

황해상 덕적도 PM_{2.5} 오염원의 확인

Source Identification of PM_{2.5} at the Tokchok Island on the Yellow Sea

윤용석 · 배귀남¹⁾ · 김동술 · 황인조* · 이승복¹⁾ · 문길주¹⁾
경희대학교 환경·응용화학대학 대기오염연구실 및 산학협력기술연구원
¹⁾한국과학기술연구원 지구환경연구센터
(2002년 3월 15일 접수, 2002년 6월 26일 채택)

Yong-Suk Yoon, Gwi-Nam Bae¹⁾, Dong-Sool Kim, In-Jo Hwang*,
Seung-Bok Lee¹⁾ and Kil-Choo Moon¹⁾

Department of Environmental Science and Engineering, College of Environment and Applied Chemistry and Industrial Liaison Research Institute, Kyung Hee University, Suwon, Korea

¹⁾*Global Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea*

(Received 15 March 2002, accepted 26 June 2002)

Abstract

An air pollution monitoring station has been operated at Tokchok Island since April 1999 to characterize the background atmosphere in the vicinity of the Yellow Sea. In this study, eight chemical species in PM_{2.5} and three gaseous species were analyzed. A total of 53 samples were collected for the analysis of PM_{2.5} and gaseous species from April, 1999 to April, 2001. The overall mean mass concentration of PM_{2.5} was 20.8 µg/m³ and the eight soluble ionic species accounted for about 46.8% of PM_{2.5} mass. Approximately 80% of samples appeared to experience the chloride loss effect. Air pollutant sources of PM_{2.5} measured at Tokchok Island were qualitatively identified by the principal component analysis. It was found that five principal components are secondary aerosol, soil, incineration, phase change of nitrate, and ocean.

Key words : PM_{2.5}, PCA, pollutant source, chloride loss, Tokchok Island, Yellow Sea

1. 서 론

인구증가, 산업화, 생활수준의 향상 등으로 인하여 아시아 지역에서 대기오염물질의 배출량이 급격히 증가되고 있다. 2020년에 이르면 아시아의 이산화

황(SO₂)과 질소산화물(NO_x)의 배출량이 유럽과 북미 대륙의 배출량과 비슷하거나 더 많을 것으로 예측되고 있다(Galloway, 1995). 중국의 이산화황 배출량은 1995년 기준으로 한국의 11배, 일본의 16배이고, 2010년에는 한국의 8~11배, 일본의 18~33배에 이를 것으로 추정되고 있다. 황해는 중국과 한반도에 의해 3면이 막혀있는 바다로서 오염물질의 이동속도가 낮아 오염문제를 해결하기 어려운 지역이

* Corresponding author
Tel : 031-201-2430, E-mail : atmos@khu.ac.kr

다. 중국에서 배출되는 막대한 양의 대기오염물질은 편서풍에 의해 장거리 이동되므로, 대기 수송에 의한 황해의 오염은 더욱 심각해질 수 있다.

장거리 이동하는 물질로는 황사를 포함한 가스상 물질과 미세입자 등이 있는데, 산성강하물질인 황산염, 질산염이 많이 포함되어 있는 미세입자는 태양광을 산란·흡수시키므로 시정 감소의 주요 원인물질로 작용하고(Appel *et al.*, 1985), 호흡을 통하여 인체의 기관지 및 폐에 흡입되어 천식 등 호흡성 질환을 유발시키기도 한다(Pope *et al.*, 1995; Anderson *et al.*, 1992).

황해의 대기환경을 종합적이고 체계적으로 조사하기 위해 한국과학기술연구원 지구환경연구센터를 중심으로 1998년 12월부터 황해종합조사사업의 일부로 “해양-대기 조사 연구”가 수행되고 있다(문길주 등, 2001; 배귀남 등, 1999). 이러한 연구결과로 황해상 덕적도의 대기 에어로졸(TSP, PM_{2.5})의 특성이 밝혀지고 있으며(이승복 등, 2002), 오염원을 추정하기 위하여 역계적 분석도 수행된 바 있다(문길주 등, 2001).

최근 들어 오염원의 기여도를 추정하는 방법으로 수용모델(receptor model)이 널리 사용되고 있다. 국내에서도 전통적 인자분석을 이용하여 잠재적인 오염원을 확인하고, 확인된 오염원을 화학질량수지법(chemical mass balance; CMB)에 적용할 수 있는 가능성이 제시된 바 있다(김관수 등, 2001). 수용모델은 주로 대도시, 공단 등의 오염원의 기여도를 추정하는데 사용되었고, 배경농도 지역이나 도서의 오염원을 추정하는데 사용된 예는 알려져 있지 않다. 그런데, 수용모델을 적용하기 위해서는 필수적으로 중금속, EC 및 OC 성분의 측정자료가 필요한데, 덕적도의 경우 이러한 측정자료가 알려져 있지 않다.

