

장기간 (1990 ~ 2012) 측정자료를 이용한
용인-수원지역에서의 PM_{2.5}의 화학적 특성연구 및
헤이즈와 황사 현상 시 화학성분별 질량분율표의 개발

Study on Chemical Characterization of PM_{2.5} based on Long-term
Database (1990 ~ 2012) and Development of Chemical Species Profiles
During Haze Days and Asian Dust Days in Yongin-Suwon Area

임 효 지 · 이 태 정 · 김 동 술*

경희대학교 공과대학 환경학 및 환경공학과 대기오염연구실, 경희대학교 환경연구센터
(2015년 1월 26일 접수, 2015년 5월 4일 수정, 2015년 5월 27일 채택)

Hyoji Lim, Tae-Jung Lee and Dong-Sool Kim*

*Department of Environmental Science and Engineering, College of Engineering,
Kyung Hee University, Global Campus Center for Environmental Studies,
Kyung Hee University, Global Campus*

(Received 26 January 2015, revised 4 May 2015, accepted 27 May 2015)

Abstract

The PM_{2.1} was collected by LVCI (low volume cascade impactor) during Group-A Period (September 1990 to December 2012) and the PM_{2.5} was collected by HVAS (high volume air sampler) during Group-B Period (September 2009 to April 2012) at Kyung Hee University, Global Campus located on the boarder of Yongin and Suwon. The 8 water-soluble ions (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, and SO₄²⁻) were analyzed by IC, and the 14 inorganic elements (Al, Mn, Si, Fe, Cu, Pb, Cr, Ni, V, Cd, Ba, Zn, Ti, Ag) were analyzed by XRF and ICP-AES after performing proper pre-treatments of each sample filter. The average total mass fractions of SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ to PM_{2.5} samples during Group-B Period were 0.39 in normal days, 0.44 in haze days, and 0.27 in Asian dust days, respectively; however, the average total mass fractions of Al, Fe, and Si to PM_{2.5} mass were 0.043 in normal days, 0.021 in haze days, and 0.036 in Asian dust days, respectively. Especially the concentration of Pb was significantly decreased during Group-B Period rather than during Group-A Period, while Cr and Ni was increased during Group-B Period.

In this study, we intensively compared the annual and seasonal patterns of major chemical species among normal days, haze days, and Asian dust days. Further we developed mass fraction profiles by collecting episode cases of haze days and Asian dust days, which were consisting of 22 chemical species. Those profiles are considered to be useful when applying various receptor models and establishing air quality management plans near future.

Key words : Water-soluble ions, Elements, Long-term air monitoring, Haze, Asian dust, Mass fraction profile

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)31-201-2430, E-mail: atmos@khu.ac.kr

1. 서 론

대기 중 입자상물질 (particulate matter)은 고체 및 액체입자가 부유되어 있는 상태의 에어로졸 (aerosol)을 의미하며, 대기오염의 주요 오염물질로서 다양한 모양과 크기를 가지고 있다. 대기 중으로 배출되는 분진은 공기역학적경 (aerodynamic diameter) $2.5\ \mu\text{m}$ 를 기준으로 좌측에는 응핵모드 (nuclei mode)와 축적모드 (accumulation mode)등 2개의 피크, 우측에는 1개의 거대분진 모드 (coarse mode) 등 총 3개의 물리화학적 특성이 다른 피크가 존재한다. 즉, $2.5\ \mu\text{m}$ 이하의 미세입자군과 $2.5\ \mu\text{m}$ 이상의 거대입자군으로 나눌 수 있다 (Whitby *et al.*, 1972). $\text{PM}_{2.5}$ 는 오염원에서 직접 배출되거나 대기 중 화학반응에 의해 2차적으로 생성되기도 하며, 주요 성분으로는 황산염 (SO_4^{2-}), 질산염 (NO_3^-), 암모늄염 (NH_4^+) 및 유기물질을 들 수 있다. 이차분진 (secondary aerosol)은 인체에 심각한 영향을 미치는 것은 물론이고, 가시광선 산란에 의한 시정악화 등 지역규모의 대기오염문제를 초래한다. 뿐만 아니라 수 일 내지 수 주간 부유하면서 수백~수천 km까지 운송되어 광역규모의 문제도 초래하고 있다 (Baltensperger *et al.*, 2008; Forster *et al.*, 2007). 우리나라 대기 중 PM_{10} 의 대략 1/3은 장거리이동, 1/3은 지역적 규모의 직접배출, 그리고 나머지 1/3은 공기 중에서의 물리화학적 생성기구에 기인한다고 보고된 바 있다 (GRI, 2013).

일반적으로 도시지역의 $\text{PM}_{2.5}$ 중 분진질량의 약 1/3을 차지하는 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 등과 같은 수용성 이온 성분은 구름의 응결핵으로 작용할 수 있어 기후변화에 매우 중요한 역할을 한다 (Chow *et al.*, 2006; Seinfeld and Pandis, 2006; Andrews *et al.*, 2000). K^+ , NH_4^+ , NO_3^- 성분들은 건식 및 습식강하를 통해 생태계에 유입되어 생물체의 영양소로 작용하기도 하지만 (Kelly *et al.*, 2002), SO_4^{2-} 와 NO_3^- 는 산성을 띄며 생태계에 심각한 피해를 줄 수도 있다 (Seinfeld and Pandis, 1998). 뿐만 아니라 $\text{PM}_{2.5}$ 중 이온성분은 주로 2차 오염물질을 기원으로 하기 때문에 도시의 대기질을 좌우하는 주요 영향인자로 고려되고 있다. 특히, 최근 발생빈도가 급증하고 그 강도도 심해지고 있는 헤이즈 (haze)가 발생할 때, $\text{PM}_{2.5}$ 중 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 구성비는 평상시와 확연

히 다른 분포를 보이기 때문에 (Gao *et al.*, 2015; Han *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2013) 헤이즈 발생과 이들 이온 성분 사이의 상호관계에 대한 면밀한 특성조사와 연구가 필요하다.

이온성분과 함께 대기 에어로졸을 구성하는 물질 중 무기원소성분 역시 비록 미량으로 존재하나, 인체에 유해한 성분을 함유하므로 중요하게 간주된다 (Lee and Kim, 1997). 또한 분진의 화학적 성분은 오염원에 따라서 다른 조성비를 보이며, 각 오염원들은 화학적 확인자 (chemical marker)를 가지고 있다. 즉, 기인한 무기원소 성분 중 Al, Ca, Fe, K, Si, Sr, Ti 등은 지각성분으로 황사 발생 시 높은 농도로 존재하며, Br, Cl, Mg, Na 등은 해양의 추적자로 사용되고 이들 자연적 오염원의 성분들은 주로 PM_{10} 영역에 속한다. 한편, $\text{PM}_{2.5}$ 영역에 속하는 As, Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Se, V, Zn 등은 인체에 유해한 성분들로 주로 산업활동에서 배출된다 (Kim *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2009; Oh *et al.*, 2009; Hwang and Kim, 2003; Kim and Kim, 2000). 이러한 무기원소의 성분비를 통해 다양한 형태의 오염원을 확인할 수 있다.

본 연구의 목적은 수원시와 용인시 경계지역에 위치한 경희대학교 국제캠퍼스에서 장기간 측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 중 이온 및 무기원소 등 주요 화학성분의 오염특성을 분석하는 것이다. 또한, 우리나라의 대기질에 크게 영향을 미치는 대표적인 기상현상인 헤이즈와 황사 발생 시 $\text{PM}_{2.5}$ 의 화학조성 변화를 조사하고자 하였으며, 이러한 오염현상을 사례별로 모아 오염사례별 화학조성 분류표를 개발하고자 하였다. 화학성분의 질량분율에 입각하여 개발된 분류표는 대기오염원의 효율적인 저감대책 수립과 합리적인 대기질 관리를 위한 기초자료로 활용될 수 있다.

2. 시료의 채취 및 분석 방법

시료의 채취는 앞선 논문 (Lim *et al.*, 2015)에 기술한 방법에 따라 수행하였고, 화학적 특성을 파악하고자 이온 및 무기원소 성분을 분석하였으며 표 1에 상세히 정리하였다.

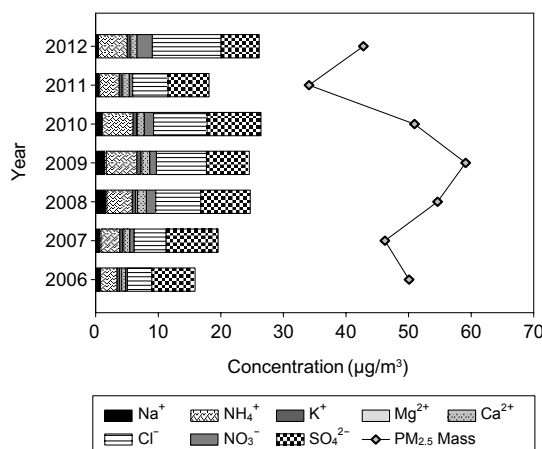
이온성분의 분석은 2006년 3월부터 2012년 4월까지

Table 1. A Summary of sampling and analytical methods for PM samples collected from 1990 to 2012 at Kyung Hee University, Global Campus.

