

# 대기 정체와 수용성 에어로졸 입자의 질량크기분포의 관계

## Effect of Air Stagnation Conditions on Mass Size Distributions of Water-soluble Aerosol Particles

박 승 식\* · 유 근 혜

전남대학교 환경에너지공학과

(2018년 6월 8일 접수, 2018년 6월 11일 수정, 2018년 6월 11일 채택)

Seungshik Park\* and Geun-Hye Yu

*Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University*

(Received 8 June 2018, revised 11 June 2018, accepted 11 June 2018)

### Abstract

Measurements of 24-hr size-segregated ambient particles were made at an urban site of Gwangju under high pressure conditions occurred in the Korean Peninsula late in March 2018. The aim of this study was to understand the effect of air stagnation on mass size distributions and formation pathways of water-soluble organic and inorganic components. During the study period, the  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , water-soluble organic carbon (WSOC), and humic-like substances (HULIS) exhibited mostly bi-modal size distributions peaking at 1.0 and 6.2  $\mu\text{m}$ , with predominant droplet modes. In particular, outstanding droplet mode size distributions were observed on March 25 when a severe haze occurred due to stable air conditions and long range transport of aerosol particles from northeastern regions of China. Air stagnation conditions and high relative humidity during the study period resulted in accumulation of primary aerosol particles from local emission sources and enhanced formation of secondary ionic and organic aerosols through aqueous-phase oxidations of  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , and volatile organic compounds, leading to their dominant droplet mode size distributions at particle size of 1.0  $\mu\text{m}$ . From the size distribution of  $\text{K}^+$  in accumulation mode, it can be inferred that in addition to the secondary organic aerosol formations, accumulation mode WSOC and HULIS could be partly attributed to biomass burning emissions.

**Key words** : Stable air conditions, Secondary aerosol components, Size distribution, Droplet mode, Long-range transport

## 1. 서 론

대기 에어로졸 입자의 크기분포는 입자를 구성하고 있는 화학적 성분들의 배출 오염원을 추적하고 주요 2

차 성분들의 생성과정을 이해하는 데 중요한 역할을 한다(Seinfeld and Pandis, 2006). 도시지역 대기 에어로졸 입자의 질량농도분포는 보통 세 종류의 모드로 구분할 수 있다; 핵모드(nuclei mode,  $<0.1 \mu\text{m}$ ), 축적모드(accumulation mode,  $0.1\sim 2.0 \mu\text{m}$ ) 및 조대모드(coarse mode,  $>2.0 \mu\text{m}$ ). 핵모드는 주로 자동차 배기

\*Corresponding author.

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

가스 또는 휘발성 유기화합물 (volatile organic compounds, VOC), 황산, 수증기, 암모니아 가스 등의 균일 및 불균일 응핵과정 (nucleation processes) 및 이에 의한 성장 과정을 통해 생성된다 (Seinfeld and Pandis, 2006; Venkataraman *et al.*, 1994). 핵모드에 존재하는 입자들의 고농도 현상은 주로 오염원으로부터 가까운 곳 (예, 고속도로, 도로변 등)에서 관측되지만, 이들의 농도는 오염원으로부터 멀어질수록 급격하게 감소한다 (Zhu *et al.*, 2002). 축적모드에 존재하는 대부분의 입자들은 연소 오염원들로부터 배출되는 1차 입자들과 화학반응과 기체에서 입자로의 변환 과정에 의해 생성된 2차 입자 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , 2차 유기입자)로 이루어져 있다. 축적모드는 생성 과정의 차이에 따라 응결모드와 액적모드로 구분한다. 응결모드 (condensation mode)는 보통 0.2~0.3  $\mu\text{m}$ 의 입경에서 피크를 보이며 기체상 전구물질 (VOC,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  등)과 OH·과 같은 산화제와의 균일기상반응에 이은 응결과정을 통해 생성된다 (Ondov and Wexler, 1998). 또한 핵모드에 존재하는 입자들의 물리적 확산 과정 (coagulation)을 통해서도 생성된다 (Willeke and Baron, 1993). 그러나 액적모드 (droplet mode)는 보통 약 0.7  $\mu\text{m}$ 의 입자크기에서 피크를 보이며 주로 불균일 수용액상의 반응을 통해 생성된다 (Yu *et al.*, 2017a; Huang *et al.*, 2006; Seinfeld and Pandis, 2006; Meng and Seinfeld, 1994). 구체적으로는, 기체상 전구물질들의 수용액 산화과정, 습도가 높은 조건에서 기존입자의 표면산화반응, 구름 내 변화과정 등의 불균일 산화 과정을 통해 생성되거나 응결모드에 존재하는 입자가 수분의 흡수에 의한 입자의 성장에 의해 분포한다. 조대모드에 분포하는 입자들은 보통 기계적 처리 과정들에 의해 생성되며 흙먼지, 해염입자, 꽃가루, 타이어 마모 입자 등이 여기에 해당한다.

도시 지역에서 빈번하게 나타나는 대기오염문제는 고농도 미세/초미세먼지 현상에 의해 야기되는 연무로부터 발생한다 (Yu *et al.*, 2018a, 2017a; Zheng *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2013a, b). 연무 발생은 국지적인 대기오염물질의 배출량뿐만 아니라 안정한 기상조건과 오염물질들의 장거리 이동 역시 중요한 역할을 한다 (Yu *et al.*, 2018a; Ma *et al.*, 2017; Zheng *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2013a; Jung *et al.*, 2010). 안정한 대기조건은 오염물질들의 확산을 방해하여 오염물질의 축적과

동시에 2차 생성을 촉진시킨다 (Ma *et al.*, 2017; Zheng *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2013a). 그러나 연무 발생 시 입자크기에 따른 화학적 특성과 오염원 및 생성 과정에 대한 이해는 여전히 부족한 상태이다 (Yu *et al.*, 2017a, 2016; Park and Son, 2016; Xu *et al.*, 2015; Park and Shin, 2013). 따라서 고기압 조건의 대기 정체 상황에서 대기 에어로졸 입자와 주요 수용성 성분들의 질량크기분포, 오염원 및 생성 과정을 조사하는 연구가 필요하다. Yu *et al.* (2016)은 광주 지역에서 2015년 10월에 대기 에어로졸 입자의 질량입경분포와 수용성 유기 및 이온성분들의 생성 과정을 조사하였다. 이들의 연구에서는 비-연무 및 연무 기간 중  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , 수용성 유기탄소 (water-soluble organic carbon, WSOC) 및 HULIS (humic-like substances) 농도는 0.32, 1.0 및 5.2  $\mu\text{m}$ 에서 피크를 보이는 tri-modal 크기분포를 보여주었으나, 이들의 주요 모드의 크기는 달랐다. 이들의 질량크기분포는 비-연무 기간에는 0.32  $\mu\text{m}$ 에서 주요 응결모드를 보여준 반면에, 연무 기간 중에는 1.0  $\mu\text{m}$ 에서 주요 액적모드가 발견되었다.

