

태안과 강릉지역 여름철 PM₁₀의 수용성 성분 특성

Characteristic of Water-soluble Components of PM₁₀ at Taeon and Gangneung Sites in Summer Season

박 승 식* · 고 재 민 · 정 창 훈¹⁾

전남대학교 환경공학과, ¹⁾경인여자대학교 보건관리과

(2010년 12월 16일 접수, 2011년 1월 12일 수정, 2011년 5월 30일 채택)

Seung Shik Park*, Jae-Min Ko and Chang Hoon Chung¹⁾

Department of Environmental Engineering, Chonnam National University

¹⁾Department of Health Management, Kyungin Women's College

(Received 16 December 2010, revised 12 January 2011, accepted 30 May 2011)

Abstract

PM₁₀ measurements were made at two coastal sites, i.e., Taeon and Gangneung, for summer to examine the characterization of water-soluble organic carbon (WSOC) and inorganic ionic species, and to investigate their difference between the sites. The fractions of three major inorganic water-soluble components (NO₃⁻, SO₄²⁻, and NH₄⁺) at Taeon and Gangneung sites were 30.6% (16.2~62.0%) and 25.6% (13.0~52.5%) of the PM₁₀, respectively. SO₄²⁻ is the most dominant species of water-soluble ions at both sites, accounting for up to 20.5% (9.1~44.9%) and 16.3% (5.5~34.2%) of their respective PM₁₀ mass concentrations. Using the paired T-test, PM₁₀ (p<0.01), NO₃⁻ (p<0.05), SO₄²⁻ (p<0.01), NH₄⁺ (p<0.001), and WSOC (p<0.05) concentrations exhibited strong fluctuations on a daily basis between Taeon and Gangneung sites. Relationship between the concentrations of SO_x (SO₄²⁻+SO₂) and CO indicates that the slopes of SO_x/CO were 0.007 and 0.019 in the Taeon and Gangneung sites, respectively. The smaller SO_x/CO slope in the Taeon site could be related to the aged air with wet scavenging of SO_x during transport. The correlation between the concentrations of CO and WSOC suggests that WSOC observed in the Gangneung (R²=0.82) be transported from combustion-related sources, while the WSOC at the Taeon site could be formed through atmospheric processing of primary volatile organic species during transport.

Key words : PM₁₀, Water-soluble ionic species, Water-soluble organic carbon, Coastal sites

1. 서 론

대기 중 에어로졸 입자들은 무기 및 유기 화합물들 (예를 들어, 황산염, 질산염, 암모늄, 탄소성분, 원소성

분 등)의 복잡한 혼합물들로 구성되어 있다. 이와 같은 대기 에어로졸 입자들은 빛을 산란하고 흡수하여 시정을 감소시키거나 복사강제력 (radiative forcing)에 영향을 미치며 구름 응결핵으로 작용함으로써 알베도와 구름의 수명에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 (Ramanathan *et al.*, 2001). 또한, 대기 에어로졸은 독성 및 영양소 물질에 대한 이동의 전달수단이며,

*Corresponding author.

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

인체의 호흡기 및 심장혈관 질환을 유발하여 사망률을 증가시키는 것으로 확인되었다(Pope, 2000; Samet *et al.*, 2000). 유기탄소입자의 상당한 분율을 차지하고 있는 수용성 유기탄소(water-soluble organic carbon, WSOC) 성분은 오염원을 통하여 대기 중에 직접 배출되는 1차 오염원과 대기 중 탄화수소 화합물의 화학반응을 통하여 생성된 2차 오염원의 혼합물로 이루어져 있다(Saxena and Hildmann, 1996). 도심지역에서 WSOC 입자의 주요 오염원은 2차 유기탄소 에어로졸로 알려져 있다(Kondo *et al.*, 2007; Miyazaki *et al.*, 2006). 1차 배출오염원이 없는 배경 또는 청정지역에서 WSOC 입자는 휘발성 유기탄소화합물의 광화학반응을 통해 생성된 2차 유기에어로졸뿐만 아니라 1차 유기탄소성분의 숙성과정을 통해 생성된 물질들로 이루어져 있다(Fuzz *et al.*, 2006). 대기 중 WSOC 화합물은 대기 입자의 흡습성과 구름 응결핵으로써 작용하는 성질에 영향을 주는 하나의 요인이 될 수 있다(Saxena *et al.*, 1995).

한반도는 서해, 남해 및 동해에 의해 둘러싸여 있지만, 각 해안지역 주변의 대기질 및 배출오염원 특성은 상당한 차이를 보인다(<http://airemiss.nier.go.kr/main.jsp>). 주변 인근지역에 인위적 배출 오염원이 없는 서해안 지역은 한반도 내륙에서 배출된 대기오염물질 또는 중국 오염지역으로부터 유입되는 장거리 이동 오염물질에 의하여 PM_{10} (또는 $PM_{2.5}$)의 고농도 현상이 빈번하게 관측되고 있다. 이와 같은 지리적 특성으로 인하여 서해안 지역은 배경농도지역 또는 중국으로부터의 장거리 이동오염물질의 관측을 위한 장소로 활용되고 있다(He *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2002). 특히 해안지역에 설치된 대기오염 측정망의 PM_{10} 농도는 해수의 물리적 현상에 따른 대기 중으로 유입되는 해염입자에 의하여 영향을 많이 받으며, 공기가 해양으로부터 내륙지역으로 이동함에 따라 PM_{10} 농도에 미치는 해염입자의 기여율은 점차 감소한다(Chow *et al.*, 1996). 해안지역 대기입자들 내 어떤 이온성분들의 높은 농도는 대기에서 바다로의 이온성분의 침적 플럭스를 향상시킬 뿐만 아니라, 해양을 경유하여 멀리 떨어진 내륙지역의 대기 조성에 영향을 준다(Yang *et al.*, 1996). 게다가, 고농도의 이온성분들은 대기질과 인간의 건강에 심각하게 영향을 미치며, 황산염, 질산염 및 암모늄염은 대기 중 2차 입자들 중 가장 흔한 성분들이다(Park *et al.*, 2010; Won

et al., 2010; He *et al.*, 2003; Hu *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2002, 2001; Kim *et al.*, 2000, 1998; Chow *et al.*, 1996). 이 입자들은 보통 대기 중에 직접 배출된 SO_2 , NO_x 및 NH_3 기체에서 입자로의 변환과정을 통하여 생성된다. 동해안 지역과 같은 연안 도시지역 대기질은 해염성분과 함께 도심지역의 활동을 통하여 배출되는 대기오염물질에 의해서도 영향을 받을 수 있다.

