

춘천시 PM_{2.5}의 질량농도 및 이온성분 농도의 특성에 관한 연구

Study on Characteristics of PM_{2.5} and Its Ionic Constituents in Chuncheon, Korea

정진희 · 한영지*

강원대학교 자연과학대학 환경과학과

(2008년 8월 27일 접수, 2008년 11월 27일 채택)

Jin-Hee Jung and Young-Ji Han*

*Department of Environmental Science, College of Natural Science,
Kangwon National University*

(Received 27 August 2008, accepted 27 November 2008)

Abstract

Fine particles (PM_{2.5}) were collected and analyzed from November 2005 through August 2007 in Chuncheon, Korea to investigate the characteristics of PM_{2.5} and its ionic constituents. The average PM_{2.5} concentration during the study period was 39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, which is almost two times higher than the annual US NAAQS PM_{2.5} standard of 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. PM_{2.5} concentrations were higher in spring and winter than in summer and fall. During spring, Asian Dust events dramatically enhanced PM_{2.5} concentrations, and long-range transport of PM_{2.5} emitted in industrial area of China often occurred during winter based on trajectory analysis. Contribution of PM_{2.5} to PM₁₀ concentrations ranged from 72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ during Asian Dust events to 457 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, indicating that a large portion of PM_{2.5-10} was transported from China during Asian Dust events. Among the major ionic constituents SO_4^{2-} showed the highest concentration, followed by NH_4^+ , NO_3^- and NO_2^- . Chuncheon appeared to be NH_4^+ rich environment, indicating that $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4NO_3 were the predominant forms of NO_3^- and SO_4^{2-} in PM_{2.5}. Haze has frequently occurred in Chuncheon since So-Yang dam was constructed in 1973. Haze events were observed on 23 days during sampling period, and the average PM_{2.5} concentration was approximately 1.6 times higher during haze events than during non-haze events. This result suggests that haze enhances the secondary aerosol formation because the aerosol spontaneously absorbs water to form a saturated salt solution, deriving a significant increase in the mass of the particle.

Key words : PM_{2.5}, Ionic constituent, Asian Dust, Trajectory

1. 서 론

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)33-250-8579, E-mail : youngji@kangwon.ac.kr

우리나라는 지난 몇 십 년에 걸친 단기간의 산업

화로 인해 급속한 대기오염을 가져왔다. 대기오염 현상을 감소시키기 위한 연료 규제, 배출허용기준 강화 등의 대기오염 정책으로 인해 대표적인 개도국형 오염물질인 SO₂, Pb 및 TSP 등의 농도는 대폭 저감되었으나, 대기 중 미세먼지(PM₁₀)의 농도는 거의 개선이 안 되고 있으며 서구 대부분의 대도시에서 측정되는 수준인 연평균 20~30 µg/m³을 2배 이상 상회하고 있다. 이를 해결하기 위해서 정부에서는 수도권 대기환경 개선을 위한 특별법을 제정하여 사업장 총량관리제 도입, 저공해 자동차 보급의 활성화, 운행자동차 배출가스 관리 강화 등을 실시하여 2014년까지 PM₁₀의 연평균 농도를 일본 동경 수준인 40 µg/m³으로 저감시키고자 하고 있다. 이러한 환경부의 대기오염개선 정책을 둘러싸고 경유차 미세먼지 저감책의 실효성을 둘러싼 논란이 보도되기도 하였으나, 아직 미세먼지에 대한 체계적인 해결방안의 근거를 마련하지 못하고 있다. 환경부의 2007년도에 발간한 대기오염연보를 보면 지난 2006년까지의 서울이나 대구와 같은 대도시의 PM₁₀ 수준이 국가 배경농도 측정망이나 지역 배경농도측정망에서 측정되는 수준과 다르지 않다는 사실을 확인할 수 있다. 즉, 피부로 느끼는 것과는 상관없이 대도시나 청정지역인 시골이나 그 측정된 미세먼지의 농도가 유사한 수준임을 알 수 있다. 이는 수도권 중심의 대책이 미세먼지의 근본 원인에 대한 대책이 아닐지도 모른다는 의구심을 갖게 한다.

