

논문

광주 도심지점에서 늦가을 PM_{2.5}/PM₁₀의 변화에 의한 2차 무기염 성분들의 축적모드 크기분포 변화

Investigation on Change in Accumulation Mode Size Distributions of Secondary Inorganic Salts with PM_{2.5}/PM₁₀ during Late Fall at an Urban Site in Gwangju

박승식*

전남대학교 환경에너지공학과

Seungshik Park*

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

접수일 2022년 7월 23일

수정일 2022년 8월 6일

채택일 2022년 8월 8일

Received 23 July 2022

Revised 6 August 2022

Accepted 8 August 2022

*Corresponding author

Tel : +82-(0)62-530-1863

E-mail : park8162@chonnamackr

Abstract In this study, size-resolved measurements of ambient particulate matter (PM) were conducted during late fall at an urban site in Gwangju, Korea, to examine change in accumulation mode size distributions of the ambient PM. The size distributions of ambient PM and its secondary inorganic species were classified into two groups based on the PM_{2.5}/PM₁₀ observed at an air pollution monitoring station close to the study site. Measurement period corresponding to the first group (PM_{2.5}/PM₁₀ < 0.5) was characterized by both stable air patterns (e.g., weak wind speeds (< 1.0 m/s) and high relative humidity (RH) (59~83%) and predominance of local influence. On the other side, the second group (PM_{2.5}/PM₁₀ > 0.6) was also characterized by the stable weather patterns such as weak wind speeds, very high RH (72~93%), and low temperature, but affected by the local influences and external influences from long-range transports. For the first group, ambient PM and its secondary inorganic components (NO₃⁻, SO₄²⁻, and NH₄⁺) showed bi-modal size distributions, with predominance of condensation mode peaking at 0.32 μm, suggesting they may have been formed through by homogeneous gas-phase reaction followed by condensation on preexisting particles. For the second group, they exhibited also bi-modal size distributions with very prominent droplet modes peaking at 0.55~1.0 μm, suggesting that the RH and long-range transportation of aerosol particles may have played an important role in shaping their size distributions of droplet mode. These changes in the size distributions during the second group period resulted in increases in PM_{2.5}/PM₁₀.

Key words: Size-resolved measurements of aerosol particles, PM_{2.5}/PM₁₀, Secondary inorganic salts, Bi-modal size distribution, Stable weather conditions, Long-range transportation

1. 서론

대기 중 초미세먼지 (fine particulate matter, PM_{2.5})는 다양한 오염원으로부터 직접적으로 배출되거나(1차 에어로졸), 기체상 전구물질들(SO₂, NO_x, NH₃ 및 VOC)의 산화 과정들을 통해 생성(2차 에어로졸)된다. 일반적으로 PM_{2.5}의 고농도 현상은 시정 악화, 인

간의 건강 그리고 지역/지구의 기후에 심각한 영향을 미친다(Zhang *et al.*, 2015; Pope *et al.*, 2002). 일반적으로 대기 정체와 상대습도가 증가하면 연무(haze) 현상은 증가하지만, 반면에 태양복사와 폭발적인 2차 에어로졸 입자의 생성은 감소하는 것으로부터 알려져 있다. 이런 차이는 태양복사가 강한 청정한 기간과 연무현상이 심한 기간에 측정된 대기 입자의 물리·화학

적 특성이 큰 차이를 보인다(Peng *et al.*, 2021). 대기 정체는 대기오염물질의 수직 및 수평 분산을 저해한다. 폭발적인 2차 에어로졸 입자의 생성은 에어로졸 입자의 수농도 및 질량농도의 급격한 증가로 나타나는데, 즉 <math>< 50\text{ nm}</math>의 나노 입자의 고농도와 황산염, 질산염, 암모늄염 및 2차 유기 에어로졸로 이루어진 <math>< 1\ \mu\text{m}</math>의 많은 양의 에어로졸 입자로 반영된다(Guo *et al.*, 2014; Huang *et al.*, 2014). 급격히 증가하는 수 및 질량농도와 관련된 폭발적인 2차 에어로졸의 생성은 광화학 산화 과정, 신입자 생성(new particle formation), 기체에서 입자로의 분배(gas-to-particle partitioning) 및 액상 반응(aqueous chemistry)과 같은 다양한 대기 화학 과정들이 관련된 것으로 알려져 있다(Wang *et al.*, 2016; Guo *et al.*, 2014; Wu *et al.*, 2007). 또한 블랙카본(black carbon, BC) 입자의 노화는 이들의 물리·화학적 성질(크기, 흡습성 및 광학적 특성)의 변형을 유도하여(Peng *et al.*, 2016) BC 입자의 수명과 대기 경계층과 관련된 대기 안정도에 영향을 미친다(Ding *et al.*, 2016; Peng *et al.*, 2016). 2차 에어로졸 입자의 생성은 응축 가능한 물질을 형성하기 위한 광화학 산화 과정과 후속의 기체-입자 변환 과정을 포함한 기체상에서 응축상(액체 또는 고체)으로의 대기오염물질의 변환을 수반한다(Zhang *et al.*, 2015). 일반적으로 청정한 대기와 약한 연무(light haze) 현상은 1차 배출원과 강한 태양복사, 낮은 상대습도, 강한 풍속, 높은 대기 경계층과 같은 기상 조건에서 기체상 전구 가스의 광화학 산화 과정에 의한 2차 에어로졸 입자의 생성에 기인한다. 반면에 강한 연무(severe haze) 현상은 높은 상대습도, 약한 풍속, 낮은 대기 경계층과 같은 기상 조건에서 전구 가스들의 수용액상의 산화 과정들을 통해 생성된 2차 에어로졸의 농도 증가에 기인한다(Peng *et al.*, 2021). 그러나 $\text{PM}_{2.5}$ 의 벌크 입자 크기에서는 이와 같은 산화 과정들에 의한 2차 에어로졸 입자들의 생성이 어떤 입자 크기에서 일어나는지에 대한 구체적인 정보를 알 수 없다. 이에 대한 답을 얻기 위해서는 대기 에어로졸 입자의 크기분포에 대한 정보가 필요하다.