서해안에 위치한 파도리와 동해안 강릉시의 경우 국지적 배출오염원 특성, 기상조건, 외부 유입 장거리 이동 오염물질 등에 의한 영향이 서로 다르기 때문에 PM_{10} 조성의 차이가 보일 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 이를 확인하기 위하여 배출 오염원 특성이 다른 태안군 파도리와 강릉시 옥천동 두 해안지역에서 PM_{10} 을 측정하여 미세입자의 이온 및 유기탄소성분의 조성 차이를 조사하였다. 또한 해염입자가 해안지역에서 측정된 PM_{10} 농도에 미치는 영향을 상호 비교하였다. 그리고 이러한 연구를 통해 두 지역 PM_{10} 의 오염특성을 규명하고, 두 지역의 미세먼지 저감대책 수립에 필요한 기초자료를 확보하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1 PM_{10} 측정 및 기상조건

PM_{10} 측정은 서해안 지역과 동해안 인접 도시 내륙지역에서 수행하였다. 해안에서 인접한 두 측정지점의 선정은 해안지역 PM_{10} 의 현황을 조사하고 해양으로부터 유입되는 해염입자가 해안지점의 PM_{10} 농도에 미치는 영향을 조사하기 위함이다. 서해안 태안지점은 한국환경공단에서 관리하고 있는 국가배경, 산성강하물 측정망에서 2009년 7월 25일~9월 3일까지 측정하였으며 해안에서 약 200m 떨어져 있어 직접적으로 해염입자의 영향을 받을 수 있는 위치이다. 그리고 측정소 주변에는 관광객을 위한 소규모의 민박시설 및 상업시설들이 존재하지만 거의 국지적인 오염원이 없는 지역으로 볼 수 있으며 중국 등으로부터 장거리 이동되어 유입되는 오염물질을 모니터링하기 위한 최적의 장소이다. 동해안 강릉지역의 측정은 해안가로부터 서쪽으로 약 4.5km 떨어진 도심지역 내에 위치한 강릉시 옥천동 주민센터(환경부 대기오염측정소) 2층 옥상에서 이루어졌다. 강릉지역 측정은 2009년 7월 24일~8월 24일까지 수행하였다.

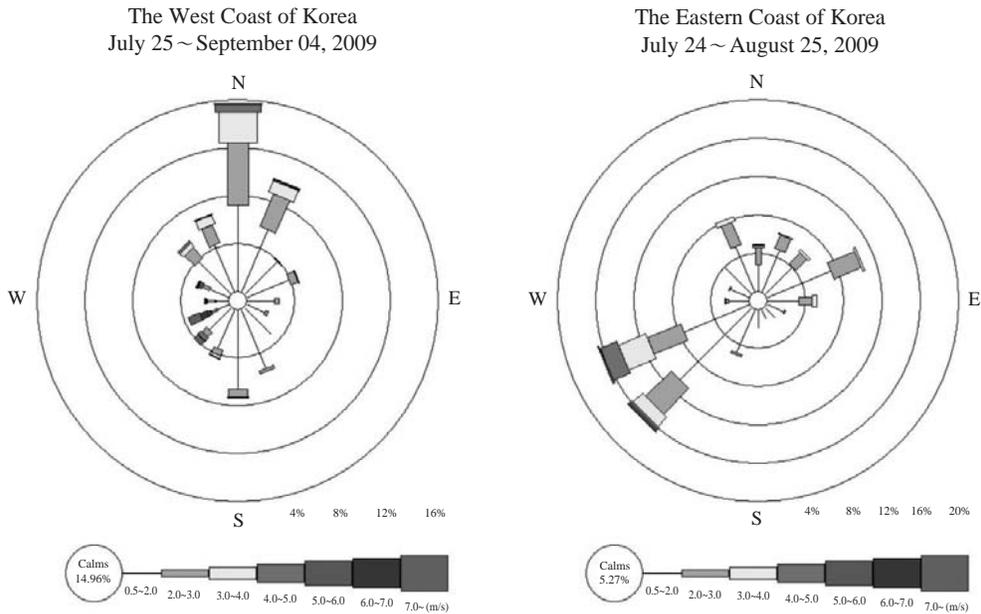


Fig. 1. Wind rose plots observed at the Taean and Gangneung sites.

이 지점은 자연적(해양입자) 및 인위적 오염원 혼합물의 복합적인 대기질 양상을 보이는 장소이며 주민센터 바로 앞에는 편도 1차선 도로가 위치하고 있다.

PM₁₀ 시료는 모두 오전 9시부터 익일 9시까지 24시간 단위로 채취하였다. 태안지역은 PM₁₀ 자동샘플러((주)에이피엠엔지니어링, PMS-103, 한국)를 사용하여 채취하였으며, 강릉지역은 PM₁₀ 임팩터(R&P, PM₁₀ inlet 57-00596, USA)에 의하여 수동으로 이루어졌다. 태안지점의 경우 측정기간 중 8월 12일~8월 21일 사이에 PM₁₀ 자동 샘플러의 고장으로 인하여 시료채취가 이루어지지 않았다. 태안 및 강릉지역에서 채취된 PM₁₀ 시료의 전체 수는 각각 28, 30개였다. 두 지점에서 입자채취를 위하여 47 mm 직경의 테플론 필터(Pall Co., Zeffluor™ PTFE 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하였으며 채취된 PM₁₀ 시료들은 질량농도와 수용성 성분(유기탄소 및 무기이온성분)을 분석하는 데 사용하였다. 강릉지점에서는 시료채취 전 유량계를 “DryCal” 1차 표준 유량교정기에 의하여 교정하였으며, 측정기간 중에는 일주일 간격으로 “DryCal”로 유량교정을 실시하여 대기시료를 채취하였다. 본 연구에서는 샘플링 중 채취된 입자로부터 발생하는 질산염 입자의 휘발에 의한 손실(NH₄NO₃ ⇌ NH_{3(g)} + HNO_{3(g)})

은 보정하지 않았기 때문에 측정된 질산염 입자의 농도는 실제값보다 낮게 평가되었을 것으로 판단한다. 그리고 측정 중 반-휘발성 유기물질에 의한 OC입자의 positive artifact를 보정하지 않았기 때문에 각 지점에서 측정된 WSOC 입자의 농도는 실제보다 높게 평가되었을 것이다.

측정기간 중 태안 측정소의 경우, 풍향은 북풍(해안 유입), 일평균 풍속은 0.6~7.4 m/s로 측정일 중 약 82%가 2.0 m/s 이하의 풍속을 나타내었다. 강릉 측정소의 풍향은 낮에는 북동풍(해안 유입), 밤에는 남서풍(도심내륙 유입)을 유지하였다. 그리고 일평균 풍속은 0.8~3.6 m/s로 비교적 낮은 수준을 보였으며, 측정일 중의 80% (24일)가 2.0 m/s 이하였다(그림 1).

2.2 PM₁₀ 질량농도 및 수용성 성분분석

2.2.1 PM₁₀의 질량농도측정

각 측정지점의 PM₁₀ 질량농도는 시료채취 전 · 후 테플론 필터의 무게를 마이크로밸런스(Satorius CP2P-F)로 두 번씩 칭량한 후 평균값을 공기부피로 나누어 결정하였다. 필터의 무게를 측정하기 전 · 후에 약 24시간 동안 항온 · 항습조건(상대습도 40 ± 5%, 온도 20 ± 3°C)에서 평형을 유지하였다.

