한국대기환경학회지 제 18 권 제 3 호
J. KOSAE Vol. 18, No. 3 (2002) pp. 247 ~ 252
Journal of Korean Society for Atmospheric Environment

기술자료

비해염 황산염에 대한 질산염의 비로 살펴본 대기오염물질의 변화: 1992~1999년 고산 측정자료

Variation of NO_3^-/nss-SO_4^{2-} Ratio: Measurement Data at Gosan between 1992 and 1999

박 민 하 · 김 용 표* · 강 창 희[1)]
이화여자대학교 환경학과, [1)]제주대학교 화학과

(2002년 3월 8일 접수, 2002년 5월 8일 채택)

M.H. Park, Y.P. Kim* and C.H. Kang[1)]
Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University
[1)]Department of Chemistry, Cheju National University

(Received 8 March 2002, accepted 8 May 2002)

Abstract

In this technical information, the TSP measurement data at Gosan between 1992 and 1999 are presented and analyzed. The average ratio of NO_3^-/nss-SO_4^{2-} is highest in March. The annual average ratio concentration of NO_3^- increased and it was found that the annual average ratio of NO_3^-/nss-SO_4^{2-} increased during the period, probably due to the change of emission characteristics of China.

Key words : TSP, Ion concentration, Nitrate, Sulfate

1. 연구배경 및 연구목적

중국의 이산화황 배출량은 동북아시아에서 가장 높은 비율로 배출되고 있는 것으로 추산된다(김용표, 1999). 강동근 등(1993)의 1986년 5월에서 1987년 4월까지 서울을 기점으로 한 역궤적분석과 중국의 북경, 상해 및 일본의 오사까를 기점으로 한 궤적분석 결과에 의하면 우리나라의 경우 중국으로부터 유입되는 공기괴의 이동이 가장 많고 중국을 기준으로 한 경우에도 우리나라로 유출되는 공기괴의 이동이 가장 많음을 알 수 있다. Kim *et al.* (1998)에서도 동북아시아를 5개 권역으로 나누어 1994년 봄철의 역궤적분석을 수행한 결과, 중국으로부터 온 공기괴가 가장 많았다. 따라서 우리나라는 중국의 풍하지역에 위치하고 있음이 명백하며, 이로 인해 중국 대기 중에 배출되는 대기오염물질이 우리나라로 이동하여 강하될 우려가 있다.

중국이 산업화되면서 중국의 대기오염물질, 특히 황의 배출량이 2000년대 들어서면 더욱 증가할 것이라고 생각되었지만, Streets *et al.* (2000)에 따르면 1990년대 후반부터 중국의 이산화황 배출량이 감소하고 있으며, 이 연구에 따르면 아시아의 이산화황 배출은 1990년대 초반에 예상했던 만큼 증가하지

* Corresponding author
Tel : 02-3277-2832, E-mail : yong@ewha.ac.kr

않는다. 한편 자동차 대수의 증가 등으로 중국의 질소산화물의 배출은 계속 증가할 것으로 보인다. 이 연구에서는 중국의 대기오염물질 배출에 의한 영향을 감지할 수 있는 우리나라의 제주도 고산에서 측정한 입자상 비해염 황산염에 대한 질산염의 비의 결과를 살펴보고자 한다.

2. 연구자료와 연구방법

측정자료는 1992년부터 1999년 사이에 제주도 고산 측정소에서 고유량측정기로 채취한 입자의 무기이온 성분 자료이다. 측정에 사용한 고유량측정기는 자동입자채취기(Kimoto Model 195A High Volume Tape Sampler)로, 유입된 입자는 테플론 테이프에 채취되고, 일정한 채취시간이 지난 후에는 테이프가 자동으로 이동하여 새 테이프 표면에 입자를 채취한다. 채취시간은 6시간, 또는 24시간 간격으로 하였으며, 공기 유량은 분당 약 170L였고, 유량기록계를 통해 누적포집유량을 알 수 있다. 하루에 6시간씩 4번 채취한 경우에는 분석결과를 24시간 평균으로 환산하였다. 이온성분은 원자흡광광도계(Atomic Absorption Spectroscophy)와 이온크로마토그래피(Ion Chromatography)로 NH_4^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-를 분석하였다. 비해염 황산염(nss-sea salt-sulfate, nss-SO_4^{2-})의 농도는 입자상 Na^+ 성분은 모두 해수로부터 온 것이라는 가정하에 평균 해수조성으로부터 구하였다. 자세한 채취, 분석 방법은 김용표 등(1996)과 Kim *et al.* (1998)에 제시되어 있다.

