

Journal of Korean Society for Atmospheric Environment Vol. 35, No. 4, August 2019, pp. 502-515 https://doi.org/10.5572/KOSAE.2019.35.4.502 p-ISSN 1598-7132, e-ISSN 2383-5346

기술자료



광주 지역에서 늦가을 황사 발생 시 대기 에어로졸 입자의 크기 분포 변화

Change in Mass Size Distributions of Ambient Aerosol Particles during Asian Dust Storm Event in Late Fall at an Urban Site of Gwangju

박승식* 전남대학교 환경에너지공학과

Seungshik Park*

Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University

접수일 2019년 7월 26일 수정일 2019년 8월 9일 채택일 2019년 8월 12일

Received 26 July 2019 Revised 9 August 2019 Accepted 12 August 2019

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

Abstract The Korean peninsula was affected by dust storms (DSs) originated in an inner Mongolia region in China at the end of November, 2018. DS event occurred between November 28 and 30, 2018 in Gwangju. In this study, 24-hr integrated size-resolved ambient aerosols were measured from November 26 to December 01, 2018 at an urban site of Gwangju to explore the change in size distributions and chemical processes of ambient aerosol particles and their water-soluble ionic species before, during, and after DS event. Due to the long-range transport of air pollutants and meteorological conditions such as high pressure system developed around the Korean peninsula, air stagnation, and high relative humidity (RH), ambient aerosol particles and secondary ionic species before DS event exhibited tri-modal size distributions with a predominant droplet mode at a particle size of 1.0 µm and a moderate condensation mode at a particle size of 0.32 µm. While, on November 27~28 when DS event occurred along with long-range transport and local pollution, bi-modal size distributions were observed for ambient aerosols. In particular, secondary NO3⁻, SO4²⁻, and NH4⁺ showed very outstanding droplet mode distributions at 1.0 μm. Moreover, existence of noticeable coarse mode during DS event was associated with increased NO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, and Cl⁻ concentrations. Coarse mode NO₃⁻ was likely produced through heterogeneous reaction of gaseous HNO₃ with CaCO₃ in dust particles. However, on November 28~29 when influence of local pollution dominated with low RH and favorable dispersion conditions, secondary NO_3^- , SO_4^{2-} , and NH_4^+ in accumulation mode exhibited a condensation mode distribution at a particle size of 0.32 µm, without a droplet mode.

Key words: Dust storm, Long-range transport, Air stagnation, Size distribution, Secondary ionic species, Droplet mode

1. 서 론

도시 지역 에어로졸은 산업시설, 자동차 배기가스, 화력발전 보일러 등과 같은 연소 오염원과 자연적 오 염원(해염, 토양 먼지 등)에 의해 발생한 1차 입자상 물질과 기체상에서 입자로의 화학적 변환을 통해 생 성된 2차 입자상 물질의 혼합물이다(Seinfeld and Pandis, 2006). 대기 에어로졸 입자의 중요한 오염원의 하나로서 황사와 같은 먼지 입자들 (dust aerosols)은 지구 전체 에어로졸 입자의 50%를 차지한다(Zender *et al.*, 2004). 동북아시아는 세계에서 먼지의 주요한 오염 지역이다. 지구상의 연간 먼지 배출량은 1,000~ 3,000 Tg/yr로 예측하고 있으며, 아시아 지역의 사막 먼지는 전체 먼지의 10~25%를 차지하는 것으로 추정 하고 있다(Huang et al., 2014, 2010a; Tegen and Schepanski, 2009). 먼지 입자는 태양 복사와 지표 복사를 흡수하거나 산란함으로써 지구 대기의 에너지 수지에 영향을 미치며, 구름 응결핵으로 작용함으로써 구름 의 미세 물리학적 구조, 성장 규모 및 수명을 변화시킬 수 있다(Li et al., 2017; Kumar et al., 2014, 2009; Slingo et al., 2006). 동시에 먼지 입자들은 대기 중 불균일 화 학 반응에 필요한 반응계면 (reaction interfaces)으로 작용한다(Ren et al., 2019; Wu et al., 2019; Krueger et al., 2004). 그리고 이들은 먼 지역까지 장거리 이동하 면서 지면과 해양에 가라앉아 지구의 생물학적 순환 에 영향을 미친다(Han et al., 2008; Wang et al., 2005; Prospero, 1999). 또한 오염 지역을 지나면서 인위적 오염물질을 먼 거리까지 운반하여 먼지 폭풍 에어로 졸의 농도 증가와 화학적 조성의 변화를 초래한다 (Park and Cho, 2013; Jung et al., 2010; Park et al., 2007; Sun et al., 2005; Guo et al., 2004; Arimoto et al., 1996).

대기 에어로졸을 구성하고 있는 화학적 성분들의 크기분포는 에어로졸의 오염원과 화학적 생성 과정을 이해하는 데 매우 중요하다 (Park and Yu, 2018; Park and Son, 2016; Yu et al., 2016; Park and Kim, 2014; Park and Shin, 2013). 보통 도시 지역에서 대기 에어로 졸과 2차 수용성 이온 성분들(NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺) 은 이산형 크기분포(bi-modal size distribution)를 보 인다(Yu et al., 2016). 첫 번째는 전구가스 물질들의 수용액 산화반응에 이은 수분 증발과 기상 산화반응 으로부터 생성된 응결모드 입자의 수분 흡수과정을 통해서 0.55 µm의 입자 크기에서 두드러진 액적모드 를 보인다. 두 번째는 지각 물질의 존재나 질산가스 나 황산가스가 해염입자나 토양먼지와 화학반응을 통해 3.1~6.2 μm의 입자 크기에서 조대모드를 보인 다. 또한, Park and Son (2016)은 2015년 겨울에 발생 한 황사 기간 중 수용성 유기 및 이온 성분들의 크기 분포와 오염원을 조사하였다. 황사 기간 중 NO3-, SO4²⁻, NH4⁺, 그리고 K⁺는 0.55 µm의 크기에서 피크 를 보이는 우세한 액적모드를 나타내었으며, NO₃-, SO4²⁻ 및 Ca²⁺ 성분들은 3.1~6.2 μm 크기의 조대모 드에서도 중요한 기여를 하였다. 또한, 소수성 유기물 질에 해당하는 humic-like substances (HULIS)는 토 양먼지 (Ca(NO₃)₂와 CaSO₄) 그리고/또는 해염입자 (NaNO₃와 Na₂SO₄)의 표면에 휘발성 유기화합물이 흡착해 조대모드에 생성된다고 하였다. 반면 도시 지 역에서 가을철에 조사한 대기 에어로졸, 수용성 2차 이온성분들 (NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺), oxalate 및 수용 성 유기탄소는 비 연무와 연무 발생 기간에 동일하게 0.32, 1.0, 그리고 6.2 µm에서 3중 모드 (tri-modal)의 크기분포를 보였다 (Yu *et al.*, 2017). 그러나 비 연무 기간 중 이 성분들의 크기분포는 0.32 µm에서 피크를 보이는 응결모드에서 우세하였으나, 연무가 매우 심 한 날에는 1.0 µm에서 매우 두드러진 액적모드를 보 였다.

