

기상현상에 따른 제주지역 TSP의 이온조성 변화 특성

Variation Characteristics of TSP Ionic Compositions by Meteorological Phenomena in Jeju Island

고희정 · 김원형 · 이승훈 · 부준오 · 강창희* · 허철구¹⁾

제주대학교 화학과, ¹⁾제주대학교 환경공학과

(2011년 8월 30일 접수, 2011년 11월 28일 수정, 2011년 12월 13일 채택)

Hee-Jung Ko, Won-Hyung Kim, Seung-Hoon Lee, Jun-Oh Bu,
Chang-Hee Kang* and Chul-Goo Hu¹⁾

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

¹⁾*Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea*

(Received 30 August 2011, revised 28 November 2011, accepted 13 December 2011)

Abstract

The ionic compositions were analyzed from the TSP samples collected at Gosan site in Jeju Island between 2000 and 2008, in order to examine the characteristics of atmospheric aerosols in accordance with the meteorological conditions. For the Asian Dust influence on the ionic compositions, the concentration ratios of NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , and K^+ were about 1.2~2.3 during Asian Dust over Non-Asian Dust periods, noticeably that of nss-Ca^{2+} was 6.8. Meanwhile the concentrations of nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , and NH_4^+ have increased as 1.8~4.4 times during the haze event periods, and 1.0~1.6 times during the fog and mist events. The ion balance has resulted that the anionic concentrations are relatively lower than the cationic concentrations, and the discrepancy appears more decidedly as a strong Asian Dust effect. The ammonium ion balance has shown that it exists as a mixture of NH_4HSO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. The concentration ratios of $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ for Asian Dust, haze, fog-mist, and non-event periods were respectively 1.8, 5.9, 4.6, and 2.9, which were higher values compared to those in urban areas of China as well as other domestic regions. Especially, the high ratios of sulfur oxides could be presumed by the fact that the long-range transport of air pollutants from Asia continent might affect the atmospheric aerosols of Jeju Island.

Key words : TSP, Ionic composition, Asian Dust, Haze, Meteorological phenomena, Gosan site

1. 서 론

IPCC 보고서에 의하면 최근 100년간 북반구 고위

도 지역의 기온상승이 두드러진 것으로 나타나고 있고(IPCC, 2007), 지구 온난화로 인한 황사의 발생 빈도도 더욱 증가할 것으로 예측되고 있다(Kim and Lee, 2009). 최근 중국과 몽골의 사막지대와 황토고원에서 발생한 황사는 태평양을 횡단하여 북미대륙까지 이동하는 것으로 밝혀져 범지구적인 문제로 부

*Corresponding author.

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

각되고 있다(Husar *et al.*, 2001). 그리고 이러한 황사의 발생과 피해에 대한 관심이 고조되면서 황사의 장거리 이동 현상을 체계적으로 규명하기 위한 연구들이 우리나라를 비롯한 여러 국가에서 집중적으로 이루어지고 있다(Choi *et al.*, 2003; Fang *et al.*, 2002; Chun *et al.*, 2001).

특히 중국의 급속한 산업화와 산림개발은 이러한 황사 발생빈도를 가중시키고 있다. 중국의 사막화 속도는 60년대 이전에는 매년 $1,560 \text{ km}^2$ 이었으나 1990년 중반 이후 매년 $3,436 \text{ km}^2$ 의 규모로 가속화되고 있으며(추장민 등, 2003), 타클라마칸과 고비사막, 황토고원을 포함한 지역에서 발생하는 PM_{10} 양은 연간 각각 0.38, 0.24, 0.05 t/ha에 달하고 있다(Xuan and Sokolik, 2002). 이렇게 발생한 황사먼지는 편서풍을 타고 이동하여 매년 대략 800 Tg 정도의 분진이 대기 중으로 유입되고 있다. 이 중 30% 정도는 발원지 주변에서 재침적되고, 20% 정도는 발원지에서 국지적인 규모로 이동하지만 나머지 50% 정도는 동북아시아 지역을 비롯한 북태평양 지역으로 장거리 이동되어 광역적인 환경오염을 일으키고 있다(Husar *et al.*, 2001; Xiao, 1998; Zhang, 1995). 최근 50년간 중국에서 발생한 황사일수를 분석한 Wang *et al.* (2004)의 연구에 의하면 황사일수가 1950년대의 연 5회에서 1990년대에는 연 23회로 급증한 것으로 나타나고 있다.

우리나라의 황사는 주로 4월에 30~50%, 5월에 20~30%로 봄철에 집중되어 왔으나(Shin *et al.*, 2002) 최근에는 가을, 겨울철에도 빈번히 발생하고 있다. 그리고 황사 일수가 지속적으로 증가하고 있고, 중부지방에서 강한 황사의 빈도가 뚜렷한 증가세를 나타내고 있다(Kim and Lee, 2009). 특히 2002년 3월 17~23일에 발생한 황사는 서울지역 시간 최고농도가 $3,311 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 상승하여 학교 휴교, 항공기 결항, 정밀산업체 휴업 등 심각한 피해를 발생시켰다. 이로 인해 기상청에서는 2002년 4월에 황사특별예보를 신설하였고, 이를 지속적으로 시행, 관리 중에 있다(기상청, 2011). 또한 2010년 3월 20일에 발생한 황사의 경우, PM_{10} 미세먼지의 시간 최고농도가 흑산도에서 $2,712 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 비롯해 수도권에서 $523 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 남부권에서 $1,865 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 상승하여 최근 들어 가장 심한 황사로 기록되었다(전영신, 2011).

연무, 박무, 안개와 같은 기상현상 역시 시정거리에

영향을 줌은 물론 대기 에어로졸의 조성을 변화시킨다. 연무는 대기 중에 연기, 먼지 등 미세하고 건조한 고체입자가 떠 있는 현상으로 습도는 75% 이하이다. 이 때 공기의 색은 우유빛으로 흐린 상태를 나타내어 시정거리가 짧은(1 km 미만) 특징을 보인다(Lee *et al.*, 2011). 연무현상은 화산분출물, 비산 먼지, 황사 등 천연의 먼지가 공기 중에 부유되어 발생한다. 또 도시나 공업지대와 같은 오염 지역에서는 공장과 주택의 연기, 자동차 배기가스 등 인위 오염물질에 의해 발생한다.

