

안면도 기후변화감시소의 여름철 PM_{2.5} OC와 EC 분포 특성 및 배경대기 구분

함지영¹⁾ · 이미혜²⁾ · 류상범¹⁾ · 이영곤^{1)*}

¹⁾국립기상과학원 환경기상연구과 안면도 기후변화감시소, ²⁾고려대학교 지구환경과학과

(접수일: 2019년 7월 17일, 수정일: 2019년 9월 16일, 게재확정일: 2019년 10월 1일)

Distribution Characteristics and Background Air Classification of PM_{2.5} OC and EC in Summer Monsoon Season at the Anmyeondo Global Atmosphere Watch (GAW) Regional Station

Jeeyoung Ham¹⁾, Meehye Lee²⁾, Sang-Boom Ryoo¹⁾, and Young-Gon Lee^{1)*}

¹⁾Anmyeondo Global Atmosphere Watch Station, Environmental Meteorology Research Division,
National Institute of Meteorological Sciences, Chungnam, Korea

²⁾Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University, Seoul, Korea

(Manuscript received 17 July 2019; revised 16 September 2019; accepted 1 October 2019)

Abstract Organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in PM_{2.5} were measured with Sunset Laboratory Model-5 Semi-Continuous OC/EC Field Analyzer by NIOSH/TOT method at Anmyeondo Global Atmosphere Watch (GAW) Regional Station (37°32'N, 127°19'E) in July and August, 2017. The mean values of OC and EC were 3.7 μg m⁻³ and 0.7 μg m⁻³, respectively. During the study period, the concentrations of reactive gases and aerosol compositions were evidently lower than those of other seasons. It is mostly due to meteorological setting of the northeast Asia, where the influence of continental outflow is at its minimum during this season under southwesterly wind. While the diurnal variation of OC and EC were not clear, the concentrations of O₃, CO, NO_x, EC, and OC were evidently enhanced under easterly wind at night from 20:00 to 8:00. However, the high concentration of EC was observed concurrently with CO and NO_x under northerly wind during 20:00~24:00. It indicates the influence of thermal power plant and industrial facilities, which was recognized as a major emission source during KORUS-AQ campaign. The diurnal variations of pollutants clearly showed the influence of land-sea breeze, in which OC showed good correlation between EC and O₃ in sea-breeze. It is estimated to be the recirculation of pollutants in land-sea breeze cycle. This study suggests that in general, Anmyeondo station serves well as a background monitoring station. However, the variation in meteorological condition is so dynamic that it is primary factor to determine the concentrations of secondary species as well as primary pollutants at Anmyeondo station.

Key words: Anmyeondo, GAW, OC, EC, land-sea breeze

*Corresponding Author: Young-Gon Lee, Anmyeondo Global Atmosphere Watch Station, Environmental Meteorology Research Division, National Institute of Meteorological Sciences, Haeangwangwang-ro, Anmyeon-eup, Taean-gun, Chungnam 32164, Korea.
Phone: +82-41-674-6420, Fax: +82-41-674-6422
E-mail: yglee71@korea.kr

1. 서 론

배경대기는 위치에 따라 지역(regional) 또는 국지(local) 규모에서 공기의 물리, 화학적 성질의 시간에 따른 변화 기준을 제공한다. 하지만 이를 정의하는 일괄적인 기준은 없고, 대부분 대기 측정자료를 기준으로 주변 오염원에 의해 짧은 시간에 발생하는 인위적 배출 영향을 최소화하여, 주요 대기 조성의 배경농도로 산출하여 배경대기를 살피고 있다(EPA, 2014; Nopmongkol et al., 2016). 따라서 배경농도는 대기환경 변화의 정도와 원인을 파악하며 이후 정책 수립을 위한 기준이 되므로 전세계적으로 다양한 종류의 배경대기 관측소가 운영되고 있고, 관련 연구가 활발히 수행되고 있다(eg., Yang et al., 2016). 한반도 부근에서도 Han et al. (2015)은 동중국해상의 이어도 해양과학기지의 장기 오존(O₃) 농도 분석을 통해 계절별 기단 변화에 따라 O₃의 배경농도가 달라짐을 보여주었다. 그러므로 배경농도를 결정하기 위해서는 먼저 관측소와 측정 지역의 대기 특성을 파악해야 한다.

세계기상기구(World Meteorological Organization, WMO)에서는 1992년부터 지구대기감시(Global Atmosphere Watch, GAW) 프로그램을 수행하며 온실가스과 반응가스 그리고 에어로졸을 포함한 배경대기 환경 인자를 종합적으로 감시하며 전지구적인 장기 변화의 기준 자료를 산출하고 있다. 우리나라에서는 GAW 산하 지역급(regional) 관측소인 한반도 서쪽의 안면도 및 남쪽의 제주도 고산, 동쪽의 울릉도·독도 기후변화감시소를 설치하여 운영하고 있다. 여기서 산출되는 장기 측정자료는 동아시아 지역 대기질과 기후변화를 분석하는데 유용하게 활용되며 기후변화 대응정책 수립과 관련 연구 능력 향상에 핵심적인 기여를 하고 있다(eg., NIMS, 2019).

안면도 기후변화감시소는 1998년 GAW에 정식 등록되었고 GAW 프로그램에서 지정하는 에어로졸, 온실가스, 반응가스, 강수화학, 대기복사, 성층권 오존과 자외선의 6개 분야 35 요소를 측정하고 있다. 안면도 기후변화감시소는 서해안에 위치하므로 상대적으로 국지적 배출의 영향이 적고, 중국 기원 대기 오염물질의 장거리 이동의 영향 또한 받으므로 동아시아의 배경대기 연구에 적합한 지리적 조건을 갖고 있다(Dlugokencky et al., 1993). 그러나 계절에 따라 종관 규모 대기순환의 변화가 분명하고 더불어 밤낮의 중 규모 해륙풍의 영향을 크게 받아 대기 조성의 변화가 매우 복잡한 양상을 보인다. 특히 해안 지역에서는 O₃의 전구물질이 해륙풍에 의해 바다로 유출되었다가 육지로 다시 유입되며 O₃ 상승에 기여하는 현상도 발견되었다(e.g., Yoo and Park, 2010). 따라서 안면도 기후변화감시소와 같은 관측소에서 배경대기를 결정하

려면 짧은 간격으로 측정이 가능한 반응가스 그리고 직접 배출되는 물질과 2차적으로 생성되는 물질의 거동을 함께 살펴보아야 한다.

