한국대기환경학회지 제 26 권 제 4 호
J. KOSAE Vol. 26, No. 4 (2010) pp. 380~391
Journal of Korean Society for Atmospheric Environment

PACDEX 캠페인 자료로 분석한 블랙카본을 포함한 축적모드 에어로솔의 구름응결핵 가능성

Capability of Accumulation Mode Aerosols Containing Black Carbon as CCN Observed during the PACDEX Campaign

이시혜 · 김영성[1] · 김상우 · 윤순창*
서울대학교 지구환경과학부, [1]한국외국어대학교 환경학과

(2010년 5월 4일 접수, 2010년 6월 21일 수정, 2010년 8월 2일 채택)

Sihye Lee, Young Sung Ghim[1], Sang-Woo Kim, Soon-Chang Yoon*
School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul, Korea
[1]Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies, Gyeonggi-do, Korea

(Received 4 May 2010, revised 21 June 2010, accepted 2 August 2010)

Abstract

Airborne in-situ measurements of aerosol/cloud number concentrations were analyzed to investigate the effects of aerosols on warm cloud formation in the Pacific Dust Experiment (PACDEX) during April and May 2007. In the air masses originating from the Asian continent, high concentrations of fine particles including black carbon (BC) were observed when compared to other regions. A strong correlation (r=0.88) between condensation nuclei (CN) having sizes ranging from 0.1 to 1.0 mm ($CN_{0.1\text{-}1.0}$) and cloud condensation nuclei (CCN) at 0.4% supersaturation ($CCN_{0.4\%}$) suggests that most of the $CN_{0.1\text{-}1.0}$ can contribute to cloud formation. The possibility of a cloud droplet formation by BC particles was expected at the high water vapor mixing ratio (WVMR) and the abundance of water-soluble components at the low altitude less than 3 km.

Key words : Cloud condensation nuclei, Condensation nuclei, Black carbon, East Asia

1. 서 론

대기 중 인위적인 오염원에 의해 배출된 축적모드 (accumulation mode) 에어로솔은 황사나 해염 등 입경 분포가 큰 에어로솔에 비해 체류시간(lifetime)이 길기 때문에 대기 중에 머물면서 햇빛의 산란과 흡수 과정을 통해 대기복사수지에 큰 영향을 끼친다. 황산염 등의 에어로솔이 햇빛을 반사시켜 대기 중 온도를 낮추는 효과와 더불어 블랙카본이 대기 중 온도를 높이는 효과를 에어로솔의 직접 기후효과라고 한다. 한편, 흡습성장(hygroscopic growth)이 가능한 수용성 에어로솔은 구름응결핵(Cloud Condensation Nuclei; CCN)으로 작용할 수 있고, 구름 방울의 크기와 광학

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-880-6717, E-mail : yoon@snu.ac.kr

두께의 변화를 초래하여 지구 대기복사수지에 영향을 끼치는데 이를 에어로솔의 간접 기후효과라고 한다(Kim and Kwon, 2006; Albrecht, 1989; Twomey, 1977, 1974).

온실기체와 함께 지구온난화에 기여하는 대표적인 물질인 블랙카본은 온실기체와 비교하여 대기 중에 체류하는 시간이 상대적으로 짧기 때문에 기후변화 정책을 결정하는데 있어서 배출량 저감 효과를 가시화하기에 효과적인 오염물질이라 할 수 있다. 블랙카본은 배출 초기에 수분과의 반응성이 거의 없는 소수성(hydrophobic)이지만 시간이 지남에 따라 오존, 이산화질소 등에 의해 표면이 활성화 되고 황산염, 유기염 등과 혼합(internally mixing) 또는 표면 코팅이 되면서 친수성(hydrophilic)을 띄게 된다(Khalizov *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2008). 인위적인 오염원이 많은 도심지역에서 블랙카본은 배출 직후 12시간이 지난 후 여러 산란 에어로솔과 충분히 혼합되어 있음이 밝혀졌고(Moteki *et al.*, 2007; Shiraiwa *et al.*, 2007), 블랙카본의 변환(aging)에 따라 초기의 물리적 성상이 바뀌면 황산염, 해염 등과 마찬가지로 블랙카본 역시 구름의 응결핵으로 작용하게 된다(Lohmann *et al.*, 2000).

기후변화와 관련하여 블랙카본은 에어로솔의 직접효과와 간접효과에 모두 지대한 영향을 끼치는 물질이지만 지금까지의 연구는 블랙카본에 의한 직접효과만이 강조되어 왔다. 한편, 블랙카본에 의한 간접효과와 관련해서는 구름응결핵 보다는 오히려 대류권 상층에서 빙정핵(ice nuclei)에 대해 연구가 집중되었다(Cozic *et al.*, 2008; Kärcher *et al.*, 2007). 1990년대 초반부터 챔버 실험을 통해 블랙카본에 의한 구름응결핵 가능성에 대해서는 충분히 입증되어 왔으나(Zhang and Zhang, 2005; Lammel and Novakov, 1995), 이에 대해 관심을 갖기 시작한 것은 비교적 최근의 일이다(Andreae and Rosenfeld, 2008). 블랙카본의 물성 변화는 동아시아 지역의 전체 에어로솔 중 블랙카본이 차지하는 비율이 10% 내외임을 감안할 때 구름의 형성에 미치는 영향이 미미할 수 있으나 블랙카본의 제거 과정과 체류시간 측면에서 중요한 의미를 가질 수 있다. Bond *et al.*(2007)에 의하면 2000년대 블랙카본의 배출량은 화석연료의 사용이 많은 중국과 봄철 시베리아 산불 발생 지역을 포함한 동아시아에 집중되어 있으므로 이 지역에서 블랙카본의 간접 기후효과에 대해 집중 조명해 보는 연구가 시급하다고 하겠다.

본 연구에서는 태평양 전역을 비행한 PACDEX (Pacific Dust Experiment; Stith *et al.*, 2009) 캠페인의 항공측정 자료를 이용하여 동아시아에 존재하는 블랙카본을 포함한 축적모드 에어로솔의 구름응결핵 활성화 정도를 살펴보고자 한다. 먼저 블랙카본을 비롯한 축적모드 에어로솔의 공간분포 특성을 살펴보고 구름응결핵과의 상관성을 조사한다. 에어로솔에 의한 구름응결핵은 에어로솔의 화학성분과 크기 분포가 중요한 변수라고 알려져 있으므로(Dusek *et al.*, 2006), 에어로솔의 수농도와 함께 에어로솔의 입경분포가 구름응결핵의 형성에 어떠한 영향을 끼치는지 살펴보고, 대류권 상·하층에 존재하는 블랙카본과 구름응결핵의 관계에 대해서도 함께 알아보고자 한다.

