

짙은 황사와 연무가 공존한 대기의 에어러솔 특성 - 2009년 3월 15~17일 -

The Aerosol Characteristics in Coexistence of Asian Dust and Haze during 15~17 March, 2009 in Seoul

이해영* · 김승범 · 김수민 · 송승주 · 전영신

국립기상연구소 황사연구과

(2010년 10월 6일 접수, 2010년 11월 23일 수정, 2011년 1월 13일 채택)

Haeyoung Lee*, Seung-Bum Kim, Sumin Kim, Seungjoo Song and Youngsin Chun

Asian Dust Research Laboratory, National Institute of Meteorological Research

(Received 6 October 2010, revised 23 November 2010, accepted 13 January 2011)

Abstract

The variation of the physicochemical properties of atmospheric aerosols in coexistence of the heavy Asian Dust and Haze observed from 15th to 17th March 2009 in Seoul was scrutinized through the mass and ion concentration observations and synoptic weather analysis. Although the ratio of PM1.0/PM10 was constant at 0.3 (which is typical during Asian Dust period in Korea) during the measurement period, both PM10 and PM1.0 mass concentrations were 3~6 times and 2~4 times higher than that of clear days, respectively. Water-soluble ion components accounted for 30~50% of PM10 and 50~70% of PM1.0 mass concentration. One of the secondary pollutants, NO₃⁻ was found to be associated with Ca²⁺ and Na⁺ in coarse mode indicating that the aerosol derived from natural source was affected by anthropogenic pollutants. While the acidity of the aerosols increased in fine mode when the stagnation of weather patterns was the strongest (March 16th), the alkalinity increased in coarse mode when new air masses arrived with a southwestern wind after ending a period of stagnation (March 17th). In the selected case, SOR (Sulfur Oxidation Ratio, $n\text{SO}_4^{2-}/[n\text{SO}_4^{2-}+n\text{SO}_2]$) and NOR (Nitrogen Oxidation Ratio, $n\text{NO}_3^-/[n\text{NO}_3^-+n\text{NO}_2]$) values of ion components were higher than the general values during Asian Dust period. These results imply that dust aerosols could be mixed with pollutants transported from China even in heavy Asian Dust cases in Korea.

Key words : Asian Dust, Haze, Pollutants, Physicochemical characteristics, Synoptic weather condition

1. 서 론

황사는 몽골과 중국 북부에 걸친 고비사막, 내몽골

의 건조지대, 황토고원, 만주 등에서 발생하여 장거리 이동을 통해 수송되는 현상으로 이미 알려진 바와 같이 인체와 동식물에 악영향을 미친다(추장민 등, 2003). 연무는 육안으로 볼 수 없는 대단히 미세한 건조된 입자가 수없이 대기 중에 떠 있어서 대기가 젖 빛으로 흐려져 보이는 현상을 일컬으며 시정이 1 km

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-6712-0416, E-mail : leehy80@korea.kr

미만이 되는 상태를 말한다. 자연에서 기인한 먼지가 공기 중에 섞여 나타나기도 하나 도시나 공업지대에서는 공장이나 주택 등의 굴뚝에서 나오는 연기와 자동차 배기가스, Biomass burning (이하, 생체 소각) 등 인간 활동에 따른 오염물질에 의해 발생하는 경우가 많은 것으로 알려져 있다(김광식 등, 1992).

우리나라에 발생하는 황사와 연무의 특징에 대한 선행연구들을 살펴보면, 황사는 850hPa의 하층 경압 불안정(baroclinic instability)이 강풍을 유도해 발원에서 수송까지의 영향을 미치는 뚜렷한 종관 현상으로(Chun *et al.*, 2001), 황사의 수송과 확산은 황사 발생과 연관된 저기압의 뒤를 따르는 고기압의 위치, 발달 정도, 그리고 이동속도에 따른 기류의 방향과 풍속에 영향을 받는다(Lee, 1993). 또한 강풍과 함께 건조한 대기가 유입되어 습도가 낮아진다(Zhang and Iwasaka, 1999). 입자들의 크기분포는 짙은 황사일수록 조대입자(1.0~10 μm)가 증가하는 반면(Wang *et al.*, 2005a; Chun *et al.*, 2003), 1.0 μm 이하의 입자들은 거의 증가하지 않는다(Zhang and Carmichael, 1999). 따라서, 전체 질량농도 중 미세입자들이 차지하는 비율은 낮은 것으로 알려져 있다(Cheng *et al.*, 2005). 일반적인 황사 때 화학 특성은 전체 질량 중 이온이

차지하는 비율이 낮아지며(Wang *et al.*, 2005b) 토양에서 기원된 Ca^{2+} 의 증가를 보인다(Shin *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2005a).

연무는 한반도가 직·간접적으로 고기압의 영향을 받는 경우에 발생하며(Jo and Kim, 2010), 주로 서풍이 불어 인천 서쪽 연안의 공업지대나 중국에서 발생하는 대기오염물질의 수송이 일어나기도 한다(Shin *et al.*, 2007). 일반적으로 연무를 생기게 하는 경우에는 바람이 약하고 역전층이 존재하는 등 하층대기가 안정된 기상조건하에 있기 때문에 황산화물이나 질소산화물 등의 지상농도가 높아지기 쉽다(김광식 등, 1992). 연무 때는 미세입자(<1 μm)의 수농도가 증가하고 조대입자(>1 μm)의 수농도는 감소한다(Chun *et al.*, 2003). 서울에서 관측된 짙은 연무의 경우 이차오염물질인 NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} 가 맑은 날에 비해 4~6배 이상 증가했으며, 타 지역으로부터 생체 소각의 영향으로 K^+ 가 높아졌다(Kang *et al.*, 2004).

이렇듯 황사와 연무는 기본적으로 전혀 다른 기상 시스템에 의해 발생하기 때문에 이 두 현상이 동시에 관측되기란 쉽지 않다. 특히 이들 입자의 물리·화학 특성은 명확히 다르다. 그러나 최근 황사 때에도 연무 때 나타나는 미세입자와 오염물질의 증가 등의

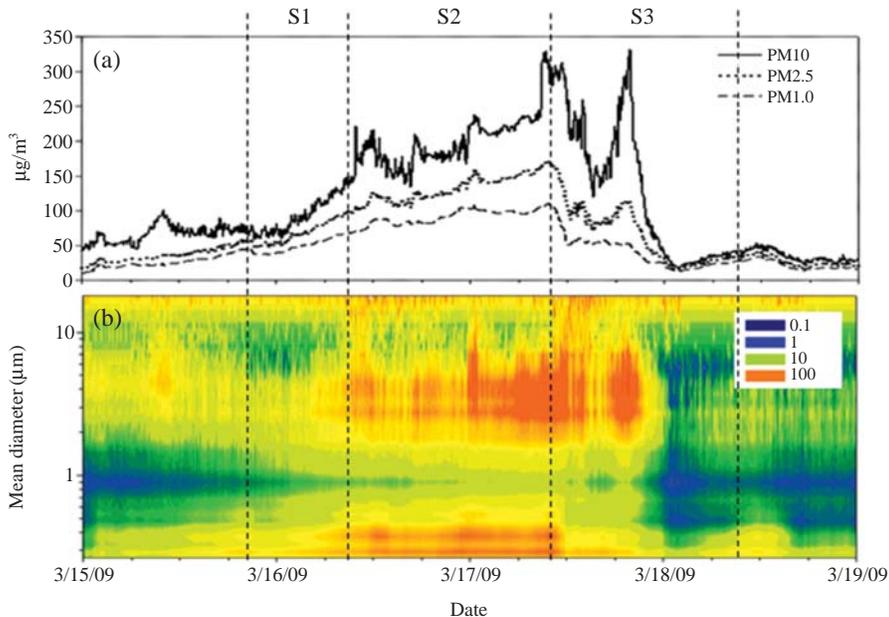


Fig. 1. (a) Mass ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) and (b) Volume concentrations ($\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$) observed by Environmental Dust Monitor on 15~19 March, 2009 in Seoul.

