

제주 고산 조대입자와 미세입자의 질량, 질산염, 황산염 변화와 고농도 특성

임세희 · 이미혜* · 이강웅¹⁾ · 강경식²⁾

고려대학교 지구환경과학과

¹⁾한국외국어대학교 환경학과

²⁾서울대학교 지구환경과학부

(접수일 : 2009년 11월 25일, 수정일 : 2010년 5월 24일, 게재확정일 : 2010년 7월 23일)

Source Signature of Mass, Nitrate and Sulfate in Supermicron and Submicron Aerosols at Gosan Superstation on Jeju Island

S. H. Lim, M. Lee*, G. Lee¹⁾, and K. S. Kang²⁾

Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University

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

²⁾ *School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University*

(Received : 25 November 2009, Revised : 24 May 2010, Accepted : 23 July 2010)

Abstract : Aerosol particles with different size-cuts (PM_{10} , $PM_{2.5}$, and $PM_{1.0}$) were collected at Gosan Superstation on Jeju Island from August 2007 to June 2008. Mean concentrations of PM_{10} , $PM_{2.5}$ and $PM_{1.0}$ were $29.28 \mu\text{g m}^{-3}$, $17.83 \mu\text{g m}^{-3}$, and $14.30 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. Soluble ions comprised 45.7%, 53.9%, and 60.3% of the total mass of PM_{10} , $PM_{2.5}$, and $PM_{1.0}$, respectively. While sulfate was the most dominant species of fine mode ($PM_{1.0}$), nitrate was enriched in coarse mode ($PM_{1.0-10}$). When the concentrations of coarse mode particles were greatly increased, nitrate tended to be enhanced in coarse mode with high calcium but low sulfate concentrations. During the high $PM_{1.0}$ events, however, nitrate was increased with sulfate at fine mode. Particularly, nitrate concentrations were substantially enhanced during high particle episodes, leading high ratios of nitrate to sulfate in air under northwest wind during wintertime. On the other hand, the levels of nitrate were lower than those of sulfate at average particle concentrations. The backward air mass trajectories indicated that nitrate concentrations were elevated in air arriving Gosan passing through Santung peninsula or near South Korea.

Key words: PM_{10} , $PM_{2.5}$, $PM_{1.0}$, Supermicron Aerosol, Submicron Aerosol, Nitrate, Sulfate, Gosan Superstation.

1. 서 론

에어로졸은 태양빛이 지표에 다다르기 전에 이를 반사시켜 지표의 냉각화에 기여한다 (IPCC, 2007). 지역적 범위에서 에어로졸의 복사강제력은 온실가스보다 그 영향력이 크다(Ramanathan and Feng, 2009). 특

히 submicron 에어로졸은 직접적으로는 태양빛을 흡수, 산란시킬 뿐 아니라 구름 응결핵으로서의 역할을 하며 간접적으로도 기후에 영향을 미친다.

그러나 이러한 에어로졸의 직간접적인 영향에 있어 여전히 불확실성이 존재한다. 에어로졸의 광학 기여도는 각기 다른 입경과 굴절 정도를 가지는 조성에 따라 다르다 (Brasseur et al., 1999). 그러므로 에어로졸의 조성 규명은 중요하고 특히 주요 조성인 황산염과 질산염 등의 관측 자료를 바탕으로 한 이해가 필수적이다 (Lee et al., 2007). SO_2 에 의해 형성되는 황산염에 의한 기후 냉각효과는 이미 잘 알려져 있다

†Corresponding Author: M. Lee, 643 Asan Science Building, 5Ga, Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul, 136-701, Korea
Phone : +82-02-3290-3178
E-mail : meehye@korea.ac.kr

(Charlson et al., 1990). 일반적으로 질산염에 의한 기후 효과는 황산염에 비하여 작은 것으로 알려져 있지만 질산염에 관한 물리화학적인 이해도는 낮은 편이다. 또한 아시아를 제외한 여러 지역에서의 SO₂ 농도 감소로 황산염에 의한 복사강제력이 줄고 있으나 질산염 농도의 증가에 따라 그 효과가 상쇄되고 있다 (Liao and Seinfeld, 2005).

중국의 풍하 지역에 위치하여 중국으로부터 장거리 이동된 오염물질에 영향을 받는 우리나라에서 기후변화와 대기오염을 관찰하기 위해서는 시간적으로 사계절을 포함하는 주요 성분들의 관측이 요구된다. 또한 장거리 이동된 각기 다른 성분들의 발생원을 보다 정확하게 추적하기 위하여 우리나라 내부에서의 인위적인 영향이 적은 배경대기지역에서의 연구가 필수적이다.

