준 실시간 화학적 조성자료를 이용한 미세입자 연무 에피소드 규명

Investigation on a Haze Episode of Fine Particulate Matter using Semi-continuous Chemical Composition Data

박승식* · 김선정¹⁾ · 공부주¹⁾ · 이권호²⁾ · 조석연³⁾ · 김종춘¹⁾ · 이석조¹⁾ 전남대학교 환경에너지공학과, ¹⁾국립환경과학원 대기환경연구과, ²⁾경일대학교 공간정보학과, ³⁾인하대학교 환경공학과 (2013년 5월 4일 접수, 2013년 6월 1일 수정, 2013년 7월 2일 채택)

Seung-Shik Park*, Sun-Jung Kim¹⁾, Bu-Joo Gong¹⁾, Kwon-Ho Lee²⁾, Seog-Yeon Cho³⁾, Jong-Choon Kim¹⁾ and Suk-Jo Lee¹⁾

Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University ¹⁾Air Quality Research Department, National Institute of Environmental Research ²⁾Department of Geoinformatics Engineering, Kyungil University

³⁾Department of Environmental Engineering, Inha University

(Received 4 May 2013, revised 1 June 2013, accepted 2 July 2013)

Abstract

In this study, semi-continuous measurements of PM_{2.5} mass, organic and elemental carbon (OC and EC), black carbon (BC), and ionic species concentrations were made for the period of April $03 \sim 13$, 2012, at a South Area Supersite at Gwangju. Possible sources causing the high concentrations of major chemical species in PM25 observed during a haze episode were investigated. The measurement results, along with meteorological parameters, gaseous pollutants data, air mass back trajectory analyses and PSCF (potential source contribution function) results, were used to study the haze episode. Substantial enhancements of OC, EC, BC, K⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, and CO concentrations were closely associated with air masses coming from regions of forest fires in southeastern China, suggesting likely an impact of the forest fires. Also the PSCF maps for EC, OC, SO_4^{2-} , and K⁺ demonstrate further that the long-range transport of smoke plumes of forest fires detected over the southeastern China could be a possible source of haze phenomena observed at the site. Another possible source leading to haze formation was likely from photochemistry of precursor gases such as volatile organic compounds, SO₂, and NO₂, resulting in accumulation of secondary organic aerosol, SO42- and NO3-. Throughout the episode, local wind directions were between 200 and 230°, where two industrial areas are situated, with moderate wind speeds of $3 \sim 5$ m/s, resulting in highly elevated concentration of SO₂ with a maximum of 15 ppb. The SO₄²⁻ peak occurring in the afternoon hours coincided with maximum ambient temperature (24°C) and ozone concentration (~100 ppb), and were driven by photochemistry of SO₂. As a result, the pattern of SO_4^{2-} variations in relation to wind direction, SO₂ and O₃

^{*}Corresponding author.

Tel:+82-(0)62-530-1863, E-mail:park8162@chonnam.ac.kr

concentrations, and the strong correlation between SO₂ and SO₄²⁻ ($R^2=0.76$) suggests that in addition to the impact of smoke plumes from forest fires in the southeastern China, local SO₂ emissions were likely an important source of SO₄²⁻ leading to haze formation at the site.

Key words : Haze episode, PM2.5, Semi-continuous measurements, Forest fires, Photochemistry, PSCF

1. 서 론

연무(haze)란 상대습도가 75% 미만인 상태에서 가정의 난방과 취사, 자동차 운행, 공장가동, 산불, 화 전 경작 등으로 발생한 미세입자 (PM2.5)가 대기의 시정을 악화시키는 기상현상을 가리키며 이 때 가시 거리는 1~10 km이다 (Korea Meteorological Agency, http://web.kma.go.kr/communication/encyclopedia/list. jsp). 또한 연무현상은 기후변화, 호흡기질환, 식물성 장 등에도 영향을 미친다(Watson, 2002). 최근 국내 에서 발생하는 연무현상은 국지적인 영향뿐만 아니 라, 중국의 빠른 산업화 진행과 석탄 사용량 증가 (Park et al., 2013a; Jung and Kim, 2011), 중국 또는 러시아의 대규모 산불 등에 의해서도 영향을 받고 있다(Park et al., 2013a; Park et al., 2008). 대기에어로 졸 입자는 탄소성분, 이온성분, 원소성분 등으로 이루 어진 복잡한 혼합물로서 연무현상이 발생하면 1차적 인 구성물질인 원소탄소, 1차 유기탄소, 금속 및 미량 원소성분들의 농도도 증가하지만 (Park et al., 2013a; Park et al., 2005a; Park and Kim, 2004; Chen et al., 2003), 지역, 계절 등에 따라 차이는 있지만 PM2.5 농 도의 50~60% 이상을 차지하는 2차 유기에어로졸, 황산염,질산염 및 암모늄염의 농도가 급증하는 특징 을 보인다 (Park et al., 2013a; Park et al., 2005b, 2006a; Weber et al., 2003).

