

ABC-EAREX2005 기간 동안 제주도 고산지역 대기 중 가스상 및 입자상 물질의 분포특성

Characteristics of Chemical Species in Gaseous and Aerosol Phase Measured at Gosan, Korea During ABC-EAREX2005

문광주 · 한진석* · 공부주 · 이민도 · 정일록

인천시 서구 경서동 종합환경연구단지 내 국립환경연구원 환경진단연구부 대기환경과
(2005년 11월 22일 접수, 2005년 12월 7일 채택)

K.J. Moon, J.S. Han*, B.J. Kong, M.D. Lee and I.R. Jung

Department of Air Quality Research, National Institute of Environmental Research

(Received 22 November 2005, accepted 7 December 2005)

Abstract

In this study, the cyclone/denuder/filter pack sampling system was used to measure the daily concentrations of water soluble inorganic compounds of fine ($D_p < 2.5 \mu\text{m}$) and coarse ($D_p < 10 \mu\text{m}$) size fractions of aerosol and related gases at Gosan super site during ABC-EAREX 2005. The mean concentrations for HNO_3 , HNO_2 , NH_3 , were 0.39, 0.08, and $0.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. Average concentrations of sulfate, nitrate, and ammonium in $\text{PM}_{2.5}$ were 3.39, 1.06, and $1.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which occupied about 26% of total $\text{PM}_{2.5}$ mass. In particular, more than half of these ionic species were found in size of less than $2.5 \mu\text{m}$. Gas phase nitric acid concentrations have shown high correlation coefficient with NO_2 ($R = 0.80$) and O_3 ($R = 0.78$), implying the active photochemical reactions from its precursors. Equivalent molar ratios between major ion components, $\text{NH}_4^+/\text{nss SO}_4^{2-}$ (0.83 for $\text{PM}_{2.5}$, 0.86 for PM_{10}), revealed that the existing forms of the secondary aerosols were probably $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Especially, $(\text{NH}_4^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{NO}_3^- + \text{nss SO}_4^{2-})$ (0.99 for $\text{PM}_{2.5}$, 1.05 for PM_{10}) indicated that some of them existed not only as NH_4NO_3 but also as CaSO_4 or KNO_3 , which pointed out the probability of influences from the abundant soil components during Asian dust (AD) periods. These neutralized types of secondary aerosols showed that pollutants could be aged and transported from a distance.

Key words : Chemical characterization, Aerosols, ABC-EAREX2005, Sources

1. 서 론

최근 동북아시아 지역은 황사뿐만 아니라 높은 인

구밀도와 급속한 산업화로 인해 다량의 대기오염물질을 방출하는 것으로 알려져 있다. 이로 인해 대기 화학적 측면에서 이 지역의 중요성이 부각됨에 따라 다양한 연구 활동이 수행 되어 왔는데, 그 중 인도양 주변 대기 중의 대기오염물질 농도를 측정 한 INDOEX 프로젝트에서는 다량의 황산염과 질산염,

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)32-560-7103, E-mail : nierhan@hanmail.net

black carbon, 유기오염물질들을 포함하는 갈색을 띤 두꺼운 오염층이 아시아 대륙 전역에 걸쳐 넓게 분포하고 있음을 확인하였다(Ramanathan *et al.*, 2001). ABC 프로젝트는 이와 같이 아시아 지역에 넓게 퍼져있는 대기오염물질과 황사입자가 이 지역 지표대 기질과 태양열 복사, 강우량에 미치는 영향을 파악하고, 더 나아가 기후변화에 미치는 영향을 연구하기 위해 2004년부터 시작되었다. 현재 이 프로젝트는 몰디브와 제주 고산을 중심으로 한 두 지역으로 나누어 ABC Maldives Monsoon Experiment (APMEX)와 East Asia Regional Experiment (EAREX)를 수행하고 있다(Nakajima and Yoon, 2005). 본 연구는 이 중 ABC-EAREX2005에 참여하여 제주 고산 슈퍼 사이트에서 측정된 결과를 중심으로 동북아시아 지역에서 배출되는 대기오염물질이 이 지역 대기 중 입자상 및 가스상 물질의 조성에 미치는 영향을 평가하는데 중점을 두고 수행되었다.

일반적으로 대기 중 입자상 물질의 성분조성은 지역규모 대기오염물질의 장거리 이동 정도와 영향을 결정하는 중요한 인자이다(김용표 등, 1999). 대기 중 입자상 물질은 주로 수용성 무기염 성분들과, 불용성의 광물입자, 탄소성 물질들로 구성되어 있다. 그 중 가장 많은 부분을 수용성 무기이온 성분들이 차지하고 있으며, 대부분의 에어로솔의 성분에 관한 연구들이 이러한 무기이온성분들의 측정 및 분석에 집중되어 왔다. 이 중 SO_4^{2-} 와 NO_3^- , NH_4^+ 는 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 와 같은 미세입자의 주된 이온성분으로, 주로

대기 중 화학반응에 의해 생성되는 이차 에어로솔의 주성분으로 알려져 있다. 가스상 질산(HNO_3)와 입자상 질산염(NO_3^-)도 대기화학적 관점에서 중요한 성분들이다. HNO_3 는 지역별 오존농도에 직접적인 영향을 미치는 NO_x (NO 와 NO_2) 광화학 반응의 최종 산물이고(Finlayson-Pitts and Pitts Jr., 1997), 지역별 수계의 중화 밸런스에 영향을 미치는 산성 강하물의 주요성분이다(Galloway *et al.*, 1996; Galloway and Likens, 1981). NO_3^- 의 경우 대기 중 에어로솔의 광산란에 영향을 미치는 주요 성분으로 알려져 있다(Ten Brink *et al.*, 1996). 이러한 입자상 및 가스상 질산염의 존재는 SO_2 의 배출이 점차 감소추세인데 반해 NO_x 의 배출량은 비교적 일정하게 유지됨에 따라 점차 그 중요성이 부각되고 있는 실정이다(Lynch *et al.*, 1995).

본 연구에서는 ABC-EAREX2005 집중측정기간 동안 제주 고산에서 low volume air sampler와 3-stage annular denuder system (ADS)으로 입자상 및 가스상 물질에 대한 시료를 채취하였다. 채취된 시료로부터 미세 및 조대 입자의 무기이온성분 조성과 HNO_3 , HNO_2 , NH_3 와 같은 관련 가스성분들의 농도를 측정하고 각 성분 간의 상관관계를 파악하였다. 특히 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 성분에 중점을 두고 1)고산 지역 대기 중 입자상 이온성분의 존재 형태를 추정하고, 2)이들 성분들의 장거리 이동 가능성 타진하고자 하였다.

