

이에도 해양과학기지 PM_{2.5}의 이온과 탄소 조성 특성

Ionic Compositions and Carbonaceous Matter of PM_{2.5} at Ieodo Ocean Research Station

한지현 · 김자한 · 강은하¹⁾ · 이미혜* · 심재설²⁾

고려대학교 이과대학 지구환경과학과

¹⁾수원시정연구원, ²⁾한국해양과학기술원

(2013년 3월 9일 접수, 2013년 6월 19일 수정, 2013년 9월 15일 채택)

Jihyun Han, Jahan Kim, Eunha Kang¹⁾, Meehye Lee* and Jae-Seol Shim²⁾

Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University

¹⁾Suwon Research Institute, ²⁾Korea Institute of Ocean Science and Technology

(Received 9 March 2013, revised 19 June 2013, accepted 15 September 2013)

Abstract

The purpose of this study is to determine concentrations and compositions of PM_{2.5} and their characteristic variations at Ieodo Ocean Research Station in the East China Sea and to examine the influence of air pollutants transported from Asia continents. O₃ and meteorological parameters were measured since June 2003 and PM_{2.5} filter samples were collected from June 2004 to June 2008. In total, 244 samples were analyzed for water soluble ions and carbonaceous compounds. The mean mass concentration of PM_{2.5} and O₃ were $21.8 \pm 14.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $51.6 \pm 16.1 \text{ ppb}$, respectively. The average concentrations (mass fractions) of sulfate and ammonium were $6.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (28.74%) and $1.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (7.31%), respectively. Nitrate was considered to be lost through evaporation due to long stay at the station. The mean concentrations of EC and OC were $1.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $2.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively, from June 2006 to June 2008. The average OC/EC ratio was 2.31. The organic matter converted from OC by multiplying 2.1 and elemental carbon constituted 22.60% and 4.66% of PM_{2.5} mass, respectively.

Key words : PM_{2.5}, Nitrate, Sulfate, OC, EC, Ieodo Ocean Research Station

1. 서 론

태양 복사의 산란과 흡수, 그리고 구름 생성 작용은 대기 중에 존재하는 입자들의 화학 조성에 큰 영

향을 받는다 (Clarke *et al.*, 2007; Quinn *et al.*, 2005; Charlson *et al.*, 2001). 특히 직경이 작은 미세입자 (PM_{2.5})는 매우 다양한 오염원으로부터 기원하며 대기 중에서 제거되는 기작이 느리기 때문에 장거리를 이동할 수 있다. 따라서, 지역적인 오염원이 적은 지역에서는 PM_{2.5}의 대부분이 장거리 운송되어 유입된다 (e.g. Niemi *et al.*, 2005). 또한 PM_{2.5}는 오염원으로부터 직접적으로 배출되거나 기체상 전구물질들의

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-3290-3178, E-mail : meehye@korea.ac.kr

광화학 반응에 의하여 2차적으로 생성되어 기후 변화뿐만 아니라 시정장애 및 호흡기 질환을 일으키는 주요 대기오염물질이다(e.g. He *et al.*, 2004; Holler *et al.*, 2002).

미세입자의 구성성분은 주로 수용성 무기이온(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 등), 탄소 성분, 중금속 및 토양 성분 등으로 나뉠 수 있다(e.g. Lee *et al.*, 2007). 미세입자에서 상당부분을 차지하는 탄소 성분(TC)은 크게 유기탄소(Organic Carbon, OC)와 원소탄소(Elemental Carbon, EC)로 구분된다. 원소탄소는 주로 불완전 연소로 인하여 생성되며, 생체 소각(biomass burning)과 화석연료의 연소가 주 배출원이므로 대기로 직접 배출되는 오염물질을 파악하기에 좋은 지시자이다(e.g. He *et al.*, 2004). 유기탄소는 배출원으로부터 대기로 직접 배출되기도 하며, 인위적 또는 생물 기원의 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)이 배출된 후 대기 중에서 화학반응으로 인하여 2차적으로 생성될 수 있다(Park *et al.*, 2002, 2001; Kim *et al.*, 2000, 1999, 1998). 수용성 무기이온성분 중 SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 는 도시나 공업지역에서 배출된 인위적 오염원의 영향을, Cl^- 나 Na^+ 은 해양의 영향을, Mg^{2+} 이나 Ca^{2+} 은 황사와 같은 토양 성분의 영향을 지시한다(e.g. Lee *et al.*, 2007). 따라서 이러한 입자상 물질의 조성 분석을 통하여 오염물질의 배출원 및 공기계의 이동 특성을 파악할 수 있으며 대기오염물질의 장거리 이동 정도와 영향을 결정할 수 있다(Kim *et al.*, 1999).

아시아 대륙은 자연적인 먼지, 산불을 포함한 생체 소각(biomass burning) 그리고 산업활동에 따른 인위적인 오염으로 인하여 대기 오염물질의 핵심 배출 지역으로 간주되고 있다(Simoneit *et al.*, 2004). 서유럽과 북미 지역은 1980년대부터 SO_2 와 NO_x 의 배출이 감소하고 있지만, 중국에서는 SO_2 의 연 배출량이 감소함에도 불구하고 그 전체 양은 여전히 상당하고 그 영향이 심각한 실정이다(Streets *et al.*, 2003).

동북아시아지역에 위치한 우리나라의 경우 중국의 경제성장으로 인한 배출량 증가와 편서 계절풍의 풍하 방향에 위치한 지형학적 특성으로 인하여 중국으로부터 이동되는 대기오염물질의 직·간접적인 영향을 받고 있다(Kim *et al.*, 1999). 따라서 우리나라에 장거리 유입된 오염물질에 대한 정량적인 분석과 이에 대한 보다 많은 연구가 필요하다. 이어도 해양과

학기지는 2003년에 완공된 대한민국 최초의 공해상에 위치한 관측기지로써 기상, 해양 및 대기의 주요 현상을 분석하고 이해하는데 활용되고 있다(Moon *et al.*, 2010). 특히 국지적인 오염원이 없고, 한국과 중국 대륙 사이에 위치하여 동북아시아지역에서 오염물질의 장거리 이동을 살피는 최적의 장소이다(Hwang *et al.*, 2008a; Shin *et al.*, 2007). 본 연구에서는 이어도 해양과학기지에서 채취한 $\text{PM}_{2.5}$ 시료를 분석하여 수용성 무기이온과 탄소 조성의 월별, 계절별 분포 특성을 이해하고 기체상 오염물질과의 상관성 분석을 통해 연구 지역 $\text{PM}_{2.5}$ 의 분포, 장거리 이동, 기원 특성을 이해하고자 하였다.

2. 실험 방법

이어도 해양과학기지(32.07°E, 125.10°N)는 우리나라 최남단 마라도에서 남서쪽으로 149 km, 일본 도리시마에서 서쪽으로 276 km, 중국 퉁타오에서 북동쪽으로 247 km 떨어진 공해상에 위치하고 있다(그림 1).

