이에도 해양과학기지에서 관측된 $PM_{2.5}$ 농도와 이온조성

Mass Concentration and Ionic Composition of $PM_{2.5}$ Observed at Ieodo Ocean Research Station

황길영 · 이미혜* · 신범철 · 이강웅¹⁾ · 이재학²⁾ · 심재설²⁾

고려대학교 지구환경과학과, ¹⁾한국외국어대학교 환경학과, ²⁾한국해양연구원

(2007년 12월 22일 접수, 2008년 10월 7일 채택)

G. Hwang, M. Lee*, B. Shin, G. Lee¹⁾, J. Lee²⁾ and J. Shim²⁾

Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University

¹⁾*Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Study*

²⁾*Korea Ocean Research & Development Institute*

(Received 22 December 2007, accepted 7 October 2008)

Abstract

The Objective of this study is to examine the characteristic of fine aerosol ($PM_{2.5}$) obtained at Ieodo Ocean Research Station, which lies between the eastern part of China and the south western part of Korea. The average mass concentration of $PM_{2.5}$ was $21.5 \pm 17.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ during June 2004 ~ June 2006. The concentration was the highest in winter ($34.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and lowest in summer ($16.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Water soluble ions were measured for samples collected from December 2004 to September 2005. Among them, SO_4^{2-} and NH_4^+ were the most abundant species and accounted for 32.2% and 14.2% of the $PM_{2.5}$ mass, respectively. The mass fraction of SO_4^{2-} was higher in winter (42%) than in spring (26%). Nitrate concentrations were much lower than those of sulfate due mainly to evaporation during sampling period. The cluster analysis of backward air mass trajectories showed that the high mass loadings ($26.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ on average) were associated with air originating inland China. Also, the seasonal variation of $PM_{2.5}$ mass was well correlated with the frequency of westerly winds passing through the western part of China. During the ABC-EAREX2005 (March 2005), $PM_{2.5}$ mass and major ionic concentrations were higher at Ieodo, compared with $PM_{2.5}$ measurements at Gosan while they were similar in variation pattern. These results suggested that $PM_{2.5}$ mass and its ionic composition of Ieodo Ocean Research Station were greatly influenced by continental outflows from China.

Key words : Ieodo, $PM_{2.5}$, SO_4^{2-} , Cluster analysis, Backward trajectories

1. 서 론

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-3290-3187, E-mail : meehye@korea.ac.kr

미세입자 ($PM_{2.5}$)는 기체상 전구물질이 이동되는

동안 다양한 물리화학적 반응을 통해 생성되며, 기후 변화에 영향을 끼치고, 시정장애 및 호흡기 질환을 일으키는 주요 물질이다(He *et al.*, 2004; Holler *et al.*, 2002). 특히 큰 입자상 물질과는 달리 자연적인 원인 보다는 인위적인 원인에 큰 영향을 받는다. 산업시설 등에서 배출된 NH_3 , SO_2 , NO_x , VOCs가 이동되는 동안 산화되며 미세입자를 형성한다. 대기 중의 입자상 물질은 대기오염물질의 장거리 이동 정도와 영향을 결정하는 중요한 인자이며, 그 조성을 통해 오염의 원인 및 특성을 파악할 수 있다(Kim *et al.*, 1999). $\text{PM}_{2.5}$ 의 대기 중 체류시간은 약 7일로 PM_{10} 에 비해 2~3배 길기 때문에(NARSTO, 2003) 국내뿐 아니라 주변국들의 영향을 받는다.

중국의 경우 석탄 사용으로 인한 황산화물의 배출량이 전체 황산화물 배출의 84%를 차지하며 2000년 기준으로 2,760만 톤에 달하는데 이는 주변국에 비해 월등히 높은 수치이다(Ohara *et al.*, 2007). 특히 겨울철에는 난방연료 사용의 증가로 인해 SO_4^{2-} 배출이 여름 배출량의 2배 정도 된다. 상하이나 베이징과 같은 대도시에서는 $\text{PM}_{2.5}$ 의 주성분 중 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 가 질량의 50%를 넘는다(Xiaohong *et al.*, 2002). 지정학적 특성상 우리나라는 중국을 경유하는 편서풍의 영향으로 인해 중국내에서 발생한 대기오염의 직·간접적인 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Kim *et al.*, 1999).

기후변화 및 질병 유발의 위해성 때문에 선진국에

서는 $\text{PM}_{2.5}$ 의 특성을 파악하고 저감 방안을 마련하기 위해 다양한 연구를 수행하고 있다(Wilson *et al.*, 2002). 국내에서도 최근 여러 연구기관에서 도시지역 뿐만 아니라 배경지역에서의 미세입자에 대한 연구를 활발히 진행하여 장거리 이동오염에 대한 기초자료로 활용하고 있다.

