Journal of Korean Society for Atmospheric Environment Vol. 32, No. 5, October 2016, pp.469-484 DOI: http://dx.doi.org/10.5572/KOSAE.2016.32.5.469 p-ISSN 1598-7132, e-ISSN 2383-5346

한반도 서부유입권역에서 대기 중 에어로졸 성분의 화학적 특성 연구 I. PM 농도 및 화학 성분 특성

A Study on Chemical Characteristics of Aerosol Composition at West Inflow Regions in the Korean Peninsula I. Characteristics of PM Concentration and Chemical Components

최진수·김정호¹⁾·이태형²⁾·최용주²⁾·박태현²⁾·오 준·박진수* 안준영·전하은·구윤서³⁾·김신도⁴⁾·홍유덕·홍지형

국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과, ¹⁾에이피엠 엔지니어링(주), ²⁾한국외국어대학교 환경학과, ³⁾안양대학교 환경에너지공학과, ⁴⁾서울시립대학교 환경공학과 (2016년 6월 20일 접수, 2016년 7월 27일 수정, 2016년 9월 19일 채택)

Jin-Soo Choi, Jeong-Ho Kim¹, Tae-Hyoung Lee², Yong-Joo Choi², Tae-Hyun Park², Jun Oh, Jin-Soo Park*, Joon-Young Ahn, Ha-Eun Jeon, Youn-Seo Koo³, Shin-Do Kim⁴, You-Deog Hong and Ji-Hyung Hong

Department of Air Quality Research, Climate and Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research ¹⁾APM Engineering Co., Ltd. ²⁾Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies ³⁾Department of Environmental and Energy Engineering, Anyang University ⁴⁾Department of Environmental Engineering, University of Seoul

(Received 20 June 2016, revised 27 July 2016, accepted 19 September 2016)

Abstract

HR-ToF-AMS was applied for a seasonal and size-distributional measurements for inorganic ($SO_4^{2^-}$, NO_3^- , NH_4^+ , Cl⁻) and organic components in Baegryung Island Super Site. The average concentration of PM_{1.0} remarks 12.9 µg/m³ while 14.5 µg/m³ in Spring time, 14.2 µg/m³ in Winter, 13.1 µg/m³ in Summer and 9.86 µg/m³ in Autumn. The mass of measured PM_{1.0} shows 54.6% of PM_{2.5} which is similar to those of Beijing and Lanzhou, China. The highest portion of Chemical composition is $SO_4^{2^-}$ marking 41.0%, 31.8% by organics, 13.5% by NH₄⁺, 12.8% by NO₃⁻ and 1% by Cl⁻. In every seasons, except winter, $SO_4^{2^-}$ remarks the highest level, organic components take place the highest in winter time. The size-distribution of PM_{1.0} components scattered at accumulation mode of 200 nm~800

*Corresponding author.

Tel:+82-(0)32-560-7272, E-mail:airchemi@gmail.com

nm which means the influence of primary emission is low. In case of air stream from the industrialized area of Sandung, Shanghai, China, the concentrations of such components were distributed a bit higher.

Key words : PM_{1.0}, Particle size distribution, HR-ToF-AMS

1. 서 론

최근 미세먼지 (PM₁₀) 농도는 증가추세에 있는데, 2012년도의 경우 우리나라와 인접한 중국 북동부 지 역의 PM₁₀ 평균 농도는 90 µg/m³로 서울지역 평균 농 도 41 µg/m³보다 2배 이상 높았고, 2013년도에는 중국 북동부 지역이 134 µg/m³, 서울지역이 45 µg/m³로 나타 났으며, PM₁₀과 더불어 PM₂₅의 고농도 발생 사례가 증 가하고 있다(NIER, 2015).

미세먼지는 대기로 직접 배출되는 1차 오염물질과 대기로 배출된 가스상 오염물질(SO₂, NO_x, NH₃) 및 휘 발성유기화합물질(VOCs)의 다양한 반응을 통해 생성 된 2차 오염물질이 주요한 기원으로 알려져 있는데, 미 세먼지의 구성 성분 중 2차 생성 미세먼지는 약 50% 수준인 데 반하여, Haze와 같은 고농도 사례에는 무려 80%에 이르는 것으로 나타났다(Cho *et al.*, 2013). 특 히 중국 베이징의 경우 2013년 1월 기록적인 PM_{2.5} 농 도를 나타내었는데 이 당시 PM_{2.5} 농도는 무려 1000 µg/m³에 이른 것으로 나타났으며(Zhang *et al.*, 2014), 이러한 고농도 사례는 인접한 우리나라에도 직·간접 적인 영향을 미칠 수 있다.

이러한 현상을 반영하듯 최근 중국에서는 $PM_{2.5}$ 보다 더 작은 $PM_{1.0}$ 입자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있 다. 특히 중국에서 연구된 다양한 사례들을 살펴보면 겨울에 농도가 증가하고 여름에는 비교적 낮은 수준을 유지하는데 (Sun *et al.*, 2012; Sun *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2010), HR-ToF-AMS (High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectometer, Aerodyne, USA)를 이용하여 2013년 1월과 2월에 측정된 대기 중의 $PM_{1.0}$ 은 평균 89.3 $\mu g/m^3$, 최대 423 $\mu g/m^3$ 로 $PM_{1.0}$ 의 50% 가 량이 Organic 성분으로 (Zhang *et al.*, 2014), 산업지역 의 경우에는 NO_3^- 성분의 비율이 증가하는 것으로 나 타났다 (Hu *et al.*, 2013). HR-ToF-AMS는 실시간으로 에어로졸을 유입시켜 $PM_{1.0}$ 이하의 입자에 대한 질량 분석을 통해 화학적 성분과 입경에 따른 화학적 성분 을 분석할 수 있어 비단 위에서 언급한 중국의 대도시 및 산업지역뿐만 아니라 2000년대 들어 세계적으로 다양한 지역과 실험실에서 대기 중 유기에어로졸의 형 성 및 기원을 밝히기 위한 연구들에 활발히 활용되어 오고 있다(Ng *et al.*, 2011; Jimenez *et al.*, 2009).

우리나라의 경우 중국의 대기오염이 악화되어감에 따라 이에 대한 영향을 파악하고자 황사종합대책의 일 환으로 2008년도에는 우리나라 서쪽 끝에 위치한 백 령도에 집중관측소를 설립하여 대기오염물질을 측정 및 분석해오고 있으며(NIER, 2015), 백령도를 중심으 로 미세먼지에 대한 연구들을 수행해 오고 있다. Lee et al. (2010)은 백령도에서 대기오염물질의 농도 및 분 포 특성을 파악하였고, Kong et al. (2010)은 이러한 미 세먼지의 생성원인을 조사하였으며, Lim et al. (2013) 은 백령도에서 관측한 기류의 유입경로에 따른 오염도 를 평가하는 연구를 수행하였다. 하지만 기존의 연구 들을 살펴보면 한정된 기간 동안에 측정된 결과를 나 타내기 때문에, 백령도 배경지역의 전반적인 특성을 파악하기에는 제한적임을 알 수 있으며, 이를 극복하 기 위해서는 장기간에 걸친 측정과 분석이 요구되었 다.

그러므로 본 연구에서는 백령도의 미세먼지 특성을 파악하기 위해서, PM₂₅와 PM₁₀의 장기변화 경향을 분 석하였으며, 2012년부터 2013년까지 HR-ToF-AMS로 측정한 5분의 시간분해능을 가진 PM_{1.0} 질량스펙트럼 결과를 중심으로 화학적 구성성분과 입경에 따른 화학 적 성분을 파악하여, 계절과 기류의 유입에 따라 한반 도 서해안 배경지역의 미세먼지 특성을 살펴보고자 하 였다.

또한 장기간에 걸쳐서 측정된 자료를 분석 목적에 따라 I. PM 농도 및 성분 특성, II. 입자의 산성도 및 산 화 특성 등으로 나누어 정리하였다. I 편에서는 2009부 터 2014년까지 Beta-ray 방법으로 측정한 PM₁₀과 PM₂₅의 장기변화 추세와 HR-ToF-AMS에 의한 PM₁₀ 의 계절별 화학적 성분과 입경에 따른 화학적 성분을 분석하였다.



Fig. 1. Location of Baengnyeong super site.

Table 1. Summary of semi-continuous monitoring equipments to measure PM mass and chemical species at Baengnyeong super site.

Item	Species	Time resolution	Instrument	Method
PM ₁₀	Mass	1 hour	BAM 1020 (MetOne, USA)	β-ray absorption
PM _{2.5}	Mass	1 hour	BAM 1020 (MetOne, USA)	β-ray absorption
$PM_{1.0}$	Organic, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , NH ₄ ⁺	5 min.	HR-ToF-AMS (Aerodyne, USA)	Electron Ionization (EI)

2. 연구 방법

2.1 측정 위치 및 측정 방법

백령도 대기오염집중측정소의 경우 인천에서 북서쪽 으로 175 km, 북한 장산곳에서 남쪽으로 14 km, 중국 산둥반도와 185 km가량 떨어져 있으며, 지정학적으로 37°57'N, 124°37'E, 135 m a.s.l. (above mean sea level) 에 위치하여 한반도에서 중국과 가장 인접한 곳에 위 치한다(그림 1). 평균 기온의 연교차는 25.1°C 정도이 며, 최고기온은 내륙보다 2°C~3°C 낮고, 최저기온은 1°C~2°C 높은 해양성 기후의 특성이 약하게 나타난 다(Choi *et al.*, 2013).