$\text{PM}_{2.5}$ 시료는 해수면 위 26 m 지점에서 채취되었으며 사이클론 방식의 연속 채취장비(RAAS 2.5-300, Andersen Instruments, Inc., Smyrna, GA)를 사용하였다. 이 장비는 필터 카트리지가 회전하면서 순차적으로 개폐되어 한 사이클 당 8개 시료를 채취할 수 있다. 장비의 안정적 운영을 위해 3일간 시료를 채취하고 1일간 정지한 후에 다시 시료를 채취하였다. 이어도 해양과학기지는 동중국해에 위치하는 지리적 특성과 기상 상태에 따라 수송업무가 제한을 받으므로 1년에 5회 정도의 방문이 가능하였고 이때 시료를 수거하고 기기를 점검하였다. 따라서 기지 방문 빈도가 채취되는 시료의 개수를 제한하는 요소가 되었다. 이온 분석 시료는 2004년 6월부터, 탄소 분석 시료는 2006년 6월부터 2008년 6월까지 채취되었다. 이온 분석은 47 mm Zeffluor 필터(Pall Corp.)를 사용하였고, 탄소 분석은 47 mm 석영 필터(Pall Corp.)를 사용하였다. 유량은 16.7 LPM으로 일정하게 유지하였다. 필터는 수거 즉시 냉동 보관용기에 담아 운반하였다. 테플론 필터는 실험 전후 테시케이터에서 항량이 되도록 건조시킨 후 검출한계 0.01 mg의 저울(Denver instrument)로 무게를 측정하였다.

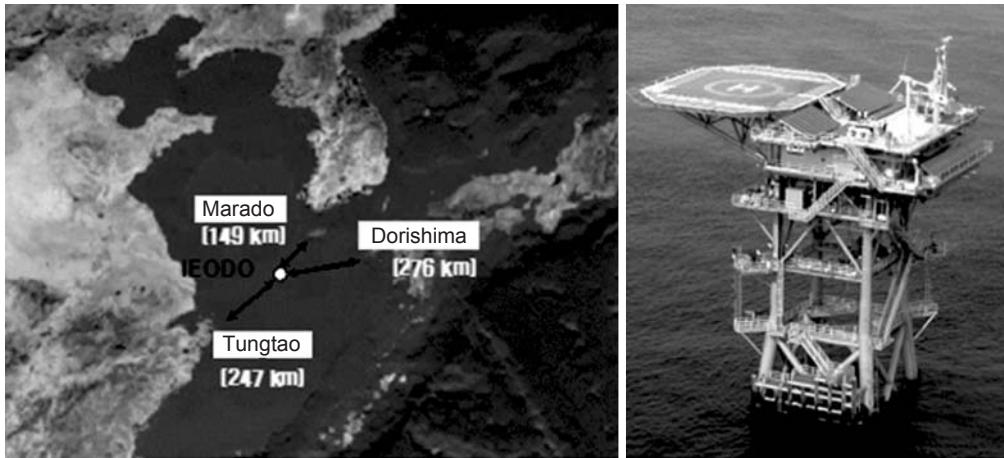


Fig. 1. The left map shows the location of Ieodo Ocean Research Station with distances from Korea (Marado), China (Tungtao), and Japan (Dorishima). The right panel is the side-top view of Ieodo Ocean Research Station.

수용성 이온성분(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)은 이온 크로마토그래피 (Waters, 626 system)로 분석하였다. 30 mL 플라스틱 병에 시료가 포집된 필터를 넣고 초순수 19 mL와 메탄올 1 mL을 주입한 후 초음파분쇄기(sonicator)로 약 30분간 교반시켜 수용성 이온성분을 용출하였다. 검출한계는 초순수를 7회 이상 반복하여 분석한 후에 각 성분 표준편차의 3σ 값을 사용하였다. 이온성분들의 검출한계(ppm)는 Cl⁻ 0.02, NO₃⁻ 0.05, SO₄²⁻ 0.09, Na⁺ 0.01, NH₄⁺ 0.06, K⁺ 0.01, Mg²⁺ 0.00, Ca²⁺ 0.01였다.

시료 중 탄소성분은 DRI (Desert Research Institute)에서 TOR/IMPROVE_A (Thermal Optical Reflectance/Interagency Monitoring of Protected Visual Environments, Chow *et al.*, 1993) 방법을 사용하여 분석하였다. 탄소성분의 검출한계(μg/cm²)는 OC가 0.39, EC는 0.39, TC(OC+EC)가 0.42이다.

O₃은 UV 흡수법을 이용하여(49C, Thermo Environment Inc.) 해수면으로부터 29 m 높이에서 측정되었다. PFA 테플론관(직경 6mm)을 사용하여 메인테크 아래에서 공기를 채취하였다. 검출한계는 1.0 ppb이며 기지를 방문할 때마다 기기보정을 실시하였다. O₃ 자료는 10분 측정값에 대해 전후로 인접한 10개 자료의 표준편차를 구하여 ±2σ 이내의 값들만 추출하여 사용하였다.

PM_{2.5}와 비교를 위해 같은 기간 동안 MOPITT

(Measurements Of Pollution In The Troposphere, <http://www.acd.ucar.edu/mopitt>) 위성에서 측정된 850 hPa CO 자료 중 기지를 중심으로 10 km × 10 km 지역에 대한 값을 추출하여 평균하여 사용하였다.

풍향, 풍속, 강우, 일사량, 온도, 상대습도, 가시거리 등의 기상자료는 해양과학기지 내에서 10분 단위로 측정되어 자동으로 저장되었으며 웹을 통해 일반에게도 제공되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PM_{2.5} 질량농도와 O₃ 농도 분포

PM_{2.5} 시료는 2004년부터 2008년까지 총 244개가 채취되었다. 앞에서 언급된 것처럼 기지 방문이 제한적이기 때문에 월별로 시료의 개수가 각각 다르다(표 1). 6월에 57개로 가장 많이 채취되어 전체 시료의 약 23%를 차지한다. 7월은 장마와 태풍의 영향으로 개수가 11개로 가장 적다. 탄소 분석은 2006년부터 시작되었기 때문에 이온에 비해 분석된 시료의 개수가 적다.

PM_{2.5} 질량농도를 월별로 구분하여 오존과 MOPITT 위성에서 측정된 850 hPa CO 농도와 함께 나타내었다(그림 2). PM_{2.5} 질량농도는 평균 21.8 ± 14.9 μg/m³로, 봄철(3, 4월)에 높고 여름(7, 8, 9월)에 낮은 경향

Table 1. The total number of PM_{2.5} samples taken each month.

Month	Ion	Carbon	Total
1	13	2	15
2	6	6	12
3	13	2	15
4	7	5	12
5	4	12	17
6	31	26	57
7	7	4	11
8	8	6	14
9	10	7	17
10	15	12	29
11	12	11	23
12	14	11	25
Total	140	104	244

을 보였다. 3월에 35.3 µg/m³으로 가장 높았고, 9월에 11.2 µg/m³으로 가장 낮았다. 3월에는 90 µg/m³을 넘는 고농도 사례도 2번 있었다.

