Check for updates

Journal of Korean Society for Atmospheric Environment
Vol. 39, No. 2, April 2023, pp. 202-216
https://doi.org/10.5572/KOSAE.2023.39.2.202
p-ISSN 1598-7132, e-ISSN 2383-5346

논 문

2014~2015년 제주도에서 관측한 황사의 이동경로에 따른 입경별 화학 특성

Size-segregated Aerosol Chemical Characteristics in According with Pathways of the Asian Dust Observed in 2014 and 2015 in Jeju, Korea

정지영, 고희정*, 서원익, 김정은[1)], 부경온
국립기상과학원 기후연구부, [1)]국립기상과학원 예보연구부

Jiyoung Jeong, Hee-Jung Ko*, Wonick Seo, Jeong Eun Kim[1)], Kyung-On Boo
Climate Research Department, National Institute of Meteorological Sciences, Jeju, Republic of Korea
[1)]Forecast Research Department, National Institute of Meteorological Sciences, Jeju, Republic of Korea

접수일 2023년 3월 17일
수정일 2023년 4월 3일
채택일 2023년 4월 3일

Received 17 March 2023
Revised 3 April 2023
Accepted 3 April 2023

***Corresponding author**
Tel : +82-(0)64-780-6634
E-mail : khj0614@korea.kr

Abstract This study was conducted to investigate the size-segregated chemical characteristics of water-soluble inorganic aerosols collected using a Micro Orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI) during dust-related in Jeju, Korea. Events were classified into two cases (A (Gobi/Inner Mongolia-Loess Plateau-Jeju), B (Gobi/Inner Mongolia-Manchuria-Jeju)) according to the pathway and they were subdivided into dust (D), haze (H) and haze-dust (H&D) by aerosol size distribution data of aerodynamic particle sizer. The concentration of NO_3^- was relatively high at coarse mode of 3.2~5.6 μm, while it showed high concentrations with a bimodal pattern at both fine and coarse modes during hase-dust of Case B (B_H&D). Na^+ showed high concentrations mostly at coarse mode of 3.2~5.6 μm, while Na^+ showed high concentrations with a bimodal pattern at both fine and coarse particle modes during dust of case B (B_D). In relation to the difference in particle size distribution, Principal Component Analysis showed that water-soluble components originated mostly from seasalt and soil dust except B_D. B_D originated from biomass burning and alkali dust.

Key words: MOUDI, Pathway, Asian dust, Haze, Haze&Dust

1. 서 론

대기 중 에어로졸은 전 지구 및 지역규모에서 복사 균형에 영향을 줄 수 있는 잠재력 때문에 기후와 관련된 많은 연구에서 그 중요성이 점차 증가하였다(Singh *et al.*, 2010; Penner *et al.*, 2004). 에어로졸 입자의 주요 성분은 탄소성분(검댕(Soot), 유기탄소(Organic Carbon)), 질산염, 황산염, 암모늄염 등과 같은 이온 성분, 금속이나 토양 성분과 같은 다양한 물질들을 포함하고 있다(Lee *et al.*, 2018). 또한, 각종 화학물질을 운반하는 매체로 작용하거나, 대기 중 수분과 관련된 습성 강하작용을 발생시킴으로써 대기의 오염이나 성질을 결정하는 데 매우 중요한 역할을 한다(Kong *et al.*, 2010).

중국과 몽골 등에서 발원하는 황사(Asian dust)와 겨울철에 연무(Haze)를 동반한 고농도 에어로졸의 현상은 북서풍 및 편서풍에 의해 우리나라로 유입되어 대기질을 악화시킬 수 있고, 이에 따른 관리의 어려움이 있다(Kim *et al.*, 2009). 이 중 황사는 주로 우리나라와 일본을 포함한 동아시아 지역에 영향을 준다. 또한 850 hPa 경압불안정이 강풍에 의해 발원에서 수송까지 영향을 미치는 뚜렷한 종관 현상이다(Chun *et*

al., 2001). 연무는 주로 상대습도 75% 미만, 시정은 1~10 km 감소, 대기가 우윳빛으로 흐려 보이는 현상으로(KMA, 2016), 자체 배출원 또는 중국으로부터 장거리 수송된 인위적 오염물질의 영향으로 발생한다(Zhang *et al.*, 2012; Pope and Dockery, 2006).

대기 에어로졸 성분 및 농도는 공기 이동경로상에 각종 오염물질을 배출하는 지역을 거쳐 에어로졸의 표면상 물리·화학적 반응에 의해 조성이 복잡하게 변한다(Li *et al.*, 2012; Song *et al.*, 2001; Zhang and Iwasaka *et al.*, 2001). Wang *et al.* (2011)은 황사의 장거리 이동 중 에어로졸 입자가 오염물질과 혼합이 수시로 이루어져, 오염도가 증가한다고 보고하였다. 또한, Mori *et al.* (2003)도 황사발생 시 발원지에서보다 풍하측에 위치한 일본에서 황산염과 질산염 이온의 농도가 더 높음을 보고하였다. 따라서 대기 에어로졸의 소멸기작을 설명하기 위해서는 입자크기에 따른 에어로졸 구성성분을 파악하는 게 중요하다(Oh *et al.*, 2009; Yao *et al.*, 2002; Kerminen *et al.*, 2000). 이에 본 연구에서는 2014~2015년 제주도에서 관측된 일부 황사와 연무 사례에 대해 이동경로에 따라 수용성 에어로졸의 입경별 화학조성 특성 및 발생원을 분석하고자 한다.

2. 연구 방법

2.1 시료 채취

제주도 서귀포시 국립기상과학원 옥상(126°31′E, 33°15′N, 178 m)에서 다단입자채집기(MOUDI, Micro Orifice Uniform Deposit Impactor, MSP Corp, USA)를 이용하여 입경별 에어로졸 시료를 채취하였다. 기간은 2014년 3월~2015년 6월까지이며, 총 14회 채취하였다.

MOUDI는 18 μm 이상과 0.56 μm 이하 입자크기를 총 10개의 범위(18~10 μm, 10~5.6 μm, 5.6~3.2 μm, 3.2~1.8 μm, 1.8~1.0 μm, 1.0~0.56 μm, 0.56~0.32 μm, 0.32~0.18 μm, 0.18~0.10 μm, 0.10~0.056 μm) 입자를 분리하여 채취할 수 있으며, 흡입 유량은 30 LPM이다. 테플론 필터(Pall Co., Zeflor^{TM}, 47 mm 2.0 μm, USA)를 사용하여 시료를 포집하였으며(Song *et al.*, 2015), Song *et al.* (2016)에 제시된 방법으로 이온 성분을 분석하였다. 분석에 사용된 이온크로마토그래피의 검출한계는 성분에 따라 각각 0.29~7.48 μg/L의 범위를 보였다.

에어로졸의 실시간 관측 및 기상현상을 구분하기 위해 공기역학입자계수기(APS, Aerodynamic Particle Sizer, TSI 3321, USA)로 입경별 부피농도 분포 자료를 이용하였다. APS는 0.5~20.0 μm 범위의 52개 구간 입경별 수 농도를 3분 간격으로 측정하며, 유입되는 공기의 상대습도를 조절하기 위해 실리카겔이 포함된 확산건조기(diffusion dryer)를 사용하였고, 수농도에 대한 불확실성은 약 ±10%이다(Wang *et al.*, 2002).

2.2 경로 구분

기상청 2020년 황사보고서(KMA, 2021)에서 분류한 국내에 유입된 2002~2020년 황사(161사례) 이동경로 중 고비사막과 내몽골고원에서 발원하여 발해만(요동반도)을 거쳐 한반도로 유입되는 사례가 약 52%로 가장 많이 차지하였다. 그러나 본 연구 기간에 고비/내몽골에서 발원 후 중국 내륙으로 남진하여 황토고원과 산둥반도를 지나 한반도로 이동한 사례(12%)와 고비/내몽골 발원 후 만주를 거쳐 한반도로 이동한 사례(17%)만 관측되었다. 따라서, 중국 내륙을 거친 경로를 A, 만주를 거친 경로를 B로 표현하여 본 연구를 진행하였다.

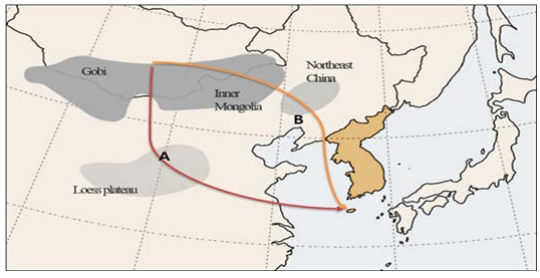

Fig. 1. Classification of two pathways of Asian dusts observed in 2014~2015 in Jeju.

Table 1. Sampling period and meteorological condition for each cases.

