

## 수용모델 (CMB)을 이용한 한반도에서 관측된 황사의 발원지 추정과 기여도에 대한 연구

### Source Apportionment and the Origin of Asian Dust Observed in Korea by Receptor Modelling (CMB)

신 선 아\* · 한 진 석<sup>1)</sup> · 김 신 도

서울시립대학교 환경공학부,

<sup>1)</sup>인천시 서구 경서동 종합환경연구단지 내 국립환경과학원 대기환경과

(2005년 3월 22일 접수, 2006년 3월 6일 채택)

S.A. Shin\*, J.S. Han<sup>1)</sup> and S.D. Kim

*Department of Environmental Engineering, University of Seoul,*

*<sup>1)</sup>Air Quality Division, National Institute of Environmental Research*

(Received 22 March 2005, accepted 6 March 2006)

#### Abstract

Ambient TSP at four sites in Korea and soil samples from the source regions of Asian Dust in northern China were collected and analyzed for 15 metal components and 6 water-soluble ions to conduct a chemical mass balance (CMB). CMB receptor model was used to estimate the source contribution of TSP during the Asian Dust period, and the model results showed that China soil was the largest source contributor, accounting for 81% of TSP (458.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Vehicle emission and geological sources contributed to about 8.8% and 4.4% of aerosol mass, followed by sea salt (1.5%) and secondary aerosol (2.9%). Fuel combustion and industrial process sources were found to be relatively minor contributors to TSP ( $\leq 1\%$ ).

In addition to source contribution estimates, this study tried to identify the origin of Asian Dust observed in Korea. Among all 13 China soil profiles presented in this study, the most adoptable profile which can project the case well was selected and considered as the origin of the applied case.

**Key words :** Asian Dust, Chemical component, Source contribution, Origin, CMB (Chemical Mass Balance)

#### 1. 서 론

황사란 몽골 및 중국내륙의 사막지대와 황하 유역

의 황토지대로부터 바람에 의해 강한 흙먼지가 부유·수송되어, 한반도 대기 중 부유먼지 농도의 급격한 증가를 초래하는 현상으로, 발생한 흙먼지는 조건에 따라 중국, 한국, 일본을 비롯한 중위도 (25~40° N) 지역 뿐 아니라 멀리 북태평양에까지 장거리 이동하는 것으로 알려져 있다 (Guo *et al.*, 2004; Gao *et al.*,

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)32-560-7113, E-mail : sunashin5@hanmail.net

1992; Merrill *et al.*, 1989). 한반도에 영향을 미치는 황사가 주로 발생하는 지역은 중국 북부지역에 넓게 퍼져 있는 황토지대와 몽골 및 그 접경지역을 따라 길게 자리한 고비·모래사막으로 이들 지역에서 발생한 모래폭풍은 편서풍을 타고 한반도까지 장거리 이동하여, 일차적인 대기질 악화 외에도 심각한 경제적 손실 및 건강상의 영향을 초래하게 된다(Chen *et al.*, 2004).

황사의 영향권에 있는 지역에서는 오랜 기간에 걸쳐 다양한 황사사례에 대한 연구를 진행해 오고 있으나(Chen *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2003; Mori *et al.*, 2002; Choi *et al.*, 2001), 황사는 발생기간이 짧고, 산발적이며 발생원이 되는 중국의 사막지역 역시 급속히 변화·확장하고 있는 특성으로 인해 황사의 발생, 이동, 영향에 이르는 종합적인 이해를 구축하는 것이 쉽지 않다. 따라서 개별적인 황사사례들에 대한 자료의 축적 외에도 황사발생지역을 포함하는 보다 종합적인 연구들이 요구되고 있는 실정이다. 이번 연구에서는 한반도에서 관측된 몇 차례 황사사례에 대한 화학적 성분분석결과(한진석 등, 2005) 및 중국의 황사 발원지 토양에 대한 분석결과(한진석 등, 2004)를 이용하여, 황사시료의 입자상 물질에 대한 발생원별 기여도를 평가하고자 하였으며, 기여도 산정에는 CMB (chemical mass balance; Watson *et al.*, 1997) 모델을 사용하였다.

CMB 모델이란 분석한 시료의 화학적 성분을 재구성 하기위해 필요한 가장 적합한 발생원들의 조합을 찾아내어 각 발생원별 기여도를 평가하는 방법으로(Watson *et al.*, 1994, 1991), 주요 발생원들에 대한 성분 자료의 확보나 2차 생성물에 대한 기여도 산정의 어려움(Chan *et al.*, 1999) 등 몇 가지 문제점에도 불구하고 정량적인 기여도 산정을 위해 널리 사용되고 있다. 이번 연구에는 2000년부터 2002년 사이에 한국에서 관측된 황사기간 동안에 채취한 입자상물질(TSP)에 대한 발생원을 조사하였으며, 특히 2차생성입자에 의한 기여도와 황사기간 중 증가하는 먼지농도의 대부분을 차지하는 것으로 생각되어지는 중국의 황사 발생지역 토양으로부터 기여도를 각각 산정하였다. 또한 중국의 주요 황사 발생지역의 토양 분석 결과가(한진석 등, 2004) 지역 및 형태별로 조성성분에 차이가 존재하는 점에 착안하여 이를 이용한 개별 황사사례에 대한 발원지 추정을 위한 연구