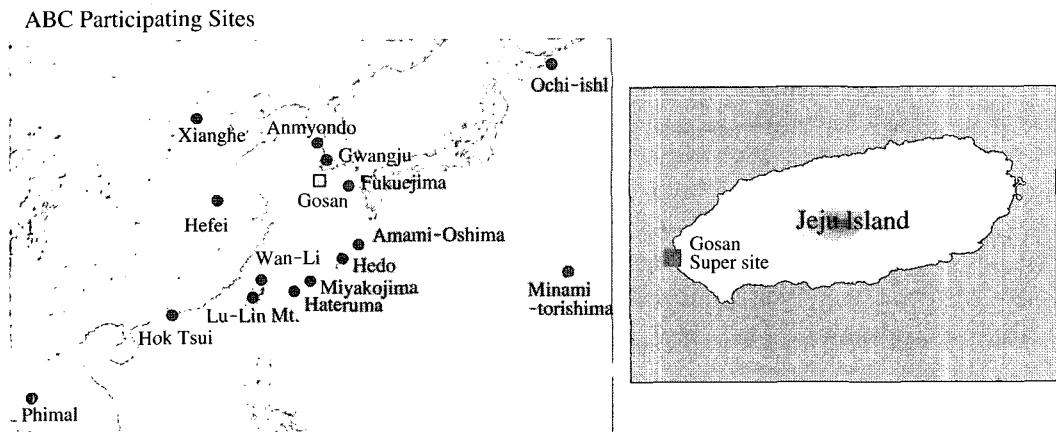


Fig. 1. Location of Gosan super site.

Table 1. Analytical condition of ion chromatography.

Item	Anion (Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-})	Cation (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})
IC model	IC (Dionex, DX-2000)	IC (Dionex, DX-1000)
Column	IonPac AS18	IonPac CS16
Conductivity cell	DS6 Heated Conductivity Cell	DS6 Heated Conductivity Cell
Suppressor	ASRS-ULTRA, 4 mm	CSRS-ULTRA, 4 mm
Eluent	12 mM KOH Gradient Eluent	40 mM MSA Eluent
Flow rate	1 mL/min	1 mL/min
Sample injection volume	25 μL sample injection	25 μL sample injection

2. 측정 방법

2.1 시료 채취 지점 및 기간

본 연구를 위한 시료 채취는 2005년 3월 8일부터 4월 6일까지 제주도 고산에서 실시되었다. 이 지역은 동북아시아의 대표적인 배경농도 지역으로 중국과 일본, 한국 본토의 경계지역에 위치하여 대기오염물질의 장거리이동 연구에 최적의 위치로 알려져 있다 (Carmichael *et al.*, 1997). 현재 ABC 프로젝트의 슈퍼 사이트로 지정되어 있으며 측정지점의 위치는 그림 1과 같다 (Ramanathan *et al.*, 2003). 측정은 2005년 3월 8일부터 4월 6일까지 약 한달 간 실시되었다.

2.2 시료 채취 및 분석 방법

미세 및 초대입자의 질량 및 무기이온성분을 측정하기 위해 분리입경이 각각 2.5 μm 와 10 μm 인 사이클론 (URG-2000-30UB)과 필터팩, 유량계, 펌프로 구성된 Low volume air sampler를 사용하여 입자상 시료를 채취하였다. 시료채취는 오전 9시부터 다음날 오전 9시까지 24시간 간격으로 이루어졌으며, 기동 유량은 16.7 L/min으로 29일간 연속적으로 수행하였다. 필터는 공극이 2 μm 인 47mm 크기의 테플론 필터 (Zeflour 2.0 μm , Gelman)를 사용하였다. 입자의 질량농도는 시료채취 전과 후 필터를 동일한 테스케이터에서 24시간 이상 보관한 후 0.001 μg 까지 측정 가능한 마이크로밸런스 (Mettler, AT201)로 측량하였다. 입자상 이온성분농도는 초순수 20 mL를 가한 뒤 2 시간동안 교반시켜 추출한 시료를 1 μm 크기의 공극을 가진 셀룰로오스 필터 (Toyo, 5C)를 사용해 걸러낸 후 IC (Ion Chromatography)를 사용해 분석하였다. Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 의 음이온 분석에는 Dionex의 IonPac AS18 컬럼을 사용한 IC (Dionex, DX-2000)

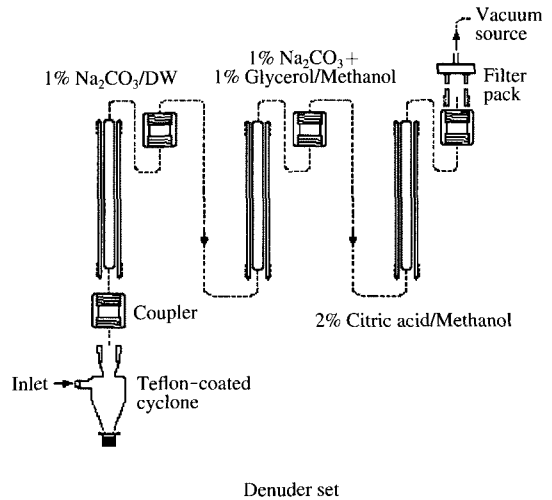


Fig. 2. The schematic view of the annular denuder system.

을, Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 의 양이온 분석에는 IonPac CS16 컬럼을 사용한 IC (Dionex, DX-1000)을 사용하였다. 성분별 세부 분석조건은 표 1과 같다.

가스상 시료채취는 개별적으로 $\text{PM}_{2.5}$ 사이클론을 장착한 ADS를 사용하여 수행하였으며, 사용된 ADS는 총 3단으로 그림 2와 같이 각 단마다 서로 다른 코팅액을 사용하였다. 이때 사이클론에서부터 첫 번째 더누더는 HNO_3 를 채취하기 위해 1% (w/v) Na_2CO_3 용액 (10 g $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{L}$, 증류수) 10 mL로 코팅하고, 두 번째 더누더는 HNO_2 , HNO_3 를 채취하기 위해 용매가 다른 1% (w/v) Na_2CO_3 용액 (2.5 g $\text{Na}_2\text{CO}_3/250$ mL, 증류수 + 2.5 mL glycerol/250 mL, 증류수 + 500 mL CH_3OH) 10 mL로 코팅하였다. 마지막 세 번째 더누더는 NH_3 를 채취하기 위해 2% (w/v) citric acid 용액 (30 g citric acid/L, CH_3OH) 10 mL로 코팅하였다.

코팅된 디누더는 깨끗한 질소가스를 사용하여 완전히 건조시킨 뒤 사용하였다. 가스상 시료채취는 입자상과 마찬가지로 24시간 간격으로 연속적으로 수행하였으며, 이때 가동 유량은 10 L/min이었다. 코팅액에 흡수된 가스성분의 추출은 샘플링 후 바로 초순수 5 mL를 가하여 두 번에 걸쳐 추출하였다. 추출된 시료는 폴리에틸렌 용기에 담아 밀봉한 뒤 4°C 이하에서 냉장 보관하였고, 입자상 시료와 마찬가지로 IC를 사용하여 분석하였다.

PM_{2.5} 내의 유기탄소 (OC) 및 원소성 탄소성분 (EC)의 농도는 Semi-continuous carbon analyzer (Sunset Lab.)를 사용하여 1시간 간격으로 연속측정한 결과를 사용하였다. 이때 TOT (Thermal-optical

transmission) 방식을 이용한 NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) method 5040의 측정 프로토콜을 표 2와 같이 수정하여 사용하였다.

