

2010년 서울에서 관측한 황사와 연무사례의 물리, 화학, 광학적 특성비교

Physical, Chemical and Optical Properties of an Asian Dust and Haze Episodes Observed at Seoul in 2010

송승주* · 김정은 · 임은하 · 차주완 · 김 준¹⁾

국립기상과학원 황사연구과, ¹⁾연세대학교 대기과학과

(2015년 1월 21일 접수, 2015년 3월 24일 수정, 2015년 4월 6일 채택)

Seungjoo Song*, Jeong Eun Kim, Eunha Lim, Joo-Wan Cha and Jhoon Kim¹⁾

Asian Dust Research Laboratory, National Institute of Meteorological Research

¹⁾*Department of Atmospheric Sciences, Yonsei University, Seoul, Korea*

(Received 21 January 2015, revised 24 March 2015, accepted 6 April 2015)

Abstract

This study investigated physicochemical and optical characteristics for three episodes of Asian dust, stagnant haze and long-range transport haze and for one clean day. PM₁₀ mass concentration during Asian dust and two haze days was increased by 2~9 times compared to that of clean episode.

During Asian dust episode, coarse particle concentration was increased and the mass concentration of calcium in a coarse mode (1.8~10 μm) was 5.4 μg/m³ which was 7 times higher than that of clean episode. The calcium was presented as a form of CaCO₃ in a coarse mode. During the two haze episodes, fine particle (<1.8 μm) concentration was increased and secondary inorganic pollutants such as sulfate, ammonium and nitrate composed of 90% of the total ions. (NH₄)₂SO₄ and NH₄NO₃ were dominant in a fine mode for stagnant haze episode. But they were the most dominant form in both fine mode and coarse mode for long-range transport haze episode. According to the optical properties for each episode (Asian dust, stagnant haze and long-range transport haze) were classified as dust, black carbon and mixture, respectively.

Key words : Dust, Haze, Aerosol type, Fine particle, Coarse particle

1. 서 론

대기 중에 부유하는 미세한 고체나 액체 입자인 예

어로졸은 직접적으로는 태양 빛을 산란·흡수하고 간접적으로는 구름 응결핵 크기분포를 변화시켜 기후 변화에 영향을 끼친다(Charlson *et al.*, 1992). 우리나라는 계절에 따라 주 풍향이 북서풍과 남동풍 사이에서 변화하므로, 계절별로 유입된 입자의 특성이 다르다. 동아시아는 대기오염물질이 가장 많은 지역 중

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)70-7850-6578, E-mail : sjtomato@korea.kr

하나이고, 우리나라는 바람 방향에 따라 장거리 수송 되는 황사나 인위적인 오염물질의 영향을 받는다.

황사는 주로 중국 북부나 몽골의 건조한 황토 지대에서 바람에 날려 올라간 미세한 모래먼지가 대기 중에 퍼져서 하늘을 덮었다가 서서히 강하하는 현상 또는 그 흩먼지를 말한다(KMA, 2009). 황사는 몽골과 중국에 위치한 고비사막, 내몽골, 황토 고원, 만주 등에서 발생하여 우리나라와 일본을 포함한 동아시아 지역에 주로 영향을 주며, 850 hPa의 경압 불안정이 강풍을 유도해 발원에서 수송까지 영향을 미치는 뚜렷한 중관 현상이다(Chun *et al.*, 2001). 황사 시에는 강풍과 함께 건조한 대기가 유입되기 때문에 습도가 낮아지고(Zhang and Iwasaka, 1999) 조대입자가 증가한다. 화학 성분으로는 토양에서 기원한 칼슘, 알루미늄, 철 등과 더불어 질산염 등이 뚜렷하게 증가한다(Kim *et al.*, 2002). 연무는 시정 1~10 km 사이로, 습도가 비교적 낮을 때 대기 중에 연기, 먼지 등 미세한 입자가 떠 있어서 공기의 색이 우윳빛으로 부엌게 보이는 현상을 말한다(KMA, 2009). 연무를 발생시키는 물질은 자동차 배출가스 등의 인위적인 오염물질과 광화학스모그 등의 이차 오염물질들이다(Chun *et al.*, 2003). 따라서 연무 관측 시에는 이차 오염물질인 암모늄, 질산염, 황산염이 4~6배 이상 증가한다(Kang *et al.*, 2004).

우리나라에서는 황사, 연무 등 에어로졸에 관한 연구가 다양하게 이루어지고 있다. OPC (optical particle counter), APS (aerodynamic particle sizer), SMPS (scanning mobility particle sizer) 등을 이용한 에어로졸의 크기분포 (Lee *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2007a)와 PM₁₀/PM_{2.5} 샘플러를 이용한 질량농도 및 화학조성 (Han *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2006), 네펠로미터나 에셀로미터를 이용한 에어로졸의 광산란 및 흡수도 (Kim *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2003), 스카이라디오미터나 라이더 관측을 통한 에어로졸 광학 두께와 소산계수, 연직분포에 관한 연구 (Kim *et al.*, 2007; Won *et al.*, 2004) 등 물리, 화학, 광학적 특성에 관한 연구가 이루어지고 있다. 지역적으로는 제주도, 춘천, 서울 등에서 황사, 연무, 해염, 황산염, 질산염 등의 에어로졸 종류와 성분에 대한 연구가 수행되었다 (Lee *et al.*, 2011; Hwang *et al.*, 2008; Hwang and Ro, 2005). 그러나 에어로졸의 크기분포와 성분은 시간적으로 다양하고 지역성이 크기 때문에 생성기원이나 특성을 파악하기 위해서는

가능한 많은 지점에서 다양한 사례에 대한 통합적인 관측 연구가 필요하고 (Kim *et al.*, 2010), 연구를 위해 같은 장소에서 다양한 관측기계를 통한 분석이 이루어져야 한다. 본 연구에서는 서울에서 관측한 에어로졸의 생성 기원 및 다양한 특성을 분석하기 위해 황사, 연무 특정 사례를 선정하고 기상학적 특성과 입자 크기분포, 화학 성분 및 공기기둥의 광학특성을 분석, 비교하였다.

2. 연구 방법

2.1 에어로졸 채취 및 분석방법

연구에 사용된 에어로졸 시료는 서울시 종로구 송월동(위도 37° 34'N, 경도 126° 57'E)에 위치한 서울황사감시센터에서 다단입자채집기 (Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, MOUDI 110, MSP Corp., 이하 MOUDI)를 이용하여 입자 크기별로 누적 포집하였다. MOUDI는 10개 입경 범위 (18, 10, 5.6, 3.2, 1.8, 1.0, 0.56, 0.32, 0.18, 0.10, 0.056 μm)를 갖는다. 본 연구에서는 47 mm 크기의 PTFE (2.0 μm pore size) 필터에 시료를 채취하였고, 시료채취 전후 각각 24시간 이상 상대습도 30~40%의 데시게이터에서 건조 후 10⁻⁶g 까지 측정되는 미량저울로 무게를 재어 농도를 구하였다. MOUDI의 시료채취는 황사와 연무만을 포집하기 위해 목측관측 시간과 일치하도록 하였으며, 맑은 날 사례는 24시간 동안 포집하였다. 또한 각 사례의 실시간 PM₁₀, PM_{2.5} 농도를 분석하기 위해 광학입자계수기 (Environmental Dust Monitor #365, GRIMM Aerosol Technik)를 이용하였다. 광학입자계수기는 유입된 공기의 수분을 나피온을 통해 선택적으로 제거하고 0.25~32 μm 범위의 32개 입경구간의 수농도를 광학적으로 측정 후 질량농도로 환산한다.

