

논문

겨울철 충남 서산 지역 PM_{2.5}의 화학적 및 광흡수 특성 Characteristics of Chemical and Light Absorption of PM_{2.5} during Winter at a Seosan Site in Chungcheongnam-do

손세창, 주서령, 이광열¹⁾, 박승식*

전남대학교 환경에너지공학과, ¹⁾국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과

Se-Chang Son, Seoryeong Ju, Kwangyul Lee¹⁾, Seungshik Park*

Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University,
Gwangju, Republic of Korea

¹⁾Air Quality Research Department, Climate and Air Quality Research Division,
National Institute of Environmental Research, Incheon, Republic of Korea

접수일 2021년 9월 1일
수정일 2021년 9월 18일
채택일 2021년 9월 23일

Received 1 September 2021
Revised 18 September 2021
Accepted 23 September 2021

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

Abstract Chemical and light absorption characteristics of PM_{2.5} during winter (Jan. 11~Feb. 21, 2020) at a Seosan site in Chungcheongnam-do were examined. During PM_{2.5} pollution episode (24-hr PM_{2.5} > 35 µg/m³), organic carbon (OC) and NO₃⁻ were important contributors of PM_{2.5}, accounting for 33 (on a organic mass basis) and 26% of PM_{2.5}, respectively. Correlations of OC with elemental carbon, K⁺, Cl⁻, and SO₄²⁻ suggest that the OC measured during the pollution episode was largely affected by biomass burning (BB) emissions. On the contrary, the OC during non-pollution episode was mainly associated with traffic emissions. Based on NO₃⁻/SO₄²⁻ mass ratio, it was found that mobile sources (e.g., traffic emissions) contributed significantly to the formation of NO₃⁻ during the pollution episode. A conditional weighted trajectory analysis indicated that PM_{2.5} and NO₃⁻ during study period were dominated by local pollution rather than regional transport, but SO₄²⁻ was dominated by regional transport. Fe solubility, expressed as fraction of soluble Fe to total Fe, was on average 5.1% (2.1~10) and influenced by primary emissions (e.g., BB) and chemical processing of secondary acidic aerosols (SO₄²⁻ and NO₃⁻), but with a greater influence from chemical processing of secondary acidic aerosol particles on enhancing the solubility of Fe. Contribution of light absorption by organic aerosols to total aerosol light absorption at 370 nm varied significantly with aerosol composition (e.g., black carbon and brown carbon). Moreover, absorption Ångström exponent values of organic aerosols estimated in the wavelength range of 370~660 nm were in the range of 2.9~4.8 with an average of 4.2, which is due to light absorption by both water-soluble and insoluble organic aerosol particles.

Key words: Seosan, PM_{2.5} pollution episode, NO₃⁻/SO₄²⁻ mass ratio, Conditional weighted trajectory, Fe solubility, Light absorption of organic aerosols

1. 서 론

대기 중 에어로졸 입자는 토양, 해양, 석탄 및 기름 연소, 차량 배기가스 및 바이오매스 연소와 같은 자연적 및 인위적 오염원으로부터 발생한다. 또한, NH₃, SO₂, NO_x, VOC 등과 같은 기체상 전구체가 대기 중 화학 반응을 거치면서 입자로 변환되며, 오염원의 배출 종류와 생성 과정에 따라 대기 에어로졸 입자의 화

학적 조성은 달라진다. 대기 에어로졸 입자 중 PM_{2.5}는 공기 역학적 직경이 2.5 µm보다 작은 입자로 천식, 심혈관 및 만성 심폐 질환으로 유발하여 인간의 건강에 악영향을 미치며, 햇빛의 산란 및 흡수하여 가시성을 감소시킨다(Liu and Ren, 2020). 대기 중 PM_{2.5} 농도는 계절별 변동성이 매우 크며, 보통 겨울철 PM_{2.5} 농도가 다른 계절보다 높게 나타난다. 이런 이유는 대기 정체와 낮은 기온에 의한 오염물질의 축적과 2차

NO₃⁻ 생성의 증가에 기인하며, 특히 겨울철 난방과 바이오매스 연소 활동의 증가 또한 PM_{2.5} 농도 증가를 견인하는 중요한 원인으로 알려져 있다(Liu and Ren, 2020; Yu *et al.*, 2015). 그러나 겨울철이라도 기상 조건이나 환경 변화 등에 따라 PM_{2.5}의 고농도 현상을 초래하는 원인이 달라질 수 있으므로, PM_{2.5}의 특성을 규명하는 연구가 추가로 필요하다.

충청남도는 중국으로부터 유입되는 대기오염물질의 영향에 취약한 지정학적 조건을 가지고 있다. 또한, 석탄화력발전소, 석유화학시설, 제철소 등 대기오염물질을 다량 배출하는 대규모 사업장이 다수 존재하며, 이런 사업장들은 지역 미세먼지의 고농도 발생 원인으로 알려져 있다(Ju *et al.*, 2020; Son *et al.*, 2020; Lee and Park, 2019). 대규모 사업장이 존재하는 지역은 국외로부터 유입되는 오염물질의 영향이 우세한 기간에도 국지적 오염물질의 영향이 강하게 나타나며(Son *et al.*, 2020), 충남에서 배출되는 대기오염물질은 인구 밀집도가 높은 수도권 및 서울에도 영향을 주는 것으로 알려져 있다(Kim *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2017).

그러나 최근 충남지역에 대한 관심에도 불구하고, 지역 내 대기 에어로졸 입자와 관련된 연구는 상당히 제한적이었다(Shin *et al.*, 2021; Kim *et al.*, 2020a; Son *et al.*, 2020; Kim *et al.*, 2019; Lee and Park, 2019; Kim *et al.*, 2017). 예를 들어, Shin *et al.* (2021)은 충남지역의 공업단지 2개 지점과 도심지역 및 점 오염원이 존재하지 않는 지점 각각 1개 지점, 총 4개 지점을 선정하여 PM_{2.5}의 탄소성분, 이온성분, 원소성분을 분석하였다. PM_{2.5}와 SO₄²⁻ 농도는 제철소 및 석탄화력발전소 인근에서 가장 높았으며, 도심지역에서는 OC (organic carbon), EC (elemental carbon) 및 NO₃⁻ 농도가 가장 높았다. 원소성분의 경우는, 제철소 및 화력발전소 인근 지점에서 Fe, Zn, Mn의 농도가 높았고, 석유화학 산업단지 인근 지점에서는 V, Ni, As의 농도가 높게 나타났다. Lee *et al.* (2020a)의 가을철 서산 지역 PM_{2.5}의 화학적 및 산화 잠재력 특성 연구에 의하면, OC와 NO₃⁻가 PM_{2.5} 농도 증가의 주요한 원인으로

로 OC는 바이오매스 연소와 자동차 배출가스의 영향이며, NO₃⁻는 이동 및 점 오염원에 의하여 배출된 질소산화물의 비균질 산화반응에 의해 생성된다고 하였다. 하지만 이와 같은 연구들은 충남지역에서 발생하는 대기오염물질의 공간적 분포 특성을 이해하기는 어렵다. 이런 문제점을 해결하기 위해 측정 지점으로 유입되는 궤적에 가중치가 부여된 오염물질의 농도를 결합하여 배출지역을 추정하는 농도가중궤적(Concentration Weighted Trajectory, CWT) 분석이 다양하게 사용되고 있다(Ly *et al.*, 2021; Kim *et al.*, 2020b; Park *et al.*, 2020; Ham *et al.*, 2017).

본 연구에서는 지리적 원인 및 대규모 사업장의 존재로 인하여 오염물질의 국외 유입 영향과 국지적 영향을 모두 받는 서산 지역에서 겨울철 PM_{2.5}의 생성 원인을 조사하였다. PM_{2.5}의 측정은 2020년 1월~2월 사이에 24시간 기준으로 이루어졌으며, 채취한 시료들은 탄소성분, 수용성 이온성분 및 원소성분을 분석하였다. 또한 이들 화학적 성분들과 에어로졸 입자의 광흡수 특성을 이용하여 겨울철 측정 지점에 영향을 미치는 오염원의 종류를 조사했다. 마지막으로, 오염물질 배출원에 대한 공간적 분포 특성을 이해하기 위하여 PM_{2.5}, NH₄⁺, NO₃⁻ 및 SO₄²⁻의 CWT 분석을 수행하여 오염원 배출지역을 추정하였다.

2. 연구 방법

2.1 PM_{2.5} 채취

PM_{2.5}는 충청남도 서산시에 위치한 국립환경과학원 충청권 대기환경연구소(충남 서산시 수석 1길 124-1) 옥상에서 2020년 1월 11일부터 2월 21일까지 채취했으며(구체적으로는 1월 11일~22일과 1월 30일~2월 21일), 오전 9시에 시작하여 약 24시간 동안 수행하였다. 1월 23일~29일에는 설 연휴로 인하여 시료 채취가 이루어지지 않았다. PM_{2.5} 채취 지점은 도심, 공단 및 시골 지역의 복합적인 배출 특성을 보이며, 자세한 내용은 과거 연구들에 잘 설명되어 있다

(Ju *et al.*, 2020; Lee *et al.*, 2020a).

PM_{2.5}는 테플론 필터(Teflo™, 2 μm pore size)를 이용한 2대의 저용량 샘플러(PMS-204, APM engineering, Korea, 16.7 L/min)와 석영 필터(Pallflex Tissu-quartz 2500 QAO, Whatman)를 이용한 1대의 사이클론(URG-2000-30EH, 16.7 L/min) 샘플러로 채취하였다. PM_{2.5}의 시료채취 외에도, 7파장(370, 470, 520, 590, 660, 880, 950 nm) dual-spot aethalometer (AE33, Aerosol d.o.o., Slovenia)를 이용하여 PM_{2.5}의 광흡수 계수를 1분 단위로 측정하였다. 석영 필터는 사용 전 약 550°C의 화로에서 전처리하였다. 그리고 시료채취 중 유기가스성분의 흡수에 의한 OC 입자의 측정 오차를 최소화하기 위해 PM_{2.5} 사이클론과 필터 팩사이에 약 25 cm 길이의 탄소 디누더(activated charcoal impregnated absorbent surfaces strip, Sunset Laboratory)를 설치하였다. 2개의 테플론 필터 중 1개는 PM_{2.5} 질량농도, 8종의 수용성 이온성분(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻), oxalate 및 수용성 철(Fe_s)을 분석하였고, 남은 1개의 필터는 21종의 원소성분(Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ba, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Pb)을 분석하는 데 사용하였다. PM_{2.5} 질량 농도는 시료채취 전·후 테플론 필터를 마이크로밸런스(Satorius CP2P-F)로 칭량하여 결정하였다. 석영 필터에 채취한 PM_{2.5}는 OC, EC 및 수용성 유기탄소(water soluble OC, WSOC)를 분석하였다.