본 연구에서는 측정된 결과의 분석을 위해 측정사이트 내에 위치한 고산지역 대기질 측정망에서 1시간 간격으로 모니터링 되고 있는 SO₂, NO₂, O₃와 같은 가스상 물질의 농도를 사용하였는데, 이 성분들은 각각 TEI 43C, TEI 42C, TEI 49C의 장비를 사용하여 측정된 결과이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 측정기간 중 기상조건

측정기간 중 고산 기상대에서 측정된 이 지역의 풍향, 풍속, 기온 강우 등의 기상자료는 그림 3과 같다. 측정기간 중 평균 기온은 9.3°C이고, 평균 습도는 68%였다. 평균 풍속은 10.5 m/s이고, 풍향은 이동성 고기압의 영향을 받는 봄철의 기상 특성상 변화가 심했으나 약 50% 정도가 북북서과 남남동에서 불어온 것으로 나타났다. 전체 측정기간 중 3월 17일 ~ 18일경과 29일경에 총 2회의 약한 황사가 관찰되었고 세 차례의 큰 비가 관측되었는데 이 중 강우량

Table 2. Temperature and residence time protocol of the semi-continuous Sunset Lab OC/EC analyzer for 1 hour integrated samples at Gosan.

Gas	Temperature (°C)	Dwell time (sec)
He	1	10
He	600	80
He	840	90
He	Oven off	25
He+O ₂	650	35
He+O ₂	880	105
CH ₄	0	120

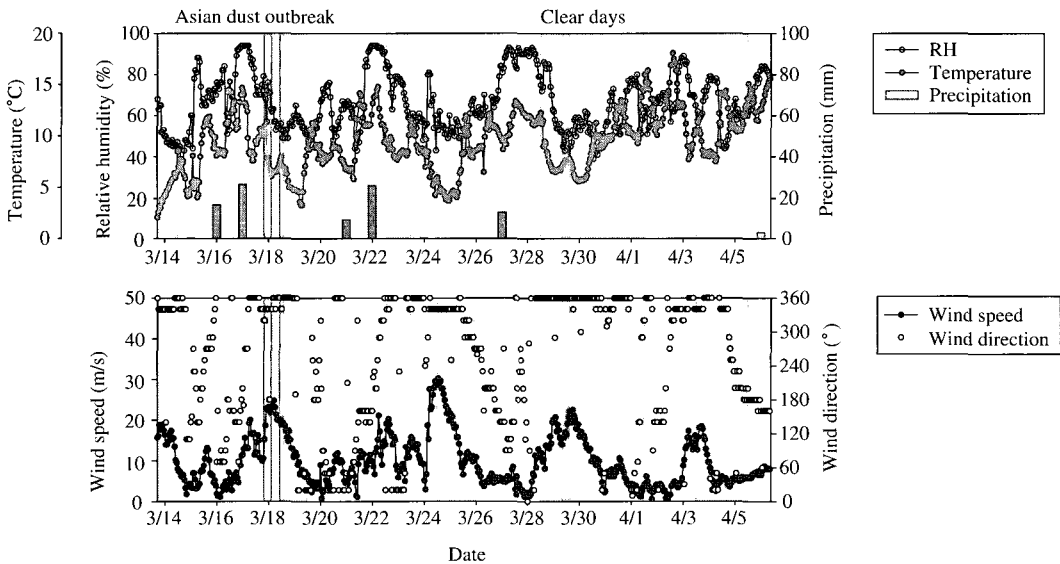


Fig. 3. Meteorological condition during ABC-EAREX2005.

Table 3. Summary statistics of the gaseous and particulate chemical species.

Phase	Species	Average	Standard deviation	Maximum	Minimum	Number of samples
Gas (ppm)	SO ₂	0.006	0.012	0.161	ND*	690
	NO ₂	0.003	0.005	0.135	ND	697
	O ₃	0.049	0.018	0.302	ND	697
Gas (μg/m ³)	NH ₃	0.29	0.20	0.91	0.07	21
	HNO ₂	0.08	0.05	0.22	0.01	23
	HNO ₃	0.39	0.34	1.33	0.07	23
PM _{2.5} (μg/m ³)	Mass	21.3	9.07	42.1	6.40	23
	Cl ⁻	0.56	0.52	2.40	0.09	23
	SO ₄ ²⁻	3.39	1.62	7.00	1.54	23
	NO ₃ ⁻	1.06	0.81	3.15	0.22	23
	Na ⁺	0.46	0.29	1.46	0.16	23
	NH ₄ ⁺	1.04	0.61	2.33	0.32	23
	K ⁺	0.20	0.11	0.53	0.05	23
	Mg ²⁺	0.10	0.05	0.19	0.02	23
	Ca ²⁺	0.19	0.05	0.30	0.12	23
	OC	3.97	1.67	9.63	0.26	419
EC	1.17	0.76	4.15	0.11	420	
PM ₁₀ (μg/m ³)	Mass	39.3	18.2	79.3	12.5	23
	Cl ⁻	1.06	0.67	2.8	0.16	23
	SO ₄ ²⁻	5.92	3.24	11.9	1.94	23
	NO ₃ ⁻	1.91	1.6	6.44	0.33	23
	Na ⁺	0.92	0.49	2.29	0.29	23
	NH ₄ ⁺	1.69	0.99	4.03	0.42	23
	K ⁺	0.31	0.19	0.82	0.05	23
	Mg ²⁺	0.21	0.1	0.47	0.09	23
	Ca ²⁺	0.38	0.31	1.17	0.06	23

* ND: Non detected.

이 많았던 3월 16~17일과 21~22일, 27일경에 측정된 데이터의 경우, 강우에 의해 측정오차가 커질 것을 감안하여 분석에서 제외하였다.

3.2 가스상 및 입자상 성분농도

입자상 및 가스상 성분에 대한 측정결과는 표 3과 같이 요약된다. 측정기간 중 PM_{2.5} 내 이온성분들의 평균농도는 SO₄²⁻가 3.39 μg/m³으로 가장 높았고, 다음으로 NO₃⁻ 1.06 μg/m³, NH₄⁺ 1.04 μg/m³로 이 세 가지 이온성분들이 전체 PM_{2.5} 농도의 약 26%를 차지하였다. 그 외 이온성분들은 Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺순으로 1 μg/m³ 미만의 농도로 나타났다. PM_{2.5} 내 탄소성분의 농도는 OC가 3.89 μg/m³, EC 1.18 μg/m³으로 전체 PM_{2.5} 질량농도의 약 24%를 차지하였고, 평균 OC/EC 비는 약 3.3으로 나타났다. 이때 PM₁₀ 내의 이온성분 농도와 비교했을 때 SO₄²⁻와 NO₃⁻, NH₄⁺와 같이 대기 중 화학반응에 의해 이차

적으로 생성되는 이온 성분들은 55% 이상이 2.5 μm 이하의 미세입자에 집중되어 있는 것으로 나타났다.

각 이온성분의 입경별 분포경향을 살펴보기 위해 그림 4와 같이 크게 조대 영역(2.5~10 μm)과 미세 영역(>2.5 μm)으로 나누어 평균입자조성을 살펴보았다. 그 결과 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺는 미세입자에서 26%로 조대입자의 22%보다 큰 비중을 차지하였고, Ca²⁺와 Na⁺, Cl⁻의 성분은 조대입자에서 6.4%로 약간 큰 경향을 나타내었으나 전반적으로 큰 조성차이를 보이지 않았다.

