

우리 나라 청정지역에서 측정된 PM_{2.5} 입자의 특성

Characteristics of PM_{2.5} Particles Measured in the Background Sites of Korea

이종훈¹⁾²⁾ · 김용표¹⁾ · 문길주¹⁾ · 김희강²⁾ · 정용승³⁾ · 이종범⁴⁾

¹⁾한국과학기술연구원 지구환경연구센터, ²⁾전국대학교 환경공학과

³⁾한·중대기과학연구센터, ⁴⁾강원대학교 환경학과

(1997년 8월 1일 접수, 1997년 12월 24일 채택)

Jong-Hoon Lee,¹⁾²⁾ Yong-Pyo Kim,¹⁾ Kil-Choo Moon¹⁾

Hui-Kang Kim,²⁾ Yong-Seung Chung,³⁾ Chong-Bum Lee⁴⁾

¹⁾Global Environmental Research Center, Korea Institute of Science and Technology

²⁾Department of Environmental Engineering, Konkuk University

³⁾Korea-China Center of Atmospheric Research

⁴⁾Department of Environmental Science, Kangwon National University

(Received 1 August 1997; accepted 24 December 1997)

Abstract

Atmospheric fine particles (PM_{2.5}) were collected at the background sites, Kangwha, Taean, and Kosan and characterized to understand their behaviors at the sites. Daily samples of PM_{2.5} mass were measured and ionic species, carbonaceous species, and gaseous species were analyzed. Four-day backward trajectory analysis was also carried out. The mean concentrations of anthropogenic species were highest at Kangwha among three sites, while contributions from sea salts were highest at Taean during the measurement period due to higher wind speed at Taean. Major chemical components in fine particles were sulfate, organic carbon, nitrate, and ammonium. Most of the non-sea-salt (nss) sulfates in PM_{2.5} might be present as ammonium sulfates at these sites. Most air parcels arriving at Kangwha and Taean were from northern China. Therefore, both sites were thought to be affected by the same air parcel. At Kosan, during the measurement period, air parcels were from either northern China or southern China. The nss sulfate concentration in the air parcels from southern China was higher, while the nss calcium, nitrate, and ammonium concentrations were higher when the air parcels were from northern China.

Key words : PM_{2.5} particles, background sites, chemical composition, backward trajectory analysis

1. 서 론

한국을 비롯하여 중국, 일본, 대만 등이 위치해 있는 북동아시아지역은 최근 들어 급속한 산업화로

인해 대기오염물질의 배출량이 증가하고 있는 실정이다. 이 가운데에서도 중국의 영향은 가장 커서, 아시아 전체 이산화황과 질소산화물(NOx)배출량의 70~80%를 차지하고 있다. 이 지역은 주풍향이 서풍이고, 우리 나라는 중국에 대해 상대적으로 풍하

측에 있기 때문에, 기상조건에 따라 중국으로부터 오염물질이 이동될 것으로 예상된다. 국내에서 대기 오염물질의 장거리이동에 대한 연구는 여러 연구자에 의해 단편적으로 수행되었다. 강동근 등(1993)은 서울과 부산에 도달하는 공기의 역계적선을 구하여 일본, 북태평양 및 아시아대륙으로부터 이동해 오는 기단이 있음을 밝혔다. 김용표 등(1996a, b)은 1994년 3~4월에 제주도 고산에서 입자(TSP)와 기체상 오염물질을 측정하고 역계적분석을 통해 이들 물질이 중국대륙으로부터 대부분 유입하는 것을 보였다. 같은 해 이 지역에서 여름에 측정한 입자(TSP, $PM_{2.5}$)와 기체는 한반도 및 일본을 경유한 오염된 공기와 북태평양해양에서 발원한 깨끗한 공기에 수반되어 이동한 것으로 나타났다(김용표 등, 1996c). 이 외에도 여러 연구들이 제주도 고산에서 수행되었다. 이들 연구로부터 이 지역의 오염물질농도는 외부적인 요인에 의해 영향받을 가능성이 큰 것으로 생각된다(김용표 등, 1995; 서명석 등, 1995).

우리 나라와 함께 중국대륙으로부터 이동해 오는 오염물질의 영향을 받기 쉬운 일본은 1991년부터 입자의 장거리이동에 관한 연구를 수행해 오고 있다. 일본의 국립환경연구소는 IGAC의 일부인 APARE의 일환으로 PEACAMPOT라는 집중측정을 하고 있는데, 항공기에 의한 측정과 수 개소에서 지상측정을 포함하고 있다. 이런 지상측정소에서는 평상시에도 기체와 입자상 대기오염물질의 농도를 계속 측정하고 있다(Mukai *et al.*, 1990).

우리 나라에서도 1980년 후반과 1990년대 초반에 대기오염물질의 장거리이동과 산성비 강하에 관한 연구를 종합적으로 수행한 바 있다. 과거에 수행된 연구들은 주로 총입자상물질(TSP)을 대상으로 하였지만, TSP 중 입경이 큰 입자들은 이동 중 강하(deposition)에 의해 제거되고 결국에는 미세입자가 장거리를 이동하게 된다. 그러므로, 주로 $2.5\mu m$ 이하의 크기를 갖는 미세입자($PM_{2.5}$)에 대한 연구가 필요하다. 미세입자는 장거리이동 중 물리, 화학적 반응에 참여하고 광역적 시정감소, 산성비와 같은 대기오염현상을 일으킬 뿐만 아니라 인체에도 각종 질환을 야기할 수 있다(Ferman *et al.*, 1981; Spengler *et al.*, 1996).

한국과학기술연구원 지구환경연구센터에서는 국립환경연구원, 여러 대학들과 더불어 동북아시아지

역에서 대기오염물질의 장거리이동에 관한 연구를 수행하고 있으며, 대기오염물질의 유출입량을 정량적으로 규명하기 위한 지상측정을 목표로 하고 있다. 이 논문에서는 이 과제의 1차년도 집중측정결과를 가지고 우리 나라 청정지역에서 측정한 미세입자($PM_{2.5}$)의 지역적 특성을 비교하고, 장거리이동의 영향에 대해 기술하였다.

2. 측정 및 분석

2.1 지상측정 및 분석

측정소는 그림 1에서 보는 바와 같이 인천광역시 강화, 충청남도 태안, 제주도 고산에 각각 있다. 세 측정소는 모두 한반도의 서쪽 해안가에 있으며, 주위에 공업원이 없어서 인위적인 오염물질의 영향을 적게 받는 곳이다. 내륙지역과는 달리 중국대륙에 가까이 있어서, 서풍계열의 바람이 불 때 우리 나라 자체의 오염원에 의한 영향을 적게 받는 대신 중국으로부터 장거리 이동하는 오염물질의 영향을 받을 수 있다. 따라서, 세 측정소는 중국대륙으로부터 우리 나라로 이동해 오는 오염물질의 영향을 연구하기에 적합하다.