필터에 포집한 입자는 메탄올 1 mL와 3차 증류수 19 mL로 용출한 뒤 이온크로마토그래프 (DX-500, DIONEX, USA)로 총 8종의 수용성 무기이온 (음이온 3종: Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, 양이온 5종: Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)을 분석하였다. 이온크로마토그래프의 기기검출한계 (Instrument detection limit, IDL)는 최소농도 표준용액을 7회 반복 분석하여 표준편차 (CV)를 구한 후 여기에 Student-t 값 (98% 신뢰수준에서 3.14)을 곱하여 구하였다. 기기검출한계 ($\mu\text{g/L}$)는

음이온인 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 가 각각 5.1~12.4, 8.8~15.6, 10.8~15.3이었고 양이온인 Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 가 각각 8.8~11.7, 7.9~14.4, 8.3~27.3, 4.0~21.7, 6.3~30.4이었다.

공기중의 에어로졸 광학특성은 송월동에서 약 12.5 km 거리에 있는 서울대학교(위도 37° 16'N, 경도 126° 59'2"E) 과학관 옥상에 설치된 스카이라디오미터(POM-01, Prede)의 자료로 산출한 에어로졸 광학두께(Aerosol optical thickness, 이하 AOT), 옹스트롬 지수(Ångström exponent, 이하 AE), 단산란 알베도(Single scattering albedo, 이하 SSA)를 이용하여 분석하였다. AOT는 공기중의 에어로졸 총량을 대표하고, AE는 AOT의 파장 의존도를 나타내는 지수로써 에어로졸 입자크기 정보를 제공한다. SSA는 에어로졸의 광산란 및 광흡수 특성을 대표하는 지수이다. 본 연구에서는 AOT (500 nm), SSA (400 nm)와 AE (400~1020 nm)를 사용하여 에어로졸 유형을 구분하였다(Lee *et al.*, 2010; Mielonen *et al.*, 2009; Kim *et*

al., 2007).

2.2 사례선정 및 분류

황사주의보(PM_{10} 시간평균) $\geq 400 \mu g/m^3$ 로 2시간 이상 지속)가 발표되었던 2010년 3월 15일의 짙은 황사사례와 MOUDI 포집시간의 70% 이상이 연무(박무 포함)로 관측된 두 사례를 분석대상으로 선정하였다. 두 연무사례는 기상학적 특성을 분석하여 정체성 연무사례와 외부의 영향을 주로 받은 장거리 수송 연무사례로 구분하였으며, 비교를 위한 맑은 날 사례(2010년 4월 13일)를 선정하여 각 사례의 기상학적 특성을 표 1에 요약하였다.

2010년 3월 15일 황사는 고비사막과 중국 북부지방에서 발원하여 동진하는 저기압 후면을 따라 만주, 북한을 거쳐 우리나라로 유입되었다(그림 1). 이 황사 기간 중 서울의 PM_{10} (베타선감쇄법) 농도는 3월 16일 9시에 $495 \mu g/m^3$ 까지 증가하여 황사주의보가 발표되었다.

Table 1. Sample information and meteorological condition.

Case	Sampling period [LST]	Temperature (°C) [surface]	Vorticity (s^{-1}) [850 hPa]	Wind speed (m/s) [850 hPa]
Clean	4/13 9:20 ~ 4/14 9:20	3.4	—	6.9
Asian dust	3/15 17:00 ~ 3/16 15:20	2.7	—	19.4
Haze 1	11/17 11:40 ~ 11/18 10:50	6.2	1.8	3.0
Haze 2	11/30 14:00 ~ 12/1 8:45	7.6	-2.3	9.3

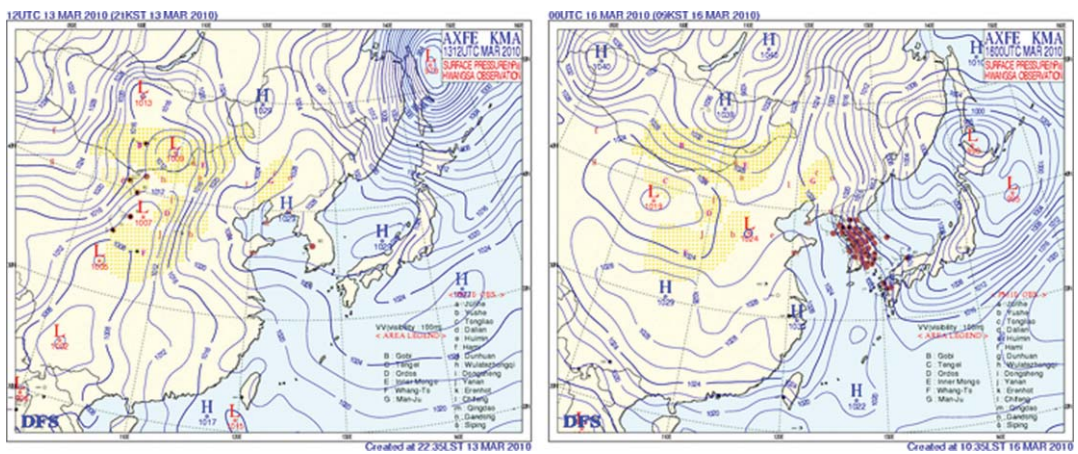


Fig. 1. Surface weather charts for Asian dust case at dust emission (left) observed in most PM_{10} sites in Korea peninsula (right).