지금까지 황사 발생 시 PM10과 PM2.5의 화학적 조성의 특성에 대한 연구는 많이 진행되어 왔으나 (Huang et al., 2013, 2010b; Park and Cho, 2013; Xiao et al., 2011; Lee et al., 2008; Park et al., 2007, 2006), 에 어로졸의 크기분포와 화학적 조성의 변화에 대한 연 구는 매우 제한적이었다. 따라서 본 연구에서는 2018 년 11월 하순에 광주광역시에서 발생한 황사 시 대기 에어로졸과 수용성 이온성분들의 크기분포 변화를 조사하여 이들의 생성 과정을 평가하였다. 한반도는 2018년 11월 28일부터 약 4일 동안 간헐적으로 중국 에서 발생한 황사에 의해 영향을 받았다. 이 기간 중 한반도에 유입된 황사 먼지가 국지적 오염원이 혼재 된 광주 도시 지역 에어로졸의 화학적 조성과 크기분 포에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 약 6일간 10단 의 관성 임팩터를 이용해 대기 에어로졸 입자의 크기 분포를 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1 대기 에어로졸 입자의 크기분포 측정

연구의 목적 달성을 위한 대기 에어로졸 입자의 크 기 분포 측정은 광주광역시에 위치한 전남대학교 내

한 건물 3층 옥상에서 2018년 11월 26일에서 12월 1 일까지 이루어졌다. 대기 에어로졸 입자의 시료 채취 는 10단의 Micro-Orifice Uniform Deposition Impactor (MOUDI, MSP110, USA)를 이용하여 오전 9시경 에 시작하여 약 23.5시간 동안 이루어졌다. MOUDI 는 0.055, 0.095, 0.17, 0.32, 0.55, 1.0, 1.8, 3.1, 6.2, 9.9 및 18 µm의 분리 입경을 가지며 시료 채취 유량은 30 L/ min이다. MOUDI에서 사용된 여지는 >0.055 µm의 분리 입경을 가진 단에는 47 mm 직경의 알루미늄 호 일을, 마지막 단(back-up stage, <0.055 μm)에는 47 mm 직경의 테플론 여과지(2.0 μm pore size, Teflo filter)이었다. 측정 지점은 왕복 4차선 도로에서 약 150 m 떨어져 있어 자동차 배기가스에 의해 영향을 받는 다(Park and Yu, 2018). MOUDI 측정 외에도 dualspot 다파장 aethalometer (AE33, Aerosol d.o.o, Slovenia)를 이용하여 1분 간격으로 PM2.5 내 BC (black carbon) 농도를 측정하였다. Aethalometer의 자세한 측 정 원리는 Yu et al. (2018)의 논문에 언급되어 있다.

2.2 질량농도와 수용성 성분 농도 정량화

대기 에어로졸 입자의 크기별 질량농도는 각 단에 서 사용한 알루미늄 호일과 테플론 여과지의 시료 채 취 전과 후의 질량을 마이크로밸런스(Satorius CP2P-F)로 측정하여 계산하였다.

무게 측정이 끝난 여과지는 수용성 이온 성분들을 분석하기 위해 40 mL의 용기에 넣고 20 mL의 초순수 를 적신 후, 상온에서 60분 동안 초음파 추출을 실시 하였다. 추출액은 0.25 μm의 시린지 필터를 이용해 여 과 후 이온크로마토그래피(Metrohm 930 Compact IC Flex, Switzerland)에 의해 8종의 이온성분(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)을 분석하였다. 마 지막으로 입경별 이온 성분들의 최종농도는 두 종류 여과지의 공시료 배경농도를 보정하여 결정하였다. 이온 성분 분석 시 표준 용액을 이용한 검량 곡선의 R²는 음이온 성분들(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)은 0.999, 양이 온 성분들(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)은 0.996 이상 의 값을 보였다. 또한 대부분의 시료에 대해 2~3회씩 반복 분석 후 얻어진 이온 성분들의 분석 정밀도는 10% 이하였다. Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻의 정밀도는 각각 1.6, 4.3, 5.4, 0.9, 1.4, 4.7, 5.8, 5.5, 7.7%였다. 이온 성분 분석에 대한 상세한 설명은 기존 연구 논문들에 잘 정리되어 있다 (Park and Yu, 2019, 2018; Park *et al.*, 2015; Son *et al.*, 2015).