제주도 고산 배경 대기 측정소가 1991년 설립되어 다양한 연구가 수행되었고 최근 활발한 연구가 진행되고 있다 (Lee et al., 2007; Kim and Kim, 2008; Moon et al., 2008). 그러나 기존 연구는 주로 과거에는 PM₁₀과 최근에는 PM_{2.5}에 집중되었으며 PM₁₀과 같은 submicron 에어러졸의 관측은 매우 미미하였다 (임세희, 2009). 기후변화의 복사강제력 결정에 에어러졸의 입경은 매우 민감한 요소이고 (Ten Brink et al. 2009), 특히 오염에 의한 에어러졸이 기후변화에 미치는 영향과 그 기작을 이해하기 위해서는 submicron 에어러졸 연구가 필수적이다. 또한 수 년도에 걸쳐 여러 차례의 집중 관측이 수행되기도 하였으나 장기간의 상시 관측 자료의 부족으로 에어러졸의 영향 파악에 앞서 기상 요소와 같은 자연적 변동 요인을 이해하는 데도 한계가 있었다. 미국, 유럽, 일본 등 선진국에서는 이미 PM₁₀ 측정이 활발히 이루어지고 있고 (Zhang et al., 2005; Cozic et al., 2008; Saitoh et al., 2008; Prodi et al., 2009) 최근 히말라야 네팔에서도 PM₁₀ 측정이 수행되었다 (Decesari et al., 2009).

본 연구에서는 제주도 고산 배경 농도 측정소에서 2007년 8월부터 2008년 6월까지 약 1년 간 PM₁₀, PM_{2.5}와 PM_{1.0}을 채취, 분석하여 그 결과를 바탕으로 제주도 에어러졸의 입경별 화학조성 특성을 이해하고자 한다. 특히 질량농도 중 가장 높은 함량비를 차지하는 질산염과 황산염의 입경별 농도 분포와 고농도사례 특성을 파악하고자 한다.

2. 측 정

약 10 m 높이의 철재 탑에 low volume sampler (16.7LPM)를 장착하였다. 테플론으로 코팅된 알루미늄 싸이클론(URG, USA)을 이용하여 각 10 μ m, 2.5 μ m와 1.0 μ m 세 세트의 시료를 37 mm 테플론 필터에 채취하였고 (Pall Copr.) dry gasmeter로 누적유량을 측정하였다.

2007년 8월부터 2008년 6월까지 약 1년 간 시료를 채취하였다. 오전 09시에서 익일 오전 09시까지 24시간 동안, 6일에 한 번 상시관측을 기본으로 황사와 같은 사례시에는 시료 채취가 추가로 이루어졌다. PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{1.0}을 한 세트로 하여 총 37 세트를 채취하였으며 (PM_{2.5} 이온성분은 36개) 채취된 월별 시료의 개수는 Table 1과 같다. 여름철에는 잦은 강우로 인하여, 겨울철에는 강설 또는 강풍으로 인하여 시료를 일정 간격으로 채취하지 못하였다. 또한 봄과 겨울철의 경우 사례일에 추가적인 시료채취가 이루어져 월별 시료의 개수 차이가 발생하였다.

질량은 검출한계 0.01 mg 의 저울(Denver instrument)로 측정하였고 이온 크로마토그래피(Ion Chromatography, Waters 626 system)로 수용성 이온성분 (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)을 분석하였다. 냉동 보관한 필터를 상온에서 녹인 후, 초순수 19 ml와 메탄올 1 ml를 섞어 필터에서 수용성 이온성분을 용출하였다. 각 이온성분의 검출한계는 Table 2와 같다. 분석 과정에 관한 자세한 내용은 임세희 (2009)에 기술되어 있다.

Table 2. Detection limits for water soluble ions (unit in ppm)

Species	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
D.L.	0.02	0.05	0.09	0.01	0.06	0.01	0.00	0.01

Table 3. Mass concentrations of PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{1.0} (unit in μ g m⁻³)

	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM _{1.0}
Mean	29.28	17.83	14.3
Max.	69.76	39.17	29.51
Min.	7.52	3.94	1.26
S.D.	14.55	9.18	7.9

Table 1. The number of sample sets of PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{1.0} taken from Aug. 2007 to Jun. 2008

Year	2007					2008						total
	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.*	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	May.	Jun.	
No.	1	0	5	4	2	5	3	4	8	4	1	37

*One PM_{2.5} sample was missing.

3. 결과 및 고찰

3.1 PM₁₀, PM_{2.5}와 PM_{1.0}의 질량과 이온 조성 특성

PM₁₀, PM_{2.5}와 PM_{1.0}의 평균 질량농도는 각각 29.28 μg m⁻³, 17.83 μg m⁻³, 14.30 μg m⁻³이었다 (Table 3). PM₁₀ 중 PM_{2.5}는 60.9%, PM_{1.0}은 48.4%를 차지하였고 PM_{2.5} 중 PM_{1.0}은 80.2%를 차지하였다.