또한 박무는 $2.5 \mu\text{m}$ 이하의 미세한 물방울이나 황산염, 질산염과 같은 흡습성 입자가 대기 중에 떠 있어서 먼 곳의 물체가 흐려 보이는 현상이다. 이 때 공기는 회색빛을 띠며, 일반적으로 시정거리 1 km 이상, 상대습도가 80~90% 이상이다(Chun *et al.*, 2003). 이에 비해 안개는 매우 작은 물방울이 대기 중에 떠 있는 현상으로 수평시정거리 1 km 미만, 상대습도가 100%에 가까운 상태이다. 안개 알갱이의 크기는 복사안개가 $1 \sim 2 \mu\text{m}$, 이류안개는 $2 \sim 4 \mu\text{m}$ 정도이다.

이러한 기상 현상들은 주로 목측으로 관측되고 있으며, 강도는 시정거리로 구분되고 있다. 연무와 박무의 경우, 강도 0은 시정이 4~10 km이고, 강도 1은 2~4 km, 강도 2는 2 km 이하의 시정이 관측되는 경우이다. 그리고 안개는 수평시정거리 1 km 미만으로 연무, 박무보다 시정이 더 악화되는 경향을 보인다(기상청, 2002).

대기 에어로졸은 기상현상에 따라 그 물리적 특성이나 화학조성이 다르게 나타난다. 따라서 기상인자별로 대기 에어로졸의 화학조성을 조사하고 오염특성을 상호 비교해 보는 것은 의미가 있다. 본 연구는 청정지역인 제주도 고산측정소에서 장기간에 걸쳐 TSP 시료를 채취하여 주요 이온성분들을 분석한 결과이다. 그리고 분석 결과로부터 황사, 연무, 박무, 안개 등과 같은 기상현상이 대기 에어로졸 조성에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 이로부터 기상현상이 배경지역 대기 에어로졸의 조성과 특성에 어떠한 영향을 미치는지 조사한 결과이다.

2. 연구방법

2.1 TSP 시료의 채취

총부유분진(TSP) 시료는 고산측정소($33^\circ 28'N$,

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

Year	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	Total
No. of samples	104	125	140	144	138	116	139	155	141	1,202

Table 2. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for ion chromatography analysis (n=7).

Species	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
IDL (μg/L)	1.5~6.0	9.1~15.8	1.6~13.9	2.4~15.2	1.5~14.8	1.7~25.3	6.9~19.5	0.9~22.5
CV (%)	0.5~1.8	2.4~3.2	1.4~4.2	1.6~4.3	0.9~4.4	0.6~7.2	2.5~5.9	0.1~5.5

127° 17'E, 제주특별자치도 제주시 한경면 고산리 소재 수월봉)에서 High Volume Tape Sampler (KIMOTO Electric Co., model 195A, Japan)를 사용하여 2000년 1월부터 2008년 12월까지 3일(일부는 1일) 간격, 24시간 단위로 총 1,202개를 채취하였다(표 1). 이 샘플러는 롤(roll)테이프형 테프론필터(Sumitomo Electric Co., PTFE 100 mm × 10 m, Japan)를 사용하여 연속적으로 시료를 채취할 수 있는 자동시스템이며, 시료의 채취시간을 임의로 조절할 수 있는 타이머가 부착되어 있다. 샘플러는 측정소의 컨테이너 내부에 탑재하였고, 공기 흡입관(길이 7m, 내경 38mm인 flexible hose)은 컨테이너의 측면을 관통시켜 지상 6m 높이의 에어로졸이 포집될 수 있도록 설치하였다. 이때 흡입 공기의 유속은 초기속도가 대략 170 L/min 이 되도록 조절하였다(Ko *et al.*, 2010; Kang *et al.*, 2009).

2.2 대기 에어로졸 수용성 성분 분석

총부유분진 시료가 채취된 시료는 비닐봉지에 밀봉하여 -20°C 냉동고에 보관하였고, 대략 3개월 간격으로 동시에 분석하였다. 수용성 이온성분은 시료 필터를 에탄올 약 0.2 mL에 침적시키고 초순수 50 mL를 가하여 30분간 초음파 조사 후, 다시 1시간 동안 진탕시킨 용출액을 사용하여 분석하였다. 용출액은 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm, 13 또는 25 mm diameter)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 이온 분석용 시료로 이용하였다. NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 양이온은 Metrohm Modula IC (907 IC pump, 732 IC detector)와 Metrohm Metrosep Cation 1-2-6 분리관을 사용하여 유속 1.0 mL/min, 시료주입량 20 μL, 4.0 mM tartaric acid/1.0 mM pyridine-

2,6-dicarboxylic acid 용리액, 또는 Metrohm Metrosep C 2-150 분리관, 1.0 mL/min 유속, 100 μL 시료주입량, 2.0 mM HNO₃ 용리액의 조건으로 분석하였다. 또한 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 음이온은 Metrohm Modula IC와 Metrohm Metrosep A-SUPP-4 또는 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관을 사용하여 유속 0.7~1.0 mL/min, 시료주입량 20 μL, 1.7 mM NaHCO₃/1.8 mM Na₂CO₃ 용리액, 또는 1.0 mM NaHCO₃/3.2 mM Na₂CO₃, 0.2% H₂SO₄ 써프레스 용액의 조건으로 분석하였다(Ko *et al.*, 2010; Kang *et al.*, 2009). 이 때 IC의 기기검출한계(IDL)는 매 분석 시마다 다소 차이를 보였으며, 대체적인 저검출한계는 표 2와 같다. 표에서 IDL 값은 IC 분석 시 검정곡선 작성에 사용한 최소농도 표준용액을 7회 반복 분석 후 측정하였고, 정밀도는 측정된 값의 재현성을 측정하여 변동계수(CV)로 산출한 결과이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TSP 이온성분 농도

기상인자는 대기 에어로졸 조성에 중요한 역할을 하는 변수로 작용한다. 풍속, 강수량, 대기안정도, 기온, 습도 등과 같은 기상인자들은 에어로졸 조성에 직간접적으로 미치고 이의 영향을 파악하는 것은 의미가 있어 보인다. 특히 황사, 연무, 박무, 안개 같은 기상 현상은 대기 에어로졸의 조성에 지대한 영향을 미치고 있어서 기상인자에 의한 영향을 집중적으로 검토해 볼 필요가 있다. 본 연구에서는 이러한 기상인자들이 대기 에어로졸 화학조성에 미치는 영향과 변화를 조사하였다. 이를 위해 채취 시기 시 고산리