따라서, 본 연구에서는 황해상 덕적도의 PM_{2.5} 측정자료와 주변 현황 조사를 근거로 수용모델의 일종인 주성분분석법(principal component analysis; PCA)을 사용하여 황해의 에어로졸 오염원을 정성적으로 확인하였다. 먼저 덕적도에서 1999년 4월부터 2001년 4월까지 약 2년 동안 53개의 PM_{2.5} 시료를 채취하여 수용성 이온성분을 분석하였다. 이때 산성 및 염기성 기체(HCl, HNO₃, NH₃)도 함께 채취하였다. 이러한 측정자료로부터 덕적도의 PM_{2.5} 특성을 밝혀내었고, 측정자료를 대상으로 다변량 통

계분석법인 주성분분석법을 적용하여 덕적도 PM_{2.5}의 오염원을 정성적으로 확인하였다.

2. 실험과 분석

덕적도는 위도상으로 황해의 중간에 위치하고, 중국 산둥반도에서 동쪽으로 약 330 km, 인천에서 서남서쪽으로 약 50 km 거리에 있다(이승복 등, 2002). 대기오염 측정소는 해발고도 약 160 m인 산 정상인 한국통신(37° 13'N, 126° 9'E)에 위치하고 있다. 입구에 싸이클론이 장착된 PM_{2.5} 채취장치를 1층 건물 옥상에 설치하였다.

덕적도에서 1999년 4월 8일부터 2001년 4월 16일까지 2년 동안 총 53개의 PM_{2.5} 시료를 채취하였다.

계절별로 보면 봄(3~5월)에 19개, 여름(6~8월)에 13개, 가을(9~11월)에 7개, 겨울(12~2월)에 14개의 시료를 얻었고, 연도별로 보면 1999년에 22개, 2000년에 24개, 2001년에 7개의 시료를 얻었다. 시료는 오전 9시부터 그 다음날 오전 9시까지 24시간 동안 채취하는 것을 원칙으로 하였다. 채취장치 및 채취방법에 관한 내용은 이승복 등(2002)에 자세하게 기술되어 있다. 입자상 물질과 가스상 물질의 음이온 성분(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)은 이온크로마토그래피(2000i/sp, Dionex)로 분석하였고, 암모늄(NH₄⁺)을 제외한 양이온 성분(Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺)은 원자흡광광도계(ZR8200, Hitachi)로 분석하였다. 암모늄이온은 인도페놀법으로 발색시킨 후 흡광광도계(Genesys2, Spectronic)로 분석하였다. 분석의 검출한계는 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻의 경우 각각 0.01, 0.003, 0.003 µg/m³이며, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, NH₄⁺의 경우 각각 0.006, 0.001, 0.003, 0.001, 0.003 µg/m³이다.

측정장비로부터 3 m 떨어진 위치에 설치된 기상청의 자동기상관측장비(AWS)의 측정자료를 이용하여 채취일을 대상으로 덕적도의 계절별 평균 기온, 풍속 및 풍향을 구하였다(윤용석, 2002). 연평균 기온과 풍속은 각각 10.7°C, 4.5 m/s이었다. 주풍향은 남동풍(SE)과 남남동풍(SSE)이었으며, 북서풍(NW), 북북동풍(NNE)의 빈도도 높았다. 계절별 평균 기온은 봄 10.1°C, 여름 21.4°C, 가을 16.8°C, 겨울 -1.6°C이었고, 계절별 평균 풍속은 봄 5.4 m/s,

여름 3.1 m/s, 가을 4.0 m/s, 겨울 4.6 m/s이었다.

문길주 등(2001)은 각 계절별 기류의 주 유입 방향과 대기오염물질의 장거리 유입 방향을 추정하기 위하여 덕적도를 중심으로 5개의 영역으로 구분하여 1994년부터 1996년까지 3년 동안 매일의 후방 궤적을 구하여 계절별 궤적의 빈도수를 구하였다. 여름을 제외한 계절에 유입되는 기류의 궤적들은 주로 1영역(33~141°C)과 5영역(141~203°C)에 분포하였는데, 이것은 덕적도가 중위도 편서풍대에 위치하고 가을과 겨울에 지배적인 북서 계절풍의 영향으로 사료된다. 여름에는 남서 및 남동 계절풍의 영향으로 인하여 전반적으로 유입되는 기류의 분포가 고르게 나타났다.