3. 결과 및 고찰

3.1 PM₁₀과 PM_{2.5} 농도 및 기상 변수들의 변화

그림 1(a)와 (b)는 연구 지점에서 약 1.5 km 떨어진 도시대기측정소에서 측정한 2018년 11월 25일~12월 2일 사이의 PM₁₀, PM₂₅, PM₂₅/PM₁₀, NO₂, 그리고 O₃ 의 시간 변화를 보여준다. 그림 1(c)는 연구 지점에서 aethalometer를 이용해 880 nm와 370 nm의 파장에서 1분 단위로 측정한 자료를 1시간 평균화한 두 종류의 BC 농도추이를 나타난 것이다. 그리고 그림 1(d)와 (e)는 측정 지점에서 약 1.5 km 떨어진 광주지방기상 청에서 측정한 기온, 상대습도, 풍속 및 해면 기압의 시간 변화를 보여준다. 그림 2는 연구 기간 중 MODIS 위성 영상(https://lance-modis.eosdis.nasa.gov), 지상 일기도 (http://www.weather.go.kr/weather/images) 및 공기역궤적 계산 결과를 나타내었다. 공기역궤적 계 산은 미국해양대기청의 Hysplit 모델 (Rolph et al., 2017)을 이용해 대기 에어로졸 입자의 크기분포 측정 전(~11월 26일), 측정 중(11월 27일), 황사 유입 시(11 월 28일 04:00) 등에 대하여 세 고도(300 m, 500 m 및 1,000 m AGL)에서 3일 간격으로 수행하였다. 기상청 의 발표에 의하면, 광주 지역에서 11월 28일, 29일 및 30일에 황사가 관측되었다(http://www.weather.go.kr/ weather/asiandust/observday.jsp). 그림 1(a)에서 PM10 의 변화를 보면 11월 27일까지는 큰 변화가 없었으나, 11월 28일 03:00에 70.0 µg/m³에서 04:00에 111 µg/m³ 까지 증가한 후, 06:00에 395 µg/m³까지 증가하였다 (24시간 MOUDI 시료는 11월 27일에 측정한 것임). 11월 28일 06:00에 PM_{2.5}의 농도는 76 μg/m³이었다.



Fig. 1. Temporal profiles of PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{2.5}/PM₁₀, NO₂, O₃, BC, and some meteorological parameters.

이후에 PM₁₀ 농도는 감소하다가 11월 29일 17:00(110 µg/m³)에 다시 증가를 시작하여 20:00에 224µg/m³까 지 증가한 후 11월 30일 오후 시간에 감소하였다. 그

후 12월 1일 11:00에 상승한 후 감소하면서 황사 현상 이 소멸되었다. 11월 29일 저녁 시간에 증가한 PM₁₀ 의 농도는 중국 중북부 지방에서 한반도로 유입된 황

J. Korean Soc. Atmos. Environ., Vol. 35, No. 4, August 2019, pp. 502-515

505

506



Fig. 2. MODIS images, synoptic charts, and transport pathways of air masses arriving at the study site at three heights (300 m, 500 m, and 1,000 m AGL).

사가 우리나라 상공을 떠서 지나가면서 하강 기류가 발생하여 광주에서 관측된 사례이다(http://www. weather.go.kr/weather/asiandust). 연구 기간 중 광주 지역에서 발생한 대기오염현상 을 정리하면 다음과 같다. 먼저 MODIS 위성 영상(그 림 2)을 보면 11월 23~24일 중국 동쪽에 광범위하게 걸쳐있는 연무오염이 서서히 한반도로 유입되면서 25~26일에 PM25의 농도가 상승하기 시작하였다(그 림 1 (a)). 또한, 지상일기도를 보면 11월 24일에 한반 도에 기압골(그림 2)이 통과 후 25일에 서해상의 고 기압 가장자리에 든 이후 고기압의 영향이 지속(11월 25~26일)됨에 따라 안정한 대기상태를 유지하면서 중국으로부터 대기오염물질이 유입되는 조건이 형성 되었다. 게다가, 11월 24일에 기압골이 지난 후 11월 25~27일까지 습한 지면에 복사냉각이 더해져 내륙 지역에 안개가 발생하였으며, 대기정체와 높은 상대 습도로 2차 에어로졸 입자의 생성과 성장에 유리한 조건이 지속되었다. 이와 같은 대기 조건들은 광주 지 역에서 PM2.5의 농도 증가 현상을 가져왔다. 이와 더 불어, 중국 내몽골 부근에서 11월 25~26일에 발원한 황사가 북서기류를 따라 남동진하며(국립환경과학 원 보도자료, http://www.nier.go.kr/NIER) 11월 27일 오후부터 수도권을 시작으로 점차 내륙으로 확대되 어 28일 새벽 시간에 광주 지역에 도달하여 PM₁₀의 농도를 급상승시켰다.

11월 26일, 27일, 28일, 29일, 30일, 그리고 12월 1일 의 24시간 평균 PM10과 PM25의 농도, 그리고 PM25/ PM₁₀은 각각 50.3 µg/m³, 32.5 µg/m³ 및 0.65, 121.7 µg/ m³, 47.8 µg/m³ 및 0.55, 103.3 µg/m³, 27.8 µg/m³ 및 0.29, 154.0 µg/m³, 45.4 µg/m³ 및 0.30, 95.9 µg/m³, 33.8 μg/m³ 및 0.38, 그리고 93.8 μg/m³, 36.5 μg/m³ 및 0.40 이었다. 황사가 발생하기 전인 11월 28일 03:00까지 의 PM2.5/PM10은 0.60 이상으로 유지되었으나, 그 이 후에는 0.40 이하로 관측이 되었다(그림 1(a)). 11월 28일, 29일, 30일의 PM₂₅/PM₁₀은 2.5~10 μm에 해당 하는 조대입자의 농도가 증가하여 상당히 낮게 관측 되었으며, 12월 1일에도 0.40으로 비교적 낮은 이유는 11:00시 이후 오후 시간에 PM10 중 조대입자 분율의 농도가 증가하였기 때문이다. MOUDI 측정 기간 중 24시간 평균의 기온, 상대습도, 풍속 및 해면 기압은 각각 6~11°C, 43~92%, 0.2~3.7 m/s, 1,023~1,027 hPa 이었다. 그림 1(d)을 보면 기온과 풍속이 상당히 낮게 유지되었으며, 12월 1일 이전에는 공기의 흐름이 매

우 약한 기상 조건이었다. 또한 상대습도는 11월 26일 과 27일은 92와 70%로 비교적 높았으나, 11월 28일, 29일, 30일, 그리고 12월 1일에는 43, 48, 58, 59%로 상 당히 건조하여 국지적으로 SO₂나 NO₂의 액상반응에 의한 2차 에어로졸 성분의 생성이 효과적이지 않았을 것이다.

