

봄철과 가을철 용인지역 입자상 물질의 이온 농도 Ion Concentrations of Particulate Matter in Yongin in Spring and Fall

원수란** · 최용주 · 김아롱 · 최순호 · 김영성*

한국외국어대학교 환경학과

(2009년 12월 30일 접수, 2010년 3월 29일 수정, 2010년 5월 26일 채택)

Soo Ran Won**, Yongjoo Choi, A Rong Kim, Soon Ho Choi
and Young Sung Ghim*

Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies

(Received 30 December 2009, revised 29 March 2010, accepted 26 May 2010)

Abstract

Mass and ion concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ were measured in Yongin, downwind of the Seoul metropolitan area. Twenty-four hour average samples were collected daily for a month or so in spring and fall of both 2007 and 2008. Asian dust occurred twice in each period except in the fall of 2007. During the Asian dust period, nitrate in fine particles decreased since large amount of cations in coarse particles of Asian dust absorbed it. In spring 2008, sulfate as well as ammonium also increased in coarse particles. In spite of occasional Asian dust events, the influence of secondary formation was dominant over the period. Excessive ammonium over sulfate was enough to neutralize nitrate as well. High correlation coefficients between K^+ and sulfate, nitrate, and ammonium indicate a close relationship between secondary formation and biomass burning. Biomass burning and open burning are considered to be important sources of chloride.

Key words : PM_{10} , $PM_{2.5}$, Asian dust, Secondary formation, Biomass burning

1. 서 론

대기 중 입자상 물질의 성분은 크게 무기이온, 탄소, 미량원소로 구분할 수 있다. 오염된 도시대기 중의 주요 무기이온 성분은 황산염, 질산염, 암모늄염

등 2차 생성물질들이다. 이들 물질은 전체 질량 농도에서 차지하는 비중도 크지만 기체-고체 전환 반응과 열역학 평형 과정에서 변수가 다양하여 일찍부터 많은 연구의 주요 주제였다(Seinfeld and Pandis, 1998). 대도시지역을 수도권으로 제한하여도 Sohn and Heo (1986)가 2단과 5단 분리채취기를 이용하여 입경별 음이온 농도를 측정할 이후 1990년대 중반에는 Baik *et al.* (1994)과 Han *et al.* (1996)이 스모그 기간과 비스모그 기간 먼지의 화학조성을 비교하였다. 최근에는 Kim *et al.* (2007)이 스모그와 황사 기간 화학조성의

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)31-330-4993, E-mail : ysghim@hufs.ac.kr

**Present address : Indoor Environment & Noise Research Team, National Institute of Environmental Research

특징과 장거리 이동의 영향을 조사하였고, Lee *et al.* (2009)은 오염원의 기여도를 추정하는 과정에서 무기이온 성분들의 기원과 계절 특성을 설명하였다.

Chun and Kim (1995)은 무기이온 중 상대적으로 휘발성이 큰 질산암모늄의 계절별 시기별 기체/입자상 분배를 조사하였다. Lee *et al.* (2006)은 광화학 반응까지 영역을 확장하여 계절별로 가능한 입자상 최대농도를 예측하고자 하였다. 질산암모늄의 휘발은 측정 오차 관점에서도 중요하며 (Kang and Lee, 2002) 휘발성이 다른 음이온의 측정 오차는 암모늄염의 공급에 따라 변하였다 (Kim and Kim, 2007). Kang and Lee (2002), Kim and Kim (2007)은 기체의 흡수에 의한 양의 오차를 방지하고 휘발에 의한 음의 오차를 보정하기 위하여 디누더와 백업 필터를 이용하였다. Lee *et al.* (2005)은 자동연속측정장치를 개발하여 30분~1시간 간격으로 주요 이온 농도 변화를 측정하였다.

다른 오염물질도 그러하지만 우리나라에서 입자상 물질 중 이온 성분의 주요 이슈는 시기에 따라 다르다. 봄철에는 황사의 영향이 크다. 황사 때는 주로 미량원소 성분이 높아지나 다량의 양이온이 유입되기 때문에 이온 조성도 변한다 (Choi *et al.*, 2001). 겨울에는 편서풍이 강하여 중국으로부터 장거리 이동의 영향이 큰데 비하여 여름에는 잦은 강우에 의한 세정과 북태평양 고기압에 의한 동풍 계열 바람으로 국지 영향이 상대적으로 크다 (Ghim *et al.*, 2001). 고농도 상승에 고온이 절대적으로 중요한 오존과 달리 입자상 물질은 풍속이 낮아 오염물질이 축적되면 언제라도 2차 생성물질의 농도가 크게 높아질 수 있다 (Kang *et al.*, 2004). 황사일을 제외하고 99 백분위수의 고농도를 중심으로 지역별 특성을 살펴보면 많은 지역에서 6월과 10~11월에 농도 상승이 두드러지는데 (Han *et al.*, 2008) 계절 특성이 명확한 3, 4월이나 1, 2월, 7, 8월에 비하여 2차 생성에 유리한 조건이 형성되었을 수 있다.

그동안 입자상 물질 연구가 주로 도시지역과 배경지역을 대상으로 하였는데 비하여 이번 연구는 도시 지역의 풍하지점을 대상으로 하였다. 측정지점은 한국외국어대학교 용인캠퍼스 내 5층 건물인 자연과학대학 옥상이다 (127.16°E, 37.20°N, 해발 168 m). 서울의 남동쪽에 위치하여 주풍인 북서풍의 풍하지역이며 (그림 1), 약 1.4 km 앞의 45번 국도를 제외하고는

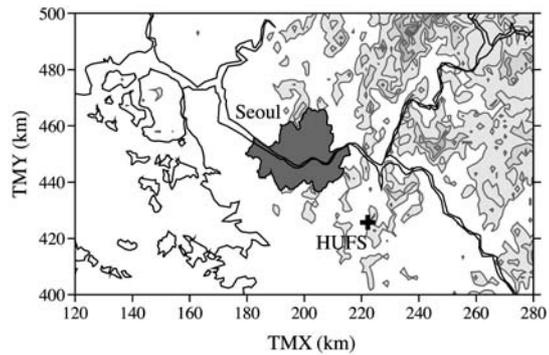


Fig. 1. Location of the measurement site of Hankuk University of Foreign Studies (HUFS).