Sampling number	Case	Sampling period	Wind speed (m/s)	Temperature (℃)	Relative humidity (%)
1	B1	2014-03-18 18:30~2014-03-19 18:30	3.9±1.4	12.3±1.0	76.4±8.0
2	A1	2014-05-26 10:10~2014-05-27 9:00	3.0±0.9	22.4±2.0	34.8±9.6
3		2014-05-27 9:20~2014-05-27 16:10	2.8±0.5	24.2±0.8	47.9±3.8
4		2014-05-27 16:30~2014-05-28 13:00	2.5±0.6	20.7±2.1	80.6±13.1
5		2014-05-28 15:00~2014-05-29 15:00	2.2±1.0	22.4±2.9	51.4±12.0
6		2014-05-29 15:20~2014-05-30 8:40	1.2±0.5	19.8±2.2	67.1±10.0
7	NE	2014-05-30 18:10~2014-05-31 11:10	0.8±0.5	19.2±2.4	64.8±12.2
8	NE	2014-06-01 10:10~2014-06-02 8:30	3.0±1.2	20.8±1.3	82.0±14.7
9	B2	2015-02-22 18:00~2015-02-23 18:00	1.7±0.7	7.5±1.6	87.3±7.6
10		2015-02-23 18:10~2015-02-24 18:10	1.5±0.6	7.4±2.3	78.2±10.8
11	B3	2015-03-20 18:00~2015-03-21 18:00	1.2±0.5	13.1±2.4	71.9±16.3
12		2015-03-21 18:10~2015-03-22 18:10	2.1±0.9	13.5±1.6	42.3±16.8
13	NE	2015-05-26 15:53~2015-05-27 15:52	0.9±0.3	19.5±2.5	54.6±6.7
14	A2	2015-06-12 15:10~2015-06-13 15:10	1.8±0.3	23.2±2.1	78.0±11.2

*A, B and NE indicate pathway A, B and no event

총 14회의 시료 중 고비/내몽골 발원 후 중국 내륙으로 남진하다가 서해상을 통과해 제주도로 이동한 경로인 A는 2014년 5월 26~30일(5회, A1), 2015년 6월 12~13일(1회, A2)로 6개 시료(A1, A2)이다. B는 2014년 3월 18~19일(1회, B1), 2015년 2월 22~24일(2회, B2), 3월 21~22일(2회, B3)로 5개 시료(B1, B2, B3)로, 고비/내몽골에서 황사 발원 이후 만주지역을 거쳐 제주로 유입된 사례이다. 나머지 3개 시료는 2014년 5월 30~31일과 6월 1~2일, 2015년 5월 26~27일이며, 비현상일(NE)로 분류하였다. 시료채취기간의 풍향, 온도, 습도의 평균과 최저, 최댓값을 표 1에 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기상 특성

2.2절에서 구분한 A, B 두 경로에 따른 다섯 사례(A1, A2, B1, B2, B3)에 대해 지상일기도와 상층일기도를 그림 2~4에 나타내었다. A 경로의 첫 번째 사례인 A1의 경우 2014년 5월 24일에 중국 북부 고비를 중심으로 황사를 발원시킨 저기압이 만주 쪽으로 동진하면서 황사는 저기압 후면을 따라 황토고원과 산둥반도를 지나 5월 26일에 제주에 유입되었다(그림 2). 또한, 5월 26일 몽골 동부에 발달한 저기압후면(몽골 고비사막, 중국 북부)에서 추가로 발원한 황사도 유사한 경로를 거쳐 5월 28일 제주에 유입되었다. 따라서, 관측된 A1 사례는 두 번에 걸쳐 발원한 황사가 유입되면서 5월 26일부터 30일까지 지속적으로 영향을 주었다. 그림 3(a)~(c)는 상층일기도(300 hpa)로 2014년 5월 26일부터 29일 사이 캄차카반도 주변에 상층기압능이 형성됨에 따라 공기의 흐름이 느려 우리나라 상공으로 유입된 황사가 빠져나가지 못하고 약 5일간 우리나라에 장기간 황사의 영향이 지속되었다. A2는 2015년 6월 9일과 10일에 걸쳐 몽골 고비사막과 중국 북부에서 황사 발원부터 6월 12일까지 캄차카반도 부근 상층 기압능의 정체로 황사를 포함한 공기괴(Air mass)가 우리나라로 이동되었다. 그러나

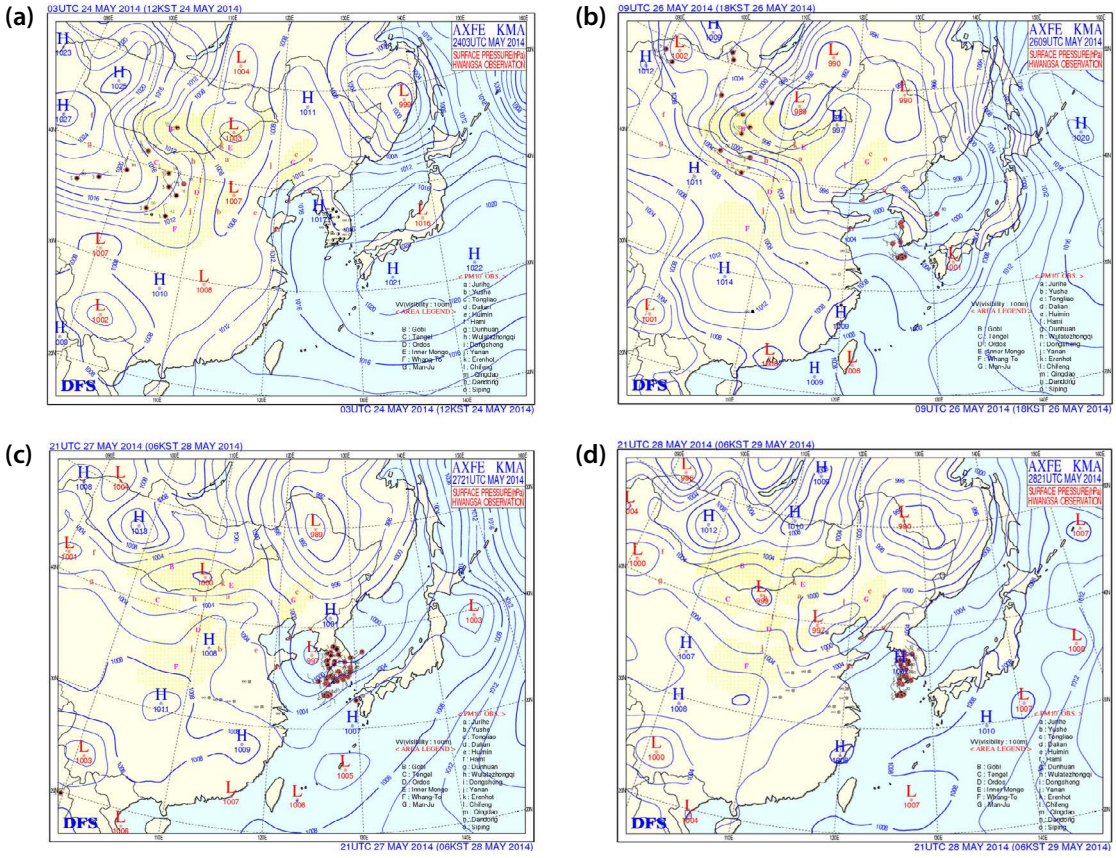

Fig. 2. Surface Weather charts for Asian dust case on (a) 2014. 5. 24. 03 UTC, (b) 2014. 5. 26. 09 UTC, (c) 2014. 5. 27. 21 UTC, (d) 2014. 5. 28. 21 UTC. Red dots denote Asian dust observed stations.

다른 사례보다 더 오랜 시간이 걸렸으며 서풍~남서풍이 유입됨에 따라 남해안과 제주를 중심으로 관측된 여름철 황사이다.

B1 사례는 2014년 3월 18~19일이며, 3월 16일에 몽골 동부 중심을 둔 저기압 후면대의 강풍에 의해 황사 발원 후, 17일 새벽까지 저기압이 남동진함에 따라 몽골 및 내몽골고원에서도 황사가 계속 발원하였다. 발원된 황사는 저기압 후면을 따라 연해주, 만주를 거쳐 18일 아침에 우리나라 강원도를 시작으로 전국에 영향을 주었다(그림 4). B2 사례는 2015년 2월 22~23일로 2월 20일과 21일 몽골 남부와 중국 북부에서 지속적으로 황사가 발원하였고, 22일 백령도를 시작으로 한반도에 영향을 주었다(그림 4). 특히, 우리나라는 24일까지 황사가 지속되었고, 일본에서도 황사가 관측된 사례이다.

따라서 A와 B 사례는 황사 발원지는 비슷하나, A에서는 공기괴가 천천히 이동하여 황사가 전국적으로 영향을 준 사례이다. 반면에, B는 기압계 흐름이 원활하여 공기괴가 A보다 상대적으로 빠르게 황사가 우리나라 유입된 사례로, 두 사례는 발원지는 비슷하나 황사 유입과정이 다른 것으로 판단된다.

