Journal of Korean Society for Atmospheric Environment
Vol. 34, No. 6, December 2018, pp. 780-791
https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.6.780
p-ISSN 1598-7132, e-ISSN 2383-5346

논 문

백령도 미세먼지 고농도 사례 시 $PM_{2.5}$ 산성도 분석: 2013~2014년

The Ionic Composition and Acidity of $PM_{2.5}$ at Baengnyeong Island during the High Concentration Episodes (2013~2014)

반지희, 박태현, 박승명[1], 신혜정[1], 임용재[1], 최진수[1], 이민도[1], 이상보[1], 김정수[1], 이태형*
한국외국어대학교 환경학과, [1]국립환경과학원 대기환경연구과

Jihee Ban, Taehyun Park, Seung Myung Park[1], Hye-Jung Shin[1], Yong-Jae Lim[1], Jinsoo Choi[1], Min-Do Lee[1], Sang-Bo Lee[1], Jeongsoo Kim[1], Taehyoung Lee*
Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies
[1]*Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research*

접수일 2018년 11월 9일
수정일 2018년 11월 17일
채택일 2018년 11월 17일

Received 9 November 2018
Revised 17 November 2018
Accepted 17 November 2018

***Corresponding author**
Tel : +82-(0)31-330-4039
E-mail : thlee@hufs.ac.kr

Abstract In order to better understand the chemical properties and acidity of $PM_{2.5}$ at Baengnyeong Island, the relationship among Ionic compounds (NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, NH_4^+, Na^+, Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+}) and the acidity of $PM_{2.5}$ were examined for the selected six periods of the highest $PM_{2.5}$ concentration from 2013 to 2014. The sulfate was dominant among inorganic compounds in the selected $PM_{2.5}$ episodes. The acidity in $PM_{2.5}$ was varied depending on the air masses and season. The $PM_{2.5}$ for air masses by transport from east Asia including South Korea was relatively close to be acidic compared to the air masses travel mostly through eastern China from China into Baengnyeong Island. The sulfate could not be fully neutralized on ammonia-poor conditions when the air masses were introduced from ammonia-poor region through eastern China. When the airmass came from the Korea peninsula which is more likely ammonia-rich condition, sulfate and nitrate observed to be neutralized by reacting with ammonia, resulting in relatively high $PM_{2.5}$ concentration. To investigate the potential changes of the $PM_{2.5}$ concentration in Korea, it is necessary to determine the local ammonia concentration and the acidity of $PM_{2.5}$, which increase the local $PM_{2.5}$ concentration by further neutralization of acidic particle by ammonia and the potential new particle formation by the excess ammonia and other gaseous species.

Key words: AIM, $PM_{2.5}$, Aerosol composition, Aerosol acidity

1. 서 론

급격한 산업화와 도시화로 인하여 대기질이 급격히 악화되고 있다(Oh *et al.*, 2015; Fajersztajin *et al.*, 2013). 악화되는 대기질로 인하여 발생하는 대기오염은 공중 보건의 위험을 야기하고 호흡기 질환과 암 발생률을 높인다(Chen and Kan, 2008; Brook *et al.*, 2004). 세계보건기구(WHO, World Health Organization)는 대기질이 심장질환과 사망을 야기하는데 큰 영향을 끼친다고 산정하였다. 그 결과 여러 국가들은 대기질 관리를 위하여 입자상 물질 기준을 산정하였다. WHO는 PM_{10} (Particulate Matter, PM)과 $PM_{2.5}$의 일평균(50 μg/m^3, 25 μg/m^3), 연평균(20 μg/m^3, 10 μg/m^3) 기준을 선정하여 대기질 관리를 권장하며, 미국 환경 보호청(U.S EPA, United States Environmental Protection Agency)도 PM_{10}과 $PM_{2.5}$의 일평균(150 μg/m^3, 35 μg/m^3) 과 연평균(120 μg/m^3, 15 μg/m^3) 기준을 선정하여 관리하고 있다(Memhood *et al.*, 2018; VoPham *et al.*, 2018). 우리나라의 경우 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 일평균(100 μg/m^3, 35 μg/m^3), 연평균(50 μg/m^3, 15

$\mu g/m^3$) 기준을 선정하여 대기질 관리를 수행하고 있다.

우리나라는 서풍에 의해 중국에서 발생된 대기오염물질에 노출될 수 있는 중국 풍하지역에 위치하고 있을 뿐만 아니라, 다양한 기단에 노출되어 대기 오염물질의 영향을 받는다(Eun *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2013). 우리나라의 $PM_{2.5}$는 국외에서 유입되거나 국내자체에서 생성되어 복합적으로 기인하기 때문에 발생원과 유입경로를 고려하여 $PM_{2.5}$의 화학적 특성 파악이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 2013년부터 2014년 기간 중 우리나라의 배경지역인 백령도의 $PM_{2.5}$ 고농도 사례를 바탕으로 계절 및 유입경로에 따른 입자의 무기이온성분의 특성과 산성도를 분석하였다.

2. 연구 방법

2.1 측정장소 및 측정기간

본 연구는 백령도 대기오염집중측정소(37.96°N, 124.63°E)에서 2013년부터 2014년 사이 Ambient Ion Monitor (AIM)으로 측정된 자료를 바탕으로 $PM_{2.5}$ 내 무기이온성분의 화학적 특성을 파악하였다. 백령도는 우리나라의 대표적인 배경지역으로써, 지리적 특성상 섬 내에서 자체적으로 발생되는 가스상 전구물질 및 입자상 물질과 국내 도심에서 발생되어 백령도로 유입되는 대기오염 물질의 관측이 가능하다(그림 1). 또한 중국 산둥반도와 약 185 km 떨어진 동쪽에 위치하고 있어 국외에서 발생되어 국내로 유입되는 장거리 이동 대기오염물질 측정이 가능하다는 지리적 특성이 있다(Park *et al.*, 2018).

2.2 측정방법

2.2.1 AIM (Ambient Ion Monitor)을 이용한 초미세먼지 내 무기이온성분 측정

백령도 대기오염집중측정소에서 $PM_{2.5}$ 내 무기이온성분 9종(NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Cl^-, NH_4^+, Na^+, Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+})을 AIM을 이용하여 측정하였다. AIM의 측정방법은 다음과 같다. 대기 중의 미세입자를 cyclone (d_{50} = 2.5 μm)을 사용하여 3 LPM으로 시료 채취 후 시료 중 가스상 물질은 30% 과산화수소

Table 1. The conditions of Ion Chromatography (IC) operation.