측정자료를 정도관리를 통해 검증한 후, 비해염 황산염과 질산염 농도와 그 비를 연별, 월별로 분류해 검토하였다.

3. 정도관리 (Quality Assurance/Quality Control)

본 연구에서는 채취와 분석의 정확성을 검증하기 위해 분석한 양이온과 음이온 농도의 합의 비를 비교하여 정도관리를 수행하였다. 고산 지역 입자성분 중 유기산 이온 등을 고려하여 전체 자료에서 음이온 합에 대한 양이온의 합의 당량 농도 비가 30% 이상 차이나는 자료는 제외하였다;

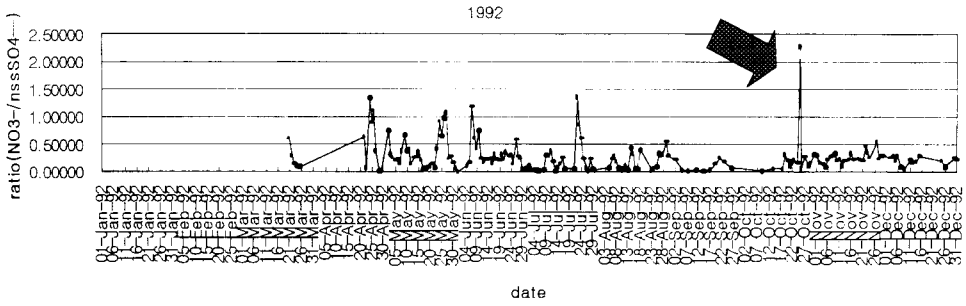
$$0.7 < \frac{\sum \text{양이온}}{\sum \text{음이온}} < 1.3$$

원자료와 정도관리를 한 자료의 개수와 비해염 황산염에 대한 질산염의 비의 연평균을 표 1에 나타내었다.

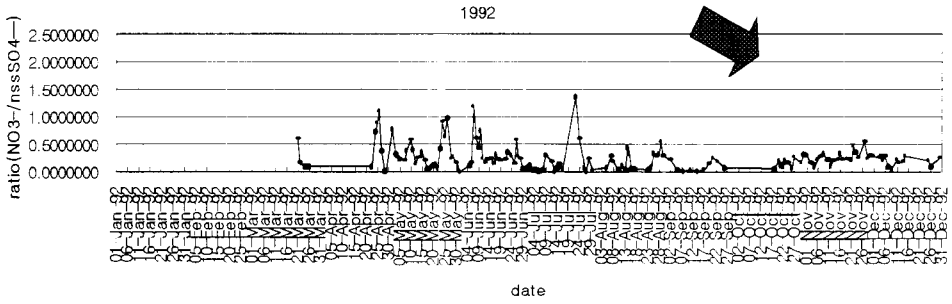
정도관리를 한 후 전체 측정 자료 중에서 약 8.4% 정도의 자료가 제외되었다. 가장 많은 자료가 제외되는 1995년의 경우 183개의 자료 중에서 12.6%를 제외하게 되었다. 그리고 정도관리를 거치게 되면 그림 1에서 보는 바와 같이 비해염 황산염에 대한 질산염의 비(이하 N/S 비) 중 튀는 값(outlier)이 제외

Table 1. Effect of QA/QC on the NO_3^-/nss-SO_4^{2-} ratio and the number of data.

	정도관리를 하지 않은 자료		정도관리를 한 자료		
	자료수 (개)	질산염 / 비해염 황산염 (몰비)	자료수 (개)		질산염 / 비해염 황산염 (몰비)
1992	183	0.265	162	88.5%	0.243
1993	221	0.432	205	92.8%	0.332
1994	189	0.369	172	91.0%	0.339
1995	183	0.434	160	87.4%	0.435
1996	117	0.472	98	83.8%	0.493
1997	123	0.422	117	95.1%	0.429
1998	144	0.620	141	97.9%	0.631
1999	115	0.804	113	98.3%	0.747
total	1275		1168	91.6%	



(a) Raw daily data



(b) Data after QA/QC

Fig. 1. Effect of QA/QC on the ratio of measured NO_3^-/nss-SO_4^{2-} at Kosan in 1992.