한반도는 2018년 3월 24일부터 중국으로부터 유입된 대기오염물질들과 한반도와 남해상에 위치한 고기압에 의한 대기 정체로 인하여 국내 미세/초미세먼지의 고농도 현상이 발생하였다. 대기 정체 조건은 중국으로부터의 유입된 대기오염물질과 국내 대기오염물질의 축적과 2차 생성을 야기하여 국내 미세/초미세먼지의 농도 증가를 가져왔을 것이다. 본 연구의 측정 지점과 가까운 광주광역시 북구 두암보건지소 대기오염 측정망에서 3월 24일, 25일 및 26일에 관측한  $\text{PM}_{10}$ 의 1시간 평균 최고농도는 각각 168, 158, 153  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며,  $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도는 114, 115, 105  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 본 연구에서는 대기 정체 현상으로 연무가 발생한 3월 25일부터 3월 29일까지 24시간 기준으로 대기 에어로졸 입자를 크기별로 채취하였다. 입경별 시료는 수용성 유기탄소와 이온 성분을 정량화하는 데 사용하였으며, 대기 에어로졸 입자와 수용성 유기 및 이온 성분들의 질량크기분포와 생성 과정을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 대기 에어로졸 입자의 크기분포 측정

대기 에어로졸 입자의 크기별 채취는 광주광역시의

도심에 위치한 3층 건물 옥상에서 2018년 3월 25일부터 29일까지 5일간 수행하였다. 시료채취지점은 편도 2차선 도로에서 약 200 m 떨어져 있으며 아침과 저녁의 출·퇴근시간에 교통량이 매우 증가하는 양상을 보인다(Yu *et al.*, 2018b). 또한 북동쪽 방향으로 약 700 m에 호남고속도로 나들목이 위치하고 있다. 입경별 시료 채취는 30 L/min의 유량으로 설계된 10단의 MOUDI (Micro-Orifice Uniform Deposition Impactor, MSP 110)를 이용하여 매일 오전 9시에 시작하여 약 24시간 동안 이루어졌다. MOUDI 각 단의 분리 입경은 0.055, 0.095, 0.17, 0.32, 0.55, 1.0, 1.8, 3.1, 6.2, 9.9 및 18  $\mu\text{m}$ 로 되어있으며, 시료채취에 사용된 여지는 47 mm 직경의 알루미늄 호일(MSP corp)이며, 마지막 단에는 47 mm의 테플론 필터(2.0  $\mu\text{m}$  pore size, Zeflour filter)를 사용하였다.

## 2.2 대기 에어로졸의 입경별 질량농도 및 수용성 성분 측정

10단의 MOUDI를 통해 채취한 대기 에어로졸의 입경별 질량농도는 시료채취 전·후 알루미늄 호일과 테플론 필터의 무게를 마이크로밸런스(Satorius CP2P-F)로 칭량한 후 결정하였다.

칭량이 끝난 입경별(0.055, 0.095, 0.17, 0.32, 0.55, 1.0, 1.8, 3.1, 6.2, 9.9 및 18  $\mu\text{m}$ ) 시료들은 WSOC 및 수용성 이온 성분의 분석을 위해 60 mL 바이알에 넣고 3차 초순수(18.2 M $\Omega$ ) 36 mL로 적신 후 상온에서 약 60 분 동안 초음파 추출을 하였다. 추출액은 0.45  $\mu\text{m}$ 의 시린지 필터로 여과한 후 WSOC는 TOC (total organic carbon, Sievers 5310C, USA) 분석기에 의해 정량하였다. 입경별 WSOC의 최종농도는 알루미늄 호일 공시료(분석시료의 약 10%)에 의한 배경농도를 보정한 후 결정하였다. WSOC의 분석 원리 및 정량화에 대한 구체적인 내용은 기존 연구에 잘 설명되어 있다(Yu *et al.*, 2017a, b; Son *et al.*, 2015).

WSOC를 정량화 후 남은 추출액은 WSOC의 소수성 분율(hydrophobic fraction)에 해당하는 HULUS와 8종의 이온성분( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )을 분석하였다. HULIS의 분석은 HLB (Hydrophilic-Lipophilic-Balanced) 고체상 추출법을 이용하였으며 Son *et al.* (2015)에 의해 사용된 방법을 토대로 수행하였다. 초순수 추출액으로부터 HULIS 분리를 위

해 HLB 수지(Oasis HLB, 30  $\mu\text{m}$ , 60 mg/카트리지, Waters, USA)가 사용되었으며 HULIS 분리 및 정량화는 HLB 수지 전처리, 추출액 주입 및 농축 과정 순으로 진행하였다. HLB 수지를 이용한 HULIS의 분리, 분리 방법 평가 및 정량화에 대한 구체적인 내용은 기존 연구결과에 잘 기술되어 있다(Son *et al.*, 2015).

8종의 이온 성분은 이온크로마토그래피(IC, Metrohm 930 Compact IC Flex, Switzerland)를 이용하여 정량화하였다. 이온 성분에 대해서도 공시료 배경농도의 보정을 통하여 시료의 최종농도를 결정하였다. 이온 성분 분석에 대한 자세한 내용은 기존 연구결과에 잘 나타나 있다(Park *et al.*, 2015; Son *et al.*, 2015).

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 PM<sub>10</sub> 및 PM<sub>2.5</sub>의 거동 특성

그림 1은 2018년 3월 24일에서 3월 30일 사이의 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 농도 및 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>의 시간별 거동 추이를 나타낸다. 또한 그림 1에 기온, 상대습도, 풍속, 기압 및 대기경계층(planetary boundary layer, PBL) 높이와 같은 기상 변수들의 시간 변화도 나타내었다. 그림 2는 측정 기간 중 O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CO 및 SO<sub>2</sub>의 농도를 보여준다. 시간별 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CO 및 SO<sub>2</sub>의 측정 자료는 측정 지점으로부터 약 1.5 km 떨어진 광주광역시 북구 두암보건지소 대기오염측정망에서 생산한 자료이다. 그리고 기상자료는 기상청(<http://www.kma.go.kr>)의 지역별 상세 관측 자료에서 광주지방기상청의 측정 자료를 사용하였다. 그림 1(f)에 나타난 PBL 높이는 대기 중 분진 농도 수준의 시간별 추이를 분석하는데 중요한 변수로서, NOAA ARL의 GDAS1 모델(Global Data Assimilation System)(<http://www.ready.noaa.gov/READYamet.php>)을 이용하여 연구 기간 중 광주 지역의 PBL 높이를 3시간 간격으로 결정하였다.