제주 고산에서의 측정결과를 국내 다른 배경농도 지역에서의 에어로솔 성분조성과 비교한 결과, 그림 5에서와 같이 PM_{2.5}의 질량농도 및 SO₄²⁻, NO₃⁻, Ca²⁺의 농도가 강화를 제외한 태안과 덕적도에서의 측정결과와 비교적 비슷한 농도수준을 나타내었다. 단, NH₄⁺의 경우, 제주도에서의 측정결과에서 다소 높게 나타나 다른 배경농도지역에 비해 미세입자가

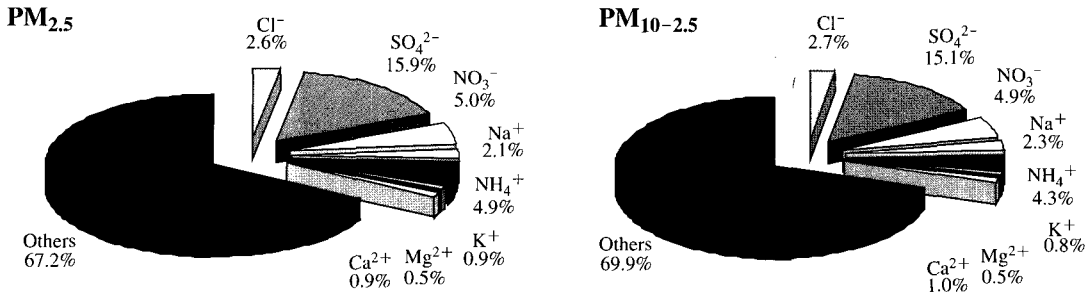


Fig. 4. Average aerosol composition for fine ($D_p < 2.5 \mu\text{m}$) and coarse ($2.5 \mu\text{m} < D_p < 10 \mu\text{m}$) fraction.

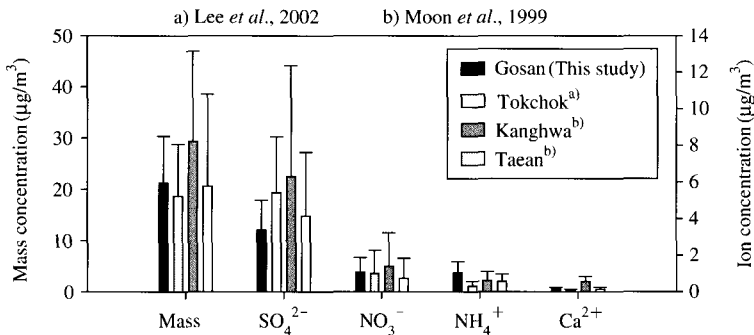


Fig. 5. Comparison of the measured concentration at Gosan with the results measured at other background sites in Korea.

좀더 중화된 형태로 존재하는 것으로 나타났다.

그림 6에 나타난 측정 성분들의 일변화 경향을 살펴보면, 가스상 물질 중 NO_2 와 O_3 , NH_3 , 대기 중 광화학 반응에 의해 이차적으로 생성되는 산성 가스성분인 HNO_3 와 HNO_2 , 입자상 이온성분 중 이차 에어로솔의 주 성분인 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 가 상당히 유사한 시계열을 나타내었다. 특히, 3월 15일과 25일, 31일경에는 이러한 이차적인 가스상 및 입자상 성분들의 증가가 현저히 관찰되었다. 황사가 관측된 3월 18일과 29일 경에는 $\text{PM}_{2.5}$ 와 PM_{10} 에서 모두 전체 질량농도에 대한 이온성분농도의 비가 크게 감소하는 것이 관찰되었다.

3. 3. 이차 에어로솔 및 가스상 물질의 존재형태 추정

일반적으로 HNO_3 는 NO_2 로부터 O_3 가 생성되는 광화학 반응 전체 메커니즘의 중간 생성물로서 알려져 있다(Logan *et al.*, 1981). 측정된 가스상 물질간의

상관관계를 살펴본 결과 그림 7과 같이 HNO_3 와 NO_2 및 HNO_3 와 O_3 농도간의 상관계수가 각각 0.80, 0.78로 상당히 높은 값을 나타내었다. NO_2 는 광화학 반응의 반응물이고, HNO_3 와 O_3 가 생성물인 것을 감안할 때 세 물질 사이에 양의 상관관계가 성립한다는 것은 측정 대기 중 광화학 반응이 최종 평형상태가 아닌 비평형상태로 반응이 진행되고 있는 것을 알 수 있다. 즉, 측정기간 중 고산지역 대기 중에는 NO_2 의 광화학 반응에 의해 HNO_3 와 O_3 이 활발히 생성된 것으로 사료된다. HNO_3 와 HNO_2 농도의 합에 대한 NH_3 농도간의 상관성을 조사한 결과, 상관계수는 0.74로 비교적 높았고 그 당량비인 $[\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2]/\text{NH}_3$ 값은 약 0.4로 각각의 산성 가스성분의 농도에 비해 암모니아 가스의 농도가 고산지역 대기 중 과잉 분포하고 있음을 알 수 있었다.

에어로솔 내 이온성분의 결합형태를 살펴보기 위해 그림 8과 같이 입자상 무기이온성분간의 상관계수를 살펴보았다. 주요 해염입자 성분인 Na^+ 와 Cl^-

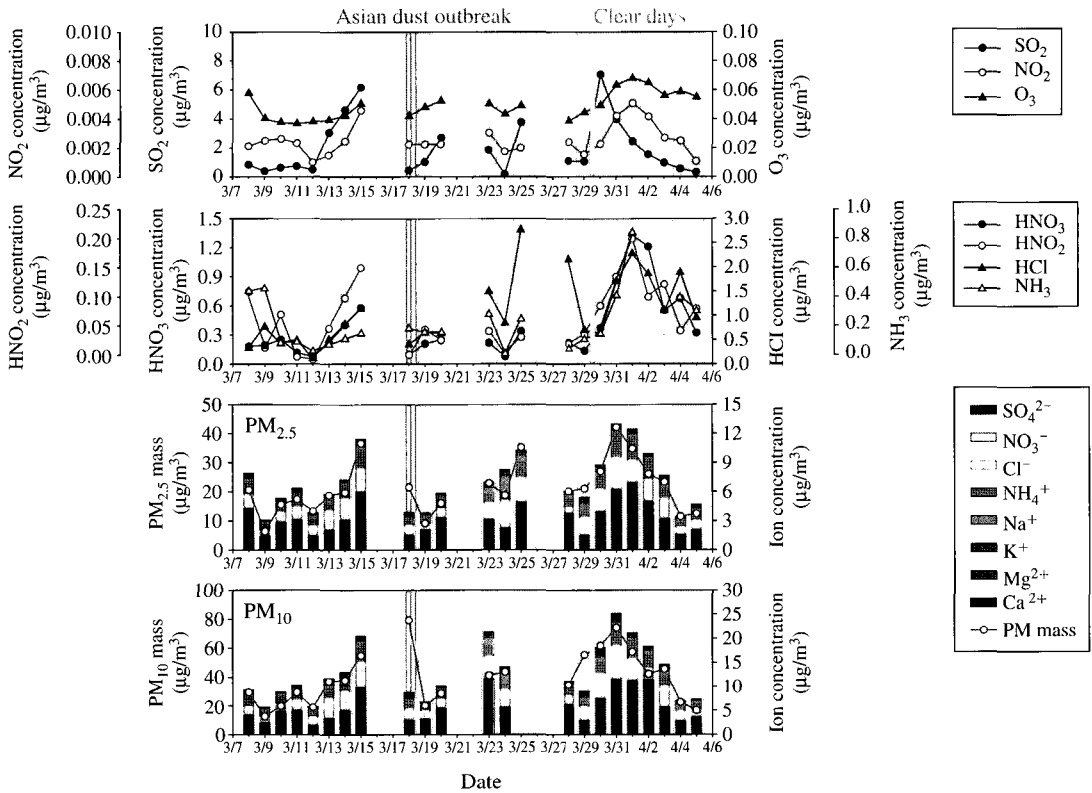


Fig. 6. Temporal variation of gaseous and particulate chemical species during ABC-EAREX2005.