를 동시에 수행하였다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 시료채취 및 분석

한진석 등(2005)은 2000년부터 2002년 봄까지 한반도에서 관측된 황사사례의 질량농도 및 성분분석을 목적으로, 황사 기간동안 입자상물질(TSP)에 대한 시료채취를 실시하였다. 연구기간동안 서울에서는 총 18차례의 황사가 관측되었으며, 이 중 9개 사례(2000년 3월 23일, 3월 27일, 4월 7일, 4월 11일, 2001년 4월 12일, 12월 13일, 2002년 3월 18일, 3월 21일 4월 8일)에 대한 시료채취를 수행, 각 사례에 대한 성분분석을 실시하였으며, 이때 시료 채취지역은 중국에서 이동해온 황사가 가장 먼저 도착하는 한반도 서부에 해당하는 서울·인천(2002년 시료채취지점이 인천에서 서울로 변경), 태안과 황사가 한반도를 가장 늦게 빠져나가는 동남부에 해당하는 대구와 부산을 선정하였으며, 위치는 그림 1(receptor)과 같다. 시료채취는 하이볼륨에어 샘플러(high volume air sampler)를 사용하였으며, 1.2 m<sup>3</sup>/min의 유량으로 석영(quartz)필터에 24시간 동안 채취한 후 수용성 이온성분(Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) 및 금속성분(Al, Ca, Fe, Mg, K, Mn, Na, V, Co, Cr, Ni, Cd, Cu, Pb, Zn)에 대한 분석을 실시하였다. 음이온 성분들은 이온크로마토그래피(ion chromatograph: Dionex DX-500, USA)를 사용하여 분석하였고, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>를 제외한 양이온 분석에는 원자흡광광도기(Perkin Elmer, AA-800, flame), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>는 자외-가시선 분광광도계(Perkin Elmer, lamda 20)를 이용하여 인도페놀(indophenol)법으로 분석하였다. 금속성분은 원자흡광광도기(Perkin Elmer, AA-800, flame)와 ICP(inductively coupled plasma, Jobin-Yvon Inc., Model JY-70Plus)를 성분별 특성에 따라 분석에 사용하였다. CMB 분석을 위한 중국의 황사발원지 토양시료는 그림 1(soil source)에 표시된 지역에서 시료를 채취한 후, 위에서 기술한 방법과 동일한 과정을 거쳐 각각의 화학적 성분을 분석하였으며, 시료의 채취 및 분석에 대한 보다 자세한 설명은 한진석 등(2005, 2004)에 기술되어 있다.

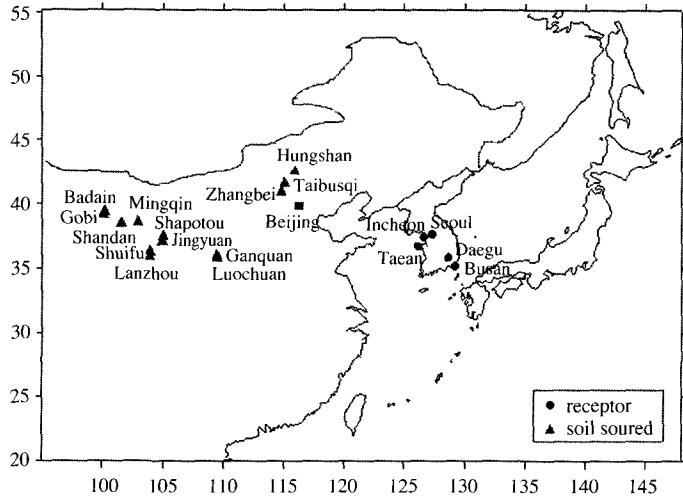


Fig. 1. Map of sampling sites.

### 2.2 수용모델 및 발생원 분류표

CMB 모델의 기본 개념은 분석된 물질들에 대한 물질수지와 질량보존이며, 수용체에서 측정된 오염물질의 농도에 대한 각각의 배출원별 기여도는 식 (1) 과 같은 일련의 선형방정식에 대한 최소자승 다중회귀분석법을 이용하여 산정한다. 여기서,  $C_i$ 는 측정된  $i$ 성분의 농도,  $F_{ij}$ 는 발생원  $j$ 로부터 배출된  $i$ 성분의 농도,  $S_j$ 는 발생원  $j$ 에 대한 가중치(기여율)이다. 위식은 선형적인 결합이므로 성분의 수가 발생원의 수보다 많을 경우에는  $S$ (발생원 기여도)를 구할 수 있다. 기기분석법의 발달과 함께 입자상물질의 화학적 성분자료가 CMB 모델에 널리 이용되고 있으며, 화학적 성분 중에서도 금속성분이 각종 발생원의 지표원소(trace element)로 사용되고 있다. 그러나 CMB 모델은 다양한 배출원에 대한 파악 및 반응성이 높은 물질에 대한 고려가 어렵다는 제한성을 가지고 있다.

$$C_i = \sum_{j=1}^p F_{ij} S_j \quad (1)$$

이번 연구에서는 중국 황사발원지 토양, 해염입자, 산업공정, 연료연소, 자동차, 지질학적 발생원 및 2차 생성입자를 포함하는 다양한 입자상물질에 대한 발생원들을 표 1과 같이 분류하고, 6개 이온 및 15개 금속성분을 대상물질로 선정하였다. 또한 CMB모델

을 수행하기 위해서는 모든 농도자료에 대한 불확도(uncertainty)를 입력해야 하며, 이번 연구에서는 각 성분의 농도를 평균할 때의 표준편차를 사용하였으며, 자료가 표준편차를 산정하기에 부족한 경우에는 측정값의 20%를, 검출된 농도가 검출한계에 근접하는 경우에는 측정기의 검출한계를 불확도로 이용하였다. CMB를 수행하여 얻은 각각의 모델결과들을 평가하기 위한 척도로는 R-square ( $\geq 0.9$ ), Chi-square ( $\leq 4$ ), Percent Mass (80~120%)와 같은 값들이 사용되고 있으며, 이번 연구에서 역시 각각의 모델결과들에 대한 유효성을 검토하기 위해 위의 인자들에 대한 분석을 모델과 동시에 실시하였다.