연무현상은 기상상태, 인위적 오염원들로부터 배출 되는 오염물질들의 배출량 및 기체-입자사이의 변화 과정과 매우 관련되어있다(Seinfeld and Pandis, 2006; Watson, 2002). 연무생성에 영향을 주는 다른 중요한 인자는 측정지점 주변의 기압배치이다(Kim Oanh and Leelasakultum, 2011; Kim Oanh *et al.*, 2005; Triantafyllou, 2001). 예를 들어, 중국에서 연무현상이 발생했 을 때 한반도 주변에 고기압이 형성되면 대기 흐름이 정체되면서 오염물질들의 체류시간이 길어지며 연무 현상이 오랜 기간 동안 지속된다. 기존의 연구에 의

하면 연무현상은 도심 또는 산업화된 지역에 국한되 지 않고 광역적인(regional) 특성을 가지며, 모든 계절 에 발생할 수 있다(Weber et al., 2003). 도심지역에서 일어나는 연무현상은 일반적으로 국지적 및 광역적 오염원에 기인한다. 예를 들어, 탄소성분과 질산염은 국지적 오염원에 주로 기인한 반면 황산염 입자는 대 부분 광역적 오염원의 장거리 이동 중 대기변환과정 을 통하여 생성된다. 계절적인 관점에서 여름철 연무 현상은 2차 유기에어로졸과 황산염 입자의 활발한 생 성에 의해서 (Park et al., 2006a; Chen et al., 2003), 겨 울철에는 주로 탄소성분과 질산염 입자의 증가에 기 인한다(Park et al., 2013a; Park and Kim, 2004). 따라서 대기오염물질의 국지적인 오염원과 광역적인 오염원 에 따른 연무의 생성기작을 이해하는 것은 대기질을 효과적으로 관리하는 데 중요하다. 또한 PM25의 화학 적 조성은 수 분 내지 수 시간 단위로 변하는 오염물 질의 배출속도, 기체상 전구물질 농도, 기상인자 등에 의해 상당히 영향을 받기 때문에 연무현상을 정확히 이해하기 위해서는 시간 분해도가 뛰어난 측정방법을 사용하는 것이 매우 중요하다 (Solomon and Sioutas, 2008; Park et al., 2006a, 2005a, b; Weber et al., 2003).

환경부는 황사 및 장거리 이동 입자를 포함한 오 염물질들의 대기질에 미치는 영향을 줄이기 위한 제 어전략수립의 일환으로 2007년부터 권역별(백령도, 수도권, 남부권, 대전권, 제주권 및 영남권)로 대기오 염집중측정소를 설치하여 운영 중에 있다. 측정소에 서는 PM_{2.5}의 인체 유해성 연구에 필요한 기본 자료 를 측정하고, 고농도 PM_{2.5}의 원인규명을 위해서 PM_{2.5}의 화학적 성분과 크기 분포를 거의 실시간으 로 관측하고 있다.

본 연구에서는 남부권 대기오염집중측정소에서 1 시간 간격으로 측정한 PM_{2.5} 질량농도, 탄소성분, 및 이온성분에 의해 확인된 2012년 4월 9일~10일 사 이의 연무현상의 특성을 조사하였다. PM_{2.5}의 주요 화학적 조성결과는 기상자료, 기체상 오염물질, 공기 역궤적 분석 및 PSCF (Potential Source Contribution Function) 해석결과와 함께 연무현상을 규명하는 데 사용되었다.

2. 실험 방법

2.1 측정지점

남부권 대기오염집중측정소는 국립환경과학원 영 산강 물환경연구소(광주광역시 북구 오룡동 1110-8 번지; 위도 35.23°N, 경도 126.85°E) 내에 위치하고 있다. 이곳은 준-도심의 주거 및 상업지역 내에 있으 며, 동남쪽으로 20km 지점에 광주도심지역 및 남서쪽 으로 3~8km 지점에 2곳의 산업단지가 형성되어 있 다. 그리고 북동쪽으로는 대규모 농지가 있어 10월~ 6월 사이에 간헐적으로 발생하는 농업폐기물의 소각 활동은 주변지역 대기질을 악화시키고 있다(Jung and Kim, 2011; Park et al., 2006b; Ryu et al., 2004, 2007). 측정소에서 가장 가까운 주요 도로는 약 200 m 떨어 져 있으며, 호남고속도로가 서쪽으로 1.5 km 지점에 있다. 광주지방기상청은 남쪽으로 7km 지점에 위치 하고 있으며, 측정된 기상자료 (온도, 습도, 풍향 및 풍 속)는 연무현상을 분석하는 데 활용하였다. 또한 남부 권 측정소에서 약 500m 떨어진 곳에 환경부의 건국 동 대기오염측정소가 운영되고 있으며, 기체상 오염 물질의 측정자료를 연구의 보조자료로 활용하였다. 측정지점에 대한 더 상세한 설명은 Park et al. (2013a) 에 기술되어 있다.

2.2 준 실시간 PM_{2.5} 질량 및 화학적 성분 농도측정

남부권 대기오염집중측정소에는 PM_{2.5}의 질량 및 화학적 성분들의 농도를 1시간 간격("준 실시간"으 로 정의, semi-continuous)으로 측정하기 위하여 질량 농도(BAM1020, MetOne Instrument Inc., USA), 탄소 성분(4F-semi-continuos carbon filed analyzer, Sunset Laboratory Inc., USA), 검댕입자(black carbon, BC; Aethalometer AE31, Magee Scientific Inc., USA), 이온 성분(Aerosol Ion Monitor (AIM), URG-9000D, URG corporation, USA), 금속성분(on-line metals monitor, Xact-Series 620, Cooper Environmental Services, USA) 측정기 등이 운영 중에 있다. 이들의 측정방법과 측 정농도의 정확도 평가결과는 Park *et al.* (2013a)의 연 구에 상세히 기술되어 있다. 온라인 금속성분 모니터 의 경우 연구기간 중 고장이 발생하여 본 연구에서는 PM_{2.5} 질량농도, 탄소성분, 검댕입자 및 이온성분농도 의 자료만을 활용하였다.