3. 2 입자크기 분포에 따른 사례 구분

Shin *et al.* (2022)을 비롯한 여러 연구에서 에어로졸 입경 분포를 APS 또는 OPC로 관측하여 황사와 연무를 구별하고 있다(Lee *et al.*, 2008). 그림 5는 입자크기

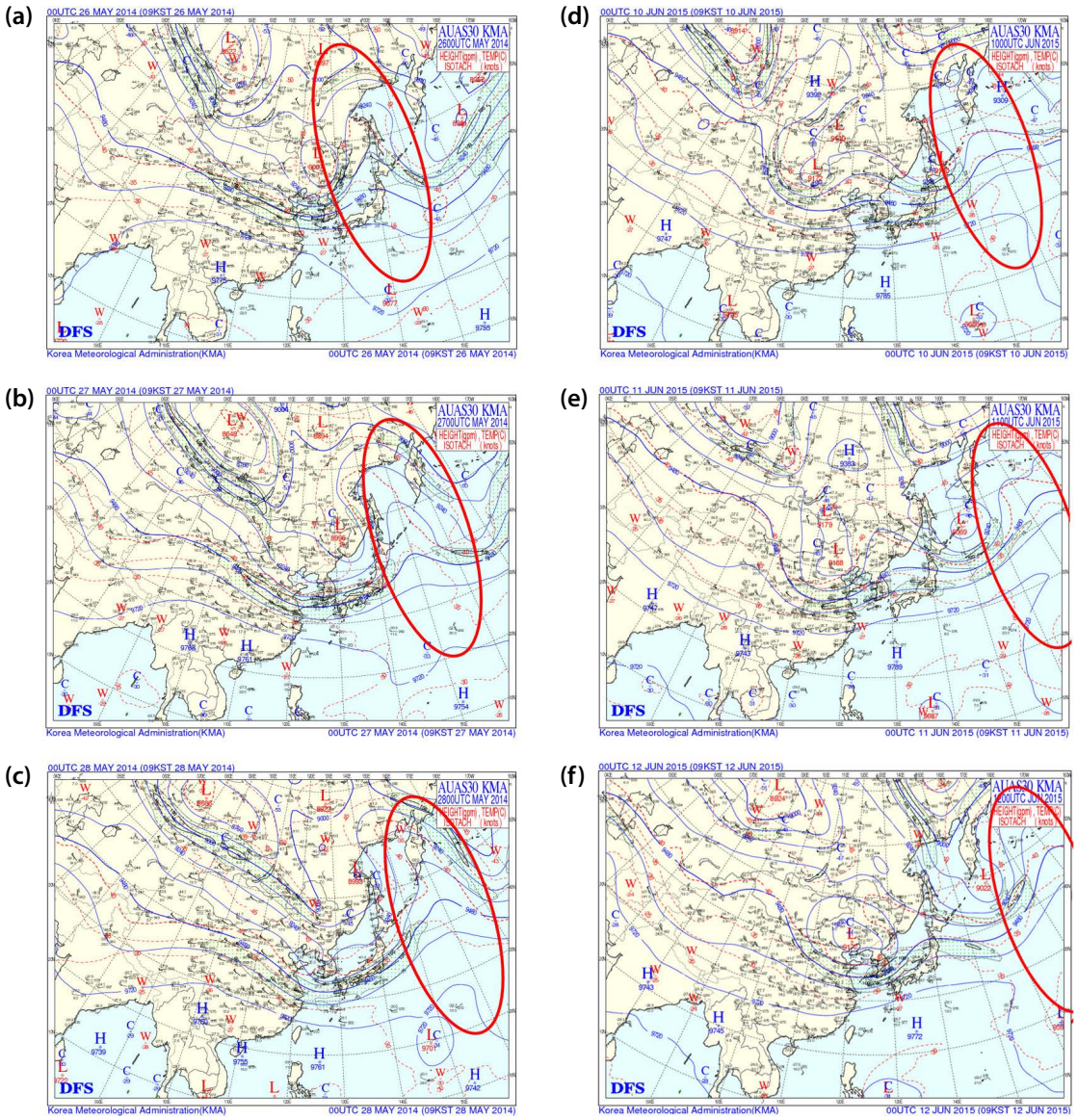

Fig. 3. 300 hPa geopotential height and temperature (a)~(c) during 2014. 3. 26.~28. and, (d)~ (f) during 2015. 6. 10.~12.

별 부피농도 그래프이며, A (1, 2)와 B (1, 2, 3) 관측된 기간을 빨간색 점선으로 표시하였다. 이를 A1 사례의 경우 5월 26일 10~15시에는 2~10 μm 입자에서, 26일 15~27일 12시 30분 사이에 1.2~10 μm가 증가하여 황사현상 (D)으로 추정되어, A_D1로 표기하였다 (그림 5(a)). 27일 15시~28일 12시까지는 0.6~1.0 μm의 농도 증가로 고농도 미세먼지 (연무현상, H)로 판단되며, A_H로 나타냈다. 5월 28일 13시부터 2~10 μm가 증가하여 황사로 판단돼 A_D2 표현하였다. 따라서 앞서 설명한 바와 같이 기압계가 정체되어 중국 내에서 공기괴가 머무는 시간이 길어져, A1은 연무와 혼합된 황사의 영향인 것으로 판단된다.

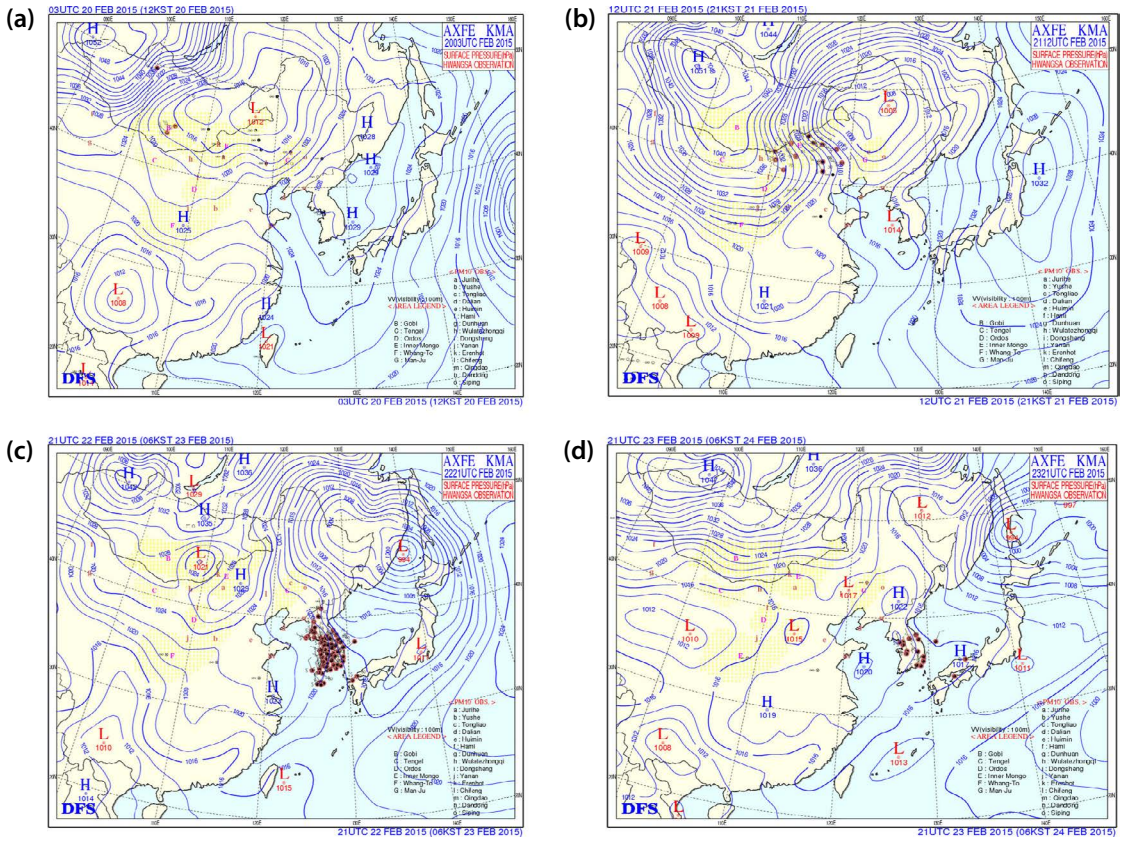

Fig. 4. Surface Weather charts for Asian dust case on (a) 2015. 2. 20. 03 UTC, (b) 2015. 2. 21. 12 UTC, (c) 2015. 2. 22. 21 UTC, (d) 2015. 2. 23. 21 UTC. Red dots denote Asian dust observed stations.