특성이 관측되고 있는데 서울에서는 이차오염물질이 증가했고(Choi *et al.*, 2001), 청정 지역인 제주에서도 미세먼지의 질량농도와 이온농도가 증가했다(Kim *et al.*, 2007). 선행연구들은 이 현상에 대한 원인을 공기 이동경로 분석(trajjectory analysis)을 통해 황사가 장거리 이동되는 과정에서 오염 지역을 거쳤기 때문으로 해석하였다(Lin *et al.*, 2004; Choi *et al.*, 2001; Kim and Park, 2001). 또한 이들은 주로 옅은 황사 때를 중심으로 관측된 것이다. 이와 반대로 중국에서는 짙은 황사가 옅은 황사 때보다 오염물질의 농도가 낮아진다는 연구가 있었으며(Wang *et al.*, 2005a), 이러한 이유를 강한 풍속으로 혼합고가 높아져 확산이 더 잘 일어나기 때문으로 보았다(Xu *et al.*, 2004). 국내의 경우 황사 시 오염물질의 증가에 대한 여러 연구가 진행되어 왔으나 짙은 황사 때 이들이 증가한 사례는 미비하다.

본 연구에서는 기사자료(記事)를 바탕으로 황사와 연무가 동시 관측된 2009년 3월 15~17일의 사례를 집중 분석하였다. 기상 기사자료란 각 지역의 기상 관측소에서 관측자가 목측(目測, naked-eye observation)으로 기상현상을 판별하여 표기하는 것으로 황사는 ☁, 연무는 ∞, 그리고 박무(습도 80% 이상 90% 이하일 때의 연무현상)는 =로 나타낸다. 선정된 짙은 황사 사례는 백령도($534 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 천안($517 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 강화($454 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 등을 포함한 경기도, 강원도, 충청남북도, 경상북도 지방에 황사주의보($400 \mu\text{g}/\text{m}^3 \leq \text{PM}_{10} \leq 800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2시간 이상 지속될 것으로 예상될 때)가 발령되었다. 발원지인 몽골과 중국북부 사막에서 황사의 발원이 관측된 이후 33시간 뒤인 3월 15일 23시 15분경에 백령도에서 황사가 관측되었다. 이후 한반도 내에서 황사 관측은 52시간 40분 동안 지속되었으며 같은 기간 동안 연무현상도 관측되었다. 서울에 설치된 입자계수기(Environmental Dust Monitor, 모델 EDM#365, Grimm Co., Germany)에서는 PM_{10} 최대 농도가 $340 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{1.0}$ 은 $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 나타

냈으며(그림 1(a)) 부피농도는 조대입자($\text{PM}_{10-1.0}$)와 미세입자($\text{PM}_{1.0}$)가 증가하여 황사와 연무의 특성을 동시에 보였다(그림 1(b)). 본 사례를 중심으로 서울에서 짙은 황사와 연무가 동시 관측된 날의 기상특성과 대기 에어로솔의 물리·화학 특성을 분석하였다.

2. 연구방법

실험은 서울시 종로구 송월동($37^\circ 34'17''\text{N}$, $126^\circ 57'57''\text{E}$)에 있는 서울황사감시센터에서 2009년 3월 15~17일에 수행되었다. 실험 장비로 사용된 MOUDI(Micro Orifice Uniform Deposit Impactor)는 $18 \mu\text{m}$ 이상과 $0.056 \mu\text{m}$ 이하 입자크기를 총 10개의 범위로 나누어 입경별 입자를 채집할 수 있으며, 30LPM으로 일정하게 대기를 흡입하도록 설치되었다. MOUDI 필터(Zeffluor PTFE 47mm, pore size $2.0 \mu\text{m}$)를 샘플링 전후 각각 24시간 동안 30~40%의 환경에서 건조한 후 10^{-6}g 까지 측정되는 미량저울로 무게를 재어 질량농도를 구하였다. 필터에 포집된 입자는 메탄올 1mL과 3차 증류수 19mL로 용출하여 이온크로마토그래피(DIONEX, 모델 DX-500, USA)로 음이온 3종(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), 양이온 5종의 성분(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})을 분석하였다. 샘플링 시간 및 각 샘플링 시간 동안의 평균 온도, 습도, 풍속과 시정을 표 1에 제시하였다. 맑은 날 시료는 2009년 3월에 사례기간을 전후로 포집한 시료 3개를 평균하여 구하였으며, 기간은 3월 6~7일, 10~11일, 24~25일로 24시간 포집하였다. 표 2에는 3월 15~17일 사이의 서울에서 관측된 황사와 연무현상의 지속시간을 제시하였다.

3. 종관 기상 특징

본 연구에 선정된 사례에서 황사는 3월 14일 몽골과 중국 북부 사막에 지상 저기압이 발달하면서 기

Table 1. Sample information and meteorological condition.

Sample name	Sampling period	Temp. (°C)	Hum. (%)	W.S. (m/s)	Visi. (km)
Clear	11:00~11:00	1.5	40	3.3	17
S1 (Haze)	3/15 20:00~3/16 8:00	7.3	75	4.2	6
S2 (AD+Haze)	3/16 8:00~3/17 8:00	8.0	77	2.9	3
S3 (AD+Haze)	3/17 8:00~3/18 8:00	14.9	56	4.3	8

Table 2. Asian dust and haze observations for the period of March 15~17 2009 in Seoul. The symbols ☐ and ∞ denote Asian dust and haze phenomena, respectively. The numbers represents the local standard time.

Date	Naked eyes observation
March 15, 2009	∞ 1830-2040.
March 16, 2009	☐ 0820-☐ ⁰ 0900-☐ ⁰ 1200-☐ ⁰ 1500-☐ ⁰ 1800-☐ ¹ 2100-☐ ¹ 2400- ∞ 1105-∞ ⁰ 1200-∞ ⁰ 1500-∞ ⁰ 1800-2040. =0115-= ⁰ 0300-= ⁰ 0600-= ⁰ 0900-1105. =2040-= ¹ 2100-= ² 2400-
March 17, 2009	-☐-☐ ¹ 0300-☐ ¹ 0600-☐ ⁰ 0900-☐ ⁰ 1200-☐ ⁰ 1500-☐ ⁰ 1800-2050. ∞ 0906-∞ ⁰ 1200-∞ ⁰ 1500-∞ ⁰ 1800-∞ ⁰ 2100-2250. -=-= ² 0300-= ² 0600-= ¹ 0900-0906.

