

백령도에서 관측된 장거리 유입 PM_{1.0}의 주성분 공간 분포: PSCF 및 군집분석 관계

Spacial Distribution of PM_{1.0} Major Compounds from Long Range Transport at the Baegryungdo Super Site: Relationship between PSCF and Cluster Analysis

오세호 · 이태형¹⁾ · 박태현¹⁾ · 안준영²⁾ · 박진수²⁾ · 최진수²⁾ · 박규태¹⁾ · 배민석*

목포대학교 환경공학과, ¹⁾한국외국어대학교 환경학과

²⁾국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과

(2017년 6월 18일 접수, 2017년 8월 8일 수정, 2017년 8월 9일 채택)

Sea-Ho Oh, Taehyoung Lee¹⁾, Taehyun Park¹⁾, Joon-Young Ahn²⁾, Jin-Soo Park²⁾,
Jin-Soo Choi²⁾, Gyutae Park¹⁾ and Min-Suk Bae*

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University

¹⁾*Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies*

²⁾*Department of Air Quality Research, Climate and Air Quality Research Division,
National Institute of Environmental Research*

(Received 18 June 2017, revised 8 August 2017, accepted 9 August 2017)

Abstract

The spacial potential source contribution function (PSCF) method was utilized by considering topography and height of back trajectories based on the measurement of organic typo matter (OM), NO₃⁻, SO₄²⁻, and NH₄⁺ at the Baegryungdo Super Site (37°57'N, 124°37'E, 135 m a.s.l. (above sea level)) for three selected periods (i.e., January~April, May~August, and September~December) in 2013. The PSCF were calculated on the contributions of trans-boundary transport to the hourly mean concentrations using a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS). The cluster analysis using back trajectories was performed to identify the major air-flows to the sampling site. The upper atmosphere in the Tianjin area of China and the lower atmosphere in the western coast area of Korea can be the major source of trans-boundary pollution to the sampling site during January~April resulted from PSCF. The area in Lianyungang-city and Liaoning-sheng, China can be responsible for the nitrogen related secondary compounds during May~August, and Shandong Peninsula in China is the major source area during September~December. In addition, relationships between the cluster analysis of back trajectories and PSCF were investigated for the statistically significance level for the source areas.

Key words : PSCF, AMS, Ions, PM, Organic

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)61-450-2485, E-mail : minsbae@hotmail.com

1. 배 경

대기 중 입자상 물질 내 존재하는 성분에 대한 총 질량 농도 분석 및 개별 화학종과의 관계를 고려하여 대기환경의 원인을 이해하는 것은, 큰 틀에서 대기 중 분진에 대한 일차 및 이차 분진을 구분하는 것과 동시에, 발생 원인을 명확히 밝히고, 인체 유해성 관련 및 기후변화 기여도 등 직접적으로 활용할 수 있기 때문에 매우 중요하다. 하지만, 대기 중 미세먼지 내 존재하는 모든 화학종에 대한 정량 정성 분석을 할 수 있는 단일 분석 기술은 존재하고 있지 않다. 이에, 미세먼지를 측정 및 분석할 수 있는 기술은 크게 화학 성분 작용기(functional group) 및 단일 지표성분(molecular marker) 중심의 정량 분석으로 분류된다. 화학 성분 작용기(functional group) 중심 분석법으로 Aerosol Mass Spectrometer (AMS) (Jayne *et al.*, 2000), Organic Carbon Elemental Carbon (OCEC) (Bae *et al.*, 2004), Particle into liquid sampler - Ion Chromatography (PILS-IC) (Orsini *et al.*, 2003; Weber *et al.*, 2001) 등 많은 분석 기술이 존재하며, 미세먼지 분석에 이용되고 있다. 이 중, AMS는 90년도 중반 개발된 공기역학(aerodynamic) 렌즈(Liu *et al.*, 1995)를 기초로 한다. 이후, 600°C의 온도 및 전자 충돌 에너지(70 eV)에 의해 생성된 질량 파편 정보를 Quadrupole 및 Time of Flight (ToF) (Allan *et al.*, 2003) 질량분석기와 결합하여 실시간 분진을 분석하였다. 하지만, 단일 성분을 분석하기엔 Gas Chromatography - Mass Spectrometer (GC-MS) 등의 크로마토그래피 분석 기법과 달리, 성분 분리 칼럼이 존재하지 않아 질량 파편 간 간섭 현상이 존재하고 (Bae *et al.*, 2007), 중금속과 같이 600°C에서 내화성 성분에 대한 질량 파편 정보를 얻을 수 없으며, 공기역학적 직경 1.0 μm 이상 분진은 분석할 수 없다는 단점이 있다. 그럼에도 불구하고, 주 이온성분(SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+), 총 유기물(organic matter, OM) 질량 및 크기 분포 분석 등을 실시간 분석에 따른 장점으로 전 세계적으로 많이 이용되고 있다 (Jimenez *et al.*, 2003). 또한, OM 질량 파편에 대한 산소 및 탄소, 수소 및 탄소 등의 주성분 비율 분석 및 Positive Matrix Factorization (PMF)의 통계 모델을 이용하여 입경별 oxygenated/hydrocarbon-like organic aerosol (OOA/HOA) 등 분진 기원 관련 화학적 특성을 분석함으로써 단일 유기성분 분석 한계를 극복

하는 노력이 진행되고 있다 (Lee *et al.*, 2015).

수용지점에서 관측한 농도를 기반으로, 중장거리 이동에 따른 오염물질 발생지역을 추정하기 위해서, 역 추적 모델이 많은 연구자들에 의해 이용되고 있다 (Stein *et al.*, 2015). 이와 더불어, 오염지역 통계적 유의성을 높이기 위해, residence time weighted concentration (RTWC) (Stohl, 1996), trajectory source apportionment (TSA) (Lee and Ashbaugh, 2007), Potential Source Contribution Function (PSCF) (Zeng and Hopke, 1989)와 같은 모델들이 개발되었다. PSCF 모델의 경우, 국내에서도 한국-중국 및 장거리 이동에 의한 오염물질 배출지역을 추정하기 위한 통계적 방법으로 많이 사용되고 있다. Choi *et al.* (2011)에 따르면, 석모도, 기장군 및 부산진구에서 측정된 non-methane hydrocarbons (NMHC) 농도에 의한 PMF - PSCF 결과를 산출하여 중국 산둥반도가 잠재적 오염원으로 나타남을 보였고, Park *et al.* (2016)은 태안 및 강릉에서 관측된 PM_{10} , SO_4^{2-} , NO_3^- 농도를 이용한 PSCF 분석 결과, 중국 북동 지역 및 한국의 수도권 지역을 오염원으로 확인하였다. 또한, Jeong *et al.* (2011)은 $\text{PM}_{2.5}$, OC, EC와 관련 오염물질 배출지역을 창전과 하얼빈을 포함한 중국 북동쪽이 배출지역으로 추정하였다.

위 연구들과 같이 한반도 내 관측 지점은 중국 및 국내에서 기인한 영향을 모두 받을 가능성이 크기 때문에, 중국발 유입 분진의 정량적 기여 및 국내 대기 환경에 대한 영향을 명확히 파악하고자, 백령도를 중심으로 국립환경과학원에서 2000년대 후반부터 AMS 등을 이용하여 분진을 실시간 분석하고 있다. 선행 연구 결과에 따르면, 2012년부터 2013년까지 PM_{10} 농도는 $40.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{2.5}$ $23.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{1.0}$ $13.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 이 중, $\text{PM}_{2.5}$ 내 $\text{PM}_{1.0}$ 의 비율이 54.6%로 분석되어 중국 발생과 관련성이 높게 나타났으며, 서풍의 영향을 많이 받는 봄철에 $\text{PM}_{1.0}$ 평균 $14.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높게 나타났다 (Choi *et al.*, 2016a). 하지만, 분석된 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 및 OM의 경우 장거리 이동에 따른 광화학적 반응에 의한 2차 성분이 분진 내 높은 비율을 차지함을 감안할 때, 중국 발생 1차 오염원에 대한 원인을 직접적으로 설명하기엔 한계가 있다. 중국 동해안 지역에 동아시아에서 가장 큰 배출원들이 분포하고 있어 (Hua *et al.*, 2016), 중국 내 국지적 발생 1차 오염물질이 서해를 통과하면서 노화현상(aging)에 따른 2

차 오염물질을 생성하여 질량 농도 증가와 함께 한반도로 유입 가능성이 크다. 이에, 수용지점에서 측정된 2차 오염원의 공간 분포의 연구는 향후 1차 오염원과 관련 및 분진 기원 연구에 중요한 단서를 제공한다.