강화측정소(위도 $37^{\circ}37'N$, 경도 $126^{\circ}22'30"E$)는 중국대륙의 동측지역에서 직선거리로 약 700km 떨어져 있다. 측정소는 앞쪽에 갯벌이 형성된 해안선으로부터 약 150m 떨어져 있고, 뒤쪽에 해발 150m의 산이 있으며 반경 200m 주위에 논과 밭으로 둘러싸여 있어, 주위에 인위적인 오염원이 없다. 다만 10채 정도의 가옥이 있고, 퇴비더미들이 산재해 있어 이들 오염원에 의한 영향이 있을 수 있다. 태안 측정소(위도 $36^{\circ}44'N$, 경도 $126^{\circ}08'E$)는 황해를 바라보고 중국에서 가장 가까운 위치에 있다. 해발 20m의 언덕에 있으며 북서-남서풍시에는 인근의 국지적 배출원의 영향을 받지 않지만, 북동-남동 계열의 바람이 불 때면 중·장거리에서 유입되는 국지적 배출물의 영향을 다소 받을 수 있다. 이 측정소에서는 1990년 10월 이후 한중대기과학연구센터(K-CCAR)와 미국의 기상해양청(NOAA)이 함께 배경온실기체를 측정해 오고 있다. 고산측정소(위도 $33^{\circ}17'N$, 경도 $126^{\circ}10'11"E$)는 한반도의 남쪽에 있는 제주도의 서단에 있으며, 부근에 큰 공업배출원이 없고 주위에 차광통행 등 오염물질 배출원

이 적다. 측정지점의 주변은 풀밭이고, 측정지점의 서쪽으로 약 70 m 지점에 고층레이다기상대가 있어서 지상 및 고층기상자료를 쉽게 얻을 수 있다.

측정에 사용한 PM_{2.5} 포집장치는 그림 2에서 처럼 사이클론과 필터팩, 오리피스 및 진공펌프로 구성된다. 사이클론은 테플론으로 코팅한 알루미늄 사이클론(URG-2000-30EH)으로 16.7 L/min 에서 한계입자경(cut-size diameter)이 2.5 μm인 것이다. 필터팩은 테플론 삼단 필터팩(Savillex-6T-473-4N)을 사용하여 첫째 단에서 PM_{2.5} 입자를, 둘째와 셋째

단에서 각각 HNO₃, HCl 등 산성기체와 염기성 기체인 NH₃를 포집한다. 유량조절은 설계유량이 16.7 L/min 인 임계오리피스(critical orifice, BGI-SO-10)로 하였다. 펌프는 3/4마력 진공펌프(Dayton model 42339)를 사용하였다. 고산측정소와 강화측정소에서는 탄소분석용 PM_{2.5} 포집장치를 덧붙여 설치하였고, 태안측정소에서는 수용성 이온성분 분석용 PM_{2.5} 입자만을 포집하였다.

측정기간은 1996년 2월 28일부터 3월 12일까지 14일간이며, 매일 1회, 24시간씩 입자와 기체를 포집하였다. 포집시간은 원칙적으로 오전 9시부터 다음날 오전 9시까지로 했다. 포집이 끝난 거름종이는 원래의 페트리디쉬에 넣고 테플론 테이프로 밀봉하였고, 탄소분석용 거름종이는 테플론 테이프로 밀봉 후, 유기성 기체의 흡착 또는 휘발을 막기 위해 알루미늄 호일로 싸서 보관하였다. 거름종이는 현장에서는 blue ice를 넣은 보온상자에 보관하였고, blue ice는 매일 새 것으로 교환해 주었다. 포집오차를 줄이기 위해 현장 바탕시험용 거름종이를 준비하였고, 분석시에는 같이 분석하여 농도 계산시 빼 주었다.

측정에 사용한 거름종이는 모두 47 mm이며, (1) 이온분석용 PM_{2.5} 입자의 포집에는 테플론 멤브레인 거름종이(Zefluor, Gelman사, pore size 2 μm)를 사용했고, (2) 질산 및 염산 등 산성기체의 포집에는 나일론 멤브레인 거름종이(Nylasorb, Gelman사, pore

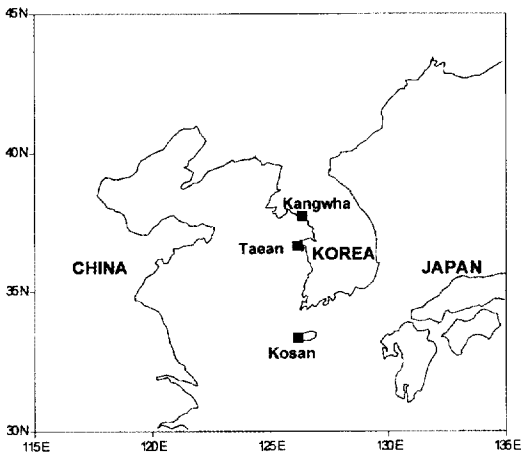


Fig. 1. Location of aerosol monitoring stations.

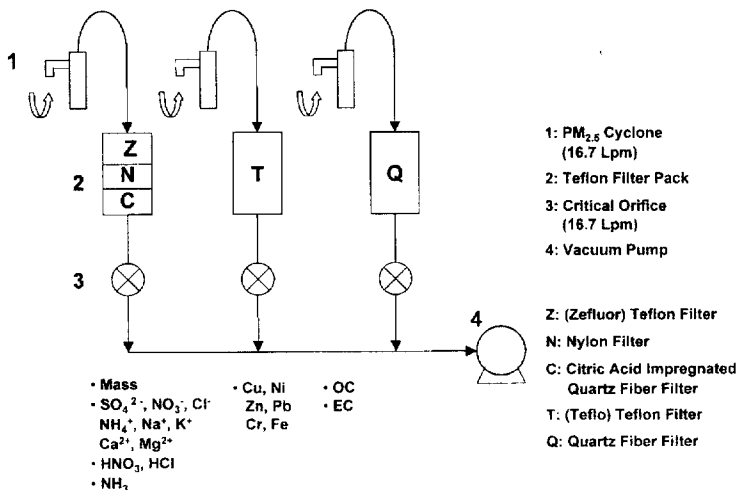


Fig. 2. Schematic flow diagram of the sampler.

size 1 μm), (3) 암모니아의 포집에는 1% citric acid 용액에 함침시킨 석영섬유 거름종이(QM-A, Whatman사), (4) 탄소분석용 PM_{2.5} 입자의 포집에는 로에서 850°C로 1시간 30분 정도 구운 석영섬유 거름종이(QM-A, Whatman사)를 사용하였다. 거름종이의 선정을 위해 Chow(1995), 미국 EPA(1992)를 참고하였다.

테플론 멤브레인 거름종이로부터 PM_{2.5} 무게농도와 이온성분(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)을 분석하였다. 나일론 거름종이에서 HNO₃, HCl을 분석하였고, 함침 석영섬유 거름종이에서는 NH₃를 분석하였다. 열 처리한 석영섬유 거름종이에서는 탄소성분을 분석하였다.

테플론 및 나일론 거름종이에서 추출한 수용성 음이온 성분은 IC(Dionex 2000i/sp)로 분석하였고, 수용성 양이온성분은 AAS(Hitachi ZR8200)로 분석하였다. 수용성 암모늄이온성분은 인도페놀법으로 발색시킨 후 UV/Visible spectrophotometry(HACH DR-3000)로 흡광도를 측정하였다. 탄소성분은 thermal MnO₂ oxidation method에 의해 미국 AtmAA사에서 분석하였으며, 검출기로는 GC/FID를 이용하였다(Fung, 1990).