덕적도의 배출원 특성에 대한 이승복 등(2002)의 분석에 의하면, 덕적도가 속해있는 옹진군은 환경부의 장거리 이동물질 측정망 중에서 황해에 인접한 강화군과 태안군에 비해 대기오염 배출량이 적다. 그러나, 폐기물 소각은 0.24 ton/day · km²으로 다른 배출원과 달리 옹진군이 높다. 옹진군의 인구밀도는 강화군과 태안군에 비해 낮지만, 서해에 산재한 도서로 구성되어 있는 군으로서 지역의 특성상 여름에 관광객 수가 많이 증가하므로, 다른 계절에 비해 국소 오염원의 영향이 클 것으로 사료된다. 옹진군의 인구는 14,056명이지만 관광객 수는 1999년 344,408명, 2000년 431,784명으로 상주인구의 24~31배로 많고, 여름 성수기(7월 15일부터 8월 20일) 동안 관광객 수가 전체 관광객의 40% 이상을 차지한다(1999년 41.6%, 2000년 52.5%). 덕적도의 경우 인구는 1,444명이고, 관광객 수는 1999년 79,093명, 2000년 102,872명으로 상주 인구의 54~72배로 많고, 성수기 동안 관광객 수는 전체 관광객의 50% 정도이다(인천시 옹진군, 2000).

3. 분석결과 및 검토

3.1 덕적도 PM_{2.5}의 특성

3.1.1 이온성분 및 기체성분의 농도분포

PM_{2.5} 질량농도의 연간 변화 특성을 살펴보기 위하여 덕적도에서 얻은 53개 시료의 일평균 PM_{2.5} 농도를 그림 1에 나타내었다. 덕적도의 연평균 PM_{2.5}

농도는 20.8 µg/m³이었으며, 최대와 최소 PM_{2.5} 농도는 각각 63.2, 5.7 µg/m³이었다. 연도별 평균 PM_{2.5} 농도를 살펴보면, 1999년 4월부터 2000년 3월까지의 연평균 농도는 19.1 µg/m³이고, 2000년 3월 이후부터 2001년 4월까지의 연평균 농도는 23.5 µg/m³로 약간 높아졌다. 이것은 전체적인 농도의 증가보다는 그림 1에서 보는 바와 같이 2000년 여름에 관측된 고농도 시료의 영향이 크다. 계절별 평균 PM_{2.5} 농도를 살펴보면, 봄(22.7 µg/m³), 여름(23.9 µg/m³) 및 겨울(21.1 µg/m³)의 농도가 서로 비슷하였고, 가을(9.4 µg/m³)의 농도가 상대적으로 낮았다. 가을에 채취된 시료수가 다른 계절에 비해 매우 적었으므로, 향후 측정자료를 확보하여 가을의 평균 농도를 확인할 필요가 있다.

현재 우리나라에는 PM_{2.5} 농도에 대한 대기환경 규제치가 없지만, 참고로 미국 환경청에서는 PM_{2.5}에 대하여 연평균 농도 15 µg/m³, 24시간 평균 농도 65 µg/m³를 대기환경기준으로 규정하고 있다. 그림 1을 보면, 덕적도의 일평균 PM_{2.5} 농도가 미국의 24시간 평균 규제 농도를 초과한 날은 없었지만, 덕적도의 연평균 PM_{2.5} 농도는 미국의 연평균 기준치보다 약 6 µg/m³ 높았다.

덕적도에서 채취한 PM_{2.5} 시료 중 주요 수용성 이

Table 1. Statistical summary of PM_{2.5}, ionic and gaseous species concentrations (µg/m³) at the Tokchok Island.

	Mean	Standard deviation	Maximum	Minimum	Fraction ¹⁾ (%)
Mass	20.82	11.52	63.20	5.70	—
SO ₄ ²⁻	5.68	3.85	18.62	0.68	27.30
NO ₃ ⁻	1.30	1.51	6.88	N.D. ²⁾	6.27
Cl ⁻	0.20	0.37	1.61	N.D.	0.98
Total anion	7.19	4.78	25.58	0.78	34.53
NH ₄ ⁺	1.81	1.25	6.21	0.15	8.70
K ⁺	0.28	0.31	1.95	0.02	1.33
Na ⁺	0.26	0.24	1.28	N.D.	1.26
Ca ²⁺	0.11	0.14	0.79	N.D.	0.51
Mg ²⁺	0.03	0.04	0.22	0.00	0.16
Total cation	2.49	1.61	8.72	0.33	11.96
Total ion	9.68	6.35	34.30	1.11	46.80
HNO ₃	1.44	1.47	6.44	0.11	—
NH ₃	0.58	0.53	1.91	N.D.	—
HCl	0.32	0.19	1.08	0.04	—

¹⁾ Mass concentration ratio of chemical component to PM_{2.5}

²⁾ N.D. : Not detected

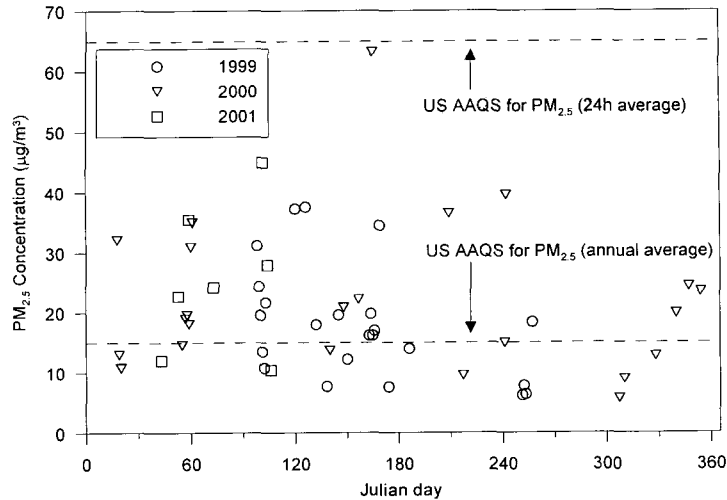


Fig. 1. Daily average mass concentrations of $PM_{2.5}$ at the Tokchok Island.