Table 1. Concentration summary of PM₁₀ and its water-soluble components. (unit: µg/m³)

Item	Taean		Gangneung	
	Average	Range	Average	Range
PM ₁₀	24.7±6.6	13.6~38.9	23.4±11.0	10.4~60.9
WSOC	1.90±0.86	0.52~4.18	1.61±0.76	0.53~3.70
Cl ⁻	0.42±0.97	0.01~4.95	0.23±0.31	0.02~1.39
NO ₃ ⁻	0.86±0.58	0.12~2.20	1.18±0.63	0.33~3.43
SO ₄ ²⁻	5.27±3.62	1.42~14.45	4.29±4.17	0.99~20.79
Na ⁺	0.82±1.01	0.14~4.25	0.40±0.19	0.13~0.98
NH ₄ ⁺	1.66±1.13	0.37~4.65	1.22±1.57	0.10~7.75
K ⁺	0.17±0.09	0.06~0.34	0.14±0.19	0.04~0.39
Ca ²⁺	0.20±0.15	0.01~0.57	0.59±0.23	0.17~0.99
Mg ²⁺	0.15±0.14	0.04~0.60	0.09±0.04	0.01~0.20
nss SO ₄ ²⁻	5.06±3.55	1.33~14.16	4.19±4.17	0.90~20.68
nss Cl ⁻	-1.06±1.09	-4.55~0.22	-0.48±0.20	-0.85~0.12
nss K ⁺	0.14±0.08	0.03~0.29	0.12±0.09	0.03~0.38
nss Ca ²⁺	0.17±0.13	0.00~0.51	0.57±0.23	0.16~0.98
nss Mg ²⁺	0.05±0.04	0.00~0.15	0.04±0.04	-0.03~0.17

2.2.2 이온성분 및 수용성 유기탄소(WSOC) 분석

PM₁₀ 시료의 수용성 이온성분은 30mL의 초순수를 사용하여 용출하였고, 초음파 용해장치를 사용하여 60분간 용출한 후 0.45 µm PTFE 필터 (Advantec, Japan)로 여과하였다. 그리고 여액을 이온크로마토그래피법 (Metrohm AG, 861 Advanced Compact IC, Switzerland)으로 8종의 이온성분(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)을 분석하였다. 채취시료의 약 10%의 공 시료를 분석하여 실제시료 분석결과에 공 시료의 배경농도를 보정하였다. 공 시료의 분석결과와 24시간 동안 채취한 공기부피를 이용하여 평가한 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 성분들의 검출한계는 각각 0.01, 0.02, 0.08, 0.04, 0.07, 0.03, 0.12, 0.02 µg/m³이었다.

WSOC의 분석은 이온성분을 분석하고 남은 추출액을 사용하여 TOC (total organic carbon, Sievers 5310C, USA) 분석기에 의해 정량화하였다. 이온성분과 동일하게 WSOC의 실제농도를 계산하기 위하여 공 시료의 배경농도를 보정하였으며, 평가한 WSOC 성분의 검출한계는 0.30 µg C/m³이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PM₁₀ 질량농도 및 화학적 성분의

일반적 특성

표 1은 측정기간 중 얻은 두 지역(태안과 강릉)

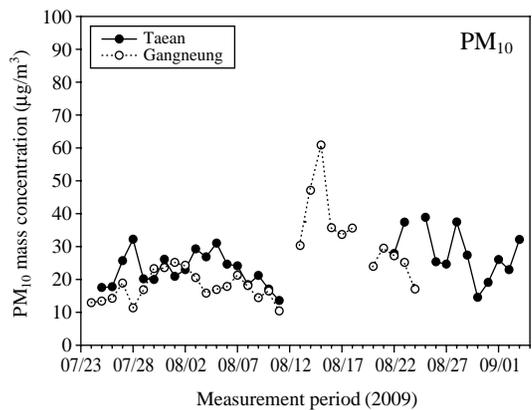


Fig. 2. Temporal profiles of PM₁₀ concentration at two sites.

PM₁₀의 질량농도와 수용성(무기+유기) 성분의 농도를 요약하여 나타낸 것이다. 또한 Na⁺ 농도와 해수의 조성을 기준(Pytkowicz and Kester, 1971)으로 비 해염(non-sea-salt, nss) 성분들의 양을 계산하여 표 1에 포함시켰다. 그림 2는 측정기간 중 두 지점의 PM₁₀ 질량농도의 시간별 거동추이를 나타낸다. 태안과 강릉 지역의 경우 24시간 평균 PM₁₀ 질량농도는 각각 24.7 µg/m³ (13.6~38.9), 23.4 µg/m³ (10.4~60.9)이었다. 태안지점에서 PM₁₀ 최고농도가 강릉지점에 비하여 낮은 이유는 강릉지역에서 최고농도를 보인 8월 15일에 태안지역은 측정 장비의 고장으로 인하여 측

정이 이루어지지 않았기 때문이다. “T-test” 결과에 의하면 두 지역의 일별 PM₁₀ 농도의 거동추이는 통계적으로 뚜렷한 차이 (p<0.01, r=0.54)를 보여주었다. 이것은 아마도 PM₁₀의 상당한 양을 차지하고 있는 2차 이온성분들(Σ2차 이온성분들; 태안지점: 30.6%, 강릉지점: 25.6%)과 탄소성분들에 대한 두 지역의 거동차이에 의하여 나타난 결과로 사료된다. 이에 대한 원인은 3.2절과 3.5절에서 자세히 설명된다.

3.2 PM₁₀의 주요이온성분 특성

그림 3은 두 지역 PM₁₀ 중 NH₄⁺성분의 측정치와 예측치(2[SO₄²⁻]+[NO₃⁻]) 사이의 이온수지를 나타낸다. 이들 성분 사이의 전하수지식의 비교는 H₂SO₄와

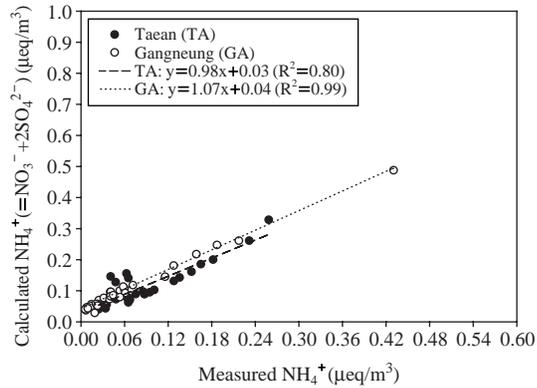


Fig. 3. Charge balance between measured and predicted NH₄⁺.

HNO₃을 중화시키는 데 필요한 NH₃의 배출원 강도를 이해하는 데 도움이 된다(Fischer *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2001). 그림 3의 NH₄⁺ 측정농도(µeq/m³)와 예측농도 사이의 회귀 적합도에 의하면 태안지점은 예측값이 측정값에 비하여 약 2% 낮았다. 이것은 H₂SO₄ 뿐만 아니라 HNO₃도 거의 완전하게 중화시키는 데 필요한 NH₃가 있음을 의미한다. 이 결과로부터 태안지점의 NH₄⁺성분을 함유하는 PM₁₀은 (NH₄)₂SO₄와 NH₄NO₃의 형태로 존재했을 것으로 판단된다. 반면에, 강릉지점의 경우에는 NH₄⁺ 예측농도가 측정농도에 비해 약 7% 높게 평가되어 측정된 PM₁₀은 거의 산성성질을 갖고 있는 것으로 판단할 수 있다. 즉 H₂SO₄와 HNO₃을 완전 중화시키는 데 필요한 NH₃가 강릉 측정지점 주변에 충분하게 존재하지 않음을 의미한다.

PM₁₀ 농도 중 NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺ 성분들의 농도는 태안지점의 경우 평균적으로 3.5% (0.4~7.0), 20.5% (9.1~44.9) 및 6.6% (2.7~15.7), 강릉지점의 경우 5.2% (1.7~10.0), 16.3% (5.5~34.2) 및 4.2% (0.6~12.7)를 차지하였다. PM₁₀에 대한 2차 생성 이온성분(NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺)들의 전체 평균 기여도는 태안, 강릉지점의 경우 각각 30.6% (16.2~62.0), 25.6% (13.0~52.5)로 조사되었다. 본 연구의 두 측정지점에서 PM₁₀ 중 NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺의 평균농도는 과거 해안지역(인천 덕적도, 제주 고산, 강화도)(NIER, 2007; Ha *et al.*, 2004; Han *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 1998)에서 얻어진 농도 값들과 비슷하거나 낮게

Table 2. Comparison of water-soluble ionic species composition in PM₁₀ observed at domestic coastal regions.