그림 1(a)에서 볼 수 있듯이 3월 24일, 25일, 26일 및 27일에 관측한 PM<sub>10</sub>의 24시간 평균 농도는 각각 103, 119, 98, 82  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, PM<sub>2.5</sub>의 농도는 각각 69, 83, 62, 44  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 PM<sub>10</sub> 농도의 67, 69, 61, 52%를 차지하였다. 측정 기간 중 25일, 26일 및 27일 저녁~새벽 시간(21:00~09:00)의 기온은 각각 7.0~12.0°C, 7.8~12.9°C, 8.1~14.3°C이었으며 상대습도는 83~

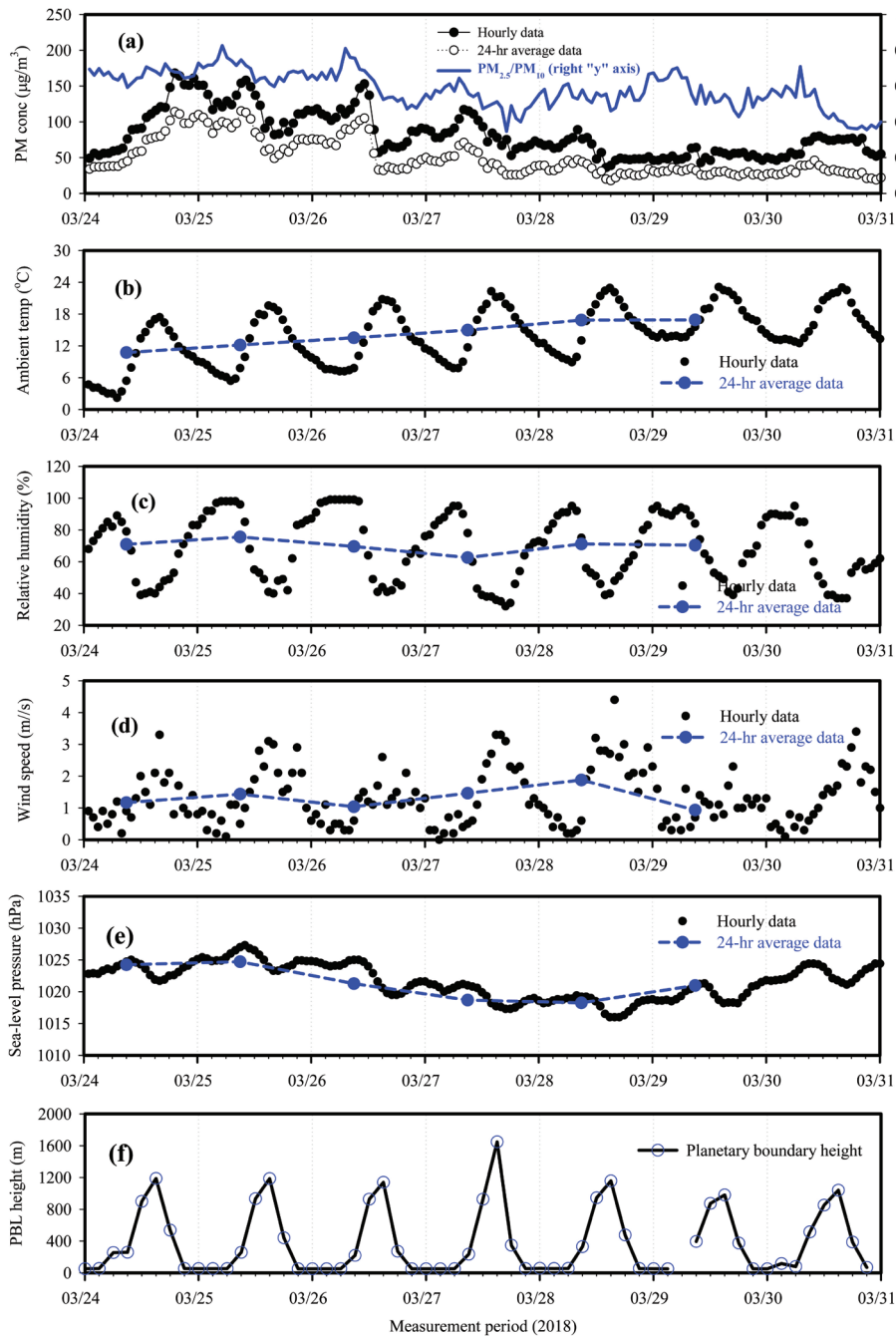


Fig. 1. Temporal profiles of  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{2.5}/PM_{10}$  (a), and meteorological factors ((b) ~ (f)).

99%, 65~95%, 69~95%를 나타내었다. 그리고 바람은 약하고 해면 기압은 높은 상태를 유지하였다. 이 값들은 각각 0.3~2.1 m/s와 1024~1025 hPa, 0.1~1.5 m/s와

1020~1021 hPa, 0.2~1.8 m/s와 1018~1019 hPa로 대기가 매우 정체되어 배출된 오염물질들의 대기 확산이 어렵고 기체상 전구물질들(VOC,  $SO_2$ ,  $NO_2$  및  $NH_3$ )의

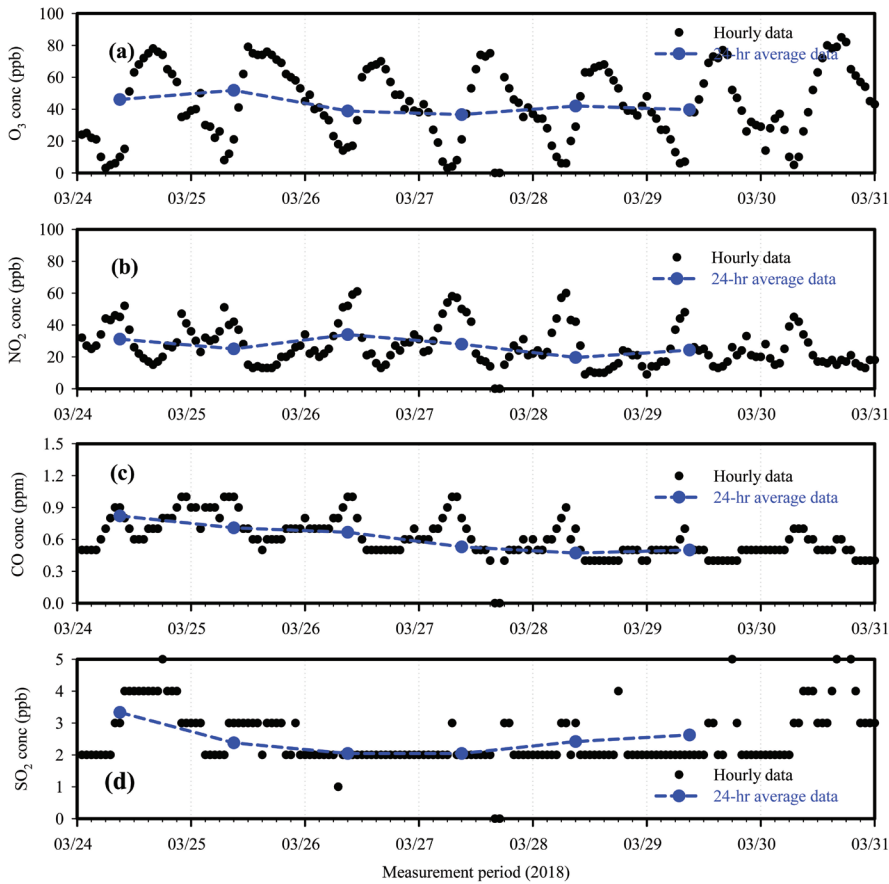


Fig. 2. Temporal profiles of hourly O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, and SO<sub>2</sub> concentrations.

