

2007년 3월 서울 황사 사례의 PM₁₀ 이온조성과 반응성 기체 특성

Ionic Compositions of PM₁₀ and Reactive Gases during Asian Dust Events in March 2007

박인지 · 임세희** · 이미혜* · 이영재 · 김정수¹⁾
고려대학교 지구환경과학과, ¹⁾국립환경과학원 대기환경과
(2010년 5월 13일 접수, 2010년 10월 18일 수정, 2011년 6월 27일 채택)

Inji Park, Saehee Lim**, Meehye Lee*, Young Jae Lee and Jeong Soo Kim¹⁾
Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University
¹⁾*Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research*
(Received 13 May 2010, revised 18 October 2010, accepted 27 June 2011)

Abstract

Asian dust events took place in Seoul on 27~28 March and 31 March~1 April 2007, during which the mass and chemical compositions of PM₁₀ were measured at urban area in Seoul, Korea. In conjunction with PM₁₀ compositions, the behaviors of gas precursors such as CO, O₃, SO₂, and NO₂ and meteorological parameters and air mass trajectories were thoroughly examined. The earlier case was a weak dust incidence which was characterized by elevated concentrations of CO, SO₂ and NO₂ as well as secondary aerosols. In contrast, the later showed the trait of the dust aerosols associated with high PM₁₀ mass and Ca²⁺ concentrations. In general, the fractions of ionic species against mass decreased with increase in dust loading. The ratios of SO₄²⁻ to NO₃⁻ and SO₂ to NO₂ were similar in temporal variations, suggesting the concentrations of secondary aerosols were sensitive to the level of precursor gases. In this study, Na⁺ and Cl⁻ were also highly elevated during the heavy dust episode, which is thought to have originated from alkaline soils spreading through the northeast regions of China.

Key words : Asian dust, PM₁₀, Water-soluble ions, Soil mineral, Sea salts, Reactive gases

1. 서 론

해마다 봄철 우리나라 대기 질에 영향을 미치는 황

사는 주로 중국 중북부의 황토고원과 모래사막, 북경 북쪽의 내몽골 고원 그리고 혼산타크 모래사막에서 발생한다. 현재 황토고원 남부지역과 내몽고 고원 남동부지역에서 경작지 개발 및 과도한 토지 이용으로 인해 사막화와 토양의 알칼리화가 빠른 속도로 진행되고 있다. 이로 인하여 황사 발생 지역이 확장될 뿐만 아니라 우리나라와 지리적으로 가까워서 최근 들어 황사의 발생 빈도 및 강도가 증가하고 있는 추세

*Corresponding author.

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

**Present address : Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE), CNRS/University of Grenoble, Grenoble, France

이다. 실제로 한반도에서 관측된 황사의 빈도는 2000년 이후로 상당히 증가하였고 특히 2001년과 2002년에는 각각 7회로 가장 높은 빈도의 황사 관측기록을 나타냈다(Kim, 2008). 특히 2002년 봄에는 PM₁₀ 하루 평균 농도가 800 µg/m³ 이상인 매우 짙은 황사가 3월 21일과 4월 8일 2회 관측되었다(Shin *et al.*, 2005).

전 지구적으로 대기 중으로 방출되는 토양 입자의 양은 약 2,150 Tg/yr⁻¹이며, 이는 에어로솔 연간 방출량의 약 40%를 차지한다(IPCC, 2001). 최근에는 농경(추수, 쟁기질, 방목), 지표수(예, 카스피해와 아랄해, 오웬즈호수) 변화와 산업 활동(예, 시멘트 생산과 운송) 등에서 인위적으로 방출되는 에어로솔이 증가하는 추세이다(Prospero *et al.*, 2002). Tegen and Fung (1995)은 인위적 기원의 먼지 입자(mineral dust)가 대기 중에 존재하는 총 먼지의 30~50%를 차지한다고 보고했다. 따라서 대기 중 이러한 토양 입자들의 역할은 더욱 중요해질 전망이다. 최근에는 미국 서부 지역 호수가 인간에 의한 영향으로 물이 마르며 소금 성분을 다량 포함한 미세한 알칼리 토양 입자들이 방출되는데 이들이 구름 응결핵으로 작용할 수 있다는 연구 결과가 발표되었다(Koehler *et al.*, 2007).

한반도 상공의 에어로솔 성분 및 농도는 황사의 장거리 수송과정에서 공기의 이동 경로에 따라 변하게 된다. 장거리 운송되는 동안 다양한 지역에서 방출된 다양한 물질과 혼합될 뿐만 아니라 에어로솔의 표면에서 물리·화학적 반응이 일어날 수 있기 때문에 황사 발생시의 에어로솔은 화학 조성이 매우 복잡하다. 황사 입자들은 대기 중에서 발생하는 물리·화학적 과정에 의해 SO₂와 NO_x와 같은 가스상 오염 물질 및 입자상 오염 물질과 반응하여 화학 조성의 변화를 야기시킬 뿐만 아니라 오염물질의 운반자 역할을 하기 때문이다(Ooki and Uematsu, 2005; Zhuang *et al.*, 2001).

황사현상 시 대기 중 입자상 물질은 불용성 광물 입자, 수용성 무기이온성분, 금속 성분, 탄소성 물질 등으로 이루어져 있다. 구름의 응결핵으로 작용하여 기후 변화에 영향을 주는 것으로 알려져 있는 에어로솔의 성질은 화학 조성에 의해 결정된다. 황사 입자의 표면이 SO₄²⁻나 NO₃⁻ 같은 흡습성이 강한 물질로 둘러 싸여 있다면 구름 응결핵으로 활성화될 수 있다(Kelly *et al.*, 2007). 또한 Dentener *et al.* (1996)은 조대입자의 큰 부분을 차지하는 SO₄²⁻가 황산염 에어

로솔의 기후 냉각 효과를 과대평가하는 경향이 있고, 광물입자에 존재하는 NO₃⁻가 태평양의 광화학산화제의 순환에 영향을 미칠 수 있다고 지적했다. 또한 에어로솔의 이온 성분들은 에어로솔의 형성, 성장, 진화 과정과 연관되어 있으며, 이중 수용성 이온 조성은 황사 입자 표면에서 일어나는 반응들을 더 잘 이해할 수 있는 중요한 단서를 제공한다. 최근까지 한반도에서 황사 연구는 주로 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 등 이온조성에 대해 중점적으로 이루어졌으며(Han *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2008) 그 외에는 금속원소 성분의 분석이 많다(Lee *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2003; Choi *et al.*, 2001). 하지만 황사 입자의 화학 조성을 가스상 전구물질과 함께 이동되는 공기기의 총체적인 화학 특성으로 살펴본 연구는 극히 드물다.