2.2 탄소성분 및 이온성분 분석

탄소성분 중 OC 및 EC는 1.5 cm² 크기로 자른 석영 필터를 NIOSH 프로토콜인 열-광학 투과법(Thermal Optical Transmittance)으로 정량하는 OCEC 분석기(Sunset Laboratory, Portland, USA)를 사용하여 분석하였다. WSOC는 OC와 EC를 분석하고 남은 석영 필터를 20 mL 초순수로 초음파 추출하고, 추출액을 0.25 μm의 실린지 필터를 통과시킨 후 TOC(total organic carbon) 분석기(Sievers 5310C, USA)로 정량화하였다. 8종의 이온성분 및 oxalate는 1개의 테플론 필터를

초순수 20 mL와 혼합하여 초음파 추출 후 이온크로마토그래피(Metrohm AG, 930 Compact IC Flex, Switzerland)로 분석하였다. 추출액은 분석 전 0.25 μm 실린지 필터를 이용하여 추출액 내에 존재하는 불용성 성분들을 제거하였다. 또한, 탄소성분 및 수용성 이온 성분은 공 시료의 배경농도를 PM_{2.5} 시료와 동일한 방법으로 분석하여 시료의 최종 농도를 보정하였다.

수용성 철 성분(Fe_s)은 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer(ICP-MS, NexION[®]2000, PerkinElmer, USA)로 분석하였다. 분석에는 수용성 이온성분을 정량하고 남은 추출액을 이용하였고 분석 전 추출액 10 mL에 60% HNO₃ 30 μL를 주입하여 유기성분으로 인한 간섭을 최소화하였다.

2.3 원소성분 분석

21종의 원소성분은 X-선 형광분광법(Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer, ED-XRF, ARL QUANT[™]XEDXRF Spectrometer, Thermo. Inc., USA)을 이용하였다. 원소성분의 최종 정량 분석을 위한 에너지 강도 측정과 분석의 전 과정은 Lee *et al.* (2020b)의 방법에 준하여 수행하였으며, 원소성분의 정성 및 정량 검량은 캐나다 Micromatter사(<http://www.micromatter.com/>)의 표준필터를 이용하였다. 모든 원소성분들의 분석최저한계(method detection limit, MDL) 분석을 통하여 분석의 신뢰성을 높였으며, MDL은 저농도 시료를 7번 재분석한 분석 값의 표준편차와 자유도 n-1의 t 분포 값인 3.14를 곱하여 산정하였다. 결정된 MDL은 Si, Al, Fe, S, Na에 대해서는 10.6~16.5 ng/m³, K, Pb, Cl, Ti, Mg, Ca에 대해서는 5.5~8.4 ng/m³, 그리고 V, Cu, Se, Br, Ni, Cr, Mn, Zn, As, Ba에 대해서는 0.4~3.0 ng/m³로 나타났다. 분석된 원소성분을 이용하여 지각물질(crustal material)과 미량원소(trace metals)의 농도를 결정하였다. 지각물질의 농도는 산화물 형태의 지각원소들을 고려하여 Malm *et al.* (1996)의 방법에 의하여 산정하였다; 지각물질(μg/m³) = 2.20 [Al] + 2.49 [Si] + 1.63 [Ca] + 2.42 [Fe] + 1.94 [Ti]. 미량원소는 Na, Mg, Cl, K, V, Cr, Mn,

Ba, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Pb 농도의 합으로 산정하였다.

2.4 PM_{2.5} 광흡수 계수 평가

Aethalometer를 이용해 파장별로 측정된 PM_{2.5}의 전체 광흡수 계수($b_{abs,\lambda}$)는 식 (1)처럼 블랙카본(black carbon, BC)과 갈색탄소(brown carbon, BrC)의 광흡수 계수($b_{BC,\lambda}$ 와 $b_{BrC,\lambda}$)의 합으로 표현할 수 있다.

$$b_{abs,\lambda} = b_{BC,\lambda} + b_{BrC,\lambda} \quad (1)$$

여기에서 BC에 의하여 일어나는 광흡수($b_{BC,\lambda}$)는 880 및 950 nm에서 관찰된 에어로졸에 의한 광흡수가 모두 BC에 의해서만 발생한다고 가정하고 계산하였다(Park *et al.*, 2018). 이와 같은 가정을 기반으로 880 nm 이하 파장에서의 BC 광흡수 계수는 식 (2)를 통하여 산정하였다(Yu *et al.*, 2018).

$$b_{BC,\lambda} = \left(\frac{b_{abs,880nm} + b_{abs,950nm}}{2} \right) \times \left(\frac{\lambda}{\left(\frac{880+950}{2} \right)} \right)^{-AAE_{BC}} \quad (2)$$

여기서 BC 입자의 흡수용스트롱지수(AAE_{BC})는 1.0을 적용하였으며, 에어로졸 및 BrC 입자에 의한 AAE 값은 각각의 광흡수 계수와 파장사이의 지수관계를 이용하여 식 (3)과 같이 계산하였다.

$$AAE = \frac{\log\left(\frac{b_{abs,\lambda_1}}{b_{abs,\lambda_2}}\right)}{\log\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)} \quad (3)$$

식(3)에서 λ_1 과 λ_2 는 두 개의 기준 파장을 의미하며, $b_{abs,\lambda}$ 는 파장 λ 에서 에어로졸 입자에 의한 전체 광흡수 계수이다.

2.5 CWT 분석

CWT 모델은 수용지점의 기단을 역 추적한 후 동일 지점에서 생성된 오염물질의 농도와 결합하여 오염원 위치별 수용지점에 대한 영향을 농도 경사로 표현하

며 이를 통하여 고농도 발생에 영향을 주는 오염 지역을 추정할 수 있다(Kim *et al.*, 2020b). 따라서 본 연구에서는 측정 기간 생성된 PM_{2.5} 및 2차 이온성분(NH₄⁺, NO₃⁻ 및 SO₄²⁻)들의 오염지역을 추정하기 위하여 CWT 분석을 수행하였다. CWT 분석을 위하여 우선적으로 Global Data Assimilation (GDAS) 궤적자료(<ftp://arlftp.arlhq.noaa.gov/pub/archives/gdas1>)를 Trajstat v1.2.2.6 (Wang *et al.*, 2009)를 이용하여 추출하였다. 추출 조건은 수용 지점의 고도를 500 m로 하였으며 48시간 동안의 역궤적 경로를 매 시간마다 모사하였다. 그 후 추출된 시간별 궤적자료에 필터로 포집하여 분석한 PM_{2.5} 및 2차 이온성분들의 농도를 대응시켜 입력하였다. CWT 분석은 시간별 궤적자료 및 오염물질의 농도를 대응시켜서 분석하나 본 연구에서는 필터 기반 24시간 포집을 수행하여 시간별 농도는 24시간 평균농도와 동일하다고 가정하고 분석을 수행하였다. 시간별 분석 결과와 비교하기 위하여 측정 지점과 가장 가까운 서산시 동문동 도시대기 측정소의 시간별 PM_{2.5} 농도 자료를 이용한 분석도 수행하였으며 결과에 큰 차이는 없었다. 생성된 입력 자료는 Rstudio의 openair 패키지(Carslaw and Ropkins, 2012)로 CWT 모델을 수행하였으며 측정 기간 중 국내 PM_{2.5}의 24시간 평균 기준치인 35 µg/m³을 초과하는 날(고농도 사례로 분류)의 분석도 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 연구 기간 중 기상 요인과 PM_{2.5}의 화학적 성분들의 변화

기상 요인 및 PM_{2.5}의 화학적 성분들의 농도 변화는 고농도 기간(episode period)과 저농도 기간(non-episode period)으로 분류하여 분석하였다. 고농도 기간과 저농도 기간의 분류는 환경부에서 고시한 PM_{2.5}의 24시간 평균 기준치인 35 µg/m³를 초과하는 날을 고농도 기간으로, 그 이하의 날을 저농도 기간으로 분류하였으며 총 34회의 측정일 중 PM_{2.5} 고농도 사례

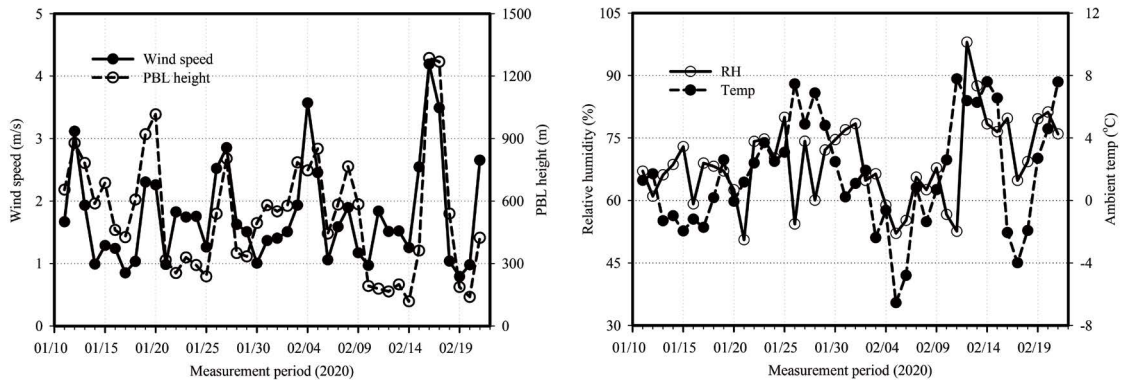


Fig. 1. Temporal variations of wind speed, PBL height, RH, and ambient temperature during the study period.

는 15회 나타났다. 그림 1은 기온, 풍속, 상대습도(relative humidity, RH), 대기경계층(planetary boundary layer, PBL) 높이의 일변화를 보여준다. 고농도 기간의 기온, 풍속, RH, PBL 높이의 일평균은 각각 3 (-2~8)°C, 1.5 (0.9~2.7) m/s, 71 (51~88)%, 390 (118~921) m였으며, 저농도 기간의 경우는 1 (-7~8)°C, 1.9 (0.8~4.2) m/s, 68 (52~98)%, 617 (166~1286) m였다. 고농도 기간의 평균 풍속과 PBL 높이는 저농도 기간에 비하여 낮았으며, 특히 PBL 높이는 약 37.8% 낮았다. 이와 같은 기상 조건은 대기오염물질의 축적과 2차 에어로졸 입자의 생성을 촉진함으로써 PM_{2.5}의 농도 증가를 가져왔을 것이다.