2. 연구방법

2.1 항공기에 탑재된 측정기기

표 1에서는 PACDEX 캠페인에 이용된 NSF(National Science Foundation)/NCAR (National Center for Atmospheric Research) G-V (Gulfstream V 또는 HIAPER, High-Performance Instrumented Airborne Platform for Environmental Research; Laursen *et al.*, 2006) 항공기에 탑재된 측정기기를 보여준다. 대기 중 에어로솔과 구름 입자, 일산화탄소, 오존 등은 HIAPER 모듈 인렛(inlet)을 통해 포집하였으며, 모든 자료는 1초 동안 생산된 자료를 이용하였다. 응결핵(Condensation Nuclei; CN)으로 작용할 수 있는 에어로솔의 총 수농도는 Aerosol Dynamics Inc.에서 TSI 3786 모델과 비슷하게 제작한 ultrafine water-based CPC (Condensed Particle Counter)로 측정하였다(Liu *et al.*, 2006). 특히, 대기 중 체류시간이 긴 축적모드 에어로솔은 OPC (Optical Particle Counter)의 일종인 UHSAS (Ultra-High Sensitivity Aerosol Spectrometer; Cai *et al.*, 2008)를 이용해 0.075~1.0 μm의 입경별 수농도를 측정하였다. 블랙카본은 SP2 (Single Particle Soot Photometer; Droplet Measurement Technologies (DMT)) 를 이용해 VED (Volume Equivalent Diameter)가 0.15~0.7 μm인 질량농도와 수농도를 측정하였다. SP2는 포집된 공기를 레이저로 가열하고 휘발점까지 온도

Table 1. Airborne instruments of PACDEX campaign.

Instrument name	Measurement species	Unit
Condensed Particle Counter (CPC)	Number concentration of condensation nuclei (CN) (D_p > 3 nm)	#/cm^3
Ultra-High Sensitivity Aerosol Spectrometer (UHSAS)	Number concentration and size distribution of accumulation mode particles (D_p=0.075 ~ 1.0 μm)	#/cm^3
Single Particle Soot Photometer (SP-2)	Mass concentration of absorbing particles (D_p=80 ~ 190 nm)	ng/m^3
Multi-column continuous-flow streamwise thermal gradient CCN chamber	Number concentration of cloud condensation nuclei (CCN)	#/L
Cloud Droplet Probe (CDP)/ 2D-Cloud probe (2D-C)+OPC	Water content Mean diameter and effective radius of cloud droplets Number concentration and size distribution of droplet (D_p=2 ~ 60 μm)	g/m^3 μm #/cm^3
Trace gas analyzer	CO mixing ratio	ppbv
Others	Temperature, humidity, water vapor mixing ratio, pressure, GPS information, wind speed, wind direction	–

Table 2. Summary of flight schedule and features during PACDEX campaign.

Flight number	Date	Origin and destination	Altitude (km)	Features
RF01	29 April 2007	Colorado-Alaska	0.31 ~ 13	Marine, pollution, cirrus
RF02	30 April 2007	Alaska-Japan	0.04 ~ 12	Pollution
RF03	02 May 2007	Japan-Japan	0.14 ~ 10	Marine, pollution, cirrus
RF04	03 May 2007	Japan-Alaska	0.03 ~ 13	Large particles
RF05	05 May 2007	Alaska-Alaska	0.03 ~ 12	Storm, cirrus
RF06	06 May 2007	Alaska-Colorado	0.04 ~ 12	Storm, marine
RF07	13 May 2007	Colorado-Hawaii	0.02 ~ 13	Large particles
RF08	14 May 2007	Hawaii-Alaska	0.02 ~ 9	Storm
RF09	15 May 2007	Alaska-Japan	0.04 ~ 12	Large particles
RF10	17 May 2007	Japan-Japan	0.13 ~ 11	Storm, cirrus
RF11	20 May 2007	Japan-Japan	0.13 ~ 13	Storm
RF12	22 May 2007	Japan-Japan	0.14 ~ 11	Storm, large particles
RF13	23 May 2007	Japan-Hawaii	0.02 ~ 9	Dust, pollution
RF14	24 May 2007	Hawaii-Colorado	0.02 ~ 13	Dust, marine, pollution, cirrus

를 상승시킨 후 남는 물질을 적외 파장에서의 흡수도와 발광도(incandescence)로 인지하여 블랙카본의 질량농도를 측정하는 기기로 기존에 필터로 포집하여 열광학적으로 블랙카본을 분석하던 방법과 비교하여 유기탄소를 블랙카본으로 오인하는 오차를 최소화할 수 있는 장점이 있다(Schwarz *et al.*, 2006). 구름응결핵의 수농도는 DMT사의 CCN 챔버(dual-column continuous-flow streamwise thermal gradient CCN chamber; Roberts and Nenes, 2005)를 이용하여 0.4%와 0.1%의 과포화도(supersaturation ratio)에서 측정을 실시하였으며, 본 연구에서는 0.4%의 과포화도에서 측정한 구름응결핵($CCN_{0.4\%}$)을 이용하여 자료를 분석하였다. 그 밖의 PACDEX 캠페인과 관련한 측정기기의 구체적인 설명은 Stith *et al.* (2009)과 http://www.eol.ucar.edu/raf/Projects/PACDEX/에서 볼 수 있다.

2. 2 지역별 비행 특성 및 연구방법

PACDEX 캠페인에서는 표 2와 그림 1에서 보여주는 바와 같이 2007년 4월 말에서 5월 말까지 총 14번에 걸쳐 일본과 미국에 이르는 태평양 전 지역에서 항공관측을 실시하였다. 한 번에 약 10시간 동안 연

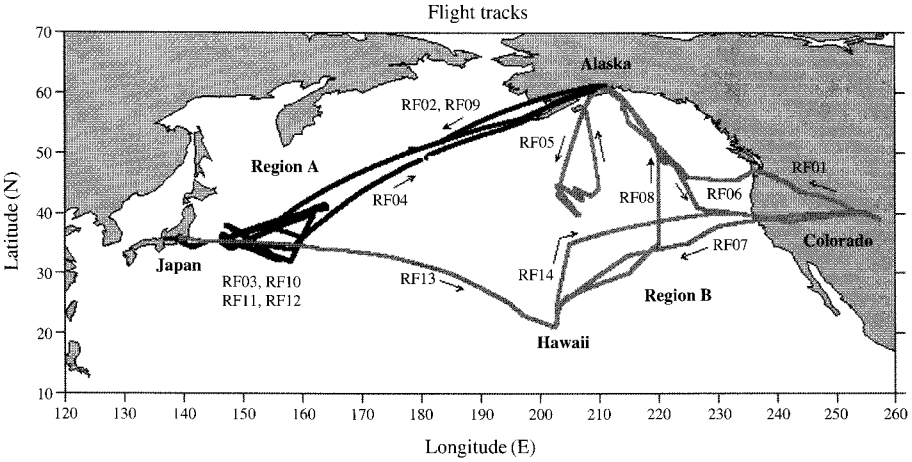

Fig. 1. Research flight (RF) tracks during PACDEX campaign. Black lines are the Asian outflow, which are grouped as the 'region A', and other regions described by grey lines are grouped as the 'region B'.

속적으로 비행하면서 각 비행의 목적에 맞추어 지표에서 10 km 이상의 고도까지 연직 상승 또는 하강하면서 에어로솔을 비롯한 구름 입자를 포집하였고, 장시간 수평관측을 통해 태평양 지역의 공간분포 특성을 살펴보았다. 각 비행에서 만난 공기괴에서는 표 2에서 정리한 대로 오염원, 해염 입자, 황사를 비롯한 다양한 에어로솔이 포집되었으며, 본 연구에서 다루지는 않았으나 −30°C 이하의 온도를 나타내는 상층에서는 빙정핵과 함께 빙정운(ice cloud or cirrus)이 관측되기도 하였다. Stith *et al.* (2009)에 의하면 PACDEX 캠페인의 주요 연구목적 중 하나는 동·서 태평양에 분포하는 에어로솔의 특성을 파악한 후 대류권 상층으로 통과하는 황사와 블랙카본이 빙정운의 형성에 미치는 영향에 대해 살펴보는 것이었다. 블랙카본이 대류권 상층에서 빙정핵으로 작용하는 과정에 관한 연구는 Baumgardner *et al.* (2008)에 의해 일본에서 알래스카를 비행한 경우와 알래스카 주변을 비행한 경우를 통해 분석하였다.