기준성 대기오염 물질 중 일산화탄소(CO)와 이산화황(SO₂)은 대기로 직접 배출되는 반면 O₃은 대기 중에서 초미세먼지(PM_{2.5})와 함께 2차적으로 생성된다. PM_{2.5}는 자연적 배출원(황사, 해염입자 등)도 있지만 대부분 인간 활동에 의해 인위적 배출원(교통, 산업시설 등)에서 1차적으로 직접 배출되거나 전구 기체의 대기 중 물리, 화학적 반응에 의해 2차적으로 생성된다(Artiñano et al., 2003). 또한 오염원의 시공간적 배출량의 차이와 더불어 계절에 따른 기상상의 변화로 인해 다양한 계절변화를 보인다(Yu et al., 2018). PM_{2.5}의 구성은 주로 탄소성분, 수용성 무기이온성분 그리고 미량 금속원소성분인데, 탄소성분이 PM_{2.5}의 약 10~40%를 차지한다(Kim et al., 2007). 이 탄소성분은 크게 원소탄소(Elemental Carbon, EC)와 유기탄소(Organic Carbon, OC)로 구분되고(Chow et al., 2009), EC는 주로 화석 연료의 불완전 연소로 대기 중으로 직접 발생되며 인위적인 배출원의 영향 정도를 평가하는 지시자 역할을 한다. OC는 형성과정에 따라 배출원에서 불완전 연소로 대기 중으로 직접 발생하는 1차 유기탄소(Primary Organic Carbon, POC)와 POC가 대기 중 산화와 노화과정을 거치거나 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)의 광화학 산화반응에 의해 기체가 입자로 변환되어 생성되는 2차 유기탄소(Secondary Organic Carbon, SOC)로 나누어진다(Seinfeld et al., 1998; Gentner et al., 2012). 이들 탄소성 에어로졸은 국지 규모에서는 인체 위해성이 환경문제의 핵심이 되지만, 지역 또는 지구 규모에서는 기후변화에 영향을 미치는 주요 인자로 알려져 있다.

본 연구는 안면도 기후변화감시소에서 PM_{2.5} 중 OC와 EC를 2017년 7~8월에 연속 측정하여 여름철 농도 분포 특성과 이를 결정하는 기상요소를 분석하고, 측정자료를 기반으로 통계 모델과 공기계 분석을 통해 안면도의 여름철 배경대기 특성을 파악하고자 하였다. 이 결과는 추후 서해안에 위치한 관측소에서 오염물질의 거동을 이해하는데 도움이 될 뿐 아니라 최근 국립기상과학원에서 항공기, 선박 등을 동시에 이용하여 한반도 서쪽 지역 대기 오염 정도를 살펴보기 위해 진행 중인 서해상 입체 관측(Yellow Sea Air Quality, YES-AQ) 캠페인에서 측정한 자료를 분석하는 과정에도 활용될 수 있다.

2. 측 정

본 연구에 활용된 PM_{2.5}의 OC와 EC는 2017년 7월

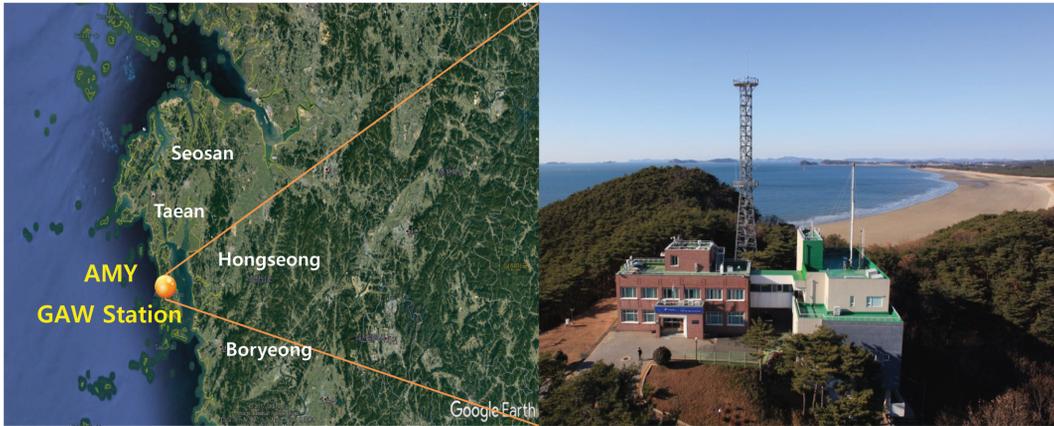


Fig. 1. Site of Anmyeondo (AMY) Global Atmosphere Watch (GAW) Regional Station.

1일부터 8월 31일까지 안면도 기후변화감시소(충남 태안군 안면읍, 36.32°N, 126.19°E, 해발고도 45.7 m)에서 측정하였다(Fig. 1). 감시소는 조석간만의 차가 큰 해안으로부터 약 500 m 내륙에 위치하며 태안해안국립공원에 속해 있다. 남쪽과 동쪽으로는 각각 마을과 농경지가 형성되어 있고, 북-북동과 남남동 방향으로 30~60 km 거리에는 대산 석유화학단지과 화력발전소가 위치하며 해안을 따라서 송림이 분포한다. 반경 20 km 내에는 대규모 구조물이나 고속도로와 같은 큰 오염원이 없으며 GAW 관측소 설치 기준인 사방 100 km 이내에 적어도 50년 동안 토지 사용 변동이 없고, 대규모 오염원에서 멀리 떨어진 지역(섬, 산간지역)으로 자연적 오염(화산, 산불 등)이 자주 발생하지 않는 조건을 만족한다(de Koning et al., 1978).

PM_{2.5} 중 OC와 EC는 탄소 자동측정기(Model-5 Semi-Continuous OC/EC Field Analyzer, Sunset Laboratory INC., USA)로 열광학적 투과도법(Thermal-Optical Transmittance, TOT)과 NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) 5040 온도 프로토콜을 적용하여 1시간 간격으로 연속 측정하였다(NIOSH, 1996). 야외공기는 8 L/min의 유량으로 에어로졸 인렛을 통해 유입되어 디뉴더를 통과하며 유기가스가 제거된 후 장비 내 석영필터에 PM_{2.5}가 45분간 포집된다. 이후 15분 동안 헬륨 또는 헬륨혼합가스를 주입하면서 온도를 순차적으로 상승시켜 탄소성분이 열분해 되어 발생한 이산화탄소(CO₂) 양을 NDIR (Non-Dispersive IR)로 측정해 OC와 EC의 농도를 결정한다. 탄소 자동측정기 분석의 정확도는 자당(sucrose: C₁₂H₂₂O₁₁)을 표준용액으로 이용하여 분석을 결정하는데 42.1 µg µl⁻¹ 용액 1 µl를 필터에 주입한 결과 40.9 µg을 얻어 ±3% 이내로 매우 낮았다. 필터 교체 시 석영필터에 유기가스가 흡착되어 OC가 과대 평가될

수 있다. 이를 최소화하기 위해 필터 교체마다 850°C 이상에서 10분씩 5회 공시료(filter blank)의 농도를 측정하여 Q-test 후 OC와 EC 농도의 표준편차(σ) 3배 값을 검출한계(detection limit)로 결정하였다. 전체 측정 기간 동안 OC와 EC 검출한계는 각각 0.096, 0.0036 µg m⁻³이었다.