O₃ 농도 또한 3, 4, 5월에 높고 7, 8, 9월에 낮아 PM_{2.5} 질량농도의 달별 분포와 유사한 경향을 보였다. CO 농도는 2월에 평균 226.0 ppb으로 가장 높았으며 봄철이 가을철보다는 다소 높았고 여름철에 가장 낮았다. PM_{2.5}와 O₃ 모두 중국 대륙 기원 대기오염물질의 이동이 가장 효과적인 봄철에 농도가 가장 높았으므로 이어도 해양과학기지가 중국에서 이동되는 오염물질의 영향을 직접적으로 받고 있음을 알 수 있다. 더불어 이들의 농도분포는 광화학적 생성과 더불어 전구물질의 배출 정도에 크게 영향을 받음을 지시한다. 이는 월별 풍향의 변화를 통해서도 나타난다.

2004년부터 2008년까지 이어도 기지의 풍향 빈도를 달별로 구분하여 백분율로 나타내었다(그림 3). 풍향을 정북을 기준으로 오른쪽으로 북동(1), 동북(2), 동남(3), 남동(4), 남서(5), 서남(6), 서북(7), 북서(8)의 8방위로 구분하였다. 7~8월에는 북태평양 기단의 영향으로 남풍 계열인 남동과 남서가 7월과 8월에 전체 풍계 중 각각 58%와 42%를 차지하였다. 이때 PM_{2.5} 질량농도(µg/m³)는 17.7, 14.6, O₃(ppb)은 37.4, 34.2, CO(ppb)는 125.3, 123.9로 모두 낮은 농도를 보였다. 하지만 다음 장에서 논의될 PM_{2.5}의 주요 화학 성분들은 공기의 기원에 따른 다양한 배출원의 영향으로 여름철에 다른 달별 분포를 보였다. 10월부터 시베리아 기단의 확장으로 북풍 계열인 북동

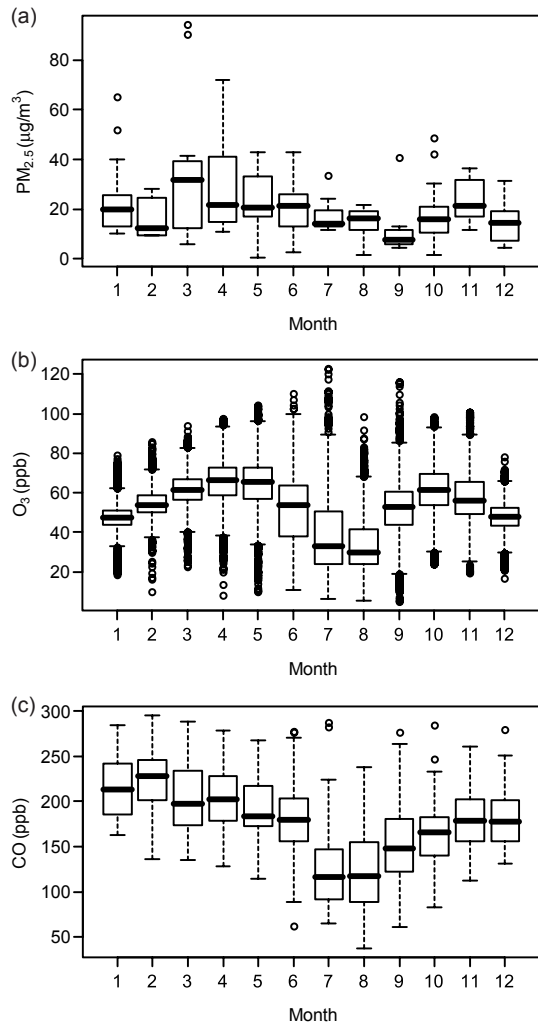


Fig. 2. Monthly variations of (a) PM_{2.5} mass, (b) O₃ concentrations observed at leodo Ocean Research Station, and (c) CO concentrations from MOPITT satellite. Boxes and bars represent inner quartiles and 5th and 95th percentiles, respectively. Lines inside boxes and open circles denote means and outliers, respectively.

과 북서가 차지하는 비율이 59%로 우세해지며 CO와 함께 PM_{2.5}와 O₃의 농도가 각각 165.9 ppb, 17.6 µg/m³, 61.9 ppb로 8월에 비해 증가하였다. 3월부터는 북풍이 감소하고 남서풍 계열인 남서, 서남이 2월 11%에서 3월 15%, 4월 21%로 우세해지면서 PM_{2.5}와 O₃의 농도는 더욱 증가하여 PM_{2.5}는 3월에 35.3 µg/m³,

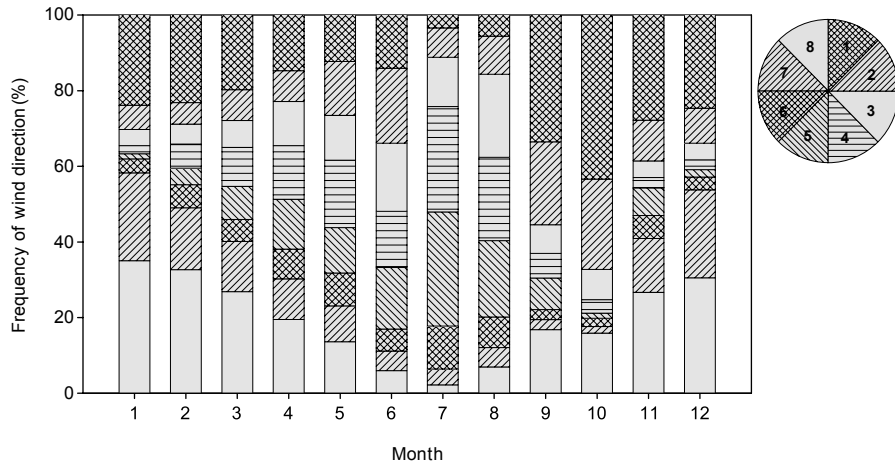


Fig. 3. Monthly frequencies of wind directions divided into 8 sectors (1 on the top and 8 on the bottom) for the entire measurement period.

O₃은 4월에 65.8 ppb의 최고값을 보였다.

3.2 PM_{2.5}의 화학조성과 분포 특성

전체 측정 기간 동안 이온성분의 평균농도(μg/m³) (질량에 대한 평균 함량 비, %)는 SO₄²⁻가 6.26±4.6 (28.7), NH₄⁺는 1.59±1.1 (7.3), NO₃⁻는 0.66±2.5 (3.0), K⁺는 0.25 ±0.3 (1.1), Na⁺는 0.24±0.2 (1.1), Cl⁻는 0.16±0.3 (0.7), Ca²⁺는 0.14±0.20 (0.6), Mg²⁺은 0.08 ±0.1 (0.4)이었다. 탄소성분 중 OC는 2.34±1.2 μg/m³ (OM; 22.6 %)이고, EC가 1.01±0.7 μg/m³ (4.7%)이었다. OM (Organic Matter)는 Turpin and Lim (2001)의 결과에 근거하여 국지적 배출원이 없는 해양지역이므로 OC에 대한 질량환산 인자 2.1을 곱하여 추정하였다.

