

한반도 서부유입권역에서 대기 중 에어로졸 성분의 화학적 특성 연구

II. 입자의 산성도 및 산화 특성

A Study on Chemical Characteristics of Aerosol Composition at West Inflow Regions in the Korean Peninsula II. Characteristics of Inorganic Aerosol Acidity and Organic Aerosol Oxidation

최진수 · 김정호¹⁾ · 이태형²⁾ · 최용주²⁾ · 박태현²⁾ · 안준영 · 박진수*
김현재 · 구윤서³⁾ · 김신도⁴⁾ · 홍유덕 · 홍지형

국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과, ¹⁾에이피엠 엔지니어링(주),
²⁾한국외국어대학교 환경학과, ³⁾안양대학교 환경에너지공학과, ⁴⁾서울시립대학교 환경공학과
(2016년 6월 20일 접수, 2016년 7월 27일 수정, 2016년 9월 21일 채택)

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

*Department of Air Quality Research, Climate and Air Quality Research Division,
National Institute of Environmental Research*

¹⁾*APM Engineering Co., Ltd.*

²⁾*Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies*

³⁾*Department of Environmental and Energy Engineering, Anyang University*

⁴⁾*Department of Environmental Engineering, University of Seoul*

(Received 20 June 2016, revised 27 July 2016, accepted 21 September 2016)

Abstract

We examined acidity state of inorganic aerosol and oxidation state of organic aerosol by High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS) at Baengnyeong Super site from Jan 2012 to Dec 2013. Additionally, we carried out the analysis for the aerosol component group of organic matter (C_xH_y , $C_xH_yO_1$, $C_xH_yO_z$, $C_xH_yO_zN_p$) and elemental composition to calculate H/C, O/C, N/C, OM/OC and identify the oxidation state. The aerosol chemical composition in this study is dominated by sulfate (SO_4^{2-}), nitrate (NO_3^-) plays a smaller role in aerosol acidity. Ammonium (NH_4^+) was found in a formation of $(NH_4)_3H(SO_4)_2$. However, the binding formations of NH_4NO_3 and NH_4Cl increase in the winter. $C_xH_yO_1$ indicating the oxidized state of $PM_{1.0}$ has the highest ratio of

*Corresponding author.

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

41% while C_xH_y indicating the non-oxidized state has a lower ratio of 36%, meaning that the oxidation level of $PM_{1.0}$ in Baengnyeong Island is high. The ratio between H/C and O/C was 1.33 and 0.78 respectively, showing the characteristic of LV-OOA (Low volatility-Oxygenated Organic Aerosol). Acidic and oxidized aerosols sampled during this field study were largely anthropogenic in origin from Chinese continent and photochemically aged.

Key words : HR-ToF-AMS, $PM_{1.0}$, Organic matter, LV-OOA

1. 서 론

초미세먼지의 경우 호흡기로 깊이 이동함으로써 폐 기능 장애를 발생시키며 대부분의 지역들에서 이차 입자상 오염물질을 생성하는 것으로 알려져 있어 세계보건기구(WHO)에서는 이런 입자상 물질에 대하여 환경 기준을 제시하여 그 영향을 인식시키고 있다(Baker and Foley, 2011).

입자를 형성하는 여러 종류의 물질들 중 황 화합물들은 자연적, 인위적으로 대기 중으로 배출되고, 이러한 황 화합물들은 대기 중에서 광화학작용을 거쳐서 최종적으로 황산염(Sulfate)의 형태로 변환된다. 이런 변환과정에 기여하는 주요 요소들 중 자연발생에 의한 DMS (Dimethyl sulfide)의 가스상(SO_2) 산화나 SO_2 의 황산염 산화는 OH 라디칼 농도와 관련이 있으며, 액상 산화에 의한 황산염의 변환은 운량과 H_2O_2 와 관련되어 있다(Langner and Rodhe, 1991). 이런 황 화합물들은 발생원에서의 배출 과정, 장거리 수송 과정에서 물리·화학적으로 입자가 성장하거나 특성이 변화하기 때문에 불확실성이 크고 그 영향을 정량적으로 파악하기에 어려움이 있다.

황 화합물과 질소산화물 외에 입자를 형성하는 주요한 물질 중 유기성분은 Jimenez *et al.* (2009)의 연구에서 대기 중 입자의 약 20%~90%를 차지하는 것으로 나타났고, Middlebrook *et al.* (1998)의 연구에서도 대기 중 건조한 미세입자상 물질의 10%~70%를 차지하는 것으로 조사되어, 대기 중 입자의 상당량을 차지하는 것으로 파악되고 있다. 하지만 이러한 유기성분은 인위적 또는 자연적으로 다양한 오염원에서 배출되어 대기 중에서 수백 가지의 서로 다른 물질들로 구성되기 때문에 유기입자상 물질의 조성 및 형성기작을 이해하기란 매우 어려운 사항이다(Alfarra *et al.*, 2004).

때문에 복잡한 생성과정을 가지는 입자의 물리·화학적 특성과 영향을 규명하는 다양한 공동관측들이 수

행되어 왔다. Topping *et al.* (2004)의 연구에서는 동아시아 지역의 입자에 대한 특성을 규명하고자 2001년 ACE-ASIA (Aerosol Characterization Experiment in Asia) Campaign 기간 동안 제주 고산 지역에서 지상, 선박 및 항공기를 이용한 관측이 수행되었으며, Boudries *et al.* (2004)의 연구에서는 PACIFIC 2001 (Trace-P, Transport and Chemical Evolution over the Pacific) Campaign 기간 동안 캐나다 Vancouver의 Lower Fraser Valley (LFV)에서 이차 유기입자의 형성과정을 분석하여 이 지역의 대기오염 현상을 보다 명확히 이해하기 위한 연구가 이루어졌다. 또한 Salcedo *et al.* (2006)의 연구에서는 MCMA-2003 (Mexico City Metropolitan Area field study-2003) Campaign 기간 동안 MCMA-2003 Campaign 지역의 NO_2 와 OH 라디칼의 광화학 반응으로 생성된 이차 입자 성분의 연구가 수행되었다.

본 연구에서는 백령도에서 2012년부터 2013년까지 HR-ToF-AMS (High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer)를 이용하여 $PM_{1.0}$ 의 화학적 성분(Sulfate, Nitrate, Ammonium, Chloride, Organic matter)을 실시간으로 측정하였으며, 이를 I. PM 농도 및 화학 성분 특성, II. 입자의 산성도 및 산화 특성 등 2편의 연구논문으로 나누어 정리하고 이를 각각 게재하고자 하였다. 보고는 두 번째 논문으로 국내의 영향을 최대한 배제한 배경지역에서 무기이온 성분의 결합 형태와 중화도를 분석하고, 유기성분을 C, H, O, N의 이온그룹으로 분류하여 산화 수준을 분석하여 국외에서 한반도로 유입되는 입자상 물질의 형태와 특성을 이해하는 근거자료로 활용하고자 하였다.

2. 연구 방법

백령도 지역의 위치적 특성과 측정에 사용된 HR-ToF-AMS의 측정 방법 및 원리에 대한 내용을 간략하

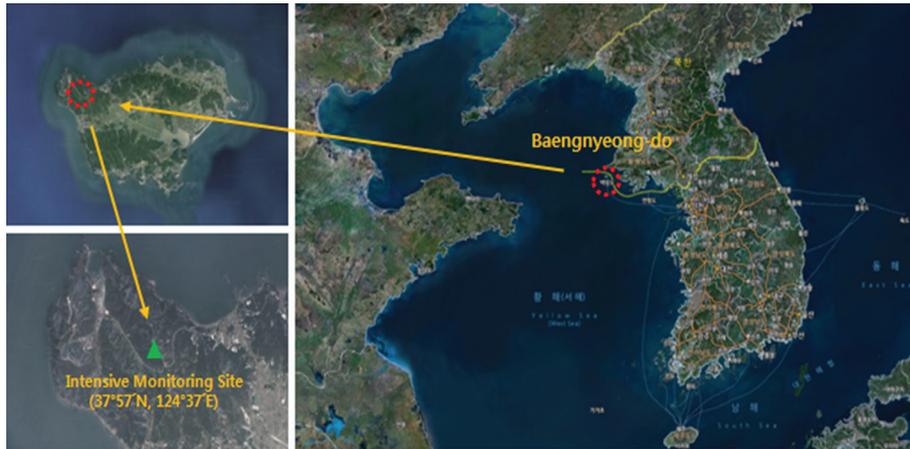


Fig. 1. Location of Baengnyeong Super site for PM species intensive monitoring.

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

Item ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Species	Time interval	Instrument	Method
PM _{1.0}	Organic matter, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , NH ₄ ⁺	5 min.	HR-ToF-AMS (Aerodyne, USA)	Electron Ionization (EI)

게 정리하였으며, 자세한 내용은 첫 번째 “I. PM 농도 및 화학 성분 특성” 논문에서 상세히 언급하였다.

2.1 측정 개요

그림 1의 백령도 대기오염집중측정소는 인천에서 북서쪽으로 약 175 km, 중국 산둥반도에서 약 185 km 떨어져 있으며, 특별한 배출원이 존재하지 않아 서해상의 유일한 배경지역으로 분류되어 있다.

본 연구에서는 2012년 1월부터 2013년 12월까지의 기간을 대상으로 HR-ToF-AMS (High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer, Aerodyne, USA) 을 이용하여 대기 중 PM_{1.0}의 무기성분(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺)을 측정하였으며, 결합형태와 산성도를 살펴 보았다. 또한 HR-ToF-AMS에서 측정되어진 PM_{1.0}의 유기입자를 C_xH_y, C_xH_yO₁, C_xH_yO₂, C_xH_yO₂N_p의 이온그룹으로 분류하였으며, 이를 통하여 H/C, O/C, N/C, OM/OC를 산정하고 유기입자의 산화 수준을 분석하였다.