표 1과 그림 2에 측정 기간 PM_{2.5}의 화학적 성분들의 농도를 정리하였다. OM (organic matter)의 농도는 측정 지점 주변에서 빈번하게 발생하는 바이오매스의 소각 행위 때문에 OC에 1.8을 적용하여 산정하였다 (Turpin and Lim, 2001). 측정 기간 PM_{2.5}의 평균 농도는 36 (11~103) µg/m³이었다. OM, EC, SO₄²⁻, NO₃⁻, 그리고 NH₄⁺의 농도가 PM_{2.5}에서 차지하는 평균 비율은 각각 37.1 (20.3~51.4), 2.5 (1.2~4.3), 12.8 (6.2~23.2), 19.3 (4.9~44.5), 12.3 (8.4~17.8)%였다. 그러나 고농도 기간 동안 OM, EC, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, 지각 물질 및 미량원소의 농도는 PM_{2.5} 농도의 32.8 (20.3~48.8), 2.2 (1.2~3.7), 12.7 (7.4~23.2), 26.0 (9.3~44.5), 13.5 (9.3~17.8), 4.2 (2.3~7.8), 5.1 (2.5~6.9)%를 차지

하여 OM과 NO₃⁻의 농도 증가가 PM_{2.5}의 농도 증가의 주요 원인이었다. 반면에 저농도 기간의 PM_{2.5}는 OM의 농도 (40.5%, 27~51%) 증가에 기인하였다. 이때 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 농도는 PM_{2.5}에서 차지하는 비율이 각각 12.8 (6.2~22.6)과 14.0 (4.9~27.9)%로 큰 차이는 없었다. 그림 2에서 볼 수 있듯이, PM_{2.5}의 최고 농도가 관측된 2월 14일의 PM_{2.5} 농도는 103 µg/m³이었으며, 이때 NO₃⁻ 농도는 46.0 µg/m³로 PM_{2.5}의 44.5%를 차지하였다. 반면에, OM, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺의 농도는 PM_{2.5}의 21.1, 12.9, 16.2%를 차지하였다.

PM_{2.5} 고농도 기간 높은 기여율을 보여준 NO₃⁻의 발생원을 알아보기 위하여 NO₃⁻/SO₄²⁻의 질량 농도비를 조사하였다. 일반적으로 NO₃⁻/SO₄²⁻ 농도비는 대기 에어로졸 입자의 이동오염원과 점오염원의 상대적 기여도를 평가하기 위해 사용하며, 값이 클수록 이동오염원 (자동차 배기가스)의 영향이 커지며 1보다 작을 경우 점오염원 (석탄 연소 등)의 영향이 크다고 알려져 있다 (Wu *et al.*, 2020). 고농도와 저농도 기간의 NO₃⁻/SO₄²⁻ 질량 농도비는 평균적으로 각각 2.2 (0.7~4.4), 1.3 (0.3~4.5)이었다. 또한, PM_{2.5}의 최고 농도를 보인 2월 14일의 경우에는 3.5로 나타났다. 1보다 큰 농도비는 총 34회의 측정일 중 24회로 나타나 전체 측정 기간 중 70.6%를 차지하였다. 이러한 결과로 판단하면 측정 기간 NO₃⁻ 생성의 전구물질인 질소 산화물의 배출에는 이동오염원의 영향이 큰 것으로

Table 1. A summary of PM_{2.5} and its chemical species concentrations.

	Unit	Entire period	Episode period	Non-episode period
Observation		34	15	19
PM _{2.5}	μg/m ³	36 (11~103)	50 (37~103)	24 (11~35)
EC	μgC/m ³	0.8 (0.3~1.6)	1.0 (0.5~1.6)	0.7 (0.3~1.2)
OC	μgC/m ³	6.9 (2.1~13.7)	8.7 (4.8~13.7)	5.5 (2.1~8.5)
OM	μg/m ³	12.4 (3.9~24.6)	15.7 (8.6~24.6)	9.8 (3.9~15.4)
K ⁺	μg/m ³	0.3 (0.1~0.9)	0.4 (0.2~0.9)	0.2 (0.1~0.3)
NH ₄ ⁺	μg/m ³	4.6 (1.6~16.8)	6.8 (3.8~16.8)	2.8 (1.1~4.6)
NO ₃ ⁻	μg/m ³	8.0 (0.5~46.0)	13.5 (4.6~46.0)	3.8 (0.5~7.7)
SO ₄ ²⁻	μg/m ³	4.5 (1.6~13.3)	6.5 (3.0~13.3)	3.0 (1.6~5.6)
Cl ⁻	μg/m ³	0.7 (0.8~2.1)	1.0 (0.3~2.1)	0.6 (0.2~1.8)
Na	μg/m ³	0.18 (0.07~0.41)	0.17 (0.07~0.40)	0.18 (0.08~0.41)
Mg	μg/m ³	0.06 (0.02~0.15)	0.07 (0.03~0.15)	0.05 (0.02~0.14)
Al	μg/m ³	0.13 (0.05~0.23)	0.16 (0.08~0.23)	0.11 (0.05~0.23)
Si	μg/m ³	0.28 (0.09~0.61)	0.34 (0.19~0.61)	0.24 (0.09~0.54)
Cl	μg/m ³	1.1 (0.3~2.8)	1.4 (0.6~2.8)	0.9 (0.3~2.1)
K	μg/m ³	0.4 (0.2~1.1)	0.6 (0.3~1.1)	0.3 (0.2~0.5)
Ca	ng/m ³	63 (10~168)	77 (21~168)	51 (10~139)
Ti	ng/m ³	11 (4~30)	14 (8~30)	9 (4~18)
V	ng/m ³	0.30 (0.09~0.56)	0.36 (0.16~0.52)	0.26 (0.09~0.56)
Cr	ng/m ³	5.1 (0.4~37.3)	6.1 (1.0~34.4)	4.3 (0.3~37.3)
Mn	ng/m ³	17 (4~53)	23 (9~53)	13 (4~36)
Ba	ng/m ³	6.5 (0.3~21.1)	9.7 (2.0~21.1)	4.0 (0.3~6.9)
Fe	μg/m ³	0.19 (0.05~0.51)	0.25 (0.11~0.51)	0.14 (0.05~0.31)
Cu	ng/m ³	2.3 (0.4~8.4)	3.1 (0.9~8.4)	1.6 (0.4~3.3)
Zn	ng/m ³	43 (14~163)	61 (29~163)	29 (14~58)
As	ng/m ³	4.5 (1.5~11.5)	5.2 (1.9~11.5)	3.9 (1.5~7.4)
Se	ng/m ³	2.4 (0.5~8.8)	3.5 (1.1~8.8)	1.5 (0.5~3.2)
Br	ng/m ³	13 (5~29)	17 (8~29)	10 (5~25)
Pb	ng/m ³	28 (8~75)	33 (16~75)	23 (8~64)

추정되며, 특히 고농도 기간에 이동오염원으로부터 배출된 질소산화물이 대기화학반응을 통해 NO₃⁻가 생성된 후 PM_{2.5}의 농도 증가를 가져왔을 것이다.

3.2 탄소성분의 화학적 특성

측정 기간 동안 생성된 OC 및 WSOC의 생성 과정을 추정하기 위하여 오염원 추적자 성분들과의 상관 분석을 수행하였으며 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 추적자 성분으로는 EC (자동차 배기가스), K⁺ (바이오매스 연소), Cl⁻ (바이오매스 연소), SO₄²⁻ (2차 생성), 그리고 oxalate (2차 생성)를 사용하였다. K⁺와 Cl⁻는 식물 또는 농업폐기물과 같은 바이오매스의 연소에 의하여 배출되는 것으로 알려져 있다. OC와

WSOC 사이의 상관계수 (R²)는 0.92로 두 성분들의 배출원 또는 생성 과정이 매우 유사한 것으로 추정된다. OC와 EC, 그리고 WSOC와 EC 사이의 R²은 각각 0.71과 0.57로 자동차 배기가스가 OC의 생성에 중요한 영향을 주었을 것이다. 또한, 바이오매스 연소의 추적자인 K⁺ 및 Cl⁻와의 R²은 OC의 경우는 0.69와 0.53이었으며 WSOC는 0.80과 0.44로 바이오매스 연소 역시 측정 지점의 OC와 WSOC의 생성에 중요한 역할을 했을 것이다. 이는 측정 지점의 서~남쪽 방향에 위치한 농경지에서 농업폐기물의 소각과 인접한 목재소로부터 톱밥의 소각 행위에 의한 것으로 판단된다. 반면에, OC와 SO₄²⁻ 및 oxalate 사이의 R²는 각각 0.24와 0.36이었고, WSOC와 SO₄²⁻ 및 oxalate 사이의 R²는

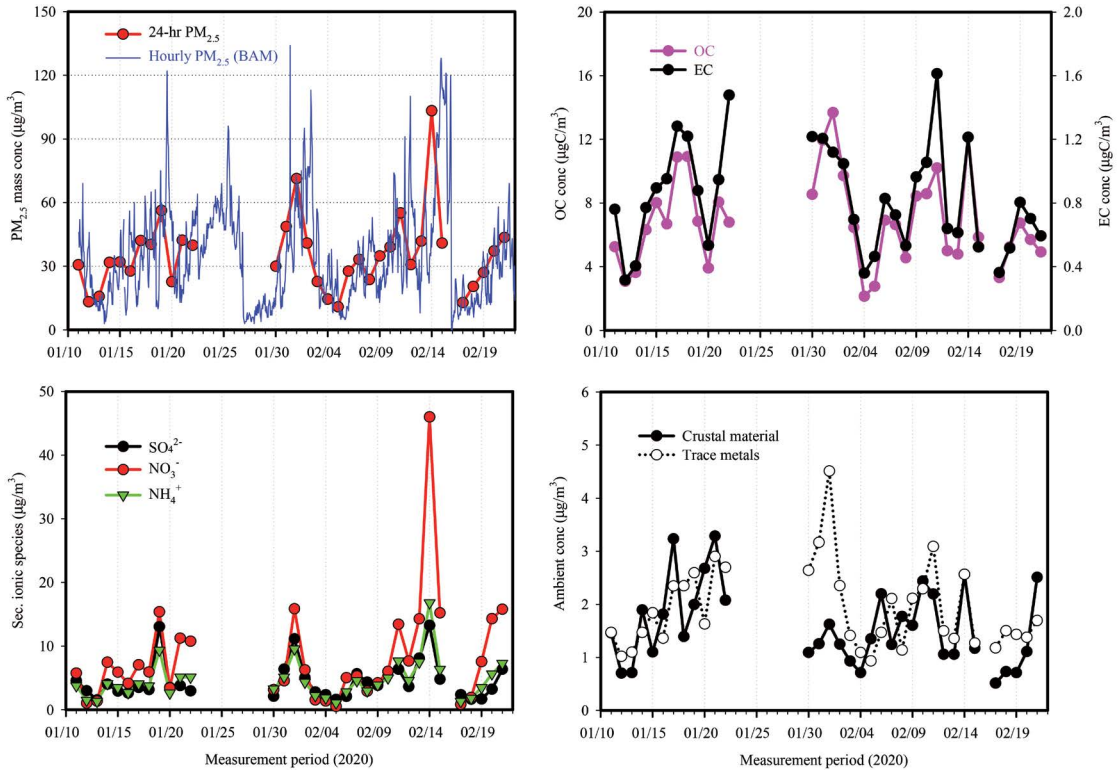


Fig. 2. Temporal profiles of PM_{2.5} and its chemical species concentrations during measurement period.