온성분과 기체성분 농도의 평균, 표준편차, 최대, 최소와 $PM_{2.5}$ 질량농도에 대한 각 성분의 분율을 표 1에 나타내었다. $PM_{2.5}$ 입자 중에서 수용성 이온성분이 차지하는 연평균 비율은 약 46.8%이었으며, 계절별로는 봄(48%)과 여름(54%)의 비율이 높고, 가을(43%)과 겨울(40%)의 비율이 상대적으로 낮았다. 수용성 이온성분의 연평균 농도는 음이온의 경우 $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$, 양이온의 경우 $NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 순서로 조사되었다. 기체성분의 연평균 농도는 $HNO_3 > NH_3 > HCl$ 순서로 나타났다. $PM_{2.5}$ 입자 중에서 음이온과 양이온 성분이 각각 34.5%, 12.0%를 차지하고, 3가지 주요 성분인 SO_4^{2-} , NH_4^+ 및 NO_3^- 가 42.3%를 차지하고 있었다.

한반도의 경우 강수의 대부분이 여름에 집중되기 때문에 일반적으로 여름의 입자농도가 낮다. 강수 시 $PM_{2.5}$ 와 같은 미세입자는 빗방울을 형성하는 응축핵으로 작용하여 제거(rain-out)된다(Galloway *et al.*, 1982). 본 연구에서는 이와 달리 여름에 $PM_{2.5}$ 농도가 높게 나타났는데, 이것은 덕적도 지역의 특성상 여름에 관광객 수가 급증하므로, 다른 계절에 비해 국소 오염원의 영향이 크게 나타나 농도가 높아진 것으로 사료된다. 또한, SO_4^{2-} 가 $PM_{2.5}$ 질량농도의 27.3%를 차지하므로, 여름에 광화학 반응에 의해 SO_2 가 SO_4^{2-} 로 많이 변환되었을 것으로 추정

된다(Chow *et al.*, 1994; Cohen *et al.*, 1993). Schichtel and Hauser (1995)가 미국 Vermont 지역의 SO_2 와 SO_4^{2-} 의 변환율(transformation rate)을 계산한 결과에 의하면, 겨울에 비해 여름의 변환율이 약 4배 정도 높은 것으로 조사되었다.

3. 1. 2 염소손실 현상(Chloride Loss Effect)

총 53개의 $PM_{2.5}$ 시료 중 19개의 시료에서 Cl^- 가 검출한계 이하로 나타났기 때문에 염소손실 현상이 발생하였을 것으로 추정되며, 이러한 염소손실 현상은 기존 연구에서도 자주 언급되었다(Zhuang *et al.*, 1999; Kerminen *et al.*, 1998; Pakkanen *et al.*, 1996). 이 현상은 해염입자에 H_2SO_4 나 HNO_3 가 부착되면 Cl^- 이 증기압과 농도 차이에 의해 SO_4^{2-} 나 NO_3^- 로 치환되어 가스상 HCl 상태로 휘발되는 것을 의미한다(Brimblecombe and Clegg, 1988). 입자의 크기가 증가할수록 염소손실량이 감소된다(Yao *et al.*, 2001). 본 연구에서는 NH_4^+ 가 SO_4^{2-} 을 충분히 중화시키지 못하여 NO_3^- 가 Na^+ 와 반응한 후 Cl^- 가 HCl 로 기화되었을 가능성이 높다.

해수 중의 Cl^-/Na^+ 농도비는 1.8이므로(Horne, 1969), 대기부유입자 중의 Cl^-/Na^+ 농도비를 조사하여 1.8에 가까우면, 즉 식(1)에 나타난 농축계수(enrichment factor; EF)가 1에 가까우면 Na^+ 와 Cl^- 는 해염입자 기원으로 간주되고 있다. 그러나, 인위

