

광주지역 PM_{2.5}의 고농도 오염현상 조사

Investigation of PM_{2.5} Pollution Episodes in Gwangju

유근혜 · 조성용 · 배민석¹⁾ · 이권호²⁾ · 박승식*

전남대학교 환경에너지공학과, ¹⁾국립목포대학교 환경공학과,

²⁾국립강릉원주대학교 대기환경과학과

(2015년 3월 31일 접수, 2015년 4월 20일 수정, 2015년 4월 21일 채택)

Geun-Hye Yu, Sung-Yong Cho, Min-Suk Bae¹⁾, Kwon-Ho Lee²⁾
and Seung-Shik Park*

Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University

¹⁾*Department of Environmental Engineering, Mokpo National University*

²⁾*Department of Atmospheric & Environmental Sciences, Gangneung-Wonju National University*

(Received 31 March 2015, revised 20 April 2015, accepted 21 April 2015)

Abstract

24-hr integrated PM_{2.5} measurements were performed between December 2013 and October 2014 at an urban site in Gwangju and the collected samples were analyzed for organic carbon (OC), elemental carbon (EC), ionic species, and elemental species. Objectives of this study were to identify PM_{2.5} pollution episodes, to characterize their chemical components, and to examine their probable origins. Over the course of the study period, average PM_{2.5} concentration was 37.7 ± 23.6 ($6.0 \sim 121.5$) $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Concentrations of secondary ionic species; NH_4^+ , NO_3^- , and SO_4^{2-} was on average $5.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0.28 \sim 20.86$), $7.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0.45 \sim 33.53$), and $9.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0.50 \sim 34.98$), accounting for 13.7% ($4.6 \sim 22.7$), 18.6% ($2.9 \sim 44.8$), and 22.9% ($4.9 \sim 55.1$) of the PM_{2.5} concentration, respectively. Average OC and EC concentrations were $5.22 \mu\text{gC}/\text{m}^3$ and $1.54 \mu\text{gC}/\text{m}^3$, taking possession of 4.6 and 22.2% (as organic mass) of the PM_{2.5}, respectively. Frequencies at which 24-hr averaged PM_{2.5} exceeded a 24-hr averaged Korean PM_{2.5} standard of $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (termed as an “episode” in this study) were 30, accounting for 21.3% of total 141 measurements. These pollution episodes were mostly associated with haze phenomenon and weak surface wind speed. It is suggested that secondary formation of aerosol was one important formation mechanism of the episodes. The episodes were associated with enhancements of organic mass, NO_3^- and SO_4^{2-} in winter, of NO_3^- and SO_4^{2-} in spring, and of SO_4^{2-} in summer. Potential source contribution function results indicate also that PM_{2.5} episodes were likely attributed to local and regional haze pollution transported from northeastern China in winter, to atmospheric processing of local emissions rather than long-range transport of air pollutants in spring, and to the SO_4^{2-} driven by photochemistry of SO_2 in summer.

Key words : PM_{2.5} standard, Episode, Secondary formation, Haze, Potential source contribution function

*Corresponding author.

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

1. 서 론

대기 중 입자상 오염물질은 인체 유해성, 시정장애 등 다양한 부작용 때문에 많은 국가에서 자국민의 건강을 지키기 위하여 입자상 물질에 대한 대기환경기준을 만들어 관리를 해오고 있다. 일례로 미국의 경우는 1997년부터 $PM_{2.5}$ 에 대한 대기환경기준(24시간 평균 $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 연 평균 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$)을 설정하여 관리를 해오다 $PM_{2.5}$ 에 대한 지속적인 연구결과를 바탕으로 대기환경기준을 2회(2006년 10월과 2013년 1월) 강화(24시간 평균 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 연 평균 $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$)하여 관리해오고 있다(US EPA, 2013). 국내의 경우는 1995년부터 PM_{10} 을 설정하여 관리해 오다 $PM_{2.5}$ 에 대한 대기환경기준을 2011년에 신설하여 2015년 1월 1일부터 적용하기 시작하였다(24시간 평균 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 연 평균 $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$). 최근 국립환경과학원에서 권역별 대기오염집중측정소에서 2011~2012년에 측정된 $PM_{2.5}$ 자료에 의하면 전국 측정소 절반이상에서 $PM_{2.5}$ 대기환경기준을 초과한다고 하였다. 구체적으로 대전광역시와 서울시의 경우, 2년간 24시간 기준의 $PM_{2.5}$ 농도를 초과한 날이 각각 68일, 63일로 다른 지역(광주광역시 55회, 백령도 25회)보다 고농도 현상이 자주 발생하였다(NIER, 2013). 또한 서울시의 $PM_{2.5}$ 농도가 $19.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 상승 시 조기사망률이 1.8% 증가하고, $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 상승 시 조기사망률이 0.8% 증가한다고 보고하였다(NIER, 2009). 기존의 연구에 의하면 국내의 24시간 $PM_{2.5}$ 의 환경기준치를 초과하는 고농도 사례는 박무와 연무 및 연무와 같은 일기유형에서 주로 발생하거나 중국의 오염지역에서 발생한 오염물질의 장거리 이동에 의해서도 나타난다(Hyeon *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2013a).

연무 오염은 인간의 건강, 시정, 지구 기후에 대한 부작용 때문에 오래전부터 많은 관심을 가져왔다(Sun *et al.*, 2014; Tian *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2013a; Zhang *et al.*, 2013; Duan *et al.*, 2012; Tan *et al.*, 2009; Kang *et al.*, 2004). 도시지역에서 발생하는 연무 오염은 일반적으로 국지적 및 광역적 오염원에 기인하며 기체에서 입자로의 변환과정뿐만 아니라 인위적 오염원들에 의해 배출된 입자상 물질의 높은 농도수준에 의해 발생한다. 예를 들어, 탄소성분과 NO_3^- 입자는 일반적으로 국지적 오염원에 의해 영향을 받고, 겨울에 증가하는

경향을 보이지만(Park *et al.*, 2013a; Won *et al.*, 2010; Park *et al.*, 2005), SO_4^{2-} 입자는 주로 광역적 오염원의 장거리 이동 중 SO_2 의 대기변환과정을 통하여 생성되며 여름에 발생하는 $PM_{2.5}$ 의 고농도 현상의 원인물질이 된다(Won *et al.*, 2010). 따라서 대기오염물질의 국지적 오염원과 광역적 오염원에 따른 연무 오염의 생성기작을 이해하는 것은 $PM_{2.5}$ 를 효율적으로 관리하는데 중요하다. Kang *et al.*(2004)은 서울에서 연무 에피소드 기간 중 $PM_{2.5}$ 중의 2차 이온성분(NO_3^- , SO_4^{2-} 및 NH_4^+)과 유기물질이 $PM_{2.5}$ 의 중요한 원인물질이라고 하였으며, Sun *et al.*(2014)은 중국 베이징에서 2013년 1월에 관측된 심각한 연무 오염은 2차 이온성분들이 중요한 역할을 한 것으로 발표하였다. 또한 중국 베이징에서 관측된 입자상 물질의 연무 오염은 재비산 도로먼지, 석탄연소, 자동차 배출가스 및 산업공정들과 관련이 있다고 하였다(Zhang *et al.*, 2013; Duan *et al.*, 2012; Okuda *et al.*, 2004). 따라서 국내에서 대기 중의 $PM_{2.5}$ 농도를 환경기준치 이하로 관리하기 위해서는 연무 및 박무에 의해 야기되는 $PM_{2.5}$ 의 고농도 현상과 원인물질을 이해하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 광주광역시에서 2013년 12월부터 2014년 10월까지 약 1년 동안 $PM_{2.5}$ 의 측정과 화학적 성분분석을 통하여 $PM_{2.5}$ 의 대기환경기준 준수여부를 파악하고 환경기준을 초과하는 고농도 사례에 대한 원인물질을 조사하였다. 또한 $PM_{2.5}$ 의 고농도를 야기하는 원인물질들의 생성과정을 분석하고 잠재적 오염원 기여 함수인 PSCF(Potential Source Contribution Function) 모델을 통하여 $PM_{2.5}$ 와 주요 화학적 성분들의 오염지역을 추정하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료채취

$PM_{2.5}$ 시료는 광주광역시 북구에 위치한 전남대학교 3층 건물 옥상에서 2013년 11월 4일부터 2014년 11월 4일까지 채취하였다. 구체적인 시료채취 일정은 2013년 11월 4일부터 2014년 2월 28일까지는 거의 매일, 2014년 3월 1일부터 5월 31일까지는 6일 간격, 6월 1일부터 30일까지는 거의 매일, 7월 1일부터 11월 4일까지는 6일 간격으로 이루어졌다. 겨울의 시료채취 횟

수가 상대적으로 다른 계절에 비해 많은 이유는 일반적으로 안정한 대기조건으로 오염물질의 대기확산이 원활하지 못하고 중국으로부터 장거리 이동에 의한 오염물질의 유입이 많이 이루어지기 때문이다 (Park *et al.*, 2013a; Park and Cho, 2011). PM_{2.5}의 시료채취는 두 세트의 PM_{2.5} 사이클론 샘플러와 한 세트의 임팩터를 사용하여 오전 9시에 시작하여 약 24시간 동안 이루어졌다. 화학적 성분분석을 위한 시료는 47 mm 직경의 석영 여과지 (Pallflex Tissuquartz 2500 QAO, Whatman)와 2종의 테플론 여과지 (Zefluor, 2 µm pore size, Gelman Science; Teflo™ 2 µm pore size, Pall)에 채취하였다. 석영 여과지와 테플론 여과지에 채취된 시료는 질량농도, 탄소성분 (원소탄소, 유기탄소, 수용성 유기탄소, Humic-Like Substances (HULIS)), 이온성분 (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, oxalate) 및 원소성분들을 분석하는데 사용하였다. 시료채취 및 방법 및 화학적 성분분석에 대한 내용은 다른 논문들에 구체적으로 기술되어있다 (Son *et al.*, 2015; Yu *et al.*, 2015). 수용성 유기탄소 (water-soluble OC, WSOC)와 HULIS에 대한 연구결과는 Son *et al.* (2015)에 잘 설명되어 있다.