질량에 대한 수용성 이온성분 함량 비는 PM₁₀에서 45.7%, PM_{2.5}에서 53.9%, PM_{1.0}에서 60.3%로 작은 입경으로 갈수록 증가하였다. PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{1.0} 중 황산염 평균 농도는 각각 5.81 μg m⁻³, 5.64 μg m⁻³, 4.68 μg m⁻³, 질산염 평균 농도는 2.50 μg m⁻³, 1.23 μg m⁻³, 0.75 μg m⁻³이었다 (Table 4). PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{1.0} 질량 중 황산염은 각각 19.9%, 30.7%, 37.4%로 미세입자로 갈수록 높았으며, 질산염은 각각 8.5%, 7.3%, 5.6%로 조대입자로 갈수록 높았다. 나머지 토양과 해염 기원 성분들도 조대입자에서 농도가 높아지는 경향을 나타내었다.

PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{1.0} 질량농도의 월별 분포를 살펴보면 (Fig. 1), 모두 봄과 겨울에 높았다. 봄철 고산의 오염과 황사사례를 분석한 Song et al. (2010)에 의하면 입자상 물질 고농도사례는 모두 고기압의 영향권 하에서 발생하였고 대기의 수직 혼합이 잘 이루어지는 상태에서 에어러졸의 생성과 성장이 관측되었다. PM₁₀은 5월, PM_{2.5}와 PM_{1.0}은 2월에 최고농도가 관측

되었다. PM₁₀은 황사의 영향으로 5월에 최고값을 보였으나 중간값은 높지 않고 큰 편차를 보였다. 반면 PM_{1.0}은 5월에 비교적 낮았다. 결과적으로 PM_{1.0}을 기준으로 PM_{1.0-10}이 5월에 최고값을 나타냈으며 편차가 가장 커서 조대입자의 특성, 즉 황사의 영향을 가장 분명하게 보여주는 인자로 여겨진다. 한편 PM_{1.0} 질량의 6월 고농도는 1회 시료로 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺ 농도가 상대적으로 매우 높아 인위적 영향은 적은 것으로 보인다. 각 이온 성분들의 월 분포에서도 질량농도와 마찬가지로 질산염과 황산염을 포함한 모든 이온성분들의 농도 역시 봄과 겨울에 높았다. 질산염은 2월에, 황산염은 3월에 최고농도를 나타내었다. 하지만 질산염은 PM_{1.0} 보다는 PM₁₀에서, 황산염은 PM₁₀ 보다는 PM_{1.0}의 농도가 월등히 높아 질산염과 황산염의 거동이 조대입자와 미세입자에서 확연하게 구분됨을 보였다.

3.2 조대입자와 미세입자의 고농도사례 특성

위에서 보였듯이 에어러졸 고농도 사례는 황사의 영향이 크며 황사의 특징은 PM_{1.0-10} 입경에서 잘 나타났다. 따라서 조대입자 (super-micron) PM_{1.0-10}와 미세입자 (sub-micron) PM_{1.0}로 분류하여 질량과 질산염, 황산염의 고농도사례 (상위 10%ile) 특성을 살펴보았다. 조대입자와 미세입자 질량의 상위 10%ile 평균농도는 33.76 μg m⁻³와 26.99 μg m⁻³, 질산염이 3.90 μg m⁻³와 2.51 μg m⁻³, 황산염이 2.20 μg m⁻³와 10.51 μg m⁻³로

Table 4. Concentrations and mass fractions of water soluble ions in PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{1.0} (Continued..)

Summary of a)concentrations and b)mass fractions								
	PM ₁₀							
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Mean	1.06	2.50	5.81	0.93	1.51	0.37	0.25	0.31
Max	3.54	8.87	14.41	2.10	2.99	0.89	0.53	0.88
Min	0.10	0.30	0.63	0.25	0.27	0.06	0.10	0.05
S.D.	0.89	1.79	3.49	0.50	0.71	0.21	0.12	0.21
	PM _{2.5}							
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Mean	0.17	1.23	5.64	0.27	1.46	0.32	0.09	0.13
Max	0.76	5.44	14.02	0.72	2.90	0.87	0.19	0.71
Min	0.05	0.13	0.53	0.11	0.32	0.08	0.00	0.03
S.D.	0.14	1.12	3.66	0.15	0.70	0.19	0.04	0.12
	PM _{1.0}							
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Mean	0.24	0.75	4.68	0.17	1.33	0.29	0.03	0.03
Max	5.57	4.14	12.33	2.30	2.81	0.74	0.07	0.11
Min	0.02	0.04	0.42	0.04	0.26	0.03	0.01	0.01
S.D.	0.90	0.82	3.16	0.37	0.65	0.17	0.02	0.02

Table 4. Concentrations and mass fractions of water soluble ions in PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{1.0}

Summary of a) concentrations and b) mass fractions

		PM ₁₀						
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Mean	4.71	8.45	19.87	3.94	5.48	1.27	1.01	1.00
Max	20.81	19.79	33.51	11.97	8.20	2.06	2.60	1.70
Min	0.24	2.50	5.32	0.85	1.50	0.45	0.40	0.38
		PM _{2.5}						
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Mean	1.50	7.30	30.74	2.02	8.75	1.92	0.62	1.03
Max	10.85	27.44	56.03	7.11	16.09	4.58	1.91	9.67
Min	0.20	0.79	7.57	0.43	4.45	0.68	0.04	0.20
		PM _{1.0}						
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Mean	1.50	5.56	37.36	1.28	11.71	2.28	0.29	0.31
Max	21.31	24.08	69.10	8.80	59.27	6.86	1.29	1.07
Min	0.26	0.40	5.38	0.31	3.36	0.42	0.04	0.05