Type	Anion	Cation
Eluent	KOH (21 mM)	MSA (20 mM)
Flowrate	0.25 mL/min	0.25 mL/min
Injection volume	50 μL	50 μL
Column	IonPagAG19, AS19	IonPagCG12, CS12A
Suppressor	ASRS300-2 mm	CSRS300-2 mm
Detector	Conductivity Detector	
Analysis program	Chromeleon 7	

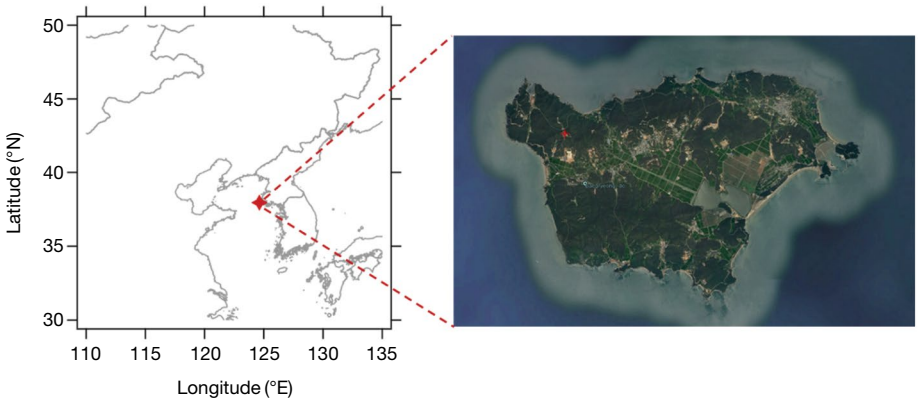

Fig. 1. The location of $PM_{2.5}$ sampling site in Baengnyeong Island (37.96°N, 124.63°E).

용액이 흐르는 parallel plate denuder를 통과하며 제거된다. 가스상 물질이 제거된 시료는 super-saturation chamber를 통과하며 응축성장을 하고, inertial particle separator에서 관성에 의하여 분리 후 포집된다. 액상시료는 Ion Chromatography (IC, ICS-2000, DIONEX)을 사용하여 분석되었으며, IC 분석조건은 표 1과 같다(Park *et al.*, 2012; Moon *et al.*, 2011).

2.2.2 고농도 사례 선정

2013년에서 2014년 사이 국내 대기오염 집중측정소 6개소(백령도, 수도권, 호남권, 중부권, 제주도, 영남권) 중 제주도와 영남권 집중 측정소를 제외한 4개 집중측정소의 $PM_{2.5}$ 측정자료를 바탕으로 $PM_{2.5}$ 일평균을 사용하여 고농도 사례를 선정하였다. 고농도 사례의 선정 기준은, $PM_{2.5}$ 일평균농도가 50 μg/m^3 이상일 때를 최초 사례발생일로 하여, 사례 기간 동안 $PM_{2.5}$ 평균 70 μg/m^3 이상 지속될 때를 고농도 사례 기간으로 선정하였으며, $PM_{2.5}$ 일평균농도가 50 μg/m^3 이하일 때를 사례종료일로 하였다.

2.2.3 역궤적 분석을 통한 고농도 사례 시 유입경로 파악

대기오염물질의 유입경로 파악을 위하여 미국해양대기관리처(National Oceanic and Atmospheric Administration; NOAA)에서 제공하는 Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) 모델을 사용하였다. HYSPLIT 모델은 Lagrangian과 Eulerain 계산법을 이용하여 기단의 이동, 침강, 화학적 이동 등이 계산 가능하며, 본 연구에서는 바람 역궤적 분석을 위해 활용되었다(Stein *et al.*, 2015). 본 연구에서 백령도의 바람 역궤적 분석을 위해 1°×1° 크기의 Global Data Assimilation System 1 (GDAS1) 공간해상도의 기상자료를 활용하였으며, 백령도(37.96°N, 124.63°E, 500 m)를 기점으로 분석일 기준 −72시간 동안 1시간 간격으로 계산하였다.

3. 결과 및 토론

고농도 사례 선정 기준에 의하여 선정된 2013년에서 2014년간의 백령도 고농도 사례 기간은 표 2와 같다.

3.1 겨울철 고농도 사례 시 백령도 특성

3.1.1 2013년 겨울철 고농도 사례

고농도 사례 기간 중 $PM_{2.5}$ 내 무기이온성분은 황산염, 질산염, 암모늄이 주를 이루었다(그림 2). 각 사

Table 2. Six episodes of High $PM_{2.5}$ at Baengnyeong Island from 2013 to 2014.

Year	Season	Period	Case
2013	Winter	01.11 22:00~01.14 22:00	a
		01.15 20:00~01.17 13:00	b
		01.18 20:00~01.21 13:00	c
		01.22 01:00~01.24 05:00	d
2013	Summer	07.25 00:00~07.26 04:00	f
2014	Winter	02.22 10:00~02.27 14:00	e

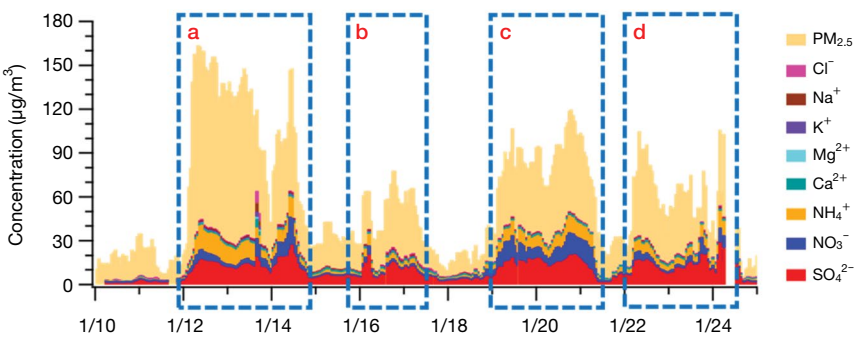

Fig. 2. Timelines of $PM_{2.5}$, Cl^-, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, NH_4^+, NO_3^- and SO_4^{2-} from January 10th to 25th, 2013.

례에 따른 황산염, 질산염, 암모늄 농도는 표 3과 같다.

전체 사례(a, b, c, d) 기간 동안 황산염은 각각 12.87 μg/m^3, 9.49 μg/m^3, 13.20 μg/m^3, 13.13 μg/m^{3}로 지배적 분포하였다. 전체 사례 발생 전 1월 10일 0시~23시의 황산염, 질산염, 암모늄의 농도는 각각 1.49 μg/m^3, 0.30 μg/m^3, 0.22 μg/m^{3}로 관측되었으며, 전체 사례 기간 동안의 황산염, 질산염, 암모늄 농도는 사례 발생 전과 비교하였을 때 각각 8.2배, 16.4배, 26.3배로 증가하였으며, 질산염과 암모늄이 큰 폭으로 증가하였다.

