

동북아시아 대기오염물질의 장거리 이동 지시자 선정 연구

Identification of Long-Range Transported Air Pollution Indicators over Northeast Asia

박 신 영 · 김 철 희*

부산대학교 지구환경시스템학부 대기과학전공

(2012년 10월 8일 접수, 2012년 12월 10일 수정, 2013년 1월 11일 채택)

Sin-Young Park and Cheol-Hee Kim*

Department of Atmospheric Science, Pusan National University

(Received 8 October 2012, revised 10 December 2012, accepted 11 January 2013)

Abstract

This study has been performed to select several indicators of long-range transport process that can be applied to the Northeast Asia. We first classified high air pollution days into long-range transport (LRT) dominant cases and the local emission dominant (LED) cases based on the synoptic meteorological variables including vorticity and geostrophic wind speed/direction at a geopotential level of 850 hPa. LRT cases were further categorized into two types: LRT-I type with air mass pathways from northern China and/or Mongolia, and LRT-II type from central and southern China. In each categorized case, we examined the difference of both measured aerosol optical properties of AERONET at two sites in western Korea, and the simulated characteristics of LRT process by MM5-CMAQ model. We contrasted LRT case with LED case, and then generated the LRT indicators applicable to Northeast Asia.

The results showed that fine and coarse modes of LRT-II were relatively smaller than LED and LRT-I cases, respectively. Aerosol size distribution showed significantly higher concentration of fine-mode particle (mainly smoke or urban aerosols) in LED case in comparison with that of LRT groups (LRT-I, II), suggesting the amplitudes fine modes of LRT relative to LED as a possible LRT indicator. From the results of MM5-CMAQ modeling, we concluded that the conversion ratios for sulfur (F_s) were the most effective indicators of LRT cases, and the ratio of VOC to NO_x and NO_x to CO were found to be the second most effective indicators of LED case.

Key words : Long-range transport, Air pollution indicator, Aerosol size distribution, Northeast Asia

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)51-510-3687, E-mail : chkim2@pusan.ac.kr

1. 서 론

우리나라는 대기 대순환 및 지정학적 특성 때문에 동북아 인접 국가와의 대기오염 장거리 수송 문제가 항상 중요한 문제가 되었으며, 따라서 이와 연관된 기상 및 대기화학적 연구 또한 매우 다양하게 진행되어 왔다(Kim *et al.*, 2012b; Lim *et al.*, 2012; Baek and Kim, 2010; Lee *et al.*, 2008; Shin *et al.*, 2007). 즉, 우리나라는 동북아시아 및 중국의 풍하측에 위치하여, 중국을 포함한 풍상측 지역의 과다 배출된 인위적 오염물질과, 우리나라 자체 오염원에서 배출되는 오염물질에 의해서도 항상 영향을 받기 때문에, 이 둘 두 메커니즘을 동시에 고려할 수 있는 연구, 예를 들어 자체 배출량이 우세한 경우와 장거리 이동에 의한 영향이 우세한 경우로 구분된 각 사례별 비교분석 연구가 중요하다. 이러한 관점에서 장기간 관측된 자료의 종합적인 분석과 통계적인 기여도 산출 연구 등의 연구가 필요하며, 아울러 우리나라에서 활용할 수 있는 장거리 이동 지시자(indicator) 선정 등의 다양한 대기질 응용 연구가 요구된다.

장거리 이동 지시자란 수용지에서의 대기오염 농도를 해석함에 있어 장거리 이동 기작의 영향을 설명할 수 있는 지수를 의미하는 것으로서, 우리나라를 포함한 동아시아 주변에서 활발히 진행되는 장기간의 측정 분석 자료를 분석하여 장거리 이동의 영향을 추정할 수 있는 단서를 제공할 수 있는 파라메타로 정의할 수 있다(Park *et al.*, 2012). 우선, 장거리 이동 지시자 선정 연구는 우리나라에 나타나는 대기오염에 대한 정량적인 파악과 대기오염물질의 대기 중 수송 및 확산에 관여하는 기상 및 대기화학적 요소를 보다 일반화되고 정량화된 방법으로 연구되어야 한다. 또 결정된 사용 가능한 지시자는, 우리나라에서 보편적으로 발생할 수 있는 사례를 중심으로 장거리 이동 현상을 분류하여 특징을 파악하는데 도움이 되어야 할 뿐만 아니라, 그 효용성이 잘 검증되어야 할 것이다.

국내의 장거리 이동 지시자에 관한 연구 중 Kim (2011)은 연무 발생일에 대한 수치 모의 수행 결과로 정체성 및 장거리 수송에 관한 지시자 선정의 활용 가능성을 제시하였으나, 제한된 연구 기간에서 수행된 특정 사례 연구이기 때문에 광역적으로 적용할

수 있는 지시자로 개발되었다고 보기엔 무리가 있다. 이에 동북아시아를 대상으로 보다 일반화된 방법으로 적용할 수 있는 대기오염물질의 장거리 이동 지시자를 선정한다는 차원에서 Park *et al.* (2012)은 자체 배출원이 우세한 사례와 풍상측의 배출원별 장거리 이동의 영향이 우세한 사례의 물리적·화학적 특성을 수치 모의 수행 결과를 통해 정량적으로 밝혀 내었다.

본 연구는 대기오염이 심한 사례일을 대상으로 장거리 이동 우세 사례와 자체 배출 기여도가 큰 사례로 구분하고, 측정 자료의 분석과 사례별 모델링 연구를 통해 각 사례간의 차이를 나타낼 수 있는 동북아시아 장거리 이동 지시자를 선정하는 것을 목표로 한다. 특히 AERONET 자료를 구분된 각 사례별로 그 특성을 해석하여 한반도에 적용 가능한 관측 및 대기 물리적 차원에서의 대기오염물질 장거리 이동 지시자를 선정하였다. 또한 MM5-CMAQ 모델링을 수행하여 대기오염물질간의 비(ratio)를 분석하여 대기화학적인 차원의 사용 가능할 수 있는 장거리 이동 지시자를 선정하여, 그 특징을 살펴보았다.

2. 연구 방법 및 자료

2.1 연구 방법

동북아시아 지역을 대상으로 장거리 이동을 가장 잘 설명할 수 있는 지시자를 결정하기 위해서는 먼저 대기오염이 심한 사례일 선정과 이동 패턴별 장거리 이동 사례(이하 ‘LRT; Long-range Transport 사례’) 혹은 자체 배출원 우세 사례(이하 ‘LED; Local Emission Dominant 사례’)를 구분하는 기준을 이론적으로 설정하고 이를 토대로 사례일을 잘 분류하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 다음의 연구 방법으로 진행하였다.

(1) 우선, 대기 오염이 심한 사례를 선정하기 위하여 2000년~2010년 서울과 인천을 대상으로 에어코리아(<http://www.airkorea.or.kr>)에서 제공하는 통합 대기환경지수(Comprehensive Air-quality Index, CAI)를 계산하여, 서울과 인천의 통합지수 값이 공동으로 100 이상이 되는 날을 대기오염 사례일로 선정하였다.

(2) 선정된 고농도 사례는 Jo and Kim (2010)이 사

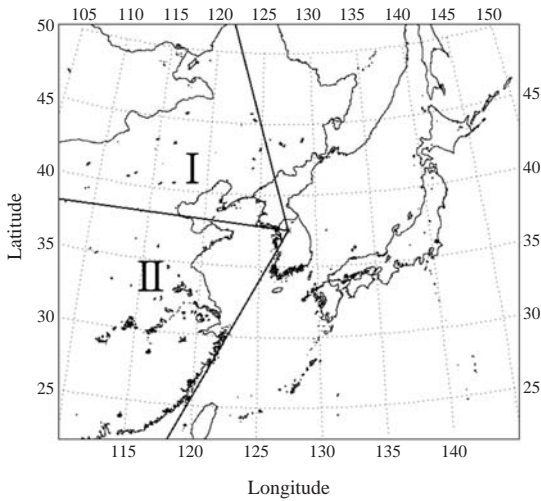


Fig. 1. Sub-divided regions for the classification of the air mass pathways.

용한 기준을 사용하여 LED 사례와 LRT 사례로 구분하였다. 즉, 850 hPa 와도가 (+)이면서 지균풍속이 강한 날(예: 지균풍속이 4 m/s 이상인 날)은 LRT 사례로, 850 hPa 와도가 (-)이면서 지균풍속이 약한 날(예: 4 m/s 이하인 날)은 LED 사례로 분류하였다.

(3) LRT 사례는 Song *et al.* (2009)에 근거하여 기류 이동 패턴에 따라 다시 두 가지 경우로 재분류하였다. 본 연구에서는 그림 1에서 구분된 2개의 배출원 별로 HYSPLIT-4 (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용한 공기의 역적 추적을 통해 LRT 사례를 구분하였다. 그림 1은 배출원의 특성에 따라 구분된 2개의 지역을 나타내는 그림인데, 위치에 따라 중국 북부, 북동부 또는 러시아에서 기원하여 발해만 연안을 거치는 지역을 I지역(이하 ‘LRT-I 사례’), 중국 중·남부 지역의 공업단지를 거치는 지역을 II지역(이하 ‘LRT-II 사례’)으로 나누었다. 배출원의 측면에서 I지역은 대도시 및 공업도시가 위치하여 비교적 큰 오염원을 포함하면서 몽골 및 고비사막이 있어 자연적인 배출원이 우세할 수 있다. II지역은 산동성 지역과 상해지역을 포함한 중국 최대 공업지역으로서 인위적인 대기오염원이 우세할 수 있다. 기류 이동 패턴의 구분은 사례일의 1200 UTC를 기준으로 이전 4시간씩 6개의 72시간 공기의 이동패턴을 추적한 결과를 이용하였다. 역적

적 분석의 출발 위·경도는 우리나라 중부지역인 37.5°N, 127.5°E로 정하는 것을 기본으로 하였으며, 측정 자료 분석의 경우에는 자료가 측정된 관측소의 위치에서 추가적으로 역적 분석을 실시하였다.

(4) 분류된 각 3 사례, 즉 LED, LRT-I, LRT-II 사례에 적용할 수 있는 장거리 이동 지시자 선정 방법은 각 사례를 비교할 수 있는 적절한 산화물을 선정하고 이들 농도와 기준 오염물질 농도와의 비를 구하여 각 사례별 경향을 파악하는 것을 기본 방법으로 사용하였다. 우선, AERONET 측정 자료를 이용하여 나타낸 광학적 특성을 해석하여 에어로졸의 부피 크기 분포 (volume size distribution)에 대한 통계적인 결과를 도출하여 지시자로서의 활용 가능성을 논하였다. 본 연구에서는 AERONET 프로그램을 통해 측정된 자료에서 크기에 따른 부피 분포를 통계적으로 살펴보기 위하여 0.05~15 μm 범위의 22개 에어로졸 입경 (D)에 따른 에어로졸 부피 크기 분포 (dV/dlnr)를 아래 식과 같이 입자직경 (D)에 관한 로그 정규분포로 나타내어 해석하였다.

$$\frac{dV(r)}{dln(r)} = A_1 \exp \left[-\frac{(\log D - \log D_{g1})^2}{2(\log \sigma_{g1})^2} \right] + A_2 \exp \left[-\frac{(\log D - \log D_{g2})^2}{2(\log \sigma_{g2})^2} \right] \quad (1)$$

여기서 A₁과 A₂는 에어로졸 부피 크기 분포의 두 가지 모드(mode)의 진폭을, D_{g1}과 D_{g2}는 두 모드의 입자 크기의 기하평균 값을, σ_{g1}과 σ_{g2}는 기하표준편차 값을 각각 나타낸다.