A2 사례에서는 2015년 6월 12일 12시~6월 13일 10시까지의 입자크기 분포는 미세입자인 0.6~1.0 μm (중심 입경 0.75 μm)와 조대입자인 2~10 μm (중심 입경 6.57 μm)에서 동시에 높은 농도를 보여 A_H&D로 표기하였다(그림 5(b)). 따라서 공기괴가 정체되어 제주도로 유입되는 A1과 비슷한 기상 특성인 것으로 보인다.

B1 사례는 2014년 3월 18일 18시~3월 19일 15시까지 2~10 μm 입자로, B_D1, B2는 2015년 2월 22일 22시~24일 15시까지 2~10 μm 입자로 황사 영향을 받은 것으로 보이며, B_D2로 나타냈다. B3 사례에서는 2015년 3월 20일 18시~3월 22일 3시까지 미세입자 0.6~1.0 μm (중심 입경 0.78 μm)에서 높은 농도를 보인 후(B_H), 22일 6시부터 다시 2~10 μm 입자(중심 입경 7.02 μm)가 우세한 결과를 보였다(B_H&D) (그림 5(e)). 따라서 황사 유입 전 연무가 제주도에 영향을 준 후, 황사의 영향을 받은 것으로 판단된다(그림 5(c), (d)).

3. 3 사례별 이온 성분 분포 특성

3.2절에서 많은 문헌에서와 같이 입자크기별 부피농도그래프의 의해 A1 [(황사, 4회), (연무, 1회)], A2 [(연무와 황사, 1회)]이며, B1 [(황사, 1회)], B2 [(황사, 2회)], B3 [(연무, 1회), (연무와 황사, 1회)]로 각각 구분하였다.

그림 6(a)는 사례별 입경에 따른 질량농도이며, A와 B의 황사 사례(A_D, B_D)인 경우, 조대입자 영역

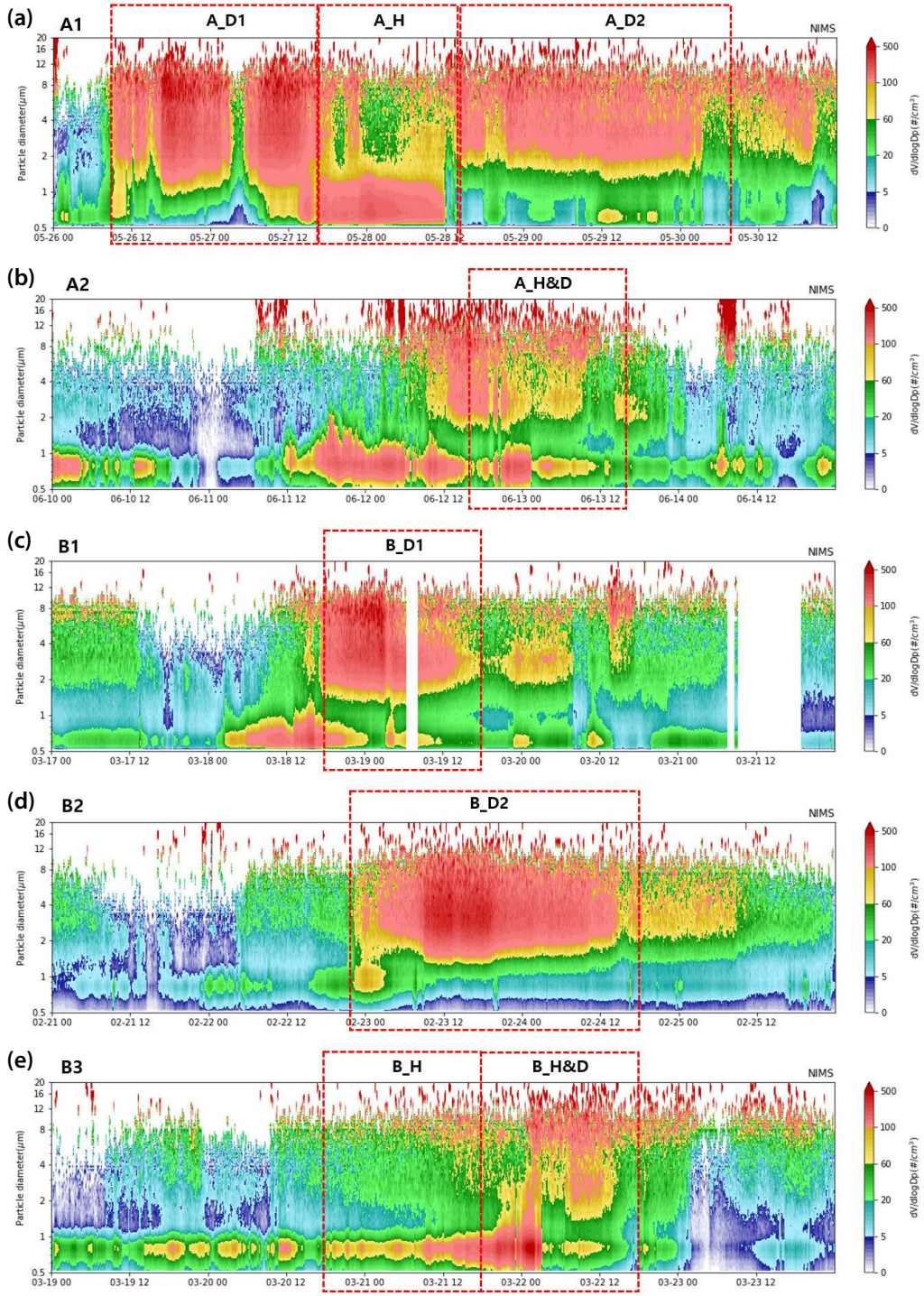

Fig. 5. Time evolution of the aerosol volume size distribution measured by the APS at NIMS during the five events: (a) A1 case 2014. 5. 26.~5. 30. (Asian dust + haze), (b) A2 case 2015. 6. 12. (mixed haze - Asian dust), (c) B1 case 2014. 3. 18. (Asian dust), (d) B2 case 2015. 2. 22~2. 24. (Asian dust), (e) B3 case 2015. 3. 20.~3. 22. (haze, mixed haze - Asian dust).

(3.2~5.6 μm)에서 최댓값을, 나머지 사례는 이산형 분포를 보였다. 특히, A의 연무 사례인 경우 미세입자 영역인 1.0~1.8 μm에서 최댓값을 나타냈다.

이차반응물질인 nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+ 성분은 1 μm 이하에서 높은 농도를, 반면에 nss-Ca^{2+}, Na^+, Cl^- 성분은 조대입자 영역에서 높은 농도를 보인다고 알려져 있다(Ghosh *et al.*, 2021; Hsu *et al.*, 2007). 본 연구에서도 이차반응물질 중 nss-SO_4^{2-}와 NH_4^+ 성분은 모든 사례에서 미세입자(0.56~1 μm) 영역에서 높은 농도를 보였다(그림 6(b)~(d)). 반면에, A와 B의 황사 사례 모두 nss-SO_4^{2-}와 NH_4^+ 성분의 조대입자(3.2~5.6 μm) 영역에서도 다소 높은 농도를 나타냈다. 이는 Sirois and Fricke (1992)에서 언급된 바와 같이, 황사 시 nss-SO_4^{2-} 성분은 토양입자에 황산염으로 흡착되거나, 또는 중화반응에 의해 $CaSO_4$ 형태로 유입되어 조대입자에 영향을 준 것으로 판단된다. NH_4^+ 성분은 NH_3가 조대입자 표면에 흡착된 상태로 산성물질(SO_4^{2-}, NO_3^- 등)들과 반응하여 불균일하게 미세입자에서 조대입자로 이동되었을 것으로 추정된다(Kim *et al.*, 2015; Yeatman *et al.*, 2001). 반면에, 이차반응물질 중 NO_3^- 성분은 사례마다 다양한 입경에서 높은 농도를 보였다. 특히, A와 B의 황사 사례를 제외한 모든 사례에서 0.56~1.0 μm와 3.2~5.6 μm 부분이 높아 이산형의 구조를 나타냈다. 그러나 황사 사례는 조대입자(3.2~5.6 μm)에서 높은 농도를 보였다. 특히 NO_3^- 성분이 조대입자에 높은 농도로 분포하는 이유는 황사 시 질산과 토양성분인 탄산칼슘의 반응으로 질산염이 생성되기 때문에 조대입자가 높은 농도를 보인 것으로 판단된다(Yao *et al.*, 2003; Zhuang *et al.*, 1999).

그림 6(g)는 토양기원의 성분(nss-Ca^{2+})으로 A와 B 경로 모두 조대입자(3.2~5.6 μm)에서 높은 농도를 나타냈다. 해염기원의 성분인 Na^+과 Cl^- 성분의 대부분 사례는 조대입자(3.2~5.6 μm)에서 높은 농도를 나타냈으나, B의 황사 사례에서 Na^+ 성분이 0.56~1 μm와 3.2~5.6 μm 이산형 분포를 보였다. 이는 그림 6의 (e), (f)에서와 같이 Na^+의 입경 분포가 Cl^-과는 상이한 분포를 보이며, Na^+성분이 해염기원과는 다른 기원의 성분에 의한 것으로 판단되며, 이는 3.5절에서 자세히 기술하였다.

