Journal of Korean Society for Atmospheric Environment
Vol. 32, No. 3, June 2016, pp. 289-304
DOI: http://dx.doi.org/10.5572/KOSAE.2016.32.3.289
p-ISSN 1598-7132, e-ISSN 2383-5346

2013년 고산지역 연무, 황사, 연무-황사혼재 대기 에어로졸의 화학조성 특성

Chemical Composition Characteristics of Atmospheric Aerosols in Relation to Haze, Asian Dust and Mixed Haze-Asian Dust Episodes at Gosan Site in 2013

고희정 · 송정민[1] · 차주완 · 김정은 · 류상범 · 강창희[1],*
국립기상과학원 환경기상연구과, [1]제주대학교 화학 · 코스메틱스학과

(2016년 3월 22일 접수, 2016년 5월 18일 수정, 2016년 6월 2일 채택)

Hee-Jung Ko, Jung-Min Song[1], Joo Wan Cha, Jeongeun Kim, Sang-Boom Ryoo and Chang-Hee Kang[1],*
Environmental Meteorology Research Division, National Institute of Meteorological Sciences, Jeju 63568, Korea
[1]Department of Chemistry and Cosmetics, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

(Received 22 March 2016, revised 18 May 2016, accepted 2 June 2016)

Abstract

The PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols were collected at the Gosan site of Jeju Island in 2013 and analyzed, in order to examine the variation characteristics of the chemical compositions in relation to the haze, Asian dust, and mixed haze-Asian dust episodes. Volume concentrations obtained from the Aerodynamic Particle Sizer (APS) were high in the range of 0.6~1.0 μm particles for haze event, and in the range of 2.0~10.0 μm particles for Asian dust event. For the haze event, nitrate concentrations increased highly as 8.8 and 25.1 times for PM_{10} and $PM_{2.5}$, respectively, possibly caused by the inflow of air mass stagnated in eastern parts of China into Jeju area. For the Asian dust event, the concentrations of nss-Ca^{2+}, NO_3^- and nss-SO_4^{2-} increased 6.0, 1.5, 1.8 times for PM_{10}, and 2.3, 1.3, 1.6 times for $PM_{2.5}$, respectively. Meanwhile, for the mixed haze-Asian dust event, the concentrations of nss-Ca^{2+} and NO_3^- increased 13.4 and 3.2 times for PM_{10}, and 1.8 and 3.4 times for $PM_{2.5}$, respectively. The NH_4NO_3 content was higher than that of $(NH_4)_2SO_4$ during the haze event, however it was relatively low during the mixed haze-Asian dust event. The aerosols were acidified mostly by inorganic acids, and especially the nitric acid contributed highly to the acidification during both the haze and the mixed haze-Asian dust events. Meanwhile, the neutralization by ammonia was noticeably high during haze event when the stagnated air mass moved from China.

Key words : Haze, Asian dust, PM_{10}, $PM_{2.5}$, Secondary inorganic aerosol

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)64-754-3545, E-mail : changhee@jejunu.ac.kr

1. 서 론

최근 빈번하게 발생하고 있는 고농도 미세먼지는 대부분 중국에서 발생하여 한반도로 수송되는 것으로 나타나고 있다. 중국 동부지역에서는 짙은 연무 현상이 자주 발생하고 있으며 장거리 이동 징후가 위성관측을 통해 확인되고 있다. 중국의 풍하 측에 위치한 우리나라는 이러한 장거리 수송 오염물질의 영향을 많이 받고 있다(Park *et al.*, 2012).

연무는 시정거리 1~10 km, 상대습도 75% 미만인 상태에서 공기의 색이 우윳빛으로 흐려져 시정을 악화시키는 기상현상이다. 일반적으로 연무 세기는 시정거리로 구분하고 있으며, 강도 0은 시정 4~10 km, 강도 1은 2~4 km, 그리고 강도 2는 2 km 이하의 시정이 관측되는 경우를 말한다. 연무 현상은 중국 또는 러시아의 대규모 산불, 화전, 경작 등 자연의 먼지가 공기 중에 섞여 발생하기도 한다. 그러나 중국의 빠른 산업화, 석탄 사용량 증가(Park *et al.*, 2013b; Jung and Kim, 2011)와 관련이 크며, 다른 중요한 인자는 측정 지점 주변의 기압배치에 의해서 영향을 받는다(Kim Oanh *et al.*, 2005). 연무 현상이 발생하면 원소탄소(EC), 유기탄소(OC), 금속 및 미량원소 성분들의 농도가 증가한다(Park *et al.*, 2005). 또한 $PM_{2.5}$ 농도의 50~60% 이상을 차지하는 이차 유기에어로졸, 황산염, 질산염 및 암모늄염의 농도가 급증하는 특징을 보인다(Park *et al.*, 2013a).

고농도 미세먼지는 대체적으로 연무의 형태를 띠고 있으며, 연무 현상은 특정 지역 내 자체 배출이나 오염물질의 광화학 반응 등에 의해 발생한다. 또 장거리 수송에 의한 영향을 받으며 동아시아에서 발생한 연무가 서태평양까지 장거리 수송된 기록도 있다(Jo and Kim, 2011; UNEP, 2002). 우리나라의 경우 장거리 수송에 따른 직간접적인 영향을 모두 받는 것으로 나타나고 있으며, 그 현상을 설명하기가 쉽지 않은 경우가 많다.

최근 중국 동부지역에서 빈번히 발생하고 있는 고농도 연무는 장거리 수송에 의해 주변지역에 영향을 미치는 것으로 나타나고 있다. 2013년 1월부터 10월까지 중국의 스모그 일수는 52년 만에 최다를 나타내었다. 특히 베이징, 허난성, 장쑤성 등의 스모그 일수는 10~20일로 전년 대비 5~10일 증가하였다(Hyeon *et al.*, 2014). 이러한 연무 현상은 장거리 수송에 의해 한반도 대기질에도 영향을 미치고 있고 앞으로 더욱 심화될 것으로 예상된다. 연무는 주로 봄철에 관측되는 황사와 달리 계절적 차이가 거의 없이 모든 계절에 걸쳐 고르게 발생하고 있어서 상시 연구가 필요하다. 또 고농도 연무를 감시, 관리하기 위해서는 장거리 수송 오염물질을 지속적으로 모니터링하고, 풍상의 대기오염물질 배출원, 오염특성, 오염물질 이동 경로 등을 파악할 필요가 있다.

황사는 중국과 몽골의 주요 사막지대인 타클라마칸, 오르도스, 텐겔, 바단 자란, 고비지역, 그리고 만주와 황하중류의 황토고원에서 발생하고 있다. 강한 한랭전선에 의해 비산된 황사는 난류확산에 의한 장거리 수송으로 한반도로 유입되고 있다(Ghim 2011; Kim *et al.*, 2010). 황사는 한반도, 일본은 물론 북미대륙까지, 또 대서양과 유럽을 가로질러 다시 아시아로 돌아오는 전 지구순환을 나타낸 사례도 확인되고 있다(Eguchi *et al.*, 2009; Uno *et al.*, 2009). 2002년부터 2014년까지 우리나라에 영향을 미친 황사 발원지는 고비와 내몽골이 82%, 만주 17%, 황토고원 1%을 차지한다(NIMS, 2015). 2006년 이후 몽골은 남부 고비사막을 포함한 전 국토의 약 90%가 심각한 사막화와 토지퇴화에 처해 있어서 몽골에서 발원하는 황사 빈도와 강도는 점점 증가하는 추세이다(Kim *et al.*, 2010; NIER, 2008). 황사 입경은 0.1 μm에서 100 μm 이상까지 나타나지만 대부분 배출원 근처에서 침적되고 10 μm 미만의 작은 입자들만이 장거리 이동한다(Lee *et al.*, 2012). 그리고 성분은 점토(kaolinite, illite, montmorillonite 등), 방해석(calcite), 석고(gypsum), 적철광(hematite) 등으로 구성되어 있다(Lee *et al.*, 2012; Curtis *et al.*, 2008).

대기 중의 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 에어로졸은 물리화학적 특성 및 발생기원이 다르고, 입자크기에 따라 조성과 기원, 그리고 계절적 특성도 차이를 보인다. 또 기상현상에 따라 그 물리적 특성이나 화학조성이 다르게 나타난다. 따라서 기상인자별로 대기 에어로졸의 화학조성을 조사하고 오염특성을 상호 비교해 보는 것은 의미가 있다.

본 연구는 연무, 황사, 그리고 연무와 황사가 혼재된 경우에 대기 에어로졸의 특성 변화를 조사하기 위한 목적으로 수행되었다. 이를 위해 국내 배경지역인 제주도 고산지역에서 연무, 황사, 연무-황사 혼합 사례별

로 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 시료를 채취하였고, 주요 이온 및 원소 성분을 분석하였다 그리고 그 결과로부터 연무, 황사, 연무-황사 사례 시의 일기도 기압패턴, 화학조성 등 에어로졸의 물리화학 특성 변화를 상호 비교하였다.