큰 오염원이 없어 오염물질 이동이나 광화학 반응에 의한 2차 생성 등의 변화를 조사하기에 이상적이다. 이번 연구에서는 2007년과 2008년 3~4월과 11~12월에 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 이온 농도를 측정하였다. 3~4월 측정은 황사의 영향 조사가 1차 목적이었다. 11~12월은 2차 생성 조사가 1차 목적이거나 2008년 12월에는 측정기간 중 황사가 발생하였다.

2. 측정 및 분석 방법

각각 분리입경 10 μ m와 2.5 μ m인 사이클론(URG-2000-30EH, URG-2000-30ENB)을 장착한 1단 테플론 필터팩을 이용하여 유량 16.7 L/min의 저용량 공기채취기로 24시간 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 시료를 채취하였다. 디누더와 백업 필터는 모두 사용하지 않았다. 측정기간이 봄과 늦가을로 휘발의 가능성이 비교적 작으며 산성기체의 농도도 높지 않으나 암모니아 기체에 의한 양의 오차는 추후 점검할 필요가 있다 (Kim and Kim, 2007; Kang and Lee, 2002).

필터는 직경 47 mm 테플론 막(Zeeflour)이며 공극의 크기는 2 μ m이었다. 시료 채취 전후 테시케이터에서 24시간 필터를 항량시킨 후 전자저울(Ohaus DVG215CD)을 이용하여 0.01 mg까지 무게를 측량하였다. 시료를 채취한 필터는 무게를 측량할 때를 제외하고는 휘발분의 휘발을 방지하기 위하여 영하 20°C의 냉동고에 보관하였다.

필터를 바이알에 넣고 1 mL 에탄올과 19 mL 증류수로 적신 후 초음파 추출기(화신테크, Power Sonic

Table 1. Mean and standard deviation of 24-hour average PM₁₀, PM_{2.5} and ion concentrations in each period.

Period (start ~ end)	Spring 2007 (3.14 ~ 4.15)		Fall 2007 (11.1 ~ 12.3)		Spring 2008 (3.15 ~ 4.15)		Fall 2008 (11.14 ~ 12.22)	
Number of samples	30		30		27		32	
PM (µg/m ³)	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
Total mass	(61.5 ± 55.9) ^a	(36.8 ± 16.6) ^a	48.7 ± 28.0	42.9 ± 28.2	49.9 ± 17.5	43.2 ± 17.6	41.5 ± 21.8	39.2 ± 20.9
Cl ⁻	1.52 ± 0.71	1.08 ± 0.62	1.84 ± 0.92	1.71 ± 0.87	0.80 ± 0.75	0.64 ± 0.69	1.37 ± 0.78	1.27 ± 0.74
NO ₃ ⁻	11.92 ± 7.40	8.96 ± 6.87	6.96 ± 5.36	6.36 ± 4.75	8.05 ± 4.14	6.93 ± 3.87	6.31 ± 4.34	5.98 ± 4.33
SO ₄ ²⁻	13.66 ± 8.04	9.70 ± 5.39	8.95 ± 9.03	8.55 ± 9.16	9.38 ± 5.66	8.72 ± 5.03	4.74 ± 2.87	4.65 ± 2.93
Na ⁺	0.49 ± 0.22	0.28 ± 0.19	0.30 ± 0.15	0.24 ± 0.15	0.58 ± 0.28	0.39 ± 0.20	0.53 ± 0.26	0.39 ± 0.25
NH ₄ ⁺	8.49 ± 4.19	6.45 ± 3.49	5.40 ± 4.56	5.29 ± 4.44	5.91 ± 3.05	5.75 ± 2.72	4.04 ± 2.52	3.97 ± 2.56
K ⁺	1.20 ± 0.55	0.90 ± 0.45	1.02 ± 0.79	1.00 ± 0.76	0.52 ± 0.25	0.49 ± 0.22	0.55 ± 0.30	0.51 ± 0.29
Mg ²⁺	0.11 ± 0.08	0.05 ± 0.03	0.09 ± 0.04	0.05 ± 0.03	0.12 ± 0.06	0.07 ± 0.06	0.13 ± 0.17	0.04 ± 0.03
Ca ²⁺	0.58 ± 0.39	0.30 ± 0.14	0.46 ± 0.16	0.27 ± 0.10	0.50 ± 0.39	0.20 ± 0.11	0.28 ± 0.25	0.24 ± 0.16
Percent of ionic species	(61.8) ^a	(75.3) ^a	51.4	54.8	51.9	53.7	43.3	43.5

^aThe fraction of ionic species is considered to be too high due to underestimation of total mass in the measurement. See the text for details.

420)로써 이온을 추출하였다. Metrohm 사의 Module IC (ion chromatography)를 이용하여 음이온 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, 양이온 Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 등 8개 이온을 분석하였다. 음이온 분석에는 Metrosep A Supp 5 컬럼과, 용리액으로 3.5 mM Na₂CO₃와 1 mM NaHCO₃를, 양이온 분석에는, Metrosep C2 150 컬럼일 때는 4 mM HNO₃를, C4 150 컬럼일 때는 1.7 mM HNO₃와 0.7 mM dipicolinic acid를 용리액으로 이용하였다. 분석 범위 내에서 표준 용액을 만들어 같은 시료를 반복 분석하였을 때 불확도(상대 표준편차)는 0.3~3.2%였다. 농도가 높은 황산염, 질산염, 암모늄염의 불확도가 0.3~0.4%로 낮았는데 비하여 농도가 낮은 Mg²⁺의 불확도가 가장 높았다.

오염물질의 장거리 이동은 NOAA ARL (National Oceanic and Atmospheric Administration, Air Resources Laboratory)의 HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 4 모델을 이용하여 조사하였다 (<http://www.ready.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html>). 기상자료로는 2005년부터 제공되는 NCEP (National Center for Environmental Prediction)의 GDAS (Global Data Assimilation System) 자료를 이용하였고 연직 방향의 변화는 모델의 연직속도로써 계산하였다. 필터를 교체한 오전 10시 (0100 UTC)에 500m의 고도에서 출발하여 72시간 궤적을 추적하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 측정 결과

표 1은 각 시기별 PM과 이온성분의 측정기간 평균과 표준편차이다. 측정기간 매일 24시간 평균을 측정하였음에도 시료수가 측정기간 일수보다 적은 첫째 원인은, PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량과 이온 농도를 비교하기 위하여 모든 자료가 갖추어지지 않은 날의 자료를 제외하였기 때문이다. 또한 2008년 봄과 가을에는 주말에 각각 3차례와 2차례, 1차례는 2008년 봄에 48시간, 4차례는 72시간을 측정하였다. 표 1과 같이 기간 평균을 조사할 때는 48시간 혹은 72시간, 측정 시간이 길어진 만큼 가중하여 계산하면 되므로 문제가 되지 않는다. 그러나 황사나 고농도 사례와 같이 개별 값이 중요할 때는 사례 특성이 희석될 수 있다. 이번 연구에서는 2008년 4월 3~4일 황사가 발생하였으나 4~5일을 48시간 측정하였기 때문에 이때의 황사 특성이 일부 희석되었을 수 있다(그림 3).