Sampling Period	1990. 9~1995. 12	2005. 9~2012. 4	2006. 3~2012. 4
Particle Size ($dp \leq \mu\text{m}$)	PM _{2.1}	PM _{2.5}	PM _{2.5}
Analytical Methods	Gravimetric method	Gravimetric method	Gravimetric method
	XRF	ICP-AES	ICP-AES, IC
Sampler Type	LVCI	HVAS	
Sampler Model	Anderson sampler Model KA-200	Thermo Electron Corp. Model GV2360, USA	
Filter Type	Membrane	Quartz	
Number of Samples	84 sets	355	272
Reference	Lee <i>et al.</i> (1997)	Lee <i>et al.</i> (2008) Lee <i>et al.</i> (2009) Kim <i>et al.</i> (2012) This study	

PM_{2.5} 고용량공기채취기 (HVAS; high-volume air sampler)로 채취한 시료를 이온크로마토그래피 (IC)로 분석하였다. 수용성 이온분석을 위한 전처리 절차는 다음과 같다. 즉 절취한 여지가 담긴 비커에 초순수 30 mL를 가한 후 초음파 추출기 (Model 5210R-DTH, Branson Ultrasonics Inc., USA)에 넣고 30분간 추출하였다. 이후 직경 47 mm, 공극 0.45 μm 의 막여지 (Whatman corp., England)에 여과하여 IC 분석 시 칼럼 (column)의 막힘 현상을 방지하였고, 여액은 폴리프로필렌 재질의 50 mL 튜브 (Corning Inc., USA)에 넣어 4°C에서 냉장 보관하였다.

한편, 1990년 9월부터 1995년 12월까지 저용량공기채취기 (LVCI; low-volume cascade impactor)를 이용하여 채취한 PM_{2.1} 시료 (Group-A)와 2005년 9월부터 2012년 4월까지 HVAS을 이용하여 채취한 PM_{2.5} 시료 (Group-B)로 나누어 무기원소를 분석하였다. Group-A 시료의 분석에는 x-선 형광분광기 (x-ray fluorescence spectrometer; XRF)를 이용하였다. XRF는 비파괴분석법으로 별도의 시료 전처리 과정을 필요로 하지 않는다 (Lee and Kim, 1997). Group-B 시료의 분석에는 유도결합 플라즈마 (ICP-AES)를 이용하였고, 시료의 전처리는 미국 EPA가 고시한 CWA (Clean Water Act)의 microwave 전처리법을 준용하여, Questron (Questron Co., Model Q-15 MicroPrep)을 이용한 질산-염산 전처


Fig. 1. An annual variation of 8 soluble ion components in PM_{2.5} collected by a HVAS.

리법을 수행하였다. 이를 위해, 분진시료를 일정한 크기로 절취하여 PFA fluorocarbon polymer) liner에 넣은 후 유해 중금속 측정용 61% 질산 7 mL와 35% 염산 3 mL를 가한 후 파워 4와 3에서 각각 6분씩 가온하여 무기원소 성분을 추출하였다. 추출된 잔재물은 여지 (filter paper, NO. 5B, 110 mm, Advantec MFS Inc.)를 이용하여 여과시킨 후, 50 mL 튜브에 담아 초순수를 가하고 50 mL로 mass up 한 후, 4°C에서 냉장 보관하였다.

Table 2. A statistical summary of ionic species in PM_{2.5} collected by a HVAS from March 2006 to April 2012. (unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

		Mass	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Σ ion
2006	Mean	51.6	0.8	2.6	0.4	0.3	0.6	0.3	3.9	6.9	15.8
	Max	169.1	2.5	9.4	1.7	1.0	1.6	1.3	16.8	18.2	47.9
	Min	8.8	0.2	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.4	0.8	1.8
	S.D.	30.9	0.5	2.9	0.4	0.2	0.4	0.3	4.1	4.2	11.4
2007	Mean	47.7	0.8	3.0	0.4	0.2	1.0	0.7	5.1	8.3	19.6
	Max	131.9	3.7	13.2	2.1	0.8	4.4	3.6	25.5	32.3	77.0
	Min	6.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.4	1.6
	S.D.	26.5	0.9	2.9	0.4	0.2	1.0	0.8	5.2	6.8	15.5
2008	Mean	54.2	1.8	4.1	0.5	0.3	1.4	1.5	7.2	7.9	24.4
	Max	171.3	4.5	17.6	1.6	0.8	4.8	4.9	40.5	42.6	107.2
	Min	11.7	0.3	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.7	1.5	5.3
	S.D.	34.1	1.1	3.8	0.3	0.2	1.1	1.4	6.9	6.6	16.5
2009	Mean	59.0	1.7	4.9	0.7	0.1	1.3	1.1	8.0	6.8	24.1
	Max	212.9	4.5	34.5	2.5	0.4	4.5	5.6	50.7	31.3	130.7
	Min	14.1	0.3	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.4	1.2	2.2
	S.D.	41.7	1.0	7.4	0.5	0.1	1.0	1.1	9.9	5.8	23.6
2010	Mean	53.2	1.1	4.9	0.5	0.1	1.1	1.5	8.6	8.6	26.4
	Max	113.0	2.0	13.8	2.1	0.3	2.8	5.2	43.4	51.1	93.6
	Min	8.3	0.4	1.3	0.0	0.0	0.1	0.1	0.9	0.9	5.2
	S.D.	28.9	0.4	3.8	0.6	0.1	0.7	1.3	11.8	11.2	25.5
2011	Mean	34.3	0.7	3.1	0.4	0.2	1.0	0.6	5.7	6.5	17.7
	Max	113.1	9.6	10.5	2.2	1.0	4.8	4.1	35.8	24.8	75.4
	Min	9.3	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.6	1.7
	S.D.	22.7	1.1	2.2	0.3	0.2	0.9	0.7	6.4	5.2	13.7
2012 ¹⁾	Mean	42.8	0.5	4.6	0.5	0.1	1.0	2.4	11.0	6.1	25.5
	Max	82.7	0.9	11.9	0.9	0.2	2.5	13.0	32.8	14.6	62.0
	Min	28.5	0.0	0.9	0.2	0.0	0.3	0.1	1.6	1.8	5.1
	S.D.	13.9	0.3	2.7	0.2	0.1	0.6	2.8	7.6	3.2	13.2
Total	Mean	49.0	1.0	3.6	0.5	0.2	1.1	0.9	6.4	7.4	20.9
	Max	212.9	9.6	34.5	2.5	1.0	4.8	13.0	50.7	51.1	130.7
	Min	6.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.4	1.6
	S.D.	30.1	1.0	3.7	0.4	0.2	0.9	1.3	7.2	6.4	16.9

¹⁾Samples were collected until April 2012. Then each corresponding statistics in 2012 denotes a 4-month arithmetic means and standard deviations.

3. 결과 및 고찰

3.1 수용성 이온의 농도분포

PM_{2.5} 중 수용성 이온성분의 농도분포를 파악하기 위하여, 우선 2006년 3월부터 2012년 4월까지 HVAS로 채취한 분진시료 (Group-B)에서, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 등 총 8가지 이온성분을 분석하였고, 2006년부터 2012년까지 연도별로 농도분포 결과를 그림 1과 같이 간략하게 도식하였다. 표 2에는 이온성분 각각의 구체적인 통계치를 연도별로 제시

하였다. 그림과 같이 연도별 평균농도는 2006년 이후 2011년을 제외하고 꾸준히 증가하였다. 한편, 표 2에서 보듯이, 2차분진의 주요 성분인 NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻이 차지하는 농도 합은 8가지 이온성분 총합의 70% 이상이었다. 기타 미량 이온성분들과 비교하여 이들 3가지 성분의 증가추세가 지속되었으며, 그 중 NO₃⁻의 증가가 두드러졌다. 즉, 연구지역에서 2차분진의 농도증가가 PM_{2.5}의 질량농도를 견인하는 역할을 하였다. 이온농도가 2011년에 급감한 이유는 PM_{2.5}의 질량농도와 관련이 있었다. 실제 PM_{2.5}의 연평균 농도는 2010년 53.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 2011년에 34.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 크게 감소하였

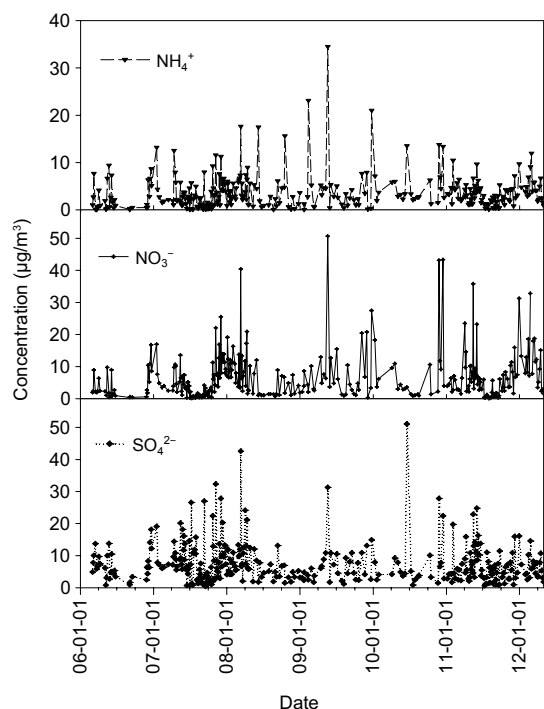


Fig. 2. Long-term trends of 3 major ion components (NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-}) in $\text{PM}_{2.5}$ collected from March 2006 to April 2012.

고, 이후 2012년 4월까지의 평균 농도는 다시 $42.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 증가하였다. 일부 연구논문에 의하면, 이들 3가지 주요 이온성분이 $\text{PM}_{2.5}$ 중 차지하는 분율은 대략 50~60%이었으며, 주로 봄철과 겨울철에 높은 농도분율을 보였다(Chen *et al.*, 2003; Weber *et al.*, 2003).