평균 조성비는 SO₄²⁻가 가장 높았으며 이어 OM, NH₄⁺, EC가 높았다. NO₃⁻는 농도가 매우 낮았는데 시료 채취 후 수거까지 길게는 2달 정도의 시간이 소요되었으므로 온도가 높은 여름철에 특히 휘발에 의한 손실이 컸기 때문이었다(Hwang *et al.*, 2008a). 해양 경계층임에도 불구하고 SO₄²⁻중 nss-SO₄²⁻의 평균 비율은 약 99%로 높았으며 Na⁺ 및 Cl⁻의 성분비가 각각 1.1%, 0.7%로 Cl⁻ 또한 SO₄²⁻의 영향으로 휘발되었을 가능성을 시사한다. 이어도 해양과학기지에서는 해염성분과 같은 자연기원의 1차 입자보다 SO₄²⁻, NH₄⁺, OC 등과 같은 인위적인 기원의 2차 생

성 입자의 기여가 더 높았다.

높은 조성비를 보였던 성분들의 달별 분포를 살펴 보면(그림 4), 조성비가 가장 높았던 SO₄²⁻가 PM_{2.5} 질량농도와 가장 유사한 분포를 보였다. 3월에 12.32 μg/m³로 가장 높고 2, 9월에 각각 4.00 μg/m³, 3.72 μg/m³으로 가장 낮았다. NH₄⁺ 또한 3월에 2.04 μg/m³으로 가장 높았고 표준편차도 ±1.86 μg/m³으로 가장 컸다. NH₄⁺은 PM_{2.5} 질량농도나 다른 이온성분과는 달리 6~8월 여름철에 농도가 연평균보다 높았다. 그림 3에 보이듯 이 시기에는 남풍과 서풍이 가장 우세하여 해양과 함께 중국 중·남부 농업지역의 영향을 받은 결과로 판단된다. 이와 유사하게 제주도 고산에서도 여름철 NH₄⁺의 증가가 관찰되었다(Lee, 2012). 또한 6월과 11월은 농작물의 수확 후 농지를 소각하는 생체연소가 빈번한 시기로 알려져 있다. 생체 소각(biomass-burning) 오염원의 지시 물질로 알려진 K⁺는 1월과 11월에 각각 0.55 μg/m³와 0.47 μg/m³로 가장 높았으며 여름철에 낮고 겨울에 높은 분포를 보였다. OC와 EC 농도 모두 8, 9월에 낮고 10월부터 다시 증가하여 1월에 각각 3.11 μg/m³과 1.96 μg/m³으로 최고 농도를 보였다. OC와 EC의 농도가 CO 농도와 함께 높았으므로 겨울철 1차적인 배출의 영향이 지배적이었음을 알 수 있다. 이는 제주도에서 관측된 PM_{2.5} 탄소성 에어로졸의 결과와도 매우 유사하다(Han *et al.*, 2013). OC 농도는 6월에 2.69 μg/m³

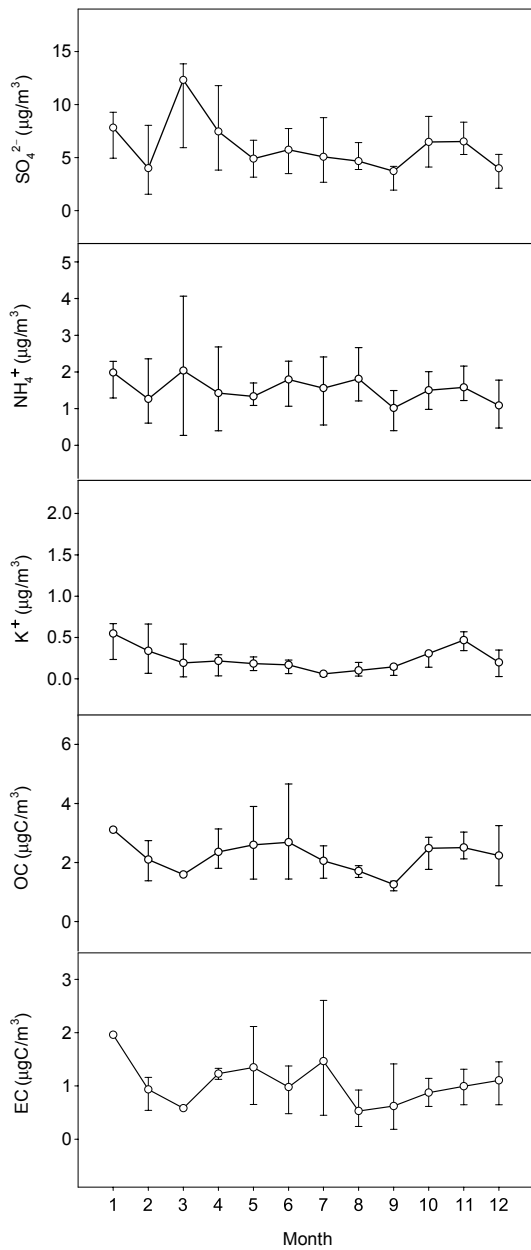


Fig. 4. Monthly variations of major composition of PM_{2.5} (µg/m³). Open circles and bar represent mean and inner quartile, respectively.

으로 높았으며 5, 6월에 편차가 매우 큰 반면 EC 농도는 7월에 1.46 µg/m³으로 높았고 편차도 컸으며 특히 질량에 대한 EC의 함량비가 8.3%로 가장 높았다.

겨울철과는 달리 여름철에 OC의 이차적인 생성에 의한 영향이 큰 것으로 보이며 이에 대해서는 다음 장에서 논의되었다.

NO₃⁻는 휘발에 의한 손실로 전체 농도는 낮았지만 3월 평균농도가 3.58 µg/m³로 가장 높았고 3, 4월을 제외하면 모두 평균 이하로 낮았다. Cl⁻ 역시 3월에 평균농도가 0.32 µg/m³로 가장 높았고, 7, 9월에 Na⁺과 함께 농도가 높았다. 특히 9월에는 Na⁺와 Cl⁻의 질량은 낮았으나 함량비가 8.9%와 1.7%로 가장 높아 이 시기에 상대적으로 해염의 영향이 컸음을 알 수 있다. 하지만 역시 Cl⁻의 손실에 의해 두 성분간의 상관관계수(이하 r)는 0.5로 높지 않았다. Ca²⁺과 Mg²⁺의 함량비도 7월에 높은 경향을 나타내었다.