2.2 화학적 성분분석

각 성분들의 분석방법에 대해서 간략히 설명하면 다음과 같다. ① 유기 및 원소탄소 (organic and elemental carbon, OC and EC)는 NIOSH 프로토콜인 열광학적 투과도법 (thermal-optical transmittance, NIOSH 5040)을 사용하여 분석하였다 (NIOSH, 1996). OC 및 EC 분석방법의 정밀도는 전체 시료의 약 10%에 해당하는 시료에 대해 2회씩 분석하여 결정하였으며 각각 2.7, 4.8%이었다. ② 8종의 이온성분 (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)과 oxalate는 이온크로마토그래피 (Metrohm AG, 861 Advanced Compact IC, Switzerland)을 사용하여 분석하였다. 이온성분들의 정밀도는 모든 시료에 대해 2~3회씩 반복 분석한 후 결정하였으며 모든 이온성분의 정밀도는 10% 이하로 조사되었다. 특히 주 이온성분인 SO₄²⁻, NO₃⁻ 및 NH₄⁺는 매우 높은 (정밀도 < 3%) 분석의 재현성을 보여주었다. ③ 30종의 원소성분 (Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Zr, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Eu, Tb 및 Pb)은 EDXRF (Energy Disper-

sive X-ray fluorescence spectrometry)을 이용하여 정량화하였다. EDXRF 분석은 미국 Cooper Environmental Services (Oregon, USA)에서 수행하였다. EDXRF 분석방법에 대하여 간단히 설명하면 다음과 같다; EDXRF에서 여과지에 채취된 시료의 분석은 매우 얇은 표준 필름 (thin film standard)의 분석대상원소의 농도를 기준으로 이루어진다. 따라서 미지의 테플론 여과지 시료에 존재하는 분석대상원소의 농도는 먼저 교정인자를 결정하기 위하여 분광계로 표준필름을 교정한 후 결정한다. 원소성분 농도의 측정 정밀도는 대부분 20% 이하의 값을 보였다. 특히 Al, Si, S, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, As, Br, Eu, Tb, Pb는 5% 이하의 높은 측정 정밀도를 보여주었다. 원소성분 (Al, Si, K, Ca, V, Mn, Cu, Ti, Fe, Zn 및 Pb) 분석의 정확도는 NIST (National Institute of Standards and Technology)에서 제공하는 SRM 1832 (Serial No. 1228)과 SRM 1833 (Serial No. 987)에 의해 수행되었으며 Cu 성분을 제외하고 공인 값과 측정된 값의 편차가 10% 이내로 분석의 정확성은 신뢰할 만한 수준이었다.

2.3 PSCF 해석을 통한 PM_{2.5} 및 주요

구성성분들의 오염지역 추정

24시간 기준의 PM_{2.5} 대기환경기준치 (50 µg/m³)를 초과하는 고농도 사례에 대해서 계절별로 PM_{2.5}와 주요 화학적 성분들의 오염지역을 PSCF (Potential Source Contribution Function) 모델을 사용하여 추정하였다. PSCF 모델은 여러 가지 공간적 규모에 대하여 오염물질의 잠재적인 오염지역을 추정할 수 있는 일종의 확률 기여 함수이다 (Park *et al.*, 2013b; Heo *et al.*, 2009; Park *et al.*, 2008). PSCF 모델에 대한 내용은 Park *et al.* (2013b)에 상세히 기술되어있다.

공기 역궤적 (back trajectory) 분석은 미국의 NOAA에서 제공하는 HYSPLIT 모델 (Draxler and Rolph, 2014)을 사용하였으며 계산과정은 우선 측정지점의 위도와 경도를 모델에 입력하고 시료의 채취 일과 고도 (100 m ~ 1500 m, 100 m 간격)에 해당하는 바람의 이동 경로를 매 시간별로 최대 96시간 역으로 계산하였다. HYSPLIT 역궤적 분석의 관심영역은 동경 100° ~ 150°, 북위 20° ~ 50°의 정방향 지역이다. 논문에서는 PM_{2.5}, EC, OC, NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺의 잠재적인 오염지역을 추정하기 위해 각 성분의 농도 자료와 역궤적 해석 자

료를 이용하여 PSCF 값들을 계산하였다.

3. 연구 결과 및 고찰

3.1 PM_{2.5}의 화학적 특성 및 고농도 사례 분류

PM_{2.5}의 측정은 2013년 11월부터 2014년 10월까지 수행하였으나 계절자료의 연속성을 고려하여 2013년 12월부터 2014년 10월까지의 자료만을 분석에 사용하였다. 겨울, 봄, 여름 및 가을은 각각 2013년 12월부터 2014년 2월까지(측정자료 수 76개), 2014년 3월부터 5월까지(17개), 2014년 6월부터 8월까지(38개), 2014년 9월부터 10월까지(12개)의 기간으로 분류하였다. 표 1은 PM_{2.5}와 화학적 성분들의 전체 및 계절별 평균농도 값들을 정리한 표이다. 그리고 그림 1은 PM_{2.5}와 주요 화학적 성분들의 농도의 일별 변화를 보여준다. 그림 1에서 언급한 지각물질(crustal material)의 농도는 산화물 형태의 지각원소들을 고려하여 Malm *et al.* (1996)이 제안한 식에 의하여 산정하였다. 지각물질($\mu\text{g}/\text{m}^3$) = $2.20 [\text{Al}] + 2.49 [\text{Si}] + 1.63 [\text{Ca}] + 2.42 [\text{Fe}] + 1.94 [\text{Ti}]$.

측정기간 중 PM_{2.5}의 평균농도는 $37.7 \pm 23.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 이차이온성분인 NH_4^+ , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 의 농도는 각각 5.54, 7.60, 9.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, PM_{2.5} 농도의 13.7, 18.6, 22.9%를 차지하였다. 탄소성분인 EC와 OC의 평균농도는 각각 1.54, 5.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 PM_{2.5}의 4.6과 22.2% (유기물질농도기준 9.8 ~ 56.3)를 차지하였다. 지각물질의 평균농도는 2.43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 PM_{2.5}의 6.6(1.5 ~ 49.4)%를 차지하였으며 고농도의 측정결과는 중국에서 발생한 황사의 영향이었다(1월 1일, 5월 26일, 28일 및 29일). 그림 1의 PM_{2.5} 농도와 주요 화학적 성분들의 농도변화를 보면 환경부의 24시간의 환경기준치를 초과하는 PM_{2.5}는 이차이온성분들의 농도 및/또는 탄소성분 농도의 증가에 기인하였다.

총 141일의 측정기간 중 24시간 PM_{2.5}의 대기환경기준을 초과한 횟수는 총 30회(21.3%)로 겨울, 봄, 여름 및 가을에 각각 20, 4, 6, 0회 이었다. 논문에서 PM_{2.5} 환경기준 초과 사례를 고농도 사례로 규정하였다. 겨울, 봄 및 여름에 관측된 고농도 사례에 대한 PM_{2.5} 평균농도는 각각 79.6, 66.8, 63.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 각 계절별 평균농도에 비하여 2.9, 2.0, 2.2배였다. 대기환경기준을 초과한 30

회 중 연무, 박무와 연무 혼합, 맑음, 황사가 차지하는 빈도수는 각각 6, 19, 4, 1회이며 약 83%가 박무와 연무 혼합과 연무의 일기유형에서 발생하였다. 일기유형에 대한 자료는 기상청의 지상관측자료를 활용하였다(<http://www.kma.go.kr/weather/observation/currentweather.jsp>).

3.2 PM_{2.5}의 계절변동 특성

그림 1을 보면 PM_{2.5}와 주요 화학적 성분들의 농도는 계절에 따라 큰 차이를 보여주었다. 일반적으로 배출량, 기상조건, 장거리 이동경로, 대기 경계층 높이 등은 계절에 따라 크게 변하므로 한 측정지점에서 PM_{2.5}의 화학적 성분들의 농도는 계절변화를 수반한다. 따라서 PM_{2.5}의 주요 화학적 성분들 사이의 시간별 경향을 이해하기 위하여 PM_{2.5}의 화학적 성분들의 계절별 경향을 조사하였다. PM_{2.5} 및 화학적 성분들의 계절별 자료(표 1)에 의하면 PM_{2.5}의 계절별 평균농도는 겨울, 봄, 여름, 가을에 각각 41.3, 40.8, 33.7, 23.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. NH_4^+ , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 의 평균농도는 계절에 따라 큰 차이를 보여주었다. 겨울, 봄, 여름 및 가을에 각각 NH_4^+ 의 평균농도는 겨울 > 여름 > 봄 > 가을, NO_3^- 는 겨울 > 봄 > 여름 > 가을, SO_4^{2-} 는 여름 > 봄 > 겨울 > 가을 순서로 분포하였다. NO_3^- 의 농도거동은 기온이 낮은 겨울에 NO_2 의 반응으로 생성된 HNO_3 가스가 대부분 입상으로 존재한 반면, 기온이 높은 여름에는 NH_4NO_3 의 상평형이 대부분 기체상으로 존재하므로 겨울에 높고 여름에 낮은 결과를 나타내었다. 반대로 SO_4^{2-} 의 농도거동은 여름에 높고 겨울에 낮게 조사되었는데 이것은 대기 중에서 SO_2 에서 SO_4^{2-} 로의 변환이 SO_2 의 산화속도에 의해 직접적으로 영향을 받기 때문이다. 겨울, 봄, 여름 및 가을의 NO_2 와 SO_2 의 산화속도를 나타내는 $\text{NOR} (= \text{NO}_3^- / (\text{NO}_2 + \text{NO}_3^-))$ 과 $\text{SOR} (= \text{SO}_4^{2-} / (\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}))$ 의 평균비는 각각 0.16과 0.36, 0.16과 0.56, 0.22와 0.64, 0.18과 0.45이었다. 계절별 NH_4^+ , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 의 농도는 PM_{2.5}의 13.6, 22.4, 15.8(겨울), 12.8, 14.7, 22.5(봄), 15.0, 13.4, 37.0(여름) 및 10.5, 19.9, 21.8%(가을)을 차지하였다. 겨울, 봄, 여름 및 가을에 2차 이온성분($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$)의 전체농도는 PM_{2.5}의 51.8, 50.1, 65.8 및 52.2%를 차지하였으며, 특히 여름 PM_{2.5}의 농도 증가는 2차 이온성분의 생성에 의하여 나타난 것으로 설명할 수 있을 것이다. 겨울, 봄, 여