Site	Sampling period	PM ₁₀	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻ /Na ⁺	References
Gosan, Jeju	'97.09	23.6	0.59	0.26	0.64	7.33	2.57	0.27	0.08	0.09	0.44	Lee <i>et al.</i> (1998)
	'97.12	18.3	0.17	0.55	0.70	5.73	1.65	0.24	0.03	0.07	3.24	
Gosan, Jeju	'97.12	18.3	0.17	0.55	0.70	5.73	1.65	0.24	0.03	0.07	3.24	Lee <i>et al.</i> (1998)
Gosan, Jeju	'02.08~09	28.3	1.79	2.04	2.60	4.98	2.01	0.31	0.11	0.11	1.14	Han <i>et al.</i> (2003)
Kangwha Island	'01.04	—	NA	0.61	4.01	8.08	7.22	1.71	0.42	3.69	—	Ha <i>et al.</i> (2004)
	'02.03~04	—	0.30	0.79	6.57	6.14	4.30	0.21	0.11	0.52	2.63	
	'03.04~05	—	0.46	0.51	7.76	5.53	3.62	0.33	0.10	0.54	1.11	
Gosan, Jeju	'01.04	—	0.75	0.49	1.88	7.57	1.94	0.47	0.17	1.14	0.65	Ha <i>et al.</i> (2004)
	'02.03~04	—	0.54	0.50	1.51	2.42	0.89	0.09	0.06	0.21	0.93	
	'03.04~05	—	0.32	0.28	1.57	3.89	1.52	0.07	0.05	0.18	3.13	
Duckjeok-do	'05.10.15~'07.10.24	32.4	0.36	0.24	2.42	6.02	2.55	0.36	0.09	0.34	0.67	NIER (2007)
Gosan, Jeju	'05.10.15~'07.10.24	22.3	0.41	0.28	1.44	5.79	2.25	0.26	0.07	0.23	0.68	

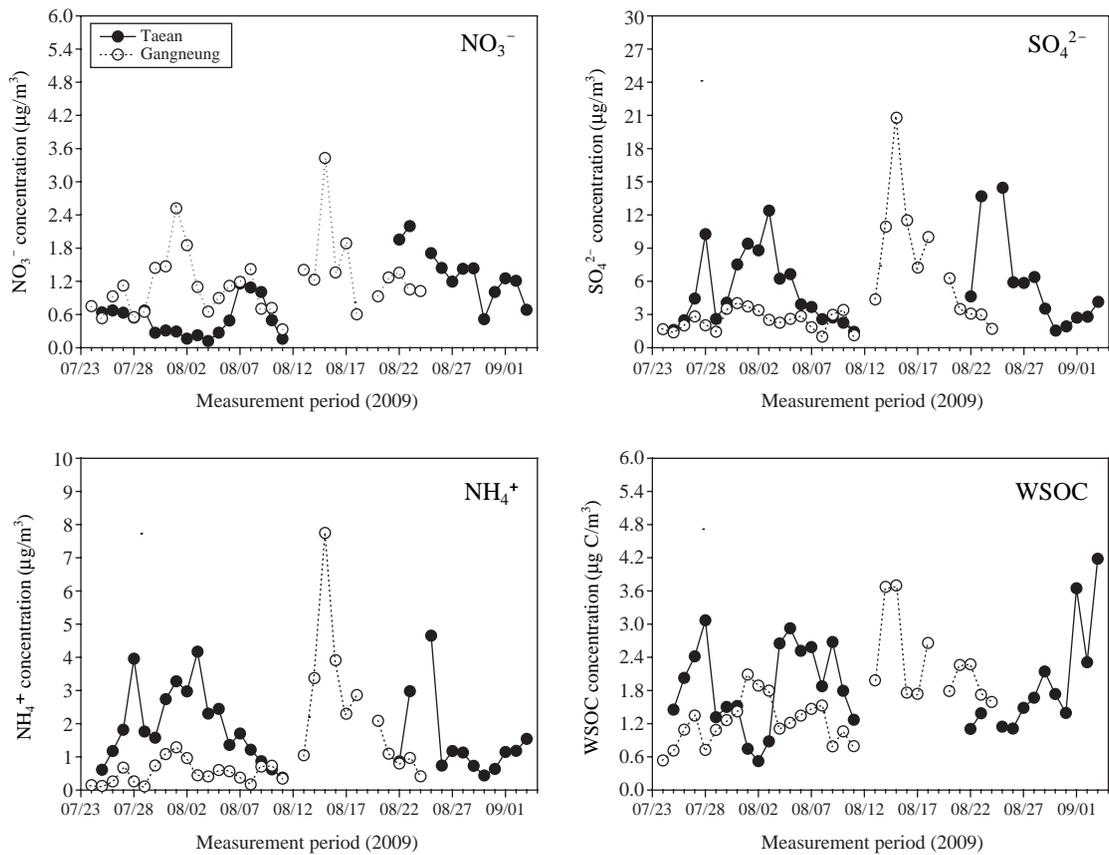


Fig. 4. Temporal variations of NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , and WSOC concentrations at two sites.

조사되었다(표 2). 강릉지역(내륙+해안)에서 측정된 PM_{10} 의 2차 생성 이온성분들의 전체 기여율은 과거의 다른 해역지역에서 얻어진 기여율에 비해 약 10~15% 낮게 평가되었다(표 2). 이것은 아마도 강릉 측정지점 주변에 1차적인 인위적 배출 오염원들이 산재해 있어 이 오염원들이 PM_{10} 농도에 대해 상당한 영향을 미쳤기 때문으로 사료된다. 각 지점에서 측정된 2차 이온성분(NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+) 농도의 시간별 거동추이(그림 4)의 차이를 조사하기 위하여 “T-test”를 수행하였다. NO_3^- 입자는 태안과 강릉지역에서는 통계적으로 확실한 시간별 거동차이($p < 0.05$, $r = 0.00$)를 보여주었다. 두 지점에서 SO_4^{2-} ($p < 0.01$, $r = 0.46$)와 NH_4^+ 입자($p < 0.001$, $r = 0.48$) 역시 확실한 거동차이를 보여주었다. “T-test”를 통하여 확인된 태안과 강릉지점의 NO_3^- , SO_4^{2-} 및 NH_4^+ 농도의 뚜렷

한 시간별 거동특성의 차이는 두 해안지점 주변의 대기오염물질의 인위적 배출량(2007년 환경부 배출원 자료; <http://airemiss.nier.go.kr/main.jsp>), 유입되는 기단의 기원과 경로, 대기조건 등의 차이에 기인된 것으로 판단된다. 이와 같은 원인을 뒷받침하기 위한 방법으로서 공기 역학적 HYSPLIT모델(<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>)을 활용하여 태안과 강릉 측정지점으로 유입되는 기단의 경로를 분석하였다. 유입되는 기단의 경로를 파악하기 위하여 세 높이(500, 1,000 및 1,500 m AGL)에 대해 4일간의 역학적 분석을 수행하였다. 공기 역학적 해석결과에 의하면 태안지점은 총 28일의 측정기간 중에서 43% (12회, “A” 유형)는 해양(동해 또는 태평양)에서 발생한 기단이 내륙지역(남쪽, 중부 및 수도권)을 경유하여 유입되었고, 25% (7회, “B” 유형)는 해양(서해