그림 2는 2006년 3월부터 2012년 4월까지 HVAS로 채취된 $\text{PM}_{2.5}$ 중 NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} 성분의 일평균 농도분포를 도식한 것이다. 주로 겨울철과 봄철에 증가하고 여름과 가을철에 감소하는, 즉 증감경향이 6년 이상 반복되는 분포를 보였다. NH_4^+ 의 경우 2009년에 3번의 이상 피크가 관찰되었는데, 모두 헤이즈(haze)가 발생한 2월 11일 ($23.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 5월 19일 ($34.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 12월 24일 ($21.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)로 확인되었다. 특히 12월 24일은 황사와 헤이즈가 동시에 발생한 경우였다. 한편, NO_3^- 의 농도가 일평균 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상 고농도 피크를 보인 횟수는 2008년 1회; 3월 11일 ($40.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 2009년 1회; 5월 19일 (일평균 $50.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 본 연구 측정자료 중 최고농도), 2010년 2회; 11월 25일 ($43.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$)과 12월

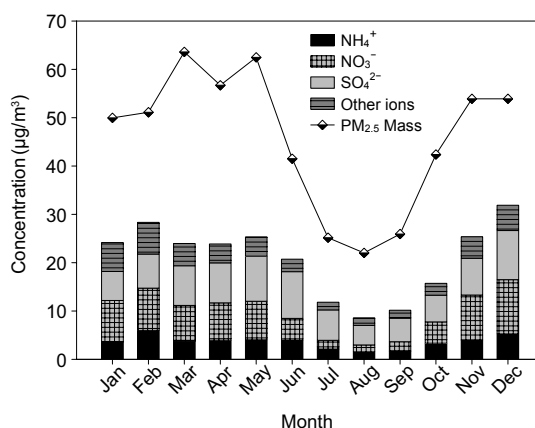


Fig. 3. A monthly variation of soluble ion components in $\text{PM}_{2.5}$ collected from March 2006 to April 2012 by a HVAS.

15일 ($43.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 2011년 2회; 5월 15일 ($35.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)과 12월 30일 ($31.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 그리고 2012년에 1회; 2월 24일 ($32.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)로 총 7회이었다. 그 중 2010년 12월 15일을 제외한 모든 경우 헤이즈 현상이 관측되었고, 2011년 5월 15일에는 황사현상도 함께 관측되었다. SO_4^{2-} 의 경우, 일평균이 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상인 고농도 발생일은 2007년부터 2009년까지 각각 1회씩이었으며, 모두 헤이즈가 관측되었다. 전체 연구기간 중 SO_4^{2-} 의 일평균 최고농도는 2010년 6월 18일의 $51.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 이와 같이 주요 이온성분이 고농도로 나타난 날은 헤이즈 현상이 관측된 날과 거의 일치하였다. 여기서 중요한 점은 기상조건은 헤이즈 발생의 필요조건으로 헤이즈는 대기 중 오염물질의 급증과 기상조건이 맞아 발현한 것이지, 헤이즈로 인해 오염물질의 농도가 높아진 것은 아니라는 것이다. 즉, 국내외에서 생성된 2차분진 농도의 증가가 $\text{PM}_{2.5}$ 농도의 증가를 가져왔고, 지역적 기상조건 (즉, 2차분진의 물리화학적 생성조건)이 충족될 때 $\text{PM}_{2.5}$ 농도를 농축시켜 헤이즈 현상이 발생하는 것으로 판단된다. 따라서 $\text{PM}_{2.5}$ 의 오염도를 개선하기 위해서는 2차분진의 발생원 조사와 함께 2차분진 생성과 관련한 기초연구를 확대하여야 한다.

그림 3과 표 3에서와 같이, $\text{PM}_{2.5}$ 중 이온성분의 계절별 농도경향은 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도경향과 대체로 일치하였으며, 주요 이온성분들은 주로 봄철과 겨울철에 고농도를 보였다. 일반적으로 일사강도가 큰 여름철에 광화학

Table 3. Seasonal variation of 8 ion components in PM_{2.5} collected from March 2006 to April 2012 by a HVAS.
(unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$, (%))

	Winter	Spring	Summer	Fall	Total
Na ⁺	1.40 (4.9)	1.25 (5.1)	0.65 (4.6)	0.83 (4.8)	1.04 (4.9)
NH ₄ ⁺	4.92 (17.4)	3.91 (15.9)	2.64 (18.7)	2.95 (17.0)	3.60 (17.1)
K ⁺	0.63 (2.2)	0.53 (2.2)	0.33 (2.4)	0.43 (2.5)	0.48 (2.3)
Mg ²⁺	0.26 (0.9)	0.29 (1.2)	0.14 (1.0)	0.11 (0.6)	0.20 (1.0)
Ca ²⁺	1.46 (5.2)	1.40 (5.7)	0.53 (3.7)	0.81 (4.7)	1.06 (5.0)
Cl ⁻	2.09 (7.4)	0.67 (2.7)	0.31 (2.2)	0.70 (4.0)	0.94 (4.5)
NO ₃ ⁻	9.66 (34.1)	7.79 (31.7)	2.75 (19.4)	5.44 (31.3)	6.37 (30.2)
SO ₄ ²⁻	7.90 (27.9)	8.75 (35.6)	6.80 (48.0)	6.07 (35.0)	7.42 (35.1)
Σ Ions	28.31	24.60	14.15	17.35	21.11

반응에 의해 SO₂가 H₂SO₄로 변환되면서 빠른 속도로 SO₄²⁻ 입자가 생성되기 때문에 (Park *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2003) 여름철 SO₂는 높은 농도를 보인다. 그러나 본 연구에서 SO₄²⁻는 여름철의 농도가 봄, 겨울철에 비해 상대적으로 낮았는데, 이는 강수에 의한 세정작용에 의한 감소가 컸기 때문으로 판단된다. 이러한 여름철의 낮은 농도분포는 다른 성분들에서도 일치하는 경향을 보였다. 그러나 성분비에 있어서는 여름철에 높은 비율을 보였는데, 계절별로 8가지 이온 중 성분비율을 살펴보면, SO₄²⁻는 겨울철에는 27.9%를 보였지만 여름철에는 48.0%까지 급증하였다. 또한, NO₃⁻는 유난히 겨울철에 34.1%로 가장 높았고, 반대로 여름철 성분비는 19.4%로 많이 낮았는데 이는 NO₃⁻의 특성상 시료의 채취 및 운반 시 대기 중 휘발에 의한 손실 가능성도 작용하였을 것으로 판단된다. NO₃⁻의 대부분은 화석연료의 연소 및 차량의 운행과정에서 배출된 NO_x가 대기 중 산화과정을 거쳐 생성되며, 특히 저온고습인 기상상태에서 농도가 증가한다 (Park *et al.*, 2013; Park and Kim, 2004).

3. 2 무기원소 (Cr, Ni, Pb)의 농도분포

본 연구에서 분석된 PM_{2.5} 중 14개의 무기원소 (Al,

Mn, Si, Fe, Cu, Pb, Cr, Ni, V, Cd, Ba, Zn, Ti, Ag) 가운데, 특히 인체에 유해하며 특정 오염원 확인에 중요한 마커로 이용되고 있는 Cr, Ni, Pb 성분을 위주로 통계분석을 수행하였다. 대기 중 존재하는 납 (Pb)은 우리나라 대기환경기준물질 (연평균 기준 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하) 중 하나로 설정되어 대기오염의 주요 척도 중 하나로 이용되고 있다. 대기환경에서 Pb는 다양한 오염원의 영향을 받으며, 특히 분진형태로 대기 중에 배출되는 Pb는 미세분진 중에 농도가 높아 공기 중 체류시간도 상대적으로 길다. 또한 다른 중금속들과 비교해 건성침적속도 (0.005~1.3 cm/s)가 느리며 화학적으로 안정하여 광역적으로 비교적 고른 분포를 유지한다 (Kim *et al.*, 1997). 반면, 크롬 (Cr)은 Cr(0), Cr(III), Cr(VI) 등 3가지 형태로 존재하는데, Cr(0)과 Cr(VI)은 주로 제철 및 각종 철강산업 등 인위적 활동에 의해 발생하고 Cr(III)은 토양이나 화산폭발에 의한 먼지와 가스 등 자연기원에 의해 발생한다. 존재형태에 따라 차이가 있으며, 미국 보건부에서는 Cr 화합물을 발암성 물질로 분류하고 있다 (Lee *et al.*, 2009). Cr은 Cu, Mn과 더불어 산업활동에서 기인하며 산업관련 오염원의 주요 추적자로서 활용되고 있다 (Hopke, 1985). 한편, 니켈 (Ni)을 배출하는 오염원으로는 니켈정련과정, 니켈도금 및 합금작업, 니켈, 카드뮴 건전지 제조, 석면 제조업종 등이 있는데, 특히 석탄가스화 작업과 석유정제 시 니켈촉매제를 사용하기 때문에, 석탄, 석유를 연료로 사용하는 모든 공정이 배출원이 되며, 기름관련 오염원의 주요 확인자 (marker)로 이용되고 있다 (Kim *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2009; Oh *et al.*, 2009).