그림 1(c)에서 880 nm와 370 nm에서 측정된 각각의 BC 농도는 자동차(특히, 경유자동차)의 불완전 연소 로 배출되는 검댕입자의 영향과 생물성 연소의 영향 을 판단하기 위해 사용하는 값들로서 이용된다(Park and Yu, 2019; Yu et al., 2018). 측정 기간 중 370 nm의 BC 농도가 880 nm의 BC 농도보다 높게 측정된 이유 는 측정 지점 주변에 자동차 배기가스 외에도 나무, 농업폐기물, 쓰레기 등의 소각 행위(생물성 연소)의 영향이 존재하여 나타난 결과로 추정된다. 또한 자동 차 연료의 불완전 연소로 배출된 유기 에어로졸 성분 역시 300~400 nm 사이의 자외선 파장에서 빛을 흡수 하는 성질을 가지고 있기 때문에 도로변에서 인접한 지점에서 측정된 370 nm의 BC 농도는 자동차에 의 한 유기 입자의 영향도 포함되었을 것이다(Yu et al., 2018). 그림 1(c)와 1(a)을 비교하면, 두 종류 BC 농도 의 시간 추이는 PM10과 PM25의 추이와 매우 달랐으 며, 오전과 오후의 출·퇴근 시간에 증가 현상을 보이 고 낮 시간에는 감소하는 경향을 보였다. BC 농도의 시간별 증가와 감소 경향은 그림 1(e)의 풍속의 감소 와 증가에 따라 크게 영향을 받았다. 즉, 국지적으로 자동차 운행에 의해 직접적으로 배출된 1차 에어로 졸인 BC 입자는 낮은 풍속조건 하에서 대기 확산이 빈약해 농도가 증가하였다. 그리고 1(b)에서 볼 수 있 듯이, NO,의 시간별 농도 추이는 BC의 농도 추이와 매우 유사하여 아침과 저녁 시간의 NO₂의 농도 증가 는 자동차 운행과 매우 밀접하게 관련되었음을 짐작 할 수 있을 것이다.

3.2 대기 에어로졸 입자와 수용성 이온성분들의 크기분포 변화

그림 3은 11월 26일, 27일, 28일, 29일, 30일과 12월

507

1일에 측정한 대기 에어로졸 입자, NO₃⁻, SO₄²⁻, 그리 고 NH4+의 질량크기분포를 도식화한 것이다. 그리 고 그림 4는 Na⁺, Cl⁻, K⁺, Ca²⁺ 및 Mg²⁺의 크기분포 를 나타낸다. 도시 지역에서 측정한 SO₄²⁻, NO₃⁻ 및 NH₄+의 전형적인 질량크기분포는 0.1~1.0 μm의 초 미세한 크기범위에서 응결과 액적의 두 개의 모드를 보이며, 세 번째 모드는 1.0 μm보다 큰 조대입자에서 보인다고 하였다(Wall et al., 1988). 응결모드(condensation mode)는 보통 0.2~0.3 µm의 크기에서 피크를 보이며, 전구가스들(SO₂, NO₂, NH₃ 등)의 균일기상 반응에 의해 생성된 2차 에어로졸 성분들의 응결 과 정의 결과이다. 반면, 액적모드는 보통 약 0.5~0.7 μm 의 입경에서 피크가 나타나며, 불균일 액상반응의 결 과로 생성한다(Seinfeld and Pandis, 2006). 수용액 상 태에서 일어나는 화학반응들은 구름과 안개 물방울, 또는 매우 높은 상대습도 조건의 에어로졸 입자에서 일어난다. 이와 같은 반응들은 SO²⁻ 입자의 생성을 활성화하고, 수분이 증발한 후 대기 중에 더 큰 에어 로졸 입자가 남는다. 이러한 변환과정의 차이는 0.1~ 1.0 µm의 크기에서 두 개의 모드를 생성하며 더 작은 모드를 응결모드라 하며, 더 큰 모드를 액적모드라 한 다(Seinfeld and Pandis, 2006; Meng and Seinfeld, 1994; John et al., 1990).

그림 3에 의하면 11월 26일에는 대기 에어로졸 입 자, NO₃⁻, SO₄²⁻, 그리고 NH₄⁺는 응결, 액적 및 조대 입자의 크기에서 3개의 모드가 확인되었다. 0.32 µm 에서 나타난 응결모드와 3.1 µm에서 나타난 조대모 드의 크기분포는 뚜렷하지 않았으나, 1.0 µm에서 피 크를 보인 액적모드는 두드러진 크기분포를 보였다. 이와 같은 대기 에어로졸 입자의 크기분포는 동일한 모드에서 나타난 NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺의 농도 증가 에 기인하였다(그림 3 참조). 11월 24~25일에 중국 에서 유입된 연무와 25~27일 사이의 복사 냉각에 의 한 안개 발생, 높은 상대습도, 약한 풍속 등은 광주 지 역에서 2차 에어로졸 입자의 생성과 성장에 유리한 조건들이었다(http://www.nier.go.kr/NIER; 그림 1(d) 와 (e)). 이와 같은 조건들은 중국으로부터 오염물질 이 유입된 후, 대기정체의 영향을 받아 2차 에어로졸 입자의 생성이 활발해져 응결모드의 입자가 액적모 드의 입자로 지속적으로 성장하거나, 액상반응을 통 한 액적모드 입자의 생성으로 초미세먼지의 질량농 도 증가에 기여하였을 것이다. 게다가 이런 복합적인 대기현상은 응결모드 입자의 크기분포를 약화시키고 액적모드의 입자를 1.0 µm까지 성장시켰을 것이다.