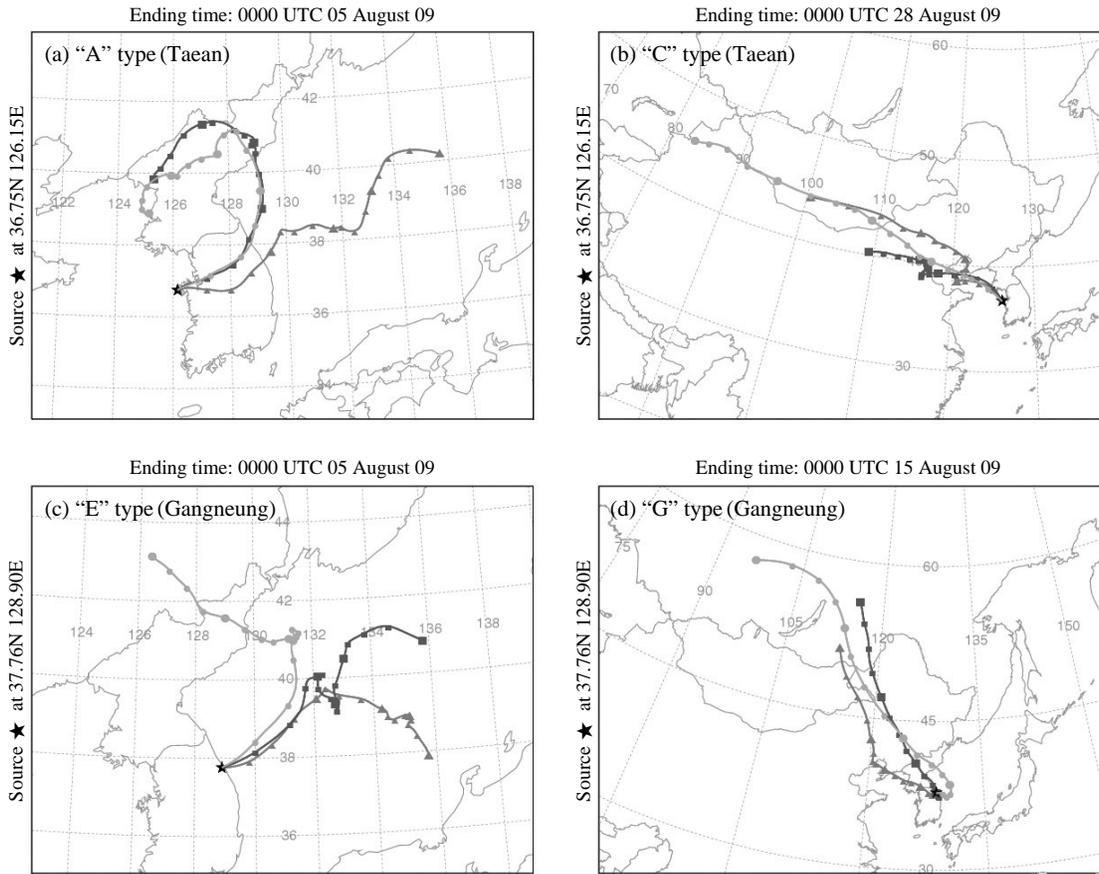


Fig. 5. Four-day backward trajectory plots representing different categories of airmass; (a) “A” type, (b) “C” type, (c) “E” type, and (d) “G” type.

또는 남쪽서해)에서 바로 유입이 된 경우, 25% (7회, “C” 유형)는 기단이 중국 북동쪽 오염지역을 경유하여 측정지점으로 유입되었으며, 나머지 5% (2회, “D” 유형)는 한반도 내륙에서 발생한 기단이 바로 측정지점으로 유입되는 경우로 분류되었다. 이와 같은 결과는 태안지점이 국지적 오염원이 없다는 점을 고려하면 한반도 내륙지역과 중국 북동쪽 오염지역에서 배출된 오염물질의 대기이동 중 생성된 입자상 물질에 의하여 크게 영향(총 73%)을 받았을 것으로 추정할 수 있다. 반면, 강릉지점은 총 30일 측정기간 중의 63% (19회, “E” 유형)는 기단이 해양(동해)에서 발생한 후 측정지점으로 바로 유입이 된 경우, 20% (6회, “F” 유형)는 해양에서 발생한 기단이 한반도 내륙지역을 직접 경유한 후 유입이 된 경우, 나머지 17% (5

회, “G” 유형)는 중국 북동쪽 오염지역에서 발생한 기단이 북한을 경유하여 측정지역으로 유입된 것으로 분류되었다. 이것은 강릉지점에서 측정된 PM₁₀과 주요 구성성분들의 농도수준은 주로 국지적인 오염원에 의한 영향(해양기원 63%)과 일부는 한반도 내륙지역과 중국 북동쪽 오염지역에 의한 영향에 의하여 나타난 결과로 설명할 수 있을 것이다. 정리하면 태안과 강릉지점의 PM₁₀과 주요 수용성 성분들의 시간별 거동차이는 두 지점의 기단의 기원과 유입경로 및 국지적 배출원의 확실한 차이에 의하여 기인된 것으로 추정할 수 있다. 그림 5는 태안지점의 전형적인 “A” 유형(그림 5(a))과 중국 오염지역을 경유하여 유입되는 “C” 유형(그림 5(b)), 그리고 강릉지점의 일반적인 “E” 유형(그림 5(c))과 중국 오염지역에서 북

한을 경유하여 유입되는 “G” 유형(그림 5(d))에 대한 공기 역학적 해석결과를 보여준다. 그림 5(d)는 강릉 지점에서 PM₁₀과 주요 수용성 성분들의 오염도가 가장 심한 날(8월 15일)의 기단의 유입경로를 나타낸다.

3.3 PM₁₀의 해염입자 특성

PM₁₀ 중 Na⁺와 Cl⁻의 기원은 일반적으로 해수의 물리적 현상에 의해 발생하는 것으로 알려져 있으며 해수의 Cl⁻/Na⁺ 질량농도비는 이론적으로 1.80(당량비: 1.164)이다. 해염입자로 알려진 Na⁺, Cl⁻ 성분의 경우 측정지점이 해안에 바로 인접해 있더라도 해수의 Cl⁻/Na⁺는 1.80보다 훨씬 낮은 값들을 나타내는데(Chow *et al.*, 1996), 이것은 측정지점으로 불어오는 바람의 방향, 대기 중으로 유입된 해염입자(NaCl)와 질산가스의 반응으로 인한 Cl⁻성분의 손실(NaCl+HNO₃→NaNO₃+HCl) 때문이다(Eldering *et al.*, 1991). 표 1에 의하면 서해안 태안과 동해안 강릉 측정지점에서 평균 nss Cl⁻ 농도가 음의 값을 갖는데 이것은 바다에서 발생한 해염입자가 측정지점으로 이동 중 Cl⁻ 성분의 손실이 빈번하게 발생했음을 의미한다. 측정기간 PM₁₀ 중 Cl⁻ 성분의 평균 손실(depletion)은 태안지점은 84.0%(35.8~97.8%), 강릉지점은 71.6%(15.9~97.1%)로 계산되었다. 태안지점에서 PM₁₀ 중 Na⁺와 Cl⁻ 평균농도는 각각 0.82(최고 4.25), 0.42(최고 4.95) μg/m³로 관측되었으며, 해염입자의 기여율은 4.6%(0.7~24.6%)이었다. Na⁺와 Cl⁻ 농도가 가장 높게 관측된 날에 2차 생성 이온성분(NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺)의 농도는 PM₁₀ 농도 중 23.8%만을 차지하였다. Na⁺와 Cl⁻ 농도 사이의 관계는 높은 상관성(R²=0.74)을 가지며, Cl⁻/Na⁺는 평균 0.83으로 높은 값을 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 태안지점에서 측정된 Na⁺와 Cl⁻ 입자의 상당량이 인접한 해안에서 유입된 것으로 설명할 수 있다. 강릉지점에서 PM₁₀ 중 Na⁺와 Cl⁻의 일평균 농도는 각각 0.40(0.13~0.99), 0.24(0.02~1.39) μg/m³로 해염입자(Na⁺와 Cl⁻)는 3.5%(0.6~18.4%)를 차지하였다. 해안가에서 약 4~5 km 떨어진 내륙지점이라 할지라도 해염입자에 의해 항상 영향을 받고 있는 것이 아니라 풍향, 풍속 등의 기상상태에 따라 내륙지역의 해염입자 오염도 수준에 미치는 영향이 크게 달라진다고 볼 수 있다. 강릉지점에서 측정된 PM₁₀ 중 Na⁺와 Cl⁻ 농도 사이의 관계는 0.67의 결정계수(R²)를 보여주었으며, Cl⁻/Na⁺