K^+ 성분은 생물연소기원으로, 주로 극미세입자(0.1~1.0 μm)에서 나타난다고 알려져 있다(Falkovich *et al.*, 2005; Yamasoe *et al.* 2000). 연구 결과에서도 대부분의 사례에서 K^+ 성분은 미세입자(0.56~1.0 μm)에서 높은 농도를 나타냈다. A의 연무 시 1.0~1.8 μm, B의 황사 사례에서는 이산형의 분포를 나타냈으나, 1.8~3.2 μm에서 좀 더 우세한 결과를 보였다. 이는 Park *et al.* (2021) 연구 결과에서 80% 이상의 습도가 나타났을 때, K^+성분은 미세입자에서 입자성장이 이루어진다고 발표하였다. 본 연구에서도 표 1의 A의 연무와 B의 황사에서도 상대습도가 두 사례 모두 80% 이상으로, 상대습도에 의해 입자가 성장한 것으로 추정된다.

3. 4 사례별 중화인자 및 결합 특성 비교

대기 산성물질(H_2SO_4, HNO_3)의 중화에는 NH_3, $CaCO_3$, $MgCO_3$ 등이 있고, 이 중에서도 NH_3, $CaCO_3$의 기여도가 큰 것으로 알려져 있다(Ko *et al.*, 2016; Kang *et al.*, 2009). 계산식은 (1)~(3)과 같다.

$$NF_{NH_3} = [NH_4^+]/([nss\text{-}SO_4^{2-}] + [NO_3^-]) \quad (1)$$

$$NF_{Ca^{2+}} = [nss\text{-}Ca^{2+}]/([nss\text{-}SO_4^{2-}] + [NO_3^-]) \quad (2)$$

$$NF_{Mg^{2+}} = [Mg^{2+}]/([nss\text{-}SO_4^{2-}] + [NO_3^-]) \quad (3)$$

NH_4^+과 nss-SO_4^{2-}, NO_3^-은 NH_4HSO_4, $(NH_4)_2SO_4$와 NH_4NO_3 같은 염상태로 대기 중에 존재하고, 특히, NH_3는 NH_4HSO_4, $(NH_4)_2SO_4$로 먼저 결합하는 것으로 알려져 있다(Lee *et al.*, 2011; Robarge *et al.*, 2002). 표 2는 두 경로의 황사(D), 연무(H), 연무&황사(H&D) 사례를 조대 및 미세입자로 나누어 중화인자를 계산해 보았다. 모든 사례의 미세입자에서 NH_3에 의한 중화율이 0.58~0.85로 나타나 대부분 암모니아에 의한 에어로졸 성분에 대한 중화가 이루어진다. 그러나 탄산칼슘에 의한 중화율은 미세입자보다는 조대

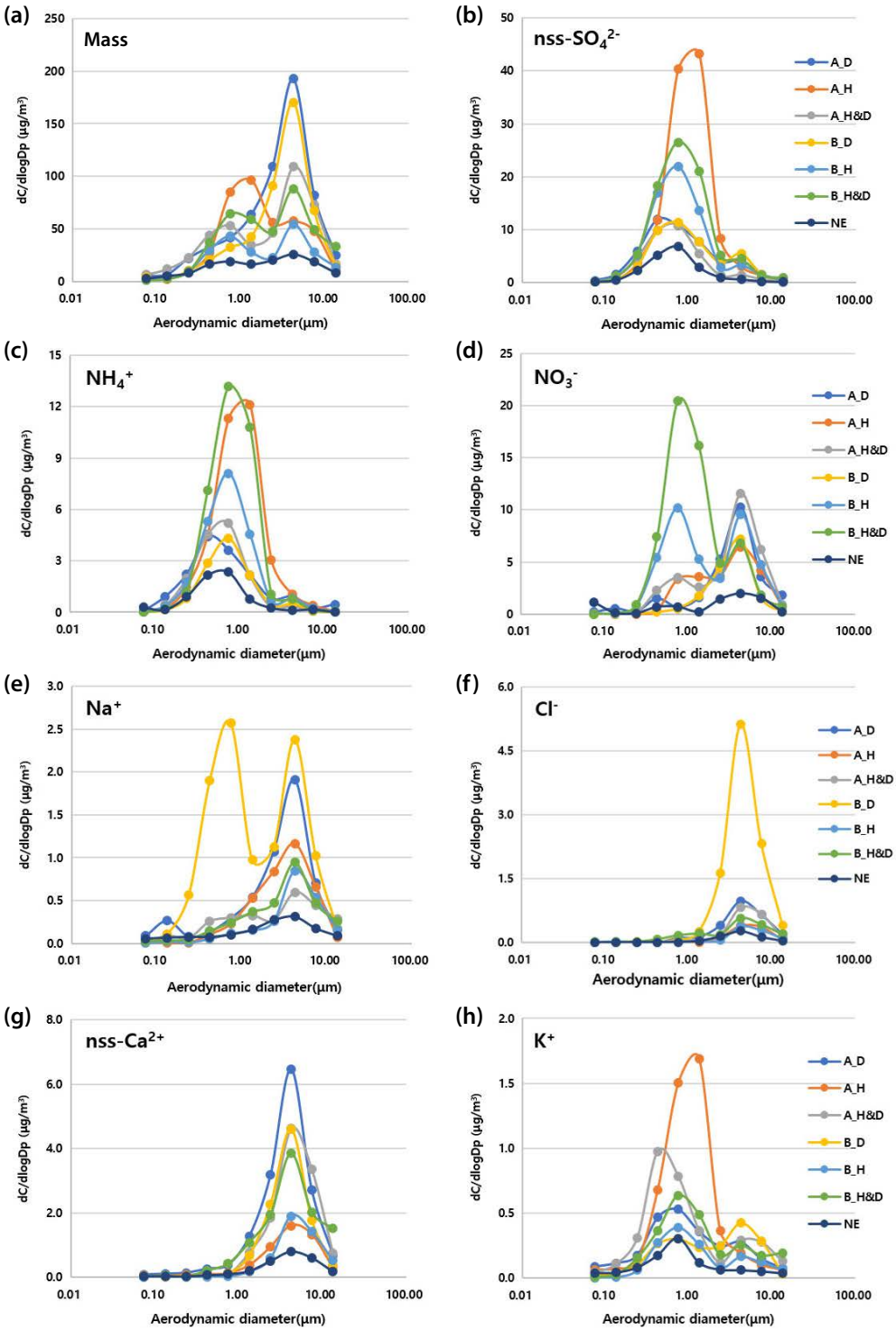

Fig. 6. Mass size distributions of aerosols and the major ionic species (a) Mass, (b) nss-SO_4^{2-}, (c) NH_4^+, (d) NO_3^-, (e) Na^+, (f) Cl^-, (g) nss-Ca^{2+}, (h) K^+.

Table 2. Neutralization factors (NF) by ammonia and calcium carbonate, magnesium carbonate in fine and coarse particles for six cases.

	NF_{NH_3}		$NF_{Ca^{2+}}$		$NF_{Mg^{2+}}$	
	Fine	Coarse	Fine	Coarse	Fine	Coarse
A_D	0.81	0.30	0.18	1.11	0.16	0.28
A_H	0.80	0.35	0.12	0.57	0.18	0.22
A_H&D	0.85	0.07	0.05	1.39	0.03	0.13
B_D	0.65	0.12	0.16	1.25	0.11	0.40
B_H	0.69	0.18	0.05	0.65	0.04	0.12
B_H&D	0.58	0.18	0.10	1.34	0.03	0.18

입자에서 크게 나타나며 특히, 황사(D) 및 연무와 황사 혼재(H&D)된 사례인 경우 1 이상의 값을 보였다. 이는 제주도 고산에서 황사 사례에서 미세입자보다는 조대입자에서 Ca^{2+}에 의한 중화가 NH_4^+보다 높게 나타난 Song *et al.* (2017)의 결과와 유사한 것으로 조사되었다.