PM_{2.5} 중 OC와 EC 측정 결과의 시공간적 분포를 파악하기 위해서는 그 지역의 기상특성을 이해하여야 한다. 기상요소의 경우 안면도 기후변화감시소 내 대기 관측용 타워 20 m에 설치된 무인 자동기상관측장비(Automatic Weather Station, AWS)에서 풍향, 풍속, 온도, 습도를 1분마다 관측하였다. 반응가스(O₃, SO₂, NOx: Thermo Electron Corporation, MA, USA) 및 CO (6890N-ICOS, Los Gatos Research, USA)는 5분 간격으로 측정하여 PM_{2.5}의 OC와 EC 농도 분포 특성에 대한 대기 화학적 해석을 위해 활용하였다. 이들 자료와 기상요소는 OC, EC의 측정 주기에 맞추어 1시간 간격으로 평균하여 이용하였다.

3. 여름철 OC와 EC의 농도 변화 특성

안면도 기후변화감시소의 2017년 7~8월 PM_{2.5} 중 OC와 EC의 평균농도(±표준편차)는 각각 3.7 ± 1.7와 0.7 ± 0.4 µg m⁻³, 그리고 OC/EC 비는 5.4 ± 3.3이었다(Table 1). 측정 결과 EC의 농도 분포는 최소 0.005 µg m⁻³부터 최대 2.5 µg m⁻³이고, OC의 농도 분포는 최소 1.3 µg m⁻³부터 최대 12.1 µg m⁻³의 범위로 나타나, 농도 변화율이 EC가 OC의 54배였다. 이는 안면도가 도심지역 차량 등에 의한 EC의 배출이 적고 오염 영향 시에 농도가 높아지는 배경대기 지역급 관측소로의 특성이 보이는 것으로, 이러한 측면에서 특히 EC가 잘 반영되어 농도 변화율이 가장 컸다. OC와

Table 1. Summary of meteorological parameters, OC/EC ratio, and concentrations of OC and EC and gases for the measurement period.

	OC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	EC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OC/EC	O ₃ (ppbv)	CO (ppbv)	NOx (ppbv)	SO ₂ (ppbv)	Temp. (°C)	RH (%)	Ws (m s ⁻¹)
Mean	3.7	0.7	5.4	41.7	178.4	2.9	0.9	25.3	85.4	2.9
STD	1.7	0.4	3.3	16.5	80.3	2.2	1.0	2.3	9.0	1.8
Min	1.3	0.005	2.2	1.3	57.6	0.1	0.1	18.0	34.9	0.1
Max	12.1	2.5	26.9	99.1	483.0	16.4	12.0	32.4	93.7	9.1

Table 2. OC/EC ratio and average concentrations of OC, EC and gases by precipitation.

	Rainfall = 0 mm (30 days)	0 mm < Rainfall ≤ 15 mm (23 days)	15 mm < Rainfall ≤ 32 mm (6 days)
OC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	4.3	3.2	2.8
EC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.7	0.6	0.4
OC/EC	6.1	5.3	7.0
O ₃ (ppbv)	47.5	37.6	29.3
CO (ppbv)	207.2	151.1	143.3
NOx (ppbv)	3.3	2.3	3.0
SO ₂ (ppbv)	1.2	0.6	0.5

EC의 흡인 총 탄소(Total Carbon, TC) 중에서는 OC가 85%로 TC의 대부분을 차지 하였다. OC와 EC의 농도는 측정 장소와 시기, 포집법, 분석 방식에 따라 차이를 보인다(Han et al., 2013). 본 연구와 동일한 분석 방법을 사용하여 여름철, 서울(e.g., Yu et al., 2018)에서 측정된 결과와 비교하면 OC는 서울보다 1.5배 높고, EC는 1.7배 낮아 결과적으로 OC/EC 비는 2.6 배 높았다. 서울과 같은 대도시는 직접 배출되는 EC의 농도가 높아 OC/EC 비가 낮고 상대적으로 교외 지역은 OC/EC 비가 높다(Lee et al., 2015). 또 여름철에는 탄소성 입자의 2차 생성 기여도가 크므로 OC/EC 비가 높아진다(Park et al., 2001, 2002). OC와 EC의 상관관계수(r)는 0.76으로 OC와 EC의 배출원이 유사하며 CO와의 상관관계수는 OC와 EC가 각각 0.64와 0.57로 OC와 EC 모두 연소과정에서의 배출 영향이 상당함을 시사한다(Choi and Chang, 2006).

여름철은 아시아 몬순의 영향으로 장마기간이 포함되므로 강수의 영향을 파악하고자 일 누적강수량에 따라 전체 기간을 0 mm, 0~15 mm, 15~32 mm로 구분하였다. 연구 기간 동안 총 29일간 강수가 있었으며, 강수 총량은 277.5 mm이다(Table 2). 강수량이 가장 클 때(15~32 mm)를 보면, 맑은 날(0 mm)에 비해 OC가 35%, EC는 43% 농도가 감소했고, OC/EC 비는 오히려 15% 증가했다. 이는 OC와 EC의 특성이 반영된 것으로, EC는 입자의 침강에 의한 손실이 큰 반면 OC는 수용성이 큰 OC의 용해에 의한 영향이 큰 것을 보여준다. 하지만 용해도가 낮은 CO도 강수 기간

에 맑은 날 보다 농도가 27%(0~15 mm), 31%(15~32 mm) 감소하여 일차적으로 공기체의 차이를 나타내는 것으로 판단된다. 따라서 이보다 더 큰 농도 감소는 강수 자체의 영향으로 볼 수 있다. O₃도 강수량이 클 때 농도가 38% 감소해 강수 시 광화학반응이 활발하지 않았음을 시사한다. 질소산화물(NOx)은 SO₂에 비해 용해도가 낮아 상대적으로 강수의 영향이 적었다. SO₂는 농도가 58% 감소하여 강수의 영향이 가장 크게 나타났으며, 강수량에 따른 차이는 보이지 않았다. 이러한 결과는 여름철 대기질 분석 시 SO₂는 강수의 영향을 반드시 고려해야 함을 지시하며 이후 OC와 EC 분석에 강수 기간을 따로 구분하지는 않았다.