앞에서 언급했듯이 CMB 모델을 통해 황사기간 동안의 입자상 물질에 대한 발생원별 기여도를 산정하고, 또한 개별적인 황사 사례들을 가장 잘 모사할 수 있는 중국의 발원지 토양을 선별해 보고자 하였으며, 이를 위해 한국에서 관측되는 황사의 주요 발생원이 되는 중국 북부의 황토, 고비사막 그리고 모래사막에 걸쳐 ( $35^{\circ} \sim 45^{\circ} \text{N}$ ,  $95^{\circ} \sim 120^{\circ} \text{E}$ ) 토양시료들을 채취하고 분석한 결과를 표 1에 정리하였다. 그림 1의 다양한 지점에서 채취한 토양시료들은 지형(morphology), 입경분포(soil texture), 성분특성(chemical composition)등 일련의 조건들을 중심으로 표 1과 같이 대분류하였으며, 이 중에서 Type 1은 Ganq-

Table 1. Source profiles used for CMB calculations in this study (unit: %/g).

Elements	China soil <sup>a</sup>			Mixed (created) soil				Marine <sup>c</sup>	Fuel <sup>d</sup>	Industrial <sup>e</sup>	Vehicle <sup>f</sup>	Geological	
	Type1 <sup>b</sup> (loess)	Type2 (gobi)	Type3 (sand-W)	Type4 (sand-E)	Type 5 (loess: gobi)	Type 6 (loess: sand-W)	Type 7 (loess: sand-E)					Road dust <sup>g</sup>	Soil <sup>h</sup>
Cl <sup>-</sup>	0.004	0.022	0.009	0.001	0.013	0.007	0.002	55.05	0.140	3.400	0.752	0.128	0.520
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.003	0.015	0.000	0.000	0.009	0.002	0.002	0.000	1.420	2.326	2.979	0.010	0.011
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.021	0.037	0.028	0.000	0.029	0.025	0.011	10.00	49.83	0.669	2.068	0.066	0.011
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.000	0.120	0.000	1.317	0.000	0.000
Na <sup>+</sup>	0.010	0.023	0.021	0.003	0.017	0.016	0.007	30.40	7.250	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca <sup>2+</sup>	0.045	0.043	0.024	0.007	0.044	0.035	0.026	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	3.236	2.058	1.184	0.961	2.647	2.210	2.098	0.000	6.200	1.000	0.038	7.924	6.289
Ca	11.48	7.390	3.343	0.195	9.434	7.411	5.837	1.200	0.090	4.500	0.009	2.278	0.843
Fe	2.670	1.988	1.090	0.678	2.328	1.880	1.673	0.000	0.370	15.70	1.300	3.646	3.010
Mg	1.412	1.382	0.705	0.247	1.396	1.058	0.829	4.800	0.400	0.063	0.341	0.837	0.716
K	0.255	0.155	0.092	0.068	0.204	0.173	0.161	1.100	0.050	1.300	3.699	1.140	0.728
Na	0.011	0.011	0.009	0.003	0.011	0.010	0.007	0.000	9.800	1.400	0.008	0.551	0.299
Mn	0.048	0.042	0.025	0.011	0.045	0.037	0.029	0.000	0.012	2.200	0.011	0.097	0.096
V	0.003	0.002	0.001	0.001	0.003	0.002	0.002	0.000	0.920	0.013	0.000	0.017	0.014
Co	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.003	0.004	0.000	0.000	0.000
Cr	0.003	0.003	0.002	0.001	0.003	0.003	0.002	0.000	0.017	0.320	0.002	0.040	0.011
Ni	0.003	0.000	0.001	0.001	0.003	0.002	0.002	0.000	0.080	0.290	0.040	0.008	0.004
Cd	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	0.025	0.000	0.000	0.000
Cu	0.003	0.002	0.001	0.001	0.003	0.002	0.002	0.000	0.001	0.370	0.013	0.095	0.035
Pb	0.003	0.002	0.001	0.000	0.003	0.002	0.002	0.000	0.001	1.400	0.029	0.391	0.053
Zn	0.005	0.003	0.002	0.001	0.004	0.004	0.003	0.000	0.009	5.200	0.059	0.202	0.039

<sup>a</sup>From Han *et al.* (2004), <sup>b</sup>Source types described in the text, <sup>c</sup>From Weast (1989), <sup>d</sup>From National Institute of Environmental Research (1987), <sup>e</sup>From Kiyotaka *et al.* (1989), <sup>f</sup>From Shin (2001), <sup>g</sup>From U.S.EPA (1993).

uan, Luochuan, Shandan, Lanzhou와 같은 지점들이 위치해 있는 중국의 황토지대, Type 2는 내몽골 지역을 중심으로 하는 고비사막지대, Type 3은 Badain, Minqin이 위치해 있는 서쪽의 사막지대 (sand-W), 그리고 Type 4는 Taibusqi, Zhangbei, Hungshan을 포함하는 동부의 사막지대 (Sand-E)를 나타내고 있다. 이러한 발생원들은 각각 다른 황사 발원지를 나타내고 있지만, 주성분이 유사하고 (crustal species), 발생원의 성분구성에 대한 구분이 용이하지 않기 때문에 (collinear) 동시에 두개 이상의 황사발원지 토양을 CMB에 적용하기는 어렵다 (U.S.EPA, 1987). 따라서 실제 1회 CMB 분석에는 한 가지 Type의 황사발원지 토양만을 발생원으로 사용하였으며, 한 차례 황사 사례에 대해 중국 황사발원지 토양의 Type을 변화 시켜가며 각각의 모델 결과를 산출하도록 하였다. 발원지에 대한 추정은 각 토양자료에 의한 모델 결과의 적합성을 기준으로 선정하였다. 또한 위에서 언급하고 있는 개별적인 형태의 황사발원지토양들 외에 두 가지 이상의 황사발생지역 토양에 의한 기여도를

평가하기 위해 서로 다른 구성비 (25, 50, 75%)로 두 가지의 황사발원지 토양을 혼합, 새로운 발생원 자료를 생성하여 CMB에 적용하였다. Type 1 (loess)과 Type 2 (gobi)를 조합하여 (loess75 : gobi25, loess50 : gobi50, loess25 : gobi75) 생성한 Type 5와 다시 Type 1 (loess) 토양을 각각 Type 3 (sand-W)과 4 (sand-E)에 조합하여 생성한 Type 6번 (loess75 : sand-W25, loess50 : sand-W50, loess25 : sand-W75)과 7번 (loess75 : sand-E25, loess50 : sand-E50, loess25 : sand-E75) 황사발원지 토양 발생원들이 이에 해당하며, 이 중에서 각각 50%의 구성비로 조합하여 생성한 황사발원지 토양 발생원을 표 1에 정리하였다.