2.2 측정 방법

표 1과 같이 PM_{1.0}의 화학적 성분에 대한 실시간 측정을 위해서 HR-ToF-AMS를 사용하였으며, 측정 간격

은 5분이었다. HR-ToF-AMS inlet 전단에 2.5 μm 의 절단 입경을 가지는 Cyclone (URG®, USA)을 설치하여 조대입자에 의한 막힘 현상을 방지하였으며, 습도에 의한 영향을 줄이기 위해서 Nafion dryer (PERMA PUR®, USA)를 설치하여 습도를 40% 이하로 조절하였다(Lee *et al.*, 2015). 교정에 필요한 장치의 구성 및 교정 방법은 Choi *et al.* (2013) 및 Kim *et al.* (2012) 등의 연구에서 상세히 설명되어졌다.

측정된 자료는 Igor 6.22A (Wavemetric, U.S.A)에 기반한 SQUIRREL (SeQUential Igor date RetRiEvaL)과 PIKA (Peak Integration by Key Analysis software)를 사용하였다. SQUIRREL은 HR-ToF-AMS의 자료를 관리하고 해석하는 도구로서, Igor software를 이용하여 자료를 수집 처리한다. SQUIRREL의 버전은 1.56D로 PM_{1.0} 성분의 농도를 분석하는 데 사용되어지며, Pika의 버전은 1.15D로 C_xH_y, C_xH_yO₁, C_xH_yO₂, C_xH_yO₂N_p와 같은 이온 조각들의 원소성분들을 분석하는 데 사용되어진다(Sueper *et al.*, 2009). 이와 관련한 자세한 기기의 원리 및 자료 처리 방법은 Park *et al.* (2015) 및 Kim *et al.* (2013) 등의 연구에서 설명되어졌다.

3. 결과 및 논의

2012년부터 2013년의 기간을 대상으로 HR-ToF-AMS를 이용하여 PM_{1.0}의 질량스펙트럼을 5분 간격으로 연속 측정하였으며, 이에 대한 질량스펙트럼을 재구성하여 이차 무기이온 성분(secondary inorganic components)의 구성과 및 유기성분의 산화 수준을 분석하였다.

3.1 PM_{1.0} 무기성분의 산성도

입자의 흡습성장과 유독성, 이질반응에서 대기 중 입자의 산성도는 매우 중요한 요인으로(Sun *et al.*, 2010), HR-ToF-AMS는 실시간으로 분석하기 때문에 현재 측정되는 입자의 존재 형태 및 산성도 수준을 파악할 수 있다. 여기에는 HR-ToF-AMS로 분석되어진 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻와 NH₄⁺ 이온에 대하여 다른 연구들에서와 같이 동일한 방법으로 평가하였으며(Fisher *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2005b), Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ 무기이온 성분들은 대기 에어로졸을 측정하는 HR-ToF-AMS 측정프로토콜에서는 분석물질로 고려되지 않아 이에 대한 오차요인을 가질 수 있다. PM_{1.0}에 대한 이온성분에 관한 연구들은 극히 드물어 PM_{1.0} 중에 존재하는 Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ 성분에 대한 비율을 정확하게 파악하는 것은 비교적 어렵지만, 대부분 이차 생성기원임을 고려할 때에 PM_{1.0} 중에 존재하는 Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ 성분들은 K⁺을 제외하고는 자연적인 기원으로 고려되는 성분들로 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻와 NH₄⁺ 이온에 비하여 비교적 적게 존재한다. 백령도에서 측정된 결과를 살펴보면, Jeon *et al.*(2015)은 2011년에서 2013년에 걸쳐 필터를 이용하여 PM_{2.5}를 포집한 후 이에 대한 성분분석을 실시하였는데 PM_{2.5} 중에 SO₄²⁻ 21%~27%, NO₃⁻ 11%~18% 그리고 NH₄⁺ 이온이 8~12% 수준으로 이온성분의 대부분을 차지하고 Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ 이온의 합은 평균 0.8 µg/m³ 이내로서 해당기간 PM_{2.5} 평균 질량 농도(21.7 µg/m³) 수준의 4% 이내로 파악된다.

HR-ToF-AMS를 이용한 입자의 산성도 산정 방법은 이전 연구들에 자세히 제시되어 있으며(Zhang *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2005b), 그 원리를 간략히 정리하면 다음과 같다. HR-ToF-AMS로 실측된 NH₄⁺ 농도가 동시에 실측된 음이온 성분들을 재구성함으로써 예측 및

계산된 NH₄⁺ 농도보다 명확하게 작을 때(25% 이상) 입자는 “more acidic”의 상태라고 가정할 수 있으며, 그 정도는 입자의 산성도를 나타낸다. 그리고 측정된 NO₃⁻, Cl⁻ 및 SO₄²⁻ 성분이 대부분 NH₄NO₃, NH₄Cl 그리고 (NH₄)₂SO₄와 같은 형태로 존재한다면 측정된 NH₄⁺ 농도와 예측된 NH₄⁺ 농도는 서로 1:1 직선에 수렴할 것이며 입자는 중화된 형태인 “bulk neutralized”의 상태로 파악할 수 있다(Zhang *et al.*, 2005b). NH₄⁺의 예측농도는 식(1)로 계산할 수 있으며, 여기에서 MW_{NH4}는 NH₄⁺의 분자량을 나타내고, [NO₃⁻], [SO₄²⁻], [Cl⁻]는 몰농도를 의미한다.

$$\text{Predict NH}_4^+ = \text{MW}_{\text{NH}_4}[\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] \quad (1)$$

그림 2와 같이 예측값과 측정값의 1:1 점선을 기준으로 두 개의 값을 비교한 결과 2012년과 2013년 모두 예측값이 측정값에 비하여 높고, 두 인자의 1차 회귀곡선의 기울기는 0.76과 0.67로 입자의 산성도가 높은 수준으로 파악된다.

AMS를 이용한 유사한 사례로 2003년부터 2004년까지 도쿄의 여름철, 가을철, 겨울철의 측정값과 예측값을 비교한 결과에서 여름철의 기울기는 0.94였으며 가을철이 1.03, 겨울철이 0.99로 분석되었다. 여름철이 다른 계절에 비해 측정값이 낮은 이유로 Miyake 섬 화산에서 배출된 SO₂의 영향으로 생성된 산성 입자 때문인 것으로 분석하였다(Takegawa *et al.*, 2006). Zhang *et al.*(2014)은 중국 북경의 겨울철 기간 동안 측정값과 예측값을 전체 기간 및 오염도가 높은 기간, 오염도가 낮은 기간으로 분류하였으며, 평균 기울기는 0.68, 0.66, 0.74로 산성도가 높은 상태로 분석되었다. 오염도가 높은 기간은 낮은 기간보다 기울기가 더 낮았으며, 그 차이점을 대기 중 SO₂의 증가와 액상 반응에 의한 산화단계가 산성도를 증가시키는 것으로 설명하였다. 또한 Sun *et al.*(2006)에 의하면 중국 북경의 Haze-Fog 사례에서 입자는 충분히 중화되지 못하며, PM_{2.5}와 PM₁₀의 [NH₄⁺]/{[SO₄²⁻] + [NO₃⁻]} 당량비는 0.50, 0.46으로 HNO₃와 H₂SO₄ 형태의 산성도가 높은 상태로 보고하였다. 유사한 사례로 북중국의 Tai 산맥에서 채취한 구름 시료의 pH는 3~5를 나타내었으며, 구름의 높은 수분과 SO₂의 농도가 산화도를 높이는 데 크게 기여하는 것으로 분석되었다(Shen *et al.*, 2012).

이와 같은 연구사례에서 PM_{1.0} 성분의 NH₄⁺ 예측값

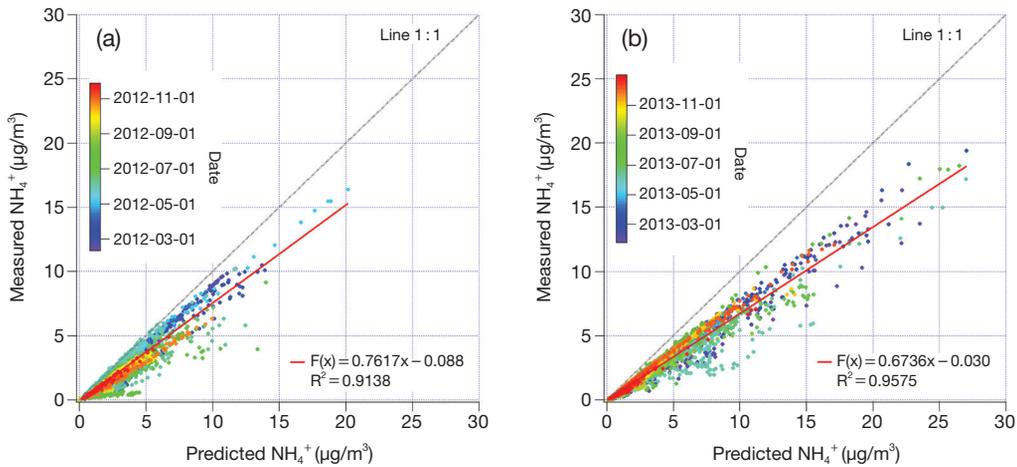


Fig. 2. Scatter plot that compares predicted ammonium vs. measured ammonium. Predicted ammonium was calculated based on sulfate, nitrate, chloride concentrations of $PM_{1.0}$ measured by the HR-ToF-AMS.

이 측정값보다 커질수록 산성입자의 비율이 증가하며 백령도에서 측정된 값은 에어로졸 입자 중 완전히 중화되지 않은 산성 입자의 비율이 높음을 의미한다. 보통 SO_2 의 산화작용으로 생성되는 H_2SO_4 는 주로 NH_3 에 의하여 중화되며, $(NH_4)H(SO_4)$ 를 거쳐 $(NH_4)_2SO_4$ 로 중화되면서 입자의 산성도가 줄어들게 된다.