대기 중 탄소성분의 OC는 배출원에서 직접 발생하거나 O₃과 함께 광화학 반응에 의해 2차적으로 생성되기도 하여 OC와 EC의 일변화를 반응가스와 함께 나타내었다(Fig. 2). EC는 일변화가 뚜렷하지 않았으나 오전 6시에 약간 증가하였고 늦은 밤 20~0시에 최대 농도를 나타냈다. OC 역시 일반적인 일변화 양상과는 다르게 늦은 밤에 농도가 높았다. 결과적으로 오전과 밤에 OC/EC 비가 낮아졌는데, 이 때 CO와 NOx의 증가가 분명했다. 이러한 시간에 따른 대기 조성의 변화는 아래 상세한 풍계의 변화와 함께 제시하였다.

4. 해륙풍에 따른 OC와 EC의 농도 분포 특성

안면도 기후변화감시소는 해안을 접하고 있어 일차

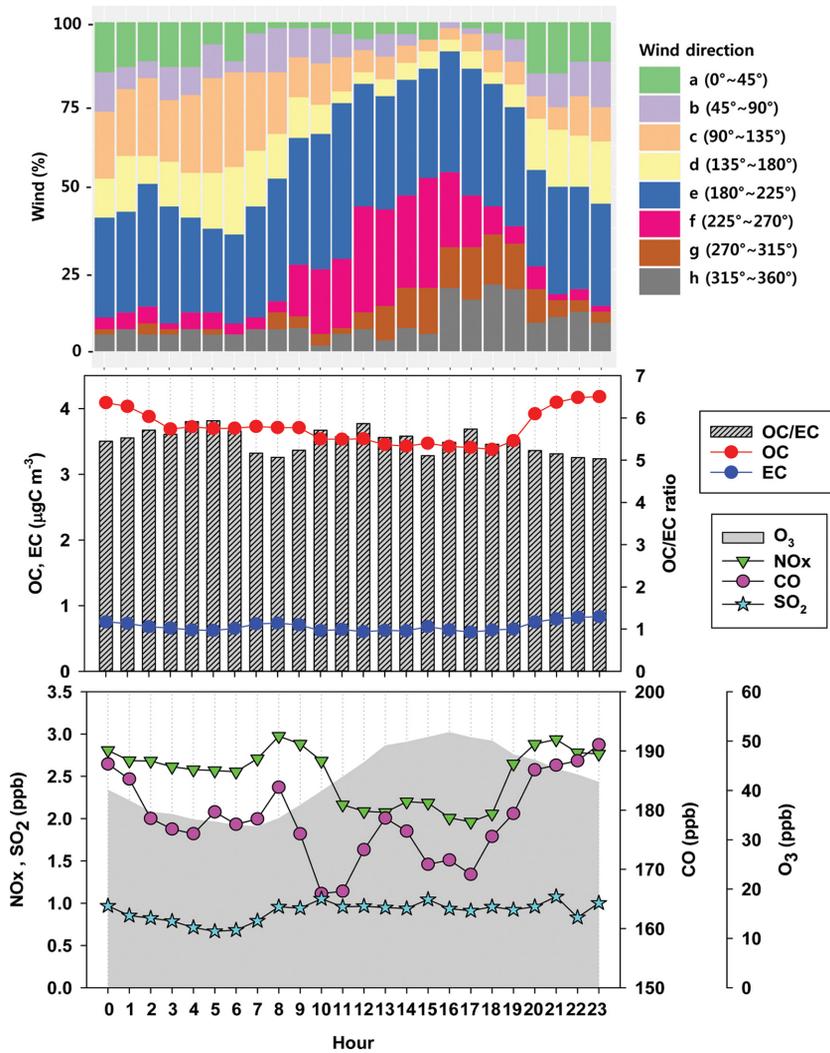


Fig. 2. Diurnal variations of OC, EC, OC/EC ratio, and gaseous species, and wind direction frequency classified by 8-direction ranges: (a) 0°~45°, (b) 45°~90°, (c) 90°~135°, (d) 135°~180°, (e) 180°~225°, (f) 225°~270°, (g) 270°~315°, (h) 315°~360°.

적으로 풍계 변화를 나타내는데, 측정 기간인 여름철 동안 안면도 감시소의 평균 풍계는 남서풍이 우세하였다. 또한 풍향과 풍속으로 자료를 보정하여 배경대기 측정자료로 대표성을 갖게 되므로 풍계에 따른 주변 지역의 영향을 고려해야 한다. 이를 위해 풍계의 일변화를 8 방위로 구분하여 빈도로 표시하였다: 정북을 중심으로 시계 방향으로 0°~45°(a), 45°~90°(b), 90°~135°(c), 135°~180°(d), 180°~225°(e), 225°~270°(f), 270°~315°(g), 315°~360°(h) (Fig. 2). 안면도의 위치적 특성상 0°~45°(a), 45°~90°(b), 90°~135°(c), 135°~180°(d), 315°~360°(h)는 육지이고, 180°~225°(e), 225°~270°(f), 270°~315°(g)는 해양이다. 8 방위 풍계 중 180°~225°(e)

는 빈도가 34%로 가장 높으며 모든 시간대에서 일정한 비율로 나타나 여름철 안면도의 주풍임을 보여준다. 해양의 풍계(52%)가 육지의 풍계(48%)보다 높으며 해양의 풍계는 9~19시에 69%, 육지의 풍계는 20~8시에 62%로 우세하여 해양과 육지 순환이 매우 뚜렷하다. 해양과 육지의 영향이 강한 이 시간대에 의해 해풍과 육풍을 구분하여 바람장미와 함께 모든 측정 물질의 바람 방향에 따른 농도 분포를 살펴보았다(Fig. 3). 위에서 언급했듯 안면도 감시소는 육풍(20~8시)에도 풍계 180°~225°(e)가 지속적으로 나타났으며 육풍 중에서 풍속이 매우 강했다. 해풍과 육풍에 따라 측정된 물질들의 농도 분포가 다르게 나타났는데, O₃을