3. 3 PM_{2.5} 기원 특성

3. 3. 1 요인분석

PM_{2.5}의 기원을 파악하기 위해 SPSS를 이용하여 화학조성에 대해 요인분석 (Factor Analysis)을 수행하였다. 결측치가 있는 시료는 모두 제외한 후 총 74개의 시료가 포함되었으며 측정된 무기이온 총 8종과 OC와 EC, 그리고 O₃ 일평균을 대상으로 하여 총 4개의 요인이 추출되었다(표 2). 첫째 인자는 NO₃⁻와 Mg²⁺, 그리고 Ca²⁺을 포함한다. 휘발에 의한 손실은 주로 온도가 높았던 시기에 커서 겨울과 봄철의 NO₃⁻ 농도가 높았는데 이때 Mg²⁺와 Ca²⁺과의 상관성이 높았으므로 인자 1은 토양의 영향으로 판단된다. 토양 기원 인자는 이동 과정에서 HNO₃가스와 반응하여 NO₃⁻ 이온을 획득하는 것으로 알려져 있다 (Sullivan *et al.*, 2007; Laskin *et al.*, 2005). 또한 제주에서의 관측 결과 NO₃⁻는 온도가 낮으며 공기체가 빨리 이동하는 경우 농도가 높았는데 이는 수분을 공급하는 황해 위에 머무르는 시간이 짧아 SO₄²⁻의 생성에 의한 NO₃⁻의 손실이 적기 때문인 것으로 보고되었다(Lim, 2009). 둘째 인자 중, SO₄²⁻와 NH₄⁺과 함께 O₃의 기여도가 높은 것은 2차 생성에 의한 영향으로 간주할 수 있다. 하지만 생체연소의 지시자인 K⁺이 OC나 EC와 연관되기보다 SO₄²⁻와 더 상관성이 좋았던 것은 연료나 가사 등에 생체연료 이용이 겨울철에 가장 활발하고(Lu *et al.*, 2011) 또 이들 이온 종들간의 화학적 특성에 기인한 것으로 보인다. 셋째 인자는 OC와 EC의 기여도만 높았는데 OC의

기여도가 EC에 비하여 낮기 때문에 연소과정에서 생성되는 일차적인 배출에 의한 기여로 판단된다. 마지막으로 4번 인자에서는 Na⁺와 Cl⁻의 기여도가 높아 해양지역의 특성을 반영한 것으로 추정된다. 이러한 PM_{2.5}의 화학조성 특성은 이어도 해양과학기지가 동중국 해상에 위치함에도 불구하고 대륙에서 기인하는 인위적인 오염물질의 영향이 지배적임을 지지한다.

PM_{2.5}의 주요 조성인 SO₄²⁻와 NH₄⁺의 상관성은 전체적으로는 좋았으나 계절별로 다르게 나타났다. SO₄²⁻의 농도가 높았던 3월과 4월은 상관계수가 각각 0.42와 0.43로 비교적 낮은 반면, 6월, 10월과 11월은 각각 0.84, 0.91, 0.85로 높았다. SO₄²⁻와 NH₄⁺은 K⁺와 상관성이 좋았는데 겨울에 상관계수가 0.8 이상으로 높았으며 여름에는 낮았다. 특히 11월에 SO₄²⁻는 NH₄⁺나 K⁺과 같은 양이온은 뿐 아니라 EC와 상관계수가 0.9 이상으로 매우 높았으며 OC와 O₃

과도 높은 상관성을 보였다(표 3). OC와 EC 사이의 상관성보다 OC와 NH₄⁺, EC와 SO₄²⁻의 상관성이 더 좋았으므로 2번 인자는 2차 생성 물질의 특성과 함께 겨울철 화석연료 사용의 증가와 더불어 생체연료나 소각의 영향이 함께 포함된 것으로 추정된다.

3.3.2 조성별 농도 변화

이어도에서 측정된 PM_{2.5}의 주요 화학 성분들과 주요 기체상 오염물질들의 풍향별(그림 3) 농도 분포를 조건부 확률 함수(Conditional Probability Function, CPF)를 이용하여 살펴보았다(그림 5). 조건부 확률 함수는 my/ny로 정의된다. 여기서 ny는 특정 영역에서 총 풍향의 발생횟수이며, my는 ny영역에서 오염물질의 지정한 한계값(백분위수) 이상일 때 바람의 발생 횟수를 의미한다(Hwang *et al.*, 2008b; Kim *et al.*, 2004). 따라서 조건부 확률값이 1에 가까울수록 그 바람 벡터에서 오염물질의 한계값 이상의 바람이 많이 발생함을 보여준다. 풍향은 8방위로 구분하였으며(그림 3), 각 방위는 다시 풍속에 따라 영역을 구분하였다. 그리고 한계값은 각 오염물질의 50 백분위수로 설정하였다. 확률값은 색상으로 나타냈으며, 그 값은 오른쪽 막대에 표시하였다. 오염물질의 이름은 오른쪽 막대 하단에 기입하였다. 그림하단에는 각 오염물질의 50 백분위수에 해당하는 농도를 기입하였다.

8방위 중 북서(1)와 북동(8)이 각각 21%와 19%로 전체의 풍향의 40%를 차지하였다. PM_{2.5}의 평균 질량 농도는 서북방향(7)에서 34.47 µg/m³로 가장 높았다. 확률값 역시 서북방향에서 높았다. 이때 SO₄²⁻, K⁺, OC, EC 역시 서북방향(7)에서 각각 9.65 µg/m³, 0.47 µg/m³, 3.82 µg/m³, 1.79 µg/m³로 평균 농도가 가장 높았다. 서북방향(7)은 전체 풍향에서 차지하는 비

Table 2. Results of Factor Analysis.

Species	Factor loadings			
	1	2	3	4
Cl ⁻	0.340	-0.267	0.153	0.737
NO ₃ ⁻	0.894	-0.017	-0.041	0.072
SO ₄ ²⁻	0.083	0.868	0.227	0.076
Na ⁺	-0.020	0.134	-0.195	0.896
NH ₄ ⁺	0.146	0.860	0.295	-0.034
K ⁺	-0.252	0.763	0.314	0.083
Mg ²⁺	0.948	0.102	0.107	0.133
Ca ²⁺	0.913	-0.047	0.208	0.049
OC	0.443	0.302	0.583	-0.077
EC	0.065	0.227	0.891	-0.038
Ozone	0.048	0.757	-0.276	-0.356
% Variance	32.26	26.81	12.37	9.68

Table 3. Pearson correlation coefficient among chemical components of PM_{2.5} in November.

	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	OC	EC	O ₃
Cl ⁻	0.673	-0.391	0.359	-0.568	-0.409	-0.410	0.632	-0.510	-0.349	-0.270
NO ₃ ⁻		-0.721	0.002	-0.812	-0.704	-0.482	0.422	-0.700	-0.738	-0.533
SO ₄ ²⁻			-0.193	0.951	0.981	0.091	-0.003	0.816	0.927	0.746
Na ⁺				-0.196	-0.275	0.441	-0.163	-0.096	-0.134	-0.556
NH ₄ ⁺					0.901	0.250	-0.280	0.876	0.891	0.648
K ⁺						0.058	0.104	0.741	0.912	0.794
Mg ²⁺							-0.474	0.015	0.147	-0.353
Ca ²⁺								-0.403	0.058	0.302
OC									0.791	0.585
EC										0.776