황사의 강도는 PM₁₀ 농도를 기준으로 1시간 평균 농도가 400 µg/m³ 이하일 때 엷은 황사, 400~800 µg/m³일 때 짙은 황사, 그리고 800 µg/m³ 이상일 때 매우 짙은 황사로 분류된다. 2007년 3월 27~28일에 PM₁₀ 농도가 약 250 µg/m³로 유지된 엷은 황사가, 3월 31일~4월 2일 사이에는 PM₁₀ 농도가 800 µg/m³까지 상승하는 짙은 황사가 관측되었다. 본 연구에서는 2007년 3월 26일~4월 2일 사이에 발생한 PM₁₀ 농도가 각기 다른 두 번의 황사사례의 화학적 특성을 파악하기 위하여 PM₁₀ 농도와 화학조성뿐만 아니라 기체상 성분을 함께 살펴보았다. 특히 3월 31일~4월 2일 사이에 관측된 강한 황사 시에는 6시간, 12시간으로 시료 채취 간격을 줄여 시간에 따른 농도변화와 화학 조성의 변화를 자세히 살펴보았다. 아울러 이와 같이 짧은 기간에 발생한 성격이 매우 다른 두 황사 사례의 화학 조성을 이동경로와 함께 비교 고찰하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1 시료 채취

PM₁₀ 시료는 서울시 성북구 안암동에 위치한 고려대학교 아산이학관(위도: 37.35°N, 경도: 127.01°E) 옥상에서 2007년 3월 26일부터 4월 2일까지 채취되었다. 이온 분석을 위한 시료는 10 µm sharp-cut cyclone (URG-2000, USA)을 이용하여 37 mm 테플론필터 (Pall Science, USA)에 16.7 L/min 유량으로 총 10세

트를 채취하였다. 3월 26~31일까지는 매일 오전 9시부터 24시간 간격으로, 짙은 황사가 발생한 3월 31일~4월 2일 사이에는 6시간, 12시간 간격으로 시료 채취 간격을 촘촘히 하였다. 같은 기간 중 하이볼륨 샘플러(Shibata, HV-1000F, Japan)를 이용하여 총입자상물질(TSP)을 유리섬유필터에 3~4일 간격으로 총 2회 채취하였다.

2. 2 분석방법

테플론필터는 항량을 위하여 시료 채취 전과 후에 항온·항습 테스케이터에서 24시간 이상 보관한 후 10 µg까지 측정 가능한 저울(Denver instrument, PI-225DA, USA)로 질량을 측정하였고, 그 후 이온 분석을 위해 30 mL 시약병(HDPE: high density polyethylene)에 담아 냉동 보관하였다. 필터는 2회 이상 측정된 평균값을 사용하였으며, 시료 채취 전과 후의 질량 차이와 공기의 흡입 유량으로부터 질량 농도를 구하였다. 수용성 무기 이온성분(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)은 냉동 보관한 필터를 상온에서 녹인 후, 초순수 19 mL와 1 mL의 메탄올을 섞은 용액을 가하여 수용성 이온성분을 용출한 뒤 이온크로마토그래피(Waters 626, USA)로 분석하였다. 시료는 자동시료주입장치(Waters 717, USA)를 이용하여 IC에 100 µL를 주입하였고 전기전도도 검지기(Dionex, USA)를 사용하여 이온 농도를 결정하였다. 양이온과 음이온 분석시 컬럼은 각각 AS11와 AG11(Dionex, USA)을, 서프레스는 각각 CSRS II ULTRA-4mm와 ASRS II ULTRA-4mm(Dionex, USA)를, 용리액은 각각 10 mM methyl-sulfonic acid와 5 mM NaOH를 사용하였고, 용리액의 유속은 1~1.3 mL/min로 조절하였다. 검출한계는 검정곡선 작성에 사용한 최저 농도 표준용액을 7회 반복하여 분석한 후 각 성분의 농도 표준편차에 3을 곱하여 산출하였다. 각 이온성분의 검출 한계는 Cl⁻ 0.02, NO₃⁻ 0.05, SO₄²⁻ 0.09, NH₄⁺ 0.06이고, 나머지 양이온은 모두 0.01 ppb이다. FE-SEM/EDX(Field Emission Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)(Hitachi S-4300, Japan) 분석시 TSP가 포집된 유리섬유필터는 5 mm × 5 mm로 잘라 carbon tape에 접착시켜 3~10 nm의 두께로 Pt-Pd코팅을 하였으며, 가속전압을 15 keV, 배율을 20~100,000배, working distance를 15 mm로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 오염기체 변화와 황사 공기 이동 추적

2007년 3월 26일~4월 2일 사이 발생한 2차례의 황사는 위성에서도 분명하게 구분되었다(그림 1a, b). 위성으로 검지된 황사의 수평 이동 경로는 지상 1,000 m에서 서울로 이동해오는 3일간 공기의 궤적과도 유사하였다(그림 2). 그리고 두 사례 모두 공기 정체와 잇따른 전선의 통과 후에 관찰되었다. 공기가 정체될 때 일반적으로 오염기체의 농도가 점진적으로 상승하는데 26일 밤에는 SO₂가 그리고 30일 밤에는 NO₂ 농도 증가가 두드러졌다(이에 대한 논의는 다음 장에 기술됨). 또한 27일 새벽에는 O₃이 증가하며(~50 ppbv) CO, NO₂와 SO₂ 모두 현저하게 감소했으며 상대습도도 감소했으므로 상층에서 공기가 하강했던 것으로 유추된다. 백령도 라이다 관측에서도 황사 발생시 상층의 공기가 하강하는 것이 나타났다(국립기상연구소, 2007). 31일 사례 시에는 황사가 거의 사라진 4월 2일 새벽에 O₃이 ~40 ppbv로 증가하였는데 이때에도 CO와 NO₂가 27일 새벽 O₃이 상승했을 때와 비슷한 농도로 감소해 측정 기간 중 최저를 나타내었다.