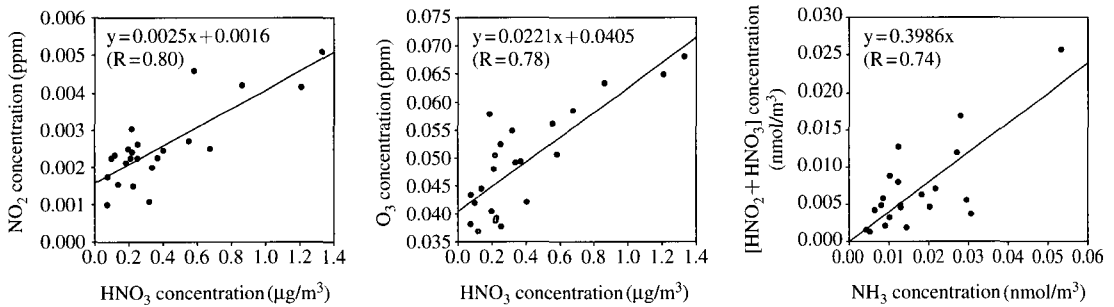


Fig. 7. Correlation between gas phase species.

의 경우, PM_{2.5}와 PM₁₀에서 모두 0.85 이상이 높은 상관계수를 나타내어 측정결과가 상당부분 해염의 영향을 받고 있음을 시사하였다. 이러한 해염의 영향을 배제하기 위해 주요 이차에어로졸 성분인 SO₄²⁻ 중 비해염 SO₄²⁻ (nss-SO₄²⁻)의 농도를 해염의 평균

조성비 $[SO_4^{2-}]_{ss}/[Na^+]_{ss} = 0.2516$ 을 사용하여 $nss-SO_4^{2-} = [SO_4^{2-}]_{measured} - [Na^+]_{measured} \times 0.2516$ 식 (Cheng *et al.*, 2000; Millero and Sohn, 1992)으로 계산하였다. 그 결과 nss-SO₄²⁻의 평균농도는 PM_{2.5}와 PM₁₀에서 각각 2.6과 4.5 µg/m³으로 총 SO₄²⁻농도의

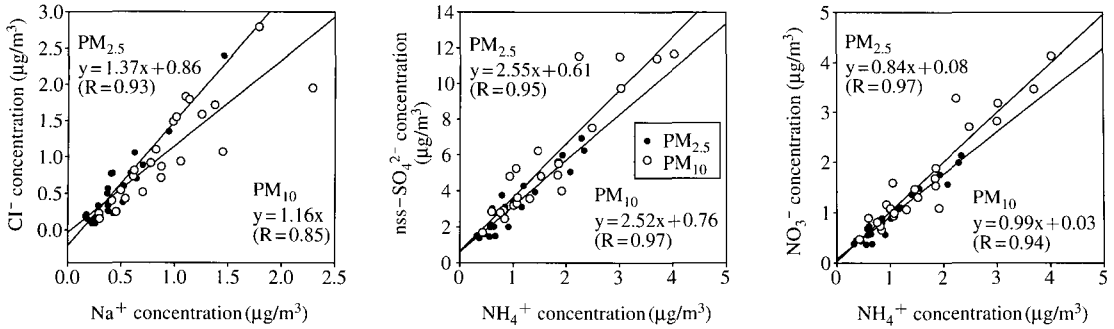


Fig. 8. Correlation between particulate inorganic species.

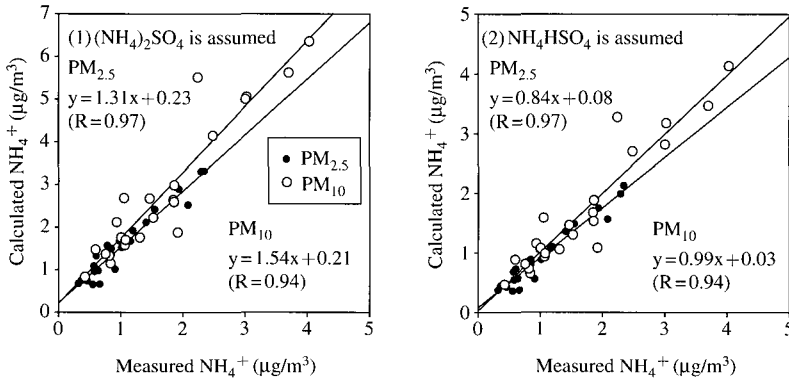


Fig. 9. Comparison between calculated and measured ammonium.

76% 이상을 차지하는 것으로 나타났다.

전체 측정기간에 대한 NH₄⁺와 nss-SO₄²⁻의 상관 계수는 PM_{2.5}와 PM₁₀에서 각각 0.95와 0.97이었고, NH₄⁺와 NO₃⁻ 간의 상관계수는 0.97과 0.94로 높게 나타났다. 이와 같이 세 이온 성분간의 높은 상관계수는 이들 성분간의 결합 가능성을 보여준다.

주요 이차 에어로졸 성분인 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 간의 결합형태를 추정하기 위해 이온화합물의 화학양론비를 사용하여 NH₄⁺의 농도를 계산하고, 실제 측정값과의 비교하였다. 모든 NO₃⁻가 NH₄NO₃의 형태로 존재한다고 가정하고, SO₄²⁻는 1) (NH₄)₂SO₄로 존재하는 경우와 2) NH₄HSO₄로 존재하는 경우를 가정하고 암모니아의 농도는 다음의 식 (1)과 (2) (Chow *et al.*, 1996)로 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{Calculated } [\text{NH}_4^+] \\ = 0.38 \times [\text{nss-SO}_4^{2-}] + 0.29 \times [\text{NO}_3^-] \end{aligned} \quad (1)$$

Table 4. Equivalent ratios between particulate inorganic species.