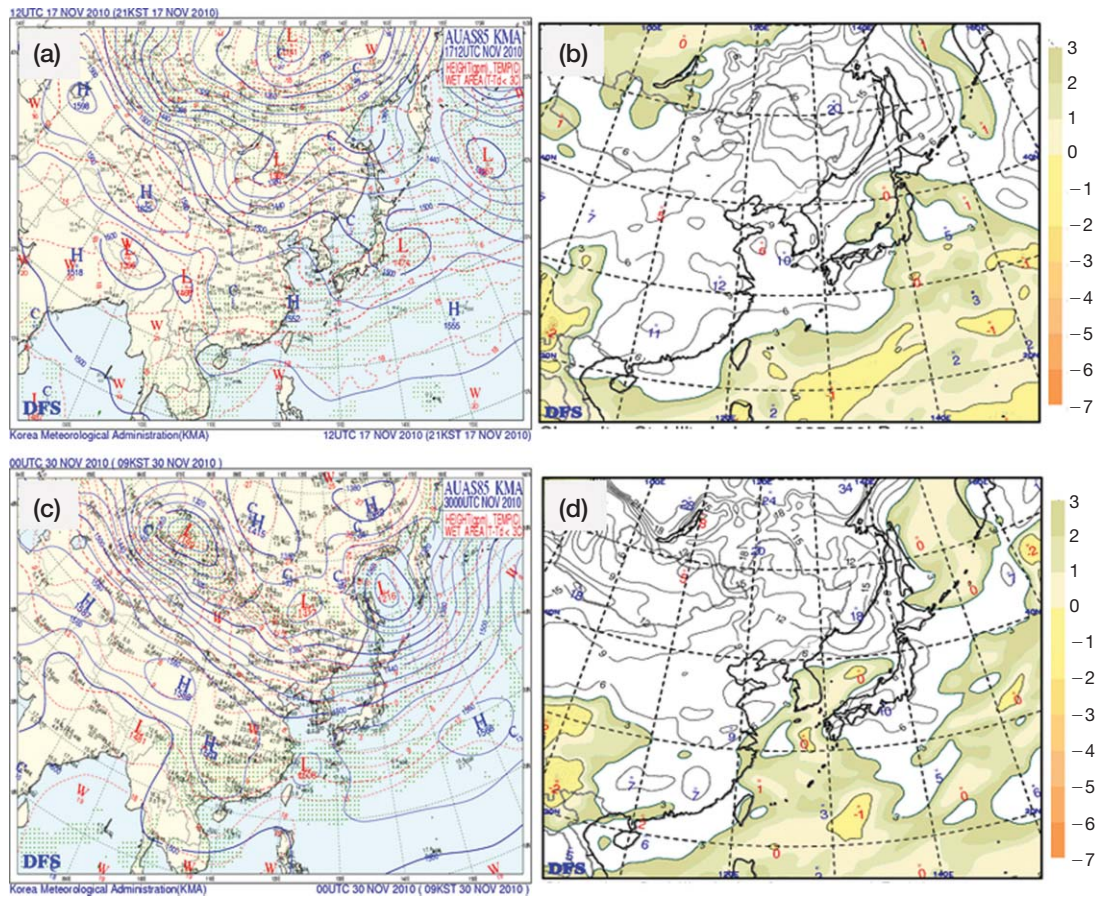


Fig. 2. Weather charts on 850 hPa and Showalter stability index between 925 and 700 hPa for haze case, (a), (b) Nov. 17 12 UTC and (c), (d) Nov. 30 00 UTC, 2010.

연무는 한반도가 직·간접적으로 고기압의 영향을 받는 경우에 흔히 발생하는데, 정체성 연무사례의 경우 지표와 가까운 하층 대기에서 종관풍이 약하고 해당 지역 상공에 정체한 고기압에 의한 상층대기의 침강으로 대기가 안정한 경우가 대부분이다. 반면 장거리 수송 연무사례의 경우 상대적으로 강한 상층 서풍이 동반된다. 본 연구의 정체성 연무와 장거리 수송 연무의 구분은 Jo and Kim (2010)에서 제시한 종관 기상 특성을 이용한 분류법을 따랐다. 한반도 상공 (850 hPa)에 고기압이 존재하고 925~700 hPa의 연직 대기안정도(Showalter stability index, 이하 SSI)가 충분히 크고 850 hPa의 지균풍속이 3.5 m/s 이하인 날은 정체성 사례로 분류하고, 상층에 고기압이

존재하지 않고 지균풍속이 3.5 m/s보다 큰 경우는 장거리 수송 연무사례로 분류하였다.

표 1의 지상온도와 습도는 서울(송월동)의 자동기상관측장비(AWS)로 관측한 시간 평균값이며, 와도와 풍속은 기상청 전지구모델이 예측한 시간 평균값이다. 11월 17일 연무사례(이하 연무 1, 정체성 연무)의 850 hPa 일기도를 보면 우리나라는 남서쪽에 위치하던 고기압 중심이 점차 확장하여 16~18일 동안 고기압 영향하에 있었다(그림 2a). 평균 와도도 양의 값($1.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)으로 사례기간 동안 상층에 고기압이 있었던 것을 알 수 있다. 등압선의 간격이 조밀하지 않아 대체로 풍속이 약했으며(그림 2a), SSI는 평균 약 7 이상으로 대기는 안정하였다(그림 2b). 반면

11월 30일 연무사례(이하 연무 2, 장거리 수송연무)의 기상장을 보면, 중국 내륙 남쪽에 고기압이 위치해 있고, 우리나라는 중국으로부터 이동성 기류와 기압골의 영향을 받았다. 또한 평균 와도는 $-5.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 로 음의 값을 보였다. PM_{10} 농도가 증가하여 연무가 관측되기 시작한 11월 30일 00 UTC에는 서풍 기류의 영향을 받았고(그림 2c), 850 hPa 평균풍속은 10.1 m/s 였다. SSI는 연무 1과 달리 약 3 이하로 불안

11월 30일 연무사례(이하 연무 2, 장거리 수송연무)의 기상장을 보면, 중국 내륙 남쪽에 고기압이 위치해 있고, 우리나라는 중국으로부터 이동성 기류와 기압골의 영향을 받았다. 또한 평균 와도는 $-5.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 로 음의 값을 보였다. PM_{10} 농도가 증가하여 연무가 관측되기 시작한 11월 30일 00 UTC에는 서풍 기류의 영향을 받았고(그림 2c), 850 hPa 평균풍속은 10.1 m/s 였다. SSI는 연무 1과 달리 약 3 이하로 불안

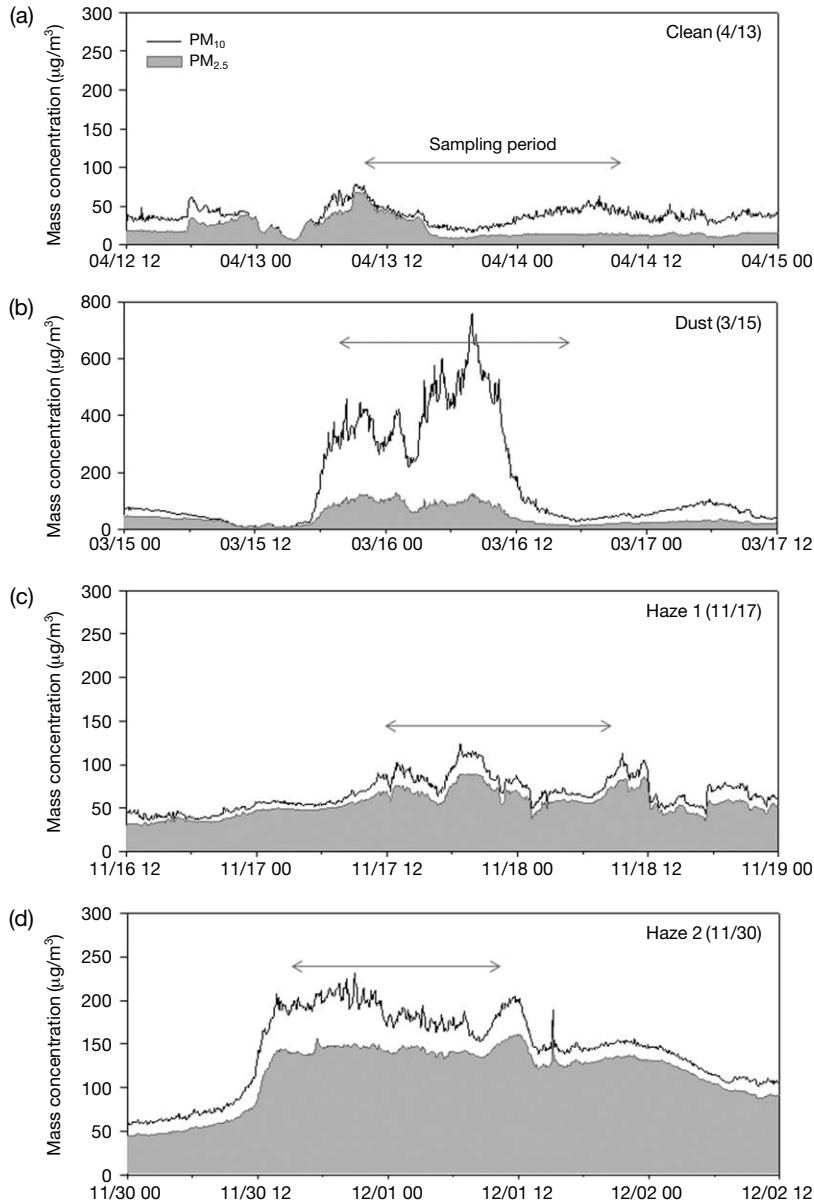


Fig. 3. Time series of PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations observed by Environmental Dust Monitor for (a) clean, (b) Asian dust, (c) haze 1, and (d) haze 2 in 2010.