2.2 공기 이동경로 분석

공기의 궤적을 추적하기 위해 사용한 모델은 등온위면 궤적 모델(isentropic trajectory model)로서 최근에 미국 NOAA에서 개발한 Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectories(HY-SPLIT) version 3.0을 이용하였다. 여기서는 원하는 시각에 원하는 지점의 공기가 지나는 경로를 시간을 거슬러 가면서 역추적하는 방식을 이용하였다. Trajectory를 구하기 위해서는 3차원 공간내의 각 위치에서의 풍향과 풍속자료가 가장 중요하다. 이 모델에서 대상영역은 우리 나라와 일본, 중국을 포함하는 반경 약 2000 km 이내로서, 일본기상청으로부터 상층기상자료인 GPV(Grid Point Value) 자료를 입수하고, 이 자료를 3차원 바람장 입력자료로 변환하였다. 자료의 변환을 위해 3차원 공간의 격자점에서의 풍향 풍속을 내삽에 의해 구하고 시간변화도 각 격자점별로 시간에 대해 내삽하는 전처리 프로그램(WT2GRID, FOR)을 이용하였다. 대상기간은 집중 측정기간 전체이며, 각 측정지점에서 공기의 역추적

출발시점의 고도는 1000 m와 2000 m로 하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 지역별 측정결과 비교

3.1.1 무게농도

PM_{2.5} 입자의 무게 및 성분농도의 일평균값을 표 1에 나타내었다. 입자의 무게농도는 태안이 17.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 고산이 18.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 였으며, 강화가 25.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 세 지역 중에서 가장 높았다. NO₃⁻도 지역적 농도의 크기는 PM_{2.5} 무게농도와 같은 양상이었는데, 강화가 3.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 고산과 태안 보다 2배 이상 높은 농도를 보였다. SO₄²⁻은 강화와 고산에서 약 5.35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비슷하였고, 태안에서는 이 보다 낮은 3.83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 였다. NH₄⁺의 농도 역시 강화에서 3.37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 제일 높았고, 고산 1.26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 태안 0.90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도로 나타났다. OC는 강화에서 5.17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 고산의 2.97 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 ~2배 가량 높았다. 또한, EC의 농도도 강화 0.56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 가 고산 0.32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 높았다.

평균농도의 유의성이 인정되는지 확인하기 위해 t-테스트(t-statistic test)를 하였다. 강화의 평균무게농도는 고산에 대해 유의성이 인정되지 않아 두 지역이 차이가 없는 것으로 나타났지만, 태안에 대해서는 95% 신뢰수준에서 강화와는 다르다고 인정되었다. SO₄²⁻의 경우, 강화나 고산이 태안보다 높은 사실이 95% 신뢰수준에서 인정되었다. NO₃⁻은 세 측정지역의 농도가 차이가 없는 것으로 나타났으며, NH₄⁺은 강화가 고산보다 높은 것이 역시 95% 신뢰수준에서 인정되었다. K⁺ 농도는 강화와 고산이 차이가 없었으나, 태안과는 90% 신뢰수준에서 차이가 인정되었다. Ca²⁺, Cl⁻의 농도는 세 지역이 다르지 않았으며, Mg²⁺의 경우 태안은 강화나 고산과는 다른 것이 90% 신뢰수준에서 인정된다. Na⁺은 강화에 대해서 고산과 태안의 농도는 95% 신뢰수준에서 다른 것이 인정되지만, 고산과 태안의 차이는 인정되지 않는다. OC와 EC의 농도는 각각 95%, 90% 신뢰수준에서 강화와 고산이 서로 다르다고 판단된다.

T-테스트의 결과를 요약하면, 세 지역에 영향을 주는 배출원을 유추하는 것이 조금은 가능하다. 결

Table 1. Chemical composition of PM_{2.5} particles measured between February 28 and March 12 at Kangwha, Kosan, and Taean sites.

Species	Kangwha		Kosan		Taean	
	Mean ± SE* (µg/m ³)	Range (µg/m ³)	Mean ± SE (µg/m ³)	Range (µg/m ³)	Mean ± SE (µg/m ³)	Range (µg/m ³)
Mass	25.6 ± 0.37	14.3 ~ 48.8	18.3 ± 3.64	3.81 ~ 30.4	17.8 ± 1.20	12.4 ~ 22.3
SO ₄ ²⁻	5.35 ± 0.54	2.16 ~ 8.33	5.38 ± 1.45	0.59 ~ 11.95	3.83 ± 0.36	2.42 ~ 6.13
NO ₃ ⁻	3.02 ± 0.68	0.67 ~ 9.30	1.26 ± 0.47	0.17 ~ 1.83	1.23 ± 0.35	0.32 ~ 3.60
Cl ⁻	0.61 ± 0.13	0.24 ~ 1.61	0.50 ± 0.25	0.00 ~ 1.90	1.11 ± 0.47	0.00 ~ 4.26
K ⁺	0.57 ± 0.16	0.10 ~ 2.45	0.33 ± 0.11	0.06 ~ 0.85	0.23 ± 0.05	0.10 ~ 0.49
NH ₄ ⁺	3.37 ± 0.35	1.06 ~ 6.22	1.26 ± 0.25	0.39 ~ 2.98	0.90 ± 0.20	0.23 ~ 1.47
Na ⁺	0.42 ± 0.10	0.14 ~ 1.41	0.95 ± 0.14	0.37 ~ 1.40	1.35 ± 0.29	0.58 ~ 2.85
Mg ²⁺	0.06 ± 0.01	0.03 ~ 0.12	0.09 ± 0.01	0.05 ~ 0.12	0.15 ± 0.06	0.04 ~ 0.63
Ca ²⁺	0.19 ± 0.02	0.09 ~ 0.37	0.30 ± 0.10	0.14 ~ 0.89	0.56 ± 0.32	0.00 ~ 3.36
OC**	5.17 ± 0.50	2.95 ~ 9.46	2.97 ± 0.53	1.25 ~ 4.69	-	-
EC**	0.56 ± 0.07	0.28 ~ 1.17	0.32 ± 0.08	0.06 ~ 0.59	-	-
No. of Samples	14		7		11	

$$* SE : \text{standard error} = \sqrt{\frac{\sum(X_i - X_m)^2}{N(N-1)}}$$

where, X_i : daily mean concentration, X_m : overall mean concentration, N : number of samples

** OC : organic carbon; EC : elemental carbon

른부터 말하면, 세 지역 모두 인위적 배출원의 영향을 받고 있는 것으로 생각되지만, 태안은 다른 지역에 비해 상대적으로 해염과 같은 자연배출원의 영향을 보다 더 받는다고 생각할 수 있다. 반면에, 강화는 측정소 인근에 있는 국소 배출원의 영향을 받을 가능성이 큰 것으로 생각된다. 그 이유는 해염의 주 성분인 Na⁺, Mg²⁺ 등의 농도가 태안에서 더 높은 것으로 나타났고, 강화에서는 비료살포 및 목재 소각에 의해 배출되는 NH₄⁺과 K⁺의 농도가 높은 것으로 나타났기 때문이다. SO₄²⁻와 PM_{2.5} 무게농도는 고산 및 강화가 태안보다 높았고, OC와 EC는 강화에서 더 높았다. 즉, 강화에서는 NH₄⁺과 K⁺의 경우 장거리이동에 의한 영향을 배제하더라도 주변 배출원에 의해 다른 지역보다 높은 대기 농도를 보일 수 있는 것으로 생각된다. 종합적으로 볼 때 강화, 고산, 태안 세 지역 중에서 오염의 정도는 강화가 제일 높고 태안이 가장 낮았다.