이온 성분들의 결합상태를 잘 알려진 기법들을 이용해 대기 중에서 어떤 형태로 존재했는지를 추정하였다. 이를 위해 $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, $CaCO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4$ 농도 계산방법은 Song *et al.* (2015), Wang *et al.* (2006) 방법에 따라 계산하였고, 각 사례별 결합된 성분 농도를 그림 7에 나타내었다. 모든 사례의 $(NH_4)_2SO_4$ 성분은 미세입자(0.1~1.0 μm) 부분에서 농도가 가장 높았다. Lee *et al.* (2011)에 의하면 대부분 $(NH_4)_2SO_4$로 존재하나, 남아있는 NH_4^+ 성분의 중화는 NO_3^- 성분으로 이루어지는 것으로 보고된다. 따라서 대부분 사례에서 미세입자(0.1~1.0 μm) 부분에서 NH_4NO_3 성분이 농도가 낮았다. 그러나, 반대로 A와 B 두 경로의 황사와 연무 혼재(H&D) 사례에서는 NH_4NO_3 성분의 미세입자(0.1~1.0 μm) 부분에서 농도가 약간 높게 나타났다. A와 B 경로의 황사 및 황사와 연무 혼재 사례는 조대입자에서 $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4$ 성분이 동시에 높은 농도를 보였으나, B 경로의 황사에서만 $CaSO_4$ 성분이 높게 나타난 것으로 확인되었다. 비현상일(NE)의 경우 $(NH_4)_2SO_4$ 성분의 농도가 미세입자(0.32~0.56 μm)에서 가장 높게 나타났고, 조대입자에서는 $CaCO_3$, $Ca(NO_3)_2$ 성분의 농도가 $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3보다 높게 나타난 것으로 확인되었다. 결과적으로 2014~2015년 제주도 대기에어로졸의 미세입자에서는 모든 사례에서 암모니아의 영향이 크고, 조대입자에서 중 황사 및 황사와 연무가 혼재된 상황에서는 칼슘의 영향이 큰 것으로 판단된다.

3.5 사례별 배출원 특성 비교

A와 B경로의 황사(D), 연무(H), 연무&황사 혼합(H&D) 사례와 비현상일(NE) 에어로졸 화학성분을 이용하여 배출원을 파악하기 위해 통계프로그램인 SPSS (Version 18)와 Varimax 회전법을 이용하여 주성분분석(PCA, Principal component analysis)을 수행하였다. 본 연구에서는 고유값(eigen value)이 1 이상의 값으로 적절한 인자의 개수를 정하여, 그 결과를 그림 8에 나타냈다.

A 경로의 3가지 사례(A_D, A_H, A_H&D) 모두 첫 번째 인자로 Na^+, Cl^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, nss-Ca^{2+}, nss-Mg^{2+} 성분들의 상관성이 높은 것으로 보아 해양 및 토양의 영향으로 판단되고, 기여율은 A_D, A_H, A_H&D 각각 67, 63, 69%로 나타났다. 두 번째 인자로는 NH_4^+, nss-K^+, nss-SO_4^{2-}로 $(NH_4)_2SO_4$와 생물성연소 배출로 추정(Hwang, 2010; Reff *et al.*, 2009)되며, 각각 21, 32, 24%로 나타났다.

B 경로 사례인 경우는 서로 다른 결과를 보였다. 우선 황사 사례(B_D)인 경우 Na^+, nss-SO_4^{2-} 성분들이 약 40%로 가장 많은 영향을 받는 것으로 확인되었다. Na^+, nss-SO_4^{2-} 성분의 상관성은 0.6으로 다른 사례와는 다르게 약간 높은 상관성을 보였다. 이는 중국에서 발표한 Chen *et al.* (2009)에 의하면 중국 동북부 건조지대에서 발생한 염분이 섞인 알칼리분진이 황사 시에 함께 이동한다고 알려져 있다. 이는 에어로졸이 내몽골과 만주를 거쳐 한반도로 이동하면서 염분이 섞인 알칼리성분과 오염물질이 함께 유입되어 영향을 받은 것으로 보인다. 두 번째 인자는 토양성분인 nss-Mg^{2+}, nss-Ca^{2+}와 자동차 및 생물성연소와 같은 성분인 Cl^-, nss-K^+, NO_3^-의 영향으로 약 36%로 차지하였다(Ravindra *et al.*, 2008). 세 번째 인자는 NH_4^+, nss-

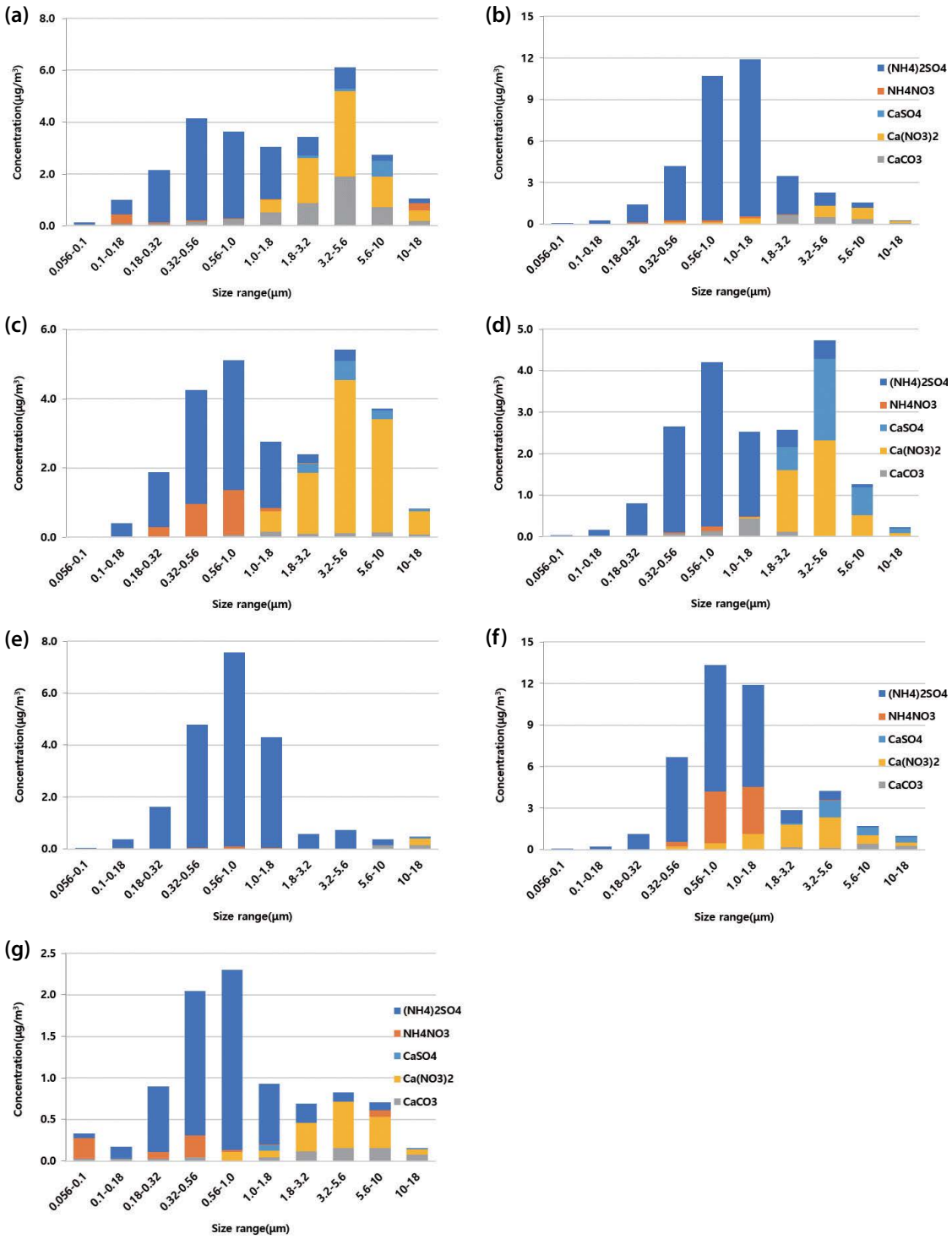

Fig. 7. Size distributions of reconstruction of major ionic components (a) A_D, (b) A_H, (c) A_H&D, (d) B_D, (e) B_H, (f) B_H&D, (g) NE.

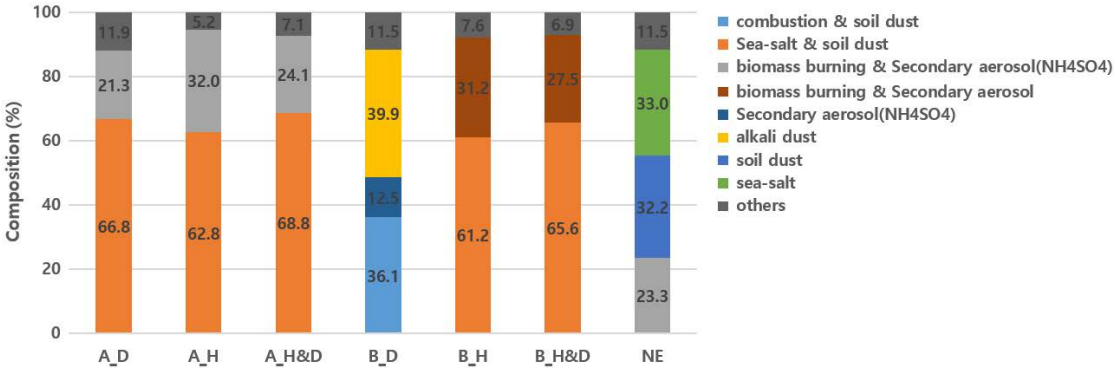

Fig. 8. Source apportionments of water-soluble species in each cases.