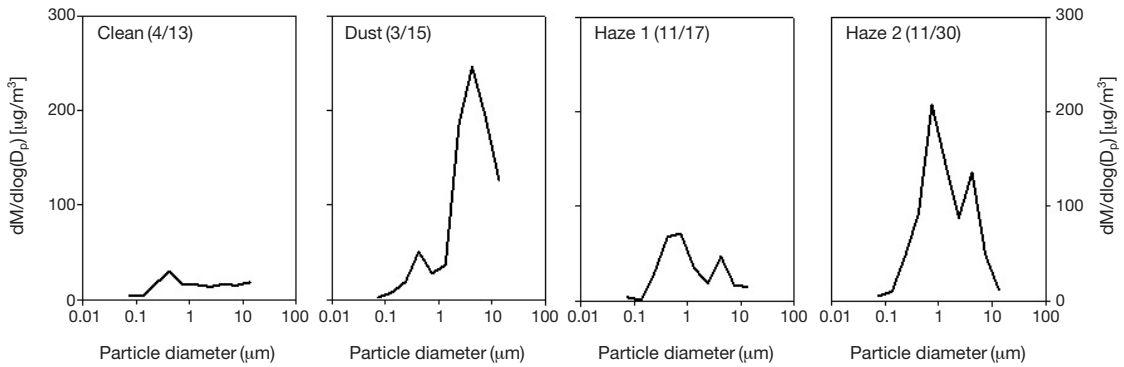


Fig. 4. Size-segregated mass concentration by MOUDI.

정한 대기상태를 보였다(그림 2d). 따라서 연무 1은 정체성 연무사례, 연무 2는 장거리 수송 연무사례로 분류하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 입자크기별 농도 분포

입자계수기로 관측한 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 의 시간별 농도를 그림 3에 나타내었다. 4월 13~14일(깨끗한 날)의 샘플링 기간 동안 PM_{10} 최대농도는 $68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며, PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 평균농도는 각각 $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이다. 황사, 정체성 연무, 장거리 수송 연무 사례의 PM_{10} 평균농도는 각각 338, 82, $188 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 깨끗한 날 농도의 각각 9배, 2배, 5배였다. 황사사례 때는 3월 15일 오후부터 PM_{10} 농도가 증가하기 시작하여 최고 $758 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 상승하였다(그림 3b). 샘플링 기간 동안의 $\text{PM}_{2.5}$ 평균농도는 $78 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며, 미세입자 점유율($\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$)은 약 23%로 조대입자가 우세하였다. 정체성 연무사례 때는 11월 17일 오전부터 PM_{10} 농도가 서서히 증가하기 시작하였고(그림 3c), $\text{PM}_{2.5}$ 평균농도는 $67 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 미세입자 점유율은 81%이었다. 장거리 수송 연무사례인 11월 30일에는 PM_{10} 농도가 급격히 상승하기 시작하여 최고농도 $225 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 기록하였고(그림 3d), $\text{PM}_{2.5}$ 평균농도는 $143 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 였다. 미세입자 점유율은 76%로 정체성 연무와 비슷하게 높았다.

MOUDI를 이용해 포집한 입자 크기별 농도를 그림 4에 나타내었다. 황사와 연무 두 사례 모두 이산

Table 2. The ratio of $\text{PM}_{1.8}$ to PM_{10} mass concentration and ion to mass concentration in PM_{10} .

Case	MOUDI (%)			
	Asain dust	Haze 1	Haze 2	Clean
$\text{PM}_{1.8}/\text{PM}_{10}$	19	72	65	66
Ion (PM_{10})/Mass (PM_{10})	10	44	54	25

형 분포를 보였으며, 황사사례는 조대입자가 우세하고 연무사례는 모두 미세입자가 우세하였다. MOUDI로 관측한 PM_{10} 농도는 깨끗한 날 $33.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 황사사례 $190 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 정체성 및 장거리 수송 연무사례 각각 $72.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $195.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 깨끗한 날에 비해 PM_{10} 농도가 모두 증가하였다. MOUDI의 각 사례별 조대입자와 미세입자의 농도 비를 표 2에 나타내었다. 이때, 미세입자 영역의 기준은 $1.8 \mu\text{m}$ 이하로 정하였다. 깨끗한 날의 미세입자 점유율($\text{PM}_{1.8}/\text{PM}_{10}$)은 66%로 미세입자가 많았다. 황사사례의 미세입자 점유율은 19%로 입자계수기 결과와 유사하게 조대입자가 많았으며, 연무 두 사례에서는 각각 72%(정체성 연무), 65%(장거리 수송 연무)로 정체성 연무사례 때 미세입자 점유율이 더 높았다. 장거리 수송 연무사례에서는 미세입자 뿐 아니라 조대입자 농도도 증가하였고, 미세입자 점유율은 깨끗한 날과 비슷하였다.

3.2 수용성 이온성분 특성

3.2.1 입자 크기별 성분 분포

황사의 경우 PM_{10} 총 질량에 대한 이온질량비는 10%로 매우 낮았다. 반면 두 연무사례는 각각 44%, 54

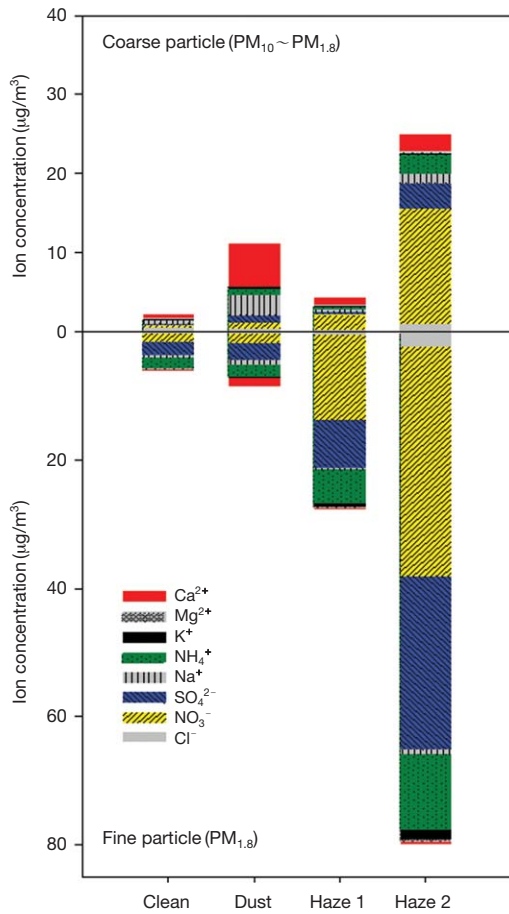


Fig. 5. Ion concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of coarse and fine particle for each case.