Equivalent ratio	PM _{2.5}	PM ₁₀
NH ₄ ⁺ /nss-SO ₄ ²⁻	0.83	0.86
NH ₄ ⁺ /nss-SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	0.68	0.70
NH ₄ ⁺ /nss-SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻ + Cl ⁻	0.56	0.54
NH ₄ ⁺ + K ⁺ /nss-SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	0.75	0.76
NH ₄ ⁺ + K ⁺ + Ca ²⁺ /nss-SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	0.88	0.90
NH ₄ ⁺ + K ⁺ + Ca ²⁺ + Mg ²⁺ /nss-SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻	0.99	1.05

$$\begin{aligned} \text{Calculated } [\text{NH}_4^+] \\ = 0.192 \times [\text{nss-SO}_4^{2-}] + 0.29 \times [\text{NO}_3^-] \end{aligned} \quad (2)$$

계산된 암모니아의 농도를 측정값과 비교한 결과는 그림 9와 같이 나타났다. PM₁₀의 경우 NH₄HSO₄의 형태로 존재한다고 가정했을 때 두 값 사이의 상관계수가 0.94로 높고 그 비가 0.99로 거의 1에 가까운 값을 나타내는 것을 확인하였다. 이로부터

PM₁₀ 내의 이차 에어로솔의 이온결합형태는 대부분이 NH₄HSO₄의 형태로 존재할 것으로 추정되었다. 반면, PM_{2.5}에서는 NH₄HSO₄로 가정했을 때와 (NH₄)₂SO₄로 가정했을 때 측정값에 대한 계산값의 비가 각각 0.84, 1.31로 NH₄HSO₄와 함께 (NH₄)₂SO₄의

형태로도 상당부분 존재하는 것으로 나타나, PM₁₀보다는 좀더 중화된 형태의 이차 에어로솔 형태를 가지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 표 4에 정리된 측정된 이온성분간의 당량비에서도 확인된다. 당량비 NH₄⁺/nss-SO₄²⁻는 PM_{2.5}와 PM₁₀에서 각각 0.83,

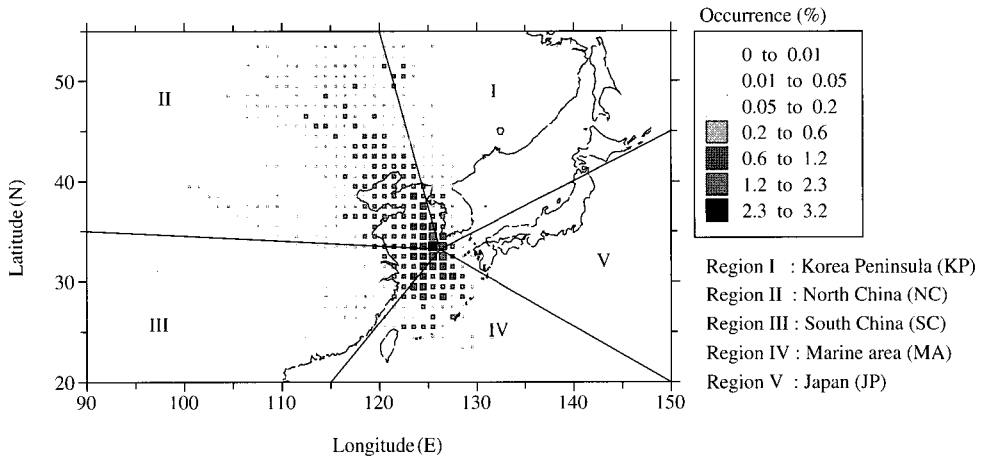


Fig. 10. Spatial distribution of air mass backward trajectories during ABC-EAREX2005.

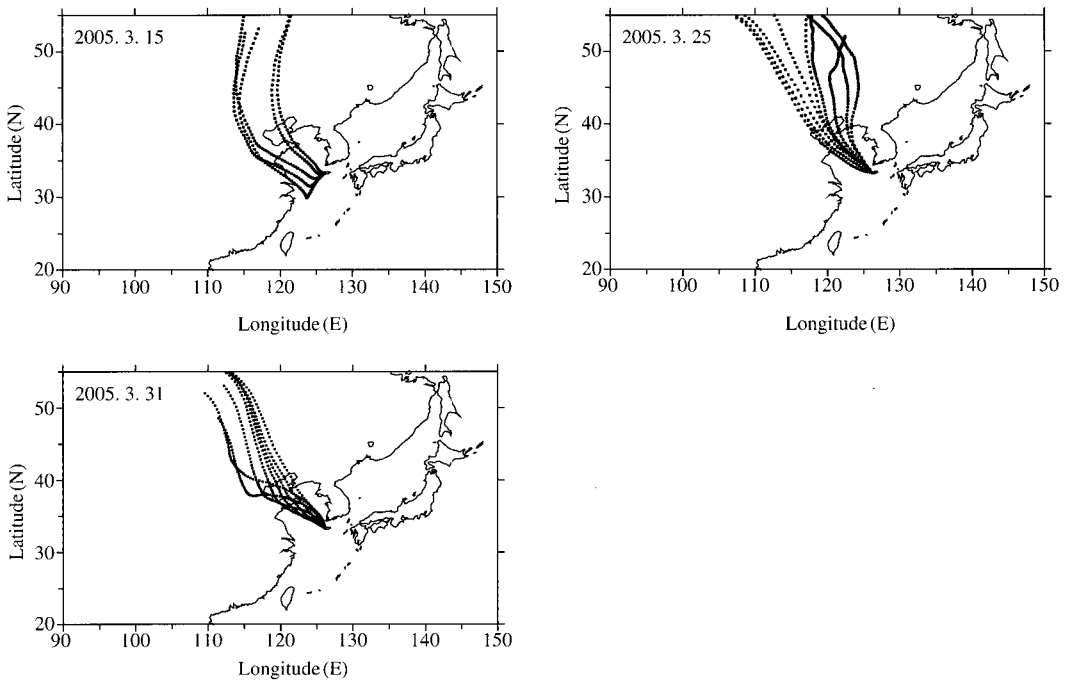


Fig. 11. Trajectory analysis for the episodic cases ((a) 3/15, (b) 3/25, (c) 3/31).

0.86으로 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 와 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 화학양론비인 0.75와 1.0사이의 값을 나타내어 두 이온화합물이 혼합된 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다. 특히 당량비 $(\text{NH}_4^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{NO}_3^- + \text{nss} - \text{SO}_4^{2-})$ 값이 PM_{10} 에서 1.05, $\text{PM}_{2.5}$ 에서 0.99로 1에 가까운 값을 나타내어 일부 이온화합물이 NH_4NO_3 뿐만 아니라, CaSO_4 나 KNO_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 와 같이 해염입자나 토양입자로부터 변환된 형태로도 존재하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 황사기간 동안 다량의 토양입자의 영향과 해안가에 위치한 측정 지점상의 특성에 기인한 것으로 판단된다.

3. 4 역궤적 분석

측정된 이차에어로솔 성분의 중화된 결합형태와 고산지역이 오염물질 배출원이 거의 없는 매우 청정한 지역임을 감안할 때 외부지역에서 배출된 대기오

염물질이 중·장거리 이동되어 유입되었을 가능성이 큰 것으로 판단되었다. 이러한 이차 에어로솔 및 가스상 성분들의 장거리 이동가능성을 좀더 자세히 살펴보기 위해 전체 측정기간에 대한 역궤적 분석을 수행하였다. 역궤적 분석은 FNL 기상장 자료와 NOAA의 HYSPLIT4 (Draxler and Hess, 2004)을 사용하여 측정기간 중 평균혼합고인 1,152 m 미만인 1,000 m 고도에 대해 1시간 간격으로 수행하였다. 그 결과, 그림 10과 같이 전체 측정기간에 대한 역궤적 중 약 60%가 중국 북부 지역에서 유입되는 것으로 나타났다. 특히, 가스상 HNO_3 와 HNO_2 , 미세입자 중 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 의 농도가 높았던 3월 15일과, 25일, 31일에 대한 역궤적은 그림 11에 나타나듯이 내륙의 주요 공업지역인 중국 북동부지역을 통과하여 공기계가 유입되고 있음을 보여주고 있다. 이로부터 이 기간동안에 관찰된 측정성분들의 급격한 농도증

Table 5. Index ratios between inorganic species and carbonaceous materials during ABC-EAREX2005.