이온 농도는 양이온과 음이온의 당량 농도를 비교함으로써 1차 점검할 수 있다. 먼 바다 등 청정지역에서는 특히 1 µm 이하 가는 입자(fine particles)의 경우 황산염으로 인하여 산성이 될 수 있으나 도시 지역에서는 암모니아가 많아 중성인 것이 보통이다 (Virkkula *et al.*, 2006; Ooki and Uematsu, 2005). 황사

때 탄산염이나, 광화학 반응이 활발할 때 포름알데히드 등으로부터 생성된 유기산에 의하여 양이온 과잉이 될 수도 있다. 그러나 이번 측정에서는 양이온과 음이온 당량 농도의 상관관계가, PM_{10} , $PM_{2.5}$ 각각 기

울기 1.01, 1.03으로 거의 중성이었으며 상관계수(r^2)는 모두 0.99이었다.

표 1에서 2007년 봄의 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 평균 농도는 괄호로 표시하였는데 총 질량 중 이온농도의 비율이

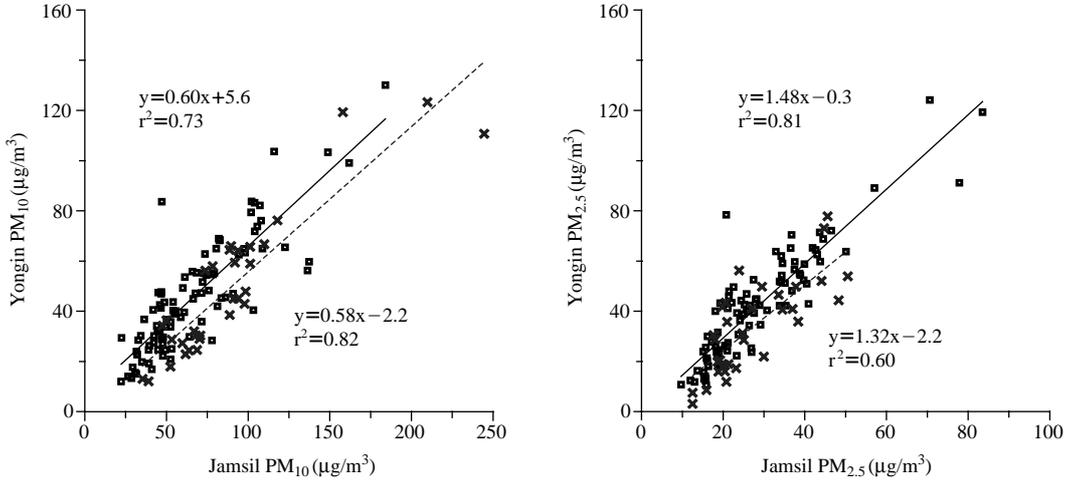


Fig. 2. Correlation of 24-hour average PM_{10} and $PM_{2.5}$ between Yongin (HUFS) and Jamsil. High concentrations on April 1, 2007 due to Asian dust were excluded. Cross denotes PM in spring 2007 and square denotes PM in other periods. Dotted line and statistics below the line represent the best-fitted line of crosses; solid line and statistics above the line represent the best-fitted line of squares.

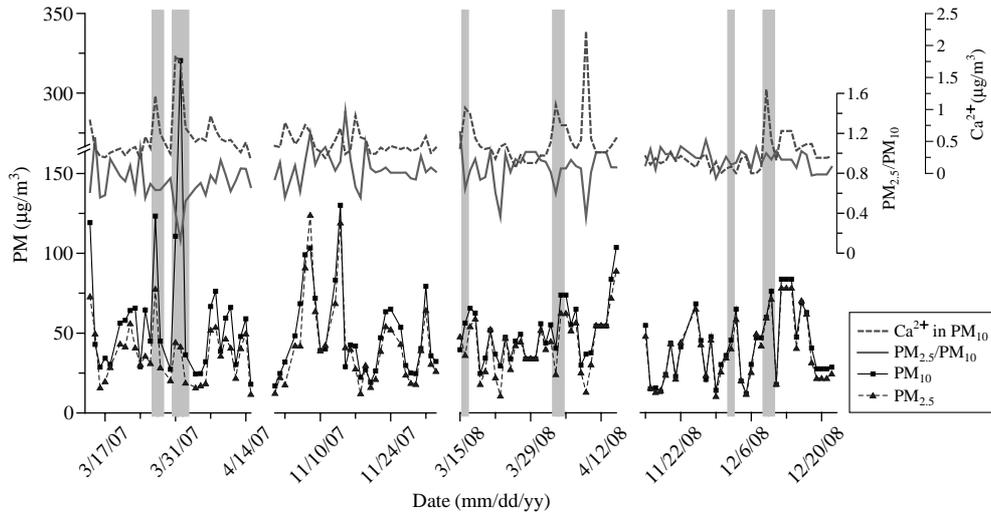


Fig. 3. Temporal variations in concentrations of particulate matter and Ca^{2+} . Shaded periods indicate Asian dust events on 3/27 ~ 28/07, 3/31 ~ 4/2/07, 3/15/08, 4/3 ~ 4/08, 12/2/08, 12/9 ~ 10/08, respectively. Note that the PM concentrations in spring 2007 were underestimated during the measurement.

PM₁₀과 PM_{2.5} 각각 62%와 75%로 너무 높았기 때문이다. 이온 농도가 과다 분석되었을 수 있으나 이후 다른 시기의 시료와 함께 재분석하였을 때도 농도가 거의 유사하였기 때문에 개별 농도가 아닌 이 시기 모든 농도가 전체적으로 높게 분석되었을 가능성은 낮았다.