Table 3. Concentrations and their ratios of TSP ionic components in accordance with meteorological phenomena.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				AD/NE	HA/NE	FM/NE
	Asian Dust (AD)	Haze (HA)	Fog-Mist (FM)	Non-Event (NE)			
NH_4^+	1.9	7.1	2.6	1.6	1.2	4.4	1.6
Na^+	3.2	1.5	1.9	2.0	1.6	0.7	0.9
K^+	0.6	1.1	0.4	0.3	1.8	3.4	1.3
nss- Ca^{2+}	2.1	0.9	0.3	0.3	6.8	3.1	1.1
Mg^{2+}	0.8	0.3	0.3	0.3	2.8	0.9	1.1
nss- SO_4^{2-}	8.3	20.5	9.5	5.8	1.4	3.5	1.6
NO_3^-	4.5	3.5	2.1	2.0	2.3	1.8	1.0
Cl^-	4.2	1.7	1.3	1.9	2.2	0.9	0.7

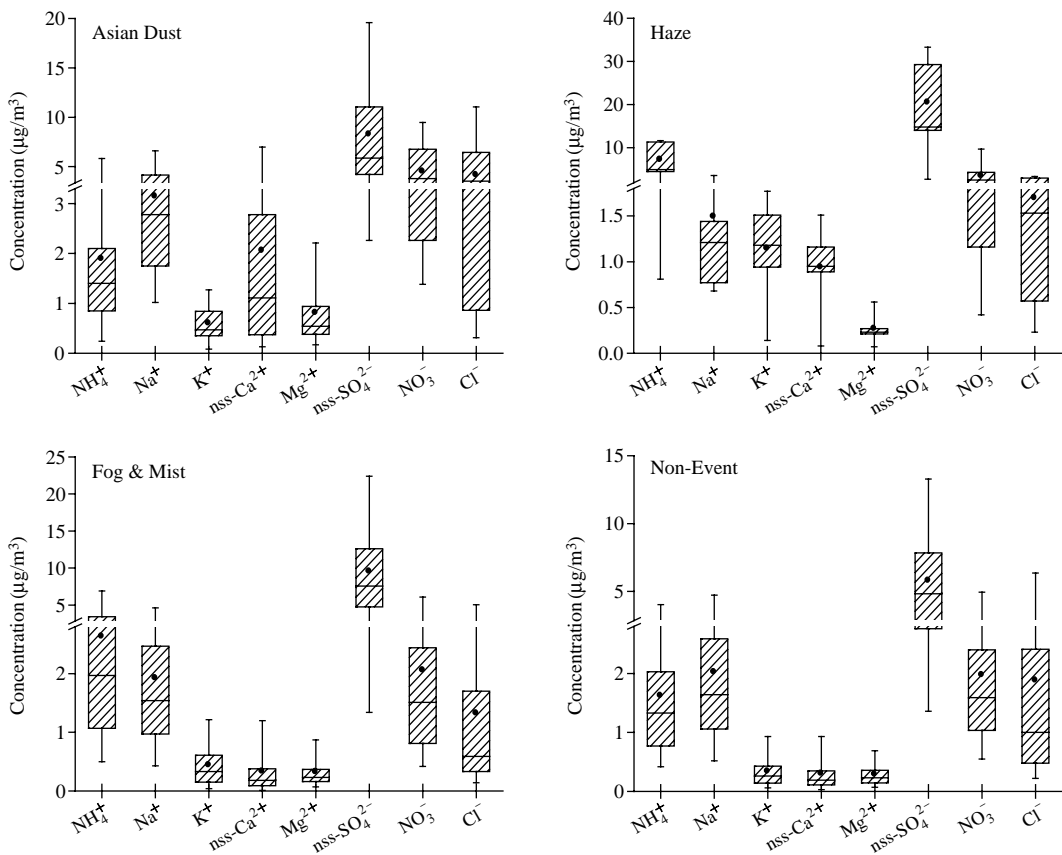


Fig. 1. Comparison of the ionic concentrations during Asian Dust, haze, fog-mist, and non-event periods (□: 25~75% quartiles, I: standard deviation, -: median, ●: mean).

역 기상현상을 기상청 자료를 이용하여 조사하였고, 이를 황사 (Asian Dust), 연무 (haze), 안개·박무 (fog-mist), 비현상일 (non-event)로 구분하였다. 그리고 제

주도 고산지역에서 측정된 TSP 이온성분의 농도를 기상현상별로 평균하여 그 결과를 표 3과 그림 1에 나타내었다. 결과에서 nss- SO_4^{2-} 과 nss- Ca^{2+} 는 측정

지점이 해안지역인 점을 감안하여 비해염 (non-sea salt) 양으로 환산한 농도이다 (Ho *et al.*, 2003).

시료는 제주도 고산측정소에서 9년간 채취한 총 1,202개 중에서 3 mm 이상의 강우일을 제외한 나머지 시료에 대해 기상현상일별로 분류하였다. 그 결과 전체적으로 황사일 55개, 연무 6개, 안개·박무 270개이었으며 각각을 평균하여 이용하였다. 비현상일 시료는 위의 현상일을 제외한 나머지 정상일 시료 중에서 이온불균형도 (ion imbalance)가 30% 이상인 72개 시료를 제외한 588개를 평균한 결과이다. 이 때 이온불균형도는 양이온 당량농도 합 ($\sum[\text{Cation}]_{\text{eq}}$)과 음이온 당량농도 합 ($\sum[\text{Anion}]_{\text{eq}}$) 간의 이온수지를 비교하여 산출하였고, 이 값이 30% 이상 차이를 보이는 시료는 대상에서 제외하였다 (Kim *et al.*, 2004; Park *et al.*, 2003).

그림 1의 결과와 같이 황사, 연무, 안개·박무, 그리고 비현상일 이온 성분들의 농도를 비교해 보면, 황사 시 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$, 연무 시에 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 의 농도 순위를 나타내었다. 그리고 안개·박무 시에는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, 그리고 비현상일에는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 순서를 나타내었다. 이러한 이온성분의 농도 순위는 황사 시에 nss-Ca^{2+} 이 높은 것을 제외하면 전체적으로 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 농도는 현상일과 비현상일에 차이를 보였으며, 특히 황사와 연무 발생 시에 주요 성분들의 농도가 크게 상승하였다.