Source	BC*/TC	BC*/OC	K ⁺ /BC*	SO ₄ ²⁻ /BC*	SO ₄ ²⁻ /TC**	SO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻ **	References
ABC-EAREX05 total	0.23±0.11	0.29±0.20	0.17±0.14	2.90±1.87	0.66±0.54	3.20±2.00	This study
INDOEX total	0.42±0.09	0.77±0.27	0.93±0.43	2.22±0.73	0.93±0.43	-	Mayol-bracero <i>et al.</i> , 2002
INDOEX rCBL	0.38±0.09	0.65±0.22	0.67±0.31	1.47±0.38	0.67±0.31	-	
INDOEX MBL	0.43±0.09	0.81±0.28	1.00±0.44	2.35±0.70	1.00±0.44	-	
Shanghai, CN, URB	0.31	0.44	0.30	2.34	0.72	2.34	Ye <i>et al.</i> , 2002
Beijing, CN, URB	0.26	0.35	0.22	1.82	0.47	1.79	Duan <i>et al.</i> , 2005
Seoul, KR, URB	0.41	0.70	0.05	2.08	0.85	1.65	Park <i>et al.</i> , 2005
Kanghwa, KR, RM	0.13	0.15	0.54	6.05	0.80	3.37	Lee <i>et al.</i> , 1999
Tokyo, JP, URB	0.42	0.72	0.01	0.23	0.10	1.18	Holler <i>et al.</i> , 2002
Nagano, JP, RM	0.51	1.05	-	1.14	0.58	3.30	Lee <i>et al.</i> , 2001
China***	0.237	0.310	-	19.43	4.60	1.80	Streets <i>et al.</i> , 2003
Japan***	0.417	0.716	-	15.11	6.31	0.36	
Korea, Rep. Of***	0.440	0.786	-	37.68	16.6	0.63	
Korea, DPR***	0.172	0.208	-	10.32	1.77	0.83	
Mongolia***	0.099	0.110	-	5.316	0.53	0.46	
Taiwan, China***	0.444	0.800	-	47.00	20.9	0.72	
Biofuel	0.11±0.5	0.15±0.6	0.09±0.3	0.70±0.10	0.081±0.84	-	Andreae and Merlet, 2001
Biomass	0.11	0.13	-	-	-	-	Reddy and Venkataraman, 2002a
Fossil fuel	0.5±0.05	1	0	-	-	-	Reddy and Venkataraman, 2002b
Petrol (gasoline)	0.08	0.08	-	3	0.23	-	
Diesel oil	0.69	2.21	-	5.23	3.6	-	
Fuel oil	0.12	0.13	-	120	14.1	-	
LPG	0.14	0.17	-	1.2	0.17	-	
Natural gas	0	0	-	-	0.01	-	

* = ABC-EAREX05 BC values are equal to EC, ** = National emission values are SO₂/BC, SO₂/TC, SO₂/NO_x ratios, *** = All ratios are based on national emission values in 2000, - = not available or not measured, URB = urban and industrial pollution, RM = remote area, CN = China, KR = Korea, Rep. of, JP = Japan.

가는 이들 오염지역으로부터 오염물이 유입되어 발생했을 것으로 추정된다.

3.5 오염원 추정을 위한 지표성분비의 비교

고산지역 대기 중 입자상 및 가스상 물질의 농도 수준을 파악하기 위해 측정결과를 이전의 연구에서 제시된 동북아시아 지역 내 주요 도시 및 배경농도 지역에서의 측정결과와 비교해 보았다. 그 결과, 표 5에서와 같이 INDOEX 프로젝트의 대기 경계층 측정 자료와 비교했을 때 OC에 비해 BC의 농도가 상당히 낮은 농도를 나타내었다. 전반적으로 BC/TC 및 BC/OC, K^+/BC 의 성분비는 중국 베이징 지역에서의 측정결과와 상당한 유사한 값을 나타내었고, SO_4^{2-}/NO_3^- 와 같은 이차 에어로솔 성분의 농도비는 배경농도 지역인 강화 및 일본의 나가노에서의 측정결과와 유사한 값을 나타내었다. 고산지역 대기질에 영향을 미치는 오염원을 대략적으로 추정하기 위해 2000년 동북아시아지역 대기오염물질 배출량 자료와 대표적인 연소배출원에서 조사된 배출성분조성을 사용하여 특정 지표성분간의 농도비를 계산하여 측정결과와 비교하였다. 그 결과, 측정된 BC/TC 및 BC/OC, SO_4^{2-}/NO_3^- 의 성분비가 중국 대기오염물질 배출량으로부터 계산된 값과 가장 유사하게 나타나 고산지역 대기질은 주로 중국으로부터 유입되는 오염물질의 영향을 가장 크게 받는 것으로 추정되었다. 이때 측정된 SO_4^{2-}/BC 의 성분비 2.9는 연소 배출원 중에서도 가솔린 연소시의 값 3.0과 유사한 값을 보였고, 대부분의 지표성분비가 다양한 연소 배출원에서의 성분조성비 범위 내의 값을 나타내어 고산지역 대기 중 입자상 물질이 이러한 연소 배출원들의 영향을 상당히 받고 있는 것으로 판단된다.

3. 결 론

동북아시아 지역에서 배출되는 다량의 오염물질들이 이 지역 지표 대기에 미치는 영향을 파악하기 위해 3월 8일부터 4월 6일까지의 ABC-EAREX2005 집중측정 기간동안 고산 지역 대기 중 산성 가스상 분과 조대 및 미세입자상 이온 및 탄소성분에 대한 분석을 수행하였다. 그 결과 ADS로 측정된 HNO_3 의 농도는 $0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 입자상 이온 및 탄소성분

은 $PM_{2.5}$ 에서 OC가 $3.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 나타냈고, SO_4^{2-} , EC, NO_3^- , NH_4^+ 의 순으로 3.39, 1.18, 1.06, $1.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높게 나타났다. 이때 이차 에어로솔의 주성분인 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 는 입경이 $2.5 \mu\text{m}$ 이하의 미세입자에 좀더 집중되어 있는 것으로 나타났다.

측정된 가스상 및 입자상 성분들 간의 상관관계를 살펴본 결과, HNO_3 는 NO_2 뿐만 아니라 O_3 와도 높은 상관계수를 나타내어 대기 중 광화학 반응이 발생하고 있음을 알 수 있었고, HNO_3 와 HNO_2 농도의 합에 대한 NH_3 농도의 비가 약 0.4로 대기 중 대표적인 중화물질인 NH_3 가 상당히 과잉 분포하고 있는 것으로 나타났다. 이차 에어로솔의 주요 이온성분인 SO_4^{2-} 와 NO_3^- , NH_4^+ 는 높은 상관계수와 당량비로부터 주로 NH_4HSO_4 와 $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, $(NH_4)_2SO_4$ 와 같이 중화된 형태로 존재하며, 전체 $PM_{2.5}$ 및 PM_{10} 질량 농도의 30% 이상 차지하고 있는 것으로 나타났다.