2012년 1월부터 2013년 12월까지 HR-ToF-AMS를 이용하여 PM_{1.0} 에어로졸 성분의 농도분포 및 화학특성을 분석하였다.

HR-ToF-AMS는 실시간으로 유입되고 있는 에어로 졸 입자를 연속적으로 기화 및 이온화시키는 동시에 비 행시간질량분석기로 발생된 이온들을 25 kHz로 펄스 (pulse)시켰으며, 이때 질량스펙트럼 자료는 5분 간격 으로 누적하여 저장하였다. 이때 PM₁₀ 에어로졸 성분 은 질량스펙트럼에서 m/z 200까지를 대상으로 하였으 며, 질량스펙트럼을 재구성하여 Organic, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Cl⁻ 성분으로 나타내었다. β-ray 흡수 방식의 PM₁₀, PM₂₅의 질량 농도를 1시간 간격으로 측정하였 으며, 측정항목에 대하여 위의 표 1에 나타내었다.

2.2 장기 모니터링 HR-ToF-AMS의 구성 및 방법

2.2.1 실험장치의 구성

안정적인 시료채취를 위해 ToF-AMS 전단에 그림 2 와 같은 Inlet system을 설치하였다. 먼저 조대 입자의 유입에 의한 HR-ToF-AMS inlet (pin hole, 통과 직경 100 μm)의 막힘 현상을 방지하기 위하여 2.5 μm의 절 단 입경을 가지는 ⓐ Cyclone (URG[®], USA)을 설치하 였으며, 습도가 높은 해양에 인접한 특성상 높은 습도 로 인한 물방울 맺힘 현상 및 포집 효율의 변화를 방지 하기 위하여 ⓓ Nafion dryer (PERMA PUR[®], USA)를



Fig. 2. Schematic diagram of aerosol pre-sampling inlet system for ToF-AMS (@ PM_{2.5} cyclone, b Critical orifice, © Pump, @ Nafion dryer, @ Critical orifice,
① HEPA filter, @ Atomizer,
⑦ Diffesion dryer, ①
SMPS, ① CPC, & Critical orifice, ① HEPA filter) (Choi et al., 2013).

설치하여 습도를 40% 이하로 조절하였다(Lee *et al.*, 2015). 또한 ⓑ, ⓒ, ଢ의 위치에 1/4 inch 직경의 Critical orifice (O'Keefe controls[®], USA)를 설치하여 90 mL/min가 안정적으로 유입되게 하였다. 그림 2의 "A" 부분은 HR-ToF-AMS를 교정하기 위한 시스템으로 표 준입자 발생을 위한 Atomizer (TSI[®], USA)와 입자의 진공 공기역학적 직경의 분리를 위하여 DMA(Differential Mobility Analyzer)가 장착된 SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer, TSI[®], USA), 입자의 개수 조절 을 위한 CPC (Condensation Particle Counter, TSI[®], USA)로 구성하였다.

2.2.2 측정 원리

HR-ToF-AMS의 측정 방법 및 원리에 대한 내용들은 여러 연구사례들에서 자세히 소개되었다(Zhang et al., 2014; Jimenez et al., 2003). 본 연구에서 사용한 ToF-AMS의 측정원리는 Inlet을 통해 들어온 에어로졸이 공기역학적 렌즈(Aerodynamic lens)를 통과하여 좁은 빔의 형태로 모이고, 입경 분리부(Particle drift region) 를 지나 ~600°C로 가열되어 있는 열증발기(Thermal vaporizer)에 충돌된 후 증기화되어 비행시간챔버 질량 분석기(Time of flight mass spectrometer, Tofwerk[®], Switzerland)를 지나 MCP(Multi-Channel Plate, Photonis[®], USA)에서 분석되는 구조이다(Quan *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2010).

2.2.3 교정 및 자료 분석

교정을 위한 입자의 진공 공기역학적 직경, 입자의 이온화 효율(IE)의 산정은 Drewnick와 Jayne이 사용 한 표준 프로토콜에 따라 수행하였다(Drewnick *et al.*, 2005; Jayne *et al.*, 2000). 먼저 에어로졸 입자의 입경에 따른 비행속도를 교정하기 위하여 밀도가 1.05인 구형 의 직경을 가진 표준입자(PSL, NIST[®], USA)를 증류수 에 희석 후 Atomizer를 사용하여 발생시켰으며, 100 nm부터 700 nm의 입자를 일정 단계별로 발생시켜 이 동 시간을 측정하였다(Huang *et al.*, 2010). 진공공기동 역학적 직경에 대한 입자의 속도는 아래의 식(1)에 의 하여 계산하였다(Kim *et al.*, 2012; Jayne *et al.*, 2000).

$$V = V_L + \frac{V_a - V_L}{1 + \left(\frac{D_{va}}{D^*}\right)^b}$$
(1)

 V_L = velocity of gas in the lens (m/s)

 V_a = velocity of gas at the lens (m/s)

 D_{va} = vacuum aerodynamic diameter of PSL(nm)

D*=empirical parameter known as scale diameter (nm)

b = empirical parameter

입자의 이온화 효율(IE, Ionization Efficienty)은 질 산암모늄(NH₄NO₃) 용액을 이용하여 측정의 시작, 중 간 그리고 끝에 교정되었다. Atomizer를 사용하여 NH₄NO₃ 입자를 발생시킨 뒤 DMA를 이용하여 각각 300 nm와 350 nm의 입자에 대하여 HR-ToF-AMS에 주입하여 이온화 효율을 측정한 뒤 농도 산정에 사용 하였다. 이때 CPC (Condensation Particle Counter, TSI, USA)를 동시에 측정하여 HR-ToF-AMS의 측정값과 질량 농도를 검증하는 데 이용하였다. 주요 화학종의 상대이온화효율(RIE, Relative Ionization Efficiency)은 실험과 경험적으로 증명된 Organic (1.4), NO₃⁻ (1.1), Cl⁻(1.3)을 각각 이용하였으며 (Alfarra *et al.*, 2004),



Fig. 3. Long-trend of PM_{2.5}, PM₁₀ concentrations by KZ filter at Baengnyeong super site.

 NH_4^+ RIE는 IE 교정 중에 측정한 NH_4NO_3 를 통해 산 출된 3.5를 적용하였고, (NH₄)₂SO₄는 1.4를 적용하였다 (Setvan et al., 2012). HR-ToF-AMS에서 입자의 포집효 율(CE)은 vaporizer에서 입자의 바운스 효과(bounce effect)로 인한 입자의 불완전한 검출 비율을 의미한다 (Matthew et al., 2008). HR-ToF-AMS 장비를 이용한 다 양한 필드 캠페인에서, 모든 종류에 대한 CE 상수는 다 른 장비들과 비교를 통해서 검증되기도 하며(Sun et al., 2011; Sun et al., 2010; Aiken et al., 2008; Decarlo et al., 2008), 그 이유로 CE는 화학적 구성성분(NH4NO3의 질 량비율), 산도(Acidity), 수분함량(Water contents) 그리 고 입자의 상(phase)에 따라 증가 또는 감소할 수 있기 때문이다(Kleinman et al., 2008). 우리는 본 연구에서 모든 종에 대하여 CE상수 0.5를 이용하였으며, 그 이 유로서 유입시료는 Nafion dryer를 거쳐 충분이 건조 된 결과 유입시료의 상대습도를 30% 이하로 유지하였 기 때문에 입자의 바운스 효과를 충분히 낮추었기 때 문이다. 최근에는 AMS에서 CE와 관련된 불확실성의 요인을 낮추기 위해서 화학적 성분에 따라 CE를 계산 하는 분석기법이 개발되었으며, CE=0.5 고정값을 사 용하는 것보다 불확실도를 낮출 수 있는 것으로 보고 되었으나(Middlebrook et al., 2012), 개발된 분석기법 이 자료처리 소프트웨어로 제공되는 데 시간차가 있어 본 연구에서는 이 기법을 적용하지 못하였으며, CE = 0.5 고정값을 적용하여 측정자료를 분석하였고, 이에 따라 본 연구에서 제시하는 HR-ToF-AMS 측정결과 자료에는 CE=0.5 고정사용에 따른 오차 요인을 충분 히 내재하고 있음을 밝혀둔다.

3. 결과 및 논의

3.1 백령도 PM 농도의 장기 변동

2009년에서 2014년까지 백령도 측정소의 PM_{2.5}와 PM₁₀ 시간자료를 산술평균하여 일평균 값으로 환산하였으며, 장기 변화를 분석하기 위해 사용하는 KZ (Kolmogorov-Zurbenco) 필터를 이용하였다(Hogrefe *et al.*, 2003). 본 연구에서는 Lee *et al.* (2008), Civerolo *et al.* (2003)의 연구에서 사용된 계산법을 이용하여 장기변 동 요인을 추출하였으며, 사용된 필터의 차수는 KZ (365, 3)이었다. 또한 단기간 동안 미세먼지 농도에 영향을 미치는 황사일을 포함한 자료(PM₂₅, PM₁₀)와 제 거한 자료(PM_{25_NYS}, PM_{10_NYS})로 각각 구분하여 그림 3에 나타내었다.