불균일 반응 과정을 통한 2차 에어로졸 입자의 생성을 촉진하여 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 농도 증가에 기여하였을 것이다. 또한 측정 기간 중 PBL 높이는 오후 15:00에 가장 높게 나타났으며, 3월 25일, 26일, 27일, 28일 및 29일에 각각 1186, 1139, 1650, 1156, 979 m를 보였으며, 21:00~09:00에 50~55 m를 나타내었다. 저녁 시간에 매우 낮은 PBL 높이, 높은 상대습도, 낮은 기온 및 약한 풍속 조건들은 대기오염물질의 축적과 에어로졸 입자의 2차 생성을 촉진시키는데 적절한 조건으로서 한 반도에 고기압이 버티면서 대기가 정체(그림 3 분석일 기도 참조, <http://www.weather.go.kr/weather/images/analysischart.jsp>)된 25일과 26일에 관측된 연무현상의 주요 원인으로 판단된다.

그림 2를 보면 측정 기간 중 O<sub>3</sub>의 최고 농도는 오후

3~4시에 관측이 되었으며 3월 25일, 26일, 27일, 28일, 29일의 농도는 각각 79, 70, 75, 68, 77 ppb이었으며 SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, VOC의 광화학 반응에 의한 2차 에어로졸 입자의 생성 가능성이 있으나 최고 기온이 19~24°C에 이르러 낮 시간 동안에 광화학 반응을 통해 생성된 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 입자는 주로 기체상에 존재했을 것으로 판단된다. 그림 2를 보면 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 입자 생성의 전구물질인 NO<sub>2</sub>의 최고 농도는 대부분 이른 아침 시간(07:00~08:00)에 관측되었으며 3월 25일, 26일, 27일, 28일 및 29일에 각각 61, 58, 60, 48, 45 ppb이었다. NO<sub>2</sub>의 증가 현상은 CO의 증가 추이와 매우 유사하였으며 자동차 배기 가스 및 밀접하게 관련이 있음을 알 수 있다. 즉, 자동차 운행을 통해 배출된 NO로부터 생성된 NO<sub>2</sub>가 낮은 풍속, 매우 높은 상대습도 및 낮은 기온 조건에서 NO<sub>2</sub>의

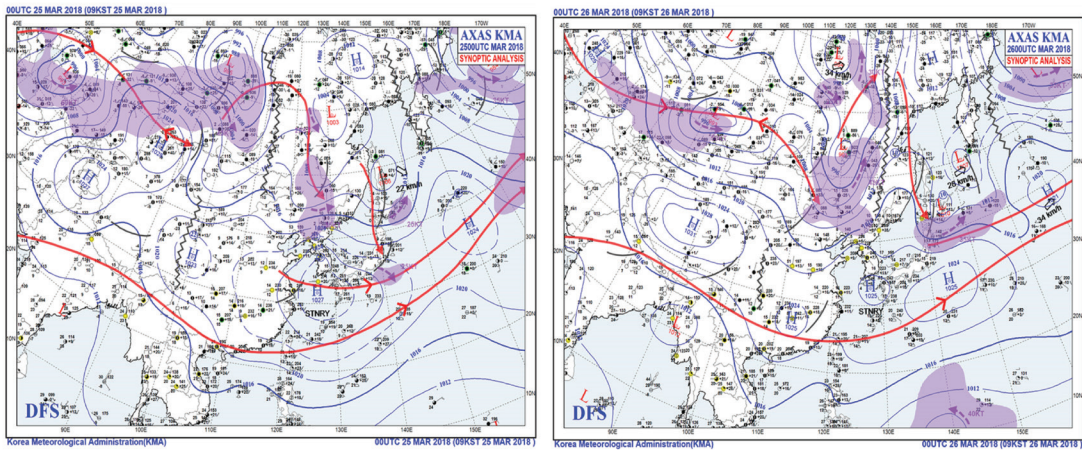


Fig. 3. Synoptic charts on March 25 (left graph) and March 26 (right graph).

수용액 상태의 불균일 반응에 의한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 생성이 촉진된 후 PM<sub>10</sub> 및 PM<sub>2.5</sub>의 농도 증가에 기인하였을 것이다. 또한 낮은 풍속과 낮은 PBL 높이는 대기 확산을 방해함으로써 대기 에어로졸 입자의 축적을 야기했을 것이다.

### 3.2 MODIS 위성 영상과 기단의 이동 경로

측정 기간 중 대기오염물질의 장거리 이동에 의한 영향을 살펴보기 위하여 MODIS의 위성 영상과 공기 역학적 해석을 수행하여 그림 4에 나타내었다. MODIS 위성 영상은 기상청의 국가기상위성센터에서 제공하는 Aqua/Terra 기본영상(<http://nmsc.kma.go.kr/html/homepage/ko/satellite>)을 사용하였으며, 3월 22일부터 3월 29일까지 나타내었다. 공기 역학적 계산은 미국 NOAA에서 제공하는 Hysplit 모델(Rolph *et al.*, 2017)을 사용하였으며, 세 가지 고도(500, 1000 및 1500 m AGL)에서 3일 간격으로 수행하였다. 그리고 각 측정일에 2회(21:00과 09:00)씩 공기 역학적 계산을 실시하였다.

아시아 지역의 MODIS 위성 영상에 의하면 3월 22일과 24일에는 중국 북동부 지역(하북성, 산둥성, 강소성, 안휘성 등)에 짙은 연무 층이 분포하고 있으며 3월 28일과 29일에도 짙은 연무가 관측되었다(그림 4). 그리고 3월 24일~26일에 한반도 서해상에 짙은 수증기 층이 존재하였다. MODIS 영상과 공기 역학적 해석 결과를 종합하면 광주 지역에서 3월 25일에 관측된 심한

연무 현상은 기단이 중국 산둥반도와 강소성을 지나 광주 지역으로 유입되어 중국 북동쪽에서 발생한 연무가 영향을 주었을 것으로 판단한다. 그러나 3월 26일에 광주 지역으로 유입되는 기단은 1000 m와 1500 m AGL 고도에서는 중국 북동쪽에서 유입되고 있지만 500 m 고도에서는 해양에서 유입되어 중국 북동쪽에서 발생한 연무의 장거리 이동에 의한 영향이 3월 25일보다는 감소했을 것으로 추정된다. 그리고 3월 27일~29일 사이의 기단의 이동 경로와 MODIS 영상을 보면 측정 지점으로 유입되는 공기는 중국 북동쪽으로부터의 장거리 이동에 의한 영향은 줄어들고 해양으로부터 유입이 증가하는 특성을 보여주었다.