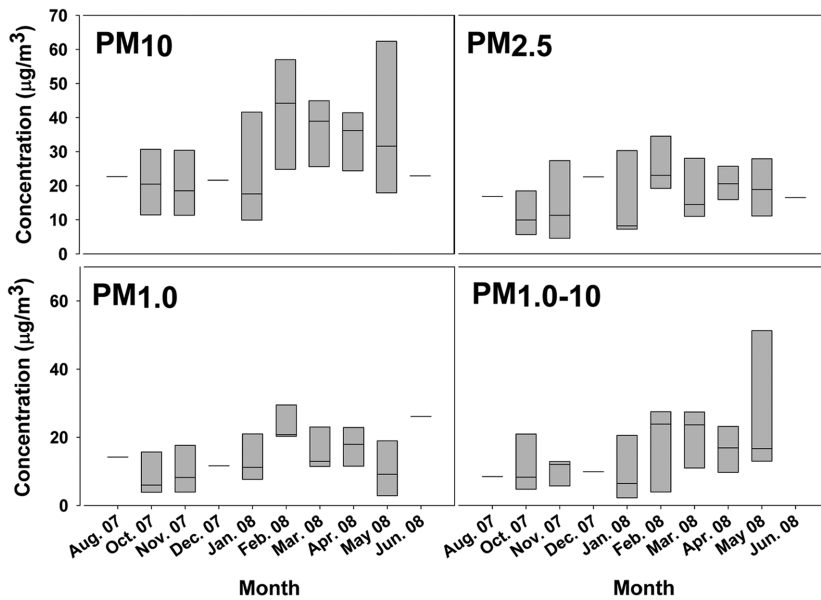


Fig. 1. Monthly variations of PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{1.0}, and PM_{1.0-10} concentrations. The top line and the bottom line of the box mean 10%ile value and 90%ile value of each month, respectively.

질산염은 조대입자와, 황산염은 미세입자와의 연관성이 확실하게 나타났다 (Table 5).

조대입자 질량농도는 황사의 영향을 받은 2008년 5월 30일에 최고농도를 나타내었다 (62.22 µg m⁻³). 이때 Ca²⁺ 역시 최고농도인 0.86 µg m⁻³가 관측되었고 질산염은 평균 (1.74 µg m⁻³) 보다 높은 2.70 µg m⁻³, 황산

Table 5. Mean concentrations of upper 10%ile of mass, nitrate and sulfate in PM_{1.0-10} and PM_{1.0} (unit in µg m⁻³)

	Mass	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
PM _{1.0-10}	33.76	3.90	2.20
PM _{1.0}	26.99	2.51	10.51

염은 평균 ($1.13 \mu\text{g m}^{-3}$)과 유사한 $1.40 \mu\text{g m}^{-3}$ 이었다.

고산에서 수행된 다른 연구에서도 TSP(Total Suspended Particles) 중 질산염 농도가 nss-Ca^{2+} (non sea salt- Ca^{2+}) 과 nss-Mg^{2+} (non sea salt- Mg^{2+}) 같은 이온성분과 높은 상관관계를 보였다 (Kim and Kim, 2008). 질산염은 가스상 HNO_3 의 반응에 의하여 형성되기 때문에 높은 알칼리도를 지닌 입자 (광물입자 혹은 해염입자)와의 반응에 의한 생성이 용이하다고 알려져 있다 (Zhang et al., 2000). 또한 광물입자에서 HNO_3 의 중화는 탄산염과의 반응에 의하여 일어나는 것으로 보고되었다 (Galindo et al., 2008).

조대입자에서 질량, 질산염, 황산염 농도가 모두 함께 높아졌던 (상위 10%ile) 날은 없었고, 유일하게 2008년 2월 20일에 질량과 질산염의 고농도가 함께 관측되었다. 이 날 조대입자 뿐 아니라 미세입자에서도 질산염의 최고농도가 관측되었으며 미세입자의 질량과 황산염 농도 역시 상위 10%ile 사례에 해당되었다. 따라서 조대입자의 고농도사례 발생은 질산염의 영향이 크다. 조대입자에서 황산염의 농도는 낮기 때문에 질산염의 농도가 높지 않으면 고농도발생이 어려울 것이다. 또한 위에서 언급된 질산염의 광물친화성으로 인해 조대입자가 질산염과의 관련성이 높을 수 있다.