장기 변동 분석결과, 2010년 이후 감소추세에 있던 PM₁₀의 질량 농도는 2012년 이후 증가하는 경향을 보 였으며, PM₂₅의 경우는 2010년부터 2013년까지 꾸준 히 증가하고 있음을 나타내었다. 황사기간을 빼고 분 석한 결과 그래프의 경우 PM₁₀에서는 2011년까지는 비황사기간과 차이가 있음을 보여주고 있으나, 그 이 후에는 큰 차이를 보이지 않았다. PM₂₅의 경우에는 황 사기간을 빼고 분석한 자료와 포함한 자료에 있어서

Table 2. Summary of PM₁₀ and PM_{2.5} concentration at Baengnyeong super site from 2009 to 2014.

					(unit: µg/m)
Year	Item	PM_{10}	NYS*-PM ₁₀	PM _{2.5}	NYS-PM _{2.5}
2009	Avr.	52.1 (38.9)	48.2 (28.8)	19.0 (13.5)	18.7 (13.4)
2010	Avr.	44.8 (33.3)	42.1 (29.8)	17.9 (13.6)	17.6 (13.5)
2011	Avr.	39.0 (31.3)	35.4 (20.4)	19.9 (13.7)	19.4 (13.4)
2012	Avr.	37.6 (23.1)	37.3 (22.4)	20.0 (13.9)	20.0 (13.9)
2013	Avr.	43.4 (27.7)	42.8 (26.6)	24.7 (20.0)	24.1 (19.9)
2014	Avr.	47.0 (30.7)	45.3 (28.0)	23.6 (21.8)	23.0 (21.3)

 $mean(\pm standard deviation)$

NYS*: Non Yellow Sand period

큰 차이가 없으며, 이는 황사입자가 대부분 조대영역 에 포함되어 있기 때문으로 생각된다. 표 2에는 2009 년부터 2014년까지 백령도에서 측정된 PM₁₀과 PM₂₅ 의 연평균 농도 값을 요약하여 나타내었다. PM₁₀의 연 평균 농도는 2009년 52.1 µg/m³에서 2012년 37.6 µg/ m³로 감소한 뒤, 2014년 47.0 µg/m³로 증가하였고, 반 면 PM₂₅의 경우 2010년 연평균 17.9 µg/m³에서 2013 년의 연평균 24.7 µg/m³까지 약 6.8 µg/m³ 증가하였으 며, 2014년은 23.6 µg/m³로 소폭 감소한 것으로 분석되 었다. 종합해보면 미세먼지의 측정 농도는 최근 증가 하는 경향을 보이고 있으며, KZ 필터가 적용된 장기 변동 분석결과 또한 이를 잘 반영하고 있는 것으로 파 악된다. 특히 PM₁₀의 경우 최근 증가 요인에는 황사에 대한 영향이 크지 않으며, 그 원인으로 황사 이외에 다 른 인위적인 영향이 고려될 수 있을 것으로 생각된다.

3.2 백령도 대기 중 PM_{1.0} 성분의 분포 특성

3.2.1 측정기간의 기상 특성

2012년부터 2013년까지 백령도 기상대의 기상 관측 자료를 이용하여 측정기간 및 계절별로 풍향 및 풍속, 기온, 상대습도를 표 3에 정리하였으며, 풍향 및 풍속 의 바람장미를 그림 4에 나타내었다. 전 측정기간 기온 은 10.6°C이며, 상대습도(Relative Humidity)는 70.7%,

Table 3. Summary on the meteorological parameters at Baengnyeong super site during 2012 to 2013.

Season	Item	Wind direction (degree)	Wind speed (m/s)	Temperature (°C)	Relative humidity (%)
	Avr.	290.9	4.6	Temperature (°C)Relative humidity (%)10.670.7 ± 10.0 ± 18.5 -12.7 9.031.0100.07.967.3 ± 6.2 ± 19.7 -4.8 16.023.999.022.285.5 ± 3.0 ± 13.4 11.827.031.0100.013.867.0 ± 6.2 ± 15.9 -2.7 9.027.399.0 -1.7 62.8 ± 3.9 ± 15.4 -12.7 17.010.396.0	70.7
T-+-1	Std.	±99.6	± 2.4		
Total	Min.	0.0	0.0	-12.7	9.0
	Max.	360.0	21.0	31.0	100.0
	Avr.	264.2	5.2	7.9	67.3
Comin a	Std.	±93.7	± 2.4	± 6.2	±19.7
$\begin{array}{c} \mbox{Total} & \mbox{Avr.} & 290.9 & 4.6 & \pm \\ \mbox{Std.} & \pm 99.6 & \pm 2.4 & \pm \\ \mbox{Min.} & 0.0 & 0.0 & - \\ \mbox{Max.} & 360.0 & 21.0 & 3 \\ \mbox{Spring} & \mbox{Avr.} & 264.2 & 5.2 & \\ \mbox{Std.} & \pm 93.7 & \pm 2.4 & \pm \\ \mbox{Min.} & 0.0 & 0.0 & - \\ \mbox{Max.} & 360.0 & 18.1 & 3 \\ \mbox{Summer} & \mbox{Avr.} & 194.8 & 4.4 & 3 \\ \mbox{Summer} & \mbox{Std.} & \pm 91.1 & \pm 2.4 & \pm \\ \mbox{Min.} & 0.0 & 0.0 & \\ \mbox{Max.} & 360.0 & 21.0 & 3 \\ \mbox{Max.} & 360.0 & 21.0 & 3 \\ \mbox{Max.} & 360.0 & 21.0 & 3 \\ \mbox{Fall} & \mbox{Std.} & \pm 99.5 & 4.4 & \\ \mbox{Fall} & \mbox{Std.} & \pm 99.8 & \pm 2.5 & \pm \\ \mbox{Max.} & 300 & 20 & 3 \\ Max$	-4.8	16.0			
	Max.	360.0	18.1	23.9	99.0
	Avr.	194.8	4.4	22.2	Relative Relative humidity (%) $(\%)$ $(\%)$ $(\%)$ $(\%)$ $(\%)$ $(\%)$ $(\%)$ $(\%)$ $(\%)$ 100.0 (7.3) $(\%)$ $(\%)$ 100.0 (7.3) 16.0 (9.0) 99.0 $(2, \pm 19.7)$ $8, 16.0$ (9.0) 99.0 $(2, \pm 13.4)$ $(2, 7.0)$ $(3, -27.0)$ 100.0 $(3, -27.0)$ 90.0 $(3, -27.0)$ 90.0 $(3, -27.0)$ 90.0 $(3, -27.0)$ 90.0 $(3, -27.0)$ 90.0 $(3, -27.0)$ 90.0 $(3, -27.0)$ 90.0 $(3, -27.0)$ 90.0 $(3, -27.0)$ 90.0 $(7, -2.8)$ 9.0 $(7, -2.8)$ 9.0 $(7, -2.8)$ $(7, -2.8)$ $(9, -2.8)$ $(10, -2.8)$ $(10, -2.8)$ $(10, -$
Commence	Std.	±91.1	± 2.4	Temperature (°C)Relative humidity (%)10.670.7 ± 10.0 ± 18.5 -12.7 9.031.0100.07.967.3 ± 6.2 ± 19.7 -4.8 16.023.999.022.285.5 ± 3.0 ± 13.4 11.827.031.0100.013.867.0 ± 6.2 ± 15.9 -2.7 9.027.399.0 -1.7 62.8 ± 3.9 ± 15.4 -12.7 17.010.396.0	
Summer	Min.	0.0	0.0		
	Max.	360.0	21.0	31.0	100.0
	Avr.	299.5	4.4	13.8	67.0
Eall	Std.	± 98.8	± 2.5	± 6.2	±15.9
$ \begin{array}{c} \text{Spring} & \begin{array}{c} \text{Std.} & \pm 93.7 & \pm 2.4 & \pm 6.2 \\ \text{Min.} & 0.0 & 0.0 & -4.8 \\ \text{Max.} & 360.0 & 18.1 & 23.9 \end{array} \\ \\ \hline \\ \text{Summer} & \begin{array}{c} \text{Avr.} & 194.8 & 4.4 & 22.2 \\ \text{Std.} & \pm 91.1 & \pm 2.4 & \pm 3.0 \\ \text{Min.} & 0.0 & 0.0 & 11.8 \\ \text{Max.} & 360.0 & 21.0 & 31.0 \end{array} \\ \hline \\ \hline \\ \text{Fall} & \begin{array}{c} \text{Avr.} & 299.5 & 4.4 & 13.8 \\ \text{Std.} & \pm 98.8 & \pm 2.5 & \pm 6.2 \\ \text{Min.} & 0.0 & 0.0 & -2.7 \\ \text{Max.} & 360.0 & 19.8 & 27.3 \end{array} \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \text{Winter} & \begin{array}{c} \text{Std.} & \pm 108.9 & \pm 2.1 & \pm 3.9 \\ \text{Min} & 0.0 & 0.0 & -12.7 \\ \text{Min} & 0.0 & 0.0 & -12.7 \\ \end{array} \\ \hline \end{array} $	9.0				
	Max.	360.0	19.8	27.3	99.0
	Avr.	320.8	4.3	-1.7	62.8
Winter	Std.	± 108.9	± 2.1	± 3.9	± 15.4
winter	Min.	0.0	0.0	-12.7	17.0
	Max.	360.0	17.1	10.3	96.0