(5) MM5-CMAQ 모델링 수행결과로 나타낸 장거리 이동 지시자 선정은 비교하고자 하는 대기오염물질의 농도와 기준 오염물질 농도와의 비(ratio)를 설정하고, 이와 같이 나타낸 무차원 산포도를 각 사례별로 작성하여 장거리 이동 지시자(indicator)의 후보군으로 결정하였다. 무차원비(dimensionless ratio)로 나타낸 산포도에서 회귀선 또는 R² 분석을 통하여 지시자 후보군 중 각 3 사례를 가장 뚜렷하게 구분하는 파라메타를 지시자로 최종 제안하였다.

2.2 대상 지역 및 자료

본 연구는 한국, 중국, 일본을 포함하는 동북아시아(위도 15~52°N, 경도 82~160°E)를 대상지역으로

하였으며 특히 우리나라와 중국, 그리고 우리나라의 서해안을 중심으로 측정 자료 분석 및 모델링 수행 결과를 통하여 장거리 이동 지시자를 선정하였다.

대기오염이 심한 사례일을 선정하기 위해 사용된 기초자료로서, 환경부에서 운영 중인 서울(27개 측정소)과 인천(15개 측정소)에 소재한 도시 대기 측정망 자료 중 2000년부터 2010년의 시간별 PM₁₀, SO₂, NO₂, O₃ 농도 자료를 사용하였다. 또한 수치 모델링 결과를 검증하기 위한 자료로 서울, 인천, 부산(17개 측정소)에 소재한 도시 대기 측정망과 고산과 태안에 소재한 국가 배경농도 측정망의 시간별 SO₂, NO₂, O₃ 농도 자료를 동일한 기간에 대하여 사용하였다. LED 사례와 이동 경로별 LRT 사례를 분류하기 위한 850 hPa 와도와 지균폭속의 계산을 위해 기상청에서 제공하는 850 hPa 일기도를 사용하였고, NCEP/NCAR (National Center for Environmental Prediction/National Center for Atmospheric Research) 재분석 자료로부터 대상 지역의 지상 및 상층 기상요소를 추출하였다.

장거리 이동과 연관된 에어로졸의 광학적 특성을 파악하기 위해 지상에서 원격으로 관측하는 AERONET (Aerosol Robotic Network) 프로그램의 선포터미터 (Sunphotometer) 자료를 활용하였다. 본 연구는 2000~2010년까지 한반도의 서해안에 위치하고 비교적 청정한 지역인 안면, 고산 관측소의 AERONET 자료 중 부피 크기 분포 (volume size distribution) 자료를 사용하여 LED와 LRT 사례 간 에어로졸의 광학적 차이를 파악하여 장거리 이동 지시자로서의 활용 가능성을 논하였다. 각 측정소의 AERONET 자료는 사용 가능한 기간이 달라, 안면 측정소(북위 36° 32' 18", 동경 126° 19' 48", 47 m)는 2000년부터 2007년까지, 고산 측정소(북위 33° 17' 31", 동경 126° 9' 42", 72 m)는 2001년부터 2010년까지의 자료를 사용하였다.

대기오염물질의 장거리 이동 지시자를 선정하고 그 특성을 살펴보기 위하여 미국 환경보호국의 CMAQ (Community Multi-Scale Air Quality Model, ver. 4.6)를 사용하였고, 기상장 입력 자료는 중규모 모델인 MM5 (The Fifth-Generation NCAR/Penn State Mesoscale Model, ver. 3.7)를 사용하였다. 기상장의 초기자료는 NCEP의 FNL (Final operational global analysis data) 재분석 자료를 사용하였다. CMAQ 모델 수행의 기체상 화학 메커니즘은 CB-IV/Aero3 mechanism이 사용되었으며 모델 수행을 위해 사용한 배출량 자료

는 INTEX-B (Zhang *et al.*, 2009) 자료를 사용하였다. 동북아시아 지역을 대상으로, 모델링 도메인 격자수는 90×60개이고 격자 간격은 60 km로 하였으며 연직으로 23개 층의 격자를 설정하였다. 모델 수행 시간은 각 사례일에 해당하는 날짜의 5일 전부터 수행하여 총 144시간씩 수행하였고 모델 수행 결과는 spin-up time 3일을 제외한 3일에 대하여 분석하였다.

3. 결과 분석 및 고찰

3.1 사례일 선정 및 특성 분석

본 연구기간 동안 통합대기환경지수에 의해 구분된 대기오염 사례일은 황사 일을 제외하면 모두 513 일로서 LED 사례 337일, LRT 사례 151일로 분류되었고, 기타 분류되지 않은 날은 25일로 나타났다. 본 연구에서는 LED 사례와 LRT 사례의 뚜렷한 차이를 확인하기 위하여 그 기준을 LED 사례는 850 hPa 와도 평균 ($-7.85 \times 10^{-6} s^{-1}$) 이하이면서 지균폭속이 2 m/s 이하인 날로, LRT 사례는 850 hPa 와도 평균 ($6.23 \times 10^{-6} s^{-1}$) 이상이면서 지균폭속이 4 m/s 이상인 날로 재분류하였다. 재분류된 사례일에 대하여 실시한 기상 분석과 모델링 수행 결과에 따른 오염물질의 특성 분석은 Park *et al.* (2012)에 자세하게 논의되었다. Koo *et al.* (2007)의 연구에 따르면 에어로졸의 특성은 관측 지점에서 배출되는 입자들뿐만 아니라 외부로부터 수송되는 입자의 특성과도 관련이 있으므로 대기가 유입되는 경로 분석이 중요하다. 따라서 LRT 사례는 2.1절의 연구방법에 따라 배출원의 특성별로 지역을 2개로 구분하여 LED, LRT-I, II 사례별 광학적 특성을 살펴보았다.

고산, 안면의 부피 크기 분포 자료를 LRT-I, LRT-II, LED 사례로 분류하여 그림 2와 3에 나타내고 각 3 사례별로 (1) 식의 확률밀도 함수에 최적화시킨 회귀선을 함께 나타내었다. 또한 로그 정규분포로 나타낸 2개 모드의 상수인 A, D_g, σ_g를 표 1에 정리·요약하였다. 그림 2와 3에서 작은 실선으로 연결된 점은 측정된 사례일의 부피 크기 분포를 나타낸 것이고 크기가 큰 점은 입경에 따라 측정된 부피 분포 값을 평균한 값이며, 이와 같이 계산된 평균값으로 확률밀도 함수에 최적화 시킨 회귀선을 굵은 실선으로 나타내었다. 그림 2는 안면의 각 사례별 부피 크

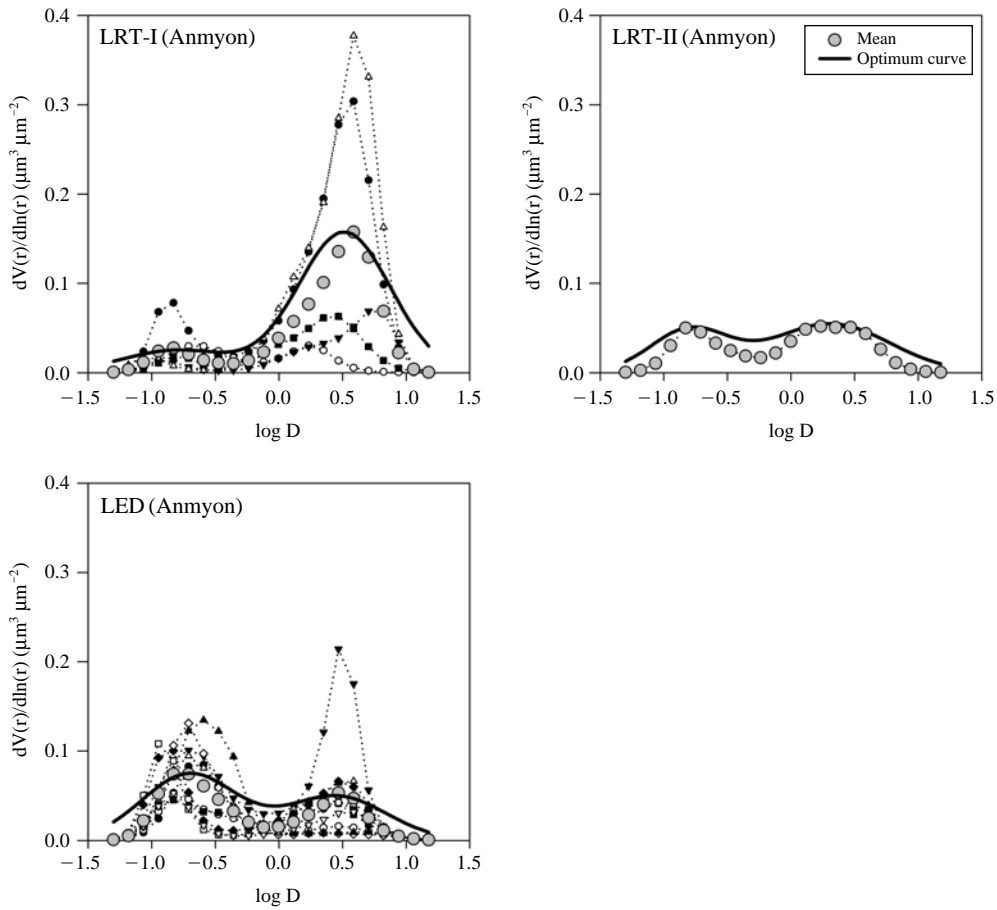


Fig. 2. Scatter plots of the volume concentration versus particle diameter (D) observed at Anmyon site, for LRT-I, LRT-II, and LED cases. Data was drawn in logarithm scale, the solid line shows the optimum regression curve.