대기 에어로졸 입자와 이들의 화학적 성상에 대한 질량 크기분포는 이들의 배출원과 생성 과정을 이해하는 데 필요한 통찰력을 제공한다. 대기 에어로졸 입자는 크게 황산염, 질산염, 암모늄염, 유기물질, 원소 탄소, 지각 물질, 해염(sea salt), 수소 이온 그리고 수분을 포함한다. 이들 중 황산염, 암모늄염, 유기 및 원소 탄소 그리고 특정 전이 금속들은 대부분 초미세입자(<math>< 2.5\ \mu\text{m}</math>)에 존재한다. 반면에 Si, Ca, Al, Fe 등과 같은 지각 물질과 생물학적 유기 입자들(꽃가루, 포자, 식물 조각 등)은 일반적으로 조대입자(coarse particles)의 크기범위(2.5~10 μm)에 존재한다. 그러나 질산염 입자는 초미세와 조대입자에서 모두 발견된다. 초미세모드에 존재하는 질산염 입자는 질산 가스 와 암모니아의 반응을 통해 생성된 질산암모늄 형태로 존재하지만, 조대모드에 존재하는 질산염은 질산 가스와 해염 입자(NaCl)나 지각 물질(CaCO_3)과의 반응생성물(NaNO_3 또는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)로 존재한다(Seinfeld and Pandis, 2006). 전형적인 도시 에어로졸의 2차 무기염 성분들의 크기분포에 의하면, 약 0.1~1.0 μm 의 크기범위에 두 개의 모드(응결과 액적 모드)가 존재한다(Park and Yu, 2019, 2018; Yu *et al.*, 2017; Seinfeld and Pandis, 2006). 약 0.2~0.3 μm 의 크기에서 피크를 갖는 응결모드는 기체상 전구물질들의 광화학 산화 반응을 통해 생성된 2차 에어로졸 성분들(황산염, 질산염 및 암모늄염)의 응결 과정을 통해 존재한다. 반면에 액적모드는 약 0.7 μm 의 직경에서 피크를 보이며 이들은 주로 비균질 액상 반응(heterogeneous, aqueous-phase reactions)에 의해 생성된다. 그러나 약한 풍속이 장시간 동안 지속되고 상대습도가 매우 높은 대기 조건에서는 2차 무기와 유기 성분의 액적모드는 0.7 μm 보다 큰 직경에서 발견된다(Park, 2021; Park and Yu, 2019, 2018). 그뿐만 아니라, 장거리 수송 역시 2차 무기염 성분들의 액적모드 크기의 성장을 가져온다(Yu *et al.*, 2017).

앞서 언급한 바와 같이 대기오염 수준, 태양복사, 기상 조건 등에 따라 대기 에어로졸 입자 내 2차 에어로졸의 생성 과정이 달라지는데 이는 이들의 크기분포

의 변화를 가져온다. 청정한 대기 또는 약한 연무 발생 시에는 PM_{2.5}/PM₁₀이 비교적 낮지만, 강한 연무 상태에서는 PM_{2.5} 내 2차 에어로졸 입자의 생성이 증가하여 PM_{2.5}/PM₁₀이 높은 것이 일반적이다. 즉, 높은 상대습도, 낮은 풍속, 낮은 기온 등과 같은 기상 상태에서 SO₂와 NO₂의 액상 반응이 활발하게 진행되어 2차 무기염 성분들의 생성이 증가함으로써 PM_{2.5}/PM₁₀이 증가한다. 따라서 본 연구에서는 PM₁₀ 중 PM_{2.5}의 비율(PM_{2.5}/PM₁₀)과 기상 상태에 따라 대기 에어로졸 입자와 2차 무기염 성분의 크기분포가 어떻게 달라지는지를 조사하였다. 이를 통해 대기가 청정한 조건에서는 2차 무기염 성분이 SO₂와 NO₂의 광화학 산화 과정을 통해 생성되어 응결모드의 크기분포를 나타내고, 심각한 연무 발생하에서는 2차 무기염 성분들이 액상 반응을 통해 생성되므로 액적모드의 크기분포를 보이는지에 관한 확인이 가능할 것이다. 본 논문에서는 광주광역시의 한 도로변에서 인접한 장소에서 다단 임팩터를 이용하여 2021년 11월 1일~12월 11일까지 총 20세트의 대기 에어로졸 입자를 크기별로 채취하여 질량농도와 이온 성분들을 분석하였다. 이 중 PM_{2.5}/PM₁₀에 따라 대기 에어로졸 입자를 두 그룹으로 분류하여 이들의 크기분포 차이에 대한 원인을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 대기 에어로졸 입자의 입경별 시료 채취

연구에서는 광주광역시에 있는 전남대학교의 한 건물 3층 옥상에서 2021년 11월 1일부터 12월 11일까지 24시간 기준의 입경별 대기 에어로졸 입자를 채취하였다. 구체적인 대기 입자의 크기분포 측정은 강우로부터 측정 장비의 보호를 위해 강우 발생일과 다음날을 제외한 후 11월 1일~6일, 15일~21일, 24일~26일 그리고 12월 7일~11일에 총 20회 이루어졌다. 대기 에어로졸 입자의 입경별 시료는 편도 2차선 도로에서 약 150 m 떨어진 지점에서 채취하였다. 측정지점에 대한

상세한 설명은 과거 논문들에 언급되어 있다(Park and Yu, 2019, 2018). 입경별 대기 입자의 시료 채취는 30 L/min의 유량으로 설계된 10단의 MOUDI (Micro-Orifice Uniform Deposition Impactor, MSP110, USA)를 이용하여 이루어졌으며 매일 오전 09:00경에 시작하여 약 24시간 동안 진행하였다. MOUDI는 0.055, 0.095, 0.17, 0.32, 0.55, 1.0, 1.8, 3.1, 6.2, 9.9 및 18 μm의 분리 입경 (cut-size)을 가지며, 47 mm 직경의 테플론 여과지(2.0 μm pore size, Teflo filter)를 사용한 마지막 단(back-up stage, <0.055 μm)을 제외한 단에는 47 mm 직경의 알루미늄 포일 여과지가 시료 채취에 사용되었다.

2.2 입경별 질량농도와 수용성 이온 성분 농도 분석

대기 에어로졸 입자의 입경별 질량농도는 각 단에서 사용한 알루미늄 포일과 테플론 여과지의 시료 채취 전·후의 무게를 마이크로밸런스(Satorius CP2P-F)로 측정하였다.