0.37과 0.46으로 자동차 배기가스와 바이오매스 연소와 같은 1차 배출원 추적자들과의 상관계수들보다는 낮았다. 이것은 서산지역에서 겨울철에 측정된 OC와 WSOC의 농도는 VOC의 대기화학반응에 의해 생성된 것보다는 자동차 배기가스와 바이오매스 연소와 같은 1차 오염원에 의해 더 크게 영향을 받았을 것이다. 논문에는 나타내진 않았지만, 고농도 기간과 저농도 기간에 보인 OC (및 WSOC)와 추적자 성분들 사이의 상관성은 다른 양상을 보였다. 고농도 기간 OC (및 WSOC)의 농도와 EC, K⁺ 및 Cl⁻ 농도 사이의 R²는 각각 0.45 (0.28), 0.67 (0.81), 0.33 (0.34)으로 바이오매스 연소 활동이 OC 농도 증가에 크게 기여하였을 것이다. 하지만, 저농도 기간의 OC (및 WSOC) 농도와 이들 추적자 성분들 사이의 R²는 각각 0.87 (0.70), 0.35 (0.42), 0.57 (0.30)로 바이오매스 연소보다는 자동차 배기가스에 의한 영향이 OC 농도 증가에 더 기여

하였을 것이다.

3.3 원소성분 특성

그림 4(a)는 원소성분의 농도를 box-and-whisker plot으로 나타낸 것이다. 또한, PM_{2.5}에 존재하는 원소 성분들의 발생원을 추적하기 위하여 농축계수(enrichment factor, EF)를 식 (4)에 의해 산정한(Chester *et al.*, 2000) 후, 그림 4(b)에 나타내었다. EF는 지각물질에 함유된 원소조성과 비교하여 특정 원소의 농축 정도를 보여줌으로써 원소성분의 자연적 또는 인위적 기원을 구별할 수 있다.

$$EF_X = (X/Al)_{air} / (X/Al)_{crust} \quad (4)$$

식 (4)에서 사용한 기준 원소는 토양입자 오염원의 전형적인 원소인 Al로 정하였다. 그리고 (X/Y)_{air}는 PM_{2.5}에 존재하는 원소와 Al의 비율이고 (X/Y)_{crust}는

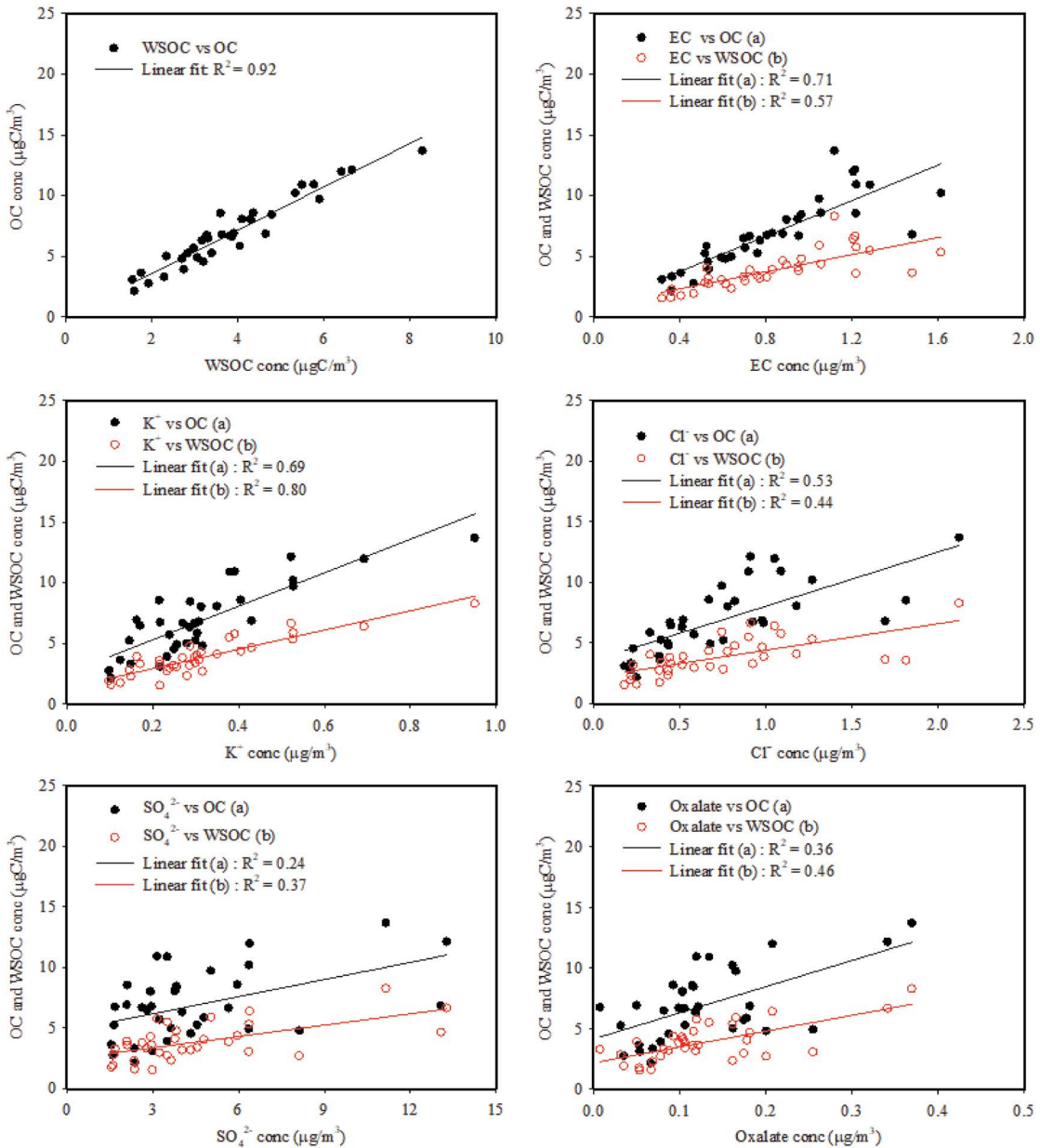


Fig. 3. Correlations of OC and WSOC with some chemical tracers during entire study period.

상부 지각 물질의 원소구성 비율로 Taylor (1964)가 제시한 자료를 활용하였다. EF가 1보다 크면 자연적 또는 인위적 오염원의 장거리 이동에 의한 영향으로 고려되며, 10보다 크면 인위적 오염원의 영향임을 나타낸다.

표 1에 나타난 바와 같이, 원소성분의 평균농도는 S, Cl, K, Si, Fe, Na, Al 순으로 높았다. S 성분의 농도는 $PM_{2.5}$ 에서 차지하는 비율은 7.6%였다. 제철산업단지가 위치하고 있는 광양에서는 S 성분의 농도($2.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$)가 다른 원소성분들보다 매우 높았으며 $PM_{2.5}$ 에

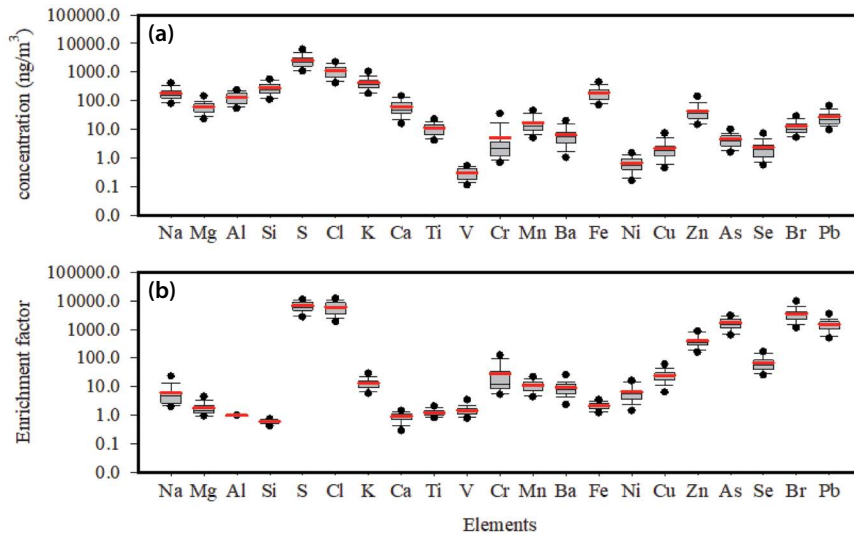


Fig. 4. Box-and-whisker plots of (a) elemental concentrations and (b) EF value. Red line in boxes indicate mean values.

서 차지하는 비율(8.9%)은 본 연구와 비슷하였다 (Kang *et al.*, 2018). 또한, Kang *et al.* (2015)의 연구에 의하면 충주시 PM_{2.5}의 원소성분 농도는 본 연구와 동일하게 S, Cl, K 순으로 높았고, S는 PM_{2.5}의 8%를 차지하였으며, 화석연료 등의 인위적 오염물질의 배출 및 바이오매스 연소의 영향이 큰 것으로 추정했다. 본 연구의 측정 지점은 태안 화력발전소의 풍하 방향에 위치하고 인접한 곳에 소규모 농공단지가 형성되어 있다. 그리고 측정 기간 동안 불법 소각 행위가 빈번하게 발생하였으며 이러한 조건들이 S, Cl, K의 농도가 높게 나타난 원인으로 판단된다.

그림 4(b)에 의하면, EF의 평균값은 S, Cl, Br, As 및 Pb 성분은 1000 이상, Zn은 100보다 크게 조사되어 이들 성분들은 인위적 오염원에 의해 배출되었을 것이다. 또한, Se, Cr, Cu, K, Ni, 그리고 Mn 성분은 10보다 크게 나타났다. 인위적인 오염원의 영향이 강한 것으로 나타난 원소성분들은 다양한 오염원에서 배출된다. 예를 들어, Cl은 석탄, 농업폐기물 등의 연소 활동으로 배출되는 인위적 오염원이며 (Liu *et al.*, 2018; Park *et al.*, 2013), As는 석탄오염원이나 제철산업에서 배출되는 주요 원소로 알려져 있다 (Dai *et al.*, 2015;

Tian *et al.*, 2010). 또한 Br과 Pb는 바이오매스 연소의 주요 화학종으로 (Richard *et al.*, 2011; Turn *et al.*, 1997), Pb는 Zn과 함께 차량 배출 오염원과의 연관이 있는 것으로 보고되고 있다 (Millando *et al.*, 2016). 제련공정에서는 As, Pb, Cu, Se, Cr, Cu, Ni, Mn 등과 같은 다양한 중금속을 배출한다 (Watson *et al.*, 2004). 이렇듯 오염원에 따라서 배출되는 원소성분은 각기 다르며 추후 높은 EF를 나타낸 원소성분들의 오염원을 명확히 하여 배출 오염원 관리 방안을 마련해야 할 것으로 보인다.