그림 2는 PM₁₀과 PM_{2.5}를 측정된 서울의 측정소 중(Ghim *et al.*, 2009) 용인과 가까운 잠실의 측정 결과를 이번 연구의 측정 결과와 비교한 것이다. 서울 측정소 결과는 베타선 흡수법(β -ray absorption method)으로 측정된 1시간 평균이었기 때문에 이번 연구의 필터 교환 시간에 맞추어 24시간 평균을 구하여 비교하였다. 다른 측정소에 비하여 가깝다 하여도 실제 거리가 상당히 높고 측정 방법이 다름에도 불구하고 시기에 관계없이 PM₁₀과 PM_{2.5} 모두 두 측정소 사이에 상관계수(r^2)가 0.60~0.82로 상관성이 높다. 그러나 2007년 봄에는 최적합치선의 기울기와 함께 절편도 작은데, 원점을 지나는 회귀선을 구하여 비교하면 PM₁₀과 PM_{2.5} 모두 대략 20% 정도 낮다.

2007년 봄 질량 농도의 절대값이 낮음에도 개별 측정값은 주변 측정소와 상관성이 충분히 크기 때문에 상대 변화는 유효한 것으로 판단하였다. 이에 따라 다음 절 황사의 영향과 같이 상대 변화를 비교할 때에는 측정값이 낮음을 명시하고 유의하여 이용하였다.

3. 2 황사의 영향

측정기간 중 2007년 봄에는 3월 27~28일과 3월 31일~4월 2일, 2008년 봄에는 3월 16일과 4월 3~4일, 2008년 가을에는 12월 2일과 9~10일로, 2007년 가을을 제외하고는 매 시기마다 2차례 씩 황사가 발생하였다(기상청 황사관측일수, http://www.kma.go.kr/dust/dust_01_06.jsp). 시기별 PM_{2.5}/PM₁₀ 비를 보면 2007년 봄, 가을, 2008년 봄, 가을이 각각 0.60, 0.88, 0.87, 0.94 등이다.

다른 시기에 비하여 2007년 봄 PM_{2.5}/PM₁₀ 비가 낮은 것은 그림 3에서 볼 수 있는 것과 같이 4월 1일 황사 때문이다. 측정기간 수차례 황사가 있었음에도 2007년 4월 1일과 3월 27일 각각 PM₁₀이 320, 123 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 농도가 상승하였을 뿐 다른 시기의 황사 때는 PM₁₀이 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에도 미치지 못하였다. 그러나 PM₁₀이 크게 높지 않아도 2008년 봄에도 상

대적으로 PM_{2.5}/PM₁₀ 비가 낮아 굵은 입자(coarse particles, PM_{10-2.5})의 비율이 높았음을 알 수 있다.

PM_{2.5}/PM₁₀ 외 황사를 가늠할 수 있는 또 다른 지표는 Ca²⁺이다. Aluminosilicate와 함께 황사의 주성분인 CaCO₃는 용해도가 낮으나 산성기체와 결합하면 용해도가 높아진다(Krueger *et al.*, 2003). 그림 3을 보면 2008년 12월 2일을 제외한 모든 황사 때 Ca²⁺ 농도가 높으며 2008년 12월 9일에는 PM_{2.5}/PM₁₀ 비가 낮지 않아도 Ca²⁺는 높다. 2008년 4월 9일에는 황사 발생이 공표되지 않았고 PM 농도가 낮으나 Ca²⁺가 높고 PM_{2.5}/PM₁₀ 비도 낮다. 지표에서는 황사가 관찰되지 않았어도 상층으로 황사가 지나가는 등 간접 영향을 추정할 만하다(Kim *et al.*, 2008).

표 2는 황사가 발생한 2007년 봄과 2008년 봄, 그리고 2008년 가을, 황사기간과 비황사 기간의 평균 이온 농도이다. 여기서 비황사 기간은 계절별로 황사 기간을 제외한 나머지 모든 날을 의미한다. PM₁₀에서는 어느 시기나 황사 때 Ca²⁺가 높아 앞의 논의를 확인할 수 있다. 2008년 가을에는 황사가 발생하였던 12월 2일에도 Ca²⁺가 높지 않으나 12월 9~10일 황사일 중 9일에 Ca²⁺가 높아 황사일 Ca²⁺가 비황사일에 비하여 2.6배 높다. 그러나 동일하게 Ca²⁺가 높아도 2008년 가을에는 굵은 입자보다 PM_{2.5}에서 더욱 높아 이례적이다. 황사 발생에도 불구하고 12월 9, 10일 서울의 평균 풍속은 1.7, 1.6 m/s로 낮았다(기상청 지난 날씨, http://www.kma.go.kr/sfc/sfc_03_02.jsp). 풍속이 낮아 상대적으로 침강의 효과가 강조되면서 굵은 입자들이 빨리 침강된 까닭에 주로 가는 입경의 황사가 유입되었다면 PM_{2.5} 중 Ca²⁺가 높아질 수 있으나 단언하기 어렵다.

그림 3에서도 볼 수 있는 것과 같이 황사는, 2007년 봄 PM₁₀이 일평균 320 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 상승하여 가장 강하였다. 2007년 봄 굵은 입자 중 황사/비황사 비율이 가장 높은 성분은 질산염이다. Ca²⁺, Mg²⁺ 등 굵은 황사 중 양이온이 휘발성이 큰 질산염을 흡인하였기 때문이다. 1 μm 이하 가는 입자에 존재하던 질산암모늄이 휘발하여 굵은 입자로 이동하며 PM_{2.5} 중 질산염이 35% 감소하였다(Lee *et al.*, 2008). 질산염이 크게 감소하였음에도 불구하고 황산염이 증가한 까닭에 PM_{2.5} 중 암모늄염의 감소폭은 질산염만큼 크지 않다.

2008년 봄에는 굵은 입자 중 황산염의 증가가 두

Table 2. Comparison of ion concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) between Asian-dust days (AD) and non-Asian-dust days (NAD).