3월 27~28일 발생한 황사는 PM₁₀ 최고 농도가 약 250 µg/m³로 높지는 않았지만 200 µg/m³의 고농도가 비교적 오래 지속되었다. PM₁₀ 농도는 27일 아침에 증가하기 시작하여 오후 3시경에 첫 번째 피크를 그리고 28일 새벽 1시경에 두 번째 피크를 나타낸 후 정오까지 ~200 µg/m³를 유지하다 감소하였다. PM₁₀ 첫 번째 피크가 나타날 때 SO₂가 15 ppbv까지 상승하였으며 이어 CO와 NO₂가 각각 1,700 ppbv와 96 ppbv로 최고 농도를 기록하였다. 그런 후 CO와 NO₂는 급격히 감소했는데 이때 PM₁₀은 지속적으로 상승하여 두 번째 피크를 보였다. 첫 번째와 두 번째 PM₁₀이 피크가 나타난 3월 27일 15시와 28일 01시의 공기 궤적을 살펴보면 전자에서는 공기가 중국의 동부 해안지역과 황해를 지나 느리게 이동된 반면 후자에서는 공기가 몽골 북부의 황사발원지를 거쳐 비교적 빠르게 이동해왔다(그림 2a). 기체상 농도 변화를 고려할 때 두 번째 나타난 PM₁₀의 피크가 황사의 영향에 의한 것으로 판단된다.

3월 31일에는 밤부터 PM₁₀ 농도가 빠르게 증가하

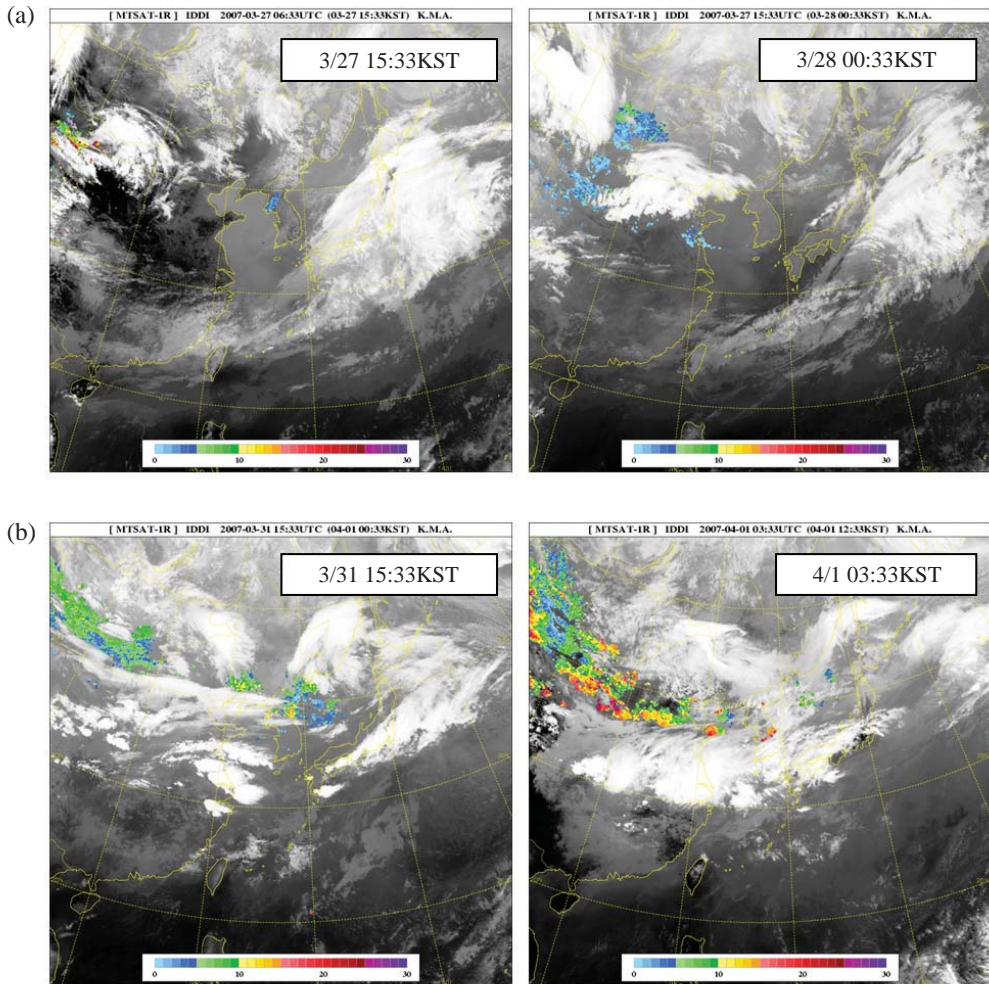


Fig. 1. MTSAT-IR IDD1 image during Asian dust events: (a) 27~28 March 2007, (b) 31 March ~ 2 April 2007.

여 4월 1일 00시경에 약 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 이르렀다. 하지만 새벽에 농도가 더 이상 증가하지 않다가 아침부터 다시 급격히 상승하여 12시경에 약 $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 사례 중 최고 농도를 기록하였다. CO는 처음에는 PM₁₀ 상승과 더불어 1,500~1,600 ppbv 정도까지 증가했으나 4월 1일 오전 PM₁₀의 급격한 상승과 함께 빠르게 감소하였다. NO₂는 CO와는 달리 31일에는 농도가 크게 변하지 않았었는데 4월 1일 아침 PM₁₀이 다시 증가하기 시작할 때 CO와 유사하게 감소하기 시작하여 관측 기간 중 최소값으로 떨어졌다. PM₁₀ 농도가 증가하다 멈추었다가 다시 급격히 증가하기 시작하기 전과(3월 31일 21시~4월 1일 6시, 그림 2b) 후

를(4월 1일 6~15시, 그림 2c) 나누어 공기의 궤적을 살펴보았다. 공기궤는 몽골 북부 지방과 고비사막을 거쳐 오는데 시간이 지남에 따라 경로가 북동쪽으로 치우치며 인구가 밀집된 주요 도시에서 멀어지는 것으로 나타났다. 한편 황사를 발생시킨 저기압은 이동 중 31일 주변의 기압 배치에 의해 동쪽으로 빠져나가지 못하고 만주 지역에서 정체되었던 것으로 나타나는데 바로 그림 2c에서 공기 궤적이 꺾이는 지역이다. 그 후 고기압 세력이 서쪽에서 확장되며 4월 1일 황사를 포함한 공기가 동쪽으로 빠르게 이동되었다. 기상청 모델에서는 4월 1일 새벽 PM₁₀ 농도 증가가 주춤하다 다시 상승할 때 상층에 존재하는 황사층의