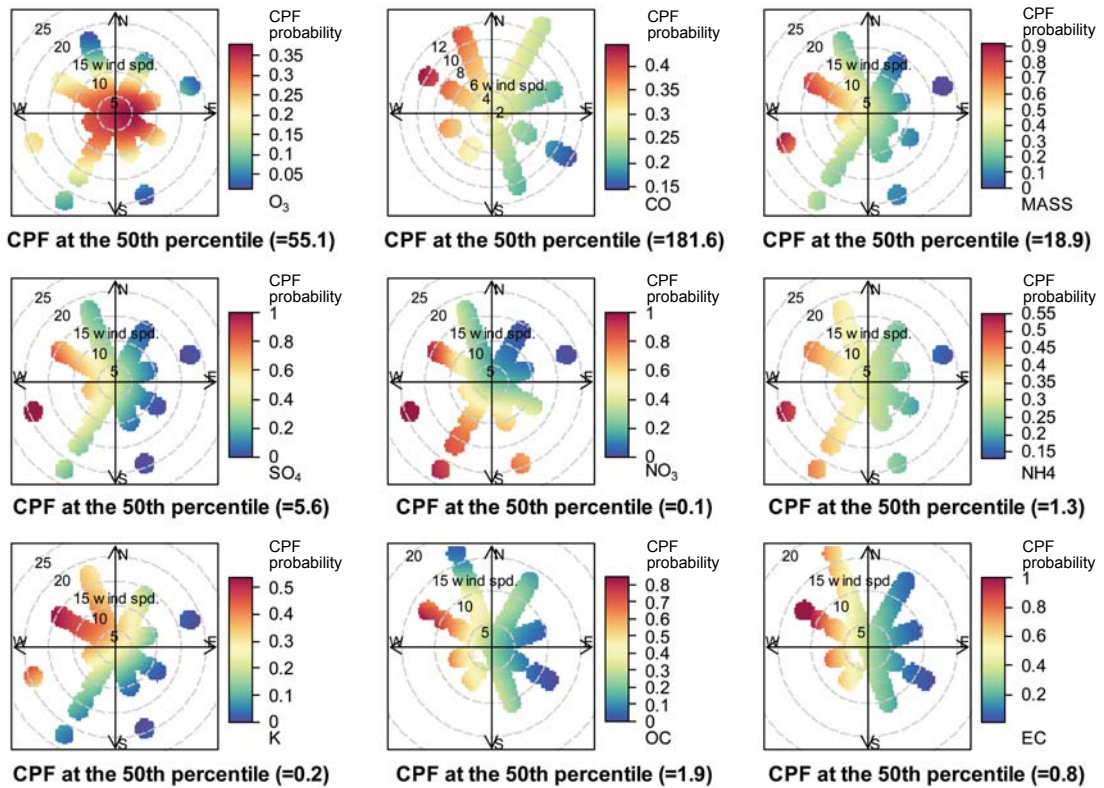


Fig. 5. CPF plots of O₃, CO, PM_{2.5} mass and major components of PM_{2.5}.

율은 11%로 낮으나 고농도 값의 비율이 다른 풍향에 비해 상대적으로 높았다. NH₄⁺의 평균농도는 PM_{2.5} 질량농도, SO₄²⁻, OC, EC의 평균농도가 두 번째로 높았던 서남향(6)에서 2.05 μg/m³로 가장 높았는데 이는 앞에서 언급되었듯이 농업활동에 의한 영향을 반영한 것으로 보인다. 8방위에서 차지하는 비율이 높았던 북서(1)와 북동(8)의 경우, 확률값이 매우 낮았다. 이때 PM_{2.5}의 평균 농도가 각각 17.34 μg/m³, 20.30 μg/m³으로 가장 낮은 값과 두 번째로 낮은 값을 보였다.

CO의 평균농도 역시 확률값이 높은 서북(7)에서 226.1 ppb로 농도가 가장 높았다. O₃는 풍향에 관계없이 풍속이 낮을 때 확률값이 증가하여 광화학 반응에 의한 2차 생성물임을 보여준다. 그림에 보이지는 않았지만, Ca²⁺, Mg²⁺과 같은 토양 기원의 물질들은 서풍에서 농도가 높고 동풍에서는 농도가 매우 낮았다. Na⁺과 Cl⁻은 동남풍(3)에서 유의미한 상관

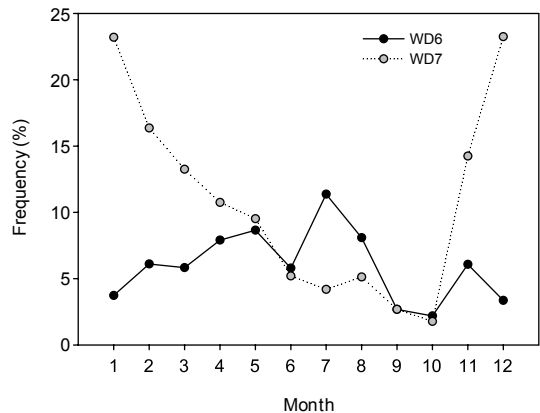


Fig. 6. Monthly frequency of wind sector 6 and 7.

성($r=0.97$)을 보이며 해염입자의 영향이 가장 분명한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 이어도 해양과학 기지의 PM_{2.5}는 중국을 비롯한 동아시아에 대륙에서