2.3 PSCF 모델

잠재적인 오염원 발생 가능지역을 평가할 수 있는 PSCF는 일종의 확률 기여 함수이다. 이것은 우선 측 정지역에 영향을 미치는 대상오염물질의 이동 경로 를 기단의 역궤적을 계산하여 고려하고, 이 역궤적들 중 측정지역에서 높은 농도를 나타내는 역궤적을 전 체궤적에 대하여 계산하여 높은 확률을 나타내는 지 역을 오염원의 발생 지역으로 고려하는 것이다. 이와 같은 PSCF 모델은 여러 가지 공간적 규모에 대하여 오염원의 발생 지역을 찾아내는 데 효과적으로 사용 되어왔다 (Heo et al., 2009; Park et al., 2008; Hwang and Hopke, 2007; Pongkiatkul and Kim Oanh, 2007). 격자 셀에 대한 PSCF값은 ijth 셀에 들어오는 궤적 종점의 총 수가 n;;이고, 관측된 에어로졸의 한 성분 의 값이 이 성분의 기준 값(criterion value)을 초과하 는 수가 m;;일 때, ijth 셀에 대한 PSCF 값을 다음과 같이 정의할 수 있다.

 $PSCF_{ij} = m_{ij}/n_{ij}$ (1)

PSCF 값은 기준 값보다 큰 성분들의 농도가 측정 지점으로 이동하는 동안 ijth 셀을 통과하는 기단의 조건부 확률로 설명이 가능하다. 따라서 높은 PSCF 값을 갖는 셀은 잠재적인 오염지역이 된다. 또한 낮 은 n_{ij} 값들을 갖는 셀 내에서 큰 불확도를 가진 높은 PSCF 값들의 가중치를 낮추기 위하여 이 셀 내에서 불확도를 더 잘 반영할 수 있도록 PSCF 값에 아래 와 같은 임의의 가중함수(weight function) W(n_{ij})을 제공하였다(Hwang and Hopke, 2007; Polissar *et al.*, 2001). 그러면 PSCF 값들은 어떤 특정 셀 당 총 종 점 수가 각 셀 당 평균 종점 값의 3배보다 작을 때 가중치가 줄어든다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PM_{2.5}의 일반적 특성

본 연구에서는 2012년 4월에 발생한 연무현상을 규명하기 위해 측정 장비들의 기기교정, 고장, 측정 자료들의 신뢰성 등을 고려하여 4월 3일~13일 사 이에 관측된 자료를 중심으로 자료해석을 수행하였 다. 이 기간 동안에 측정한 준 실시간 PM2.5 질량농 도와 각각의 화학적 구성성분들의 질량수지에 의한 질량농도의 정확성을 평가하기 위하여 구성성분들에 의하여 재구성한 (reconstructed) PM2.5 농도를 다음 식에 의하여 계산하였다 (Malm et al., 1996); 재구성 $PM_{25} (\mu g/m^3) = EC + OM + NO_3^{-1} + SO_4^{2-1} + NH_4^{+1} + \lambda \lambda^{-1}$ 원소+기타미량원소. 유기물질 (organic mass, OM)의 농도는 유기탄소(OC)에 1.6을 적용하였다(Turpin and Lim, 2001). 연구기간 중 온라인 금속성분 모니 터의 고장으로 지각원소 및 기타미량원소성분에 대 한 기여율은 재구성 PM25 질량농도에 포함시키지 않았다. 그림 1은 연구기간 중 1시간 기준 PM25 농 도의 측정치와 계산치를 비교한 것이다. 두 PM2.5 농 도사이의 회귀분석결과(기울기 1.03와 R²=0.96) 화 학적 조성자료를 이용하여 재구성한 PM, 5 농도는 금속성분 농도에 대한 기여율이 포함되지 않았음에 도 불구하고 PM2.5 측정농도에 비하여 약 3%가 높게 평가되었다. 두 측정방법에 의한 PM25 질량농도 비



Fig. 1. Comparison of measured and reconstructed PM_{2.5} concentrations.

교 시 습도에 의한 영향은 고려하지 않았다. 연구기 간 중 준 실시간 탄소성분 및 이온성분 측정기는 매 우 정상적으로 작동되었음을 확인할 수 있다.

그림 2는 PM_{2.5}, OC, EC, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 및 K⁺ 농도의 시간별 추이변화를 보여준다. 여기에서 PM_{2.5} 질량농도의 추이변화는 OC, EC, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 및 K⁺ 농도와 매우 유사하였다. PM_{2.5}의 질량, OC, EC, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ 및 K⁺의 평균농도(최소~최 대)는 각각 26.3 µg/m³ (5.0~103.0), 5.6 µgC/m³ (2.0~ 17.3), 1.0 µgC/m³ (0.1~4.7), 4.8 µg/m³ (0.3~26.4), 6.1 µg/m³ (1.2~30.4), 4.8 µg/m³ (0.9~18.4), 0.2 µg/m³ (0.01~0.73)이었다. 또한 PM_{2.5} 질량농도에 대한 이들 성분구성의 기여율(%)은 각각 33.5 (OM 기준, 15.5~ 62.8), 3.3 (0.7~8.2), 15.6 (1.7~36.8), 22.0 (6.8~45.0), 18.0 (7.9~34.1), 0.6 (0.1~1.2)이었다.