압경도력이 강화되어 강한 바람에 의해 발원하였으며, 이후 저기압 후면을 따라 중국 중부와 남부지역을 거쳐 한반도 서해상부터 유입되었다. 3월 15일 황사 유입 전, 캄차카 반도 부근에 상층 기압능이 강화되어 전체 기압계의 흐름을 저지하였으며, 이동성 고압대는 중국 남서부부터 한반도 남쪽까지 자리 잡아 서풍을 유도하였다. 이로 인해 화중·남에 기인한 연무현상이 한반도에서 관측되기 시작했으며 같은 날 밤늦게 황사가 유입되어 두 현상이 동시에 관측되었다(그림 2(a)~(c)). 15일 시작된 정체현상은 16일과 17일 오전까지 이어졌으며 기단은 지속적으로 화중·남을 거쳐 유입되었다(그림 2(d)~(f)). 그러나 17일 오후 상층 기압능이 약화되면서 정체현상이 풀렸고(그림 2(g)~(i)), 이때 상층의 황사가 남서풍에 의해 다시 우리나라로 유입된 것으로 판단되었다(그림 3). 후에 풍계는 남풍으로 바뀌면서 황사와 연무현상이 사라졌다(그림 2(g)~(i)).

이런 상층 시스템의 특성으로 관측기간 동안 고농도 PM10 peak가 두 번 나타났는데, 첫 번째는 S2, 두 번째는 S3기간 동안 나타났었다(그림 1(a)). S2기간 동안 나타난 peak의 경우 정체현상으로 인한 지속적인 유입 및 누적으로 인한 것이며, 미세입자의 증가 또한 뚜렷하나 S3의 경우 앞서 서술했듯이 정체현상이 풀리면서 상층의 황사가 유입되어 순간적으로 농도가 증가하여 관측된 peak이다. 반면, 풍계가 바뀌면서 연무현상이 약해졌기 때문에 미세입자의 농도는 S2에 비해 높지 않았다. 이 두 시료에 대한 기상조건도 달랐는데, S2기간 동안 풍속이 가장 약하고 습도가 높았으며 S3기간 동안 다시 풍속이 강해지고, 습도가 낮아졌다(표 1).

4. 결과 및 토의

4.1 에어러솔의 물리·화학 특성

표 3에 MOUDI로 포집한 PM10과 PM1.0의 질량 농도와 이온농도를 제시하였다. 사례기간(3월 15~17일) 동안 질량농도는 맑은 날(Clear)에 비해 PM10은 3~6배, PM1.0은 2~4배 증가했다. PM1.0/PM10의 비율은 맑은 날에 0.5였으나 사례 시에는 조대입자가 증가하면서 그 비율이 0.3으로 낮아졌다.

총 질량 중 수용성 이온들이 차지하는 비율(TI/TM: 전체질량 중 이온이 차지하는 비율, 이하 이온 차지 비율)은 맑은 날에 비해 PM10은 1.5배, PM1.0은 1.2~1.4배 증가해 황사일 때 맑은 날에 비해 이온 차지 비율이 낮아진다는 선행결과와 상반된 특성을 보였다(Wang *et al.*, 2005b). 반면, 같은 사례기간에도 S3는 S1과 S2에 비해 그 값이 낮고 맑은 날 시료와 비슷한 값을 나타냈다. 더불어 8종의 수용성 이온들은 맑은 날보다 증가했는데 이 중 이차오염물질(NO₃⁻, SO₄²⁻와 NH₄⁺)은 1.5~10배 이상, 황사 지표자로 알려진 Ca²⁺는 2~9배 이상 증가했다.

사례기간 동안 입경에 따른 주요 이온은 조대입자(PM10-1.0) 구간에서는 Ca²⁺와 Na⁺가 각각 총 양이온의 20~60%와 20~40%, NO₃⁻가 총 음이온의 50~70%를 차지하여 주요 이온으로 나타났다. 반면 미세입자(PM1.0) 구간에서는 양이온 중 NH₄⁺가 80~90%, 음이온 중 NO₃⁻와 SO₄²⁻가 각각 20~50%와 40~70%를 차지하면서 이차오염물질이 우세한 특성을 보였다. 이는 질은 황사 시 이차오염물질의 농도가 낮았던 선행결과와 상반된다(Kim *et al.*, 2007). 주요 음이온 성분인 NO₃⁻는 PM1.0/PM10 비율을 통해 맑은 날(Clear)에는 일반적으로 미세입자 구간에 분

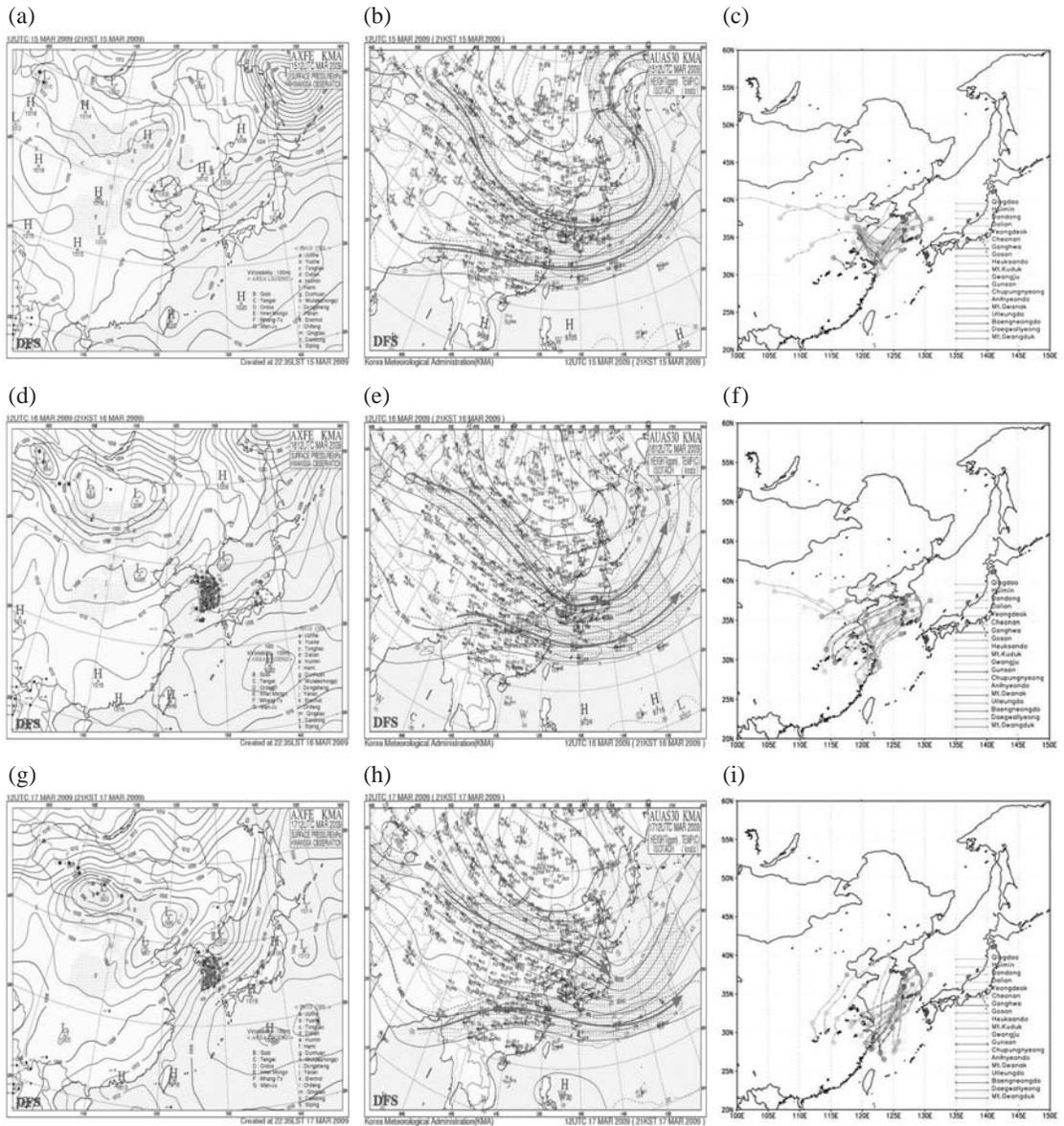


Fig. 2. Synoptic surface (left), 300 hPa (middle) weather charts and back trajectories (right) on 15 (a~c), 16 (d~f) and 17 (g~i) March 2009.