SO_4^{2-}와 같이 $(NH_4)_2SO_4$로 추정되는 인자들이 13%의 설명력을 보였다. 연무 및 연무&황사 혼합 사례는 첫 번째 인자로 Na^+, Cl^-, CO_3^{2-}, nss-Mg^{2+}, nss-Ca^{2+}를 포함해 해양 및 토양의 영향이 각각 약 61, 66%로 나타났다. 두 번째 인자에서는 NH_4^+, nss-K^+, nss-SO_4^{2-}와 NO_3^-성분이 높은 상관성을 보여 $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3와 생물성연소 의한 영향 약 31%, 27%로 보였다.

비현상일(NE)의 경우 첫 번째 인자로 Na^+, Cl^-, ss-Mg^{2+}, ss-K^+를 포함하여, 해양의 영향(Pavuluri *et al.*, 2013)이 33%의 설명력을 보였고, 두 번째 인자는 nss-Ca^{2+}, nss-Mg^{2+}, CO_3^{2-}, HCO_3^-를 포함하는 토양의 영향이 32%의 설명력을 보여 해양과 토양의 영향을 비슷하게 받은 것으로 나타났다. 세 번째 인자는 NH_4^+, nss-K^+, nss-SO_4^{2-}와 같이 $(NH_4)_2SO_4$와 생물성연소 배출원으로 추정되는 인자들이 23%의 설명력을 보였다.

따라서, A 경로와 비현상일은 해양과 토양에 영향이 가장 크고, $(NH_4)_2SO_4$와 생물성연소 영향이 큰 것으로 판단된다. B의 연무, 황사와 연무 혼합 사례는 A 경로와 마찬가지로 해양과 토양에 영향이 가장 크고, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3와 생물성연소의 영향을 크게 받은 것으로 판단된다. 반면에, B 경로 중 황사 시 알칼리분진과 오염물질, 토양 및 생물성연소반응, $(NH_4)_2SO_4$ 순으로 영향받는 것으로 나타났다.

4. 요약 및 결론

2014~2015년 제주도에서 채취된 다단입자채취기 시료를 황사 이동경로에 따라 두 개의 경로(A, B)로 분류하였다. 일기도와 입경별분포자료(APS)를 바탕으로 황사(D), 연무(H), 황사와 연무 혼재 사례(H&D)로 세분하여 특성을 분석하였다. 사례별 질량농도는 A와 B 황사 사례에서 3.2~5.6 μm에서 최고농도를 나타냈다. 이 두 사례를 제외한 모든 사례에서 이산형 분포를 나타냈다. NO_3^- 성분은 A와 B 경로의 황사 사례를 제외한 모든 사례에서 0.56~1.0 μm와 3.2~5.6 μm에서 이산형 분포를 나타냈다. nss-Ca^{2+}의 경우 모든 사례에서 3.2~5.6 μm, Na^+과 Cl^- 성분은 사례 대부분에서 3.2~5.6 μm에서 높은 농도를 보였다. 특히, B 경로 황사 시 Na^+ 성분이 0.56~1 μm와 3.2~5.6 μm 이산형 분포로, Na^+ 성분과 Cl^- 성분은 해염기원과는 다른 기원에 의해 영향을 받은 것으로 판단된다.

대기 중의 결합상태를 추정한 결과 $CaCO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4$는 주로 조대입자에서 농도가 높았고, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3는 주로 미세입자에서 농도가 높았다. 황사 사례에서는 $CaCO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4$의 농도가 높았고, 연무 사례에서는 $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3의 농도가 높았다.

주성분 분석을 통해 발생원 추정해 보았을 때, 대

부분 사례에서 해양과 토양에 영향이 가장 크고, $(NH_4)_2SO_4$와 생물성연소 영향이 나타나나, B 황사 사례는 특이하게 알칼리분진과 오염물질 및 생물성연소의 영향이 가장 컸다. 본 연구를 통해 황사 및 연무 현상 시 입경별 분포, 에어로졸의 결합상태, 발생원을 제시함으로써, 기상현상에 대한 기초자료를 제공할 수 있을 것으로 기대한다. 향후 더 많은 입경별 화학성분(이온, 원소 등) 자료가 확보되면 제주도에 영향을 미치는 황사를 발원지 및 이동경로에 따라 특성을 분류할 수 있을 것이다. 또한 장기간 자료 축적을 통해 다양한 기상현상에 대한 자료 분석이 가능할 것으로 보인다.

감사의 글

이 연구는 기상청 국립기상과학원 '황사·연무 감시 및 예보기술 개발(KMA2018-00521)'의 지원으로 수행되었습니다.

References

Chen, B., Kitagawa, H., Hu, K., Jie, D., Yang, J., Li, J. (2009) Element and mineral characterization of dust emission from the saline land at Songnen plain, northeastern China, Journal of Environmental Sciences, 21(10), 1363-1370. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62427-4

Chun, Y., Boo, K., Kim, J., Park, S., Lee, M. (2001) Synopsis, Transport, and physical characteristics of Asian dust in Korea, Journal of Geophysical Research, 106, 18461-18469. https://doi.org/10.1029/2001JD900184

Falkovich, A.-H., Graber, E.-R., Schkolnik, G., Rudich, Y., Maenhaut, W., Artaxo, P. (2005) Low molecular weight organic acids in aerosol particles from Rondonia, Brazil, during the biomass-burning, transition and wet periods, Atmospheric Chemistry and Physics, 5(3), 781-797. https://doi.org/10.5194/acp-5-781-2005

Ghosh, A., Patel, A., Rastogi, N., Sharma, S.K., Mandal, T.K., Charrerjee, A. (2021) Size-segregated aerosols over a high altitude Himalayan and a tropical urban metropolis in Easterb India: Chemical characterization, light absorption, role of meteorology and long range transport, Atmospheric Environment, 254, 118398. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118398

Hsu, S.C., Liu, S.C., Kao, S.J., Jeng, W.L., Huang, Y.T., Tseng, C.M., Tsai, F., Tu, J.Y., Yang, Y. (2007) Water-soluble species in the marine aerosol from the northern South China Sea: High chloride depletion related to air pollution, Journal of Geophysical Research, 112, D19304. https://doi.org/10.1029/2007JD008844

Hwang, I.J. (2010) Source Identification and Estimation of Source Apportionment of Ambient $PM_{2.5}$ at Western National Park Site in USA, Journal of Korean Society Atmospheric Environment, 26(1), 21-33, (in Korean with English abstract). https://doi.org/10.5572/KOSAE.2010.26.1.021

Kang, C.H., Kim, W.H., Ko, H.J., Hong, S.B. (2009) Asian Dust effect on Total Suspended Particulate (TSP) compositions at Gosan in Jeju Island, Korea, Atmospheres Research, 94(2), 345-355. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2009.06.013

Kerminen, V.M., Ojanen, C., Packkanen, T., Hillamo, R., Minna, M., Merilainen, J. (2000) Low-molecular-weight dicarboxylic acids in un urban and rural atmosphere, Journal of Aerosol Science, 31(3), 349-362. https://doi.org/10.1016/S0021-8502(99)00063-4

Kim, W.H., Song, J.M., Kim, H.A., Kang, C.H., Kim, I.W. (2015) Acidification amd neutralization characteristics of size-fractionated atmospheric aerosols at Gosan site of Jeju Isalnd, Analytical Science and Technology, 28(1), 47-57, (in Korean with English abstract). https://doi.org/10.5806/AST.2015.28.1.47

Kim, Y.J., Woo, J.H., Ma, Y.I., Kim, S., Nam, J.S., Sung, H., Choi, K.C., Seo, J., Kim, J.S., Kang, C.H., Lee, G., Ro, C.U., Chang, D., Sunwoo, Y. (2009) Chemical characteristics of long-range transport aerosol at background sites in Korea, Atmospheric Environment, 43, 5556-5566. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.03.062

Ko, H.J., Song, J.M., Cha, J.W., Kim, J.E., Ryoo, S.B., Kang, C.H. (2016) Chemical Composition Characteristics of Atmospheric Aerosols in Relation to Haze, Asian Dust and Mixed Haze-Asian Dust Episodes at Gosan Site in 2013, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 32(3), 289-304, (in Korean with English abstract). https://doi.org/10.5572/KOSAE.2016.32.3.289

Kong, B.J., Kim, S.K., Park, J.S., Lee, S.D., Kim, J.C., Kim, J.S., Lee, D.W., Lee, S.J., Shin, E.S. (2010) The Characteristics of particle composition at the Baengnyeong Island, Journal of Korean Society of Environmental Admin-

istration, 16(2), 97-105.

Korea Meteorological Administration (KMA) (2016) Guidelines for Ground Weather Observation. KMA, South Korea, p. 282.

Korea Meteorological Administration (KMA) (2021) Asian Dust report.