기를 나타낸 그림인데, 각 사례에 따른 부피 분포는 뚜렷한 차이를 보였다. 즉 LRT-I 사례는 조대입자영역에서 부피가 크게 나타나는 단봉 분포를 보였고, LRT-II 사례와 LED 사례는 LRT-I 사례보다 부피 크기가 작은 쌍봉 분포를 보였다. LRT-I 사례는 두 모드의 진폭이 각각 0.025, 0.157로 계산되며 조대입자 영역인 모드 2가 미세입자 영역인 모드 1보다 상대적으로 크게 나타났는데, 이는 LRT-I 사례에서는 조대입자가 차지하는 비중이 더 우세하였음을 알 수 있다(표 1). LRT-II 사례는 두 모드의 진폭이 유사하게 나타났으며, LED 사례는 모드 1의 진폭(0.075)이 모드 2의 진폭(0.050)보다 매우 크게 나타났다. LRT-I과 II 사례는 분포 모형을 통하여 그 차이를 구분할

수 있었고, 두 사례 간의 각 모드별 진폭과 입경의 기하평균으로도 그 차이를 확인할 수 있었다. 미세입자 영역인 모드 1에서 그 차이를 비교하면 LRT-I과 II 사례의 진폭은 약 0.023 차이가 나타나 LRT-II 사례가 LRT-I 사례의 약 2배의 큰 부피 크기를 가졌고, 이에 따라 LRT-I 사례보다 LRT-II 사례에서 미세입자가 차지하는 비중이 크다는 것을 알 수 있다. 또한 입자크기의 평균이 LRT-I 사례는 0.159, LRT-II 사례는 0.192로 나타나 미세입자의 크기도 LRT-II 사례가 소폭 더 큰 것으로 확인되었다. 이는 LRT-II 사례의 경우 LRT-I 사례에 비해 풍상측으로부터 유입되는 오염물질이 대부분 인위적인 오염원에 의해 1차 및 2차 생성되어 혼재된 것으로 추정되며 이러한 두

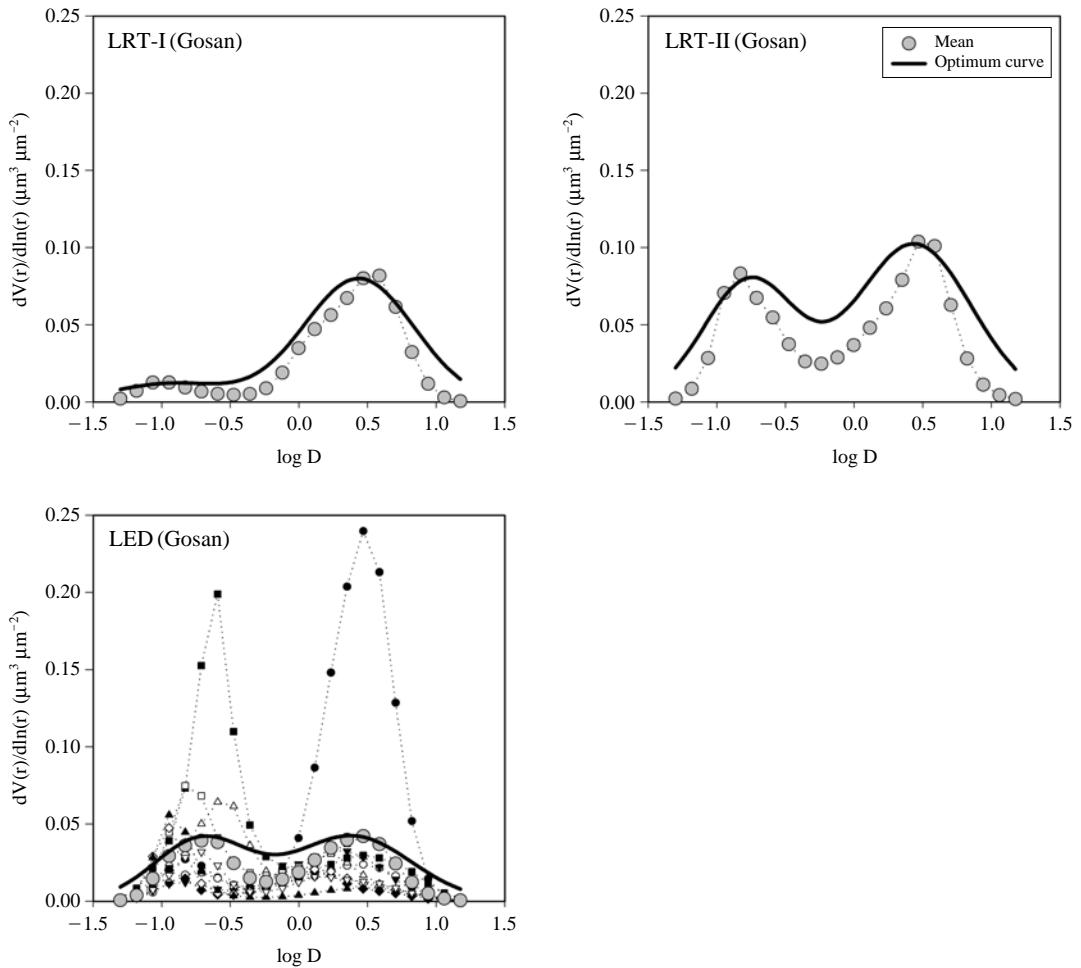


Fig. 3. Scatter plots of the volume concentration versus particle diameter (D) observed at Gosan site, for LRT-I, LRT-II, and LED cases. Data was drawn in logarithm scale, the solid line shows the optimum regression curve.

사례의 특성은 장거리 이동하면서 서로 다른 대기 화학적 기작에 의한 차이로 해석된다. LRT 사례와 비교하여 LED 사례에서 입경의 기하평균은 모드 1 이 0.198로 두 LRT 사례보다 상대적으로 크게 나타났고, 모드 2가 1.378로 LRT-II 사례의 1.311보다는 크고 LRT-I 사례인 1.539보다는 작게 나타났다. LED 사례의 경우 주변 도심지 및 오염원의 영향을 많이 받는데, LED 사례는 안정한 기류에 의해 오염원이 대기 중에 정체되어 있는 현상이 길어 오염원의 영향이 지속될 경우가 많다. 따라서 LED 사례에서 응축된 미세입자의 크기가 LRT 사례들 보다는 크게 나타나며 그 양도 많아 미세입자영역에서 부피 크기

또한 크게 나타난 것으로 사료된다.

고산은 안면과 비교하여 주변 도시의 영향을 덜 받는 지리적 특성으로 안면에 비해 전반적으로 모든 사례의 부피 크기가 작게 나타났다(그림 3). 그리고 고산 측정치 또한 각 사례의 특징이 안면과 유사하게 나타나 3 사례를 구분할 수 있었다. 각 사례별 두 모드의 진폭을 비교하면, LRT-I 사례는 모드 2가 0.080으로 모드 1의 약 6.7배 크게 나타나 조대입자가 월등히 우세함을 확인할 수 있고, LED 사례는 모드 1과 모드 2가 각각 0.040, 0.042로 0.002의 매우 작은 차이를 보이며 미세입자와 조대입자의 분포가 유사한 것으로 나타났다. LRT-II 사례는 두 모드의

Table 1. Log-normal fit parameter to the aerosol volume distributions for Anmyon and Gosan. A, D_g, and σ_g represent the amplitude, geometric mean diameters, and geometric standard deviations, respectively.

| Region | Case | Parameter | Mode 1 | Mode 2 |
|--------|--------|---------------------|--------|--------|
| Anmyon | LRT-I | A | 0.025 | 0.157 |
| | | D _g (μm) | 0.159 | 1.539 |
| | | σ _g (μm) | 3.267 | 1.355 |
| | LRT-II | A | 0.048 | 0.055 |
| | | D _g (μm) | 0.192 | 1.311 |
| | | σ _g (μm) | 2.047 | 1.631 |
| | LED | A | 0.075 | 0.050 |
| | | D _g (μm) | 0.198 | 1.378 |
| | | σ _g (μm) | 2.818 | 1.438 |
| Gosan | LRT-I | A | 0.012 | 0.080 |
| | | D _g (μm) | 0.119 | 1.529 |
| | | σ _g (μm) | 2.734 | 1.450 |
| | LRT-II | A | 0.079 | 0.103 |
| | | D _g (μm) | 0.174 | 1.303 |
| | | σ _g (μm) | 2.731 | 1.493 |
| | LED | A | 0.040 | 0.042 |
| | | D _g (μm) | 0.195 | 1.313 |
| | | σ _g (μm) | 2.430 | 1.534 |

진폭이 모두 다른 사례들 보다 크게 나타나며 모드 1 (0.079)보다 모드 2 (0.103)가 조금 높게 나타났다. 이는 LRT-II 사례의 이동 경로가 그림 1의 II지역에 완전히 포함되기는 하나 이동 경로 중 일부 경로의 기원이 고비사막에 있어 미세입자 뿐만 아니라 조대입자가 함께 포함되어 있고, 값이 큰 진폭으로 장거리 이동에 의한 영향이 크게 나타났음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 LRT-I 사례의 두 모드의 입자크기 평균이 각각 0.119, 1.529이고 LRT-II 사례는 0.174, 1.303임을 비추어 볼 때, 입자의 크기가 미세입자는 LRT-II 사례에서 크고 조대입자는 LRT-I 사례에서 크다는 근거를 통해 나타낼 수 있다.

이상을 종합하면, LRT-I 사례는 미세입자보다 조대입자의 분포가 월등히 크게 나타났고 LRT-II 사례는 미세입자와 조대입자가 유사하나 사례일과 지역에 따라 우세한 입자가 달랐으며, LED 사례 또한 미세입자와 조대입자의 분포가 유사하였으나 주로 미세입자가 우세한 경우가 더 많았다. 입자 직경의 기하평균은 모드 1인 미세입자영역이 LED, LRT-II, LRT-I 사례 순서로 나타났고, 모드 2인 조대입자영역

Table 2. Ratio of amplitude (A) between two modes fitted in aerosol volume distributions.

| Region | Case | | |
|--------|-------|--------|------|
| | LRT-I | LRT-II | LED |
| Anmyon | 6.28 | 1.15 | 0.67 |
| Gosan | 6.67 | 1.30 | 1.05 |

의 경우 LRT-I, LED, LRT-II 사례 순으로 나타났다. 이에 따라 LRT-I 사례는 입자 크기가 비교적 큰 조대 입자가 우세하고, LRT-II 사례는 LED 사례보다 작은 미세입자와 LRT-I 사례보다 작은 조대입자의 분포가 유사한 정도로 나타났고, LED 사례는 비교적 큰 미세입자의 분포가 많음을 확인하였다. 그러나 LRT-I 사례를 제외한 LRT-II 사례와 LED 사례 간 입자 직경의 기하 평균 비교는 선정된 사례일 및 지역에 따라 다른 결과를 나타낼 수 있을 만큼 확연한 차이를 보이지는 않았기 때문에 입경의 기하 평균으로 두 사례간의 특성을 절대적으로 비교하려면 보다 많은 사례의 자료 축적과 통계 분석이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

3.2 광학 관측자료 분석에 의한 지시자 선정

앞서 3.1절에서 살펴본 입자상 물질의 입경에 따른 광학적 특징은 각 3 사례별로 뚜렷하게 나타났다. 이와 같은 뚜렷한 차이는 각 사례를 구분함에 있어서 에어로졸의 입자 크기 분포가 장거리 이동 사례와 그렇지 않은 사례를 구분하기에 좋은 파라메타로 생각될 수 있다. 이에 따라 각 사례를 구분하여 우세한 오염원의 영향을 판단 할 수 있는 지시자를 선정하고 지수화 하여 살펴보기 위해 표 1에서 나타난 에어로졸의 입자 크기별 부피 크기 분포의 통계 분석 값을 이용하여 지시자를 선정하였다. 각 3 사례의 뚜렷한 구분을 위해 미세입자와 조대입자로 해석할 수 있는 모드 1과 모드 2의 진폭(A)을 이용하여 각 사례별 2개 모드의 부피 크기 분포간의 비 (A_{mode2}/A_{mode1})를 계산하여 표 2에 나타내었다. 안면과 고산 모두 LRT-I 사례 값은 각각 6.28과 6.67로 다른 사례들에 비해 훨씬 높은 값을 나타내었고, LRT-II 사례와 LED 사례는 2.0 이하의 값으로 계산되었다. LRT-I 사례에서 높게 나타난 부피 크기 분포간의 비는 비교적 청정한 지역에서 LRT-I 사례의 특징을 뚜렷하게 나타낼 수 있는 지시자로 부피 크기 분포 비