측정 기간 중 기상 상태(풍속, 상대습도, 기압배치 및 PBL 높이), MODIS 영상 및 공기 역학적 해석 결과를 종합해보면 3월 25일과 26일에 발생한 고농도 미세/초미세먼지 현상은 중국 북동쪽에서 유입되는 오염물질과 국지적으로 배출된 오염물질의 축적과 2차 생성으로 인하여 나타났으며, 특히 한반도 상공의 고기압으로 인한 대기의 정체 현상이 고농도 현상의 주요 원인이었다. 그러나 3월 27일 이후에는 한반도 상공에 정체되어 있던 고기압이 동쪽으로 이동하고 풍속이 증가하면서 미세먼지의 농도가 감소한 경향을 보여주었으며 게다가 중국으로부터 장거리 이동에 의한 오염물질의 유입이 줄어들면서 미세먼지 농도를 감소시키는 결과를 가져왔을 것이다.

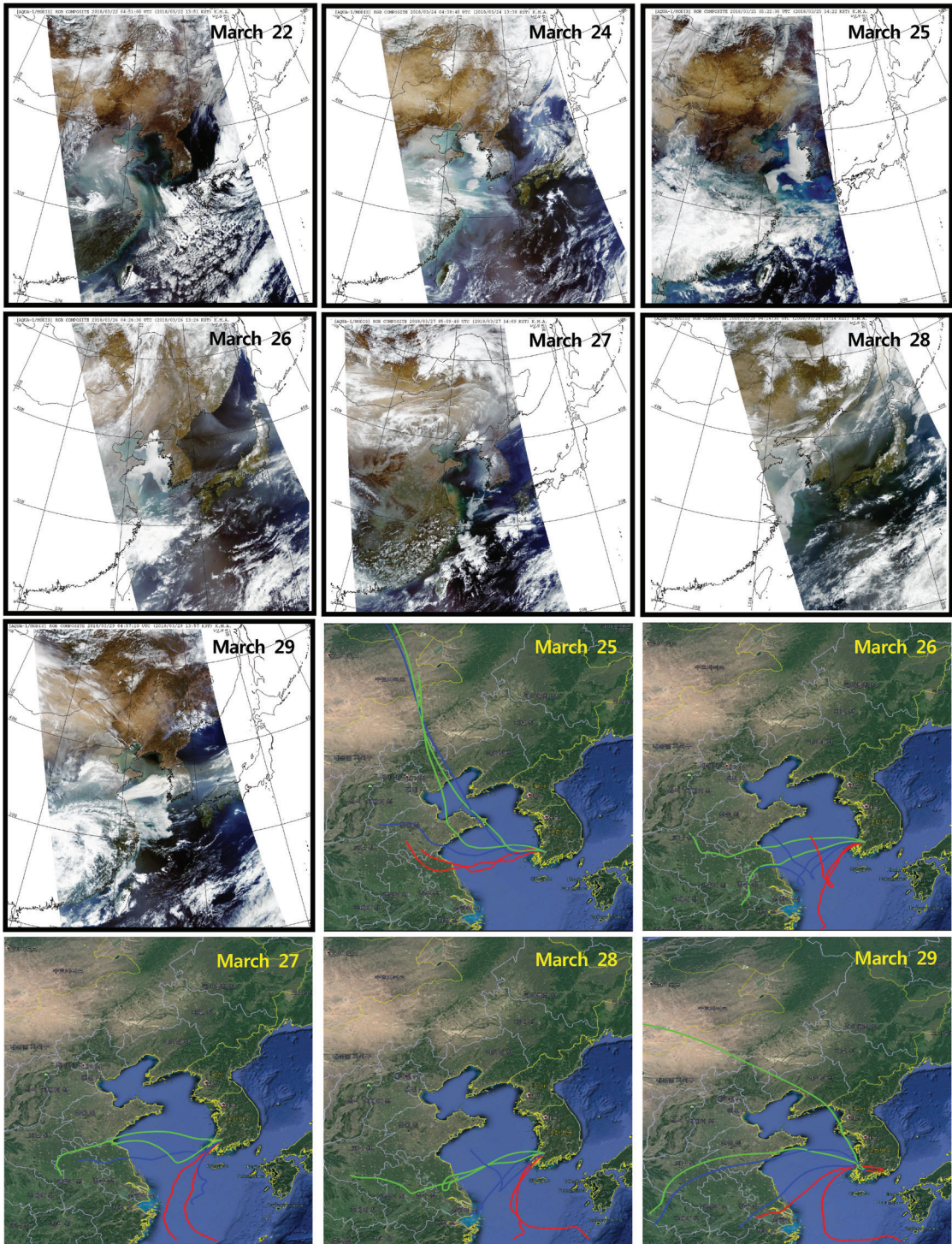


Fig. 4. MODIS images and transport pathways of air masses. Red, blue and green lines on back trajectories indicate heights of 500, 1000, and 1500 m AGL.

### 3.3 대기 에어로졸의 입경분포 및 생성 과정

MOUDI 측정 결과로부터 PM<sub>10</sub>에서 PM<sub>1.8</sub>이 차지하는 비율은 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WSOC 및 HULIS-C는 각각 92.9~98.5, 71.4~83.4, 95.8~98.3, 69.4~80.9, 81.0~88.0%이었다. 이와 같은 결과는 측정 기간 중 대기 중에서 기체상 전구물질들이 화학적 변환 과정을 거치면서 생성되는 2차 수용성 성분들은 대부분 초미세먼지에 해당하는 크기에 분포하고 있음을 의미한다.