%로 깨끗한 날(25%)보다 높았다(표 2). 황사 시에는 강한 바람으로 혼합도가 높아지기 때문에 오염물질의 축적이 적어 이온 비율이 낮을 수 있다(Wang *et al.*, 2005). 이 값은 우리나라에서 관측한 선행연구의 황사, 연무사례의 총 질량 중 이온질량비(황사 약 9.3%, 연무 약 50%)와 유사했다(Lee *et al.*, 2011; Shin *et al.*, 2005). 사례별 이온농도를 미세입자 영역(직경 $1.8 \mu\text{m}$)과 조대입자 영역(직경 $1.8 \sim 10 \mu\text{m}</math>)으로 구분하여 그림 5에 나타내었다. 황사사례 시 Ca^{2+} 농도는 조대입자 영역에서 $5.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 깨끗한 날($0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 비해 약 7배 높았다. 미세입자 영역의 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 농도는 깨끗한 날과 비슷하였다. 연무 두 사례 모두 NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} 농도의$

합이 이온 전체 질량의 약 90%를 차지하였고, 주로 미세입자 영역에 분포하였다. 정체성 연무사례는 미세입자 영역에서 NO_3^- 이온이 미세입자 총 이온 질량의 49%로 가장 높았다. 장거리 수송 연무사례는 조대입자 영역에서는 NO_3^- (59%), 미세입자 영역에서는 NO_3^- (45%), SO_4^{2-} (34%)가 높았다. 조대입자 영역에서 NO_3^- 비율이 높은 것은 기체상 질소산화물이 대기 중에 존재하는 조대입자의 토양입자나 해염입자와 반응하기 때문으로 알려져있다(Yeatman *et al.*, 2001; Willeke and Whitby, 1975). 장거리 수송 연무사례에서는 미세입자 뿐 아니라 조대입자 유입도 증가했기 때문에, 질소산화물이 반응할 조대입자가 정체성 연무사례보다 많았을 것으로 생각된다. 또한 미세입자 영역에서의 SO_4^{2-} 증가는 저 황유 공급정책 및 청정연료 사용 의무화 정책으로 황산화물 배출이 적은 우리나라(Ministry of Environment, 2012) 내부의 영향보다는, 황산화물 주요 배출원인 석탄 사용이 많은 중국에서 배출된 SO_2 기체가 장거리 수송되는 동안 많은 양이 입자상(SO_4^{2-})으로 변환된 것으로 추측할 수 있다(Park *et al.*, 2011).

3. 2. 2 재결합된 수용성 이온성분

분석된 수용성 이온성분 농도를 몇 가지 알려져 있는 기법들을 이용해 대기 중에서 어떤 형태로 존재했는지를 추정해보았다. NH_4^+ 의 기원인 암모니아 기체(NH_3)는 대기로 배출되면 NH_4HSO_4 나 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 먼저 결합되고 남은 NH_3 가 HNO_3 와 결합해 NH_4NO_3 로 존재한다(Robarge *et al.*, 2002; Koutrakis *et al.*, 1992; Ohta and Okita, 1990). 본 연구에서 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 농도의 계산방법은 Lee *et al.* (2013)의 방법을 따랐다.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 계산하기 위해서는 해염입자에서 기인한 SO_4^{2-} 를 제외한 nss-SO_4^{2-} (non seasalt-sulfate)이 필요하며 계산식은 다음과 같다.

$$[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.251[\text{Na}^+]$$

NH_4^+ 의 당량농도가 nss-SO_4^{2-} 의 당량농도보다 클 경우에는 nss-SO_4^{2-} 가 모두 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 결합하고, 남은 NH_4^+ 가 NO_3^- 와 결합했다고 가정한다. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 NH_4NO_3 계산은 다음과 같다(Lee *et al.*, 2013).

$$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 1.38[\text{nss-SO}_4^{2-}]$$

$$[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 4.44[\text{ex-NH}_4^+]$$

위 식의 $ex-NH_4^+$ 는 NH_4^+ 가 $nss-SO_4^{2-}$ 와 결합하고 남은 NH_4^+ 를 나타내며 다음과 같이 계산한다.

$$[ex-NH_4^+] = [NH_4^+] - 0.27[(NH_4)_2SO_4]$$

NH_4^+ 의 당량농도가 $nss-SO_4^{2-}$ 의 당량농도보다 작을 경우 SO_4^{2-} 를 먼저 중화시켜 NH_4NO_3 는 존재하지 않고 $(NH_4)_2SO_4$ 형태로만 결합되어 다음과 같이 계산된다(Lee *et al.*, 2013).

$$[(NH_4)_2SO_4] = 3.67[NH_4^+]$$

해염입자(Sea salt) 농도는 Na^+ 이 오로지 해염에서만 기인했다고 가정하여 계산한다(Wang *et al.*, 2005; Chan *et al.*, 1997).

$$[Sea\ salt] = 2.54[Na^+]$$

황사 때는 대부분 양이온 당량농도의 합이 음이온 당량농도의 합보다 크게 계산되는데, 이는 황사입자와 결합한 CO_3^{2-} 가 이온크로마토그래프로 검출되지 않기 때문으로 알려져 있다. 따라서 양이온과 음이온의 당량농도 차가 분석되지 않은 CO_3^{2-} 농도에서 기인한다고 할 수 있으므로, 양이온 당량농도 합이 음이온 당량농도 합보다 클 때, 그 차이를 CO_3^{2-} 농도라고 가정하여 $CaCO_3$ 농도를 계산한다(Lee *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2005). 또한 토양성분과 이차 오염물질이 결합하여 존재할 것으로 여겨지는 $Ca(NO_3)_2$ 와 $CaSO_4$ 는 다음 조건들을 충족할 때 계산하였다. (1) 먼저 양이온 당량농도 합이 음이온 당량농도 합보다 크고, $CaCO_3$ 를 계산하고 남은 Ca^{2+} 가 있어야 한다. (2) NH_4^+ 와 결합하고 남은 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 가 있어야 한다. 이 계산을 할 때, Wang *et al.* (2005)에서 제시한 대로 NH_4^+ 와 SO_4^{2-} , NO_3^- 의 상관관계를 구한 뒤 상관성이 높은 순서로 계산하였다.

위 방법에 따라 이온성분들의 결합 형태를 재구성하면 그림 6과 같다. 깨끗한 날은 NH_4NO_3 농도가 $3.7\ \mu g/m^3$ 로 가장 높고 주로 미세입자 영역에 존재한다. 황사사례에서는 자연기원 물질인 $CaCO_3$ 가 조대입자 영역에서 $13.5\ \mu g/m^3$ 으로 깨끗한 날($1.4\ \mu g/m^3$)에 비해 약 10배 크다. 정체성 연무사례에서는 미세입자 영역에서 NH_4NO_3 ($10.8\ \mu g/m^3$), $(NH_4)_2SO_4$ ($10.1\ \mu g/m^3$) 순으로 높다. 반면 장거리 수송 연무사례는 조대입자 영역에서 NH_4NO_3 ($5.7\ \mu g/m^3$), $(NH_4)_2SO_4$ ($4.1\ \mu g/m^3$) 순이며, 미세입자 영역에서는 $(NH_4)_2SO_4$ ($36.9\ \mu g/m^3$),