중국의 토양성분 외에 해염에 의한 영향을 평가하기 위해 해염입자 (marine aerosol profile, Weast, 1989)를 사용하였으며, 이번 연구에서 사용하고 있는 해염입자의 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> 질량비는 각각 30.4, 55.1%이다. 산업 활동 과정에서 발생하는 배출량 및 오일 연소에 의한 영향을 평가하기 위해 산업공정 (industrial process profile, Kiyotaka *et al.*, 1989)과 연료연소 (fuel

combustion profile, 국립환경연구원, 1987)를 각각 CMB에 사용하였다. 가솔린 및 디젤 자동차에서 발생하는 배기가스에 의한 영향을 평가하기 위해 자동차배기가스(vehicle emission profile)를 사용하고자 하였으나, 황사토양의 경우처럼 두 발생원간의 높은 상관성으로 인해 동시에 적용할 수 없는 관계로, 기존의 자료들을(신은상, 2001) 조합하여 새로운 프로파일을 만들어 사용하였다. 이번 연구에서는 디젤 25%와 가솔린 75%로 구성된 vehicle emission profile을 사용하고 있다(Chow *et al.*, 1996). 또한 도로 및 토양 비산먼지에 의한 영향을 평가하기 위해 지

질학적발생원(geological profile, SPECIATE profile no.41130, 41350, U.S.EPA, 1993)을 추가하였으며, 두 발생원 사이의 조합비는 모델결과의 적합성을 기준으로 각각 25%와 75%를 적용하여 geological profile을 생성하였다. 이번 연구에서는 CMB모델을 위한 발생원 분류표에  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ 와 같은 2차생성입자(secondary aerosol profile)를 추가하여 발생원에서 수용체로 이동하는 과정에서 입자상으로 변환하는 황산염(sulfate)과 질산염(nitrate)의 양을 평가하고자 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 황사의 이동경로 및 성분조성

연구기간 동안의 기상청자료(<http://www.yellow.metri.re.kr>) 및 대기질 모니터링 자료를 분석한 결과 총 18차례의 황사가 서울에서 관측되었으며, 이 중에서 CMB 분석을 위해 9차례의 황사사례에 대한(2000년 3월 23일, 3월 27일, 4월 7일, 4월 11일, 2001년 4월 12일, 12월 13일, 2002년 3월 18일, 3월 21일, 4월 8일) 성분조성 및 이동경로에 대한 분석을 실시하였다. 채취한 시료들 대부분이 평상시와 달리 강한 황색(yellowish brown)을 띠는 것으로 보아 황사의 영향을 강하게 받은 것으로 사료되며, 각 황사 사례에 대해 서울 상공 2,000 m를 기점으로 48시간 동안 역계적 분석을 실시한 결과는 그림 2와 같이

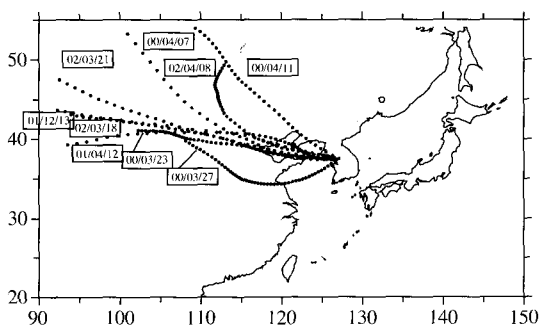


Fig. 2. Results of 2-day backward trajectory analysis conducted for Asian Dust episodes with the starting point 2000m over Seoul in Korea (37.30° N, 127.05° E). Conducted using hysplit model produced by National Oceanic and Atmospheric Administration (<http://www.arl.noaa.gov>).

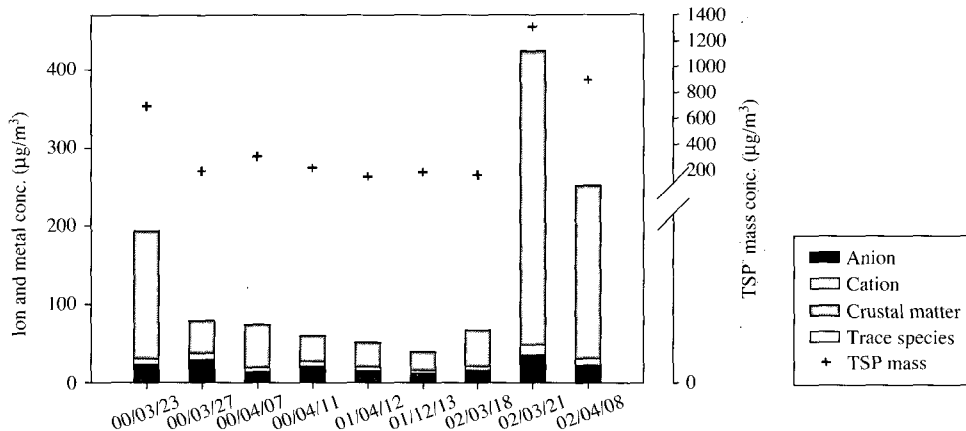


Fig. 3. Chemical composition and mass concentration of TSP collected on Asian Dust episodes.