반면 NO_3^- 의 경우 NH_4^+ 의 농도가 낮다면 입자의 산성도가 높아져 입자상에 머물지 못하고 기체상으로 존재하게 되며 일차적으로 SO_4^{2-} 와 결합하고 여분이 있을 때 NO_3^- 와 결합하여 NH_4NO_3 를 형성한다. Xu *et al.* (2014)의 연구에서 SO_4^{2-} 의 농도는 여름철에 높은 생성에 의하여 중국의 란저우나 동부 도시지역에서 NO_3^- 에 비하여 높은 농도를 보이거나 추운 계절에 중국 북경이나 청도에서 낮은 SO_4^{2-} 의 생성율과 기온으로 NO_3^- 가 높은 농도로 분포한다고 보고하였다. 아래 그림 3에서도 NO_3^- 의 농도는 겨울철을 제외하고 SO_4^{2-} 에 비하여 낮은 농도 분포를 보였으며, 입자상보다는 주로 가스상 HNO_3 로 존재할 가능성이 있다.

백령도 지역의 입자는 해상에 위치하여 수분이 풍부한 지리적인 특성을 가지고 있으며, 가스상 OH와 액상 H_2O_2 의 존재는 SO_2 의 산화속도를 약 10배가량 증가시켜 황산염 입자의 농도 증가 원인이 되는 것으로 알려져 있다(Shaw and Rodhe, 1982). 만약 중국에서 이동하는 많은 양의 SO_2 가스가 서해상을 통과하며 H_2O_2 , O_3 와 같은 산화제와 반응하여 H_2SO_4 로 산화된다면,

SO_4^{2-} 를 산성도를 높이는 주요 성분으로 생각할 수 있으며 백령도의 무기입자는 완전히 중화되지 않은 상태를 고려할 수 있다. 또한 SO_4^{2-} 의 경우 완전히 중화되어진 $(NH_4)_2SO_4$ 보다는 주로 H_2SO_4 에서 $(NH_4)H(SO_4)$ 의 단계로 존재하며 입자의 산성도를 높이는 것으로 판단된다. 하지만 섬 지역의 특성으로 Na^+ 와 같은 해염입자나 Ca^{2+} 와 같은 토양입자에 의하여 중화된 상태가 배제되었기 때문에 추후 고려하여 분석할 필요가 있다.

3.2 $PM_{1.0}$ 중 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 성분의 당량비 (equivalent ratio)

그림 3에는 SO_4^{2-} 와 NO_3^- , NH_4^+ 의 일평균 농도 변화와 $[NH_4^+]/\{[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]\}$ 의 당량비를 나타내었으며 표 2에는 계절별로 당량비를 정리하였다.

대도시와 같이 NH_3 의 배출량이 충분한 오염된 대기에서는 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 는 NH_4^+ 에 충분히 중화된 상태를 보일 것으로 판단되지만 백령도의 2012년과 2013년 평균 당량비는 0.72와 0.65를 나타내었다. 또한 계절별 당량비도 0.61~0.84를 나타내어 모든 계절에서 1.0 이하의 낮은 값으로 분석되었으며 NH_4^+ 에 의하여 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 가 충분히 중화되지 못한 상태를 보였다.

때문에 백령도에서 측정되어진 SO_4^{2-} 의 경우 서해상의 대기 중 구름과 안개의 형태로 존재하는 액상(Aqueous phase)의 여부와 H_2O_2 , O_3 와 같은 산화제(Oxidant)에 의하여 생성된 입자(fresh aerosol)의 경향이 큰 것으

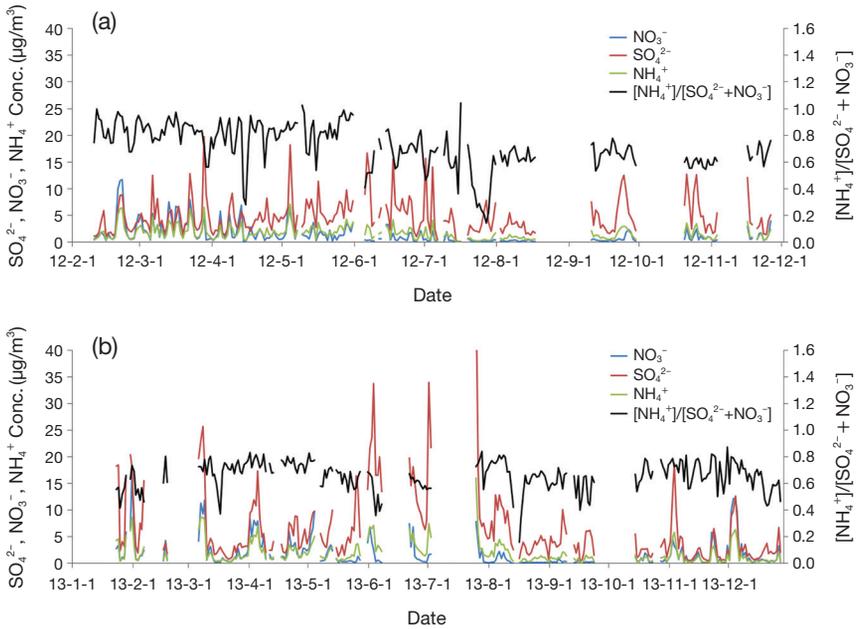


Fig. 3. The equivalent ratio of $[NH_4^+]/[SO_4^{2-} + NO_3^-]$ and daily variation of $PM_{1.0}$ species by HR-ToF-AMS in 2012 (a) and 2013 (b).

Table 2. Equivalent ratio between $[NH_4^+]$ and $[SO_4^{2-} + NO_3^-]$ in $PM_{1.0}$.

Year	Total	Spring	Summer	Fall	Winter
2012	0.72	0.81	0.61	0.63	0.84
2013	0.65	0.69	0.63	0.65	0.61

로 판단된다. 만약 외부에서 배출된 많은 양의 SO_2 및 NO_2 등이 이동하는 과정에서 입자상으로 변환된다면 수송되는 경로인 서해상에는 큰 NH_3 의 배출원이 없기 때문에 충분히 SO_4^{2-} 나 NO_3^- 를 중화시키지 못하고 결과적으로 $[NH_4^+]/\{[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]\}$ 의 당량비는 1.0보다 작으며 새롭게 생성된 입자의 형태를 보이게 된다.

그림 4에는 2012년 3월부터 4월까지와 2013년 11월부터 12월까지의 SO_2 와 SO_4^{2-} , $PM_{1.0}$ 의 시계열 농도 변화를 나타내었다. 일반적으로 SO_2 의 대기 중 체류시간이 2일이며 SO_4^{2-} 가 5일 정도임을 감안할 때 외부 발생원에서 배출되어 백령도로 이동한 SO_2 는 서해상을 거치며 충분히 산화되어 백령도에서 황산염의 형태를 보일 것으로 판단된다. 그리고 SO_2 가 SO_4^{2-} 의 가스상 전구물질인 것을 고려할 때 상관관계는 반비례를 나타

낼 것으로 예상되지만 그림 4에서 SO_2 의 농도변화 경향은 SO_4^{2-} 와 일치하며, 동일한 변화 경향은 발생지역보다는 장거리 이동에 의한 영향으로 판단할 수 있다. 이와 같은 백령도의 SO_2 와 SO_4^{2-} 의 분포 경향과 NH_4^+ 의 예측값 및 측정값의 상관관계에서 외부에서 배출된 과잉의 SO_2 가 NH_3 의 배출원이 없는 서해상을 이동하면서 대기 중 NH_3 에 의해 충분히 중화되지 못하고 최종적으로 NH_4HSO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ 형태 외에 H_2SO_4 의 형태로도 존재하여 산성도를 높이는 것으로 판단된다.

3.3 $PM_{1.0}$ 입자의 산화도

백령도의 대기 중 미세입자 성분이 장거리 이동에 의한 영향이 큰 것으로 생각한다면 오랜 시간 중화가 진행되어 거의 중화된 형태의 입자로 존재할 것이다. 앞서 $PM_{1.0}$ 무기성분의 산성도가 높은 이유로 SO_4^{2-} 가 배출되어 $(NH_4)_2SO_4$ 등의 중화된 형태로 장거리 이동하는 경우 외에 가스상 SO_2 가 서해상의 구름과 안개 등의 액상(Aqueous phase)과 H_2O_2 , O_3 와 같은 산화제(Oxidant)에 의하여 생성된 황산염이 영향을 미치며, 이러한 경향은 $PM_{1.0}$ 의 영역에서 큰 것으로 판단된다.

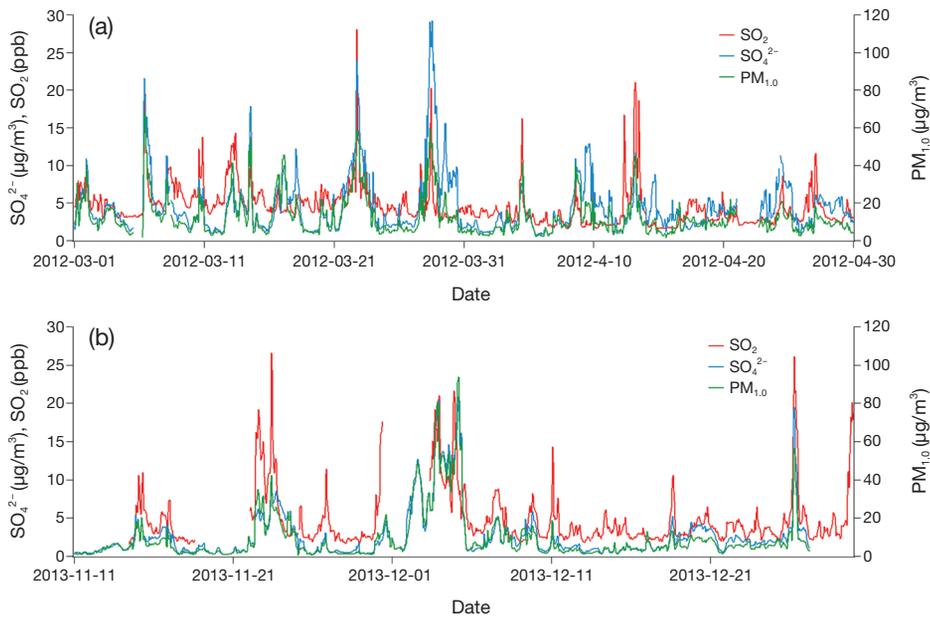


Fig. 4. Time lines of SO_4^{2-} , SO_2 , $\text{PM}_{1.0}$ at Beangyeong Super site in March ~ April 2012 (a) and November ~ December 2013 (b).