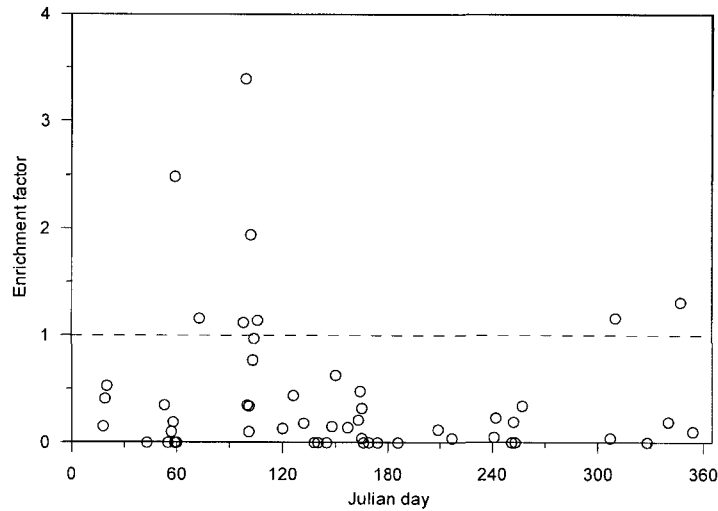


Fig. 2. Variation of the PM_{2.5} sea salt enrichment factors at the Tokchok Island.

적 오염원에 의하여 Na⁺나 Cl⁻가 대기 중으로 방출되거나 염소손실 현상이 일어났을 경우 농축계수는 1에서 멀어지게 된다. 도서 지역이나 해안에서 가까운 지역의 Na⁺는 해염입자의 지표원소로 이용되는데, 인위적 오염이 있을 경우 연소화합물에 의한 오염이 대부분이며 이때 농축계수는 1보다 크다 (이중훈, 1999).

$$EF_{Na}(Cl) = \frac{\left(\frac{Cl}{Na}\right)_{aerosol}}{\left(\frac{Cl}{Na}\right)_{seawater}} \quad (1)$$

여기서, $EF_{Na}(Cl)$ 은 Na⁺에 대한 Cl⁻의 농축계수이다. $(Cl/Na)_{aerosol}$ 은 대기부유입자 중의 Na⁺에 대한 Cl⁻의 농도비이고, $(Cl/Na)_{seawater}$ 은 해수 중의 Na⁺에 대한 Cl⁻의 조성비를 의미한다.

그림 2는 PM_{2.5} 입자에서 Na⁺에 대한 Cl⁻의 농축계수를 구하여 나타낸 것이다. 그림을 보면, 전체 53개 시료 중에서 43개의 시료에서 20% 이상의 염소 결핍이 발생된 것으로 추정된다(윤용석, 2002). Na⁺는 해염 뿐만 아니라 소각 및 연소과정에서도 발생되므로, Na⁺가 전부 해염에서 기인되지 않고 다른 오염원으로부터 방출되어 이러한 염소손실 현상이 일부 과장되었을 수도 있다. 염소손실 현상과 반대

로 PM_{2.5} 채취기간 동안 Cl⁻가 해염 이외의 오염원으로부터 배출되었을 것으로 추정되는 날은 농축계수가 1 이상인 봄 2일과 겨울 1일인데, 이러한 날은 국지적 소각의 영향을 받은 것으로 사료된다.

3. 1. 3 비해염 황산염과 암모늄의 비

육지의 오염원으로부터 멀리 떨어진 곳에서 채취한 비해염(non-sea-salt; 이하 nss) SO₄²⁻는 생물 기원의 황화이메틸(dimethyl sulfide; DMS) 가스가 SO₂로 산화된 후 입자로 변환되거나 대륙으로부터 오염된 공기과(air parcel)에 포함되어 측정지역으로 장거리 이동한 것이다(Despiau *et al.*, 1996; Gao *et al.*, 1996). 본 연구에서 해수 중 Na⁺와 SO₄²⁻의 비인 0.252를 기준으로 계산한 nss SO₄²⁻는 전체 SO₄²⁻의 95~99%(1999년 4월 13일의 경우 91%)이었다. Gao *et al.*(1996)은 중국해의 대기 에어로졸을 측정하여 인위적 오염원에 의한 nss SO₄²⁻가 전체 nss SO₄²⁻의 81~97%를 차지할 것으로 추정하였다.

또한, Arimoto *et al.*(1996)은 제주도 해안지역의 생물기원 nss SO₄²⁻가 전체 nss SO₄²⁻의 11% 미만이라고 추정하였다. 그러므로, 덕적도에서 채취된 전체 SO₄²⁻ 중에서 약 90%가 인위적인 오염원에 기인되었고, nss SO₄²⁻의 대부분이 해염 이외의 인위적 발생원에서 배출되었을 것으로 추정된다.