	PM ₁₀			PM _{2.5}			PM _{10-2.5} ^a		
	AD	NAD	AD/NAD	AD	NAD	AD/NAD	AD	NAD	AD/NAD
Spring 2007									
Cl ⁻	1.60	1.51	1.06	1.10	1.07	1.03	0.50	0.44	1.15
NO ₃ ⁻	15.24	11.26	1.35	6.20	9.51	0.65	9.04	1.74	5.19
SO ₄ ²⁻	14.93	13.41	1.11	10.94	9.45	1.16	3.99	3.96	1.01
Na ⁺	0.65	0.46	1.42	0.40	0.26	1.52	0.25	0.20	1.28
NH ₄ ⁺	8.97	8.40	1.07	5.88	6.56	0.90	3.09	1.84	1.68
K ⁺	1.35	1.18	1.15	1.05	0.87	1.20	0.30	0.30	1.00
Mg ²⁺	0.21	0.10	2.23	0.09	0.05	2.07	0.12	0.05	2.37
Ca ²⁺	1.22	0.45	2.74	0.44	0.27	1.63	0.78	0.18	4.40
Spring 2008									
Cl ⁻	0.54	0.82	0.65	0.31	0.68	0.46	0.23	0.15	1.53
NO ₃ ⁻	5.58	8.31	0.67	3.99	7.24	0.55	1.59	1.07	1.48
SO ₄ ²⁻	10.80	9.24	1.17	9.32	8.66	1.08	1.49	0.58	2.57
Na ⁺	0.60	0.58	1.05	0.35	0.39	0.90	0.25	0.18	1.36
NH ₄ ⁺	4.83	6.02	0.80	4.51	5.87	0.77	0.33	0.15	2.24
K ⁺	0.60	0.52	1.16	0.52	0.48	1.07	0.08	0.03	2.44
Mg ²⁺	0.14	0.12	1.17	0.18	0.06	2.90	-0.03	0.06	-0.58
Ca ²⁺	0.95	0.46	2.08	0.28	0.20	1.42	0.67	0.26	2.58
Fall 2008									
Cl ⁻	1.44	1.36	1.06	1.44	1.26	1.14	0.00	0.10	0.00
NO ₃ ⁻	7.32	6.22	1.18	7.00	5.85	1.20	0.32	0.37	0.86
SO ₄ ²⁻	6.42	4.59	1.40	6.41	4.46	1.44	0.01	0.12	0.07
Na ⁺	0.58	0.53	1.10	0.51	0.39	1.32	0.07	0.14	0.52
NH ₄ ⁺	4.60	3.99	1.15	4.64	3.88	1.20	-0.04	0.11	-0.40
K ⁺	0.81	0.53	1.52	0.77	0.48	1.59	0.04	0.05	0.78
Mg ²⁺	0.26	0.12	2.17	0.08	0.04	1.84	0.19	0.08	2.34
Ca ²⁺	0.65	0.25	2.62	0.58	0.21	2.76	0.07	0.04	1.81

^aObtained by subtracting mean concentration of PM_{2.5} from that of PM₁₀ for the same period.

드러진다. 황산염과 함께 암모늄염도 큰 폭으로 증가하였다. Sullivan *et al.* (2007)은 굵은 입자에 황산암모늄이 존재할 수 있는 방법으로, 먼지 위에 흡착된 산성물질에 암모니아가 결합되거나, 황산/질산암모늄 입자의 응결, 먼지 표면에서 황산암모늄이 핵을 형성하여 표면을 코팅하는 경우들을 들었다. 그러나 일부 굵은 입자 이온의 농도가 음인 것에서 볼 수 있는 것과 같이 굵은 입자의 비중이 작기 때문에 양이온이 많은 황사의 영향이 강조되면서 나타난 가공의 현상일 가능성도 있다.

3.3 2차 생성과 바이오매스 연소 영향

앞에서도 언급하였지만 표 1의 시기별 PM_{2.5}/PM₁₀ 비를 보면 2007년 봄철이 0.6으로 다소 낮을 뿐 나

머지 시기는 0.87~0.94로 매우 높다. PM_{2.5}는 주로 인위적 기원이고 연소 배출 1차 오염물질도 포함되나 질량 측면에서는 2차 오염물질의 비중이 크다 (NARSTO, 2004). PM_{2.5}/PM₁₀ 비가 크다는 사실은 PM_{2.5}뿐 아니라 PM₁₀에서도 2차 생성물질의 비중이 크음을 의미한다.

그림 3을 보면 PM_{2.5}가 PM₁₀보다 큰 사례가 적지 않은데, (1) PM_{2.5}/PM₁₀ 비가 1에 근접한 상황에서 (2) PM₁₀과 PM_{2.5} 시료를 별도로 채취하였고, (3) PM₁₀과 PM_{2.5} 채취구의 분리 입경 (cut size), 10 μm 와 2.5 μm 는 각각 해당 크기 이상 입자의 50%가 분리됨을 의미하기 때문이다 (Chow, 1995). 즉, PM_{2.5}라도 2.5 μm 이상 입자의 50%는 통과되고, PM₁₀이라도 10 μm 이하 입자의 50%는 분리되기 때문에 PM₁₀과 PM_{2.5} 시

Table 3. Correlation coefficients between ion concentrations of PM_{2.5}.

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Cl ⁻	1.00							
NO ₃ ⁻	0.31	1.00						
SO ₄ ²⁻	0.15	0.62	1.00					
Na ⁺	0.10	0.02	-0.02	1.00				
NH ₄ ⁺	0.28	0.86	0.92	-0.01	1.00			
K ⁺	0.51	0.64	0.83	0.06	0.82	1.00		
Mg ²⁺	0.04	0.11	0.29	0.19	0.22	0.30	1.00	
Ca ²⁺	0.36	0.30	0.35	0.28	0.33	0.51	0.33	1.00

료를 별도로 채취할 경우, PM₁₀이 PM_{2.5}와 거의 유사하다면, 상황에 따라 PM_{2.5}가 PM₁₀보다 클 수 있다는 것이다. 이와 같은 이유로 미국 내에서도 PM₁₀ 중 PM_{2.5} 비율이 높은 남동부에서는, 1999년 76개 지점의 측정값에서 PM_{2.5}/PM₁₀ 비가 1을 넘는 비율이 10% 이상이었다(USEPA, 2004).

표 3은 측정기간 전체 PM_{2.5} 이온 사이의 상관관계이다. 2차 생성의 영향을 보다 정확히 살펴보기 위하여 PM_{2.5}를 조사하였으나 PM_{2.5}/PM₁₀의 비가 보편적으로 커서 PM₁₀과 PM_{2.5}가 크게 다르지 않기 때문에 표 3의 상관관계는 PM₁₀에서도 거의 유사하다. 표 3을 보면 황산염과 암모늄염 사이의 상관성이 0.92로 가장 크지만 질산염과 암모늄염의 상관성도 0.86으로 못지않다. 황사가 강하여 양이온이 많은 특별한 경우를 제외하면 비휘발성인 황산염뿐 아니라 질산염도 대부분 암모늄과 결합하였기 때문이다. 특히 황산염과 질산염의 농도가 상대적으로 낮은 2008년에는 [NH₄⁺]/([NO₃⁻]+[SO₄²⁻])의 당량비 평균이 1.14에 달하였기 때문에 암모늄염은 종종, 휘발성이 가장 큰 염산염도 중화시킬 만큼 충분하였다.