이어도 해양과학기지는 대한민국 최초로 공해상에 위치한 과학기지로서 2003년 완공되어 기상, 해양 및 대기의 다양한 현상을 분석하고 파악하는 데 활용되고 있다. 국지적인 오염원이 없고, 한국과 중국 대륙 사이에 있어 장거리 이동 오염물질의 거동을 살피는데 최적의 장소이다. 본 연구에서는 이어도 해양과학기지에서 채취한 $\text{PM}_{2.5}$ 시료를 분석하여 농도의 변화 및 수용성 이온성분의 특성을 살펴보고자 한다. 이러한 연구는 해양지역의 미세입자의 특성뿐만 아니라, 동북아시아 지역의 대기오염 및 장거리 이동에 따른 여러 오염물질의 영향을 파악하고 원인을 규명하는데 중요한 역할을 할 수 있을 것으로 보인다.

2. 재료 및 방법

이어도 해양과학기지(E 32.07°, N 125.10°)는 우리나라 최남단 마라도에서 남서쪽으로 149 km, 일본의 도리시마에서 서쪽으로 276 km, 중국의 퉁타오 북동쪽으로 247 km 떨어진 공해상에 위치하고 있다(그림

Fig. 1. The map (left) shows the location of Jeodo Ocean Research Station (right) and distance from Korea (Marado), China (Tungtao) and Japan (Dorisima).

1). 무인기지로 태양열과 풍력을 주 에너지원으로 이용하여 국지적인 오염원이 거의 없다.

2004년 6월부터 2006년 6월까지 약 2년 동안 대기 중의 PM_{2.5} 시료를 채취하였다. PM_{2.5} 채취장비는 사이클론 방식으로 8개의 필터팩이 장착되어 연속적으로 채취가 가능한 RAAS 2.5-300 (Thermo Fisher Scientific Inc.)을 사용하였다. 장비는 해염입자의 영향을 최소화하고 비·바람 등에 의한 장비손상을 막기 위해 해수면으로부터 26 m 상공에 위치한 컨테이너 안에 설치하였다. 47 mm Zefluor 필터 (Pall Corp.)를 이용하여 16.7 lpm의 유량으로 3일간 연속으로 시료를 채취하였다. 2005년 3월의 경우만 이틀간 채취하였다. 장비 운전의 안전성을 위해 1일 휴식한 후 3일간 다시 시료를 채취하는 방식으로 한 달간 약 8개의 시료를 채취하였다. 채취된 필터는 약 2개월 간격으로 기지를 방문할 때마다 교체하였다. 수거된 필터는 즉시 냉동 보관용기에 담아 운반하였다. 측정에 쓰인 필터는 측정 전후 데스케이터에서 항량이 되도록 건조시킨 후 검출한계 0.01 mg의 저울 (Denver instrument)로 무게를 측정하였다. 필터의 무게는 3회 측정하여 평균값을 사용하였다. 필터는 무게측정 후 이온분석을 위해 30 mL 시료병 (HDPE: High Density Polyethylene)에 담아 냉동 보관하였다.

이온 성분(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)은 이온 크로마토그래피 (Waters, 626 system)로 분석하였다. 필터를 초순수 19 mL와 1 mL의 메탄올을 섞은 용액에 넣어 이온성분을 용출하였다. 양이온은 CS14 (Dionex) 칼럼을, 음이온은 AS11 (Dionex) 칼럼을 사용하여 분석하였다. 검출한계는 약 10 ppb (μg/L)이며, 분석의 정밀성 및 정확성을 높이기 위하여 시료 10개마다 표준용액을 분석하여 보정하였다.

기상자료 (풍향, 풍속, 강우, 일사량, 온도, 상대습도, 가시거리 등)는 해양과학기지 내의 기기로 연속 측정되며, 각각의 값들은 기지내의 컴퓨터로 전송되어 한국표준시간 기준으로 10분 평균된 값으로 기록되었다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 강우와 풍향의 계절변화

여러 기상요소 중 강우, 습도, 온도, 풍향 및 풍속은 미세입자 농도 변화에 큰 영향을 미친다 (Wang *et al.*,

Fig. 2. Seasonal variations of weather conditions (precipitation, relative humidity, and temperature).