2. 연구 방법

2.1 에어로졸 시료 채취

제주도 서쪽 해안가에 위치한 고산측정소(33.17°N, 126.10°E, 72 m asl)에서 2012년 1월부터 2014년 1월 초까지 3일 간격으로 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 시료를 채취하였다. 이 중 강우일(3 mm 이상)과 현상일을 제외한 비현상일의 시료는 총 99개이다. 기상현상 사례별 시료는 고산측정소에서 연무(2013년 3월 4일), 황사(2013년 4월 9일), 연무-황사 혼재(2013년 12월 31일~2014년 1월 1일)에 채취하였고, 동시에 한라산 1100 고지(33.21°N, 126.27°E, 1100 m asl)에서 연무(2013년 3월 4일) 시료를 채취하였다. 시료채취기는 Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-102 or PMS-103, Korea)를 사용하였고, 테프론 필터(Pall Co., Zefluor™, PTFE 47 μm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 00 UTC 기준으로 24시간 동안 채취하였다. Sequential Air Sampler의 공기 유속은 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 채취한 시료는 현장에서 페트리디쉬에 넣어 밀봉한 후 실험실 데시케이터에서 항량이 될 때(대략 48시간)까지 건조한 후 무게를 측정하였다. 무게 측정을 마친 에어로졸 필터는 페트리디쉬에 넣어 밀봉한 후 분석 전까지 −20°C 냉동고에 보관하였다. 또한 원소 분석용 $PM_{2.5}$ 시료는 미국 URG 사의 Cyclone (Model URG-2000-30EH)과 테프론필터(Pall Co., Zefluor™, 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2013년 5월 24일부터 2014년 1월 3일까지 6일 간격으로 채취하였다. 또한 서울지역의 입경별 시료는 종로구 송월동(37.34°N, 126.57°E)에 위치한 기상청 서울황사감시센터에서 MOUDI샘플러(Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor, MSP Corp., MOUDI 110, USA)를 이용하여 입자크기별(18, 10, 5.6, 3.2, 1.8, 1.0, 0.56, 0.32, 0.18, 0.10, 0.056 μm)로 채취하였다(Song *et al.*, 2015).

2.2 이온성분 분석

PM_{10}, $PM_{2.5}$ 에어로졸 필터는 에탄올 소량을 넣어 침적한 후 초순수 30 mL를 가하여 초음파 세척기에서 30분, 진탕기에서 약 200 rpm으로 1시간 동안 진탕하여 수용성 이온성분들을 용출하였다. 용출액은 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm, 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 및 음이온 분석 시료로 이용하였다. 양이온(NH_4^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+})과 음이온(SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-)은 Metrohm Modula IC (Metrohm, model 818 IC pump & 819 IC detector, Switzerland)를 사용하여 이온크로마토그래프(IC)로 분석하였다. 양이온은 Metrohm Metrosep Cation C-4-150 분리관, 0.9 mL/min 유속, 50 μL 주입부피, 4.0 mM HNO_3 용리액의 조건으로 분석하였다. 음이온은 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관, 0.7 mL/min 유속, 50 μL 주입부피, 1.0 mM $NaHCO_3$/3.2 mM Na_2CO_3 용리액, 200 mM H_2SO_4 써프레서 용액의 조건으로 분석하였다. 표준검정곡선은 Accustandrd사와 Aldrich사의 1차 표준문질과 초순수를 사용하여 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 μg/mL 범위로 조제한 표준용액을 사용하여 작성하였다. 이때 IC 분석의 기기검출한계(IDL)는 성분에 따라 각각 1.19~17.66 μg/L이고, 변동계수는 0.08~5.59%의 범위를 나타내었다.

2.3 원소성분 분석

원소성분은 PM_{10} 에어로졸 시료를 사용하여 US EPA의 'Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air (Method IO-3)' 방법으로 분석하였다(Mainey and William, 1999). 에어로졸 필터를 잘게 자른 후 테프론(PFA) 용기에 넣어 5.55% HNO_3/16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가한 후 마이크로파 분해장치(Milestone, START D, USA)를 사용하여 용출하였다. 마이크로파는 1000 W RF로 온도를 15분 동안 180°C로 상승시키고, 이 온도에서 15분간 유지시킨 후 서서히 냉각하였다. 마이크로파 분해를 마친 용액은 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm)로 불용성 입자를 거른 후, 3% HNO_3/8% HCl 혼합산과 초순수로 25 mL가 되도록 희석하였다. 원소성분 20여종은 ICP-OES (Perkin Elmer, OPTIMA 7300 DV, USA)와 ICP-MS (Perkin Elmer, ELAN ERC-e, USA)를 사용하여 분석하였다. 원소분석용 표준용액

은 AccuStandard사의 ICP용 1000 ppm 용액을 희석하여 조제하였고, 용매는 매트릭스 효과를 최소화하기 위하여 시료와 동일한 농도의 HNO_3과 HCl 혼합용액을 사용하였다. 검정곡선 작성용 표준용액은 성분에 따라 비교적 다량 성분은 0.01~5.0 μg/mL, 극미량 성분은 1~50 μg/L 범위로 조제하였다. ICP-OES 분석 시 기기검출한계는 성분에 따라 최소 0.10 μg/L에서 최대 6.64 μg/L의 범위를 나타내었고, ICP-MS 기기검출한계는 최소 0.03 μg/L에서 최대 0.13 μg/L의 범위를 나타내었다.

2.4 입자크기별 부피농도

공기역학입자계수기(APS, TSI 3323, USA)로 입자크기별 부피농도 분포를 측정하였다. APS는 0.5~20.0 μm 범위의 입자를 52개 구간으로 분리하여 입경별 수농도를 3분 간격으로 측정하였다. 그리고 고농도 사례 및 장비 내 이물질 영향 최소화 등 장비운영 효율성을 고려하여 실리카겔과 흡입공기를 20배로 묽히기 위한 희석장치를 APS 상단에 장착하였다. 이때 APS의 샘플 및 외부(sheath) 유속은 각각 1 L/min와 4 L/min이며, 수농도에 대한 불확실성은 약 ±10%이다. 측정 데이터는 3분 간격으로 수집하였으며, 로그눈금 입경(D_p)에 대한 수농도($dN/dlogD_p$), 또는 부피농도($dV/dlogD_p$)로 나타내었다(Hobbs, 2000).

3. 결과 및 고찰

3.1 사례별 기상 특성

3.1.1 연무 시 기상 현상

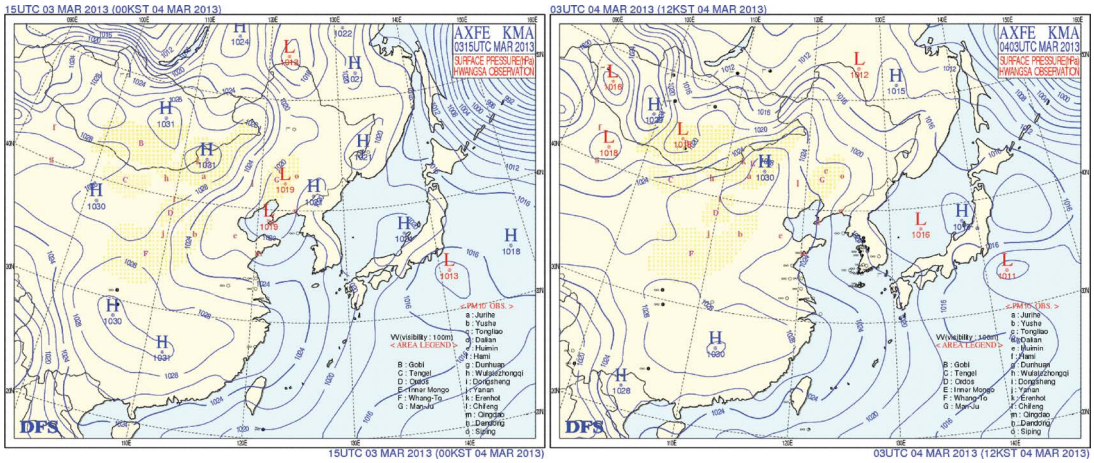
3월 4일에는 장시간에 걸쳐 연무 현상이 발생하였고, 짙은 연무가 4일 오전부터 6일 오후까지 약 3일간 지속되었다. 이때 지상일기도의 기압배치는 그림 1과 같다. 발해만에 위치한 저기압이 점차 동진하고, 후면에 중국 북부와 중부지역에 고기압이 발달하여 공기의 흐름이 정체되었다(그림 1(a)). 그리고 그림 1(b)와 같이 대기가 안정된 상태로 오염된 공기가 확산되지 못해 정체된 동서 고압대는 동진하면서 중국에서 발생한 연무의 미세먼지가 우리나라 서해안 및 남부지역에 영향을 주었다. 고산에서 β-ray 흡수법으로 측정한 PM_{10} 질량농도는 최고 243 μg/m^{3}이었고(3월 4일 15시), 3월 6일까지 약 3일간에 걸쳐 장기간 연무가 관측되었다. 일반적으로 연무생성은 바람이 약하고 역전층이 존재하는 등 하층대기가 안정된 상태 또는 한반도가 직간접적으로 고기압의 영향을 받는 경우에 발생한다(Jo and Kim, 2010). 특히 정체성 연무 사례의 경우 지표와 가까운 하층 대기에서 종관풍이 약하고 해당 지역 상공에 정체한 고기압에 의한 상층대기의 침강으로 대기가 안정한 경우가 대부분이다. 그러나 장거리 수송 연무 사례의 경우 상대적으로 강한 상층 서풍이 동반되는 특징을 보인다(Song *et al.*, 2015).

3.1.2 황사 시 기상 현상

4월 9일에는 고비에서 발원한 황사가 제주도로 유입되었으며, 오전 11시부터 오후 2시까지 짧게 영향을 받았다. 이 황사는 그림 2의 기압배치와 같이 중국 북동부에 중심을 둔 저기압의 후면과 몽골북서부 지역의 고기압 전면에서 강한 바람에 의해 4월 7일에 고비사막에서 발원하였다(그림 2(a)). 전형적인 서고동저의 기압패턴에서 발생한 황사는 그림 2(b)와 같이 중국 북동부에서 북한 북부지역으로 남동진하였다. 그리고 몽골중부에 자리 잡은 고기압의 가장자리를 따라 유입되는 북서풍의 영향을 받았고, 고비-내몽골-황토고원-서해상-제주 경로로 유입되었다. 이때 기상청 β-ray로 측정한 고산지역 PM_{10} 질량농도는 최고 146 μg/m^3(4월 9일 12시)이었고, 체류시간은 3시간 20분으로 매우 짧았다. 일반적으로 황사는 850 hPa의 하층 경압불안정(baroclinic instability)이 강풍을 유도해 발원에서 수송까지의 영향을 미치는 뚜렷한 종관 현상이다(Chun *et al.*, 2001). 따라서 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 낮아지는 특징을 보인다(Zhang and Iwasaka, 1999).