황산염, 질산염은 암모늄염 다음으로 K⁺와 상관성이 크다. K⁺는 바이오매스 연소의 지표물질이다. 2001년 초 ACE-Asia (Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment)와 TRACE-P (Transport and Chemical Evolution over the Pacific) 측정에서도 오염이 심할 때 유사한 현상이 관찰되었다. Maxwell-Meier *et al.* (2004)은 오염된 기단의 일반 특성으로 보았고 Ma *et al.* (2003)은 중국 도시지역의 바이오 연료 사용을 원인으로 추정하였다. 이번 측정도 시기가 봄과 가을이기 때문에 일부분, 바이오 연료 사용의 영향을 추측할 수 있다.

Cl⁻이 Na⁺보다 K⁺와 상관성이 큰 것도 주목할 만

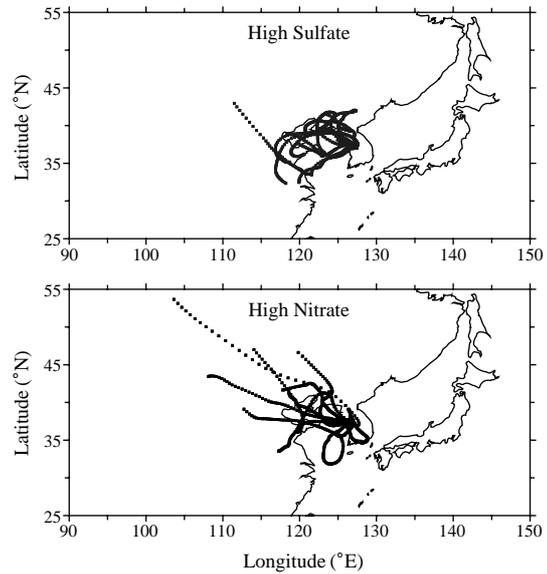


Fig. 4. Backward trajectories on high sulfate and nitrate days. The location of trajectory was shown for three days at 1-h intervals.

하다. 만일 Cl⁻의 기원이 해염이라면 Na⁺와 상관성이 크고, 황산염과 질산염에 의하여 Cl⁻이 치환된다면 Cl⁻의 당량 농도는 Na⁺보다 낮아야 한다(Zhuang *et al.*, 1999). 그러나 이번 측정의 [Cl⁻]/[Na⁺]의 당량비 평균은 2.27로 Na⁺에 비하여 Cl⁻이 2배 이상 많다. 해염 외 Cl⁻의 주요 배출원으로는 바이오매스 연소 혹은 노천 소각이 있다(Watson *et al.*, 1998). 이번 측정에서도 [Cl⁻]/([Na⁺]+[K⁺])의 당량비가 1.01이었는데, Cl⁻이 바이오매스 연소 혹은 노천 소각으로부터 배출됨으로써 나타난 현상으로 보여진다.

황산염과 암모늄염, 질산염과 암모늄염과 달리 황

Table 4. Mean ion concentrations of PM_{2.5} on high sulfate and nitrate days.

	High SO ₄ ²⁻		High NO ₃ ⁻	
	neq/m ³	%	neq/m ³	%
Cl ⁻	37.1	2.7	49.8	4.2
NO ₃ ⁻	160.5	11.6	276.5	23.1
SO ₄ ²⁻	473.2	34.1	249.4	20.8
Na ⁺	14.4	1.0	14.2	1.2
NH ₄ ⁺	640.0	46.1	557.0	46.5
K ⁺	39.6	2.9	30.5	2.5
Mg ²⁺	6.2	0.4	4.7	0.4
Ca ²⁺	17.6	1.3	14.7	1.2
Sum	1388.6	100.0	1196.8	100.0

산염과 질산염의 상관성은 그리 높지 않다. 그러나 황산염과 질산염 모두 화석연료 연소가 주요 배출원이다. 단지, 동북아시아에서 황산화물의 주요 배출원이 석탄 연소이고(Akimoto and Narita, 1994) 중국에서 석탄 사용이 많은데 비하여 차량으로부터는 황산화물의 배출이 적기 때문에 우리나라에서 황산화물은 주로 장거리 이동의 결과로 보는 것이 보통이다(Ghim, 2005).

그림 4에서는 각각 황산염과 질산염이 높은 10일의 역계적 모습이다. 황산염과 질산염의 고농도 특성을 구분하여 살피기 위하여, 황산염은 상위 15일 중 질산염이 함께 높은 5일을 제외한 10일을, 질산염은 상위 12일 중 황산염이 함께 높은 2일을 제외한 10일의 역계적을 비교하였다. 황산염이 높을 때 계적의 길이가 짧아 국지 영향이 큰 듯하나 오염물질 배출이 많은 중국 동해안으로부터 계적이 주로 유입되어 외부 영향을 암시하고 있다.

표 4는 황산염과 질산염이 높은 10일의 평균 이온 조성이다. 황산염이 높은 날의 당량농도 합이 질산염이 높은 날보다 16% 많다. 질산염이 높은 날에는 황산염의 당량 농도가 질산염에 버금가게 높고 염산염의 농도도 황산염이 높은 날보다 높다. 그림 4의 역계적과 함께 본다면, 대기가 정체되어 2차 생성의 영향이 클 때 외부의 영향으로 황산염이 1차로 높고, 정체가 약하여 황산염의 농도가 상대적으로 덜 높을 때 질산염이 상승하는 모습이다.

3. 4 PM_{2.5}/PM₁₀ 비

표 2를 보면 2008년 가을, 황사, 비황사일을 막론

하고 짧은 입자 중 이온 농도가 매우 낮다. 기본적으로 PM_{2.5}/PM₁₀ 비가 0.94에 이를 만큼 높기 때문이다(표 1). 앞 절에서는 이번 측정에서 2차 생성물질의 비중이 컸고 이에 따라 PM_{2.5}/PM₁₀의 비가 높았음을 지적하였다. 이번 측정에서 1차 오염물질의 영향이 특별히 작고 2차 생성의 영향이 특별히 커서 PM_{2.5}/PM₁₀의 비가 높았다는 것이다.