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

	Unit	All dataset	Winter	Spring	Summer	Fall
Number		143	76	17	38	12
PM _{2.5}	μg/m ³	37.7±23.6 (6.0~121.5)	41.3±27.5	40.8±17.7	33.7±17.8	23.0±10.2
EC	μgC/m ³	1.54±0.74 (0.44~3.86)	1.75±0.82	1.47±0.70	1.13±0.34	1.47±0.62
OC	μgC/m ³	5.22±3.29 (0.80~21.85)	6.36±3.73	4.29±1.86	4.00±2.19	3.58±1.80
Na ⁺	μg/m ³	0.24±0.22 (0.01~1.69)	0.23±0.16	0.24±0.16	0.13±0.16	0.53±0.46
NH ₄ ⁺	μg/m ³	5.54±4.27 (0.28~20.86)	6.09±5.03	5.32±2.75	5.63±3.06	2.46±1.26
K ⁺	μg/m ³	0.32±0.26 (0.00~1.69)	0.33±0.25	0.36±0.21	0.29±0.37	0.30±0.17
Ca ²⁺	μg/m ³	0.30±0.30 (0.00~2.44)	0.18±0.16	0.22±0.19	0.58±0.10	0.60±0.69
Mg ²⁺	μg/m ³	0.07±0.07 (0.00~0.54)	0.05±0.04	0.08±0.05	0.07±0.03	0.16±0.16
Cl ⁻	μg/m ³	0.46±0.42 (0.00~2.42)	0.72±0.42	0.23±0.18	0.15±0.14	0.27±0.25
NO ₃ ⁻	μg/m ³	7.60±6.81 (0.45~33.53)	9.95±7.88	6.45±5.57	4.90±3.58	4.82±3.88
SO ₄ ²⁻	μg/m ³	9.05±7.79 (0.50~34.98)	7.37±7.43	9.25±4.85	13.66±7.91	5.27±3.21
Oxalate	μg/m ³	0.27±0.18 (0.03~1.18)	0.21±0.14	0.30±0.12	0.34±0.18	0.41±0.31
Al	μg/m ³	0.17±0.22 (0.02~1.59)	0.15±0.13	0.44±0.45	0.11±0.06	0.11±0.07
Si	μg/m ³	0.48±0.58 (0.05~4.23)	0.44±0.32	1.21±1.24	0.25±0.12	0.29±0.16
S	μg/m ³	3.17±2.46 (0.44~13.33)	2.77±2.58	3.21±1.67	4.25±2.43	2.24±1.36
Cl	μg/m ³	0.40±0.44 (0.00~2.10)	0.66±0.41	0.24±0.31	0.01±0.04	0.03±0.04
K	μg/m ³	0.43±0.33 (0.04~1.76)	0.47±0.33	0.54±0.40	0.34±0.27	0.22±0.10
Ca	μg/m ³	0.13±0.16 (0.02~1.24)	0.11±0.10	0.34±0.32	0.08±0.04	0.09±0.04
Ti	ng/m ³	15.41±16.34 (2.54~120.24)	13.15±8.99	38.05±33.07	9.91±4.73	11.27±5.36
V	ng/m ³	3.28±2.85 (0.16~20.60)	2.14±1.71	5.31±4.47	5.11±2.57	1.54±1.17
Cr	ng/m ³	1.96±1.31 (0.04~8.43)	1.90±1.23	3.03±1.86	1.63±0.97	1.60±0.83
Mn	ng/m ³	15.27±10.10 (2.64~59.42)	15.53±10.24	21.53±13.84	12.39±6.50	11.49±6.02
Fe	μg/m ³	0.25±0.21 (0.04~1.57)	0.22±0.15	0.50±0.40	0.19±0.08	0.21±0.10
Ni	ng/m ³	1.27±1.13 (0.00~8.39)	0.93±0.84	1.81±1.83	1.87±0.98	0.62±0.44
Cu	ng/m ³	5.61±4.39 (0.00~19.55)	6.50±4.71	7.07±4.56	3.02±2.67	5.42±2.17
Zn	μg/m ³	0.07±0.04 (0.01~0.23)	0.07±0.04	0.08±0.06	0.06±0.04	0.05±0.03
As	ng/m ³	3.69±2.80 (0.04~13.03)	4.34±3.11	3.86±2.23	2.43±2.01	2.84±1.76
Se	ng/m ³	2.16±1.66 (0.02~8.93)	2.33±1.92	2.06±1.34	1.95±1.26	1.69±1.08
Ba	ng/m ³	7.11±4.91 (0.00~21.20)	6.58±4.85	12.31±6.27	5.75±2.64	6.21±2.51
Pb	ng/m ³	30.77±24.77 (1.35~130.32)	36.67±27.11	34.77±24.38	19.72±15.40	16.09±11.95

름 및 가을의 OC와 EC의 평균농도는 각각 6.36와 1.75, 4.29와 1.47, 4.00과 1.13, 3.58과 1.47 μgC/m³이었다. OC 농도는 겨울에 가장 높고 가을에 가장 낮게 조사된 반면에, EC 농도는 계절별로 큰 차이는 없었지만 겨울에 가장 높고 여름에 가장 낮았다. OC와 EC의 오염원의 차이를 살펴보기 위하여 계절별로 수행한 OC와 EC 농도 사이의 상관분석에 의하면 결정계수(R²)는 겨울, 봄, 여름 및 가을에 각각 0.68(기울기 3.8), 0.63(2.2), 0.52(3.8), 0.66(2.4)로 두 탄소성분의 오염원이 계절에 따라 큰 차이는 보이지 않았다. 그러나 다른 계절에 비하여 조금 낮은 R²를 보인 여름에는 1차 연소 오염원외에도 휘발성유기화합물의 광화학 산화

반응을 통한 2차 유기에어로졸의 생성량의 증가에 의한 결과로 추정된다. 이것은 OC와 EC 사이의 높은 기울기에서도 확인이 가능하다. 그러나 겨울에 높은 OC와 EC 사이의 기울기는 자동차 배출가스 외에도 바이오매스 연소에 의한 영향(국지적+장거리 이동)과 안정한 대기조건이 원인으로 작용했을 것이다. 계절별 OC의 2차 생성에 대한 구체적인 분석은 다음의 3.3절에서 논의한다.

3.3 2차 OC 입자의 추정

OC 입자들은 대기에 직접 배출되거나 기체상 유기화합물의 대기 중 산화제와의 광화학 산화반응을 통해

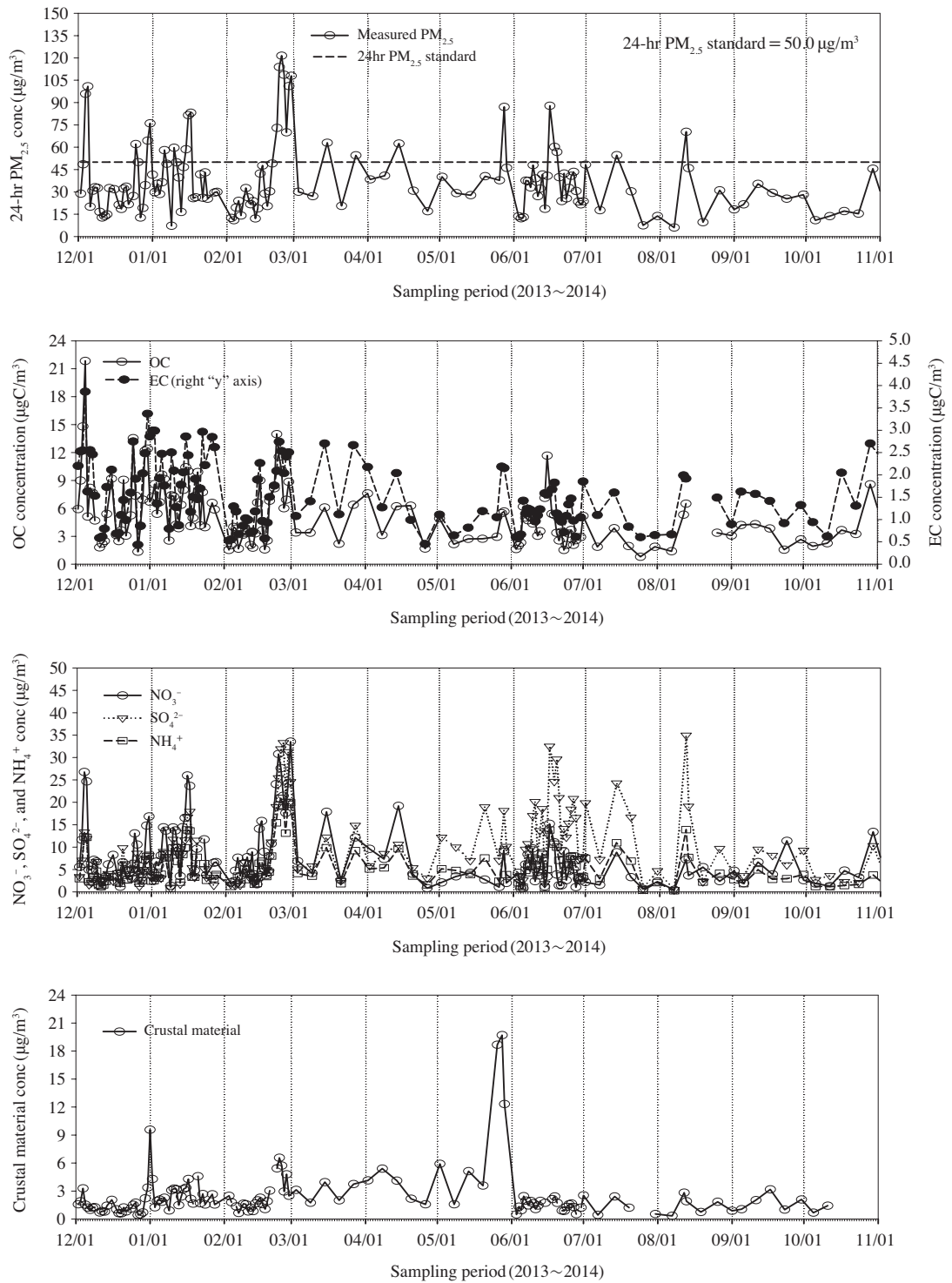


Fig. 1. Temporal profiles of $PM_{2.5}$ and its major chemical components concentrations.

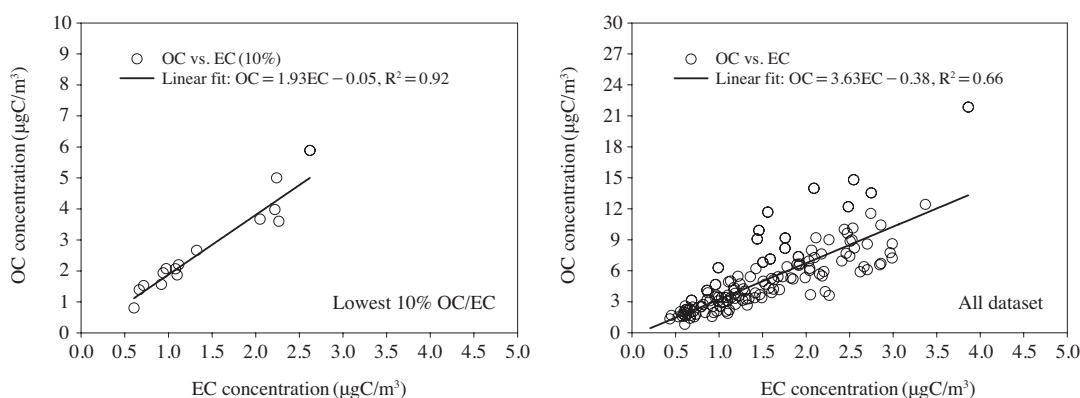


Fig. 2. Relationship between EC and OC by OC/EC ratios (lowest 10% and all dataset).