무게 측정이 끝난 알루미늄 여과지들은 수용성 이온 성분들을 분석하기 위해 20 mL의 초순수로 상온에서 60분 동안 초음파 추출을 진행하였다. 추출액은 0.25 μm의 시린지 필터를 이용해 여과 후 이온크로마토그래피(Metrohm 930 Compact IC Flex, Switzerland)를 이용하여 총 8종의 이온 성분(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)을 분석하였다. 마지막으로 입경별 이온 성분들의 최종농도는 두 종류 여과지의 공시료 배경농도를 보정하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 대기 에어로졸 입자의 크기분포 그룹 분류

그림 1은 대기 에어로졸 입자의 크기분포가 측정된 2021년 11월 1일~12월 11일 사이의 시간 평균 PM₁₀과 PM_{2.5}의 농도 추이(그림 1(a)), 시간 및 24시간 평균 풍속(그림 1(b)), 대기 경계층(Planetary boundary

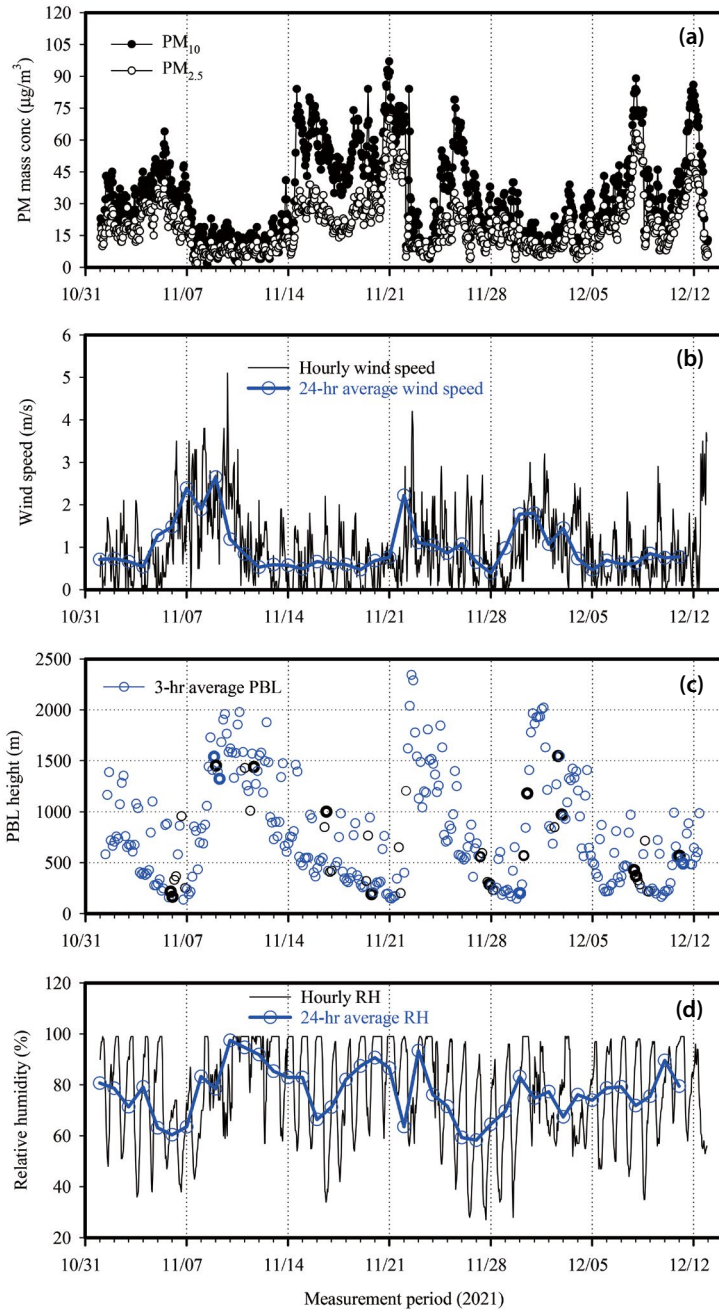


Fig. 1. Time-series plots of (a) PM_{10} and $PM_{2.5}$, (b) wind speed, (c) PBL, and (d) RH values.

layer, PBL) 높이(그림 1(c)) 그리고 상대습도(RH)의 추이(그림 1(d))를 나타낸다. 그림 2는 기체상 대기환경기준물질인 CO , SO_2 , O_3 및 NO_2 의 시간별 농도변

화를 보여준다. 여기서 대기환경기준물질(PM_{10} , $PM_{2.5}$, 기체상 물질들)은 광주시 보건환경연구원에서 운영하는 두암동 보건지소 도시 대기측정소에서 측정

된 자료이며 연구지점으로부터 약 1.5 km 떨어져 있다. 그리고 풍속, RH 등의 기상 자료는 연구지점으로부터 북서쪽으로 약 2 km 떨어져 있는 광주지방기상청에서 측정된 자료이다. PBL 높이는 미국 NOAA의 Air Resources Laboratory에서 제공하는 프로그램 (<https://www.ready.noaa.gov/READYamet.php>)을 이용해 3시간 간격으로 계산한 자료이다. 그림 1에 의하면 PM₁₀과 PM_{2.5}의 농도는 일반적으로 풍속이 약하고 PBL 깊이가 낮을수록 높았다. 이와 같은 기상 조건에서는 대기의 수평과 수직 확산이 원활하지 않기 때문에 대기오염물질의 축적으로 인한 농도가 증가한다. 연구에서는 PM_{2.5}/PM₁₀을 기준으로 대기 에어로졸 입자의 크기분포를 두 그룹으로 분류하여 이들의 크기분포 차이를 분석하였다. 측정기간 중 PM_{2.5}/PM₁₀의 평균은 0.60±0.10이었다. 여기서 PM_{2.5}/PM₁₀이 <0.50인 측정자료(=평균-1σ=0.5)를 그룹 1 기간으로, 평균 이상(>0.60)인 측정자료를 그룹 2의 측정기간으로 설정하였다.

그림 1에 해당하는 대기 에어로졸 입자의 입경분포 해석을 위해 그림 1에서 PM의 농도 수준이 비교적 높았던 11월 15일, 16일, 17일, 24일, 25일과 26일(총 6일)을 선정하였으며(그림 3 왼쪽), 이들의 평균 PM_{2.5}/PM₁₀은 각각 0.47, 0.44, 0.42, 0.45, 0.41, 0.50이었다. 이때 24시간 평균 풍속은 각각 0.5, 0.7, 0.6, 1.1, 0.9, 1.1 m/s였으며, RH는 83, 66, 71, 76, 72, 59%였다. 각각의 평균 기온은 11, 10, 10, 9, 9, 7°C였다. 주간의 평균 일사량은 1.11, 1.12, 1.23, 0.82, 0.99, 1.23 MJ/m²이었다. 그림 1 기간에 해당하는 측정일의 풍속은 상당히 낮아(<1.0 m/s) 국지적 대기오염물질의 축적으로 기체상 1차 오염물질뿐만 아니라 미세먼지의 농도도 증가하였다(그림 1과 2). RH는 그룹 2 기간보다는 낮았지만, OH·나 H₂O₂와 같은 산화제가 해당 기간의 대기 조건에서 생성된다면 대기 중 기체상 전구 가스(예: SO₂)의 액상 반응(안개, 구름 등)을 통한 2차 무기염 성분의 생성이 효과적인 RH 조건이었다. 이 기간에 CO, NO₂ 및 SO₂의 24시간 평균 농도는 각각 0.59~