수도권에서 PM₁₀과 PM_{2.5}를 함께 측정한 사례는 의외로 많지 않다. 서울의 측정 결과를 중심으로 PM_{2.5}/PM₁₀ 비를 살펴보면, Ghim and Kim (2004)이 2001년 6월 서울 KIST에서 측정한 결과는 0.88로 이번 연구와 유사한 반면 Y.J. Kim *et al.* (2006)이 2002년 8월부터 2004년 7월까지 서울시립대에서 7차례 측정한 결과는 0.48로 낮다. K.-H. Kim *et al.* (2006)이 2002년 12월 세종대에서 측정한 결과는 0.77이다.

배경지역부터 도로변까지 유럽 30여개 측정소 측정 결과는 도로변이 낮고 도시대기에서 높는데, 평균 0.73, 범위는 0.57~0.83이다(Van Dingenen *et al.*, 2004). 미국은 사막이 많은 남서부가 0.38인데 비하여 중서부 산업지대와 동부는 0.70이다(USEPA, 2004). Van Dingenen *et al.* (2004)은 지역별로 가는 입자와 굵은 입자의 특성이 다르기 때문에 보편적인 PM_{2.5}/PM₁₀ 비는 존재하지 않는다고 하였다. 그러나 이번 측정을 비롯하여 국내에서 보고된 PM_{2.5}/PM₁₀ 비가 차이를 보이는 원인이, 지역이나 시기가 다르기 때문인지 아니면 측정 방법 때문인지 추후 점검이 필요하다.

4. 요약 및 결론

2007년과 2008년 각각, 봄과 가을 약 1달씩 서울의 풍하지역인 한국외국어대학교 용인캠퍼스에서, PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도와 이온 성분의 24시간 평균을 측정하였다. 2007년 가을을 제외하고 매 시기 2차례씩 황사가 발생하였다. 그러나 황사 발생의 효과는 2007년 봄에 두드러졌을 뿐 전체적으로, 2차 생성과 바이오매스 연소의 영향이 지배적이었다.

황사 기간 미세먼지 농도는 황사의 강도에 따라 달랐으나 비황사일에 비하여 굵은 입자의 비율이 상대적으로 높아 PM_{2.5}/PM₁₀ 비가 감소하였고 Ca²⁺가 상승하였다. 황사와 함께 다량의 굵은 입자 양이온이

유입되면서 질산염이 PM_{2.5}로부터 굵은 입자로 이동하였고 2008년 봄에는 굵은 입자에서 황산암모늄도 증가하였다. 2008년 가을에는 굵은 입자 절대량이 작아 양이온 증가에 따른 이온 조성 변화는 구분되지 않았다.

측정기간 전반적으로 풍부한 암모늄염은 황산염뿐 아니라 질산염을 충분히 중화시켰다. K⁺와 2차 생성 이온들의 상관성이 높아 2차 생성이 바이오매스 연소와 밀접함을 보여주었다. 황산염과 질산염의 상관성은 그리 높지 않았는데, 대기가 정체될 때 황산염이 크게 높는데 비하여, 질산염은 정체가 상대적으로 약하고 황산염의 농도가 낮을 때 높아지는 모습이었다. Cl⁻는 Na⁺보다 K⁺와 상관성이 높았으며 해염뿐 아니라 바이오매스 연소 혹은 노천소각이 주요 기원이었다.

이번 연구에서는 강한 황사일이 포함된 2007년 봄에 PM_{2.5}/PM₁₀ 비가 평균 0.6이었을 뿐 다른 시기에는 0.89~0.94로 높았다. PM_{2.5}/PM₁₀ 비는 다양한 요인에 의하여 변할 수 있기 때문에 다른 지역이나 다른 시기의 측정과 비교가 쉽지 않다. 그러나 우리나라의 경우 서울의 측정 결과만을 살펴보아도 측정팀에 따라 차이가 너무 크다. 원인을 밝히기 위한 노력이 필요하다.

감사의 글

이 연구는 국립환경과학원의 황사 연구, 한국외국어대학교 교내 학술연구, 경기지역환경기술개발센터 지원 연구의 일환으로 수행되었습니다.

참고 문헌

Akimoto, H. and H. Narita (1994) Distribution of SO₂, NO_x and CO₂ emissions from fuel combustion and industrial activities in Asia with 1° × 1° resolution, Atmospheric Environment, 28, 213-225.

Baik, N.-J., T.-O. Kim, S.-J. Kim, Y.P. Kim, and K.-C. Moon (1994) Measurement and analysis of visibility and the characteristics of particles during the fall, 1993 in Seoul, J. Korean Air Poll. Control Assoc., 10, 32-40. (in Korean with English abstract)

Choi, J.C., M. Lee, Y. Chun, J. Kim, and S. Oh (2001) Chem-

ical composition and source signature of spring aerosol in Seoul, Korea, J. Geophys. Res., 106, 18,067-18,074.

Chow, J.C. (1995) Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, J. Air Waste Manage. Assoc., 45, 320-382.

Chun, M.-Y. and H.-K. Kim (1995) Concentration of particulate nitrate classified by formation mechanism in Seoul ambient air, J. Korean Air Poll. Control Assoc., 11, 37-44. (in Korean with English abstract)

Ghim, Y.S. (2005) Issues and tasks for air quality management in the greater Seoul area, J. Environ. Policy, 4(1), 1-19. (in Korean with English abstract)

Ghim, Y.S. and J.Y. Kim (2004) Variations of NMHC and fine particles in Seoul in June 2001, Korean J. Atmos. Environ., 20, 87-97. (in Korean with English abstract)

Ghim, Y.S., K. Jung, and M.H. Kang (2009) Temporal and spatial variations in fine particles in the Seoul metropolitan area between 2002 and 2008, 7th JSAE-KOSAE Joint Symposium, September 17, Yokohama, Japan.

Ghim, Y.S., Y.J. Kim, and J.Y. Kim (2001) Influences of air trajectories on the variations of carbon monoxide in major cities in Korea for the year of 1999, Korean J. Atmos. Environ., 17, 451-461. (in Korean with English abstract)

Han, J., M. Lee, and Y.S. Ghim (2008) Cluster analysis of PM₁₀ concentrations from urban air monitoring network in Korea during 2000 to 2005, Korean J. Atmos. Environ., 24, 300-309. (in Korean with English abstract)

Han, J.-S., B.-G. Kim, and S.-D. Kim (1996) Chemical composition of fine aerosol associated with visibility degradation in Seoul metropolitan area in 1994, J. Korean Air Poll. Control Assoc., 12, 377-387. (in Korean with English abstract)

Kang, B.-W. and H.S. Lee (2002) A study on the volatilization of particulate nitrate (NO₃⁻) during fine particle (PM_{2.5}) measurement, Korean J. Atmos. Environ., 18, 297-303. (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, Atmospheric Environment, 38, 4749-4760.