3.2 기상현상별 이온농도 비교

기상현상별로 이온성분 농도를 비교해 본 결과에서는 황사와 연무 시에 가장 큰 변화를 보였다. 표 3의 결과와 같이 황사 발생 시 비현상일에 비해 전체적으로 1.2~6.8배 더 높은 농도를 나타내었고, 특히 다른 성분들에 비해 nss-Ca^{2+} 과 NO_3^- 의 농도가 상대적으로 더 많이 상승하였다. 또 토양기원의 nss-Ca^{2+} 과 Mg^{2+} 에 대한 황사/비현상일 (AD/NE) 농도비가 각각 6.8, 2.8로 이들 성분들의 농도가 황사 시에 현저하게 증가하는 경향을 보였다. 이처럼 황사 시에 nss-Ca^{2+} 과 NO_3^- 의 농도가 동시에 상승하는 이유는 질소산화물이 에어로졸 표면에서 화학반응을 일으키

거나 흡착된 상태로 장거리 이동된 결과로 보이며, 탄산칼슘과 질산의 중화반응에 의한 질산염의 생성에 기인하기 때문인 것으로 추정된다 (Kim *et al.*, 2004; Park *et al.*, 2003; Arimoto *et al.*, 1996). 반면에 nss-SO_4^{2-} 의 농도는 황사 시에 $8.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 비현상일에 $5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사 시에 1.4배 정도 더 높지만 토양 지표성분들에 비해서는 훨씬 더 낮은 증가율을 나타내었다. 그리고 NO_3^- 은 황사 시에 $4.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 비현상일에 $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사 시에 2.3배 정도 더 증가하여 nss-SO_4^{2-} 보다는 높지만 토양 성분들보다는 낮은 증가율을 보였다.

또한 연무 시의 농도를 비현상일과 비교해 본 결과, nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 등 주요 이차오염물질 성분의 연무/비현상일 (HA/NE) 농도비가 각각 3.5, 1.8, 4.4로 큰 차이를 보였다. 그리고 토양의 지표성분인 nss-Ca^{2+} 역시 연무/비현상일 농도비가 3.1로 연무 시에 큰 상승률을 나타내었다. 그러나 해염기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 은 비현상일과 별다른 차이를 보이지 않았다. 반면에 안개·박무 시에는 TSP 이온성분의 농도가 다른 현상일에 비해 큰 차이를 보이지 않는 것으로 조사되었다. nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 의 안개·박무/비현상일 (FM/NE) 농도비를 조사해 본 결과 각각 1.6, 1.0, 1.6을 나타내어 비현상일보다는 다소 높지만 황사와 연무보다는 훨씬 낮은 상승율을 나타내었다. nss-Ca^{2+} 역시 안개·박무/비현상일의 농도비가 1.1 정도로 이차오염물질과 유사하게 큰 차이를 보이지 않았다.

TSP 이온 조성을 기상현상별로 분류하여 상호 비교하였고, 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림과 같이 각 이온성분의 조성비를 황사, 연무, 안개·박무, 비현상일로 구분하여 비교해 본 결과, 주요 이차오염물질 (nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)은 황사, 연무, 안개·박무, 비현상일에 각각 57.7, 84.9, 76.7, 66.0%의 비율을 나타내었다. 이처럼 이들 성분들의 조성은 연무 시에 가장 높고, 오히려 황사 시에는 그 비율이 감소하는 특징을 나타내었다. 그러나 이와 반대로 토양의 지표성분인 nss-Ca^{2+} 은 황사, 연무, 안개·박무, 비현상일에 각각 8.1, 2.6, 1.8, 2.1%의 조성비를 보여 오히려 황사 시에 가장 높게 상승하였다. 그리고 해염 성분들 (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})은 황사, 연무, 안개·박무, 비현상일에 각각 31.9, 9.4, 19.2, 29.4%의 조성비를 보여 앞의 인위적 성분들과는 반대로 황사와 비현상일

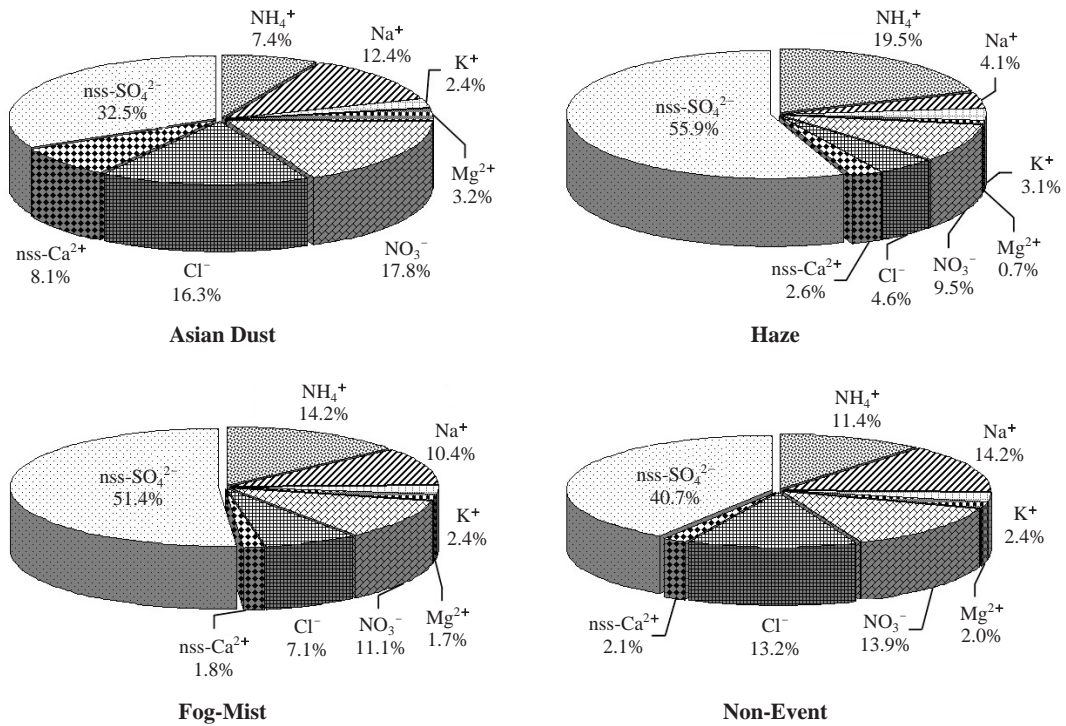


Fig. 2. Composition ratios of ionic components during Asian Dust, haze, fog-mist, and non-event periods.

에 높고, 연무, 안개·박무 시에 더 낮아지는 결과를 나타내었다. 이러한 조성비 비교 결과를 종합해 보면, TSP 에어로졸의 이온성분은 대체적으로 연무 발생 시 다른 성분들에 비해 인위적 기원 성분들의 조성비가 크게 상승하는 경향을 보이고 있다. 반면에 황사 발생 시에는 인위적 기원 성분의 조성비는 감소하나 토양성분의 조성비가 크게 상승하는 특징을 나타내고 있다. 그리고 안개·박무 시에는 이들 성분들의 조성비가 다른 현상일에 비해 비교적 작은 차이를 보이고 있다.