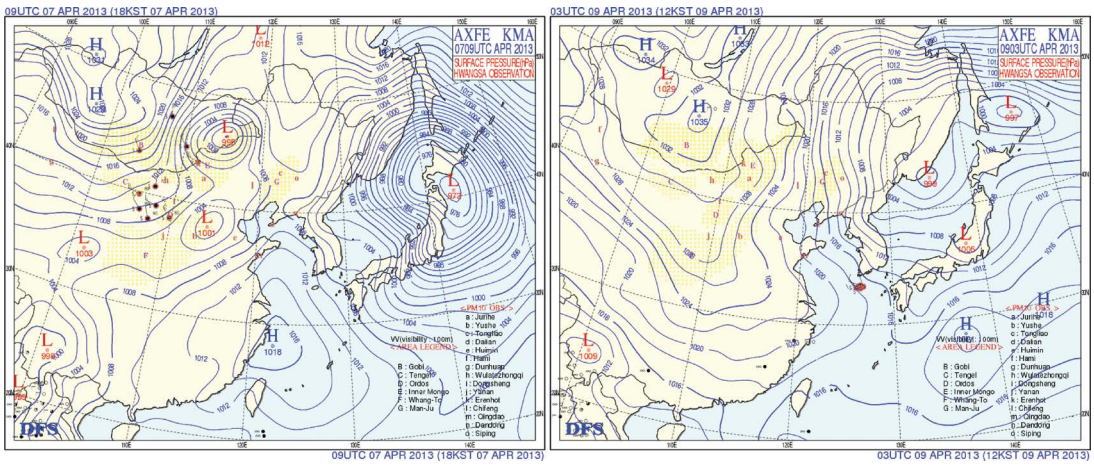
3.1.3 연무-황사 혼재 시 기상현상

2013년 12월 31일의 연무-황사 혼재 사례는 31일 오전 8시부터 밤 11시까지 연무가 발생하고, 이후 황사 현상이 나타나 2014년 1일 오전부터 2일까지 지속되면서 연무와 황사가 혼재되었다. 이때 기압배치는 그림 3



(a) (b)

Fig. 1. Surface weather map during the haze event in this study: (a) 00 KST MAR 4, 2013 and (b) 12 KST MAR 4, 2013.



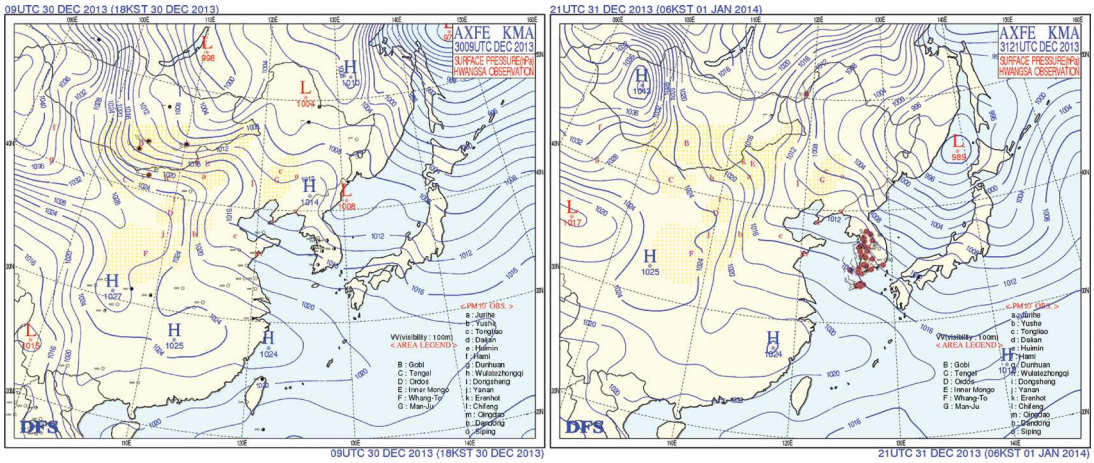
(a) (b)

Fig. 2. Surface weather map (including dust observation information as a red circles) during Asian dust event in this study: (a) 18 KST APR 07, 2013 and (b) 12 KST APR 09, 2013.

과 같고, 황사는 그림 3(a)와 같이 12월 30일 몽골북부 지역에 중심을 둔 저기압 후면을 따라 고비와 중국북부지역에서 발원하였다. 그리고 그림 3(b)과 같이 저기압 중심이 중국 북부에서 연해주 방향으로 남동진하였다. 따라서 중국 중부에 중심을 잡은 고기압의 가장자리를 따라 유입되는 북서풍의 영향으로 2014년 1월 1일에 서해지역과 제주에 영향을 주었다. 경로는 고비(몽골)와 중국북부-발해만-백령도-중남부-제주로 유입되었고, PM_{10} 질량농도는 고산에서 최고 226 μg/m^3 (1월 1일 17시)로 비교적 높은 농도를 보였다. 또한 황사 유입경로가 고농도 연무 발생 지역을 거치면서 오염물질이 포함되었을 것으로 추정된다.

3.2 사례별 에어로졸 농도

2013년 3월 4일(연무), 4월 9일(황사), 그리고 2013년 12월 31일(연무-황사)의 고산지역 APS 측정 결과를



(a) (b)

Fig. 3. Surface weather map (including dust observation information as a red circles) during mixed haze-Asian dust event in this study: (a) 18 KST DEC 30, 2013 and (b) 06 KST JAN 01, 2014.

입자크기별 부피농도 분포로 나타내었다(그림 4). 그림 4의 결과와 같이 연무 사례 시에는 3월 4일 오전 3시 이후부터 0.6~1.0 μm 범위 입자가 80~100 $\mu m^3/cm^3$ 이상의 높은 부피농도를 나타내었다. 또 4월 9일 황사 시에는 2.0~4.0 μm 범위와 8.0 μm 이상의 입자가 약 100 $\mu m^3/cm^3$ 이상의 부피농도를 나타내었다. 특히 대략 2.0~10.0 μm 범위의 황사입자가 크게 증가하는 물리적 특성을 나타내고 있다(그림 4(a), 4(b)). 반면에 연무와 황사가 혼재한 경우에는 12월 31일에는 0.6~1.0 μm 범위의 입자가 100 $\mu m^3/cm^3$ 이상의 부피농도를 나타내었다. 그리고 2014년 1월 1~2일에는 2.0~10.0 μm 범위의 조대입자 농도가 100~200 $\mu m^3/cm^3$ 정도로 크게 상승하는 경향을 보였다(그림 4(c)).

고산지역의 PM_{10} 질량농도는 연무, 황사, 연무-황사 사례별로 각각 138.1, 81.9, 107.7 $\mu g/m^3$로 연무 시에 가장 높게 나타났다. 이 시기에 기상청에서 β-ray 흡수법으로 측정한 PM_{10} 질량농도는 각각 127.3, 70.9, 87.6 $\mu g/m^3$로 필터법에 비해 다소 낮은 경향을 보였다. 또한 이를 2012~2013년 비현상일의 질량농도(n=99)와 비교해 본 결과(Hyeon *et al.*, 2014), PM_{10} 질량농도는 비현상일에 비해 연무, 황사, 연무-황사 혼재 시에 각각 4.0, 2.4, 3.1배 상승한 것으로 조사되었다. 반면에 $PM_{2.5}$ 질량농도는 각각 74.9, 20.4, 30.2 $\mu g/m^3$로 비현상일에 비해 각각 4.9, 1.3, 2.0배 더 높은 농도를 나타내었다. 그리고 PM_{10}에 대한 $PM_{2.5}$의 비율은 연무, 황사, 연무-황사 시에 각각 54.2, 24.9, 28.0%를 차지하여 연무 시에 초미세먼지의 비율이 가장 높게 나타났다.

3.3 대기 에어로졸 화학조성

3.3.1 사례별 이온농도

일반적으로 연무 에어로졸의 주성분은 유기에어로졸, 황산염, 질산염, 암모늄염 등이며, 연무 발생 시 인위적 오염물질이 미세입자에서 증가하는 특징을 보인다(Park *et al.*, 2013b). 이를 확인하기 위하여 연무 에어로졸의 수용성 이온성분 농도(표 1)를 고산지역 비현상일의 농도와 비교하였다. 그림에서 nss-SO_4^{2-}과 nss-Ca^{2+}은 비해염(non-sea salt) 농도로 '[nss-SO_4^{2-}]=[SO_4^{2-}]−[Na^+]×0.251'의 식과 '[nss-Ca^{2+}]=[Ca^{2+}]−[Na^+]×0.04'의 식에 의해 계산하였다.