포하였으나 사례기간에는 미세입자와 조대입자 구간 모두에서 관측되었다.

4.1.1 이차오염물질의 특성

양이온과 음이온의 비를 통해 대기 에어로졸들의 산도와 이온간의 결합관계를 유추하기 위하여 식(1)과 같이 질량농도를 당량농도로 환산하였으며, 그 결

과를 그림 4(a)에 제시하였다.

$$\begin{aligned} &\text{Cation microequivalents } (\mu\text{eq}/\text{m}^3) \\ &= \text{Na}^+/23 + \text{NH}_4^+/18 + \text{K}^+/39 + \text{Mg}^{2+}/12 + \text{Ca}^{2+}/20 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{Anion microequivalents } (\mu\text{eq}/\text{m}^3) \\ &= \text{Cl}^-/35.5 + \text{NO}_3^-/62 + \text{SO}_4^{2-}/48 \end{aligned} \quad (1)$$

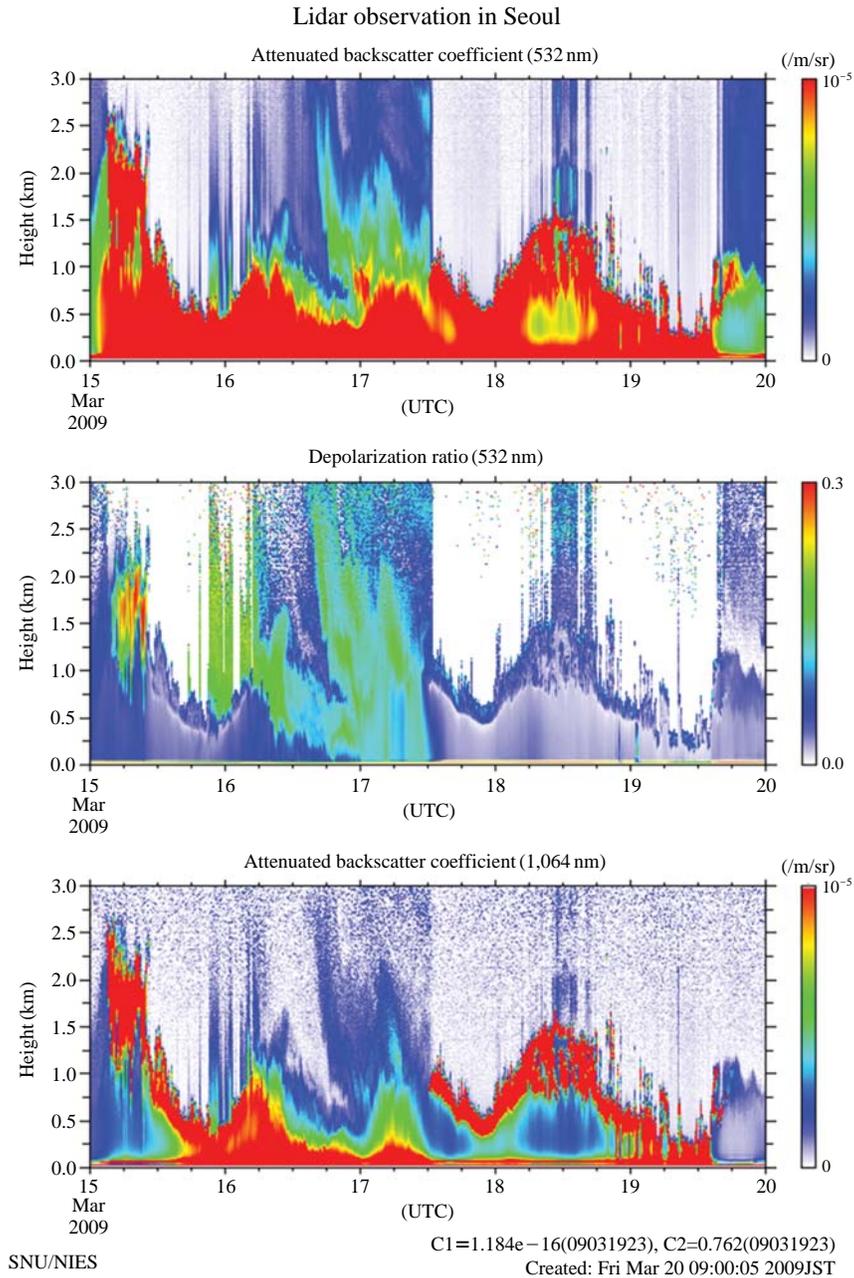


Fig. 3. LIDAR observations for the period of March 15~20, 2009 in Seoul (Seoul National University).

맑은 날(Clear)과 S1은 양이온과 음이온이 1:1의 비율을 보였고, S2에서는 미세입자 구간에서 음이온의 농도가, S3에서는 조대입자 영역에서 양이온의 농도가 더 높게 측정되어 산도는 S2의 미세입자 영역

에서 가장 높은 것으로 나타났다(그림 4(a)).

S2의 미세입자 영역에서 음이온이 과대평가된 때에는 미세입자(PM1.0) 전체질량의 50~65%를 차지하는 이차오염물질의 결합과 관련이 있다. 이차오염

Table 3. Mass concentration and Ion concentrations for each sample ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Sample name	PM	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	TI/TM ^b	
Clear (C.V. ^a)	28 (0.2)	0.8 (0.7)	2.7 (0.4)	3.1 (0.6)	0.6 (0.5)	1.5 (0.3)	0.2 (0.4)	0.1 (0.4)	0.6 (0.5)	0.3	
S1 (Haze)	PM10	90	3.6	17.7	8.3	3.0	6.9	0.5	0.4	1.5	0.5
S2 (AD+Haze)		173	4.2	34.1	19.4	3.3	10.1	1.0	0.7	5.3	0.5
S3 (AD+Haze)		97	1.5	9.0	10.9	2.0	3.3	0.4	0.4	4.3	0.3
Clear (C.V.)	13 (0.1)	0.4 (1.3)	2.0 (0.4)	2.5 (0.6)	0.3 (0.8)	1.3 (0.3)	0.1 (0.3)	0.0 (0.6)	0.2 (0.7)	0.5	
S1 (Haze)	PM1.0	29	0.9	5.8	6.3	0.2	4.6	0.3	0.0	0.0	0.6
S2 (AD+Haze)		51	1.1	14.1	11.2	0.3	6.4	0.6	0.0	0.0	0.7
S3 (AD+Haze)		24	0.1	2.4	6.6	0.2	3.0	0.3	0.0	0.1	0.5
C (Clear)		0.5	0.5	0.7	0.8	0.5	0.9	0.8	0.3	0.3	
S1 (Haze)	PM1.0	0.3	0.2	0.3	0.8	0.1	0.7	0.6	0.0	0.0	
S2 (AD+Haze)	/PM10	0.3	0.3	0.4	0.6	0.1	0.6	0.6	0.0	0.0	
S3 (AD+Haze)		0.3	0.1	0.3	0.6	0.1	0.9	0.7	0.1	0.0	