입자의 중화능은 산성 오염물질과 염기성 오염물

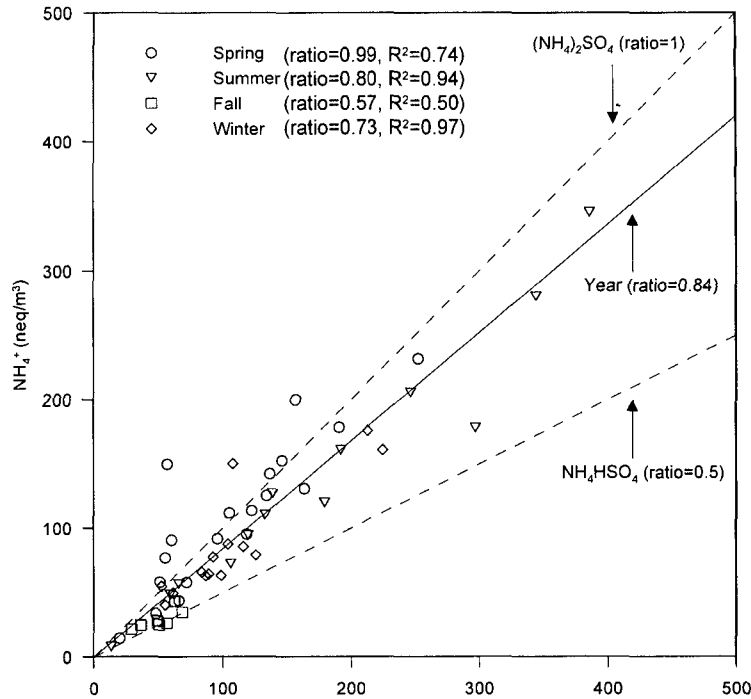


Fig. 3. Equivalent ratios of ammonium and nss sulfate at the Tokchok Island.

질의 관계에 의해 결정된다. PM_{2.5}와 같은 미세입자의 경우 입경이 큰 토양입자의 영향이 적으므로, NH₄⁺가 입자의 산성도를 완화시키는 역할을 한다. 대기 중에 존재하는 미세입자는 (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄, H₂SO₄, NH₄NO₃ 등의 형태로 존재하게 된다(Seinfeld, 1986). 청정한 해양지역에서는 NH₃의 농도가 낮으므로, NH₄⁺는 nss SO₄²⁻를 완전히 중화시키지 못하여 당량비는 0.5가 된다.

PM_{2.5} 입자에서 NH₄⁺와 nss SO₄²⁻의 당량비를 구하여 그림 3에 나타내었다. 덕적도 PM_{2.5}에서 NH₄⁺와 nss SO₄²⁻의 연평균 당량비는 0.84로 NH₄⁺가 nss SO₄²⁻를 완전히 중화시키지는 못하였으나 청정한 해양지역의 당량비인 0.5보다는 높았으므로, (NH₄)₂SO₄와 NH₄HSO₄가 함께 공존할 것으로 사료된다.

계절별 당량비를 살펴보면 봄이 0.99로 가장 높았고, 여름과 겨울이 각각 0.80, 0.73으로 중간 정도이었으며, 가을이 0.57로 매우 낮았고, R²가 0.50으로 편차도 컸다. 당량비가 1 이상인 시료는 봄에 8

개, 겨울에 2개이었고, 최대 당량비(2.64)를 나타낸 1999년 4월 9일은 Cl⁻의 해염 농축계수도 최대로 나타나 소각 등 국지적 영향이 있었을 것으로 추정되는 날이다.

3.2 주성분분석법에 의한 오염원의 확인

본 연구에서는 PM_{2.5}의 질량농도, 8가지 이온성분, 3가지 기체성분, 기상인자인 기온 및 풍속자료를 이용하여 오염원의 주성분(principal component; 이하 PC)을 구하였다. 각 PC는 동일 배출원에서 기인된 성분들의 속성을 나타내는 것으로 고유치가 1 이상인 PC는 5개이고, 이들의 누적 기여율은 85%이다. 분석에 필요한 PC의 수를 5개로 결정하여 고정시킨 상태에서 초기 인자패턴 행렬을 물리적으로 해석하기 쉬운 자료행렬로 변환시키기 위하여 VARIMAX 회전방법을 사용하였고 이때 인자부하량을 산출하여 표 2에 나타냈다.

표 2를 보면 PC 1과 관련되는 성분은 NH₄⁺, 질량(mass), SO₄²⁻ 및 NO₃⁻로 이차입자의 조성을 받

Table 2. Factor loadings calculated by a principal component analysis after VARIMAX rotation.

	Principal component				
	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5
NH ₄ ⁺	0.971	0.061	-0.005	0.088	0.112
Mass ¹⁾	0.904	0.335	0.012	-0.132	-0.118
SO ₄ ²⁻	0.814	0.295	-0.337	0.246	0.047
NO ₃ ⁻	0.645	0.191	0.391	-0.424	0.131
Mg ²⁺	0.079	0.906	-0.085	-0.192	-0.037
K ⁺	0.518	0.753	-0.182	-0.063	0.099
Ca ²⁺	0.448	0.725	0.009	0.248	-0.222
W.S. ²⁾	-0.186	0.080	0.686	-0.443	0.113
Cl ⁻	0.392	-0.233	0.549	-0.296	0.429
Temp. ³⁾	-0.239	-0.032	0.034	0.936	0.030
HNO ₃	0.335	-0.041	-0.238	0.797	0.054
Na ⁺	0.035	0.121	0.064	-0.05	0.854
HCl	-0.043	-0.136	-0.195	0.199	0.852
NH ₃	0.147	-0.319	0.501	-0.181	0.594