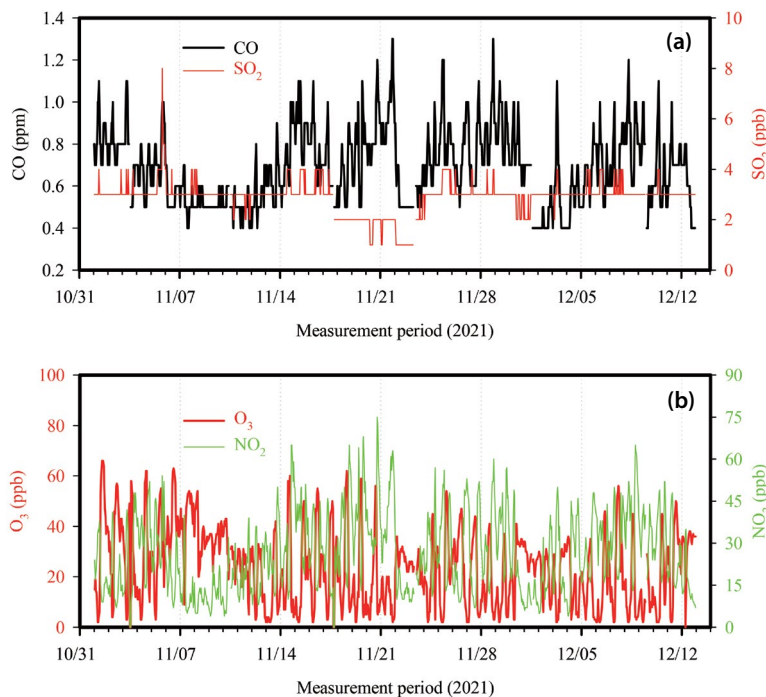


Fig. 2. Temporal profiles of (a) CO and SO₂, and (b) O₃ and NO₂.

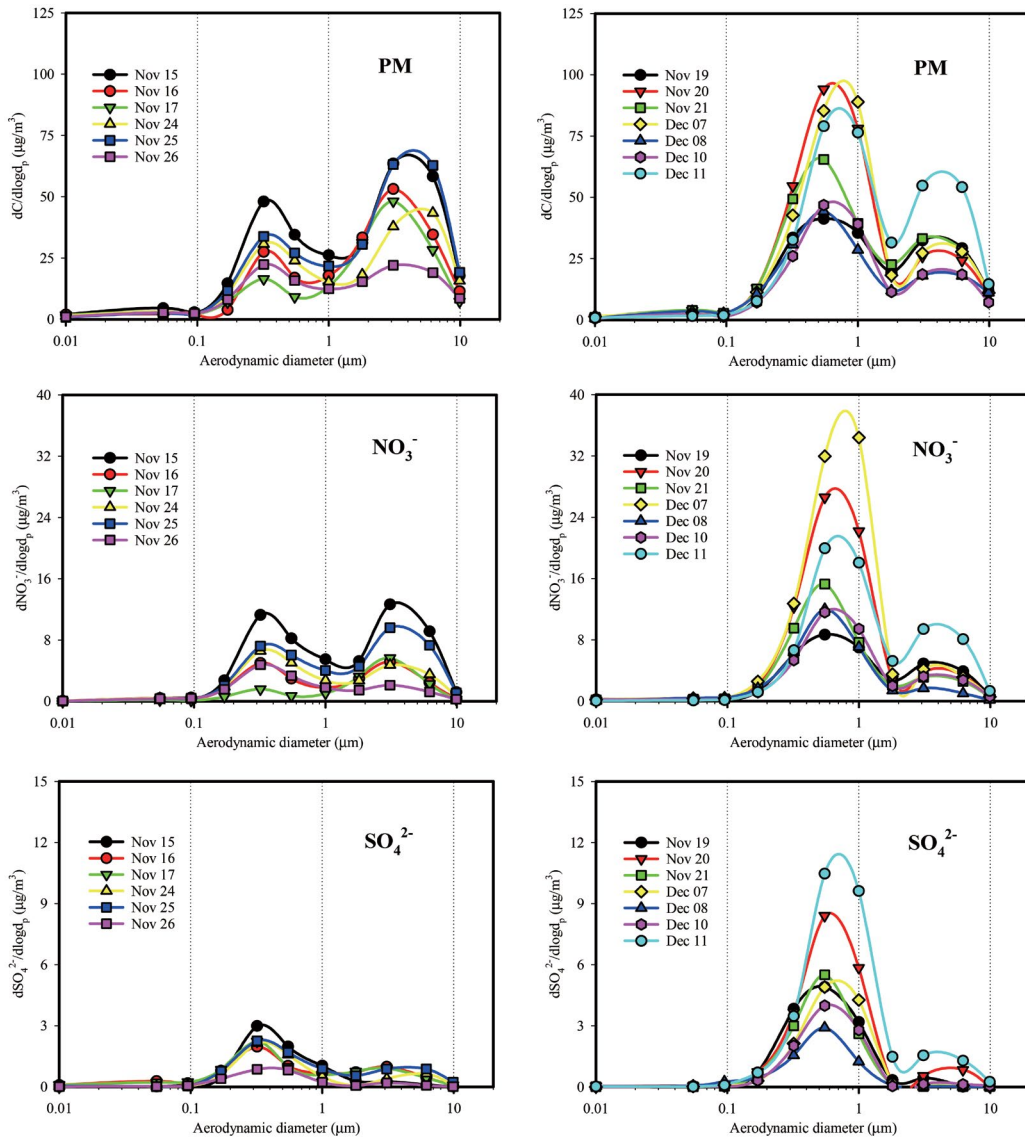


Fig. 3. Mass size distributions of atmospheric particulate matter and its ionic species (NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , and Ca^{2+}) for two different sampling groups.

0.86 ppm, 24~33 ppb, 2.4~3.6 ppb였으며, O_3 의 시간 평균 최고농도는 45~55 ppb로 일별로 큰 차이를 보이지 않았다. 일별 NO_2 의 최고농도는 45~57 ppb로 저녁 퇴근 시간에 관측되었다. 그룹 2 기간에 해당하는 입경분포는 11월 19일, 20일, 21일, 12월 7일, 8일, 10일과 11일(총 7일)을 선정하였으며(그림 3 오른쪽

쪽), 이들의 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 은 각각 0.66, 0.81, 0.72, 0.79, 0.74, 0.75, 0.65로 조대입자보다는 초미세입자의 질량 비율이 훨씬 높았다. 이때 24시간 평균 풍속은 각각 0.5, 0.7, 0.8, 0.6, 0.6, 0.8, 0.8 m/s였으며, RH는 각각 87, 91, 87, 79, 72, 90, 79%였다. 이 기간에 평균 기온은 각각 12, 11, 12, 7, 8, 9, 9°C였다. 주간의 평균 일사량