미세입자에서 질량, 질산염, 황산염 농도의 상위 10%ile는 부분적으로 중복되어 나타났다. 미세입자는 주로 인위적으로 기원하고 기체상으로 배출되어 변환 과정을 겪으면서 생성된다. 따라서 생성원과 변화과정이 비슷하기 때문에 질량, 질산염, 황산염의 고농도가 함께 나타나는 것으로 여겨진다. 질산염은 조대입자의 고농도를 결정하는데 중요한 역할을 할 뿐만 아니라, 2월 20일 사례처럼 미세입자 고농도 발생에도 큰 역할을 한다. 즉 동북아시아 지역은 황산염 농도가 높으므로 미세입자 중 질산염 농도가 입자상 물질의 고농도 사례를 결정하는데 중요하다고 볼 수 있다.

3.3 질산염과 황산염의 거동 특성

조대입자 ($\text{PM}_{1.0-10}$)와 미세입자 ($\text{PM}_{1.0}$) 각각에 대해 질산염에 대한 황산염 농도비의 상하위 10%ile 사례를 살펴보았다. 질산염 / 황산염의 상하위 10%ile 평균에는 질산염과 황산염의 입경별 농도 분포의 경향이 그대로 반영되었다. 즉 상위 10%ile 평균은 조대입자와 미세입자에서 각각 5.21과 1.08, 하위 10%ile 평균은 각각 0.38 과 0.02로 미세입자보다 조대입자의 상하위 10%ile 값이 모두 높았다.

조대입자와 미세입자 모두 상위 10%ile은 주로 겨울철에 관측되었고 하위 10%ile은 봄철과 겨울철에 관찰되었다. 상하위 10%ile은 각 네 번의 사례를 포함하는데, 상위 10%ile 사례 발생시의 주 풍계는 조대입자는 북동풍 2회와 북서풍 2회, 미세입자는 북서

Table 6. Characteristics of upper 10%ile and lower 10%ile of the ratios of nitrate to sulfate (unit in $\mu\text{g m}^{-3}$)

Wind	Upper 10%ile		Lower 10%ile	
	NW	SE	NW	SE
Mode	$\text{PM}_{1.0-10}$	$\text{PM}_{1.0}$	$\text{PM}_{1.0-10}$	$\text{PM}_{1.0}$
Frequency	2	2	3	3
Mass	17.24	24.92	9.76	13.07
NO_3^-	3.61(21.0%)	3.29(13.2%)	0.83(8.5%)	0.08(0.6%)
SO_4^{2-}	0.77(4.5%)	8.27(33.2%)	2.13(21.8%)	5.57(42.7%)
NH_4^+	0.20(1.2%)	2.37(9.5%)	0.38(3.9%)	1.32(10.1%)
Ca^{2+}	0.37(2.2%)	0.06(0.2%)	0.12(1.2%)	0.03(0.2%)

풍 2회와 북풍, 북동풍 각 1회로 나타났다. 반면 하위 10%ile 사례 발생시의 주 풍계는 조대입자는 남동풍 3회와 북서풍 1회, 미세입자는 북서풍 3회와 남동풍 1회로 나타났다. 즉 상위 10%ile 사례는 조대입자와 미세입자 모두 북서풍계에서, 하위 10%ile 사례시 조대입자는 남동풍, 미세입자는 북서풍에서 주로 나타났다 (Table 6). 상하위 10%ile 사례 모두 북서풍일 때 질량농도가 높았다. 37개의 전체 시료 중 북서풍계 시료의 조대입자와 미세입자 평균 질량농도는 $19.76 \mu\text{g m}^{-3}$ 와 $15.22 \mu\text{g m}^{-3}$ 로 조대입자에서 높았는데, 상하위 10%ile 사례의 경우 조대입자보다 미세입자에서 높았다.

상위 10%ile 사례의 북서풍계 조대입자와 미세입자의 질산염 평균농도 ($3.61 \mu\text{g m}^{-3}$ 와 $3.29 \mu\text{g m}^{-3}$)는 북서풍계 전체시료의 평균농도 ($2.23 \mu\text{g m}^{-3}$ 와 $0.95 \mu\text{g m}^{-3}$) 보다 높았는데 특히 미세입자의 증가율이 컸다. 상위 10%ile 사례의 북서풍계 미세입자의 황산염 평균농도 ($8.27 \mu\text{g m}^{-3}$)도 북서풍계 전체 시료 평균농도 ($5.38 \mu\text{g m}^{-3}$) 보다 높았다. $\text{PM}_{1.0}$ 미세입자는 겨울철에 인위적 오염물질에 의한 오염 사례 발생에 주도적인 역할을 하는 것으로 보여진다. Galindo et al. (2008) 역시 겨울철에 인위적 영향으로 인하여 미세입자의 농도가 증가하고 쉽게 제거되지 않아 고농도 사례일에 조대입자보다 미세입자의 농도 증가율이 높음을 밝혔다.

PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 와 $\text{PM}_{1.0}$ 전체 시료의 질산염과 황산염의 상관관계를 살펴보았을 때, 북서풍계열에서는 모든 입경에서 질산염이 황산염보다 상대적으로 높은 농도를 보였다. 질산염 농도는 온도가 높을 때 HNO_3 로의 휘발손실 때문에 온도에 민감하다고 알려져 있다 (Chang et al., 2000). 본 연구기간에 북서풍은 온도가 낮은 1월부터 5월과 12월에 주풍으로 나타났다 (단, 3월부터 북서풍의 영향이 줄어들면서 5월은 북서풍과 남동풍이 비슷한 비율로 불어왔다). 따라서 북서풍계에서 높은 질산염 농도는 온도의 영향이 큰 것으로 간주된다.