본 연구에서는 현재까지 불확실성이 크고 배출량이 많다고 알려진 동아시아 지역에서 블랙카본을 포함한 축적모드 에어로솔이 구름응결핵으로 작용하는 과정을 살펴보았다. Dusek *et al.* (2006)은 실험을 통해 0.25～1.5% 과포화도에서 40 nm 이하의 에어로솔은 현실적으로 구름응결핵으로 작용하기 어려우며 120 nm 이상의 에어로솔은 과포화도에 상관없이 거의 대부분이 구름응결핵으로 활성화 된다고 주장하고 있다. 블랙카본은 배출 초기 50～245 nm의 입경(mobility diameter)을 가지며 시간이 지남에 따라 1.5～2.0배까지 증가한다고 알려져 있다(Zhang *et al.*, 2008; Mikhailov *et al.*, 2006; Gysel *et al.*, 2003). 본 연구에서 CPC로 측정한 에어로솔 중 구름응결핵으로 작용할 수 있는 비율은 0.4% 과포화도에서 약 20%인 반면 UHSAS로 측정한 에어로솔은 대부분이 구름응결핵으로 작용하고 있었다(그림 4(a), (b)의 기울기 참고). 그러므로 본 연구에서는 응결핵을 CPC로 측정한 직경이 3 nm 이상인 CN_{CPC}과 함께 UHSAS로 측정한 0.1～1.0 μm에 있는 에어로솔을 $CN_{0.1\text{-}1.0}$으로 표기하여 사용하고자 한다. 에어로솔을 비롯한 구름응결핵의 측정은 구름 내부를 통과할 때 불확실성이 커지기 때문에 본 연구에서는 구름입자가 없는 조건에서 샘플링 된 결과를 이용하여 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 동아시아 지역 에어로솔 수농도의 공간분포 특성

동아시아 지역 에어로솔의 공간분포 특성을 살펴보기 위해 그림 1과 같이 두 지역으로 나누어 에어로솔의 농도 분포를 살펴보았다. 총 14번 비행 중 일본 근처와 일본에서 알래스카까지 비행한 지역을 'A'로 구분하였고, 하와이를 거쳐 콜로라도, 알래스카 부근

을 비행한 지역을 'B'로 구분하였다. 이 때 봄철 중위도 편서풍에 따라 일본에서 알래스카 방향으로 비행시 일본 근처에서 포집된 공기에서는 에어로솔의 농도가 높았던 반면 하와이 방향으로의 비행에서는 배경농도에 해당하는 1,000/cm^3 이하의 에어로솔 수농도를 보였기 때문에 그림 1과 같이 그룹화하였다. 참고로 일본에서 알래스카 구간을 비행한 경우(표 1의 RF02, 04, 09) 이·착륙 시점을 제외하면 대부분 10 km 이상의 고도에서 관측이 실시되었기 때문에 6 km 이내에서 분석한 본 연구에서 제외되었으며, 동경 170도 이상의 결과 역시 A 지역의 결과에 포함시키지 않았다. 그림 2에서 두 지역의 고도별 에어로솔의 수농도 분포에서 분석에 사용된 자료수를 보면 6 km 이내에서 A 지역은(1 km 이하를 제외하면) 상·하층에 자료가 골고루 분포된 반면 B 지역은 주로 상층에 자료가 몰려 있음을 알 수 있다.

A, B 두 지역의 $CN_{0.1\text{-}1.0}$과 블랙카본의 연직분포를 비교한 결과 그림 2에서 A 지역의 수농도는 전 구간에 걸쳐 전체적으로 높게 나타났다. 이 때 블랙카본의 수농도는 0.1~1.0 μm에 있는 에어로솔의 약 10% 또는 그 이하를 차지하였다. 3 km 이하에서 A 지역의 $CN_{0.1\text{-}1.0}$은 B 지역보다 2~6배 정도 높은 농도를 보였으며(그림 2(a)), 블랙카본 역시 A 지역에서 2~9배 높았다(그림 2(b)). 이는 중국을 비롯한 동아시아 지역에서 배출된 고농도 에어로솔의 영향 때문이다(Stith *et al.*, 2009). 과거 봄철 일본 근처에서 측정한 에어로솔의 성분별 농도를 보면 황산염이 가장 높았고, 이 때의 공기괴는 중국 상하이와 산둥 반도 근처에서 이동하였다(Takami *et al.*, 2007). ACE-Asia (Aerosol Characterization Experiment-Asia; Huebert *et al.*, 2003) 등의 대규모 캠페인을 통해 알려진 이 지역 에어로솔의 화학성분별 입경분포는 1 μm 이하에서 황산염, 암모늄염, 유기탄소 등의 농도가 높았으며 대부분 중국과 한반도의 도심지역과 산업화 지역의 배출이 원인이었다(Bahreini *et al.*, 2003). 수많은 선행연구를 통해 동아시아에 고농도로 존재하는 축적모드 에어로솔은 대부분 구름응결핵으로 작용이 가능한 수용성 에어로솔임을 짐작할 수 있다.

수용성 에어로솔은 상대습도가 조해점(Deliquescence Relative Humidity) 이상일 때 흡습성장을 하고 주변의 수증기가 과포화 상태에 이르면 구름응결핵으로 작용하게 된다. 그림 3(a)를 보면 A 지역에서 평균한 대기 중 상대습도와 수증기량은 대류권 하층에서 각각 30~60%, 2~6 g/kg으로 상대적으로 높으며, 3 km 이상의 대류권 상층에서는 수증기량의 변화가 거의 없다. 그림 3(b)에서 기온은 연직방향으로 갈수

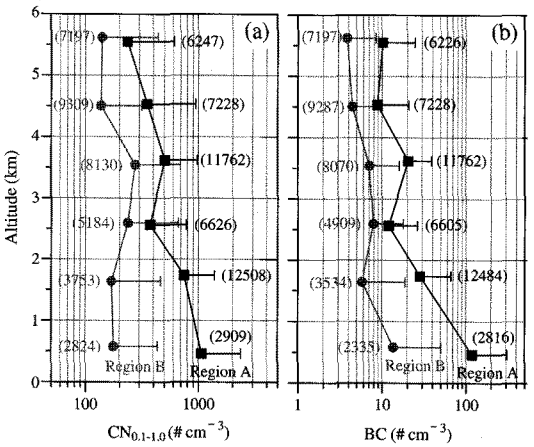

Fig. 2. (a) Vertical distributions of accumulation mode aerosols (left panel) and (b) BC (right panel) at both regions. Black and grey lines are the averaged data at the region A and B, respectively. Black squares (region A) and grey circles (region B) are the mean values over 1 km column of air, and the cross bars are standard deviations. Numbers in parentheses are the data points over 1 km column of air.