Table 3. Summary of meteorological variables and CAI for the classified MM5-CMAQ modeling cases.

| | Vorticity ($\times 10^{-6}s^{-1}$) | Geostrophic wind speed (m/s) | Geostrophic wind direction | CAI for Seoul | CAI for Incheon |
|-------------|---|---------------------------------|-------------------------------|---------------|-----------------|
| LRT-I case | | | | | |
| 2006.12.16 | 12.3 | 5.6396 | 268° | 102.79 | 115.91 |
| 2007.02.10 | 18.6 | 6.4995 | 305° | 128.51 | 116.91 |
| LRT-II case | | | | | |
| 2007.05.14 | 9.3 | 5.9226 | 284° | 173.64 | 154.03 |
| 2008.02.22 | 16.3 | 5.3883 | 285° | 140.06 | 130.50 |
| LED case | | | | | |
| 2008.04.08 | -16.7 | 1.2598 | 38° | 101.43 | 104.00 |
| 2008.10.20 | -14.6 | 0.2210 | 180° | 163.87 | 160.79 |

가 사용 될 수 있음을 의미하며, 통계 분석 값을 지수화 하여 나타냈기 때문에 이 값 자체로도 장거리 이동 지시자로서의 활용 가능성이 있을 것으로 판단된다. 한편, LRT-II와 LED 사례는 지역별로 차이가 0.5 이내로 나타났으나 지역에 따라 그 차이가 구분되기 때문에 LRT-I 사례를 제외한 나머지 사례들은 지역별로 지수화된 고유의 값을 활용할 수 있을 것으로 사료된다. 안면에서 LED 사례의 부피 크기 분포간의 비는 0.67로 1.0 이하의 값을 나타내었고, LRT-II 사례에서는 1.15로 1.0과 0.15의 근소한 차이지만 1.0 이상의 값을 나타내어 두 사례가 구분됨을 알 수 있다. 이에 따라 안면에서 각 사례를 뚜렷하게 구분하는 지시자로서 부피 크기 분포간의 비는 LED 사례의 경우 1.0 이하, LRT 사례의 경우 1.0 이상으로 나타나며 특히, LRT-I 사례의 경우에는 LRT-II 사례보다 두드러지게 높은 값으로 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 각 3 사례간의 확률적 차이는 분산분석(ANOVA, Analysis of variance)을 통해 검증하였는데, 분산분석 검증 결과 유의확률(p-value) 0.046으로 유의수준 5% 이내에서 유의한 것으로 나타났다. 고산은 LED 사례의 경우 부피 크기 분포 비는 1.05로 1.0보다는 높게 나타났지만 그 차이가 0.05에 불과하여 LED 사례에서 모드 1과 모드 2의 부피 분포가 유사함을 알 수 있고, LRT-II는 1.30로 나타나 LED 사례와 0.25의 차이를 보였다. 고산은 LRT-I과 LED 사례의 구분은 뚜렷하게 나타나는 반면 LRT-II의 특징은 LED 사례와 비교하여 유사하거나 근소한 차이를 나타내어, 고산에서 부피 크기 분포의 비는 LRT-I 사례와 LED 사례만을 구분하는 지시자로서의 통계적 유의성($p < 0.05$)을 보였다.

3. 3 모델링 결과 분석에 의한 지시자 선정

MM5-CMAQ 모델링 결과를 분석하여 각 사례별 대기오염물질간의 비(ratio)를 계산하여 장거리 이동 지시자를 선정하였다. 앞서 3.1 절에서 분류된 사례들 중에서도 850 hPa 와도와 지균폭속이 비교적 극단적인 사례를 대표일로 선정하여 분석하였다. 선정된 각 3 사례의 대표일은 각 2일씩 총 6일로, 선정된 대표일의 날짜와 특성은 표 3에 요약하였다. 선정된 총 6개의 사례일은 동일한 배출량 자료를 이용하여 수치 모델링을 수행하여 LED와 LRT 사례의 차이를 무차원 비(ratio)로 분석하였다. 우선, 각 대기오염물질을 무차원화하는 기준 오염물질로 trace gas인 CO를 사용하였고, CO 외의 기준 오염물질 및 비교하고자 하는 각 대기오염물질은 본 연구의 대기질 모델 수행 시 화학반응 계산에 사용된 CB-IV 메커니즘에 따라 각 오염물질의 특성에 맞게 선정하였다. 풍상측으로부터 유입되는 오염물질들의 특성을 뚜렷하게 구분하기 위하여 위도 34~38°N, 경도 126°E에 해당하는 한반도 서해안 지역에 대한 대기오염물질의 농도 비(ratio)를 계산하였다. 이 중 최종적으로 11개의 지시자 후보군을 선정하여 LED 및 LRT 사례별로 무차원 산포도를 작성하여 각 지시자 후보군들의 특성을 살펴보았다(그림 5~9). 각 사례별 일차 회귀선(regression line)과 R²계수를 계산하여 표 4에 정리하였다.

3. 3. 1 수치 모의 결과의 통계적 검증

MM5-CMAQ 모델링 결과의 유의성을 통계적으로 검증하기 위하여 먼저 측정된 대기오염농도 값과 모델 결과를 비교하였다. 그림 4에 수치모의된 각 사례별 대표일의 대기오염물질 일평균 농도를 5개 측정

Table 4. Constants of the optimal regression lines ($y=ax+b$) for LRT-I, LRT-II, and LED cases.

| Ratio | Case | Constants of the optimal regression lines | | |
|--|--------|---|------------------------|-----------------------|
| | | a | b | R ² |
| SO ₂ /CO | LRT-I | 2.64×10^{-2} | -1.75×10^{-3} | 0.78 |
| | LRT-II | 2.94×10^{-2} | -1.29×10^{-3} | 0.28 |
| | LED | 4.32×10^{-2} | -9.20×10^{-4} | 0.64 |
| SO ₄ ²⁻ /CO | LRT-I | 2.88×10^{-2} | -8.53×10^{-1} | 0.31 |
| | LRT-II | 2.89×10^{-2} | 3.59 | 0.04 |
| | LED | 2.98×10^{-2} | 6.07×10^{-1} | 0.53 |
| SO ₄ ²⁻ /SO ₂ | LRT-I | 3.27×10^{-1} | 2.50 | 0.22 |
| | LRT-II | -1.64×10^{-1} | 9.84 | 0.02 |
| | LED | 1.16×10^{-1} | 2.88 | 0.15 |
| F _s =SO ₄ ²⁻ /(SO ₄ ²⁻ +SO ₂) | LRT-I | 3.78×10^{-1} | -3.37×10^{-1} | 0.64 |
| | LRT-II | 5.33×10^{-1} | -6.51×10^{-1} | 0.45 |
| | LED | 1.56×10^{-1} | 1.86 | 0.36 |
| NO _x /CO | LRT-I | 2.60×10^{-2} | -1.40×10^{-3} | 0.18 |
| | LRT-II | 8.43×10^{-2} | -9.03×10^{-3} | 0.16 |
| | LED | 2.42×10^{-1} | -1.52×10^{-2} | 7.50×10^{-1} |
| NO _y /CO | LRT-I | 3.31×10^{-2} | -1.05×10^{-4} | 0.31 |
| | LRT-II | 8.51×10^{-2} | -6.80×10^{-3} | 0.18 |
| | LED | 2.37×10^{-1} | -1.19×10^{-2} | 7.48×10^{-1} |
| HNO ₃ /CO | LRT-I | 3.26×10^{-3} | 3.89×10^{-4} | 0.04 |
| | LRT-II | -8.88×10^{-3} | 2.50×10^{-3} | 3.19×10^{-2} |
| | LED | -7.34×10^{-3} | 2.45×10^{-3} | 3.18×10^{-2} |
| HNO ₃ /NO _x | LRT-I | -8.85×10^{-2} | 1.43×10^{-3} | 0.11 |
| | LRT-II | -8.86×10^{-2} | 1.49×10^{-3} | 0.14 |
| | LED | -3.54×10^{-2} | 2.04×10^{-3} | 0.06 |
| PAN/CO | LRT-I | 1.51×10^{-3} | 3.53×10^{-5} | 0.51 |
| | LRT-II | 4.14×10^{-3} | -1.55×10^{-4} | 0.30 |
| | LED | 5.98×10^{-4} | 2.83×10^{-4} | 0.03 |
| VOC/CO | LRT-I | 1.04×10^{-1} | -6.08×10^{-3} | 0.94 |
| | LRT-II | 1.67×10^{-1} | -1.40×10^{-2} | 0.64 |
| | LED | 2.01×10^{-1} | -8.64×10^{-3} | 0.84 |
| VOC/NO _x | LRT-I | 1.04 | 1.15×10^{-2} | 0.36 |
| | LRT-II | 8.07×10^{-1} | 7.80×10^{-3} | 0.65 |
| | LED | 7.64×10^{-1} | 4.54×10^{-3} | 0.94 |

지역(서울, 인천, 부산, 고산, 태안)의 대기오염물질별(SO₂, NO₂, O₃)로 비교 분석하였다. 정량적 분석을 위한 통계 변수는 R², RMSE (Root Mean Square Error), IOA (Index of Agreement) 값이다.

먼저 SO₂의 경우 R²는 0.32로 작은 값을 보였으나, RMSE가 4.458 ppb로 모델 결과 값이 측정값과 큰 차이를 나타내지 않았고 IOA 또한 0.725로 비교적 1에 가까운 값으로 나타나는 것으로 확인되었다. NO₂와 O₃의 결과는 비교적 모델 수행 능력이 좋은 것으로 나타났는데, 각 R²가 0.66, 0.60로 계산되어

모델 결과 값의 변동의 약 60% 이상이 측정값으로 설명될 수 있음을 알 수 있고, IOA가 0.79, 0.88로 계산되어 모델 값과 측정된 값이 약 80% 이상 일치하는 것으로 나타났다. 그러나 NO₂와 O₃은 RMSE가 14.91, 12.49로 모델과 측정 사이의 표준 오차가 15 ppb 이하로 크지 않게 나타났으나 일평균임을 감안하면 모델 결과 해석에 신중해야 함을 알 수 있었다. 요약하면 측정 자료와 모델 수행에 관한 통계적 분석을 수행한 결과, 3가지 오염 물질의 모델 결과 값과 그 변동성에 대한 해석이 비교적 양호한 수준으

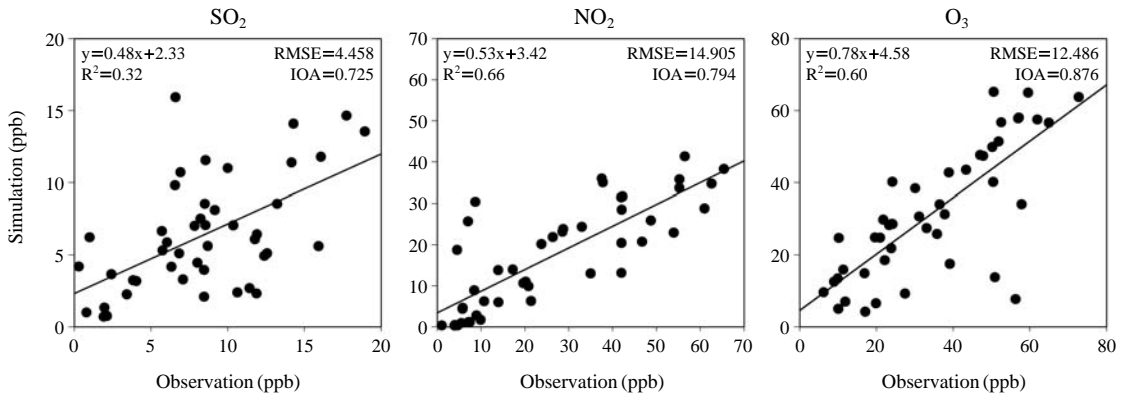


Fig. 4. Scatter plot of observed and simulated SO₂, NO₂, and O₃ concentration in Seoul, Incheon, Busan, Gosan, and Taean for all cases.