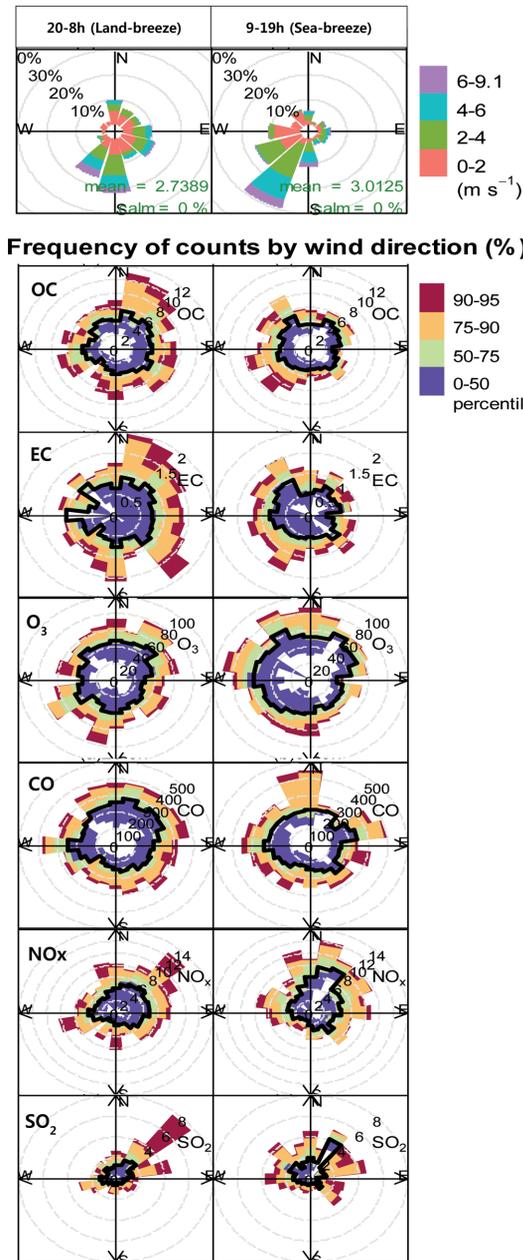


Fig. 3. Windroses and percentile distributions of OC, EC, and gaseous species in land-sea breeze. The black lines are mean value.

제외하면 전반적으로 20~8시 육풍에서 농도가 더 높게 분포하였다. 이러한 육풍과 해풍의 오염물질 농도 차이는 기본적으로 밤과 낮 시간대 혼합고의 영향을 반영한다. 하지만 육풍의 경우 20~8시 북동풍에서 고농도의 SO₂가 뚜렷했고 NO_x의 농도 또한 높은 것은

안면도의 북-북동쪽에 위치한 산업단지의 영향으로 판단된다. 이 바람은 이때 OC와 EC의 농도 또한 높았는데, EC 보다 OC 농도 상승이 더 분명했다. 이러한 분포는 안면도 측정 물질들의 배출원 차이에 기인한다. SO₂와 NO_x 모두 산업시설에서 배출되지만 NO_x는 자동차가 더 큰 배출원이다. EC 또한 자동차가 주 배출원으로 육풍일 때 동풍에서 농도가 분명하게 높은 것은 주변 도로의 영향을 지시한다. OC는 전반적으로 NO_x와 유사한 풍계 분포를 보였다. O₃은 광화학 생성으로 낮 시간대(9~19시)에서 농도가 높았다. OC, EC와 반응가스에 대해 해양과 육지의 영향을 시간으로 구분한 해륙풍 평균농도를 비교하였다(Table 3). 더불어 산업단지의 영향으로 판단되는 북풍 315~360(h)와 0°~45°(a)의 늦은 밤시간 농도를 함께 제시하였다. O₃을 제외하면 모두 육풍에서 농도가 높았고 특히 북풍에서 더 높았다. 이와 같은 결과는 안면도 기후변화감시소에서 측정되는 대기 조성물질의 분포와 변화를 이해하는데 해륙풍이 매우 중요한 역할을 하고 있음을 보여준다. 그리고 배경대기 관측소로서 기준 농도를 산출할 때는 주변 오염물질 배출원의 영향을 반드시 고려해야 하며, 이렇게 산출된 농도는 배출원을 구분할 수 있는 객관적 근거를 제시한다. 다음 절에서는 통계적 방법을 이용하여 주변 배출원의 영향을 상세하게 분석하였다.

5. OC와 EC의 배출원 추적

OC와 EC 그리고 반응가스의 농도와 풍향, 풍속을 기반으로 CPF (Conditional Probability Function) 모델을 적용하여 이들 물질의 배출원 위치를 추적하였다. CPF 모델은 고농도가 나타나는 방향을 파악하는 조건부 확률 함수이며 $m(\Delta\theta)/n(\Delta\theta)$ 로 정의된다. $n(\Delta\theta)$ 는 ($\Delta\theta$) 방향에서 불어오는 바람의 총 빈도수이고, $m(\Delta\theta)$ 는 ($\Delta\theta$) 방향 바람에서 농도가 일정 기준치 이상일 때의 빈도이다(Kim and Hopke, 2004; Watson et al., 2008). 따라서 CPF 값이 1에 가까울수록 그 바람 방향에 배출원이 존재할 가능성이 높다(eg., Ham et al., 2017). OC와 EC를 비롯하여 반응가스의 바람에 대한 농도 분포는 Fig. 3에 보였으므로 CPF 분석은 90 백분위수 이상 고농도에 대해 수행하였다(Fig. 4). CO, NO_x, SO₂의 고농도는 Fig. 3의 결과와 유사하게 북쪽에서 확률값이 높았다. 이는 감시소의 북쪽 근처 산업단지의 영향이 이들 물질의 고농도 발생에 영향을 미침을 지시한다. 반면 OC와 EC의 CPF 분석 고농도는 방향성이 나타나지 않았다. Figure 3에서 OC와 EC는 모두 육풍에서 고농도가 나타났지만 비교적 여러 풍향에 고르게 분포한다. 따라서 OC와 EC 고농도는 특정 배출원에 의해 발생하기 보다는 풍속이 약해 공

Table 3. Average of meteorological parameters, OC/EC ratio, and concentrations of OC and EC and gases in land-sea breeze and northern wind by time division.