그림 5는 Fe_s의 농도와 Fe_s 용해도(%Fe_s, Fe_s/Fe), 그리고 Fe_s 농도와 SO₄²⁻, NO₃⁻ 및 K⁺ 사이의 상관성을 보여준다. 대기 에어로졸에 존재하는 Fe는 활성 산소종 (reactive oxygen species, ROS)을 형성하여 인체 건강에 악영향을 미치며 (Smith and Aust, 1997), 대기 중 황산염 생성의 촉매 역할을 한다 (Alexander *et al.*, 2009). Fe의 이런 역할들은 용해도에 크게 의존하므로 (Shi *et al.*, 2012) Fe_s의 농도 및 용해도에 관한 조사는 매우 중요하다. 일반적으로 지각 물질에서 Fe_s가 총 철에서 차지하는 비율(%Fe_s)은 1% 미만이며 (Paris *et al.*, 2010), 인위적인 발생원에서는 5~50%를 차지하

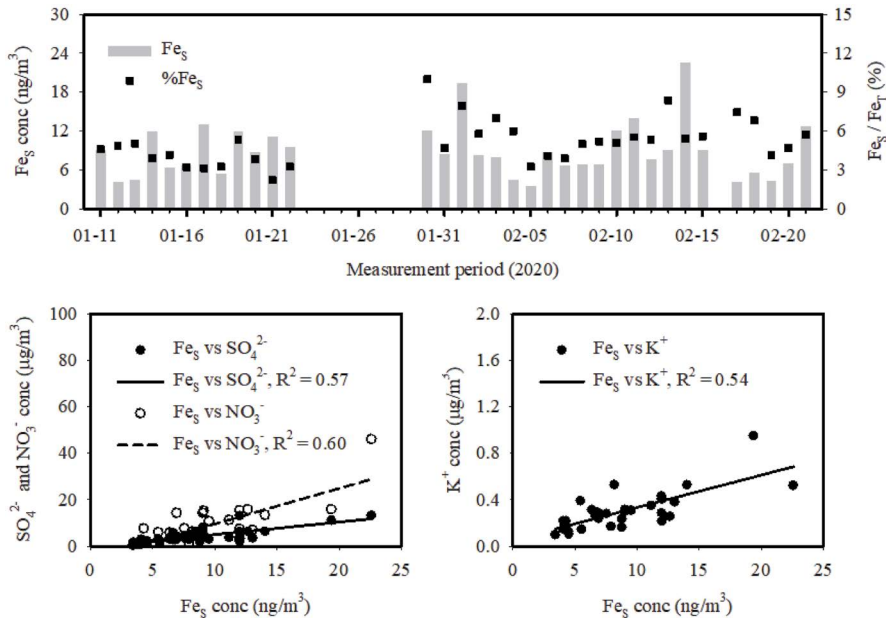


Fig. 5. Temporal variation of Fe_3 concentration, $\% \text{Fe}_3$, and relationships among Fe_3 , SO_4^{2-} , NO_3^- , and K^+ .

는 것으로 알려져 있다(Salazar *et al.*, 2020a; Petroselli *et al.*, 2018). 또한, 오일 연소, 바이오매스 연소, 토양 입자, 석탄 연소와 같은 오염원의 종류에 따라 $\% \text{Fe}_3$ 은 다르게 나타난다(Zhu *et al.*, 2020). 예를 들어, 바이오매스 연소의 영향을 받은 에어로졸에서 나타난 $\% \text{Fe}_3$ 은 2%~46%였다(Oakes *et al.*, 2012; Bowie *et al.*, 2009; Guieu *et al.*, 2005). 본 연구 기간인 겨울철에 측정된 Fe_3 의 평균농도는 8.9 (3.4~22.6) ng/m^3 이었다. Fe의 용해도인 $\% \text{Fe}_3$ 은 5.1 (2.2~10.0)%로 중국의 4개 대도시 지역(베이징, 한단, 정저우 및 항저우)에서 조사한 결과(2.7~5.0%)와 유사하였다(Zhu *et al.*, 2020). 또한, 향만이 발달하여 선박의 오일 연소 배출이 많은 홍콩에서는 23.2% (Jiang *et al.*, 2014)로 나타났다. 그리고 미국의 도시지역인 덴버와 농촌 및 도시의 혼합적인 특성을 보인 플랫폼의 경우 4.2%와 11.9% (Salazar *et al.*, 2020b), 영국의 도시 배경지역인 에든버러는 약 10%였다(Heal *et al.*, 2005). Fe의 용해도는 1차 배출원과 대기 중 산성 에어로졸 입자에 의한 화학적 변환에 의해 영향을 받는다고 알려져 있다(Zhang *et al.*,

2019; Shi *et al.*, 2015). 본 연구에서 Fe의 농도는 $\text{PM}_{2.5}$ 의 0.6 (0.3~1.2)%를 차지하였다. 이것은 본 연구에서 조사된 Fe의 용해도는 Fe의 배출원에 의한 영향보다는 다른 요인이 Fe의 용해도를 향상시키는 데 역할을 했을 것으로 판단하였다. 따라서 Fe_3 의 농도와 SO_4^{2-} , NO_3^- 및 K^+ 사이의 상관성(R^2)을 조사하였으며, 이들은 각각 0.57, 0.60, 0.54로 각 성분들과 상관성을 보였다. Fe_3 의 농도와 SO_4^{2-} 및 NO_3^- 와의 높은 상관성은 대기 중 두 산성 에어로졸 성분이 Fe 성분의 용해도를 증가시키는 데 일정 부분 기여했을 것으로 추정한다. 이전의 연구에 의하면 두 성분으로 인하여 낮아진 pH는 Fe의 용해도를 증가시키는 것으로 알려졌다(Zhu *et al.*, 2020; Wu *et al.*, 2019). 또한, Fe_3 의 농도와 K^+ 와의 상관성은 Fe_3 의 생성에 바이오매스 연소의 영향이 존재한다는 것을 보여준다.

3.4 $\text{PM}_{2.5}$ 의 광흡수 특성

그림 6은 (a) 370 nm에서 측정된 에어로졸, BC 및 BrC 입자에 의한 광흡수 계수의 일변화, (b) 에어로졸

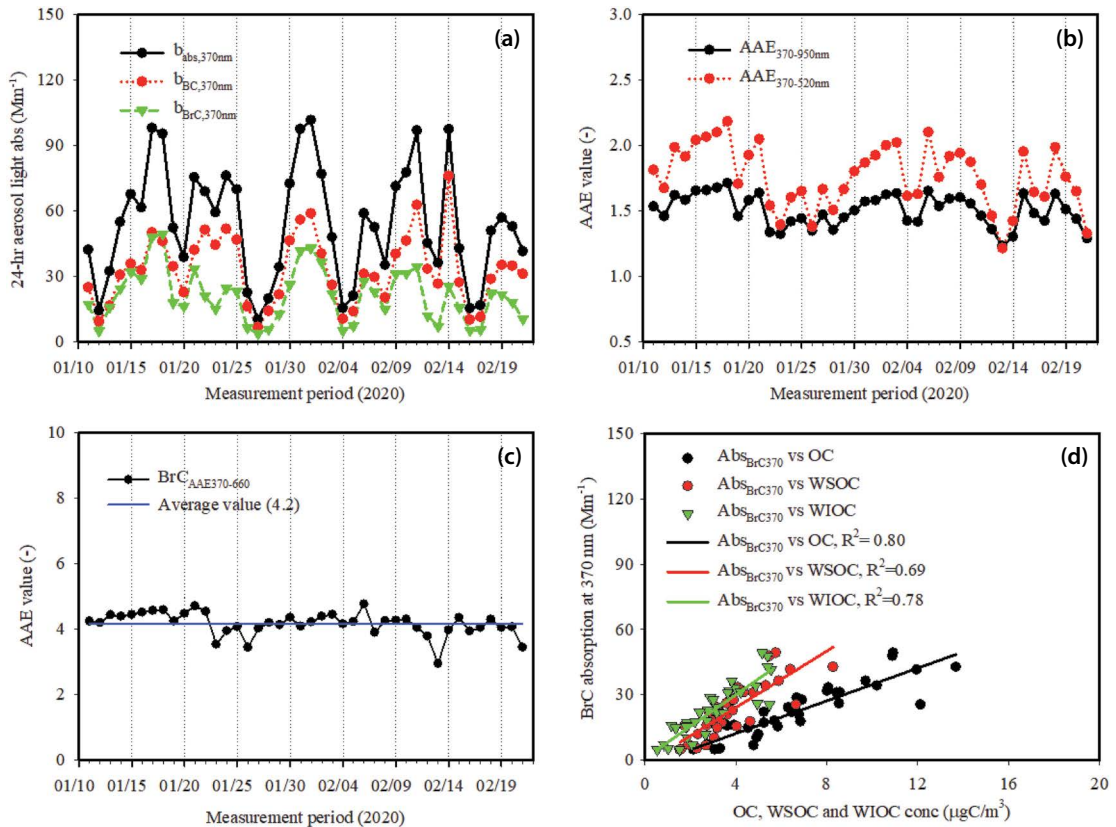


Fig. 6. Temporal variations of (a) light absorptions of aerosol, BC, and BrC particles at wavelength of 370 nm, (b) AAE values, (c) BrC $\text{AAE}_{370-660}$ values, and (d) regression relationships of BrC absorption at 370 nm with OC, WSOC, and WIOC concentrations.