초미세먼지인 PM_{2.5}는 PM₁₀에 비하여 대기 중에서 제거가 어렵고 호흡 시 폐 깊숙이 유입되기 때문에 인체 위해도가 커서, 미국에서는 PM_{2.5}를 규제하고 있으며 우리나라도 향후 PM_{2.5}를 대기환경기준 오염물질로 적용시킬 가능성이 높다. PM_{2.5}는 지구에 도달하는 태양빛을 흡수하거나 산란시켜 지구 복사평형에 중요한 역할을 하고 대기 중 구름형성에 필요한 응축 핵으로 지구 기후변화에도 영향을 미치며, 대기에서 발생하는 여러 가지 화학적 반응에 주요한 인자이며 시정을 악화시키는 원인이 되기도 한다(Kim *et al.*, 2006; 이종태, 2003). 이러한 대기 중 PM_{2.5}는 자동차, 산업장의 연소, 소각로 등의 인위적 배출원과 화산활동과 같은 자연적 배출원으로부터 모두 배출되며, 또한 발생원에서 직접 배출되는 1차 입자(primary particle)와 대기 중 응집, 응축, 가스상 물질의 화학 반응에 의해 생성된 2차 입자(secondary parti-

cle)로 구성된다. PM_{2.5}의 2차 입자 성분의 생성은 많은 부분이 SO₂, NO_x, NH₃의 직접적인 배출로 인해 형성된다고 밝혀졌다(Yao *et al.*, 2002). 우리나라의 PM_{2.5} 농도가 증가하는 현상은 점차적으로 증가하는 국내 자동차 대수에 따른 오염원의 영향뿐 아니라 우리나라의 대기 권역이 동북아시아의 인접 국가를 포함하고 있어서 중국으로부터 장거리 이동되는 입자의 영향도 고려된다. 이전의 연구에 의하면 중국으로부터 한국으로 이동되는 황산화물의 양은 매년 94,000톤을 초과하며, 이 양은 한국에 존재하는 총 황산화물 양의 20%에 해당하는 양이다(Kim *et al.*, 2007). 또한 기후변화로 인해 중국의 사막화가 급속히 진행되어 이로 인한 황사의 출현횟수는 매년 증가하는 것으로 보고되고 있다(김신도, 2004).

미세먼지에 대한 해답 또는 해결 방향 모색의 근거를 제대로 마련하기 위해서는 미세먼지가 어디서 발생하는지, 미세먼지가 어떻게 구성되어 있는지, 미세먼지가 어떻게 소멸되는지 등에 대한 지속적인 연구가 필요하다. 본 연구는 춘천시의 PM_{2.5} 농도 특성을 파악하고 수도권 및 산업도시와의 차이점을 알아보기 위하여 시작되었다. 춘천은 대규모 대기오염 배출원이 존재하지 않는 대신에 중국 및 우리나라 수도권의 풍하지역에 위치하여 PM_{2.5}의 중장거리 이동 특성을 파악할 수 있는 위치의 도시이다. 또한 춘천은 소양댐 건설 이후로 안개 일수가 뚜렷이 증가하여 안개에 의한 2차 에어로졸의 형성을 연구하기에 좋은 장소이다. 이러한 각각의 특이 시료에 대한 PM_{2.5}의 이온 성분에 대한 조사와 기상상태에 따른 PM_{2.5} 농도 특성을 파악하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 연구 방법