Table 3. The mean concentrations of sulfate, nitrate and ammonium of $PM_{2.5}$ for four cases (a, b, c, d) of high $PM_{2.5}$ episode. (unit = μg/m^3)

Index	Period	Sulfate	Nitrate	Ammonium
a	01.11 22:00~01.14 22:00	12.87	5.13	8.46
b	01.15 20:00~01.17 13:00	9.49	1.82	2.63
c	01.18 20:00~01.21 13:00	13.20	9.30	7.04
d	01.22 01:00~01.24 05:00	13.13	3.48	4.99

사례 기간 동안 대기오염 물질의 유입 경로 파악을 위해 백령도를 기점으로 바람 역궤적 분석을 수행하였다. 바람 역궤적 분석 결과 사례 a, b는 국외 유입, 사례 c, d는 국내·외 복합 유입에 의하여 해당 기간 동안 고농도 사례가 발생한 것으로 판단된다(그림 3).

유입 경로 분석결과 백령도는 지리적 특성상 다양한 경로로 유입되는 대기오염물질의 영향을 받는다

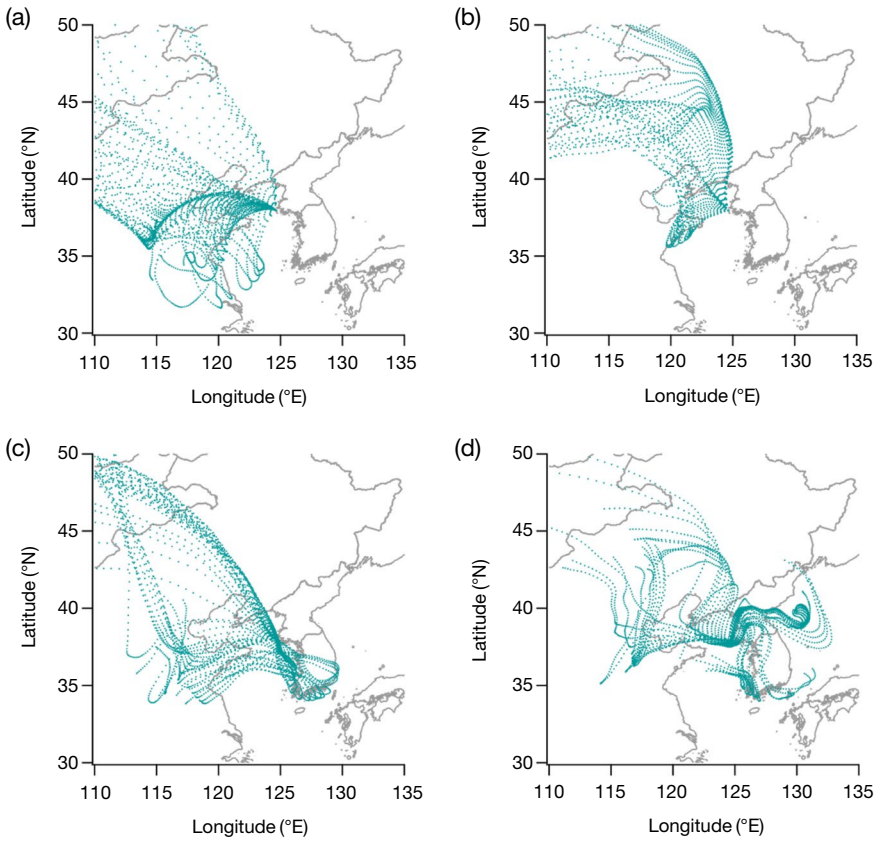

Fig. 3. Back trajectory analysis of the four cases of high $PM_{2.5}$ event in January 2013 ((a) and (b); air masses came from over east/northeast China to Baengnyeong Island, (c) and (d); air parcel passing over both from east/northeast china and other parts of East Asia including South Korea).

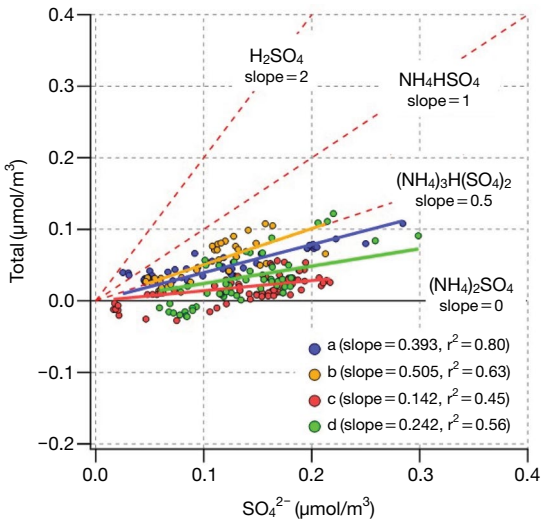

Fig. 4. The concentration of H^+_{total} and SO_4^{2-} at four cases (a, b, c, d) of High $PM_{2.5}$ episode in January (winter), 2013.

는 것을 알 수 있다(Lee *et al.*, 2015). 이러한 지리적 특성에 의하여 백령도는 대기오염 물질의 유입 경로에 따라 $PM_{2.5}$ 산성도 정도가 다를 수 있다. 대기가 상대적으로 암모니아 배출원이 적은 지역을 지나 백령도로 유입 시 $PM_{2.5}$를 중화할 입자가 부족하여 입자는 산성도가 높은 상태로 유입되며, 반대로 암모니아 배출원이 풍부한 지역을 거쳐 백령도 유입될 경우 대기 중의 입자가 충분히 중화될 수 있다(Pathak *et al.*, 2009).

Zhang *et al.* (2007)은 High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS)로 측정된 자료를 바탕으로 비 내화성 초미세먼지 (Non-refractory submicron particle; NR-PM_1) 입자의 산성도를 계산하였다(식 1).

$$H^+_{Total}\,(\mu mol/m^3) = (2 \times SO_4^{2-}/96.06) + (NO_3^-/62) + (Cl^-/35.5) - (NH_4^+/18.03) \quad (1)$$

하지만 Zhang *et al.* (2007)의 연구의 경우 HR-ToF-AMS에서 측정되지 않는 내화성 물질인 Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}를 제외하고 식을 구성하여 계산하였다. 본 연구에서는 Zhang *et al.* (2007)의 식에 AIM으로 측정될 수 있으며 산성도를 낮출 수 있는 Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}를 추가하여 $PM_{2.5}$의 산성도를 좀더 정밀하게 평가하였다(그림 4) (식 2).

$$Total\,(\mu mol/m^3) = (2 \times SO_4^{2-}/96.06) + (NO_3^-/62) + (Cl^-/35.5) - (NH_4^+/18.03) - (Na^+/22.9) - (Mg^{2+}/24.30) - (Ca^{2+}/40.08) \quad (2)$$

입자의 산성도 도출 시 'Total/황산염' 의 기울기 값이 0에 수렴할수록 입자를 중화할 암모니아가 풍부하여 대기 중 $PM_{2.5}$가 중화됨을 의미하고, 기울기가 2에 수렴할수록 암모니아가 부족하여 대기 중 $PM_{2.5}$는 충분히 중화되지 않아 산성도가 높음을 의미한다(Pathak *et al.*, 2009). 국외유입 사례인 a, b의 경우 기울기는 각각 0.392, 0.505이다. 국외 유입이 발생한 겨울철 중국의 경우 온도가 낮아 지표에서 휘발되는 암모니아의 양이 낮고 농경지에서 사용되는 비료의 양이 현저히 적기 때문에 암모니아 발생량이 적다(Wu *et al.*, 2016; Huang *et al.*, 2012). 중국 북부와 북동부 대도시의 경우 아황산가스와 질소산화물 (NO_x = NO + NO_2)의 배출량이 풍부한 반면, 배출되는 암모니아의 양이 부족하기 때문에 중국 북부와 북동부에서 백령도로 유입되는 대기오염 물질은 충분히 중화되지 않고 산성도가 높은 상태로 유입된 것으로 판단한다.