3. 1. 2 이온밸런스

입자가 산성을 띠게 하는 해염성분 이외의 주요 음이온은 비해염(nss) SO₄²⁻과 NO₃⁻이고, 산성도를 중화시키는 염기성분은 NH₄⁺과 토양입자인 nss

Ca²⁺이다. 청정해양에서 측정된 미세입자(d < 0.7 µm)의 대부분은 황산염이고, 특히 nss SO₄²⁻은 해양 대기 중에서 H₂SO₄, NH₄HSO₄, 또는 (NH₄)₂SO₄의 형태로 존재한다(Parungo *et al.*, 1986). 본 연구에서는 포집한 입자 중 비해염 황산염이 주로 (NH₄)₂SO₄로 존재한다고 가정하고, 고산에서 측정된 NH₄⁺과 nss SO₄²⁻의 당량농도를 그림 3에 도시하였다. 측정값은 전반적으로 직선 형태로 표시되지만, nss SO₄²⁻의 농도가 200 neq/m³보다 큰 값이 두 성분의 상관성(r=0.42)을 낮추게 된다(그림 3a). 하지만, 이 점을 제거하고 가정에 의해 y 절편이 0을 지나도록 하면 r은 0.98로 높아지고 추세선의 기울기도 0.87로 되는데, 이것은 NH₄⁺이 nss SO₄²⁻를 상당부분 중화시키고 있음을 의미한다(그림 3b). Nss Ca²⁺까지 고려하면 nss SO₄²⁻는 NH₄⁺와 nss Ca²⁺에 의해 거의 전부 중화된다고 생각된다(그림 3c).

Nss SO₄²⁻의 농도가 200 neq/m³이 넘는 측정값은 이 날에 다른 이온성분들의 농도가 함께 높아지지 않았으며, 그 이유는 명확하지 않다.

강화에 대해 nss SO₄²⁻과 NH₄⁺의 관계는 그림 4(a)에서와 같이 모든 측정점이 1 : 1 직선보다 윗쪽

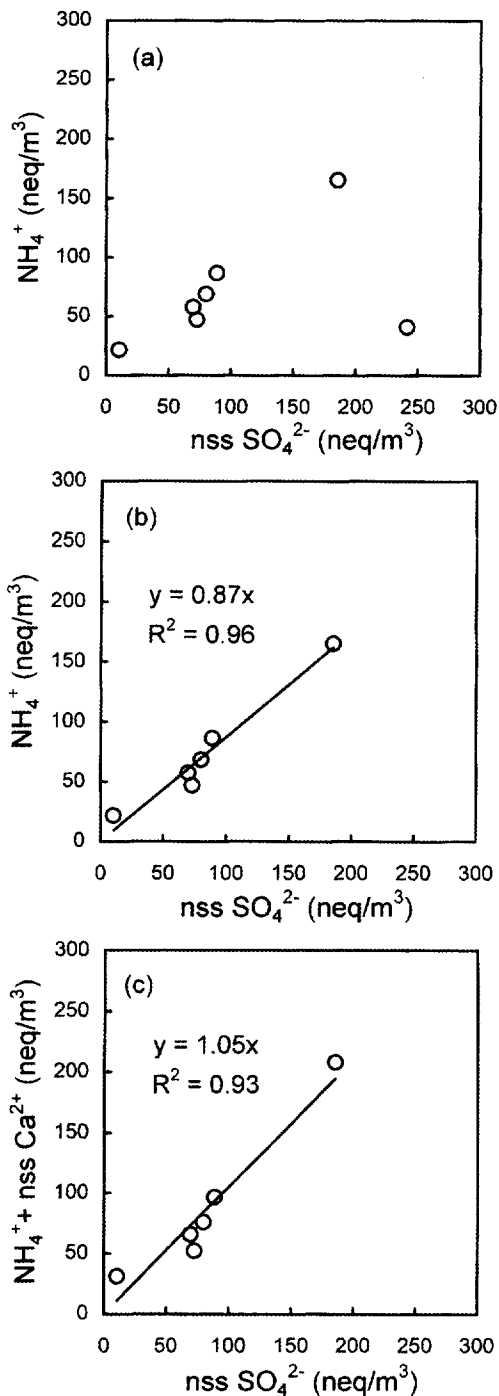


Fig. 3. Correlation between nss SO_4^{2-} and NH_4^+ observed at Kosan (a) scatterplot, (b) linear best-fit line, (c) nss SO_4^{2-} vs. sum of NH_4^+ + nss Ca^{2+} .

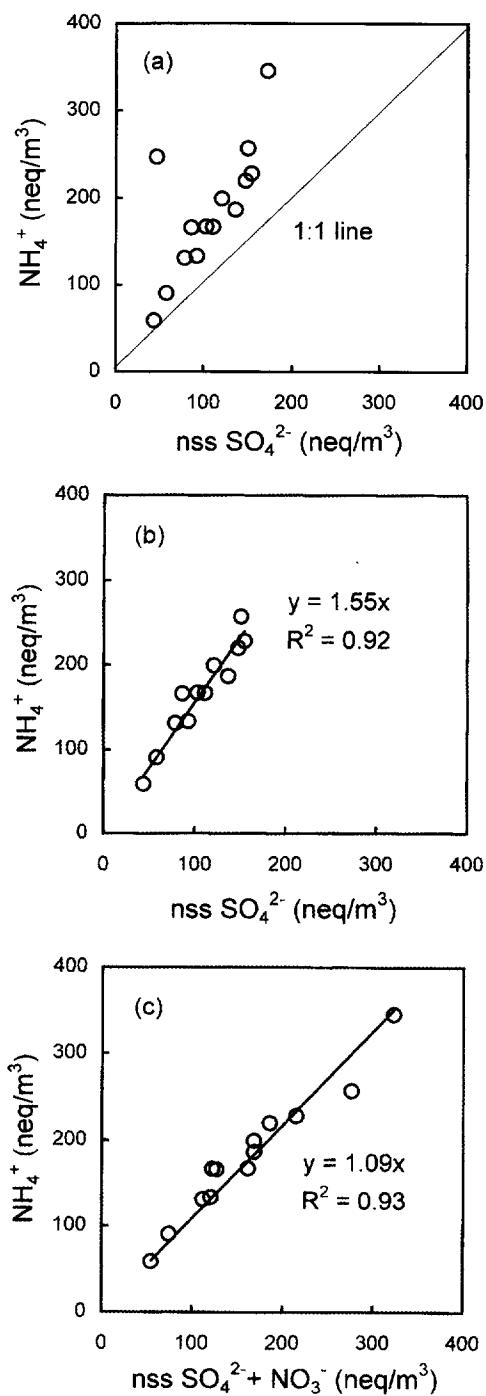


Fig. 4. Correlation between nss SO_4^{2-} and NH_4^+ observed at Kangwha (a) scatterplot, (b) linear best-fit line, (c) sum of $\text{nss SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ vs. NH_4^+ .