그림 5는 3월 25일, 26일, 27일, 28일 및 29일에 측정된 대기 에어로졸 입자, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, WSOC, HULIS, K<sup>+</sup> 및 Ca<sup>2+</sup>의 질량크기분포를 보여준다. 대기 에어로졸 입자, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, WSOC, HULIS 및 K<sup>+</sup>의 질량크기분포는 측정일에 따라 절대 값들은 큰 차이를 보여주고 있으나 뚜렷한 이산형 모드(bi-modal size distribution)의 크기분포를 보여주었다. K<sup>+</sup>와 Ca<sup>2+</sup> 성분을 제외한 다른 수용성 성분들의 크기분포는 1.0 μm의 축적모드에서 지배적이며 3.1 또는 6.2 μm의 조대입자크기에서 작은 모드가 발견되었다. 그러나 WSOC와 HULIS의 질량크기분포는 연무가 심한 3월 25일에는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 및 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 크기분포와 매우 유사하였으나, 26일 이후에는 축적모드에서 2개의 모드, 즉, 응축모드(0.32 μm)와 액적모드(1.0 μm)가 발견되었다. 토양먼지와 해염입자와 같이 자연적으로 발생하는 Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> 및 Cl<sup>-</sup> (해염입자 성분들은 논문에는 포함시키지 않음) 성분은 뚜렷하지는 않지만, 3.1 또는 6.2 μm에서 단일모드(uni-modal size distribution)의 크기분포를 보여주었다. 기존의 연구 결과(Seinfeld and Pandis, 2006; Ondov and Wexler, 1998)에 의하면 본 연구에서 조사한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 및 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 1.0 μm의 입자크기에서 나타난 액적모드는 수용액 상의 불균일 반응 또는 구름 내 변환과정을 통해 생성되었을 것으로 추정된다. 또한 대기 정체와 높은 상대습도와 같은 기상 조건이 액적모드의 입자크기를 1.0 μm까지 성장시켰을 것으로 추정한다.

3월 25일에 측정된 2차 수용성 이온 성분들의 질량크기분포가 다른 측정일에 얻어진 크기분포와 비교해 훨씬 두드러지게 나타나는데 이것은 그림 4에서 MODIS 위성 영상과 공기 역학적 해석 결과에서 설명한 바와 같이 중국 북동쪽으로부터 유입된 연무와 국지적인 대기 정체로 인한 대기오염물질 축적과 2차 에어로졸 입자의 생성이 결합하여 나타난 결과로 판단된

다. 게다가 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 질량크기분포가 다른 2차 이온 성분(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)의 크기분포보다 높게 나타난 이유는 측정 지점이 도로변에서 인접해(약 200 m) 있는 이유로 자동차 배기가스와 측정 기간 중 높은 상대습도의 영향을 받았기 때문으로 사료된다. 그리고 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 질량크기분포는 다른 두 이온 성분들과 다르게 조대입자모드에서 큰 피크를 보이는데 이것은 조대입자에 존재하는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 입자는 질산 가스 및 해염입자(NaCl) 또는 토양성분(CaCO<sub>3</sub>)과의 반응 과정을 통해 NaNO<sub>3</sub> 또는 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>로 생성되기 때문이다(Yu *et al.*, 2016; Park and Kim, 2014).

위에서 언급한 바와 같이, WSOC와 HULIS는 3월 25일에는 0.55~1.0 μm와 6.2 μm의 입경에서 이산형 모드가 확인되었으나, 3월 26일 이후에는 축적모드에서 응결모드(0.32 μm)와 액적모드(1.0 μm)가 동시에 나타나는 크기분포특성을 보여주었으며 두 모드에서 비슷한 수준으로 분포하였다. 이것은 WSOC와 HULIS의 일부는 VOC의 광화학 산화반응을 통해 생성되었고, 일부는 VOC의 수용액 산화과정을 통해 생성되어 입자의 성장이 더 진행되었을 것으로 추정된다. 3월 25일에 측정된 WSOC와 HULIS의 0.55~1.0 μm의 입경에서 나타난 액적모드는 아마도 VOC의 균일기상반응을 통한 생성에 이온 입자의 성장 또는 수용액상의 불균일 반응 또는 구름 내 변환 과정을 통해 생성되어 나타난 결과로 판단된다. 또한 명확하지는 않지만, 응축모드에 존재한 WSOC가 대기 정체로 인한 체류시간 증가로 입자가 성장하였거나, 장거리 이동 중 WSOC의 대기 숙성 과정이 액적모드 WSOC 입자 분포의 한 원인이었을 수도 있을 것이다. 기존의 여러 연구에서 이와 같은 생성 기작을 통해 WSOC와 HULIS는 생성된다고 보고하였다(Yu *et al.*, 2017a; Park and Son, 2016; Son *et al.*, 2015; Lin *et al.*, 2010). 대기 중의 WSOC와 HULIS는 바이오매스의 연소 과정(Yu *et al.*, 2017b; Park *et al.*, 2013c; Lin *et al.*, 2010; Saarnio *et al.*, 2010), VOC의 광화학 산화반응, 또는 불균일 산화과정을 통해 생성되는 것으로 보고되고 있다(Yu *et al.*, 2017a, 2016; Park and Son, 2016; Son *et al.*, 2015; Lin *et al.*, 2010). 그림 5를 보면 측정 기간 중 WSOC와 HULIS의 크기분포는 바이오매스 연소의 추적자로 알려진 K<sup>+</sup>(Yu *et al.*, 2017b; Park *et al.*, 2013c)의 크기분포와 비슷하며 축적모드에 존재하는 WSOC와 HULIS



