

제주지역 TSP 이온성분 농도의 장기 변화

Long-term Variation of Ionic Constituent Concentrations in TSP at Jeju Island

고희정 · 강창희* · 김원형 · 이순봉 · 강화숙
제주대학교 화학과

(2010년 5월 28일 접수, 2010년 7월 7일 수정, 2010년 8월 2일 채택)

Hee-Jung Ko, Chang-Hee Kang*, Won-Hyung Kim,
Soon-Bong Lee and Hwa-Suk Kang
Department of Chemistry, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea
(Received 28 May 2010, revised 7 July 2010, accepted 2 August 2010)

Abstract

The water-soluble components have been analyzed from the total suspended particulate (TSP) collected at Gosan site of Jeju Island for ten years (1997~2006), and the long-term variations of ionic constituent concentrations have been investigated in order to understand the pollution characteristics of atmospheric aerosols. Their mean concentrations were in the order of $nss-SO_4^{2-} > Na^+ > NO_3^- > Cl^- > NH_4^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+}$. The NO_3^- concentrations had increased somewhat smoothly compared to those of SO_4^{2-} for the past 10 years, possibly indicating the recent energy consumption pattern changes in China. The concentrations of ionic aerosol components showed mostly higher values during the Asian Dust storm periods, and the concentration ratios of $nss-Ca^{2+}$, NO_3^- , and $nss-SO_4^{2-}$ between the Asian Dust and Non-Asian Dust periods were 6.9, 2.4, and 1.3, respectively. The anthropogenic $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ and the soil originated $nss-Ca^{2+}$ components showed high concentrations as the air parcels were moved from the Asia continent, on the other hand, their concentrations were relatively low as moving from the Northern Pacific into the Gosan area.

Key words : TSP (total suspended particulate), Long-term variation, Ionic constituent, Asian Dust, Gosan site

1. 서 론

아시아지역은 최근 급속한 산업화와 경제 성장으로 에너지 사용량이 급증하고 있고, 다량의 대기오염

물질들을 배출하고 있다. 아시아지역의 에너지 사용량은 1980년에서 2003년 사이에 두 배 이상 증가했고, 이로 인해 대기오염물질 배출 증가율이 BC (Black Carbon) 28%, OC (Organic Carbon) 30%, CO 64%, NMVOC (Non Methane Volatile Organic Compound) 108%, SO_2 119%, NO_x 176% 등으로 두드러진 증가세를 보이고 있다. 더욱이 2020년에 아시아지역 SO_2 ,

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)64-754-3545, E-mail : changhee@jejunu.ac.kr

NO_x, NMVOC 배출량은 2000년에 비해 각각 22%, 44%, 99% 더 증가할 것으로 추정되고 있고, 이 중에서도 NO_x의 배출량은 이미 유럽과 북미의 배출량을 넘어섰고 앞으로도 더욱 증가될 것으로 예상되고 있다. 특히 중국의 NO_x 배출량은 1980년에 비해 280%의 빠른 배출 증가율을 보이고 있다(Ohara *et al.*, 2007).

1990년 아시아 지역의 SO₂ 총 배출량은 33.7Tg으로 미국과 캐나다(24 Tg)보다는 높고, 유럽(37 Tg)보다는 낮은 수준을 나타내었다. 이 중 중국이 총 22.2 Tg을 배출하여 아시아 전체 배출의 66%를, 다음으로 인도가 4.4 Tg으로 13%를 차지하는 것으로 나타나고 있다(Arndt *et al.*, 1998). 그러나 이러한 SO₂ 배출량은 연평균 4.7%씩 증가하여 2020년에는 최대 80~110 Tg까지 증가할 수도 있을 것으로 예측되고 있다(Foell *et al.*, 1995). 그리고 2010년을 기준으로 비교하면 연간 75 Tg 정도가 되어 유럽(39 Tg)과 미국(16 Tg) 전역의 배출량을 합한 것보다 더 많은 것으로 추측된다(Akimoto, 2003). 특히 중국은 아직도 에너지의 대부분을 석탄에 의존하고 있어서 다량의 SO₂를 배출하고 있고, Akimoto *et al.* (1994)의 연구에 의하면 중국은 매년 10 Tg의 황을 SO₂의 형태로 배출하여 동아시아 지역 SO₂ 배출량의 86% 정도를 차지하는 것으로 보고되고 있다(Akimoto *et al.*, 1994). 또한 Kim *et al.* (2007)에 의하면 중국에서 우리나라로 이동되는 황산화물의 양은 매년 94,000톤을 초과하고 있고, 이는 우리나라 총 침적량의 20%에 해당되는 양이다(Kim *et al.*, 2007). 이러한 원인은 중국에서 생산되는 석탄의 황 함량이 1985년 이전에 1.35%, 1990년에 1.27%, 2000년 1.08% 등으로 비교적 높고, 아직도 석탄에너지의 의존 비율이 높기 때문이다(Ohara *et al.*, 2007). 질소산화물 역시 연간 2.24 Tg의 질소를 NO_x의 형태로 배출하여 동아시아 지역 NO_x 배출량의 69%를 차지하는 것으로 추산되고 있다(Kim *et al.*, 2004). 더욱이 최근 산업체, 자동차 등의 증가에 따른 에너지 수요 확대로 중국의 NO_x 배출량은 계속해서 증가할 것으로 추정된다(Park *et al.*, 2002). SO₂의 배출량은 1995년 이후 2020년까지 22~40% 정도 증가에 그치지만, NO_x 배출량은 약 122% 정도까지 증가할 수 있을 것으로 추정되고 있다(Streets and Waldhoff, 2000). 이에 반해 우리나라의 연간 SO₂ 배출량은 500,000톤 정도로 동북아시아의 4개국(한국, 일

본, 중국, 대만) 중 4.6%를 차지하고 있다. 그리고 이 지역 총 배출량의 87%를 차지하는 중국에 비하면 5% 정도 수준이다. 또 우리나라의 연간 NO_x 배출량 역시 동북아시아 4개국 중 8%를 점유하여 중국과 일본의 각 70%와 15%에 비해 상대적으로 낮은 배출량을 보이고 있다(Kang *et al.*, 1999).

이러한 오염물질의 증가 추세는 대기 에어로졸의 조성변화를 야기하며, 특히 2차 오염물질의 조성에 직접적으로 영향을 미친다. 일반적으로 대기 에어로졸은 분진, 미스트, 흙, 스모그 등 다양한 형태로 존재하며 각종 화학성분들을 포함한다. 또 대기 에어로졸은 대도시 스모그, 대기오염물질의 장거리 이동, 황사, 지구 기후변화 등의 환경문제와도 직결되어 있고, 빛의 산란 및 흡수 작용에 의해 시정을 감소시키는 역할을 한다(Bae *et al.*, 2003). 이러한 에어로졸의 대기 분포는 관측지점의 주변 환경에 따라 시 공간적으로 매우 불규칙하기 때문에 대상 지역의 종합적인 에어로졸의 물리 또는 광학적 특성 및 변화경향을 구하기 위해서 장기적인 연속관측 자료를 필요로 한다. 이처럼 복잡한 에어로졸 특성을 파악하는 데에는 연구 목적에 따라 다양한 관측방법들이 활용되고 있다. 일반적으로 지상의 한 지점에서 에어로졸 질량 농도를 측정하는 직접 관측 방법으로는 β선 흡수법, TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) 등이 주로 이용되고 있다. 또한 대기 에어로졸의 입경별 수농도를 측정하는 방법으로는 Electrical Aerosol Analyzer (EAA), Optical Particle Counter (OPC), Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), 공기역학적 입자 계수기 (Aerodynamic Particle Sizer Spectrometer, APS) 등이 주로 이용되고 있다. 반면에 대기 에어로졸의 구성 성분을 분석하기 위한 방법으로는 여전히 필터 포집법이 가장 일반화되어 있다.