는 평균 1.34로 상당히 높은 값을 보여주었다. 이것은 동해안 강릉지점에서 측정된 Na⁺와 Cl⁻ 성분 역시 해양으로부터 유입되었다고 추정할 수 있다.

3.4 PM₁₀의 황산염 입자 생성과정

국내를 포함한 아시아 지역에서 화석연료의 연소는 대기 SO₂의 주요 오염원으로 알려져 있다(Guttikunda *et al.*, 2003). SO₄²⁻ 에어로졸은 SO₂의 광화학 산화반응과 구름 내 SO₂의 수용액 변환과정을 통하여 생성된다. 국내의 경우 SO₂ 배출량은 90% 이상이 화석연료 연소를 통하여 배출된다. 일반적으로 SO₄²⁻/SO_x(SO₄²⁻+SO₂)는 SO₂에서 SO₄²⁻로의 화학적 전환과정과 건식침적에 의한 SO₂의 제거가 SO₄²⁻ 제거보다 훨씬 빠르기 때문에 공기 덩어리(air mass)의 체류시간에 따라 증가한다. 그러므로 SO₄²⁻/SO_x는 SO₄²⁻ 입자 생성과정의 지시자로서 사용되었다(Sahu *et al.*, 2009; Miyakawa *et al.*, 2007). 여름철에는 오존생성의 촉진으로 SO₂의 SO₄²⁻로의 강렬한 산화로 인하여 SO₂ 농도는 감소한다. 반면에 겨울철에는 산화율이 감소하므로 SO₂ 농도가 증가하는 현상을 보인다. 또한 SO₄²⁻ 생성은 SO₂의 산화속도에 의해 영향을 받는다. 즉 여름철에는 높은 온도와 높은 대기산화제 농도 때문에 높은 산화속도를 나타낸다. Park *et al.* (2010)의 광주 도심지역에서 겨울철에 수행된 결과에 의하면 SO₄²⁻/SO_x 농도비 평균은 0.14~0.20로 조사되었다. SO₂의 OH 라디칼에 의한 황산염으로의 산화반응은 기상상태에 따라 온도와 매우 밀접한 관계를 나타내기 때문에 겨울철에 SO₄²⁻/SO_x 비가 낮은 것으로 추정된다. 그림 6은 서해안 태안과 동해안 강릉지점에서 측정된 SO₄²⁻/SO_x의 시간별 변동추이를 나타낸다. 태안과 강릉지점의 평균 SO₄²⁻/SO_x 농도비는 각각 0.56±0.15(0.33~0.82), 0.29±0.18(0.10~0.70)로 태안에서 측정된 에어로졸의 대기 체류시간이 더 오래되었을 것으로 판단된다. 이와 같은 결론은 3.2절에서 언급한 태안과 강릉지점의 공기 역학적 해석결과에 의한 기단의 기원과 유입경로로부터 설명이 가능하다. 태안지점의 높은 SO₄²⁻/SO_x는 SO₄²⁻ 입자가 장거리 이동 및/또는 황의 금속축매산화, 구름 내 변환과정 등과 같은 수용액 변환과정의 영향에 의해 생성되었을 것으로 추정된다. 낮은 SO₂의 변환율을 나타낸 강릉지역은 대기체류시간이 짧은 오염물질이 채취된 것으로 설명할 수 있을 것이다. 강

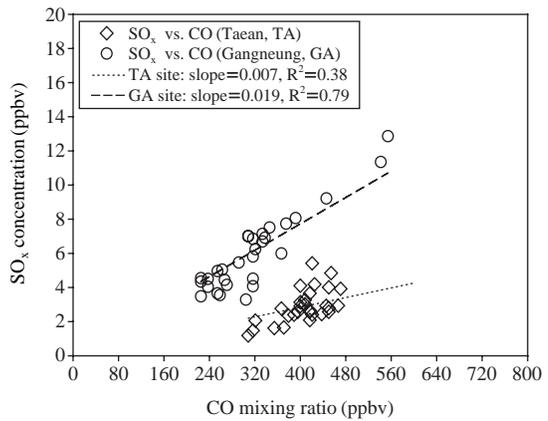
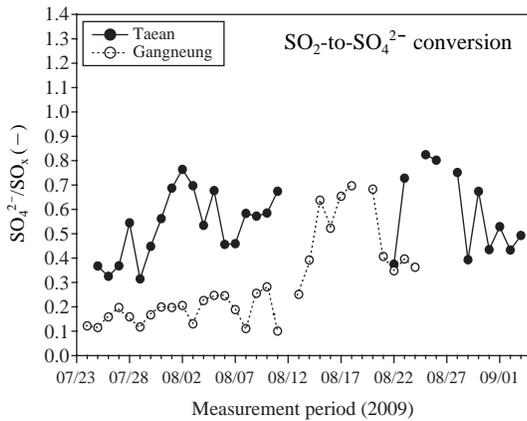


Fig. 6. Temporal profiles of SO₂ to SO₄²⁻ conversion and relationship between CO and SO_x at two sites.

릉지역 주변은 SO₂ 배출원(석탄 화력발전소, 시멘트 제조업)이 많이 분포되어 있어 측정기간 중 SO₂의 농도가 태안지점에 비하여 훨씬 높게 관측이 되었다. 태안과 강릉지점의 24시간 평균 SO₂ 농도는 각각 1.5 ± 0.8 (0.3 ~ 3.6) ppbv, 3.7 ± 1.5 (1.1 ~ 6.6) ppbv 이었다. 태안지역의 낮은 SO₂의 평균농도에도 불구하고 높은 SO₄²⁻/SO_x를 보인 이유는 국지적인 인위적 오염원이 없는 지역적인 특성상 외부지역(국내 내륙지역과 중국 북동쪽 오염지역)에서 배출된 오염물질의 대기 이동 중 변환과정을 통하여 생성된 에어로졸 입자의 유입에 의한 것으로 추정된다. 또한 태안 측정지점의 매우 높은 상대습도조건이 수용액 불균일 변환과정에 의해 SO₄²⁻ 입자 생성에 중요하게 작용했을 가능성이 높다. 측정기간 중 태안과 강릉지역의 평균 상대습도(RH)는 각각 93.4 (83.5 ~ 99.0)%, 79.7 (41.8 ~ 100.0)% 이었다. 위에서 언급한 태안과 강릉지점의 SO₄²⁻/SO_x의 차이는 3.2절의 “T-test” 해석결과에서 보여준 SO₄²⁻ 입자의 시간별 거동변화의 차이와 일치한다.