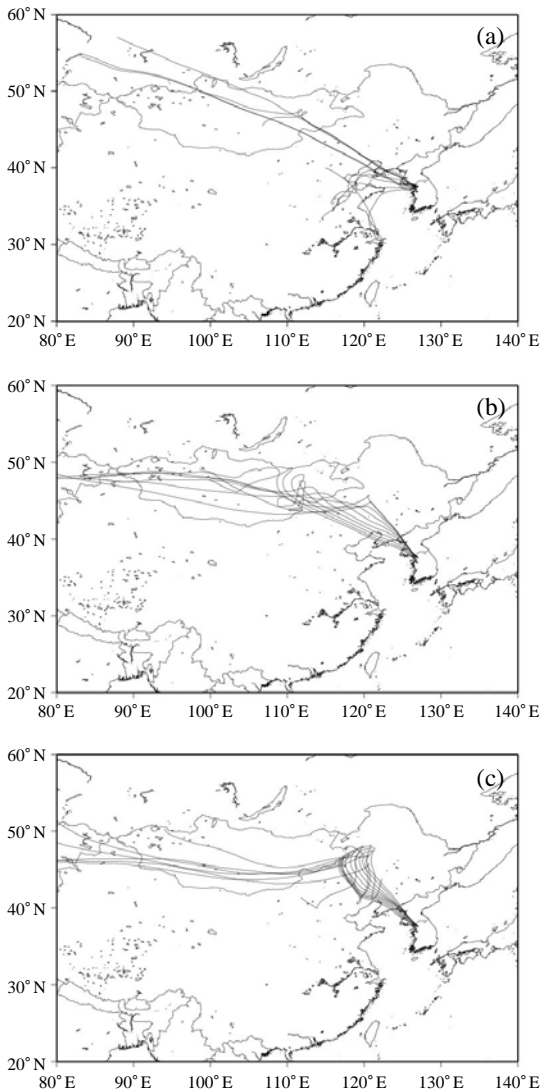


Fig. 2. Backward trajectories of air masses arriving in Seoul at 1,000 m altitude for 72 hours: (a) from 09:00 27 to 09:00 28 March 2007, (b) from 21:00 31 March to 06:00 1 April 2007, (c) from 06:00 to 15:00 1 April 2007.

영향을 받은 것으로 나타났다(국립기상연구소, 2007). 이러한 공기체의 이동은 위에서 언급된 PM₁₀과 오염 기체의 거동과도 잘 일치한다.

전체 측정 기간 중 반응성 기체 성분들의 농도를 평균 농도에 대한 측정 구간 농도의 상대적 증감으로 나타내면 사례 특성이 더 분명하게 보인다(그림 3).

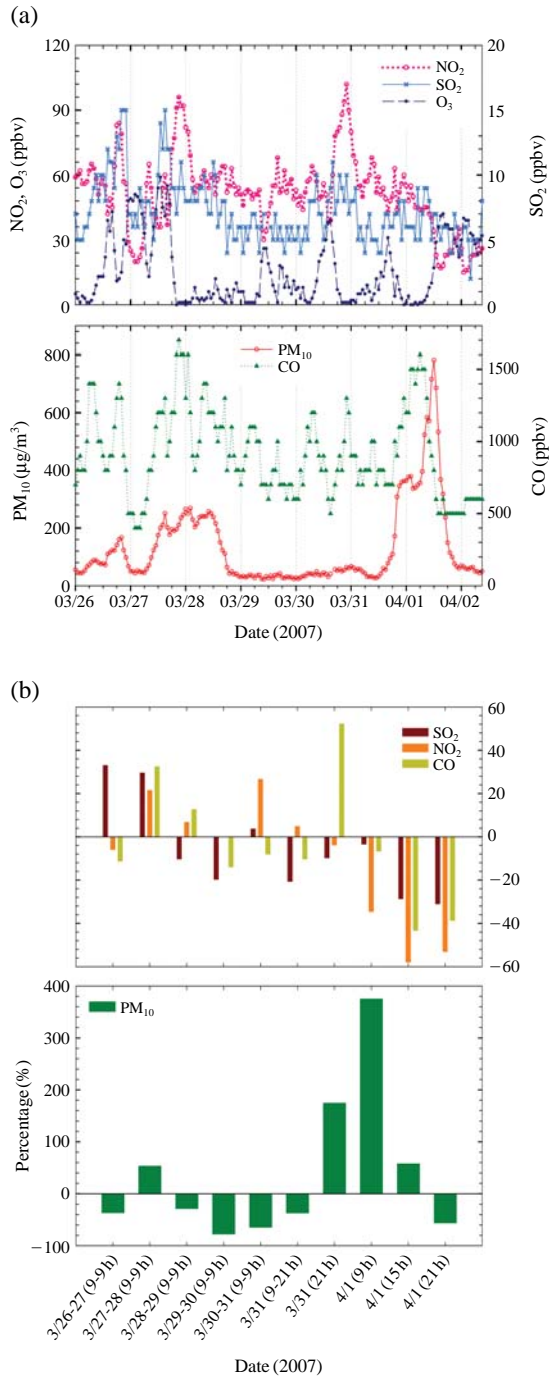


Fig. 3. (a) Temporal variations of NO₂, SO₂, O₃, CO, and PM₁₀ from 26 March to 2 April, (b) Their relative enhancement to the average concentrations for the whole experiment.

PM₁₀ 농도가 평균보다 높은 4개의 시료가 황사의 영향을 받은 것이다. 두 차례 황사 사례 중 PM₁₀ 농도가 가장 높았던 4월 1일 9~15시에 오염기체는 모두 평균보다 낮아졌다. 바로 전 구간에서는(3월 31일 21시~4월 1일 9시) CO의 증가가 가장 두드러진다. CO는 첫 번째 황사(3월 27일 9시~28일 9시) 기간 중에도 증가가 뚜렷하다. 이 기간 중 CO와 더불어 SO₂와 NO₂ 농도 모두 상대적으로 농도가 높았다. 26~27일 황사는 PM₁₀ 농도가 ~250 μg/m³ 정도로 높지 않았으며 정체로 인한 오염사례 후 밤에 나타났는데 시료를 24시간 동안 포집해 두 공기계의 특성이 섞여 나타난 것으로 판단된다. 과거 제주도에서 3월에 관측된 황사 사례에서도 전선이 통과한 후 황사 전에 오염플룸이 통과하며 CO 농도가 기간 중 최고값을 기록하였고 황사 시 낮아지는 것이 관측되었다(Lee *et al.*, 2007). 따라서 CO는 황사시 공기 이동을 추적하는데 매우 유용한 지시자 역할을 함을 알 수 있다. PM₁₀과 오염 기체들의 변화 양상으로부터 3월 27~28일은 황사가 오염 물질과 혼합된 열은 황사, 3월 31일~4월 2일은 오염의 영향이 적은 짙은 황사로 판단된다.