조대입자의 하위 10%ile 사례는 남서풍계에서 관측되었다. 이 때 조대입자의 평균 질량농도 ($9.76 \mu\text{g m}^{-3}$)는 남동풍계 전체 시료의 조대입자 평균 질량농도 ($13.06 \mu\text{g m}^{-3}$)보다 낮았으며 질산염 ($0.83 \mu\text{g m}^{-3}$)도 평균 ($1.40 \mu\text{g m}^{-3}$)보다 낮았다. 그러나 황산염 ($2.13 \mu\text{g m}^{-3}$)은 평균 ($1.63 \mu\text{g m}^{-3}$)보다 높아 하위 10%ile 사례일로 구분된 것으로 보인다. 황산염은 주로 액상에서의 반응에 의해 변환되므로 공기가 남동풍을 따라 바다에서 느리게 이동되어온 경우, 습도가 높고 반응시간이 길어 농도가 높아질 수 있다. 그러나 질산염의 생성은 기체상 반응에 의존적이기 때문에 이동시간이 길어짐에 따라 배출원 (source)에서 멀어지며 농도가 낮아졌을 수 있다.

질산염/황산염 비의 상하위 10%ile 사례시 공기의

5일간 역궤적을 분석하였다 (Fig. 2). 상위 10%ile의 경우 조대입자와 미세입자에서 모두 북서풍계 바람이 불어올 때 중국 산둥반도를 거쳐 오거나 우리나라를 지나왔다. 하위 10%ile 사례의 경우 공기궤는 중국 북서부 지역을 지나 바다에서 정체되며 느리게 이동해왔다. 즉 질산염과 황산염은 대체로 공기가 아시아대륙 북서쪽으로부터 산업지역을 거치며 이동해올 때 증가하는 경향을 보였다. Streets (2003)는 중국의 SO_2 와 NO_x 농도는 아시아대륙의 전체 농도의 59.5%와 42.5%를 차지한다고 보고하였다. 특히 내부의 인위적 오염원이 적은 고산의 질산염과 황산염 농도는 아시아대륙의 영향을 크게 받은 것으로 보인다.

상위 10%ile 사례는 질량, 질산염, 황산염의 고농도 사례일과 다수 일치하였다. 그러나 하위 10%ile 사례

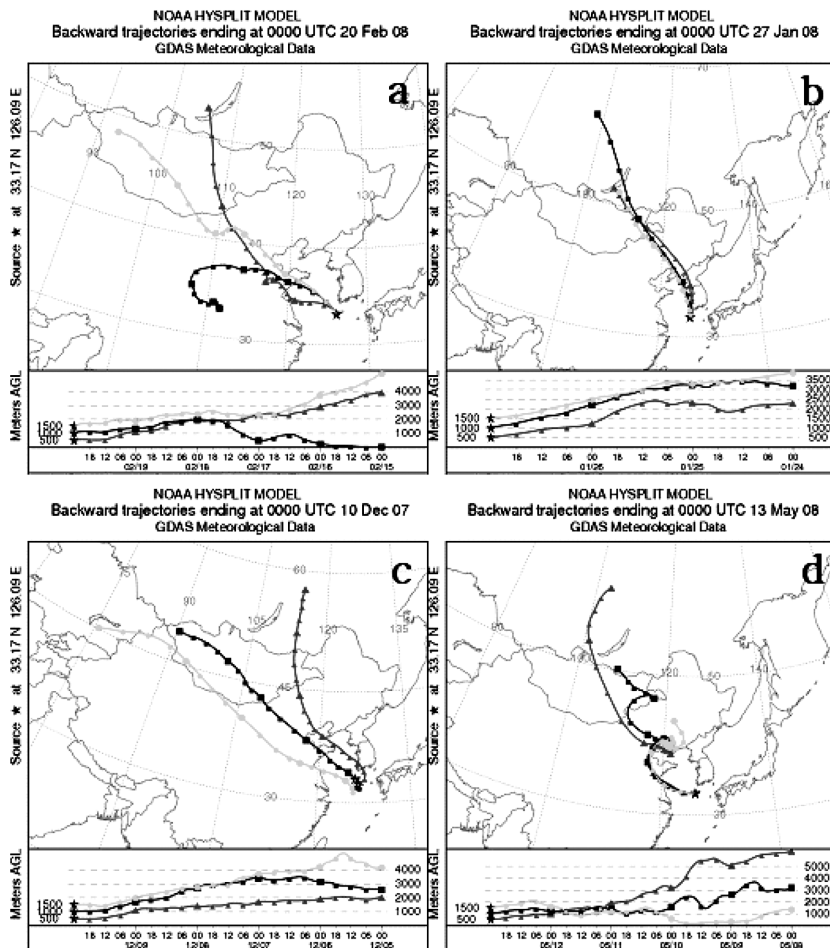


Fig. 2. Backward trajectories of air mass at 500m, 1000m and 1500m for a: upper 10%ile of nitrate to sulfate in $\text{PM}_{1.0-10}$ (2008.2.20 00:00 UTC), b: upper 10%ile of nitrate to sulfate in $\text{PM}_{1.0}$ (2008.1.27 00:00 UTC), c: lower 10%ile of nitrate to sulfate in $\text{PM}_{1.0-10}$ (2007.12.10 00:00 UTC), d: lower 10%ile of nitrate to sulfate in $\text{PM}_{1.0}$ (2008.5.13 00:00 UTC).