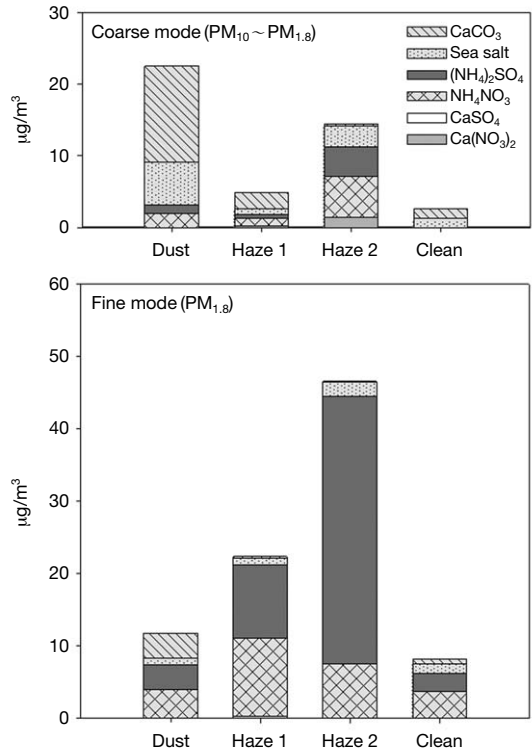


Fig. 6. Reconstruction of major ionic components of coarse (top) and fine (bottom) particle for each case.

NH_4NO_3 ($7.6\ \mu g/m^3$) 순으로 높다. 정체성 연무사례의 경우 NH_4NO_3 와 $(NH_4)_2SO_4$ 가 주로 미세입자 영역에 존재하는 데 반해 장거리 수송 연무사례에서는 조대입자에도 존재한다. 장거리 수송 연무사례의 조대입자 영역에 존재하는 암모늄의 질산염과 황산염의 상관계수(R^2)는 모두 0.97로 매우 높고, 나트륨의 질산염과 황산염의 상관계수는 각각 0.67, 0.63으로 암모늄과의 상관계수보다 낮다. 따라서 바다를 지나 이동해 온 오염된 공기의 조대입자에 존재하는 암모늄, 질산염, 황산염이온이 $(NH_4)_2SO_4$ 와 NH_4NO_3 의 형태로 결합했던 것으로 분석된다. 이는 오염공기가 해염입자의 영향을 받을 경우에는 암모늄이 미세입자와 조대입자 영역 모두 나타나는 이산형 분포를 보인다는 선행연구 결과와 일치한다(Yeatman *et al.*, 2000).

3. 2. 3 기단의 산화도

기단의 산화 정도는 외부 공기 유입과 관계가 있으므로 정체성 연무와 장거리 수송 연무의 판단에 중요

Table 3. The concentrations of gaseous pollutants, SOR and NOR for each case.

Case		SO ₂	NO ₂	SOR	NOR
		ppb		PM ₁₀	
This study (Seoul)	Asian dust	4	13	0.18	0.06
	Haze 1	9	57	0.18	0.09
	Haze 2	9	52	0.44	0.26
	Clean	2	17	0.18	0.03

한 요소이다. SO₄²⁻와 NO₃⁻는 각각 SO₂과 NO₂ 등의 기체가 대기 중에서 입자상으로 전이된 것으로써 입자상과 기체상의 농도비를 이용해서 기단의 산화 정도를 추측할 수 있다(Lee *et al.*, 2011). 전이과정은 명확하게 알려져 있지는 않으며, 황산화비(Sulfur oxidation ratio, SOR)와 질산화비(Nitrogen oxidation ratio, NOR)를 주로 이용한다.

$$SOR = nSO_4^{2-} / [nSO_4^{2-} + nSO_2]$$

$$NOR = nNO_3^- / [nNO_3^- + nNO_2]$$

여기서, nSO₄²⁻, nNO₃⁻는 각각 10 μm 이하의 입자에 포함된 SO₄²⁻, NO₃⁻ 몰농도이다. 입자상 물질의 농도비(SOR, NOR)가 클수록 대기 중에 체류시간이 길었다고 해석할 수 있으며, 일차 오염물질이 우세한 도시 지역에서는 기체상 오염물질의 상대적인 비중이 높아 SOR이 대개 0.1 이하로 관측된다(Truex *et al.*, 1980). Colbeck and Harrison (1983)의 연구에서는 SOR과 NOR이 각각 0.25와 0.1 이상일 경우 장거리 수송된 오염물질의 영향을 받은 것으로 판별되었다.

SO₂, NO₂ 농도는 본 연구의 에어로졸 포집장소와 가장 인접한 서울시 중구 서울시청의 자료를 사용하였고, 황산화비, 질산화비 농도와 함께 사례별로 표 3에 제시하였다. 황사사례에서는 기체상 오염물질(SO₂, NO₂)의 농도는 모두 깨끗한 날 수준으로 낮고, SOR과 NOR은 각각 0.18, 0.06으로 이차 오염물질의 영향이 주요하지 않았음을 알 수 있다. 연무 두 사례 모두 SO₂, NO₂ 값이 깨끗한 날에 비해 각각 약 4배, 3배 높다. SOR과 NOR은 정체성 연무사례에서는 각각 0.18, 0.09 이나 장거리 수송 연무사례에서는 각각 0.44, 0.26으로 정체성 연무사례보다 높은 값을 보였다. SOR이 0.44로 높은 것은 우리나라의 황산화물 배출량이 작기 때문에 외부에서 산화된 기단이 유입된 것으로 해석할 수 있다. NO₂는 기온의 영향

을 받기 때문에 기온이 낮은 계절에는 산화되는 데 수 일이 소요된다(Wang *et al.*, 2006). 가을인데도 불구하고 NOR 값이 0.26으로 높은 장거리 수송 연무 사례는 이미 산화된 기단이 유입된 것으로 판단할 수 있다. 즉, SOR과 NOR 모두 장거리 수송 연무에 서만 높은 것으로 볼 때 외부에서 배출된 공기가 우리나라로 장거리 수송된 것으로 추정된다.

3. 3 광학특성을 이용한 에어로졸 유형구분

에어로졸은 조성에 따라 태양복사의 산란, 흡수에 차이를 보이기 때문에 광학특성을 이용하여 각 사례 별로 에어로졸의 유형을 구분하여 물리적 특성과 비교하였다. 깨끗한 날 사례에는 구름이 많아 스카이라디오미터 관측이 되지 않았다. 황사와 연무 두 사례의 에어로졸 광학특성(AE, AOT)은 표 4에 나타내었다. 황사 때의 AE는 0.12로 조대입자가 우세하고 정체성 연무사례와 장거리 수송 연무사례에서는 각각 1.38과 1.01로 미세입자가 우세하여 황사와 연무의 입자크기가 뚜렷하게 구분됨을 알 수 있다. AOT(500 nm)는 장거리 수송 연무사례에서 1.08로 가장 크다. AOT는 PM₁₀ 농도가 높을수록 값이 크지만, 종관적인 기상상태가 정체되어 있거나 기체상 물질이 입자상 물질로의 전환이 활발하게 이루어질 때도 높아질 수 있다(Kim *et al.*, 2008).