Long *et al.* (2014)의 연구에서는 Sulfur와 Nitrogen의 산화율을 입경별로 나누어 비교하였으며, Sulfur의 경우 $<0.49\mu\text{m}$ 와 $0.49\mu\text{m}\sim 0.95\mu\text{m}$ 입경에서 높은 산화율을 나타내는 것으로 분석되었다. 반면 Nitrogen의 경우 Fine particle 영역 외에 Coarse particle ($3.0\mu\text{m}\sim 7.20\mu\text{m}$) 영역에서 높은 산화율을 보인 것으로 분석되었으며, Fine particle의 큰 표면적이 SO_4^{2-} 로의 산화를 증가시킨다고 보고하였다. Accumulation 영역($0.08\mu\text{m}\sim 1.2\mu\text{m}$)의 입자들은 휘발성이 낮은 가스(Low-volatility)의 응축으로 생성되며, 해염입자에 분포하는 비해염 황산염의 경우는 SO_2 가 DMS 입자 표면에서의 산화반응에 의해 생성되며 미세입자에 주로 존재한다(Sievering *et al.*, 1991). 또한 황산염의 생성과정에서 미세입자와 조대입자에 존재하는 CO_3^{2-} 와 HCO_3^- 는 SO_2 의 산화반응과 함께 지속적으로 입자로부터 제거된다. 미세입자에서 황산염이 생성되면 상응하는 양의 CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- 는 조대입자 영역으로 치환되며 많은 양의 양이온으로 pH가 높은 조대입자는 더 많은 Acid gas들(HNO_3 , HCl)을 미세입자에서 끌어오게 되므로 높은 질산염의 농도가 나타나는 입자의 Aging 과정을 설명할 수 있다(Song and Carmichael, 1999). Bian *et*

al. (2014)의 연구에서도 황산염은 산화 반응이 활발한 시기에 $1.0\mu\text{m}\sim 1.8\mu\text{m}$ 의 입자보다 $0.56\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ 입자의 비율이 크며, CO_3^{2-} 는 $1.0\mu\text{m}\sim 1.8\mu\text{m}$ 의 입자 비율이 큰 것으로 보고하였다. CO_3^{2-} 의 경우 큰 입자의 높은 알칼리도로 인하여 작은 입자에서 휘발된 CO_3^{2-} 가 큰 입자로 응축(Condensation)되어 나가는 Aging 과정으로 차이를 설명하였다. 또한 Nitrate의 경우도 이와 유사한 과정으로 같은 기간 동안 $0.56\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ 입자보다 $1.0\mu\text{m}\sim 1.8\mu\text{m}$ 의 농도가 더 크게 나타나는 것을 설명하였으며, 겨울철의 경우는 기온의 감소로 휘발도가 감소하여 $1.0\mu\text{m}$ 이하의 작은 입경에서도 농도가 증가하는 것으로 설명하였다. 일련의 연구사례에서와 같이 SO_2 는 서해상을 이동하면서 황산염의 형태로 산화되며, 이러한 과정은 $\text{PM}_{1.0}$ 의 영역에서 활발한 것으로 백령도의 $\text{PM}_{1.0}$ 입자의 높은 산성도를 설명할 수 있다. 반면 $\text{PM}_{2.5}$ 이상의 황산염과 질산염 등은 Aging 과정 등에 의하여 성장하며 $\text{PM}_{1.0}$ 이하의 영역보다 숙성되어 중화된 입자를 예측할 수 있지만 추후 $\text{PM}_{1.0}$ 입자와 함께 $\text{PM}_{2.5}$ 이상의 입자와 비교 분석이 필요할 것으로 판단된다.

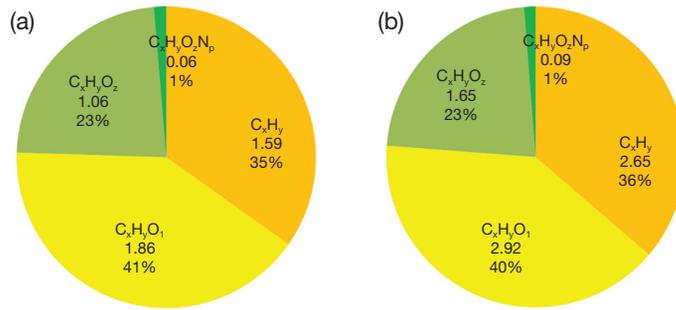


Fig. 5. Variation of chemical composition of Organic matter at the Baengnyeong Super site in 2012 (a) and 2013 (b).

3.4 유기성분 분포 특성

HR-ToF-AMS에서 검출되는 Organic 성분은 m/z 12~200의 질량스펙트럼 범위에서 원소성분 C, H, O, N의 조합으로 구성되며, 원소성분 그룹에 대한 분포는 대기 중 Organic 성분의 화학적 특성과 변화를 이해하는 데 유용한 정보를 제공한다. 2012년~2013년 측정 기간 중 Organic 성분을 C_xH_y (산화되지 않은 탄화수소), $C_xH_yO_1$ (산소원자 1로 산화된 탄화수소), $C_xH_yO_z$ (산소원자가 2 이상인 탄화수소), $C_xH_yO_zN_p$ (질소원자가 1 이상 탄화수소)의 그룹으로 분류하여 그림 5에 2012년과 2013년으로 나누어 각 원소성분 그룹 간에 평균 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 및 분포 비율을 나타내었다.

그림 5에서 전반적으로 2012년과 2013년의 원소성분 그룹의 분포는 $C_xH_yO_z$ 에 비하여 덜 산화된 형태인 $C_xH_yO_1$ 의 비율이 각각 41%와 40%로 가장 큰 것으로 나타났으며, 산화가 높은 상태를 나타내는 $C_xH_yO_z$ 의 비율이 각각 23%, 23%로 동일한 비율을 나타내었다. 광·화학적 산화반응을 거치지 않고 생성된 상태를 나타내는 C_xH_y 의 비율은 35%와 36%이며, 유기물질 중 산화된 유기성분이 분해되어 나타나는 $C_xH_yO_1$ 와 $C_xH_yO_z$ 두 그룹의 합은 64%와 63%로 C_xH_y 이온 그룹보다 약 1.8배 높아 백령도의 유기 에어로졸 성분은 전반적으로 산화 작용에 의한 이차 유기 에어로졸의 비율이 높은 것으로 나타났다. 산업 배출원에서 배출되는 아민류가 대기 중 산성 입자상 물질에 응결되고 산화되는 과정에서 생성되는 것으로 알려져 있는 $C_xH_yO_zN_p$ 이온 그룹의 경우 2012년과 2013년 모두 1% 내외의 매우 낮은 분포를 나타내어 큰 특징을 보이지 않았다.

3.5 유기성분의 계절변동

계절에 따른 Organic 성분을 세분화하기 위하여 산소 및 질소와의 결합 형태에 따라 C_xH_y , $C_xH_yO_1$, $C_xH_yO_z$, $C_xH_yO_zN_p$ 의 그룹으로 나누어 조성 분포를 그림 6에 나타내었다. 가을철과 겨울철에는 C_xH_y 형태의 산화되지 않은 탄화수소가 36%~40%로 $C_xH_yO_1$ 과 같은 산화된 형태의 유기물질이 37%~40%로 유사한 조성비를 나타내었다. 반면 봄철과 여름철에는 C_xH_y 형태 그룹이 33%~37%로 감소하였으며, $C_xH_yO_1$ 그룹이 40%~42%로 증가하였다. 또한 $C_xH_yO_z$ 그룹과 같이 산화가 많이 된 탄화수소의 조성비가 22%~25%로 타 계절에 비하여 소폭 증가하였다. 이와 같은 봄철과 여름철에 $C_xH_yO_1$, $C_xH_yO_z$ 그룹의 증가는 이 시기에 비교적 대기 중 체류시간이 긴 입자상 유기물질의 영향이 큰 것으로 판단된다.

유기성분의 이온그룹에서 C_xH_y 형태는 주로 POA와 관계가 높으며, 가을철과 겨울철의 경우 C_xH_y 형태의 이온 그룹이 상대적으로 증가하여 배출원에서 직접적으로 배출된 유기물질과 산화된 유기물질이 혼합된 형태를 보이고 있다. HR-ToF-AMS의 질량스펙트럼에서 m/z 57 영역에 정렬되는 $C_4H_9^+$ 이온은 POA의 주요한 마커로 사용된다 (Setyan *et al.*, 2012; Heald *et al.*, 2010; Aiken *et al.*, 2008). 하지만 그림 7의 계절에 따른 평균 질량스펙트럼에서 $C_4H_9^+$ 이온은 매우 낮은 비율을 나타내고 있었다. 따라서 측정기간 중 POA에 관계된 유기물질의 영향은 적은 것으로 판단할 수 있다.