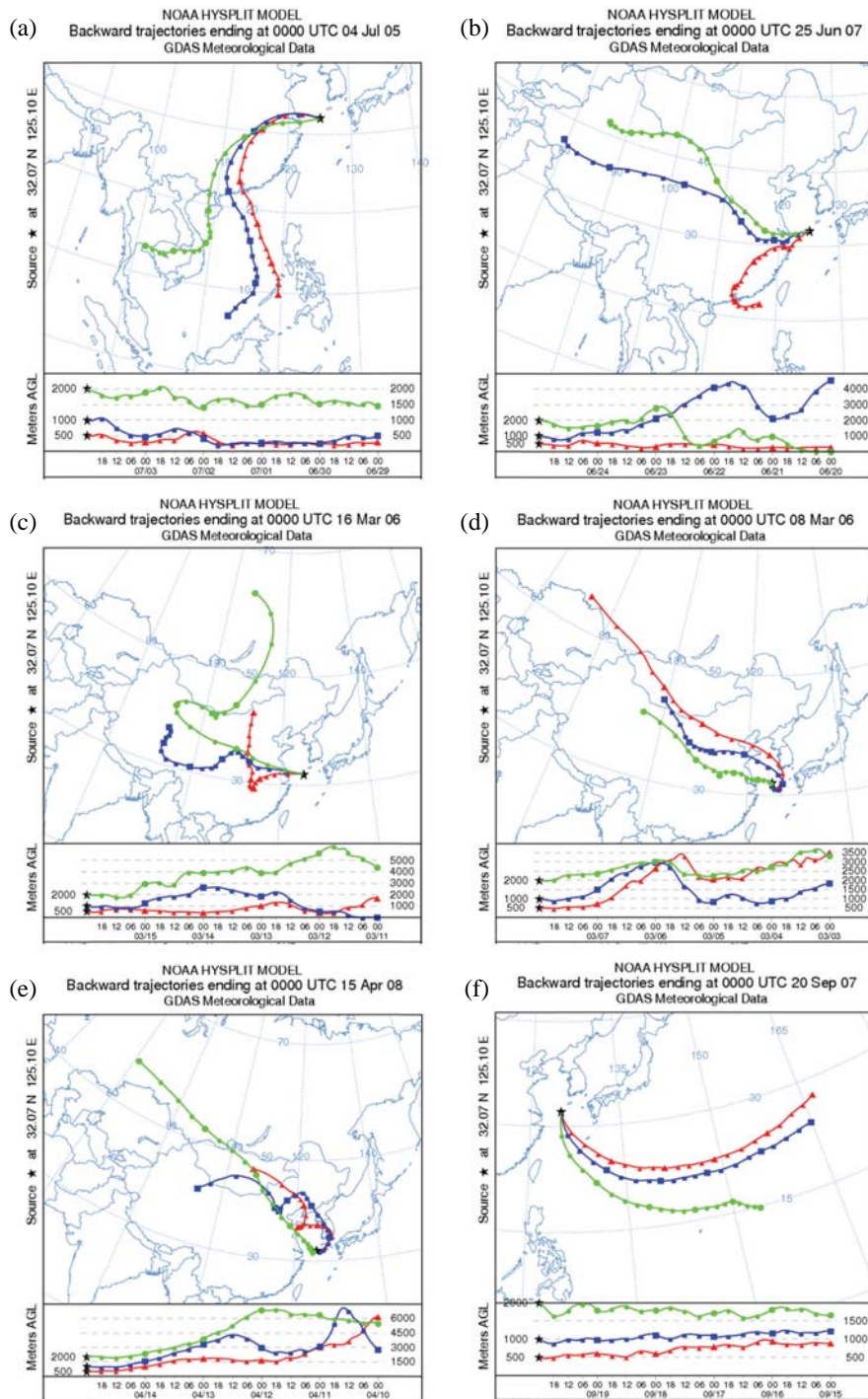


Fig. 7. HYSPLIT backward trajectories of air masses for high concentration episodes of (a) ammonium (July, 2005), (b) OC and EC (June 2007), (c) sulfate (March 2006), (d) nitrate (March 2006), (e) ozone (April 2005), and (f) sodium and chloride (September 2007).

배출되는 1차 또는 2차 인위적 오염물질의 영향을 직접적으로 받음을 보여주는 증거이다.

3.3.3 이동 경로에 따른 PM_{2.5} 조성 특성

PM_{2.5} 주요 화학 조성의 농도가 높았던 6번과 7번 (그림 3) 풍향은 서풍이지만 월별 빈도 분포에서 6번 서남풍은 여름철에, 7번 서북풍은 겨울철에 빈도가 높은 상반된 경향을 보였다 (그림 6). NOAA의 HYSPLIT 모델을 이용하여 PM_{2.5} 주요 성분들의 농도가 상위 10%로 높았던 사례에 대하여 공기 역학적 분석을 실시하였다.

2005년 7월 4일 NH₄⁺ 고농도 사례시 공기는 홍콩과 중국 남동 지방을 지나 6번 풍향으로 유입되었다 (그림 7a). 이 지역은 세계적인 논농사와 축산업이 발달된 곳으로 NH₄⁺의 농도에 영향을 주었을 것이다. 2007년 6월 25일 OC와 EC의 고농도가 관측되었을 때 500 m, 1000 m, 2000 m 고도의 궤적 모두 인구 밀집지역인 중국 동부 항저우 부근을 지나 6번 풍향으로 유입되었다 (그림 7b). 2006년 3월 8일과 (그림 7c) 같은 해 3월 16일 (그림 7d) 모두 북서풍 (7번)이 우세하였고 PM_{2.5}의 농도는 모두 90 µg/m³ 이상으로 상승하였다. SO₄²⁻는 30 µg/m³을 넘었으며 특히 NO₃⁻는 3월 16일에 27.92 µg/m³로 농도가 매우 높고 SO₄²⁻와 NO₃⁻와의 상관성이 0.91로 매우 좋았다. 8일에는 공기가 중국 북동부 베이징과 천진 지역을 지나오고, 16일에는 산둥반도 남부 지역을 지나왔다. 2006년 SCIAMACHY 위성 관측 결과는 2006년 3월에 SO₂는 중국의 북동부 지역에, NO₂는 산둥반도 부근에 고농도가 나타났음을 보여준다 (Lee *et al.*, 2008). 이 사례 동안 NH₄⁺을 포함한 양이온들의 합산 농도가 SO₄²⁻을 중화할 수 있는 농도 이하였으므로 PM_{2.5}의 산도가 높았음을 알 수 있다.

O₃은 농도가 77.5 ppb이었던 2008년 4월 15일의 역궤적을 살펴보았다 (그림 7e). 500 m와 1000 m 고도 궤적은 한반도를 지나 회전하며 이어도로 유입되었다. Na⁺와 Cl⁻의 고농도 사례는 2007년 9월 20일로 공기의 역궤적은 (그림 7f) 모든 고도에서 공기가 북태평양으로부터 이동해 3번 풍향으로 유입되는 것을 보여준다. 9월에 이들의 농도와 조성비가 높았는데 이는 태평양 상에 오래 머무른 노화된 공기체로 다른 물질들의 농도가 낮고 해양의 영향이 상대적으로 컸기 때문이다.

4. 결 론

이어도 해양과학기지에서 2004년부터 2008년까지 총 244개의 PM_{2.5} 시료를 채취하여 이온 및 탄소성분을 분석하였다. PM_{2.5} 질량농도는 21.8 ± 14.9 µg/m³이었고 봄에 가장 높고 여름에 가장 낮았다. PM_{2.5} 조성은 SO₄²⁻가 28.7%로 가장 높고, OC × 2.1로 산출된 OM이 22.6%로 다음으로 높았다. SO₄²⁻와 NO₃⁻는 봄철에 높았고, NH₄⁺는 큰 변동이 없었으며, 생체연소의 지시자로 알려진 K⁺은 여름에 낮고 겨울에 높은 뚜렷한 계절 분포를 보였다. OC와 EC 역시 겨울철에 농도가 높았다. 여름철 탄소 성분은 NH₄⁺와 함께 농도가 상승했는데 중국 남동부의 농업에 의한 영향과 더불어 소작 후 행해지는 생체연소의 영향을 반영하는 것으로 보인다. 이들 결과는 이어도 해양과학기지에 화석연료와 생체연소 등 중국 대륙 기원 오염물질의 영향이 지배적임을 지시한다.

PM_{2.5}의 이온과 탄소조성, O₃을 이용한 요인 분석 결과, NO₃⁻와 Ca²⁺, Mg²⁺과의 상관성이 높은 인자, SO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺, O₃으로 구분되는 인자, OC와 EC를 포함하는 인자, Na⁺와 Cl⁻로 대표되는 4가지 인자가 추출되었다. 이는 이어도 해양과학기지의 PM_{2.5}에 토양과 해양, 그리고 화석연료나 생체연소 등의 인위적 배출원과 이에 의한 2차 생성의 영향이 큰 것을 의미한다. 따라서 이어도 해양과학기지는 국지적 배출원이 없는 해양지역임에도 해양의 영향보다는 인위적인 배출원의 영향이 크며 이는 대부분 중국에서 이동된 것임을 알 수 있었다. 특히 PM_{2.5}와 O₃은 기후변화 유발물질로 그 중요성이 커지고 있으며 이어도는 중국의 배출 영향을 직접적으로 감시할 수 있는 최적의 장소이므로 이들 물질의 분포와 배출원 및 영향을 파악하기 위해서는 향후 지속적인 장기적인 측정이 요구된다.

감사의 글

본 연구는 한국해양과학기술원의 종합해양과학기 지 구축 및 활용연구 사업 중 '지역 대기환경 자료 분석 및 변화 감시'와 고려대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다. 이어도 해양과학기지 건설과 유지에 힘써주신 해양과학기술원 담당자 분들께 감

사드립니다. 본 논문에는 김자한의 석사학위 논문 일부가 포함되어 있습니다.