2.1 시료 채취 및 분석

본 연구는 2005년 12월부터 2006년 2월 7일까지는 2일에 한 번씩 24시간 동안 PM_{2.5} 시료를 채취하였으며 2006년 2월 13일부터 2007년 8월 2일까지는 3일에 한 번씩 채취하여, 총 147개의 시료를 수집하였다. 시료는 강원도 춘천시 효자2동에 위치한 강원대학교 자연과학대학 2호관 4층 옥상(경도 127° 44'E, 위도 37° 52'N)에서 채취되었다. 춘천은 256,455명이 거주하고 있어 전국 인구수의 1% 미만을 차지

하고, 중소 도시로서 중·대규모 공업단지가 없고 교통량이 많은 편이 아니기 때문에 오염물질 발생량이 적을 것으로 사료된다. 그러나 춘천은 서울의 북동쪽에 위치하고 있어 편서풍으로 인해 서울 및 수도권 지역의 오염물질이 이동해 올 수 있고, 도시 주변이 산으로 둘러싸여 있어 대기 중의 오염물질이 도시 밖으로 용이하게 이동하지 않을 것으로 추측된다.

시료 채취 방법은 미국 환경청의 대기 중 미세입자의 측정 방법(U.S. EPA, 1999. Compendium Method IO-4.2)을 따랐다. PM_{2.5} 질량 농도를 측정하기 위해서 16.7 Lpm의 유량에서 싸이클론을 사용하여 2.5 µm 이상의 입자를 제거한 후 37 mm 테플론 필터(Pall Life Sciences, Teflo)를 사용하여 시료를 채취하였다. 이온 성분을 채취하기 위해서는 필터 위에서 이루어질 수 있는 가스와 입자의 반응을 방지하기 위하여 디누더(annular denuder system: ADS)를 사용하여 산성 가스를 먼저 제거해 준 후 3단 필터팩(47 mm)을 사용하여 미세입자를 채취하였다(10 Lpm의 유량). 필터팩 1단에는 Zeflour 필터(Pall Life Sciences, Zeflour)를 설치하여 PM_{2.5}를 포집하였으며, 2단에는 휘발성이 강한 이온성 물질을 보정하기 위해 나일론 필터(Pall Life Sciences, Nylarsorb)를 사용하여 NO₃⁻ (nitrate) 이온을 채취하였고, 3단에는 페이퍼 필터(Whatman International Ltd)를 이용하여 NH₄⁺ (ammonium) 이온을 채취하였다. PM_{2.5}를 채취하기 전과 채취한 후에는 테시게이터에서 24시간 동안 항량 건조시켰다. 가스상 이온성분을 채취하기 위한 디누더는 Na₂CO₃와 구연산(citric acid)으로 코팅하여 각각 음이온 가스성분과 양이온 가스성분을 채취하였다. 또한 Zeflour 필터와 나일론 필터는 사용하기 전에 초음파세척기와 3차 증류수로 세척하였으며, 페이퍼 필터는 1% 구연산과 에탄올의 혼합 용액에 침식시킨 후 무균대에서 건조시킨 후 사용하였다.

채취가 끝난 테플론 시료는 검출한계 10⁻⁵ g인 화학저울(Sartorius CP225D)로 정량하였다. 이온 성분은 이온 크로마토그래피(Dionex DX-120)를 사용하여 분석에 사용될 루프를 연결하고 루프와 사용 목적에 맞게 각 칼럼(음이온: Ionpac AS14A 4×250 mm, 양이온: Ionpac CS12A 4×250 mm)들을 연결하여 서프레스(음이온: ASRS-ULTRA 4 mm, 양이온: CSRS-ULTRA 4 mm)와 연결한 후 분석하였다. 표준 용액은 Dionex사의 Seven Anion Standard와 Six Ca-

tion-II Standard를 필요한 농도에 맞게 희석한 후 사용하였다.