유기질소화합물을 나타내는 $C_xH_yO_zN_p$ 그룹의 경우 모든 계절에서 낮은 조성비를 보이고 있다. 이 이온그룹의 경우, 도심지와 같이 많은 자동차 배출원의 NO_x

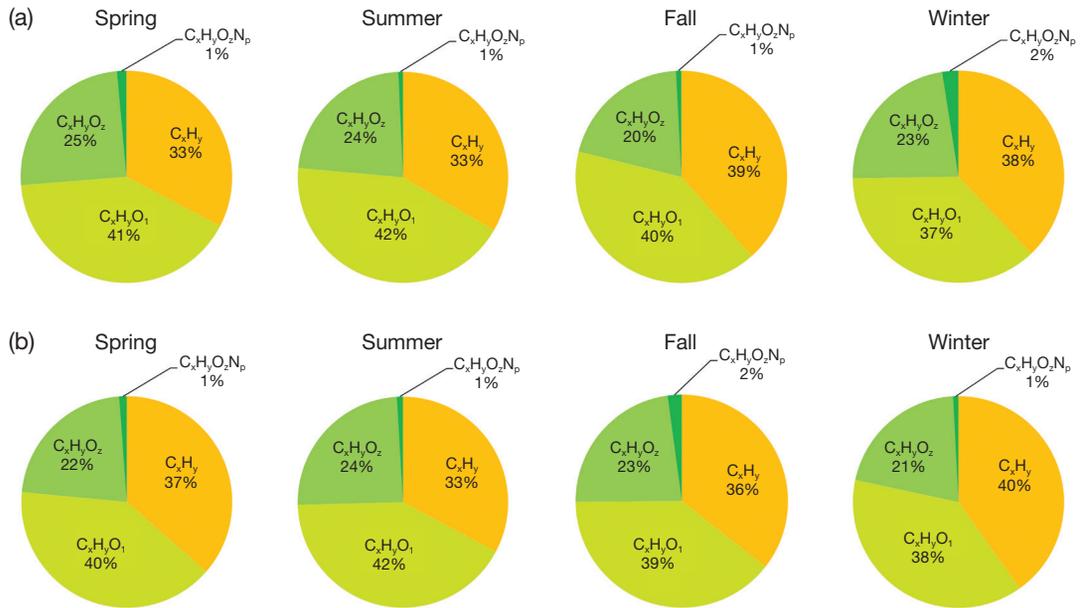


Fig. 6. Seasonal variation of chemical composition of organic matters at the Baengnyeong Super site in 2012 (a) and 2013 (b).

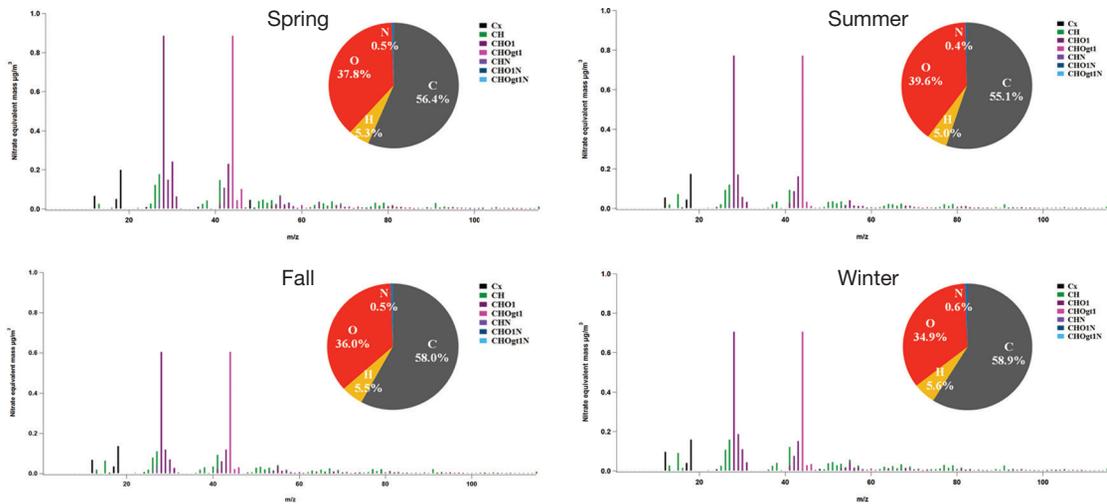


Fig. 7. The fragments are pie charts of OA compositions colored by the contribution of elements (C, O, H, and N) and the average high resolution mass spectrum of OA colored by seven ion groups.

영향과 풍부한 일사량 조건 하에 오존을 생성하여 휘발성 유기화합물의 오존 분해반응(Ozonolysis)을 통해 높게 나타나는 현상이 관찰되며, 주로 C_xH_y 그룹의 일변화 경향과 매우 유사한 것으로 파악된다(Xu *et al.*,

2014; Setyan *et al.*, 2012). 하지만 백령도는 전구물질로 작용하는 NO_x 의 오염원이 매우 적으므로 유기질소 화합물을 형성할 수 있는 조건을 갖추고 있지 않는 것으로 생각된다.

3.6 유기성분의 계절별 산화도

AMS 질량스펙트럼에서 m/z 44 영역의 CO_2^+ 이온은 높게 산화된 유기산 성분이 열적으로 탈수소화 반응을 통해 나타내기 때문에 대기 중의 유기물질의 산화를 나타내는 지표로 사용되는 반면, m/z 43 영역의 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ 이온은 보다 덜 산화된 유기에어로졸의 지표로 사용된다. 이 두 이온의 비율을 통해 유기성분의 산화 수준을 세분화하여 낮은 휘발성의 산화된 유기에어로졸(LV-OOA: Low Volatility-Oxygenated Organic Aerosol), 반 휘발성의 산화된 유기에어로졸(SV-OOA: Semi Volatility-Oxygenated Organic Aerosol)로 구분하여 나타내며, 산화도가 증가할수록 유기에어로졸의 휘발성은 감소하며 SV-OOA에서 LV-OOA로 변화한다(Heald *et al.*, 2010; Takegawa *et al.*, 2007).

그림 7의 질량스펙트럼에서 추출한 m/z 44 (CO_2^+) / m/z 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$) 비율과 H/C, O/C, N/C, OM/OC의 비를 각각의 연도별 계절로 구분하여 표 3에 정리하였다.

계절별로 H/C의 비는 겨울철에 증가하고 여름철에 감소하는 것으로 나타났으나 차이가 크지 않은 특징을 나타내었으며, 반대로 O/C의 비는 여름철이 가장 크며 겨울철이 가장 낮은 것으로 나타났다. O/C와 상관관계가 높은 OM/OC의 경우도 여름철에 가장 높은 비를 나타내고 있었으며, 겨울철이 가장 낮은 비를 나타내었다. 유기에어로졸 성분은 대기 중 체류시간이 길어 질수록 산화가 진행되어 산소의 비율이 증가하며 O/C의 비가 높아지게 된다(Jimenez *et al.*, 2009). O/C의 비는 일차 오염원의 영향을 받으면 감소하고 광화학 반응과 이차 유기에어로졸 형성의 영향을 받으면 증가하는 것으로 알려져 있으며(Aiken *et al.*, 2008), H/C와

는 반대의 경향을 보이는 것으로 알려져 있다(Heald *et al.*, 2010). 이를 통하여 광화학 작용이 활발한 여름철 높은 O/C의 비를 설명할 수 있으며, 겨울철 낮은 O/C의 비는 반대로 광화학 작용의 감소와 일차 배출물질의 증가로 설명할 수 있다. 하지만 2012년과 2013년의 계절별 O/C의 비는 0.70~0.90의 범위를 나타내었으며, 겨울철 O/C의 비 역시 2012년과 2013년이 각각 0.70, 0.73으로 중국 란저우의 0.68, 미국 뉴욕의 0.63, 미국 새크라멘토의 0.54 등 많이 산화가 진행된 상태의 O/C 비와 근접하거나 높아 산화도가 높은 이차 유기에어로졸의 특성을 보이는 것으로 판단된다(Xu *et al.*, 2014; Setyan *et al.*, 2012; Sun *et al.*, 2011). Park *et al.* (2015)의 연구에 의하면 장거리 이동에 의한 서울 지역의 봄철 고농도 사례에서 O/C와 H/C의 비는 0.61과 1.51로 국내영향을 받은 경우인 0.42와 1.61과 비교하여 O/C는 증가하고 H/C는 감소하였다. 백령도와 비교하여 H/C 비는 높으며 O/C 비는 낮은 경향을 보이며, 서울지역이 직접 배출원의 영향으로 상대적으로 H/C 비가 높음을 의미한다. 백령도의 봄철 O/C 비는 2012년과 2013년이 각각 0.82, 0.79로 서울지역의 봄철 고농도 사례에 비하여 높았으며, 이는 백령도의 경우 직접 배출원의 영향이 작으며 외부에서 유입되어 산화가 많이 진행된 오염물질의 특징을 보이는 것으로 판단된다.

반면 N/C의 비는 계절별로 O/C의 비와 H/C 비 간에 상관성을 크게 보이지 않았다. 보통 도시 대기에서 N/C 비는 1차 배출원의 영향을 나타내는 H/C 비와 유사한 변동경향을 가지며, 만약 O/C 비와 유사한 변동경향을 보인다면 백령도의 유기질소 성분은 대부분 외부

Table 3. The mean atomic ratio measured by HR-ToF-AMS at the Baengnyeong Super site from 2012 to 2013.

Year	Season	H/C	O/C	N/C	OM/OC	f44/f43
2012	Spring	1.31 (0.09)	0.82 (0.10)	0.009 (0.002)	2.21 (0.13)	3.29 (0.65)
	Summer	1.26 (0.08)	0.83 (0.10)	0.005 (0.006)	2.22 (0.13)	3.33 (0.82)
	Fall	1.40 (0.06)	0.75 (0.09)	0.003 (0.004)	2.12 (0.11)	2.90 (0.64)
	Winter	1.34 (0.06)	0.70 (0.09)	0.013 (0.003)	2.06 (0.12)	2.93 (0.46)
	Total	1.33 (0.09)	0.79 (0.10)	0.008 (0.05)	2.18 (0.14)	3.29 (1.61)
2013	Spring	1.35 (0.08)	0.79 (0.09)	0.006 (0.004)	2.18 (0.11)	3.54 (0.64)
	Summer	1.33 (0.09)	0.90 (0.10)	0.007 (0.003)	2.32 (0.12)	4.15 (1.42)
	Fall	1.26 (0.09)	0.75 (0.11)	0.013 (0.004)	2.13 (0.15)	4.04 (0.83)
	Winter	1.36 (0.06)	0.73 (0.08)	0.003 (0.003)	2.09 (0.10)	3.24 (0.64)
	Total	1.32 (0.09)	0.79 (0.11)	0.007 (0.005)	2.18 (0.15)	3.76 (0.98)

mean \pm standard deviation

로부터 유입된 성분임을 나타낸다(Kim *et al.*, 2014). 하지만 백령도의 계절별 변동 경향은 큰 상관성을 나타내지 않아 외부로부터의 유입과 백령도 자체 배출원의 영향, 국내의 영향을 함께 고려해 볼 필요가 있다.

f44는 m/z 44 영역의 CO_2^+ 이온의 농도를 Organic의 농도로 나눈 값이며, f43은 m/z 43 영역의 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ 이온의 농도를 Organic의 농도로 나눈 값이다. f44/f43 비는 앞서 설명한 것과 같이 유기물질의 산화 정도를 나타낸다. f44/f43 비는 봄철이 3.29~3.54, 여름철이 3.33~4.15, 가을철이 2.90~4.04, 겨울철이 2.93~3.24로 2012년보다 2013년의 경우 전 기간에 걸쳐서 산화도가 높은 유기물질의 영향을 받은 것으로 나타났으며, 계절적으로는 봄철과 여름철의 산화도가 높고 기온 및 일사량이 감소하고 화석연료와 같은 난방 연료 소모에 의한 1차 배출물질이 증가하는 겨울철에 가장 낮은 산화도를 보여준다.