세 가지 주요 무기원소의 농도분포는 그림 4와 같으며, PM_{2.5} 중 함유된 Cr, Ni, Pb의 연도별 농도변화는 그림 5와 같다. LVCI로 1990년 9월~1995년 12월까지 채취한 PM_{2.1} (Group-A) 중 Cr, Ni, Pb의 평균농도는 각각 0.023 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.039 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.156 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, HVAS로 2005년 9월~2012년 4월까지 채취한 PM_{2.5} (Group-B) 중 Cr, Ni, Pb의 평균농도는 각각 0.038 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.031 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.037 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 참고로 우리나라 대기중금속측정망에서는 22개 도시에서 월 5회 정기적으로 중금속을 측정하고 있는데, 2012년도 전국에서의 Cr, Ni, Pb의 연간 농도범위는 각각 0.002~0.074 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.001~0.039 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.0250~0.1306 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 (NIER, 2013), 2013년도 Cr, Ni, Pb의 연간 농도범위는 각각

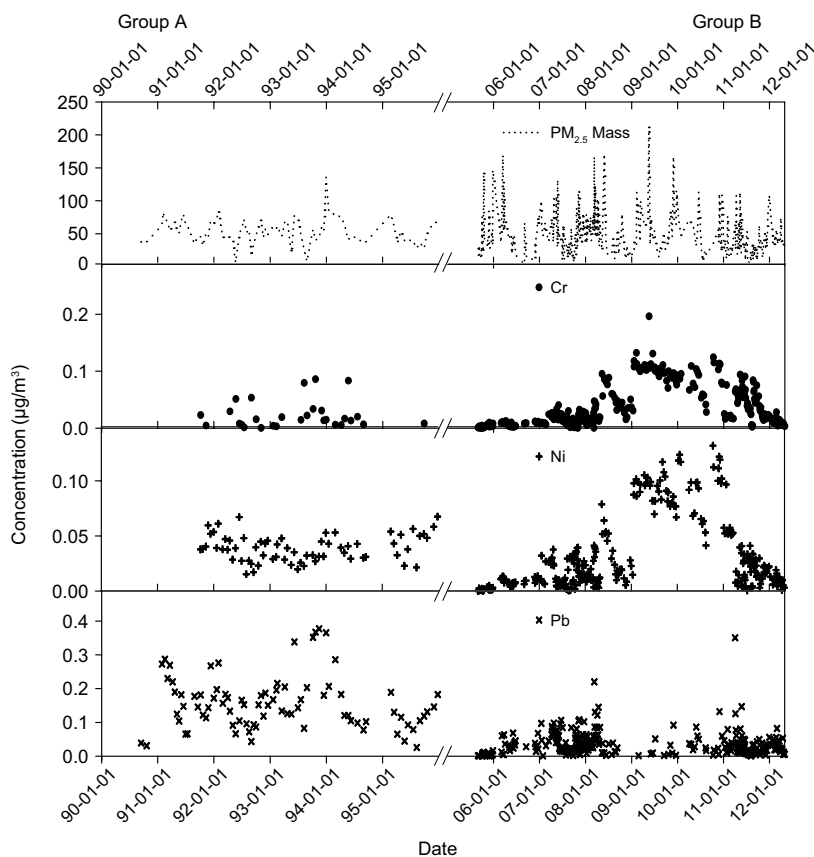


Fig. 4. Long-term trends of 3 inorganic elements (Cr, Ni, and Pb) in PM_{2.5}.

0.001~0.009 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.001~0.009 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.020~0.067 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다 (NIER, 2014).

그림 4에 의하면, 1987년 무연휘발유 공급정책으로 서서히 감소추세를 보였던 Pb 농도가 2000년대 후반에는 급격히 감소하여, 우리나라 연평균 기준치 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 충분히 만족하면서 저농도 상태를 계속 유지하였다. 특히 Group-A 기간과 비교하여, Group-B 기간의 Pb 농도가 대폭 감소함을 알 수 있었다. 하지만 Cr과 Ni의 경우, 비록 미량으로 존재하나 Group-B 기간에 커다란 양적 증가를 확인할 수 있었다. 특히, 2009년과 2010년에 일시적으로 농도가 증가하다가 이후 큰 폭으로 감소하였는데, 이러한 Cr과 Ni의 일시적 증가는 주변지역에서의 배출원 변화와 배출량 증가 때문으로 사료된다. 참고로 이 기간 중에는 시료채취 인근 남서쪽에서 2011년 6월까지 대규모 택지개발 공사가 진행되었으며, 북서쪽에서는 분당선 지하철공사가 대규모로 진행

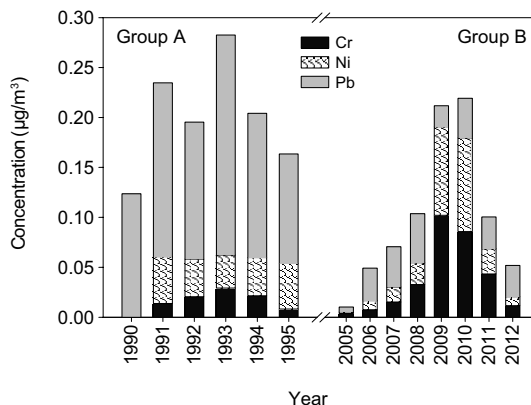


Fig. 5. A comparison of annual average concentrations for Cr, Ni, and Pb between Group-A and Group-B, where Group-A is PM_{2.1} samples collected by a LVCI; however, Group-B is PM_{2.5} samples collected by a HVAS. A bar of 2012 in Group-B is based on samples collected by April, 2012.

Table 4. Comparison of monthly and seasonal mass fractions for 3 inorganic elements to PM_{2.5} mass between Group A and B. (Element/PM_{2.5} as %)

Month & Season	Group-A (1990~1995)			Group-B (2006~2012)		
	Cr	Ni	Pb	Cr	Ni	Pb
Jan	0.005	0.060	0.314	0.069	0.082	0.068
Feb	0.006	0.060	0.307	0.060	0.066	0.072
Mar	0.036	0.083	0.351	0.038	0.044	0.077
Apr	0.028	0.061	0.257	0.064	0.047	0.115
May	0.180	0.092	0.264	0.090	0.051	0.068
Jun	0.015	0.059	0.259	0.113	0.060	0.087
Jul	0.023	0.071	0.196	0.166	0.125	0.081
Aug	0.134	0.088	0.323	0.167	0.121	0.072
Sep	0.022	0.102	0.274	0.115	0.087	0.069
Oct	0.086	0.076	0.385	0.078	0.075	0.058
Nov	0.005	0.084	0.376	0.059	0.054	0.061
Dec	0.030	0.076	0.313	0.053	0.050	0.057
Winter	0.017	0.067	0.315	0.060	0.064	0.064
Spring	0.062	0.074	0.283	0.067	0.050	0.086
Summer	0.048	0.069	0.254	0.135	0.087	0.086
Fall	0.055	0.085	0.351	0.077	0.067	0.063

중이었다. 또한 겨울철 평균기온이 2009년에 -1.2°C 와 2010년에 -2.5°C 로 여느 해보다 낮은 분포를 보였고, 2008년 국제금융위기를 겪는 시기로 난방을 위한 연료사용의 증가 및 석탄 등 고체연료 사용증가로 Cr과 Ni의 농도가 급증한 것으로 사료된다.

입자상 물질의 농도와 화학성분의 분포는 계절별로 차이가 있었다. 표 4는 Group-A와 B로 구분하여 월평균 무기원소의 농도와 PM_{2.5} 질량 대비 원소별 분율(%)을 제시한 것이다. 각 원소가 차지하는 분율은 계절에 따라 차이를 보였고, Group-A 기간 중 모든 계절의 Pb의 질량 분율이 다른 원소들에 비해 두드러지게 높았다. 구체적으로 Group-A 기간 중에는 Cr 0.043%, Ni 0.072%, Pb 0.292%이었고, Group-B 기간 중에는 Cr 0.078%, Ni 0.063%, Pb 0.074%로 나타나 시간이 지남에 따라 PM_{2.5} 중 Cr의 함량비는 증가하였고 Pb는 크게 감소하였다. 특히 Ni의 경우 11월부터 다음해 3월 동안에 높은 분율을 보였는데, Ni의 주요 오염원이 겨울철 기름연소 난방에 의한 것임을 재차 확인할 수 있었다.

3.3 특정 대기오염 사례별 PM_{2.5}의 농도특성

3.3.1 헤이즈(Haze) 사례

최근 우리나라에서 헤이즈에 기인한 고농도 PM_{2.5} 사례가 빈번하여 인체 유해성과 관련하여 관심이 높다.

일반적으로 헤이즈는 대기 중의 흡습성 미립자가 많이 존재할 때 주위의 수증기가 응결하여 미세한 물방울을 형성하여 나타나는 기상현상으로 (APRA, 2003), 가정에서의 난방 및 취사, 차량 운행, 공장가동 등으로 발생한 입자가 시정을 악화시키는 현상을 말한다. 헤이즈 발생 시 상대습도는 75% 미만이며 가시거리는 1~10 km에 불과하다 (KMA, 2013). 분진은 다양한 화학적 성분으로 구성된 복잡한 혼합물로, 지역과 계절에 따라 차이가 있으나, 헤이즈가 발생하면 2차분진의 농도가 크게 증가하는 특징이 있다 (Weber *et al.*, 2003).