북서풍이 주풍이고, 풍속은 4.6 m/s로 나타나, 백령도 측정지점의 측정결과는 북서풍의 영향을 강하게 받고 있는 것으로 판단된다. 계절에 따른 기상 특성을 살펴 보면, 여름의 기온은 22.2°C, 겨울은 -1.7°C로 23.9°C 의 차이를 보이며, 상대습도는 여름에 85.5%로 높으 며, 다른 계절은 62.8%에서 67.3%로 유사한 수준이었 다. 풍속은 봄이 5.2 m/s로 가장 높으며, 타 계절은 4.3 m/s에서 4.4 m/s로 차이를 보이지 않았다. 그림 4의 바 람장미에서 전체 기간의 풍향은 서풍에 가까운 북서풍 이 우세하였고, 풍속은 4 m/s에서 8 m/s의 범위를 나타 내고 북서풍이 출현할 때 풍속도 함께 증가하는 것으 로 나타났다. 가을, 겨울, 봄의 북서풍 발생빈도는 47% 와 57%, 35%로 여름의 19%에 비하여 높았으며, 여름 은 남서풍이 우세하며 약 31%를 나타내었다.

3.2.2 입자상 물질의 농도 및 화학적 성분 구성

2012년과 2013년의 PM₁₀, PM₂₅ 및 PM₁₀의 시간에 따른 질량 농도, PM₁₀의 성분 농도와 조성비의 백분율 을 그림 5(2012년도)와 그림 6(2013년도)에 각각 나 타내었다. 전체 PM₁₀ 평균 농도는 40.2 μg/m³였으며



Fig. 4. Wind rose plot at Baengnyeong super site during 2012 to 2013.

PM_{2.5}의 평균 농도는 23.7 μg/m³로 분석되었다. HR-ToF-AMS에서 측정된 Organic, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺ 의 합으로 계산된 PM_{1.0} 농도는 13.0 μg/m³로 PM₁₀ 중 PM_{2.5}의 분포비율은 58.8%, PM_{1.0}은 32.1%이며, PM_{2.5} 중 PM_{1.0}은 54.6%로 분석되었다. 중국에서 측정된 자 료와 비교해보면, 중국 란저우의 PM_{2.5} 중 PM_{1.0}은 51% (Xu *et al.*, 2014), 중국 북경은 56% (Zhang *et al.*, 2011) 로 백령도의 결과는 중국 대도시의 분포비율과 큰 차 이가 없음을 알 수 있다.

PM₁₀의 화학적 성분을 살펴보면, 2012년의 Organic, SO₄²⁻, NO₃⁻의 연평균 농도는 각각 3.41, 4.88, 1.50 μg/ m³을 나타내었으며, 2013년의 경우는 각각 4.73, 5.79, 1.77 μg/m³로 2012년보다 증가된 값을 보여주었다. 그 림 5(b)와 그림 6(b)에 나타난 2012년과 2013년도 PM_{1.0} 성분 구성 비율을 살펴보면, SO₄²⁻가 44%와 41%로 가장 높았으며, 다음으로 Organic이 32%와 37%를 차지하였고, NH₄⁺는 13%와 12%를 보였으며, NO₃⁻의 경우 평균 10% 수준으로, Organic과 SO₄²⁻ 성 분에 비하여 매우 낮은 구성 비율을 나타내었다. 그러 므로 측정기간 동안의 평균자료를 통해 백령도 PM_{1.0} 의 주요 화학적 성분으로는 SO₄²⁻가 가장 우세하고, 그 다음으로는 Organic 성분임을 알 수 있다.

백령도에서 측정된 PM10의 화학적 성분의 수준을 비 교하기 위하여 다른 지역(일본과 중국)에서 동일한 측 정시스템인 AMS로 연구한 자료들에 대하여 Organic, SO4²⁻, NO3⁻, NH4⁺의 성분들을 표 4에 정리하였으며 백령도의 관측 값과 비교해 보았다. 그 결과 백령도는 NO₃⁻의 경우 중국 북경과 청도에 비하여 약 7.2배에서 10.2배 낮았으며, 일본 도쿄의 봄과 겨울보다는 낮고 여름과 가을보다는 높았지만 그 차이는 크지 않았다. SO4²⁻의 농도는 중국 지역보다 약 1.6배에서 3.8배 낮 은 수준을 보였으며, 일본의 전 계절 대비 1.3배에서 1.6배 높은 농도로 분포하였다. Organic은 모든 지역 대비 낮은 농도 수준이나 일본과 비교하여 1.4배에서 1.7배 낮아 차이가 크지 않았다. 이를 통해 백령도 지 역은 도쿄의 도심보다 Organic 성분은 낮은 수준이나, SO₄²⁻는 높은 특성을 보이고 있으며, 중국의 베이징과 청도 지역보다는 매우 낮은 수준으로 파악된다. 그러



Fig. 5. The time series plot of (a) PM concentrations, (b) PM_{1.0} species concentration and PM_{1.0} composition (%) in 2012.

나 백령도가 서해상에 위치하며 백령도 내 인위적인 배출을 고려할 만한 배출원이 존재하지 않는 특성을 고려했을 때에 PM_{1.0}에서 SO₄²⁻ 성분이 가장 많이 차지 하고 있는 것은 외부 유입가능성을 배제할 수 없으며, 지리적인 입지를 고려할 경우 편서풍대 기류 상에서 유입될 수 있는 대도시 북경 또는 산둥성과 같은 공업 지역에서 이동하는 대기오염물질의 영향을 받을 수 있 을 것으로 생각된다. 이를 좀 더 명확히 파악하기 위해 서 3.4절에서는 풍향과 유입기류에 따른 분석을 실시 하였다.

3.2.3 무기 및 유기성분의 계절 변화

계절별 PM₁₀, PM₂₅, PM₁₀ 질량 농도 및 PM₁₀의 성 분 농도를 표 5에 나타내었다. PM₁₀ 질량 농도는 봄철 에 48.8 µg/m³, 54.2 µg/m³로 최고값을 나타내었다. 봄 철 다음으로 겨울철이 38.6 µg/m³, 52.3 µg/m³로 높은 농도를 보였으며, 여름철에는 26.3 µg/m³, 32.3 µg/m³로

한국대기환경학회지 제 32 권 제 5 호

가장 낮은 수준이었다. PM₂₅와 PM₁₀도 PM₁₀과 유사한 계절 경향을 보이지만 2013년 여름철 PM₂₅ 농도는 가 을철보다 높으며, PM_{1.0}의 경우는 17.7 μg/m³로 계절 중 가장 높은 농도를 보였다. 2012년부터 2013년까지 PM_{1.0} 평균 농도는 봄철이 14.5 μg/m³, 여름철이 13.1 μg/m³, 가을철이 9.86 μg/m³, 겨울철이 14.2 μg/m³로 봄 철이 가장 높으며, 겨울철과 유사한 농도 수준으로 나 타났다. 그리고 여름철이 가을철에 비하여 높은 농도 를 나타내었다.

특히 PM₁₀의 화학적 성분을 살펴보면, 겨울을 제외 한 모든 계절에서 SO₄²⁻ 성분이 가장 높은 수준으로 평 균 농도는 4.02 µg/m³부터 7.14 µg/m³까지의 범위로 나 타났으며, 겨울철에만 Organic 성분이 가장 높은 것으 로 파악되었다. 1990년대 말부터 2007년도까지 세계 다양한 지역에서 AMS를 이용한 PM₁₀ 측정결과를 정 리한 Jimenez *et al.*(2009)의 경우 PM₁₀의 주요 성분으 로 지역에 따라 편차는 있으나 대부분의 지역에서



Fig. 6. The time series plot of (a) PM concentrations, (b) PM_{1.0} species concentration and PM_{1.0} composition (%) in 2013.