에 분포하여, NH₄⁺이 nss SO₄²⁻보다 높은 농도로 존재하고 있음을 알 수 있다. 대부분이 직선형태로 나타나지만, 이와 상당히 떨어져 있는 두 점은 다른 요인(측정오차 또는 포집당시의 배출원 특성)에 의해서 나타났을 것으로 생각한다. 이 두 점을 제거하고 처음의 가정에 따라 y 절편을 0으로 하는 추세선을 그으면(그림 4b), 추세선의 기울기가 1보다 크게 되어 NH₄⁺은 nss SO₄²⁻를 중화시키고도 남음이 있는 것을 알 수 있다. NH₄⁺은 먼저 대기 중에서 H₂SO₄을 중화시킨 후에 HNO₃와 결합한다(Seinfeld, 1992). 그러므로, x 축을(nss SO₄²⁻+NO₃⁻)로 잡고 NH₄⁺에 대해 다시 도시하면 추세선의 기울기는 약 1.09가 된다(그림 4c). 따라서, 강화지역의 산성성분인 nss SO₄²⁻와 NO₃⁻는 NH₄⁺에 의해 효과적으로 중화되는 것을 알 수 있다.

태안의 경우 대부분의 측정점은 1 : 1 직선보다 아래쪽에 분포하므로, 강화와는 반대로 nss SO₄²⁻의 농도가 더 높다(그림 5a). 분포범위를 벗어나는 점을 제거하고 추세선을 그으면 데이터는 추세선을 중심으로 일정 거리만큼 떨어져 분포하게 되는데(그림 5a), 추세선 윗쪽과 아래쪽에 있는 측정점을 지나는 또 다른 2개의 추세선을 긋는 것이 가능하다. 그림 5b는 이 지역의 NH₄⁺이 nss SO₄²⁻를 잘 중화시키고 있지만, 기본적으로 nss SO₄²⁻의 농도가 더 높다는 것을 의미한다. 그러나, NH₄⁺의 농도가 증가하면 y 절편이 보다 0에 근접하게 되므로(그림 5c) 처음의 가정(y 절편이 0을 지난다는)을 더 잘 만족시키게 된다. 그러므로, 태안에서는 대기 중에 NH₄⁺이 전혀 없더라도 nss SO₄²⁻가 존재하고 있으며, 그 형태는 H₂SO₄일 것으로 생각된다. 요약하면, 고산에서 포집한 PM_{2.5}의 nss SO₄²⁻는 (NH₄)₂SO₄와 CaSO₄로 존재하는 반면에, 강화에서는 (NH₄)₂SO₄와 NH₄NO₃의 존재가 추정된다. 태안의 경우는 nss SO₄²⁻는 주로 (NH₄)₂SO₄와 산성 미스트인 H₂SO₄로 존재한다고 생각된다.

3. 1. 3 화학적 조성

PM_{2.5} 입자에 대한 수용성이온의 질량분율은 강화 52%, 고산 56%, 태안 52%로 거의 일정하였다. 이온 중에서는 SO₄²⁻이 PM_{2.5} 입자를 구성하는 가장 중요한 성분으로 나타났는데, 질량분율은 강화 21%, 태안 21%, 고산 29%로서 고산이 다른 두 지역

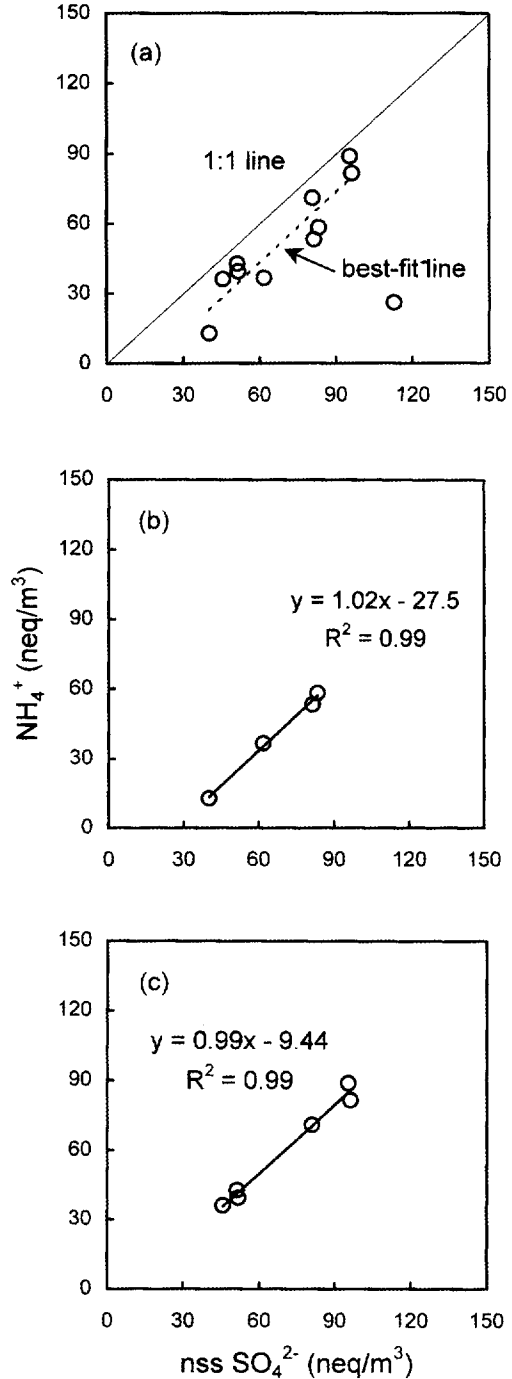


Fig. 5. Correlation between nss SO₄²⁻ and NH₄⁺ observed at Taean (a) scatterplot, (b) and (c) linear best-fit line.

보다 약간 높지만 측정소 간에 큰 차이를 보이지는 않았다. OC는 강화 20%, 고산 16%였고, EC는 강화가 2.2%, 고산이 1.7%였다. 고산과 강화에서 OC는 SO_4^{2-} 못지 않게 중요한 $PM_{2.5}$ 의 구성성분이었다. NO_3^- 과 NH_4^+ 의 경우 강화가 약 12%로서 태안과 고산에서의 분율인 5~7% 보다 높았다. 강화와 고산에서 $PM_{2.5}$ 입자에 대한 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 및 OC의 농도합이 차지하는 비율은 각각 66%와 58%로서, 이들 네 성분이 $PM_{2.5}$ 입자를 주로 구성하고 있음을 보여 준다. 한편, 태안에서는 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 의 합이 $PM_{2.5}$ 입자에 대해 차지하는 비율이 약 34%로 강화나 고산에서의 비율(43~46%) 보다 낮는데, 그 이유는 강화와 고산에서는 이 세 성분이 나머지 성분들에 비해 $PM_{2.5}$ 를 구성하는 주요한 성분인데 반해, 태안에서는 다른 성분들도 $PM_{2.5}$ 의 무게 농도에 기여하기 때문이다. 그 예로써, 태안에서 Cl^- 과 Na^+ 의 질량분율은 각각 6%와 8%로 다른 지역에서 보다 높게 나타났고, 특히 Na^+ 의 경우는 SO_4^{2-} 다음으로 높은 절대농도를 보였다. 태안에서 Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 의 농도합은 약 $3.2 \mu g/m^3$ 로서 SO_4^{2-} 농도인 $3.8 \mu g/m^3$ 에 근사했고, $PM_{2.5}$ 입자에 대한 자연발생 입자들의 질량분율도 약 18%로 고산의 10%나 강화의 5%보다는 높았다. 이것은 집중측정기간 중 태안지역이 자연발생입자에 의한 영향을 강화나 고산지역에 비해 상대적으로 많이 받았음을 의미한다. 뒤에서 언급하겠지만, 강화와 태안은 비교적 동일한 경로의 공기체제에 의해 영향을 받은 것으로 보이는데, 태안이 강화와 비교할 때 자연발생 입자 성분의 기여도가 비중있게 나타난 것은 이 지역이 측정기간 중 국지적 배출원에 의해 많은 영향을 받았기 때문이다.