국내·외 복합 유입 사례인 c, d의 경우 기울기는 각각 0.142, 0.242이다. 국내·외 복합 유입 사례 c, d에 의한 고농도 사례를 세부 분석을 위하여 3일간(21일~23일) 역궤적 및 황산염, 질산염, 암모늄 구성 비율을 분석하였다(그림 5).

21일에서 23일 동안 국내 내륙, 국내 외곽 그리고 국외 유입의 다양한 경로로 $PM_{2.5}$가 유입되었다. 21일 국내 내륙 유입 시 국내 외곽 및 국외에서 유입되는 경우와 비교하여 질산염과 암모늄이 각각 35%, 25%로 관측되었으며, 이는 국내 내륙에서 생성된 질산염과 암모늄이 백령도로 유입된 것으로 판단된다. 22일 국내 외곽 유입과 23일 국외 유입 시 황산염은 각각 60%, 63%로 관측되었다. 이틀간 황산염 배출과

생성이 풍부한 지역을 거쳐 유입된 대기오염 물질이 백령도로 유입된 것으로 사료된다. 21일 (c 사례)와 22일에서 23일 (d 사례)의 입자의 산성도를 비교 분석하였다. 사례별 기울기는 0.142 (c 사례), 0.242 (d 사례)로 사례 c 경우 기울기가 0에 수렴하며 사례 d 보다 더 중화되었다. 사례 d는 암모니아 배출원이 적은 지역을 지나온 대기가 백령도로 유입된 것으로 판단되며, 중화반응에 사용되는 암모니아가 충분치 않아 기울기가 c 사례보다 크다.

3.1.2 2014년 고농도 사례 (02.22 10:00~02.27 14:00)

사례 e의 경우 황산염, 질산염, 암모늄 농도는 각각 24.85 μg/m^3, 8.26 μg/m^3, 11.16 μg/m^{3}로 황산염이 지배적으로 분포하였다. 사례 발생 전 2월 21일 0시~23시 황산염, 질산염, 암모늄 농도는 각각 9.66 μg/

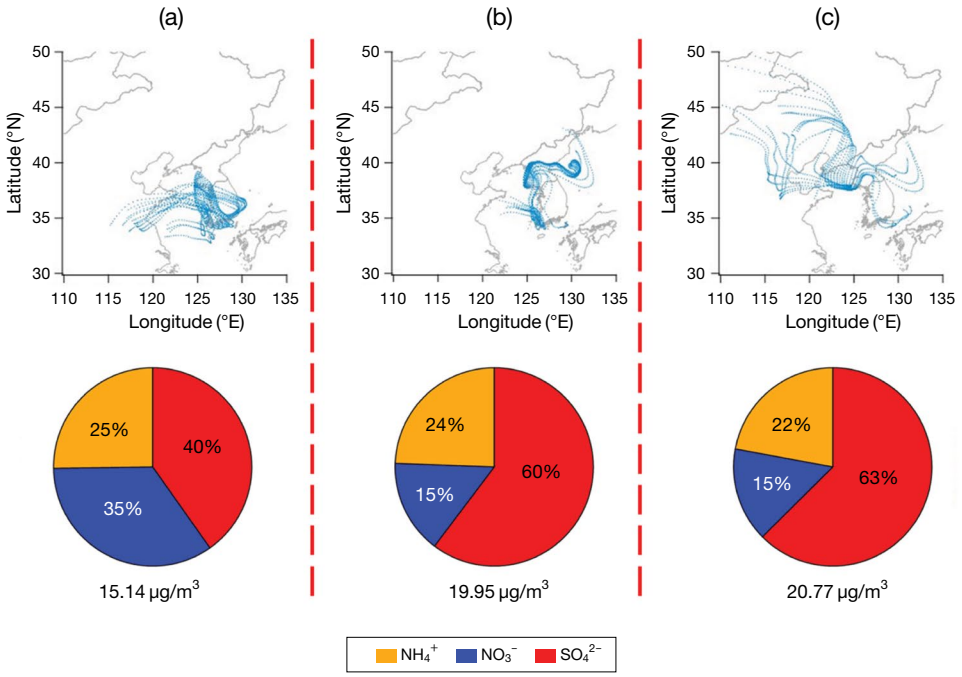

Fig. 5. Back trajectory analysis and the mass fraction of total inorganic mass concentration during high $PM_{2.5}$ episodes ((a) = 1/21, (b) = 1/22, (c) = 1/23).

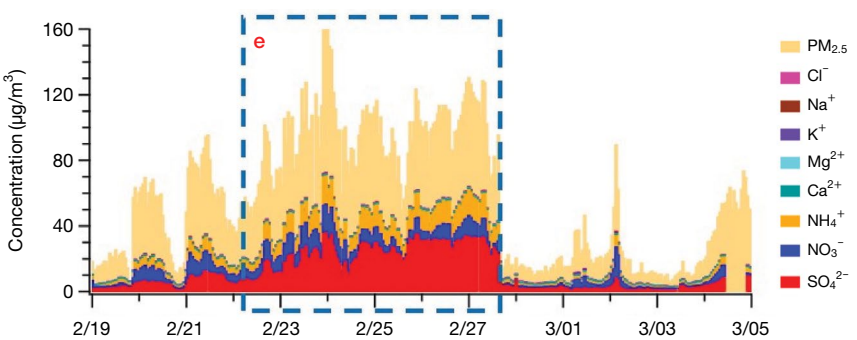

Fig. 6. Timelines of $PM_{2.5}$, Cl^-, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, NH_4^+, NO_3^- and SO_4^{2-} from February 19th to March 05th, 2014.