나타났다. 역계적 분석결과에 따르면 시료채취기간 동안에 한반도 상공을 지나간 기단들은 강한 북서풍 계열의 바람에 의해 중국 북부에서부터 시작된 것으로 사료되며, 역계적분석의 정확성을 고려한다면 그림 2의 황사사례들은 일반적인 황사발생지역으로 알려진 중국북부, 즉 이번 연구의 중국 황사발원지 토양 채취지역 부근에서 발원하고 있는 것으로 판단된다.

이번 연구의 CMB 분석에 사용한 총 9차례 황사 사례들에 대한 화학적 성분분석 결과를 그림 3과 같이 나타내었다. 그림 3의 질량농도는 총부유분진 농도(TSP)이며, 지각성분(crustal matter)은 알루미늄, 칼슘, 철, 마그네슘, 칼륨, 나트륨, 망간과 같은 성분들을 일반적인 금속산화물 형태의 합(Sun *et al.*, 2004)으로 나타낸 것이다. 미량성분(trace species)이란 앞에서 언급한 지각성분 외에 금속성분들(V, Co, Cr, Ni, Cd, Cu, Pb, Zn)의 합을 나타낸 것이다. 이러한 물질들이 전체 질량에서 차지하는 비율은 24%에서 41% 사이로, 분석결과 지각성분이 13~29%로 가장 높은 조성비를 보이고 있으며, 다음으로 수용성이온 성분이 전체 TSP 질량의 3~19%를 차지하는 것으로 나타났다. 전체적인 TSP 농도는 152  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 1,307  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사사례별 강도에 따라 다양한 분포를 보이고 있으며, 연구기간동안에 발생한 가장 강한 황사는 2002년 3월 21일 황사로 1,307  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 질량 농도를 나타내었다.

### 3. 2 황사사례별 기여도 및 발원지에 대한 추정 황사시료를 채취한 9차례 황사사례에 대한 발생원

별 기여도를 CMB 8.0모델을 통해 계산한 결과는 표 2와 같다. 사례 1부터 9까지는 각각 2000년에 4차례, 2001년 2차례, 그리고 2002년 3차례의 황사사례를 표시하는 것으로 전체적으로 중국 황사발원지 토양과 지질학적 발생원에서 높은 기여율을 보이고 있음을 알 수 있으며, 해염입자나 2차생성입자들에 의한 기여도 역시 모든 사례에 꾸준히 반영되고 있는 것을 알 수 있다. 앞에서 언급한대로 이번연구에서는 토양 및 해염입자가 SO<sub>2</sub> 가스 및 HNO<sub>3</sub>와 반응에 의하여 변환·변질되어 생성되는 CaSO<sub>4</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub> 및 가스상들간의 반응에 의해 생성되는 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 등의 2차생성입자에 대한 기여도를 평가하고자 하였으며, 모델 수행 결과 약 2~11%의 기여도를 각 사례별로 보였다. 가장 두드러진 기여도를 보이는 물질은 토양혼합입자인 CaSO<sub>4</sub>였으며, 그 뒤를 이어 CaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 같은 물질들이 황사시료의 입자상 물질에 기여하는 것으로 나타났다. 중국 황사발원지 토양에 의한 기여도를 살펴보면, TSP 농도가 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  이상인 황사 사례의 경우 약 80% 이상의 기여도를 나타내었으며, 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 작은 질량농도를 기록한 사례에서 중국 황사발원지 토양은 약 65% 미만의 기여도를 보였다. 표 2의 Case 10은 황사발생일로부터 일주일이 지난 후에 채취한 시료들에 대한 CMB 모델 결과를 따로 제시한 것으로, 중국발원지 토양의 기여도가 황사기간에 비해 현저히 감소하였으며, 자동차에 의한 비중이 45.4%로 발생원 중 가장 높은 기여도를 나타내었다.

Table 2. Estimation of source contribution and well-fit China soil for Asian Dust.

	Case 1 00/03/23	Case 2 00/03/27	Case 3 00/04/07	Case 4 00/04/11	Case 5 01/04/12	Case 6 01/12/13	Case 7 02/03/18	Case 8 02/03/21	Case 9 02/04/08	Case 10 NAD***
Fitting species	18	18	18	18	18	18	20	19	19	20
Aerosol mass ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	697	197	306	221	152	186	164	1307	894	67
China soil	0.845	0.586	0.842	0.713	0.607	0.649	0.606	0.941	0.795	0.214
Marin aerosol	0.007	0.041	0.016	0.043	0.005	0.043	0.023	0.006	0.004	0.056
Fuel combustion	0.015	0.033	0.008	0.024	0.059	0.001	0.019	0.003	0.003	0.005
Industrial	0.004	0.016	0.010	0.012	0.013	0.010	0.018	0.004	0.004	0.053
Vehicle emission	0.037	0.090	0.017	0.052	0.077	0.020	0.289	0.019	0.038	0.454
Geological	0.068	0.130	0.085	0.103	0.172	0.233	0.002	0.007	0.138	0.170
Secondary*	0.024	0.105	0.023	0.053	0.068	0.044	0.042	0.020	0.019	0.048
Well-fit China soil**	Type 1	Type 1	Type 7 (0.5)	Type 7 (0.5)	Type5 (0.25)	Type 3	Type 5 (0.75)	Type 1	Type 5 (0.25)	Type 1

\*Source contribution by CaSO<sub>4</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. \*\*Number in parenthesis shows a ratio of loess in that soil type. \*\*\*NAD indicates Non-Asian Dust.

황사사례별 CMB 분석에 사용한 중국 황사발원지 토양은 앞에서 언급한 바와 같이(발생원 분류표) 크게는 7개의 토양형태로 구분할 수 있으며, 각각의 중국 황사발원지 토양을 사용하여 얻은 모델 결과들의 r-square, chi-square 그리고 percent mass 값들을 기준으로 개별 황사사례들을 가장 적절하게 모사할 수 있는 중국 황사발원지 토양을 해당 황사사례에 대한 발생원 토양으로 추정한 후, 이를 표 2(well-fit China soil)에 나타내었다.