된다. 따라서 정도관리를 거치더라도 제외되는 자료는 미비하며, 오히려 정규성을 확보할 수 있다.

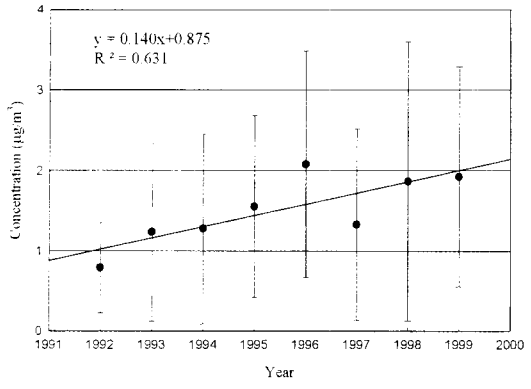
4. 결과 및 검토

4.1 연도별 경향성

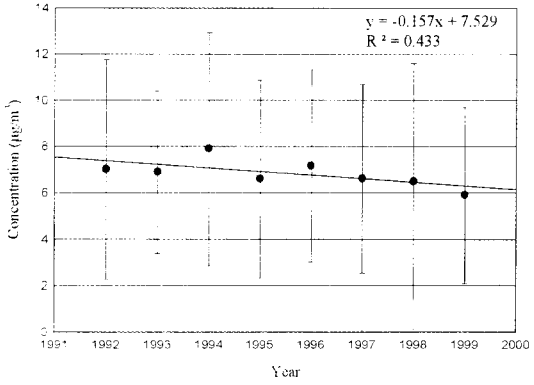
고산에서의 N/S 비의 연별 변동 원인을 찾기 위해 질산염과 비해염 황산염의 연평균 농도 변화를 그림 2에, 연별 N/S 비를 그림 3에 각각 살펴보았다.

그림 2에서 질산염 농도의 회귀식은 증가하는 경향을 보이고 비해염 황산염 농도의 회귀식은 감소하는 경향을 보이고 있으나, 그 상관관계는 그다지 높지 않다. 그러나 그림 3의 고산 측정 자료의 N/S 비는 그 증가 경향이 확실하며, 회귀식의 상관관계도 높다.

연별 N/S 비는 질산염의 농도가 증가하거나 비해염 황산염의 농도가 감소하면 증가할 수 있다. 그림 2에서 보듯이 비해염 황산염에 대한 질산염의 비의 증가는 질산염의 증가와 비해염 황산염의 감소 둘의 영향을 다 받고 있다는 것을 알 수 있다. 이런 질산염과 비해염 황산염의 농도 추세는 중국의 대기오염물질 배출 경향의 변화에 의한 것일 가능성이 있다. 즉, 고산에서 관측된 비해염 황산염에 대한 질산염의 비의 증가, 다시 말해 비해염 황산염의 감소와 질산염의 증가는 중국의 이산화황 배출량과 질소산화물 배출량의 변화임을 알 수 있다. 이를 확인하기 위해 그림 3에 우리나라와 제주도(환경부, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000), 중국(김용표, 1999)의 이산화황과 질소산화물 배출량 자료를 비해염 황산염에 대한 질산염의 비로 나타내 보였다. 5절의 토의에서도 언급하겠지만, 이동 중 변화/제거 과정을 거치기 때문에 배출량 비와 대기 중 농도비를 직접 비교하기는 힘드나, 고산에서 관측한 N/S 비는 우리나라나 제주도보다는 중국결과와 비슷함을 알 수 있다.



(a) NO_3^-



(b) $nss\text{-}SO_4^{2-}$

Fig. 2. Trend of the annual mean concentration of NO_3^- and $nss\text{-}SO_4^{2-}$ measured at Kosan.