본 연구에서는, 국내 유입 2차 분진의 공간 발생지역을 분석을 목적으로 하였다. 이를 위해서, 백령도에서 2013년 AMS를 이용하여 관측된 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 및 OM의 실시간 농도 결과를 이용하여, 유입 공기과 군집분석 및 고도를 고려한 입체 역궤적 분석을 통해, 서해상 대류권 및 한반도 내, 고도-위도, 고도-경도 및 위도-경도별 PSCF을 분석하였다.

2. 방 법

2.1 측정 장소

한반도에서 중국과 가장 인접한 곳에 위치하여 주위 1차 발생에 따른 간접 원인의 영향이 상대적으로 적고, 장거리 이동 분진의 화학적 특성을 분석하고자, 국립환경과학원 백령도 대기오염집중측정소(37°57'N, 124°37'E, 135 m a.s.l. (above sea level) 2012년 1월부터 2014년 12월까지 HR-ToF-AMS를 관측하였다. 본 연구에서는 관측 HR-ToF-AMS PM_{1.0} 농도 및 화학특성을 분석한 선행 연구 결과(Park *et al.*, 2017; Choi *et al.*, 2016a, b) 중, 2013년 데이터를 활용하였다.

2.2 HR-ToF-AMS 측정

본 연구에 사용된 high-resolution time-of-flight AMS (HR-ToF-AMS)에 대한 실험 장치의 구성, 측정원리, 교정 및 자료 분석은 선행 연구에 자세히 나타냈다(Park *et al.*, 2017; Choi *et al.*, 2016a, b). 간략히, 측정에 사용된 HR-ToF-AMS는 실시간으로 유입 분진을 최대 m/z 200까지 질량 이온화하여, 5분 해상도로 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 및 OM를 분석하였다. 기본적으로 relative ionization efficiency (RIE) 및 collection efficiency (CE)를 기반으로 농도가 산출되며(Setyan *et al.*, 2012; Matthew *et al.*, 2008; Alfarrar *et al.*, 2004), 사용된 RIE 및 CE 값을 표 1에 요약하였다.

본 연구에서는 2013년 5분 해상도 산출 자료를 바탕으로 분 단위 동배분 후, 1시간 내 80% 이상 유효 자료에 대해서 평균값을 산출하여 분석하였다.

Table 1. Values of relative ionization efficiency (RIE) and collection efficiency (CE) for the target compounds.

	Organics	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
RIE	1.4	1.1	1.4	3.5
CE	0.5	0.5	0.5	0.5

2.3 역궤적 분석

HR-ToF-AMS 측정 화학물질의 군집분석에 의한 계절별 주 이동 경향 및 고농도 공간을 분석하기 위해, National Oceanic and Atmospheric Administration/Air Resources Laboratory (NOAA/ARL)에서 제공하는 Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (HYSPLIT) 역궤적 모델을 이용하였다(Stein *et al.*, 2015). 역궤적 계산을 위해 공간해상도 1°의 Global Data Assimilation System 1 (GDAS1)의 기상자료를 이용하였다. HR-ToF-AMS 측정 시점의 400 m 높이, 지상 고도(above ground level)에 대해, 5일(120시간) 동안의 1시간 간격으로 계산되었다. 미국 지질조사국(U.S. Geological Survey) 전 세계 지형고도자료인 Global 30 Arc-Second Elevation (GTOPO30)로부터 해발고도를 역궤적 자료에 적용하였다(Oh *et al.*, 2017). 즉, 지상고도 기준 역궤적 고도에, GTOPO30 지형높이를 적용 후, 실제 역궤적 공기과 높이를 계산하여 고도-위도, 고도-경도별 PSCF값을 산출하였다.

2.4 군집분석

백령도 측정소로 유입 공기과의 통계적 이동 분포를 분석하기 위해 군집분석을 시행하였다. 군집분석은 유입 공기과 흐름의 유사성을 기반으로 동질 집단으로 묶어주는 통계 기법으로, 공기과 및 측정 농도 간의 상관성을 바탕으로 대기오염의 이동경로 추적 등 다양한 분야에서 적용되고 있다(Jin *et al.*, 2011). Ko *et al.*(2015)는 2013년 제주도 고산측정소에서의 역궤적 군집분석 결과, 중국대륙(63%), 한반도(26%), 북태평양(11%)을 통하는 군집들로 분류하였고, Cho *et al.*(2016)는 군집분석을 통해, 2013년 춘천시로 유입되는 공기과를 중국 동북부와 북한 지역(14%), 베이징과 랴오닝성(23%), 산둥성과 상하이(42%) 및 한반도 동쪽 지역(20%)으로 분류하였다. 본 연구에서는 2013년 측정지점 역궤적 자료를 토대로 1월~4월, 5월~8월, 9월~12월 기간의 군

집분석을 수행하였다. 군집 개수의 결정은, 군집들 내 공간 변동량 총합인 total spatial variance(TSV)의 변화로 결정하였다(Draxler *et al.*, 2014). 그림 1에 각 기간별 TSV변화를 나타냈다. 그 결과, 1월~4월(4 군집), 5월~8월(5 군집), 9월~12월(3 군집)로 최종 분류하였다. 군집분석 결과를 바탕으로, 각 기간별 군집 역궤적 누적체류시간을 계산하였다. 체류시간은 각 1° 간격의 경도 110°E~135°E, 위도 30°N~45°N 범위 격자 내 역궤적 이동거리와 속도를 이용하여 계산하였다(Li *et al.*, 2014; Ashbaugh, 1983).

2.5 공간 PSCF

PSCF 분석은 역궤적 정보와 농도 자료를 이용하여, 수용지점 관측 자료의 중장거리 이동에 의한 오염원 위치를 확률적으로 추정하는 방법이다(Zeng and Hopke, 1989). 선행 연구에서 우리나라 서해안에 위치한 5곳의 Aerosol Robotic Network 자료를 이용하여, 고도별 위도-경도 Potential Source Contribution Function - altitudinal (PSCFa)을 분석하였다(Oh *et al.*, 2017). 본 연구에서는 고도-위도, 고도-경도 및 위도-경도별 PSCF 분포를 분석하였으며, 다음과 같이 계산식을 나타냈다.

$$PSCF_{(i,j)} = m_{(i,j)} / n_{(i,j)} \tag{1}$$

$$W_{(i,j)} = \begin{cases} 1.00 & 2n_{avg} \leq n_{(i,j)} \\ 0.10 + (0.90/n_{avg}) \times k_n & n_{(i,j)} = n_{avg} + k_n \\ \vdots & \vdots \\ 0.10 + (0.90/n_{avg}) \times k_n & n_{(i,j)} = n_{avg} + k_n \\ 0.10 & n_{(i,j)} \leq n_{avg} \end{cases} \tag{2}$$

$$k_n = 1, 2, 3, \dots, n_{avg} - 1$$

식(1) $m_{(i,j)}$ 은 격자(i, j) 위 고농도 역궤적 개수를 나타내며, $n_{(i,j)}$ 은 격자(i, j) 위 총 역궤적 개수를 의미한