광화학 속성에 의한 영향은 SO_x와 CO 농도 사이의 관계에서 확인 가능하다(Sahu *et al.*, 2009). SO_x/CO 기울기는 주로 SO₂의 건식침적 및 SO₄²⁻의 습식제거(wet scavenging)때문에 공기 덩어리 체류시간 증가에 따라 감소할 것으로 예상할 수 있다. 따라서 SO_x/CO 기울기는 대기 중 황 화합물의 변환과 제거과정을 진단하는 데 이용할 수 있다. 태안과 강릉 측정지점의 CO와 SO_x 사이의 관계를 그림 6에 나타내었다.

태안과 강릉 지역에서 조사된 SO_x/CO 기울기는 각각 0.007, 0.019였다. 태안지점에서 조사된 낮은 SO_x/CO 기울기는 PM₁₀의 체류시간이 오래되었음을 의미한다. 즉, 공기 덩어리가 외부 오염지역으로부터 태안 측정지점으로(그림 5 참조) 이동 중 SO₂의 건식침적과 SO_x의 습식제거 증가로 인하여 낮은 SO_x/CO 기울기가 나타난 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 공기 덩어리 이동 중 SO_x의 습식제거(Mari *et al.*, 2000)로 인하여 숙성된 공기에서 SO_x/CO 기울기가 낮게 나온다는 기존의 연구결과와 일치한다(Sahu *et al.*, 2009). 그러나 강릉지점에서 확인된 SO_x/CO 기울기(0.019)와 높은 상관성(R²=0.79)은 채취된 입자들이 화석연료(도로이동오염원 포함) 연소에 의한 배출원의 영향이 크며 배출된 플룸의 짧은 대기체류시간을 가졌을 것으로 추정한다. 이것은 측정지점이 화석연료 연소와 주거지역 배출원(“국지적 연소오염원”)에 의하여 영향을 크게 받을 경우 SO_x/CO 기울기가 높게 관측된다는 기존의 연구결과와 일치한다(Sahu *et al.*, 2009).

3.5 PM₁₀의 수용성 유기탄소 입자 생성과정 조사

WSOC 입자의 평균농도는 서해안 태안과 동해안 강릉지역에서 각각 1.90 (0.52 ~ 4.18) μgC/m³, 1.61 (0.53 ~ 3.70) μgC/m³로 측정지점에 따른 차이는 크지 않았다. T-test 결과에 의하면 WSOC 입자의 경우에도 주요 수용성 이온성분들과 유사하게 태안과 강릉

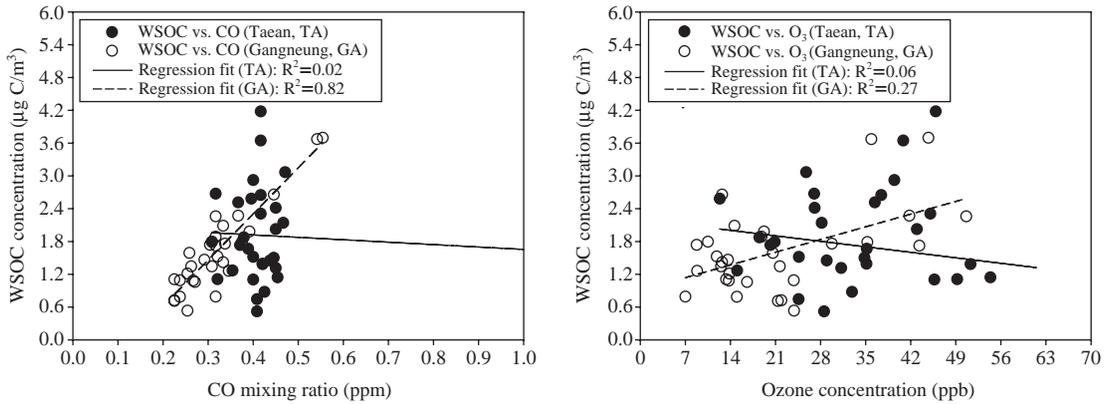


Fig. 7. Relationships among CO, ozone, and WSOC concentrations at two sites.

지점에서 확실한 시간별 거동차이 ($p < 0.05$, $r = 0.64$)를 보여주었다.

일반적으로 배경지역 또는 교외지역에서는 대기체류시간이 긴 에어로졸의 영향으로 인하여 총 유기탄소입자 중 WSOC의 비율이 더 크게 나타난다. WSOC 오염원은 대기 중 2차적 생성 이외에도 화석연료 연소 및 생체소각에 의한 1차 배출원을 포함한다(Chebbi and Carlier, 1996; Saxena and Hildemann, 1996). 그림 7은 WSOC 농도와 CO 농도 사이의 관계를 나타내는 그림이다. 또한 오존농도와 WSOC 농도 사이의 관계를 그림 7에 포함하였다. 태안지역에서 CO와 WSOC 사이에 확인된 매우 낮은 상관성 ($R^2 = 0.02$)은 두 성분이 국지적인 연소배출원에 의한 영향보다는 2차적 생성 또는 외부 오염원으로부터 배출된 플룸의 장거리 이동에 의한 영향에 기인된 것으로 추정된다(그림 5 참조). 또한 오존과 WSOC 농도 사이의 매우 낮은 상관성 ($R^2 = 0.06$)은 국지적으로 생성된 오존에 의한 WSOC 입자의 2차 생성 가능성을 희박하게 한다. 결론적으로 서해안 태안지점에서 측정된 WSOC 입자는 외부에서 배출된 1차 오염원이 장거리 이동과정에서 숙성되었거나 오염원에서 배출된 휘발성 유기화합물이 이동 중에 2차 대기변환과정을 거쳐 생성되었을 것이다(그림 5의 공기 역학적 해석결과 참조). 태안지역과 달리 동해안 강릉지점에서는 WSOC와 CO 성분 사이에 매우 높은 상관성 ($R^2 = 0.82$)이 발견되었는데, 이것은 두 성분이 화석연료 연소배출원(예를 들어, 자동차 배기가스, 시멘트 제조설비 및 상업지역 연료 연소과정)에 의하여 영향을 받

았을 것으로 추정된다.

4. 요약 및 결론

지역적 특성이 다른 두 지역(서해안 태안군 파도리, 동해안 강릉 옥천동)에서 여름철의 대기 중 PM_{10} 을 측정하여 수용성 성분들의 차이를 살펴보았다. 측정기간 중 태안 및 강릉지점에서 2차 생성 이온성분들(NO_3^- , SO_4^{2-} 및 NH_4^+)과 수용성 유기탄소입자의 농도는 뚜렷한 시간별 거동변화를 보여주었으며, 이와 같은 차이는 두 측정지점 주변의 기체상 전구물질(SO_2 , NO_x 및 NH_3) 농도의 차이, 기단의 기원과 유입경로, 기상조건(온도, 습도, 풍향, 풍속) 등의 차이에 기인되었다고 판단된다.

SO_2 의 평균농도는 강릉지점에서 태안지점보다 비교적 높게 관측이 되었지만, SO_4^{2-}/SO_x ($SO_4^{2-} + SO_2$)는 태안지점에서 더 높게 조사되었다. 이에 대한 이유는 태안지점에서 측정된 PM_{10} 이 국지적인 오염원에 의한 영향보다는 외부지역에서 발생한 기체상 오염물질의 대기이동 중 변환과정을 통하여 생성된 입자들의 유입에 의한 영향으로 추정된다. 반면에 낮은 SO_2 의 변환율을 보인 강릉지점은 국지적인 인위적 배출원에 의한 영향으로 대기체류시간이 짧은 오염물질들이 채취되어 나타난 현상으로 판단된다. 태안지역의 유기탄소는 외부에서 배출된 1차 오염원이 장거리 이동 과정에서 숙성되었거나 오염원에서 배출된 휘발성 유기화합물이 이동 중에 2차 대기변환

과정을 거쳐 생성된 것으로 추정된다. 반면에 강릉지역의 WSOC 입자는 주로 화석연료 연소배출원에 의하여 영향을 받았을 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 환경부 연구사업인 “해염입자가 미세먼지 농도측정에 미치는 영향 조사 연구”지원으로 일부 수행되었으며, 또한 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 일부 수행된 연구입니다(No. 2011-0007222).