Campaign	Period	Site class (Location)	AMS mean mass concentration (effective size range : $50 \sim 1,000$ nm)				Reference	
			Organic	SO4 ²⁻	NO ₃ ⁻	$\mathrm{NH_4}^+$		
	2003.01. (winter)	Urban (Univ. of Tokyo)	6.7	2.5	3.1	2.2		
a)IMDA CT	2003.07.~08.(summer)	Urban (Univ. of Tokyo)	AMS mean mass concentration (effective size range : $50 \sim 1,000 \text{ nm}$) Reference Organic SO ₄ ²⁻ NO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺ 6.7 2.5 3.1 2.2 Takegawa et al (2006) 5.7 3.2 1.0 1.8 Takegawa et al (2006) 5.8 1.7 2.8 2.3 Hu et al. (2013) 13.4 8.3 12.2 6.5 Hu et al. (2013) 28.1 20.3 17.3 13.1 Sun et al. (2010) 4.1 5.3 1.7 1.8 -					
Campaign ^{a)} IMPACT ^{b)} CAPTAIN China This Study	2003.09.~10.(fall)	Urban (Univ. of Tokyo)	7.1	1.8	1.0	1.3	(2006)	
	2004.01.~02. (winter)	Urban (Univ. of Tokyo)	5.8	1.7	2.8	2.3	()	
^{b)} CAPTAIN	2011.05.~06. (spring, summer)	Urban (Changdao)	13.4	8.3	12.2	6.5	Hu <i>et al</i> . (2013)	
China	2006.07 (summer)	Urban (Beijing)	28.1	20.3	17.3	13.1	Sun <i>et al</i> . (2010)	
This Study	2012.01.~2013.12. (spring~summer)	Remote (Baengnyeong)	4.1	5.3	1.7	1.8	_	

Table 4. Comparison of mean chemical	species data for ambient filed campaign studies.	(unit: µg/m ³)

^{a)}IMPACT: Integrated Measurement Program for Aerosol and oxidant Chemistry in Tokyo

^{b)}CAPTAIN: Campaign of Air Pollution At INshore Areas of Eastern China

Organic 성분이 주도하면서, 공업지역의 경우 화석연료 배출원의 영향으로 인해 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 비율이 상대 적으로 증가하고, 도시지역의 경우 자동차와 같은 이동 오염원의 영향을 받아 SO₄²⁻보다는 NO₃⁻ 성분의 비율 이 높았는데, SO₄²⁻와 NO₃⁻ 두 물질이 Organic보다 높 은 경우는 비교적 드물었다. 그리고 Choi *et al.*(2013)

Year	Season	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM _{1.0}	Org.	SO4 ²⁻	NO ₃	Cl	$\mathrm{NH_4}^+$
	Spring	51.4(32.4)	29.0 (20.5)	14.5(13.2)	4.56(4.31)	5.40 (4.89)	2.29(3.25)	0.17(0.28)	2.10(2.03)
2012	Summer	29.2(19.9)	18.7 (15.8)	13.1(13.6)	3.40 (3.38)	7.14(7.65)	0.71(1.65)	0.05(0.10)	1.78(2.04)
2012~	Fall	34.0 (27.3)	18.6(18.0)	9.86(8.46)	3.71 (3.06)	4.02 (3.89)	0.87(1.46)	0.08(0.12)	1.18(1.19)
2013	Winter	45.3 (35.8)	27.6(26.7)	14.2(17.1)	4.87 (4.97)	4.47 (5.68)	2.83 (4.96)	0.22(0.36)	1.82(2.48)
	Total	40.2 (30.9)	23.7 (21.4)	13.0(13.1)	4.13 (3.99)	5.33 (5.68)	1.66(3.08)	0.13 (0.24)	1.76(1.97)
	Spring	48.8(29.0)	27.0(17.6)	13.2(10.3)	3.77 (2.71)	5.08 (4.14)	2.20(2.91)	0.16(0.25)	2.12(1.83)
	Summer	26.3 (17.2)	16.0(10.3)	8.16(7.21)	2.04(1.89)	4.62 (4.60)	0.40(0.84)	0.03 (0.07)	1.06(1.12)
2012	Fall	34.0 (31.3)	20.1 (19.3)	11.5 (8.25)	4.18(3.17)	5.11 (3.89)	0.76(1.07)	0.07(0.10)	1.37(1.08)
	Winter	38.6(25.3)	22.3 (20.2)	12.4(11.9)	3.80(2.70)	3.39 (2.91)	3.02(4.33)	0.27(0.39)	0.94(2.17)
	Total	37.1 (27.5)	21.5(17.7)	11.6 (9.6)	3.44 (2.76)	4.79 (4.13)	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1.68 (1.66)	
	Spring	54.2(35.3)	31.1 (22.9)	16.1(15.9)	5.52(5.53)	5.82(5.64)	2.45(3.64)	0.19(0.32)	2.09(2.24)
	Summer	32.3 (22.0)	21.6(19.7)	17.7 (16.3)	4.67 (3.93)	9.50 (9.06)	1.01 (2.11)	0.06(0.11)	2.45 (2.44)
2013	Fall	34.0 (22.7)	17.2(16.7)	8.84 (8.43)	3.42(2.95)	3.33 (3.73)	0.94(1.66)	0.08(0.13)	1.06(1.24)
	Winter	52.3 (43.2)	33.0(31.1)	15.0(19.1)	5.38 (5.67)	4.98 (6.53)	2.74 (5.23)	0.19(0.34)	1.76(2.62)
	Total	43.4 (33.7)	25.8 (24.3)	14.2(15.4)	4.72 (4.71)	5.79 (6.69)	1.77 (3.41)	0.13 (0.25)	1.82 (2.20)

Table 5. Concentration of seasonal major chemical species in PM_{1.0} by HR-ToF-AMS at the Baengnyeong super site from 2012 to 2013. (unit: µg/m³)

 $mean(\pm standard deviation)$

또한 AMS를 이용한 연구 결과를 비교하면서 도시지역 의 경우 유기성분과 nitrate 성분이 주요한 원인 물질들 이며, 기류가 화석연료를 사용하는 지역을 통과하는 경 우 SO₄²⁻ 성분이 증가하는 경향을 보이고, NO₃⁻ 성분은 도시지역에 존재하는 자동차와 같은 오염원에서 배출 되는 NO,의 영향을 받아 급격히 증가할 수 있다고 정 리하였다. 이를 종합해 고찰해보면 백령도의 SO₄²⁻ 농 도는 과거에 AMS를 이용하여 측정된 세계 여러 지역 에서의 농도 수준보다 비교적 높은 수준으로서, 그리스 에서 측정된 사례에서 화석연료 오염원의 영향을 받는 경우 SO₄²⁻ 농도가 PM₁₀ 성분을 주도하기 때문에(Schneider et al., 2004), 백령도의 SO4²⁻ 성분의 농도 수준과 PM10에서의 구성비를 고려하면 외부의 영향을 강하게 받고 있는 것으로 판단할 수 있다. 최근 중국에서 연구 된 사례를 살펴보면, 중국 란저우와 동부지역의 경우 여름철 온도와 습도가 높고 일사량이 풍부한 조건에서 대기 중의 SO₂ 성분이 광화학 반응(Gas-phase photochemical process)과 액상 반응(Aqueous-phase process) 을 통해 AMS로 측정된 입자상 SO₄²⁻ 성분의 농도 수 준에 영향을 미치는 것으로 파악되고 있어(Xu et al., 2014), 백령도에서 PM10의 SO42- 배경농도를 보다 정확 하게 파악하기 위해서는 추후 가스상 SO2 성분과도 비 교해 볼 필요가 있다. 백령도 NO3⁻ 성분의 경우 농도 수 준은 여름철에 감소하고 겨울철에 증가하였으며, 계절 변동에 있어서 중국 북경과 청도에서 연구된 사례와 유사한 경향을 취하는 것은, 계절에 따른 온도 변화가 NO₃⁻ 성분의 휘발도에 영향을 미치면서 이로 인하여 겨울철에 농도가 높아지는 것으로 파악된다(Hu *et al.*, 2013; Sun *et al.*, 2011).

3.3 PM_{1.0} 성분의 입경 분포

그림 7에는 계절별로 나누어 2012년과 2013년의 성 분별 입경분포를 나타내었다. 계절별로 NO₃ 의 피크는 여름이 620 nm로 가장 크며 반면 겨울의 입경은 482 nm 로 계절 중 가장 작았다. 봄철과 가을철은 563 nm, 548 nm로 유사하였다. SO₄²⁻도 여름이 529 nm로 가장 크 며, 타 계절은 447 nm에서 494 nm로 유사하였다. 이런 계절 간 입경분포는 Organic도 동일하며, 여름이 479 nm로 가장 크고, 타 계절은 446 nm에서 447 nm로 유사 하여 전 성분의 피크가 집적모드(Accumulation mode) 인 200 nm에서 800 nm의 입경범위에 존재하였다.

Sun et al. (2010)의 여름철과 Huang et al. (2010)의 여름철 및 가을철 중국 북경 대기의 측정결과에서 주요 성분은 Organic으로 검출되었고 유기 및 무기성분의 피크는 약 600 nm에 나타났다. 하지만 Organic의 경우 공통적으로 100 nm 이하까지 농도가 분포하는 특징을 나타내었다. Xu et al. (2014)의 중국 란저우 여름 측정 결과에서도 무기성분의 피크는 약 400 nm, Organic은 100 nm에서 500 nm까지 넓게 분포하는 피크를 나타내 었다. Lee et al. (2002)은 디젤엔진에서 배출되는 입자



Fig. 7. Size distributions of seasonal major chemical species in PM_{1.0} at Baengnyeong super site in 2012 (a) and 2013 (b).



Fig. 8. Chemical component rose plot at the Baengnyeong Super site in 2012 and 2013.