11월 27일의 대기 에어로졸과 2차 이온성분들의 크 기분포는 26일에 관측된 응결모드는 축소되고, 1.0 μm의 입경에서 더 우세한 액적모드의 크기분포가 나 타났다. 게다가, 대기 에어로졸 입자의 크기분포는 3.1 μm의 조대입자에서 더 큰 모드가 관측되었으며, 이 모드는 NO₃⁻, Ca²⁺, Na⁺, Cl⁻, 그리고 Mg²⁺의 농도 증 가에 기인하였다(그림 3과 4). 조대모드에서 뚜렷한 대기 에어로졸 입자의 크기분포는 광주 지역에서 11 월 28일 새벽에 유입된 황사와 밀접한 관련이 있었다. 앞에서도 언급한 대로 중국 내몽골 부근에서 발원(26 일)한 황사와 국외 미세먼지가 북서 기류를 타고 11월 27일 18시에 수도권으로 유입된 후 남하하면서 28일 04:00시에 광주 지역에 영향을 주어 액적모드와 조대 모드에서 두드러진 크기분포를 형성하였을 것이다. 수용성 성분들의 크기분포를 보면 2차 이온성분 중 NO₃-의 경우는 SO₄²⁻와 NH₄+와 다르게 액적모드뿐 만 아니라 조대모드에서도 증가된 크기분포를 보여 주었다. 대기 에어로졸 내 NO3⁻ 입자는 보통 초미세 모드(응결+액적모드)와 조대모드에 존재한다. 초 미세모드에 존재하는 NO3⁻는 보통 HNO3(g)과 NH3 (g)의 반응의 결과로 생성된 NH4NO3이지만, 조대모 드에 존재하는 NO3⁻는 해염(NaCl) 또는 무기광물입 자(CaCO₃)가 HNO₃ (g)와의 반응으로 NaNO₃ 또는 Ca(NO₃)₂의 형태(Sim et al., 2013; Grassian, 2002; Song and Carmichael, 2001)로 생성되는 것으로 알려 져 있다(Seinfeld and Pandis, 2006). 이와 같은 조대입 자의 반응기작 때문에 칼슘성분이 다량 함유된 황사 입자(Ca)와 질산가스가 접촉하여 조대입자에 NO₃-의 크기분포가 증가한 것으로 판단된다. Na⁺, Ca²⁺와 Mg²⁺의 크기분포는 대부분 조대모드에 분포하고 있





509





었다. 반면에 Cl⁻과 K⁺의 경우는 1.0 μm에서 우세한 액적모드가 나타난 후, 조대입자에서 작은 모드가 확 인이 되었다. 액적모드에서 보인 Cl⁻과 K⁺성분은 지 각물질보다는 생물성 연소 또는 다른 소각활동에 의 해서 발생한 물질의 대기 숙성에 의해 입자의 성장이 진행된 것으로 보인다(Park and Yu, 2018; Park *et al.*, 2013).

황사와 국외에서 유입된 미세먼지의 영향이 상당 히 소멸된 후의 11월 28일에는 대기 에어로졸 입자는 0.32 µm에서 작은 응결모드와 1.8~3.2 µm에서 조대 모드의 두드러진 크기분포를 보여주었다. 28일에 관 측된 응결모드의 존재는 기상산화반응에 의한 질산 암모늄 입자의 생성에 기인하였으나(NO₃⁻와 NH₄⁺ 의 크기분포 참조), 뚜렷한 액적모드의 크기분포는 나 타나지 않았다. 그리고 조대모드에서는 Ca²⁺와 Mg²⁺ 의 증가와 Na⁺, Cl⁻ 그리고 K⁺의 증가로 나타난 결과 이다.

11월 29일에는 중국 중북부 지역의 황사 일부가 상 층 바람을 타고 우리나라 상공을 지나면서 하강기류 에 의해 광주 지역에 황사의 영향이 다시 나타나면서 축적모드보다는 3.2 μm에서 조대모드가 매우 크게 나타났다. 1.0 μm에서 확인된 작은 액적모드는 NO₃⁻, SO₄²⁻, 그리고 NH₄⁺의 농도 증가에 기인하였으며, 조 대모드에서 관측된 큰 피크는 NO₃-와 SO₄²⁻뿐만 아 니라 Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Cl⁻, 그리고 K⁺의 농도 증가에 의한 결과이다. 11월 30일과 12월 1일의 대기 에어로 졸 입자의 크기분포 역시 모드의 차이만 있을 뿐 유 사하였다. 즉, 응결, 액적, 그리고 조대모드의 세 개의 피크가 나타났다. 액적모드의 발생은 NO₃⁻, SO₄²⁻, 그 리고 NH4⁺의 농도 증가뿐만 아니라, Cl⁻과 K⁺ 역시 액적모드를 보여주었다. 조대모드는 NO₃-와 SO₄²⁻ 뿐만 아니라, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Cl⁻ 및 K⁺의 농도 증 가에 의한 영향으로 보인다. 12월 1일의 액적모드의 NO3⁻, SO4²⁻, 그리고 NH4⁺의 농도 증가는 대기 에어 로졸 입자의 액적모드 생성으로 이어졌으며, 특히 조 대입자 모드에서 NO₃-의 증가는 대기 에어로졸 입자 의 조대모드 증가와 관련된 것으로 보인다. 조대모드

의 NO₃-의 증가는 앞서 설명한 바와 같이 기단의 장 거리 이동 중 황사입자(Ca)와 질산가스의 불균일 반 응과정에 의해 생성된 질산칼슘의 농도 증가에 의한 것이다(Sim *et al.*, 2013; Grassian, 2002; Song and Carmichael, 2001).