참고 문헌

- Chebbi, A. and P. Carlier (1996) Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources and sinks: a review, *Atmos. Environ.*, 30, 4233-4249.
- Chow, J.C., J.G. Watson, Z. Lu, D.H. Lowenthal, C.A. Frazer, P.A. Solomon, R.H. Thuillier, and K. Magliano (1996) Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEC, *Atmos. Environ.*, 30, 2079-2112.
- Eldering, A., P.A. Solomon, L.G. Salmon, T. Fall, and G.R. Cass (1991) Hydrochloric acid: a regional perspective on concentrations and formation in the atmosphere of southern California, *Atmos. Environ.*, 25A, 2091-2102.
- Fischer, E.V., L.D. Ziemba, R.W. Talbot, J.E. Dibb, R.J. Griffin, L. Husain, and A.N. Grant (2007) Aerosol major ion record at Mount Washington, *J. Geophys. Res.*, 112, D02303, doi:10.1029/2006JD007253.
- Fuzzi, S., M.O. Andreae, B.J. Huebert, M. Kulmala, T.C. Bond, M. Boy, S.J. Doherty, A. Guenther, M. Kanakidou, K. Kawamura, V.-M. Kerminen, U. Lohmann, L.M. Russell, and U. Posch (2006) Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2017-2038.
- Guttikunda, S.K., G.R. Carmichael, G. Calori, C. Eck, and J.-H. Woo (2003) The contribution of megacities to regional sulfur pollution in Asia, *Atmos. Environ.*, 37, 11-22.
- Ha, J.S., Y.J. Kim, J.S. Han, J.C. Kim, and Y. Sunwoo (2004) Chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ during spring at background sites, *Proceeding of the 38th Meeting of Korean Society for Atmospheric Environment*, 490-491.
- Han, J.S., K.J. Moon, J.Y. Ahn, B.J. Kong, S.J. Lee, Y.J. Kim, and J.E. Kim (2003) Characteristics of ion and carbon components of PM_{2.5}/PM₁₀ at Gosan in Jeju-do; August in 2002, *Proceeding of the 37th Meeting of Korean Society for Atmospheric Environment*, 79-80.
- He, Z., Y.J. Kim, K.O. Ogunjobi, and C.S. Hong (2003) Characteristics of PM_{2.5} species and long-range transport of air masses at Taean background station, South Korea, *Atmos. Environ.*, 37, 219-230.
- Hu, M., L.Y. He, Y.H. Zhang, M. Wang, Y.P. Kim, and K.C. Moon (2002) Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao China, *Atmos. Environ.*, 36, 5853-5859.
- Kim, B.M., S. Teffera, and M.D. Zeldin (2000) Characterization of PM_{2.5} and PM₁₀ in the South Coast Air Basin of Southern California: Part 1-spatial variations, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 50, 2034-2044.
- Kim, Y.P., J.H. Lee, N.J. Baik, J.Y. Kim, S.-G. Shim, and C.-H. Kang (1998) Summertime characteristics of aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmos. Environ.*, 32, 3905-3915.
- Kondo, Y., Y. Miyazaki, N. Takegawa, T. Miyakawa, R.J. Weber, J.L. Jimenez, Q. Zhang, and D.R. Worsnop (2007) Oxygenated and water-soluble organic aerosols in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 112, D01203, doi:10.1029/2006JD007056.
- Lee, J.H., Y.P. Kim, and K.J. Moon (1998) Characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ particles measured in Kosan, Cheju Island, *Proceeding of the 25th Meeting of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31-32.
- Lee, J.H., Y.P. Kim, K.-C. Moon, H.-K. Kim, and C.B. Lee (2001) Fine particle measurements at two background sites in Korea between 1996 and 1997, *Atmos. Environ.*, 35, 635-643.
- Lee, S.-B., G.-N. Bae, K.-C. Moon, and Y.P. Kim (2002) A characteristics of TSP and PM_{2.5} measured at Tokchok Island in the Yellow sea, *Atmos. Environ.*, 36, 5427-5435.
- Mari, C., D.J. Jacob, and P. Bechtold (2000) Transport and scavenging of soluble gases in a deep convective cloud, *J. Geophys. Res.*, 105(D17), 22255-22267,

- doi:10.1029/2000JD900211.
- Miyakawa, T., N. Tajegawa, and Y. Kondo (2007) Removal of sulfur dioxide and formation of sulfate aerosol in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 112, D13209, doi:10.1029/2006JD007896.
- Miyazaki, Y., Y. Kondo, N. Takegawa, Y. Komazaki, M. Fukuda, K. Kawamura, M. Mochida, K. Okuzawa, and R.J. Weber (2006) Time-resolved measurements of water-soluble organic carbon in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 111, D23206, doi:10.1029/2006JD 007125.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2007) Study on chemical characteristics and behaviors of long-range transported particulate matter - Final Report.
- Park, S.S., S.Y. Cho, and S.J. Kim (2010) Chemical characteristics of water soluble compounds in fine particulate matter at a Gwangju area, *Korean Chem. Eng. Res.*, 48(1), 20-26.
- Pope, C.A.I. (2000) Review: epidemiological basis for particulate air pollution health standards, *Aerosol Sci. Technol.*, 32, 4-14.
- Pytkowicz, R.M. and D.R. Kester (1971) The physical chemistry of sea water, *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.*, 9, 11-60.
- Ramanathan, V., P.J. Crutzen, J.T. Kiehl, and D. Rosenfeld (2001) Aerosols, climate, and the hydrological cycle, *Science*, 294, 2119-2124.
- Sahu, L.K., Y. Kondo, Y. Miyazaki, M. Kuwata, M. Koike, N. Takegawa, H. Tanimoto, H. Matsueda, S.C. Yoon, and Y.J. Kim (2009) Anthropogenic aerosols observed in Asian continental outflow at Jeju Island, Korea, in spring 2005, *J. Geophys. Res.*, 114, D03301, doi: 10.1029/2008JD010306.
- Samet, J.M., F. Dominici, F.C. Curriero, I. Coursac, and S.L. Zeger (2000) Fine particulate air pollution and mortality in 20 US cities, *New England J. Med.*, 343, 1742-1749.
- Saxena, P. and L.M. Hildemann (1996) Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *J. Atmos. Chem.*, 24, 57-109.
- Saxena, P., L.M. Hildemann, P.H. McMurry, and J.H. Seinfeld (1995) Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles, *J. Geophys. Res.*, 100, 18755-18770.
- Won, S.R., Y. Choi, A.R. Kim, S.H. Choi, and Y.S. Ghim (2010) Ion concentrations of particulate matter in Yongin in spring and fall, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 26(3), 265-275. (in Korean with English abstract)
- Yang, X., D.R. Miller, X. Xu, L.H. Yang, H.-M. Chen, and N.P. Nikolaidis (1996) Spatial and temporal variations of atmospheric deposition in interior and coastal Connecticut, *Atmos. Environ.*, 30, 3801-3810.