Lee, H.Y., Kim, S.B., Kim, S.M., Song, S.J., Chun, Y.S. (2011) The Aerosol Characteristics in Coexistence of Asian Dust and Haze during 15-17 March, 2009 in Seoul, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 27(2), 168-180, (in Korean with English abstract). https://doi.org/10.5572/KOSAE.2011.27.2.168

Lee, K.H., Lee, K.T., Kim, J.H., Mun, G.H., Ahn, J.M. (2018) Characteristics of Aerosol Mass Concentrations and Size Distribution Measured at Anheung, Korea, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 34(5), 677-686, (in Korean with English abstract). https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.5.677

Lee, Y.-G., Cho, C.-H., Kim, M.-S. (2008) Developing a Method for Detecting the Asian Dust Event among High PM_{10} Events Using Aerodynamic Particle Sizer (APS), Atmosphere, Korean Meteorological Society, 18(1), 25-32, (in Korean with English abstract).

Li, J., Wang, Z., Zhuang, G., Luo, G., Sun, Y., Wang, Q. (2012) Mixing of Asian mineral dust with anthropogenic pollutants and its impact on regional atmospheric environmental and oceanic biogeochemical cycles over East Asia: A model case study of a superdust storm in March 2010, Atmospheric Chemistry and Physics, 12, 7591-7607. https://doi.org/10.5194/acp-12-7591-2012

Mori, I., Nishikawa, M., Tanimura, T., Quan, H. (2003) Change in the size distribution and chemical composition of kosa (Asian dust) aerosol during long-range transport, Atmospheric Environment, 37, 4253-4263. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00535-1

Oh, M.S., Lee, T.J., Kim, D.S. (2009) Characteristics of Ionic Components in Size-resolved Particulate Matters in Suwon Area, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 25(1), 46-56. https://doi.org/10.5572/KOSAE.2009.25.1.046

Park, T.-E., Son, S.-C., Park, S.S. (2021) Mass Size Distributions of Water-soluble Organic and Inorganic Species in Ambient Air at an Urban Site in Gwangju during November 2019, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 37(1), 66-79, (in Korean with English abstract). https://doi.org/10.5572/KOSAE.2021.37.1.066

Pavuluri, C.M., Kawamura, K., Mihalopoulos, N., Fu, P. (2013) Year-round observations of water-soluble ionic species and trace metals in Sapporo aerosols: implication for significant contributions from terrestrial biological sources in Northeast Asia, Atmospheric Chemistry and Physics, 13, 6589-6629. https://doi.org/10.5194/acpd-13-6589-2013

Penner, J.E., Dong, X., Chen, Y. (2004) Observational Evidence of a Change in Radiative Forcing due to Indirect Aerosol Effect, Nature, 427, 231-234. https://doi.org/10.1038/nature02232

Pope, C.A., Dockery, D.W. (2006) Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect, Journal of the Air & Waste Management Association, 56(6), 709-742. https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464485

Ravindra, K., Stranger, M., Van Grieken, R. (2008) Chemical characterization and multivariate analysis of atmospheric $PM_{2.5}$ particles, Journal of Atmospheric Chemistry, 59(3), 199-218. https://doi.org/10.1007/s10874-008-9102-5

Reff, A., Bhave, P.V., Simon, H., Pace, T.G., Pouliot G.A,. Mobley, D.J., Houyoux, M. (2009) Emission inventory of $PM_{2.5}$ Trace Elements across the United States, Environmental Science Technology, 43(15), 5790-5796. https://doi.org/10.1021/es802930x

Robarge, W.P., Walker, J.P., McCulloch, R.B., Murray, G. (2002) Atmospheric concentrations of ammonia concentrations of ammonia at an agricultural site in the southeast United States, Atmospheric Environment, 36(10), 1661-1674. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00171-1

Shin, D.G., Kim, J.E., Chung, C.-Y., Yoo, H.-J. (2002) Aerosol Physical Characteristics over the Yellow Sea Using Optical Particle Counter Measurement Data Onboard Gisang1 Vessel during th YES-AQ Campaign, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 38(2), 203-219, (in Korean with English abstract). https://doi.org/10.5572/KOSAE.2022.38.2.203

Singh, S., Soni, K., Bano, T., Tanwar, R.S., Nath, S., Arya, B.C. (2010) Clear-sky Direct Aerosol Radiative Forcing Variations over Mega-city Delhi, Annales Geophysicae, 28(5), 1157-1166. https://doi.org/10.5194/angeo-28-1157-2010

Sirois, A., Fricke,W. (1992) Regionally representative daily air concentrations of acid related substances in Canada; 1983-1987, Atmospheric Environment Part A. General Topics, 26(4), 593-607. https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90172-H

Song, H.C., Carmichael, G.R. (2001) A three dimensional modeling investigation of the evolution processes of dust and sea-salt particles in East Asia, Journal of Geophysical Research, 106, 18131-18154. https://doi.org/10.

1029/2000JD900352

Song, J.M., Bu, J.O., Yang, S.H., Lee, J.Y., Kim, Y.H., Kang, G.H. (2016) Influences of Asian Dust, Haze, and Mist Events on Chemical Compositions of Fine Particulate Matters at Gosan Site, Jeju Island in 2014, Korea, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 32(1), 67-81, (in Korean with English abstract). https://doi.org/10.5572/KOSAE.2016.32.1.067

Song, J.M., Bu, J.O., Ko, H.J., Kim, W.H., Kang, G.H. (2017) Variation in chemical composition of Asian dusts on Jeju Island related to their inflow pathways during 2010-2015, Analytical Science & Technology, 30(4), 182-193. https://doi.org/10.5806/AST.2017.30.4.182

Song, S.J., Kim, J.E., Lim, E.H., Cha, J.W., Kim, J. (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). https://doi.org/10.5572/KOSAE.2015.31.2.131

Wang, J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Jonsson, H.H., Collins, D.R., Russell, P.B., Schmid, B., Redemann, J., Livingston, J.M., Gao, S., Hegg, D.A., Welton, E.J., Bates, D. (2002) Clear-column radiative closure during ACE-Asia: Comparison of multiwavelength extinction derived from particle size and composition with results from Sun photometry, Journal of Geophysical Reserch, 107(D23). https://doi.org/10.1029/2002JD002465

Wang, Q., Zhuang, G., Li, J., Huang, K., Zhang, R., Jiang, Y., Lin, Y., Fu, J.S. (2011) Mixing of dust with pollution on the transport path of Asian dust Revealed from the aerosol over Yulin, the north edge of Loess Plateau, Science of The Total Environment, 409, 573-581.

Wang, Y., Zhuang, G., Sun, Y., An, Z. (2006) The variation of characterisitics and formation mechanisms of aerosols in dust, haze, and clear days in Beijing, Atmospheric Environment, 40(34), 6579-6591. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.05.066

Yamasoe, M., Artaxo, P., Miguel, A.-H., Allen, A.-G. (2000) Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: Water-soluble species and trace elements, Atmospheric Environment, 34(10), 1641-1653. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00329-5

Yao, X., Chan, C.K., Fang, M., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., He, K., Ye, B. (2002) The water-soluble ionic composition of $PM_{2.5}$ in Shanghai and Beijing, China, Atmospheric Environment, 36(26), 4223-4234. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00342-4

Yao, X., Lau, A.P.S., Fang, M., Chan, C.K., Hu, M. (2003) Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 1 - inorganic ions, Atmospheric Environment, 37(21), 2991-3000. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00255-3

Yeatman, S.G., Spokes, L.J., Jickells, T.D. (2001) Comparisons of coarse-mode aerosol nitrate and ammonium at two polluted coastal sites, Atmospheric Environment, 35(7), 1321-1335. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00452-0

Zhang, D., Iwasaka, Y. (2001) Chlorine deposition on dust particles in marine atmosphere, Geophysical Research Letters, 28(18), 3613-3616. https://doi.org/10.1029/2001GL013333

Zhang, X.Y., Wang, Y.Q., Niu, T., Zhang, X.C., Gong, S.L., Zhang, Y.M., Sun, J.Y. (2012) Atmospheric aerosol compositions in China: spatial/temporal variability, chemical signature, regional haze distribution and comparisons with global aerosols, Atmospheric Chemistry & Physics, 12(2), 779-799. https://doi.org/10.5194/acp12-779-2012

Zhuang, H., Chan, C.K., Fang, M., Wexler, A.S. (1999) Formation of nitrate and non-sea salt sulphate on coarse particles, Atmospheric Environment, 33(26), 4223-4233. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00186-7

Authors Information

정지영 (국립기상과학원 기후연구부 연구원)
(jy9112@korea.kr)
고희정 (국립기상과학원 기후연구부 연구사)
(khj0614@korea.kr)
서원익 (국립기상과학원 기후연구부 연구원)
(wiseo@korea.kr)
김정은 (국립기상과학원 예보연구부 연구관)
(narci76@korea.kr)
부경온 (국립기상과학원 기후연구부 부장)
(kyungon@korea.kr)