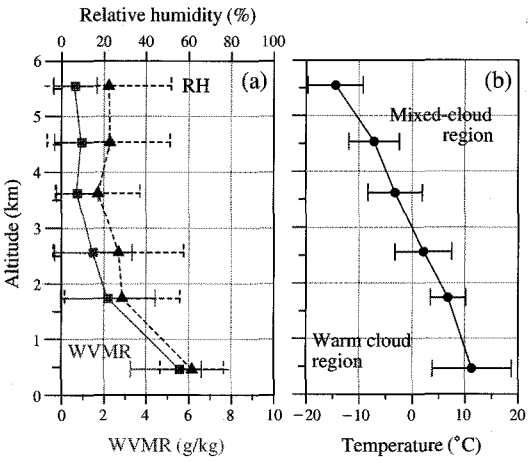

Fig. 3. (a) Vertical profiles of water vapor mixing ratio and relative humidity (left panel), and (b) temperature profiles (right panel) at the region A.

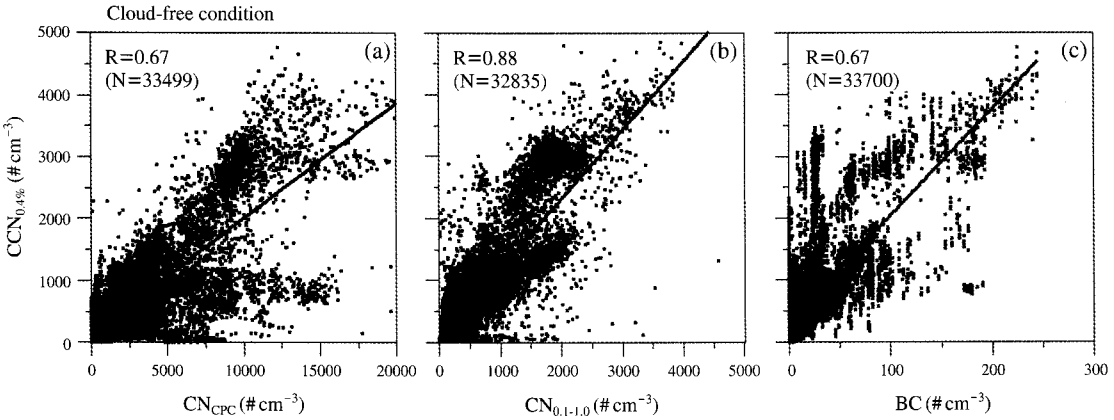

Fig. 4. (a) Correlation between condensation nuclei (CN) measured by condensation particle counter (CN_{CPC}) and cloud condensation nuclei at 0.4% supersaturation ratio ($CCN_{0.4\%}$) (first panel), (b) correlation between CN in the size ranged from 0.1 to 1.0 μm ($CN_{0.1\text{-}1.0}$) and $CCN_{0.4\%}$ (second panel), and (c) correlation between BC and $CCN_{0.4\%}$ (third panel).

록 급격히 낮아져 3 km 부근에서 0°C이고 계속해서 낮아진다. 따라서 지표에 부근 하층에서는 수적(water droplet)으로 구성된 따뜻한 구름(warm cloud)이 존재하나, 상층으로 갈수록 과냉각 수적과 빙정이 함께 존재하는 mixed cloud가 형성될 가능성이 크다.

3. 2 블랙카본을 포함한 에어로솔과 구름응결핵의 관계

그림 4는 동아시아 지역(그림 1의 지역 A)에 분포하는 블랙카본을 포함한 에어로솔과 구름응결핵의 상관관계를 보여주고 있다. 그림 4(a), (b)에서 CN_{CPC}, $CN_{0.1\text{-}1.0}$와 CCN의 기울기는 각각 0.20과 1.11이다. Dusek *et al.* (2006)의 연구에서 주장하는 바와 같이 0.12 μm 이상의 에어로솔은 과포화도에 관계없이 대부분 구름응결핵으로 작용한다고 가정할 경우 그림 4의 결과는 $CN_{0.1\text{-}1.0}$이 대부분 구름응결핵으로 작용하고 약 10% 정도는 0.1 μm 이하의 입자들이 구름응결핵으로 활성화 된 것으로 해석할 수 있다. 축적모드에 있는 에어로솔($CN_{0.1\text{-}1.0}$)과 구름응결핵은 상관계수(correlation coefficient; R)가 0.88로 꽤 높게 나타났고 블랙카본과 구름응결핵의 상관계수 역시 0.67로 비교적 높았다. 그러나 현재까지 블랙카본이 단순히 황산염 등의 에어로솔과 함께 존재하기 때문에 구름응결핵과 상관성이 높게 나타나는 것인지, 아니면 실제로 블랙카본의 물성이 친수성으로 바뀌어 구름응결핵으로 작용하고 있는지 알 수 없으므로 이에 대해서는 3.3절에서 좀 더 자세히 살펴보고자 한다. 그림 4(b)에서 한 가지 특이한 점은 $CN_{0.1\text{-}1.0}$의 수농도가 1,000/cm^3 이상일 때 구름응결핵의 농도가 선형선(linear line)을 기준으로 2개의 분리된 집단으로 나타난다는 것이다. 그림 4(c)의 블랙카본에서도 동일하게 50/cm^3 이상의 농도에서 구름응결핵 농도가 분리되어 높게 나타나는 것을 볼 수 있다. 즉, $CN_{0.1\text{-}1.0}$과 블랙카본의 수농도가 동일하더라도 구름응결핵이 더 많이 형성되는 조건이 있음을 짐작할 수 있다.

축적모드 에어로솔 중 블랙카본의 비율이 얼마나 될 때 구름응결핵의 형성이 활발한지 알아보기 위해 그림 5(a)에서는 $CN_{0.1\text{-}1.0}$과 블랙카본의 비율이 달라질 때 구름응결핵의 수농도를 살펴보았다. 이 때 CCN의 농도는 검은색 네모로 표시하였으며 최댓값인 5,000/cm^{3}을 최대 크기로 하여 농도에 비례하게 표시하였다. 그림 5(a)에서 $CN_{0.1\text{-}1.0}$ 뿐 아니라 블랙카본의 농도가 증가할 때 구름응결핵의 농도가 가장 활성화 되는 것을 알 수 있다. 만약 블랙카본이 여전히 소수성을 띠고 있는 물질이라면 블랙카본의 증가에 따라 구름응결핵의 농도는 감소하거나 일정하여야 하지만 본 결과에서는 오히려 구름응결핵이 증가하고 있다. Moteki *et al.* (2007)은 일본 근처에서 항공측정한 블랙카본은 배출 직후 12시간이 지난 후 대부분 화학적 변환이 일어났음을 밝혔고, Kuwata *et al.*

(2009)은 지표 관측을 통해 도심지역의 블랙카본은 표면에 흡착된 유기염들에 의해 변환이 진행되며 이후 블랙카본은 구름응결핵으로 작용할 수 있음을 발표하였다. 본 논문에서 보여주고 있지는 않으나 역궤적 분석결과 그림 1의 A 지역 비행에서 관측된 에어로솔은 70% 이상이 한반도 북서쪽 대륙으로부터 이동하였으며 이 때의 블랙카본은 배출 이후 화학적 변환이 부분적으로 진행되었을 것으로 예상된다. 그림 5(b)에서는 $CN_{0.1\text{-}1.0}$과 블랙카본의 농도비에 따른 수증기량의 변화를 보여준다. 그림 5(a)의 구름응결핵의 분포와 유사하게 블랙카본과 $CN_{0.1\text{-}1.0}$이 높은 조건에서 대기 중 수증기량 역시 높게 나타나며 이는 그림 3(a)에서 연직분포가 상승 할수록 수증기량이 급격히 줄어드는 것을 볼 때 대부분 대류권 하층의