3.3 기상현상별 이온조성 특성

3.3.1 이온 수치 비교

TSP 양이온과 음이온 간의 이온 수치 (ion balance) 를 기상현상별로 비교하여 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 이온성분들의 이온수지는 양이온의 당량농도 합 ($\sum[\text{Cation}]_{\text{eq}}$)과 음이온 당량농도 합 ($\sum[\text{Anion}]_{\text{eq}}$) 간의 상관관계를 나타낸 것으로 기상

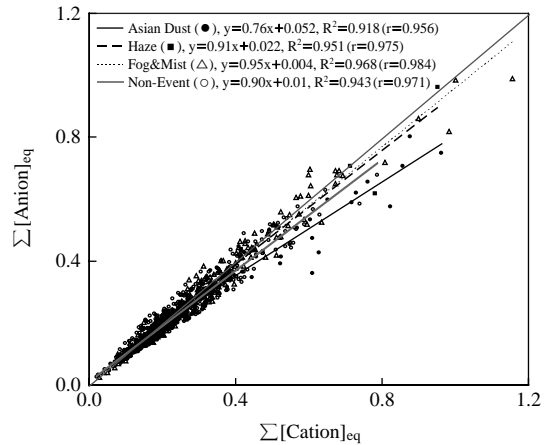


Fig. 3. Ion balance comparison between the sums of cationic and anionic equivalent concentrations in accordance with meteorological phenomena.

현상에 따라 황사, 연무, 안개·박무, 비현상일로 구분하여 이를 상호 비교한 결과이다. 그림에서 보듯이

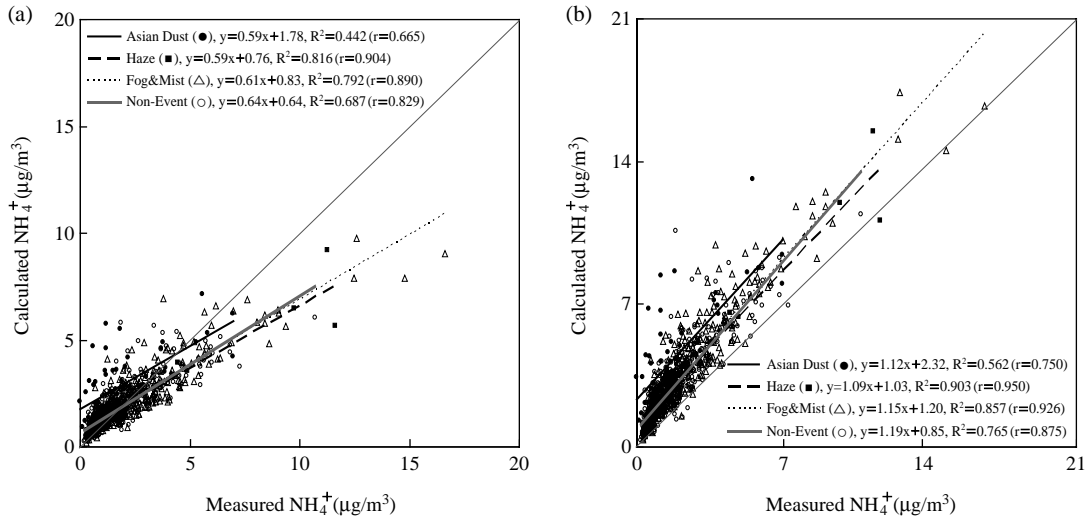


Fig. 4. Ammonium balance comparison between measured and calculated concentrations based on $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_4\text{HSO}_4$ (a) and $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ (b).

두 양간의 상관계수(r)는 0.956~0.984의 범위를 보여 모두 양호한 상관성을 나타내었다. 그리고 각 결과들에 대한 추세선의 상관성을 기상현상별로 비교해 본 결과, 기온기는 황사, 연무, 안개·박무 그리고 비현상일에 각각 0.76, 0.91, 0.95, 0.90으로 황사 시에 크게 낮아지는 결과를 나타내었다. 이처럼 다른 현상일과 비현상일에 비해 황사 시에 음이온보다 양이온 농도 합이 더 큰 값을 나타나는 이유는 토양 성분인 탄산칼슘이 에어로졸 입자에 다량으로 유입되기 때문인 것으로 보인다. TSP 시료의 이온 분석 과정에서 황사의 주요 성분인 CaCO_3 의 Ca^{2+} 양이온은 분석 항목에 포함되어 있으나 상대 음이온인 CO_3^{2-} , HCO_3^- 은 분석 대상에서 제외되었다. 따라서 양이온에 비해 음이온의 농도가 상대적으로 더 낮고, 이온수지에서 두 양간의 편차는 황사의 농도가 질을 수록 더 큰 차이를 나타내었다 (Park and Lim, 2006; Wang *et al.*, 2005a).

3.3.2 암모늄이온 농도 특성

일반적으로 입자상 암모늄염은 가스상 NH_3 가 대기 중에서 산성 물질과 중화반응을 일으킨 형태로 주로 NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 이나 NH_4NO_3 의 형태로 존재한다 (Robarge *et al.*, 2002; Koutrakis *et al.*, 1992). 그리고 암모늄 이온의 농도는 이들 성분들의 함량을

기준으로 다음의 두 식 (1)과 (2)에 의해 이론적으로 계산이 가능하다 (Lai *et al.*, 2007).

$$\text{Calculated ammonium based on } \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ and } \text{NH}_4\text{HSO}_4 = 0.29(\text{NO}_3^-) + 0.192(\text{nss-SO}_4^{2-}) \quad (1)$$

$$\text{Calculated ammonium based on } \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ and } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 0.29(\text{NO}_3^-) + 0.38(\text{nss-SO}_4^{2-}) \quad (2)$$