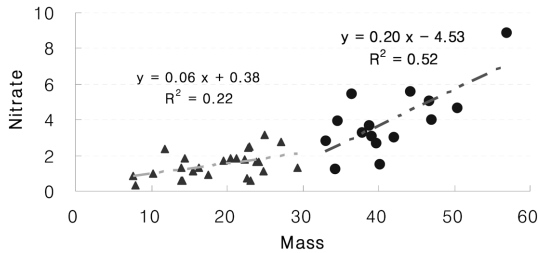


Fig. 3. Correlation of PM₁₀ mass and PM₁₀ nitrate for low mass(≤ mean mass) and high mass(≥ mean mass) days.

는 황산염의 농도는 상대적으로 높지만 질량과 질산염은 대체로 평균 이하로 낮아 비교적 깨끗한 공기를 반영하였다. 즉 고산 지역은 일반적으로 질산염보다 황산염의 농도가 높지만 고농도 사례시에는 상대적으로 질산염의 농도가 크게 증가하였다. 특히 조대입자에 주로 존재하는 질산염이 고농도사례의 경우 미세입자에서도 높은 함량을 나타내었다. PM₁₀ 평균 (29.28 μg m⁻³)을 기준으로 질량과 질산염의 상관성을 살펴보았을 때, PM₁₀ 평균 이하일 때는 질산염과의 상관성이 보이지 않지만 PM₁₀ 평균 미만일 때는 질산염과의 상관성(R²=0.52)이 높게 나타났다 (Fig. 3). 그러나 PM_{2.5}와 PM_{1.0}에서는 이러한 관계가 뚜렷하게 나타나지 않았고, 일부 사례일에서만 질량과 질산염의 농도 증가가 함께 관측되었다. 따라서 고산 지역의 고농도 사례는 질산염의 영향이 큰 것으로 나타났다.

4. 결 론

2007년 8월부터 2008년 6월까지 약 1년 간 제주도 고산에서 PM₁₀, PM_{2.5}와 PM_{1.0}의 수용성 이온성분을 측정하였다. PM₁₀, PM_{2.5}와 PM_{1.0}의 평균 질량농도는 각각 29.28 μg m⁻³, 17.83 μg m⁻³, 14.30 μg m⁻³이었고 PM₁₀ 중 PM_{2.5}는 60.9 %, PM_{1.0}은 48.4 %를 차지하였고 PM_{2.5} 중 PM_{1.0}은 80.2 %를 차지하였다. 질량에 대한 수용성 이온성분 함량 비는 PM₁₀에서 45.7 %, PM_{2.5}에서 53.9 %, PM_{1.0}에서 60.3 %로 작은 입경으로 갈수록 증가하였다.

질산염은 조대입자 (PM_{1.0-10})에서 농도가 높은 반면 황산염은 미세입자 (PM_{1.0})에서의 농도가 월등히 높았다. 한편 조대입자의 질량 최고농도는 황사의 영향권에 있을 때 나타났으며 이 때 Ca²⁺의 최고농도와 질산염의 고농도가 관측되었다. 미세입자의 질량 고농도 사례시에는 질산염과 황산염 모두 고농도가 관측되었다. 한편 풍계와 공기궤적분석 결과, 질산염은 겨울철 우리나라 근처와 중국 산둥반도를 지나올 때, 황산염은 중국 북서부 지역을 지나올 때 보다 높은 농

도를 나타내었다.

질산염/황산염의 상위 10%ile 사례는 질량, 질산염, 황산염의 고농도 사례일을 다수 포함한 반면, 하위 10%ile 사례시 질량과 질산염은 대체로 평균 이하의 농도를 나타내어 비교적 깨끗한 공기를 반영하였다. 즉 고산 지역의 에어러졸 고농도 발생은 질산염과의 관계가 컸다. 이는 에어러졸의 고농도 발생에 질산염의 역할이 상대적으로 중요함을 시사한다.

감사의 글

본 연구는 기상지진기술개발과제 (CATER 2007-3204)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

임세희, 2009: Source Signature of Ions and Carbonaceous Compounds in Submicron and Supermicron Aerosols at Gosan-super site, Jeju, South Korea. 고려대학교 석사학위논문.