생성되는데 국지적 오염원 종류 또는 지역의 기상 및 대기화학 조건들에 의존하면서 1차 및 2차 오염원의 상대적인 기여도가 변한다. 휘발성유기화합물의 대기 변환과정을 통해 생성된 2차 OC 입자는 초미세먼지의 질량농도에 상당히 기여한다. OC와 EC 사이의 관계는 OC 입자의 오염원을 평가하는 데 매우 중요하다. 측정 기간 중 OC 입자의 2차 기여도의 정량적인 평가를 위해서 EC 및 OC의 대기측정 자료에 주로 의존하는 1차적인 OC/EC 비를 사용하였다(Park and Cho, 2011). 여기서 $[OC]_{\text{sec}}$ 는 예측한 2차 OC 농도, $[OC]_{\text{tot}}$ 는 OC의 전체농도 ($\mu\text{gC}/\text{m}^3$), $(OC/EC)_{\text{pri}}$ 는 오염원을 통해 직접 배출되는 예측한 1차 OC/EC 비, 그리고 $[OC]_{\text{NC}}$ 는 비 연소과정에 의한 1차 OC를 의미한다.

$$[OC]_{\text{pri}} = (OC/EC)_{\text{pri}} \times [EC] + [OC]_{\text{NC}},$$

$$[OC]_{\text{sec}} = [OC]_{\text{tot}} - [OC]_{\text{pri}}$$

1차 OC/EC 비는 EC와 OC 농도 사이의 Deming 회귀 분석결과에 의한 기울기 값으로 결정하였다. 최소의 $(OC/EC)_{\text{pri}}$ 비를 결정하기 위하여 OC/EC 비가 비교적 낮은 %에 해당하는 측정 자료를 사용하였다. OC/EC 비 중 낮은 10% (lowest 10%)에 해당하는 EC와 OC 농도 사이의 Deming 회귀분석결과는 다음과 같다. $OC (\mu\text{gC}/\text{m}^3) = 1.93 \times EC (\mu\text{gC}/\text{m}^3) - 0.05$, $R^2 = 0.92$ (그림 2 참조). R^2 가 높다는 의미는 측정된 EC와 OC 입자가 유사한 오염원에 의해 배출되었다고 판단할 수 있다. 모든 EC와 OC의 자료를 사용하여 수행한 회귀분석결과는 기울기와 R^2 는 각각 3.63, 0.66이었다. OC와 EC

농도 사이의 높은 R^2 (0.66)는 전 측정기간 중의 OC 입자는 평균적으로 2차 생성보다는 1차 오염원에 의하여 더 영향을 받았음을 의미한다. 연구에서는 1차 및 2차 OC 농도를 추정하기 위한 $(OC/EC)_{\text{pri}}$ 비로 1.93을 사용하였다.

그림 3에 EC 추적자 기법으로 예측한 1차 및 2차 OC 농도의 일별 변화를 나타내었다. 1차 및 2차 OC의 평균 농도는 2.96와 2.25 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 로 OC의 평균농도의 60.1과 39.9%를 차지하였다. OC 농도 중의 1차 및 2차 OC 농도의 기여율은 겨울, 봄, 여름 및 가을에 각각 57.1과 42.9, 67.5와 32.5, 56.0과 44.0, 77.7과 22.3%를 차지하였다. 흥미로운 것은 여름에 OC의 1차적인 영향이 상당히 높게 나온 점이며 겨울과 비교해 거의 차이가 없었다. 일반적으로 겨울보다는 여름에 휘발성유기화합물의 광화학 산화반응이 더 우세하므로 여름에 2차 OC 농도의 기여율이 상당히 증가하는데 (Kim *et al.*, 2015; Park and Cho, 2011) 연구에서는 1차적인 OC의 영향이 겨울과 여름에 거의 비슷하였다. 이는 아마도 겨울과 여름에 측정된 OC와 EC 농도 사이의 회귀분석 기울기가 비슷하고, 여름에 R^2 값이 높게 나타난 결과로 사료된다. 중국으로부터 산불에 의한 영향이 나타난 6월 16일의 OC 자료를 제거한 후 (outlier로 처리) 수행한 회귀분석결과는 다음과 같다. $OC = 3.28 \times EC - 0.23$, $R^2 = 0.66$. 또한 6월에 중국에서 발생한 산불연기의 장거리 이동에 의한 영향도 일부 기인되었다고 볼 수 있을 것이다 (Son *et al.*, 2015). 그림 4는 EC 추적자 기법을 이용하여 예측한 1차 및 2차 OC 농도와 WSOC

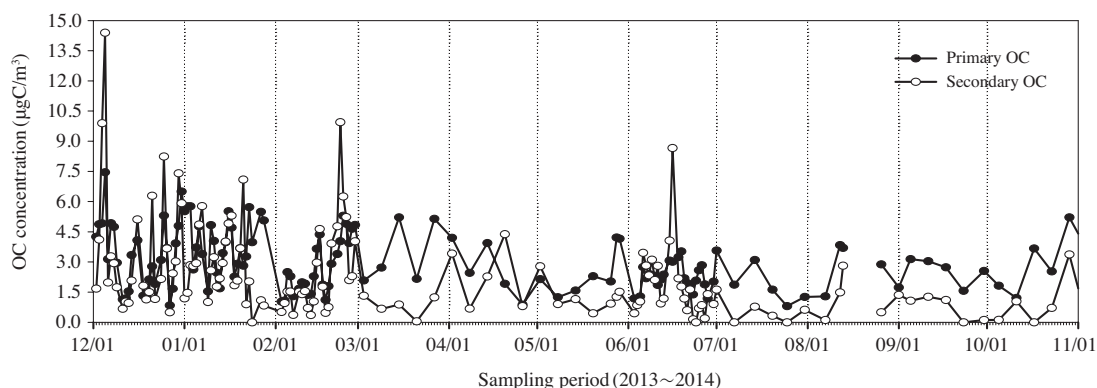


Fig. 3. Temporal variation of estimated primary and secondary OC concentrations.

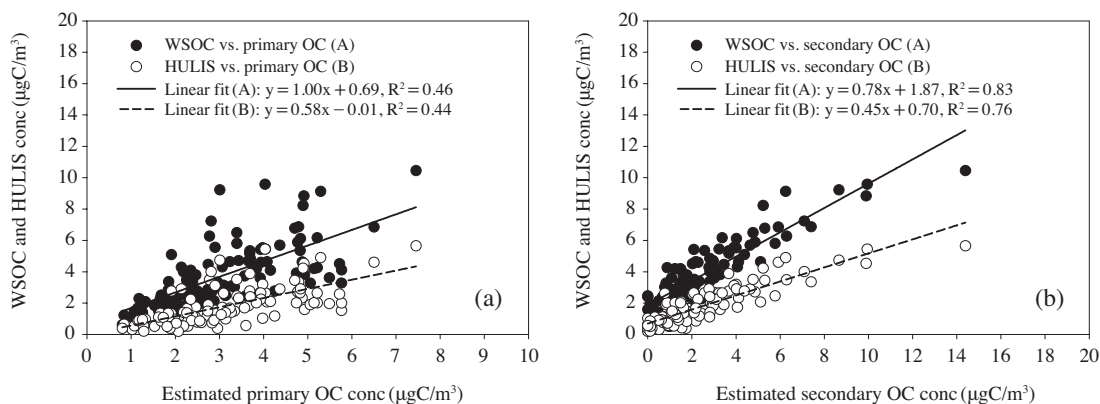


Fig. 4. Relationships among primary OC, secondary OC, WSOC, and HULIS concentrations.

와 HULIS 농도 사이의 상관관계를 보여준다. Son *et al.* (2015)의 연구에 의하면 WSOC와 HULIS 입자는 화석연료 연소보다는 바이오매스 연소나 대기변환과정을 통하여 주로 생성된다고 하였다. 측정기간 중 WSOC와 HULIS 입자가 2차 OC에서 기인하였음을 고려하면, 두 성분들은 EC 추적자 기법을 통해 예측한 2차 OC 농도와 높은 상관성을 보일 것이다. 그림 4에 의하면 WSOC와 HULIS 농도는 1차 OC 농도와 0.46과 0.44의 R^2 를, 2차 OC 농도와 0.83과 0.76의 R^2 를 나타내었다. 이 결과는 EC 추적자 기법을 통해 예측한 2차 OC 농도의 신뢰성이 매우 높다는 것을 의미한다. 계절별 고농도 사례에 대해 OC의 1차 및 2차 농도 기여율은 겨울, 봄 및 여름에 각각 48.2와 51.8, 76.6과 23.4, 50.7과 49.3%이었다. $PM_{2.5}$ 의 고농도 사례의 경우, 거

울과 여름에는 OC의 2차 생성의 영향이 1차 오염원의 영향보다 더 크거나 비슷하였으나, 봄에는 OC의 1차적인 영향이 확실하게 높게 평가되었다.

3.4 $PM_{2.5}$ 및 주요 구성성분 농도에 미치는 기상인자의 영향

풍향, 풍속, 온도, 상대습도, 일기유형, 혼합고 등의 기상변수들은 한 수용지역에서 PM_{10} 및 $PM_{2.5}$ 의 농도 수준을 결정하는 데 중요한 역할을 한다. 연구에서는 $PM_{2.5}$ 의 농도에 미치는 풍속과 일기유형의 영향만을 분석하였다. $PM_{2.5}$ 의 농도변동에 대한 풍향과 상대습도의 영향은 거의 확인되지 않아서 논문에서는 제외하였다. 측정기간 중 풍속변화에 따른 $PM_{2.5}$ 질량농도의 변화를 분석해 보면, 풍속이 < 1 m/s, $1 \sim 2$ m/s, $2 \sim 3$ m/s,

>3 m/s인 경우에 PM_{2.5}의 평균농도는 각각 46.3, 39.9, 31.1, 15.2 µg/m³로 풍속이 증가함에 따라 PM_{2.5}의 평균 농도는 감소하는 경향을 보였다. 이유는 풍속이 증가함에 따라 오염물질의 대기확산이 원활하게 이루어지기 때문이다. 또한 EC와 OC 농도 역시 PM_{2.5}의 농도 거동과 유사하게 풍속이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여주었다. 이는 측정된 EC와 OC 입자가 국지적으로 배출된 1차 연소 오염원에 의하여 상당히 영향을 받았기 때문이다. 그러나 이차이온성분인 SO₄²⁻, NO₃⁻ 및 NH₄⁺의 경우는 풍속에 대한 뚜렷한 영향을 확인할 수 없었다. 그림 5는 일기유형에 따른 PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, EC, OC, 미량원소(trace elements) 및 지각물질 농도의 변화를 보여주는 box-and-whisker plot이다. 일기유형은 여섯 종류(비 또는 눈, 황사, 맑음, 박무, 박무와 연무 혼합 및 연무)로 분류하였다. 총 141회 중 비 또는 눈, 황사, 맑음, 박무, 박무와 연무 혼합 및 연무가 차지하는 빈도수는 17, 4, 61, 18, 35, 6회로 12.1, 2.8, 43.3, 12.8, 24.8, 4.3%를 차지하였다. 총 141회 중 약 29%가 박무와 연무 혼합 및 연무와 관련이 있었다. 각 일기유형 별로 조사한 PM_{2.5}의 평균농도는 각각 17.1, 53.1, 32.0, 28.6, 57.5, 93.0 µg/m³이었다. PM_{2.5} 농도가 증가할수록 비 또는 눈과 맑음의 빈도수는 감소하였고, 시정 악화를 유발하는 연무와 박무의 빈도는 증가하였다. 미량원소와 지각물질의 농도를 제외한 주요 화학적 성분들의 평균농도는 연무 및 박무와 연무 혼합 일기유형이 나타날 때 높았다. 특이한 것은 황사가 발생 시 자동차 운행에 의해 배출되는 1차 오염물질인 EC 농도가 상당히 높게 측정된 점이다. 황사가 발생한 2014년 1월 1일, 5월 28일, 5월 29일에 측정된 EC 농도는 각각 2.86, 2.19, 2.15 µgC/m³이었다. 이유는 아마도 황사가 발생한 2014년 1월 1일에 낮은 풍속 때문에 국지적으로 자동차 배출가스에 의한 EC 입자의 축적과 5월 28일과 29일에 측정된 PM_{2.5}에 중국의 황사 발원지에서 발생한 황사가 오염지역을 지나면서 EC 입자를 운반하여 측정지점에 영향을 주었을 것으로 판단된다. 미량원소 성분들의 농도는 박무와 연무 혼합과 연무가 발생 시 높게 조사되었으나, 최고농도는 중국으로부터 황사가 유입 시 나타났다. 이 의미는 황사 발원지에서 발생한 황사가 중국의 대도시, 산업단지 등의 오염지역을 지나면서 인위적 미량원소 성분들을 운반