위의 두 식에 의해 계산한 암모늄 이온의 농도를 본 연구의 분석 농도와 비교하였고, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4(a)와 같이 (1)번 식으로 계산한 암모늄 농도와 분석한 암모늄 농도의 회귀분석 결과는 대체적으로 기울기가 1에 가깝거나 1보다 약간 작은 값을 나타내고 있다. 이는 계산한 농도에 비해 분석 농도가 다소 크게 평가되었음을 의미한다. 그리고 각 기상현상별로 측정값을 비교해 본 결과 추세선의 기울기가 황사와 연무에 비해 안개·박무, 비현상일에 약간 더 큰 값을 나타내어 계산농도보다 과평가된 경향을 보였다. 반면에 그림 4(b)와 같이 (2) 식에 의해 계산된 암모늄 농도와 분석 농도 간의 회귀분석 결과는 모두 1 이상의 기울기를 나타내었고, 계산농도보다 분석농도가 약간 저평가 되는 경향을 보였다. 그리고 이를 기상현상별로 비교해 본 결과 추세선의 기울기가 황사와 연무에 비해 안개·박무, 비

현상일에 약간 더 큰 값을 보였으며, 이 시기에 더 저평가된 것으로 나타났다. 이러한 결과로 보아 제주도 고산지역 TSP 에어로졸에서 암모늄염은 NH_4HSO_4 나 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 어느 한 종류가 아니라 두 물질이 적절히 혼합된 형태로 존재하고 있는 것으로 유추된다. 또 황사나 연무 시에는 안개·박무, 비현상일에 비해 암모늄 이온 농도가 더 큰 편차를 보이고 있다. 이는 산성인 암모늄 이온(NH_4^+)이 염기성 물질과의 반응에 의해 암모니아(NH_3)로 휘발되기 때문인 것으로 추정해 볼 수 있다.

3.3.3 황산과 질산 이온 농도비

이온 성분들 중 주요 이차오염물질인 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도를 상호 비교하였다. 두 성분은 전구물질인 SO_2 와 NO_x 는 배출원이 서로 다르기 때문에 이들의 상대적 기여도를 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 의 비로 비교하면 에어로졸의 배출원 특성을 추정해 볼 수 있다. 선행연구를 보면 우리나라의 청주, 광주, 서울에서 $\text{PM}_{2.5}$ 의 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 농도비가 각각 1.51, 1.16, 0.65의 값을 보이고 있다 (Park and Kim, 2004). 또 Lee *et al.* (2005)의 연구에서는 $\text{PM}_{2.5}$ 의 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 농도비가 서울이 1.65, 중국 베이징과 상하이에서 각각 1.38 (1.08~2.04), 1.74로 나타나고 있다 (Wang *et al.*, 2006, 2005b). 일반적으로 도시지역에서 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 의 비가 이처럼 낮은 것은 자동차 운행에 따른 NO_x 배출량이 상대적으로 크기 때문인 것으로 알려져 있다.

그러나 제주지역 대기 에어로졸은 이들 도시지역에 비해 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 농도비가 훨씬 큰 값을 보이고 있다. 본 연구에서는 TSP를 대상으로 비교했기 때문에 결과에서 다소 차이를 보일 수도 있다. 그러나 Moon *et al.* (2005)과 Lee *et al.* (2001)이 제주도 고산에서 측정된 선행연구에서도 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 농도비가 3.20~7.66를 나타내었고, 본 연구에서도 이와 비슷한 수준을 보이고 있다. 이를 기상현상별로 비교해 보면, 황사, 연무, 안개·박무, 비현상일의 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 농도비가 각각 1.8, 5.9, 4.6, 2.9로 대체적으로 앞의 국내 도시지역들보다 훨씬 큰 농도비를 보이고 있다. 특히 연무 시의 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 농도비가 비현상일에 비해 2배 더 크고, 안개·박무 시에도 거의 1.6배 정도 더 큰 농도비를 나타내었다. 그러나 황사 시에는 두 성분의 농도비가 비현상일보다도 낮은 결과를 보이고 있다. 이처럼 청정지역인 고산에서 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 의 농도비가 도시지역보다 더 크고 차이를 보이는 것은 자동차나 산업시설 등의 국지 배출원이 거의 없기 때문인 것으로 사료되며 배경지역의 특성으로 보인다. 그리고 이러한 황산화물은 대륙으로부터 장거리 이동한 오염물질이 제주지역 대기질에 영향을 미치고 있기 때문인 것으로 추정된다.

3.3.4 성분들 간 상관성

대기 에어로졸 성분들의 발생기원과 조성 특성을 알아보기 위하여 구성성분들 간의 상관성을 조사하였다. 그리고 주요 이온성분들의 상관계수를 구하여 그림 5에 비교하였다. 그림의 결과와 같이 성분들 중에서는 NH_4^+ 과 nss-SO_4^{2-} 이 가장 큰 상관성을 나타내었다. 이를 기상현상별로 비교해 보면, 황사 시에 0.80, 연무 시 0.99, 안개·박무 시 0.94, 비현상일에 0.89로, 연무 시에 가장 높고 황사 시에 상대적으로 낮은 상관성을 나타내었다. 그러나 NH_4^+ 과 NO_3^- 간의 상관계수는 황사, 연무, 안개·박무, 비현상일에 각각 0.10, 0.34, 0.22, 0.26으로 전체적으로 nss-SO_4^{2-} 보다 훨씬 낮은 상관성을 나타내었다. 이러한 결과는 도시지역과는 다른 경향으로 제주지역 에어로졸의 경우 주요 이차 오염물질인 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 배출원이 서로 다른 특성을 나타내고 있음을 의미한다. 그리고 이차 에어로졸 성분이 질산염보다는 황산염 형태로 많이 내포되어 있고, 황산화물의 기여도가 상대적으로 크기 때문인 것으로 추정된다.

또한 nss-Ca^{2+} 과 nss-SO_4^{2-} 과의 상관성을 조사한 결과에서는 황사, 연무, 안개·박무, 비현상일에 상관계수가 각각 0.19, 0.87, 0.24, 0.39로 연무 시에만 두 성분 간 상관성이 크고 다른 경우에는 낮은 상관성을 나타내었다. 이러한 결과는 다른 기상조건에 비해 연무 발생 시에 황산염과 미세 토양입자가 대기 에어로졸 입자에 많이 유입되고 있음을 의미한다. 그러나 nss-Ca^{2+} 과 NO_3^- 의 상관계수는 황사, 연무, 안개·박무, 비현상일에 각각 0.60, 0.70, 0.48, 0.45로 nss-SO_4^{2-} 에 비해 상대적으로 더 큰 값을 나타내었고, 특히 황사와 연무 시에 더 큰 상관성을 보이고 있다. 이는 황사 또는 연무 시에 대기 에어로졸에 토양성분과 산성 질소산화물이 함께 유입되고 있음을 의미한다. 특히 황사 시에 두 성분 간에 큰 상관성을 보이는 것으로 보아 대륙에서 유입된 에어로졸에서 염기성 토양성분과 산성 질소산화물과 반응하여 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 형