3.2 PM₁₀ 화학 조성 특성

PM₁₀ 농도는 전체 측정 기간 중 4월 1일 9~15시 즉 6시간 동안 채취된 시료에서 637 μg/m³로 가장 높았다(그림 4a). 2007년 3~5월 같은 장소에서 24일 기준으로 채취된 PM₁₀ 평균 농도는 83 μg/m³로 이에 비하면 약 8배 정도 높은 값이다. PM₁₀ 질량에 대한 총 수용성 이온성분의 비는 PM₁₀ 질량과 반비례하는 관계를 보이며(그림 4a) 황사의 영향이 분명한 4개의 시료(그림 3b)에서 가장 낮았다. 황사 시료 중에서는 짙은 황사 시 PM₁₀ 농도가 최고였을 때 약 5.4%로 가장 낮았으며, 열은 황사 시 약 19.2%로 황사의 강도가 클수록 이온성분의 함량비는 감소하는 경향을 보였다. 또한 황사의 영향이 분명한 4개의 시료에서 PM₁₀ 질량중 이온성분의 함량비는 약 7.9%로 황사의 영향을 받지 않은 나머지 6개 시료(60.8%)에 비하여 현저히 낮았다. 황사 시 불용성을 띠는 토양 혼합입자의 양이 증가하기 때문에 이온 성분의 함량이 감소하는 것으로 판단된다.

황사 사례 시 대기 중 에어로솔의 산·염기 균형을 분석하기 위하여 양이온에 대한 음이온의 당량비를 계산하였다(그림 4b). 황사의 영향을 받은 시료에서

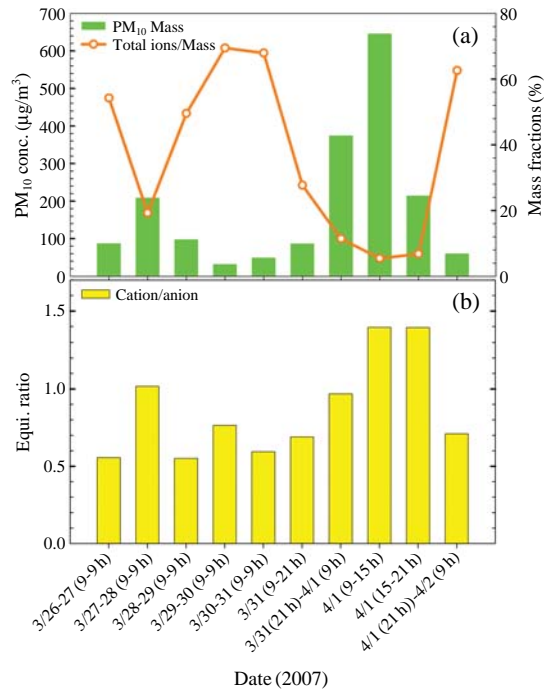


Fig. 4. (a) PM₁₀ mass concentrations and the fractions of ionic composition against mass, (b) the ratios of cation to anion equivalents.

양이온과 음이온의 비가 균형을 이루거나 1 이상으로 높았다. 이는 황사 시 토양 입자의 영향으로 양이온의 양이 증가했기 때문이다(그림 5). 따라서 황사는 함께 이동되는 산성 오염물질을 중화시키는 역할을 함을 알 수 있다. 짙은 황사의 세력이 약화되는 4월 1일 15~21시에 음이온에 대한 양이온의 당량비가 최고값을 보인 것은 황사 후 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 농도가 최저값을 나타냈기 때문이다(그림 5c).

각 이온 종들의 농도 분포는 시간에 따른 농도 변화 양상이 유사한 종들을 함께 살펴보았다. Ca²⁺와 Mg²⁺는 황사 기간 동안 가장 두드러진 농도 상승을 보였으며 PM₁₀ 농도가 최대였던 4월 1일 9~15시에 최고 농도를, 그리고 3월 31일 21시~4월 1일 6시에서 두 번째로 높은 농도를 보였다(그림 5a). 또한 Ca²⁺와 Mg²⁺과 PM₁₀ 질량농도 사이의 상관계수(r)가 각각 0.99와 0.91로 매우 높은 것은 이들 이온이 황사의 지시자 역할을 함을 시사한다.

Kim and Park (2001)은 황사 기간 동안 조대입자 중 해염 성분인 Na⁺와 Cl⁻의 농도가 비황사기간에 비해

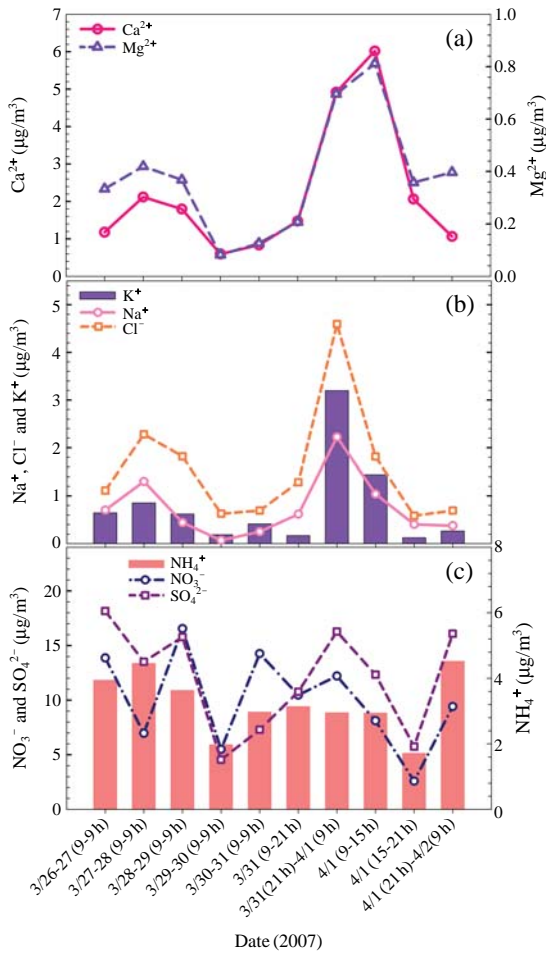


Fig. 5. Concentrations of individual ionic species of PM₁₀ during the whole experiment.