하여 광주지역에 유입되어 나타난 결과이다. 지각물질의 농도는 연무 시 보다 황사가 관측되었을 때 가장 높게 측정이 되었다. 또한 인위적인 산업 활동을 통해서 대부분 배출되는 미량원소들의 경우에도 연무 또는 박무와 연무 혼합 유형이 발생한 경우보다 황사가 발생한 날에 더 높은 농도경향을 보여주었다.

3.5 PM_{2.5} 에피소드의 화학적 특성

표 2는 계절별 PM_{2.5}의 고농도 사례(“episode”)와 일반적인 경우(“non-episode”, 고농도 사례를 제외한 경우로 분류)의 화학적 조성을 요약한 표이다. 가을에는 고농도 사례가 발생되지 않아 포함시키지 않았다.

에피소드 기간 중 겨울, 봄 및 여름의 24시간 평균풍속과 상대습도는 각각 1.5 (0.6~2.4)와 62.5±11.1 (46.5~83.1), 2.1 (1.3~2.9)과 62.6±6.9 (54.0~69.6), 1.6 (1.0~2.0) m/s와 64.1±4.1 (59.6~69.6)%이었다. 에피소드 기간 중 대부분의 풍속은 <1.5 m/s로 대기오염물질의 확산을 방해하고 오염물질들의 2차 생성을 촉진시킴으로서 PM_{2.5} 농도 증가의 한 원인으로 작용하였다. 표 2를 보면 에피소드 기간 중 모든 성분들의 농도는 비에피소드 기간의 이들의 농도보다 높게 조사되었으나, 농도비(“episode/non-episode”)는 성분에 따라 큰 차이를 보여주었다. 탄소성분인 EC와 OC의 농도비는 각각 1.7~2.0, 1.6~2.2로 계절별 차이가 크게 나타나지 않았다. PM_{2.5}에 대한 EC와 유기물질 농도의 기여율(%)은 에피소드 기간보다 비에피소드 기간에 더 높게 조사되었으며, 광주지역에서 탄소성분은 에피소드 유무에 관계없이 PM_{2.5}의 중요한 성분들이었다. 바이오매스 연소의 추적자로 알려진 K⁺는 여름 에피소드 기간 중 가장 높게 측정 되었으며(0.75 µg/m³), 농도비 역시 여름에 가장 높았다. 겨울, 봄 및 여름에 조사된 K⁺의 농도비는 각각 3.1, 1.9, 4.3이었다. 일반적으로 겨울에 바이오매스 연소가 많이 발생되기 때문에 겨울에 K⁺ 농도는 높게 나타나는데(Du *et al.*, 2014; Park and Cho, 2011), 연구에서는 여름 에피소드 기간 중 K⁺의 농도가 가장 높았다. 이유는 아마도 2014년 6월에 중국 북동쪽에서 산불을 포함한 바이오매스 연소가 빈번하게 발생되어 오염물질들의 장거리 이동에 의한 영향으로 추정된다(Son *et al.*, 2015). NO₃⁻의 농도는 겨울 에피소드 기간 중 가장 높았으나 (20.42 µg/m³),

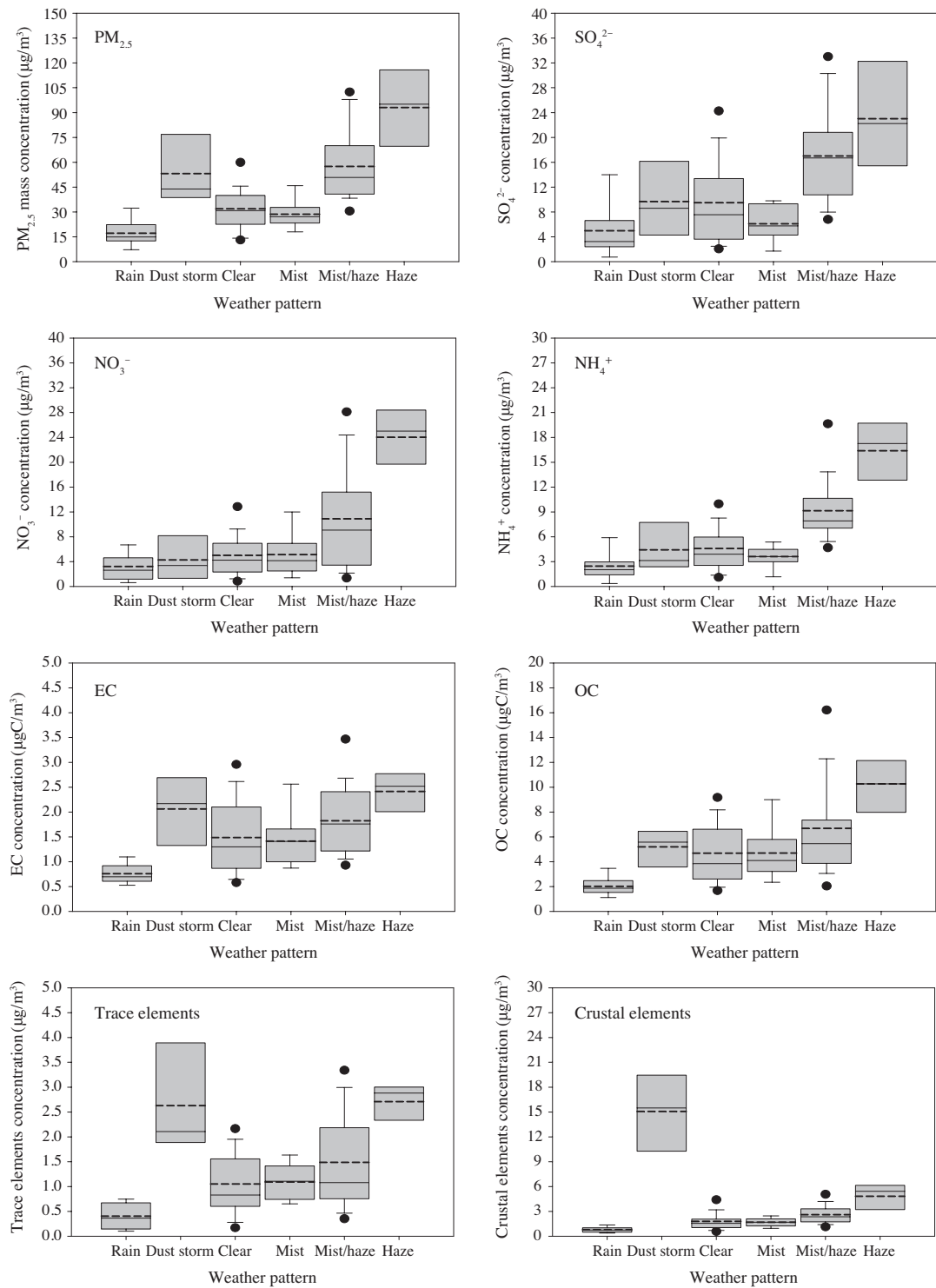


Fig. 5. Variation of PM_{2.5} and its chemical species concentrations for weather patterns.

Table 2. Summary of PM_{2.5} and its chemical species concentrations during seasonal episode and non-episode periods.

Item	Unit	Winter		Spring		Summer	
		Episode	Non-episode	Episode	Non-episode	Episode	Non-episode
Number	—	20	56	4	13	6	32
PM _{2.5}	μg/m ³	79.6 ± 23.1	27.3	66.8 ± 14.1	32.8	63.0 ± 14.2	28.3
EC	μgC/m ³	2.46 ± 0.51	1.48 ± 0.75	2.40 ± 0.33	1.19 ± 0.45	1.75 ± 0.16	1.05 ± 0.36
OC	μgC/m ³	10.48 ± 3.67	4.82 ± 2.40	6.04 ± 0.39	3.76 ± 1.86	6.13 ± 2.78	3.29 ± 1.64
K ⁺	μg/m ³	0.65 ± 0.20	0.21 ± 0.18	0.57 ± 0.29	0.30 ± 0.10	0.75 ± 0.53	0.17 ± 0.10
NH ₄ ⁺	μg/m ³	12.69 ± 4.86	3.52 ± 2.20	9.44 ± 0.38	4.05 ± 1.69	11.13 ± 2.44	4.51 ± 2.47
NO ₃ ⁻	μg/m ³	20.42 ± 6.65	5.93 ± 4.11	14.63 ± 4.69	3.93 ± 2.58	8.07 ± 4.76	3.81 ± 2.62
SO ₄ ²⁻	μg/m ³	16.23 ± 8.91	3.88 ± 2.62	13.96 ± 3.30	7.80 ± 4.71	27.66 ± 5.70	10.72 ± 6.49
Oxalate	μg/m ³	0.36 ± 0.14	0.16 ± 0.11	0.42 ± 0.10	0.26 ± 0.11	0.60 ± 0.19	0.27 ± 0.13
Crustal material	μg/m ³	3.31 ± 1.45	1.75 ± 0.91	7.88 ± 7.88	5.18 ± 1.63	2.46 ± 0.25	1.31 ± 0.59
Trace elements	μg/m ³	2.52 ± 0.59	1.18 ± 0.65	2.35 ± 1.58	1.06 ± 0.31	1.22 ± 0.35	0.50 ± 0.31
SOR	—	0.51	0.30	0.66	0.52	0.79	0.61
NOR	—	0.26	0.12	0.30	0.12	0.27	0.21
Primary OC	%	48.2	60.5	76.6	64.7	50.7	55.3
Secondary OC	%	51.8	39.5	23.4	35.3	49.3	44.7

Note: SOR: SO₄²⁻/(SO₂ + SO₄²⁻), NOR: NO₃⁻/(NO₂+NO₃⁻)

농도비는 봄에 가장 높았다. 겨울, 봄 및 여름의 NO₃⁻의 농도비는 각각 3.4, 3.7, 2.1이었다. 겨울, 봄 및 여름의 에피소드 기간 중 조사된 NO₃⁻의 PM_{2.5}에 대한 기여율은 각각 25.6, 23.0, 12.2%로 비에피소드 기간과 비교하여 비슷하거나(겨울과 여름), 약 2배(봄) 높았다. 반면에 SO₄²⁻의 농도는 여름 에피소드 기간에 가장 높았으나 (27.66 μg/m³), 농도 비는 여름 (2.6)보다는 겨울 (4.2)에 높았다. PM_{2.5}에 대한 SO₄²⁻의 기여율은 에피소드 유무와 관계없이 여름에 가장 높았으며, 에피소드와 비에피소드 기간 중 각각 44.2, 36.0%이었다. 결론적으로 여름에 측정된 PM_{2.5}의 에피소드 현상은 SO₄²⁻의 농도 증가와 높은 기여율에 기인되었다고 볼 수 있다. 지각물질의 농도는 봄에 발생한 황사의 직·간접적인 영향으로 봄 에피소드 기간 중 가장 높았으며 (7.88 μg/m³), 농도비는 1.5배 증가하였다. 다른 계절과 비교하여 봄에 지각물질의 낮은 농도비는 황사가 관측된 5월 26일과 5월 29일(비에피소드 기간)의 PM_{2.5}의 농도가 < 50 μg/m³이었으나 지각물질의 농도는 매우 높았기 때문이다.