2007; DeGaetano and Doherty, 2004). 이러도에서 측정된 2004년 6월부터 2006년 6월까지의 1시간 평균 기상자료를 이용하여 일별 평균 강우 누적량, 강우 빈도수, 상대습도 그리고 온도를 계절별로 나타내었다 (그림 2). 봄은 3월~4월, 여름은 6월~9월, 가을은 10월~11월, 겨울은 12월~2월로 구분하였다. 5월은 시료를 채취하지 못하였으므로 계절구분에 제외하였다. 6월과 9월은 계절풍이 바뀌는 시기로서 남풍계열이 우세한 가운데 북풍계열의 풍향이 함께 나타났고, 8월과 연계하여 실험이 이루어졌기 때문에 같은 여름철로 구분하였다. 여름철 강우량이 43.1±9.0 mm/day로 가장 많은 양을 보였으며 강우빈도 또한 일평균 6.8±0.7회를 보여 높았다. 봄철의 경우 강우량은 여름철보다는 적지만 38.8±11.5 mm/day로 가을과 겨울의 4배 가까운 높은 값을 나타냈으며, 빈도수는 평균 7.3±1.2회로 여름철보다 높았다. 측정 기간 동안 2005년 7월 4일부터 14일까지 가장 많은 강우량을 보였다. 상대습도 또한 봄과 여름이 각각 81.4±10.7%, 83.8±4.1%로 매우 높았으며, 가을과 겨울은 각각 62.6±7.0%, 63.7±7.9%로 비슷하게 나타났다. 해양에 위치하였기 때문에 전체적으로 습도가 높았고 강우가 집중된 봄과 여름이 가을과 겨울에 비해 높은 수치를 나타냈다. 온도는 여름이 평균 23.8±4.0°C를 보여 가장 높았으며, 겨울에도 평균 8.8±2.7°C를 보여 연중 상온을 나타냈다.

2년간 측정된 풍향 및 풍속을 계절별로 보면, 여름철에는 주로 남풍계열의 바람이 불어왔으나 일부 북

동풍도 나타났다. 중국 남동부 및 동남아시아에서 기인한 남서풍이 남동풍에 비해 우세하게 나타났다. 봄, 가을에는 여러 방향의 바람이 나타나면서 변화가

심하였지만 북풍계열이 우세하였다. 겨울철에는 북풍과 북서풍이 90% 이상 나타났다. 여름철 일부기간을 제외하고, 대부분의 공기는 중국대륙을 거쳐 이어도에 도달하였다.

Fig. 3. Monthly (a) and seasonal (b) variations of PM_{2.5} mass concentrations at Ieodo Ocean Research Station. Boxes represent inner quartile and the lines inside box denote median.

3. 2 PM_{2.5}의 질량 농도 분포

이어도 해양과학기지에서 2년 동안 총 79개의 PM_{2.5} 시료를 채취하였다. 결측치를 제외한 전체 평균은 $21.5 \pm 7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 최고농도는 $94.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 최저농도는 $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다(그림 3). 계절별로는 봄에 $34.8 \pm 26.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 여름에 $16.5 \pm 8.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 가을에 $19.7 \pm 12.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 겨울에 $19.8 \pm 16.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 분포가 나타났다. 2년간의 계절적인 변화에서, 봄철의 농도가 다른 계절에 비해 높은 경향을 보였으며 $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상의 농도 또한 2회 나타났다. 여름에는 가을과 겨울의 농도와 비슷한 중간값을 보였으나, 전체적으로 평균값은 타 계절에 비해 낮게 나타났다.

국내외 해안가 및 섬 지역에서 장기 측정된 PM_{2.5} 질량농도를 비교하였다(표 1). 이어도의 농도는 제주, 태안과 비슷한 수준을 보였으며, 해안가에 위치하면서 산업지역인 대만의 Linyuan지역 농도보다는 확연히 낮았다. 하지만 국지적인 오염원이 없음에도 청정지역인 아일랜드, 일본, 미국의 측정지역보다 2배 이상의 고농도를 보였다. 기존의 연구를 통해 제주도는 주변지역의 오염 영향을 주로 받는 것으로 알려져 있다. 이는 산업시설이 거의 없고 인구밀도가 적은데 반해 한국, 중국, 일본의 중앙에 위치하는 지리적여건 때문이다(강창희 등, 2003; Chen *et al.*, 1997). 이어도 또한 제주도와 비슷한 지리적 여건을 가지며 자체 오염원이 없기 때문에 외부오염원에 크게 영향을 받을 것으로 판단된다.

Table 1. Comparison with other PM_{2.5} concentrations at coastal sites.