11월 26일, 27일, 28일, 29일, 30일, 그리고 12월 1일 에 PM10 중 PM18이 차지하는 비율을 보면, 먼저 NO3-의 경우에는 90.7, 75.3, 76.8, 55.9, 61.5, 55.1%를 차지 하였으며, SO4²⁻는 96.3, 90.0, 77.5, 68.2, 76.6, 90.4% 를, 그리고 NH4⁺의 경우에는 91.6, 90.4, 79.0, 72.8, 70.6, 70.4%를 차지하였다. 6일의 측정 기간 중 PM18 중 0.17~0.32 µm의 응결모드 (PM_{0.17-0.32})가 차지하는 분율은 황사와 국외 영향이 상당히 소멸된 11월 28일 에 가장 크게 나타났다. NO₃⁻에 대한 PM_{0.17-0.32}/PM_{1.8} 는 22.0, 10.8, 41.8, 25.6, 22.9, 15.3%였으나, 0.55~1.8 μm의 액적모드의 비율(PM_{0.55-1.8}/PM_{1.8})은 77.7, 89.0, 56.8, 73.9, 76.8, 84.3%였다. 그러나 SO42-의 경우, PM_{0.17-0.32}/PM_{1.8}의 비율은 17.2, 11.0, 33.0, 13.7, 21.8, 9.2%였으며, PM_{0.55-1.8}/PM_{1.8}는 79.8, 88.6, 62.4, 85.8, 77.8, 89.7%였다. 그리고 NH4⁺의 경우, 응결모드는 22.5, 14.0, 49.1, 15.4, 26.7, 12.1%, 액적모드에서는 73.0, 83.7, 43.6, 82.6, 71.0, 85.2%를 차지하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 황사 발생 전·후 대기 에어로졸 입 자와 이들의 수용성 이온성분의 크기분포의 변화를 조사하였다. 연구의 목적 달성을 위하여 2018년 11월 26일부터 12월 1일까지 광주광역시 한 도심 지역에 서 약 24시간 간격으로 대기 에어로졸 입자의 크기분 포를 측정하였다. 대기 에어로졸 입자의 측정 전인 11 월 23일~25일에는 중국으로부터 미세먼지 유입의 영향으로 광주를 비롯한 호남권에서 PM_{2.5}의 농도가 증가하였다. 이후 대기정체와 높은 상대습도가 지속 되면서 11월 27일까지 고농도 (PM_{2.5} > 35 μg/m³)가 지속되었다. 11월 28일 03:00와 11월 29일 17:00에 광 주지역으로 황사가 유입되면서 PM₁₀ 농도는 급격히 증가하였으나, PM_{2.5}는 감소하는 추세를 보여주었다. 요약하면, 광주 지역에서 11월 하순에 발생한 대기오 염특성은 중국으로부터 미세먼지의 유입과 함께 대 기정체의 영향으로 국내 오염물질이 축적되고 2차 생 성이 증가하여 PM_{2.5}의 고농도가 지속되었으며, 이후 황사의 영향까지 가중된 사례였다.

황사가 유입 전 국외 미세먼지의 유입과 대기정체 가 지속된 경우(11월 26일)의 대기 에어로졸 입자와 2차 이온성분들(NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺)은 1.0 µm에서 액적모드가 두드러진 삼산형 크기분포를 나타내었다. 반면, 대기정체와 황사의 영향이 복합적으로 나타난 경우(11월 27일)의 대기 에어로졸 입자는 3.1 μm에서 의 조대모드가 우세한 이산형 크기분포를 보여주었 다. 그러나 황사 영향 시 흥미로운 점은 2차 이온성분 들의 크기분포에서 황사 유입 전보다 액적모드의 농 도 증가가 더욱 두드러진 것이다. 이것은 장거리 이동 을 통한 국외 오염물질의 유입, 대기정체, 높은 상대습 도 등의 조건이 2차 에어로졸 입자의 생성을 촉진하 고 입자의 성장을 가져왔기 때문이다. 이후 국외 영향 과 황사의 영향이 급격하게 줄어든 경우(11월 28일) 의 대기에어로졸 입자는 이산형 크기분포를 보였으 나, 0.32 μm에서 응결모드의 기여율이 증가하는 입자 의 특성이 나타났다. 이 때 PM_{1.8} 중 0.17~0.32 µm의 응결모드(PM_{0.17-0.32})가 차지하는 비율은 NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH4⁺은 41.8, 33.0, 49.1%로, 0.55~1.8 µm 사이의 액적모드에서의 이들 성분들의 비율보다 약간 낮거 나 비슷하였다. 그러나 11월 28일을 제외한 경우의 NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺에 대한 PM₀₁₇₋₀₃₂/PM₁₈은 각 각 10.8~25.6, 9.2~21.8, 12.1~26.7%로 낮았다. 즉, 2 차 이온성분들은 응결모드보다는 액적모드 생성이 더 우세하였음을 의미한다. 11월 28일 새벽에 유입된 황 사가 소멸된 후, 황사의 유입이 다시 시작된 11월 29 일의 에어로졸 입자는 0.32 μm에서 작은 응결모드와 3.1 µm에서 매우 우세한 조대모드를 가진 이산형 크 기분포를 보였다. 이때는 응결모드에서 2차 에어로졸 의 생성이 약하고, 황사의 주요 구성성분들(Ca와 Mg)

과 NO₃⁻의 농도 증가가 두드러진 경우에 해당하였다. 특히 황사의 영향이 존재 시, 조대모드에서 NO₃⁻의 두드러진 농도 증가는 황사 입자가 장거리 이동 중 질 산가스와의 반응과정을 통해 생성 (CaCO₃ + 2HNO₃ → (Ca(NO₃)₂ + H₂CO₃)되어 나타난 결과이다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한 국연구재단 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 연 구입니다(NRF-2017R1D1A3A03000511). 또한 대기 측정 및 성분 분석에 도움을 준 환경에너지공학과의 김준기 학생에게 감사를 표합니다.