표 2에서 보는 바와 같이, 에피소드 기간 중 SOR과 NOR은 비에피소드 기간에 비해 높았으며, 특히 여름에 발생한 에피소드 기간에 SOR이 매우 높았다. 에피소드 기간 중 SOR과 NOR은 겨울, 봄 및 여름에 각각

0.51과 0.26, 0.66과 0.30, 0.79와 0.27이었다. 에피소드 발생 시 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 높은 기여도는 SO₂와 NO₂의 높은 산화속도와 관련되어있다. 과거 연구자들에 의하여 SOR과 NOR은 황과 질소성분의 2차 생성 정도를 평가하는데 사용되었다(Park *et al.*, 2013a; Zhao *et al.*, 2013). 연구에서 PM_{2.5} 에피소드 발생 시 확인된 SOR과 NOR의 증가는 확실하게 에어로졸 입자의 2차 생성 때문이다. SO₂에서 SO₄²⁻로의 변환은 주로 OH·와 H₂O₂·에 의한 기상 산화반응(광화학 산화반응) 또는 불균일 산화반응에 의해 이루어진다(Seinfeld and Pandis, 2006). 많은 연구결과는 겨울에 연무 발생 시 SO₂에서 SO₄²⁻로의 전환은 기상 산화반응보다는 SO₂의 수용액 상의 불균일 산화반응을 통해 더 많이 이루어진다고 하였다(Sun *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2011; Tan *et al.*, 2009). 반면에 여름에는 SO₂의 광화학 산화반응에 의한 SO₄²⁻의 생성이 더 우세하다고 하였다. 연구지역에서의 측정결과는 기존의 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 생성기작을 뒷받침하고 있다. 겨울, 봄 및 여름의 에피소드 기간 중에 OC 농도 중 1차 및 2차 OC가 차지하는 기여율은 각각 48.2와 51.8, 76.6과 23.4, 50.7과 49.3%이었다. 1차 OC 농도의 기여율은 비에피소드 기간에 높게 조사된 반면에, 2차 OC 농도의 기여율은 에피소드 기간에 높게 조사되었다. 2차 OC 농도의 기

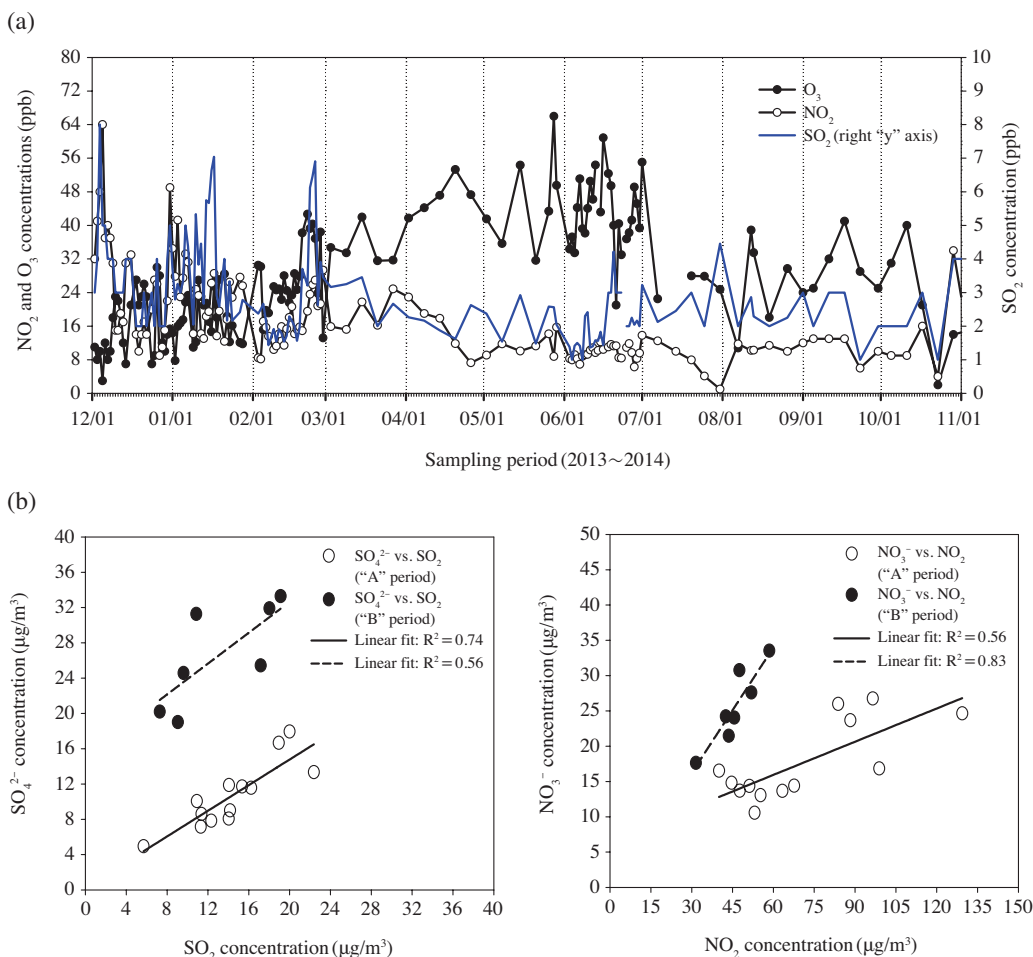


Fig. 6. (a) Temporal profiles of O_3 , NO_2 , and SO_2 concentrations during sampling period. (b) Regression relationships between SO_2 and SO_4^{2-} , and between NO_2 and NO_3^- for winter episodes "A" and "B".

여울은 특히 겨울과 여름에는 높았으나, 봄에는 낮았다. 이것은 $PM_{2.5}$ 에피소드 기간 중 오염물질의 2차 생성이 고농도 현상의 중요한 기작이었음을 암시하고 있다.

겨울 에피소드 기간 중 2014년 2월 이전과 이후의 $PM_{2.5}$ 농도 증가의 원인이 약간 달랐다. 이 차이를 분석하기 위하여 겨울 에피소드 기간을 "A" (2014년 2월 이전)와 "B" (2014년 2월 이후)로 구분하였다. 그림 6(a)는 O_3 , NO_2 및 SO_2 농도의 일별 변화를 나타내며, 그림 6(b)는 "A" 및 "B" 기간의 SO_2 와 SO_4^{2-} 와 NO_2 와 NO_3^- 사이의 상관분석을 나타낸 그림이다. "A" 및 "B"

기간 중 SOR과 NOR은 각각 0.40과 0.20("A"), 0.68과 0.35("B")로 "B" 에피소드 기간 중에 SO_2 와 NO_2 의 산화율이 훨씬 높았다. "A"와 "B" 기간 중 24시간 평균 상대습도는 50.1~83.1%와 47.1~69.4%로 비교적 높게 유지되었으며 SO_2 와 NO_2 의 수용액 불균일 산화반응을 통해 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 생성이 이루어졌을 것이다. "A" 기간 중 NO_2 의 24시간 평균농도는 비교적 높게 (20~64 ppb) 유지되었다. 그러나 O_3 의 농도는 대부분 <15 ppb로 낮게 유지되었으며, 뚜렷한 시간별 거동 추이가 나타나지 않았다. 이 결과는 대기오염물질의 광화학 산화반응에 의한 2차 생성이 약했음을 암시한다.