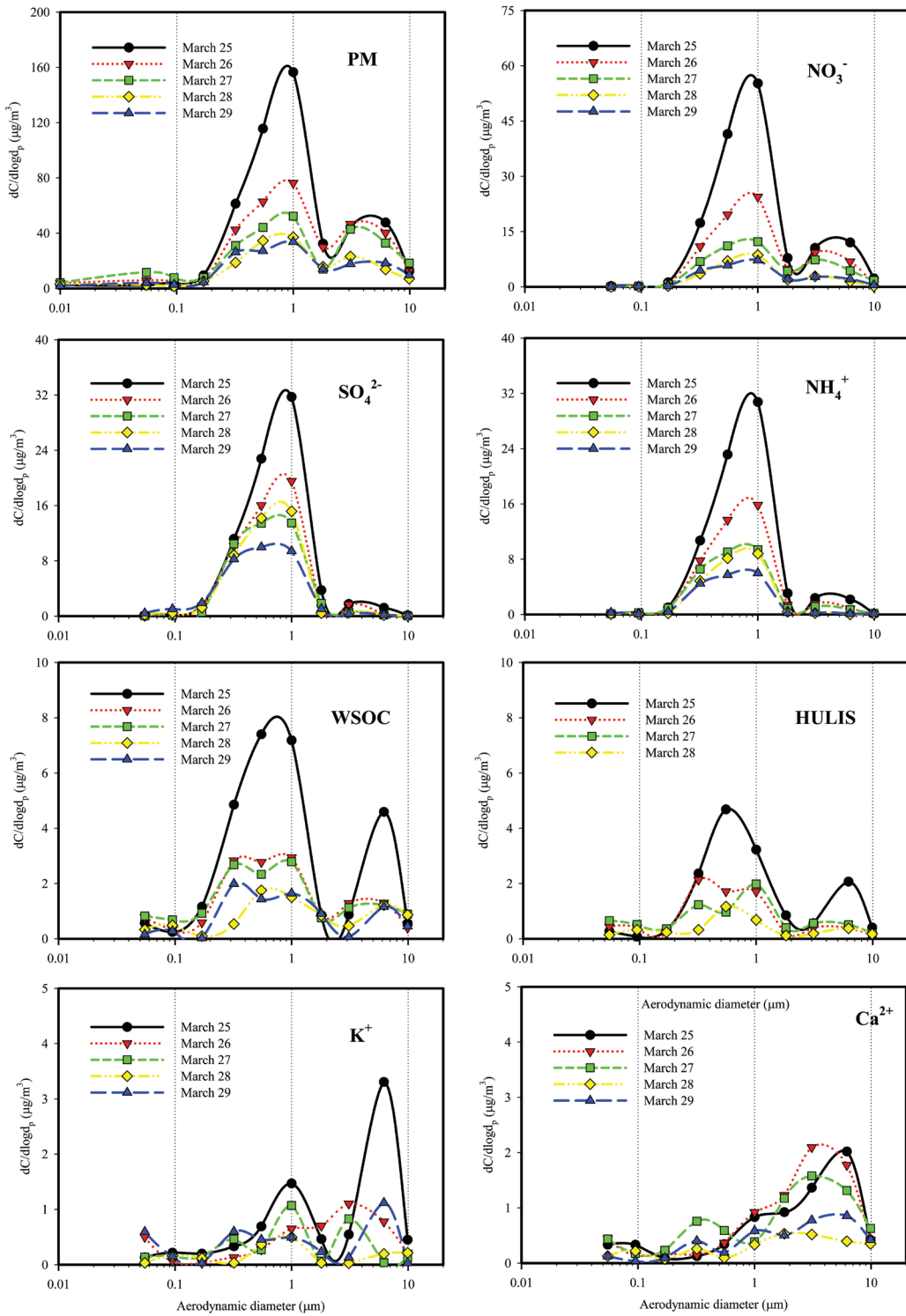


Fig. 5. Mass size distributions of PM, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, WSOC, HULIS, K<sup>+</sup>, and Ca<sup>2+</sup>.

는 바이오매스 연소 과정에 의해서 일부 영향을 받았을 것으로 추정된다. 바이오매스 연소를 통해 배출되는  $K^+$ 는 주로  $0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 의 축적모드의 크기분포를 보여주는 것으로 알려져 있으며(Yu *et al.*, 2017b; Bae and Park, 2013; Lin *et al.*, 2010), 조대모드에 존재하는  $K^+$ 는 주로 토양입자와 관련된 것으로 알려져 있다. 연구 결과에서  $K^+$ 의 크기분포는 이산형 분포를 보여주고 있으며, 3월 25일을 제외한 측정일에서는 액적모드( $1.0\ \mu\text{m}$ )와 조대모드( $3.1$  또는  $6.2\ \mu\text{m}$ )가 비슷하게 분포하고 있었다. 3월 25일에 측정된  $K^+$ 는 조대모드에서 액적모드보다 훨씬 크게 분포하고 있으나 이에 대한 이유는 명확하지 않다. Huang *et al.* (2006)은 중국 Shenzhen의 도시 지역에서 여름과 겨울에 측정된 WSOC는 대부분 액적모드에 존재하며 주요 오염원은 바이오매스 연소와 구름 내 변환과정이며, 조대모드에 존재하는 WSOC는 토양먼지와 해염입자와 관련 있다고 하였다. Yu *et al.* (2016)이 광주 지역에서 수행한 연구에 의하면 WSOC의 크기분포는 비-연무 기간에는  $0.32\ \mu\text{m}$ 에서 주요 응결모드를 보여준 반면에 연무 기간 중에는  $1.0\ \mu\text{m}$ 에서 주요 액적모드가 확인되었다. 또한 Yu *et al.* (2017a)이 동일 장소에서 2017년 10월에 수행한 연구에서 장거리 이동에 의한 영향, 대기 정체 현상 및 높은 상대습도와 같은 기상 조건하에서 수용성 이온 성분, WSOC 및 HULIS의 질량크기분포는  $1.0\ \mu\text{m}$ 의 입경에서 두드러진 액적모드를 보여주었다. 그리고 유럽의 도시 배경 지역에서 바이오매스 연소와 장거리 이동의 영향을 받는 대기 조건에서 채취한 WSOC는  $0.32\sim 0.56$  또는  $0.56\sim 1.00\ \mu\text{m}$ 의 축적모드에서 대부분 분포한다고 하였다(Saarino *et al.*, 2010; Timonen *et al.*, 2008).

조대모드에 존재하는 WSOC와 HULIS는 측정 자료가 많지 않아 명확히 설명하기는 어렵지만 기존 연구 결과를 적용하면 이들은 VOC가 해염입자( $\text{Na}^+$ ) 또는 토양관련입자( $\text{Ca}^{2+}$ )에 응축되어 생성되었을 것으로 추정된다(Park and Son, 2016; Park and Kim, 2014; Timonen *et al.*, 2008).

#### 4. 결 론

2018년 3월 말에 한반도 상공과 남해상에 걸쳐있는

고기압으로 인한 대기 정체로 나타난 연무 현상을 이해하기 위하여 광주광역시에 위치한 전남대학교의 3층 건물 옥상에서 2018년 3월 25일부터 5일 동안 24시간 간격으로 대기 에어로졸 입자의 크기분포를 조사하였다. 채취된 입경별 시료는 질량농도, 이온 성분, WSOC 및 HULIS 성분들을 분석하는데 사용하였다. 기상 상태, MODIS 위성 영상 및 공기 역학적 계산 결과에 의하면 3월 25일과 26일에 발생한 연무 현상은 중국 북동쪽으로부터의 장거리 이동에 의한 대기오염물질의 유입과 국내 대기 정체로 인한 배출된 대기오염물질의 축적과 2차 에어로졸 입자의 생성이 복합적으로 결합하여 나타난 결과이다.

연구 기간 중  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , WSOC 및 HULIS는 뚜렷한 이산형 모드(축적모드와 조대모드)의 크기분포를 보여주었으며 액적모드에서 매우 지배적이었다.  $1.0\ \mu\text{m}$ 의 입경에서 관측된  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  및  $\text{NH}_4^+$ 의 액적모드는 수용액 상의 불균일 반응 또는 구름 내 변환과정을 통해 생성되었을 것으로 추정되지만 대기 정체와 높은 상대습도와 같은 기상 조건이 입자크기를  $1.0\ \mu\text{m}$ 까지 성장시켰을 것이다. WSOC와 HULIS 성분 역시 연무가 심했던 3월 25일에는 축적모드에서 응결모드보다는 액적모드에서 두드러진 질량크기분포를 보여주었으나 3월 26일 이후에는 응결모드와 액적모드가 비슷한 크기분포를 나타내었다. 축적모드에 존재하는 WSOC와 HULIS는 대부분 2차 유기 에어로졸의 생성과 관련이 있으나,  $K^+$ 의 크기분포를 고려하면 바이오매스 연소 배출원에 의해서도 일부 영향을 받았을 것이다.