예를 들어, 해염의 주성분인 Na^+ , Mg^{2+} 의 농도는 다른 측정지역에서 보다 높았는데, 여기에는 강화

지표풍속이 영향을 미친 것으로 생각된다. 측정기간 중 태안지역의 지표풍속은 10 m/s를 넘는 강풍이 부는 날이 많았는데, 해염입자의 발생은 풍속과 강한 상관관계를 갖는다고 보고되어 있다(McGovern *et al.*, 1994).

Snoeyink and Jenkins (1980)이 제시한 바닷물 조성으로부터 구한 nss SO_4^{2-} 의 분율은 표 1과 표 2로부터 알 수 있듯이 세 측정지역에서 90~96%이었으며, nss Ca^{2+} 역시 90%에 가까운 분율이었다. K-역시 태안에서 78%인 것을 제외하면 90% 이상이 비해염 성분이었다. 세 지역 모두 nss Mg^{2+} 과 nss Cl^- 은 음의 값을 보였다. Mg^{2+} 의 경우, 대기 중 농도가 미량이어서 측정시 오차에 의한 결과인 것으로 생각되고, nss Cl^- 가 음의 값을 갖는 것은 소위 'chlorine loss'라고 부르는 현상 때문이다. 이것은 대기로 배출된 해염입자에 공기 중의 H_2SO_4 나 HNO_3 가 달라 붙으면 증기압과 농도차이에 의해 Cl^- 이 SO_4^{2-} 나 NO_3^- 에 의해 치환되어 기체상 HCl로 휘발되는 것이다(Brimblecombe and Clegg, 1988). 따라서, 배출된 지 오래된 해염입자는 초기보다 적은 Cl^- 이 존재하게 되므로 Na^+ 를 기준으로 비해염 Cl^- 성분을 계산하면 음의 값을 갖게 된다(Möller, 1990).

3. 1. 4 기체상 오염물질

강화와 고산에서는 산성기체인 HNO_3 , HCl과 염기성 기체인 NH_3 를 포집하였으며 그 결과를 표 3에 보였다. 강화와 고산의 기체농도로부터 발견되는 흥미로운 사실은 NH_3 와 HNO_3 의 농도는 고산에서 보다 강화에서 5~8배 더 높게 측정된 반면, HCl의 농도는 고산이 강화의 2배 정도 더 높게 측정된 점이다. NH_3 와 HNO_3 이 강화에서 월등히 높은 것은 강화측정소 주변이 밭으로 되어 있어서, 밭에 살포된 퇴비나 동물의 거름에 의한 영향을 받은 것으로

Table 2. Non-sea-salt species in $PM_{2.5}$ particles during the intensive measurement of March, 1996.

Species	Kangwha		Kosan		Taean	
	Mean \pm SE ($\mu g/m^3$)	Range ($\mu g/m^3$)	Mean \pm SE ($\mu g/m^3$)	Range ($\mu g/m^3$)	Mean \pm SE ($\mu g/m^3$)	Range ($\mu g/m^3$)
Nss SO_4^{2-}	5.16 \pm 0.54	2.11 ~ 8.29	5.14 \pm 1.43	0.50 ~ 11.59	3.49 \pm 0.67	1.93 ~ 5.41
Nss Cl^-	-0.14 \pm 0.23	-2.11 ~ 1.23	-1.21 \pm 0.33	-2.37 ~ 0.12	-1.45 \pm 0.37	-2.51 ~ -0.07
Nss K^+	0.53 \pm 0.15	0.09 ~ 2.40	0.30 \pm 0.11	0.05 ~ 0.81	0.18 \pm 0.04	0.07 ~ 0.39
Nss Mg^{2+}	0.01 \pm 0.01	-0.13 ~ 0.06	-0.03 \pm 0.01	-0.11 ~ 0.00	-0.01 \pm 0.03	-0.09 ~ 0.29
Nss Ca^{2+}	0.18 \pm 0.02	0.08 ~ 0.35	0.26 \pm 0.10	0.10 ~ 0.85	0.51 \pm 0.31	-0.05 ~ 3.26

Table 3. Concentrations of gaseous species at Kangwha and Kosan sites during March, 1996.

Species	Kangwha		Kosan	
	Mean ± SE (µg/m ³)	Range (µg/m ³)	Mean ± SE (µg/m ³)	Range (µg/m ³)
HNO ₃	1.15 ± 0.22	0.27 ~ 2.88	0.45 ± 0.13	0.08 ~ 1.01
HCl	0.34 ± 0.06	0.07 ~ 0.93	0.64 ± 0.12	0.31 ~ 1.01
NH ₃	5.55 ± 0.47	3.77 ~ 9.83	0.72 ± 0.25	0.12 ~ 1.93
NO ₃ ⁻ /(HNO ₃ +NO ₃ ⁻)	0.39 ± 0.02	0.25 ~ 0.52	0.68 ± 0.06	0.37 ~ 0.89
NH ₄ ⁺ /(NH ₃ +NH ₄ ⁺)	0.36 ± 0.03	0.13 ~ 0.49	0.65 ± 0.07	0.38 ~ 0.85
Cl ⁻ /(HCl+Cl ⁻)	0.59 ± 0.05	0.30 ~ 0.95	0.35 ± 0.12	0.01 ~ 0.83

보여진다. 이들 기체는 휘발성이 큰 물질들로서 대기조건에 의해 입자상 암모늄 및 질산염, 염산염으로 존재하거나, 기체상으로 있게 된다(Matsumoto and Tanaka, 1996). 입자상과 기체상의 합에 대한 입자상의 비는 NO₃⁻이 고산에서 0.68로 강화에서 보다 높다. NH₄⁺ 역시 고산에서 0.65로 강화의 0.36 보다 높다. 반면에 Cl⁻는 강화에서 0.59로 더 높았다. 이것은 이들 성분이 지역적으로 어떤 상(phase)으로 존재하는가를 나타내는 것으로, 고산에서 질산염과 암모늄은 주로 입자상으로 있지만 강화에서는 기체상인 것을 알 수 있다. 이러한 지역적 차이의 원인으로는 포집시 기상조건에 따른 영향이 주된 요인일 것으로 생각한다. 한편, 이러한 오염물질의 입자-기체간 분배정도를 보다 정확히 파악하기 위해서는 입자평형모델에 의한 모사작업이 수행되어야 할 것이다.