수원기상대의 관측자료를 참고하여 1989년부터 2013년까지 헤이즈 발생 현황을 조사하고 그 결과를 연도별 및 계절별로 그림 6에 도식하였다. 연간 헤이즈 발생일은 2007년 이전에는 1997년 52일을 제외하고 연 20일 안팎이었으나, 2008년 총 80일, 2009년 88일, 2010년 62일, 2011년 64일로 증가하였고, 2012년에는 110일, 2013년에는 148일 발생하는 등 발생횟수가 급증하였다. 또한 헤이즈 현상이 주로 겨울철과 봄철에 관측되었으나 근래 들어 4계절 관측되고 있어, 헤이즈로 인한 고농도 PM_{2.5} 노출에 모든 계절 대처할 필요가 있다. 2008년 이후 헤이즈의 발생횟수가 급격히 증가한 또 하나의 사유는 기상청의 헤이즈를 판정하는 새로운 기준이 추가되었기 때문이다. 즉, 기상청은 기존의 목

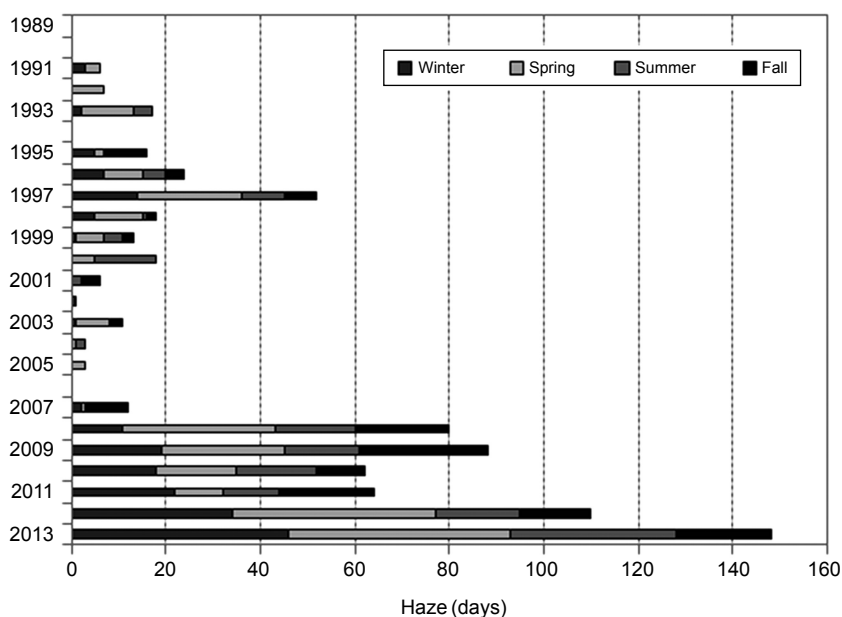


Fig. 6. A number of annual haze days occurred in the study area (KMA, 1989 ~ 2013).

Table 5. Seasonal mean concentrations of PM_{2.5}, NH₄⁺, NO₃⁻, and SO₄²⁻ during the periods of haze days and normal days monitored from Mar 2006 to April 2012. (unit: µg/m³)

		PM _{2.5}	① NH ₄ ⁺	② NO ₃ ⁻	③ SO ₄ ²⁻	Σ (①, ②, ③)
Winter	Normal	50.4 ± 22.7	4.4 ± 3.5	9.6 ± 9.4	6.7 ± 4.6	20.7 ± 17.6
	Haze	63.1 ± 28.4	7.7 ± 5.6	12.7 ± 9.8	5.4 ± 7.9	29.8 ± 20.9
Spring	Normal	54.2 ± 32.6	4.3 ± 4.7	9.2 ± 9.1	8.2 ± 7.3	21.7 ± 21.1
	Haze	65.5 ± 40.1	5.7 ± 6.0	12.2 ± 11.1	11.0 ± 8.6	28.9 ± 25.7
Summer	Normal	29.8 ± 19.9	2.9 ± 3.1	3.5 ± 3.8	5.3 ± 7.4	11.7 ± 14.3
	Haze	46.2 ± 28.0	5.7 ± 5.0	3.4 ± 3.5	11.7 ± 14.1	20.7 ± 22.7
Fall	Normal	41.3 ± 29.8	3.1 ± 2.9	5.4 ± 5.0	5.9 ± 5.9	14.3 ± 13.8
	Haze	56.7 ± 35.1	4.5 ± 3.6	7.2 ± 6.0	8.5 ± 7.4	20.1 ± 17.0

측에 의한 시정에만 의존하던 기준을 2007년 9월부터 헤이즈 (연무)와 박무 (mist)를 구분하는 기준으로 상대 습도가 80% 이상이면 박무, 70% 이하이면 헤이즈로 구분하고, 상대습도가 70~80% 사이일 경우에는 75%를 기준으로 이상이면 박무, 이하이면 헤이즈로 구분하는 기준을 추가 적용하였기 때문이다.

본 연구에서는 Group-B 기간 (2006년 3월~2012년 4월) 중 측정된 PM_{2.5}의 질량농도와 PM_{2.5} 중 이온 (NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻) 농도자료를 활용하여 오염특성을 분석하였다. 본 연구에서 PM_{2.5}는 평균 5일 간격으로

주기적으로 측정하였기 때문에, 측정일 중 헤이즈가 발생한 날 (haze day)의 자료만을 분석연구에 활용하였다. 우선, 헤이즈 현상과 PM_{2.5} 질량농도의 뚜렷한 증가경향이 밀접한 관련이 있을 것으로 판단하고 헤이즈 관측일과 평상시 (normal day)로 나누어 PM_{2.5} 중 이온의 농도를 분석하였다. 표 5에는 이들 3가지 이온의 계절별 평균농도를 제시한 것으로, 평상시보다 헤이즈 발생일의 PM_{2.5} 농도가 겨울철 SO₄²⁻, 여름철 NO₃⁻를 제외하고, 모든 계절에서 높음을 알 수 있었다.

헤이즈 발생일을 제외한 평상시 PM_{2.5} 평균농도는

2009년 $58.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (헤이즈 발생일 포함시에는 표 2에서 $59.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)로 최고치를 보인 후, 2011년 $35.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (헤이즈 포함시에는 $34.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$)까지 감소하였으나, 2012년 (1월~4월까지의 평균농도)에는 $41.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (헤이즈 포함시 $49.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)로 다시 상승하면서 헤이즈 현상을 제외하더라도 $\text{PM}_{2.5}$ 연평균 대기환경기준치 $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 크게 초과하는 수준을 보였다. 헤이즈가 발생한 날의 $\text{PM}_{2.5}$ 일평균 농도는 $13.1 \sim 212.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 보였다. 또한 2006년 이후 평상시 대비 헤이즈 발생 시를 계절별로 비교할 때, $\text{PM}_{2.5}$ 의 평균농도 증가율은 여름철이 55.0%로 가장 높았고 다음으로 가을철 37.5%, 겨울철 22.3%, 봄철 12.2% 순으로 나타났다. 봄철에 농도증가율이 낮은 이유는 다음 절에 설명할 황사의 잔재 영향으로 사료된다.

한편, 표 5에서 $\text{PM}_{2.5}$ 의 계절별 농도를 평상시와 헤이즈 발생 시로 나누어 비교하였다. 계절별 헤이즈 발생 시 채취된 시료의 개수는 겨울철 20개, 봄철 32개, 여름철 11개, 가을철 24개였다. 헤이즈 현상이 발생한 경우 NO_3^- 농도는 겨울철 ($9.6 \mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow 12.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)과 봄철 ($9.1 \mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow 12.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 급증하였고, SO_4^{2-} 농도는 봄철 ($8.2 \mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow 11.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)과 여름철 ($5.3 \mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow 11.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 급증하였으며, NH_4^+ 농도는 겨울철 ($4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow 7.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)과 여름철 ($2.9 \mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow 5.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 급증하였다. 이와 같이 겨울철에 $\text{PM}_{2.5}$ 중 NH_4^+ 와 NO_3^- 의 농도가 높은 이유는 지역의 화석연료 사용 급증 및 장거리 운송의 영향이 큰 것으로 사료되며, 무엇보다 겨울철에 기온 역전현상이 잦고 대기가 상대적으로 안정하고 저온고습인 기상상태에서 농도가 증가하였기 때문이다 (Park *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2013; Park and Kim, 2004). 반면 여름철에 SO_4^{2-} 의 농도가 급증한 이유는 장마에 의한 세정작용에도 불구하고 일사강도가 큰 조건에서 활발한 광화학반응에 의한 SO_2 가스의 SO_4^{2-} 로의 입자변환 때문이다 (Park *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2003). 이와 같이 헤이즈의 발생은 헤이즈 발생 시 적절한 기상조건 하에 지역오염원 (local source) 및 장거리 운송에 의한 광역오염원 (regional source)에서의 배출량이 증가하였기 때문으로 판단된다.

3.3.2 황사 (Asian Dust) 에피소드

일반적으로 황사는 중국 내륙의 사막지역과 몽골지

역으로부터 강한 한냉전선과 바람에 의해 흩먼지가 상승하고 난류확산에 의해 장거리 운송되어 국내로 유입되어 대기 중 분진농도를 급격히 증가시키는 자연현상이다 (Kim *et al.*, 1990). 우리나라로 유입되는 동안 주로 거대분진인 황사는 강하침적하며 소멸되면서 이동 거리에 따라 미세분진의 질량분율이 점차 증가한다. Shaw (1980)에 의하면, 하와이에서의 황사의 크기는 반경 $1.0 < d_p < 10 \mu\text{m}$ 이었다. 또한, Duce *et al.* (1980)의 조사에 따르면, 분진 질량의 80~85%가 $0.4 < d_p < 4 \mu\text{m}$ 범위였으며, 일본에서 측정된 황사의 크기는 대략 $4 \mu\text{m}$ 이었다. Lee *et al.* (1988)에 의하면, 한국에 도달한 황사 크기의 피크값이 $4.7 \mu\text{m}$ 이었다. 한편, 본 연구지역에서 1998년 4월과 1999년 1월에 측정된 황사의 피크값은 각각 $3.5 \mu\text{m}$, $3.6 \mu\text{m}$ (광학직경으로는 각각 $2.6 \mu\text{m}$, $2.4 \mu\text{m}$)이었다 (Kang and Kim, 2000).