Implication	Secondary aerosol	Soil	Incineration	Phase change of nitrate	Ocean

¹⁾ Mass : PM_{2.5} mass concentration, ²⁾ W.S.: Wind speed, ³⁾ Temp.: Temperature

영하는 것이고, 질량이 포함된 것은 PM_{2.5}의 많은 부분이 이차입자임을 의미한다. NO₃⁻는 상대적으로 인자 부하량이 낮으며, SO₄²⁻와 NH₄⁺이 결합하였을 가능성이 보다 높다. 이것은 앞에서 NH₄⁺와 nss SO₄²⁻의 당량비로부터 추정된 NH₄⁺이 nss SO₄²⁻를 완전히 중화시키지 못하는 것과 일치한다. SO₄²⁻는 NH₄⁺과 강하게 결합하지만, NO₃⁻와 NH₄⁺이 결합한 NH₄NO₃는 NH₃, HNO₃, 입자상 NH₄NO₃ 사이의 가스/입자 평형에 의해 상(phase)이 결정된다. 따라서, NH₄NO₃는 (NH₄)₂SO₄와 달리 휘발성이 높아 일부 기화된 것으로 사료된다. 이것은 기온과 HNO₃로 구성된 PC 4와도 관련되는 것으로 NO₃⁻가 기온이 올라갈 때 가스/입자의 평형에 의해 HNO₃로 기화되는 상변화(phase change)를 반영하는 것으로 사료된다.

PC 2와 관련되는 것은 대표적 토양성분인 Mg²⁺, K⁺ 및 Ca²⁺이다. K⁺은 PC 1과도 관련성이 높게 나타났다는데, 농작물이나 목재 소각시 K⁺가 배출되므로, 이러한 연소과정에서 배출된 SO₄²⁻ 및 NO₃⁻와 결합된 것으로 추정된다. PC 3과 관련되는 것은 풍속, Cl⁻ 및 NH₃로 Cl⁻와 NH₃는 소각 관련 오염원에서 배출된다. PC 5와 관련되는 것은 Na⁺과 HCl이

로 대부분의 시료에서 해염입자의 염소손실 현상이 일어난 결과를 반영하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 황해상 덕적도에서 1999년 4월부터 2001년 4월까지 2년 동안 총 53개의 PM_{2.5} 시료를 채취하여 PM_{2.5} 입자의 특성을 분석한 후, 주성분분석법을 적용하여 덕적도의 PM_{2.5} 오염원을 정성적으로 확인하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 덕적도의 연평균 PM_{2.5} 농도는 20.8 µg/m³이었으며, PM_{2.5} 입자 중에서 8가지 수용성 이온성분(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)이 46.8%를 차지하고 있었다. 계절별 평균 PM_{2.5} 농도는 봄, 여름 및 겨울이 21~24 µg/m³으로 서로 비슷하였다. 수용성 이온성분의 연평균 농도는 음이온의 경우 SO₄²⁻>NO₃⁻>Cl⁻, 양이온의 경우 NH₄⁺>K⁺>Na⁺>Ca²⁺>Mg²⁺의 순서로 나타났다. 기체성분의 연평균 농도는 HNO₃>NH₃>HCl의 순서로 나타났다. 또한, SO₄²⁻, NH₄⁺ 및 NO₃⁻가 전체 PM_{2.5}의 42.3%를 차지하여 이차입자가 많은 영향을 미치는 것으로 나타났다.

둘째, 덕적도 PM_{2.5} 입자에서 Na⁺에 대한 Cl⁻의 농축계수를 구해 보면, 전체 53개 시료 중에서 43개의 시료에서 20% 이상의 염소결핍 현상이 발생된 것으로 추정되었다.

셋째, PM_{2.5} 입자에서 NH₄⁺와 nss SO₄²⁺의 연평균 당량비는 0.84로 NH₄⁺가 nss SO₄²⁻를 완전히 중화시키지는 못하였으나 청정해역의 당량비인 0.5보다는 높았으므로, (NH₄)₂SO₄와 NH₄HSO₄가 함께 공존하였을 것으로 사료된다.

넷째, PM_{2.5}의 질량농도, 8가지 이온성분, 3가지 기체성분, 기상인자인 기온 및 풍속자료를 이용하여 오염원의 5가지 주성분을 구하였는데, 이들 주성분은 이차입자, 토양, 소각, 질산염의 상변화 및 해양과 관련되어 있었다.

감사의 글

본 연구의 일부는 과학기술부에서 지원하고 있는

황해중합조사사업의 세부과제인 “해양-대기 조사 연구(과제번호 : 2000-A-LO-01-A-02)”로 수행되었다. 또한, 연구의 일부는 1999년 한국학술진흥재단 대학부설연구소 지원과제 (과제번호 : 99-005-E00025)의 일환으로 수행되었다. 본 연구수행 과정에서 덕적도 측정소 운영에 도움을 준 한국통신 관계자에게 감사의 말씀을 드린다.