그림 8에는 12년과 13년으로 나누어 계절별로 Orga-

nic 성분과 높게 산화된 유기성분의 지표로 사용되는 m/z 44의 CO_2^+ 이온, 그리고 m/z 57의 C_4H_9^+ 이온의 입경분포를 나타내었다. 계절별로 모든 성분이 400 nm~500 nm의 범위에서 peak를 나타내어 유사한 입경분포를 보였으며 C_4H_9^+ 이온의 경우 입경별로 매우 낮고 넓게 퍼져 있는 형태의 농도 분포를 나타내었다. Alfarra *et al.*(2004)의 연구에서는 대기 시료 측정과 반응 실험을 통하여 측정된 m/z 44 (CO_2^+)와 Organic 성분(organic aerosol, OA) 비를 이용하여 Organic 성분이 산화될수록 m/z 44/OA 비는 증가하는 것으로 보고하였다. 이와 관련하여 CO_2^+ 이온은 모든 계절에서 C_4H_9^+ 이온에 비하여 높은 비율로 분석되었고 위의 O/C의 비와 같이 산화도가 높음을 나타내었다.

그림 9에는 계절별에 따른 Predict NH_4^+ 와 m/z 44의 시간에 따른 변화를 함께 나타낸 것이다. 봄, 여름과 겨울의 경우 산화도의 지표로 사용되는 m/z 44의 값과 Predict NH_4^+ 의 변동이 유사한 경향을 보이고 있으며

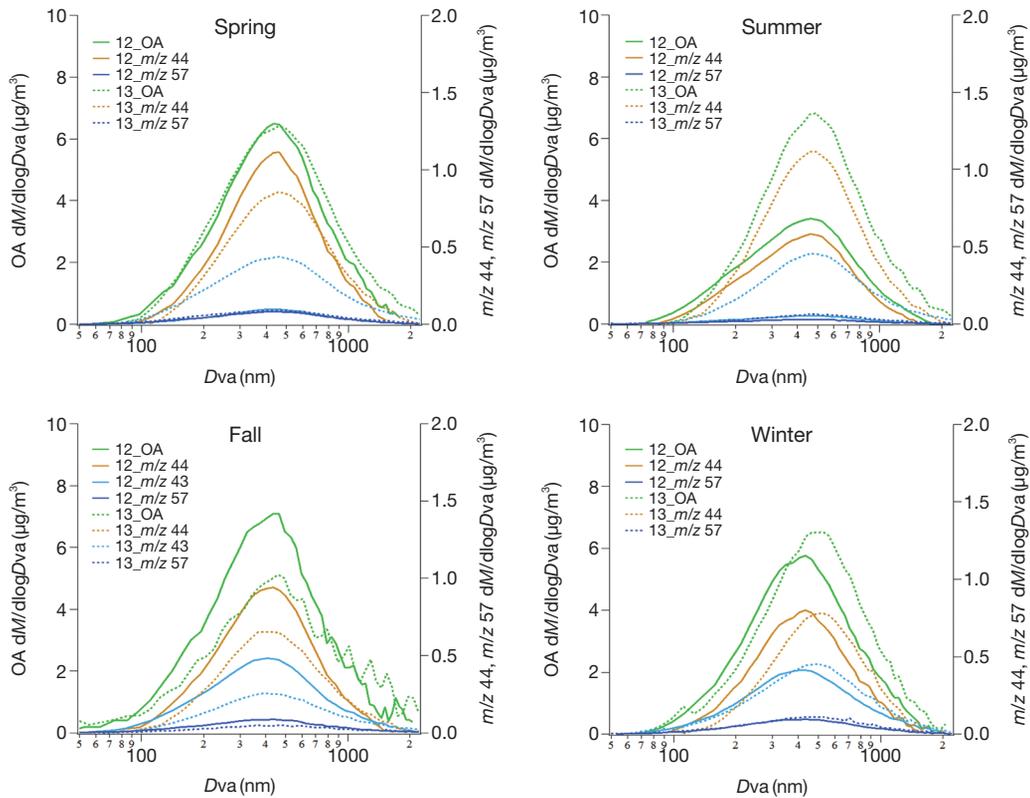


Fig. 8. The average size distribution of OA, m/z 44, m/z 57 measured by HR-ToF-AMS.

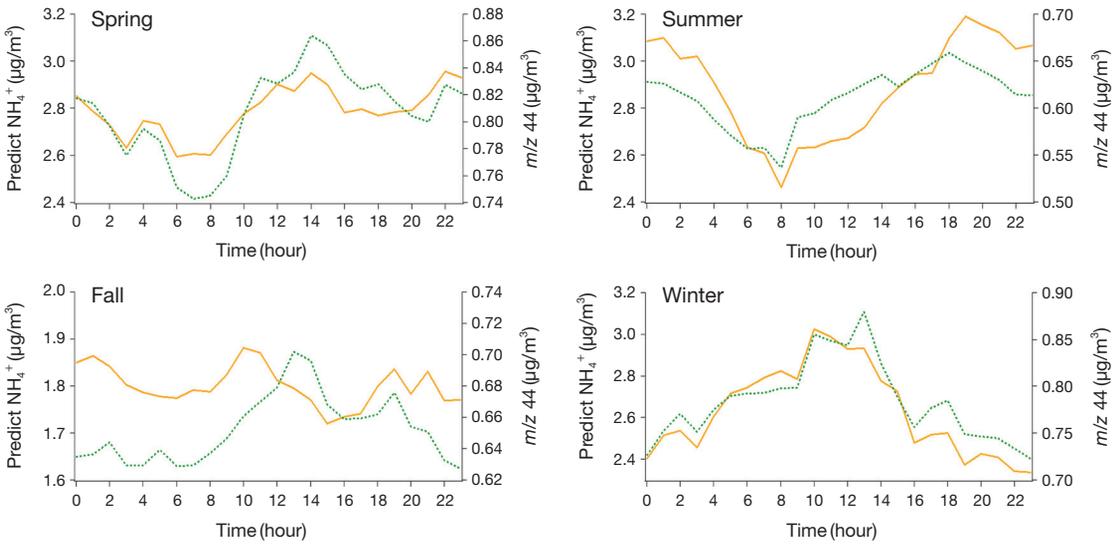


Fig. 9. Diurnal cycle of Predict NH_4^+ and m/z 44.

이는 이미 산화된 입자의 형태로 백령도 지역에 유입되는 것을 의미한다. 가을의 경우 비교적 낮은 농도 수준의 신선한 입자가 오전 중에 유입되고 있으며 14시~16시의 경우 이차 생성반응이 활발히 진행되었거나 산화된 입자가 유입되는 것으로 판단할 수 있다. 겨울철의 경우 충분히 산화된 에어로졸이 주간 기간 동안 축적되어 농도가 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

3.7 유기성분의 산화 특성

유기성 입자의 산화도를 파악하기 위해서 석탄 형성 과정에서 원소조성이 어떻게 변화하는지를 파악하기 위해 개발되어 대기 중의 유기에어로졸의 H/C와 O/C를 통해 유기에어로졸의 숙성, 산화, 휘발 수준을 파악하는 데 유용하게 적용되는 (Zhang *et al.*, 2011) Van Krevelen 도표를 적용하여 측정 결과를 분석하였다. 유기물질은 산화가 진행될수록 H/C 값은 낮아지고 O/C 값이 증가하여 오른쪽 아래에 위치하며, 지방족 탄소 ($-\text{CH}_2-$)가 카보닐기 ($-\text{C}(=\text{O})-$)로 대체되면 수소 2개를 잃고 산소 1개를 얻어 (-)2의 경사를 가진다. 반대로 수소(H)가 알코올기($-\text{OH}$)로 대체되면 수소는 같고 산소가 1개 추가되어 (+)2의 경사를 나타낸다. 하이드록시카보닐(Hydroxycarbonyl) 및 카복실산(Carboxylic acid)을 형성하는 작용기(RCOOH)가 추가되

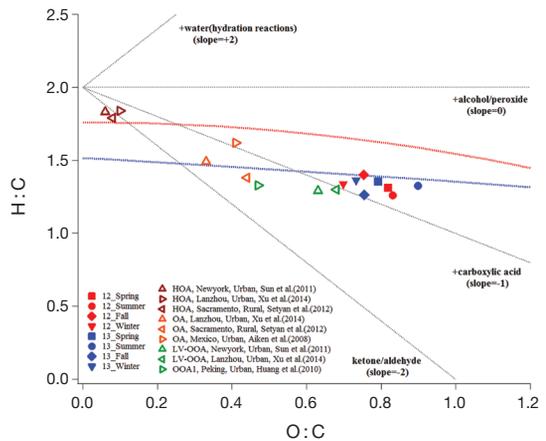


Fig. 10. Van Krevelen diagram of elemental ratios estimated from HR-ToF-AMS measurements of organic aerosol.

면 (-)1의 경사를 나타낸다(Kim *et al.*, 2014).