C.V.^a: Coefficient of Variation=Standard deviation/AverageTI/TM^b: Sum of total ion/Sum of total mass

물질 중 NH₄⁺의 기원인 NH₃는 대기로 배출되면, NH₄HSO₄나 (NH₄)₂SO₄로 먼저 결합되며, 결합되고 남은 NH₃가 HNO₃와 결합해 NH₄NO₃의 형태로 존재한다 (Robarge *et al.*, 2002; Koutrakis *et al.*, 1992). 실제 본 실험에서 관측한 NH₄⁺와 위의 형태로 결합될 것을 가정하여 계산한 NH₄⁺를 구하여 비교하였다(그림 4(b)). 그 계산식은 아래와 같으며 질량농도를 이용하여 구하였다(Chow *et al.*, 1996):

$$\begin{aligned} \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{HSO}_4 &= 0.29 \text{NO}_3^- + 0.192 \text{nss} - \text{SO}_4^{2-} \\ \text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 &= 0.29 \text{NO}_3^- + 0.38 \text{nss} - \text{SO}_4^{2-} \end{aligned} \quad (2)$$

미세입자 영역에서 NH₄⁺계산값(Calculated NH₄⁺)과 NH₄⁺관측값(Observed NH₄⁺)을 비교한 결과 맑은 날 사례(Clear)와 S1, S3에서는 주로 NH₄NO₃와 NH₄SO₄의 형태로 관측되었다. 그러나 S2의 경우 NH₄⁺관측값은 NH₄⁺계산값의 농도보다 낮은 값을 보여 본 연구에서 측정하지 않은 H⁺가 산도에 기여했을 가능성을 보였다. S2의 포집 당시 대기는 정체현상이 지속되면서 연무로 인한 황산(H₂SO₄)이나 질산(HNO₃)이 누적되어 이에 영향을 미쳤을 것으로 사료된다. 따라서 이는 S2샘플에서의 미세입자 영역에서 음이온의 과대평가된 이유를 잘 설명한다고 볼 수 있다.

관측기간 동안 조대입자 영역에서 NH₄⁺관측값의

농도가 낮고 NH₄⁺계산값이 높게 나타난 것은, NO₃⁻, SO₄²⁻가 NH₄⁺가 아닌 다른 물질과 결합하였음을 암시하며 앞서 언급한 전체 당량 양·음이온의 비율 1:1로 나타내는데 기여했을 것으로 판단된다. 이는 조대입자에는 양이온 중 Ca²⁺과 Na⁺가 우세했기 때문에 이들과 결합하였을 가능성을 의미한다.

4.1.2 토양 및 해염 입자의 특성

큰 입자들의 증가는 오염물질의 흡수(uptake)나 비균질반응(heterogeneous reaction) 등이 충분히 일어날 수 있는 표면적을 제공하나(Zhang and Iwasaka, 2004; Hubert *et al.*, 2003), 황사 때는 강풍이 불고 건조한 대기가 유입되며 오염물질의 농도가 낮아 조대입자와 결합이 쉽지 않다(Zhang and Iwasaka, 1999). 따라서 황사사례 시 양이온의 농도가 높게 관측되는데 그 이유는 다른 물질과 결합하지 않은 Ca²⁺가 CaCO₃ 등의 상태로 존재하여 이동하며 탄산염(carbonate)이나 중탄산염(bicarbonate) 이온을 크레마토그래피로 측정하지 못하기 때문이다(Wang *et al.*, 2005a).

그러나 본 연구에서는 S1과 S2의 조대입자 영역에서 Ca²⁺가 맑은 날보다 3~9배 더 증가했음에도 불구하고 당량농도의 양이온과 음이온이 1:1로 결합하여 Ca²⁺가 다른 물질과 결합했을 가능성을 제시했다(그림 4(a)). 반면, S3는 양이온의 과대평가를 나타내 앞서 언급한 대로 토양기원 물질인 CaCO₃ 중 본 연구에서 측정하지 않은 CO₃²⁻ 등의 영향으로 판단된다.

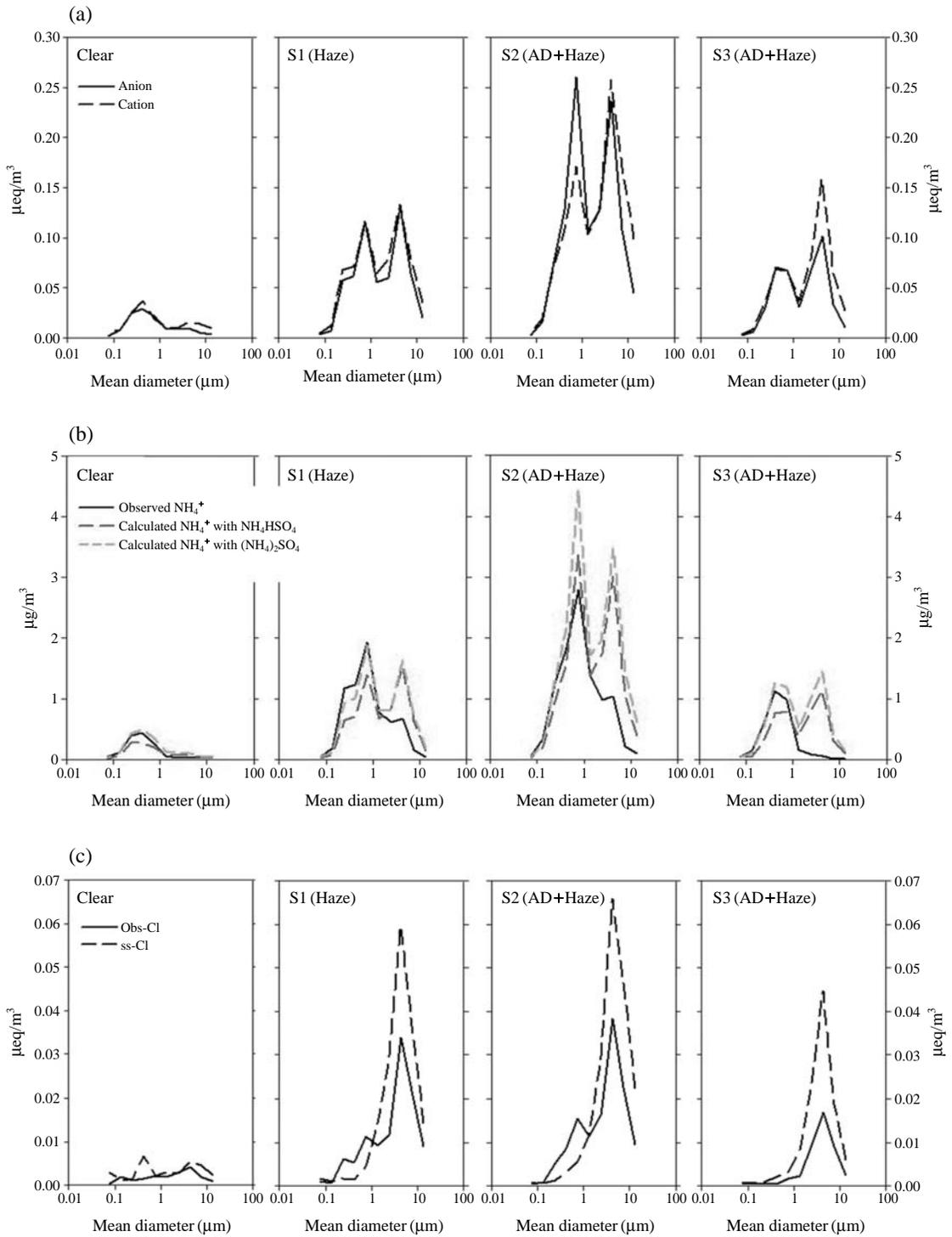
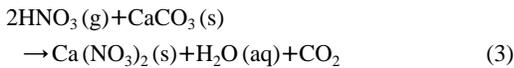


Fig. 4. The comparison between (a) anion and cation micro-equivalents concentrations, (b) calculated and observed ammonium, and (c) calculated and observed chloride during the measurement period.