의 특성을 연구하였다. 배출된 주요 입자는 Organic 성 분으로 30 nm에서 40 nm의 작은 직경을 가지며, 디젤 엔진과 같은 일차 오염원에서 직접 배출되는 입자는 100 nm 이하의 작은 영역에 존재하는 것으로 보고하였 다. 위의 연구사례들을 종합하면 대기 중에서 측정된 입 자는 주로 집적모드에 존재하지만 대도시와 같이 일차 배출원이 영향을 받을 시에 Organic 성분은 100 nm 이 하의 작은 영역까지 농도가 분포하는 것을 알 수 있다. 이와 관련하여 본 연구에서 측정된 입자들은 100 nm 이하의 입경에서 검출되지 않아 일차 배출에 의한 영 향이 적고 전 계절에서 모든 성분들이 집적모드에 집 중되어 있는 것으로 이차 생성 입자 내지 산화된 유기 물 형태로 내부에 무기물이 혼합된 입자로 판단할 수 있다(Salcedo *et al.*, 2006).

3.4 풍향과 기류에 따른 농도 분포

지리적으로 편서풍대에 위치한 한반도의 경우 일반 적으로 북서쪽의 중국 대륙으로부터 이동해오는 기류 의 영향이 큰 것으로 알려져 있으며(Lim *et al.*, 2013), 이러한 특성을 고려하여 풍향에 따라 PM_{1.0} 성분의 농 도변화를 파악하기 위하여 그림 8에 풍향에 따라 Organic, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 농도 분포를 나타내었다.

2012년도에는 주로 서풍에서 모든 성분이 높은 농도 수준을 보였다. 특히 NO₃ 와 NH₄⁺의 경우 풍속 5 m/s 이상의 서풍에서 고농도가 출현하였으며, Organic은 서 풍과 북서풍, SO₄²⁻의 경우는 서풍과 남서풍 조건에서 농도가 증가한 것으로 나타났다. 2013년도에도 서풍의 영향을 받는 경우 모든 성분이 높은 농도를 나타내어 2012년도 측정결과와 유사한 경향을 보였으나 한반도 내륙을 거쳐 나오는 남동풍의 영향을 받은 경우에도 고 농도 현상이 나타나, 남동풍 조건에서는 한반도 내륙에 서 발생된 대기오염물질의 영향을 받고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 풍향을 각각 NE (0°~90°), SE (90°~ 180°), SW (180°~270°), NW (270°~360°)의 4개 방향 으로 분류하여 발생 빈도수를 분석하면, 각각 NE 19%, SE 16%, SW 25%, NW 39%로 남동풍의 영향을 받은 기간은 다른 사례들에 비해 적은 것으로 파악된다.

그림 8은 각각의 성분에 대한 농도를 백령도 기상대 에서 측정한 풍향과 풍속결과를 바탕으로 나타낸 농도 장미 그래프로서 국지적인 영역에 국한되기 때문에, 그림 9에는 백령도를 중심으로 기류의 유입을 광역적 으로 파악하기 위해 5개 권역으로 구분하였으며, 역궤 적 분석은 하루 간격으로 72시간 동안의 기류의 이동 을 살펴보았으며, 분류된 권역에 따른 기류의 발생 횟 수와 기류의 이동경로에 따른 Organic과 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Cl⁻, PM₁₀의 평균 농도를 2012년, 2013년으로 나누어 표 6에 정리하였다. I 권역은 중국 북동부와 북



Fig. 9. Divided regions to classify the pathway of airmass.

Total	Num.	Organic	NO ₃ ⁻	SO4 ²⁻	$\mathrm{NH_4}^+$	Cl	PM _{1.0}
Ι	117	4.95	1.36	4.37	1.44	0.09	12.2
II	399	4.22	1.99	5.14	1.84	0.15	13.3
III	65	5.18	2.02	8.32	2.65	0.16	18.3
IV	100	2.36	0.76	4.81	1.27	0.07	9.26
V	44	3.60	0.86	7.35	1.84	0.07	13.7
2012	Num.	Organic	NO ₃ ⁻	SO4 ²⁻	$\mathrm{NH_4}^+$	Cl	PM _{1.0}
Ι	60	4.47	1.15	4.63	1.54	0.09	11.9
II	205	3.66	1.91	4.98	1.86	0.16	12.6
III	23	3.28	1.32	5.73	1.88	0.11	12.3
IV	50	1.89	0.69	3.96	1.08	0.06	7.68
V	28	3.05	0.97	3.97	1.35	0.08	9.42
2013	Num.	Organic	NO ₃ ⁻	SO4 ²⁻	$\mathrm{NH_4}^+$	Cl	PM _{1.0}
I	57	5.29	1.51	4.18	1.37	0.09	12.4
II	194	4.70	2.06	5.27	1.83	0.15	14.0
III	42	6.42	2.48	10.0	3.15	0.19	22.2
IV	50	3.16	0.89	6.26	1.60	0.09	12.0
V	16	4.54	0.67	13.1	2.66	0.05	21.0

Table 6. The concentration of Organic, NO₃⁻, SO₄²⁺, NH₄⁺, Cl⁻ and PM₁₀ for inflow area.

(unit: $\mu g/m^3$)

한을 포함한 지역이고, II 권역은 산둥반도와 발해만 연안을 포함한 중국 북부 지역이며, III 권역은 중국 동 지나해를 포함한 중국 중·남부 지역이고, IV 권역은 중국과 일본 사이의 제주도를 포함한 남태평양 지역이 고, V 권역은 일본을 포함한 북태평양 지역이다(Han *et al.*, 2006).

2012년부터 2013년까지 기류의 이동이 가장 많았던 지역은 산둥반도와 중국 북경 및 발해만 연안을 포함한 II 권역으로 약 55%의 빈도수를 나타내어 절반 이상을 차지하였다. II 권역 다음으로 많은 빈도수를 나타낸 지 역은 중국 북동부와 북한을 포함한 I 권역으로 약 16% 의 빈도수를 나타내었으며, 제주도를 포함한 남태평양 지역인 IV 권역이 약 14%로 I 권역과 유사한 빈도수를 나타내었다. 반면 중국 동지나해와 중국 중·남부 지 역을 포함한 III 권역과, 일본을 포함한 북태평양 지역 인 V 권역은 각각 9%와 6%로 낮은 빈도수를 보였다.

분류된 권역에 따른 기류의 발생 횟수와 기류의 유 입경로에 따른 농도분포를 표 6에 정리하였다.

전체 측정기간을 대상으로 빈도수는 65회로 높지 않 으나 산둥성 및 상해를 포함한 최대 공업지역인 III 권 역은 PM₁₀의 질량 농도가 평균 18.3 µg/m³로 가장 높 았고, Organic 5.18 µg/m³, SO₄²⁻ 8.32 µg/m³, NO₃⁻ 2.02 μg/m³, NH₄⁺ 2.65 μg/m³로 모든 성분의 농도 또한 가 장 높은 것으로 파악되었다. 반면에 주로 해양지역인 IV 권역의 영향을 받은 경우 PM₁₀은 9.26 μg/m³로 가 장 낮았고, Organic 2.36 µg/m³, SO₄²⁻ 4.81 µg/m³, NO₃⁻ 0.78 μg/m³, NH₄⁺ 1.84 μg/m³로 모든 성분의 농도 또한 가장 낮은 것으로 파악되었으며, III 권역과 IV 권역이 명확한 대비를 나타내는 결과를 보여주었다. 빈도수가 가장 많은 399회를 기록했던 Ⅱ 권역의 경우 전반적으 로 III 권역보다 낮은 농도 수준을 보이는 데 반하여 북 한을 포함하는 I 권역에 비해 PM10과 SO4²⁻, NO3⁻, NH4+는 높은 수준을 보였다. 하지만 Organic 성분은 I 권역이 II 권역에 비해 높았으며, 다른 권역들은 주요 성분이 SO₄²⁻인 것에 반하여 Organic이 4.95 μg/m³로 가장 높은 것으로 파악되었다. 특징적으로 2013년도에 는 한반도의 중남부 해안을 포함하는 V 권역의 영향을 받은 경우에는 SO₄²⁻의 평균 농도가 13.1 μg/m³로 다 른 권역에 비해 가장 높은 농도 수준을 보였으며, 이것 은 그림 8의 2013년도 농도장미에서 SO42-에 대한 결 과와 일치하는 것으로 SO42-는 III 권역의 중국뿐만 아 니라 V 권역의 한반도 내륙에 대한 영향도 무시할 수 없음을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 서해안 배경농도를 파악할 수 있는 백령도 대기오염측정소에서 2009년부터 2014년까지 PM₂₅와 PM₁₀의 변동 경향을 살펴보았으며, 2012년부 터 2013년까지 HR-ToF-AMS를 이용하여 PM₁₀의 화 학적 성분과 계절별 특성을 분석하였다.

2009년부터 2014년까지 PM₂₅와 PM₁₀의 장기변동을 KZ 필터법을 사용하여 분석한 경우 2010년 이후 감소 추세에 있던 PM₁₀의 질량 농도는 2012년 이후 증가하 였다. PM₂₅는 2010년부터 2013년까지 꾸준히 증가 경 향을 보였으며, 2010년 연평균 17.9 μg/m³에서 2013년 의 연평균 24.7 μg/m³까지 약 6.8 μg/m³ 증가하였다.