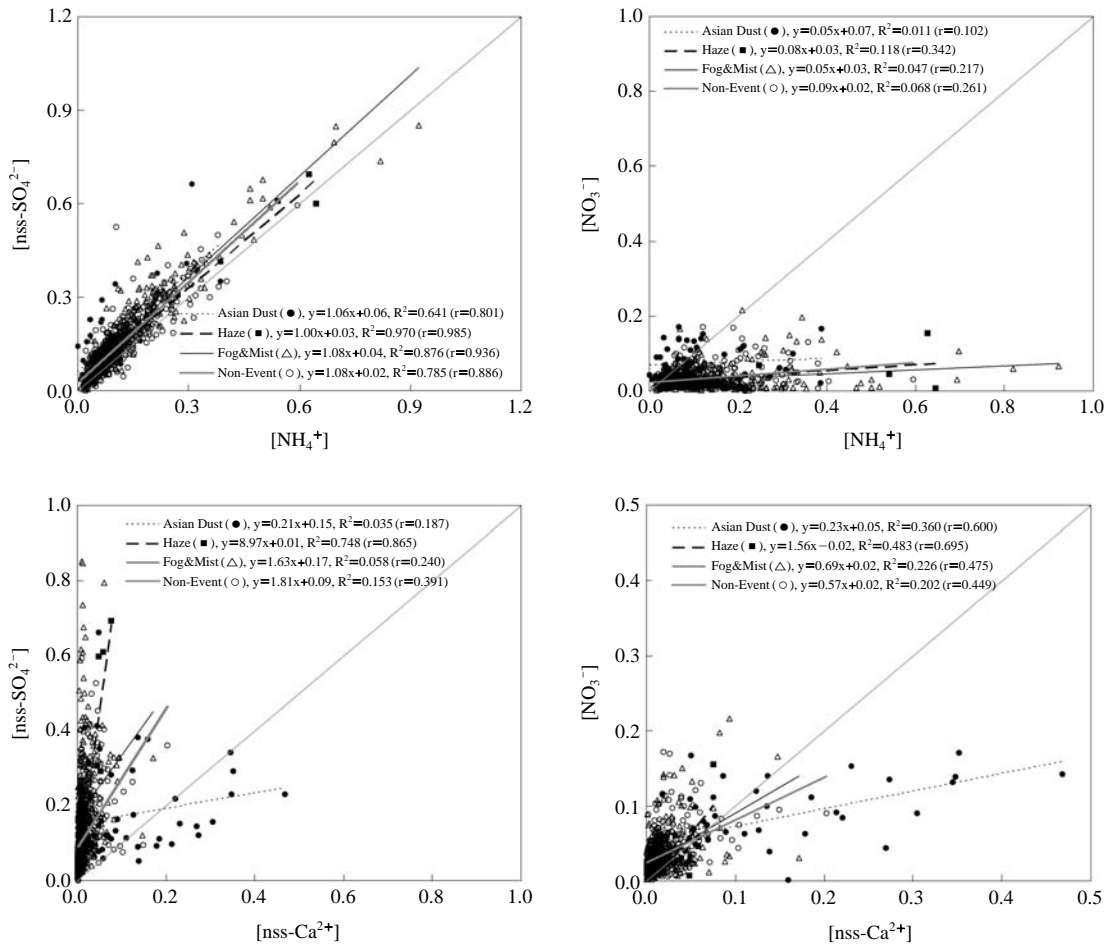


Fig. 5. Correlation comparison between NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , and $nss-Ca^{2+}$ in accordance with meteorological phenomena.

태의 질산염을 생성했을 가능성이 큰 것으로 추정된다 (Ro *et al.*, 2001).

4. 결 론

기상현상에 따른 대기 에어로졸의 조성 변화를 확인하기 위한 목적으로 국내 배경지역 기상일별 TSP 이온성분의 농도를 비교하였다. 에어로졸 이온성분들의 농도는 비현상일에 비해 황사 발생 시에 1.2~6.8 배 더 높고, $nss-Ca^{2+}$ 과 NO_3^- 의 농도가 현저하게 상승하였다. 그리고 대체적으로 인위적 기원 성분의 조

성비는 감소하나 토양성분의 조성이 크게 상승하는 특징을 나타내었다. 연무 시에는 주요 이차오염물질인 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ 농도가 각각 3.5, 1.8, 4.4 배, $nss-Ca^{2+}$ 농도가 3.1배 상승하여 대체적으로 인위적 기원 및 토양 기원 성분들의 조성비가 크게 상승하는 경향을 보였다. 그러나 안개·박무 시에는 황사와 연무일에 비해 이온성분의 조성비가 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 조사되었다.

이온수지 비교 결과 양이온에 비해 음이온의 농도가 상대적으로 낮은 값을 나타내었고, 두 양간의 편차는 황사의 농도가 짙을수록 커지는 경향을 보였다. 암모늄 이온수지를 조사한 결과, 암모늄염은 NH_4HSO_4

과 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 이 적절히 혼합된 형태로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 그리고 황사나 연무 시에 측정된 암모늄과 계산한 암모늄 이온 농도가 더 큰 편차를 보이는 것은 산성인 암모늄 이온이 염기성 토양 물질과의 반응에 의해 암모니아로 휘발되기 때문인 것으로 추정된다.

황사, 연무, 안개·박무, 비현상일의 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 농도비가 각각 1.8, 5.9, 4.6, 2.9로 국내와 중국의 도시지역에 비해 훨씬 높은 결과를 나타내었다. 그리고 이차 에어로졸에 대한 황산화물의 기여도가 질소산화물보다 큰 배경지역의 특성을 나타내었다. 또 황사 시에 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 농도비가 상대적으로 낮은 것은 질소산화물이 에어로졸 표면에서 중화반응을 일으키거나 흡착된 상태로 유입되고 있기 때문인 것으로 추정된다.