CMB 8.0에서는 모델결과들에 대한 적합성을 검토하기 위해 몇 가지 인자들을 사용하고 있으며, 각각의 기준은 t-statistics ( $\geq 2$ ),  $R^2$  ( $\geq 0.9$ ),  $\chi^2$  ( $\leq 4$ ), percent mass (80~120%)와 같다. 황사사례별 발생원 기여도에 대한 모델 결과, 평균 r-square, chi-square, percent mass는 각각  $0.95 \pm 0.02$ ,  $6.11 \pm 1.57$ ,  $109 \pm 10\%$ 로, 기준범위보다 다소 높은  $\chi^2$ 값을 나타내었으며, t-statistics값은 모든 사례에서 2이상의 값을 보였다. 그러나 사례 3번과 6번의 경우에는 거의 모든 종류의 발원지 토양에 대해 0.9 미만의  $R^2$ 값과 10 이상의  $\chi^2$ 값을 나타내었으며, 이는 2000년 4월 7일과 2001년 12월 13일에 관측된 황사사례를 보다 적합하게 모사하기 위해서는 추가적인 발원지 토양자료를 요구하는 결과로 사료된다.

사례별로 살펴보면, 1, 2, 8번 황사사례들을 모사하는데 가장 적합한 중국 황사발원지 토양은 Type 1, 즉 황하를 중심으로 넓게 퍼져있는 중국 북부 황토지대의 토양인 것으로 나타났으며, 사례별 중국 황사발원지 토양 기여도는 각각 85, 59, 94%를 차지하였다. 그림 2의 역궤적 결과와 비교하면 2000년 3월 23일과 3월 27일(사례 1, 2) 황사의 경우 중국황토지대에서 발원하여 한반도로 이동하는 경로를 비교적 뚜렷이 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 2002년 3월 21일 황사의 경우 역궤적 분석결과, 몽골과 중국북부의 접경지역으로부터 발해만을 지나 한반도 서해안으로 유입되는 이동경로가 강한 황사 기간동안 꾸준히 지속되고 있으며, Park *et al.* (2005)에 따르면 최초의 황사가 몽골 및 중국북부의 접경지역에서 발생하였으나, 이러한 모래폭풍은 동쪽으로 이동하면서 황토지대에서 새롭게 발생한 황사와 합쳐져 한반도에 영향을 준 것으로 나타났다. 따라서 CMB 결과 발원지로 지적된 황토지대는 기존의 황사에 합쳐져 한반도로 이동한 황토지대의 영향인 것으로 사료되

며, 또한 황토토양보다 그 유효성이 떨어지나, 해당 황사사례에 대해 2순위의 fitting 정도를 제시하는 고비·황토토양을 조합한 type 5의 중국 황사발원지 토양은 초기에 접경지역에서 발생한 황사의 영향인 것으로 판단된다.

2000년 4월에 발생한 Case 3번과 4번 황사의 경우에는, 황토지대 토양과 중국 북동쪽에 위치한 사막지대 토양을 조합해서 만든 Type 7의 중국 황사발원지 토양이 가장 적합한 황사 발원지 토양으로 선정되었으며, 사례별 기여도는 각각 84%와 71%로 나타났다. 역궤적 분석결과(그림 2) 역시 이동경로가 다른 사례들에 비해 중국의 북동쪽으로 치우쳐 있으며, 따라서 3번과 4번 황사사례들은 북경의 동쪽 산둥반도 위쪽에 넓게 자리한 황토 및 사막지대에서 발원한 것으로 추정된다. 2001년 겨울에 발생한 6번 황사의 경우, 비단자란 사막 등이 위치해 있는 중국 서북쪽의 사막지대 토양, 즉 Type 3번의 중국 황사발원지 토양을 가장 적합한 발원지 토양으로 65%의 기여도를 보였으며, 중국북부의 고비와 황토토양을 조합하여 만든 Type 5번의 중국 황사발원지 토양에 대해 가장 양호한 CMB결과를 보여주고 있는 5, 7, 9번 황사들은 각각 61, 61% 그리고 80%의 발원지토양 기여도를 나타내었다. 3차례의 황사 사례중에서 5번과 9번 황사의 경우에는 황토구성비가 0.25인 중국 황사발원지 토양, 7번 황사의 경우에는 0.75의 황토 구성비를 갖는 발원지 토양을 사용하여 CMB 모델을 수행하였으며, 이처럼 복합적인 중국 황사발원지 토양의 기여도를 산정하기 위해 새롭게 구성한 토양프로파일의 경우 각 토양들의 구성비에 따라 서로 다른 모델 결과를 보여주고 있음을 알 수 있다.

### 3.3 발생원 기여도

그림 4는 황사시 입자상물질(TSP)에 대한 중국 황사발원지 토양, 해염, 산업공정, 연료연소, 자동차(가솔린 및 디젤), 지질학적 발생원 및 2차생성입자들에 의한 각각의 기여도를 4지점(서울 잠실, 태안 파도리, 대구 지산동, 부산 덕천동)의 황사시료채취지역별로 구분해 나타낸 것이다. 가장 큰 기여도를 차지하는 발생원은 역시 중국 황사발원지 토양으로 4지점에서 76~87%의 범위를 보이고 있다. 가장 작은 중국 황사발원지 토양 기여도를 보이는 지점은 부산 덕천동으로 다른 지역에 비해 약 10%의 차이