Kim, H.-S., J.-B. Huh, P.K. Hopke, T.M. Holsen, and S.-M. Yi

- (2007) Characteristics of the major chemical constituents of PM_{2.5} and smog events in Seoul, Korea in 2003 and 2004, *Atmospheric Environment*, 41, 6762-6770.
- Kim, J.Y. and Y.P. Kim (2007) Quantification of sampling artifacts in PM_{2.5} inorganic ion species using Teflon filter, *Korean J. Atmos. Environ.*, 23, 74-83. (in Korean with English abstract)
- Kim, K.-H., V.K. Mishra, C.-H. Kang, K.C. Choi, Y.J. Kim, and D.S. Kim (2006) The ionic compositions of fine and coarse particle fractions in the two urban areas of Korea, *J. Environ. Manage.*, 78, 170-182.
- Kim, S.-W., S.-C. Yoon, and J. Kim (2008) Columnar Asian dust particle properties observed by sun/sky radiometers from 2000 to 2006 in Korea, *Atmospheric Environment*, 42, 492-504.
- Kim, Y.J., K.W. Kim, S.D. Kim, B.K. Lee, and J.S. Han (2006) Fine particulate matter characteristics and its impact on visibility impairment at two urban sites in Korea: Seoul and Incheon, *Atmospheric Environment*, 40, S593-S605.
- Krueger, B.J., V.H. Grassian, A. Laskin, and J.P. Cowin (2003) The transformation of solid atmospheric particles into liquid droplets through heterogeneous chemistry: laboratory insights into the processing of calcium containing mineral dust aerosol in the troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 30, doi:10.1029/2002GL016563.
- Lee, B.K., Y.H. Kim, J.Y. Ha, and D.S. Lee (2005) Development of an automated and continuous analysis system for PM_{2.5} and chemical characterization of the PM_{2.5} in the atmosphere at Seoul, *Korean J. Atmos. Environ.*, 21, 439-458. (in Korean with English abstract)
- Lee, H.-W., T.-J. Lee, and D.-S. Kim (2009) Identifying ambient PM_{2.5} sources and estimating their contributions by using PMF: Separation of gasoline and diesel automobile sources by analyzing ECs and OCs, *Korean J. Atmos. Environ.*, 25, 75-89. (in Korean with English abstract)
- Lee, S., Y.S. Ghim, Y.P. Kim, and J.Y. Kim (2006) Estimation of seasonal variation of particulate nitrate and sensitivity to the emission changes in the greater Seoul area, *Atmospheric Environment*, 40, 3724-3736.
- Lee, T., X.-Y. Yu, B. Ayres, S.M. Kreidenweis, W.C. Malm, and J.L. Collett, Jr. (2008) Observations of fine and coarse particle nitrate at several rural locations in the United States, *Atmospheric Environment*, 42, 2720-2732.
- Ma, Y., R.J. Weber, Y.-N. Lee, D.A. Orsini, K. Maxwell-Meier, D.C. Thornton, A.R. Bandy, A.D. Clarke, D.R. Blake, G.W. Sachse, H.E. Fuelberg, C.M. Kiley, J.-H. Woo, D.G. Streets, and G.R. Carmichael (2003) Characteristics and influence of biomass on the fine-particle ionic composition measured in Asian outflow during the Transport and Chemical Evolution Over the Pacific (TRACE-P) experiment, *J. Geophys. Res.*, 108(D21), 8816, doi:10.1029/2002JD003128.
- Maxwell-Meier, K., R. Weber, C. Song, D. Orsini, Y. Ma, G.R. Carmichael, and D.G. Streets (2004) Inorganic composition of fine particles in mixed mineral dust-pollution plumes observed from airborne measurements during ACE-Asia, *J. Geophys. Res.*, 109, D19S07, doi:10.1029/2003JD004464.
- NARSTO (2004) Particulate Matter Assessment for Policy Makers: A NARSTO Assessment, Edited by P. McMurry, M. Shepherd, and J. Vickery, Cambridge University Press, Cambridge, England, <http://www.narsto.org/section.src?SID=6>.
- Ooki, A. and M. Uematsu (2005), Chemical interactions between mineral dust particles and acid gases during Asian dust events, *J. Geophys. Res.*, 110, D03201, doi:10.1029/2004JD004737.
- Seinfeld, J.H. and S. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution and Climate Change*, Wiley Interscience, New York, NY.
- Sohn, D.-H. and M.-Y. Heo (1986) Concentration and size distribution of atmospheric particulate matters, chloride, nitrate, and sulfate salts in urban air, *J. Korean Air Poll. Control Assoc.*, 2(3), 27-33. (in Korean with English abstract)
- Sullivan, R.C., S.A. Guazzotti, D.A. Sodeman, and K.A. Prather (2007) Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust, *Atmospheric Chem. Phys.*, 7, 1213-1236.
- USEPA (US Environmental Protection Agency) (2004) *Air Quality Criteria for Particulate Matter*, EPA/600/P-99/002aF, Research Triangle Park, NC.
- Van Dingenen, R., F. Raes, J.-P. Putaud, U. Baltensperger, A. Charron, M.-C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, H.-C. Hansson, R.M. Harrison, C. Hüglin, A.M. Jones, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, F. Palmgren, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, H. ten Brink, P. Tunved, K. Tørseth, B. Wehner, E. Weingartner, A. Wiedensohler, and P. Wählin (2004) A European aerosol phenomenology-2: physical cha-

- racteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment*, 38, 2561-2577.
- Virkkula, A., K. Teinilä, R. Hillamo, V.-M. Kerminen, S. Saarikoski, M. Aurela, I. K. Koponen, and M. Kulmala (2006) Chemical size distributions of boundary layer aerosol over the Atlantic Ocean and at an Antarctic site, *J. Geophys. Res.*, 111, D05306, doi:10.1029/2004JD004958.
- Watson, J.G., N.F. Robinson, E.M. Fujita, J.C. Chow, T.G. Pace, C. Lewis, and T. Coulter (1998) CMB8 Applications and Validation Protocol for PM_{2.5} and VOCs, Document No. 1808.2D1, Desert Research Institute, Reno, NV.
- Zhuang, H., C.K. Chan, M. Fang, and A.S. Wexler (1999) Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles, *Atmospheric Environment*, 33, 4223-4233.