이와 같이 같은 황사 사례임에도 다른 결과를 나타낸 것은 S1~S2와 S3의 중광 기상 특성의 차이 때문이다. S1~S2는 상층기압능의 강화로 풍속이 낮고 대기의 습도가 높았으며 연무로 인한 오염물질의 증가가 일어났다. 반면 S3는 상층에서 유입된 황사와 열어진 연무로 습도가 낮아지고 오염물질의 농도 또한 낮아졌다.

표 3에서 나타난 바와 같이 사례기간 동안 조대입자의 음이온은 이차오염물질인 NO₃⁻가 가장 우세했으나 조대입자의 NO₃⁻/Ca²⁺의 경우 1.6~8.3로 시료에 따라 값의 차이가 컸기 때문에 관측기간 동안의 NO₃⁻는 Ca²⁺와 다른 기원을 가지고 있을 것으로 사료되었다(표 4). 반면, 조대입자 영역의 SO₄²⁻/Ca²⁺은 맑은 날을 포함한 모든 시료에서 1.1~1.6으로 그 차이가 크지 않았으며 이 두 이온간의 상관관계(R²)를 계산하였을 때 맑은 날에는 0.1 이하로 나타났으나 사례기간 동안에는 0.8~0.96을 나타내 사례 시 두 이온이 결합하여 존재했을 것으로 추측되었다.

조대입자에 분포하는 NO₃⁻는 미세입자의 NO₃⁻가 성장하여 조대입자에 분포되었다기보다는 가스상 질소산화물이 조대입자와 반응하여 생성되는 것으로 알려져 있다(Willeke and Whitby, 1975). 또한 NO₃⁻의 기원인 NO₂는 건조한 입자와 결합하기는 어려우나 습도가 높으면 입자와의 반응이 증가하는 것으로 알려져 있다(Underwood *et al.*, 2001; Dentener *et al.*, 1996). 황사입자의 Ca²⁺와 NO₃⁻가 결합하는 과정은 다음과 같다:



S1과 S2에서 조대입자에 존재하는 양이온과 음이온이 1:1로 잘 결합한 것은 위와 같은 과정을 통해

높은 습도의 연무 아래 이차오염물질이 조대입자와 반응하였기 때문이다(그림 4(a)). 또한 조대입자의 NO₃⁻/SO₄²⁻값을 각 날에 따라 관측하였을 때 S1과 S2에서는 NO₃⁻가 지배적인 반면, S3는 오히려 맑은 날과 비슷한 값을 보였다(표 4). 따라서 연무현상이 열어짐과 동시에 낮은 습도 환경에 들면서 오염물질과의 결합이 활발하지 못하였을 것으로 사료된다.

더불어, 황사 때 조대입자 영역에서는 해염입자의 증가를 나타내기도 하는데, 황사가 서풍을 통해서 유입될 경우 기단은 바다를 지나쳐 오기 때문이다(Choi *et al.*, 2001). 본 사례에서도 황사 시 증가하는 Ca²⁺ 이외에도 해염입자의 지표로 활용되는 Na⁺가 조대입자 양이온의 대부분을 차지하는 것으로 관측되었으며(표 3), 이들 역시 Ca²⁺와 마찬가지로 오염물질과의 결합가능성을 보였다.

해염입자의 경우 Na⁺와 Cl⁻은 일정 비율로 결합하여 존재하기 때문에 해염입자의 Cl⁻은 아래의 식(2)로 구할 수 있으며 이를 실제 관측된 Cl⁻과 비교하여 조대입자 쪽에서의 오염물질과의 결합에 대한 증거로 제시하였다(그림 4(c)):

$$\text{ss-Cl}^- = 1.174 \times \text{Na}^+ \text{ (Based on equivalent conc.)} \quad (4)$$

관측된 Cl⁻은 해염입자에 존재하는 것보다 낮은 값을 나타내 관측기간 동안 Cl⁻의 손실(Cl⁻ loss)이 있음을 나타냈으며 해염입자에 존재하는 Cl⁻의 40~60%가 손실된 것으로 계산됐다. 이러한 Cl⁻의 손실이 발생하는 이유는 해염입자의 Na⁺가 Cl⁻ 대신 오염물질과 결합하면서 Cl⁻이 가스상 HCl로 전환되기 때문으로 Cl⁻ 손실을 통해 조대입자 쪽에서 오염물질과 결합했음을 알 수 있었다.

그런데 Cl⁻ 손실은 온도와 습도가 높을수록, 또한

Table 4. Ratio of each ion mass concentration for each samples.

Sample	NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ /Ca ²⁺	NO ₃ ⁻ /Ca ²⁺	Cl ⁻ /NH ₄ ⁺	Cl ⁻ /K ⁺	Ca ²⁺ /Na ⁺	
Clear	1.3	1.3	1.7	2.3	9.2	1.4	
S1 (Haze)	PM10-1.0	5.9	1.4	8.3	1.2	13.4	0.5
S2 (AD+Haze)		2.4	1.6	3.8	0.9	8.1	1.8
S3 (AD+Haze)		1.5	1.1	1.6	4.1	9.3	2.2
Clear	PM1.0	0.8	12.6	9.9	0.3	2.8	0.7
S1 (Haze)		0.9	237.9	221.2	0.2	3.0	0.1
S2 (AD+Haze)		1.3	234.4	296.4	0.2	1.8	0.2
S3 (AD+Haze)		0.4	44.3	16.5	0.1	0.5	0.9

Table 5. The concentrations of gas phase species, SOR and NOR for each samples.

	SO ₂	O ₃	NO ₂	CO	SOR		NOR	
	ppm				PM10	PM1.0(PM2.5)	PM10	PM1.0(PM2.5)
Clear	0.005	0.028	0.022	0.516	0.13	0.10	0.03	0.03
S1 (Haze)	0.007	0.036	0.024	0.546	0.22	0.18	0.19	0.07
S2 (AD+Haze)	0.009	0.010	0.046	1.029	0.35	0.24	0.19	0.09
S3 (AD+Haze)	0.009	0.032	0.032	0.708	0.23	0.15	0.08	0.02
Lin <i>et al.</i> (Haze)	-	-	-	-	0.32	(0.30)	0.10	(0.09)
Wang <i>et al.</i> (AD)	-	-	-	-	-	(0.08)	-	(0.00)
Wang <i>et al.</i> (Spring)	-	-	-	-	-	(0.12)	-	(0.05)

(<http://www.airkorea.or.kr>)

오염물질에 노출되었을 때 증가한다(Han *et al.*, 2005). 따라서 관측기간 동안 높은 습도와 풍부한 오염물질이 Cl⁻ 손실을 유도했을 것으로 사료된다. 보통 Ca²⁺가 Na⁺에 비해 지배적이고 습도가 낮은 환경(<50%)에서 Cl⁻ 손실은 잘 일어나지 않는 것으로 알려져 있으나(Zhang *et al.*, 1999), S3에서 Ca²⁺/Na⁺가 가장 높았고, 습도가 가장 낮았음에도 불구하고 Cl⁻ 손실이 가장 많이 일어나 Cl⁻ 손실에 영향을 크게 미치는 인자가 무엇인지는 차후의 연구가 필요하다.