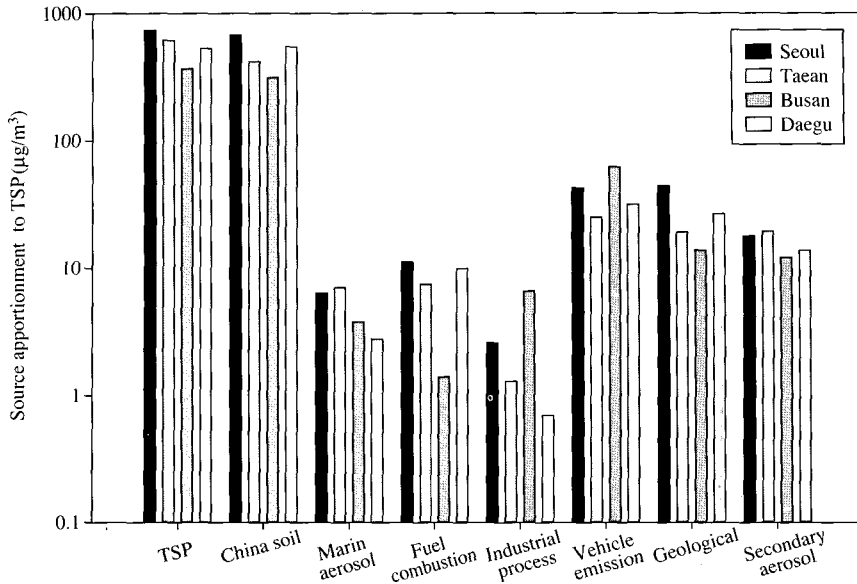


Fig. 4. Spatial distribution of TSP mass concentration and sources apportionment to TSP at four receptor sites.

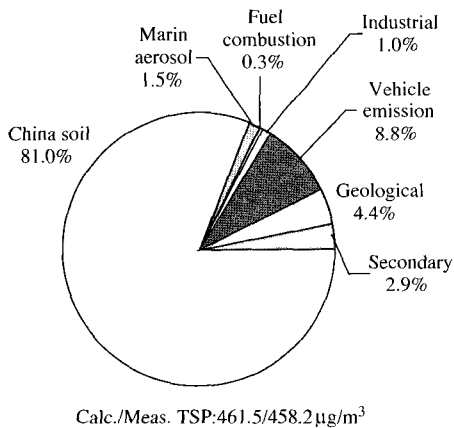


Fig. 5. Source apportionment of TSP during the Asian Dust episodes.

를 보이고 있으며, 이는 한반도의 북서쪽에서 유입되어 남동쪽으로 빠져나가는 황사의 일반적인 이동 경로에 따라 다른 지역에 비해 황사 영향이 약화된 것에 따른 결과로 사료되며, 이러한 차이는 2002년 황사사태에 대한 CMB분석에서 더욱 커진다(약 20%). 해염 및 2차생성입자의 경우, 해안에 위치해 있고 국

가배경측정지점에 해당하는 태안 파도리 지점에서 가장 높은 기여도를 보이고 있으며, 비교적 내륙에 위치해 있는 대구 지산동 지점의 해염입자 기여도는 가장 낮은 값을 나타내었다. 부산 덕천동 지점의 경우 평소 교통량이 많아 다른 측정지점에 비해 높은 CO 농도를 보이는(국립환경연구원, 2003) 곳으로 모델 수행 결과 타지역에 비해 자동차에 의한 기여도가 비교적 높은 것으로 나타났다.

황사기간 동안의 평균 TSP에 대한 주요발생원들의 기여도는 그림 5와 같이 나타났다. 평균 TSP 농도 458.2 µg/m³에 대해 기여도분석에 의한 총 질량농도 값은 461.5 µg/m³를 나타내었으며, 이 중에서 가장 큰 기여도를 보이는 발생원은 중국 황사발원지 토양으로 374 µg/m³, 81%의 구성비를 보이고 있으며, 그 외 자동차 배기가스와 지질학적 발생원의 경우 각각 8.8%와 4.4%, 해염에 의한 기여도는 1.5%를 나타내었다. 토양 및 해염혼합입자를 포함한 2차생성입자들 CaSO<sub>4</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>에 의한 기여도는 약 2.9%로 나타났으며, 산업공정 및 연료연소과정에서 발생하는 오염물질에 의한 배출 기여도는 1% 이하의 수준으로 황사시 TSP에 대해 비교적 작은 기여도를 보이고 있다.



## 4. 결 론

황사기간 동안의 입자상물질(TSP)에 대한 발생원 기여도를 평가하기 위해 중국의 황사발생지역에서 채취한 토양시료 및 해염, 산업공장, 연료연소, 자동차(가솔린 및 디젤), 지질학적 발생원, 그리고 2차생성입자들에 대한 발생원 분류표를 작성하였으며, 이를 토대로 2000년부터 2002년 사이에 한국에서 관측된 9차례의 황사사례들에 대한 CMB 모델을 수행하였다. 특히 중국 황사발원지 토양에 대한 발생원 자료를 다양하게 적용하여, 개별 황사사례들을 가장 적절하게 모사 할 수 있는 중국 황사발원지 토양을 해당 사례에 대한 발원지 토양으로 추정, 그 기여도를 황사 사례별로 산출(59~94%)하였다.

이러한 과정을 통해 화학적 성분분석과 CMB 모델을 사용하여 황사사례들에 대한 발원지를 추정한 결과, 2000년 3월 23일과 27일 황사의 경우 중국 북부의 황토지대에서 발원한 것으로 나타났으며, 2000년 4월 7일, 11일에 관측된 황사의 경우에는 황토지대 및 중국 북동쪽 사막지역으로부터, 그리고 2001년 12월 13일 황사의 경우에는 중국 북서쪽에 위치한 사막지역의 영향인 것으로 나타났다. 2001년 4월 12일과 2002년 3월 18일, 4월 8일에 각각 한반도에서 관측된 황사들은 중국 북부 및 북동쪽의 고비사막과 황토지대로부터, 가장 강한 황사였던 2002년 3월 21일 황사의 경우 몽골경점지역과 황토지대로부터 동시에 영향을 받은 것으로 추정되며, 향후 발원지 토양에 대한 자료 확충을 통해 발생원에 대한 정보를 보완하여, CMB 모델을 통한 발원지 추정의 신뢰도를 높일 수 있을 것으로 사료된다.