에어로졸 광학특성에 따른 유형구분은 Kim *et al.* (2007), Lee *et al.* (2010)과 Mielonen *et al.* (2009)의 기준에 따랐으며, 입자 크기 구분은 AE를 활용하였고, 산란과 흡수 특성은 SSA를 활용하였다. 에어로졸의 광흡수성은 파장이 짧을수록 크기 때문에 400 nm의 SSA를 사용하였다(Lee *et al.*, 2010). AE가 0.8보다 작으면 조대입자이고 1.2보다 크면 미세입자, 나머지는 ‘혼합형’(Mixture)로 구분하였다. 조대입자 중에서 SSA가 0.95 이하이면 ‘황사’, 0.95보다 크면 ‘불확실’(Uncertain), 미세입자 중에서 SSA가 0.95 이하이면 ‘검댕’(Black carbon), 0.95보다 크면 ‘비흡수성 에어로졸’(Non-absorbing: 황산염, 질산염, 수용성 이온)로 구분하였다(표 5). 위 기준에 따라 구분한 에어로졸 특성 분포를 그림 7에 나타내었다. 본 연구의 황사 사례는 ‘황사’로, 정체성 연무사례는 ‘검댕’, 장거리 수송 연무사례는 ‘혼합형’으로 구분되었다(표 4). 장거리 수송 연무사례의 경우는 입자 크기별 농도 분포에서 미세입자와 조대입자가 모두 증가했던 것과 잘

Table 4. Classification of aerosol type according to aerosol optical properties for Asian dust and two haze cases.

	AE (400~1020 nm)	AOT (500 nm)	Type
Asian dust	0.12	0.48	Dust
Haze 1	1.38	0.38	Black carbon
Haze 2	1.01	1.08	Mixture

Table 5. Criteria of aerosol classification using columnar aerosol optical properties (adapted from Lee et al., 2010; Mielonen et al., 2009; Kim et al., 2007).

	AE < 0.8 Coarse mode	0.8 ≤ AE ≤ 1.2 Mixture	AE < 1.2 Fine mode
SSA _{400nm} > 0.95 (Non-absorbing)	Uncertain	Mixture	Non-absorbing
SSA _{400nm} ≤ 0.95 (Absorbing)	Dust		Black carbon

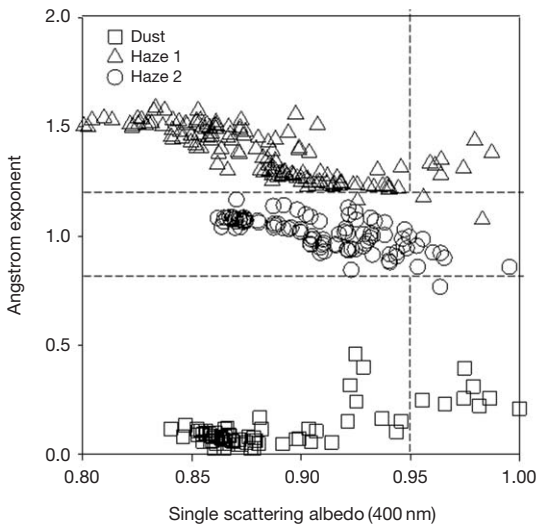


Fig. 7. Scatter-plots between hourly averaged Ångström exponent and Single scattering albedo for Asian dust and two haze cases.

일치하는 결과를 보였다. 검댕은 차량이 많은 큰 도시에서 경유차 배출가스의 지표로 알려져 있으며, 가을철 서울에는 석탄연소 및 식물연소와 더불어 자동차가 대기오염에 크게 기여하므로 (Kim, 2012; Lee et al., 2005) 정체성 연무사례는 연소와 자동차 배출의 영향 때문인 것으로 추정할 수 있다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 2010년에 관측된 3건의 고농도 에어로졸 사례를 선정하여 발생원인과 기상조건에 따라 황사, 정체성 연무, 장거리 수송 연무사례로 분류하여 이들의 물리 및 화학, 광학특성을 분석하였다.

선정된 황사, 연무사례 모두 깨끗한 날에 비해 PM₁₀ 농도가 증가했고, 깨끗한 날, 황사, 정체성 연무와 장거리 수송 연무사례의 PM_{1.8}/PM₁₀는 각각 66%, 19%, 72%, 65%로써 황사 때는 조대입자, 두 연무사례에서는 미세입자가 우세하였다. 화학적 특성으로는 황사 때 조대입자 영역의 Ca²⁺ 농도가 5.4 µg/m³로 깨끗한 날에 비해 약 7배 증가했고, 정체성 연무사례에서는 미세입자 영역의 이차 오염물질인 NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ 농도가 각각 13.4, 7.3, 5.2 µg/m³ 순으로 높았다. 장거리 수송 연무사례에서는 미세입자 영역에서 NO₃⁻ (35.8 µg/m³), SO₄²⁻ (27 µg/m³)이 조대입자 영역에서 NO₃⁻ (14.6 µg/m³)이 높았다. 이온성분을 분석하여 대기 중의 결합상태를 추정할 결과 황사 때는 CaCO₃의 비중이 높고, 정체성 연무사례에서는 미세입자 영역의 (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃, 장거리 수송 연무사례에서는 미세입자 영역의 (NH₄)₂SO₄, 조대입자 영역의 (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃ 농도가 높았다. SOR과 NOR은 장거리 수송 연무사례에서 특히 높아 외부 오염물질의 영향을 가장 많이 받은 사례로 해석되며, 이로부터 기상학적 특성을 이용한 연무의 유형구분이 잘 맞다는 것을 알 수 있다. 광학특성에 따른 에어로졸 유형 분류에서 황사 시에는 ‘황사’ 유형이 지배적이며, 미세입자가 증가한 정체성 연무사례는 ‘검댕’, 장거리 수송 연무사례는 ‘혼합형’으로 구분되었는데, 이는 질량분포 결과와도 일치하였다. 추후 더 많은 사례의 화학 특성 및 광학 특성 비교 연구를 통해 에어로졸의 유형과 기원을 파악하는 데 기여할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 국립기상연구소 주요연구과제인 ‘예보 기술 지원 및 활용연구(NIMR-2014-B-1)’ 사업에 의해 수행되었습니다. 또한 본 연구의 스카이라디오미터 자료를 제공하여 주신 서울대학교 손병주 교수님 연구진에게 감사드립니다.