Site	Period	Position	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Reference
Ieodo	2004.06 ~ 2006.06	Ocean	21.5 ± 17.0	This study
Taeon (Korea)	1998.05 ~ 1999.07	Coast	22.4	He <i>et al.</i> (2003)
Jeju (Korea)	2001.01 ~ 2001.12	Island	19.8	Kang <i>et al.</i> (2003)
Linyuan (Taiwan)	2002.12 ~ 2003.01	Island (Industry)	74.5 ± 14.6	Wang and Zhuang (2006)
Wicklow (Ireland)	2001.07 ~ 2002.12	Island	7.5	Yin <i>et al.</i> (2005)
Sado (Japan)	2001.09 ~ 2001.12	Island	8.9 ± 6	Cohen <i>et al.</i> (2002)
Alaska (USA)	1999.01 ~ 2003.06	Coast	5.8	Chimonas and Gessner (2007)

일반적으로 지표면에서 발생한 먼지층은 100 m에서 3,000 m 사이의 PBL (planetary boundary level)까지 상승하여 이동한다 (Stull, 1988). 지표면에서 발생한 먼지층은 라이다를 통해 약 3,000 m 고도에서도 관측되며, 중국 및 몽고에서 발생하는 먼지입자들은 대부분 PBL 상층고도까지 상승하는 것으로 알려져 있다 (Husar *et al.*, 2001; Murayama *et al.*, 2001; Sun *et al.*, 2001).

역궤적 분석을 위해 NOAA HYSPLIT4를 이용하여 1,500 m의 고도에 대해 6시간 간격으로 120시간 동안의 공기 거동을 살펴보았다 (Rolph, 2003). 2004년 6월 1일부터 2006년 7월 31일까지의 공기의 궤적을 SPSS를 이용하여 결측치를 제외한 755개의 자료에 대해 K-평균 군집분석을 실행하였다. 본 연구에서는 군집분석의 결과를 토대로 6개의 군집으로 공기궤적을 나누어 보았다 (그림 4). 군집별 농도 및

Fig. 4. Averaged trajectories of six clusters (top left) and individual trajectories.

Table 2. The results of cluster analysis of air mass trajectories for two years.

Cluster	Number of trajectories	Mass concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Month
NW1	70	17.1 ± 11.8	Apr
NW2	152	26.9 ± 23.6	Jan, Mar, Oct, Nov, Dec
NW3	234	20.4 ± 20.8	Jan, Apr, Jun, Aug
N	44	18.2 ± 9.0	Mar
SW	143	16.6 ± 8.4	Jun, Jul
E	112	15.7 ± 9.5	Jun, Oct

월 분포는 측정기간 동안의 역계적 중 75% 이상 같은 군집이 나타나는 자료를 선별하여 제시하였다. 각각의 군집개수는 NW3가 234개로써 전체 측정기간 중 가장 우세하게 나타났다. 전체적으로 군집E를 제외한 대부분의 공기는 중국대륙 및 연안을 거쳐 왔다. 6월, 10월에 특히 풍향의 변화가 심하여 북서, 남서, 동풍계열의 군집이 섞여있다(표 2). 9월의 경우 측정 횟수가 적어 특성을 파악하기는 어렵다. 군집별 $\text{PM}_{2.5}$ 의 질량농도는 NW2($26.9 \pm 23.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > NW3($20.4 \pm 20.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > N($18.2 \pm 9.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > NW1($17.1 \pm 11.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > SW($16.6 \pm 8.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > E($15.7 \pm 9.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)로 나타났다. 중국 동북부(NW2)에서 발생한 공기와 중국과 한반도 주변지역(NW3)에 오래 머무른 공기에서 가장 높은 농도를 보였다. 반면 태평양(E)에서 이동한 공기에서 가장 낮은 농도를 보였다. 몽골 서부와 러시아에서 유입되어 빠르게 이동한 공기보다 중국을 거쳐 이어도 주변에서 오래 머문 공기에서 더 높은 농도가 나타났다. 특히 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상의 농도가 나타났을 때, 대부분 공기가 중국 산둥(山東)반도 주변을 거쳐 운반되었다. 이 지역은 중국최대의 오염지역 중 하나로 대표도시인 진안의 경우 1998년에 세계에서 8번째로 대기오염이 심각한 도시로 선정되었다. 현재까지도 진안의 에너지원 중 70%가 석탄이며 그 양은 2004년 기준으로 7.0×10^6 톤에 달한다. 이로 인한 SO_2 배출량은 8.5×10^4 톤이며 TSP는 3.1×10^4 톤으로 중국에서도 가장 높은 수치이다(Yang *et al.*, 2007). 이어도에서 관측된 미세먼지는 공기의 이동경로 및 체류시간에 따라 그 농도를 달리 하였다. 해양지역보다 대륙지역을 거쳐 온 공기에서 고농도를 보였으며, 오랜 체류시간을 가진 공기가 고농도를 나타냈다. 특히 중국 공업지역에 많

Fig. 5. Seasonal variations of $\text{PM}_{2.5}$ mass (black line) and the fraction of westerlies between 236.25° and 348.75° (gray line) at leodo.