각각의 발생원별 기여도를 살펴본 결과 가장 큰 기여도를 보이는 발생원은 중국 황사발원지 토양으로 평균 약 81%를 나타냈으며, 자동차 배기가스(가솔린과 디젤) 및 지질학적 발생원(도로 및 토양 비산 먼지)에 의한 기여도가 뒤를 이어 높은 구성을 차지하였다. 이번연구에서는 토양 및 해염혼합입자를 포함한 2차생성입자들에 의한 기여도를 평가하였으며, 그 결과 토양혼합입자인  $\text{CaSO}_4$ 가 가장 두드러진 기여도를 보였고, 다음으로  $\text{CaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 같은 물질들이 황사기간 동안의 입자상 물질에 기여하는 것으로 나타났다.

## 참 고 문 헌

- 국립환경연구원(1987) 대기중 입자상 물질의 생성 및 동태에 관한 연구, 국립환경연구원, p57.
- 국립환경연구원(2003) 대기환경연보, 국립환경연구원, 환경부, p117-211.
- 신은상(2001) 서울지역의 황사발생시 대기 부유분진중 미량원소의 특성평가, 건국대학교 환경공학과 박사학위논문, p68.
- 한진석, 신선아, 공부주, 박문수, 박순용, 김수진(2004) 황사 발생지역에서 토양입자의 화학적 특성, 한국환경영향평가학회지, 13(6), 277-284.
- 한진석, 신선아, 홍유덕, 문광주, 이석조, 김진도(2005) 2000~2002년 우리나라에서 관측된 황사의 화학 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 21(1), 119-129.
- Chan, Y.C., R.W. Simpson, G.H. Maitainsh, P.D. Vowles, D.D. Cohen, and G.M. Biley (1999) Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Brisbane (Australia) by receptor modelling, *Atmos. Environ.*, 33, 3251-3268.
- Chen, S.J., L.T. Hsieh, M.J. Kao, W.Y. Lin, K.L. Huang, and C.C. Lin (2004) Characteristics of particles sampled in southern Taiwan during the Asian dust storm periods in 2000 and 2001, *Atmos. Environ.*, 38, 5925-5934.
- Choi, J.C., M.H. Lee, Y.S. Chun, J.Y. Kim, and S.G. Oh (2001) Chemical composition and source signature of spring aerosol in seoul, Korea, *J. Geophys. Res.*, 106(D16), 18067-18074.
- Chow, J.C., G. Watson John, and H. Lowenthal Douglas (1996) Sources and chemistry of PM<sub>10</sub> aerosol in Santa Barbara county, CA, *Atmos. Environ.*, 30, 1489-1499.
- Gao, Y., R. Arimoto, J.T. Merill, and R.A. Duce (1992) Relationships between the dust concentrations over eastern Asia and the remote North Pacific, *J. Geophys. Res.*, 97(D9), 9867-9872.
- Guo, Z.G., J.L. Feng, Fang Ming, H.Y. Chen, and K.H. Lau (2004) The elemental and organic characteristics of PM<sub>2.5</sub> in Asian dust episodes in Qingdao, China, 2002, *Atmos. Environ.*, 38, 909-919.
- 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, 753-765.
- Kiyotaka, W., K. Yumoto, T. Koyama, Y. Sekine, and Y. Hashimoto (1989) Relationship of tellurium and

- selenium concentrations in airborne particulates to major emission sources, *J. Japan Soc. Air Pollut.*, 24(3), 208-213.
- Merrill, J.T., M. Uemastu, and R. Bleck (1989) Meteorological analysis of long-range transport of mineral aerosol over the North Pacific, *J. Geophys. Res.*, 90, 12927-12936.
- Mori, I., M. Nishikawa, H. Quan, and M. Morita (2002) Estimation of the concentration and chemical composition of kosa aerosols at their origin, *Atmos. Environ.*, 36 (129), 4569-4575.
- Park, S.U., S.C. Lim, and E.H. Lee (2005) Directive radiative forcing due to aerosols in East Asia during a Hwangsa (Asian dust) event observed on 19-23 March 2002 in Korea, *Atmos. Environ.*, 39, 2593-2606.
- Sun, Y., G.S. Zhuang, Y. Wang, L.H. Han, J.H. Guo, M. Dan, W.J. Zhang, Z.F. Wang, and Z.P. Hao (2004) The air-borne particulate pollution in Beijing-concentration, composition, distribution and sources, *Atmos. Environ.*, 38, 5991-6004.
- U.S.EPA, Office of Air Quality Planning and Standards (1987) Protocol for applying and validating the CMB model.
- U.S.EPA (1993) VOC/PM speciation data system User's Manual version 1.4
- Watson, J.G., J.C. Chow, and T.G. Pace (1991) Chemical mass balance, In: Hopke, P.K. (Ed.), *Receptor Modeling for Air Quality Management*, Elsevier, New York, pp. 83-116.
- Watson, J.G., J.C. Chow, Z. Lu, E.M. Fujita, D.H. Lowenthal, D.R. Lawson, and L.L. Ashbaugh (1994) Chemical mass balance source apportionment of PM10 during the southern California air quality study, *Aerosol Science and Technology*, 21, 1-36.
- Watson, J.G., N.F. Robinson, C. Lewis, and T. Coulter (1997) *Chemical Mass balance Receptor Model-Version 8 (CMB8) User's Manual*, Document No. 1808 1D1, Desert Research Institute, Reno, NV.
- Weast R.C. (1989) *CRC handbook of chemistry and physics*, 69th ed., Florida CRC press Inc., F-146.
- <http://www.yellow.metri.re.kr>
- <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>