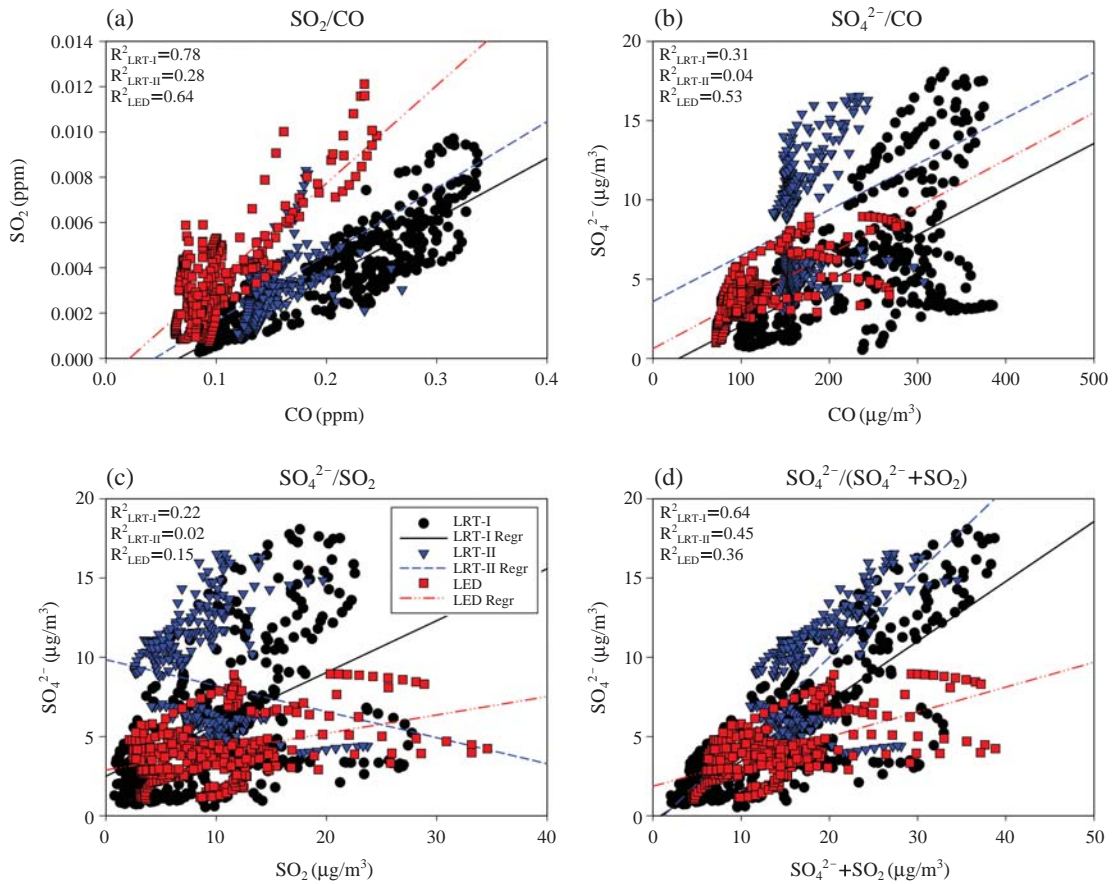


Fig. 5. Scatter plots with optimal regression lines for the ratio of two pollutants; (a) SO₂/CO, (b) SO₄²⁻/CO, (c) SO₄²⁻/SO₂, and (d) SO₄²⁻/(SO₄²⁻+SO₂).

로 나타났다. 그럼에도 불구하고 배출량과 기상 자료 등의 입력 자료의 불확실성은 어느 정도 내재한다고 보아야 하나, 이상의 통계 검증 결과를 통해 배출원으로부터 이동·확산하는 오염물질의 확산 및 소멸, 광화학·화학 반응 등으로 인한 최종 변화 경향은 유의한 수준으로 해석되므로, 본 연구에서의 모델링 결과를 이용한 지시자 해석 결과 역시 유의한 수준에서 그 의미를 살펴볼 수 있음을 확인할 수 있다.

3.3.2 황(S) 관련 대기오염물질

그림 5(a)와 (b)는 황과 관련된 오염물질인 SO_2 , SO_4^{2-} 와 trace gas인 CO의 비이다. 각 사례들에 대한 SO_2/CO , $\text{SO}_4^{2-}/\text{CO}$ 의 비는 모두 정비례 관계를 나타내고 있음을 알 수 있다. SO_2/CO 의 각 사례별 회귀선의 기울기를 살펴보면(표 4), LED 사례는 4.32×10^{-2} , LRT-I, II 사례는 각각 2.64×10^{-2} , 2.94×10^{-2} 로서 비교적 LED 사례와 LRT 사례를 잘 구분하는 것으로 나타났다. LRT-I 사례의 경우 LRT-II 사례에 비해 CO의 농도가 높았고, CO의 농도가 높을수록 SO_2 의 농도도 높게 분포하는 경향을 보였다. 그러나 두 사례의 R^2 는 0.78과 0.28로 계산되어, 두 회귀선의 기울기는 유사하지만 분산 형태는 다르게 나타났다. $\text{SO}_4^{2-}/\text{CO}$ 의 비(그림 5b)에서는 각 사례별 회귀선의 기울기가 2.88×10^{-2} , 2.89×10^{-2} , 2.98×10^{-2} (LRT-I, II, LED 사례 순)로 매우 유사하게 나타났다. 그림 5(b)에서 각 사례별 분산된 형태를 살펴보면 LED 사례의 SO_4^{2-} 의 농도는 모두 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하로 나타나며 LRT 사례와 뚜렷하게 구분이 가능하였고, LRT-I과 LRT-II 사례는 CO 농도 분포에 의한 차이가 뚜렷하게 나타나지만 유사한 분산형태를 보여 공통적인 LRT 사례의 특징을 나타내었다. 특히, LED 사례에서 SO_4^{2-} 의 농도가 모두 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하인 것에 반하여 LRT 사례에서 그 이상의 농도가 많이 분포하고 있다는 점은 LRT 사례일 때 SO_2 가 SO_4^{2-} 로 충분히 변환되었음을 나타낸다. 이는 풍상측으로부터 장거리 이동되는 동안 SO_2 가 대기 중에 확산되어 노출되어 있는 기간이 길어 자체적으로 2차 입자상 오염물질이 생성될 뿐만 아니라, 황해상을 거치며 해염(sea salt)입자 등과 같은 입자상물질과의 접촉이 이루어져 가스상 및 aerosol의 표면에서 SO_4^{2-} 로 산화가 활발히 이루어진다는 것을 의미한다.

이와 같은 특성은 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ 와 황 변환 비율(Sul-

fur conversion ratio, $F_s = \frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}}$)에서도 두드러

지게 나타난다(그림 5c와 d). Ahn(2004)의 항공측정 결과에 따르면 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ 의 몰 비는 중국 청도(Qingdao), 황해, 태안, 고산의 순서로 증가하는 것으로 조사되었고, 이와 같은 관측결과에 의해 SO_2 가 위 경로들에 따라 장거리 이동하면서 SO_4^{2-} 로 변환된다고 하였다. 선행연구의 관측결과와 마찬가지로 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ 의 분산도(그림 5c)에서 LED 사례보다 LRT 사례의 비가 더 높음을 정성적으로 확인할 수 있다. 또한 SO_2 와 SO_4^{2-} 의 농도가 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하일 때는 각 사례에 따른 명확한 차이를 나타내기 어렵지만 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상의 농도 분산에서는 그 차이가 확연하게 나타남을 알 수 있다. 특징적으로 LRT-II 사례에서 회귀선의 기울기는 음(-)의 값(-1.64×10^{-1})으로 나타나는데, 이는 LRT-II 사례의 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ 분포 범위가 넓고 R^2 또한 0.02로 SO_2 와 SO_4^{2-} 가 낮은 상관관계를 나타내고 있기 때문이라 생각된다. 두 물질의 비($\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$)만을 이용하여 풍상측으로부터 장거리 이동하는 SO_2 와 SO_4^{2-} 의 변환형태를 예측하기에는 무리가 있을 것이라 판단되어 Grosjean and Friedlander(1975)의 연구에서 정의된 황 변환 비율(F_s)을 산포도로 나타냈다(그림 5d). $F_s (= \text{SO}_4^{2-}/(\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}))$ 는 가스·입자상 분포 계수(distribution factor)의 수정된 형태로, SO_2 에서 SO_4^{2-} 로 산화되는 과정들 사이의 차이를 명확하게 나타내기 위해 사용되는데(Khoder, 2002), 본 연구에서도 이러한 효과를 살펴보기 위하여 그림 5(d)에 F_s 를 나타냈다. F_s 의 회귀선은 LRT-II 사례(5.33×10^{-1}), LRT-I 사례(3.78×10^{-1}), LED 사례(1.56×10^{-1}) 순으로 기울기가 높게 나타나고 있으며, LED 사례에서 회귀선의 기울기뿐만 아니라 R^2 또한 0.36으로 가장 낮게 나타났다. 이는 LED 사례의 경우 LRT-I, II 사례에 비해 SO_2 에서 SO_4^{2-} 로의 산화가 상대적으로 적었음을 알 수 있고, 상대적으로 그 정확도 또한 낮음을 알 수 있다(표 4). LRT 사례들을 각각 비교해보면, LRT-I 사례는 R^2 가 0.64로 LRT-II 사례의 R^2 인 0.45보다 크게 나타났고 LRT-II 사례는 LRT-I 사례에 비해 회귀선의 기울기가 더 높게 나타났다. F_s 의 특성상, R^2 가 높은 LRT-I 사례는 SO_2 의 농도에 비하여 SO_4^{2-} 의 농도가 높았음을 의미하며 이는 SO_2 에서 SO_4^{2-} 로의 산화가 상대적으로 많았음을 의미한다. 한편 회귀선의 기울기가 높은 LRT-II 사례는 변환된

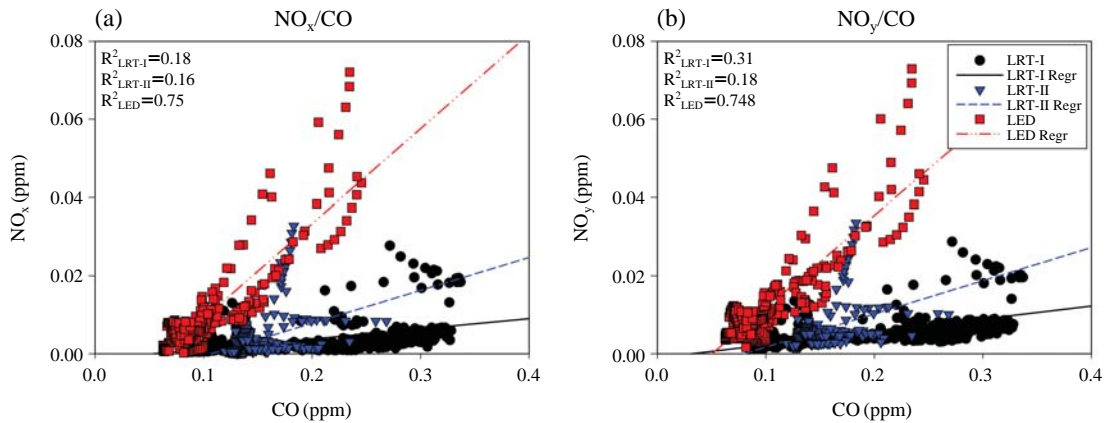


Fig. 6. Scatter plots with optimal regression lines for the ratio of two pollutants; (a) NO_x/CO and (b) NO_y/CO .