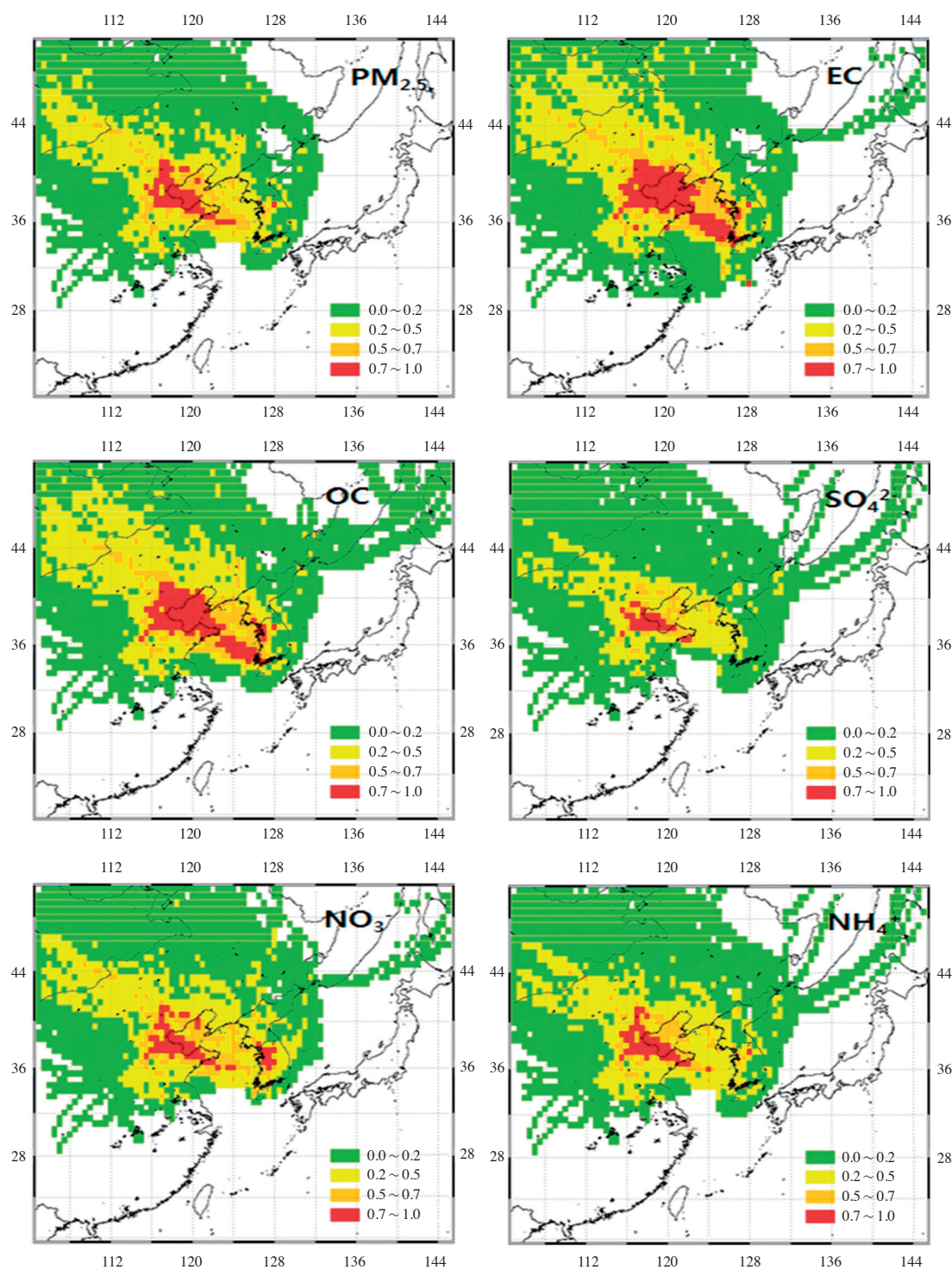


Fig. 7. PSCF results for PM_{2.5}, EC, OC, SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ in winter.

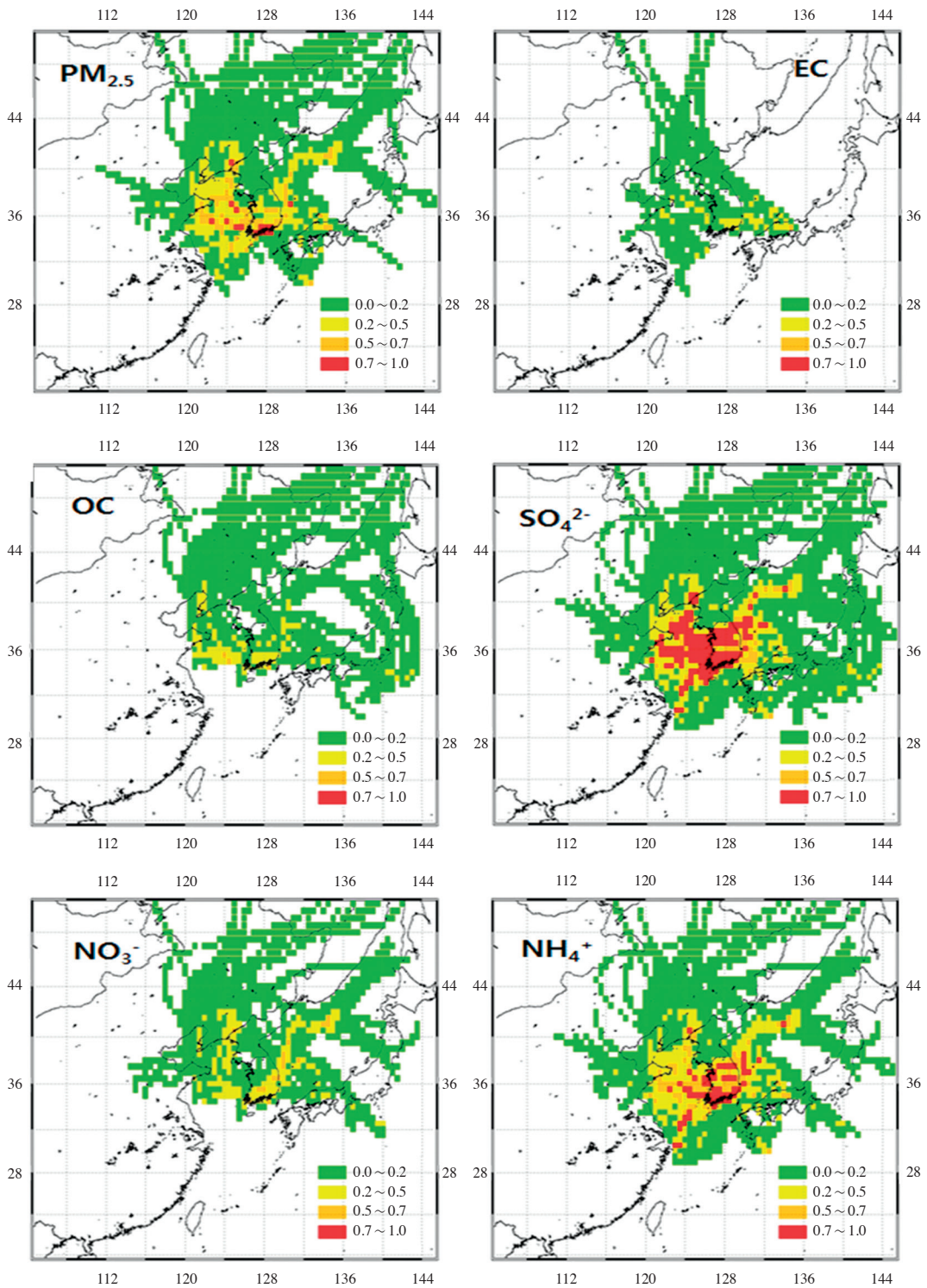


Fig. 8. PSCF results for $PM_{2.5}$, EC, OC, SO_4^{2-} , NO_3^- , and NH_4^+ in summer.

따라서 “A” 기간 중 NO₂의 높은 농도와 약한 광화학 활동성은 VOC, NO₂ 및 SO₂의 기상 산화반응에 필요한 산화제(OH·와 H₂O₂·)를 충분하게 생성하지 못했을 것이다(Zhao *et al.*, 2013; Hua *et al.*, 2008; Poppe *et al.*, 1993). 그러나 낮은 풍속과 상대습도의 증가는 SO₂와 NO₂의 수용액 불균일 산화반응에 유리한 요소였다. 도시지역에서 NO₃⁻의 생성은 아마도 불균일 가수분해 과정을 통해 이루어진다(Park *et al.*, 2013a; Pathak *et al.*, 2009; Park *et al.*, 2005). Pathak *et al.* (2009)은 중국의 4개 도시에서 조사한 PM_{2.5}의 NO₃⁻ 입자는 습도가 높고 연무가 발생된 기간에 습기 있는 산성 에어로졸의 표면에서 N₂O₅의 불균일 가수분해를 통해 생성되었다고 하였다. 반면에 “B” 기간의 24시간 평균 NO₂의 농도는 20~27 ppb를 유지하였으나 O₃의 농도는 최대 43 ppb(1시간 평균 최대 75 ppb)에 이르렀다. 논문에는 나타나지 않았지만 “B” 기간에 NO₂와 O₃ 농도는 뚜렷한 시간별 변동특성을 보여주었다. 즉, O₃ 농도의 거동은 광화학 산화반응에 필요한 전형적인 특성을 나타내는 낮 시간에 최고치를 밤 시간에 최소치를 보여주었다. 따라서 에피소드 “B” 기간의 대기 조건은 SO₂와 NO₂의 광화학 산화반응뿐만 아니라 불균일 산화반응에 의한 2차 생성이 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 농도 증가에 중요한 역할을 했을 것이다. 또한 연무 발생 시 중국으로부터 장거리 이동에 의한 2차 에어로졸 입자의 유입이 PM_{2.5}의 고농도 현상을 초래했을 것이다(3.6절 PSCF 결과 참조). 이와 같은 이유 때문에 “A” 기간에 비하여 “B” 기간의 SO₂와 NO₂의 산화율이 높았을 것이다. 즉, 에어로졸의 화학적 특성 해석은 에어로졸의 2차 생성이 연무(“에피소드”) 생성에 중요한 기작임을 확인할 수 있었다. 결론적으로 낮은 풍속과 균일 기상반응(광화학 산화반응), 불균일 산화반응 및 중국으로부터 장거리 이동 오염물질의 유입이 측정지점의 NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 2차 OC의 농도 증가를 가져와 겨울철의 PM_{2.5} 농도 증가 현상을 야기했을 것이다.

3.6 PSCF 해석을 통한 PM_{2.5} 오염지역 추정

앞 3.5절에서 광주지역에서 겨울, 봄 및 여름에 관측된 PM_{2.5}의 에피소드는 계절적인 차이는 존재하였으나, 이온성분들과 OC 성분의 2차 생성에 의한 농도 증가에 기인한 것으로 언급하였다. 연구에서는 PM_{2.5}의

에피소드에 대한 에어로졸 입자의 화학적 특성 해석뿐만 아니라 오염지역을 추정하기 위해 PSCF 모델을 수행하였다. 그림 7과 8은 겨울 및 여름 PM_{2.5}, EC, OC, SO₄²⁻, NO₃⁻ 및 NH₄⁺의 PSCF 계산결과를 보여준다. 논문에 봄의 PSCF 계산결과는 포함시키지 않았고 가을의 경우는 PM_{2.5}의 고농도 사례가 발생하지 않아 PSCF 계산은 수행하지 않았다. 그림 7의 PSCF 결과를 보면 겨울에 발생한 PM_{2.5}의 에피소드는 국지적 영향뿐만 아니라 중국의 동북부 지역에서 배출된 오염물질들의 장거리 이동에 의한 영향이 복합적으로 결합되어 나타난 현상으로 판단된다. 그림 8의 여름의 PSCF 결과를 보면 PM_{2.5}의 에피소드는 SO₄²⁻ 입자의 농도 증가에 기인되었다고 볼 수 있다. 이것은 중국으로부터의 장거리 이동에 의한 영향보다는 국지적으로 발생한 SO₂의 강한 광화학 산화반응에 의해 생성된 SO₄²⁻의 농도 증가가 PM_{2.5}의 농도 증가에 영향을 주었을 것으로 추정된다. 봄의 PM_{2.5}의 에피소드는 대부분 국지적인 영향에 의해 나타난 것으로 평가되었지만 중국으로부터 유입된 황사에 의한 영향 역시 일부 포함되었을 것이다. 앞 3.3절에서 봄 에피소드 기간 중 OC 입자의 1차 및 2차 기여율이 각각 76.6, 23.4%임을 고려하면 봄의 PM_{2.5}의 증가는 대부분 국지적으로 배출된 1차 오염물질과 대기변환과정을 통하여 생성된 2차 오염물질의 결합으로 나타난 현상으로 설명할 수 있을 것이다.