감사의 글

이 연구는 기상청 기후변화 감시·예측 및 국가정책지원 강화사업 (RACS 2011-1015)의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- 기상청 (2002) 지상기상관측지침, 245 pp. (<http://www.kma.go.kr/index.jsp>).
- 기상청 (2011) 황사업무/일반현황 (http://web.kma.go.kr/about_kma/biz/asiandust_02.jsp).
- 전영신 (2011) 2010년 황사 보고서 (2011. 3. 25 보도자료), 기상청.
- 추장민, 정희성, 강광규, 유난미, 김미숙 (2003) 동북아시아의 황사 피해 분석 및 피해저감을 위한 지역 협력방안 I (RE-01), 한국환경정책평가연구원, 177-180.
- 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, *J. Geophys. Res.*, 101(D1), 2011-2023.
- Choi, G.H., K.H. Kim, C.H. Kang, and J.H. Lee (2003) The influence of the Asian dust on the metallic composition of fine and coarse particle fractions, *J. KOSAE*, 19(1), 45-56.
- Chun, Y.S., J.Y. Kim, J.C. Choi, K.O. Boo, S.N. Oh, and M.H. Lee (2001) Characteristic number size distribution of aerosol during Asian dust period in Korea, *Atmospheric Environment*, 35(15), 2715-2721.
- Chun, Y.S., J.Y. Lim, and B.C. Choi (2003) The features of aerosol in Seoul by Asian dust and haze during springtime from 1998 to 2002, *Journal of the Korean Meteorological Society*, 39(4), 459-474.
- Fang, G.C., C.N. Chang, Y.S. Wu, S.C. Lu, P.P.C. Fu, S.C. Chang, C.D. Cheng, and W.H. Yuen (2002) Concentration of atmospheric particulates during a dust storm period in central Taiwan, Taichung, *The Science of the Total Environment*, 287(1-2), 141-145.
- 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 $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Hong-Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31-39.
- 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, W.E. Wilson, K. Sassen, N. Sugimoto, and W.C. Malm (2001) Asian dust event of April 1998, *Journal of Geophysical Research*, 106(D16), 18317-18331.
- IPCC (2007) Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp.
- Kang, C.H., W.H. Kim, H.J. Ko, and S.B. Hong (2009) Asian Dust effects on Total Suspended Particulate (TSP) compositions at Gosan in Jeju Island, Korea, *Atmospheric Research*, 94(2), 345-355.
- Kim, N.K., Y.P. Kim, C.H. Kang, and K.C. Moon (2004) Characteristics of nitrate concentration measured at Gosan: measurement data of $\text{PM}_{2.5}$ and TSP between 1998 and 2002, *J. KOSAE*, 20(1), 119-128.
- Kim, S.Y. and S.H. Lee (2009) The study on occurrence of Asian dust and their controlling factors in Korea, *Journal of the Korean Geographical Society*, 44(6), 675-690.
- Ko, H.J., C.H. Kang, W.H. Kim, S.B. Lee, and H.S. Kang (2010) Long-term variation of ionic constituent concentrations in TSP at Jeju Island, *J. KOSAE*,

- 26(4), 420-431.
- Koutrakis, P., M. Kimberly, M. Thompson, J.M. Wolfson, and J.D. Spengler (1992) Determination of aerosol strong acidity losses due to interactions of collected particles: Results from laboratory and field studies, *Atmospheric Environment*, 26A(6), 987-995.
- Lai, S.C., S.C. Zou, J.J. Cao, S.C. Lee, and K.F. Ho (2007) Characterizing ionic species in PM_{2.5} and PM₁₀ in four Pearl River Delta cities, South China, *Journal of Environmental Sciences*, 19(8), 939-947.
- Lee, B.K., Y.H. Kim, J.Y. Ha, and D.S. Lee (2005) Development of an automated and continuous analysis system for PM_{2.5} and chemical characterization of the PM_{2.5} in the atmosphere at Seoul, *J. KOSAE*, 21(4), 439-458.
- Lee, H.Y., S.B. Kim, S.M. Kim, S.J. Song, and Y.S. Chun (2011) The aerosol characteristics in coexistence of Asian dust and haze during 15~17 March, 2009 in Seoul, *J. KOSAE*, 27(2), 168-180.
- Lee, J.H., Y.P. Kim, K.C. Moon, H.K. Kim, and C.B. Lee (2001) Fine particle measurements at two background sites in Korea between 1996 and 1997, *Atmospheric Environment*, 35(4), 635-643.
- Moon, K.J., J.S. Han, B.J. Kong, M.D. Lee, and I.R. Jung (2005) Characteristics of chemical species in gaseous and aerosol phase measured at Gosan, Korea during ABC- EAREX 2005, *J. KOSAE*, 21(6), 675-687.
- Park, J.Y. and H.J. Lim (2006) Characteristics of water soluble ions in fine particles during the winter and spring in Deagu, *J. KOSAE*, 22(5), 627-641.
- 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, & Soil Pollution: Focus*, 3(2), 117-128.
- Park, S.S. and Y.J. Kim (2004) PM_{2.5} particles and size-segregated ionic species measured during fall season in three urban sites in Korea, *Atmospheric Environment*, 38(10), 1459-1471.
- Ro, C.U., K.Y. Oh, H.K. Kim, Y.S. Chun, J. Osan, J. Hoog, and R. Grieken (2001) Chemical speciation of individual atmospheric particles using low-Z electron probe X-ray microanalysis: characterizing "Asian Dust" deposited with rainwater in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 35(29), 4995-5005.
- Robarge, W.P., J.T. Walker, R.B. McCullonch, and G. Murry (2002) Atmospheric concentrations of ammonia at an agricultural site in the Southeast United States, *Atmospheric Environment*, 36(10), 1661-1674.
- Shin, E.S., M.K. Choi, Y. Sunwoo, and Y.S. Chung (2002) Trace elements characterization of PM₁₀ in Seoul area, *J. KOSAE*, 18(5), 363-372.
- Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen, and A. Zheng (2005b) The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment*, 39(21), 3771-3784.
- Wang, Y., G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen, and Z. An (2006) The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai, *Atmospheric Environment*, 40(16), 2935-2952.
- Wang, Y., G. Zhuang, Y. Sun, and Z. An (2005a) Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season-evidence of the mixing between mineral and pollution aerosols, *Atmospheric Environment*, 39(37), 7020-7029.
- Wang, X., Z. Dong, J. Zhang, and L. Liu (2004) Modern dust storms in China: an overview, *Journal of Arid Environments*, 58(4), 559-574.
- Xiao, Y.Z. (1998) A Core Project of the International Geosphere-Biosphere Programme, 6-10.
- Xuan, J. and I.N. Sokolik (2002) Characterization of sources and emission rates of mineral dust in Northern China, *Atmospheric Environment*, 36(131), 4863-4876.
- Zhang, D. (1995) Paleoclimate and environmental records available from Chinese historical documents. In T. Mikami, E. Matsumoto, S. Ohata, and T. Sweda (Eds), *Paleoclimate and Environmental Variability in Austral-Asian Transect during the Past 2000 years*. Nagoya University, Japan, 20-26.