Brasseur, Guy P., John J. Orlando, and Geoffrey S. Tyndall, 1999: Atmospheric Chemistry and Global Change. Oxford University Press., Oxford, UK, 654pp.

Chang, M. C., C. Sioutas, S. Kim, H. Gong Jr. and W. S. Linn, 2000: Reduction of nitrate losses from filter and impactor samplers by means of concentration enrichment. *Atmos. Environ.*, **34**(1), 85-98.

Charlson, R. J., 1990: Sulphate Aerosol and Climate. *Nature*, **348**(6296), 22.

Cozic, J., Verheggen, B., Weingartner, E., Crosier, J., Bower, K. N., Flynn, M., Coe, H., Henning, S., Steinbacher, M., Henne, S., Collaud Coen, M., Petzold, A., and Baltensperger, U., 2008: Chemical composition of free tropospheric aerosol for PM1 and coarse mode at the high alpine site Jungfraujoch, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 407-423.

Decesari, S., Facchini, M. C., Carbone, C., Giulianelli, L., Rinaldi, M., Finessi, E., Fuzzi, S., Marinoni, A., Cristofanelli, P., Duchi, R., Bonasoni, P., Vuillermoz, E., Cozic, J., Jaffrezo, J. L., and Laj, P., 2009: Chemical composition of PM₁₀ and PM₁ at the high-altitude Himalayan station Nepal Climate Observatory-Pyramid (NCO-P) (5079 m a.s.l.), *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **9**, 25487-25522.

Galindo, N., J. F. Nicolas, E. Yubero, S. Caballero, C. Pastor and J. Crespo., 2008: Factors affecting levels of aerosol sulfate and nitrate on the Western Mediterranean coast.

- Atmos. Res.*, **88(3-4)**, 305-313.
- IPCC, 2007: Climate Change 2007- Mitigation of Climate Change, Working Group III Contribution to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. edited by: B. Metz, O. Davidson, P. Bosch, R. Dave, L. Meyer, *Cambridge Univ. Press*, Cambridge, UK, 851pp.
- Kim, N. K. and Kim, Y. P., 2008: Major factors affecting the ambient particulate nitrate level at Gosan, Korea. *Atmos. Res.*, **90(2-4)**, 104-114.
- 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.-Atmospheres*, **112(D22S29)**, doi:10.1029/2006JD008210.
- Liao, H. and J. H. Seinfeld, 2005: Global impacts of gas-phase chemistry-aerosol interactions on direct radiative forcing by anthropogenic aerosols and ozone. *J. Geophys. Res.-Atmospheres*, **110(D18208)**, doi:10.1029/2005JD005907.
- Moon, K. J., J. S. Han, Y.S. Ghim and Y.J. Kim, 2008: Source apportionment of fine carbonaceous particles by positive matrix factorization at Gosan background site in East Asia. *Environ. Int.*, **34(5)**, 654-664.
- Prodi, F., F. Belosi, D. Contini, G. Santachiara, L. Di Matteo, A. Gambaro, A. Donato and D. Cesari, 2009: Aerosol fine fraction in the Venice Lagoon: Particle composition and sources, *Atmos. Res.*, **2(2)**, 141-150.
- Ramanathan, V. and Y. Feng, 2009: Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives. *Atmos. Environ.*, **43(1)**, 37-50.
- Saitoh, K., K. Sera and T. Shirai, 2008: Characterization of atmospheric aerosol particles in a mountainous region in northern Japan, *Atmos. Res.*, **89(4)**, 324-329.
- Song, M., M. Lee, J. Kim, S. Yun, K. Lee, K. Kim, 2010: New particle formation and growth in relation to vertical mixing and chemical species during ABC-EAREX2005, *Atmos. Res.*, **97(3)**, 359-370, doi:10.1016/j.atmosres.2010.04.013..
- Streets, D. G., Bond, T.C., G. R. Carmichael, S. D. Fernandes, Q. Fu, D. He, Z. Klimont, S. M. Nelson, N. Y. Tsai, M. Q. Wang, J.-H. Woo, K. F. Yarber, 2003: An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000, *J. Geophys. Res.*, **108(D21)**, 8809, doi:10.1029/2002JD003093.
- Ten Brink, H., R. Otjes, P. Jongejan and G. Kos, 2009: Monitoring of the ratio of nitrate to sulphate in size-segregated submicron aerosol in the Netherlands. *Atmos. Res.*, **92(2)**, 270-276.
- Zhang, D. Z., G. Y. Shi, Y. Iwasaka and M. Hu, 2000: Mixture of sulfate and nitrate in coastal atmospheric aerosols: individual particle studies in Qingdao (36 degrees 04' N, 120 degrees 21' E), China. *Atmos. Environ.*, **34(17)**, 2669-2679.
- Zhang, Q., M. R. Canagaratna, J. T. Jayne, D. R. Worsnop, and J.-L. Jimenez, 2005: Time- and size-resolved chemical composition of submicron particles in Pittsburgh: Implications for aerosol sources and processes, *J. Geophys. Res.*, **110**, D07S09, doi:10.1029/2004JD004649.