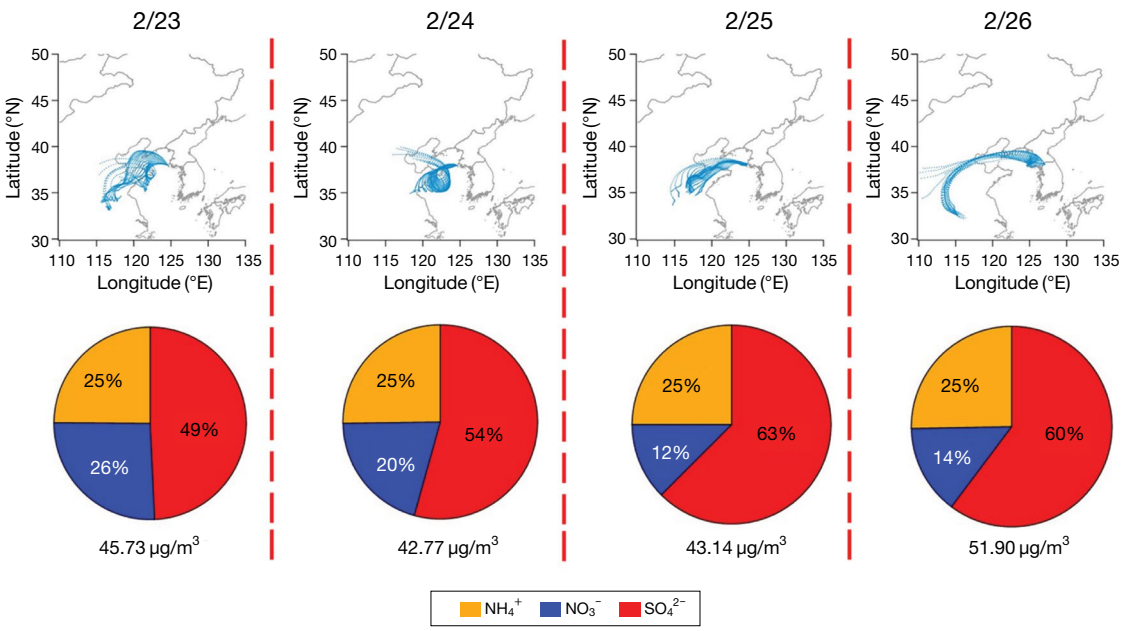

Fig. 7. Back trajectory analysis and the mass fraction of total inorganic mass concentration during the high $PM_{2.5}$ episodes.

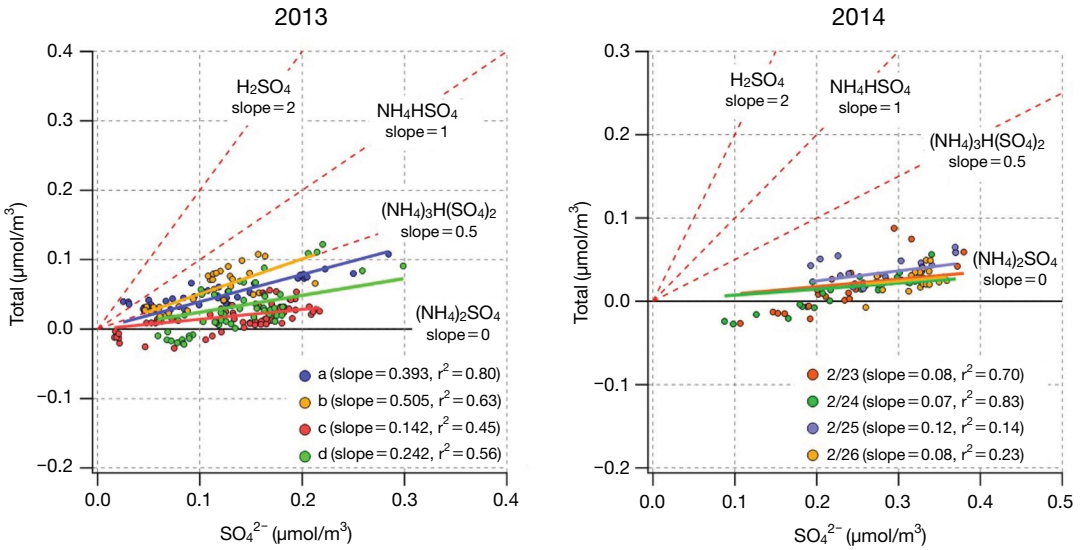

Fig. 8. The concentration of H^+_{total} and SO_4^{2-} by various wind directions in Winter (January 2013 (left) and February 2014 (right)) during the high $PM_{2.5}$ episode.

m^3, 7.66 μg/m^3, 5.67 μg/m^3로 사례 e의 경우 각각 2.57배, 1.08배, 1.87배 증가하였다(그림 6).

황산염과 암모늄의 지배적인 증가 원인파악을 위하여 고농도 기간의 바람 역궤적 분석을 수행하였다. 바람 역궤적 분석 결과 중국 동부에서 발생한 대기오염 물질이 백령도로 유입되어 고농도 사례가 지속된

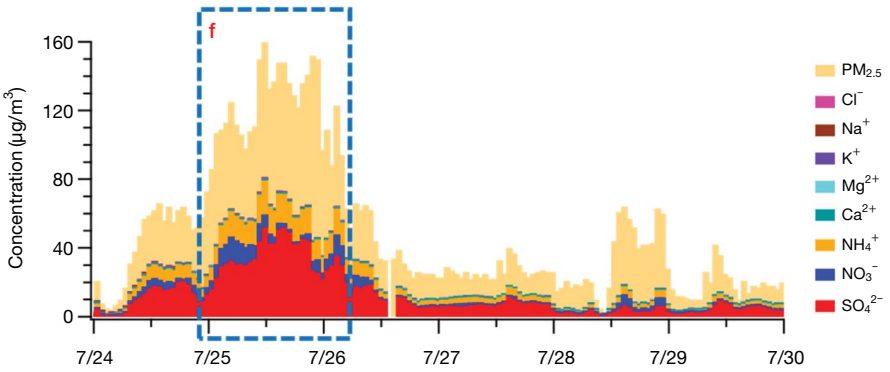

Fig. 9. Timelines of $PM_{2.5}$, Cl^-, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, NH_4^+, NO_3^- and SO_4^{2-} from July 24th to 30th, 2013.

것으로 판단된다. 2월 23일부터 2월 26일까지 중국 동부지역에서 생성된 대기오염물질이 백령도로 유입되어 사례 기간 중 $PM_{2.5}$의 황산염 비율 14% 증가하였다(그림 7). 중국 동부 지역은 화석연료 사용에서 배출되는 황산염과 비료사용, 도시 쓰레기 그리고 농작물 재배 등에서 배출되는 암모니아 배출원이 풍부한 것으로 보고되었다(Wu *et al.*, 2016; Rohde *et al.*, 2015; Meng *et al.*, 2011). 황산염과 암모니아 배출지역을 거쳐 유입된 대기오염물질로 인하여 고농도 사례 기간 동안 황산염은 49%에서 63%로 증가하였고 암모늄은 25%로 지속되었다.