그림 3은 PM_{2.5}내 EC, OC, NO₃⁻, SO₄²⁻의 농도와 대기온도 및 상대습도의 시간평균 추이변화를 나타 낸다. 이것은 해당 물질의 배출특성, 대기생성과정, 동적인 거동특성 등을 이해하는 데 중요한 정보를 제 공해 준다(Park et al., 2006a, 2005a). 예를 들어 오전/ 오후 출·퇴근 시간에 나타나는 EC와 OC입자의 농 도 증가는 자동차 배출가스에 의한 영향으로 설명이 가능하다. 또한 여름철 대기혼합고가 높고 대기확산 이 활발한 오후 시간에 나타나는 OC 또는 SO42- 농 도의 증가유형은 일반적으로 대기 중 휘발성 유기화 합물 또는 SO2의 광화학 대기변환과정을 통하여 발 생한 현상으로 설명할 수 있다 (Park et al., 2006a). EC 입자의 농도(그림 3(a))는 뚜렷한 시간별 추이변 화를 나타내는데, 이것은 아침시간에 뚜렷한 증가현 상을 보이면서 시간에 경과됨에 따라 점차적으로 감 소하다가 저녁시간에 약간 증가하는 경향을 보여주 었다. 이와 같은 EC 입자의 거동특성은 출·퇴근 시 간의 자동차 통행량 및 대기온도, 풍속, 풍향, 대기혼 합고 등의 기상변수들과 밀접하게 관련되어 있다 (Bae et al., 2004). 반면에 OC 입자의 경우는 (그림 3 (b)), 아침 출근시간에 약간 증가하다가 11~12시 사 이에 최저치를 보였지만 전체적으로 뚜렷한 시간별 농도변화가 관측되지 않았다. 이것은 출·퇴근 시간 에 자동차 운행에 의한 영향도 고려할 수 있지만, 오 후시간에 휘발성 유기화합물의 활발한 광화학 반응 에 의한 2차 OC 입자 생성 및/또는 외부로부터 장거 리 이동에 의한 OC 입자의 유입에 기인한 것으로



Fig. 2. Temporal variations of (a) $PM_{2.5}$, (b) OC and EC, (c) SO_4^{2-} , NO_3^{-} , and NH_4^+ , and (d) K⁺ concentration.



Fig. 3. Diurnal variations of (a) EC, (b) OC, (c) NO₃⁻, (d) SO₄²⁻, (e) ambient temperature, and (f) relative humidity. Vertical bars indicate the standard deviation of the average value.

판단된다(Park et al., 2005a). NO3⁻ 농도(그림 3(c))는 아침에 증가하고 낮 시간에 감소하면서 다시 저녁시 간에 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. NO3 는 아 침과 밤 시간에 대부분 입자상으로 존재한 반면 낮 시간에는 질산가스로서 기체상에 존재한다. 즉, 대기 가 햇빛에 의하여 더워지고 상대습도가 감소하면 질 산염은 거의 대부분 기체상으로 전환되므로(Stelson and Seinfeld, 1982), NO3⁻ 농도는 낮 시간에 낮고 아 침과 저녁시간에 높은 거동특성을 보인다(그림 3(e) 의 대기온도와 그림 3(f)의 상대습도 참조)(Park et al., 2005b). SO₄²⁻ 입자(그림 3(d))의 경우 오후시간에 증 가하는 뚜렷한 시간별 변동특성이 나타났다. PM2.5내 SO₄²⁻는 SO₂의 광화학 산화반응, 구름 내 SO₂의 수 용액 변환과정 (in-cloud processes) 및 aerosol droplet 과정을 통하여 생성된다(Guo et al., 2010). SO42- 생성 은 SO2의 OH 라디칼에 의한 산화속도뿐만 아니라 온도와 매우 밀접하게 관련되어 있다 (Seinfeld and Pandis, 2006). 즉 여름철에는 높은 온도와 높은 대기 산화제 농도 때문에 높은 산화속도를 나타낸다. 따라 서 오후시간에 관측된 SO42- 농도의 증가현상은 대기 온도와 대기산화제 농도 증가에 따라 SO2의 광화학 산화반응이 활발해짐으로서 나타난 결과로 판단된다 (Park et al., 2011).

3.2 PM_{2.5} 연무현상해석

3.2.1 PM_{2.5}의 화학적 성분들의 거동특성

그림 3에서 연구기간 중 PM_{2.5} 질량농도의 뚜렷한 증가현상이 두 번 관측되었는데 (4월 4일~5일과 4 월 9일~10일), 본 연구에서는 4월 9일~10일 사이 에 관측된 PM_{2.5} 고농도 현상에 대한 원인을 집중적 으로 분석하였다. 그림 4는 2012년 4월 9일~10일 사이에 측정된 PM_{2.5}, OC, EC, BC, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, K⁺, O₃, CO 및 SO₂ 농도의 시간별 변화추이를 나타낸다. 여기에서 O₃, CO 및 SO₂ 농도는 건국동 대 기오염측정소에서 측정된 자료이다. 그림 5는 대기온 도, 습도, 풍향 및 풍속의 시간추이를 나타내었다. 4 월 9일 오전에 시작된 연무현상은 4월 10일 오전 저 기압 발달로 인한 약한 강우로 인해 종료되었으며, 이 때 PM_{2.5}의 최고농도는 4월 9일 19시에 103.0 µg/ m³에 이르렀다. 또한 대기온도, 상대습도 및 풍속의 평균값은 각각 15.9°C (13.1~23.2), 74.9% (46.7~