2~3배 증가하는 것을 발견하였다. 본 연구에서도 황사 기간 중 Na⁺와 Cl⁻의 농도가 크게 증가하는 것이 관찰되었다. 두 종 모두 Ca²⁺이 최고 농도에 이르기 전에 가장 높았으며, 전체 연구 기간 중 황사의 영향을 받지 않은 6개 시료의 평균값에 비해 각각 5.4배, 4.7배 증가하였다(그림 5b). 이 때 Na⁺에 대한 Cl⁻의 비는 1.8로 해염입자 비인 1.8과 같았으나, 위성탐지(그림 1b)와 공기의 역궤적분석(그림 3b) 결과는 공기가 주로 육지 위로 이동해 왔으며 이동되는 동안 바다와 만날 확률은 매우 낮음을 시사한다. Na⁺와 Cl⁻의 비가 해염과 같은데 해양에서 기원하지 않았다면 알칼리 토양의 영향을 고려해 볼 수 있다. 두 번의 황

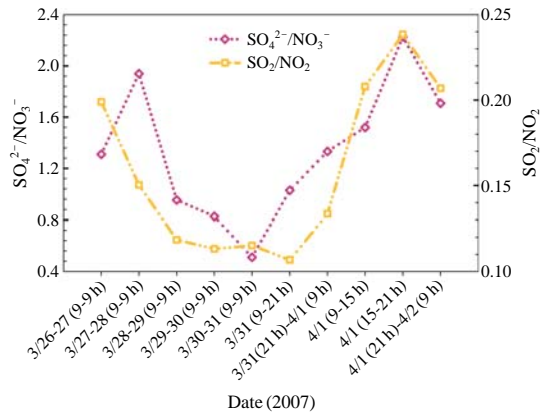


Fig. 6. The ratio of SO₄²⁻ to NO₃⁻ and SO₂ to NO₂ for the whole experiment.

사 사례 시 모두 공기가 다량의 알칼리성 점토로 이루어진 중국 북동부지역을 거쳐 왔기 때문이다. 중국 북동부에는 습지가 널리 분포하는데 현재 토양의 알칼리화가 급하게 진행되며 환경 문제가 되는 것으로 알려져 있다(후커 등, 2009).

본 연구 기간과 동일한 시기는 아니지만 중국 내 몽고사치구 혼산사막 지역의 습지와 컬친 사막(Kerqin desert)에서 채취된 토양 시료의 조성을 분석하여 PM₁₀의 이온 조성과 비교하였다. 습지는 백색의 고운 입자로 이루어져 25 μm 이하의 입자를 구분하여 이온 분석을 실시하였으나, 컬친 사막의 시료는 25 μm 이하의 입자가 거의 없어 50 μm 이하의 입자를 분석하였다. 습지 지역 점토질 토양이 컬친 사막의 사질 토양에 비하여 Na⁺은 약 89배, Ca²⁺는 약 48배, K⁺은 약 3배 높았다. 이러한 습지 지역은 지표수가 증발하면서 다량의 알칼리성 분말 및 점토가 남게 되어 소금사막 또는 알칼리성 호수가 형성되며, 이들 면적이 점점 증가하는 것으로 알려져 있다(후커 등, 2009). 특히 길림성 서부는 사막화와 더불어 알칼리토지의 면적이 빠르게 증가하고 있는데 1986~1998년 13년간 두 배 가까이 증가했다고 보고된다. 알칼리성 분진은 입자가 더 미세하므로 낮은 풍속에서도 부유되어 더 멀리까지 운반될 수 있으며 인체와 생태에 모래먼지보다도 더 유해한 것으로 알려져 있다.

K⁺의 농도 역시 Na⁺, Cl⁻과 같은 시기에 최고 농도를 보였다(그림 5b). 대기 중 K⁺의 배출원은 주로 biomass 또는 bio-fuel의 연소로 알려져 있다. 앞서 논