이 위치한 동북부 해안에서 천천히 이동한 오염공기가 고농도 현상에 기여함을 알 수 있다.

시료 측정 기간 동안 10분 평균된 풍향 자료를 이용하여, $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도와와의 관계를 살펴보았다. 결측치를 제외한 총 66개 시료의 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도에 대한 풍향 빈도를 계산하였다(그림 5). 풍향을 16개 구역으로 나누어 각각의 빈도수를 계산하여 계절별로 질량과의 상관성을 나타냈다. 상관계수는 0.799 ($P < 0.01$)로 나타났다. 계절에 따른 북서풍 및 서풍계열의 풍향 빈도와 질량변화는 매우 유사한 변화를 보였다. 측정기간 동안 봄철 강우빈도가 여름철과 비슷하게 나타났지만, 평균농도는 2배 가까이 차이가 났다. 따라서 이어도 기지의 $\text{PM}_{2.5}$ 농도는 풍향에 따른 오염물질의 이동이 가장 큰 영향을 주는 것으로 보인다. 특히 중국대륙에서 불어오는 바람과 밀접한 관련성이 있음이 나타났다.

3.3 $\text{PM}_{2.5}$ 의 수용성 이온 조성

2004년 12월부터 2005년 9월 사이 4회 채취된 32개 시료의 각 이온 성분별 농도 분석을 하였다. 이 기간 중 이온성분의 평균농도는 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 가 각각 $5.43 \pm 2.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.39 \pm 1.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 가장 높았다(표 3). 해염의 주요 성분인 Na^+ 와 Cl^- 는 0.699의 높은 상관계수를 나타냈으나, 농도는 $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 미만으로 낮았다. 이어도는 해안에 위치함에도 불구하고, 해염입자성분과 같은 1차 오염성분보다 광화학 반응 등에 의해 생성되는 2차 오염성분이 큰 농도비를 보였다. Na^+ 가 낮은 농도를 보였기 때문에 SO_4^{2-}

Table 3. Pearson correlation coefficients of ions and with mean concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Mean		SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	NO ₃ ⁻
16.9 ± 10.8	Mass	0.730 ¹	-0.113	0.616 ¹	0.083	0.352 ²	0.219	0.333	0.238
5.43 ± 2.30	SO ₄ ²⁻		-0.359 ²	0.891 ¹	0.044	0.533 ¹	-0.068	0.089	0.289
0.11 ± 0.16	Cl ⁻			-0.296	-0.007	-0.085	0.699 ¹	0.467 ¹	0.143
2.39 ± 1.50	NH ₄ ⁺				0.107	0.643 ¹	-0.069	0.044	0.402 ²
0.07 ± 0.05	Ca ²⁺					0.384 ²	-0.023	0.313	0.174
0.18 ± 0.15	K ⁺						-0.107	0.388 ²	0.716 ²
0.26 ± 0.18	Na ⁺							0.719 ¹	0.134
0.04 ± 0.02	Mg ²⁺								0.327
0.29 ± 0.57	NO ₃ ⁻								

1: $p < 0.01$, 2: $p < 0.05$

Table 4. The fraction (%) of each species against PM_{2.5} mass.

Period	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	Minor ¹	Others ²
04 Dec	45.9	0.7	13.6	1.6	3.2	35.0
05 Mar	28.1	2.3	14.7	1.3	2.5	51.1
05 Jun	31.6	1.0	13.0	2.8	3.1	48.5
05 Aug	29.1	1.8	12.0	2.4	2.9	51.8

1: Minor: Cl⁻, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺

2: Others: non-identified

의 대부분이 nss-SO₄²⁻임을 알 수 있다. SO₄²⁻와 NH₄⁺는 0.899의 높은 상관계수를 보였으며 질량농도와 매우 높은 상관성을 보였다. SO₄²⁻와 NH₄⁺와 같이 인위적으로 발생되어 대기 중 화학반응에 의해 이차적으로 생성되는 이온성분들의 농도가 높았다. 특히 석탄과 같은 화석연료에서 주로 발생하는 SO₂가 대기 중에서 광화학 반응에 의해 생성된 SO₄²⁻가 질량농도에 가장 높은 비중을 차지하였다. 30%가 넘는 SO₄²⁻의 비율은 중국 도시지역의 미세먼지 조성구와 유사한 형태이다(Xiaohong *et al.*, 2002). 이는 (NH₄)₂SO₄와 NH₄HSO₄와 같은 2차 에어로솔 성분이 PM_{2.5} 농도에 기여하는 주요성분임을 나타내며, NH₃와 SO₂의 배출량이 많은 지역으로부터 장거리 이동하면서 입자조성이 변화된 것으로 생각된다.