아시아 대륙의 동쪽 끝 지점에 위치한 우리나라는 편서풍에 의한 대기오염물질의 영향을 많이 받고 있다. 최근에 이러한 장거리 이동 대기오염물질의 영향을 조사하기 위한 연구가 인접 국가들 간의 월경성 (trans-boundary) 대기오염물질 영향 평가 및 관리를 위해 수행되고 있다. 우리나라에서도 이러한 월경성 대기오염물질의 관측 및 평가를 위해, 중국, 일본과 함께 1997년부터 동북아시아 지역에서의 장거리 이동오염물질에 대한 연구를 활발히 진행하고 있다(Hatakeyama *et al.*, 2001, 1997). 한·중·일 장거리

이동 대기오염물질 공동연구사업 (LTP, Long-range Trans-boundary Air Pollutants in Northeast Asia)은 동북아시아에서 이러한 대기오염물질 장거리 이동현상을 규명하고, 이를 공동으로 관리하기 위한 목적으로 수행되고 있다.

제주도는 한반도와 100 km, 중국과 500 km, 일본과는 250 km 이상 떨어져 있고 자체적인 오염원이 거의 없는 청정지역이다. 특히 중국과 일본의 중앙에 위치하고 있어서 동북아시아에서 장거리 이동되는 대기오염물질의 영향을 평가하는데 아주 유리한 조건을 갖추고 있다 (Zhang *et al.*, 2004). 이러한 이유로 최근에 제주지역에서는 대기오염물질의 장거리 이동과 관련하여 1991년 9월의 PEM-West A, 1994년 2월의 PEM-West B, 2001년에 수행된 ACE-Asia 등이 이루어졌고 (ACE-Asia Project Prospectus, 2001), 2005년부터는 남아시아 지역에서 발생하는 대기오염물질의 장거리 이동을 연구하기 위한 ABC 프로젝트가 UNEP의 주관 하에 진행 중에 있다 (Atmospheric Brown Clouds Gosan Campaign, 2007; Kang *et al.*, 2007; Moon *et al.*, 2006; Song *et al.*, 2006).

본 연구에서는 국내 배경지역에 위치한 제주도 고산 측정소에서 TSP 에어로졸 시료를 지속적으로 채취하여 주요 수용성 이온성분들을 분석하였고, 그 결과로부터 에어로졸 이온성분의 장기 농도변화 경향, 오염 특성, 오염물질의 유입 경로 등을 다각적으로 검토하였다.

2. 연구방법

2.1 TSP 시료의 채취

TSP 에어로졸 시료는 제주도 고산측정소 (33° 28'N, 127° 17'E)에서 high volume tape sampler (Kimoto, 모델 195A)와 롤테이프 PTFE 필터 (100 mm × 10 m)를 사용하여 1997년 3월부터 2006년 12월까지 24시간 단위로 총 1,288개를 채취하였다 (표 1 참조). 시료 채취 시 공기의 유속은 대략 170 L/min이 되도록 조절하였으며, 시료 채취용 필터는 대략 3개월 간격으로 샘플러로부터 분리하여 시료가 채취된 부분을 원형으로 잘라낸 뒤 이동분하여 반쪽은 수용성 이온성분, 나머지 반쪽은 금속 원소 성분을 분석하는데 이용하였다.

Table 1. Sampling table for the TSP aerosols collected at Gosan site.

Year	Sampling period	Sampling interval	No. of samples
1997	Mar ~ Dec	24 hrs	123
1998	Jan ~ Dec	24 hrs	144
1999	Jan ~ Dec	24 hrs	115
2000	Jan ~ Dec	24 hrs	104
2001	Jan ~ Dec	24 hrs	125
2002	Jan ~ Dec	24 hrs	140
2003	Jan ~ Dec	24 hrs	144
2004	Jan ~ Dec	24 hrs	138
2005	Jan ~ Dec	24 hrs	116
2006	Jan ~ Dec	24 hrs	139
Total			1,288

2.2 대기부유분진 성분의 분석

2.2.1 수용성 성분 분석

TSP 에어로졸 시료가 채취된 PTFE 필터는 에탄올 소량으로 적신 후 초순수 50 mL를 가하여 초음파 세척기에서 30분, 진탕기에서 1시간 동안 수용성 성분들을 용출시켰다. 용출액은 필터 (Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm, 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 및 음이온 분석용 시료로 이용하였다. 연구기간 중 1997~2000년에는 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 양이온은 원자흡광광도법 (GBC사, 모델 Avanta-P), NH₄⁺은 UV-Visible spectrophotometer (KONT-RON사, 모델 UVIKON860)를 사용하여 인도페놀법으로 분석하였다. 그리고 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 음이온은 ion chromatograph (Dionex, 모델 DX-500)를 사용하여 IonPac AS4A-SC 컬럼, 25 μL 시료주입량, 2.4 mM Na₂CO₃/2.25 mM NaHCO₃ 용리액, 전도도검출기, ASRS-I suppressor 조건으로 분석하였다. 그러나 2001년 이후에는 2대의 Metrohm Modula IC와 autosampler를 연결시킨 시스템으로 양이온과 음이온을 동시에 분석하였다. 양이온은 Metrohm Modula IC (907 IC pump, 732 IC detector)를 사용하여 Metrohm Metrosep Cation C2-150 컬럼, 1.0 mL/min 유속, 100 μL 주입량, 2.0 mM nitric acid 용리액의 조건으로 분석하였다. 또 음이온은 Metrohm Modula IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 컬럼, 0.7 mL/min 유속, 100 μL 주입량, 1.8 mM NaHCO₃/1.7 mM Na₂CO₃ 용리액, 0.2% H₂SO₄ 억압용액의 조건으로 분석하였다. 이 때 이온성분 분석을 위한 IC의 기기검출한계 (IDL)와 상대표준편차 (RSD)는 표 2와 같다.

Table 2. Instrumental detection limit (IDL) and RSD for IC analysis (n=7).

Species	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
IDL (µg/L)	2.4	1.8	7.8	4.8	8.8	9.6	10.5	4.8
RSD (%)	4.3	1.6	5.4	0.9	1.4	4.9	1.6	3.8

3. 결과 및 고찰

3.1 TSP 에어로졸의 조성

1997년 3월부터 2006년 12월까지 10년간 채취한 총 1,288개 TSP 시료 중에서 채취 시 강수량이 3 mm 이상인 시료를 제외한 나머지 1,077개 시료에 대해 각 수용성 이온성분들의 농도를 비교하였다. 분석 결과에서 일부 성분은 측정지점이 해안지역인 점을 고려하여 비해염 (non-sea salt) 농도로 환산하였다. nss-SO₄²⁻의 비해염 농도는 SO₄²⁻의 농도에서 해염에 기인한 SO₄²⁻ 농도를 뺀, '[nss-SO₄²⁻]=[SO₄²⁻]-[Na⁺] \times 0.251'의 식에 의해 계산하였고, nss-Ca²⁺ 역시 '[nss-Ca²⁺]=[Ca²⁺]-[Na⁺] \times 0.04'의 식에 의해 비해염 농도로 환산하였다 (Ho et al., 2003). 분석 결과, 연구기간의 이온성분 평균농도는 nss-SO₄²⁻ (6.56 \pm 4.87 µg/m³) > Na⁺ (2.03 \pm 1.39 µg/m³) > NO₃⁻ (2.01 \pm 1.74 µg/m³) > Cl⁻ (1.78 \pm 2.14 µg/m³) > NH₄⁺ (1.67 \pm 1.52 µg/m³) > nss-Ca²⁺ (0.46 \pm 0.83 µg/m³) > K⁺ (0.40 \pm 0.36 µg/m³) > Mg²⁺ (0.30 \pm 0.27 µg/m³) 순으로, nss-SO₄²⁻ 농도가 가장 높게 나타났다. 그리고 이들 성분들의 조성비를 발생기원별로 비교해 보면, 인위적 기원의 성분(NH₄⁺, NO₃⁻, nss-SO₄²⁻)들이 69.5%로 가장 높은 함량을 나타내었고, 다음으로는 해염 기원 성분(Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻)들이 27.9%, 토양 기원 성분(nss-Ca²⁺)이 2.6%의 함량을 보였다.