2012년부터 2013년까지 PM10 평균 농도는 40.2 µg/ m³, PM₂₅는 23.7 μg/m³, PM₁₀은 13.0 μg/m³로 분석되 었다. PM₁₀ 중 PM₂₅의 분포는 58.8%, PM₁₀은 32.1%로 나타났고, PM25 중 PM10은 54.6%로 중국 대도시의 분 포비율과 유사하게 분석되었다. PM_{1.0} 성분의 분포는 SO₄²⁻가 41.0%로 높으며, Organic이 31.8%, NH₄⁺가 13.5%, NO, 는 평균 12.8% 수준으로 낮아 주요 성분은 SO₄²⁻였으며, 다음으로 Organic 성분임을 알 수 있다. 계절별 PM₁₀ 농도는 봄철이 14.5 µg/m³, 겨울철 14.2 µg/ m³로 유사하였고, 여름철 13.1 μg/m³, 가을철 9.86 μg/ m³로 여름철이 가을철에 비하여 높은 특성을 나타내었 다. 성분 농도는 겨울철을 제외한 모든 계절에서 SO₄²⁻ 가 4.02 μg/m³에서 7.14 μg/m³로 높으며, 겨울철은 Organic 성분이 4.87 μg/m³로 계절 중에 유일하게 SO₄²⁻보 다 높은 수준을 보였다. NO₃⁻는 0.71 μg/m³에서 2.83 µg/m³로 전 계절에서 SO₄²⁻와 Organic에 비하여 낮으 며, 계절 중 겨울철에 높은 경향으로 계절에 따른 온도 변화가 NO3~의 휘발도에 영향을 주는 것으로 판단된다.

계절별로 PM₁₀의 전 성분의 입경은 집적모드인 200 nm에서 800 nm의 범위에 존재하였다. 타 연구결과에 서 대기 중 측정된 입자는 주로 집적 모드에 존재하지 만 일차 배출원의 영향을 받을 시 Organic 성분은 100 nm 이하의 영역까지 분포하며, 본 연구결과에서는 검 출되지 않아 일차 배출의 영향이 적음을 알 수 있다. 풍향과 기류를 분류하여 분석한 결과 백령도는 서풍 의 영향을 지배적으로 받고 있었고, 기류가 산둥성 및 상해를 포함하는 공업지역에서 이동할 때 전 성분의 농도 수준이 높은 것으로 분석되었다. 이러한 기상조 건은 고농도 현상의 발생과 밀접한 관련이 있는 것으 로 파악되어 오염물질이 유입되고 있는 것을 알 수 있 었다. 하지만 일부 국내의 기류가 유입된 경우에도 SQ₄²⁻ 성분이 높게 관측되어 국내 유입도 고려할 필요 가 있을 것으로 판단된다.

우리나라는 최근 미세먼지의 고농도 사례가 증가하 고 있으며, 이에 대한 효과적인 저감대책 마련을 위해 서는 우선 발생원을 파악하고 영향을 정량적으로 평가 하는 것이 중요하다. 그러나 미세먼지는 복잡한 생성 경로와 반응과정 그리고 장거리 이동 등에 의한 영향 을 받기 때문에 미세먼지를 정량적으로 파악하기 위해 서는 미세먼지뿐만 아니라 이러한 영향인자들에 대한 연구가 광범위하게 수행될 필요가 있다. 본 연구를 통 해 제시된 배경지역(백령도)에서의 PM_{1.0} 미세입자의 농도 수준 및 특성 연구의 결과는 향후 국내 대기질을 평가하고 대기개선 정책의 방향을 수립하는 데 의미 있는 결과를 제공할 것으로 기대되며, 앞으로 지속적 인 측정과 분석이 수행되어야 할 것이다.

References

- Aiken, A.C., P.F. Decarlo, J.H. Kroll, D.R. Worsnop, J.A. Huffman, K.S. Docherty, I.M. Ulbrich, C. Mohr, J.R. Kimmel, D. Sueper, Y.L. Sun, Q. Zhang, A. Trimborn, M. Northway, P.J. Ziemann, M.R. Canagaratna, T.B. Onasch, M.R. Alfarra, A.S.H. Prevot, J. Dommen, J. Duplissy, A. Metzger, U. Baltensperger, and J.L. Jimenez (2008) O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry, Environmental Science and Technology, 42(12), 4478-4485.
- Alfarra, M.R., H. Coe, J.D. Allan, K.N. Bower, H. Boudries, M.R. Canagaratna, J.L. Jimenez, J.T. Jayne, A.A. Garforth, S.M. Li, and D.R. Worsnop (2004) Characterization of urban and rural organic particulate in the lower Fraser valley using two aerodyne aerosol mass spectrometers, Atmospheric Environment,

38(34), 5745-5758.

- Cho, C.B., G.U. Park, and B.J. Kim (2013) An effectiveness of simultaneous measurement of PM₁₀, PM_{2.5}, and PM_{1.0} concentrations in asian dust and haze monitoring, Journal of Environmental Science International, 22(6), 651-666.
- Choi, J.S., J.H. Kim, J.Y. Ahn, J.S. Park, Y.S. Koo, G.H. Yoon, and S.D. Kim (2013) A case study on the high mass loading aerosol observed using an aerodyne ToF-AMS in Baegryung Island, May 2011, Journal of Korean Society of Urban Environment, 13(1), 19-32. (in Korean with English abstract)
- Civerolo, K., E. Brankov, S.T. Rao, K. Roy, P. Lewis, and P. Galvin (2003) Analysis of ambient, precipitation weighted, and lake sulfate concentrations in the Adirondack region of New York, Environmental Pollution, 123(3), 337-345.
- Cross, E.S., T.B. Onasch, M. Canagaratna, J.T. Jayne, J. Kimmel, X.Y. Yu, M.L. Alexander, D.R. Worsnop, and P. Davidovits (2009) Single particle characterization using a light scattering module coupled to a time-of-flight aerosol mass spectrometer, Atmospheric Chemistry and Physics, 9(20), 7769-7793.
- DeCarlo, P.F., E.J. Dunlea, J.R. Kimmel, A.C. Aiken, D. Sueper, J. Crounse, P.O. Wennberg, L. Emmons, Y. Shinozuka, A. Clarke, J. Zhou, J. Tomlinson, D.R. Collins, D. Knapp, A.J. Weinheimer, D.D. Montz-ka, T. Campos, and J.L. Jimenez (2008) Fast airborne aerosol size and chemistry measurements above Mexico City and Central Mexico during the MILAGRO campaign, Atmospheric Chemistry and Physics, 8(14), 4027-4048.
- Drewnick, F., S.S. Hings, P. DeCarlo, J.T. Jayne, M. Gonin, K. Fuhrer, S. Weimer, J.L. Jimenez, K.L. Demerjian, S. Borrmann, and D.R. Worsnop (2005) A New Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (ToF-AMS)-Instrument Description and First Field Deployment, Aerosol Science and Technology, 39(7), 637-658.
- Han, J.S., Y.M. Kim, J.Y. Ahn, B J. Kong, J.S. Choi, S.U. Lee, and S.J. Lee (2006) Spatial distribution and variation of long-range transboundary air pollutants flux during 1997~2004, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 22(1), 99-106. (in Korean with English abstract)
- Hogrefe, C., S. Vempaty, S.T. Roa, and P.S. Porter (2003) A comparison of four techniques for separating different time scales on atmospheric variables, Atmo-

spheric Environment, 37(3), 313-325.