References

- Charlson, R.J., J.H. Seinfeld, A. Nenes, M. Kulmala, A. Laaksonen, and M.C. Facchini (2001) Atmospheric science-Reshaping the theory of cloud formation, *Science*, 292(5524), 2025-2026.
- Chow, J.C., J.G. Watson, L.C. Pritchett, W.R. Pierson, C.A. Frazier, and R.G. Purcell (1993) The Dri Thermal Optical Reflectance Carbon Analysis System-Description, Evaluation and Applications in United-States Air-Quality Studies, *Atmos. Environ. Part A. General Topics*, 27(8), 1185-1201.
- Clarke, A., C. McNaughton, V. Kapustin, Y. Shinozuka, S. Howell, J. Dibb, J. Zhou, B. Anderson, V. Brekhovskikh, H. Turner, and M. Pinkerton (2007) Biomass burning and pollution aerosol over North America: Organic components and their influence on spectral optical properties and humidification response, *J. Geophys. Res.*, 112(D12), D12S18.
- Han, J., B. Bahng, M. Lee, S.-C. Yoon, S.-W. Kim, L. Chang, and K.-S. Kang (2013) Semi-continuous Measurements of PM_{2.5} OC and EC at Gosan: Seasonal Variations and Characteristics of High-concentration Episodes, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 29(3), 237-250. (in Korean with English abstract)
- He, Z., Y.J. Kim, K.O. Ogunjobi, J.E. Kim, and S.Y. Ryu (2004) Carbonaceous aerosol characteristics of PM_{2.5} particles in north eastern Asian summer 2002, *Atmos. Environ.*, 38(12), 1795-1800.
- Holler, R., S. Tohno, M. Kasahara, and R. Hitzenberger (2002) Long-term characterization of carbonaceous aerosol in Uji, Japan, *Atmos. Environ.*, 36(8), 1267-1275.
- Hwang, G., M. Lee, B. Shin, G. Lee, J. Lee, and J. Shim (2008a) Mass Concentration and Ionic Composition of PM_{2.5} Observed at Ieodo Ocean Research Station, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 24(5), 501-511. (in Korean with English abstract)
- Hwang, I., D.-S. Kim, and P.K. Hopke (2008b) Estimation of Source Apportionment of Ambient PM_{2.5} at Western Coastal IMPROVE Site in USA, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 24, 30-42. (in Korean with English abstract)
- Kim, E. and P.K. Hopke (2004) Comparison between Conditional Probability Function and Nonparametric Regression for Fine Particle Source Directions, *Atmos. Environ.*, 38, 4667-4673.
- Kim, Y.P., J.H. Lee, N.J. Baik, J.Y. Kim, S.G. Shim, and C.H. Kang (1998) Summertime characteristics of aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmos. Environ.*, 32(22), 3905-3915.
- Kim, Y.P., K.C. Moon, J.H. Lee, and N.J. Baik (1999) Concentrations of carbonaceous species in particles at Seoul and Cheju in Korea, *Atmos. Environ.*, 33(17), 2751-2758.
- Kim, Y.P., K.C. Moon, and J.H. Lee (2000) Organic and elemental carbon in fine particles at Kosan, Korea, *Atmos. Environ.*, 34(20), 3309-3317.
- Laskin, A., M.J. Iedema, A. Ichkovich, E.R. Graber, I. Taraniuk, and Y. Rudich (2005) Direct observation of completely processed calcium carbonate dust particles, *Faraday Discuss.*, 130, 453-468.
- Lee, B. (2012) Variation of ionic and carbonaceous species in PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁ at Gosan superstation during 2007-2010, Master's Thesis, Korea University, South Korea. (in Korean with English abstract)
- Lee, C., A. Richter, P.B. John, and J.K. Young (2008) Satellite (SCIAMACHY) Measurements of Tropospheric SO₂ and NO₂: Seasonal Trends of SO₂ and NO₂ Levels over Northeast Asia in 2006, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 24(2), 176-188. (in Korean with English abstract)
- Lee, M., M. Song, K.J. Moon, J.S. Han, G. Lee, and K.-R. Kim (2007) Origins and chemical characteristics of fine aerosols during the northeastern Asia regional experiment (Atmospheric Brown Cloud-East Asia Regional Experiment 2005), *J. Geophys. Res.*, 112(D22), D22S29.
- Lim, S. (2009) Source Signature of Ions and Carbonaceous Compounds in Submicron and Supermicron Aerosols at Cosan-super site, Jeju, South Korea, Master's Thesis, Korea University, South Korea. (in Korean with English abstract)
- Lu, Z., Q. Zhang, and D.G. Streets (2011) Sulfur dioxide and primary carbonaceous aerosol emissions in China and India, 1996-2010, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 9839-9864.
- Moon, I.-J., J.-S. Shim, D.Y. Lee, J.H. Lee, I.-K. Min, and K. C. Lim (2010), Typhoon Researches Using the Ieodo Ocean Research Station: Part 1. Importance and Present Status of Typhoon Observation, *Atmosphere*, 20, 247-260. (in Korean with English abstract)

- Niemi, J.V., H. Tervahattu, H. Vehkamäki, J. Martikainen, L. Laakso, M. Kulmala, P. Aarnio, T. Koskentalo, M. Sillanpää, and U. Makkonen (2005) Characterization of aerosol particle episodes in Finland caused by wildfires in Eastern Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2299-2310.
- Park, S.S., Y.J. Kim, and K. Fung (2001) Characteristics of PM_{2.5} carbonaceous aerosol in the Sihwa industrial area, South Korea, *Atmos. Environ.*, 35(4), 657-665.
- Park, S.S., Y.J. Kim, and K. Fung (2002) PM_{2.5} carbon measurements in two urban areas: Seoul and Kwangju, Korea, *Atmos. Environ.*, 36(8), 1287-1297.
- Quinn, P.K., T.S. Bates, T. Baynard, A.D. Clarke, T.B. Onasch, W. Wang, M.J. Rood, E. Andrews, J. Allan, C.M. Carrico, D. Coffman, and D. Worsnop (2005) Impact of particulate organic matter on the relative humidity dependence of light scattering: A simplified parameterization, *Geophys. Res. Lett.*, 32(22), 1-4.
- Shin, B., M. Lee, J. Lee, and J.S. Shim (2007) Seasonal and Diurnal Variations of Surface Ozone at Ieodo in the East China Sea, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 23(6), 631-639. (in Korean with English abstract)
- Simoneit, B.R.T., M. Kobayashi, M. Mochida, K. Kawamura, M. Lee, H.J. Lim, B.J. Turpin, and Y. Komazaki (2004) Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign, *J. Geophys. Res.*, 109(D19), D19S10 1-22.
- Streets, S.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.*, 108(D21), GTE 30-1-GTE 30-23.
- Sullivan, R.C., S.A. Guazzotti, D.A. Sodeman, and K.A. Prather (2007) Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1213-1236.
- Turpin, B.J. and H.J. Lim (2001) Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass, *Aerosol Sci. Tech.*, 35(1), 602-610.