32개 시료의 각 이온 성분들을 월별로 평균하여 농도 및 백분율 변화를 나타내었다(표 4). 질량 농도는 봄철에 높았지만, 주요 성분인 SO₄²⁻ 이온은 상대적으로 낮은 성분비를 보였다. 반면 겨울철에 SO₄²⁻의 비율은 45.5%로 다른 기간에 비해 월등히 높았다. SO₄²⁻와 NH₄⁺의 당량비 또한 1.26으로 봄철의 0.79에 비해 월등히 높았다. 이는 겨울철 난방연료로

석탄의 사용량이 증가하면서 황산화물의 배출이 증가한 결과로 보인다(Song *et al.*, 2007). 겨울철을 제외하고 수용성 이온은 PM_{2.5}의 50% 정도를 구성하는 것으로 나타나 미검출 성분 또한 질량농도에 큰 기여를 하는 것으로 보인다. 따라서 고농도의 PM_{2.5} 조성 및 원인을 자세히 규명하기 위해서는 탄소, 금속성분 등에 대한 성분분석이 필요하다.

NO₃⁻ 이온은 PM_{2.5}의 주요 성분이지만 본 연구에서는 농도비가 대부분 3% 미만으로 나타났다. SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ 이온은 대부분 (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄, NaNO₃, NH₄NO₃, NaSO₄의 형태로 존재하게 된다. 이들의 화학 양론비를 이용하여 이론적 NO₃⁻ 농도를 계산하였다. 4회의 측정기간 동안의 이론값과 측정값의 차이를 손실량으로 하고 이를 당량비(ion balance)와 비교하였다(그림 6). 모든 NO₃⁻ 이온은 NH₄NO₃의 형태로 존재하고 모든 SO₄²⁻ 이온은 (NH₄)₂SO₄ 또는 NH₄HSO₄의 두 가지 형태로 존재한다고 가정하였다. 낮은 농도를 보이는 Na⁺ 이온은 무시하였다. 보통 PM_{2.5}는 수소이온에 의해 양이온 손실이 일어나고, 산성화가 되기 때문에 전체 이온성분 중 음이온이 양이온보다 높게 나타난다(Plessow *et al.*, 2005). 이어도의 경우, 12월에 측정된 음이온의 당량비가 비교적 높게 나왔다. 반대로 3월, 6월, 8월에 측정된 시료들은 대부분 음이온이 양이온에 비해 현저히 낮게 나타났다. NO₃⁻ 손실량이 클수록 전체 음이온의 비 또한 낮아지는 경향을 보였다. NO₃⁻ 이온은 증발로 인해 손실되기 쉽다. 여러 기상 요인 중 온도가 이러한 손실에 가장 큰 영향을 미치며 일반적으로 온도가 20°C 이상 지속될 때 많은 양의 NO₃⁻ 증발이 일어난다고 보고되었다(Schaap *et al.*, 2004). 이어도의

Fig. 6. Correlation between Ion balance ($[Cl^- + NO_2^- + NO_3^- + 2SO_4^{2-}] - [Na^+ + NH_4^+ + K^+ + 2Mg^{2+} + 2Ca^{2+}]$) and nitrate loss (calculated nitrates-observed nitrates) at Ieodo during December 2004 to August 2005 assuming that all sulfate existed as (a) 100% NH_4HSO_4 and (b) 100% $[NH_4]_2SO_4$.

경우 SO_4^{2-} 및 NH_4^+ 가 가장 높은 농도를 보였고 같은 2차오염인 NO_3^- 또한 상당량 존재하여 장거리 이동되어 온 $PM_{2.5}$ 의 전형적인 이온조성 분포를 나타냈으나, 체류기간 동안 온도상승에 의한 증발이 NO_3^- 의 낮은 농도 및 음이온 손실의 원인이 되었음을 추정할 수 있다.

3. 4 이어도 $PM_{2.5}$ 와 제주도 $PM_{2.5}$ 의 조성 비교

2005년 3월에 실시된 ABC-EAREX2005 동안 1시간 연속 측정된 $PM_{2.5}$ 이온자료(문광주 등, 2005)와

Fig. 7. Comparison of water soluble ion compositions at Ieodo (Left) with those at Gosan (Right).