SO_4^{2-} 의 양이 많음을 의미하며, 이는 LRT-II 사례의 배출원이 중국의 최대 공업지역임을 감안하여 풍상측으로부터 유입되는 SO_2 의 농도가 가장 높기 때문에 변환된 SO_4^{2-} 의 농도 역시 높게 나타났다고 유추할 수 있다.

3. 3. 3 질소(N) 관련 대기오염물질

질소를 포함한 오염물질인 NO_x , NO_y 와 기준 오염물질인 CO의 비를 그림 6에 나타내었다. 여기서 $NO_x = NO + NO_2$ 이며, NO_y 의 농도는 본 연구의 대기질 모델 수행 시 사용된 CB-IV 메커니즘의 생성물질에 따라 $NO_y = NO_x + NO_3 + 2N_2O_5 + HONO + HNO_3 + PAN + PNA + NTR$ 로 정하였다 (Yu *et al.*, 2010). NO_x/CO 와 NO_y/CO 의 회귀선은 LRT 사례들의 경우 낮은 기울기를, LED 사례의 경우 높은 기울기를 보였고, 이는 NO_x 가 자체적인 배출원에 의해 국지적인 영향이 많기 때문이라 사료된다. 이러한 결과는 화학종 간의 비로 LRT 사례와 LED 사례의 차이를 살펴본 Kim *et al.* (2012a)의 결과와 일치하였고, 특히 NO_y 와 CO의 비는 공기의 연령이 증가함에 따라 그 기울기가 급격히 줄어든다는 선행연구 (Stohl *et al.*, 2002) 결과와도 일맥상통하여 LRT 사례보다 LED 사례에서 회귀선의 기울기가 높게 나타나는 결과를 설명하기에는 충분하다고 사료된다. NO_x/CO 와 NO_y/CO 는 회귀선의 기울기뿐만 아니라 R^2 에서도 LRT 사례와 LED 사례를 명확히 구분할 수 있는데, LED 사례에서 NO_x/CO 와 NO_y/CO 의 R^2 는 각각 0.75, 0.748로 계산되어 LRT

사례들의 낮은 R^2 값들과 비교해 뚜렷한 차이를 나타내었다. LED 사례에서 두 ratio (NO_x/CO 와 NO_y/CO)의 R^2 는 약 0.002의 근소한 차이를 보이며 두 ratio가 거의 유사한 것으로 나타났으나, LRT 사례에서 두 ratio의 R^2 는 LED 사례보다 더 큰 차이를 나타냈다. LED 사례와 비교하여 LRT 사례에서 NO_x/CO 와 NO_y/CO 의 R^2 가 크게 차이가 난다는 것은 기류가 정체되어 우리나라에 안정한 공기가 머물러 있을 때보다 풍상측에서 기류가 장거리 이동할 때에 NO_x 의 산화반응이 활발하게 일어났다는 것을 의미하고, 이에 따라 LED 사례에서는 NO_x 의 산화반응으로 인한 생성물이 적다고 생각할 수 있다. 또한, 표 4에서 확인할 수 있는 NO_x/CO 와 NO_y/CO 의 회귀선의 기울기가 LRT 사례는 NO_x/CO 에 비하여 NO_y/CO 의 기울기가 소폭 상승하고 LED 사례는 그에 반해 기울기가 소폭 감소한다는 점을 통하여 NO_x/CO 보다 NO_y/CO 가 장거리 이동을 나타내는 데에 조금 더 유의하다고 볼 수 있다. NO_x/CO 와 NO_y/CO 에서 LRT 사례들 간의 차이를 살펴보면, LRT-I 사례의 회귀선 기울기 (2.60×10^{-2} , 3.31×10^{-2})는 LRT-II 사례의 회귀선 기울기 (8.43×10^{-2} , 8.51×10^{-2})보다 모두 낮게 나타났다. 이는 물질별 ratio를 나타낸 산포도의 분산된 형태를 살펴보면 알 수 있는데, LRT-I 사례는 장거리 이동된 CO의 농도가 높은 경우가 많고 CO의 농도가 높을 때 NO_x 와 NO_y 의 농도가 높은 반면 LRT-II 사례는 LRT-I 사례에 비해 CO의 농도가 전반적으로 낮으면서 NO_x 와 NO_y 의 농도가 동시에 높게 나타나기 때문이다. LRT

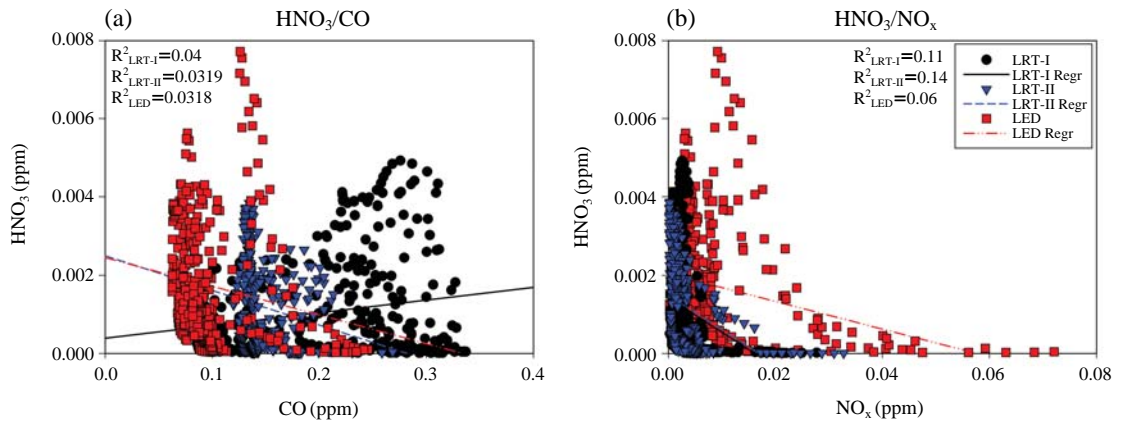


Fig. 7. Scatter plots with optimal regression lines for the ratio of two pollutants; (a) HNO_3/CO and (b) HNO_3/NO_x .

사례들 간의 명확한 차이는 NO_x/CO 와 NO_y/CO 의 R^2 를 살펴보면 알 수 있다. 두 ratio의 R^2 는 LRT-I 사례에서 각각 0.18과 0.31을, LRT-II 사례에서 0.16과 0.18을 나타내어 LRT-II 사례보다 LRT-I 사례에서 NO_x/CO 와 NO_y/CO 의 R^2 가 더 큰 차이가 있는 것으로 나타났다. 이는 각 사례별로 기류가 기원하는 지역에 따라 발생하는 NO_x 와 VOC 등의 배출량이 다르고, 이동 경로에 따라 NO_x 의 광화학·화학반응에 의해 생성되는 물질과 그 물질의 생성량이 다르기 때문이라 생각된다. 이후 NO_z ($\text{NO}_z = \text{NO}_y - \text{NO}_x$) 중 대표적인 물질 및 VOC와의 물질별 ratio를 함께 살펴보면 LRT-I과 LRT-II 사례에 대한 구분이 더 명확할 것이라 추측된다.

앞서 살펴 본 NO_x/CO 와 NO_y/CO 의 차이에 관해 자세히 살펴보기 위하여 NO_2 의 주요물질인 HNO_3 , PAN과 기준 오염물질의 비를 그림 7과 8에 나타냈다. HNO_3 은 NO_x 가 광화학·화학반응을 거쳐 최종 산물로 생성되는 가스상 질산(nitrate)으로 광화학 활성이 커서 온도가 높고 습도가 낮은 여름과 주간에 주로 생성된다. 또한 해염입자 및 알칼리 토양입자와 반응하여 입자상 질산염(nitrate)을 생성하기도 하며, 대기 중 NH_3 이 존재할 경우 이와 반응하여 미세입자인 Ammonium nitrate (NH_4NO_3)를 생성하기도 한다(Chun *et al.*, 1992). HNO_3/CO 의 분산된 형태를 살펴보면(그림 7a), HNO_3 의 농도 분산은 모든 사례에서 대부분 0.004 ppm 이하의 영역에서 주로 분포하고 있으나 국지적인 오염원의 영향으로 비교적 NO_x 의

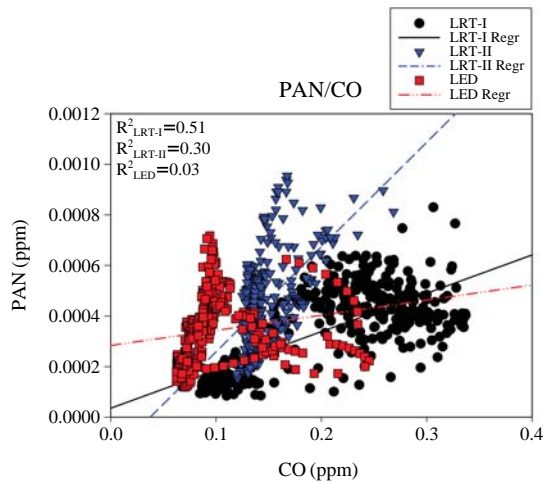


Fig. 8. Scatter plots with optimal regression lines for the ratio of two pollutants; PAN/CO.