다. 본 연구에서는 상위 35% 관측 농도를 기준으로 고농도 역궤적 개수를 1월~4월, 5월~8월, 9월~12월로 기간을 나누어 계산하였다. 분석 경계조건으로 높이를 고려한 지상(0 m) 도달 및 해발고도 3500 m에 도달, 경도 110°E~135°E, 위도 30°N~45°N 범위를 벗어나는 시점 이후에 대해서 계산에서 제외하였다. 또한, 격자를 지나는 역궤적 자료가 충분히 많지 않은 경우에 발생하는 끌림현상(trailing effect)(Cheng and Lie, 2001)을 최소화하고자, 가중치 $W_{(i,j)}$ 를 식(2) 같이 역궤적점 평균 개수를 기준으로 가중치를 0.10부터 1.00까지 동배분 적용하였다(Hopke *et al.*, 1995). 식(2)에서 n_{avg} 는 평균 역궤적점 개수를 의미한다. 본 연구에서는 HR-ToF-AMS 관측 성분에 대한 고농도 공간분포를 분석하고자 총 4개 격자에서, 매트랩(MATLAB, The MathWorks, Inc. USA) 프로그램을 이용하여 PSCF 분석을 진행하였다. 첫째는 위도와 경도에 해당하는 격자이다. 식(1)과 식(2)의 i와 j는 각각 1° 간격 경도(110°E~135°E) 및 위도(30°N~45°N)에 해당한다. 둘째는 1° 간격 경도(110°E~135°E)와 500 m 간격 높이(0 m~3500 m)를 가지는 고도-경도 격자이며, 식(1)과 식(2)의 i와 j는 각 경도와 고도에 해당한다. 셋째와 넷째 격자는 1° 간격 위도(30°N~45°N)와 500 m 간격 높이(0 m~3500 m)의 고도-위도 격자이며, 이를 백령도 측정지점을 기준으로 동, 서로 구분하였다. 이에, 식(1)과 식(2)의 i와 j는 각 위도와 고도에 해당한다.

3. 결 과

3.1 요일별 일변화 농도

2013년 백령도 측정소에서 HR-ToF-AMS로 측정된 OM, NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺의 요일별 일변화 농도 변이

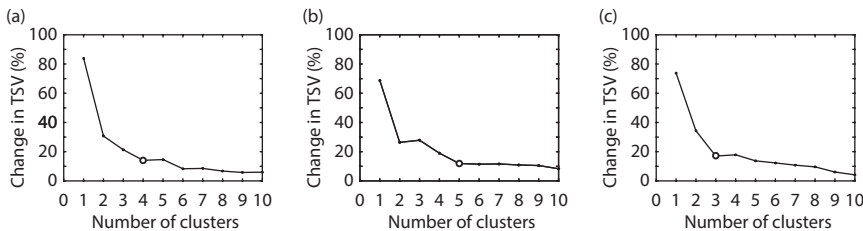


Fig. 1. Total spatial variance (TSV) of the HYSPLIT cluster analysis for the period of (a) January~April, (b) May~August, and (c) September~December in 2013.

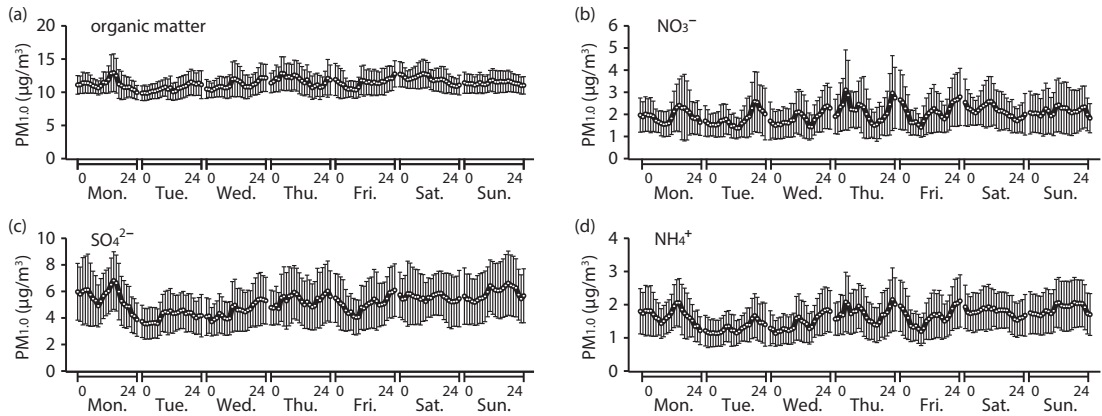


Fig. 2. Diurnal patterns (average ± standard error) of (a) organic matter, (b) NO₃⁻, (c) SO₄²⁻, and (d) NH₄⁺ during the entire sampling period in 2013 at the Baekryung Island Super Site.

를 그림 2에 나타냈다. 본 연구에서 사용된 시간별 데이터는 2013년 전체 7584시간 중, 측정 성분 모두 5005시간으로, 약 66% 유효 데이터를 이용하여 분석하였다. 이에, 전체 평균 OM 11.38 µg/m³, NO₃⁻ 2.02 µg/m³, SO₄²⁻ 5.18 µg/m³ 및 NH₄⁺ 1.65 µg/m³으로 나타났다. 각 성분별 요일별 일변화를 살펴보면, OM의 경우 월요일에 주중 최댓값 12.95 µg/m³, NO₃⁻의 경우 목요일 3.11 µg/m³, SO₄²⁻의 경우 월요일 6.82 µg/m³, 그리고 NH₄⁺의 경우 목요일 2.15 µg/m³으로 주간 최댓값을 나타냈다. 요일별 일변화를 살펴보면, OM 및 SO₄²⁻의 경우, 2차 성분 발생에 영향을 받는 낮 시간대에 대체적으로 높은 경향성이 나타났다. NO₃⁻의 경우 저온 열적 안정성에 의해 대체적으로 야간에 높은 농도가 관측되었으며, NH₄⁺는 NO₃⁻, SO₄²⁻의 이온 중화에 따른 복합적 일변화를 나타냈다. 이에, 온도의 영향을 받는 NO₃⁻를 제외한 세 성분의 평균값의 요일별 일변화 농도는 표준오차 내에서 통계적으로 유의한 값을 나타내지 않았다. 이는 장기간 측정에 따른 복합적인 원인에 의한 계절별 농도 변화가 매우 크음을 나타낸다. 또한, 지역 발생의 강한 원인이 존재하고 있지 않음을 의미한다. Park *et al.* (2017)은 백령도 미세먼진 대표적인 화학물질을 OM과 SO₄²⁻로 분석하였다. 이는 관측기간 3년 동안 비슷한 양상으로 나타났다. 이에, 2013년의 집중 측정 기간의 경우 OM는 36% (8월)~40% (11월) 그리고 SO₄²⁻는 47% (8월)~31% (11월)로 높게 나타났다. 또한, 매년 NO₃⁻의 증가가 관측되고 있어 중장거리에 따른 원인

규명이 시급하다. 하지만, HR-ToF-AMS 관측 NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺ 성분은 2차 성분이고, OM 또한 2차 성분과 깊은 관련성이 있으므로, 이 성분들에 대한 원인 규명은 장거리 이동과 함께 복잡하게 나타난다. 이에, 역궤적 기류 군집분석 및 PSCF와의 관련성을 나타냈다.