그림 10에는 2012년~2013년의 기간 동안 계절별로 H/C와 O/C 비율의 평균값을 다른 연구의 사례들과 함께 Van Krevelen 도표에 나타내었다. 다른 연구사례에서 HOA로 분류된 H/C와 O/C의 값은 New York이 1.83과 0.06, Lanzhou가 1.84와 0.10으로 Van Krevelen 도표의 좌측 상단에 위치하여 산화 수준이 매우 낮은

며 반대로 휘발성은 높은 것을 보여준다. 에어로졸의 산화 수준이 증가하고 휘발성이 낮아질수록 도표에서 오른쪽 하단 방향으로 점차 진행되며 이 경우 Mexico City의 OA는 1.62 (H/C)와 0.41 (O/C), Lanzhou의 OA는 1.49 (H/C)와 0.33 (O/C)을 나타내었다. 이보다 더욱 산화 수준이 증가하고 휘발도가 감소하면 New York과 Lanzhou의 LV-OOA와 같이 H/C 비율이 더욱 낮아지고 O/C 비율이 더욱 증가해 가는 것을 볼 수 있으며, 이 경우 New York은 1.29 (H/C), 0.63 (O/C), Lanzhou는 1.30 (H/C), 0.68 (O/C)을 나타내었다(Xu *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2011; Aiken *et al.*, 2008).

이 결과들과 비교하면 백령도의 경우 유기에어로졸은 주로 산화된 경향을 보이며, 휘발도가 낮은 LV-OOA에 근접한 것으로 판단된다. H/C와 O/C 비의 계절별 평균값은 (-)I 근방에서 수렴하여 계절별 차이를 나타내고 있었으며, 겨울에서 가을, 봄, 여름 순으로 산소는 증가하고 수소는 감소하여 여름철의 산화도가 가장 높으며, 겨울철이 가장 낮은 산화도를 나타내었다. 백령도에서 측정된 O/C의 계절별 평균 비는 0.72~0.87로 각 연구 사례들 중 가장 높은 값을 나타내고 있었으며, 이는 유기물질의 산화 정도 및 광화학 반응 정도가 큰 것을 의미한다(Ng *et al.*, 2011; Ng *et al.*, 2010). 계절별로는 여름철이 0.87로 가장 높았으며 겨울철이 0.72로 가장 낮은 값을 나타내었다. H/C의 비는 1.29~1.35의 범위를 보이고 있으며, 이는 각 연구사례들의 LV-OOA 또는 SV-OOA의 측정값들과 유사한 값을 나타내고 있다.

분석결과를 종합하면 백령도 지역은 인접한 중국의 유기에어로졸 성분보다 높은 산화 수준을 보이는 것으로 판단된다. 산화도가 높은 유기에어로졸 성분은 흡습성(hygroscopicity)도 높아 입자가 성장할 수 있는 잠재력이 큰 것으로 알려져 있다(Zhang *et al.*, 2005a). 때문에 장거리 이동에 의하여 산화도와 흡습성이 높은 유기에어로졸이 국내로 유입되면서 미세먼지 농도 수준이 더욱 증가할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 HR-ToF-AMS를 이용하여 백령도 PM_{1.0} 미세입자의 산성도와 유기입자의 산화 정도를

파악하여 한반도 서해안 배경지역의 미세먼지 특성을 파악하고자 하였다.

2012년과 2013년을 대상으로 NH₄⁺의 측정값과 음이온의 몰농도를 통하여 계산한 예측값의 상관관계를 통하여 입자 산성도를 살펴보았다. 결정계수는 0.91과 0.95였으며, 회귀선의 기울기는 약 0.76과 0.67로 예측값 쪽으로 명확하게 치우쳐 있었다. NH₄⁺의 예측값이 측정값보다 커질수록 산성입자의 비율이 증가하며 백령도에서 측정된 값은 완전히 중화되지 않은 산성 입자의 비율이 높음을 의미하는 “more acidic”의 상태를 나타내었다.

가을철과 겨울철에는 C_xH_y 그룹이 36%~40%로 C_xH_yO₁의 37%~40%와 유사한 조성비를 나타내었다. 봄철과 여름철에는 C_xH_y이 33%~37%로 감소하였으며, C_xH_yO₁이 40%~42%로 증가하였으며, C_xH_yO₂와 같이 산화가 많이 된 탄화수소가 22%~25%로 소폭 증가하였다. 가을철과 겨울철의 경우 C_xH_y 그룹이 상대적으로 증가하여 fresh한 상태와 aged된 상태가 혼합되어 보이거나 POA의 주요한 마커인 *m/z* 57의 C₄H₉⁺ 이온이 낮은 비율을 보여 1차 배출의 영향은 적은 것으로 나타났다.

백령도 지역의 계절별 H/C와 O/C의 비를 나타낸 Van Krevelen 도표에서 전반적으로 오른쪽 하단에 분포하여 산화도가 높고 휘발도가 낮은 특성을 나타내었다. H/C와 O/C 계절별 평균 비는 Carboxylic acid를 나타내는 (-)I 근방에서 수렴하여 계절별 차이를 나타내고 있었으며, 겨울에서 가을, 봄, 여름 순으로 산소는 증가하고 수소는 감소하는 것으로 나타났다. 타 LV-OOA의 연구사례나 중국지역과 비교하여 전 계절이 산화가 많이 된 형태를 나타내며, 중국에서 이동하는 유기에어로졸이 내륙보다 높은 OH라디칼 생성 환경의 서해를 통과하며 산화 수준이 증가하는 것으로 판단된다.

본 연구에서는 편서풍대에 위치하여 중국에서 장거리 이동하는 오염물질의 영향이 큰 우리나라 배경지역에서 유기입자 구성과 원소성분을 확인하며, 이를 바탕으로 H/C, O/C, N/C, OM/OC 비를 산정하고 무기입자의 구성형태를 파악하였다. 자체 배출원의 영향을 최대한 배제한 배경지역에서 장거리이동을 통해 국내로 유입되는 오염물질의 특징을 분석하고, 추후 수도권 지역과 같은 많은 배출원이 밀집한 지역과 비교를 통하여 차이를 해석한다면 장거리 이동에 의한 기여도 및 효

올직한 대기질 개선 정책을 세우는 데 기여할 것으로 사료된다. 하지만 분석결과와 신뢰도는 측정 자료의 정확도에 의해 결정되므로 앞으로 장기간 시간 해상도가 높은 측정 자료를 축적하고, 지속적인 비교·검증을 통하여 측정 자료의 정확도를 향상시켜야 할 것이다.

References

- Aiken, A.C., P.F. Decarlo, J.H. Kroll, D.R. Worsnop, J.A. Huffman, K.S. Docherty, I.M. Ulbrich, C. Mohr, J.R. Kimmel, D. Sueper, Y.L. Sun, Q. Zhang, A. Trimborn, M. Northway, P.J. Ziemann, M.R. Canagaratna, T.B. Onasch, M.R. Alfarra, A.S.H. Prevot, J. Dommen, J. Duplissy, A. Metzger, U. Baltensperger, and J.L. Jimenez (2008) O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry, *Environmental Science and Technology*, 42(12), 4478-4485.
- Alfarra, M.R., H. Coe, J.D. Allan, K.N. Bower, H. Boudries, M.R. Canagaratna, J.L. Jimenez, J.T. Jayne, A. Garforth, S.M. Li, and D.R. Worsnop (2004) Characterization of Urban and Regional Organic Aerosols In the Lower Fraser Valley Using Two Aerosol Mass Spectrometers, *Atmospheric Environment*, 38(34), 5745-5758.
- Baker, K.R. and K.M. Foley (2011) A nonlinear regression model estimating single source concentrations of primary and secondarily formed PM_{2.5}, *Atmospheric Environment*, 45(22), 3758-3767.
- Bian, Q., X.H.H. Huang, and J.Z. Yu (2014) One-year observations of size distribution characteristics of major aerosol constituents at a coastal receptor site in Hong Kong - Part I: Inorganic ions and oxalate, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(17), 9013-9027.
- Boudries, H., M.R. Canagaratna, J.T. Jayne, M.R. Alfarra, J. Allan, K.N. Bower, H. Coe, S.C. Pryor, J.L. Jimenez, J.R. Brook, S. Li, and D.R. Worsnop (2004) Chemical and physical processes controlling the distribution of aerosol in the Lower Fraser Valley, Canada, during the Pacific 2001 field campaign, *Atmospheric Environment*, 38(34), 5759-5774.
- Choi, J.S., J.H. Kim, J.Y. Ahn, J.S. Park, Y.S. Koo, G.H. Yoon, and S.D. Kim (2013) A case study on the high mass loading aerosol observed using an aerodyne ToF-AMS in Baegryung Island, May 2011, *Journal of Korean Society of Urban Environment*, 13(1), 19-32. (in Korean with English abstract)
- Fisher, J., D.J. Jacob, Q. Wang, R. Bahreini, C.C. Carouge, M.J. Cubison, J.E. Dibb, T. Diehl, J.L. Jimenez, E.M. Leibensperger, M.B.J. Meinders, H.O.T. Pye, P.K. Quinn, S. Sharma, A. van Donkelaar, and R.M. Yantosca (2011) Sources, distribution, and acidity of sulfate-ammonium aerosol in the Arctic in winter-spring, *Atmospheric Environment*, 45(39), 7301-7318.
- Heald, C.L., J.H. Kroll, J.L. Jimenez, K.S. Docherty, P.F. Decarlo, A.C. Aiken, Q. Chen, S.T. Martin, D.K. Farmer, and P. Artaxo (2010) A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere, *Geophysical Research Letters*, 37(8), L08803, doi:10.1029/2010GL042737.
- Jeon, H.E., J.S. Park, H.J. Kim, M.Y. Sung, J.S. Choi, Y.D. Hong, and J.H. Hong (2015) The characteristics of PM_{2.5} concentration and chemical composition of Seoul metropolitan and inflow background area in Korea peninsula, *Journal of Korean Society of Urban Environment*, 15(3), 261-271. (in Korean with English abstract)
- Jimenez, J.L., M.R. Canagaratna, N.M. Donahue, A.S.H. Prevot, Q. Zhang, J.H. Kroll, P.F. Decarlo, J.D. Allan, H. Coe, N.L. Ng, A.C. Aiken, K.S. Docherty, I.M. Ulbrich, A.P. Grieshop, A.L. Robinson, J. Duplissy, J.D. Smith, K.R. Wilson, V.A. Lanz, C. Hueglin, Y.L. Sun, J. Tian, A. Laaksonen, T. Raatikainen, J. Rautiainen, P. Vaattovaara, M. Ehn, M. Kulmala, J.M. Tomlinson, D.R. Collins, M.J. Cubison, E.J. Dunlea, J.A. Huffman, T.B. Onasch, M.R. Alfarra, P.I. Williams, K. Bower, Y. Kondo, J. Schneider, F. Drewnick, S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, D. Salcedo, L. Cottrell, R. Griffin, A. Takami, T. Miyoshi, S. Hatakeyama, A. Shimono, J.Y. Sun, Y.M. Zhang, K. Dzepina, J.R. Kimmel, D. Sueper, J.T. Jayne, S.C. Herndon, A.M. Trimborn, L.R. Williams, E.C. Wood, A.M. Middlebrook, C.E. Kolb, U. Baltensperger, and D.R. Worsnop (2009) Evolution of organic aerosols in the atmosphere, *Science*, 326(5959), 1525-1529.
- Kim, J.H., J.S. Choi, J. Oh, J.Y. Ahn, J.S. Park, G.H. Yoon, S.D. Kim, and J.S. Han (2014) Characteristics of Organic Components on the High Mass Loading Aerosol observed at Baengnyeong Island, May 2011, *Journal of Korean Society of Urban Environ-*