89.9), 3.2 m/s (0.1~6.1)이었다. 4월 9일에 측정된 흥 미로운 기상특징은 바람이 200~230°의 방향에서 2.3 ~5.5 m/s의 속도로 지속적으로 유입된 점이다. 연무 현상이 발생된 기간 중 화학적 조성자료를 이용하여 재구성한 PM25 농도는 PM25 측정농도보다 약 4% 높 게 계산되었으며 R²는 0.97로 매우 높았다. MODIS Aqua and Terra 위성자료 (http://firms.modaps.eosdis. nasa.gov/firemap)에 의하면, 중국과 인접한 러시아 동 쪽(Amurskaya oblast, Primorskiy kray 등), 중국 북동 쪽의 Taiyuan, Shijazhuang 지역, 중국 남동쪽의 Wuhan, Nanchang, Hunan, Hangzhou, Zhejiang 등에서 광 범위하게 산불이 발생하였다(그림 6의 왼쪽). 4월 9일 에 측정지점으로 유입되는 기단의 이동경로를 파악 하기 위하여 Hysplit 모델 (Draxler and Ralph, 2012)을 이용하여 96시간의 공기 역궤적을 계산하여 그 결과 를 그림 6(오른쪽)에 나타내었다. 기단의 유입 이동 경로를 보면 500 m와 1000 m의 고도에서는 서해 또 는 남중국해에서 출발하여 중국 남동쪽의 산불발생 지역인 Hangzhou, Zhejiang, Shanghai 등을 통과한 후 서해를 거쳐 측정지점으로 유입되었다. 반면 1500 m 의 고도에서는 중국 북동쪽의 산불발생 지역인 Taiyuan, Shijazhuang 등에서 시작된 기단이 중국 내륙 지역을 통과한 후 서해를 거쳐 측정지점으로 유입되 었다. MODIS 영상자료와 공기 역궤적 분석결과를 종 합해보면 4월 9일에 측정지역으로 유입되는 기단은 중국의 산불지역에서 배출된 오염물질들에 의해 영 향을 받았을 것으로 추정할 수 있다.

그림 4를 상세히 살펴보면, OC, EC, BC, NO₃⁻, NH₄⁺ 및 CO 농도는 4월 9일(월요일) 오전 9~10시 사이에 증가하기 시작하여 저녁 19~20시에 최고치 를 보인 후, 서서히 감소하면서 4월 10일 출근시간을 전후에 다시 증가하는 추세를 보였다. 아쉽게도 4월 9일 11~13시 사이에 준 실시간 탄소성분 측정기의 필터교체 작업으로 OC 및 EC 측정이 이루어지지 않 있기 때문에, OC 및 EC 성분의 농도변화를 이해하기 위하여 BC 자료를 그림 4에 같이 제시하였다. 여기 에서, 4월 9일 11~13시 사이에 확인된 BC 농도의 지속적인 증가현상으로부터 OC 및 EC 농도 역시 비 슷하게 증가했을 것으로 추정할 수 있다. 4월 9일의 OC, EC, BC, NO₃⁻의 농도추이는 그림 3의 시간별 농도변화 추이와 다르게 저녁시간에 최고농도를 보 이는데 이것은 중국지역에서 발생한 산불에 의한 바



Fig. 4. Temporal variations of PM_{2.5}, OC/EC/BC, SO₄²⁻/NO₃⁻/NH₄⁺, K⁺, O₃ and CO/SO₂ concentrations for haze episode.



Fig. 5. Temporal variations of four meteorological parameters for haze episode.



Fig. 6. Smoke transports of fires (dotted and solid circles) in northeastern and southeastern China as depicted by the MODIS (March 25 through April 10) (left graph) and air mass transport pathways at 500 (triangle), 1000 (square), and 1500 m (circle) AGL on April 9.

이오매스 연소물질의 장거리 이동에 의한 영향과 퇴 근시간에 자동차 운행에 의한 영향이 복합적으로 작 용하여 나타난 현상으로 판단된다. 그러나 SO₄²⁻, SO₂ 및 K⁺의 농도는 탄소성분들과 동일하게 4월 9일 9~10시부터 증가하기 시작하여 O₃ 농도가 최고치를 보이는 16~17시에 최고농도를 나타낸 후, 19~20시 까지 비슷한 농도수준을 유지한 후 서서히 감소하여 다음날 출근시간을 전후로 증가하였다. SO₄²⁻, SO₂, K⁺ 및 O₃의 최고농도는 각각 30.2 μg/m³, 15 ppb, 0.73 μg/m³, 96 ppb이었다. 바이오매스 연소의 추적자로 알 려진 K⁺ (Andreae and Merlet, 2001)는 4월 9일 16시 에 최고농도를 보인 후 19~20시까지 거의 비슷한 농도수준을 유지하였다. 이것은 중국의 산불발생지역 으로부터 측정지점에 유입된 바이오매스 연소물질의 영향이 16~20시 사이에 최대였음을 시사한다. 그림 7은 중국의 산불발생지역으로부터 유입된 바이오매 스 연소 연기의 영향을 입중하기 위한 K⁺와 BC, EC, CO, OC 및 SO₄²⁻의 상관관계를 나타낸 것이다. 여기



Fig. 7. Regression relationships among K⁺, BC, EC, CO, OC, and SO₄²⁻ concentrations for haze episode.

에서 BC, EC, CO, OC 및 SO₄²⁻와의 결정계수는 각 각 0.80, 0.65, 0.77, 0.80, 0.96이었다. 이들 구성성분 은 바이오매스 연소 이외의 다른 연소오염원을 통해 배출되거나 대기 중에서 생성되기도 한다. 그러나 K⁺와 이들 성분들 사이에 매우 높은 상관성을 보이 고 있어 오전 9시부터 오후 20시까지 나타난 이들의 지속적인 농도증가현상이 중국에서 발생한 산불의 장거리 이동에 의해 일부 기인되었다고 판단되지만 (그림 6), SO₄²⁻의 경우, 매우 높은 SO₄²⁻/K⁺의 농도 비(28~58)로 추정할 때 산불에 의한 영향 외에 다 른 발생원 또는 생성과정이 기여했을 것으로 추정된 다.