4. 2 월별 경향성

고산에서의 N/S 비의 월별 변동 원인을 찾기 위해 그림 4에 질산염과 비해염 황산염의 월평균 농도 추이를, 그림 5에 월별 N/S 비를 각각 살펴보았다.

질산염은 3월을 정점으로 봄에 높은 농도를 나타내고 여름에는 줄어들었다가 겨울부터 다시 증가한다. 비해염 황산염은 봄철에 높고 8월에 가장 낮아졌다가 가을에 다시 약간 증가했다가 겨울에 또 감소한다. 둘의 경향성은 약간 다르지만 봄철에 증가하는 경향은 일치한다.

그림 5에서, N/S 비는 3월에 가장 높고 여름철에 조금씩 낮아지는 경향을 보인다.

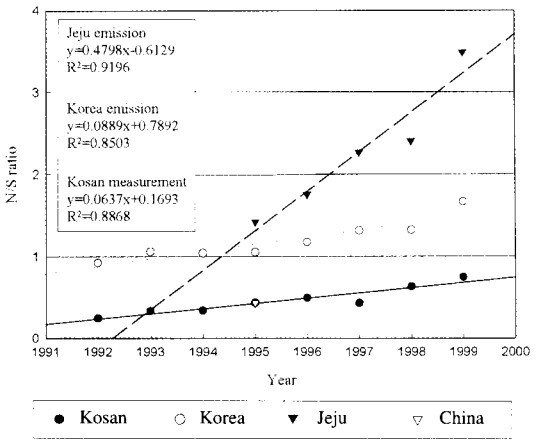
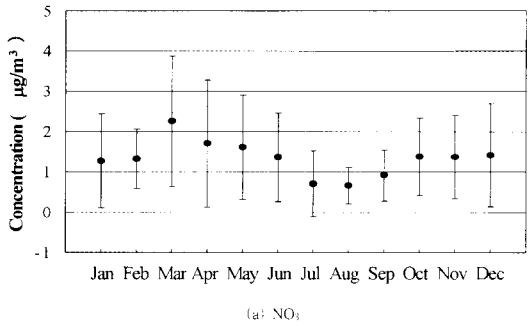
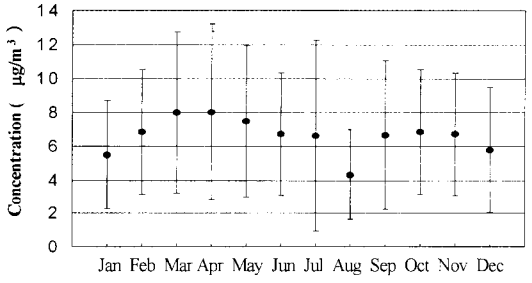


Fig. 3. Trend of the annual mean NO_3^-/$nss\text{-}SO_4^{2-}$ ratio at Kosan, Korea, Jeju and China.



(a) NO_3^-



(b) $nss\text{-}SO_4^{2-}$

Fig. 4. Trend of the monthly mean concentration of NO_3^- and $nss\text{-}SO_4^{2-}$ measured at Kosan between 1992 and 1999.

풍향을 고려해볼 때 고산은 봄에 중국의 영향을 많이 받으므로 봄의 높은 N/S 비는 중국의 영향일

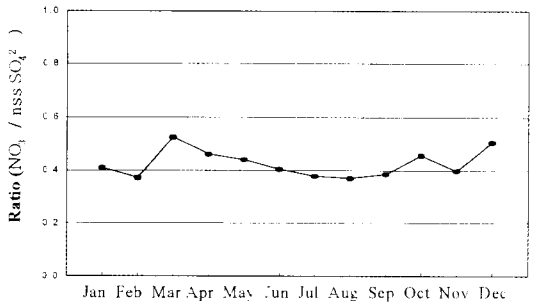


Fig. 5. Seasonal trend of the NO_3^-/nss-SO_4^{2-} ratio at Kosan.

가능성이 크다. 이때의 높은 N/S 비로 중국의 이산화황 배출량은 작고 질소산화물 배출량은 큰 경향일 것이라고 간접적으로 추론해볼 수 있다.