- ment, 14(3), 203-211. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.H., J.S. Choi, J.Y. Ahn, J.S. Han, G.H. Yoon, and S.D. Kim (2013) A Study on the Mass Spectrums of the Main and Side-stream Smoke Aerosol of Cigarette using an Aerodyne High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer, *Journal of Korean Society of Urban Environment*, 13(3), 243-252. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.H., T.H. Lee, G.H. Yoon, J.J. Lee, B.R. Seo, J.S. Park, J.Y. Ahn, and S.D. Kim (2012) Study of cigarette smoke aerosol particles in indoor environment using an High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometry (HR-ToF-AMS), *Journal of Korean Society of Urban Environment*, 12(2), 99-106. (in Korean with English abstract)
- Langner, J. and H. Rodhe (1991) A global scale three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 13(3), 225-263.
- Lee, T.H., J.S. Choi, G.W. Lee, J.Y. Ahn, J.S. Park, A.A. Samuel, S.M. Misha, Y.J. Choi, and Y.M. Chung (2015) Characterization of aerosol composition, concentrations, and sources at Baengnyeong Island, Korea using an aerosol mass spectrometer, *Atmospheric Environment*, 120, 297-306.
- Long, S., J. Zeng, Y. Li, L. Bao, L. Cao, K. Liu, L. Xu, J. Lin, W. Liu, G. Wang, J. Yao, C. Ma, and Y. Zhao (2014) Characteristics of secondary inorganic aerosol and sulfate species in size fractionated aerosol particles in Shanghai, *Journal of Environmental Science*, 26(5), 1040-1051.
- Middlebrook, A.M., D.M. Murphy, and D.S. Thomson (1998) Observations of organic material in individual marine particles at Cape Grim during the first aerosol characterization experiment (ACE 1), *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 103(D13), 16475-16483, doi: 10.1029/97JD03719.
- Ng, N.L., M.R. Canagaratna, J.L. Jimenez, P.S. Chhabra, J.H. Seinfeld, and D.R. Worsnop (2011) Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(13), 6465-6474.
- Ng, N.L., M.R. Canagaratna, Q. Zhang, J.L. Jimenez, J. Tian, I.M. Ulbrich, J.H. Kroll, K.S. Docherty, P.S. Chhabra, R. Bahreini, S.M. Murphy, J.H. Seinfeld, L. Hildebrandt, N.M. Donahue, P.F. DeCarlo, V.A. Lanz, A.S.H. Prevot, E. Dinar, Y. Rudich, and D.R. Worsnop (2010) Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(10), 4625-4641.
- Park, J.S., I.H. Song, S.M. Park, H.J. Shin, and Y.D. Hong (2015) Characteristics of Submicron Particle during High Concentration Episodes in Spring, 2014 at Seoul, Korea, using the Aerosol Mass Spectrometer, *Journal of Korean Society for Environmental Analysis*, 18(1), 12-25. (in Korean with English abstract)
- Salcedo, D., A. Laskin, V. Shutthanandan, and J.L. Jimenez (2012) Feasibility of the Detection of Trace Elements in Particulate Matter using Online High Resolution Aerosol Mass Spectrometry, *Aerosol Science and Technology*, 46, 1187-1200.
- Salcedo, D., T.B. Onasch, M.R. Canagaratna, Q. Zhang, J.A. Huffman, P.F. DeCarlo, J.T. Jayne, P. Mortimer, D.R. Worsnop, C.E. Kolb, K.S. Johnson, B. Zuberi, L.C. Marr, R. Volkamer, L.T. Molina, B. Cardenas, R.M. Bernabe, C. Marquea, J.S. Gaffney, N.A. Marley, A. Laskin, V. Shutthanandan, Y. Xie, W. Brune, R. Leshner, T. Shirley, and J.L. Jimenez (2006) Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: results from the CENICA Supersite, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(4), 925-946.
- Setyan, A., Q. Zhang, M. Merkel, W.B. Knighton, Y. Sun, C. Song, J.E. Shilling, T.B. Onasch, S.C. Herndon, D.R. Worsnop, J.D. Fast, R.A. Zaveri, L.K. Berg, A. Wiedensohler, B.A. Flowers, M.K. Dubey, and R. Subramanian (2012) Characterization of submicron particles influenced by mixed biogenic and anthropogenic emissions using high-resolution aerosol mass spectrometry: results from CARES, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(17), 8131-8156.
- Shaw, R.W. and H. Rodhe (1982) Non-photochemical oxidation of SO₂ in regionally polluted air during winter, *Atmospheric Environment*, 16(12), 2879-2888.
- Shen, X.H., T.Y. Lee, J. Guo, X.F. Wang, P.H. Li, P.J. Xu, Y. Wang, Y. Ren, W. Wang, T. Wang, S.A. Cam, and J.L. Collet (2012) Aqueous phase sulfate production in clouds in eastern China, *Atmospheric Environment*, 62, 502-511.
- Sievering, H., J. Boatman, J. Galloway, W. Keene, Y. Kim, M. Luria, and J. Ray (1991) Heterogenous sulfur conversion in sea-salt aerosol particles: the role of aerosol water content and size distribution, *Atmospheric*

- Environment, 25(8), 1479-1487.
- Song, C.H. and G.R. Carmichael (1999) The aging process of naturally emitted aerosol (sea-salt and mineral aerosol) during long range transport, *Atmospheric Environment*, 33(14), 2203-2218.
- Sueper, D. (2009) ToF-AMS high resolution analysis software, Online available at: <http://cires.colorado.edu/jimenez-group/ToFAMSResources/ToFSoftware/index.html>.
- Sun, J.Y., Q. Zhang, M.R. Canagaratna, Y.M. Zhang, N.L. Ng, Y.L. Sun, J.T. Jayne, X.C. Zhang, X.Y. Zhang, and D.R. Worsnop (2010) Highly time- and size resolved characterization of submicron aerosol particle in Beijing using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Atmospheric Environment*, 44(1), 131-140.
- Sun, Y.L., G.S. Zhuang, A. Tang, Y. Wang, and Z.S. An (2006) Chemical Characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in Haze-Fog Episodes in Beijing, *Environmental Science and Technology*, 40(10), 3148-3155.
- Sun, Y.L., Q. Zhang, J.J. Schwab, K.L. Demerjian, W.N. Chen, M.S. Bae, H.M. Hung, O. Hogrefe, B. Frank, O.V. Rattigan, and Y.C. Lin (2011) Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols in new york city with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(4), 1581-1602.
- Takegawa, N., T. Miyakawa, K. Kawamura, and Y. Kondo (2007) Contribution of Selected Dicarboxylic and ω-Oxocarboxylic Acids in Ambient Aerosol to the *m/z* 44 Signal of an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Aerosol Science and Technology*, 41(4), 418-437.
- Takegawa, N., T. Miyakawa, Y. Kondo, J.L. Jimenez, Q. Zhang, D.R. Worsnop, and M. Fukuda (2006) Seasonal and diurnal variations of submicron organic aerosol in Tokyo observed using the Aerodyne aerosol mass spectrometer, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 111(D11), D11206, doi:10.1029/2005JD006515.
- Topping, D., H. Coe, G. McFiggans, R. Burgess, J. Allan, M.R. Alfarra, K. Bower, T.W. Choulaton, S. Decesari, and M.C. Facchini (2004) Aerosol chemical characteristics from sampling conducted on the Island of Jeju, Korea during ACE Asia, *Atmospheric Environment*, 38(14), 2111-2123.
- Xu, J., Q. Zhang, M. Chen, X. Ge, J. Ren, and D. Qin (2014) Chemical composition, sources, and processes of urban aerosols during summertime in Northwest China: insights from High Resolution Aerosol Mass Spectrometry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(23), 12593-12611.
- Zhang, J.K., Y. Sun, Z.R. Liu, D.S. Ji, B. Hu, Q. Liu, and Y.S. Wang (2014) Characterization of submicron aerosols during a month of serious pollution in Beijing, 2013, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(6), 2887-2903.
- Zhang, Q., D.R. Worsnop, M.R. Canagaratna, and J.L. Jimenez (2005a) Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(12), 3289-3311.
- Zhang, Q., J.L. Jimenez, D.R. Worsnop, and M.R. Canagaratna (2007) A Case Study of Urban Particle Acidity and its Effect on Secondary Organic Aerosol, *Environmental Science and Technology*, 41(9), 3213-3219.
- Zhang, Q., M.R. Canagaratna, J.T. Jayne, D.R. Worsnop, and J.L. Jimenez (2005b) Time and size resolved chemical composition of submicron particles in Pittsburgh: Implications for aerosol sources and processes, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 110(D7), D07S09, doi:10.1029/2004JD004649.