이어도에서 15~16일, 19~20일, 23~24일, 28일 동안 총 4회 채취된 $PM_{2.5}$ 자료를 비교하였다(그림 7). 비교 기간 동안 전체 이온농도 변화의 경향성은 유사하였다. SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 는 전체이온의 59%와 27%로써 제주도의 45%와 18%보다 높았다. 측정기간 동안 1,000 m와 500 m의 고도에 대해 6시간 간격으로 72시간 동안 공기의 역계적 분석을 실시하였다(그림 8). 이 기간 동안 이어도와 고산의 공기케적은 대부분 유사한 거동을 보였지만, 28일의 경우, 다른 양상을 보였다. 이때 이어도의 NO_3^- 농도는 앞선 3회의 측정기간에 비해 매우 낮았으며 양이온도 대부분 NH_4^+ 으로 존재하였다. 이어도의 이온농도는 전체적으로 제주도에 비해 높게 나타났으며, 2차 오염원의 비율 또한 상대적으로 높았다. 지형학적으로 이어도가 제주도에 비해 중국의 영향을 더 크게 받기 때문

Fig. 8. Comparison of backward trajectories of air masses at Ieodo (I) and Gosan (G) for March 15, 20, 23 & 28.

에 농도가 상대적으로 높은 것으로 보인다.

4. 결 론

이어도 해양과학기지는 한국, 일본, 중국과 마주하는 공해상에 위치한다. 이 동북아시아의 배경대기지역에서의 입자성 물질의 거동을 살펴보기 위해 $PM_{2.5}$ 측정을 실시하였다. 연구기간 중의 $PM_{2.5}$ 에 대한 전체 평균은 $21.5 \pm 17.0 \mu g/m^3$, 최고농도는 $94.3 \mu g/m^3$, 최저농도는 $1.5 \mu g/m^3$ 로 나타났다. 이어도의 $PM_{2.5}$ 농도는 지역적인 오염원이 없음에도 다른 청정 배경지역에 비해 비교적 높은 수치를 나타내었다. 인위적 오염원인 SO_4^{2-} 와 NH_4^+ 가 높았으며 각각 $PM_{2.5}$ 질량의 32.2%, 14.2%로 나타났다. 장기간 측정으로 인해 NO_3^- 의 증발이 일어나 NO_3^- 는 낮은 농도를 보였다. 겨울철에 높은 SO_4^{2-} 농도는 중국 대도시 지역과 유사한 경향을 보였다. 이는 난방연료로써 석탄의 사용이 급격히 증가하기 때문이다. HYSPLIT 역궤적 분석, 주풍향 분석을 통해 이어도 지역 대기는 중국대륙을 거쳐 오는 공기 덩어리에 큰 영향을 받으며 $PM_{2.5}$ 농도 또한 서풍 계열의 바람과 밀접한 관련이 있음을 확인하였다. 이러한 결과로 이어도가 제주도보다 높은 농도를 보이면서도 유사한 농도변화를 띄는 것으로도 보여진다.

이어도 $PM_{2.5}$ 의 질량농도와 이온 조성을 통계 분석과 공기의 역궤적 분석을 실시하여 미세입자의 기원과 이동경로를 살펴보았다. 해양지역에 위치함에도 해염입자 등의 1차 오염성분에 비해 이차 오염성분이 상대적으로 높은 이온성분비를 나타냈고, 이는 한반도나 일본보다는 중국대륙을 거쳐 오는 장거리 이동 오염원에 상당한 영향을 받기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 한국해양연구원의 이어도지역 대기환경 자료 분석 및 변화 감시 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997~2001년

- 제주도 고산지역 $PM_{2.5}$ 미세분진의 오염 특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
- 문광주, 한진석, 공부주, 이민도, 정일록 (2005) ABC-EAREX-2005 기간 동안 제주도 고산지역 대기 중 가스상 및 입자상 물질의 분포특성, 한국대기환경학회지, 21(6), 675-687.
- Chen, L.L., G.R. Carmichael, M.S. Hong, H. Ueda, S. Shim, C.H. Song, Y.P. Kim, R. Arimoto, J. Prospero, D. Savoie, K. Murano, J.K. Park, H.G. Lee, and C. Kang (1997) Influence of continental outflow events on the aerosol composition at Cheju Island, South Korea, *Journal of Geophysical Research*, 102(D23), 28551-28574.
- Chimonas, M.R. and B.D. Gessner (2007) Airborne particulate matter from primarily geologic, non-industrial sources at levels below National Ambient Air Quality Standards is associated with outpatient visits for asthma and quick-relief medication prescriptions among children less than 20 years old enrolled in Medicaid in Anchorage, Alaska, *Atmospheric Research*, 103, 397-404.
- Cohen, D.D., D. Garton, E. Stelcer, T. Wang, S. Poon, J.Y. Kim, S.N. Oh, H.J. Shin, M.Y. Ko, F. Santos, L. Esquerre, V.T. Bac, P.D. Hien, and M. Uematsu (2002) Characterisation of $PM_{2.5}$ and PM_{10} fine particle pollution in several Asian regions, 16th Int. Clean Air Conf. Christchurch, NZ, 18-22 Aug 02.
- DeGaetano, A.T. and T.O.M. Doherty (2004) Temporal, spatial and meteorological variations in hourly $PM_{2.5}$ concentration extremes in New York City, *Atmospheric Environment*, 38, 1547-1558.
- He, Z., Y.J. Kim, K.O. Ogunjobi, and C.S. Hong (2003) Characteristics of $PM_{2.5}$ species and long-range transport of air masses at Taean background station, South Korea, *Atmospheric Environment*, 37, 219-230.
- 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 Northeastern Asia in summer 2002, *Atmospheric Environment*, 38, 1795-1800.
- Holler, R., S. Tohno, M. Kasahara, and R. Hitznerberger (2002) Long-term characterization of carbonaceous aerosol in Uji, Japan, *Atmospheric Environment*, 36, 1267-1275.
- Husar, R.B., D.M. Tratt, B.A. Schichtel, S.R. Falke, F. Li, D. Jaffe, S. Gasso, T. Gill, N.S. Laulainen, F. Lu, M.C. Reheis, Y. Chun, D. Westphal, B.N. Holben, C. Gueymard, I. McKendry, N. Kuring, G.C. Feldman,