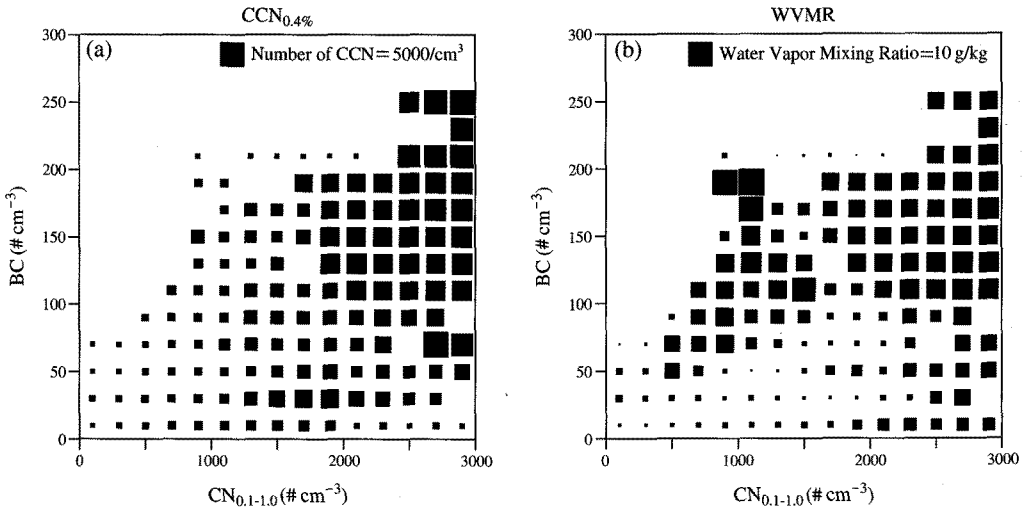

Fig. 5. (a) Number concentrations of $CCN_{0.4\%}$ (left panel) and (b) water vapor mixing ratio (right panel) with changing $CN_{0.1\text{-}1.0}$ and BC. The size of a black square is proportioned to the number of $CCN_{0.4\%}$ and water vapor mixing ratio.

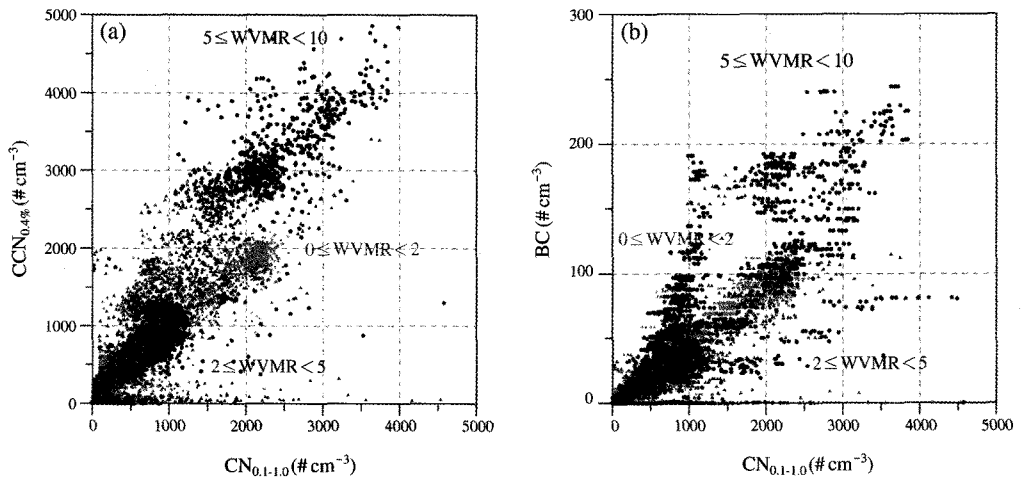

Fig. 6. (a) Correlations between $CN_{0.1\text{-}1.0}$ and $CCN_{0.4\%}$ (left panel), and (b) $CN_{0.1\text{-}1.0}$ and BC (right panel), when $0 \le WVMR < 2\ g\ kg^{-1}$, $2 \le WVMR < 5\ g\ kg^{-1}$, and $5 \le WVMR < 10\ g\ kg^{-1}$.

조건임을 짐작할 수 있다.

그림 6(a)에서는 고도에 따라 수증기량이 줄어드는 조건을 감안하여 대기 중 수증기량이 변할 때 $CN_{0.1\text{-}1.0}$과 구름응결핵의 상관관계를 살펴보았다. 수증기량이 비교적 높은 5 g kg^{-1} 이상일 때(수증기량이 2~5 g kg^{-1}인 조건 일부 포함) $CN_{0.1\text{-}1.0}$이 구름응결핵으로 좀 더 활성화되는 것을 알 수 있다. 대기 중 수분이 풍부할 때 수용성 에어로솔과 혼합된 블랙카본은 용해되거나 블랙카본의 활성화된 표면에 물 분자가 흡착하게 된다고 알려져 있다(Popovicheva *et al.*, 2008). 그림 6(b)에서 수증기량이 5 g kg^{-1} 이상의 조건에서 $CN_{0.1\text{-}1.0}$에 포함된 블랙카본 농도가 특히 높은 것을 볼 때 블랙카본의 변환 가능성을 생각해 볼 수 있으나 현재로선 명확한 증거를 찾기 어려운 상황이다. 다만, $CN_{0.1\text{-}1.0}$과 블랙카본의 농도가 동시에 높은 조건에서 풍부하게 존재하는 대기 중 수증기는 블랙카본의 변환과 구름응결핵의 형성에 일정 부분 기여할 것으로 예상된다.

3.3 대류권 상·하층 에어로솔의 구름응결핵 가능성

본 연구에서는 물성이 변한 블랙카본이 구름응결핵으로 작용할 수 있느냐에 초점을 두고 있기 때문에 배출원의 영향이 강한 대류권 하층(3 km 미만)과 장거리 이동되어 변환된 에어로솔이 많을 것으로 예상되는 대류권 상층(3 km 이상)으로 구분하여 연구를 진행하였다. 그림 7에서는 대류권 상·하층에 존재하는 $CN_{0.1\text{-}1.0}$ 중 블랙카본의 비율이 달라질 때 구름응결핵의 활성화 정도를 $CN_{0.1\text{-}1.0}$과 CCN의 기울기를 통해 살펴보았다. 이 때 전체 에어로솔 중 블랙카본의 비율인 $BC/CN_{0.1\text{-}1.0}$은 20번째, 50번째, 95번째 percentile에 해당하는 값을 기준으로 0.02, 0.05, 0.10의 범위로 나누었다. 흥미롭게도 블랙카본의 비율이 0.02 미만일 때 대류권 하층에서는 구름응결핵의 형성이 가장 낮았던 반면 상층에서는 구름응결핵의 형성이 가장 활발하게 나타났다. 블랙카본의 비율이 달