3.2 역궤적 분석

집중측정기간 중 각 지상측정소에 도달한 공기를 4일 전까지 역추적하는 방식으로 공기의 이동궤적을 구하였다. 강화에 도달한 공기는 주로 산동반도 이북지역에서 발원하는 것으로 나타났는데, 많은 경우 4일 전 공기는 고비사막 동쪽 부근지역에서부터 남동쪽으로 이동하면서 만주지방이나 발해만을 지나 황해를 거쳐 유입하는 것으로 나타났다. 2월 29일과 3월 1일에는 산서지역에서 발원하였고, 6~7일에는 산동반도 이남지역을 통과하는 것이 관찰되기도 하였다. 8~9일에는 고비사막 남쪽지역에서 발원한 공기가 유입하는 것으로 나타났다. 태안측정소에 도달한 공기의 궤적은 거의 전 측정기간에 있어서 강화측정소에 도달한 공기의 궤적과 매우 유사하였다.

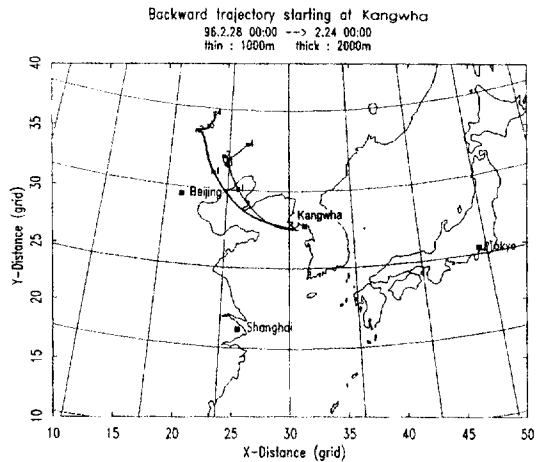


Fig. 6. Air mass trajectories arriving at Kangwha on 28 February, 1996.

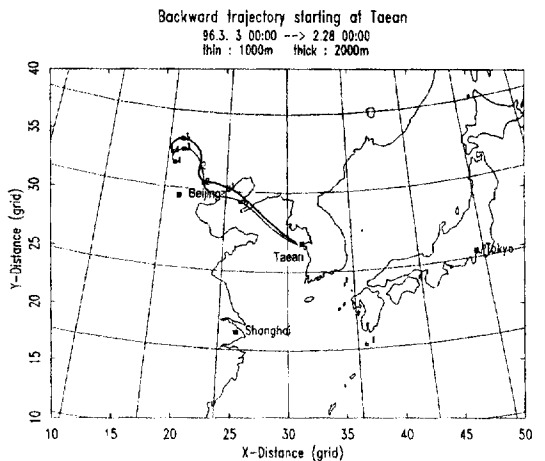


Fig. 7. Air mass trajectories arriving at Taeon on 3 March, 1996.

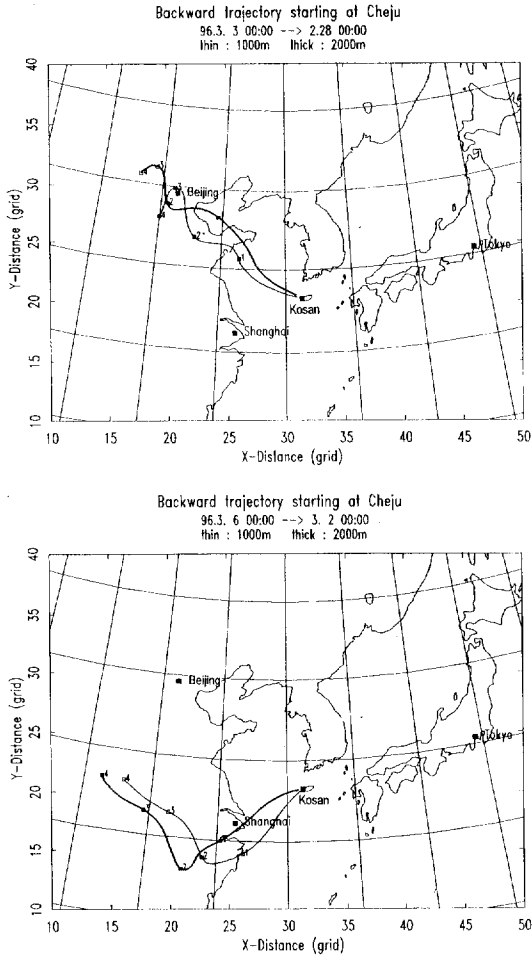


Fig. 8. Air mass trajectories arriving at Kosan on 3 and 6 March, 1996.

따라서, 강화와 태안에 도달한 공기는 동일한 공기일 것으로 생각된다. 고산에 도달한 공기의 궤적은 3월 5일까지는 산둥반도 이북지역을 주로 지나고 있었지만, 6~7일에는 주로 산둥반도 이남지역을 지나는 것으로 보인다. 9일에는 다른 지역과 마찬가지로 고비사막 남쪽에서 발원한 것으로 나타났다. 강화, 태안, 고산에 도달한 공기역궤적선의 대표적인 경우를 그림 6, 7, 8에 각각 보였다.

세 지역에 도달한 공기의 역궤적 분석결과를 요약하면, 강화와 태안에서 역추적한 공기의 발원지 및 이동경로는 매우 유사하게 나타났으며, 두 지역은 같은 공기괴의 영향을 받은 것으로 판단된다. 공

Table 4. Concentrations of air pollutants classified with air trajectories at the sites.

Species	Kosan (µg/m ³)	Kangwha (µg/m ³)	Taean (µg/m ³)	Region*
PM _{2.5}	16.8 (5)**	25.6 (14)	17.8 (11)	Northern China Southern China
Mass	21.9 (2)	-	-	
Nss SO ₄ ²⁻	4.11	5.16	3.49	
	7.72	-	-	
Nss Ca ²⁺	0.30	0.18	0.51	
	0.17	-	-	
Nss K ⁺	0.30	0.53	0.18	
	0.28	-	-	
NO ₃ ⁻	1.39	3.02	1.23	
	0.96	-	-	
NH ₄ ⁺	1.36	3.37	0.90	
	0.99	-	-	

* Classification by the 4-day before origin of air mass trajectories

** Number of samples

기는 대부분 산둥반도 이북지역에서 발원한 것이었다. 고산에 도달한 공기는 중국 북부 또는 남부로부터 이동해 오는 것으로 드러났다.

강화, 태안 및 고산에 도달한 공기 중에 포함된 입자성분의 농도를 비교한 결과가 표 4에 있다. 강화와 태안에 도달한 공기는 모두 중국 북부로부터 온 것으로 하였고, 고산에 도달한 공기는 북부 또는 남부로부터 온 것으로 구분하였다. 고산에서 PM_{2.5} 무게농도와 nss SO₄²⁻의 농도는 중국 남부로부터 이동해 온 공기 중에서 더 높게 나타났다. 그리고, nss Ca²⁺과 NO₃⁻, NH₄⁺는 북부로부터 이동해 온 공기 중에서 더 높았다. 특히, nss SO₄²⁻에 대해서는 중국 남부에서 발원하여 고산에 도달한 공기 중의 농도가 강화나 태안에서의 nss SO₄²⁻ 농도보다 더 높은 절대값을 보였다. 고산의 경우는 특히, 공기 발원지가 중국 남부인 경우 시료 수가 적기 때문에 이 같은 결과를 단정적으로 받아들이기 어렵다. 그렇지만, 이같은 결과는 대략적인 농도차이를 예측할 수 있는 정도로 이용되리라 생각한다.