최근 실험실 환경에서 산림의 나무나 줄기 종류 (forest trees)의 바이오매스 연소 후 배출되는 분진을 채취하여 이온성분을 분석한 결과에 의하면 PM_{1.8} 내 SO₄²⁻ (0.6~5.8 wt%)/K⁺ (1.4~11.3 wt%) 질량비 는 0.17~0.52로 매우 낮았다. 또한 K⁺와 SO₄²⁻의 상관관계는 산림 종류에 따라 차이는 있으나 매우 높았다(R²=0.72~0.99) (Park *et al.*, 2013b). 즉, 측정 지점에서 관측된 SO₄²⁻ 농도가 바이오매스 연소 배 출원에 의해서만 영향을 받았다면 매우 높게 측정되 지 않았을 것이다. 그림 5의 풍향 및 풍속자료를 보 면, 측정지점에서 4월 9일의 바람은 200~230° 방향 에서 3~5 m/s의 속도로 지속적으로 유입되고 있었 다. 그런데 측정지점으로부터 남서쪽(200~240°)으 로 3~8 km의 거리에 2개의 산업단지가 위치하고 있는데다 이러한 풍향이 지속적으로 유지되고 있어 산업단지로부터 배출되는 오염물질들이 측정지점으 로 유입되었을 가능성이 높게 된다. 그림 4에서 SO2 는 CO 농도와 달리 O3 및 SO42 농도와 비슷한 추이 변화를 보이며 16시에 동시에 최고농도를 보여주었 다. 이 때 SO₂ 농도는 3 ppb에서 최고 15 ppb까지 증 가하였는데, 이것은 산업단지에서 배출된 SO₂가 바람 을 타고 이동 중 OH 라디칼에 의한 광화학 기상산화 반응에 의해 SO42-의 생성이 급격히 증가한 것으로 보인다 (Fischer et al., 2007). 그리고 SO₂와 SO₄²⁻의 높은 상관성 (R²=0.76)은 국지적인 SO₂ 배출이 SO₄²⁻ 생성의 중요한 오염원이며, SO2의 빠른 기상산화반응 이 SO4²⁻ 생성에 중요하게 작용했음을 시사한다. 만 약 측정된 SO2가 중국의 산불지역 또는 상류 오염지 역으로부터 기류를 타고 측정지점에 유입되었다면 SO₂의 장거리 이동 중 활발한 광화학 산화과정 및/또 는 구름 내 수용액 산화과정에 의해 그 농도가 낮게 유지되었을 것이다. SO₄²⁻/SO_x (SO₄²⁻+SO₂)는 일반적 으로 SO2에서 SO42-로의 산화과정과 SO2의 건식침적 에 의한 제거가 SO₄²⁻ 제거보다 상당히 빠르기 때문 에 기단의 체류시간 또는 광화학 산화정도에 따라 증 가한다. 이 때문에 SO4²⁻/SOx는 SO4²⁻ 생성과정의 지 시자로서 사용되고 있다(Park et al., 2012, 2011; Sahu et al., 2009). 연무발생기간에 조사된 SO42-/SOx는

0.49±0.10 (0.36~0.69)로 여름철에 광주지역 (0.51) (Park *et al.*, 2012)과 서해안의 태안지역 (0.56) (Park *et al.*, 2011)의 경우와 비슷하였다. 광주와 태안지역 에서 여름철에 높은 값을 보이는 것은 SO₂의 국지적 인 광화학 산화과정보다는 외부로부터 기단의 장거 리 이동 중 대기변환과정에 의한 영향으로 설명하고 있다. 반면에, 본 연구에서는 중국으로부터 바이오매 스 연소에 의한 영향 외에 오존생성의 촉진으로 국지 적인 SO₂의 광산화반응에 기인한 것으로 볼 수 있다. OC, EC, BC, CO, NO₃⁻ 및 NH₄⁺ 농도는 4월 9일 9~10시부터 증가하기 시작하여 16시 이후에도 지 속적으로 증가추이를 보였는데 이것은 16시 이전의 경우 산불의 영향, 광화학산화반응 등에 의한 2차 오 염물질 생성에 의하여 증가하다가 퇴근시간 무렵에 는 자동차 운행에 의한 영향으로 추정된다. 그리고 NO₃⁻는 4월 10일 아침까지 계속해서 높은 농도수준 을 유지하였는데, 이것은 저녁시간에 높게 유지되었 던 상대습도 (75~90%)가 불균일반응을 통하여 NO₃⁻ 입자 생성에 기여함과 동시에 매우 낮게 유지 된 풍속(0.1~1.0 m/s)에 기인한 것으로 판단된다.

3.2.2 PSCF 모델을 이용한 오염원 발생지역 추정 앞에서 MODIS 영상자료, Hysplit 공기 역궤적 분 석 및 바이오매스 연소 배출원의 추적자 성분들의 농도추이분석을 통하여 4월 9일에 관측된 PM_{2.5}의 주요 화학적 성분들의 현저한 농도증가가 중국지역 에서 발생한 산불연기와 연관되어 있다는 것을 확인 하였다. 여기에서는 산불연기의 장거리 이동이 측정



Fig. 8. PSCF results of EC, OC, SO_4^{2-} and K⁺ calculated between 100 m and 1500 m AGL (100 m intervals).

지역의 PM, 의 화학적 조성에 미치는 영향을 더 입 증하기 위하여 PSCF 모델을 이용하여 오염원 발생 가능지역을 평가하였다. PSCF 계산에 필요한 공기 역궤적은 미국의 NOAA에서 제공하는 Hysplit 모델 을 사용하여 계산하였으며, 계산과정은 우선 측정 지 역의 위도와 경도를 모델에 입력하고, 채취한 시료 시간(4월 9일 00시~4월 10일 23시)과 고도(100 m ~1500 m, 100 m 간격)에 해당하는 바람의 이동 경로 를 매 시간별로 최대 120시간 역으로 계산하였다. Hysplit 역궤적 분석의 관심 영역은 동경 90°~150°, 북위 20°~60°의 정방형 지역이다. 대상격자 내 궤 적 종점의 전체 수는 720이며 위·경도에 9600개의 0.5°×0.5° 셀로 이루어져 있다. PSCF 모델에서 연무 현상 발생기간 중 EC, OC, SO₄²⁻ 및 K⁺ 농도에 대한 기준 값으로 2일 간의 각 성분의 평균농도를 정하였 다. EC, OC, SO₄²⁻ 및 K⁺의 가능성 있는 광역적 오염 지역을 확인하기 위하여 각 성분의 농도자료와 역궤 적 해석 자료를 이용하여 식(1)에 의하여 PSCF 값 들을 계산하였다.