한편, S1과 S2의 미세입자 영역에서는 Cl⁻ 손실이 아닌 Cl⁻ 증가가 나타났다. 미세입자의 Cl⁻은 인위적 오염물질로부터 올 경우 NH₄Cl의 형태로 존재하며(Kaneyasu *et al.*, 1999) 생체 소각의 영향일 경우 KCl의 형태로 존재한다(Yamasoe *et al.*, 2000). S1과 S2의 미세입자 영역에서 Cl⁻/NH₄⁺와 Cl⁻/K⁺의 비율을 본 결과, Cl⁻/NH₄⁺는 동일하게 0.2의 값을 나타내었으며, 두 이온의 상관계수(R²)가 0.9 이상을 나타내었다. 반면 Cl⁻/K⁺의 경우 그 비율이 맑은 날과 사례기간 내내 큰 변동을 나타내 KCl이 Cl⁻의 증가에 기여하지는 않았을 것으로 추측되었다. 따라서 Cl⁻과 NH₄⁺가 같은 기원을 갖는 것으로 사료되며 연무 시 이들의 농도가 증가하여 미세입자 영역에서 Cl⁻ 증가가 발생한 것으로 판단된다.

4.2 사례 기간의 산화도 (Oxidation)

대기 중에 부유하는 입자는 그 기원을 가리기 힘들다. 그럼에도 대기에 부유하는 입자들 중 일부는 방출된 여러 가스상 물질이 입자 전이과정 (particle conversion process)을 거치면서 생성된다. 따라서 입자의 조성은 복잡하지만 보편적으로 SO₄²⁻, NO₃⁻ 그

리고 Carbonaceous materials로 이루어져 있다고 알려져 있다(Matsumoto and Okita, 1998). 이 중 입자상 SO₄²⁻, NO₃⁻은 가스상 SO₂와 NO₂로부터 기인하기 때문에, 전이과정은 명확하게 알려져 있지는 않지만, SOR (Sulfur Oxidation Ratio, $nSO_4^{2-}/[nSO_4^{2-} + nSO_2]$)과 NOR (Nitrogen Oxidation Ratio, $nNO_3^-/[nNO_3^- + nNO_2]$)을 통해 기단의 산화 정도를 추측할 수 있다. 선행연구에 따르면 일차오염물질이 많은 도시 지역의 경우 SOR은 0.1 이하로 관측되었으며(Truex *et al.*, 1980), 연무 때 도심에서 측정된 SOR과 NOR의 값은 PM10에서 각각 0.32와 0.10, PM2.5에서 각각 0.30과 0.09를 나타냈다(Lin, 2002). 황사 때 도심에서 측정된 PM2.5의 SOR과 NOR의 값은 0.08과 0.05로 오히려 봄철 평균인 0.12와 0.05보다 낮았다(Wang *et al.*, 2005b). 이에 근거하여 사례 시 SOR과 NOR의 값을 구하였다. 자료에 사용된 가스상 물질은 인접 지역인 종로구 효제동(<http://www.airkorea.or.kr>) 자료를 사용하였다. 맑은 날(Clear)은 SOR이 PM10에서는 0.13, PM1.0에서는 0.1로 나타나 서울이 일차오염물질이 지배적인 환경임을 나타낸다(표 5). 보통 황사 시의 SO₂와 NO_x의 농도는 강풍으로 인해 평소보다 낮은 값을 나타내는 것으로 알려져 있으나(Xie *et al.*, 2005) 관측기간 동안 SO₂와 NO₂ 모두 맑은 날에 비해 증가했다. 또한 정체현상이 가장 심했던 S2에서 O₃을 제외한 가스상 오염물질이 가장 높은 농도를 나타냈다(표 5). 이와 함께 사례기간 동안 SOR과 NOR의 값도 맑은 날에 비해 1.5~6배 이상으로 증가했다. 특히 사례기간이 시작되는 S1의 경우 NO₂의 농도는 맑은 날에 비해 1.1배만이 증가했으나 NOR은 2~6배 증가해 이미 산화가 진행된

기단이 유입되었음을 보였으며 정체가 가장 심했던 S2에서 그 값이 높았다. SOR과 NOR은 산화과정을 거쳐 진행되기 때문에 O₃의 농도와 비례하는 것으로 알려져 있으나, 사례기간 동안 O₃의 농도와 상관성이 낮았다. 사례기간의 SOR은 습도와 상관성이 낮았으나 PM10과 상관성이 높아 입자에 SO₄²⁻가 결합하여 유입되었을 것으로 판단된다. 반면, NOR은 PM10과는 상관성이 낮고 습도와 상관성이 높아, 습도가 높을수록 전이과정이 활발해짐을 보여 S1~S2에서 NO₃⁻의 농도가 높은 이유를 설명했다.

SOR과 NOR이 0.25 이상, 0.1 이상을 나타내는 경우 입자로의 전이과정이 강하게 일어났음을 나타내며, 장거리 이동한 오염물질이라 볼 수 있다(Colbeck and Harrison, 1984). 이 값은 S2에서 명료하게 나타나 중국 화중·남 지방으로부터 유입되는 연무가 정체 현상과 맞물리면서 진행된 현상임을 설명한다. 또한 S2의 NOR과 SOR 값은 선행연구 결과와 비교하였을 때 연무 때의 값과 유사하게 나타났다.

5. 요약 및 결론

본 연구에서 선정된 2009년 3월 15~17일의 짙은 황사는 발원지와 저기압시스템, 이동경로가 같았으나 한반도에서 상층기상시스템에 의한 연무 등 기상현상이 더해짐에 따라 다음과 같이 다른 물리·화학적 특성을 나타냈다.

한반도에서 상층기압능의 영향으로 대기가 정체하여 황사와 연무와 공존하였을 때 (S2) 미세입자와 이차오염물질의 농도가 최고를 나타냈으며 이온차지비율(TI/TM)이 증가했다. 이 경우 미세입자 영역에서는 황산과 질산의 누적으로 산도가 증가했으며 조대입자 영역에서 토양기원인 Ca²⁺와 해염기원인 Na⁺는 이차오염물질인 NO₃⁻와 결합하여 존재하는 것으로 나타났다. 또한 SOR과 NOR 값을 통해 연무 시 특성을 나타냈다.

반면, 같은 황사 사례라 할지라도 정체현상이 끝난 후 상층으로부터 하강기류에 의해 황사가 지상으로 유입되는 경우(S3), 질량농도는 맑은 날보다 증가하였으나 이온차지비율(TI/TM)은 맑은 날 값과 유사했다. 또한 건조한 대기 조건과 상대적으로 낮은 이차오염물질 농도로 조대입자 영역에서 Ca²⁺와 이차오

염물질과의 결합이 낮았다.

이번사례를 통해 짙은 황사 시에도 종관기상의 영향으로 오염물질이 증가할 수 있음을 보였으며, 더불어 황사 시 이동경로 이외에도 기상현상에 의해 오염물질의 영향을 받을 수 있음을 제시하였다.