1989년부터 2013년까지 수원기상대에서 관측된 월별 황사 발생일 (Asian Dust days)을 이용하여 그림 7을 도식하였다. 그림과 같이 연도별로 황사 관측일 수의 기복이 컸으며 일정한 패턴을 보이지 않았다. 주로 3월에서 5월까지 봄철 기간 중에 황사의 영향을 집중적으로 받았으며, 2007년부터 2010년까지 4년간은 지속적으로 겨울철에도 황사현상이 관측되었다. 1999년에는 겨울철에만 황사현상이 5회 있었다. 본 연구지역에서 1989년부터 2013년까지 25년 동안 계절별 황사 관측일 수는 봄철이 총 167일로 가장 빈번하였으며, 겨울철이 27일, 가을철이 총 12일이었고, 여름철에 발생한 황사 사례는 한건도 없었다. 2001년은 3월 한 달 동안 총 11일, 4월에 9일 등 총 27일 발생하였고, 이어 2002년에도 3월과 4월에 각각 총 8일과 6일 발생하여 연간 총 18일의 황사가 관측되었다.

본 연구에서 $\text{PM}_{2.5}$ 를 평균 5일 간격으로 측정하였기 때문에 황사 관측일에 측정된 자료만을 황사현상 분석에 이용하였다. 2006년 3월부터 2012년 4월까지 연구기간 동안 전술한 바와 같이 여름철 사례는 없었고, 가을철의 경우 단 1회 (2009년 10월 21일) 뿐이었다. 본 연구에서는 황사 발생에 따른 원소의 조성 변화특성을 분석하기 위하여, $\text{PM}_{2.5}$ 의 질량농도와 Al, Fe, Si에 대한 농도변화를 조사하였다. 이들 원소는 주요 지각성분이며 황사 중에 다량 함유되어 있다 (Zhang *et al.*, 1993).

우선 연구기간 중 비록 황사분진은 주로 거대분진이지만 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도에도 영향을 줄 것으로 판단하여

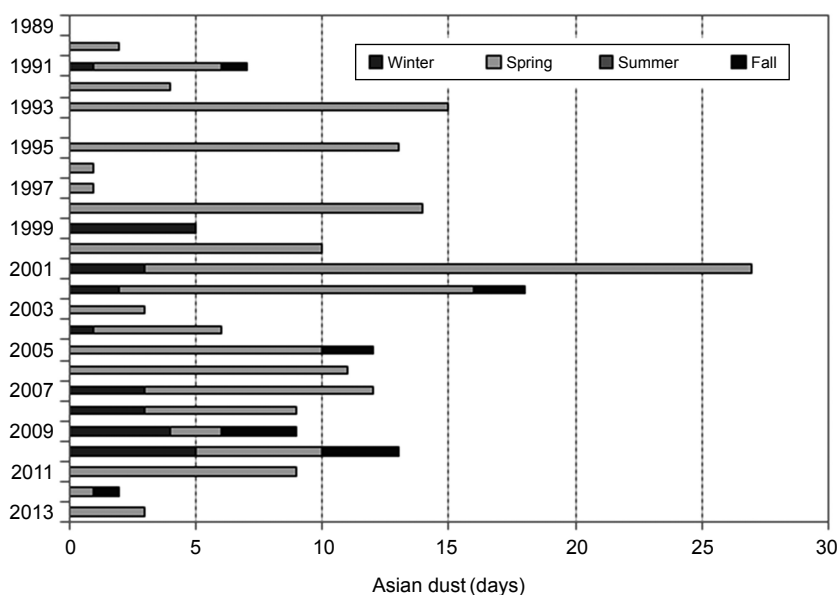


Fig. 7. A number of annual Asian dust days occurred in the study area. (KMA, 1989 ~ 2013)

Table 6. Seasonal (mean $\pm$ standard deviation) PM_{2.5}, Al, Fe and Si comparison at the time of Asian dust (A.D.) days and normal days between Mar 2006 and April 2012. (unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

		PM _{2.5}	① Al	② Fe	③ Si	Σ (①, ②, ③)
Winter	Normal	50.4 $\pm$ 22.7	0.36 $\pm$ 0.54	0.77 $\pm$ 0.97	0.48 $\pm$ 0.31	1.61 $\pm$ 1.81
	Asian Dust	75.0 $\pm$ 41.0	0.56 $\pm$ 0.46	1.42 $\pm$ 1.57	0.61 $\pm$ 0.45	2.59 $\pm$ 2.48
Spring	Normal	54.2 $\pm$ 32.6	0.31 $\pm$ 0.33	0.75 $\pm$ 0.93	0.52 $\pm$ 0.39	1.58 $\pm$ 1.65
	Asian Dust	95.5 $\pm$ 48.3	0.55 $\pm$ 0.37	1.10 $\pm$ 0.78	0.49 $\pm$ 0.34	2.14 $\pm$ 1.48
Summer	Normal	29.8 $\pm$ 19.9	0.17 $\pm$ 0.27	0.51 $\pm$ 0.73	0.57 $\pm$ 0.33	1.25 $\pm$ 1.32
	Asian Dust	—	—	—	—	—
Fall	Normal	41.3 $\pm$ 29.8	0.20 $\pm$ 0.29	0.48 $\pm$ 0.57	0.44 $\pm$ 0.23	1.13 $\pm$ 1.09
	Asian Dust	38.2 $\pm$ 0.0	0.14 $\pm$ 0.00	0.14 $\pm$ 0.00	0.62 $\pm$ 0.00	0.90 $\pm$ 0.00

주요 원소성분과 함께 농도특성을 분석하였다. 표 6은 평상시와 비교하여 황사 발생 시의 농도거동을 계절별로 계산한 것이다. 황사 발생 시 채취된 시료의 개수는 겨울철 3개, 봄철 8개, 그리고 가을철은 1개로 총 12개의 시료가 사용되었다. 평상시보다 봄철 황사 발생일의 농도가 매우 높았으며, 전반적으로 황사 현상 시 일평균 PM_{2.5} 농도범위는 33.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 124.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 이는 2015년 1월 1일부터 시행된 일평균 대기환경기준인 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 최고 2.5배까지 초과하는 수준으로, 황사가 PM₁₀뿐만 아니라 PM_{2.5} 농도에도 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

표 6에서 봄철 황사 시 PM_{2.5}의 평균농도는 95.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 평상시 54.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 1.8배로 증가하였으며, 겨울철 황사 시에는 75.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 평상시 50.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 1.5배 증가하였다. 이와 같이, 봄철이 아닌 겨울철 황사 현상 시에도 약 2배 가까운 PM_{2.5}의 농도변화가 관측되어 겨울철 헤이즈 현상과 더불어 겨울철 황사현상에 대해서도 지속적으로 모니터링을 강화할 필요가 있다. 반면, 표 6의 가을철 황사는 평상시 PM_{2.5}의 평균농도보다 도리어 낮게 조사되어, 매우 약한 기상학적 의미의 황사현상으로 판단된다.

PM_{2.5} 중 주요 지각원소들의 농도는 황사 시에 뚜렷

Table 7. Mass percentages of 3 major ionic species and 3 crustal elements to PM_{2.5} mass during the periods of normal days, haze days, and Asian dust days. The PM_{2.5} samples were collected from March 2006 to April 2012 by a HVAS. (species/mass, %)

		NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Σ (NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻)	Al	Fe	Si	Σ (Al, Fe, Si)
Normal	Winter	9.1	20.0	14.0	43.1	0.8	1.7	1.2	3.7
	Spring	7.7	17.2	14.9	39.8	0.7	1.7	1.1	3.5
	Summer	8.9	11.7	17.0	37.6	0.7	2.1	2.5	5.3
	Fall	7.5	14.0	14.9	36.4	0.9	2.0	1.7	4.6
Haze	Winter	12.4	21.4	16.5	50.3	0.3	0.7	0.8	1.8
	Spring	8.2	19.2	17.0	44.4	0.4	1.1	0.8	2.3
	Summer	11.7	7.7	24.1	43.5	0.2	0.7	1.5	2.4
	Fall	8.1	13.0	16.0	37.1	0.2	0.6	0.9	1.7
Asian Dust	Winter	9.1	18.3	9.3	36.7	1.3	3.6	1.2	6.1
	Spring	4.8	12.9	10.5	28.2	0.6	1.2	0.5	2.3
	Summer	—	—	—	—	—	—	—	—
	Fall	2.8	7.2	6.3	16.3	0.4	0.4	1.6	2.4

하게 증가하였다. Al, Fe, Si의 농도 합은 겨울철 황사 시 2.59 µg/m³로 평상시 1.61 µg/m³보다 1.6배로 증가하였으며, 봄철 황사 시에는 2.14 µg/m³로 평상시 1.58 µg/m³보다 1.4배 증가하였다.

3. 3. 3 헤이즈와 황사 현상 시 PM_{2.5}의 화학성분별

질량분율표의 개발

헤이즈와 황사 현상은 우리나라 대기 중 PM_{2.5}의 농도를 증가시키는 대표적인 사례로 최근 기후변화 및 국내외 오염원에서의 배출량 증가 등으로 그 발생 횟수와 강도가 증가하고 있어, 국민의 건강과 복지에 심각한 영향을 주고 있다. 하지만 영향을 받고 있는 우리나라 수용체 (receptor) 위치에서 헤이즈의 원인과 오염원 파악, 황사의 국내 유입량 추정 등의 연구는 미진한 실정이다.