3.2 이온성분의 연도별 농도 변화

1997년부터 2006년까지 10년간의 농도 변화를 연도별로 비교하였고, 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 성분들 중에서 nss-SO₄²⁻은 2006년에 8.80 µg/m³로 가장 높고, 2003년에 4.91 µg/m³로 상대적으로 낮았으며, 서로 1.8배의 차이를 보였다. 그리고 1997년부터 2002년까지는 거의 비슷한 농도를 보이고, 2003년에 다소 낮아졌다가 다시 2004년부터 2006년에는 다시 상승하는 경향을 보이고 있다. 그리고 10년간의

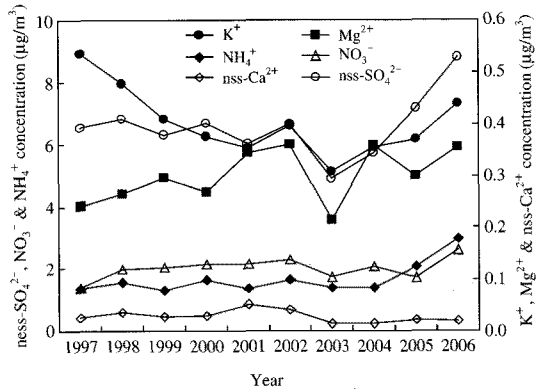


Fig. 1. Yearly variation of mean concentrations of water-soluble ionic constituents between 1997 and 2006.

장기적 변동을 보면, 추세선의 기울기가 0.090으로 장기적으로는 아주 미소한 증가 추세를 보이고 있음을 알 수 있었다(그림 2 참조). NO₃⁻의 농도는 2006년에 2.60 µg/m³로 가장 높고, 1997년에 1.38 µg/m³로 가장 낮은 값을 보였으며, nss-SO₄²⁻과 비슷한 변화 경향을 보이고 있는 것으로 조사되었다. 그리고 10년간의 장기 변동 추세를 보면, 그림 2의 결과와 같이 추세선의 기울기가 0.049로, 아주 미미한 차이이지만 nss-SO₄²⁻에 비해 NO₃⁻이 좀 더 완만한 증가 추세를 보이고 있다. 또 NH₄⁺ 성분 역시 2006년에 가장 높고, 1999년에 낮았으며 대체적으로 nss-SO₄²⁻의 농도변화와 아주 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 10년간의 장기변동 추세는 기울기가 0.109로 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻에 비해 상대적으로 NH₄⁺이 더 큰 증가 추세를 나타내는 것으로 조사되었다.

또한 주요 인위적 기원 성분인 nss-SO₄²⁻과 NO₃⁻ 두 성분의 연도별 증가 추세를 상호 비교해 보았다. 앞에서 제시한 바와 같이 이들 두 성분의 연도별 증가 추세는 아주 미소한 차이를 나타내고 있어서 통계적 유의성을 나타내는데 한계가 있어 보인다. 따라서 이들 두 성분의 증가 추세를 상대비교하기 위하여 nss-SO₄²⁻과 NO₃⁻의 농도를 당량농도로 바꾸고 그 비율을 각 연도별로 비교해 보았다. 그림 3은 이들 두 성분의 당량농도비를 각 연도별로 비교한 결과로, NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ 당량비는 추세선의 기울기가 0.023을 나타내었다. 이는 앞에서 단순히 두 성분의 질량농도를 비교한 것과는 다른 결과이며, 10년간의

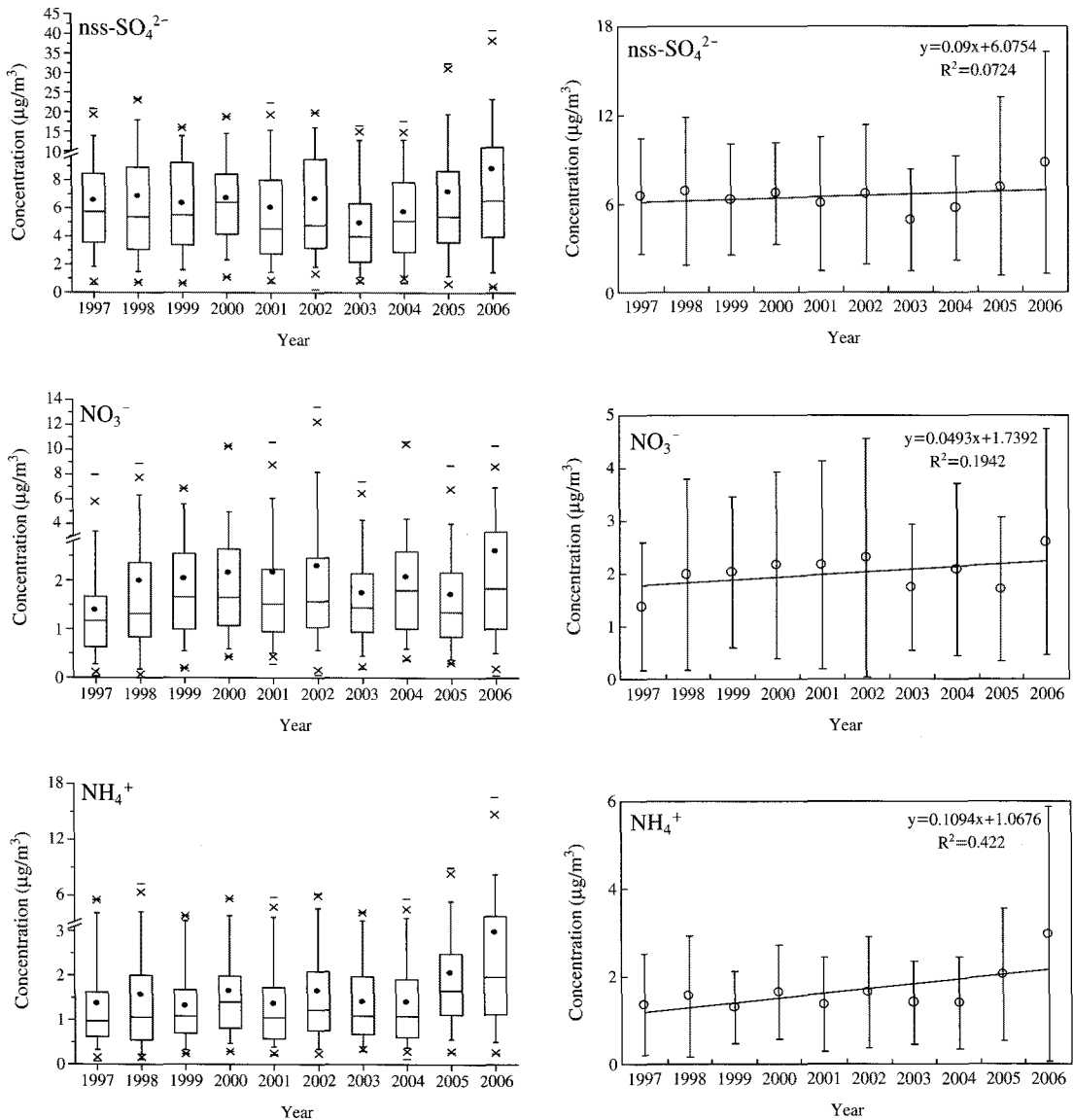


Fig. 2. Long-term variations of $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , and NH_4^+ concentrations between 1997 and 2006.