입자의 $\text{AAE}_{370-950}$ (370~950 nm) 및 $\text{AAE}_{370-520}$ (370~520 nm), (c) BrC의 $\text{AAE}_{370-660}$ (370~660 nm), (d) 370 nm에서 BrC에 의한 광흡수 계수와 탄소성분들 사이의 상관성을 보여준다. 370 nm의 파장에서 에어로졸 입자, BC 및 BrC의 광흡수 계수의 24시간 평균값은 각각 54 (10~101), 33 (7~76), 21 (4~49) Mm^{-1} 이었다. 370 nm의 파장에서 에어로졸 입자는 1월 17일, 2월 1일, 2월 11일 및 2월 14일에 총 4번의 피크가 나타났으며, 이때 24시간 평균 광흡수 계수는 98, 101, 97, 97 Mm^{-1} 로 측정되었다. 동일한 날에 측정된 24시간 평균 $\text{PM}_{2.5}$ 농도는 각각 42, 71, 55, 103 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 높은 수준이었다. 에어로졸 입자의 $\text{AAE}_{370-950}$ 와 $\text{AAE}_{370-520}$ 의 평균값은 각각 1.5 (1.2~1.7)와 1.8

(1.2~2.2)로 연구 기간 중 바이오매스 연소에 의한 영향으로 2에 가까운 값을 보여주었다. Kirchstetter *et al.* (2004)에 의하면 자동차 배기가스에 의하여 배출된 BC의 AAE는 약 1.0이고 바이오매스 연소로 배출된 유기 에어로졸의 경우 약 2.0이었다. $\text{AAE}_{370-520}$ 이 $\text{AAE}_{370-950}$ 보다 큰 원인은 바이오매스 연소에 의하여 배출된 humic-like substances (HULIS)와 같은 유기 물질들은 자외선 또는 근자외선 파장에서 빛을 더 효율적으로 흡수하기 때문이다 (Zhang *et al.*, 2017). Yu *et al.* (2018)의 광주광역시 도심 지역 연구 결과에 의하면 $\text{AAE}_{370-950}$ 및 $\text{AAE}_{370-520}$ 는 겨울에 1.35와 1.68이었으며 여름에 1.10과 1.19로 조사되었다. 특히, 여름에 나타난 $\text{AAE}_{370-950}$ 및 $\text{AAE}_{370-520}$ 값들의 차이가 거

올보다 크지 않은 것은 여름에는 바이오매스 연소에 의한 영향이 미미하기 때문이다.

측정 기간 중 370 nm에서 에어로졸 입자에 의한 전체 광흡수 중 BrC 입자에 의한 광흡수 기여율의 평균 값은 36 (18~48)%로 나타났다. 이러한 결과는 그리스 아테나의 겨울에 나타난 34%와 비슷하였다(Liakakou *et al.*, 2020). 동일 연구에서 여름에 보인 기여율은 18.5%였으며 겨울에 더 높게 나타난 370 nm에서의 BrC의 기여율은 난방을 위한 바이오매스 연소에 의하여 생성된 BrC에 의한 것으로 추정하였다. 370 nm에서 에어로졸 입자의 광흡수 계수의 피크가 나타난 1월 17일, 2월 1일, 2월 11일 및 2월 14일은 370 nm에서 에어로졸 입자에 의한 전체 광흡수 중 BrC 입자에 의한 광흡수 기여율은 각각 46, 40, 34, 24%로 기여율이 다르게 나타났다. 1월 17일은 BrC 입자에 의한 광흡수 기여도가 우세하였으나, PM_{2.5} 농도가 가장 높은 2월 14일은 BC 입자의 기여도가 높았다. 이러한 결과는 370 nm 파장에서 나타나는 에어로졸 입자의 광흡수 계수가 높더라도 광흡수를 일으키는 주요 성분이 다르다는 것을 보여준다. 또한, 1월 17일, 2월 1일, 2월 11일, 2월 14일에 370~520 nm의 파장 사이에서 평가한 에어로졸 입자의 24시간 평균 AAE₃₇₀₋₅₂₀ 값은 각각 2.10, 1.92, 1.70, 1.42로 BrC의 기여율이 높을수록 AAE₃₇₀₋₅₂₀ 값도 증가하였다.

연구 기간 나타난 BrC의 24시간 평균 AAE₃₇₀₋₆₆₀은 4.2 (2.9~4.8)이었으며 이전의 연구에서 알려진 도시와 시골지역 또는 바이오매스 연소에서 배출된 수용성 BrC의 AAE₃₇₀₋₆₆₀보다 낮은 결과이다(Park *et al.*, 2018; Fan *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2016). 이는 수용성 유기 입자 외에도 불용성 유기 입자에 의한 빛의 흡수가 포함된 결과로 볼 수 있으며 370 nm 파장에서 평가한 BrC에 의한 광흡수 계수 ($b_{BrC,370nm}$)와 OC, WSOC 및 WIOC (water insoluble organic carbon) 농도 사이의 상관성 분석 결과는 이를 뒷받침한다. 370 nm 파장에서 평가한 BrC에 의한 광흡수 계수는 OC, WSOC 및 WIOC와 각각 0.80, 0.69, 0.78의 R²를 보였으며, 이는 BrC에 의한 광흡수는 수용성 및 불용성 유

기물질 모두에서 이루어졌음을 보여준다.

3.5 PM_{2.5} 및 2차 이온성분들의 CWT 분석

그림 7은 측정 기간의 PM_{2.5}와 2차 이온성분들(SO₄²⁻, NO₃⁻ 및 NH₄⁺)의 농도에 영향을 미친 오염지역을 추정하기 위하여 분석한 CWT 해석 결과이며, 고농도 기간과 저농도 기간으로 분류하여 분석하였다.

PM_{2.5} 저농도 기간에는 모든 성분들에서 오염원 추정 지역으로 황해상과 남해상에서 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이를 알아보기 위하여 기단의 유입 경로를 확인하였으며 저농도 기간 중국으로부터 시작된 기단의 유입 경로 중 대다수가 황해 및 남해를 경유하여 유입되는 것을 확인하였다(논문에 나타내지 않음). CWT는 기단의 경로가 중복될수록 오염물질의 농도에 가중치가 적용되며 큰 오염원이 없는 해상에서 나타난 이러한 결과는 기단의 유입 경로로 인한 것으로 판단된다. 저농도 기간 PM_{2.5}의 오염원 추정 지역은 측정 지점 주변과 수도권을 포함한 한반도 북서부 지역과 중국의 베이징시와 허베이성 전 지역 및 산둥성으로 나타났으며 농도 범위를 살펴보면 국지적인 영향이 더 강한 것으로 추정된다. 고농도 기간에는 중국 북동부 전역과 한반도 서부 지역에서 광범위하게 나타난 오염원 추정 지역이 한반도 중부 내륙과 경기도 북부 지역, 중국의 산둥반도 북부 해상으로 범위가 좁아졌다.

NH₄⁺ 및 NO₃⁻는 저농도 기간에는 오염원 추정 지역이 PM_{2.5}와 비교하여 측정 지점을 포함한 한반도 서부에 집중되어 국지적인 영향이 강한 것으로 보이며, 고농도 기간에는 두 성분 모두 PM_{2.5}와 비슷한 오염원 추정 지역을 보였다. 특히, NO₃⁻는 다른 성분들과 비교하여 모든 기간에 한반도 외부에서 오염원 추정 지역이 뚜렷하게 나타나지 않고 국지적인 범위에서 오염원 추정 지역이 나타났다. 이러한 결과는 앞서 추정된 NO₃⁻의 생성 과정인 이동오염원으로부터 배출되어 대기 중에 축적되었다는 것을 뒷받침한다.

SO₄²⁻의 경우 저농도 기간에는 PM_{2.5}와 비슷한 영

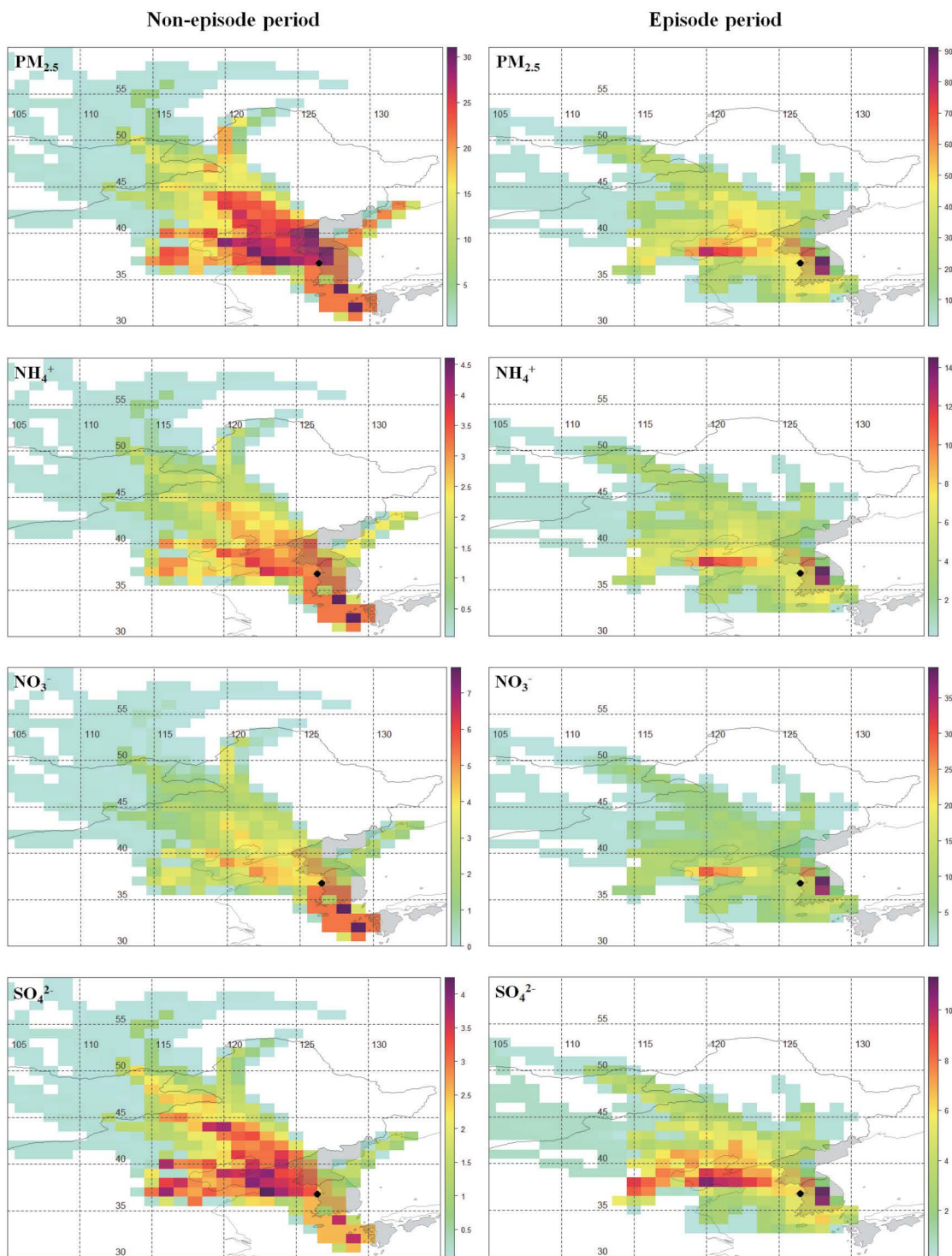


Fig. 7. CWT results of PM_{2.5} and secondary ion components during typical period and high pollution period.