3.1.3 2013년 고농도 사례 a, b와 2014년 고농도 사례 e 비교

겨울철 발생한 고농도 사례에 대하여 2013년과 2014년 입자의 산성도는 서로 다른 양상을 보였다(그림 8).

a, b, e 사례는 국외 유입 사례이지만 서로 다른 입자의 산성도를 나타냈다. a, b의 경우 암모니아가 부족하여 기울기 0.5~1 사이에 분포하고, e의 암모니아가 풍부하여 기울기 0~0.5 사이에 분포한다. 이는 e 사례가 a, b 사례보다 중화되었음을 의미한다. a, b 사례의 경우 중국 북부 지역과 북동부 지역에서 유입되었고, e 사례의 경우 중국 동부 지역에서 유입되었다. 중국 동부 지역은 암모니아 배출량이 높은 지역으로, 중국 동부 지역에 배출된 대기오염 물질이 유입된 e 사례의 경우 유입된 대기의 암모니아가 a, b 사례보다 상대적으로 풍부하다(Wu *et al.*, 2016). 그로 인해 e 사례가 a, b 사례보다 상대적으로 중화된 것으로 판단된다

3.2 여름철 고농도 사례 시 백령도 특성

3.2.1 2013년 고농도 사례 (07.25 00:00~07.26 04:00)

고농도 사례 발생 전(07월 24일 0시~23시) 황산염, 질산염, 암모늄 농도는 각각 10.85 μg/m^3, 2.64 μg/m^3, 4.96 μg/m^{3}로 관측되었다. 고농도 사례 시 황산염, 질산염, 암모늄 농도는 각각의 34.84 μg/m^3, 7.31 μg/m^3, 13.53 μg/m^{3}로 사례 전과 비교 시 황산염, 질산염, 암모늄은 3.21배, 2.77배, 2.73배로 증가하였다(그림 9).

무기이온농도 증가 원인 파악을 위하여 바람 역궤적 분석을 수행하였다(그림 10). 사례 f 기간 중국 북부 지역에서 대기가 백령도로 유입되었으며, 입자의 산성도를 나타내는 기울기는 0.248로 기울기 0~0.5 사이에 분포한다(그림 10). 유사지역으로부터 유입된 사례 a, b (기울기 0.393, 0.505)와 비교하였을 때 상대적으로 중화 상태에 가깝다. 여름철 온도가 상승함에 따라 겨울철 사용된 비료와 도심지역에서 산업활동 등으로 생성된 후 축적되었던 암모니아가 대기 중 휘발되며 대기 중의 암모니아 농도 상승을 야기한

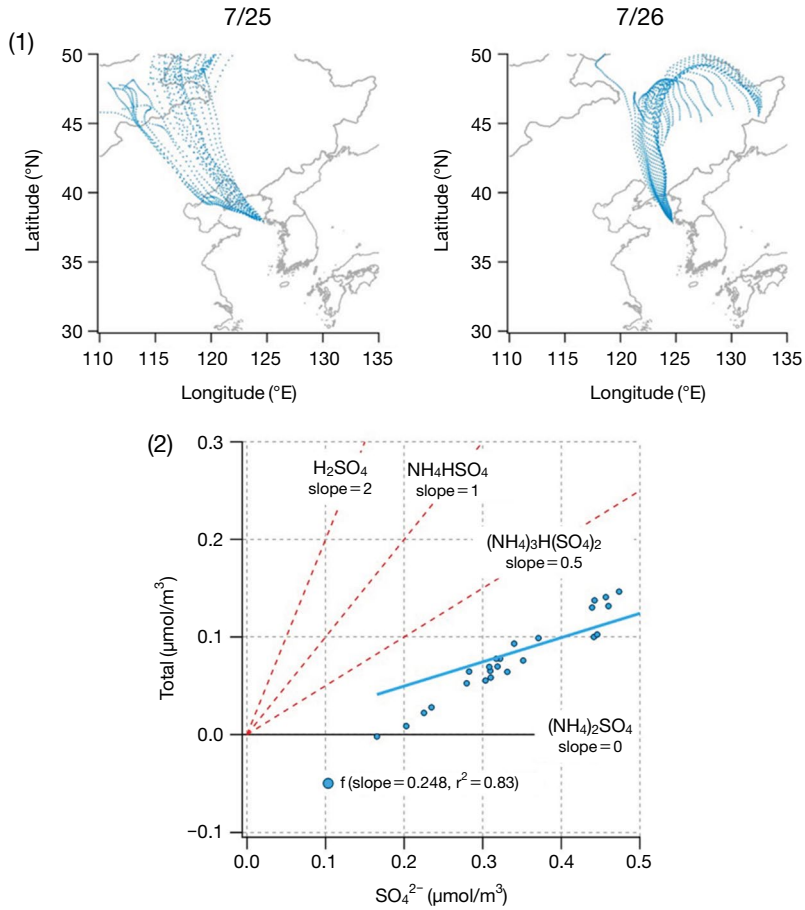

Fig. 10. (1) Back trajectory analysis and (2) The concentration of H^{+}_{total} and SO_4^{2-} during the high $PM_{2.5}$ episode in July 2013 (summer).

다(Meng *et al.*, 2011). 그로 인해 여름철 고농도 사례의 경우 풍부한 암모니아가 대기 중의 아황산가스와 반응하여 중화반응이 발생한 것으로 판단된다.

3. 3 Sulfur oxidation ratio와 Nitrogen oxidation ratio

선행연구에서 도출한 sulfur oxidation ratio (SOR)과 nitrogen oxidation ratio (NOR) 산출 방법은 다음과 같다(식 2, 3)

$$SOR = nSO_4^{2-}/[nSO_4^{2-} + nSO_2]$$
(n; molar concentration) (2)

$$NOR = nNO_3^{-}/[nNO_3^{-} + nNO_2]$$
(n; molar concentration) (3)

SOR과 NOR은 황산염과 질산염의 2차 산화과정의 지표이다(Kim *et al.*, 2018; Squizzato *et al.*, 2013; Fu *et al.*, 2008). SOR과 NOR의 값(최대=1)이 1에 가까우면 대기 중 2차 입자상 물질에 의하여 가스상 물질의 산화반응이 활발하게 발생함을 의미한다(Fu *et al.*, 2008). 대기오염물질의 상태가 1차 오염물질(자동차 배출가스)에 가까울 경우 SOR의 값은 0.10 미만으로 보고되었다(Truex *et al.*, 1980; Pierson *et al.*, 1979). SOR의 값이 0.10 초과 시 대기 중 아황산가스가 산화

Table 4. The mean and standard deviation of SOR and NOR during high $PM_{2.5}$ episode.

Year	Season	Case	SOR	NOR
2013	Winter	a	0.29[1)] ± 0.08[2)]	0.18 ± 0.13
		b	0.36 ± 0.04	0.15 ± 0.06
		c	0.34 ± 0.09	0.39 ± 0.12
		d	0.41 ± 0.06	0.24 ± 0.08
2013	Summer	f	0.43 ± 0.20	–
2014	Winter	e	0.54 ± 0.20	0.38 ± 0.11

[1)]Mean, [2)]Standard deviation

반응을 통해 황산염으로 전환되었음을 알 수 있다 (Ohta and Okita, 1990).