농도변화가 대체적으로 $nss-SO_4^{2-}$ 보다는 NO_3^- 이 다소 높은 증가율을 나타내고 있다. 이처럼 두 성분의 연도별 농도 변화가 비교 방법에 따라 차이를 보이는 것은 그 변화가 아주 미미하기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 이상과 같은 결과를 기초로 고산지역 TSP 에어로졸 성분의 장기변동 추세를 비교해 보면, 대체적으로 NO_3^- 과 $nss-SO_4^{2-}$ 두 성분은 아주 완만

한 증가추세를 보이고, $nss-SO_4^{2-}$ 보다는 NO_3^- 이 조금 더 높은 증가세를 보이는 것으로 판단된다. 제주도 고산지역이 국내 배경지역임을 감안하면, 이러한 증가 추세는 중국의 대기오염물질 배출 특성의 변화에 기인할 가능성이 있다. 즉, 중국의 에너지 사용 패턴이 점차적으로 변화하고 이에 기인하여 두 성분의 당량비가 달라지는 것으로 추정되며, 최근 중국의 급

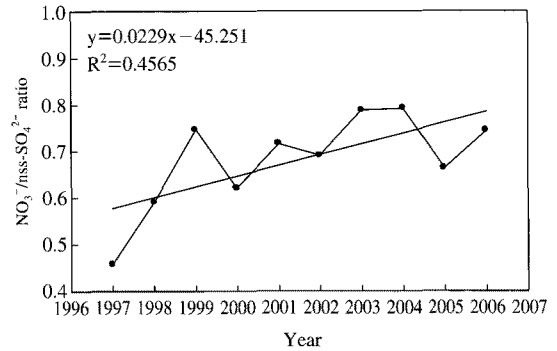
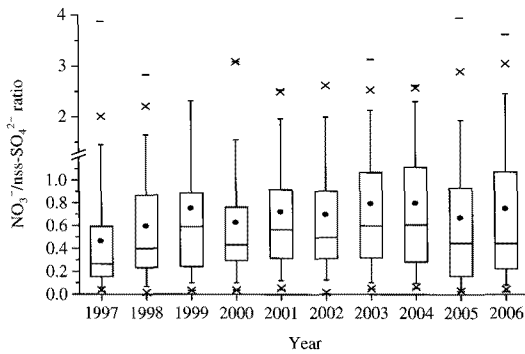


Fig. 3. Long-term variation of $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ equivalent concentration ratios between 1997 and 2006.

속한 에너지 소비량 증가에 따라 황산화물보다는 질소산화물 배출량이 상대적으로 더 크게 증가했기 때문인 것으로 판단된다(Park *et al.*, 2002). 이러한 경향은 Han *et al.* (2006)의 연구에서도 비슷한 결과를 보이고 있다. 이 연구를 보면, SO_2 의 장거리 이동량은 1998년을 정점으로 감소하는 경향을 보였고, SO_2 는 유출량에 비해 유입량이 5배 가량 많으며, 1997년을 제외하고 유출량이 매우 낮게 나타나고 있다. 반면에 NO_x 의 유입량은 평균 0.189톤/km/시간으로 SO_2 의 평균값인 0.151톤/km/시간과 비슷한 수준이지만 유출량은 0.095톤/km/시간으로 SO_2 보다 3배 가량 높게 나타나고 있다(Han *et al.*, 2006). 본 연구결과 역시 이러한 농도변화와 유사한 추세를 보이는 것으로 조사되었다. 그러나 본 연구에서는 디뉴터를 사용하지 않았기 때문에 가스상 황산화물과 질소산화물 등의 영향에 의한 오차를 감안하여야 할 것으로 보인다. 즉, 고온 건조한 조건에서 암모니아와 질산 가스가 기화될 경우 음의 오차가 나타날 수 있고, 이러한 가스상 성분들이 필터에 흡착될 경우 양의 오차를 수반할 수도 있다. 따라서 이러한 오차 요인들을 모두 배제한 이상적인 조건에서 측정이 이루어진다면 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 비율은 다소 달라질 수도 있음을 감안할 필요가 있다.

한편 nss-Ca^{2+} 성분의 농도는 이 기간 중 2001년에 $0.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 농도가 가장 높고, 2003년과 2004년에 모두 $0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 정도로 가장 낮은 농도를 보였다. 또 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 에 비해 연도별로 더 큰 편차를 보이고 있다. 이러한 원인은 nss-Ca^{2+} 이 주로 토양입자에서 기원되고 있고, 제주지역 대기질

이 황사의 영향을 크게 받기 때문으로 추정된다. 2001년에 nss-Ca^{2+} 의 농도가 가장 높은 이유는 이 시기에 황사 일수가 다른 해에 비해 가장 많았고, 황사의 농도도 높았기 때문에 그 영향으로 농도가 크게 증가한 것으로 보인다.

3.3 이온성분의 월별 농도 비교

연구기간 동안 측정된 수용성 성분의 농도를 월별로 평균하여 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 이온 성분들 중에서는 nss-SO_4^{2-} 이 가장 높은 농도를 보였고, 월별로는 6월에 $6.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높고 8월에 $4.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 낮은 농도를 나타내었다. 이처럼 6월에 nss-SO_4^{2-} 농도가 높은 것은 해양 영향과 빠른 2차입자로의 전환과 관계가 있어 보인다. 일반적으로 기온이 높은 여름철에는 광화학 반응이 활발하여 SO_4^{2-} 입자의 생성이 다른 계절에 비해 빠르게 진행된다. 그리고 승화성이 높은 NH_4NO_3 등의 물질이 가스 상으로 휘산된 후, 가스 상의 NH_3 는 결합력이 강한 SO_4^{2-} 와 결합하여 미세입자에서 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 등과 같은 염을 생성하는 경향을 보인다. 반면에 봄철에는 SO_4^{2-} 이 CaSO_4 의 형태로 조대 입자인 토양성분과 많이 결합하고 있는 것으로 조사되고 있다(Sirois and Fricke, 1992). 6월에 nss-SO_4^{2-} 농도가 상승하는 것은 이러한 광화학 반응과 관련이 큰 것으로 추정된다(Lee and Kang, 2001).