3.2 기간별 역궤적 군집분석

2013년 백령도 측정소를 수용지점으로 분석된 역궤적 자료를 이용하여, 군집분석을 통해 유입 이동 분포를 분석하였다. 앞서 설명한 바와 같이, 각 기간별 TSV 변화를 기초로 군집분석 결과, 1월~4월 기간은 4개의 군집으로 구분되었다(그림 3(a1~a4)). 1월~4월에 해당하는 전체 역궤적 중, 서해안 및 중국 동부 지역 일부를 포함하는 군집(a1)에 해당하는 역궤적 분포가 37%로 가장 크게 나타났다. 그다음으로, 북중국 지역을 포함하는 군집(a4) 30%, 군집(a2) 19%, 그리고 군집(a3) 13%순으로 나타났다. 이에, 1월~4월 중 북중국 지역에서 발생한 오염물질은 수용지점인 백령도 측정소에 상대적으로 큰 영향을 미칠 수 있다. 또한, 1차 발생 오염 성분이 2차 성분으로 변환 경우, 노화(aging) 과정에 따른 고도별 농도 분포를 형성할 수 있다. 5월~8월의 군집분석 결과 5개의 군집으로 구분되었다(그림 3(b1~b5)). 남해상 일부와 서해상을 통과하는 군집(b3)이 전체 역궤적 중 29%로 가장 높게 나타났다. 군집(b1)은 25%를 차지했으며, 군집(b3)의 분포와는 상이한 누적

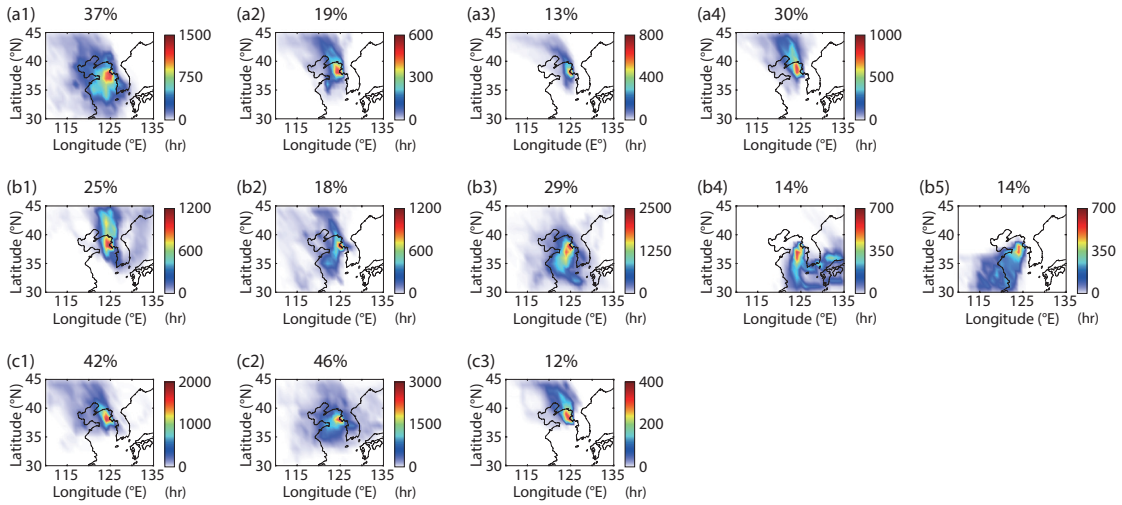


Fig. 3. The result of the HYSPLIT cluster analysis for the period of (a1~a4) January~April, (b1~b5) May~August, and (c1~c3) September~December in 2013.

체류시간 분포를 나타냈다. 이는 5월~8월 중, 군집 (b3) 지역관련 오염물질의 영향을 상대적으로 크게 받을 수 있다. 9월~12월에는 3개의 군집으로 나타났다(그림 3 (c1~c3)). 군집 (c1)과 군집 (c2)에서 각 42%와 46%를 차지하였다. 본 군집분석을 바탕으로 PSCF 분석 결과와 함께 분석 고농도 유입 확률을 계산하였다. PSCF 분석 결과와 함께 오염물질의 고농도 유입 확률을 계산하였다.

3.3 기간별 공간 PSCF

공기 역궤적 분석은 대기 중 관측 성분의 농도 변이에 따른 주 배출원을 이해하는 데 많은 연구자들에 의해 이용되고 있다. 선행 PSCF 공간 연구 결과, 층간 PSCF 값에 대한 상대 비교는 불가능하였다(Oh *et al.*, 2017). 하지만 본 연구결과는 경계조건 (0 m~3500 m, 위도(30°N~45°N) 및 경도(110°E~135°E)) 내에서 위도-고도 및 경도-고도 공간 PSCF 결과를 산출하였다. 그림 4는 HR-ToF-AMS에 의해 1월에서 4월까지 연구 기간 중 상위 35% 관측 농도를 기반으로, PSCF 공간 분포 결과를 나타낸 것이다. 즉, OM, NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺의 경우 그림 3 (a1~a3), (b1~b3), (c1~c3) 및 (d1~d3)의 순으로, 측정소 기준 서편 및 동편으로 각각 다른 공간 범위 조건을 나타냈다. 본 관측기간 동안

OM, NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺ PSCF 결과는 매우 유사하게 나타났다. 상위 35%, 즉 노란색 이상 위도-경도 공간 분포를 살펴보면, 크게 두 지역으로 분류할 수 있다. 서해상-중국 산둥 지역을 경유하는 텐진 지역, 그리고 한반도 서해안 지역이다. 이는 본 공간에서 고농도 관측 성분이 발생하여 수용 측정소로 유입되었을 가능성이 높다. 좀 더 자세히 측정소 기준 두 경도-고도 PSCF 결과를 살펴보면, 서편 경도-고도 PSCF는 백령도 관측지점에서 멀어질수록 점진적으로 PSCF 분포가 고도 500 m 이상에서도 높게 분석되었다. 500 m 이상 PSCF의 경우, 중국 내에서 발생한 1차 성분이 노화과정을 거치면서 지표면에서 벗어난 상층에 상대적으로 높은 농도를 형성하고, 중국 동쪽 해안을 거치면서 생성된 2차 성분이 가중되었다. 이는 Oh *et al.* (2017)에서 나타난 중국 발생 2차 성분이 고도 700 m~1400 m에서 체류할 가능성에 대한 연구결과와 일치한다. 반면, 동편 경도-고도 PSCF 높이 분포가 0~500 m 사이로 낮게 나타났다. 이는 한반도 서해안 지역에 위치한 석탄 화력발전소를 비롯한 1차 오염원에서 기인한 것이며, 서편 경도-고도 PSCF에 비해 상대적으로 짧은 대기 체류시간으로 인해, 상층으로 유입되지 않은 상태에서 측정소에서 관측되었다. 이에 지표면을 포함한 저고도에서 높은 PSCF 결과를 나타냈다. 결과, 2013년 1월~