농도 값이 크게 나타나는 LED 사례에서는 0.004 ppm 이상의 영역에서도 HNO_3 의 농도분포가 나타났다. 하지만 LED 사례에서 HNO_3 의 고농도 분포가 나타났음에도 회귀선의 기울기는 -7.34×10^{-3} 으로 계산되었는데, 이는 CO의 농도가 약 0.13 ppm일 때를 기점으로 하여 HNO_3 의 농도 분포가 낮게 나타났기 때문이며 HNO_3/CO 보다는 HNO_3/NO_x 의 분포에서 그 원인을 자세히 확인할 수 있을 것으로 생각된다. LED 사례와 마찬가지로 LRT-II 사례 또한 회귀선의 기울기가 음의 값(-8.88×10^{-3})으로 나타나고 두 사례의

R^2 가 0.0318과 0.0319로 비슷하여 HNO_3/CO 에서 두 물질이 분포하여 나타내는 농도 값만 다를 뿐 거의 유사한 분산 형태를 보여 LRT-I 사례와는 다른 형태를 나타냈다. LRT-I 사례가 두 사례와 다른 회귀선 및 분산 형태를 나타낸다는 것은 두 사례에 비해 LRT-I 사례에서 HNO_3 의 생성 및 소멸 반응이 NO_x/CO 와 NO_y/CO 의 상관관계 사이에 큰 차이(그림 6)를 나타나게 하는 한 가지 요인으로 추측될 수 있으며, HNO_3 이 LRT-I 사례의 이동 경로에 따라 장거리 이동하는 동안 NO_x 로부터 산화가 가장 활발하게 일어났다고 생각된다. HNO_3/CO 과 더불어 그림 7(b)에 나타난 HNO_3/NO_x 는 모든 사례에서 회귀선의 기울기가 음(-)의 값을 보이며 두 물질이 반비례 관계를 나타냈다. LED 사례의 회귀선의 기울기가 -3.54×10^{-2} 로 기울어진 정도가 가장 완만했고, LRT-I과 II 사례는 -8.85×10^{-2} 와 -8.86×10^{-2} 로 유사한 기울기를 나타냈다. LRT 사례의 경우 NO_x 의 농도가 0.01 ppm 이하의 낮은 값에서 HNO_3 의 농도가 높게 나타났고, LED 사례는 비교적 넓은 NO_x 의 농도 범위에서 HNO_3 의 농도가 고르게 나타났다. 특징적으로 LED 사례의 경우 NO_x 의 농도가 0.01 ppm 이상인 범위에서 NO_x 의 농도가 높을수록 HNO_3 의 농도가 낮아지는 형태가 두드러지게 나타났는데, 이는 LED 사례가 NO_x 의 산화반응에 의해 2차적으로 생성되어 타 지역으로부터 유입되는 HNO_3 이 적다는 것을 의미한다. 반면에 LRT 사례는 이와 같은 분산 형태가 적게 나타나며 장거리 이동하는 동안 산화된 HNO_3 의 유입이 많다고 생각할 수 있다.

PAN(Peroxy Acyl Nitrate)은 NO_x 및 Peroxy Acetyl radical 등의 탄화수소(HC)와의 광화학 반응에 의해 생성되는 물질로, PAN의 생성과정은 NO_x 및 O_3 의 전구물질인 peroxy radical의 소모된 역할을 하고, PAN이 열분해가 되는 경우에는 역으로 peroxy radical 및 NO_x 의 공급원 역할을 하여 O_3 의 광화학 반응에 중요한 역할을 한다(Kim *et al.*, 2001). 본 연구에서 PAN은 CB-IV 메커니즘의 화학반응과정에 따라 Acylperoxy radical(C2O3)과 NO_2 에 의해서 생성 및 소멸한다. 이와 같은 특성을 가진 PAN과 CO의 비를 살펴보면(그림 8), PAN과 HNO_3 은 NO_2 에 함께 포함되는 물질임에도 PAN/CO와 HNO_3/CO 는 다른 분산 형태를 보였다(그림 8과 그림 7a). PAN과 CO의 비에서 LRT-II 사례의 PAN은 비교적 높은 농도 분포를

보이고 PAN/CO의 회귀선 기울기 또한 4.14×10^{-3} 으로 가장 크게 나타났다. PAN/CO의 회귀선 기울기는 LRT-II 사례 다음으로 LRT-I 사례(1.51×10^{-3}), LED 사례(5.98×10^{-4}) 순으로 기울기가 높게 나타나 HNO_3/CO 와는 다르게 LRT 사례와 LED 사례가 명확하게 구분 되었으며 LRT 사례에서도 LRT-I과 II 사례를 구분할 수 있었다. PAN의 분산된 형태가 HNO_3 과 다른 이유는 본 연구의 모델링 수행 중 화학과정에서 PAN은 NO_2 와 Acylperoxy radical이 반응하여 비교적 단순하게 생성되지만 PAN의 전구물질인 Acylperoxy radical이 NO_x , NO_x 의 산화 물질, VOC 등의 물질들 간에 복잡한 화학과정을 거쳐 생성되기 때문이다. 이에 따라 장거리 이동하는 동안 복잡한 화학과정이 이루어지는 LRT 사례에서 PAN의 농도 분포가 LED 사례보다 높게 나타나며, LED 사례와 LRT 사례간의 차이를 HNO_3/CO 보다 PAN/CO에서 뚜렷하게 확인할 수 있는 것으로 판단된다.

3.3.4 VOC

그림 9는 O_3 의 원인물질인 VOC와 CO, 그리고 VOC와 NO_x 의 농도 비를 나타낸 그림이다. VOC는 다수의 화학종으로 이루어져 있으며 화학종별로 생성 및 소멸과정이 다르고 O_3 를 생성하는데 기여하는 정도 또한 다양하다. 따라서 본 연구는 VOC의 화학종을 CB-IV 메커니즘에 의한 화학종과 그 화학종의 탄소 성분에 따른 몰(mole) 기여 비율의 곱으로 계산하여 모델 수행 결과를 분석하였고, VOC의 각 화학종과 그 기여 비율은 표 5에 나타내었다(Yarwood *et al.*, 2005). 그림 9(a)의 VOC/CO는 NO_x/CO (그림 6a) 만큼 LED 사례와 LRT 사례를 뚜렷하게 구분하는 것으로 나타났다. NO_x/CO 와 비교하면 LED 사례에서 VOC/CO와 NO_x/CO 의 두 ratio는 유사한 분산 형태를 나타냈고, LRT-I과 II 사례에서는 동일한 CO 농도 값을 가질 때 VOC가 NO_x 에 비해 정성적으로 농도가 높다는 것을 확인하였다. 이는 VOC/CO의 각 사례별 회귀선의 기울기 변화를 통해 알 수 있다. 각 사례의 기울기를 살펴보면 LRT-I 사례는 1.04×10^{-1} , LRT-II 사례는 1.67×10^{-1} , LED 사례는 2.01×10^{-1} 로 나타났으며 기울기가 가장 낮은 LRT-I 사례와 가장 높은 LED 사례의 차이는 약 2배였고, 이와 비교하여 NO_x/CO 의 기울기는 두 사례(LRT-I과 LED 사례)가 약 10배의 큰 차이를 나타냈다. 이를 통해

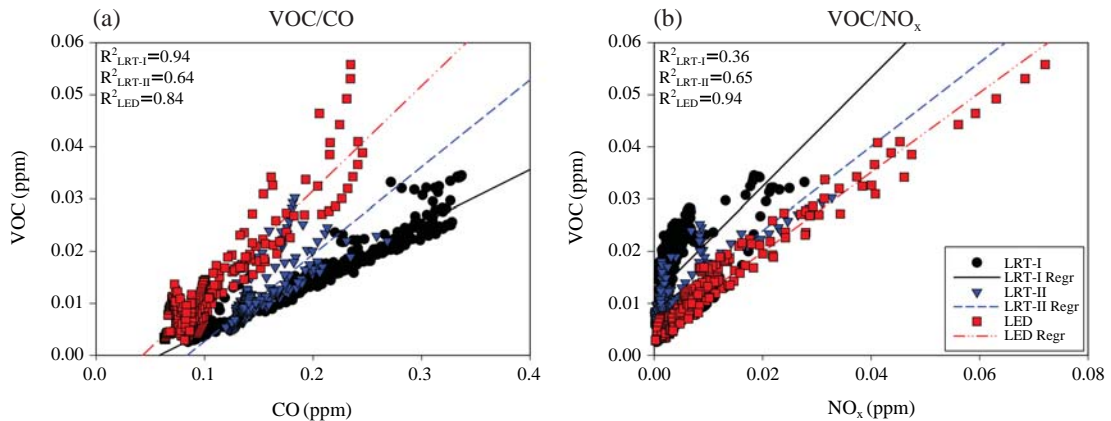


Fig. 9. Scatter plots with optimal regression lines for the ratio of two pollutants; (a) VOC/CO, and (b) VOC/NO_x.

Table 5. VOC composition used for the CB-IV mechanism (Yarwood et al., 2005).

| Species | Fractional contribution to moles carbon |
|---------|---|
| PAR | 0.675 |
| ETH | 0.045 |
| OLE | 0.034 |
| TOL | 0.116 |
| XYL | 0.078 |
| MEOH | 0.001 |
| ETOH | 0.009 |
| ISOP | 0.5 |
| CRES | 0.002 |
| FROM | 0.009 |
| ALD2 | 0.027 |

LED 사례는 NO_x와 VOC가 미치는 영향이 비슷한 반면, LRT 사례는 NO_x보다 VOC에 의한 영향이 더 크다는 것을 알 수 있었다. LED 사례와 LRT 사례 사이에 VOC/CO의 기울기 차이가 줄어든 원인을 살펴보기 위해 VOC와 NO_x의 농도 비율 (그림 9b)에 나타내었다. 그 결과 VOC/NO_x는 각 사례별로 뚜렷한 차이를 나타내며 장거리 이동 지시자 후보군으로서 좋은 조건을 갖추고 있는 것을 확인할 수 있다. 우선, 회귀선의 기울기가 LRT-I 사례 (1.04), LRT-II 사례 (8.07 × 10⁻¹), LED 사례 (7.64 × 10⁻¹) 순으로 높게 나타났고 두 물질의 농도가 분산된 형태를 살펴보면 NO_x의 농도가 낮게 나타날 때 VOC의 농도가 LED 사례에서 낮게 나타남을 뚜렷하게 확인할 수 있다. 이러한 현상은 국지적인 오염원에 의해 배출된

VOC와 NO_x가 안정하고 정체된 대기 중에서 광화학 반응으로 O₃을 생성하여 장거리 이동 사례에 비해 VOC와 NO_x가 소멸되는 양이 많기 때문이며, 이에 따라 LED 사례에서 NO_x의 농도가 0.02 ppm 이하인 경우에 VOC의 농도가 LRT 사례에 비하여 낮게 나타났다. LED 사례에서 나타난 NO_x와 VOC의 특성은 R²을 통해서도 확인할 수 있는데, VOC/NO_x의 R²값이 LED 사례에서 0.94, LRT-II 사례에서 0.65, LRT-I 사례에서 0.36로 계산되며 세 사례의 R²가 각각 큰 차이를 가지고 있음을 보였다. 특히, LED 사례의 R²값이 1에 가장 가까운 값을 보여 국지적인 오염원에 의한 NO_x와 VOC의 영향이 한반도에 유사하게 작용한 것으로 추측할 수 있다.

이와 같이 살펴본 11개의 지시자 후보군 중 3 사례를 뚜렷하게 구분하는 파라메타로 황 변환 비율 (F_s), NO_x/CO, NO_y/CO, VOC/NO_x를 선정할 수 있을 것으로 생각된다. 특히, 황 변환 비율과 VOC/NO_x는 회귀선의 기울기 및 R²의 차이로 볼 때 각 사례를 명확히 구분하는 지시자가 되기에 최적의 조건을 갖추고 있는 것으로 판단된다. 황 변환 비율은 LED 사례보다 LRT 사례에서 높은 R²와 높은 기울기의 회귀선을 보여 LRT 사례를 뚜렷하게 나타내는 지시자로, VOC/NO_x는 LED 사례가 LRT 사례에 비해 가장 낮은 기울기와 가장 높은 R²을 나타내어 LED 사례를 명확하게 나타내는 지시자로 사용하는 것이 효과적이라 판단된다. 또한 NO_x/CO와 NO_y/CO는 두 파라메타가 각각 지닌 특성을 통해 볼 때 LED 사례를

뚜렷하게 나타내는 지시자로 사용할 수 있을 뿐만 아니라, LRT 사례별 두 파라메타 (NO_x/CO 와 NO_y/CO)의 차이를 통해 각 LRT 사례별로 두드러지게 나타나는 장거리 이동에 따른 산화반응의 영향에 대해서도 언급할 수 있는 지시자가 될 수 있을 것이라 생각된다.