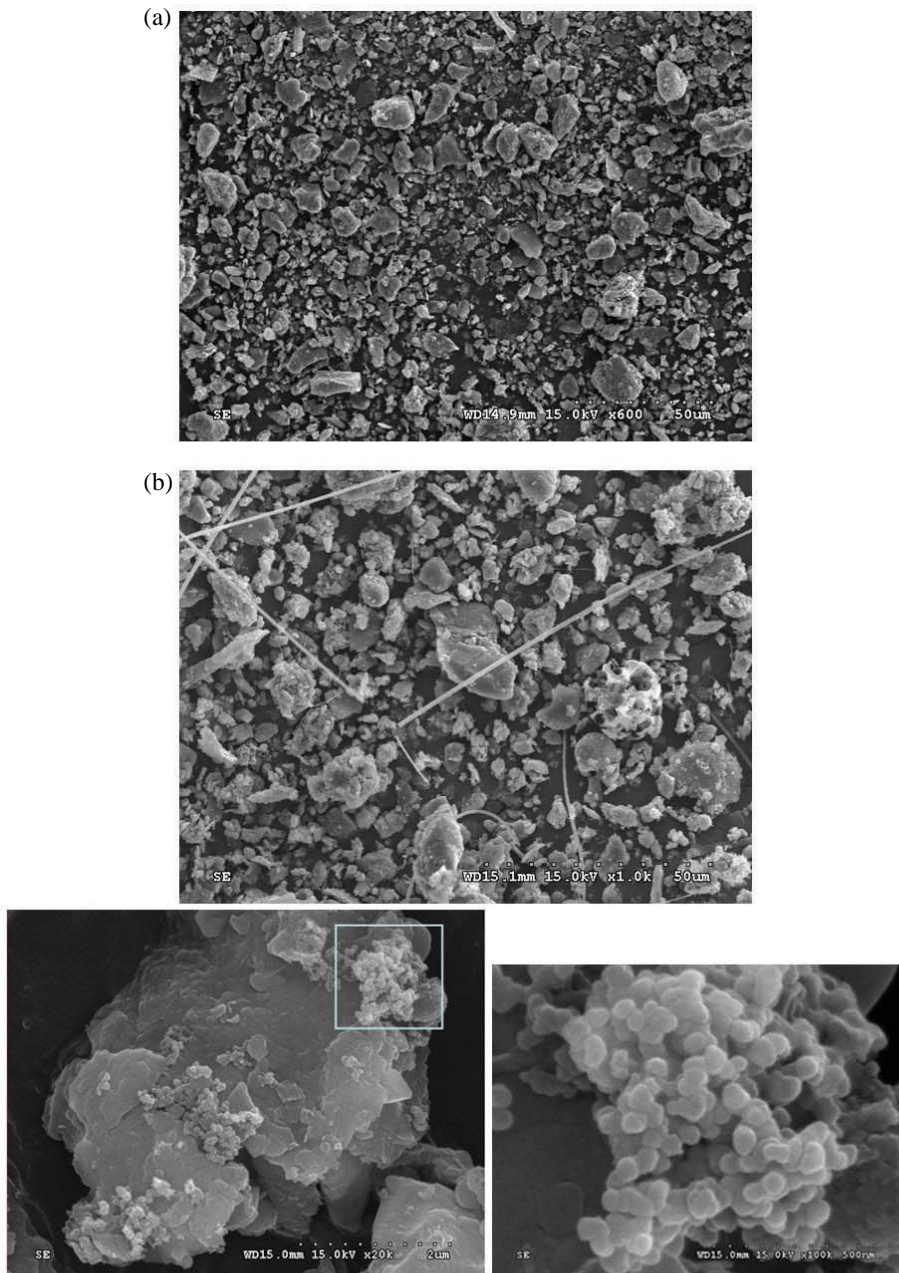


Fig. 7. SEM image of total suspended particles collected during Asian dust events: (a) from 14:00 26 to 14:00 29 March 2007, (b) from 18:00 31 March to 18:00 1 April 2007.

의된 점토질 토양에도 K^+ 함량이 높은 것으로 알려져 있다. 하지만 토양의 이온 분석 결과 K^+ 는 Na^+ 에 비하여 월등히 낮은 농도를 보였으나 ($K^+/Na^+=0.02$),

황사 시 PM_{10} 중 Na^+ 에 대한 K^+ 의 비(K^+/Na^+)는 1.4로 매우 높았다. 이는 황사 시 측정된 K^+ 은 토양에서 기원했을 가능성이 적은 것을 의미한다. K^+ 는 또한

CO와 비교적 높은 상관관계를 나타냈으며($r=0.76$), K⁺의 최고 농도가 관찰되었을 때 CO의 농도 또한 가장 높았다(그림 2). 하지만 MODIS Aqua & Terra 위성영상에서 추출한 fire map으로부터 전체 측정기간 동안 황사 공기체가 지나간 지역 일대에 biomass burning의 영향이 거의 없는 것으로 나타났다(<http://firefly.geog.umd.edu:8080/firemap/>). 게다가 공기는 중국의 북동부와 북한을 거쳐 북쪽에서 우리나라로 빠르게 이동해 왔으므로 K⁺의 고농도는 낙후된 지역에서 주로 행해지는 bio-fuel 연소의 영향으로 판단된다.

두 번의 황사 사례 시 SO₄²⁻와 NO₃⁻는 황사의 강도가 최고에 이르기 전 CO 농도가 가장 높을 때 최고 농도를 보였고 PM₁₀ 농도가 최고일 때 상대적으로 감소하였다. 이 두 종은 측정 기간 동안 전반적으로 유사한 변화 양상을 보였다. 특히 두 황사 사례 사이, 즉 3월 28일 9시~31일 9시 동안 NO₃⁻ 농도가 SO₄²⁻와 비슷하거나 높았었는데 이를 제외하면 더욱 유사하다. 일반적으로 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 전구물질인 SO₂와 NO_x의 비는 배출량을 근거로 중국의 영향을 평가하는 지표로 이용된다(Streets *et al.*, 2003). 중국의 영향은 SO₂/NO₂의 비를 높이는데, NO₃⁻의 농도가 SO₄²⁻보다 높았던 기간에 역시 SO₂/NO₂의 비가 낮게 나타났다(그림 6). SO₄²⁻/NO₃⁻의 비는 SO₂/NO₂의 비와 매우 유사한 변화 양상을 보였으며, 짙은 황사 시 시료채취 간격을 좁게 했을 때 변화 경향이 더욱 유사했다. 또한 SO₄²⁻/NO₃⁻ 비는 비황사 기간에 비하여 황사 기간 중 더 높았다. 이는 황사 사례 시 토양 입자 뿐 아니라 오염 기체를 포함한 공기체 전체가 중국의 영향을 받았음을 보여주는 직접적인 증거이며, 입자상 물질인 SO₄²⁻와 NO₃⁻가 전구 기체, 즉 SO₂와 NO₂ 변화에 민감하다는 것을 시사한다. 반면 NH₄⁺은 황사의 강도와 관계없이 비교적 비슷한 농도 수준을 나타내었다(그림 5c). 측정 전 구간에서 SO₄²⁻와 NO₃⁻와의 결합에 필요한 최소한의 NH₄⁺ 농도보다도 ([NH₄HSO₄] + [NH₄NO₃]) 측정된 NH₄⁺ 농도가 낮았다. 따라서 토양 입자의 영향으로 양이온 농도가 증가했던 황사 기간을 제외하면 당량비는 산성을 나타냈다(그림 4b).

3.3 TSP 입자의 특성

SEM/EDX을 이용하여 황사 사례 시 포집된 입자

의 크기, 형태 및 원소 함량을 분석하였다. 그림 7a는 짙은 황사를 포함하는 3월 31일 18시~4월 1일 18시 사이에 포집된 TSP 시료의 이미지이다. 다양한 크기와 불규칙한 모양의 입자들이 대부분이었으며 성분은 Si, Al, K, Mg 등 토양에 풍부한 원소와 다량의 O를 포함하므로 규산염 광물(silicate minerals)로 추정된다. 반면에 옅은 황사인 3월 26일 14시~29일 14시 사이에 채취된 시료에서는 토양 입자 이외에도 oil-char로 추정되는 탄소로 이루어진 물질과 광물 입자 표면에 붙어있는 soot aggregate가 관찰되었다(그림 7b). 이러한 결과는 위에서 논의되었던 공기 체적과 입자의 화학 성분 그리고 반응성 기체의 분석 결과와도 잘 일치하는 것으로 옅은 황사는 짙은 황사에 비해 오염의 영향이 큰 것을 시사한다.