앞 절에서 기술한 바와 같이, 헤이즈 또는 황사 현상 시 PM_{2.5}의 화학조성은 평상시와 비교하여 커다란 차이를 보였다. 이는 PM_{2.5}의 질량농도는 지역 및 광역 오염원의 영향을 받으며, 특히 중국내륙에서 기원한 PM_{2.5}의 전구물질 (precursor)이 장거리 운송되어 국내로 유입될 경우, 가스상물질의 입자상물질로의 변환 (즉, 2차 분진의 생성), 대기 중 체류시간에 따른 거대분진의 침적 및 소멸, 온·습도 등 기상조건 변화로 인한 입자의 성장과 휘발, 지역 및 광역 오염물질의 흡수와 흡착에 의한 특정성분의 농축, 계절에 따른 일사강도 변화로 인한 광화학반응의 수율변화 등 각종 물리화학적 변동

을 겪기 때문이다. 이와 같이 배출원과 배출량의 불확실성, 각종 기상현상의 불확실성, 물리화학적 분진생성 메카니즘의 불확실성을 극복하고, 수용체 위치에서 PM_{2.5}의 특정오염원 확인과 함께 그 기여도와 원인을 파악하기 위해서는 수용방법론 (receptor methodology)을 적용하여야 한다.

본 연구에서는 헤이즈와 황사 현상 시 PM_{2.5} 중 주요 화학성분이 차지하는 질량분율 (mass fraction)을 조사하고 사례별 분류표 (profile)를 개발하고자 하였다. 측정된 화학성분의 질량분율 행렬로 구성된 분류표는 수용모델링 (receptor modeling)의 근간이 되며, 특정 오염원의 정량적 기여도 추정 연구의 핵심이 된다. 특히 오염원분류표 DB가 미비한 우리나라의 경우 외국의 분류표에 전적으로 의존하고 있어, CMB (chemical mass balance)와 같은 수용모델링을 수행하기에 제한점이 많다.

특정 오염원의 분류표는 여러 가지 방법을 통해 개발할 수 있다. 우선 개개의 오염원에서 직접 측정하고 분석하거나, 해염 또는 2차분진과 같이 특정 대기질을 측정하여 분류표를 개발할 수도 있다. 또한 한 개 오염원에 대한 다수의 사례를 조합하여 평균값과 불확도를 표현하여 분류표를 개발할 수도 있다 (Watson *et al.*, 1998). 일반적으로 CMB 모델에 기반을 둔 수용모델은 1차분진 오염원을 추정하는 중요한 수단이지만, 2차분진 오염원을 추정하기 위해서는 해당 지역에 적용 가능한 분류표의 개발이 필요하다 (Kim, 2008).

본 연구에서는 헤이즈 및 황사 발생 시의 주요 이온 및 무기원소 성분의 조성비, 즉 질량분율의 변화경향을 조사하고자 하였다. 표 7에서 보듯이 헤이즈 발생일에는 이온성분의 분율이, 황사일에는 무기원소의 분율이 평상시와 비교하여 확연한 차이를 보였다. 이는 이 분류표가 사례별로 (즉 행렬별로) 통계적으로 독립됨을 의미하며 또한 각종 수용모델링에 활용될 수 있음을 시사한다.

한편, 평상시를 기준으로 헤이즈와 황사 시의 질량분율의 차이를 비교할 때, PM_{2.5}의 구성성분은 3가지 이온성분, NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} 이 대부분을 차지하였다. 평상시 이들 이온의 합은 2006년~2012년까지 6년간 평균 39.2%이었으며, 계절별로는 겨울철 43.1%로 가장 높았고 가을철이 36.4%로 가장 낮았다. 반면, 3가지 무기원소 (Al, Fe, Si)의 합은 6년간 평균 4.3%이었다. 화학성분별로 살펴보면 겨울철에는 NO_3^- 가 20.0%로 가장 높은 농도를 보였고 여름철에는 SO_4^{2-} 가 17.9%로 높았다.

헤이즈 발생 시에는 모든 계절에서 3가지 이온성분의 합이 6년간 평균 43.8%로 증가하여 평상시보다 높았고 상대적으로 3가지 무기원소의 질량분율의 합도 평균 2.1%로 평상시보다 낮았다. PM_{2.5} 질량대비 3가지 이온성분 (NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-})의 합은 겨울철이 50.3%로 가장 높았고, 가을철이 37.1%로 가장 낮았다. 반면, 3가지 무기원소 (Al, Fe, Si)의 질량분율의 합은 가을철에는 1.7%를 보여 가장 낮았다. 특히 헤이즈 발생 시 여름철 SO_4^{2-} 의 분율은 24.1%까지 증가한 반면 겨울철 NO_3^- 는 21.4%로 평상시 20.0%와 비슷했으나 여전히 이온 중 가장 높은 분율을 보였다.

황사 발생 시에는 모든 계절에서 3가지 이온성분의 합이 평균 27.1%로 평상시보다 매우 낮았고 3가지 무기원소의 합도 3.6%로 평상시보다 낮았다. 이온성분의 경우, 겨울철 SO_4^{2-} 의 분율이 9.3%로 평상시와 비교하여 크게 감소하였다. 특히 봄철에는 이온성분의 합이 28.2%로 크게 감소하였다. 한편, 겨울철 황사 발생 시 3가지 무기원소의 합은 6.1%로 평상시와 비교하여 크게 높았으며, 봄철 및 가을철 황사 발생 시에는 각각 2.3%와 2.4%로 조사되어 예상과 다르게 낮은 값을 보였다. 이는 황사가 주로 거대분진 영역에 속하지만 계절별로 발원지가 달라 중국으로부터의 이동거리에 따라 황사의 입경분포가 변하기 때문으로 사료되며, 이에

따라 PM_{2.5} 중 지각원소의 분율도 차이를 보인 것으로 사료된다. 참고로 우리나라에 유입되는 황사의 발원지는 네이멍구, 고비, 만주, 황토고원, 텅겔 (Tengel), 오르도스 (Ordos)로 구분되며, 발원지에 따라 우리나라의 계절별 출현빈도도 차이가 있었으며, 발원지의 해면기압, 상대습도, 강수량 등 기상요소에서도 차이가 있었다 (Kim and Lee, 2013). 또한 가을철 황사의 경우 사례 수 (1회)가 적어 지속적인 관측이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

경기도 용인시와 수원시의 경계지역에서 대기 중 PM_{2.5}를 채취하고, 이온성분 (2006년 3월부터 2012년 4월)과 무기원소성분 (1990년 9월부터 1995년 12월, 2005년 9월부터 2012년 4월)을 분석하였다. 본 연구에서는 장기간 측정된 PM_{2.5} 중 이온성분 및 무기원소의 질량농도를 바탕으로 농도경향을 분석하였으며, 특히 황사 및 헤이즈 발생 시 농도특성을 심층적으로 분석하였다.

PM_{2.5}의 연평균 질량농도는 대기환경기준치 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 크게 초과하는 수준을 보였다. 2006년 이후 평상시와 비교하여 헤이즈 발생 시의 평균농도 증가율은 여름철이 55.0%로 가장 높았고 봄철이 12.2%로 가장 낮았다. 또한 PM_{2.5} 중 이온의 농도경향은 PM_{2.5}의 질량농도의 경향과 대체로 일치하였고, 주로 봄철과 겨울철에 고농도를 보였다.

헤이즈 발생 시, 이온성분 (NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-})의 질량분율 합은 43.8%를 보여 평상시 39.2%보다 높았다. 특히 겨울철에는 50.3%를 보여 평상시 43.1%보다 크게 높았고, 가을철에는 질량분율의 변화가 거의 없었다. 이온성분별로 살펴보면, NO_3^- 농도는 겨울철 (평상시 9.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow$ 헤이즈 발생 시 12.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)과 봄철 (평상시 9.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow$ 헤이즈 발생 시 12.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)에 급증하였고, SO_4^{2-} 농도는 봄철 (평상시 8.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow$ 헤이즈 발생 시 11.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)과 여름철 (평상시 5.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow$ 헤이즈 발생 시 11.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)에 급증하였다. 또한 NH_4^+ 농도는 겨울철 (평상시 4.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow$ 헤이즈 발생 시 7.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)과 여름철 (평상시 2.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow$ 헤이즈 발생 시 5.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)에 급증하였다. 한편, 헤이즈 발생 시 Al, Fe,

Si 등 3가지 무기원소의 질량분율 합은 2.1%로 평상시 4.3%보다 크게 낮았다.

황사분진은 주로 거대분진이지만 PM_{2.5} 질량농도에도 크게 영향을 주었다. 황사 현상 시 일평균 PM_{2.5} 농도범위는 33.6 µg/m³~124.6 µg/m³이었다. 봄철 황사 시 PM_{2.5}의 평균농도는 95.5 µg/m³로 평상시 54.2 µg/m³보다 1.8배로 증가하였으며, 겨울철 황사 시에는 75.0 µg/m³로 평상시 50.4 µg/m³보다 1.5배 증가하였다. 황사 발생 시에는 모든 계절에서 3가지 이온성분의 질량분율 합이 평균 27.1%로 평상시보다 매우 낮았다. 특히 겨울철 SO₄²⁻의 분율은 9.3%로 평상시 14.0%, 헤이즈 발생 시 16.5%와 비교하여 크게 감소하였다. 또한 PM_{2.5} 중 Al, Fe, Si 합이 질량분율은 3.6%로 평상시 4.3%보다 낮았으나, 황사 시 이들 무기원소의 질량농도는 겨울철 황사 시 2.59 µg/m³로 평상시 1.61 µg/m³보다 1.6배로 증가하였으며, 봄철 황사 시에는 2.14 µg/m³로 평상시 1.58 µg/m³보다 1.4배 증가하였다.