그림 8은 연무발생기간 중 EC, OC, SO₄²⁻ 및 K⁺ 의 오염원 발생 가능지역을 평가하기 위하여 계산한 PSCF 모델 결과이다. PSCF 해석에 의하면 측정지역 에서 4월 9일에 측정한 EC, OC, SO₄²⁻ 및 K⁺ 성분들 의 농도 증가현상은 중국지역 북동쪽에서 발생한 산 불보다는 남동쪽에서 발생한 산불연기에 의해 더 크 게 영향을 받았을 것으로 나타났다. 결론적으로 연무 발생기간 중 PM_{2.5}의 주요 구성성분들의 농도증가는 중국 남동쪽 지역에서 발생한 산불연기가 한 원인으 로 작용하였다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 환경부 남부권 대기오염집중측정소 에서 측정한 PM_{2.5}의 질량농도, 탄소성분 및 이온성 분의 준 실시간 자료를 이용하여 2012년 4월 9일 ~10일에 발생한 연무현상을 조사하였다. 연무현상 의 구체적인 분석을 위하여 준 실시간 화학적 조성 자료 외에 기체상 물질(CO, SO₂, O₃), 기상자료, 공기 역궤적 분석, MODIS 위성자료 등을 사용하였다. 연 무현상 발생 시 측정된 PM_{2.5}, OC, EC, BC, NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺ 성분의 농도증가현상은 바이오매스 연소 연기와 자동차 운행에 의한 영향 외에 오존농 도의 증가 (~100 ppb)로 인한 휘발성 유기화합물, NO₂ 및 SO₂의 강한 광화학 산화반응에 의한 2차 오 염물질들의 생성 촉진이 복합적으로 작용하여 나타 난 현상으로 판단된다. 특히 SO₄²⁻의 급격한 농도증 가는 국지적으로 배출된 SO₂의 광화학 기상반응에 의한 결과 [SO₄²⁻ (µg/m³)=0.68×SO₂ (µg/m³)+2.92, R²=0.76]로 추정된다. 또한 PSCF 모델에 의하면 중 국 북동쪽보다는 남동쪽에서 발생한 산불에서 배출 된 연기가 측정지역의 연무현상을 야기한 PM_{2.5}, OC, EC, BC, K⁺ 및 SO₄²⁻의 농도증가의 한 원인으로 나타났다.

결론적으로 본 연구에서 측정한 PM_{2.5}내 주요 화 학적 성분들의 준 실시간 농도자료는 연무생성 시 기체상 전구물질농도, 기상자료, 위성자료 등과 함께 활용 시 해당 오염물질들의 배출원, 생성과정 등에 대한 이해도를 한층 높이는 뎨 중요한 정보를 제공 하였다.

감사의 글

이 논문은 국립환경과학원의 "권역별 미세먼지 (PM_{2.5}) 농도 특성파악 및 생성과정 연구(III)"에 대 한 지원과 광주녹색환경지원센터의 2008년도 연구 사업비의 지원(08-1-40-41)을 받아 수행된 연구입니 다.

References

- Andreae, M.O. and P. Merlet (2001) Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, Global Biogeochem. Cycles, 15, 955-966.
- Bae, M.S., J.J. Schauer, J.T. DeMinter, and J.R. Turner (2004) Hourly and daily patterns of particle-phase organic and elemental carbon concentrations in the urban atmosphere, J. Air Waste Manage. Assoc., 54, 823-833.
- Chen, L.W.A., J.C. Chow, B.G. Doddridge, R.R. Dickerson, W.F. Ryan, and P.K. Mueller (2003) Analysis of a summertime PM_{2.5} and haze episode in the mid-Atlantic region, J. Air Waste Manage. Assoc., 53, 946-956.

- Draxler, R.R. and G.D. Rolph (2012) HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model access via NOAA ARL READY Website (http:// www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Fischer, E.V., L.D. Ziemba, R.W. Talbot, J.E. Dibb, R.J. Griffin, L. Husain, and A.N. Grant (2007) Aerosol major ion record at Mount Washington, J. Geophys. Res., 112, D02303, doi:10.1029/2006JD007253.
- Guo, S., M. Hu, Z.B. Wang, J. Slanina, and Y.L. Zhao (2010) Size-resolved water-soluble ionic compositions in the summer of Beijing: Implication of regional secondary formation, Atmos. Chem. Phys., 10, 947-959.
- Heo, J.B., P.K. Hopke, and S.M. Yi (2009) Source apportionment of PM_{2.5} in Seoul, Korea, Atmos. Chem. Phys., 9(14), 4957-4971.
- Hwang, I. and P.K. Hopke (2007) Estimation of source apportionment and potential source locations of PM_{2.5} at west coastal IMPROVE site, Atmos. Environ., 41, 506-518.
- Jung, J. and Y.J. Kim (2011) Tracking sources of severe haze episodes and their physicochemical and hygroscopic properties under Asian continental outflow: Longrange transport pollution, post-harvest biomass burning, and Asian dust, J. Geophys. Res., 116, D02206.
- Kim Oanh, N.T., C. Piromyaporn, and W.S. Ekbordin (2005) Meteorological pattern classification and application for forecasting air pollution episode potential in a mountain-valley area, Atmos. Environ., 39, 1211-1225.
- Kim Oanh, N.T. and K. Leelasakultum (2011) Analysis of meteorology and emission in haze episode prevalence over mountain-bounded region for early warning, Sci. the Total Environ., 409, 2261-2271.
- Malm, W.C., J.V. Molenar, R.A. Eldred, and J.F. Sisler (1996) Examining the relationship among atmospheric aerosols and light scattering and extinction in the Grand Canyon area, J. Geophys. Res., 101, 19251-19265.
- Park, S.S. and Y.J. Kim (2004) PM_{2.5} particles and size-segregated ionic species measured during fall season in three urban sites in Korea, Atmos. Environ., 38, 1459-1471.
- Park, S.S., D. Harrison, P. Pancras, and J.M. Ondov (2005a) Time resolved elemental and organic carbon measurements at the Baltimore Supersite in 2002, J. Geophys. Res., 110: D07S06, doi: 10.1029/2004JD004