3월 4일 연무 사례 시 주요 이차오염물질인 NH_4^+과 nss-SO_4^{2-}은 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 모두 비현상일에 비해 2.3~5.6배 증가하였다. 그리고 PM_{10}보다 $PM_{2.5}$에서 다소 높은 경향을 보였다. 그러나 NO_3^-은 PM_{10}과 $PM_{2.5}$에서 각각 26.6, 26.1 $\mu g/m^3$로 비현상일에 비해 8.8, 25.1배까지 상승하였고, 특히 $PM_{2.5}$ 미세입자에서 두드러진 농도 증가를 나타내었다. 이러한 현상은 한라산 1100 m 고지대에서 동일한 시기에 측정한 결과에서도 확인

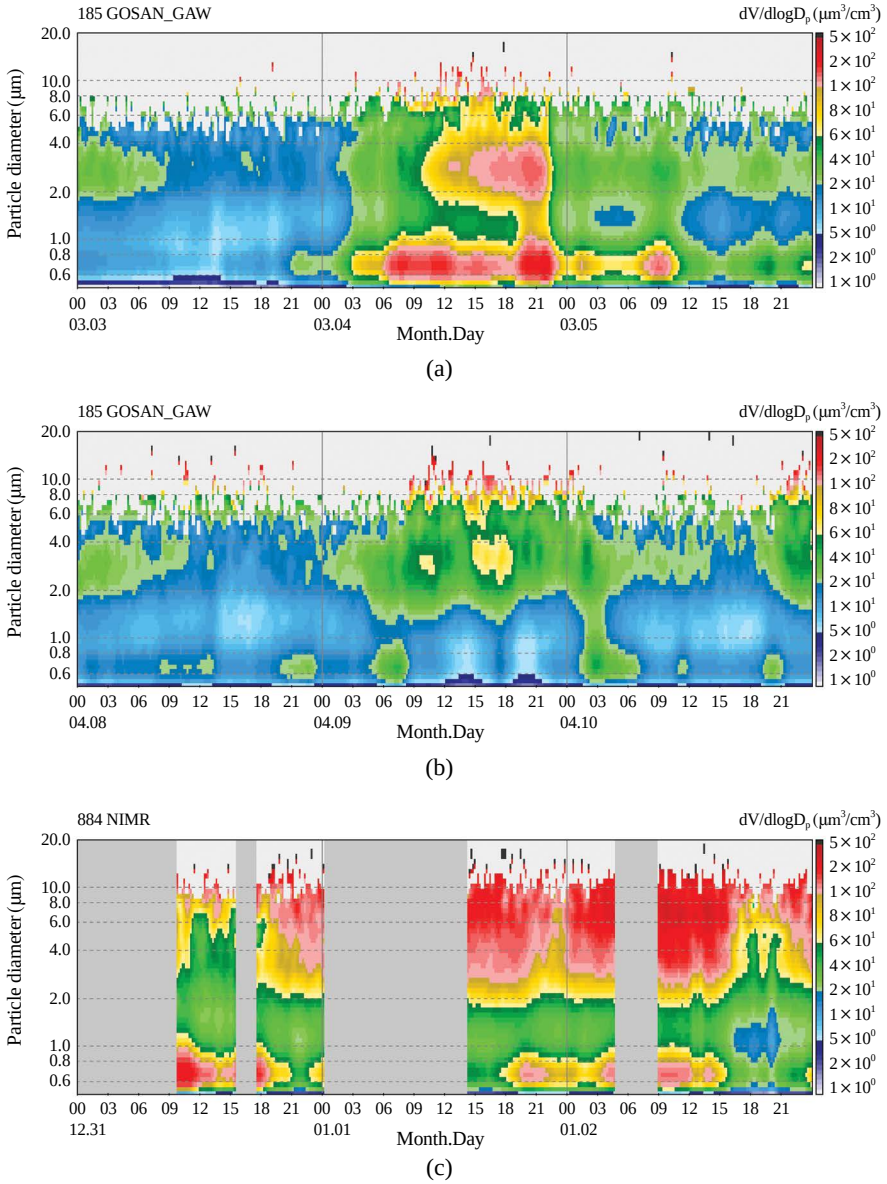


Fig. 4. Time evolution of the aerosol volume size distribution measured by the APS at Gosan during the three events: (a) 2013. 03. 04. (haze), (b) 2013. 04. 09. (Asian dust), (c) 2013. 12. 31. (mixed haze-Asian dust).

할 수 있었으며, 한라산 1100고지에서도 연무 시 NO_3^- 농도가 PM_{10}과 $PM_{2.5}$에서 각각 20.1, 16.8 μg/m^{3}로 평소에 비해 훨씬 더 높은 농도를 나타내었다. 이처럼 NO_3^-을 비롯한 NH_4^+, nss-SO_4^{2-} 농도가 연무 시에 크게 상승한 요인이 국지적인 것인지 외부에서 유입된 원인인지를 확인하기 위하여 역궤적 분석을 실시하였다. 역궤적 분석은 각 현상일의 00 UTC~23 UTC를 기준으로 실시하였고, 고도는 500 m이다.

그 결과 3월 4일에 중국 동부에서 발생된 연무가 고기압 내부에 위치하여 심하게 정체되었고, 이 오염된 공기가 서서히 제주로 이동하여 장거리 수송 영향을 많이 받았던 것으로 확인되었다(그림 5). 그리고 중국

Table 1. Concentrations of water-soluble ionic species during haze, Asian dust and mixed haze-Asian dust episodes at Gosan site.

Species	Concentration (μg/m^3)							
	PM_{10}				$PM_{2.5}$			
	HZ[1)]	AD[2)]	HZ&AD[3)]	NE[4)]	HZ	AD	HZ&AD	NE
NH_4^+	11.6	2.2	2.9	2.4	11.5	1.9	2.2	2.1
Na^+	2.8	7.8	8.1	2.8	0.4	0.6	0.6	0.4
K^+	1.4	0.4	1.0	0.3	0.9	0.3	0.5	0.2
nss-Ca^{2+}	2.0	1.4	3.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
Mg^{2+}	0.6	0.6	1.0	0.3	0.1	0.1	0.1	0.05
Cl^-	3.8	5.5	11.4	3.2	0.6	0.2	0.3	0.2
NO_3^-	26.6	4.5	9.7	3.0	26.1	1.6	3.6	1.0
nss-SO_4^{2-}	16.6	12.7	9.1	7.1	14.0	7.3	8.5	5.6
F^-	0.07	0.05	0.1	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
$HCOO^-$	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1	0.02	0.06	0.05
CH_3COO^-	0.09	0.1	0.1	0.1	0.06	0.01	0.05	0.06

[1)] HZ: haze, [2)] AD: Asian dust, [3)] HZ&AD: mixed haze and Asian dust, [4)] NE: non-event

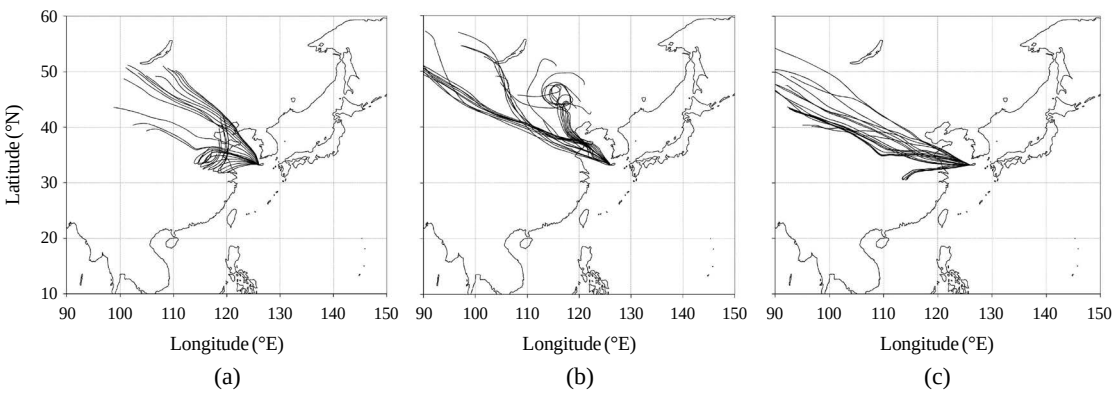


Fig. 5. 3-Day backward trajectories for (a) the haze, (b) Asian dust and (c) mixed haze-Asian dust events at Gosan site.

에서 발생한 연무가 제주로 유입되는 과정에서 일부가 한반도 서부지역을 통과하였고, 이곳에서 발생한 연무도 부분적으로 영향을 미쳤을 것으로 추정된다. 반면에 nss-Ca^{2+}은 $PM_{2.5}$에서 2.2배, PM_{10}에서 8.1배 농도가 증가하여 $PM_{2.5}$에서 NH_4^+, nss-SO_4^{2-}, NO_3^-보다는 상대적으로 낮은 증가율을 나타내었다.

4월 9일에 발생한 황사 시에는 NO_3^-, nss-SO_4^{2-} 농도가 비현상일에 비해 PM_{10}에서 1.5~1.8배. $PM_{2.5}$에서 1.3~1.6배 상승하였다. 그러나 NH_4^+ 성분의 경우, 비현상일보다 다소 낮은 농도를 나타내었다. 이러한 결과는 황사 시에 종종 나타나는 현상으로 산성인 암모늄이온이 토양의 염기성 물질과의 반응에 의해 암모니아로 휘발되기 때문인 것으로 추정된다(Robarge *et al.*, 2002; Koutrakis *et al.*, 1992). 반면에 nss-Ca^{2+} 농도는 PM_{10}에서 6.0배, $PM_{2.5}$에서 2.3배 증가하여 PM_{10}에서 더 큰 차이를 보였다. 하지만 이 황사는 오전 11시부터 오후 2시까지 지속시간이 아주 짧게 나타났다. 그리고 PM_{10} 질량농도가 최대 146 μg/m^3 정도로 다른 황사에 비해 비교적 강도가 낮았기 때문에 아주 두드러진 황사 에어로졸의 특성을 나타내지는 못했던 것으로 보인다.

12월 31일의 연무-황사 혼재 에어로졸의 NH_4^+, nss-SO_4^{2-} 농도 역시 비현상일에 비해 PM_{10}에서 1.2~1.3배, $PM_{2.5}$에서 1.1~1.5배 증가하였다. 그리고 NO_3^-은

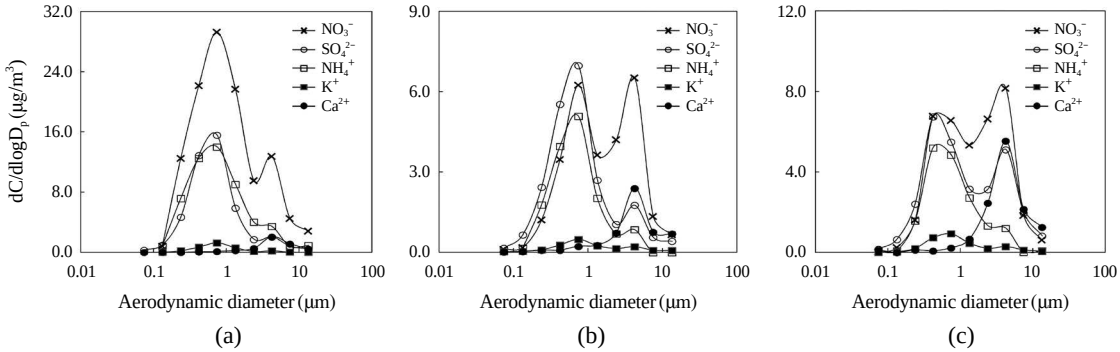


Fig. 6. Size distributions of aerosol components for (a) the haze, (b) Asian dust and (c) mixed haze-Asian dust events at Songwol-dong site of Korea Meteorological Administration in Seoul.