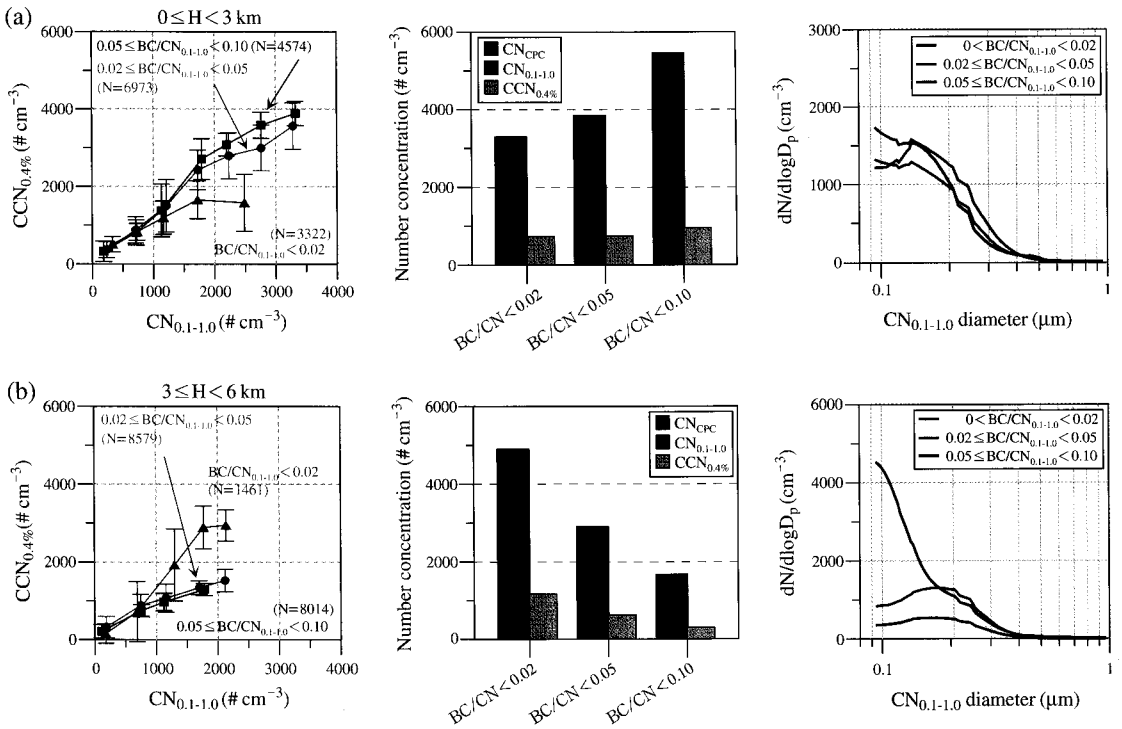

Fig. 7. (a) Relationship of $CN_{0.1\text{-}1.0}$ and $CCN_{0.4\%}$ (first panel), (b) comparison of CN_{CPC} including $CN_{0.1\text{-}1.0}$ and $CCN_{0.4\%}$ (second panel), and (c) $CN_{0.1\text{-}1.0}$ number size distributions (third panel), when $BC/CN_{0.1\text{-}1.0}<0.02$ (blue), $0.02\le BC/CN_{0.1\text{-}1.0}<0.05$ (red), and $0.02\le BC/CN_{0.1\text{-}1.0}<0.10$ (black) at low altitude (upper panel) and high altitude (lower panel).

라질 때 구름응결핵의 활성화 정도 비교는 그림 4에서 선형선을 중심으로 분리되어 나타났던 구름응결핵의 수농도와 연결하여 해석된다. 즉, 그림 4(b)에서 $CN_{0.1\text{-}1.0}$ 농도가 1,000/cm^3 이상일 때 구름응결핵 농도가 분리되어 높게 나타나는 경우는 대류권 하층에서 블랙카본 비율이 상대적으로 높을 때와 상층에서 블랙카본 비율이 낮을 때이다.

그림 7(a)의 대류권 하층에서 $CN_{0.1\text{-}1.0}$ 중 블랙카본을 0.05 이상 포함하고 있는 조건에서 에어로솔의 구름응결핵 활성화가 가장 크게 나타났으며, 이 때 $CN_{0.1\text{-}1.0}$(빨간색 막대그래프)을 포함한 CPC로 측정한 1 μm 이하에 있는 에어로솔의 수농도가 가장 높게 나타났다(검은색 막대그래프). 전체 에어로솔(CN_{CPC})의 농도가 높을수록 블랙카본의 상대적인 비율이 증가하는 것을 볼 때 대류권 하층에서는 오염원의 영향이 강할수록 블랙카본의 비중이 증가하는 것을 알 수 있다. 여기서 한 가지 주의해야 할 점은 $CN_{0.1\text{-}1.0}$을 제외한 CN_{CPC} 농도가 아무리 높아도 구름응결핵에 기여하는 정도는 모든 경우에 5% 이하라는 사실이다. 이미 여러 연구를 통해 도심지역에서 인위적인 오염원의 영향이 강할 때 블랙카본은 황산염 또는 유기화합물로 코팅되어 있음이 밝혀져 있으므로(Shiraiwa *et al.*, 2007) 축적모드에 있는 여러 에어로솔과 함께 블랙카본 역시 구름응결핵으로 작용하여 $CCN/CN_{0.1\text{-}1.0}$ 기울기의 증가에 기여했을 것으로 기대된다. 그림 7(a)의 세 번째 그래프에서 축적모드 에어로솔의 입경분포는 $BC/CN_{0.1\text{-}1.0}$ 분율이 0.02 미만일 때 0.15 μm에서 상대적으로 더 큰 피크를 보인 반면 블랙카본의 분율이 상대적으로 높을 때는 그래프의 형태가 달라지는 것으로 보아 에어로솔의 화학조성이 달라졌을 것이다.

대류권 상층에서는 그림 7(b)에서 보여주듯이 블랙카본의 비율이 0.02 미만으로 매우 낮을 때 구름응결핵의 형성이 가장 활발하다. 그림 7(b)의 세 번째 그래프에서 상층 에어로솔의 입경분포를 보면 블랙카본의 비율이 0.02 미만일 때 에어로솔의 입경이 작아질수록 수농도가 월등히 높게 나타났다. 상층에서는 에어로솔의 입경이 0.1 μm 이하로 작을지라도 절대적으로 높은 에어로솔의 수농도가 구름응결핵의 농도 증가에 기여하고 있음을 알 수 있다.

한편, 대류권 상 · 하층 공기괴에 포함된 에어로솔

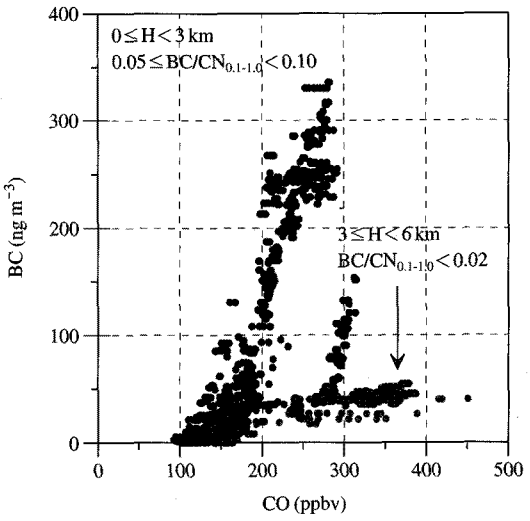

Fig. 8. Scatter plots of CO and BC. Black dots are the values having relatively high BC fraction from 0.05 to 0.10 at low altitude, and grey dots are those having small BC fraction below 0.02 in $CN_{0.1\text{-}1.0}$ at high altitude.