역에서 오염원 추정 지역이 나타났지만 국지적인 영향보다는 국외 유입의 영향이 더 강한 것으로 보인다. 이는 국외 유입보다는 국지적인 영향이 더 강한 것으로 추정되는 다른 2차 이온성분들과도 다른 결과이다. $PM_{2.5}$ 와 마찬가지로 중국 허베이성 전 지역이 오염원 추정 지역으로 보이나 $PM_{2.5}$ 와 비교하면 허베이성 서쪽에 위치한 스자좡(Shijiazhuang)시 부근 지역이 SO_4^{2-} 오염원 추정 지역으로 더 강하게 나타났다. 고농도 기간에도 스자좡시 주변 지역이 오염원 추정 지역이며 스자좡시는 석탄 광산의 개발과 함께 성장한 공업도시로 높은 석탄 소비율과 대기오염물질의 배출이 심한 산업들이 존재하는 곳이다. Huang *et al.* (2017)의 연구에 의하면 스자좡시의 겨울철 PM_1 을 구성하는 화학적 성분 중 organic aerosol (OA) 및 SO_4^{2-} 의 기여율이 각각 50%, 21%로 다른 성분들보다 높았으며, OA를 다섯 가지 오염원(차량 배출, 요리, 바이오매스 연소, 석탄 연소, 산화)으로 구분하여 분석한 결과 석탄 연소 OA의 기여율이 27%로 가장 높았다. 또한, Huang *et al.* (2017)은 겨울철 스자좡시의 $PM_{2.5}$ 는 석탄 연소에 의한 생성이 매우 우세하다고 하였다.

정리하면, CWT 분석에 의하면 저농도 기간과 고농도 기간에 생성된 $PM_{2.5}$ 및 2차 이온성분들의 오염원 추정 지역은 기간과 성분에 따라 다르게 나타났다. 저농도 기간의 $PM_{2.5}$ 와 SO_4^{2-} 는 국외 유입의 영향과 국지적 영향이 모두 나타나는 것으로 보이지만 $PM_{2.5}$ 의 경우 국지적 영향, SO_4^{2-} 는 국외 유입의 영향이 좀 더 강한 것으로 추정된다. NH_4^+ 및 NO_3^- 는 저농도 기간에는 국지적인 영향이 더 강한 것으로 추정되며, 고농도 기간에는 국외 유입 영향과 국지적인 영향이 모두 나타나는 것으로 나타났다.

4. 결 론

충남 서산에서 2020년 1월 11일~2월 21일 사이에 24시간 기준 $PM_{2.5}$ 를 채취하여 이들의 화학적 성분과

광흡수 특성을 알아보고 오염원 발생 지역을 추정하였다. $PM_{2.5}$ 고농도 기간 중 $PM_{2.5}$ 의 농도 증가는 이동 오염원으로부터 생성된 NO_3^- 의 영향이 큰 것으로 조사되었다. 평균적으로 $PM_{2.5}$ 의 37%를 차지한 OC 입자는 대기 중 2차 생성보다는 자동차 배기가스와 바이오매스 연소와 같은 1차 오염원의 영향을 더 크게 받았다. 연구 기간 생성된 Fe_s 는 산성 에어로졸 성분인 SO_4^{2-} 및 NO_3^- 로 인한 Fe의 용해도 증가가 일부분 기여하였으며, 바이오매스 연소의 영향도 존재한 것으로 추정된다.

연구 기간 중 에어로졸 입자의 광흡수 계수의 피크가 관측된 날(4회)에 광흡수를 일으키는 주요 성분(BC 또는 BrC)에는 차이가 존재했다. BrC의 24시간 평균 $AAE_{370-660}$ 값은 4.2 (2.9~4.8)였다. 이는 수용성 및 불용성 유기 입자 모두에 의한 빛의 흡수가 포함된 결과로 BrC에 의한 광흡수 계수와 OC, WSOC 및 WIOC 농도 사이의 상관 분석($R^2=0.69\sim0.80$)을 통하여 확인하였다.

24시간 $PM_{2.5}$ 와 2차 이온성분들(NH_4^+ , NO_3^- 및 SO_4^{2-})의 평균농도를 이용한 CWT 분석 결과에 의하면, 저농도 기간의 $PM_{2.5}$, NH_4^+ 및 NO_3^- 는 국지적 영향이 더 우세하였고 SO_4^{2-} 는 국외 유입 영향이 더 우세하였다. 고농도 기간의 $PM_{2.5}$ 및 2차 이온성분들은 국지적 영향과 국외 유입 영향이 모두 나타났다. 특히, SO_4^{2-} 는 다른 성분들에서는 보이지 않은 중국 동부 내륙에 위치한 스자좡시 부근이 오염원 추정 지역으로 강하게 나타났다.

연구 기간 동안 서산시의 $PM_{2.5}$ 는 이동오염원으로부터 배출된 OC와 2차 생성된 NO_3^- 의 축적 및 국외에서 유입된 오염물질(e.g., SO_4^{2-})과 측정 지점 인근에서 발생한 불법 소각으로 인한 바이오매스 연소(OC)에 의해 크게 영향을 받은 것으로 확인하였다. 그러나 해당 지점에서 이들 성분들로 이루어져 있는 $PM_{2.5}$ 를 적절히 관리하기 위해서는 PMF 등의 수용모델을 통한 오염원의 확인과 정량적인 기여도의 평가가 이루어져야 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2020년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단-기후변화대응 기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2019M1A2A2103 953). 또한 국립환경과학원 연구과제 권역별대기환경 연구소 운영(NIER-2021-03-03-001)에 의거하여 과제의 원활한 수행에 장소를 제공해준 충청권 대기환경 연구소에 감사드립니다.

References

- Alexander, B., Park, R.J., Jacob, D.J., Gong, S. (2009) Transition metal-catalyzed oxidation of atmospheric sulfur: Global implications for the sulfur budget, *Journal of Geophysical Research*, 114(D2), D02309. <https://doi.org/10.1029/2008JD010486>
- Bowie, A.R., Lannuzel, D., Remenyi, T.A., Wagener, T., Lam, P.J., Boyd, P.W., Guieu, C., Townsend, A.T., Trull, T.W. (2009) Biogeochemical iron budgets of the Southern Ocean south of Australia: Decoupling of iron and nutrient cycles in the subantarctic zone by the summertime supply, *Global Biogeochemical Cycles*, 23(4), GB4034. <https://doi.org/10.1029/2009GB003500>
- Carlslaw, D.C., Ropkins, K. (2012) Openair - An R package for air quality data analysis, *Environmental Modelling & Software*, 27-28, 52-61. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2011.09.008>
- Chester, R., Nimmo, M., Fones, G.R., Keyse, S., Zhang, Z. (2000) Trace metal chemistry of particulate aerosols from the UK mainland coastal rim of the NE Irish sea, *Atmospheric Environment*, 34(6), 949-958. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00234-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00234-4)
- Dai, Q.-L., Bi, X.-H., Wu, J.-H., Zhang, Y.-F., Wang, J., Xu, H., Yao, L., Jiao, L., Feng, Y.-C. (2015) Characterization and source identification of heavy metals in ambient PM₁₀ and PM_{2.5} in an integrated iron and steel industry zone compared with a background site, *Aerosol and Air Quality Research*, 15(3), 875-887. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2014.09.0226>
- Fan, X., Wei, S., Zhu, M., Song, J., Peng, P. (2016) Comprehensive characterization of humic-like substances in smoke PM_{2.5} emitted from the combustion of biomass materials and fossil fuels, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(20), 13321-13340. <https://doi.org/10.5194/acp-16-13321-2016>
- Guieu, C., Bonnet, S., Wagener, T., Löye-Pilot, M.-D. (2005) Biomass burning as a source of dissolved iron to the open ocean?, *Geophysical Research Letters*, 32(19), L19608. <https://doi.org/10.1029/2005GL022962>
- Ham, J., Lee, H.-J., Cha, J.-W., Ryoo, S.-B. (2017) Potential source of PM₁₀, PM_{2.5}, and OC and EC in Seoul during spring 2016, *Atmosphere, Korean Meteorological Society*, 27(1), 41-54. <https://doi.org/10.14191/Atmos.2017.27.1.041>
- Heal, M.R., Hibbs, L.R., Agius, R.M., Beverland, I.J. (2005) Total and water-soluble trace metal content of urban background PM₁₀, PM_{2.5} and black smoke in Edinburgh, UK, *Atmospheric Environment*, 39(8), 1417-1430. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.11.026>
- Huang, X., Liu, Z., Liu, J., Hu, B., Wen, T., Tang, G., Zhang, J., Wu, F., Ji, D., Wang, L., Wang, Y. (2017) Chemical characterization and source identification of PM_{2.5} at multiple sites in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(21), 12941-12962. <https://doi.org/10.5194/acp-17-12941-2017>
- Jiang, S.Y.N., Yang, F., Chan, K.L., Ning, Z. (2014) Water solubility of metals in coarse PM and PM_{2.5} in typical urban environment in Hong Kong, *Atmospheric Pollution Research*, 5(2), 236-244. <https://doi.org/10.5094/APR.2014.029>
- Ju, S., Yu, G.-H., Park, S., Lee, J.Y., Lee, S., Jee, J., Lee, K., Lee, M. (2020) Pollution characteristics of PM_{2.5} measured during fall at a Seosan site in Chung-cheong province, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(3), 329-345, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.3.329>
- Kang, B.-W., Lee, H.S. (2015) Source apportionment of fine particulate matter (PM_{2.5}) in the Chungju city, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(5), 437-448, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2015.31.5.437>
- Kang, B.-W., Jeon, J.-M., Lee, H.-S. (2018) The characteristics of PM_{2.5} and trace elements in the Vicinity of steel industrial complex, *Journal of Korean Society for Environmental Technology*, 19(1), 18-29, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.26511/JKSET.19.1.3>
- Kim, E., Kim, H.C., Kim, B.-U., Kim, S. (2019) PM_{2.5} simulations for the seoul metropolitan area: (VI) Estimating influence of sectoral emissions from Chungcheongnam-do, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 35(2), 226-248, (in Korean with English

- abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2019.35.2.226>
- Kim, H., Kim, J.Y., Jin, H.C., Lee, J.Y., Lee, S.P. (2016) Seasonal variations in the light-absorbing properties of water-soluble and insoluble organic aerosols in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 129, 234-242. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.01.042>
- Kim, J.-A., Lim, S., Shang, X., Lee, M. (2020b) Characteristics of PM_{2.5} chemical composition and high-concentration episodes observed in Jeju from 2013 to 2016, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(3), 388-403, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.3.388>
- Kim, J.B., Yoon, S.H., Lee, S.S., Kim, K.H., Noh, S., Bae, G.-N. (2020a) Spatiol and temporal distributions of PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations in Chungcheongnam-do, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(4), 464-481, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.4.464>
- Kim, S., Kim, O., Kim, B.-U., Kim, H.C. (2017) Impact of Emissions from Major Point Sources in Chungcheongnam-do on Surface Fine Particulate Matter Concentration in the Surrounding Area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 33(2), 159-173, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2017.33.2.159>
- Kirchstetter, T.W., Novakov, T., Hobbs, P.V. (2004) Evidence that spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon, *Journal of Geophysical Research*, 109(D21), D21208. <https://doi.org/10.1029/2004JD004999>
- Lee, B.-J., Park, S.-S. (2019) Temporal and spatial variabilities of concentrations of criteria air pollutants during early summer in 2018 in South Chungcheong province, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 35(2), 265-281, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2019.35.2.265>
- Lee, B.-J., Son, S.-C., Yu, G.-H., Ju, S., Park, S., Lee, S. (2020a) A study on oxidative potential of fine particles measured at an urban site and a rural site, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(6), 727-741, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.6.727>
- Lee, Y., Song, M., Kim, E., Oh, S.-H., Park, C., Choi, W., Lee, T., Shon, Z.-H., Bae, M.-S. (2020b) Source identification of PM_{2.5} major elemental components at the harbor industrial area in Busan - Comparison of trace elemental concentrations using two XRFs, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(2), 216-227, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.2.216>
- Liakakou, E., Kaskaoutis, D.G., Grivas, G., Stavroulas, I., Tsagkaraki, M., Paraskevopoulou, D., Bougiatioti, A., Dumka, U.C., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N. (2020) Long-term brown carbon spectral characteristics in a Mediterranean city (Athens), *Science of Total Environment*, 708, 135019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135019>
- Liu, K., Ren, J. (2020) Seasonal characteristics of PM_{2.5} and its chemical species in the northern rural China, *Atmospheric Pollution Research*, 11(11), 1891-1901. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.08.005>
- Liu, Z., Gao, W., Yu, Y., Hu, B., Xin, J., Sun, Y., Wang, L., Wang, G., Bi, X., Zhang, G., Xu, H., Cong, Z., He, J., Xu, J., Wang, Y. (2018) Characteristics of PM_{2.5} mass concentrations and chemical species in urban and background area of China: emerging results from the CARE-China network, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 8849-8871. <https://doi.org/10.5194/acp-18-8849-2018>
- Ly, B.-T., Matsumi, Y., Vu, T.V., Sekiguchi, K., Nguyen, T.-T., Pham, C.-T., Nghiem, T.-D., Ngo, I.-H., Kurotsuchi, Y., Nguyen, T.-H., Nakayama, T. (2021) The effects of meteorological conditions and long-range transport on PM_{2.5} levels in Hanoi revealed from multi-site measurement using compact sensors and machine learning approach, *Journal of Aerosol Science*, 152, 105716. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2020.105716>
- Malm, W.C., Molenaar, J.V., Eldred, R.A., Sisler, J.F. (1996) Examining the relationship among atmospheric aerosols and light scattering and extinction in the Grand Canyon area, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101(D14), 19251-19265. <https://doi.org/10.1029/96jd00552>
- Oakes, M., Ingall, E., Lai, B., Shafer, M.M., Hays, M.D., Liu, Z.G., Russell, A.G., Weber, R.J. (2012) Iron solubility related to particle sulfur content in source emission and ambient fine particles, *Environmental Science & Technology*, 46(12), 6637-6644. <https://doi.org/10.1021/es300701c>
- Park, J., Ryoo, J., Jee, J., Song, M. (2020) Origins and distributions of atmospheric ammonia in Jeonju during 2019~2020, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(2), 262-274. <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.2.262>
- Park, S.-S., Schauer, J.J., Cho, S.-Y. (2013) Sources and their contribution to two water-soluble organic carbon fractions at a roadway site, *Atmospheric Environment*, 77, 348-

357. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.05.032>
- Park, S., Son, S.-C., Lee, S. (2018) Characterization, sources, and light absorption of fine organic aerosols during summer and winter at an urban site, *Atmospheric Research*, 213, 370-380. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2018.06.017>
- Paris, R., Desboeufs, K.V., Formenti, P., Nava, S., Chou, C. (2010) Chemical Characterisation of iron in dust and biomass burning aerosol during AMMA-SOP0/DABEX: implication for iron solubility, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(9), 4273-4282. <https://doi.org/10.5194/acp-10-4273-2010>
- Petroselli, C., Moroni, B., Crocchianti, S., Selvaggi, R., Vivani, R., Soggia, F. (2018) Iron speciation of natural and anthropogenic dust by spectroscopic and chemical methods, *Atmosphere*, 10(1), 8. <https://doi.org/10.3390/atmos10010008>
- Richard, A., Gianini, M.F.D., Mohr, C., Furger, M., Bukowiecki, N., Minguillón, M.C., Lienemann, P., Flechsig, U., Appel, K., DeCarlo, P.F., Heringa, M.F., Chirico, R., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H. (2011) Source apportionment of size and time resolved trace elements and organic aerosols from an urban courtyard site in Switzerland, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(17), 8945-8963. <https://doi.org/10.5194/acp-11-8945-2011>
- Salazar, J.R., Cartledge, B.T., Haynes, J.P., York-Marini, R., Robinson, A.L., Drozd, G.T., Goldstein, A.H., Fakra, S.C., Majestic, B.J. (2020a) Water-soluble iron emitted from vehicle exhaust is linked to primary speciated organic compounds, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(3), 1849-1860. <https://doi.org/10.5194/acp-20-1849-2020>
- Salazar, J.R., Pfothner, D.J., Leresche, F., Rosario-Ortiz, F.L., Hannigan, M.P., Fakra, S.C., Majestic, B.J. (2020b) Iron speciation in PM_{2.5} from urban, agriculture, and mixed environments in Colorado, USA, *Earth and Space Science*, 7(10), e2020EA001262. <https://doi.org/10.1029/2020EA001262>
- Shi, Z., Krom, M.D., Bonneville, S., Benning, L.G. (2015) Atmospheric processing outside clouds increases soluble iron in mineral dust, *Environmental Science & Technology*, 49(3), 1472-1477. <https://doi.org/10.1021/es504623x>
- Shi, Z., Krom, M.D., Jickells, T.D., Bonneville, S., Carslaw, K.S., Mihailopoulos, N., Baker, A.R., Benning, L.G. (2012) Impact on iron solubility in the mineral dust by processes in the source region and the atmosphere: A review, *Aeolian Research*, 5, 21-42. <https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2012.03.001>
- Shin, J.-H., Kim, Y.-M., Park, C.-W., Ahn, J.-J., Yu, H.-N., Kim, J.-S., Jeong, G.-H., Choi, J.-H. (2021) Study on the characteristics of PM_{2.5} components from emission sources in Chungcheongnam-do, *Journal of Environmental Analysis, Health and Toxicology*, 24(1), 26-34, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.36278/jeaht.24.1.26>
- Smith, K.R., Aust, A.E. (1997) Mobilization of iron from urban particulates leads to generation of reactive oxygen species in vitro and induction of ferritin synthesis in human lung epithelial cells, *Chemical Research in Toxicology*, 10(7), 828-834. <https://doi.org/10.1021/tx960164m>
- Son, S.-C., Park, S., Bae, M., Kim, S.T. (2020) A study on characteristics of high PM_{2.5} pollution observed around large-scale stationary sources in Chungcheongnam-do province, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(5), 669-687, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.5.669>
- Taylor, S.R. (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28(8), 1273-1285. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(64\)90129-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(64)90129-2)
- Tian, H.Z., Wang, Y., Xue, Z.G., Cheng, K., Qu, Y.P., Chai, F.H., Hao, J.M. (2010) Trend and characteristics of atmospheric emissions of Hg, As, and Se from coal combustion in China, 1980-2007, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(23), 11905-11919. <https://doi.org/10.5194/acp-10-11905-2010>
- Turpin, B.J., Lim, H.-J. (2001) Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass, *Aerosol Science and Technology*, 35(1), 602-610. <https://doi.org/10.1080/02786820152051454>
- Turn, S.Q., Jenkins, B.M., Chow, J.C., Pritchett, L.C. (1997) Elemental characterization of particulate matter emitted from biomass burning: Wind tunnel derived source profiles for herbaceous and wood fuels, *Journal of Geophysical Research*, 102(D3), 3683-3699. <https://doi.org/10.1029/96JD02979>
- Wang, Y.Q., Zhang, W.Y., Draxler, R.R. (2009) TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data, *Environmental Modelling & Software*, 24(8), 938-939. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2009.01.004>
- Watson, J., Chow, J., Fujita, E. (2004) Protocol for Applying and Validating the CMB Model for PM_{2.5} and VOC. US

- Environmental Protection Agency.
- Wu, L., Luo, X.-S., Li, H., Cang, L., Yang, J., Yang, J., Zhao, Z., Tang, M. (2019) Seasonal levels, sources, and health risks of heavy metals in atmospheric PM_{2.5} from four functional areas of Nanjing city, Eastern China, *Atmosphere*, 10(7), 419. <https://doi.org/10.3390/atmos10070419>
- Wu, X., Chen, B., Wen, T., Habib, A., Shi, G. (2020) Concentrations and chemical compositions of PM₁₀ during hazy and non-hazy days in Beijing, *Journal of Environmental Sciences*, 87, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.03.021>
- Yu, G.-H., Cho, S.-Y., Bae, M.-S., Lee, K.-H., Park, S.-S. (2015) Investigation of PM_{2.5} pollution episodes in Gwangju, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(3), 269-286, <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2015.31.3.269>
- Yu, G.-H., Yu, J.-M., Park, S.-S. (2018) 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). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.2.207>
- Zhang, C., Ito, A., Shi, Z., Aita, M.-N., Yao, X., Chu, Q., Shi, J., Gong, X., Gao, H. (2019) Fertilization of the Northwest Pacific Ocean by East Asia air pollutants, *Global Biogeochemical Cycles*, 33(6), 690-702. <https://doi.org/10.1029/2018GB006146>
- Zhang, K.M., Allen, G., Yang, B., Chen, G., Gu, J., Schwab, J., Felton, D., Rattigan, O. (2017) Joint measurements of PM_{2.5} and light-absorptive PM in woodsmoke-dominated ambient and plume environments, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(18), 11441-11452. <https://doi.org/10.5194/acp-17-11441-2017>
- Zhu, Y., Li, W., Lin, Q., Yuan, Q., Liu, L., Zhang, J., Zhang, Y., Shao, L., Niu, H., Yang, S., Shi, Z. (2020) Iron solubility in fine particles associated with secondary acidic aerosols in east China, *Environmental Pollution*, 264, 114769. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114769>

Authors Information

- 손세창 (전남대학교 환경에너지공학과 박사과정)
 주서령 (전남대학교 환경에너지공학과 석사졸업)
 이광열 (국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과 환경연구사)
 박승식 (전남대학교 환경에너지공학과 교수)