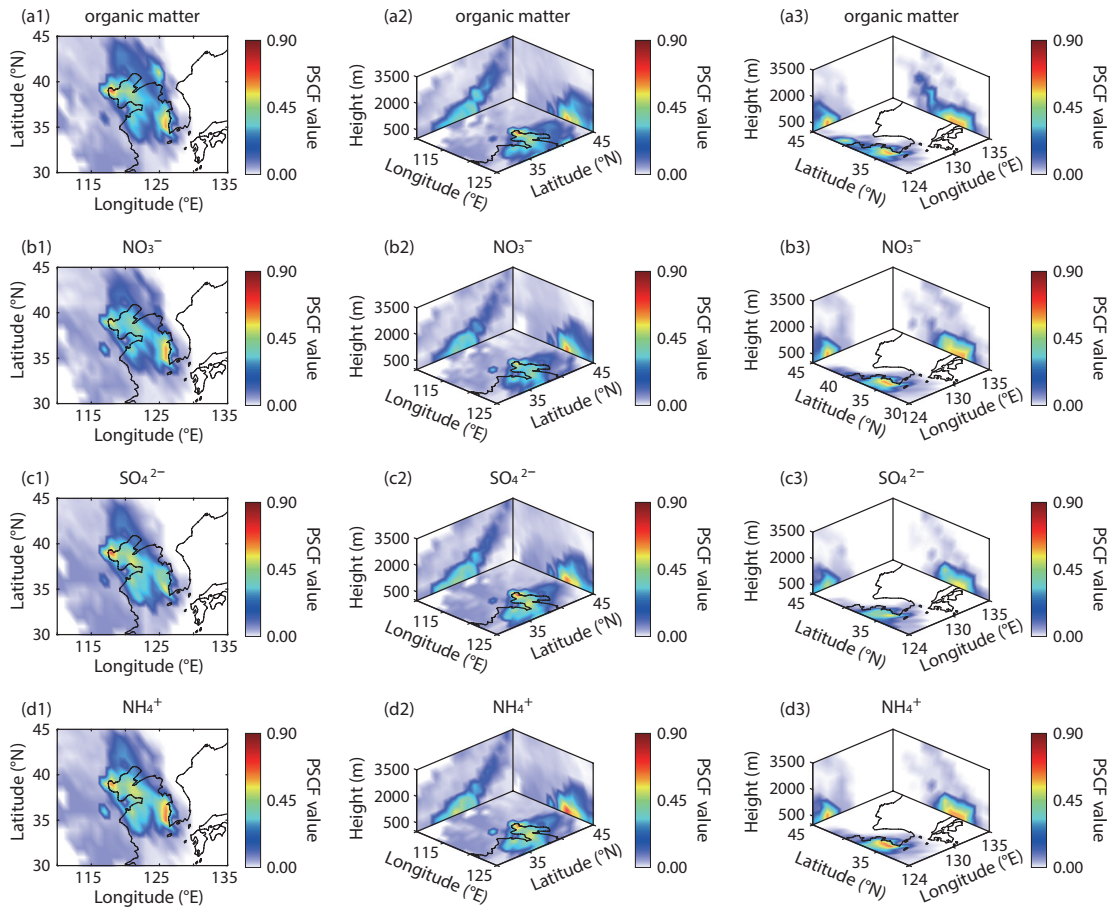


Fig. 4. Results of Potential Source Contribution Function (PSCF) for (a1~a3) organic matter, (b1~b3) NO₃⁻, (c1~c3) SO₄²⁻, and (d1~d3) NH₄⁺ for the three spacial ranges (latitude-longitude, height-longitude, and height-latitude) from January to April in 2013.

4월 사이 백령도 측정소에서 관측한 OM, NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺는 상층 텐진 지역을 비롯한 서해 지역 및 저층 한반도 서해안 지역에서 기인하였다.

그림 5는 5월에서 8월까지 여름 기간을 포함한 PSCF 공간 분포 결과를 나타낸 것이다. 본 관측기간 동안 PSCF 결과는 크게 OM 및 NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺의 두 분포로 분류할 수 있다. OM 및 NO₃⁻의 서편 경도-고도 PSCF의 경우 중국 련윈강시 동쪽 및 요령성 지역에서 고도 500 m~1000 m에서 높게 나타났으며, 동편 PSCF의 경우 높은 지역이 나타나지 않았다. 이는, 중국 차량 발생 등 질소 함유 성분에 의한 NO₃⁻ 증가 및 이와 관련된 OM 성분이 수용 측정 지점에 기인

하였다. SO₄²⁻ 및 NH₄⁺의 경도-높이 PSCF 분석 결과, 서해안 전역 및 남해 일부에서 높은 값을 나타냈으며, 특히 제주도 남해안에서 최고값을 나타냈다. 여름철 주성분인 SO₄²⁻, NH₄⁺의 이온 중화 (NH₄)₂SO₄ 형태로 대기 중에서 함께 거동하며, 노화에 따른 500 m 높이 이상의 상층에서 고농도 존재하는 것으로 분석되었다. Kim *et al.* (2016)에 의하면, 남해안 고농도 분진의 원인을 일본 규슈 지역 화산활동에 의한 것으로 나타냈다. 결과, 2013년 5월~8월 사이 백령도 측정소에서 관측한 OM, NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺는 련윈강시 및 요령성 지역에서 질소 관련 2차 성분이 발생하였으며, 서해안을 포함하는 남해 상층에서 (NH₄)₂SO₄가 기인했다.

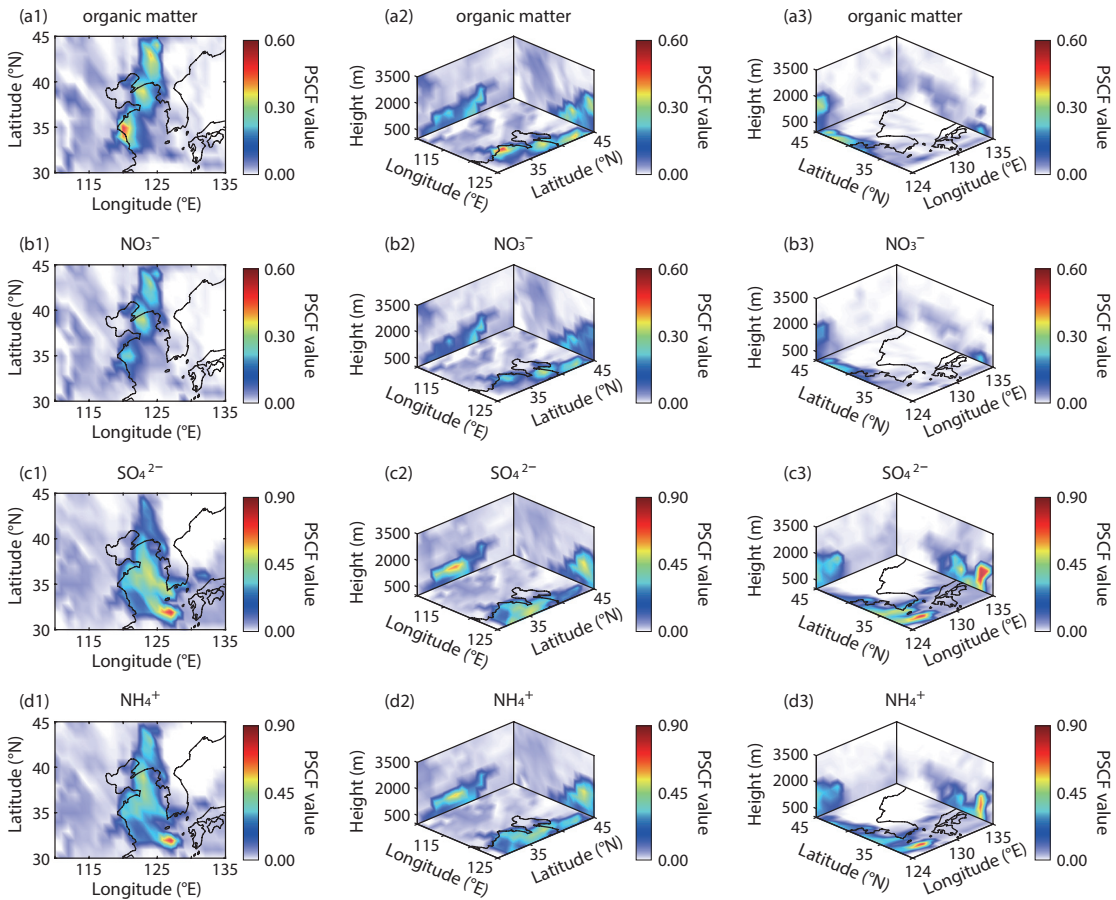


Fig. 5. Results of Potential Source Contribution Function (PSCF) for (a1~a3) organic matter, (b1~b3) NO_3^- , (c1~c3) SO_4^{2-} , and (d1~d3) NH_4^+ for the three spacial ranges (latitude-longitude, height-longitude, and height-latitude) from May to August in 2013.