한편, 본 연구에서는 헤이즈와 황사 현상 시 PM_{2.5} 중 주요 화학성분이 차지하는 질량분율 (mass fraction)을 조사하고 사례별 오염원분류표 (source profile)를 개발하였다. 오염원분류표 DB가 미비한 우리나라에서 장기간 측정에 기반을 분류표 개발 연구결과는 PM_{2.5}에 대한 기반 및 기초 연구에 큰 도움을 줄 것으로 판단된다.

References

- Andrews, E., P. Saxena, S. Musarra, L.M. Hildemann, P. Koutrakis, P.H. McMurry, I. Olmez, and W.H. White (2000) Concentration and composition of atmospheric aerosols from the 1995 SEAVS experiment and a review of the closure between chemical and gravimetric measurements, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 50, 648-664.
- APRA (2003) Fundamentals of Air Pollution, Air Pollution Research Association, Donghwa Technology, Inc.
- Baltensperger, U., J. Dommen, M.R. Alfarra, J. Duplissy, K. Gaeggeler, A. Metzger, M.C. Facchini, S. Decesari, E. Finessi, C. Reinnig, M. Schott, J. Warnke, T. Hoffmann, B. Klatzer, H. Puxbaum, M. Geiser, M. Savi, D. Lang, M. Kalberer, and T. Geiser (2008) Combined determination of the chemical composition and of health effects of secondary organic aerosols: the POLYSOA project, *J. Aerosol Med. Pulm. Drug. Deliv.*, 21(1), 145-154.
- Chen, L.W.A., J.C. Chow, B.G. Doddridge, R.R. Dickerson, W.F. Ryan, and P.K. Mueller (2003) Analysis of a summertime PM_{2.5} and haze episode in the mid-Atlantic region, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 53, 946-956.
- Chow, J.C., L.W.A. Chen, J.G. Watson, D.H. Lowenthal, K.A. Magliano, K. Turkiewica, and D.E. Lehrman (2006) PM_{2.5} chemical composition and spatiotemporal variability during the California regional PM₁₀/PM_{2.5} air quality study (CRPAQS), *J. Geophys. Res.*, 111 (D10S04), 1-17.
- Duce, R.A., C.K. Unni, and B.J. Ray (1980) Long range atmospheric transport of soil dust from Asia to the tropical North Pacific: Temporal variability, *Science*, 206(26), 1522-1524.
- Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Bernsten, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz, and R.V. Dorland (2007) Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. In: Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, H.L. Miller (Eds.), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Cambridge Univ. Press, Cambridge; New York, pp. 129-234.
- Gao, J.J., H. Tian, K. Cheng, L. Lu, M. Zheng, S. Wang, J. Hao, K. Wang, S. Hua, C. Zhu, and Y. Wang (2015) The variation of chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ and formation causes during two haze pollution events in urban Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 107, 1-8.
- GRI (2013) The Introduction Plan for PM_{2.5} Forecast System in Gyeonggi. Gyeonggi Research Institute.
- Han, S.Q., J.H. Wu, Y.F. Zhang, Z.Y. Cai, Y.C. Feng, Q. Yao, X.J. Li, Y.W. Liu, and M. Zhang (2014) Characteristics and formation mechanism of a winter haze-fog episode in Tianjin, China, *Atmos. Environ.*, 98, 323-330.
- Hopke, P.K. (1985) *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- Hwang, I.J. and D.S. Kim (2003) Source identification of ambient PM-10 using the PMF model, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 19(6), 701-717. (in Korean with English abstract)
- Kang, S.W. and D.S. Kim (2000) Individual particle analysis for developing a source profile of Yellow sands, *J.*

- Korean Soc. Atmos. Environ., 16(6), 565-572. (in Korean with English abstract)
- Kelly, V.R., G.M. Lovett, K.C. Weathers, and G.E. Likens (2002) Trends in atmospheric concentration and deposition compared to regional and local pollutant emissions at a rural site in southeastern New York, USA, Atmos. Environ., 36(10), 1569-1575.
- Kim, B.H. and D.S. Kim (2000) Studies on the environmental behaviors of ambient PM_{2.5} and PM₁₀ in Suwon area, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 16(2), 89-101. (in Korean with English abstract)
- Kim, D.K., T.J. Lee, and D.S. Kim (2012) Sources apportionment estimation of ambient PM_{2.5} and identification of combustion sources by using concentration ratios of PAHs, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 28(5), 538-555. (in Korean with English abstract)
- Kim, D.S. (2008) *Protocol Development to Estimate PM Quantity Transported in Southwestern Seoul*, Final Report from Seoul Green Environmental Center.
- Kim, K.H., D.S. Kim, and T.J. Lee (1997) Some speculations on mechanisms controlling the concentrations of airborne lead in the atmosphere, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 13(2), 171-174. (in Korean with English abstract)
- Kim, S.Y. and S.H. Lee (2013) The analysis of the weather characteristics by source region of the Asian dust observed in South Korea, J. Korean Geo. Soc., 2, 167-183. (in Korean with English abstract)
- Kim, T.O., D.S. Kim, and J.G. Na (1990) Quantitative source estimation of particulate matters in Pusan area using the target transformation factor analysis, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 6(2), 135-146. (in Korean with English abstract)
- KMA (1989-2013) Monthly weather report.
- KMA (2013) The weather encyclopedia.
- Lee, H.W., T.J. Lee, S.S. Yang, and D.S. Kim (2008) Identification of atmospheric PM₁₀ sources and estimating their contributions to the Yongin-Suwon bordering area by using PMF, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 24(4), 439-454. (in Korean with English abstract)
- Lee, H.W., T.J. Lee, and D.S. Kim (2009) Identifying ambient PM_{2.5} sources and estimation their contributions by using PMF : Separation of gasoline and diesel automobile sources by analyzing ECs and OCs, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 25(1), 75-89. (in Korean with English abstract)
- Lee, M.H., E.J. Han, C.K. Shin, J.S. Han (1988) A study on the size distribution and chemical component of suspended particulate during the period of sandy dust phenomena, J. Korea Air Pol. Res. Assoc., 4(2), 57-66. (in Korean with English abstract)
- Lee, T.J. and D.S. Kim (1997) Estimation of source contribution for ambient particulate matter in Suwon area, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 13(4), 285-296. (in Korean with English abstract)
- Lim, H.J., T.J. Lee, and D.S. Kim (2015) PM₁₀ and PM_{2.5} characterization based mass concentration long-term (1989~2012) database in Yongin-Suwon area, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 31(3), 209-222. (in Korean with English abstract)
- NIER (2013) *Annual Report of Air Quality in Korea 2012*, National Institute of Environmental Research.
- NIER (2014) *Annual Report of Air Quality in Korea 2013*, National Institute of Environmental Research, NIER-GP2014-157.
- Oh, M.S., T.J. Lee, and D.S. Kim (2009) Sources identification of ambient size-by-size particulate using the positive matrix factorization model on the boarder of Yongin and Suwon, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 25(2), 108-121. (in Korean with English abstract)
- Park, S.S. and Y.J. Kim (2004) PM_{2.5} particles and size-segregated ionic species measured during fall season in three urban sites in Korea, Atmos. Environ., 38, 1459-1471.
- Park, S.S., J. Kleissl, D. Harrison, V. Kumar, N.P. Nair, M. Adam, J. Ondov, and M. Parlane (2006) Characteristics of PM_{2.5} episodes revealed by semi-continuous measurements at the Baltimore Supersite at Ponca St., Aerosol Sci. Technol., 40, 845-860.
- Park, S.S., S.A. Jung, B.J. Gong, S.Y. Cho, and S.J. Lee (2013) Characteristics of PM_{2.5} haze episodes revealed by highly time-resolved measurements at an air pollution monitoring Supersite in Korea, Aerosol and Air Quality Research, 13, 957-976.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*, Wiley-Interscience, New York, USA.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change* (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York, USA, 381-383.
- Shaw, G.E. (1980) Transport of Asian desert aerosol to the Hawaiian Islands, J. Appl. Meteorol., 19(11), 1254-1259.
- Sun, Z., Y. Mu, Y. Liu, and L. Shao (2013) A comparison study on airborne particles during haze days and non-haze

- days in Beijing, *Sci. Total Environ.*, 1, 456-457, 1-8.
- Watson, J.G., N.F. Robinsin, E.M. Fujita, J.C. Chow, T.G. Pace, C. Lewis, and T. Coulter (1998) CMB8 Applications and Validation Protocol for PM_{2.5} and VOCs, Desert Research Institute, Document NO. 1808.2D1.
- Weber, R., M. Bergin, C.S. Kiang, W. Chameides, D. Orsini, J.J. Chang, C. Carrico, Y.N. Lee, P. Dasgupta, J. Slanina, B. Turpin, E. Edgerton, S. Hering, G. Allen, and P. Solomon (2003) Short-term temporal variation in PM_{2.5} mass and chemical composition during the Atlanta Supersite experiment, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 53, 84-91.
- Whitby, K.T., R.B. Husar, and B.Y.H. Liu (1972) The aerosol size distribution of Los Angeles smog, *J. of Col. & Inter. Sci.*, 39(1), 177-204.
- Zhang, F., L. Xu, J. Chen, X. Chen, Z. Niu, T. Lei, C. Li, and J. Zhao (2013) Chemical characteristics of PM_{2.5} during haze episodes in the urban of Fuzhou, China, *Particuology*, 11, 264-272.
- Zhang, X., R. Arimoto, Z. An, T. Chen, G. Zhang, G. Zhu, and X. Wang (1993) Atmospheric trace elements over source regions for chinese dust : concentrations, sources and atmospheric deposition on the loess plateau, *Atmos. Environ.*, 27A(13), 2051-2067.