의 변환 정도는 그림 8과 같이 일산화탄소와 블랙카본의 질량 농도비를 통해 알 수 있다. 이 때 상층에서는 $CN_{0.1\text{-}1.0}$ 중 블랙카본의 비율이 0.02 미만인 경우와 하층에서는 블랙카본의 비율이 0.05 이상인 경우를 추출하여 구름응결핵의 활성화가 높았던 경우만을 비교하였다. 블랙카본은 대부분 화석 연료(fossil fuel)나 생물체(biomass)의 불완전 연소에 의해 발생하기 때문에 일산화탄소와 상관성이 매우 높게 나타나지만 두 물질의 체류시간은 매우 다르다. 일산화탄소의 대기 중 체류시간은 한 달 이상으로 긴 반면 블랙카본의 체류시간은 5~10일 정도이기 때문에 두 성분의 농도비를 통해 공기괴에 포함된 에어로솔의 변환 정도를 상대적으로 비교할 수 있다(Spackman *et al.*, 2008). 즉, 블랙카본과 일산화탄소의 기울기($\Delta BC/\Delta CO$)가 작을수록 에어로솔의 변환이 많이 진행된 공기괴로 추정된다. 3 km 이상의 대류권 상층에서는 일산화탄소와 블랙카본의 기울기가 0.17로 낮게 나타났으며 상관계수는 0.95로 선형 상관성이 매우 높음을 볼 때 장거리 이동을 통해 에어로솔의 변환이 계속적으로 진행되는 공기괴임을 알 수 있고, 이 때 소수성에서 친수성으로 변환된 에어로솔은 구름

응결핵으로 작용할 수 있게 된다. 반면 대류권 하층에서는 기울기가 1.00으로 높았으나 상관계수는 0.65로 낮게 나타났다. 그림 8의 블랙카본의 비율이 높을 때(검은점)는 대부분 블랙카본의 비율이 낮을 때(회색점)에 비해 상대적으로 오염원(fresh emission)의 영향이 강한 공기괴일 것으로 예상이 되지만, 대류권 하층에서 일산화탄소가 300 ppbv일 때 선형 방정식에서 벗어나 존재하는(150 ng m^{-3} 이하의) 블랙카본을 볼 때 일부 변환된 에어로솔이 포함될 가능성을 배제할 수 없다. 그럼에도 불구하고 대류권 하층에서는 블랙카본이 많을수록 황산염을 비롯한 수용성 에어로솔의 농도가 높기 때문에 이와 같은 이유로 대류권 상층에 비해 구름응결핵이 증가했을 것으로 여겨진다.

4. 요약 및 결론

중국의 산업화와 함께 화석연료의 사용량 증가로 블랙카본의 농도는 지속적으로 증가하는 추세에 있으며, 현재 기후변화와 관련하여 동아시아 지역에서 블랙카본이 구름 형성에 미치는 영향을 평가하는 것은 매우 중요한 문제로 대두되고 있다. 본 연구에서는 동아시아 지역을 수차례 비행한 PACDEX 캠페인의 항공측정 자료를 이용하여 블랙카본을 포함한 에어로솔이 구름 형성에 미치는 영향을 살펴보았다.

인위적인 오염원의 영향이 강한 축적모드 에어로솔은 구름응결핵과 0.88의 강한 양의 상관관계를 보이고 있으므로 대부분 흡습 성장이 가능한 수용성 물질로 구성되었을 것으로 여겨진다. 전체 $CN_{0.1\text{-}1.0}$ 중 약 10%를 차지하는 블랙카본 역시 구름응결핵과 꽤 높은 상관관계를 보였으나 현재의 관측 자료만으로는 단순히 황산염을 비롯한 에어로솔과 블랙카본이 같이 존재하는 것인지, 아니면 실제로 친수성으로 물성이 변한 블랙카본이 구름응결핵으로 작용하고 있는 것인지에 대해서는 정량적으로 밝히기 어려운 상황이다. 그렇지만 대류권 하층에서 축적모드 에어로솔의 농도가 증가할 때 블랙카본의 비율이 증가하고 이 때 구름응결핵의 활성화가 크게 일어나는 것을 볼 때 대기 중 수분이 풍부한 조건에서 변환된 블랙카본이 구름응결핵으로 함께 작용했을 것으로 추정된다. 대류권 상층에서는 $CN_{0.1\text{-}1.0}$ 중 블랙카본의 비율이 가장 낮을 때 구름응결핵의 형성이 가장 활발했으며 이는 에어로솔의 변환이 진행된 공기괴에서 친수성으로 변환된 에어로솔과 함께 0.1 μm 이하에 존재하는 에어로솔이 구름응결핵으로 활성화 된 것으로 분석된다.

본 연구에서 블랙카본의 구름응결핵 가능성에 대해서는 아직까지 명확한 근거를 찾기 어려운 상태이나 항공관측 자료가 매우 귀한 현실에서 국내에서는 최초로 실험실 규모가 아닌 실제 대기에서 장거리 이동하는 블랙카본의 구름응결핵 가능성을 제시하는 첫 시도로서 연구의 가치가 있을 수 있다. 블랙카본이 구름응결핵으로 작용하기 위해서는 소수성에서 친수성으로 초기의 물성이 바뀌고 입자의 크기 또한 성장해야 한다. 그러므로 향후 블랙카본에 의한 구름응결핵 형성 과정을 살펴보기 위해서는 구름응결핵의 측정과 함께 블랙카본의 코팅 정도를 직접 측정하고, 축적모드 에어로솔의 화학조성을 파악하여야 하며, 수분 증가에 따른 에어로솔의 입경분포 변화를 동시에 관측할 수 있어야 한다. 또한 에어로솔의 물리적·화학적 변환 과정은 시간의 흐름에 따라 공기괴가 이동하면서 일어나는 현상이므로 항공 관측시 공기괴의 이동성을 고려하여 연구가 진행되어야 한다.

감사의 글

이 연구는 기상청 기후변화 감시·예측 및 국가정책지원 강화사업(과제번호: RACS 2010-1009)의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

Albrecht, B.A. (1989) Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness, Science, 245, 1227-1230.

Andreae, M.O. and D. Rosenfeld (2008) Aerosol-cloud-precipitation interaction: Part I. The nature and sources of cloud-active aerosols, Earth Sci. Rev., 89, 13-41.

Bahreini, R., J.L. Jimenez, J. Wang, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, J.T. Jayne, and D.R. Worsnop (2003) Aircraft-based aerosol size and composition measurements during ACE-Asia using Aerodyne aerosol mass spectrometer, *J. Geophys. Res.*, 108, D23, 8645, doi:10.1029/2002JD003226.

Baumgardner, D., R. Subramanian, C. Twohy, J. Stith, and G.

Kok (2008) Scavenging of black carbon by ice crystals over the nothern Pacific, Geophys. Res. Lett., 35, L22815, doi:10.1029/2008GL035764.

Bond, T.C., E. Bhardwaj, R. Dong, R. Jogani, S. Jung, C. Roden, D.G. Streets, and N.M. Trautmann (2007) Historical emissions of black and organic carbon aerosol from energy-related combustion, 1850-2000, Global Biogeochem. Cycl., 21, GB2018, doi:10.1029/2006GB002840.