- C. McClain, R.J. Frouin, J. Merrill, D. DuBois, F. Vignola, T. Murayama, S. Nickovic, W.E. Wilson, K. Sassen, N. Sugimoto, and W.C. Malm (2001) Asian dust events of April 1998, *Journal of Geophysical Research*, 106(D16), 18317-18330.
- 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, *Atmospheric Environment*, 33, 2751-2758.
- Murayama, T., N. Sugimoto, I. Uno, and K. Kinoshita (2001) Ground-based network observation of Asian dust events of April 1998 in east Asia, *Journal of Geophysical Research*, 106(16), 18345-18360.
- NARSTO (2003) Particulate Matter Science for Policy Makers: A NARSTO Assessment Chapter 3 (see <http://www.cgenv.com/Narsto/>).
- Ohara, T., H. Akimoto, J. Kurokawa, N. Horii, K. Yamaji, X. Yan, and T. Hayasaka (2007) An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980 ~ 2020, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7, 6843-6902.
- Plessow, K., G. Spindler, F. Zimmermann, and J. Matschullat (2005) Seasonal variations and interactions of N-containing gases and particles over a coniferous forest, Saxony, Germany, *Atmospheric Environment*, 38, 6995-7007.
- Rolph, G.D. (2003) Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Schaap, M., G. Spindler, M. Schulze, K. Acker, W. Maenhaut, A. Berner, W. Wieprecht, N. Streit, K. Muller, E. Brüggemann, X. Chi, J.-P. Putaud, R. Hitzinger, H. Puxbaum, U. Baltensperger, and H. ten Brink (2004) Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL, *Atmospheric Environment*, 38, 6487-6496.
- Song, Y., X. Tang, S. Xie, Y. Zhang, Y. Wei, M. Zhang, L. Zeng, and S. Lu (2007) Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing in 2004, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 124-130.
- Stull, R.B. (1998) An introduction Boundary Layer Meteorology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, ISBN: 90-277-2768-6.
- Sun, J.M., M.Y. Zhang, and T.S. Liu (2001) Spatial and temporal characteristics of dust storms in China and its surrounding regions, 1960 ~ 1999: relations to source area and climate, *Journal of Geophysical Research*, 106(D10), 10325-10333.
- Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, W. Zhang, Y. Sun, Z. Wang, and Z. An (2007) The evolution of chemical components of aerosols at five monitoring sites of China during dust storms, *Atmospheric Environment*, 41, 1091-1106.
- Wilson, W.E., J.C. Chow, C. Claiborn, W. Fusheng, J. Engelbrecht, and J.G. Watson (2002) Monitoring of particulate matter outdoors, *Chemosphere*, 49, 1009-1043.
- Xiaohong, Y., C.K. Chan, M. Fang, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa, K. He, and B. Ye (2002) The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 36, 4223-4234.
- Yang, L.X., D.C. Wang, S.H. Cheng, Z. Wang, Y. Zhou, X.H. Zhou, and W.X. Wang (2007) Influence of meteorological conditions and particulate matter on visual range impairment in Jinan, China, *Science of the Total Environment*, 383, 164-173.
- Yin, J., A.G. Allen, R.M. Harrison, S.G. Jennings, E. Wright, M. Fitzpatrick, T. Healy, E. Barry, D. Ceburnis, and D. McCusker (2005) Major component composition of urban PM₁₀ and PM_{2.5} in Ireland, *Atmospheric Research*, 78, 149-165.