PM_{10}과 $PM_{2.5}$에서 각각 9.7, 3.6 μg/m^{3}로 3.2, 3.4배로 증가한 것으로 확인되었다. 반면에 nss-Ca^{2+} 농도는 PM_{10}에서 13.4배, $PM_{2.5}$에서 1.8배로 PM_{10}에서 훨씬 더 큰 증가율을 보였다. 이처럼 $PM_{2.5}$ 미세입자에서 NO_3^- 농도가 상승한 것은 12월 31일 낮 시간에 중국 동부지역에서 정체된 오염 공기가 연무 형태로 서서히 유입되었기 때문으로 추정된다. 그러나 야간으로 접어들면서 고비와 중국 북부지역에서 발원한 황사가 중국 북부에서 연해주 방향으로 빠르게 남동진하여 오전까지 영향을 미쳤다. 그리고 익일(1월 1일) 새벽부터는 PM_{10} 질량농도가 최고 226 μg/m^{3}까지 상승하여 비교적 강한 황사의 특징을 나타내었다. 이처럼 연무-황사 혼재 사례에서 초기에는 3월 4일에 발생한 연무와 유사한 화학조성 특징을 나타내었다. 그러나 이어진 황사에서는 4월 9일 황사와 유사한 조성변화를 보였고, 이러한 결과는 APS로 측정한 입자크기별 부피농도 변화와도 잘 일치하였다.

또 동일한 기간에 서울지역에서 측정한 에어로졸의 이온농도를 비교하여 장거리 수송에 의한 연무, 황사의 영향을 검토하였다. 이를 위해 서울 송월동에서 MOUDI 다단입자채취기를 사용하여 측정한 결과를 제주지역과 상호 비교하였다. 그림 6과 같이 서울지역에서도 고산지역과 마찬가지로 3월 4일에 NO_3^- 농도가 현저하게 상승하였다. 그리고 이 연무 사례 시 중국 동부지역에서 장거리 이동한 연무가 서울을 포함하여 제주지역까지 전체적으로 국내 대기질에 크게 영향을 미쳤던 것으로 추정된다. 4월 9일의 경우 Ca^{2+}과 NO_3^- 성분이 조대입자에서 다소 증가하여 서울과 제주지역이 비슷한 경향을 보였다. 또한 12월 31일의 서울지역 MOUDI 측정 결과에서는 NO_3^-, SO_4^{2-}이 미세와 조대입자에서 동시에 증가한 반면에 Ca^{2+}, Na^+은 조대 입자에서 농도가 상승하여 연무와 황사가 동시에 영향을 미쳤던 것으로 보인다. 그리고 이처럼 서울과 제주지역에서 측정한 이온농도 추이가 서로 잘 일치하는 것으로 보아 이들 사례들이 제주지역에 국한되지 않고 광역적으로 발생하였음을 확인할 수 있었다.

또한 각 성분들의 입경분포를 확인하기 위하여 $PM_{10\text{-}2.5}/PM_{2.5}$ 농도비를 비교하였다. 연무 시 $PM_{10\text{-}2.5}/PM_{2.5}$ 농도비는 각각 nss-SO_4^{2-} 0.18, NO_3^- 0.02, NH_4^+ 0.02, K^+ 0.51, nss-Ca^{2+} 16.82의 분포비를 나타내었다. 반면에 황사 시에는 각각 nss-SO_4^{2-} 0.75, NO_3^- 1.76, NH_4^+ 0.15, K^+ 0.50, nss-Ca^{2+} 11.30이었다. 또 연무와 황사 혼재 시에는 각각 nss-SO_4^{2-} 0.07, NO_3^- 1.71, NH_4^+ 0.28, K^+ 0.89, nss-Ca^{2+} 34.44를 나타내었다. 이처럼 수용성 이온성분들 중 nss-SO_4^{2-}, NH_4^+은 대체적으로 미세입자에 분포하지만 NO_3^-과 K^+은 조대입자와 미세입자에 고루 분포하고, nss-Ca^{2+}는 대부분 조대입자에 분포되는 경향을 보였다. 그러나 NO_3^-의 경우 연무 시에는 대부분 $PM_{2.5}$ 미세입자에 분포하나 황사 시에는 $PM_{10\text{-}2.5}$ 조대입자에 분포되어 기상현상별로 큰 차이를 나타내었다.

3.3.2 사례별 이온조성

연무, 황사, 연무-황사 혼재 시 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 입자의 수용성 이온 조성비를 그림 7에 비교하였다. 그림 7과 같이 주요 2차 무기에어로졸 성분인 NH_4^+, NO_3^-, nss-

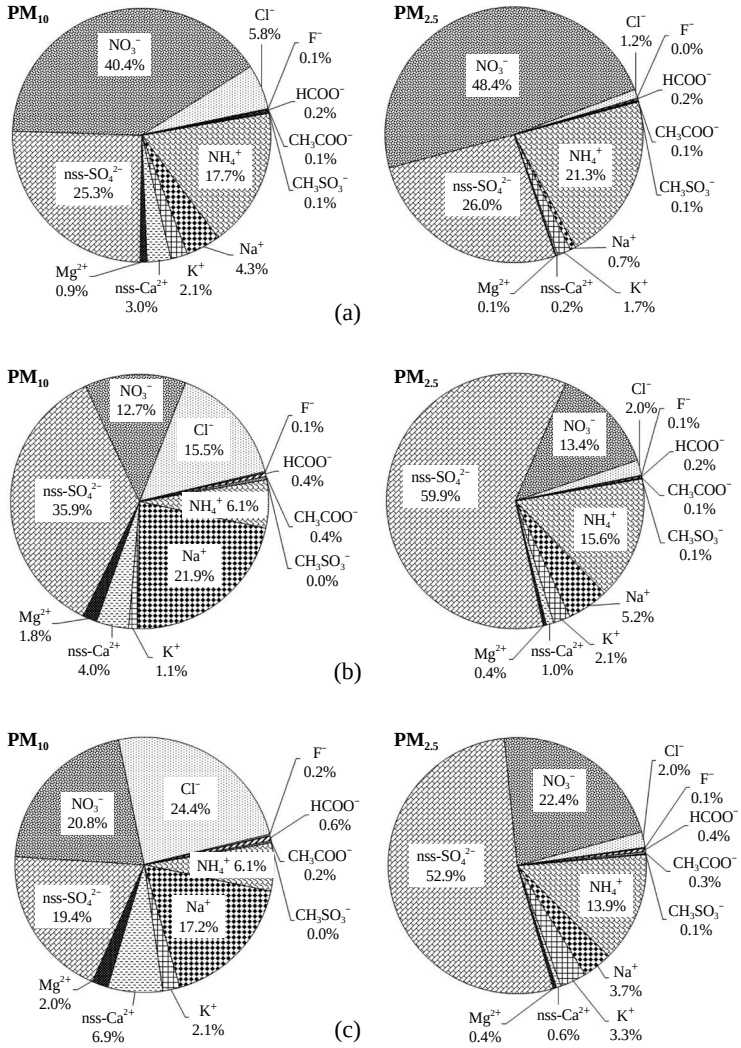


Fig. 7. Composition ratios of ionic species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during (a) haze, (b) Asian dust and (c) mixed haze-Asian dust events.

SO_4^{2-}과 K^+를 합한 조성비가 3월 4일 연무 시에는 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 각각 85.5, 97.4%이었고, $PM_{10-2.5}$에서 26.0%를 차지하였다. 이러한 결과는 한라산 1100고지에서 동시에 측정한 결과에서도 비슷한 경향을 보이고 있다. 한라산 1100고지에서 측정한 결과에서는 NH_4^+, NO_3^-, nss-SO_4^{2-}, K^+의 4 성분을 합한 조성비가 PM_{10}, $PM_{2.5}$에서 각각 90.0, 94.2%로 고산지역과 마찬가지로 연무 사례 시에 높은 비율을 나타내었다.

그러나 4월 9일 황사 시에는 이들 조성비가 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 각각 55.8, 91.1%, $PM_{10-2.5}$에서 34.1%이었고, 12월 31일 연무-황사 혼재 시에는 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 각각 48.5, 92.5%, $PM_{10-2.5}$에서 22.6%이었다. 이처럼 연무 시에는 이들 성분들이 PM_{10}, $PM_{2.5}$에서 모두 대부분의 조성을 차지하였다. 하지만 4월 9일 황사와 12월 31일 연무-황사 혼재 사례 시에는 이들의 조성비가 PM_{10}에서 48.5~55.8%로 조대입자에서 조성비가 감소하는 전형적인 황사 에어로졸의 특징을 보이고 있다. 그러나 이들 황사와 연무-황사 혼재 시 $PM_{2.5}$에서 이들 성분들의 조성

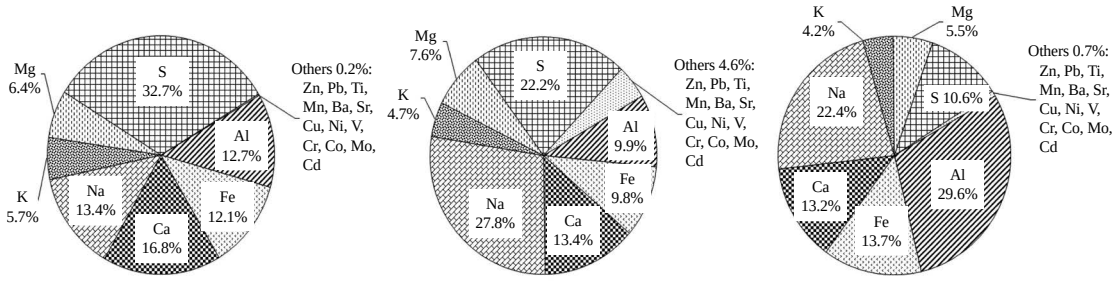


Fig. 8. Composition ratios of element species in PM_{10} aerosols during (a) haze, (b) Asian dust and (c) mixed haze-Asian dust events.