	9-19 h (Sea-breeze)	20-8 h (Land-breeze)	20-0 h (Northern wind)
OC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	3.5	3.9	4.1
EC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.6	0.7	0.8
OC/EC	5.8	5.6	5.1
O ₃ (ppbv)	46.7	37.8	43.0
CO (ppbv)	173.1	182.9	188.3
NO _x (ppbv)	2.6	3.1	3.2
SO ₂ (ppbv)	1.0	0.9	1.0
Temp. (°C)	26.4	24.4	24.7
RH (%)	82.7	87.5	86.8
Ws (m s^{-1})	3.0	2.7	2.4

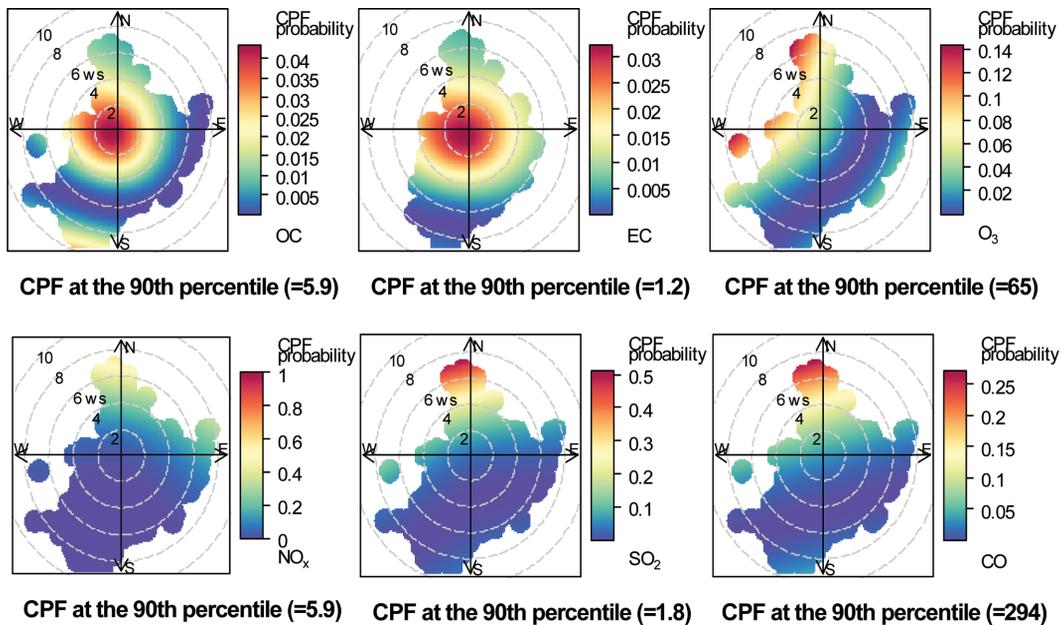


Fig. 4. CPF plots of OC, EC, and gaseous species for 90th percentile.

기가 정제될 때 나타났던 것으로 판단된다. 공기계의 영향을 살펴보고자 공간에 대한 OC, EC와 반응가스의 군집 분석을 수행하였고, 군집별 평균농도의 비율(%)을 제시하였다(Fig. 5). 군집 분석은 공기 역학적 대신에 풍계 및 농도를 이용하여 국지 규모에서 유사한 조건을 군집화 한다(Carslaw, 2012). 앞서 논의한 해풍과 육풍, 북쪽, 그리고 OC, EC의 주변 영향이 고려되어 OC와 EC를 포함해 모든 종들에 대해 4개의 군집으로 파악하였는데, 군집의 분포 특성상 모두 북쪽(군집4)의 영향이 가장 뚜렷하게 구분되었다. NO_x, SO₂, CO 군집 분포 배치가 유사하고 OC와 EC는 O₃ 과 유사했다. 1차 배출 오염물질은 모두 내륙과 북쪽

군집의 영향이 각각 비슷한 면적 크기로 구분되었다. 반면 OC, EC, O₃에 대해서는 북쪽 군집의 영향이 1차 배출 오염물질에 비해 상대적으로 적은 면적 크기와 평균농도 비율(%)로 나타났다. 이는 북쪽 군집이 뚜렷한 형태로 분류되어 영향을 주지만 북쪽이 주 배출원이 아니며, OC는 2차 생성원이 있기는 하지만 이것으로 OC, EC와 O₃과의 유사성을 추측할 수 있는 가능한 결과는 아니다. 그래서 이 세 가지 종에 대해 공간에 대한 상관성을 분석하였다(Fig. 6). 북쪽에서 OC와 EC의 높은 상관성으로 배출원이 유사한 연소에 의한 배출 영향이 가장 확실한 반면 OC와 O₃는 북쪽에서 OC, EC 만큼 우세한 상관성은 나타나지 않

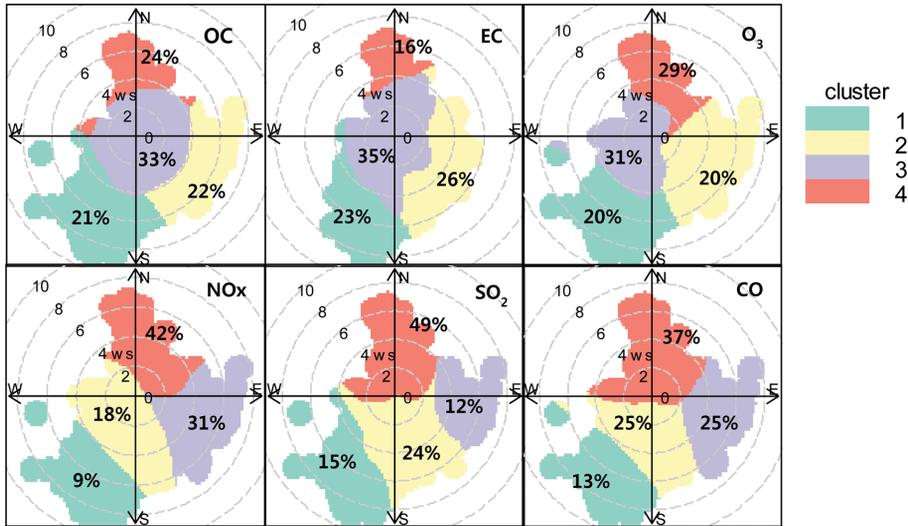


Fig. 5. Percentage of average concentration by cluster analysis to OC, EC, and gaseous species.

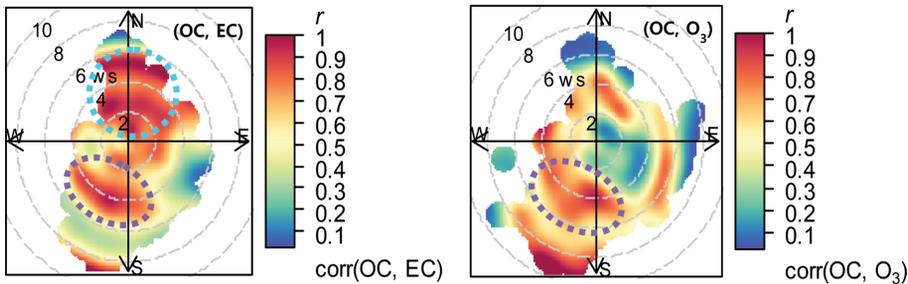


Fig. 6. Correlations(r) between OC and EC and O₃ by wind direction and wind speed.