마지막으로, 9월에서 12월까지 겨울기간을 포함한 PSCF 분석 결과를 그림 6에 나타냈다. 관측 4개 성분 모두 중국 산둥반도 지역 고도 0 m~500 m에서 높게 나타났다. OM의 경우 수도권 지역 상층 고도에서 높은 값을 나타냈으며, SO_4^{2-} 의 경우 한반도 서해안 일부에서 높은 값을 나타냈다. 수도권 지역의 높은 PSCF 분석 결과는 겨울철 난방 등으로 인한 1차 배출원의 증가에 의한 것으로 판단된다(Park *et al.*, 2015; Choi *et al.*, 2015). 본 연구에서 고도를 고려한 선택 측정 기간별 OM 및 NO_3^- , SO_4^{2-} 및 NH_4^+ 의 발생지역을 분석할 수 있으며, 향후 전구 성분 및 발생 원인을 규명하는데 중요한 기초 자료로 사용할 수 있다.

2013년 전 기간에 대해 측정소 기준 각 성분 좌우 경도-고도별 PSCF 평균값 및 최댓값을 그림 7에 나타냈다. 결과, 고도 0 m~500 m에서 모든 성분에 대해 가장 높은 평균값을 나타냈다. 하지만, 평균값은 PSCF의 낮은 값을 상당 부분 포함하고 있다. 이에, 최댓값을 살펴보면, OM의 경우 측정소 서편 500 m~1000 m에서 0.5 및 동편 2000 m~2500 m에서 0.66으로 가장 높게 나타났다. NO_3^- 는 서편 0 m~500 m에서 0.42 및 동편 0 m~500 m에서 0.62로 가장 높게 나타났으며, SO_4^{2-} 서편 0 m~500 m에서 0.73 및 동편 500 m~1000 m에서 0.83으로, NH_4^+ 서편 1000 m~1500 m에서 0.59 및 동편 500 m~1000 m에서 0.70으로 가장 높은 값을 나

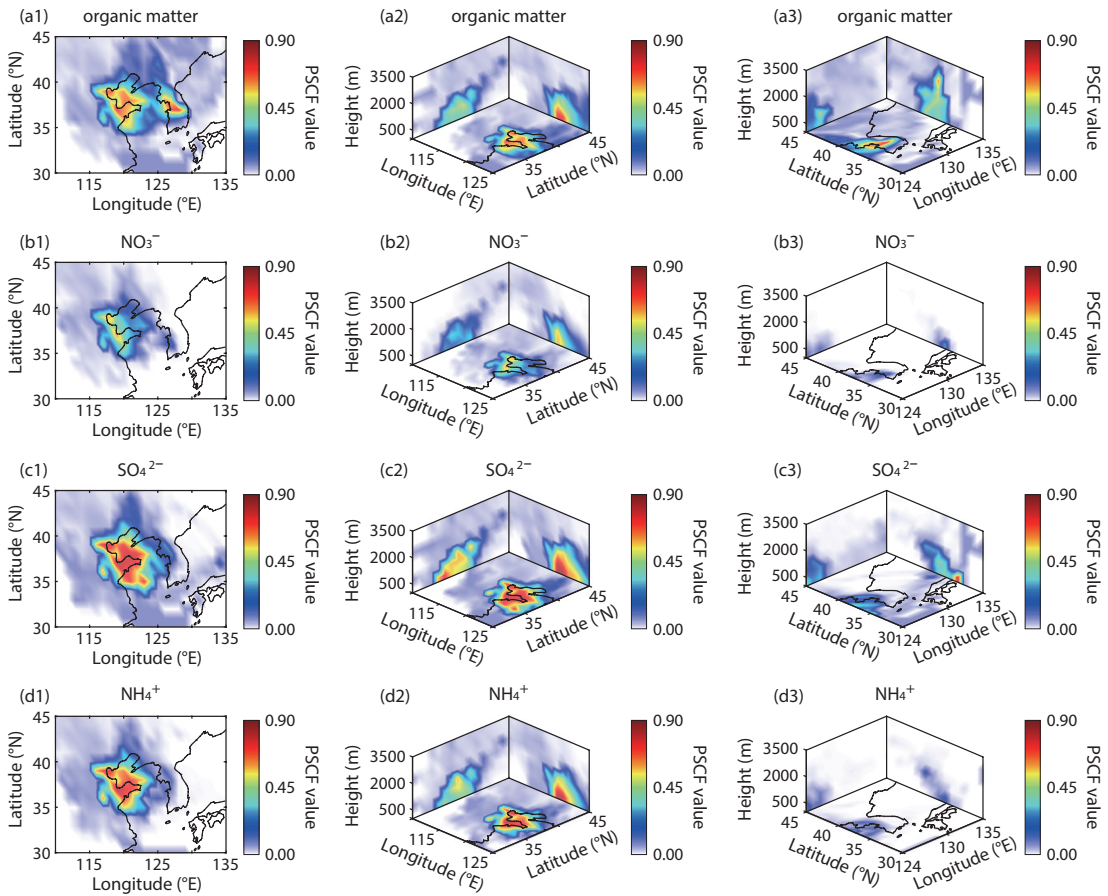


Fig. 6. Results of Potential Source Contribution Function (PSCF) for (a1~a3) organic matter, (b1~b3) NO₃⁻, (c1~c3) SO₄²⁻, and (d1~d3) NH₄⁺ for the three spacial ranges (latitude-longitude, height-longitude, and height-latitude) from September to December in 2013.

타냈다. 전반적으로, NO₃⁻의 경우, 고도 0 m~1000 m에서, OM 및 SO₄²⁻ 및 NH₄⁺의 경우, 0 m~1500 m까지 높게 나타났다. 이는 지표면뿐만 아니라, 상층 1000 m에 고농도 분진이 기류의 영향으로 생성, 체류 및 거동하고 있음을 나타낸다.

3.4 군집분석 및 PSCF 관계

앞서 분석한 군집분석 및 PSCF의 통계적 연관성을 분석하여 표 2에 나타냈다. 즉, 그림 3과 표 2를 통해서 측정지점 유입 역계적 분포를 파악하고, PSCF 분석과의 연관성을 살펴보았다. 각 군집분석 결과와 상관된 위도-경도 PSCF 0.4 이상 역계적 값을 상대 비율(%)로 나타냈다. 1월~4월 전체 역계적 중, 서해안 및 중국

동부 지역 포함하는 군집 1의 역계적 분포가 37%로, 선택 기간 중 다른 군집에 비해 가장 크게 나타났다. 더불어, 군집 1은 선택기간 중 PSCF 0.4 이상 역계적 894 중 537로 약 60%에 해당한다. 북중국 지역을 포함하는 군집 2(군집분석 19%), 군집 3(13%) 및 군집 4(30%)는 PSCF 0.4 이상 역계적 해당 분포 비율이 각각 16%, 8%, 16%로 적게 나타났다. 이는, 1월~4월 중 군집 1의 서해안 및 중국 산둥반도를 일부 포함하는 동부 지역 기류에 인해, 측정 성분 고농도 현상의 원인이다. 5개의 군집으로 분류된 5월~8월에는, 남해상 일부와 서해상을 통과하는 군집 3(29%)이 가장 높게 나타났다. 그다음으로, 북한 서해안 지역 및 중국 랴오둥반도 일부를 나타낸 군집 1(25%)이 높게 나타났다. 본

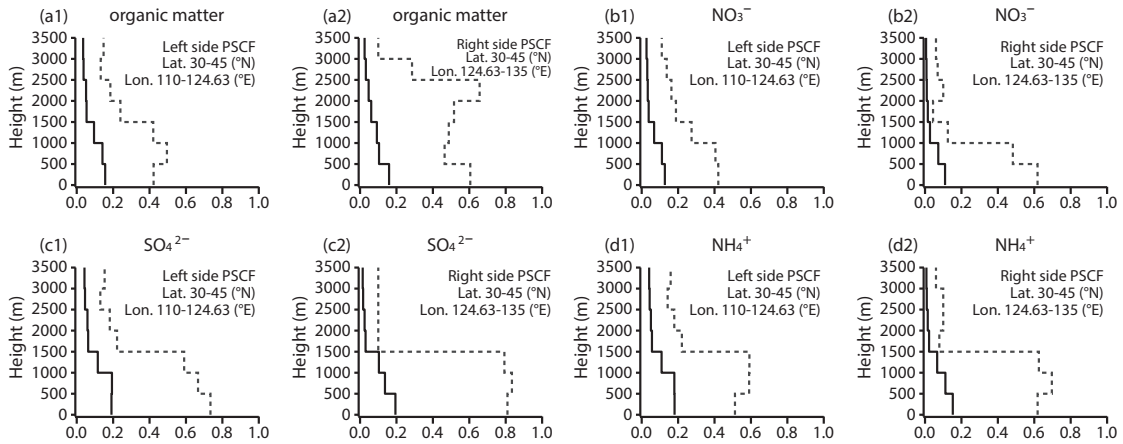


Fig. 7. Averaged and maximum Potential Source Contribution Function (PSCF) of each height for (a1~a3) organic matter, (b1~b3) NO_3^- , (c1~c3) SO_4^{2-} , and (d1~d3) NH_4^+ for the entire sampling period.