비는 91.1~92.5%로 연무와 유사한 비율을 나타내었다. 또한 토양기원의 nss-Ca^{2+}은 PM_{10}, $PM_{2.5}$, $PM_{10-2.5}$에서 조성비가 연무 시 각각 3.0, 0.2, 14.8%, 황사 각각 4.0, 1.0, 5.2%, 그리고 연무-황사 혼재 시 각각 6.9, 0.6, 9.6%로 연무에 비해 황사 시에 조대입자에서 조성비가 증가하는 경향을 보였다.

일반적으로 질소산화물과 황산화물은 주로 이동오염원과 고정오염원의 발생기원을 나타내기 때문에 NO_3^-/nss-SO_4^{2-} 농도비가 크면 이동오염원(Shen *et al.*, 2009), 작으면 고정오염원 영향이 크다고 볼 수 있다(Cao *et al.*, 2009). 2013년 광주지역에서 측정한 PM_{10}의 NO_3^-/nss-SO_4^{2-} 농도비는 황사와 비황사 시에 각각 1.37, 1.26이었다. 그리고 $PM_{2.5}$의 NO_3^-/nss-SO_4^{2-} 농도비가 연무와 비연무 시 1.21, 1.06으로 조사되었다(Lee *et al.*, 2014). 또 2009년 서울지역에서 PM_{10}의 NO_3^-/nss-SO_4^{2-} 농도비는 연무, 황사-연무, 비현상일에 각각 2.13, 1.76, 0.87인 것으로 나타나고 있다. 또한 중국 베이징의 경우 연무 시에 NO_3^-/SO_4^{2-} 농도비가 PM_{10}에서 1.42~2.40, $PM_{1.8}$에서 1.51~2.11의 범위를 보이나 비현상일에는 PM_{10}에서 0.48~1.32, $PM_{1.8}$에서 0.52~0.98의 범위를 보이는 것으로 보고되고 있다(Sun, *et al.*, 2013). 본 연구에서는 PM_{10}에서 NO_3^-/nss-SO_4^{2-} 농도비가 연무, 황사, 연무-황사, 비현상일에 각각 1.6, 0.4, 1.1, 0.4이었다. 그리고 $PM_{2.5}$에서는 연무, 황사, 연무-황사, 비현상일에 각각 1.9, 0.2, 0.4, 0.2를 나타내었다. 이처럼 NO_3^-/nss-SO_4^{2-} 농도비는 연무와 연무-황사 혼재 시에 상대적으로 더 높아 이동오염원의 영향을 많이 받는 것으로 확인되었다. 그리고 연무가 중국 동부지역에서 유입되었음을 감안하면 제주지역 대기질이 장거리 수송 오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

3.3.3 사례별 원소조성

PM_{10} 에어로졸의 원소성분을 분석하였고 연무, 황사, 연무-황사 사례 시의 농도를 조사하였다. 주요 원소성분들의 농도는 대체적으로 연무 시에 인위적 기원의 S, K, Zn, Pb, Ni, Cu 성분들이 비현상일에 비해 2.0~15.1배 더 높은 것으로 조사되었다. 그리고 황사 시에는 이들 성분들이 비현상일에 비해 0.9~5.1배, 연무-황사 혼재 시에 2.8~10.5배 상승하였고, 황사보다 연무와 연무-황사 혼재 시 더 높은 농도를 나타내었다. 반면에 주요 토양기원 성분인 Al, Fe, Ca, Ti, Mn, Ba 등은 비현상일보다 연무 시에 2.4~12.8배, 황사 시에 2.8~7.2배, 연무-황사 혼재 시에 8.3~19.9배 증가하였다.

그리고 분석한 총 20개 원소성분들에 대한 주요 인위기원 성분들(S, K, Zn, Pb, Ni, Cu)의 비율은 연무, 황사, 연무-황사, 비현상일에 각각 38.9, 28.4, 15.3, 25.4%를 차지하였다. 반면에 토양기원 성분들(Al, Fe, Ca, Ti, Mn, Ba)의 조성비는 연무, 황사, 연무-황사, 비현상일에 각각 41.5, 35.0, 56.9, 9.1%를 나타내었다. 이처럼 에어로졸의 원소성분들은 연무 발생 시에 인위기원 성분들의 조성비가 상대적으로 높은 특징을 나타내는 것으로 조사되었다(그림 8).

또한 황사가 발원지로부터 기단을 따라 이동할 때 지각원소의 비율은 거의 일정한 것으로 나타나고 있다(Mori *et al.*, 2003). 일반적으로 원소 성분 중 Ca/Al,

Table 2. Estimated concentrations of $(NH_4)_2SO_4$ and NH_4NO_3 in PM_{10} and $PM_{2.5}$ during haze, Asian dust and mixed haze-Asian dust episodes.

Species	PM_{10}			$PM_{2.5}$		
	Haze	Asian dust	Mixed haze-Asian dust	Haze	Asian dust	Mixed haze-Asian dust
$(NH_4)_2SO_4$	22.89	7.97	10.47	19.30	6.95	8.16
NH_4NO_3	24.28	0.09	0.12	27.75	0.08	0.09

Fe/Al의 비는 대략 0.7 정도로 알려지고 있다. 특히 Ca/Al의 비는 지역에 따라 황토고원은 1.08~2.70, Beijing과 Qingdao 등 풍하지역은 0.35~1.60, 우리나라는 0.56~1.14, 일본은 0.13~0.71 등으로 풍하 측에 위치할수록 낮은 결과를 보이고 있다. 이는 이동과정에서 특성이 다른 기단이 영향을 미치기 때문인 것으로 추정된다(Cao *et al.*, 2008). 그리고 아시아 지역의 Ca/Al 비는 아프리카 먼지의 0.15~0.38보다 월등하게 높아 산성 물질의 중화에 기여하는 측면도 있다. 본 연구에서 PM_{10}의 Ca/Al의 비는 연무, 황사, 연무-황사 시에 각각 1.33, 1.36, 0.45로 나타나 지각성분의 영향이 비교적 큰 결과를 나타내었다. 그러나 연무와 황사의 기상현상 사례별 비교에서는 뚜렷한 차이를 보이지는 않는 것으로 조사되었다. 이러한 이유는 3월 4일의 연무가 평소에 비해 훨씬 더 고농도 사례인 반면에 4월 9일의 황사는 비교적 약했기 때문에 그 차이가 아주 두드러지지는 않은 것으로 사료된다.

3.4 이차 무기에어로졸의 특성

3.4.1 암모늄염 농도 변화

대기 암모니아는 황산과의 중화반응에 의해 NH_4HSO_4 또는 $(NH_4)_2SO_4$의 암모늄염을 생성하여 에어로졸에 분포된다. 이때 NH_3/H_2SO_4의 몰비가 0.5~1.5인 산성 대기에서는 NH_4HSO_4 생성이 우세하고, 몰비가 2 이상인 상태에서는 주로 $(NH_4)_2SO_4$ 암모늄염 생성이 우세하다(Seinfeld and Pandis, 1998). 반면에 NH_4NO_3은 황산이 부족하거나 암모니아와 질산의 농도가 높은 상태에서 잘 생성되어 에어로졸에 분포된다(Robarge *et al.*, 2002). 이처럼 주요 이차무기에어로졸 성분(NH_4^+, nss-SO_4^{2-}, NO_3^-)은 황산암모늄 또는 질산암모늄의 염 형태로 대기 에어로졸에 존재하며 에어로졸의 주요 구성성분이다. 동유럽의 도시와 농촌지역에서 측정한 이차무기에어로졸 성분의 조성은 $PM_{2.5}$의 19~44% 정도를 차지하는 것으로 보고되고 있다. 또 Rogula-Kozłowska *et al.* (2014)은 이들 성분들이 주로 $(NH_4)_2SO_4$와 NH_4NO_3 염으로 존재한다는 가정 하에 세 성분의 농도로부터 다음의 식 (1)~(4)에 의해 암모늄염의 양을 환산하였다(Rogula-Kozłowska *et al.*, 2014). 본 연구에서 역시 다음의 식에 의해 연무, 황사, 연무-황사 사례 시 $(NH_4)_2SO_4$와 NH_4NO_3 양을 추산하였고, 그 결과를 표 2에 수록하였다.

$$[\text{nss-}SO_4^{2-}]_{eq}/[NH_4^+]_{eq} < 1\text{의 경우, } [(NH_4)_2SO_4] = 1.38[\text{nss-}SO_4^{2-}] \quad (1)$$

$$[\text{nss-}SO_4^{2-}]_{eq}/[NH_4^+]_{eq} > 1\text{의 경우, } [(NH_4)_2SO_4] = 3.67[NH_4^+] \quad (2)$$

$$[\text{ex-}NH_4^+] = [NH_4^+] - 0.27[(NH_4)_2SO_4] \quad (3)$$

$$[NH_4NO_3] = 4.44[\text{ex-}NH_4^+] \quad (4)$$

표 2의 결과와 같이 3월 4일 연무 사례 시 $(NH_4)_2SO_4$의 양은 PM_{10}, $PM_{2.5}$에서 각각 22.9, 19.3 μg/m^{3}이었고, NH_4NO_3은 각각 24.28, 27.75 μg/m^{3}로 질산암모늄이 더 높은 농도를 나타내었다. 반면에 4월 9일 황사 사례 시에는 $(NH_4)_2SO_4$ 성분이 PM_{10}, $PM_{2.5}$에서 각각 7.97, 6.95 μg/m^{3}이나, NH_4NO_3 성분은 PM_{10}, $PM_{2.5}$에서 각각 0.09, 0.08 μg/m^{3}로 앞의 연무 사례에 비해 질산암모늄이 훨씬 낮은 함량을 보이고 있다. 또 연무-황사 혼재 시에는 $(NH_4)_2SO_4$성분이 PM_{10}, $PM_{2.5}$에서 각각 10.47, 8.16 μg/m^{3}이나, NH_4NO_3은 PM_{10}, $PM_{2.5}$에서 각각 0.12, 0.09 μg/m^{3}로 이 역시 순수 연무 시에 비해 질산암모늄이 훨씬 낮은 함량을 보이는 것으로 나타났다. 이러한 결과로 보아 암모늄염은 대체적으로 황사 시에는 황산암모늄 형태로 에어로졸에 존재하나 연무 시에는 상당부분이 질산암모늄 형태로 전환되는 것으로 추정된다.