5. 토 의

질산염에 대한 비해염 황산염의 비(이하 S/N 비)는 대기 중 황과 질소화합물의 주 배출원을 설명하는 지표이다(Carmichael *et al.*, 1997; Arimoto *et al.*, 1996). Lee *et al.* (2001)은 S/N 비와 질소화합물에 대한 이산화황의 배출비를 비교하면 배출원과 인위적인 대기 오염물질의 대기 중 농도의 관계를 추정하는데 유용하다고 하였다. 이 방법으로 Arimoto *et al.* (1996)은 지역 내의 대기오염물질의 이동 특성을 규명하였다. S/N 비가 배출비보다 크면 연구 대상 지역 바깥의 영향이라고 추정하였다. 따라서 본 연구에서 살펴본 고산의 N/S 비가 제주의 배출비보다 작으므로 이는 대기오염물질의 장거리 이동에 대한 증거로 볼 수 있다.

일반적으로 질소화합물이 질산염이나 HNO_3로 산화되는 속도는 이산화황이 황산염으로 산화되는 속도보다 크지만, HNO_3의 건식침적속도가 크고, 중국 남부로부터의 고온다습한 공기 때문에 이산화황의 산화속도가 커지므로, S/N 비는 증가하는 경향을 나타낸다(Lee *et al.*, 2001). 다시 말해 N/S 비는 감소하는 경향을 나타내는 것이 일반적이다. 그러나 본 연구에서는 N/S 비가 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 이러한 사실은 또다른 배출원이 있음을 암시한다. 즉, 질소화합물의 배출원이 존재함을 알 수 있다.

6. 요 약

본 연구에서는 1992년부터 1999년까지 8년간 제주도 고산에서의 비해염 황산염에 대한 질산염의 비가 해마다 증가하는 경향을 보임을 확인하였다. 질산염과 비해염 황산염의 농도 추이를 살펴본 결과, N/S 비의 증가는 질산염의 증가와 비해염 황산염의 감소, 두 가지의 영향을 모두 받고 있으나, 질산염의 증가보다 비해염 황산염의 감소로 인한 영향이 더 크다. 질산염와 비해염 황산염의 농도와 그 비로 대기오염물질 배출 특성이 변화하고 있음을 간접적으로 알 수 있다.

사 사

이 연구는 기상연구소의 지역대기환경예측기술개발 과제, BK21, KISTEP 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

강동근, 김선태, 김정욱(1993) 동북아시아 대기오염물질의 장거리 이동에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 9, 329-339.

김용표(1999) 동북아시아지역 대기오염 현황: 중국을 중심으로, 한국대기환경학회지, 15, 211-217.

김용표, 박세옥, 김진영, 심상규, 문길주, 이호근, 장광미, 박경윤, 강창희(1996) 고산에서의 1994년 3월~4월 측정연구: (I) 입자상 물질의 이동, 한국대기환경학회지, 12, 79-90.

문길주(1997) 동북아 대기오염 장거리이동과 환경보전협력방안에 관한 조사(II), 한국과학기술연구원, 서울.

이종훈(1999) 동북아시아지역 대기오염물질의 장거리 이동에 관한 연구, 박사학위논문, 건국대학교 대학원.

환경부(2000) 환경통계연감, 서울.

환경부(1999) 환경통계연감, 서울.

환경부(1998) 환경통계연감, 서울.

환경부(1997) 환경통계연감, 서울.

환경부(1996) 환경통계연감, 서울.

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, Journal of Geophysical Research, 101, 2011-2023.

Carmichael, G.R., M.-S. Hong, H. Ueda, L.-L. Chen., K. Murano, J.K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shim (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, Journal of Geophysical Research, 102, 6047-6061.

Kim, Y.P., S.-G. Shim, K.-C. Moon, C.-G. Hu, C.H. Kang, and K.Y. Park. (1998) Monitoring of Air Pollutants at Kosan, Cheju Island, Korea during March-April, 1994, Journal of Applied Meteorology, 37, 1117-1126.

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 1996-1997, Atmospheric Environment, 35, 635-643.

Streets, D.G., N.Y. Tsai, H. Akimoto, and K. Oka (2000) Sulfur dioxide emissions in Asia in the period 1985-1997, Atmospheric Environment, 34, 4413-4424.