NO_3^- 농도는 월별로 3월($3.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 높고 8월($0.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 낮은 농도를 보였다. NO_3^- 은 SO_4^{2-} 과 함께 대표적인 인위적 기원의 성분이지만, SO_4^{2-} 과는 달리 3월 봄철에 가장 높은 농도를 나타

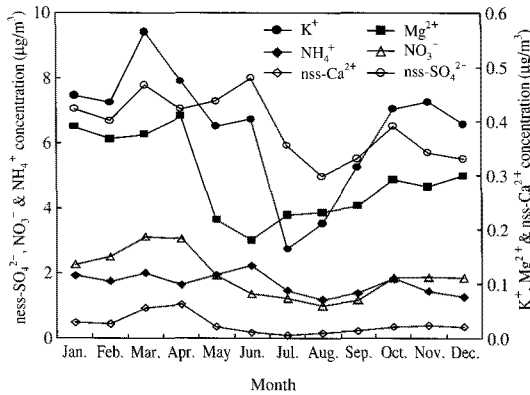


Fig. 4. Monthly variations of water-soluble ionic components in TSP aerosols.

내고 있다. 이러한 원인은 월경성 대기오염물질의 장거리 이동과 관련 있어 보인다. Park *et al.* (2004)이 1992년부터 2002년까지 장기간에 걸쳐 고산 지역에서 수행한 연구 결과에 의하면, nss-SO₄²⁻의 농도는 미미하나마 서서히 감소하는 경향을 보인 반면, NO₃⁻ 농도는 서서히 증가하는 추세를 보이는 것으로 보고되고 있다. 특히 3월에 NO₃⁻ 농도가 증가하는 것은 편서풍이 지배적인 봄철에 편서풍을 타고 대륙으로부터 이동하는 대기오염물질의 영향이 크게 나타났기 때문인 것으로 추정하고 있다 (Park *et al.*, 2004). 본 연구에서 역시 이러한 선행 연구와 잘 일치하는 경향을 보이고 있다. NH₄⁺ 농도는 월별로 6월 (2.22 µg/m³)에 가장 높고, 8월 (1.18 µg/m³)에 가장 낮은 농도를 나타내어 nss-SO₄²⁻과 유사한 월 변화 패턴을 나타내었다. 이처럼 6월에 농도가 상승하는 것은 기온 상승에 따른 생물학적 활성과 관련이 크고, 8월에 농도가 낮은 것은 강우에 의한 세정효과에 기인하는 것으로 판단된다 (Kang *et al.*, 2003).

그리고 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ 당량비를 월별로 비교해 보면, 전체적으로 고산 지역 에어로졸이 대도시 지역에 비해 훨씬 더 큰 값을 나타내었다. 이는 화석연료 에너지 소비량과 관련이 크고, 일반적으로 도시지역에서 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ 성분비가 크게 나타나는 것은 특히 자동차 운행에 따른 NO_x의 배출이 높기 때문이다. 그리고 계절별로는 질산염이 황산염에 비해 쉽게 휘발되기 때문에 도시지역에서는 기온이 높은 여름일수록 질산염의 농도가 더 감소하여 NO₃⁻/nss-

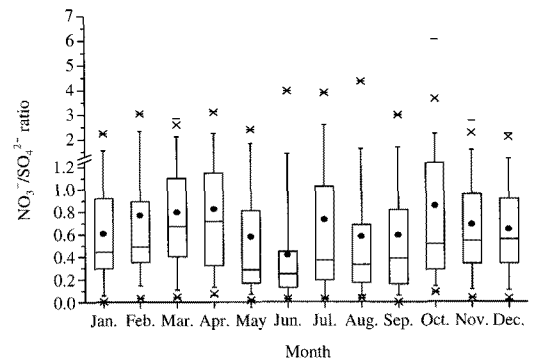


Fig. 5. Monthly variation of NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ ratio during the study.

SO₄²⁻ 당량비가 감소하는 경향을 보인다 (Minoura *et al.*, 2006). 이러한 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ 당량비를 월별로 비교해 본 결과, 2월부터 4월까지 높은 값을 보이다가 5월부터 감소하여 6월에 최소값을 나타내었다. 그리고 다시 7월부터는 증가하는 경향을 보였다. 이러한 변화는 봄, 가을, 겨울에 주로 북서풍이 불고 여름에는 남동풍의 풍향이 우세한 풍향과 관련이 있어 보인다. 북서풍 계열일 때 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻의 당량비가 증가하고 남동풍일 때 감소하는 것은 고산 지역이 배경지역임을 감안하면, 외부에서 유입되는 오염물질의 영향에 기인하는 것으로 유추해 볼 수 있다. 본 연구에서 북서풍이 우세한 시기에 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ 비가 상승하는 것은 북서풍 풍상에 위치한 아시아 대륙에서 공기가 유입되기 때문에 황산에 비해 상대적으로 질산의 농도가 증가하는 것으로 판단된다.

반면에 nss-Ca²⁺의 월별 농도는 4월에 가장 높고 7월에 가장 낮았다. 그리고 이 시기의 농도는 각각 1.04, 0.09 µg/m³로 11배 이상의 큰 편차를 보였다. 이처럼 nss-Ca²⁺ 농도가 3월과 4월에 크게 증가하는 것은 이 시기의 주 풍향이 북서계열이고, 대륙에서 이동하는 토양 입자의 영향이 크기 때문인 것으로 판단된다. 특히 토양기원의 nss-Ca²⁺은 이 시기에 집중된 황사의 영향을 받아 농도가 크게 증가한 것으로 추정된다 (Chun *et al.*, 2001; Husar *et al.*, 2001).

3.4 황사와 비황사 시의 농도 비교

최근 중국의 급속한 산업화와 산림개발로 인해 사막화가 급속히 진행되면서 황사의 발생과 그 영향에

대한 관심이 고조되고 있다. 중국의 사막화 속도는 60년대 이전에는 매년 1,560 km²이었으나 21세기 들어 2,460 km²로 가속화되고 있다(국립환경연구원, 2002). 본 연구에서는 10년간의 TSP 이온성분 분석 결과를 기초로 이러한 황사의 영향을 조사하였고, 연구기간의 황사와 비황사 시료 각각 55개, 1,022개를 대상으로 각 성분의 농도를 비교하였다(그림 6, 7).

황사와 비황사 시 이온성분의 농도를 비교해 보면, 황사 시에는 $nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > Na^+ > nss-Ca^{2+} > NH_4^+ > Mg^{2+} > K^+$ 의 순으로, 각 성분의 농도는 비황사에 비해 1.0~6.9배 증가하였다. 이 중 가장 큰 차이를 보인 성분은 $nss-Ca^{2+}$ 으로 황사와 비황사 시에 각각 2.44, 0.35 $\mu g/m^3$ 의 농도를 보였고, 6.9배 정도의 차이를 나타내었다. 반면에 인위적 기원의 $nss-SO_4^{2-}$ 은 황사와 비황사 시에 각각 8.26, 6.47 $\mu g/m^3$ 로 황사 시에 1.3배, NO_3^- 은 각각 4.43, 1.88 $\mu g/m^3$ 로 황

사 시에 2.4배, 더 높은 농도를 나타내었다. 장거리 이동된 황사의 성상을 조사한 결과를 보면, 발원지 토양성분 외에도 이동과정에서 가스상 물질인 이산화황이나 질소산화물의 반응에 의해 생성된 황산염이나 질산염이 입자표면에 흡착되어 포함되는 것으로 조사되었다(Park et al., 2002). 특히 황화합물은 가스상 SO_2 이 장거리이동 과정에서 황산염으로 전환되어 에어로졸에 유입되고, 대류권 하부에 주로 2일에서 1주일 정도 체류하면서 보통 수백에서 수천 km까지 이동된다. 그리고 지구복사 체계에 영향을 미치는 물론 몬순지역의 강우 패턴을 변화시키거나 농작물의 감소, 산성화된 미세 입자의 증가, 그리고 시정 장애현상 유발 등 광범위한 영역에 걸쳐 대류권 화학 메커니즘에 영향을 미치고 있는 것으로 보고되고 있다(Huebert and Bates, 1998). 또 인위적 기원의 NO_3^- 성분이 황사 시에 농도가 증가하고, 발생기원이 다른 $nss-Ca^{2+}$ 과 서로 유사한 농도변화를 나타내는 것은 이와 같이 황사가 중국 대륙을 통과하는 동안에 질산과 같은 산성 물질과 중화반응을 일으키거나 질산염을 흡착한 상태로 유입되고 있음을 의미하는 결과이다. 반면에 NH_4^+ 과 Na^+ 성분은 황사와 비황사 시 농도비가 각각 1.0배와 1.4배로, NH_4^+ 은 황사의 영향을 거의 받지 않고, Na^+ 은 황사 시에 약간 농도가 증가하여 앞의 원소들과는 다른 경향을 보였다.