2.2 QA/QC

PM_{2.5}의 중량농도에 관한 블랭크 보정은 비교 필터를 같이 보관하고 무게를 측정하여 매 시료마다 실시하였다. 이온 크로마토그래피를 통한 이온성 물질의 정도관리를 위해서는 Dionex사에서 제조된 분석 표준물질을 반복 분석하여 99.9% 이상의 검량선을 사용하였다. 또한 시료 10개마다 1개의 표준용액을 분석하여 정확도 오차 값이 실제 값의 10% 이내 일 때에만 분석을 계속하였다. 이온성분의 현장 블랭크(field blank) 평균값은 입자상 이온인 SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺에 대하여 각각 2.26 µg/m³, 1.21 µg/m³, 0 µg/m³, 그리고 0.59 µg/m³로 나타났으며, 가스상 이온의 경우 SO₂, HNO₂, HNO₃, NH₃에 대하여 각각 0.30 µg/m³, 0.11 µg/m³, 0.52 µg/m³, 0.72 µg/m³이며, 시료 평균의 20% 이하였다.

2.3 역계적 모델

본 연구에서는 미국 해양대기국(NOAA)의 HYSPLIT 4 모델을 사용하여 시료 채취 지점으로부터 5 일간의 역계적을 계산하였다. 이용한 기상장은 GDAS(Global Data Assimilation System)이었다. 기상 자료는 지형에 맞춰 선형적으로 내삽되며, 100 km의 수평 해상도와 6h의 시간 해상도 및 높이 10,000 m까지 23개의 수직층을 지니고 있다. 역계적은 매 시료에 대한 시작 시간과 종결 시간 사이에서 6시간 간격으로 계산해주었으며, 계적의 시작 고도는 100 m, 500 m, 1,000 m를 모두 고려하였으나, 황사시의 역계적은 1,000 m만을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세먼지의 질량 농도

3.1.1 PM_{2.5}의 계절적 분포

연구 기간 동안 채취한 총 147개 시료의 24시간 농도의 평균은 39 µg/m³이며, 미국 EPA의 NAAQS(National Ambient Air Quality Standard) PM_{2.5} 24시간 기준 농도인 35 µg/m³(2006년 12월 기준)을 초과하는 날이 전체 시료의 46%로 나타났으며 NAAQS의

연평균 기준 농도인 15 µg/m³를 두 배 이상 초과하였다(그림 1). 각 계절별 PM_{2.5} 특성을 파악하기 위하여 봄(3월, 4월, 5월), 여름(6월, 7월, 8월), 가을(9월, 10월, 11월) 그리고 겨울(12월, 1월, 2월)로 구분하여 농도를 비교하였다. 2005년과 2006년 공통적으로 봄철과 겨울철의 농도가 높게 나타났으며, 이에 반해 여름철과 가을철은 낮게 나타났다(그림 1). 봄과 겨울의 주풍향은 편서풍으로써 중국 내륙의 영향을 크게 받으며 특히 봄은 빈번하게 일어나는 황사현상으로 인해 높은 농도를 보이고 있다. 황사 시료의 역계적을 살펴본 결과 공기의 이동은 정확히 고비 사막과 내몽골 및 만주 지역의 사막을 거치고 있어, 타클라마칸과 같은 대규모 사막지대보다 우리나라에 보다 근접한 사막의 영향을 받는 것으로 보여진다(그림 2). 겨울철에는 화석 연료의 사용량 증가와 낮은 대기 혼합 고도로 인해 오염 물질의 확산이 어려워 기준 농도를 초과하는 날이 55%로 나타났다. 시료 채취기간 동안 PM_{2.5}의 농도가 가장 높게 나타난 봄철의 평균 농도는 44 µg/m³이었고, 이 중 황사현상이 발생한 날의 평균 농도는 75 µg/m³로 기여도가 매우 높았다. 전체 시료 중 가장 높은 농도를 보인 날도 역시 황사가 발생한 날이며, 농도는 174 µg/m³으로 나타났다. 겨울철의 PM_{2.5} 농도는 2005~2006년의 경우에는 38 µg/m³로 연평균 농도(39 µg/m³)와 비슷했지만, 2006~2007년의 경우에는 47 µg/m³을 나타내어 연평균 농도를 20% 초과하였다. 반면 2006년과 2007년 여름의 PM_{2.5} 농도는 각각 22 µg/m³과 23 µg/m³으로 서로 유사한 수준이며, 계절 중 가장 낮은 농도를 나타냈다. 여름철에는 대기 혼합고도가 높을 뿐만 아니라 우리나라의 특성상 집중 호우로 인해 PM_{2.5}의 습식침적량이 증가했기 때문에 낮은 PM_{2.5} 농도를 보인 것으로 판단된다. Glavas *et al.* (2008)에 의하면, 지중해 지역의 계절에 따른 PM_{2.5} 농도는 여름에 겨울보다 더 높게 나타나는 경향을 보이는데 이는 추운 계절에 강우가 집중되어 습식침적에 의한 영향을 크게 받았기 때문이며 이는 습식침적 기작이 대기 중 PM_{2.5}의 농도를 감소시키는 데 있어 다른 원인에 비해 중요한 역할을 한다는 것을 시사한다. 또한 우리나라의 여름철은 다른 계절과 달리 주풍향이 남풍으로써 청정한 해양성 기단과 중국 내륙지방의 영향을 덜 받아 중국으로부터의 장거리 이동의 영향을 덜 받은 것으로 사료된다(Han *et al.*, 2008).