4. 결론 및 요약

본 연구에서는 동북아시아에서 보다 보편적으로 발생하는 고농도 사례를 중심으로 장거리 이동 현상을 분류하고 측정 자료 분석과 모델링 연구를 수행한 후, 한반도에 적용 가능한 장거리 이동 지시자 후보군을 선정하는 연구를 수행하였다. 우선 2000~2010년간 대기오염이 심한 날을 선정하고 오염물질의 장거리 이동이 우세한 경우와 자체 배출되는 오염물질의 영향이 우세한 경우로 구분하여 각 구분된 사례별로 광학적 관측 자료를 살펴보았다. 아울러 모델링 연구를 통해 구분된 각 사례별 대기오염물질간의 비(ratio) 분석을 통하여 장거리 이동 지시자 후보군 선정 및 대기화학적 특성을 분석하였다.

대기오염이 심한 날을 선정하기 위하여 환경부가 운영하는 도시 대기 측정망 자료에서 얻은 시간별 PM_{10} , SO_2 , NO_2 , O_3 농도 자료로부터 통합대기환경지수(CAD)를 계산한 후, 그 값이 높은 날을 우선 선정하고, 선정된 날을 몇 가지 중관기상 변수(850 hPa 와도와 지균폭속, 850 hPa 중관 일기도)를 이용하여 LED 사례와 LRT 사례로 분류하였다. 이 때 LRT 사례는 풍상측 중국 지역을 배출원별 특성에 따라 구분하기 위하여 2가지(LRT-I과 LRT-II)로 다시 세분하였다. 배출원 추적은 HYSPLIT-4 모델의 역궤적 추적 결과를 수행하여 그 배출원의 위치를 정성적으로 구분하였다.

그 결과 구분된 LRT 사례와 LED 사례별 광학적 특성 중 부피 크기 분포가 명확히 구분되는 결과를 확인하였다. 측정된 지점에 따라 약간의 차이를 나타내었으나 LRT-I 사례는 비교적 입자 크기가 큰 조대입자를 많이 포함하였고, LRT-II 사례는 입자의 크기가 LED보다는 작은 미세입자와 LRT-I 사례보다는 입자 크기가 작은 조대입자를 고루 포함하였고, LED 사례는 입자의 크기가 큰 미세입자를 많이 포함하는

것이 특징이었다. 이러한 특성에 따라 에어로졸의 입자 크기가 각 3 사례를 구분하기에 좋은 지시자로 선정되었으며, 추가적으로 입자별 부피 크기 분포의 통계 분석 값을 이용하여 나타낸 지수화된 값의 결과 또한 유의한 것으로 확인하였다.

MM5-CMAQ 모델링 수행 결과 LRT와 LED 사례별 각 구분된 대기오염물질간의 비(ratio)를 계산하여 무차원 산포도를 작성하였고, 11개의 지시자 후보군을 선정하여 그 특성을 살펴보았다. 황과 관련된 오염물질간의 비(ratio)는 SO_2/CO , SO_4^{2-}/CO , SO_4^{2-}/SO_2 , 황 변환 비율($F_s=SO_4^{2-}/(SO_2+SO_4^{2-})$)로서, 이 중 황 변환 비율(F_s)이 LRT 사례를 뚜렷하게 나타내는 지시자로서의 특성을 잘 보였다. 질소를 포함한 화학물질로 나타낸 무차원비인 NO_x/CO 와 NO_y/CO 는 각각이 지닌 특성으로 인하여 LED 사례를 잘 구분하여 나타내었고 나아가 이동 패턴에 따른 LRT 사례의 두 가지 구분이 모두 가능함을 나타냈다. NO_x/CO 와 NO_y/CO 의 차이에 관해 살펴보기 위해 NO_z 의 농도를 또한 살펴보았는데, 그 주요 물질인 HNO_3 및 PAN과 기준 오염물질의 비로 HNO_3/CO , HNO_3/NO_x , PAN/CO를 분석하여 지시자로서의 가능성을 논의하였다. 이와 더불어 VOC의 농도 특성을 분석하였는데, 이 중 VOC/ NO_x 가 LED 사례를 명확하게 나타내는 좋은 지시자로 활용하기에 충분함을 확인하였다.

이상의 결과를 통하여 정체성 우세 사례와 이동 패턴별 장거리 이동 우세 사례로 구분된 3가지 사례에 대한 대기오염물질의 특성을 확인하고, 에어로졸의 입자 크기별 통계 분석 값의 비를 비교하였다. 나아가 수치 모의 결과를 분석하여 장거리 이동 영향을 추정할 수 있는 몇 가지 장거리 이동 지시자를 선정하여 그 활용 가능성을 논하였다. 이러한 연구는 동북아시아의 풍하측에 위치한 우리나라에서 대기오염물질을 해석함에 있어 상시 관측이 불가능한 중국과 한반도 서해상을 통해 장거리 이동하는 오염물질들의 기작을 설명할 수 있는 중요한 기초 자료가 될 것이라 생각된다. 그러나 장거리 이동 사례를 구분함에 있어 기류의 이동 패턴의 구분 및 그 분석방법이 정량적이지 못한 경우가 많았고, 관측 자료의 분석 또한 AERONET 자료만을 대상으로 수행된 것이 그 한계로 평가된다. 따라서 장거리 이동 경로에 따른 사례 분류를 보다 객관적인 방법으로 수행하기 위해

cluster 분석 등의 보다 상세한 통계적인 연구가 필요하고, 위성 자료 및 화학 성분 측정 자료 등의 다양한 관측 자료를 장기간 분석하여 각 사례가 지니는 특성을 추가적으로 나타낸다면 모델 수행 결과뿐만 아니라 측정 자료 등을 이용한 장거리 이동 지시자를 선정하는 이러한 연구들의 신뢰도를 더 확보할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구에 사용된 안면과 고산의 AERONET 측정 자료를 제공해 주신 관계자님께 감사드리며, 본 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었습니다.

참고 문헌

- Ahn, J.Y. (2004) Distribution and long-range transport of air pollutants over the Yellow Sea, Doctor's thesis of Konkuk University. (in Korean with English abstract)
- Baek, K.H. and J.H. Kim (2010) Analysis of characteristics of air pollution over Asia with satellite-derived NO₂ and HCHO using statistical methods, Atmos. Korean Meteor. Soc., 20(4), 495-503. (in Korean with English abstract)
- Chun, M.Y., B.W. Kang, and H.K. Kim (1992) A study on equilibrium of NH₄NO_{3(s)} - HNO_{3(g)} - NH_{3(g)} in urban atmosphere, J. Korea Air Pollut. Res. Assoc., 8(3), 198-203. (in Korean with English abstract)
- Grosjean, D. and S.K. Friedlander (1975) Gas-particle distribution factors for organic and other pollutants in the Los Angeles atmosphere, J. Air Pollut. Control Assoc., 25, 1038-1044.
- Jo, H.-Y. and C.-H. Kim (2010) Characteristics of East Asia synoptic meteorological conditions in association with haze phenomena, Atmosphere, 20(2), 161-172. (in Korean with English abstract)
- Khoder, M.I. (2002) Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area, Chemosphere, 49, 675-684.
- Kim, C.-H., S.-Y. Park, Y.-J. Kim, L.-S. Chang, S.-K. Song, Y.-S. Moon, and C.-K. Song (2012a) A numerical study on indicators of long-range transport potential for anthropogenic particulate matters over northeast Asia, Atmos. Environ., 58, 35-44.
- Kim, D.-R., W.-J. Choi, J.-S. Lee, S.-Y. Kim, J.-S. Hong, C.-K. Song, J.-B. Lee, Y.-D. Hong and S.-J. Lee (2012b) Analysis of NO₂ over the Korean peninsula from ozone monitoring instrument satellite measurements, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 28(3), 249-260. (in Korean with English abstract)
- Kim, S., G. Lee, and K.-R. Kim (2001) Measurements of peroxyacetyl nitrates at an urban and a rural site in Korea, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 17(2), 157-167. (in Korean with English abstract)
- Kim, Y.-J. (2011) Study on air pollution indicator in association with long-range transport over Northeast Asia, Master's thesis of Pusan National University. (in Korean with English abstract)
- Koo, J.-H., J. Kim, M.-J. Kim, H.K. Cho, K. Aoki, and M. Yamano (2007) Analysis of aerosol optical properties in Seoul using skyradiometer observation, Atmosphere, 17(4), 407-420. (in Korean with English abstract)
- Lee, C., A. Richter, J.P. Burrows, and Y.J. Kim (2008) Satellite (SCIAMACHY) measurements of tropospheric SO₂ and NO₂: seasonal trends of SO₂ and NO₂ levels over Northeast Asia in 2006, 24(2), 176-188. (in Korean with English abstract)
- Lim, D., T.-J. Lee, and D.-S. Kim (2012) Quantitative estimation of precipitation scavenging and wind dispersion contribution for PM₁₀ and NO₂ using long-term air and weather monitoring database during 2000~2009 in Korea, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 28(3), 325-347. (in Korean with English abstract)
- Park, S.-Y., Y.-J. Kim, and C.-H. Kim (2012) Characteristics of long-range transport of air pollutants due to different transport patterns over Northeast Asia, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 28(2), 142-158. (in Korean with English abstract)
- Shin, M.-K., C.-D. Lee, H.-S. Ha, C.-S. Choe, and Y.-H. Kim (2007) The influence of meteorological factors on PM₁₀ concentration in Incheon, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 23(3), 322-331. (in Korean with English abstract)
- Song, H.-D., J.-S. Choi, I.-S. Jang, J.-S. Kim, and S.-J. Lee (2009) Studies on the behavior of SO₂ and NO_x over Yellow Sea area during long term aircraft measurements (1997~2007), J. Environ. Sci., 18(5), 567-578. (in Korean with English abstract)

- Stohl, A., M. Trainer, T.B. Ryerson, J.S. Holloway, and D.D. Parrish (2002) Export of NO_x from the North American boundary layer during 1996 and 1997 North Atlantic regional experiments, *J. Geophys. Res.*, 107 (D11), 4131, doi:10.1029/2001JD000519.
- Yarwood, G., S. Rao, M. Yocke, and G.Z. Whitten (2005) Updates to the carbon bond chemical mechanism: CB05, U.S. Environmental Protection Agency.
- Yu, S., R. Mathur, G. Sarwar, D. Kang, D. Tong, G. Pouliot, and J. Pleim (2010) Eta-CMAQ air quality forecasts for O₃ and related species using three different photochemical mechanisms (CB4, CB05, SAPRC-99): comparisons with measurements during the 2004 ICARTT study, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 3001-3025.
- Zhang, Q., D.G. Streets, G.R. Carmichael, K.B. He, H. Huo, A. Kannari, Z. Klimont, I.S. Park, S. Reddy, J.S. Fu, D. Chen, L. Duan, Y. Lei, L.T. Wang, and Z.L. Yao (2009) Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5131-5153.