- Hu, W.W., M. Hu, B. Yuan, J.L. Jimenez, Q. Tang, J.F. Peng, W. Hu, M. Shao, M. Wang, L.M. Zeng, Y.S. Wu, Z.H. Gong, X.F. Huang, and L.Y. He (2013) Insights on organic aerosol aging and the influence of coal combustion at a regional receptor site of central eastern China, Atmospheric Chemistry and Physics, 13(19), 10095-10112.
- Huang, X.F., L.Y. He, M. Hu, M.R. Canagaratna, Y. Sun, Q. Zhang, T. Zhu, L. Xue, L.W. Zeng, X.G. Liu, Y.H. Zhang, J.T. Jayne, N.L. Ng, and D.R. Worsnop (2010) Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric submicron particles during 2008 Beijing Olympic Games using an Aerodyne High-Resolution Aerosol Mass Spectrometer, Atmospheric Chemistry and Physics, 10(18), 8933-8945.
- Jayne, J.T., D.C. Leard, X.F. Zhang, P. Davidovits, K.A. Smith, C.E. Kolb, and D.R. Worsnop (2000) Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles, Aerosol Science and Technology, 33(1-2), 49-70.
- Jimenez, J.L., J.T. Jayne, Q. Shi, C.E. Kolb, D.R. Worsnop, I. Yourshaw, J.H. Seinfeld, R.C. Flagan, X. Zhang, K.A. Smith, J.W. Morris, and P. Davidovits (2003) Ambient aerosol sampling using the aerodyne aerosol mass spectrometer, Journal of Geophysical Research Atmospheres, 108(D7), 8425, doi: 10.1029/ 2001JD001213.
- Jimenez, J.L., M.R. Canagaratna, N.M. Donahue, A.S.H. Prevot, Q. Zhang, J.H. Kroll, P.F. DeCarlo, J.D. Allan, H. Coe, N.L. Ng, A.C. Aiken, K.S. Docherty, I.M. Ulbrich, A.P. Grieshop, A.L. Robinson, J. Duplissy, J.D. Smith, K.R. Wilson, V.A. Lanz, C. Hueglin, Y.L. Sun, J. Tian, A. Laaksonen, T. Raatikainen, J. Rautiainen, P. Vaattovaara, M. Ehn, M. Kulmala, J.M. Tomlinson, D.R. Collins, M.J. Cubison, E.J. Dunlea, J.A. Huffman, T.B. Onasch, M.R. Alfarra, P.I. Williams, K. Bower, Y. Kondo, J. Schneider, F. Drewnick, S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, D. Salcedo, L. Cottrell, R. Griffin, A. Takami, T. Miyoshi, S. Hatakeyama, A. Shimono, J.Y. Sun, Y.M. Zhang, K. Dzepina, J.R. Kimmel, D. Sueper, J.T. Jayne, S.C. Herndon, A.M. Trimborn, L.R. Williams, E.C. Wood, A.M. Middlebrook, C.E. Kolb, U. Baltensperger, and D.R. Worsnop (2009) Evolution of organic aerosols in the atmosphere, Science, 326(5959), 1525-1529.
- Kim, J.H., T.H. Lee, G.H. Yoon, J.J. Lee, B.R. Seo, J.S. Park,

J.Y. Ahn, and S.D. Kim (2012) Study of cigarette smoke aerosol particles in indoor environment using an High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectometry (HR-ToF-AMS), Journal of Korean Society of Urban Environment, 12(2), 99-106. (in Korean with English abstract)

- Kleinman, L.I., S.R. Springston, P.H. Daum, Y.N. Lee, L.J. Nunnermacker, and G.I. Senum (2008) The time evolution of aerosol composition over the Mexico City plateau, Atmospheric Chemistry and Physics, 8(6), 1559-1575.
- Kong, B.J., S.K. Kim, J.S. Park, S.D. Lee, J.C. Kim, J.S. Kim, D.W. Lee, and S.J. Lee (2010) The Characteristics of particle composition at the Baengnyeong Island, Journal of Korea Society of Environmental Administration, 16(2), 97-105. (in Korean with English abstract)
- Lee, J.Y., B.J. Kong, J.S. Han, and M.D. Lee (2008) Long term analysis of PM₁₀ concentration in Seoul using KZ filter, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 24(1), 63-71. (in Korean with English abstract)
- Lee, S.D., S.K. Kim, J.S. Park, B.J. Kong, J.C. Kim, J.S. Kim, and D.W. Lee (2010) The characteristics of the air pollutants distribution and concentration at the Baengnyeong Island, Journal of Korea Society of Environmental Administration, 16(1), 25-33. (in Korean with English abstract)
- Lee, S.H., D.M. Murphy, D.S. Thomson, and A.M. Middlebrook (2002) Chemical components of single particles measured with Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry (PALMS) during the Atlanta Super-Site Project: Focus on organic/sulfer, lead, soot, and mineral particles, Journal of Geophysical Research Atmospheres, 107(D1), 4003, doi: 10.1029/2000JD 000011.
- Lee, T.H., J.S. Choi, G.W. Lee, J.Y. Ahn, J.S. Park, A.A. Samuel, S.M. Misha, Y.J. Choi, and Y.M. Chung (2015) Characterization of aerosol composition, concentrations, and sources at Baengnyeong Island, Korea using an aerosol mass spectrometer, Atmospheric Environment, 120, 297-306.
- Lim, J.H., J.S. Park, J.Y. Ahn, J.S. Choi, J. Oh, K.J. Moon, Y.D. Hong, and J.S. Han (2013) The characteristics of the air pollutants at Baengnyeong Island, a west inflow region of the Korean Peninsula, Journal of Korean Society of Urban Environment, 13(3), 267-276. (in Korean with English abstract)

- Matthew, B.M., A.M. Middlebrook, and T.B. Onasch (2008) Collection Efficiencies in an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer as a Function of Particle Phase for Laboratory Generated Aerosols, Aerosol Science and Technology, 42(11), 884-898.
- Middlebrook, A.M., R. Rahreini, J.L. Jimenez, and M.R. Canagaratna (2012) Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data, Aerosol Science and Technology, 46(3), 258-271.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2015) Study on the chemical characteristics of PM_{2.5} in case of high concentration episode (II), No. 11-1480523-002482-01. (in Korean with English abstract)
- Ng, N.L., M.R. Canagaratna, J.L. Jimenez, P.S. Chhabra, J.H. Seinfeld, and D.R. Worsnop (2011) Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra, Atmospheric Chemistry and Physics, 11(13), 6465-6474.
- Quan, J., X. Tie, Q. Zhang, Q. Liu, X. Li, Y. Gao, and D. Zhao (2014) Characteristics of heavy aerosol pollution during the 2012-2013 winter in Beijing, China, Atmospheric Environment, 88, 83-89.
- Salcedo, D., T.B. Onasch, K. Dzepina, M.R. Canagaratna, Q. Zhang, J.A. Huffman, P.F. DeCarlo, J.T. Jayne, P. Mortimer, D.R. Worsnop, C.E. Kolb, K.S. Johnson, B. Zuberi, L.C. Marr, R. Volkamer, L.T. Molina, M.J. Molina, B. Cardenas, R.M. Bernabé, C. Márquez, J.S. Gaffney, N.A. Marley, A. Laskin, V. Shutthanandan, Y. Xie, W. Brune, R. Lesher, T. Shirley, and J.L. Jimenez (2006) Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: Results from the CENICA Supersite, Atmospheric Chemistry and Physics, 6(4), 925-946.
- Schneider, J., S. Borrmann, A.G. Wollny, M. Bläsner, N. Mihalopoulos, K. Oikonomou, J. Sciare, A. Teller, Z. Levin, and D.R. Worsnop (2004) Online mass spectrometric aerosol measurements during the MINOS campaign (Crete, August 2001), Atmospheric Chemistry and Physics, 4(1), 65-80.
- Setyan, A., Q. Zhang, M. Merkel, W.B. Knighton, Y. Sun, C. Song, J.E. Shilling, T.B. Onasch, S.C. Herndon, D.R. Worsnop, J.D. Fast, R.A. Zaveri, L.K. Berg, A. Wiedensohler, B.A. Flowers, M.K. Dubey, and R. Sub-

ramanian (2012) Characterization of submicron particles influenced by mixed biogenic and anthropogenic emissions using high-resolution aerosol mass spectrometry: results from CARES, Atmospheric Chemistry and Physics, 12(17), 8131-8156.

- Sun, J.Y., Q. Zhang, M.R. Canagaratna, Y.M. Zhang, N.L. Ng, Y.L. Sun, J.T. Jayne, X.C. Zhang, X.Y. Zhang, and D.R. Worsnop (2010) Highly time- and size resolved characterization of submicron aerosol particle in Beijing using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, Atmospheric Environment, 44(1), 131-140.
- Sun, Y., Z. Wang, H. Dong, T. Yang, J. Li, X. Pan, P. Chen, and J.T. Jayne (2012) Characterization of summer organic and inorganic aerosols in Beijing, China with an Aerosol Chemical Speciation Monitor, Atmospheric Environment, 51, 250-259.
- Sun, Y.L., Q. Zhang, J.J. Schwab, K.L. Demerjian, W.N. Chen, M.S. Bae, H.M. Hung, O. Hogrefe, B. Frank, O.V. Rattigan, and Y.C. Lin (2011) Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols in New York city with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer, Atmospheric Chemistry and Physics, 11(4), 1581-1602.
- Takegawa, N., T. Miyakawa, Y. Kondo, J.L. Jimenez, Q. Zhang, D.R. Worsnop, and M. Fukuda (2006) Seasonal and diurnal variations of submicron organic aerosol in Tokyo observed using the Aerodyne aerosol mass spectrometer, Journal of Geophysical Research Atmospheres, 111(D11), D11206, doi: 10.1029/ 2005JD006515.
- Xu, J., Q. Zhang, M. Chen, X. Ge, J. Ren, and D. Qin (2014) Chemical composition, sources, and processes of urban aerosols during summertime in Northwest China: insights from high resolution aerosol mass spectrometry, Atmospheric Chemistry and Physics, 14(23), 12593-12611.
- Zhang, J.K., Y. Sun, Z.R. Liu, D.S. Ji, B. Hu, Q. Liu, and Y.S. Wang (2014) Characterization of submicron aerosols during a month of serious pollution in Beijing, 2013, Atmospheric Chemistry and Physics, 14(6), 2887-2903.
- Zhang, Y.M., X.Y. Zhang, J.Y. Sun, W.L. Lin, S.L. Gong, X.J. Shen, and S. Yang (2011) Characterization of new particle and secondary aerosol formation during summertime in Beijing, China, Tellus B, 63(3), 382-394.