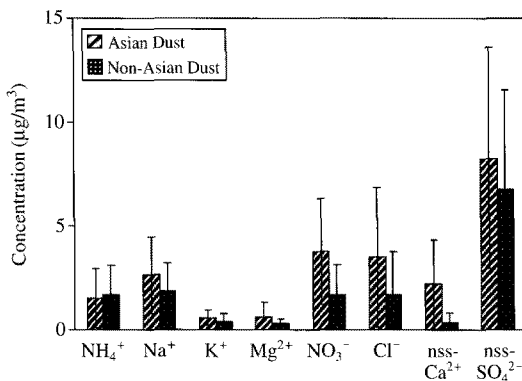


Fig. 6. Comparison of ionic constituent concentrations between Asian Dust and Non-Asian Dust storm periods.

3.5 공기의 유입경로에 따른 농도 변화

국내 배경지역인 제주도 고산지역의 대기질은 외부에서 유입된 미세입자나 여러 오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 나타나고 있다. 따라서 측정 기간 동안에 기단의 이동 경로를 추적하면 이러한

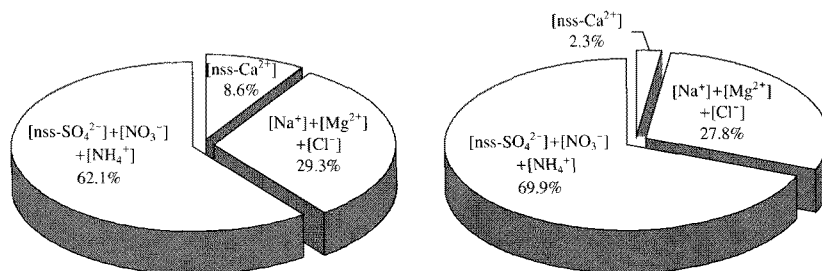


Fig. 7. Composition ratio of anthropogenic, marine and soilborne constituents in TSP aerosols during Asian Dust (left) and Non-Asian Dust (right) storm periods.

오염물질의 유입 경로를 파악할 수 있을 것으로 보인다. 이를 위해 본 연구에서는 역계적 분석을 실시하여 연구 기간에 채취한 대기 에어로졸 성분의 유입 경로를 추적하였다. 고산 지역의 TSP 에어로졸 분석 결과를 기초로 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 성분과 토양 지표 성분인 nss-Ca^{2+} 을 대상으로 이들 성분들의 농도가 높은 상위 5%와 농도가 낮은 하위 5% 시료에 대해 채취 일을 기준으로 이 시기의 공기덩어리 (air parcel) 이동 경로를 역계적 분석법으로 파악하였다.

역계적 분석은 미국 해양대기국 (NOAA, National

Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다. 또 역계적 분석에 이용한 풍향, 풍속 자료는 NOAA의 북반구 FNL (FiNaL run at NCEP) 자료를 이용하였다. FNL 자료의 수평격자는 위도와 경도 각각 190.5km이며, 연직 구조는 지표부터 20 hPa까지 14층으로 구성되어 있고, 본 연구에서는 이 중 850 hPa의 기압고도를 적용하였다. 또 중국에서 발생한 대기오염물질의 경우 대량 4일 이내에 한반도에 도달하는 점을 감안하여 역계적 분석의 모사시간은 5일 (120시간)로 설정하였고, 측정

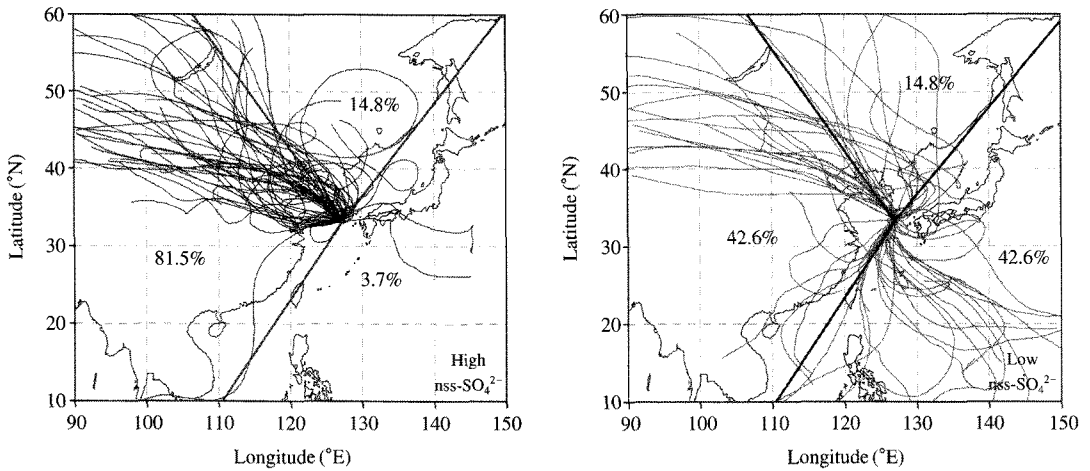


Fig. 8. 5-Day back trajectories from Gosan site corresponding to high (left) and low (right) 5% of sulfate concentrations.

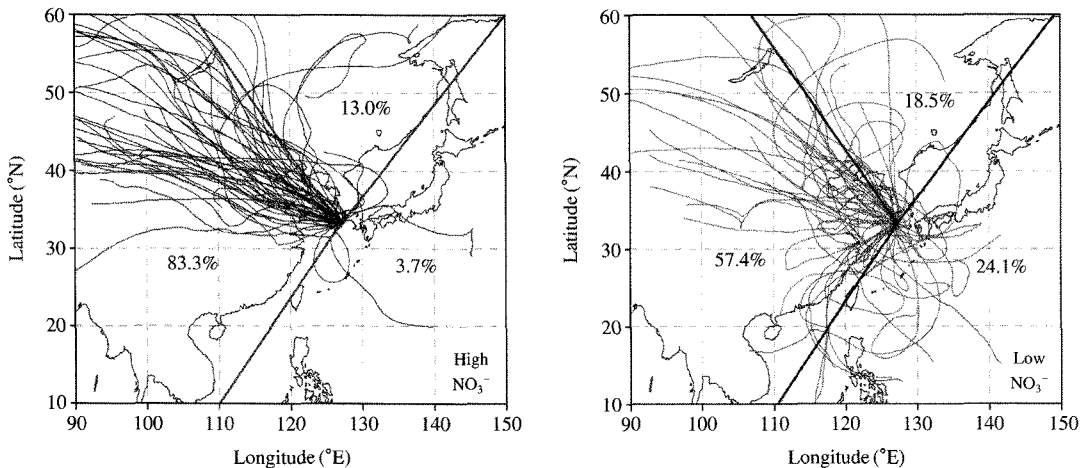


Fig. 9. 5-Day back trajectories from Gosan site corresponding to high (left) and low (right) 5% of nitrate concentrations.