3.4.2 산성화 및 중화 특성

대기 중의 주요 무기산인 황산과 질산, 그리고 이에

Table 3. Comparisons between the sums of equivalent concentrations (μeq/m³) of basic cations and acidic anions in PM_{10} and $PM_{2.5}$ particles.

Meteorology	PM_{10}				$PM_{2.5}$			
	Cation		Anion		Cation		Anion	
Haze	H^+	0.005	nss-SO_4^{2-}	0.346	H^+	0.004	nss-SO_4^{2-}	0.292
	NH_4^+	0.645	NO_3^-	0.429	NH_4^+	0.635	NO_3^-	0.421
	K^+	0.036	F^-	0.004	K^+	0.024	F^-	0.000_3
	nss-Ca^{2+}	0.097	$HCOO^-$	0.002	nss-Ca^{2+}	0.005	$HCOO^-$	0.002
	Mg^{2+}	0.049	CH_3COO^-	0.002	Mg^{2+}	0.005	CH_3COO^-	0.001
	Total	0.832	Total	0.783	Total	0.673	Total	0.716
Asian dust	H^+	0.003	nss-SO_4^{2-}	0.263	H^+	0.012	nss-SO_4^{2-}	0.151
	NH_4^+	0.107	NO_3^-	0.072	NH_4^+	0.126	NO_3^-	0.026
	K^+	0.010	F^-	0.003	K^+	0.007	F^-	0.000_3
	nss-Ca^{2+}	0.071	$HCOO^-$	0.003	nss-Ca^{2+}	0.006	$HCOO^-$	0.001
	Mg^{2+}	0.053	CH_3COO^-	0.002	Mg^{2+}	0.004	CH_3COO^-	0.000_1
	Total	0.244	Total	0.343	Total	0.155	Total	0.178
Mixed haze-Asian dust	H^+	0.002	nss-SO_4^{2-}	0.187	H^+	0.012	nss-SO_4^{2-}	0.176
	NH_4^+	0.158	NO_3^-	0.157	NH_4^+	0.123	NO_3^-	0.058
	K^+	0.026	F^-	0.005	K^+	0.014	F^-	0.001
	nss-Ca^{2+}	0.160	$HCOO^-$	0.006	nss-Ca^{2+}	0.005	$HCOO^-$	0.001
	Mg^{2+}	0.078	CH_3COO^-	0.002	Mg^{2+}	0.006	CH_3COO^-	0.001
	Total	0.424	Total	0.357	Total	0.160	Total	0.237

비해 미량인 유기산은 주로 염기성 암모니아와 탄산칼슘 등에 의해 중화되는 것으로 조사되고 있다(Seinfeld and Pandis, 1998). 따라서 수소이온, 주요 수용성 양이온과 음인온의 당량농도로부터 산성화 및 중화 기여도를 유추할 수 있다(Akpoa *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2014; Kang *et al.*, 2009). 연무, 황사, 연무-황사 혼재 사례 시 수소이온과 각 수용성 이온성분의 당량농도를 표 3에 비교하였다.

표 3과 같이 3월 4일 연무 시 PM_{10}에서 황산과 질산에 의한 산성화 기여도는 각각 44.2, 54.8%로 전체 99.0%가 이들 무기산에 의해 산성화되는 것으로 조사되었다. 또 $PM_{2.5}$ 역시 황산과 질산에 의한 산성화도가 각각 40.8, 58.7%로 전체 99.5%를 차지하였다. 이처럼 연무 기간에 에어로졸의 산성화는 거의 대부분 무기산의 영향을 받았고, 황산보다는 질산의 기여도가 더 컸던 것으로 조사되었다. 반면에 유기산의 기여율은 PM_{10}, $PM_{2.5}$에서 0,5%, 0.4%로 아주 낮은 수준을 나타내었다.

4월 9일 황사 시 PM_{10}에서 황산과 질산에 의한 산성화도는 각각 76.5, 21.1%로 전체 97.6%를 차지하였다.

Table 4. Neutralization factor (NF) by ammonia and calcium carbonate in PM_{10} and $PM_{2.5}$ during haze, Asian dust and mixed haze-Asian dust events.

Meteorology	NF_{NH3}		NF_{CaCO3}	
	PM_{10}	$PM_{2.5}$	PM_{10}	$PM_{2.5}$
Haze	0.85	0.89	0.13	0.01
Asian dust	0.31	0.71	0.21	0.03
Mixed haze-Asian dust	0.45	0.53	0.45	0.02

또 $PM_{2.5}$에서는 황산과 질산의 기여도가 각각 84.7, 14.7%로 전체 99.4%를 차지하여 연무 시와 달리 주로 황산이 산성화에 기여한 것으로 조사되었다. 반면에 유기산의 기여율은 PM_{10}, $PM_{2.5}$에서 1.5%, 0.6%로 그 영향이 미미한 것으로 확인되었다.

12월 31일의 연무-황사 혼재 시 PM_{10}에서 황산과 질산에 의한 산성화도는 각각 52.4, 43.9%로 전체 96.3%를 차지하였다. 또 $PM_{2.5}$에서는 황산과 질산에 의한 산성화도는 각각 74.4, 24.4%로 전체 98.8%이었고, 연무-황사 혼재 시에는 순수 황사에 비해 상대적으로 질산에 의한 산성화 기여도가 증가하는 경향을 보이고 있

다. 또한 연무-황사 혼재 시 유기산의 기여율은 PM_{10}, $PM_{2.5}$에서 각각 2.2%, 0.8%로 PM_{10}에서 더 큰 특징을 나타내었다.

또한 산성물질의 중화 기여도를 중화인자(Neutralization Factor, NF)를 구하여 평가하였다(표 4). 대기 산성물질의 중화에는 암모니아, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등이 기여하고 있고, 이 중에서도 암모니아와 탄산칼슘에 의한 기여도가 큰 것으로 알려져 있다(Akpoa, *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2014; Kang *et al.*, 2009).

먼저 암모니아에 의한 중화인자를 확인해 본 결과, PM_{10}에서 연무, 황사, 연무-황사, 비현상일에 각각 0.85, 0.31, 0.45, 0.68로 연무 시에 훨씬 높고, 황사 시에는 상대적으로 낮은 기여율을 나타내었다. 반면에 탄산칼슘에 의한 중화율은 연무, 황사, 연무-황사, 비현상일에 각각 0.13, 0.21, 0.45, 0.06로 상대적으로 황사 시에 더 높은 경향을 보이고 있다. 또 $PM_{2.5}$ 에어로졸에서는 연무, 황사, 연무-황사, 비현상일에 암모니아에 의한 중화인자가 각각 0.89, 0.71, 0.53, 0.86, 탄산칼슘에 의한 중화인자가 각각 0.01, 0.03, 0.02, 0.03이었다. 이처럼 대기 에어로졸에서 산성물질의 중화는 대부분 암모니아에 의해 일어나고 있고, 상대적으로 황사 시에는 탄산칼슘의 기여율이 증가하였다. 특히 3월 4일 연무 시에는 중국에서 정체된 연무가 유입되면서 암모니아의 중화 기여도가 크게 상승하였다. 이처럼 대기가 정체되어 연무 현상이 발생했을 때 암모니아 농도가 증가하는 추세는 Lee *et al.* (2014)이 2013년에 광주지역에서 측정한 결과에서도 확인되고 있다(Lee *et al.*, 2014).

4. 결 론

제주도 고산과 한라산 1100고지 지역에서 2013년에 연무, 황사, 연무-황사 혼재 사례 시 PM_{10}, $PM_{2.5}$의 화학조성 특성을 조사한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

APS에 의한 부피농도는 연무 시에 0.6~1.0 μm 입자, 황사 시에는 2.0~10.0 μm 입자에서 높은 농도를 보였고, PM_{10} 질량농도는 연무, 황사, 연무-황사 혼재 시에 각각 4.0, 2.4, 5.7배, $PM_{2.5}$ 질량농도는 각각 4.9, 1.3, 2.0배 더 증가하였다.