4. 결 론

북동아시아지역 대기오염물질의 장거리이동연구와 배경농도측정을 위해 우리 나라의 청정지역에 속하는 강화, 태안 및 고산지역에서 PM_{2.5} 입자와 기체상 오염물질을 측정하였다. 지역별 성분농도비교로부터 강화가 오염의 정도가 가장 크고, 태안에서

는 자연발생입자에 의한 영향이 상대적으로 큰 것으로 나타났다. PM_{2.5} 입자를 구성하는 주요 성분은 SO₄²⁻, OC, NO₃⁻, NH₄⁺ 등이었으며, 특히 강화와 고산에서는 SO₄²⁻과 OC의 무게농도에 대한 질량분율이 약 40%를 차지하였다. 태안의 경우 미세입자에 대한 해양성분의 영향이 강화나 고산보다 더 큰 것으로 나타났다.

세지역 모두 비해염성 SO₄²⁻, Ca²⁺ 및 K⁺이 90% 이상으로 나타났다. 황산염과 암모늄의 이온밸런스를 비교한 결과, 고산에서 황산염은 (NH₄)₂SO₄와 CaSO₄의 형태로 존재하고, 강화에서는 (NH₄)₂SO₄와 NH₄NO₃ 입자의 존재가 추정된다. 태안에서는 황산염입자의 대부분은 (NH₄)₂SO₄로 존재하며 일부는 H₂SO₄ 미스트로 존재할 것으로 생각된다. 강화지역과 고산지역에서 질산염과 암모늄이온의 입자-기체 존재비율은 강화는 질산염 및 암모늄은 주로 기체상으로 존재하지만, 고산에서는 대부분 입자상으로서 존재할 것으로 보인다.

공기의 이동경로를 등온위면 역궤적 분석을 통해 구한 결과, 측정기간 중 강화, 고산, 태안에 도달한 공기는 모두 중국대륙으로부터 발원한 것으로 나타났다. 하지만, 강화와 태안이 거의 동일한 공기에 의해 영향을 받은 것이 비해, 고산은 다른 공기괴에 의해 영향을 받았다고 판단된다. 강화와 태안에 도달한 공기는 산동반도 이북지역에서 발원한 공기가 많았고, 고산은 산동반도 이북 또는 이남지역에서 발원한 것으로 추정된다. 고산에서 발원지가 중국남부인 공기 중에 포함된 nss SO₄²⁻의 농도는 강화나 태안에서 측정된 nss SO₄²⁻ 농도보다 높았다. 고산지역에 대한 이같은 공기이동 특성은 흥미로운 부분이며 앞으로 계속해서 연구되어야 할 것이다.

대기오염물질의 장거리이동을 잘 규명하기 위한 향후 수행과제로 상시 측정소를 늘리고, 지상측정소에서 대기오염물질의 농도를 장기관측하는 것이 필요하다. 이와 함께, 기상조건을 고려한 종합적인 측정결과 해석이 필요할 것으로 생각한다. 더 나아가, 오염물질의 유출입량을 정량적으로 계산하기 위한 모사작업이 이루어져야 할 것이다.

사 사

이 연구는 환경부의 지원으로 이루어졌습니다. 측

정을 도와 준 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 강동근, 김선태, 김정옥(1993) 동북아시아 대기오염물질의 장거리 이동에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 9(4), 329-339.
- 김용표, 심상규, 문길주, 백남준, 김성주, 허철구, 강창희(1995) 제주도 고산지역 입자특성 : 1994년 3월 11일 ~ 17일 측정결과, 한국대기보전학회지, 11(3), 263-272.
- 김용표, 박세욱, 김진영, 심상규, 문길주, 이호근, 장광미, 박경윤, 강창희(1996a) 고산에서의 1996년 3월 ~ 4월 측정연구 : (I) 입자상 오염물질의 이동, 한국대기보전학회지, 12(1), 79-90.
- 김용표, 김진영, 박세욱, 김성주, 심상규, 문길주, 박경윤, 허철구(1996b) 고산에서의 1994년 3월 ~ 4월 측정연구 : (II) 기체상 대기오염물질의 특성, 한국대기보전학회지, 12(1), 91-100.
- 김용표, 김성주, 진현철, 백남준, 이종훈, 김진영, 심상규, 강창희, 허철구(1996c) 제주도 고산에서의 1994년 여름 측정 : (I) 입자 이온 조성, 한국대기보전학회지, 12(3), 297-306.
- 서명석, 박경윤, 이호근, 장광미, 강창희, 허철구, 김영준(1995) 청정지역과 도시지역의 오존농도 특성 연구, 한국대기보전학회지, 11(3), 253-262.
- Brimblecombe, P. and S.L. Clegg (1988) The solubility and behavior of acid gases in the marine aerosol, *J. Atmos. Chem.*, 7, 1-18.
- Chow, J.C. (1995) Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 45, 320-382.
- Ferman, M.A., G.T. Wolff, and N.A. Kelly (1981) The nature and sources of haze in the Shenandoah Valley/Blue Ridge Mountains area, *J. Air Poll. Control Assoc.*, 31, 1074-1082.
- Fung, K. (1990) Particulate carbon speciation by MnO₂ oxidation, *Aerosol Sci. Technol.*, 12, 122-127.
- Matsumoto, K. and H. Tanaka (1996) Formation and dissociation of atmospheric particulate nitrate and chloride : an approach based on phase equilibrium, *Atmos. Environ.*, 30, 639-648.
- McGovern, F.M., S.G. Jennings, T.C. O'connor, and P.G. Simmonds (1996) Aerosol and trace gas measurements during the Mace Head experiment, *Atmos. Environ.*, 30, 3891-3902.

- Möller, D. (1990) The Na/Cl ratio in rainwater and the seasalt chloride cycle, *Tellus*, 42B, 254–262.
- Mukai, H., Y. Ambe, K. Shibata, T. Muku, K. Takeshita, T. Fukuma, J. Takahashi, S. Mizota (1990) Long-term variation of chemical composition of atmospheric aerosol on the Oki Islands in the sea of Japan, *Atmos. Environ.*, 24A, 1379–1390.
- Parungo, F.P., C.T. Nagamoto, J. Rosinski, and P.L. Haagen-son (1986) A study of marine aerosols over the Pacific Ocean, *J. Atmos. Chem.*, 4, 199–226.
- Seinfeld, J. (1992) *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*, John Wiley & Sons, NY, USA.
- Snoeyink, V.L. and D. Jenkins (1980) *Water chemistry*, John Wiley & Sons, NY, U.S.A.
- Spengler, J.D., P. Koutrakis, D.W. Dockery, M. Raizenne, and F.E. Speizer (1996) Health effects of acid aerosols on North American children: air pollution exposures, *Environ. Health Perspec.*, 104, 492–499.
- US EPA (1992) *Determination of the strong acidity of atmospheric fine particles (<2.5 μm) using annular denuder technology*. North Carolina, U.S.A.