참 고 문 헌

- 김관수, 황인조, 김동술 (2001) 수원지역 대기 중 PM-10 오염원의 정량평가를 위한 수용방법론의 개발, 한국대기환경학회지, 17(2), 119-131.
- 문길주 등 (2001) 해양-대기 조사 연구, KIST UCN2220-6980-3, 과학기술부.
- 배귀남, 김용표, 문길주 (1999) 황해의 대기환경 조사 연구, 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 313-314.
- 윤용석 (2002) 황해상 덕적도 PM_{2.5} 오염원의 기여도 추정, 경희대학교 환경학과 석사학위논문, 12-15, 33 pp.
- 이승복, 배귀남, 김용표, 진현철, 윤용석, 문길주 (2002) 황해상 덕적도의 대기 에어로졸 특성, 한국대기환경학회지. (인쇄중)
- 이종훈 (1999) 동북아시아지역 대기오염물질의 장거리 이동에 관한 연구, 건국대학교 환경공학과 박사학위논문. 62 pp.
- 인천시 용진군 (2000) 개인교신.
- Appel, B.R., Y. Tokiwa, J. Hsu, E.L. Kothny, and E. Hann (1985) Visibility as related to atmospheric aerosol constituents, *Atmospheric Environment*, 19, 1525-1534.
- Anderson, K.R., E.I. Avol, S.A. Edward, D.A. Shamoo, R.C. Peng, W.S. Linn, and J.D. Hacknery (1992) Controlled exposures of volunteers to respirable carbon and sulfuric acid aerosols, *Journal of Air & Waste Management Association*, 42, 770-776.
- Arimoto, R., R.A. Duce, D.L. Savoie, J.M. T. Prospero, J.D. Cullen, U. Tomza, Z.F. Lewis, and B.J. Ray (1996) Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A, *Journal of Geophysics Research*, 101, 2011-2023.
- Brimblecombe, P. and S.L. Clegg (1988) The solubility and behavior of acid gases in the marine aerosol, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 7, 1-18.
- Chow, J.C., J.G. Watson, E.M. Fujita, Z. Lu, and D.R. Lawson (1994) Temporal and spatial variations of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in the Southern California air quality study, *Atmospheric Environment*, 28, 2061-2080.
- Cohen, D.D., J.W. Martin, G.M. Baily, and P.T. Crisp (1993) The determination of fine particle sulfur levels in the Wollongong, Newcastle and Sydney Areas, *Clean Air*, 27(2), 63-71.
- Despiau, S., S. Cougnenc, and F. Resch (1996) Concentrations and size distributions of aerosol particle in coastal zone, *Atmospheric Environment*, 27, 403-415.
- Galloway, J.D., S.A. Thorton, V. Norton, and R.A.N. Mclean (1982). Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment, *Atmospheric Environment*, 16, 1627-1700.
- Galloway, J.N. (1995) Acid deposition: perspectives in time and space, *Water, Air, and Soil Pollution* 85, 15-24.
- Gao, Y., R. Arimoto, R.A. Duce, L.Q. Chen, M.Y. Zhou, and D.Y. Gu (1996) Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China Sea, *Journal of Geophysics Research*, 101(12), 601-611.
- Horne, R.A. (1969) *Marine Chemistry*, Wiley-Interscience, USA, 151 pp.
- Kerminen, V.M., K. Teinila, T.R. Hillamo, and T.A. Pakkanen (1998) Substitution of chloride in sea-salt particles by inorganic and organic anions, *Journal of Aerosol Science*, 29(8), 929-942.
- Pakkanen, T.A., V.M. Kerminen, E. Hillamo, E. Makinen, T. Makela, and A. Virkkula (1996) Distribution of nitrate over sea-salt and soil derived particles implications from a field study. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24, 189-205.
- Pope, C.A., D.V. Bates, and M.E. Raizenne (1995) Health effects of particulate air pollution: Time for reassessment, *Environmental Health Perspective*, 103(5), 472-480.
- Schichtel, B. and R. Hauser (1995) *Regional Simulation of Atmospheric Pollutants with the Capita Monte Carlo Model*, The Center for Air Pollution and Trend Analysis, Washington University, St. Louis, Mo. September.
- Seinfeld, J.H. (1986) *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, John Wiley & Sons, Inc., USA.

Yao, X., M. Fang, and C.K. Chan (2001) Experimental study of the sampling artifact of chloride depletion from collected sea salt aerosols, *Environmental Science & Technology*, 44, 405-412.

Zhuang, H., C.K. Chan, M. Fang, and A.S. Wexler (1999) Size distributions of particle sulfate, nitrate and ammonium at coastal site in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 33, 843-853.