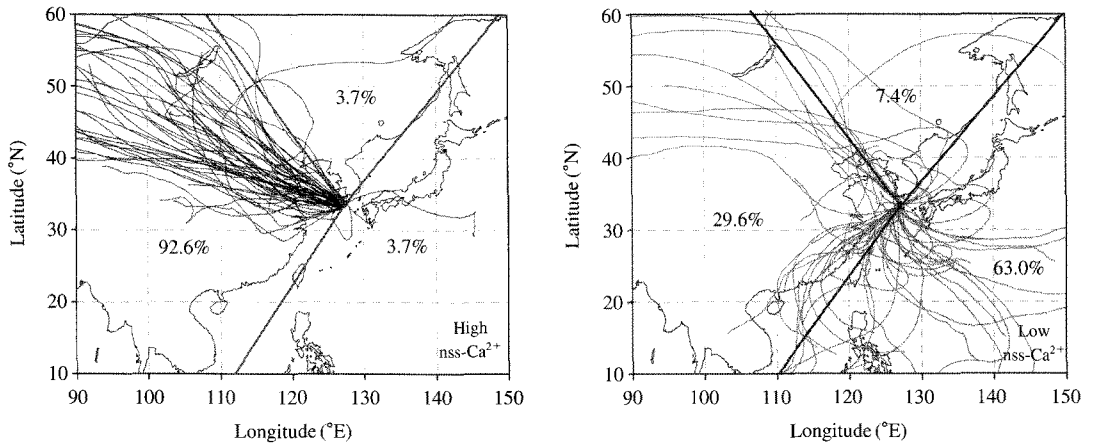


Fig. 10. 5-Day back trajectories from Gosan site corresponding to high (left) and low (right) 5% of calcium concentrations.

지점 좌표는 고산(33° 28'N, 127° 17'E)을 기점으로 선정하였다(국립환경과학원, 2006).

본 연구 기간에 측정된 총 1,077개 TSP 시료 중에서 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, nss-Ca²⁺ 세 성분의 농도가 높은 순으로 상위 5% (54개)와 반대로 농도가 낮은 순으로 하위 5% (54개)를 선정하였다. 그리고 이 시료의 채취 일자를 기준으로 역궤적 분석을 실시하였고, 그 결과를 그림 8~10에 나타내었다. 그리고 제주도를 중심으로 주변지역을 임의로 I(중국대륙), II(한반도 및 시베리아), III(일본 및 북태평양)의 세 구역으로 나누어 역궤적 분석 결과를 기초로 제주지역으로 유입된 공기덩어리의 이동경로를 조사하였다. 먼저 인위적 기원의 nss-SO₄²⁻ 경우를 보면, 5% 고농도 시에는 약 82% 정도가 중국대륙에서 고산 지역으로 공기덩어리가 이동하였고, 15% 정도가 한반도 및 시베리아에서 고산 지역으로 이동하였다. 반면에 5% 저농도 시에는 43% 정도가 중국대륙에서 제주지역으로 공기덩어리가 이동하였고, 43% 정도는 일본 및 북태평양, 나머지 14% 정도는 한반도와 시베리아 지역에서 고산지역으로 대기가 유입된 것으로 나타났다. NO₃⁻ 역시 5% 고농도 시에는 83.3% 정도가 중국대륙으로부터 공기덩어리가 유입되었다. 그러나 5% 저농도 시에는 57% 정도가 중국 대륙, 24% 정도가 일본 및 북태평양, 19% 정도가 한반도 및 시베리아 지역에서 공기덩어리가 고산지역으로 유입되었다. 또한 토양기원의 nss-Ca²⁺은 농도가 상위 5%일 때는 약 92.6%가 중국대륙에서 제주도 고산지역으로 유

입되었다. 반면에 하위 5%일 때에는 29.6% 정도가 중국대륙에서, 63% 정도는 일본지역과 북태평양에서 발원한 공기가 고산 지역으로 유입된 것으로 나타났다.

이러한 결과들을 종합적으로 비교해 보면, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, nss-Ca²⁺ 성분의 농도는 전체적으로 공기 덩어리가 아시아 대륙으로부터 고산 지역으로 이동할 때 훨씬 더 높은 농도를 나타낸 반면, 북태평양으로부터 고산 지역으로 이동할 때는 상대적으로 낮은 농도를 나타내고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

국내 배경지역인 제주도 고산측정소에서 1997년부터 2006년까지 TSP 에어로졸 시료를 채취하여 수용성 성분을 분석하였다. 그리고 그 결과로부터 주요 이온성분의 조성 및 장기 변화 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

연구기간 중 수용성 성분의 농도는 nss-SO₄²⁻ > Na⁺ > NO₃⁻ > Cl⁻ > NH₄⁺ > nss-Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺ 순으로 nss-SO₄²⁻ 농도가 가장 높고, 인위적 기원 성분(NH₄⁺, NO₃⁻, nss-SO₄²⁻)이 69.5%, 해양 기원 성분(Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻)이 27.9%, 토양 기원 성분(nss-Ca²⁺)이 2.6%의 함량을 보였다. 10년간의 장기 변화를 비교해 본 결과, nss-SO₄²⁻과 NO₃⁻의 연도별 농도는 완만한 증가 추세를 나타내었고, NO₃⁻/nss-SO₄²⁻의 당

량농도비는 추세선의 기울기가 0.023으로, 황산에 비해 질산 농도가 조금 더 큰 증가 추세를 보였다. 이는 중국의 대기오염물질 배출 특성의 변화에 따라 에너지 소비량 증가로 질소산화물 배출량이 상대적으로 더 크기 때문인 것으로 판단된다. 월별 $nss-SO_4^{2-}$ 과 NH_4^+ 농도는 6월에 가장 높고 8월에 가장 낮은 경향을 보였고, NO_3^- 농도는 3월에 가장 높고 8월에 낮은 농도를 보였다. $NO_3^-/nss-SO_4^{2-}$ 당량비를 월별로 비교해 본 결과, 2월부터 4월까지 높은 값을 보이다가 5월부터 감소하여 6월에 최소값을 나타내었고 다시 7월부터는 증가하는 경향을 보였다. 이러한 변화는 풍향의 영향에 기인하며 북서풍 계열일 때 상대적으로 질산의 농도가 더 증가하는 경향을 보였다. 반면에 $nss-Ca^{2+}$ 은 4월에 가장 높고 7월에 가장 낮아 11배 이상의 큰 편차를 보였고, 황사의 영향을 크게 받은 것으로 나타났다. 황사 시 이온 성분의 농도는 비황사에 비해 1.0~6.9배 증가하였다. 특히 $nss-Ca^{2+}$ 성분은 6.9배 정도의 차이를 나타내어, $nss-SO_4^{2-}$ 의 1.3배, NO_3^- 의 2.4배보다 훨씬 높은 농도 변화를 나타내었다. 역계적 분석을 실시하여 대기 에어로졸 성분의 유입경로를 추적해 본 결과, $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , $nss-Ca^{2+}$ 성분의 농도는 전체적으로 공기 덩어리가 아시아 대륙에서 고산 지역으로 이동할 때 훨씬 더 높은 농도를 나타낸 반면, 북태평양으로부터 고산 지역으로 이동할 때는 상대적으로 낮은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다.