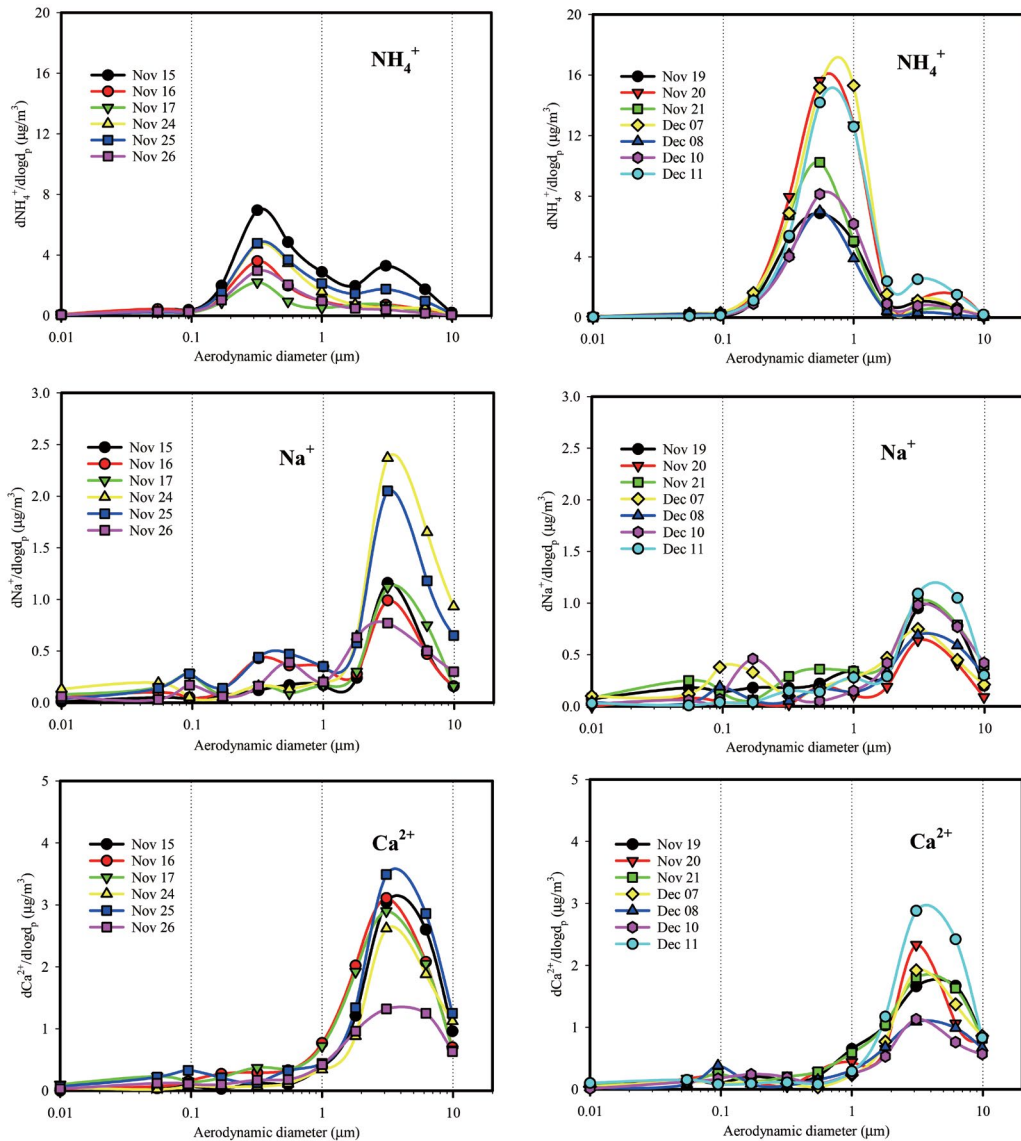


Fig. 3. Continued.

은 1.07, 0.97, 0.47, 0.74, 1.10, 0.74, 0.93 MJ/m²이었다. 이 기간에 CO, NO₂ 및 SO₂의 24시간 평균 농도는 각각 0.68~0.90 ppm, 33~40 ppb, 1.7~3.2 ppb였으며, O₃의 시간 평균 최고농도는 45~59 ppb로 일별로 큰 차이를 보이지 않았다. 일별 NO₂의 최고농도는 48~75 ppb로 저녁 퇴근 시간에 관측되었다. 그룹 1 기간과 비교하여, 평균 풍속은 비슷하였으나, RH는 매우 높

고 일사량은 낮게 나타났다. 측정지점에서 화석연료 (특히 자동차 배기가스)의 연소 과정과 밀접하게 관련되어 있는 CO와 NO₂의 농도는 그룹 2 기간에 높게 관측되었으나 SO₂의 농도는 약간 낮았다. 두 그룹 기간의 기체상 기준물질의 농도 수준을 비교해 보면 모두 국지적으로 배출된 1차 오염물질에 의해 비슷하게 영향을 받았을 것으로 판단된다. 그러나, 두 그룹의 풍

속, RH, 기온, 일사량을 고려하면 그룹 2 기간에 측정된 질산염과 황산염 입자는 일반적으로 균일 기상 반응(응결모드 입자 생성)보다는 수용액상의 비균질 반응에 의한 2차 무기염 입자 생성(액적모드 입자 생성)이 우세했을 것으로 판단되며, 액적모드의 크기분포 역시 낮은 풍속과 높은 RH 조건 때문에 훨씬 우세하였을 것이다.

3.2 대기 에어로졸 입자의 크기분포 차이 규명

그림 3은 위에서 구분한 두 그룹의 각 측정일에 대한 대기 에어로졸 입자와 이들의 2차 무기염 성분들의 질량 크기분포를 나타낸 것이다. 그림 4는 국립환경과학원에서 제공하는 두 그룹 측정일의 $PM_{2.5}$ 의 대기질 예측모델 결과(<https://www.airkorea.or.kr/web/dustForecast>)를 나타내었다. 그림 3에서 그룹 1 기간에 측정된 대기 에어로졸 입자와 2차 무기염 성분들은 $0.32 \mu\text{m}$ 와 $3.1 \mu\text{m}$ 의 입경에서 모드(mode)를 보이는 이산형 크기분포(bi-modal size distribution)를 나타내었다. 이 기간에 $PM_{2.5}$ 의 모델 결과에 의하면 $PM_{2.5}$ 는 중국 등 외부 유입에 의한 영향보다는 주로 국지적인 영향이 우세하였을 것이다. 그림 3에서 질산염, 황산염 그리고 암모늄염 입자의 축적모드 크기분포는 액적모드($PM_{0.55-1.0}$)보다는 응결모드($PM_{0.17-0.32}$)가 우세하였다. 이 기간에 측정된 풍속은 매우 낮고 RH는 높았으나, 크기분포를 보면 RH 증가에 따른 응결모드에서 액적모드로의 입자의 성장이나 액적모드 입자의 생성이 미미하였다. 그룹 1 기간 중 강하지 않은 균일 기상 반응, 약한 액적모드 입자의 생성, 장거리 수송에 의한 오염물질의 외부 유입 부족 등은 낮은 초미세먼지 입자 비율($PM_{2.5}/PM_{10} < 0.5$)을 유지한 것으로 추정된다. 이는 가벼운 연무 발생 조건에서 SO_2 와 NO_2 의 광화학 산화 과정을 통해 2차 무기염 성분이 생성되어 응결모드의 크기분포를 나타낸다는 내용과 상통하지만 차이는 낮은 풍속과 비교적 높은 RH 조건에서도 액적모드의 입자 생성이 빈약한 점이다. 황산염과 암모늄염의 초미세입자의 비율($PM_{1.8}/PM_{10}$)은 각각 $0.76\sim 0.95$ 와 $0.79\sim 0.93$ 으로 $0.05\sim 0.24$