4. 결 론

2007년 3월 26일~4월 2일 동안 서울에서 관측된 2번의 황사 중 3월 27~28일에는 옅은 황사로 정체로 인한 오염과 함께 나타났으며 3월 31일~4월 2일에는 짙은 황사로 오염과 구분되는 황사의 특성을 잘 보여주었다. 하지만 두 사례 모두 황사가 시작될 무렵에는 PM₁₀의 증가와 함께 CO의 농도가 상승했으나 황사 강도가 강해지며 CO 농도는 감소했다. 특히 두 번째 짙은 황사 사례는 고농도가 약 12시간 이상 지속되었는데 이온성분과 공기 체적 그리고 반응성 기체들의 농도 변화로부터 이 기간 중 특성이 다른 공기가 유입되면서 PM₁₀이 최고 농도에 이른 것을 알 수 있다. 이온 성분 중 Ca²⁺와 Mg²⁺는 오염의 영향이 거의 없는 상황에서 PM₁₀ 농도가 가장 높을 때 최고 농도를 나타내었다. 반면, SO₄²⁻와 NO₃⁻는 황사가 시작될 무렵 CO의 고농도와 함께 최고 농도를 나타내었다. Na⁺와 Cl⁻도 두 번의 황사 사례에서 농도가 높아졌는데 특히 두 번째 사례 시 농도 증가가 뚜렷하다. 이 두 성분의 비는 해염의 조성비와 같았는데 공기의 체적을 비교해 보면 바다의 영향보다는 알칼리 토양의 영향을 받은 결과로 판단된다. PM₁₀ 질량농도에 대한 총 이온성분의 함량은 처음 사례 시 19.2%와 두 번째 사례 시 5.4%로 짙은 황사 시 상대적으로 더 낮았다. 측정기간 동안 PM₁₀의 SO₄²⁻/NO₃⁻ 비와 반응성 기체인 SO₂/NO₂의 비의 변화 양상은 매우 유

사했는데 이는 입자상 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 이 전구 기체인 SO_2 과 NO_2 의 변화에 민감함을 의미한다.

감사의 글

이 연구는 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(No. 2010-0028062)입니다. 측정망 자료를 제공해 주신 국립환경과학원과 위성자료를 제공해 주신 기상청에 감사드립니다.

참고 문헌

- 국립기상연구소(2008) 2007년도 황사보고서.
후커, 류위잉, 옌르칭, 천빙, 차오전(2009) 중국 길림성 사막 화와 황사, 국립기상연구소.
- Choi, J.C., M. Lee, Y. Chun, J. Kim, and S. Oh (2001) Chemical composition and source signature of spring aerosol in Seoul, Korea. *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 106(D16), 18067-18074.
- Dentener, F.J., G.R. Carmichael, Y. Zhang, J. Lelieveld, and P.J. Crutzen (1996) Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 101(D17), 22869-22889.
- Han, Y.-J., T.-S. Kim, and H. Kim (2008) Ionic constituents and source analysis of PM_{2.5} in three Korean cities, *Atmos. Environ.*, 42(19), 4735-4746.
- IPCC (2001) in *Climate Change 2001: The Physical Science Basis (Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change)* Edited by Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, and H.L. Miller, Cambridge Univ. Press, New York, 289-348.
- Kelly, J.T., C.C. Chuang, and A.S. Wexler (2007) Influence of dust composition on cloud droplet formation, *Atmos. Environ.*, 41(14), 2904-2916.
- Kim, B.-G. and S.-U. Park (2001) Transport and evolution of a winter-time Yellow sand observed in Korea, *Atmos. Environ.*, 35(18), 3191-3201.
- Kim, J. (2008) Transport routes and source regions of Asian dust observed in Korea during the past 40 year (1965-2004), *Atmos. Environ.*, 42(19), 4778-4789.
- Kim, K.-H., G.-H. Choi, C.-H. Kang, J.-H. Lee, J.Y. Kim, Y.H. Youn, and S.R. Lee (2003) The chemical composition of fine and coarse particles in relation with the Asian dust events, *Atmos. Environ.*, 37(6), 753-765.
- Kim, W., S.-J. Doh, Y. Yu, and M. Lee (2008) Role of Chinese wind-blown dust in enhancing environmental pollution in Metropolitan Seoul, *Environ. Pollution*, 153(2), 333-341.
- Koehler, K.A., S.M. Kreidenweis, P.J. DeMott, A.J. Prenni, and M.D. Petters (2007) Potential impact of Owens (dry) Lake dust on warm and cold cloud formation, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 112, D12210, doi:10.1029/2007JD008413.
- Lee, B.-K., N.-Y. Jun, and H.K. Lee (2004) Comparison of particulate matter characteristics before, during, and after Asian dust events in Incheon and Ulsan, Korea, *Atmos. Environ.*, 38(11), 1535-1545.
- 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.-Atmos.*, 112, D22S29, doi:10.1029/2006JD008210.
- Ooki, A. and M. Uematsu (2005) Chemical interactions between mineral dust particles and acid gases during Asian dust events, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 110, D3, doi: 10.1029/2004JD004737.
- Prospero, J.M., P. Ginoux, O. Torres, S.E. Nicholson, and T.E. Gill (2002) Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product, *Rev. Geophys.*, 40, 1, doi:10.1029/2000RG000095.
- Shin, S.A., J.S. Han, Y.D. Hong, J.Y. Ahn, K.J. Moon, S.J. Lee, and S.D. Kim (2005) Chemical composition and features of Asian dust observed in Korea (2000~2002), *J. KOSAE.*, 21(1), 119-129.
- 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.-Atmos.*, 108, D21, doi:10.1029/2002JD003093.
- Tegen, I. and I. Fung (1995) Contribution to the atmospheric mineral aerosol load from land surface modification, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 100(D9), 18707-18726.
- Zhuang, G.S., J.H. Guo, H. Yuan, and C.Y. Zhao (2001) The compositions, sources, and size distribution of the dust storm from China in spring of 2000 and its impact on the global environment, *Chinese Sci. Bull.*, 46(11), 895-901.