4. 결 론

광주광역시에서 2013년 12월부터 약 1년 동안 PM_{2.5}의 측정 및 화학적 성분분석을 수행한 후 PM_{2.5}의 대기환경기준을 초과하는 고농도 사례의 원인을 분석하였다. 에어로졸 입자의 화학적 성질에 대한 분석 외에도 PSCF 모델을 사용하여 PM_{2.5}와 주요 성분들의 오염지역을 추정하였다. 측정기간 중 환경부의 24시간 PM_{2.5} 농도의 대기환경기준(50 µg/m³)을 초과한 횟수는 총 30회(총 21.3%)로 겨울, 봄, 여름 및 가을에 각각 20, 4, 6, 0회였다. 일기유형으로 평가한 PM_{2.5}의 고농도 사례는 약 83%가 박무와 연무 혼합과 연무가 관측된 날에 발생하였다. 또한 지표면의 낮은 풍속조건(대부분 <1.5 m/s)은 오염지역에서 배출된 오염물질들의 농도

를 높게 유지하고 에어로졸의 2차 생성을 촉진하여 PM_{2.5}의 고농도 현상을 초래하였다. 계절별로 발생한 PM_{2.5}의 고농도 현상에 대한 원인은 계절적인 차이는 존재하였으나, 겨울에는 NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 2차 OC, 봄에는 NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 지각물질, 그리고 여름에는 SO₄²⁻와 2차 OC가 PM_{2.5}의 고농도 현상의 원인물질들로 조사되었다. 또한 PSCF 결과에 의하면 PM_{2.5}와 주요 구성 성분들은 겨울에는 국지적 및 중국으로부터의 오염물질들의 장거리 이동 및 봄과 여름에는 국지적인 영향을 크게 받은 것으로 평가하였다. 특히 흥미로운 점은 겨울의 PM_{2.5}의 고농도 현상의 원인물질인 NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 2차 OC의 생성과정이 2014년 2월 이전과 이후에 다른 점이다. 2014년 2월 이전과 이후에 조사된 SOR과 NOR은 0.40과 0.20와 0.68과 0.35로 2014년 2월 이후에 SO₂와 NO₂의 산화율이 훨씬 높았다. 2014년 2월 이전에 측정된 NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 2차 OC의 주요 생성과정은 NO₂, SO₂ 및 VOC의 불균일 산화과정인 반면에, 2월 이후에 측정된 NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 2차 OC는 NO₂, SO₂ 및 VOC의 광화학 산화반응과 불균일 산화반응의 복합적인 과정을 통하여 생성된 것으로 추정하였다. 정리하면 광주지역에서 약 1년의 측정기간 중 발생한 PM_{2.5}의 고농도 현상은 지면의 낮은 풍속조건, 에어로졸 입자의 2차 생성 및 오염물질들의 장거리 이동에 의한 결과로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 광주녹색환경지원센터의 2014년도 연구사업비의 지원(14-2-40-41)과 교육부의 재원으로 한국연구재단의 기초과학연구지원사업의 지원을 받아 수행한 연구입니다(NRF-2014R1A1A4A01003896).

References

- Draxler, R.R. and G.D. Rolph (2014) HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Du, Z., K. He, Y. Cheng, F. Duan, Y. Ma, J. Liu, X. Zhang, M. Zheng, R. Weber (2014) A yearlong study of water-soluble organic carbon in Beijing I: Sources and its primary vs. secondary nature, *Atmos. Environ.*, 92, 514-521.
- Duan, J.C., J.H. Tan, S.L. Wang, J.M. Hao, and F.H. Chai (2012) Size distributions and sources of elements in particulate matter at curbside, urban and rural sites in Beijing, *J. Environ. Sci.*, 24, 87-94.
- Heo, J.B., P.K. Hopke, and S.M. Yi (2009) Source apportionment of PM_{2.5} in Seoul, Korea, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(14), 4957-4971.
- Hua, W., Z.M. Chen, C.Y. Jie, Y. Kondo, A. Hofzumahaus, N. Takegawa, C.C. Chang, K.D. Lu, Y. Miyazaki, K. Kita, H.L. Wang, Y.H. Zhang, and M. Hu (2008) Atmospheric hydrogen peroxide and organic hydroperoxides during PRIDE-PRD'06, China: their concentration, formation mechanism and contribution to secondary aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6755-6773, doi:10.5194/acp-8-6755-2008.
- Hyeon, D.R., J.M. Song, K.J. Kim, W.H. Kim, C.H. Kang, and H.J. Ko (2014) Compositions of haze aerosols and their variation by inflow pathway of air mass at Gosan site in Jeju Island during 2012-2013, *Anal. Sci. Technol.*, 27(4), 213-222. (in Korean with English abstract)
- Kang, C.M., H.S. Lee, B.W. Kang, S.K. Lee, and Y. Sunwoo (2004) Chemical characteristics of acidic gas pollutants and PM_{2.5} species during hazy episodes in Seoul, South Korea, *Atmos. Environ.*, 38, 4749-4760.
- Kim, H., J. Jung, J. Lee, and S. Lee (2015) Seasonal characteristics of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} in Daejeon, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 31(1), 28-40. (in Korean with English abstract)
- Li, W.J., S. Zhou, X. Wang, Z. Xu, C. Yuan, Y. Yu, Q. Zhang, and W. Wang (2011) Integrated evaluation of aerosols from regional brown hazes over northern China in winter: Concentrations, sources, transformation, and mixing states, *J. Geophys. Res.*, 116, D09301, doi:10.1029/2010JD015099.
- Malm, W.C., J.V. Molenar, R.A. Eldred, and J.F. Sisler (1996) Examining the relationship among atmospheric aerosols and light scattering and extinction in the Grand Canyon area, *J. Geophys. Res.*, 101, 19251-19265.
- National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) (1996) Method 5040 Issue 1: Elemental Carbon (Diesel Exhaust), NIOSH Manual of Analytical

- Methods, 4th ed., Cincinnati, OH.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2009) A study for setting National Ambient Air Quality Standard for PM_{2.5}.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2013) A study on concentration characteristics and secondary production of fine particulate matter (PM_{2.5}) by region.
- Okuda, T., J. Kato, J. Mori, M. Tenmoku, Y. Suda, S. Tanaka, K. He, Y. Ma, F. Yang, X. Yu, F. Duan, and Y. Lei (2004) Daily concentrations of trace metals in aerosols in Beijing, China, determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation analysis, and source identification of aerosols, *Sci. Total Environ.*, 330, 145-158.
- Park, S.S., J.M. Ondov, D. Harrison, and N.P. Nair (2005) Seasonal and shorter-term variations in particulate atmospheric nitrate in Baltimore, *Atmos. Environ.*, 39, 2011-2020.
- Park, S.S., K.H. Lee, Y.J. Kim, T.Y. Kim, S.Y. Cho, and S.J. Kim (2008) High time-resolution measurements of carbonaceous species in PM_{2.5} at an urban site of Korea, *Atmos. Environ.*, 89, 48-61.
- Park, S.S. and S.Y. Cho (2011) Tracking sources and behaviors of water-soluble organic carbon in fine particulate matter measured at an urban site in Korea, *Atmos. Environ.*, 45, 60-72.
- Park, S.S., S.A. Jung, B.J. Gong, S.Y. Cho, and S.J. Lee (2013a) Characteristics of PM_{2.5} haze episodes revealed by highly time-resolved measurements at an air pollution monitoring Supersite in Korea, *Aerosol Air Qual. Res.*, 13, 957-976.
- Park, S.S., S.-J. Kim, B.-J. Gong, K.-H. Lee, S.-Y. Cho, J.-C. Kim, and S.-J. Lee (2013b) Investigation on a haze episode of fine particulate matter using semi-continuous chemical composition data, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 29(5), 642-655. (in Korean with English abstract)
- Park, S.S., J.J. Schauer, and S.Y. Cho (2013c) Sources and their contribution to two water-soluble organic carbon fractions at a roadway site, *Atmos. Environ.*, 77, 348-357.
- Park, S.S. and D.M. Shin (2013) Characteristic of size-resolved water-soluble organic carbon in atmospheric aerosol particles observed during daytime and nighttime in an urban area, *Par. Aerosol Res.*, 9(1), 7-21.
- Pathak, R.K., W.S. Wu, and T. Wang (2009) Summertime PM_{2.5} ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1711-1722.
- Poppe, D., M. Wallasch, and J. Zimmermann (1993) The dependence of the concentration of OH on its precursors under moderately polluted conditions: a model study, *J. Atmos. Chem.*, 16, 61-78.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc.
- Son, S.C., M.S. Bae, and S.S. Park (2015) Chemical characteristics and formation pathways of Humic Like Substances (HULIS) in PM_{2.5} in an urban area, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 31(3), 239-254. (in Korean with English abstract)
- Sun, Y.L., Z.F. Wang, P.Q. Fu, T. Yang, Q. Jiang, H.B. Dong, J. Li, and J.J. Jia (2013) Aerosol composition, sources and processes during wintertime in Beijing, China, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 4577-4592.
- Sun, Y.L., Q. Jiang, Z.F. Wang, P.Q. Fu, J. Li, T. Yang, and Y. Yin (2014) Investigation of the sources and evolution processes of severe haze pollution in Beijing in January 2013, *J. Geophys. Res.*, 119, 4380-4398.
- Tan, J.H., J.C. Duan, D.H. Chen, X.H. Wang, S.J. Guo, X.H. Bi, G.Y. Sheng, K.B. He, and J.M. Fu (2009) Chemical characteristics of haze during summer and winter in Guangzhou, *Atmos. Res.*, 94, 238-245.
- Tian, S.L., Y.P. Pan, Z.R. Liu, T.X. Wen, and Y.S. Wang (2014) Size-resolved aerosol chemical analysis of extreme haze pollution events during early 2013 in urban Beijing, China, *J. Hazardous Mat.*, 279, 452-460.
- US EPA (2013) Federal Register - National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter (<http://www.epa.gov/pmdesignations>).
- Won, S.R., Y.J. Choi, A.R. Kim, S.H. Choi, and Y.S. Ghim (2010) Ion concentrations of particulate matter in Yongin in spring and fall, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 26(3), 265-275. (in Korean with English abstract)
- Yu, G.H., S.-C. Son, S.Y. Cho, and S.S. Park (2015) Investigating the possibility of using rare earth elements as crustal elemental markers in PM_{2.5}, *J. Kor. Soc. Environ. Anal.*, 18(1), 1-11.
- Yu, J.Z., S.F. Huang, J.H. Xu, and M. Hu (2005) When aerosol sulfate goes up, so does oxalate: implication for the formation mechanisms of oxalate, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 128-133.
- Zhang, R., J. Jing, J. Tao, S.C. Hsu, G. Wang, J. Cao, C.S.L. Lee, L. Zhu, Z. Chen, Y. Zhao, and Z. Shen (2013)

Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: seasonal perspective, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 7053-7074.
Zhao, X.J., P.S. Zhao, J. Xu, W. Meng, W.W. Pu, F. Dong, D.

He, and Q.F. Shi (2013) Analysis of a winter regional haze event and its formation mechanism in the North China Plain, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5685-5696.