을 통해 미세 에어러솔 조성은 공기의 기원과 이동 경로, 전구물질의 배출과 화학적 변환의 정도에 따라 크게 달라지는 것으로 나타났다. 그리고 이러한 결과는 본 연구 기간 동안 미세 에어러솔 성분을 결정하는데 중국의 영향이 지배적이었음을 제시한다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 선도기초과학연구실(ABRL) 사업 지원으로(R14-2002-049-01003-0) 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 분광주, 한진석, 공부주, 이민도, 정일록 (2005) ABC-EAREX2005 기간 동안 제주도 고산지역 대기 중 가스상 및 입자상 물질의 분포특성, 한국대기환경학회지, 21(6), 675-687.
- Carmichael, G.R., M.S. Hong, H. Ueda, L.L. Chen, K. Murano, J.K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shim (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102, D5, 6047-6061.
- Chen, L.L., G.R. Carmichael, M.S. Hong, H. Ueda, S. Shim, C.H. Song, Y.P. Kim, R. Arimoto, J. Prospero, D. Savoie, K. Murano, J.K. Park, H. Lee, and C. Kang (1997) Influence of continental outflow events on the aerosol composition at Cheju Island, South Korea, *J. Geophys. Res.*, 102, 28551-28574.
- Choi, J.C., M. Lee, Y. Chun, J. Kim, and S. Oh (2001) Chemical composition and source signature of spring aerosol in Seoul, Korea, *J. Geophys. Res.*, 106, 18067-18074.
- Chow, J.C., J.G. Watson, Z. Lu, D.H. Lowenthal, C.A. Frazier, P.A. Solomon, R.H. Thuillier, and K. Magliano (1996) Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAOS/AUSPEX, *Atmospheric Environment*, 30(12), 2079-2112.

- Cooke, W.F., V. Ramaswamy, and P. Kasibhatla (2002) A general circulation model study of the global carbonaceous aerosol distribution, *J. Geophys. Res.*, 107(D16), 4279, doi:10.1029/2001JD001274.
- Holloway, T., H. Levy, and P. Kasibhatla (2000) Global distribution of carbon monoxide, *J. Geophys. Res.*, 105(D10), 12123-12147.
- Huebert, B.J., T. Bates, P.B. Russell, G. Shi, Y.J. Kim, K. Kawamura, G. Carmichael, and T. Nakajima (2003) An overview of ACE-Asia: Strategies for quantifying the relationships between Asian aerosols and their climatic impacts, *J. Geophys. Res.*, 108(D23), 8633.
- Kim, Y.P., K.C. Moon, and J.H. Lee (2000) Organic and elemental carbon in fine particles at Kosan, Korea, *Atmospheric Environment*, 3309-3317.
- Lim, H.J. and B.J. Turpin (2002) Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta: Results of time-resolved measurements during the Atlanta supersite experiment, *Environ Sci. Technol.*, 36, 4489-4496.
- Lim, H.-J., B.J. Turpin, L.M. Russell, and T.S. Bates (2003) Organic and elemental carbon measurements during ACE-Asia suggest a longer atmospheric lifetime for elemental carbon, *Environ Sci. Technol.*, 37, 3055-3061.
- Lin, C.Y., S.C. Liu, C.C.K. Chou, S.J. Huang, C.M. Liu, C. H. Kuo, and C.Y. Young (2005) Long-range transport of aerosols and their impact on the air quality of Taiwan, *Atmospheric Environment*, 39(33), 6066-6076.
- Maria, S.F., L.M. Russell, B.J. Turpin, R.J. Porcja, T.L. Campos, R.J. Weber, and B.J. Huebert (2003) Source signatures of carbon monoxide and organic functional groups in Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment (ACE‐Asia) submicron aerosol types, *J. Geophys. Res.*, 108(D23), 8637, doi:10.1029/2003JD003703.
- Maxwell-Meier, K., R. Weber, C. Song, D. Orsini, Y. Ma, G. R. Carmichael, and D.G. Streets (2004) Inorganic composition of fine particles in mixed mineral dust-pollution plumes observed from airborne measurements during ACE-Asia, *J. Geophys. Res.*, Vol. 109, No. D19, D19S07 10.1029/2003JD004464.
- Ramanathan, V., P.J. Crutzen, J. Lelieveld, A.P. Mitra, D. Althausen, J. Anderson, M.O. Andreae, W. Cantrell, G.R. Cass, C.E. Chung, A.D. Clarke, J.A. Coakley, W.D. Collins, W.C. Conant, F. Dulac, J. Heintzenberg, A.J. Heymsfield, B. Holben, S. Howell, J. Hudson, A. Jayaraman, J.T. Kiehl, T.N. Krishnamurti, D. Lubin, G. McFarquhar, T. Novakov, J.A. Ogren, I.A. Podgorny, K. Prather, K. Priestley, J.M. Prospero, P.K. Quinn, K. Rajeev, P. Rasch, S. Rupert, R. Sadourny, S.K. Satheesh, G.E. Shaw, P. Sheridan, and F.P.J. Valero (2001) Indian Ocean experiment: An integrated analysis of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze, *J. Geophys. Res.*, 106(D22), 28371-28398.
- Simoneit, B.R.T., M. Kobayashi, M. Mochida, K. Kawamura, M. Lee, H.-J. Lim, B.J. Turpin, and Y. Komazaki (2004) Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign, *J. Geophys. Res.*, VOL. 109, D19S10, doi:10.1029/2004JD004598.
- Streets, D.G., T.C. Bond, G.R. Carmichael, S.D. Fernandes, Q. Fu, D. He, Z. Klimont, S.M. Nelson, N.Y. Tsai, M.Q. Wang, J.H. Woo, and K.F. Yarber (2003) An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000, *J. Geophys. Res.*, 108(D21), 8809, doi:10.1029/2002JD003093.
- Talbot, R.W., J.E. Dibb, B.L. Lefer, J.D. Bradshaw, S.T. Sandholm, D.R. Blake, N.J. Blake, G.W. Sachse, J. E. Collins, Jr., B.G. Heikes, J.T. Merrill, G.L. Gregory, B.E. Anderson, H.B. Singh, D.C. Thornton, A.R. Bandy, and R.F. Poeschel (1997) Chemical characteristics of continental outflow from Asia to the troposphere over the western Pacific Ocean during February-March 1994: Results from PEM-West B, *J. Geophys. Res.*, 102(D23), 28255 (96JD02340).