선행 연구에 따르면 고온과 자외선에 의해 OH가 아황산가스 및 이산화질소를 황산염과 질산염으로의 산화를 촉진하기 때문에 봄철과 여름철의 SOR이 높은 값을 나타내고 가을철과 겨울철엔 낮은 값을 나타낸다 (Kim *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018). 이와 반대로 겨울철 SOR의 값이 0.1~0.3로 높은 경우가 나타나는데, 이는 낮은 온도, 높은 습도 조건에 의하여 황산염의 이질적 생성 (heterogeneous formation)이 일어났기 때문이다 (Kim *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2005; Liang and Jacobson 1999; McMurry and Wilson 1983). 본 연구의 경우 여름철과 겨울철 사례 SOR은 0.29~0.54로 5차례 고농도 사례의 SOR 값이 모두 0.1을 초과함으로 대기 중 이산화황의 광화학 반응이 발생하였다. NOR은 겨울철 고농도 사례에서 0.15~0.39 값을 나타냈다. 겨울철 대기 중 질산염의 농도가 증가함에 따라 산화반응이 활발히 일어났다 (표 4).

4. 요약 및 결론

본 연구는 2013년부터 2014년 2년간 백령도에서 겨울철과 여름철 발생한 고농도 사례 시 AIM을 측정자료를 바탕으로 $PM_{2.5}$ 내 무기이온성분의 화학적 특성을 분석하였다.

2013년 겨울철 발생한 고농도 사례는 국외 및 국내·외 복합적으로 대기가 유입되어 발생되었으며, 국외 유입에 의하여 사례 발생 시 황산염, 질산염, 암모늄이 각각 11.18 μg/m^3, 3.48 μg/m^3, 5.55 μg/m^{3}으로 황산염이 지배적 분포하였다. 중국 북부 지역과 북동부에서 유입된 국외 유입사례 (사례 a, b)의 경우, 대도시의 화석 연료 및 석탄의 사용으로 인하여 배출되는 아황산가스와 질소산화물 ($NO_x = NO + NO_2$)의 배출이 풍부하지만, 비료나 축사 등에서 배출되는 암모니아의 배출이 적어 대기 중 입자가 풍부하게 중화되지 않고 산성화 상태로 백령도로 유입이 되었다. 국내·외 복합 유입 사례 (사례 c, d)의 경우, 국내에서 배출된 암모니아가 유입되어 대기에 존재하는 아황산가스와 반응하고 황산염이 충분히 중화되어 산성도가 낮게 관측되었다. 국내유입 사례 (사례 c) 시 산성도를 나타내는 기울기는 0.141, 국내·외 복합 및 국외 사례 (사례 a, b, d) 시 기울기는 0.393, 0.505, 0.242로 상대적으로 입자의 산성도가 크다.

2014년 겨울철 발생한 고농도 사례는 암모니아 배출이 풍부한 중국 동부 지역을 통과한 대기가 백령도로 유입되었으며, 비료, 농작물 재배 등에서 배출되는 풍부한 암모니아가 대기 중으로 배출되어 $PM_{2.5}$를 중화한 것으로 판단된다. 중화도를 나타내는 기울기 또한 2013년은 중국 북부 지역과 북동부에서 대기가 유입되었을 경우 (사례 a, b)는 기울기가 0.393, 0.505이고 중국 동부 지역에서 대기가 유입된 2014년 사례 e는 기울기가 0.07, 0.08, 0.12로 충분히 중화반응이 일어남을 알 수 있다.

2013년 여름철 고농도 사례 (f)의 경우, 풍부한 암모니아로 인하여 대기가 중화되어 기울기가 0~0.5 사이에 분포하였다. 이는 겨울철 사용된 비료, 산업활동에 의하여 배출된 암모니아들이 낮은 온도로 인해 지표에 축적되었다가 여름철 온도 상승에 의하여 휘발되며 대기 중 암모니아의 농도가 상승하였기 때문이다

2013년 겨울철 사례 (a, b, c, d), 2014년 겨울철 사례 (e), 2013 여름철 사례 (f) 6가지 고농도 사례의 SOR과 NOR의 값은 각각 0.29~0.54, 0.15~0.39 수준으로 산출되었다. 위 6가지 사례에 대하여 SOR값이 0.1을

초과함으로 광화학 반응에 의하여 대기 중 산화반응이 활발하게 일어났음을 알 수 있다. 또한 겨울철 대기 중 질산염의 농도가 증가하여 산화 반응이 활발히 일어나 높은 NOR 값을 나타낸다.

본 논문은 2013년부터 2014년 사이 백령도의 $PM_{2.5}$ 고농도 사례를 분석하여 무기이온성분(황산염, 질산염, 암모늄)의 특성을 분석하였다. 논문에서 도출된 계절과 유입경로에 따른 무기이온성분 분포와 입자의 산성도의 결과는, 대기 중의 암모니아가 입자를 중화시키는 중요한 인자로 사용되기 때문에 산성상태의 $PM_{2.5}$가 암모니아가 풍족한 지역으로의 이동하게 될 경우 $PM_{2.5}$의 농도상승이 될 수 있음을 시사한다. 따라서 국내의 $PM_{2.5}$의 유입과 생성에 대한 규명을 위해서 대기 중의 암모니아에 대한 많은 연구가 필요하다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 정부(과학기술정보통신부, 환경부, 보건 복지부)의 재원으로 한국연구재단-미세먼지 국가전략프로젝트사업의 지원을 받아 수행함(2017M3D8A1092015). 본 연구를 위해 국립환경과학원 및 백령도 대기오염집중측정소 연구자들의 수고에 깊은 감사드립니다.

References

Brook, R.D., Franklin, B., Cascio, W., Hong, Y., Howard, G., Lipsett, M., Luepker, R., Mittleman, M., Samet, J., Smith Jr, S.C. (2004) Air pollution and cardiovascular disease: a statement for healthcare professionals from the Expert Panel on Population and Prevention Science of the American Heart Association, Circulation, 109(21), 2655-2671.

Chen, B., Kan, H. (2008) Air pollution and population health: a global challenge, Environmental Health and Preventive Medicine, 13(2), 94-101.

Eun, S.-H., Kim, B.-G., Lee, K.-M., Park, J.-S. (2016) Characteristics of Recent Severe Haze Events in Korea and Possible Inadvertent Weather Modification, SOLA, 12, 32-36.

Fajersztajn, L., Veras, M., Barrozo, L.V., Saldiva, P. (2013) Air pollution: a potentially modifiable risk factor for lung cancer, Nature Reviews Cancer, 13(9), 674-678.