와 $0.07\sim 0.21$ 인 이들의 조대입자 비율($PM_{3.1-10}/PM_{10}$)보다 압도적으로 높았으나, 질산염의 경우는 $PM_{1.8}/PM_{10}$ ($0.48\sim 0.79$)이 $PM_{3.1-10}/PM_{10}$ ($0.21\sim 0.52$)보다 높거나 비슷하였다. 이는 초미세입자와 조대입자에 존재하는 질산염 입자의 생성 과정 차이에 의한 것으로 판단된다. 이처럼 조대입자에 풍부하게 존재하는 질산염 입자 때문에, 대기 에어로졸 입자의 조대입자 비율의 크기분포가 초미세입자(응결모드) 비율의 크기분포보다 우세하거나 유사하였다. 조대모드에 존재하는 질산염 입자의 화합물 형태를 파악하기 위해 그림 3에 Na^+ 와 Ca^{2+} 의 크기분포를 나타내었다. 보통 조대입자에 존재하는 질산염 입자는 질산 가스와 해양 입자($NaCl$)나 지각 물질($CaCO_3$)과의 반응생성물($NaNO_3$ 또는 $Ca(NO_3)_2$)로 존재한다(Seinfeld and Pandis, 2006). 따라서 그룹 1 기간의 Na^+ 와 Ca^{2+} 의 크기분포를 보면 조대입자에 존재하는 질산염 입자는 $NaNO_3$ 및/또는 $Ca(NO_3)_2$ 형태의 화합물로 존재하였을 것이다.

반면에, 그룹 2 기간의 대기 에어로졸 입자와 2차 무기염 성분들의 크기분포는 그룹 1과 동일하게 이산형 크기분포를 나타내고 있으나, 축적모드를 보이는 입자의 직경이 $0.55 \mu\text{m}$ 또는 $1.0 \mu\text{m}$ 에서 피크를 보이는 액적모드가 지배적이었다. 그러나 $PM_{2.5}$ 의 모델 결과(그림 4 오른쪽)에 의하면 측정지점의 $PM_{2.5}$ 는 중국 등 장거리 수송에 의한 외부 유입과 국지적인 영향이 결합하여 나타난 결과로 보인다. 이는 그룹 2 기간 중 측정된 대기 에어로졸 입자의 체류시간이 그룹 1 기간에 측정된 입자들의 체류시간보다 길었을 것으로 추정된다. 이와 같은 결과들은 이 기간에 측정된 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 의 증가를 초래하였을 것이다. 질산염, 황산염 및 암모늄염 입자의 액적모드의 비율($PM_{0.55-1.0}/PM_{10}$)은 각각 $0.44\sim 0.71$, $0.60\sim 0.76$, $0.56\sim 0.71$ 로 11월 19일에 가장 낮고 12월 7일에 가장 높았다. 그러나 두 그룹의 이들의 응결모드($PM_{0.32}$)의 크기분포를 비교해 보면 매우 유사하였다. RH가 매우 높은 그룹 2 기간의 경우는 그룹 1과 달리 질산염, 황산염 그리고 암모늄염 입자의 $PM_{1.8}/PM_{10}$ 이 $PM_{3.1-10}/PM_{10}$ 보다 압도적으로 높았