연무(3월 4일) 사례 시 NO_3^- 농도는 중국 동부의 정체된 연무가 제주로 유입되면서 PM_{10}과 $PM_{2.5}$에서 8.8, 25.1배까지 상승하였다. 황사(4월 9일) 시에는 NO_3^-, nss-SO_4^{2-}보다 nss-Ca^{2+} 농도가 큰 차이를 보였고 PM_{10}에서 6.0배, $PM_{2.5}$에서 2.3배 증가하였다. 연무-황사 혼재(12월 31일) 시에는 PM_{10}과 $PM_{2.5}$에서 NO_3^- 농도가 각각 3.2, 3.4배, nss-Ca^{2+}이 각각 13.4, 1.8배 증가하였다. 원소성분들은 연무 발생 시에 인위기원 성분들(S, K, Zn, Pb, Ni, Cu)의 조성비가 2.0~15.1배 더 높았고, 토양기원 성분(Al, Fe, Ca, Ti, Mn, Ba)은 연무-황사 혼재 시에 8.3~19.9배로 높은 증가율을 나타내었다.

연무 시에는 $(NH_4)_2SO_4$보다 NH_4NO_3 함량이 더 높고 황사와 연무-황사 혼재 시에는 상대적으로 더 낮았으며, 대체적으로 황사 시에는 황산암모늄 형태로 존재하나 연무 시에는 질산암모늄 양이 증가하는 경향을 보였다.

대기 에어로졸의 산성화에는 주로 무기산이 기여하고, 연무와 연무-황사 혼재 시에 상대적으로 질산에 의한 산성화 기여도가 증가하는 경향을 보였다. 또 이들의 중화에는 탄산칼슘보다 암모니아 기여도가 더 큰 것으로 나타났으며, 특히 중국에서 정체된 연무가 제주로 유입되었을 때 암모니아 기여도가 크게 증가하는 경향을 보여 이에 대한 관리가 필요해 보인다.

감사의 글

본 연구는 국립기상과학원 주요과제인 '기상업무지원기술개발연구(NIMS-2016-3100)' 사업에 의해 수행되었습니다. 또 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 기초연구사업(NRF-2013R1A1A2011382)으로 수행되었습니다.

References

Akpoa, A.B., C. Galy-Lacaux, D. Laouali, C. Delon, C. Liousse, M. Adon, E. Gardrat, A. Mariscal, and C. Darakpa (2015) Precipitation chemistry and wet deposition in a remote wet savanna site in West Africa: Djougou (Benin), Atmospheric Environment, 115, 110-123.

Cao, J.J., J.C. Chow, J.G. Watson, F. Wu, Y.M. Han, Z.D. Jin,

Z.X. Shen, and Z.S. An (2008) Size-differentiated source profiles for fugitive dust in the Chinese Loess Plateau, Atmospheric Environment, 42, 2261-2275.

Cao, J.J., Z.X. Shen, J.C. Chow, G.W. Qi, and J.G. Watson (2009) Seasonal variations and Sources of mass and chemical composition for PM_{10} aerosol in Hangzhou, China, Particuology, 7, 161-168.

Chun, Y., S. Park, K.O. Boo, J. Kim, and M. Lee (2001) Synopsis, Transport, and physical characteristics of Asian dust in Korea, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 106(D16), 18461-18469.

Curtis, D.B., B. Meland, M. Aycibin, N.P. Arnold, V.H. Grassian, M.A. Young, and P.D. Kleiber (2008) A laboratory investigation of light scattering from representative components of mineral dust aerosol at a wavelength of 550 nm, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 113(D8), D08210-1-D08210-15.

Eguchi, K., I. Uno, K. Yumimoto, T. Takemura, A. Shimizu, N. Sugimoto, and Z. Liu (2009). Trans-pacific dust transport: integrated analysis of NASA/CALIPSO and a global aerosol transport model, Atmospheric Chemistry and Physics, 9(9), 3137-3145.

Ghim, Y.S. (2011) Impacts of Asian Dust on Atmospheric Environment, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 27(3), 255-271. (in Korean with English abstract)

Hyeon, D.R., J.M. Song, K.J. Kim, W.H. Kim, C.H. Kang, and H.J. Ko (2014) Compositions of haze aerosols and their variation by inflow pathway of air mass at Gosan site in Jeju Island during 2012-2013, Analytical Science & Technology, 27(4), 213-222.

Hobbs, P.V. (2000) Introduction to atmospheric chemistry, Cambridge Univ. Press, 262pp.

Jo, H.-Y. and C.-H. Kim (2010) Characteristics of East Asia synoptic meteorological conditions in association with haze phenomena, Atmosphere, 20, 161-172. (in Korean with English abstract)

Jo, H.-Y. and C.-H. Kim (2011), Characteristics of Air Quality over Korean Urban Area due to the Long-range Transport Haze Events, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 27(1), 73-86. (in Korean with English abstract)

Jung, J. and Y.J. Kim (2011) Tracking sources of severe haze episodes and their physicochemical and hygroscopic properties under Asian continental outflow: Long-range transport pollution, post-harvest biomass burning, and Asian dust, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 116(D2), D02212-1-D02212-15.

Kang, C.H., W.H. Kim, H.J. Ko, and S.B. Hong (2009) Asian Dust effect on Total Suspended Particulate (TSP) compositions at Gosan in Jeju Island, Korea, Atmospheres Research, 94(2), 345-355.

Kim, D.-R., J.-S. Kim, and S.-J. Ban (2010) A Study on the Characteristics of Soil in the Asian Dust Source Regions of Mongolia, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 26(6), 606-615. (in Korean with English abstract)

Kim, K.-J., S.-H. Lee, D.-R. Hyeon, H.-J. Ko, W.-H. Kim, and C.-H. Kang (2014) Composition comparison of PM_{10} and $PM_{2.5}$ fine particulate matter for Asian dust and haze events of 2010-2011 at Gosan site in Jeju Island, Analytical Science & Technology, 27(1), 1-10. (in Korean with English abstract)

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, Atmospheric Environment, 39, 1211-1225.

Koutrakis, P., K.M. Thompson, J.M. Wolfson, J.D. Spengler, G.J. Keeler, and J.L. Slater (1992) Determination of aerosol strong acidity losses due to interactions of collected particles: Results from laboratory and field studies, Atmospheric Environment, 26(6), 987-995.

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.

Lee, S., S.W. Kim, and S.-C. Yoon (2012) Estimation of the Light Absorption Contribution for Asian Dust and Polluted Particles at Gosan, Jeju during the Asian Dust Episode in the Spring 2011, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 28(4), 411-422. (in Korean with English abstract)

Lee, Y.-J., S.-A. Jung, M.-R. Jo, S.-J. Kim, M.-K. Park, J.-Y. Ahn, Y.-S. Lyu, W.-J. Choi, Y.-d. Hong, J.-S. Han, and J.-H. Lim (2014) Characteristics of PM Chemical Component during Haze Episode and Asian Dust at Gwang-ju, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 30(5), 434-448. (in Korean with English abstract)

Mainey, A. and T. William (1999) Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: (Chapter IO-3) Chemical Species

Analysis of Filter-Collected Suspended Particulate Matter, US Environmental Protection Agency EPA/625/R-96/010a.

Mori, I., M. Nishikawa, T. Tanimura, and H. Quan (2003) Change in size distribution and chemical composition of kosa (Asian dust) aerosol during long-range transport, Atmospheric Environment, 37, 4253-4263.

National Institute of Environmental Research (NIER) (2008) Research on the current status of Asian Dust from Mongolia and countermeasures, 189pp. (in Korean)

National Institute of Meterological Sciences (NIMS) (2015) Yellow sand and Haze occurrence case analysis source book, 184pp. (in Korean)

Park, G.H., J.W. Jeong, and J.G. Cho (2012) Evaluation of Pollution Characteristics and Chemical Composition of $PM_{2.5}$ in the Ambient Air of Busan (III), The Annual Report of Busan Metropolitan city Institute of Health & Environment, 22(1), 142-159. (in Korean with English abstract)

Park, S.S., D. Harrison, J.P. Pancras, and J.M. Ondov (2005) Highly time- resolved organic and elemental carbon measurements at the Baltimore Supersite in 2002, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 110(D7), D07S06-1-D07S06-16.

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.J. Kim, B.J. Gong, K.H. Lee, S.Y. Cho, J.C. Kim, and S.J. Lee (2013b) Investigation on a Haze Episode of Fine Particulate Matter using Semi-continuous Chemical Composition Data, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 29(5), 642-655. (in Korean with English abstract)

Robarge, W.P., J.T. Walker, R.B. McCulloch, and G. Murray (2002) Atmospheric concentrations of ammonia at an agricultural site in the southeast United States, Atmospheric Environment, 36(10), 1661-1674.

Rogula-Kozłowska, W., K. Klejnowski, P. Rogula-Kopiec, L. Ośródka, E. Krajny, B. Błaszczak, and B. Mathews (2014). Spatial and seasonal variability of the mass concentration and chemical composition of $PM_{2.5}$ in Poland. Air Quality, Atmosphere & Health, 7(1), 41-58.

Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, John Wiley & Sons. New York, 530p.

Shen, Z., J. Cao, R. Arimoto, Z. Han, R. Zhang, Y. Han, S. Liu, T. Okuda, S. Nakao, and S. Tanaka (2009). Ionic composition of TSP and $PM_{2.5}$ during dust storms and air pollution episodes at Xi'an, China, Atmospheric Environment, 43, 2911-2918.

Song, S., J.E. Kim, E. Lim, J.-W. Cha, and J. Kim (2015) Physical, Chemical and Optical Properties of an Asian Dust and Haze Episodes Observed at Seoul in 2010, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 31(2), 131-142. (in Korean with English abstract)

Sun, Z., Y. Mu, Y. Liu, and L. Shao (2013) A comparison study on airborne particles during haze days and non-haze days in Beijing, Science of total Environment, 456, 1-8.

United Nation Environment Programme (UNEP) (2002) The Asian Brown Cloud: Climate and Other Environmental impacts, UNEP RRC.AP, 49pp.

Uno, I., K. Eguchi, K. Yumimoto, T. Takemura, A. Shimizu, M. Uematsu, Z. Liu, Z. Wang, Y. Hara, and N. Sugimoto (2009). Asian dust transported one full circuit around the globe, Nature Geoscience, 2(8), 557-560.

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.