Fu, Q., Zhuang, G., Wang, J., Xu, C., Huang, K., Li, J., Hou, B., Lu, T., Streets, D.G. (2008) Mechanism of formation of the heaviest pollution episode ever recorded in the Yangtze River Delta, China, Atmospheric Environment, 42(9), 2023-2036.

Huang, X., Song, Y., Li, M., Li, J., Huo, Q., Cai, X., Zhu, T., Hu, M., Zhang, H. (2012) A high-resolution ammonia emission inventory in China, Global Biogeochemical Cycles, 26(1),

Kim, Y., Seo, J., Kim, J.Y., Lee, J.Y., Kim, H., Kim, B.M. (2018) Characterization of $PM_{2.5}$ and identification of transported secondary and biomass burning contribution in Seoul, Korea, Environmental Science and Pollution Research, 25(5), 4330-4343.

Lee, S., Ho, C.-H., Lee, Y.G., Choi, H.-J., Song, C.-K. (2013) Influence of transboundary air pollutants from China on the high-PM_{10} episode in Seoul, Korea for the period October 16-20, 2008, Atmospheric Environment, 77, 430-439.

Lee, T., Choi, J., Lee, G., Ahn, J., Park, J.S., Atwood, S.A., Schurman, M., Choi, Y., Chung, Y., Collett Jr, J.L. (2015) Characterization of aerosol composition, concentrations, and sources at Baengnyeong Island, Korea using an aerosol mass spectrometer, Atmospheric Environment, 120, 297-306.

Liang, J., Jacobson, M.Z. (1999) A study of sulfur dioxide oxidation pathways over a range of liquid water contents, pH values, and temperatures, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 104(D11), 13749-13769.

McMurry, P., Wilson, J. (1983) Droplet phase (heterogeneous) and gas phase (homogeneous) contributions to secondary ambient aerosol formation as functions of relative humidity, Journal of Geophysical Research: Oceans, 88(C9), 5101-5108.

Memhood, T., Tianle, Z., Ahmad, I., Li, X., Shen, F., Akram, W., Dong, L. (2018) Variations of $PM_{2.5}$, PM_{10} mass concentration and health assessment in Islamabad, Pakistan, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, IOP Publishing, p. 012031.

Meng, Z., Lin, W., Jiang, X., Yan, P., Wang, Y., Zhang, Y., Jia, X., Yu, X. (2011) Characteristics of atmospheric ammonia over Beijing, China, Atmospheric Chemistry and Physics, 11(12), 6139-6151.

Moon, K., Park, S., Park, J., Song, I., Jang, S., Kim, J., Lee, S. (2011)

Chemical Characteristics and Source Apportionment of $PM_{2.5}$ in Seoul Metropolitan Area in 2010, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 27(6), 711-722. (in Korean with English abstract)

Oh, H.-R., Ho, C.-H., Kim, J., Chen, D., Lee, S., Choi, Y.-S., Chang, L.-S., Song, C.-K. (2015) Long-range transport of air pollutants originating in China: A possible major cause of multi-day high-PM_{10} episodes during cold season in Seoul, Korea, Atmospheric Environment, 109, 23-30.

Ohta, S., Okita, T. (1990) A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo, Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 24(4), 815-822.

Park, S., Moon, K., Park, J., Kim, H., Ahn, J., Kim, J. (2012) Chemical Characteristics of Ambient Aerosol during Asian Dusts and High PM episodes at Seoul Intensive Monitoring site in 2009, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 28(3), 282-293. (in Korean with English abstract)

Park, T., Ban, J., Kang, S., Kim, Y., Shin, H., Park, J., Park, S., Mon. K., Lim, Y., Lee, M. (2018) Chemical Characteristics of PM_1 using Aerosol Mass Spectrometer at Baengnyeong Island and Seoul Metropolitan Area, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 34(3), 430-446. (in Korean with English abstract)

Pathak, R.K., Wu, W.S., Wang, T. (2009) Summertime $PM_{2.5}$ ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere, Atmospheric Chemistry and Physics, 9(5), 1711-1722.

Pierson, W.R., Brachaczek, W.W., McKee, D.E. (1979) Sulfate emissions from catalyst-equipped automobiles on the highway, Journal of the Air Pollution Control Association, 29(3), 255-257.

Rohde, R.A., Muller, R.A. (2015) Air pollution in China: mapping of concentrations and sources, PloS One, 10(8), e0135749.

Squizzato, S., Masiol, M., Brunelli, A., Pistollato, S., Tarabotti, E., Rampazzo, G., Pavoni, B. (2013) Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: a case study in the Po Valley (Italy), Atmospheric Chemistry and Physics, 13(4), 1927-1939.

Stein, A., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J., Cohen, M., Ngan, F. (2015) NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system, Bulletin of the American Meteorological Society, 96(12), 2059-2077.

Truex, T.J., Pierson, W.R., McKee, D.E. (1980) Sulfate in diesel exhaust, Environmental Science & Technology, 14(9), 1118-1121.

VoPham, T., Bertrand, K.A., Tamimi, R.M., Laden, F., Hart, J.E. (2018) Ambient $PM_{2.5}$ air pollution exposure and hepatocellular carcinoma incidence in the United States, Cancer Causes & Control, 29(6), 563-572.

Wang, Y., Zhuang, G., Tang, A., Yuan, H., Sun, Y., Chen, S., Zheng, A. (2005) The ion chemistry and the source of $PM_{2.5}$ aerosol in Beijing, Atmospheric Environment, 39(21), 3771-3784.

Wu, Y., Gu, B., Erisman, J.W., Reis, S., Fang, Y., Lu, X., Zhang, X. (2016) $PM_{2.5}$ pollution is substantially affected by ammonia emissions in China, Environmental Pollution, 218, 86-94.

Zhang, C., Wang, L., Qi, M., Ma, X., Zhao, L., Ji, S., Wang, Y., Lu, X., Wang, Q., Xu, R. (2018) Evolution of key chemical components in $PM_{2.5}$ and potential formation mechanisms of serious haze events in Handan, China, Aerosol and Air Quality Research, 18, 1545-1557.

Zhang, Q., Jimenez, J.L., Worsnop, D.R., Canagaratna, M. (2007) A case study of urban particle acidity and its influence on secondary organic aerosol, Environmental Science & Technology, 41(9), 3213-3219.

Authors Information

반지희 (한국외국어대학교 환경학과 석사과정)
박태현 (한국외국어대학교 환경학과 박사과정)
박승명 (국립환경과학원 대기환경연구과 연구원)
신혜정 (국립환경과학원 대기환경연구과 연구관)
임용재 (국립환경과학원 대기환경연구과 연구사)
최진수 (국립환경과학원 대기환경연구과 연구사)
이민도 (국립환경과학원 대기환경연구과 연구관)
이상보 (국립환경과학원 대기환경연구과 환경연구관)
김정수 (국립환경과학원 대기환경연구과 환경연구관)
이태형 (한국외국어대학교 환경학과 부교수)