감사의 글

본 연구는 국립기상연구소 주요연구과제인 “황사 감시 예측 기술 지원 및 활용 연구(II)”의 일환으로 수행되었습니다. 본 연구의 라이다 자료를 제공하여 주신 일본 국립환경연구소의 Nubuo Sugimoto 박사과 서울대학교의 윤순창 교수님 연구진에게도 감사를 드립니다.

참고 문헌

- 김광식, 강인식, 김문일, 김성삼, 박순웅, 박용대, 백운석, 성락도, 성학중, 안명복, 전종갑, 정성호, 정창희, 조희구, 진기범, 홍성길 (1992) 기상학 사전, 735pp.
- 추장민, 정희성, 강광규, 유난미, 김미숙 (2003) 동북아시아의 황사 피해 분석 및 피해저감을 위한 지역 협력방안 1. 한국환경정책·평가연구원, RE-01, 177-180.
- Cheng, M.T., Y.C. Lin, C.P. Chio, C.F. Wang, and C.Y. Kuo (2005) Characteristics of aerosols collected in central Taiwan during an Asian dust event in spring 2000, *Chemosphere*, 61, 1439-1450.
- Choi, J.C., M. Lee, Y. Chun, J. Kim, and S. Oh (2001) Chemical composition and source signature of spring aerosol in Seoul Korea, *J. Geophys. Res.*, 106, 18067-18074.
- Chow, J.C., J.G. Watson, Z. Lu, D.H. Lownthal, C.A. Frazier, P.A. Solomon, R.H. Thuiller, and K. Magliano (1996) Descriptive analysis of PM2.5 and PM10 at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX, *Atmospheric Environment*, 30(12), 2079-2112.
- Chun, Y., S. Park, K.O. Boo, J. Kim, and M. Lee (2001) Synthesis, 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, *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences*, 39, 459-474.

- Colbeck, I. and R.M. Harrison (1984) Ozone-secondary aerosol-visibility relationships in North-West England, *Sci. Total Environ.*, 34, 87-100.
- Dentener, F.J., G.R. Carmichael, Y. Zhang, J. Lelieveld, and P.C. Crutzen (1996) Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, 101, 22869-22889.
- Han, J.S., K.J. Moon, S.J. Lee, J.E. Kim, and Y.J. Kim (2005) Size distribution characteristics of particulate mass and ion components at Gosan, Korea from 2002 to 2003, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 21, 23-35.
- Hubert, 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 relationships between Asian aerosols and their climatic impacts, *J. Geophys. Res.*, 108(D23), 8633, doi:10.1029/2003JD003550.
- Jo, H.-Y. and C.-H. Kim (2010) Characteristics of East Asia synoptic meteorological conditions in association with haze phenomena, *Atmosphere*, 20, 161-172.
- Kaneyasu, N., H. Yoshikado, T. Mizuno, K. Sakamoto, and M. Soufuku (1999) Chemical forms and sources of extremely high nitrate and chlorine in winter aerosol pollution in the Kanto Plain of Japan, *Atmospheric Environment*, 33, 1745-1756.
- Kang, C.-M., H.-S. Lee, B.-W. Kang, S.-K. Lee, and Y. Sunwoo (2004) Chemical characteristics of acidic gas pollutions and PM_{2.5} species during hazy episode in Seoul, South Korea, *Atmospheric Environment*, 38, 4749-4760.
- Kim, B.-G. and S.-U. Park (2001) Transport and evolution of winter-time yellow sand observed in Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 3191-3201.
- Kim, J.-Y., Y.-S. Kim, C.-H. Song, and S.-C. Yoon (2007) Seasonal characteristics of air mass arriving at Gosan, Korea, using fine particle measurements between November 2001 and August 2003, *Journal of Geophysical Research*, 112, D07202, doi:10.1029/2005JD006946.
- Koutrakis, P., M. Kimberly, M. Thompson, J.M. Wolfson, and J.D. Spengler (1992) Determination of aerosol strong acidity losses due to interactions of collected particles: results from laboratory and field studies, *Atmospheric Environment*, 26A(6), 987-995.
- Lin, C.-Y., S.C. Liu, C.K. Chow, T.H. Liu, and C.T. Lee (2004) Long range transport of Asian dust and air pollutions to Taiwan, *TAO*, 15, 759-784.
- Lee, J.G. (1993) Synoptic analyses of the yellow sand events observed over the Korean peninsula during 22~24 April, 1993, *Journal of the Environmental Sciences*, 2(3), 161-177.
- Lin, J.-J. (2002) Characteristics of water soluble ion species in urban ambient particles, *Environment International*, 28, 55-61.
- Matsumoto, M. and T. Okita (1998) Long term measurements of atmospheric gaseous and Aerosol species using an annual denuder system in Nara, Japan, *Atmospheric Environment*, 32, 1419-1425.
- Robarge, W.P., J.T. Walker, R.B. McCullonch, and G. Murry (2002) Atmospheric concentrations of ammonia at an agricultural site in the Southeast United States, *Atmospheric Environment*, 36(10), 1661-1674.
- Shin, M.-K., C.-D. Lee, H.-S. Ha, C.-S. Choe, and T.-H. Kim (2007) The influence of meteorological factors on PM₁₀ concentration in Incheon, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 23(3), 322-331.
- 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. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 21(1), 119-129.
- Truex, T.J., W.R. Pierson, and D.E. Mckee (1980) Sulfate in diesel exhaust, *Environmental Science Technology*, 14, 1118-1121.
- Underwood, G.M., C. Song, M. Phandis, G. Carmichael, and V. Grassian (2001) Heterogeneous reaction of NO₂ and HNO₃ on oxides and mineral dust: A combined laboratory and modeling study, *J. Geophys. Res.*, 106, 18055-18066.
- Wang, Y., G. Zhuang, Y. Sun, and Z. An (2005a) Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season evidence of the mixing between mineral and pollution aerosols, *Atmospheric Environment*, 39, 7020-7029.
- Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen, and A. Zheng (2005b) The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment*, 39, 3771-3784.
- Willeke, K. and K.T. Whitby (1975) Atmospheric aerosols: size distribution interpretation, *Air Pollution Control Association*, 25, 529-534.
- Xie, S., T. Yu, Y. Zhang, L. Zeng, L. Qi, and X. Tang (2005) Characteristics of PM₁₀, SO₂, NO_x, and O₃ in ambient air during the dust storm period in Beijing, *Science of the Total Environment*, 345, 153-164.
- Xu, J., M.H. Bergin, R. Greenwald, J.J. Schauer, M.M. Shafer, J.L. Jaffrezo, and G. Aymoz (2004) Aerosol chemi-

- cal, physical, and radioactive characteristics near a desert source region of Northwest China during ACE-Asia, *J. Geophys. Res.*, 109, D19S03, doi:10.1029/2003JD00439.
- Yamasoe, M.A., P. Artaxo, A.H. Miguel, and A.G. Allen (2000) Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: Water-soluble species and trace elements, *Atmospheric Environment*, 34, 1641-1653.
- Zhang, D. and Y. Iwasaka (1999) Nitrate and sulfate in individual Asian dust-storm particles in Beijing, China in spring of 1995 and 1996, *Atmospheric Environment*, 33, 3212-3233.
- Zhang, D. and Y. Iwasaka (2004) Size change of Asian dust particles caused by sea salt interaction: Measurements in Southwestern Japan, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L15102, doi:10.1029/2004GL020087.
- Zhang, Y. and G.R. Carmichael (1999) The role of mineral aerosol in tropospheric chemistry in East Asia-A model study, *American Meteorological Society*, 38, 353-366.