References

- Chan, Y.C., R.W. Simpson, G.H. Mctainsh, P.D. Vowles, D.D. Cohen, and G.M. Bailey (1997) Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in Brisbane Australia, *Atmos. Environ.*, 31(22), 3773-3785.
- Charlson, R.J., S.E. Schwartz, J.M. Hales, R.D. Cess, J.A. Coakley, J.E. Hansen, and D.J. Hofmann (1992) Climate Forcing by Anthropogenic Aerosol. *Science*, 255, 423-430.
- Chun, Y., K. Boo, J. Kim, S. Park, and M. Lee (2001) Synopsis, Transport, and physical characteristics of Asian dust in Korea, *J. Geophys. Res.*, 106, 18461-18469.
- Chun, Y.S., J.-Y. Lim, and B.-C. Choi (2003) The Features of Aerosol in Seoul by Asian Dust and Haze during Springtime from 1998 to 2002, *J. Atmos. Sci.*, 39(4), 459-474. (in Korean with English abstract)
- Colbeck, I. and R.M. Harrison (1983) Ozone-secondary aerosol visibility relationships in North-West England, *Sci. Total Environ.*, 34, 87-100.
- Ghim, Y.S. (2012) Black Carbon Monitoring for Managing Hazardous Air Pollutants in the Metropolitan Area, *Seoul Studies*, 13(2), 175-186. (in Korean)
- Han, J.S., K.J. Moon, and Y.J. Kim (2006) Identification of potential sources and source regions of fine ambient particles measured at Gosan background site in Korea using advanced hybrid receptor model combined with positive matrix factorization. *J. Geophys. Res.*, 111(D22), doi:10.1029/2005JD006577.
- Hwang, H. and C.-U. Ro (2005) Single-particle characterization of four aerosol samples collected in Chuncheon, Korea, during Asian dust storm events in 2002. *J. Geophys. Res.*, 110, D23201. doi:10.1029/2005JD006050.
- Hwang, H., H. Kim, and C.-U. Ro (2008) Single-particle characterization of aerosol samples collected before and during an Asian dust storm in Chuncheon, Korea. *Atmos. Environ.*, 42, 8738-8746.
- 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)
- Kang, C.-M., H.S. Lee, B.-W. Kang, S.-K. Lee, and Y.S. Woo (2004) Chemical characteristics of acidic gas pollutions and PM_{2.5} species during hazy episode in Seoul, South Korea, *Atmos. Environ.*, 38 (28), 4749-4760.
- Kim, J., B.-C. Choi, A. Jefferson, and K.-C. Moon (2003) Aerosol Light Scattering and Absorption Measured at Gosan, Korea in Spring of 2001, *J. Korea Meteor. Soc.*, 39(2), 239-250. (in Korean with English abstract)
- Kim, J., C.H. Jung, B.-C. Choi, S.-N. Oh, F.J. Brechtel, S.-C. Yoon, and S.-W. Kim (2007a) Number size distribution of atmospheric aerosols during ACE-Asia dust and precipitation events, *Atmos. Environ.*, 41, 4841-4855.
- Kim, J., J.H. Lee, H.C. Lee, A. Higurashi, T. Takemura, and C.H. Song (2007) Consistency of the aerosol type classification from satellite remote sensing during the ABC EAREX campaign, *J. Geophys. Res.*, 112 (D22), doi:10.1029/2006JD008201.
- Kim, J., S.-C. Yoon, S.-W. Kim, F. Brechtel, A. Jefferson, E.G. Dutton, K.N. Bower, S. Cliff, and J.J. Schauer (2006) Chemical apportionment of shortwave direct aerosol radiative forcing at the Gosan super-site, Korea during ACE-Asia. *Atmos. Environ.*, 40(35), 6718-6729.
- Kim, J., Y.S. Lee, and I.C. Shin (2010) Policy Studies for Advancing Aerosol Research on Climate Change in Korea, *Atmos.*, 20(1), 49-61.
- Kim, S.-W., S.-C. Yoon, and J. Kim (2008) Columnar Asian dust particle properties observed by sun/skyradiometers from 2000 to 2006 in Korea, *Atmos. Environ.*, 42 (3), 492-504.
- Kim, S.-W., S.-C. Yoon, J. Kim, and S.-Y. Kim (2007) Seasonal and monthly variations of columnar aerosol optical properties over East Asia determined from multi-year MDIS, LIDAR and AERONET sun/sky radiometer measurements, *Atmos. Environ.*, 41(8), 1634-1651.
- Kim, W.-H., C.-H. Kang, and S.-B. Han (2002) Composition comparison of Atmospheric Aerosol at Gosan in Jeju Island during Yellow Sand and Non-Yellow Sand Periods in 2000-2001, *J. of Basic Sciences, Cheju Nat's Univ.*, 15(2), 83-98. (in Korean with English abstract)
- Korea Meteorological Administration (2009) Meteorological encyclopedia. (in Korean)
- Koutrakis, P., M.K. Thompson, J.M. Wolfson, J.D. Spengler, G.J. Keeler, and J.L. Slater (1992) Determination of aerosol strong acidity losses due to interactions of collected particles: results from laboratory and field studies. *Atmos. Environ. Part A General Topics*, 26 (6), 987-995.
- Lee, H.S., C.-M. Kang, B.-W. Kang, and S.-K. Lee (2005) A Study on the PM_{2.5} source characteristics affecting

- the Seoul area using a chemical mass balance receptor model, *J. KOSAE*, 21(3), 329-341. (in Korean with English abstract)
- Lee, H.Y., J.E. Kim, and Y.S. Chun (2013) The Comparison of Two Severe Hwangsa (Asian dust) Cases of Spring and Winter in Seoul, Korea, *J. APJAS*, 49(1), 49-56.
- Lee, H.Y., S.B. Kim, S.M. Kim, S.J. Song, and Y.S. Chun (2011) The Aerosol Characteristics in Coexistence of Asian Dust and Haze during 15~17 March, 2009 in Seoul, *J. KOSAE*, 27(2), 168-180. (in Korean with English abstract)
- Lee, J., J. Kim, C.H. Song, S.B. Kim, Y.S. Chun, B.J. Sohn, and B.N. Holben (2010) Characteristics of Aerosol types from AERONET sunphotometer measurements, *Atmos. Environ.*, 44(26), 3110-3117.
- Lee, Y.G., H.-W. Lee, M.-S. Kim, C.Y. Choi, and J. Kim (2008) Characteristics of particle formation events in the coastal region of Korea in 2005, *Atmos. Environ.*, 42(16), 3729-3739.
- Mielonen, T., A. Arola, M. Komppula, J. Kukkonen, J. Koskinen, G. de Leeuw, and K.E.J. Lehtinen (2009) Comparison of CALIOP level 2 aerosol subtypes to aerosol types derived from AERONET inversion data, *Geophys. Res. Lett.*, 36(18), doi:10.1029/2009GL039609.
- Ministry of Environment (2012) Environmental statistics yearbook 2011, Ministry of Environment, 24. (in Korean)
- Ohta, S. and T. Okita (1990) A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo, *Atmos. Environ.*, 24A, 815-822.
- 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. KOSAE*, 28(2), 142-158. (in Korean with English abstract)
- Robarge, W.P., J.T. Walker, R.B. McCulloch, and G. Murray (2002) Atmospheric concentrations of ammonia at an agricultural site in the southeast United States, *Atmos. Environ.*, 36(10), 1661-1674.
- 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.
- Truex, T.J., W.R. Pierson, and D.E. McKee (1980) Sulfate in diesel exhaust, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 14(9), 1118-1121.
- Wang, Y., G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen, and Z. An (2006) The Ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in shanghai, *Atmos. Environ.*, 40(16), 2935-2952.
- Wang, Y., G. Zhuang, Y. Sun, and Z. An (2005) Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season evidence of the mixing between mineral and pollution aerosols, *Atmos. Environ.*, 39(37), 7020-7029.
- Willeke, K. and K.T. Whitby (1975) Atmospheric aerosols: size distribution interpretation, *J. APCA*, 25(5), 529-534.
- Won, J.-G., S.-C. Yoon, S.-W. Kim, A. Jefferson, E.G. Dutton, and B. Holben (2004) Estimation of direct radiative forcing of Asian dust aerosols with sun/sky radiometer and lidar measurement at Gosan, Korea, *J. Meteor. Soc. Japan*, 82(1), 115-130.
- Yeatman, S.G., L.J. Spokes, and T.D. Jickells (2001) Comparisons of coarse-mode aerosol nitrate and ammonium at two polluted coastal sites, *Atmos. Environ.*, 35(7), 1321-1335.
- Zhang, D. and Y. Iwasaka (1999) Nitrate and sulfate in individual Asian dust-storm particles in Beijing, China in spring of 1995 and 1996, *Atmos. Environ.*, 33(19), 3213-3223.