감사의 글

이 논문은 2006년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었습니다(KRF-2006-311-C00614).

참고 문헌

- 국립환경과학원 (2006) 장거리이동 입자상 물질의 화학적 특징과 거동에 관한 연구, 국립환경과학원 보고서.
- 국립환경연구원 (2002) 황사피해 최소화를 위한 대응대책세미나, 국립환경연구원과 시민환경연구소, 8 pp.
- ACE-Asia Project Prospectus (2001) Feb 26, 2001, <http://saga.pmel.noaa.gov/acesia/prospectus022601.html>.
- Akimoto, H., D.D. Davis, S.C. Liu, and PEM-West A Science Team (1994) Atmospheric chemistry of the East Asian Northwest Pacific region, in *The Global Atmospheric-Biospheric Chemistry*, edited by R.G. Prinn, Plenum Press, New York, pp. 71-82.
- Akimoto, H. (2003) Global air quality and pollution, *Science* 302, 1716-1719 (DOI: 10.1126/science.1092666).
- Arndt, R.L., G.R. Carmichael, and J.M. Roorda (1998) Seasonal source-receptor relationships in Asia, *Atmospheric Environment*, 32(8), 1397-1406.
- Atmospheric Brown Clouds (ABC) Gosan Campaign: East Asian Regional Experiment 2007 (2007) (<http://abc-gosan.sun.ac.kr>).
- Bac, G.N., M.C. Kim, D.Y. Im, K.C. Moon, and N.J. Baek (2003) Characteristics of urban aerosol number size distribution in Seoul during the winter season of 2001, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 19(2), 167-177. (in Korean with English abstract)
- Chun, Y.S., K.O. Boo, J.Y. Kim, S.U. Park, and M.H. Lee (2001) Synopsis, transport, and physical characteristics of Asian dust in Korea, *J. Geophys. Res.*, 106 (D16), 18461-18469.
- Foell, W., C. Green, M. Amann, S. Bhattacharya, G. Carmichael, M. Chadwick, S. Cinderby, T. Haugland, J.P. Hettelingh, L. Hordijk, J. Kuylensstierna, J. Shah, R. Shrestha, D. Streets, and D. Zhao (1995) Energy use, emissions, and air pollution reduction strategies in Asia, *Water, Air, and Soil Pollution*, 85, 2277-2282.
- Han, J.S., Y.M. Kim, J.Y. Ahn, B.J. Kong, J.S. Choi, S.U. Lee, and S.J. Lee (2006) Spatial distribution and variation of long-range transboundary air pollutants flux during 1997~2004, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(1), 99-106. (in Korean with English abstract)
- Hatakeyama, S., K. Murano, H. Mukai, F. Sakamaki, H. Bando, I. Watanabe, M. Yamato, S. Tanaka, and H. Akimoto (1997) SO_2 and sulfate aerosols over the Seas between Japan and the Asian continent, *Journal of Geophysical Research*, 102, 91-95.
- Hatakeyama, S., K. Mukai, F. Sakamaki, H. Murano, H. Bando, and Y. Komazaki (2001) Transport of atmospheric pollutants from East Asia. *Water, Air and Soil Pollution*, 130, 373-378.
- Ho, K.F., S.C. Lee, C.K. Chan, J.C. Yu, J.C. Chow, and X.H. Yao (2003) Characterization of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Hong-Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31-39.

- Huebert, B. and T. Bates (1998) ACE-Asia (Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experimental); project propectus, The 2nd ACE-Asia planning meeting, Nov. 10~13, Cheju.
- Husar, R.B., D.M. Tratt, B.A. Schichtel, S.R. Falke, F. Li, D. Jaffe, S. Gassó, T. Gill, N.S. Laulainen, F. Lu, M.C. Reheis, Y. Chun, D. Westphal, B.N. Holben, C. Gueymard, I. McKendry, N. Kuring, G.C. Feldman, C. McClain, R.J. Frouin, J. Merrill, D. DuBois, F. Vignola, T. Murayama, S. Nickovic, E. Wilson, K. Sassen, N. Sugimoto, and W.C. Malm (2001) Asian dust event of April 1998, *J. Grophys. Res.*, 106(D16), 18317-18330.
- Kang, C.H., W.H. Kim, J.S. Han., Y. Sunwoo, and K.C. Moon (2003) Pollution characteristic 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.H., H.J. Ko, and W. Zahorowski (2007) Radon and TSP Concentrations in the Ambient Air of Gosan Area, Jeju Island between 2001 and 2004, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 23(5), 612-624. (in Korean with English abstract)
- Kang, G.U., I.K. Oh, and H.K. Kim (1999) Seasonal Variations of Acidity and Chemistry of Precipitation in Iksan Area, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 15(4), 393-402. (in Korean with English abstract)
- Kim, N.K., Y.P. Kim, C.H. Kang, and K.C. Moon (2004) Characteristics of Nitrate Concentration Measured at Gosan: Measurement Data of PM_{2.5} and TSP between 1998 and 2002, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 20(1), 119-128. (in Korean with English abstract)
- Kim, H.S., J.B. Huh, P.K. Hopke, T.M. Holsen, and S.M. Yi (2007) Characteristics of the major chemical constituents of PM_{2.5} and smog events in Seoul, Korea in 2003 and 2004, *Atmospheric Environment*, 41(31), 6762-6770.
- Lee, H.S. and B.W. Kang (2001) Chemical characteristics of principal PM_{2.5} in Chongju, south Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 739-746.
- Minoura, H., K. Takahashi, J.C. Chow, and J.G. Watson (2006) Multi-year trend in fine and coarse particle mass, carbon, and ions in downtown Tokyo, Japan, *Atmospheric Environment*, 40(14), 2478-2487.
- Moon, K.J., J.S. Han, B.J. Kong, I.R. Jung, S.S. Cliff, T.A. Cahill, and K.D. Perry (2006) Size-resolved source apportionment of ambient particles by positive matrix factorization at Gosan, Jeju Island during ACE-Asia, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(5), 590-603. (in Korean with English abstract)
- Ohara, T., H. Akimoto, J. Kurokawa, N. Horii, K. Yamaji, X. Yan, and T. Hayasaka (2007) An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980-2020, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4419-4444.
- Park, M.H., Y.P. Kim., and C.H. Kang (2002) Variation of NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ Ratio: Measurement Data at Gosan between 1992 and 1999, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 18(3), 247-252. (in Korean with English abstract)
- Park, M.H., Y.P. Kim, C.H. Kang, and S.G. Shim (2004) Aerosol Composition Change between 1992 and 2002 at Gosan, Korea, *Journal of Geophysical Research*, 109(D19S13), 1-7.
- Sirois, A. and W. Fricke (1992) Regionally representative daily air concentration of acid-related substances in canada, *Atmospheric Environment*, 26A(4), 593-607.
- Song, M., M. Lee, K.J. Moon, J.S. Han, K.R. Kim, and G. Lee (2006) Chemical Characteristics of Fine Aerosols During ABC-EAREX2005, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(5), 604-613. (in Korean with English abstract)
- Streets, D.G. and S.T. Waldhoff (2000) Present and future emissions of air pollutants in china: SO₂, NO_x, and CO, *Atmospheric Environment*, 34, 363-374.
- Zhang, M., I. Uno, Y. Yoshida, Y. Xu, Z. Wang, H. Akimoto, T. Bates, T. Quinn, A. Bandy, and B. Blomquist (2004) Transport and transformation of sulfur compounds over East Asia during the TRACE-P and ACE-Asia campaigns, *Atmospheric Environment*, 38, 6947-6959.