#### 감사의 글

이 논문은 2017년 정부(과학기술정보통신부, 환경부, 보건복지부)의 재원으로 한국연구재단-미세먼지 국가전략프로젝트사업의 지원을 받아 수행함(2017M3D8A1092015). The authors gratefully acknowledge the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for the provision of the HYSPLIT transport and dispersion model and/or READY website (<http://www.ready.noaa.gov>) used in this publication.

## References

- Bae, M.-S., Park, S.-S. (2013) Thermal distribution of size-resolved carbonaceous aerosols and water soluble organic carbon in emissions from biomass burning, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 7(2), 95-104.
- Huang, X.-F., Yu, J.Z., He, L.-Y., Yuan, Z. (2006) Water soluble organic carbon and oxalate in aerosols at a coastal urban site in China: Size distribution characteristics, sources, and formation mechanisms, *Journal of Geophysical Research*, 111, D22212, doi:10.1029/2006JD007408.
- Jung, J., Kim, Y.J., Lee, K.Y., Cayetano, M.G., Batmunkh, T., Koo, J.H., Kim, J. (2010) Spectral optical properties of long-range transport Asian dust and pollution aerosols over Northeast Asia in 2007 and 2008, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 5391-5408.
- Lin, P., Huang, X.-F., He, Y.-Y., Zhen, J. (2010) Abundance and size distribution of HULIS in ambient aerosols at a rural site in South China, *Journal of Aerosol Science*, 41, 74-87.
- Ma, Q., Wu, Y., Zhang, D., Wang, X., Xia, Y., Lu, X., Tian, P., Han, Z., Xia, X., Wang, Y., Zhang, R. (2017) Roles of regional transport and heterogeneous reactions in the PM<sub>2.5</sub> increase during winter haze episodes in Beijing, *Science of the Total Environment*, 599-600, 246-253.
- 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.
- Ondov, J.M., Wexler, A.W. (1998) Where do particulate toxins reside? An improved paradigm for the structure and dynamics of the urban mid-Atlantic aerosol, *Environmental Science and Technology*, 32, 2547-2555.
- Park, S.S., Jung, S.A., Gong, B.J., Cho, S.Y., Lee, S.J. (2013a) Characteristics of PM<sub>2.5</sub> 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., Kim, S.J., Gong, B.J., Cho, S.Y., Kim, J.C., Lee, S.J. (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)
- Park, S.S., Sim, S.Y., Bae, M.S., Schauer, J.J. (2013c) Size distribution of water-soluble components in particulate matter emitted from biomass burning, *Atmospheric Environment*, 73, 62-72.
- Park, S.S., Shin, D.M. (2013) Characteristic of size-resolved water-soluble organic carbon in atmospheric aerosol particles observed during daytime and nighttime in an urban Area, *Particle and Aerosol Research*, 9(1), 7-21.
- Park, S.-S., Kim, J.H. (2014) Size distribution and sources of two water-soluble organic carbon fractions at a nearby roadway site during fall season, *Atmospheric Environment*, 94, 134-143.
- Park, 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.
- 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.
- Rolph, G., Stein, A., Stunder, B. (2017) Real-time Environmental Applications and Display System: READY. *Environmental Modelling & Software*, 95, 210-228, <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.06.025>.
- Saarnio, K., Aurela, M., Timonen, H., Saarikoski, S., Teinila, K., Makela, T., Sofiev, M., Koskinen, J., Aalto, P.P., Kulmala, M., Kukkonen, J., Hillamo, R. (2010) Chemical composition of fine particles in fresh smoke plumes from boreal wild-land fires in Europe, *Science of the Total Environment*, 408, 2527-2542.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc.
- Son, S.-C., Bae, M.-S., Park, S.-S. (2015) Chemical characteristics and formation pathways of Humic Like Substances (HULIS) in PM<sub>2.5</sub> in an urban area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(3), 239-254. (in Korean with English abstract)
- Timonen, H., Saarikoski, S., Tolonen-Kivimäki, Q., Aurela, M., Saarnio, K., Petäjä, T., Aalto, P.P., Kulmala, M., Pakkanen, T., Hillamo, R. (2008) Size distributions, sources and source areas of water-soluble organic carbon in urban background air, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 5635-5647.
- Venkataraman, C., Lyons, J.M., Friedlander, S.K. (1994) Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 1. sampling, measurement methods, and source characterization, *Environmental Science and Technology*, 28, 555-562.

- Willeke, K., Baron, P.A. (1993) *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Xu, J.Z., Zhang, Q., Wang, Z.B., Yu, G.M., Ge, X.L., Qin, X. (2015) Chemical composition and size distribution of summertime PM<sub>2.5</sub> at a high altitude remote location in the northeast of the Qinghai-Xizang (Tibet) Plateau: insights into aerosol sources and processing in free troposphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 5069-5081.
- 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.
- Yu, G.-H., Zhang, Y., Cho, S.-Y., Park, S. (2017a) Influence of haze pollution on water-soluble chemical species in PM<sub>2.5</sub> and size-resolved particles at an urban site during fall, *Journal of Environmental Sciences*, 57, 370-382.
- Yu, J., Yu, G.-H., Park, S., Bae, M.-S. (2017b) Chemical and absorption characteristics of water-soluble organic carbon and humic-like substances in size-segregated particles from biomass burning emissions, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 11(2), 96-106.
- Yu, G.-H., Park, S.-S., Park, J.S., Park, S.M., Song, I.H., Oh, J., Shin, H.J., Lee, M.D., Lim, H.B., Kim, H.W., Choi, J.Y. (2018a) Pollution characteristics of PM<sub>2.5</sub> observed during winter and summer in Baengryeongdo and Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(1), 38-55. (in Korean with English abstract)
- Yu, G.-H., Yu, J., Park, S. (2018b) Estimation of light absorption 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)
- Zheng, G.J., Duan, F.K., Su, H., Ma, Y.L., Cheng, Y., Zheng, B., Zhang, Q., Huang, T., Kimoto, T., Chang, D., Pöschl, U., Cheng, Y.F., He, K.B. (2015) Exploring the severe winter haze in Beijing: the impact of synoptic weather, regional transport and heterogeneous reactions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 2969-2983.
- Zhu, Y., Hinds, W.C., Kim, S., Shen, S., Sioutas, C. (2002) Study of ultrafine particles near a major highway with heavy-duty diesel traffic, *Atmospheric Environment*, 36, 4323-4335.