측정결과는 기존의 INDOEX 프로젝트에서 아시아 지역 상층 대기 경계층에서 항공 측정된 결과에 비해 BC의 농도가 50% 미만의 낮은 값을 나타내었고, SO_4^{2-}/BC 의 비가 가솔린 연료의 연소 시 배출성분 조성과 유사하게 나타나 이러한 연소 배출원이 고산지역 대기질에 상당한 영향을 미치고 있는 것으로 판단되었다. 또한 BC/OC 및 NO_3^-/SO_4^{2-} 의 농도비가 중국에서의 배출량 자료로부터 계산된 NO_x/SO_2 배출량비와 유사한 값을 나타내어 한반도나 일본에서 보다는 편서풍의 풍상 측에 위치한 중국 배출원의 영향을 더 많은 받은 것으로 추정되었다.

참 고 문 헌

- 김용표, 배귀남, 지준호, 진현철, 문길주(1999) 제주도 고산지역의 에어로솔 입경분포별 조성: 1998년 4월 측정 연구, 한국대기환경학회지, 15(5), 677-685.
- 문길주, 김용표, 김희강, 이종범, 강창희, 허철구, 홍민선, Hu Min (1999) 동북아 대기오염 장거리이동과 환경보전협력방안에 관한 조사(IV), 국립환경연구원.
- 박진수, 김진도(2005) 서울과 인천지역 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 중 2차생성 탄소성분 추정, 한국대기환경학회지, 21(1), 131-140.
- 이종훈(1999) 동북아시아지역 대기오염물질의 장거리 이동에 관한 연구, 박사학위논문, 건국대학교.

- Andreae, M.O. and P. Merlet (2001) Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 955–966.
- Carmichael, G.R., M.S. Hong, H. Uedo, L. Chen, K. Murano, J.K., Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shim (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6047–6061.
- Cheng, Z.L., K.S. Lam, L.Y. Chan, T. Wang, and K.K. Cheng (2000) Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong—I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996, *Atmospheric Environment*, 34, 2771–2783.
- Chow, J.C., J.G. Watson, Z. Lu, D.H. Lowenthal, C.A. Frazier, P.A. Solomon, R.H. Thullier, and K. Magliano (1996) Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX, *Atmospheric Environment*, 30(12), 2079–2112.
- Duan, F., X. Liu, T. Yu, and H. Cachier (2005) Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing, *Atmospheric Environment*, 38, 1275–1282.
- Draxler, R. and G.D. Hess (2004) Description of the HYSPLIT_4 modeling system, NOAA Technical Memorandum ERL ARL-224, 28 pp., Air Resources Lab., Silver Spring, Maryland.
- Finlayson-Pitts, B.J. and J.N. Pitts Jr. (1997) Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles, *Science*, 276, 1045–1051.
- Galloway, J.M. and G.E. Likens (1981) Acid precipitation: the importance of nitric acid, *Atmospheric Environment*, 15, 1081–1085.
- Galloway, J.N., R.W. Howarth, A.F. Michaels, S.W. Nixon, J.M. Prospero, and F.J. Dentener (1996) Nitrogen and phosphorous budgets of the North Atlantic Ocean and its watershed, *Biogeochemistry*, 35, 3–25.
- Holler, R., S. Tohno, M. Kasahara, and R. Hitzenberger (2002) Long-term characterization of carbonaceous aerosol in Uji, Japan, *Atmospheric Environment*, 36, 1267–1275.
- 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, 635–643.
- Lynch, J.A., J.W. Grimm, and V.C. Bowersox (1995) Trends in precipitation chemistry in the United States: a national perspective, 1980–1992, *Atmospheric Environment*, 29, 1231–1246.
- Logan, J.A., M.J. Prather, S.C. Wofsy, and M.B. McElroy (1981) Tropospheric Chemistry: A global perspective, *Journal of Geophysical Research*, 86, 7210–7254.
- Mayol-Bracero, O.L., R. Gabriel, M.O. Andreae, T.W. Kirchstetter, T. Novakov, J. Ogren, P. Sheridan, and D.G. Streets (2002) Carbonaceous aerosols over the Indian Ocean during the Indian Ocean Experiment (INDOEX): Chemical characterization, optical properties, and probable sources, 107(D19), 8030.
- Millero, F.J. and M.L. Sohn (1992) *Chemical Oceanography*, CRC Press, Boca Raton Fla, 531 pp.
- Nakajima, T. and S.C. Yoon (2005) Implementation Plan for ABC Gosan Campaign: East Asian Regional Experiment 2005, Meteorological Research Institute, KMA, March 2005.
- Ramanathan, V., P.J. Crutzen, J. Lelieveld, A.P. Mitra, D. Althausen, J. Anderson, M.O. Andreae, W. Cantrell, G.R. Cass, C.E. Chung, A.D. Clarke, J.A. Coakley, W.D. Collins, W.C. Conant, F. Dulac, J. Heintzenberg, A.J. Heymsfield, B. Holben, S. Howell, J. Hudson, A. Jayaraman, J.T. Kiehl, T.N. Krishnamurti, D. Lubin, G. McFarquhar, T. Novakov, J.A. Ogren, I.A. Podgorny, K. Prather, K. Priestley, J.M. Prospero, P.K. Quinn, K. Rajeev, P. Rasch, S. Rupert, R. Sadourny, S.K. Satheesh, G.E. Shaw, P. Sheridan and F.O.J. Valero (2001) Indian Ocean Experiment: An integrated analysis of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze, *J. Geophys. Res.*, 106, 28, 398.
- Ramanathan, V., G. Carmichael, P.J. Crutzen, B. Holbe, K. Prather, J. Prospero, D. Savoie, and J. Schauer (2003) Regional Aerosol-Chemistry-Climate Observatories for the Indo-Asia-Pacific Region, Proposal accepted to NOAA, Washington, D. C.
- Reddy, M.S. and C. Venkataraman (2002a) Inventory of aerosol and sulphur dioxide emissions from India, II. Biomass combustion, *Atmospheric Environment*, 36, 697–710.
- Reddy, M.S. and C. Venkataraman (2002b) Inventory of aerosol and sulphur dioxide emissions from India, I. Fossil fuel combustion, *Atmospheric Environment*, 36, 677–697.
- Streets, D.G., T.C. Bond, G.R. Carmichael, s. D. Fernandes,

- Q. Fu, D. He, Z. Klimont, S.M. Nelson, N.Y. Tsai, M.Q. Wang, J.H. Woo, and K.F. Yarber (2003) An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000, *J. Geophys. Res. TRACE-P Special Issue*, doi: 2002JD003093.
- Ten Brink, H.M., J.P. Veefkind, A. Waijers-Ijpelaar, and J.C. Van Der Hage (1996) Aerosol light-scattering in the Netherlands, *Atmospheric Environment*, 30, 4251-4261.
- Ye, B., X. Ji, H. Yang, X. Yao, C.K. Chan, S. Cadle, T. Chan, and P. Mulawa (2002) Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1 yr period, *Atmospheric Environment*, 37(4), 499-510.