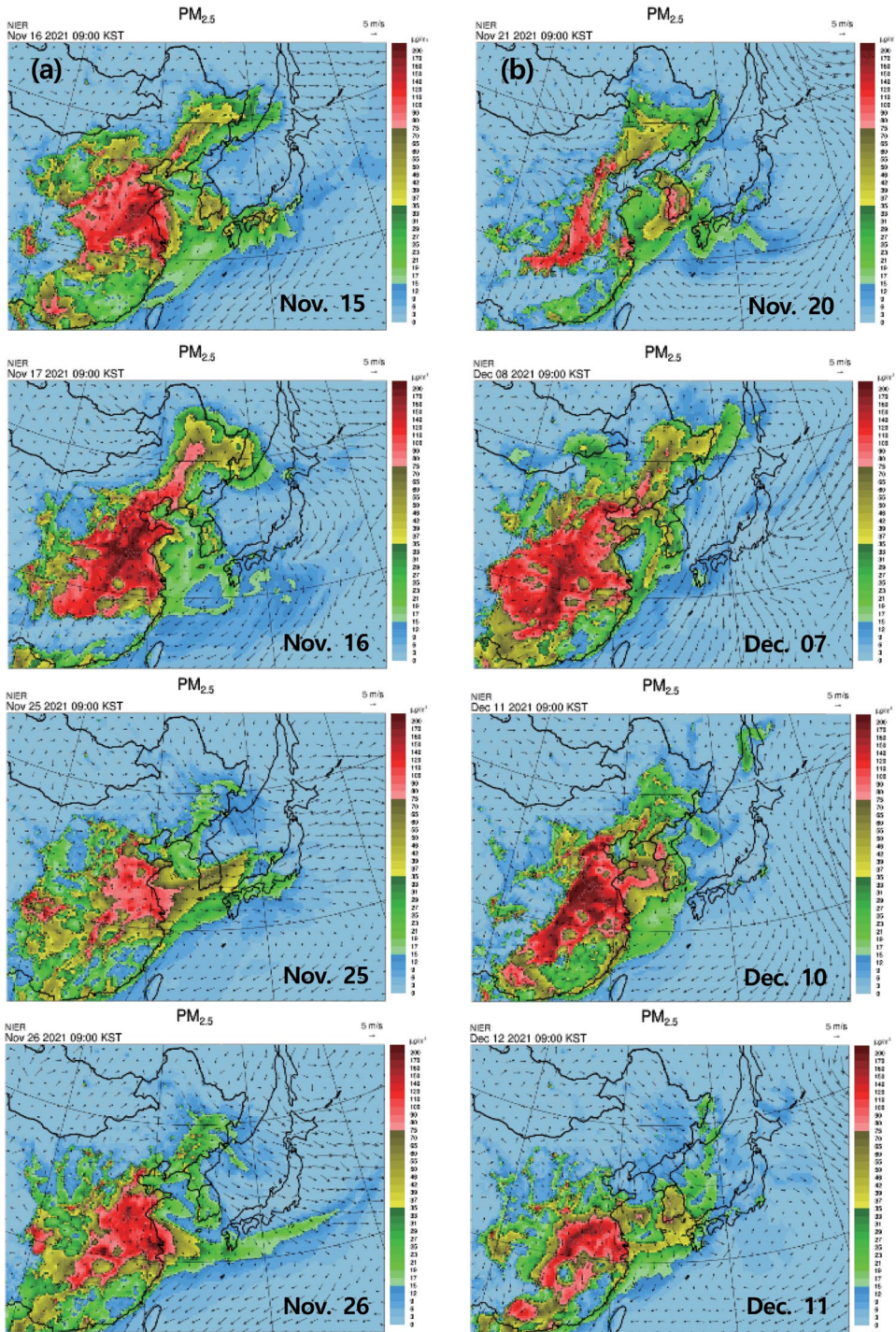


Fig. 4. PM_{2.5} forecast results for two different sampling groups ((a) and (b)).

다. 이들의 $PM_{1.8}/PM_{10}$ 은 각각 0.73~0.92, 0.89~0.99, 0.90~0.97이었다. 이는 기존의 연구 결과와 매우 일치한다. 즉, 높은 RH 조건은 NO_2 와 SO_2 의 비균질 화학 반응을 통한 2차 무기염 이온 성분의 생성에 큰 영향을 미친다(Tan *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2017, 2015). 질산염 입자는 12월 7일에 가장 두드러진 액적모드 크기분포를 보였으며, 11월 20일에 두 번째로 우세한 크기분포를 나타내었다. 11월 20일과 12월 7일의 O_3 와 NO_2 농도, 기온(11.4 vs. 7.0°C), RH(91 vs. 79%) 등을 고려하면 12월 7일보다는 11월 20일에 측정된 질산염 입자의 액적모드 크기분포가 우세했을 것으로 판단되는데 반대의 결과가 얻어졌다. 일반적으로 대기 중 질산염 입자의 생성은 열역학적으로 기온에 매우 민감하며, 기온이 낮을수록 질산과 암모니아 형태의 기체 상태보다는 질산암모늄의 입자상으로 존재 가능성이 증가한다. 따라서 이와 같은 결과는 12월 7일에 측정된 질산염 입자가 국지적 생성뿐만 아니라 외부로부터 장거리 수송에 의한 유입(질산암모늄 또는 질산 가스)의 영향이 더 크게 작용하여 나타난 결과로 보인다. 그러나 황산염 입자의 경우는 질산염 입자와 다르게 12월 11일에 가장 두드러진 액적모드의 크기분포를 나타냈으며 11월 20일에 두 번째로 우세한 분포 특성을 보여주었다. 질산염 입자의 크기분포가 가장 두드러진 12월 7일에는 황산염 입자의 경우는 네 번째로 우세한 크기분포를 보여주었다. 측정일의 SO_2 의 농도, 기온, RH 등을 고려하면 그룹 2 기간에 나타난 황산염 입자의 액적모드 크기분포의 큰 차이는 국지적인 생성보다는 장거리 수송에 의한 외부 유입량의 차이에 의해 기인하였을 것이다. 그뿐만 아니라, 그림 3에서 그룹 2 기간의 Na^+ 와 Ca^{2+} 의 크기분포를 보면 조대입자에 존재하는 질산염 입자는 $NaNO_3$ 및/또는 $Ca(NO_3)_2$ 형태의 화합물로 존재하였을 것이다. 정리하면, 측정일별로 크게 다른 2차 무기염 입자들의 크기분포의 절대량의 차이는 기체상 전구물질들(NO_2 , SO_2 , NH_3)과 산화제($OH\cdot$)의 농도, 기온 및 RH의 차이로 인한 전구 가스의 2차 무기염으로의 전하율 차이뿐만 아니라, $PM_{2.5}$ 의 장거리 수송에

의한 각각의 오염물질의 외부 유입량의 차이가 중요한 요인으로 작용하였을 것이다. 결론적으로 강한 연무현상을 일으킬 수 있는 기상 조건(낮은 풍속, 높은 RH, 낮은 기온 등)에서는 기체상 전구 가스들의 액상 반응이 활발하게 촉진되어 2차 무기염 성분들의 생성이 증가함으로써 대기 에어로졸 입자와 이들의 2차 무기염 성분들의 크기분포는 응결모드보다 매우 두드러진 액적모드를 나타내며 동시에 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 이 증가한다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 광주광역시 한 도심지점에서 늦가을(2021년 11월 1일~12월 11일)에 대기 에어로졸 입자를 입경별(0.055~18 μm)로 총 20세트 측정하여 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 의 비율 차이에 따른 대기 에어로졸 입자와 이들의 2차 무기염 성분(질산염, 황산염 및 암모늄염)의 크기분포의 차이를 분석하였다. 연구에서 채취된 대기 에어로졸 입자의 크기분포는 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 의 비율에 따라 두 그룹(그룹 1 기간: <0.50, 그룹 2 기간: >0.60)으로 분류하였으며 그룹 1과 2는 각각 6세트와 7세트를 선정하였다.

그룹 1 기간(국지적 영향 우세)에 측정된 대기 에어로졸 입자와 이들의 2차 무기염 성분들은 응결모드가 우세한 축적모드의 크기분포를 보여주었다. 반면에 그룹 2 기간(국지적 영향+국외 영향)에 측정된 대기 입자 시료들은 응결모드보다는 0.5~1.0 μm 의 크기에서 피크를 보이는 액적모드가 지배적인 크기분포를 나타내었다. 두 그룹 기간에 측정된 대기 에어로졸 입자의 크기분포의 뚜렷한 차이는 두 가지 원인에 의해 기인하였다; 첫 번째 이유는, 두 그룹 기간의 기상 조건을 고려하면 매우 약한 풍속으로 대기오염물질의 축적은 비슷하나 그룹 2 기간에 RH가 훨씬 높아서 전구 가스의 액상 반응에 의한 액적모드의 2차 무기염 생성이 활발하고 응결모드에 있는 입자의 수분 흡수로 인한 액적모드로의 입자 성장 때문에 그룹 1 기간

보다는 그룹 2 기간에 측정된 대기 에어로졸 입자와 이들의 2차 무기염 입자의 액적모드 크기분포가 매우 우세하였을 것이다. 두 번째 이유는 아마도, 그룹 2 기간에 장거리 수송을 통해 외부에서 유입된 체류시간이 긴 오염물질의 증가가 대기 에어로졸 입자(국지적 영향+국외 장거리 수송 영향)의 액적모드 크기분포의 증가를 가져왔을 것이다.