았다. 특히하게 모두 감시소에서 가까운 남서쪽 방향에서 높은 상관성이 나타났다. 따라서 위의 모든 분석 결과를 종합할 때 이는 육풍에 의해 육지의 outflow가 서해 바다로 유출되었다가 해풍에 의해 육지로 다시 유입되는 과정에서 나타난 결과로 판단된다. 이와 함께 남서쪽 끝의 높은 상관성은 더 큰 해륙풍 순환이나 여름에도 가끔 나타나는 중국의 영향으로 추측된다. OC와 O₃ 사이에 보이는 북쪽과 동쪽 방향의 높은 상관성은 2차 생성물로 이들의 전구물질에 의한 영향을 나타내는 것으로 판단된다. 또한 위에서 언급한 북쪽 근접의 특성은 연료 연소에 의한 인위적 배출이 강한 감시소의 북쪽에 위치한 서산과 대산의 산업 단지 및 화력발전소의 영향으로 판단되는데, 이는 국내 대기오염 특성을 규명하기 위해 한국 환경부와 미국 항공우주국(NASA)이 합의하여 수행한 한-미 협력 국내 대기질 개선 공동 조사 연구(KORea-US Air Quality Field Study, KORUS-AQ)를 통해 밝혀졌다(Nault et al., 2018). 더불어 이 연구 결과에서 5~6월

에 해륙풍과 같은 중규모 순환이 수도권 대기질을 결정하는데 핵심적인 기여를 했음이 강조되었다. 그러므로 국가산업단지 근처의 안면도 기후변화감시소에서 산출되는 자료는 이러한 영향이 구분되어야 하며 특히 배경대기 자료로 보고할 때에는 적절한 기준을 설정하여 국지적 오염원의 영향을 제거해야 한다.

6. 안면도의 여름철 배경대기 구분

해륙풍 순환 과정에서 오염물질이 재순환(recirculation)되어 농도가 증가하는 현상은 부산 같은 해안에 인접한 대도시에서는 이미 보고되었지만(eg., Yoo and Park, 2010) 안면도와 같은 배경대기 관측소에서는 처음 보고되는 것이다. 앞에서 분석되었듯이 밤 시간과 낮 시간을 구분하면 해풍과 육풍으로 국지적 영향을 구분할 수 있다. 하지만 국지적 영향이 해풍으로 다시 유입될 때 특히 2차 생성물의 농도가 높아지므로 엄밀한 의미에서 배경대기를 구분하는 것은 매우 어

럽다. 대부분의 배경대기 관측소가 해안이나 산악지역에 설치되어 있으므로 해륙풍과 산곡풍 등의 중규모 순환이 대기질에 미치는 영향에 대해서는 추후 더 상세한 집중 연구가 필요하다. 특히 광화학반응이 활발한 여름철에 이러한 재순환 과정은 2차 오염물질 생성에 매우 중요한 영향을 미칠 것이다. 그러나 2차 생성의 영향이 중요하지 않은 온실가스나 1차 오염물질들은 위에서 구분한 해륙풍을 기반으로 국지적인 오염원의 영향을 제거한 배경대기 농도를 산출할 수 있다. 본 연구에서 분석한 OC와 EC 두 가지의 탄소성 에어로졸은 직접배출에 더해 2차 생성을 반영하며 이러한 해륙풍 순환의 특성을 규명하는데 기여를 했다. 추후 지속적으로 측정이 수행되면 다른 계절도 이와 같은 방식으로 계절에 따른 배경대기 구분에 활용될 수 있을 것이다. 더불어 다른 지역에 위치한 관측소에서도 OC와 EC가 연속적으로 측정된다면 이들의 국지순환을 규명하는 지시자로 활용하기를 제안한다.

7. 결 론

안면도 기후변화감시소(36.32°N, 126.19°E, 해발고도 45.7 m)에서 2017년 여름철 7~8월 동안 PM_{2.5} 중 OC와 EC를 1시간 간격 탄소 자동측정기로 측정하였고, 평균농도(± 표준편차)는 OC가 3.7 ± 1.7 μg m⁻³ 이고 EC가 0.7 ± 0.4 μg m⁻³였으며 OC/EC 비는 5.4 ± 3.3로 TC의 대부분을 OC가 차지하였다. OC, EC 및 CO와의 상관계수가 높아 OC와 EC 모두 연소과정에서의 배출 영향이 컸다.

여름철 아시아 몬순의 영향으로 OC와 EC의 농도는 강수량이 클수록 낮았고, SO₂가 강수의 영향을 가장 크게 받아 여름철 분석 시에는 강수의 영향을 고려해야 함을 지시하였다. 감시소는 일차적으로 풍계의 영향을 받아 정북을 중심으로 시계 방향으로 8 방위로 구분하였는데 8 방위 풍계에서는 180°~225°(e) 풍향이 안면도 여름철 주풍으로 작용하였다. 9~19시는 해양, 20~8시에는 육지의 영향이 우세하여 해륙풍 순환이 매우 뚜렷하였고, 이러한 순환에 의해 오염물질의 분포차가 생겨 O₃를 제외한 육풍이 해풍 보다 농도가 높았다. 배출원 차이에 의한 CO, NO_x, SO₂의 북쪽 고농도와 90 백분위수 CPF 분석의 높은 북쪽 확률값은 동일 방향에 위치한 산업단지의 영향으로 늦은 밤 북풍에서의 농도 향상에 강한 영향을 미쳤다. 반면 OC와 EC의 고농도 CPF 분석은 풍속이 약한 공기 정체 시에 나타났지만, 북쪽 공간에 대한 OC, EC의 상관성이 강해 배출원이 유사한 연소에 의한 배출 영향이 확실하였다. OC, EC 및 반응가스의 공간에 대한 군집 분석 결과 모두 북쪽 군집이 뚜렷하게 구분되지만, OC, EC, O₃의 북쪽 군집은 NO_x, SO₂, CO에

비해 상대적으로 적은 면적 크기와 평균농도 비율로 나타났다. 따라서 OC와 EC의 북쪽 군집의 특성은 군집 영향이 있지만 북쪽이 주 배출원이 아님을 의미하고, 이는 감시소의 북쪽에 위치한 서산과 대산의 산업단지 및 화력발전소 영향으로 판단된다. 해풍 남서쪽 방향에서 공간에 대한 OC, EC, O₃의 상관성이 높고, OC와 O₃ 사이에 보이는 북쪽과 동쪽 방향의 높은 상관성은 2차 생성물로 이들의 전구물질에 의한 영향으로 추정된다. 결과적으로 이러한 특성은 육풍에 의해 해양으로 밀려나온 outflow가 다시 해풍과 함께 유입되어 나타나는 해륙풍의 재순환 현상인 것으로 판단되고, 이는 해륙풍의 순환 이해와 파악에 있어서 OC와 EC의 특성이 반영되어 나타난 것을 의미한다. 특히 안면도 기후변화감시소에서의 여름철 광화학반응에 의한 해륙풍의 재순환 과정은 2차 생성 오염물질에 큰 영향을 미칠 수 있고, 국지적 오염원에 의한 영향이 존재하므로 배경대기 자료 산출 시, 적절한 기준 설정이 매우 중요함을 시사한다.