References

- Arimoto, R., Duce, R.A., Savoie, D.L., Prospero, J.M., Talbot, R., Cullen, J.D., Tomza, U., Lewis, N.F., Ray, B.J. (1996) Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific Ocean during PEM-West, Journal of Geophysical Research, 101, 2011-2023, DOI: https://doi.org/10.1029/95JD01071.
- Grassian, V.H. (2002) Chemical reactions of nitrogen oxides on the surface of oxide, carbonate, soot, and mineral dust particles: implications for the chemical balance of the troposphere, Journal of Physical Chemistry A, 106(6), 860-877, DOI: https://doi.org/10.1021/jp012 139h.
- Guo, J.H., Rahn, K.A., Zhuang, G.S. (2004) A mechanism for the increase of pollution elements in dust storms in Beijing, Atmospheric Environment, 38, 855-862, DOI: https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.10.037.
- Han, Y., Fang, X., Zhao, T., Kang, S. (2008) Long range trans-Pacific transport and deposition of Asian dust aerosols, Journal of Environmental Science, 20, 424-428, DOI: https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62074-4.
- Huang, J., Minnis, P., Yan, H., Yi, Y., Chen, B., Zhang, L., Ayers, J.K. (2010a) Dust aerosol effect on semi-arid climate over Northwest China detected from A-Train satellite measurements, Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 6863-6872, DOI: https://doi.org/10.5194/acp-10-

6863-2010.

- Huang, K., Zhuang, G., Li, J., Wang, Q., Sun, Y., Lin, Y., Fu, J.S. (2010b) Mixing of Asian dust with pollution aerosol and the transformation of aerosol components during the dust storm over China in spring 2007, Journal of Geophysical Research, 115, D00K13, DOI: https:// doi.org/10.1029/2009JD013145.
- Huang, X.X., Wang, T.J., Jiang, F., Liao, J.B., Cai, Y.F., Yin, C.Q., Zhu,
 J., Han, Y. (2013) Studies on a severe dust storm in
 East Asia and its impact on the air quality of Nanjing,
 China, Aerosol and Air Quality Research, 13, 179-193,
 DOI: https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0108.
- Huang, J., Wang, T., Wang, W., Li, Z., Yan, H. (2014) Climate effects of dust aerosols over East Asian arid and semiarid regions, Journal of Geophysical Research, 119, 11398-11416, DOI: https://doi.org/10.1002/2014JD021796|.
- John, W., Wall, S.M., Ondo, J.L., Winklmayr, W. (1990) Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol, Atmospheric Environment, 24A, 2349-2359, DOI: https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90327-J.
- Jung, J., Kim, Y.J., Lee, K.Y., Cayetano, M.G., Batmunkh, T., Koo, J.H., Kim, J. (2010) Spectral optical properties of longrange transport Asian dust and pollution aerosols over Northeast Asia in 2007 and 2008, Atmospheric Chemistry and Physics, 10, 5391-5408, DOI: https:// doi.org/10.5194/acp-10-5391-2010.
- Krueger, B.J., Grassian, V.H., Cowin, J.P., Laskin, A. (2004) Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles from different dust source regions: The importance of particle mineralogy, Atmospheric Environment, 38, 6253-6261, DOI: https://doi.org/10.1016/ j.atmosenv.2004.07.010.
- Kumar, P., Nenes, A., Sokolik, I.N. (2009) Importance of adsorption for CCN activity and hygroscopic properties of mineral dust aerosol, Geophysical Research Letter, 36, L24804, DOI: https://doi.org/10.1029/2009GL04 0827.
- Kumar, R., Barth, M.C., Pfister, G.G., Naja, M., Brasseur, G.P. (2014) WRF-Chem simulations of a typical pre-monsoon dust storm in northern India: Influences on aerosol optical properties and radiation budget, Atmospheric Chemistry and Physics, 14, 2431-2446, DOI: https:// doi.org/10.5194/acp-14-2431-2014.
- Lee, H.L., Park, S.S., Kim, K.W., Kim, Y.J. (2008) Source identification of PM_{2.5} particles measured in Gwangju, Korea, Atmospheric Research, 88, 199-211, DOI: https://doi. org/10.1016/j.atmosres.2007.10.013.
- Li, T., Wang, Y., Zhou, J., Wang, T., Ding, A., Nie, W., Xue, L., Wang, X., Wang, W. (2017) Evolution of trace elements in the

planetary boundary layer in southern China: Effects of dust storms and aerosol-cloud interactions, Journal of Geophysical Research, 122, 3492-3506, DOI: https://doi.org/10.1002/2016JD025541.

- Meng, Z., Seinfeld, J.H. (1994) On the source of the submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols, Aerosol Science and Technology, 20, 253-265, DOI: https://doi.org/10.1080/02786829408959681.
- Park, S.S., Bae, M.S., Schauer, J.J., Kim, Y.J., Cho, S.Y., Kim, S.J. (2006) Molecular composition of PM_{2.5} organic aerosol measured at an urban site of Korea during the ACE-Asia campaign, Atmospheric Environment, 40, 4182-4198, DOI: https://doi.org/10.1016/j.atmosenv. 2006.02.012.
- Park, S.S., Kim, Y.J., Cho, S.Y., Kim, S.J. (2007) Characterization of PM_{2.5} aerosols dominated by local pollution and asian dust observed at an urban site in Korea during Aerosol Characterization Experiments (ACE)-Asia project, Journal of the Air & Waste Management Association, 57, 434-443, DOI: https://doi.org/10.3155/ 1047-3289.57.4.434.
- Park, S.S., Shin, D.M. (2013) Characteristic of size-resolved watersoluble organic carbon in atmospheric aerosol particles observed during daytime and nighttime in an urban Area, Particle and Aerosol Research, 9(1), 7-21, DOI: https://doi.org/10.11629/jpaar.2013.9.1.007.
- Park, S.S., Cho, S.Y. (2013) Characterization of organic aerosol particles observed during Asian dust events in spring 2010, Aerosol and Air Quality Research, 13, 1019-1033, DOI: https://doi.org/10.11629/jpaar.2013.9.1. 007.
- Park, S.S., Sim, S.Y., Bae, M.S., Schauer, J.J. (2013) Size distribution of water-soluble components in particulate matter emitted from biomass burning, Atmospheric Environment, 73, 62-72, DOI: https://doi.org/10.1016/ j.atmosenv.2013.03.025.
- Park, S.-S., Kim, J.H. (2014) Possible sources of two size-resolved water-soluble organic carbon fractions at a roadway site during fall season, Atmospheric Environment, 94, 134-143, DOI: https://doi.org/10.1016/j.atmosenv. 2014.04.054.
- Park, S.S., Cho, S.Y., Bae, M.S. (2015) Source identification of water-soluble organic aerosols at a roadway site using a positive matrix factorization analysis, Science of the Total Environment, 533, 410-421, DOI: https:// doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.004.
- Park, S.S., Son, S.-C. (2016) Size distribution and sources of humic-like substances in particulate matter at an urban site during winter, Environmental Science:

Processes & Impacts, 18(1), 32-41, DOI: https://doi. org/10.1039/C5EM00423C.