감사의 글

이 논문은 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다(NRF-2020R111A3A04036617). 또한 MOUDI 측정에 도움을 준 전남대학교 환경에너지공학과와 “대기입자공학 및 실험” 수강생들에게 감사를 표합니다.

References

- Ding, A.J., Huang, X., Nie, W., Sun, J.N., Kerminen, V.M., Petaja, T., Su, H., Cheng, Y.F., Yang, X.Q., Wang, M.H., Chi, X.G., Wang, J.P., Virkkula, A., Guo, W.D., Yuan, J., Wang, S.Y., Zhang, R.J., Wu, Y.F., Song, Y., Zhu, T., Zilitinkevich, S., Kulmala, M., Fu, C.B. (2016) Enhanced haze pollution by black carbon in megacities in China, *Geophysical Research Letter*, 43(6), 2873-2879.
- Guo, S., Hu, M., Zamora, M.L., Peng, J., Shang, D., Zheng, J., Du, Z., Wu, Z., Shao, M., Zeng, L., Molina, M.J., Zhang, R. (2014) Elucidating severe urban haze formation in China, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(49), 17373-17378.
- Huang, R.-J., Zhang, Y., Bozzetti, C., Ho, K.F., Cao, J.J., Han, Y., Daellenbach, K.R., Slowik, J.G., Platt, S.M., Canonaco, F., Zotter, P., Wolf, R., Pieber, S.M., Bruns, E.A., Crippa, M., Ciarelli, G., Piazzalunga, A., Schwikowski, M., Abbaszade, G., Schnelle-Kreis, J., Zimmermann, R., An, Z., Szidat, S., Baltensperger, U., El Haddad, I., Prévôt, A.S.H. (2014) High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China, *Nature*, 514, 218-222.
- Kaskaoutis, D.G., Sinha, P.R., Vinoj, V., Kosmopoulos, P.G., Tripathi, S.N., Amit, M., Sharma, M., Sing, R.P. (2013) Aerosol properties and radiative forcing over Kanpur during severe aerosol loading conditions, *Atmospheric Environment*, 79, 7-19.
- Park, S. (2021) Major factors determining the size distributions of atmospheric water-soluble aerosol particles at an urban site during winter, *Particle and Aerosol Research*, 17(3), 21-32.
- Park, S., Yu, G. (2018) Effect of air stagnation conditions on mass size distributions of water-soluble aerosol particles, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(3), 418-429, (in Korean with English abstract).
- Park, S., Yu, G.-H. (2019) Absorption properties and size distribution of aerosol particles during the fall season at an urban site of Gwangju, Korea, *Environmental Engineering Research*, 24(1), 159-172.
- Peng, J., Hu, M., Shang, D., Wu, Z., Du, Z., Tan, T., Wang, Y., Zhang, F., Zhang, R. (2021) Explosive secondary aerosol formation during severe haze in the North China Plain, *Environmental Science and Technology*, 55, 2189-2207.
- Peng, J.F., Hu, M., Guo, S., Du, Z., Zheng, J., Shang, D., Zamora, M.L., Zeng, L., Shao, M., Wu, Y.-S., Zheng, J., Wang, Y., Glen, C.R., Collins, D.R., Molina, M.J., Zhang, R. (2016) Markedly enhanced absorption and direct radiative forcing of black carbon under polluted urban environments, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113(16), 4266-4271.
- Pope, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D. (2002) Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution, *Journal of the American Medical Association*, 287(9), 1132-1141.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc.
- Tan, F., Tong, S.R., Jing, B., Hou, S.Q., Liu, Q.F., Li, K., Zhang, Y., Ge, M.F. (2016) Heterogeneous reactions of NO₂ with CaCO₃-(NH₄)₂SO₄ mixtures at different relative humidities, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 8081-8093.
- Wang, G.H., Zhang, R., Gomez, M.E., Yang, L., Zamora, M.L., Hu, M., Lin, Y., Peng, J., Guo, S., Meng, J., Li, J., Cheng, C., Hu, T., Ren, Y., Wang, Y., Gao, J., Cao, J., An, Z., Zhou, W., Li, G., Wang, J., Tian, P., Marrero-Ortiz, W., Secret, J., Du, Z., Zheng, J., Shang, D., Zeng, L., Shao, M., Wang, W., Huang, Y., Wang, Y., Zhu, Y., Li, Y., Hu, J.,

- Pan, B., Cai, L., Cheng, Y., Ji, Y., Zhang, F., Rosenfeld, D., Liss, P.S., Duce, R.A., Kolb, C.E., Molina, M.J. (2016) Persistent sulfate formation from London fog to Chinese haze, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113(48), 13630-13635.
- Wang, H.C., Lu, K.D., Chen, X.R., Zhu, Q.D., Chen, Q., Guo, S., Jiang, M., Li, X., Shang, D., Tan, Z., Wu, Y., Wu, Z., Zou, Q., Zheng, Y., Zeng, L., Zhu, T., Hu, M., Zhang, Y. (2017) High N₂O₅ concentrations observed in urban Beijing: implications of a large nitrate formation pathway, *Environmental Science and Technology Letter*, 4, 416-420.
- Wang, Q.Q., Sun, Y.L., Jiang, Q., Du, W., Sun, C.Z., Fu, P.Q., Wang, Z.F. (2015) Chemical composition of aerosol particles and light extinction apportionment before and during the heating season in Beijing, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 3205-3215.
- Wu, Z., Hu, M., Liu, S., Wehner, B., Bauer, S., Maßling, A., Wiedensohler, A., Petäjä, T., Dal Maso, M., Kumala, M. (2007) New particle formation in Beijing, China: Statistical analysis of a 1-year data set, *Journal of Geophysical Research*, 112(D9), 209.
- Yu, G.-H., Zhang, Y., Cho, S.-Y., Park, S. (2017) Influence of haze pollution on water-soluble chemical species in PM_{2.5} and size-resolved particles at an urban site during fall, *Journal of Environmental Sciences*, 57, 370-382. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.10.018>
- Zhang, R., Wang, G., Guo, S., Zamora, M.L., Ying, Q., Lin, Y., Wang, W., Hu, M., Wang, Y. (2015) Formation of urban fine particulate matter, *Chemical Reviews*, 115(10), 3803-3855.

Authors Information

박승식 (전남대학교 환경에너지공학과 교수)
(park8162@chonnam.ac.kr)