Cai, Y., D.C. Montaguea, W. Mooiweer-Bryana, and T. Deshler (2008) Performance characteristics of the ultra high sensitivity aerosol spectrometer for particles between 55 and 800 nm: Laboratory and field studies. J. Aerosol Sci,. 39, 759-769.

Cozic, J., S. Mertes, B. Verheggen, D.J. Cziczo, S.J. Gallavardin, S. Walter, U. Baltensperger, and E. Weingartner (2008) Black carbon enrichment in atmospheric ice particle residuals observed in lower tropospheric mixed phase clouds, J. Geophys. Res., 113, D15209, doi:10.1029/2007JD009266.

Dusek, U., G.P. Frank, L. Hildebrandt, J. Curtius, J. Schneider, S. Walter, D. Chand, F. Drewnick, S. Hings, D. Jung, S. Borrmann, and M.O. Andreae (2006) Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles, Science, 312, 1375-1378.

Gysel, M., S. Nyeki, E. Weingartner, U. Baltensperger, H. Giebl, R. Hitzenberger, A. Petzold, and C.W. Wilson (2003) Properties of jet engine combustion particles during the PartEmis experiment: Hygroscopicity at subsaturated conditions, Geophys. Res. Lett., 30, doi:10.1029/2003GL016896.

Huebert, B.J., T. Bates, P.B. Russell, G. Shi, Y.J. Kim, K. Kawamura, G. Carmichael, and T. Nakajima (2003) An overview of ACE-Asia: Strategies for quantifying the relationship between Asian aerosols and their climatic impacts, J. Geophy. Res., 108, D23, 8633, doi:10.1029/2003JD003550.

Kärcher, B., O. Möhler, P.J. DeMott, S. Pechtl, and F. Yu (2007) Insights into the role of soot aerosols in cirrus cloud formation, Atmos. Chem. Phys., 7. 4203-4227.

Khalizov, A.F., R. Zhang, D. Zhang, H. Xue, J. Pagels, and P.H. McMurry (2009) Formation of highly hygroscopic soot aerosols upon internal mixing with sulfuric acid vapor, J. Geophys. Res., 114, D05208, doi:10.1029/ 2008JD010595.

Kim, B.-G. and T.-Y. Kwon (2006) Aerosol indirect effect studies from the ground-based remote sensings, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 22(2), 235-247. (in Korean with English abstract)

Kuwata, M., Y. Kondo, and N. Takegawa (2009) Critical condensed mass for activation of black carbon as cloud condensation nuclei in Tokyo, J. Geophys. Res., 114, D20202, doi:10.1029/2009JD012086.

Lammel, G. and T. Novakov (1995) Water nucleation properties of carbon black and diesel soot particles, Atmos. Environ., 29, 813-823.

Laursen, K.K., D.P. Jorgensen, G.P. Brasseur, S.L. Ustin, and J.R. Huning (2006) HIAPER: The next generation NSF/NCAR research aircraft, Bull. Am. Meteorol. Soc., 87, 896-909, doi:10.1175/BAMS-87-7-896.

Liu, W., S.L. Kaufman, B.L. Osmondson, G.J. Sem, F.R. Quant, and D.R. Oberreit (2006) Water-based condensation particle counters for environmental monitoring of ultrafine particles, J. Air & Waste Manage. Assoc., 56(4), 444-455.

Lohmann, U., J. Feichter, J. Penner, and R. Leaitch (2000) Indirect effect of sulfate and carbonaceous aerosols: A mechanistic treatment, J. Geophys. Res., 105, 12193-12206.

Mikhailov, E.F., S.S. Vlasenko, I.A. Podgorny, V. Ramanathan, and C.E. Corrigan (2006) Optical properties of soot-water drop agglomerates: An experimental study, J. Geophys. Res., 111, D07209, doi:10.1029/2005JD006389.

Moteki, N., Y. Kondo, Y. Miyazaki, N. Takegawa, Y. Komazaki, G. Kurata, T. Shirai, D.R. Blake, T. Miyakawa, and M. Koike (2007) Evolution of mixing state of black carbon particles: Aircraft measurements over the western Pacific in March 2004, Geophys. Res. Lett., 34, L11803, doi:10.1029/2006GL028943.

Popovicheva, O.B., N.M. Persiantseva, V. Tishkova, N.K. Shonija, and N.A. Zubareva (2008) Quantification of water uptake by soot particles, Environ. Res. Lett., 3, doi:10.1088/1748-9326/3/2/025009.

Roberts, G. and A. Nenes (2005) A continuous-flow streamwise thermal gradient CCN chamber for airborne measurements, Aerosol Sci. Technol., 39, 206-221, doi:10.1080/027868290913988.

Schwarz, J.P., R.S. Gao, D.W. Fahey, D.S. Thomson, L.A. Watts, J.C. Wilson, J.M. Reeves, M. Darbeheshti, D.G. Baumgardner, G.L. Kok, S.H. Chung, M. Schulz, J. Hendricks, A. Lauer, B. Kärcher, J.G. Slowik, K.H. Rosenlof, T.L. Thompson, A.O. Langford, M. Loewenstein, and K.C. Aikin (2006) Single-particle measurements of midlatitude black carbon and light-scattering aerosols from the boundary

layer to the lower stratosphere, J. Geophys. Res., 111, D16207, doi:10.1029/2006JD007076.

Shiraiwa, M., Y. Kondo, N. Moteki, N. Takegawa, Y. Miyazaki, and D.R. Blake (2007) Evolution of mixing state of black carbon in polluted air from Tokyo, Geophys. Res. Lett., 34, L16803, doi:10.1029/2007GL029819.

Spackman, J.R., J.P. Schwarz, R.S. Gao, L.A. Watts, D.S. Thomson, D.W. Fahey, J.S. Holloway, J.A. de Gouw, M. Trainer, and T.B. Ryerson (2008) Empirical correlations between black carbon aerosol and carbon monoxide in the lower and middle troposphere, Geophys. Res. Lett., 35, L19816, doi:10.1029/2008GL035237.

Stith, J.L., V. Ramanathan, W.A. Cooper, G.C. Roberts, P.J. DeMott, G. Carmichael, C.D. Hatch, B. Adhikary, C.H. Twohy, D.C. Rogers, D. Baumgardner, A.J. Prenni, T. Campos, RuShan Gao, J. Anderson, and Y. Feng (2009) An overview of aircraft observati ons from the Pacific Dust Experiment campaign, J. Geophys. Res., 114, D05207, doi:10.1029/2008-JD010 924.

Takami, A., T. Miyoshi, A. Shimono, N. Kaneyasu, S. Kato, Y. Kajii, and S. Hatakeyama (2007) Transport of anthropogenic aerosols from Asia and subsequent chemical transformation, J. Geophys. Res., 112, D22S31, doi:10.1029/2006JD008120.

Twomey, S. (1974) Pollution and the planetary albedo, Atmos. Environ., 8, 1251-1256.

Twomey, S. (1977) The influence of the shortwave albedo of clouds, J. Atmos. Sci., 34, 1149-1152.

Zhang, D. and R. Zhang (2005) Laboratory investigation of heterogeneous interaction of sulfuric acid with soot, Environ. Sci. Technol., 39, 5722-5728.

Zhang, R., A.F. Khalizov, J. Pagels, D. Zhang, H. Xue, and P.H. McMurry (2008) Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing, Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 105, 10291-10296.