Table 2. Relationship between cluster analysis and PSCF (>0.4).

Number of cluster	January~April		May~August		September~December	
	Cluster analysis (%)	HYSPLIT # (%) ¹⁾	Cluster analysis (%)	HYSPLIT # (%)	Cluster analysis (%)	HYSPLIT # (%)
Cluster 1	37	537 (60)	25	277 (19)	42	617 (44)
Cluster 2	19	144 (16)	18	210 (14)	46	667 (47)
Cluster 3	13	72 (8)	29	503 (34)	12	124 (9)
Cluster 4	30	141 (16)	14	225 (15)	—	—
Cluster 5	—	—	14	251 (17)	—	—

¹⁾Number and percent of HYSPLIT related to cluster analysis if PSCF is higher than 0.4.

기간 중 PSCF 0.4 이상 역계적 1466개 중 군집 1 및 군집 3에 각각 19% 및 34%로 분석되었다. 이는, 남해상 및 서해상을 통과하는 군집 3의 기류가 측정소에 영향을 주는 가장 비율이 가장 높은 원인임을 나타낸다. 반면, 북한 및 중국 단동시를 포함하는 군집 1의 경우, 전체 역계적 중 차지하는 비율(25%)에 비해서 측정소에 주는 영향은 19%로 낮았다. 마지막으로, 9월~12월에는, 42%, 46% 및 12%의 3개 군집으로 분류되었다. 이 중, 북한 서해안 지역 및 중국 랴오둥반도 일부를 포함하는 군집 1 및 군집 2에서 PSCF 0.4 이상 연관 비율이 44% 및 47%로, 전체 91%를 차지해 매우 높게 나타났다. 즉, 본 기간 동안 위 지역에서 측정 고농도 대부분이 발생지역임을 알 수 있다. 본 군집분석 및 PSCF 연관관계 분석을 통해, 2013년 3개 측정 기간별 발생지역을 통계 확률로 분석하였다.

4. 결론

본 연구는 2013년 백령도 측정소에서 HR-ToF-AMS로 측정된 OM, NO_3^- , SO_4^{2-} 및 NH_4^+ 의 농도를 바탕으로, 한반도로 유입되는 공간 지역을 군집분석 및 PSCF 모델을 이용하여 분석하였다. 종합적으로, 2013년 1월~4월 사이 OM, NO_3^- , SO_4^{2-} 및 NH_4^+ 는 상층 톨진 지역을 비롯한 서해 지역 및 저층 한반도 서해안 지역에서 기인하였고, 5월~8월에는 련원강시 및 요령성 지역에서 질소 관련 2차 성분 발생 및 서해안을 포함하는 남해 상층에서 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 기인했으며, 9월에서 12월까지 겨울기간을 포함한 PSCF 결과, 중국 산둥반도 지역 고도 0m~500m에서 높게 나타났다. 본 기간 OM의 경우 수도권 지역 상층 고도에서 높은 값을 나타냈으며, SO_4^{2-} 경우 한반도 서해안 일부에서 높은 값을

을 나타냈다. 군집분석 및 PSCF의 통계적 연관성 분석 결과, 1월~4월 중 서해안 및 중국 산둥반도 지역, 5월~8월에는 남해상 및 서해상 통과 지역, 마지막으로 9월~12월에는 북한 서해안 지역 및 중국 랴오둥반도 일부를 포함하는 지역으로부터 측정소에 고농도 영향을 주는 것으로 분석되었다. 분석 결과, 서해상에서의 오염물질 거동이 한반도로 유입되는 미세먼지에 큰 영향을 미치며, 향후 서해 상공에서의 오염물질의 이동과 변환에 대한 연구가 필요하다. 본 연구 결과는 2차성분의 발생지역을 보다 명확히 규명함으로써, 국가간 장거리 이동경로 등을 종합적으로 분석하여 국민 건강 위해성 및 환경안전성 등을 판단하는 기초자료로 활용할 수 있다.

감사의 글

본 논문은 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단 일반연구 지원 사업(NRF-2017R1D1A1B03029517)의 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다. 본 연구를 위해 국립환경과학원 백령도 집중측정소 모든 연구원님께 깊은 감사를 드립니다.

References

Alfarra, M.R., H. Coe, J.D. Allan, K.N. Bower, H. Boudries, M.R. Canagaratna, J.L. Jimenez, J.T. Jayne, A.A. Garforth, S.-M. Li, and D.R. Worsnop (2004) Characterization of urban and rural organic particulate in the Lower Fraser Valley using two Aerodyne Aerosol Mass Spectrometers, *Atmospheric Environment*, 38(34), 5745-5758.

Allan, J.D., J.L. Jimenez, P.I. Williams, M.R. Alfarra, K.N. Bower, J.T. Jayne, H. Coe, and D.R. Worsnop (2003) Quantitative sampling using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer: 1. Techniques of data interpretation and error analysis, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D3).

Ashbaugh, L.L. (1983) A Statistical Trajectory Technique for Determining Air Pollution Source Regions, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 33(11), 1096-1098.

Bae, M.-S., J.J. Schauer, J.T. DeMinter, J.R. Turner, D. Smith, and R.A. Cary (2004) Validation of a semi-continuous instrument for elemental carbon and organic carbon using a thermal-optical method, *Atmospheric Environment*, 38(18), 2885-2893.

Bae, M.-S., J.J. Schwab, Q. Zhang, O. Hogrefe, K.L. Demerjian, S. Weimer, K. Rhoads, D. Orsini, P. Venkatachari, and P.K. Hopke (2007) Interference of organic signals in highly time resolved nitrate measurements by low mass resolution aerosol mass spectrometry, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D22).

Cheng, M.-D. and C.-J. Lin (2001) Receptor modeling for smoke of 1998 biomass burning in Central America, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D19), 22871-22886.

Cho, S.-H., P.-R. Kim, Y.-J. Han, H.-W. Kim, and S.-M. Yi (2016) Characteristics of Ionic and Carbonaceous Compounds in PM_{2.5} and High Concentration Events in Chuncheon, Korea, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(4), 435-447. (in Korean with English abstract)

Choi, E., K. Choi, and S.-M. Yi (2011) Non-methane hydrocarbons in the atmosphere of a Metropolitan City and a background site in South Korea: Sources and health risk potentials, *Atmospheric Environment*, 45(40), 7563-7573.