- Park, S., Yu, G. (2018) Effect of air stagnation conditions on mass size distributions of water-soluble aerosol particles, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 34(3), 418-429. (in Korean with English abstract), DOI: https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018. 34.3.418.
- Park, S., Yu, G.-H. (2019) Absorption properties and size distribution of aerosol particles during the fall season at an urban site of Gwangju, Korea, Environmental Engineering Research, 24(1), 159-172, DOI: https://doi. org/10.4491/eer.2018.166.
- Prospero, J.M. (1999) Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: Impact of African dust on the environment of the southeastern United States, Proceeding of National Academic Science of USA, 96, 3396-3403, DOI: https://doi.org/10.1073/pnas. 96.7.3396.
- Ren, Y.Q., Wang, G.H., Li, J.J., Wu, C., Cao, C., Li, J., Wang, J., Ge, S., Xie, Y. (2019) Evolution of aerosol chemistry in Xi'an during the spring dust storm periods: Implications for heterogeneous formation of secondary organic aerosols on the dust surface, Chemosphere, 215, 413-421, DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere. 2018.10.064.
- Rolph, G., Stein, A., Stunder, B. (2017) Real-time environmental applications and display system: READY, Environmental Modelling & Software, 95, 210-228, DOI: https:// doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.06.025.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2006) Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc.
- Sim, S.-Y., Park, S.S., Kim, D.-R., Lee, S.-J. (2013) Impact of acidification on the solubility of metal species in Asian desert dusts: Results from laboratory experiments, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 29(1), 64-73. (in Korean with English abstract), DOI: https://doi.org/10.5572/KOSAE.2013.29.1.64.
- Slingo, A., Ackerman, T.P., Allan, R.P., Kassianov, E.I., McFarlane, S.A., Robinson, G.J., Barnard, J.C., Miller, M.A., Harries, J.E., Russell, J.E. (2006) Observations of the impact of a major Saharan dust storm on the atmospheric radiation balance, Geophysical Research Letter, 33, L24817, DOI: https://doi.org/10.1029/2006GL027869.
- Son, S.-C., Bae, M.S., Park, S.S. (2015) Chemical characteristics and formation pathways of Humic Like Substances (HULIS) in PM_{2.5} in an urban area, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 31(3), 239-

254. (in Korean with English abstract), DOI: https://doi.org/10.5572/KOSAE.2015.31.3.239.

- Song, C.H., Carmichael, G.R. (2001) Gas-particle partitioning of nitric acid modulated by alkaline aerosol, Journal of Atmospheric Chemistry, 40(1), 1-22, DOI: https://doi. org/10.1023/A:1010657929716.
- Sun, Y., Zhuang, G., Wang, Y., Zhao, X., Li, J., Wang, Z., Zn, Z. (2005) Chemical composition of dust storms in Beijing and implications for the mixing of mineral aerosol with pollution aerosol on the pathway, Journal of Geophysical Research, 110, D24209, DOI: https://doi.org/ 10.1029/2005JD006054.
- Tegen, I., Schepanski, K. (2009) The global distribution of mineral dust, in IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, IOP Publishing, Bristol, UK, 012001pp.
- Wall, S.M., John, W., Ondo, J.L. (1988) Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species, Atmospheric Environment, 22, 1649-1656, DOI: https://doi.org/10.1016/0004-6981(88)90392-7.
- Wang, S., Wang, J., Zhou, Z., Shang, K. (2005) Regional characteristics of three kinds of dust storm events in China, Atmospheric Environment, 39, 509-520, DOI: https:// doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.09.033.
- Wu, C., Wang, G., Cao, C., Li, J., Li, J., Wu, F., Huang, R., Cao, J., Han, Y., Ge, S. (2019) Chemical characteristics of airborne particles in Xi'an, inland China during dust storm episodes: Implications for heterogeneous formation of ammonium nitrate and enhancement of N-deposition, Environmental Pollution, 244, 877-884, DOI: https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.019.
- Xiao, Z.M., Zhang, Y.F., Hong, S.M., Bi, X.H., Jiao, L., Feng, Y.C., Wang, Y.Q. (2011) Estimation of the main factors influencing haze, based on a long-term monitoring campaign in Hangzhou, China, Aerosol and Air Quality Research, 11, 873-882, DOI: https://doi.org/10.4209/ aagr.2011.04.0052.
- Yu, G.-H., Park, S., Lee, K.H. (2016) Source contributions and potential source regions of size-resolved water-soluble organic carbon measured at an urban site over one year, Environmental Science: Processes & Impacts, 18(10), 1343-1358, DOI: https://doi.org/10.1039/ c6em00416d.
- Yu, G.-H., Zhang, Y., Cho, S.-Y., Park, S. (2017) Influence of haze pollution on water-soluble chemical species in PM_{2.5} and size-resolved particles at an urban site during fall, Journal of Environmental Science, 57, 370-382, DOI: https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.10.018.
- Yu, G.-H., Yu, J.-M., Park, S.-S. (2018) Estimation of light absorp-

tion by brown carbon particles using multi-wavelength dual-spot aethalometer, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 34(2), 207-222. (in Korean with English abstract), DOI: https:// doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.2.207.

Zender, C.S., Miller, R., Tegen, I. (2004) Quantifying mineral dust mass budgets: Terminology, constraints, and current estimates, Eos, Transactions, American Geophysical Union, 85, 509-512, DOI: https://doi.org/10.1029/ 2004EO480002.

Authors Information

박승식(전남대학교 환경에너지공학과 교수)