610.

- Park, S.S., J.M. Ondov, D. Harrison, and N.P. Nair (2005b) Seasonal and shorter-term variations in particulate atmospheric nitrate in Baltimore, Atmos. Environ., 39, 2011-2020.
- Park, S.S., J. Kleissl, D. Harrison, V. Kumar, N.P. Nair, M. Adam, J. Ondov, and M. Parlange (2006a) Characteristics of PM_{2.5} episodes revealed by semi-continuous measurements at the Baltimore Supersite at Ponca St., Aerosol Sci. Technol., 40, 845-860.
- Park, S.S., M.S. Bae, J.J. Schauer, Y.J. Kim, S.Y. Cho, and S.J. Kim (2006b) Molecular composition of PM_{2.5} organic aerosol measured at an urban site of Korea during the ACE-Asia campaign, Atmos. Environ., 40, 4182-4198.
- Park, S.S., K.H. Lee, Y.J. Kim, T.Y. Kim, S.Y. Cho, and S.J. Kim (2008) High time-resolution measurements of carbonaceous species in PM_{2.5} at an urban site of Korea, Atmos. Environ., 89, 48-61.
- Park, S.S., J.-M. Ko, and C.H. Chung (2011) Characteristic of water-soluble components of PM₁₀ at Taean and Gangneung sites in summer season, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 27(3), 291-302 (in Korean with English abstract).
- Park, S.S., J.H. Kim, and J.U. Jeong (2012) Abundance and sources of hydrophilic and hydrophobic water-soluble organic carbon at an urban site in Korea in summer, J. Environ. Monit., 14, 224-232.
- Park, S.S., S.A. Jung, B.J. Gong, S.Y. Cho, and S.J. Lee (2013a) Characteristics of PM_{2.5} haze episodes revealed by highly time-resolved measurements at an air pollution monitoring Supersite in Korea, Aerosol and Air Quality Research, 13, 957-976.
- Park, S.S., S.Y. Sim, M.S. Bae, and J.J. Schauer (2013b) Size distribution of water-soluble components in particulate matter emitted from biomass burning, Atmos. Environ., 73, 62–72.
- Polissar, A.V., P.K. Hopke, and J.M. Harris (2001) Source regions for atmospheric aerosol measured at Barrow, Alaska, Environ. Sci. Technol., 35, 4214-4226.
- Pongkiatkul, P. and N.T. Kim Oanh (2007) Assessment of potential long-range transport of particulate air pollution using trajectory modeling and monitoring data, Atmos. Res., 85, 3-17.
- Ryu, S.Y., J.E. Kim, Y.J. Kim, and G.U. Gang (2004) Chemical composition of post-harvest biomass burning aerosols in Gwangju, Korea, J. Air Waste Manage. Assoc., 54, 1124-1137.

- Ryu, S.Y., B.G. Kwon, Y.J. Kim, H.H. Kim, and K.J. Chun (2007) Characteristics of biomass burning aerosol and its impact on regional air quality in the summer of 2003 at Gwangju, Korea, Atmos. Res., 84, 362-373.
- Sahu, L.K., Y. Kondo, Y. Miyazaki, M. Kuwata, M. Koike, N. Takegawa, H. Tanimoto, H. Matsueda, S.C. Yoon, and Y.J. Kim (2009) Anthropogenic aerosols observed in Asian continental outflow at Jeju Island, Korea, in spring 2005, J. Geophys. Res., 114, D03301, doi: 10.1029/2008JD010306.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (2006) Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc.
- Solomon, P.A. and C. Sioutas (2008) Continuous and semicontinuous monitoring techniques for particulate matter mass and chemical components: A synthesis of findings from EPA's particulate matter Supersites program and related studies, J. Air Waste Manage. Assoc., 58, 164-195.

- Stelson, A.W. and J.H. Seinfeld (1982) Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, Atmos. Environ., 16, 983-992.
- Triantafyllou, A.G. (2001) PM_{10} pollution episodes as a function of synoptic climatology in a mountainous industrial area, Environ. Pollut., 112, 491-500.
- Turpin, B.J. and H.J. Lim (2001) Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass, Aerosol Sci. Technol., 35, 602-610.
- Watson, J.G. (2002) Visibility: science and regulation, J. Air Waste Manage. Assoc., 52, 628-713.
- Weber, R., M. Bergin, C.S. Kiang, W. Chameides, D. Orsini, J.J. Chang, C. Carrico, Y.N. Lee, P. Dasgupta, J. Slanina, B. Turpin, E. Edgerton, S. Hering, G. Allen, and P. Solomon (2003) Short-term temporal variation in PM_{2.5} mass and chemical composition during the Atlanta Supersite experiment, J. Air Waste Manage. Assoc., 53, 84-91.