Choi, J.-S., J.-H. Kim, T.-H. Lee, Y.-J. Choi, T.-H. Park, J. Oh, J.-S. Park, J.-Y. Ahn, H.-E. Jeon, Y.-S. Koo, S.-D. Kim, Y.-D. Hong, and J.-H. Hong (2016a) A Study on Chemical Characteristics of Aerosol Composition at West Inflow Regions in the Korean Peninsula I. Characteristics of PM Concentration and Chemical Components, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(5), 469-484. (in Korean with English abstract)

Choi, J.-S., J.-H. Kim, T.-H. Lee, Y.-J. Choi, T.-H. Park, J.-Y. Ahn, J.-S. Park, H.-J. Kim, Y.-S. Koo, S.-D. Kim, Y.-D. Hong, and J.-H. Hong (2016b) A Study on Chemical Characteristics of Aerosol Composition at West Inflow Regions in the Korean Peninsula II. Characteristics of Inorganic Aerosol Acidity and Organic Aerosol Oxidation, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(5), 485-500. (in Korean with English abstract)

Choi, N.R., J.Y. Lee, C.H. Jung, S.Y. Lee, S.M. Yi, and Y.P. Kim (2015) Concentrations and Characteristics of Carbonaceous Compounds in PM₁₀ over Seoul:

- Measurement between 2006 and 2007, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(4), 345-355. (in Korean with English abstract)
- Draxler, R.R., B. Stunder, G. Rolph, A. Stein, and A. Taylor (2014) HYSPLIT4 user's guide. NOAA Tech. Memo. ERL ARL-230, NOAA AirResources Laboratory, Silver Spring.
- Hopke, P.K., L.A. Barrie, S.-M. Li, M.-D. Cheng, C. Li, and Y. Xie (1995) Possible sources and preferred pathways for biogenic and non-sea-salt sulfur for the high Arctic. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100(D8), 16595-16603.
- Hua, S., H. Tian, K. Wang, C. Zhu, J. Gao, Y. Ma, Y. Xue, Y. Wang, S. Duan, and J. Zhou (2016) Atmospheric emission inventory of hazardous air pollutants from China's cement plants: Temporal trends, spatial variation characteristics and scenario projections, *Atmospheric Environment*, 128, 1-9.
- Jayne, J.T., D.C. Leard, X. Zhang, P. Davidovits, K.A. Smith, C.E. Kolb, and D.R. Worsnop (2000) Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles, *Aerosol Science and Technology*, 33(1-2), 49-70.
- Jeong, U., J. Kim, H. Lee, J. Jung, Y.J. Kim, C.H. Song, and J.-H. Koo (2011) Estimation of the contributions of long range transported aerosol in East Asia to carbonaceous aerosol and PM concentrations in Seoul, Korea using highly time resolved measurements: a PSCF model approach, *Journal of Environmental Monitoring*, 13(7), 1905-1918.
- Jimenez, J.L., J.T. Jayne, Q. Shi, C.E. Kolb, D.R. Worsnop, I. Yourshaw, J.H. Seinfeld, R.C. Flagan, X. Zhang, K.A. Smith, J.W. Morris, and P. Davidovits (2003) Ambient aerosol sampling using the aerodyne aerosol mass spectrometer, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D7).
- Jin, L., R.A. Harley, and N.J. Brown (2011) Ozone pollution regimes modeled for a summer season in California's San Joaquin Valley: A cluster analysis, *Atmospheric Environment*, 45(27), 4707-4718.
- Kim, B.M., J. Seo, J.Y. Kim, J.Y. Lee, and Y. Kim (2016) Transported vs. local contributions from secondary and biomass burning sources to $PM_{2.5}$, *Atmospheric Environment*, 144, 24-36.
- Ko, H.-J., E. Lim, J.-M. Song, W.-H. Kim, C.-H. Kang, H. Lee, and C. Lee (2015) Composition Variation of Atmospheric Fine Particulate Matters in Accordance with Air Mass Transport Pathways at Background Site of Korea in 2013, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(1), 15-27. (in Korean with English abstract)
- Lee, S. and Ashbaugh, L. (2007) Comparison of multi-receptor and single-receptor trajectory source apportionment (TSA) methods using artificial sources, *Atmospheric Environment*, 41(6), 1119-1127.
- Lee, T., J. Choi, G. Lee, J. Ahn, J.S. Park, S.A. Atwood, M. Schurman, Y. Choi, Y. Chung, and J.L. Collett Jr (2015) Characterization of aerosol composition, concentrations, and sources at Baengnyeong Island, Korea using an aerosol mass spectrometer, *Atmospheric Environment*, 120, 297-306.
- Li, S., S. Park, M.-K. Park, C.O. Jo, J.-Y. Kim, J.-Y. Kim, and K.-R. Kim (2014) Statistical Back Trajectory Analysis for Estimation of CO_2 Emission Source Regions, *Atmosphere*, 24(2), 245-251. (in Korean with English abstract)
- Liu, P., P.J. Ziemann, D.B. Kittelson, and P.H. McMurry (1995) Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: I. Theory of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions, *Aerosol Science and Technology*, 22(3), 293-313.
- Matthew, B.M., A.M. Middlebrook, and T.B. Onasch (2008) Collection Efficiencies in an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer as a Function of Particle Phase for Laboratory Generated Aerosols, *Aerosol Science and Technology*, 42(11), 884-898.
- Oh, S.-H., J. Kim, Z.-H. Shon, and M.-S. Bae (2017) Assessing the Altitudinal Potential Source Contribution Function of Aerosol Optical Depth in the West Coast of Korean Peninsula during the DRAGON-KORUS-AQ Campaign, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 33(1), 19-30. (in Korean with English abstract)
- Orsini, D.A., Y. Ma, A. Sullivan, B. Sierau, K. Baumann, and R.J. Weber (2003) Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition, *Atmospheric Environment*, 37(9-10), 1243-1259.
- Park, J.S., I.H. Song, S.M. Park, H. Shin, and Y. Hong (2015) The Characteristics and Seasonal Variations of OC and EC for $PM_{2.5}$ in Seoul Metropolitan Area in 2014, *Journal of Environmental Impact Assessment*, 24(6), 578-592. (in Korean with English abstract)
- Park, S.-S., S.-Y. Cho, C.-H. Jung, and K.-H. Lee (2016) Characteristics of water-soluble inorganic species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ at two coastal sites during spring in

- Korea, Atmospheric Pollution Research, 7(2), 370-383.
- Park, T., J. Ahn, J. Choi, Y. Lim, J. Park, J. Kim, J. Oh, Y. Lee, Y. Hong, J. Hong, Y. Choi, and T. Lee (2017) Physico-chemical Characteristics of Submicron Aerosol at West Inflow Regions in the Korean Peninsula III. Physical-Chemical Behavior and Long-range Transport of PM₁, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 33(2), 124-138. (in Korean with English abstract)
- Setyan, A., Q. Zhang, M. Merkel, W.B. Knighton, Y. Sun, C. Song, J.E. Shilling, T.B. Onasch, S.C. Herndon, D.R. Worsnop, J.D. Fast, R.A. Zaveri, L.K. Berg, A. Wiedensohler, B.A. Flowers, M.K. Dubey, and R. Subramanian (2012) Characterization of submicron particles influenced by mixed biogenic and anthropogenic emissions using high-resolution aerosol mass spectrometry: results from CARES, Atmospheric Chemistry and Physics, 12(17), 8131-8156.
- Stein, A.F., R.R. Draxler, G.D. Rolph, B.J.B. Stunder, M.D. Cohen, and F. Ngan (2015) NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system, Bulletin of the American Meteorological Society, 96(12), 2059-2077.
- Stohl, A. (1996) Trajectory statistics-a new method to establish source-receptor relationships of air pollutants and its application to the transport of particulate sulfate in Europe, Atmospheric Environment, 30(4), 579-587.
- Weber, R.J., D. Orsini, Y. Daun, Y.-N. Lee, P.J. Klotz, and F. Brechtel (2001) A particle-into-liquid collector for rapid measurement of aerosol bulk chemical composition, Aerosol Science and Technology, 35(3), 718-727.
- Zeng, Y. and P.K. Hopke (1989) A study of the sources of acid precipitation in Ontario, Canada, Atmospheric Environment, 23(7), 1499-1509.