감사의 글

이 연구는 기상청 국립기상과학원 「기상업무지원 기술개발연구」 “황사-연구기술 지원 및 활용연구(KMA2018-00521)”의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- Artiñano, B., P. Salvador, D. G. Alonso, X. Querol, and A. Alastuey, 2003: Anthropogenic and natural influence on the PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *Environ. Pollut.*, **125**, 453-465.
- Carslaw, D. C., 2012: Special issue on the use of cluster analysis in openair. The openair Project newsletter Issue 12, King's College London, 9 pp.
- Choi, S.-D., and Y.-S. Chang, 2006: Carbon monoxide monitoring in Northeast Asia using MOPITT: Effects of biomass burning and regional pollution in April 2000. *Atmos. Environ.*, **40**, 686-697.
- Chow, J. C., J. G. Watson, P. Doraiswamy, L.-W. A. Chen, D. A. Sodeman, D. H. Lowenthal, K. Park, W. P. Arnott, and N. Motallebi, 2009: Aerosol light absorption, black carbon, and elemental carbon at the Fresno Supersite, California. *Atmos. Res.*, **93**, 874-887.
- de Koning, H., and A. Kohler, 1978: Monitoring global air pollution. *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 884-889.
- Dlugokencky, E. J., J. M. Harris, Y. S. Chung, P. P. Tans, and I. Fung, 1993: The relationship between the

- methane seasonal cycle and regional sources and sinks at Tae-ahn Peninsula, Korea. *Atmos. Environ. Part A.*, **27**, 2115-2120.
- EPA, 2014: Policy Assessment for the Review of the Ozone National Ambient Air Quality Standards. Final Rep. U.S. Environmental Protection Agency, EPA-452/R-14-006, 597 pp.
- Gentner, D. R., and Coauthors, 2012: Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **109**, 18318-18323, doi: 10.1073/pnas.1212272109.
- 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**, 237-250 (in Korean with English Abstract).
- _____, B. Shin, M. Lee, G. Hwang, J. Kim, J. Shim, G. Lee, and C. Shim, 2015: Variations of surface ozone at Ieodo Ocean Research Station in the East China Sea and influence of Asian outflows. *Atmos. Chem. Phys.*, **15**, 12611-12621, doi:10.5194/acp-15-12611-2015.
- Ham, J., H. J. Lee, J. W. Cha, and S.-B. Ryoo, 2017: Potential Source of PM₁₀, PM_{2.5}, and OC and EC in Seoul During Spring 2016. *Atmosphere*, **27**, 41-54 (in Korean with English Abstract).
- Kim, E., and P. K. Hopke, 2004: Source apportionment of fine particles in Washington, DC, utilizing temperature resolved carbon fractions. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **54**, 773-785, doi:10.1080/10473289.2004.10470948.
- Kim, H.-S., J.-B. Huh, P. K. Hopke, T. M. Holsen, and S.-M. Yi, 2007: Characteristics of the major chemical constituents of PM_{2.5} and smog events in Seoul, Korea in 2003 and 2004. *Atmos. Environ.*, **41**, 6762-6770.
- Lee, Y., and Coauthors, 2015: Characteristics of particulate carbon in the ambient air in the Korean Peninsula. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **31**, 330-344 (in Korean with English abstract).
- Nault, B. A., and Coauthors, 2018: Secondary organic aerosol production from local emissions dominates the organic aerosol budget over Seoul, South Korea, during KORUS-AQ. *Atmos. Chem. Phys.*, **18**, 17769-17800, doi:10.5194/acp-18-17769-2018.
- NIMS, 2019: Report of Global Atmosphere Watch 2018, National Institute of Meteorological Sciences, 274 pp (in Korean).
- NIOSH, A., 1996: Method 5040 issue 1: Elemental carbon (Diesel Exhaust), NIOSH Manual of Analytical Methods (NIMAM), fourth ed. National Institute of Occupational Safety and Health, 5 pp.
- Nopmongcol, U., J. Jung, N. Kumar, and G. Yarwood, 2016: Changes in US background ozone due to global anthropogenic emissions from 1970 to 2020. *Atmos. Environ.*, **140**, 446-455, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.06.026.
- Park, S. S., Y. J. Kim, and K. Fung, 2001: Characteristics of PM_{2.5} carbonaceous aerosol in the Sihwa industrial area, Korea. *Atmos. Environ.*, **35**, 657-665.
- _____, _____, and _____, 2002: PM_{2.5} carbon measurements in two urban areas: Seoul and Kwangju, Korea. *Atmos. Environ.*, **36**, 1287-1292.
- Seinfeld, J. H., and S. N. Pandis, 1998: *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. Wiley, 1326 pp.
- Watson, J. G., L.-W. A. Chen, J. C. Chow, P. Doraiswamy, and D. H. Lowenthal, 2008: Source apportionment: Findings from the US supersites program. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **58**, 265-288, doi:10.3155/1047-3289.58.2.265.
- Yang, G.-H., J.-J. Lee, Y.-S. Lyu, L.-S. Chang, J. H. Lim, D.-W. Lee, S.-K. Kim, and C.-H. Kim, 2016: Analysis of the recent trend of national background PM₁₀ concentrations over Korea, China, and Japan. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **32**, 360-371 (in Korean with English abstract).
- Yoo, E.-C., and O.-H. Park, 2010: A study on the formation of photochemical air pollution and the allocation of a monitoring network in Busan. *Korean J. Chem. Engin.*, **27**, 494-503.
- Yu, G.-H., and Coauthors, 2018: Pollution characteristics of PM_{2.5} observed during winter and summer in Baengryeongdo and Seoul. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **34**, 38-55 (in Korean with English abstract).