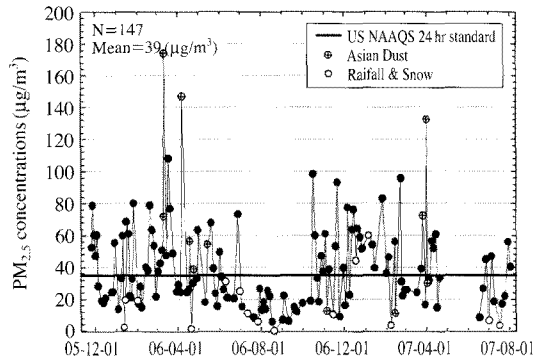


Fig. 1. The daily PM_{2.5} concentrations during the whole sampling period. Circles with cross and hollow circles indicate PM_{2.5} samples taken during Asian Dust events and during rain and snow events, respectively.

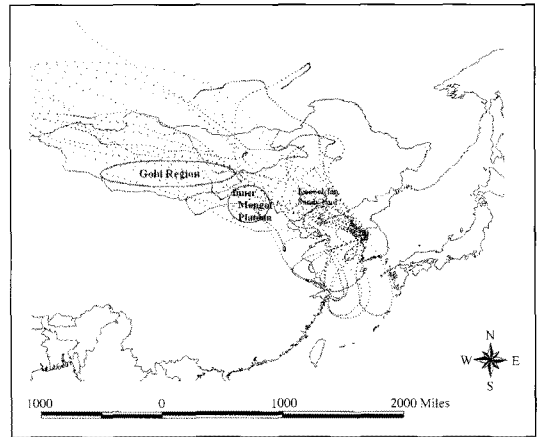


Fig. 2. Backward trajectories calculated during Asian Dust events.

본 연구의 측정 결과를 국내 및 국외의 다른 지역과 비교한 결과, 춘천의 PM_{2.5} 농도는 국내의 국가배경농도 지역인 고산보다 약 2배, 그리고 미국 뉴욕의 맨하탄 지역보다 2배 이상 높은 것으로 나타났으며, 우리나라의 서울지역과 비슷한 수준을 보이고 있다(그림 3). 반면 급속한 성장을 하고 있는 중국의 베이징은 연평균 농도가 150 µg/m³로써 미국 EPA의 PM_{2.5} 연평균 기준농도인 15 µg/m³를 10배 정도 초과하고 있으며, 이는 중국의 풍하 지역에 위치한 한국이 중국에서 배출되는 PM_{2.5}의 장거리이동으로부

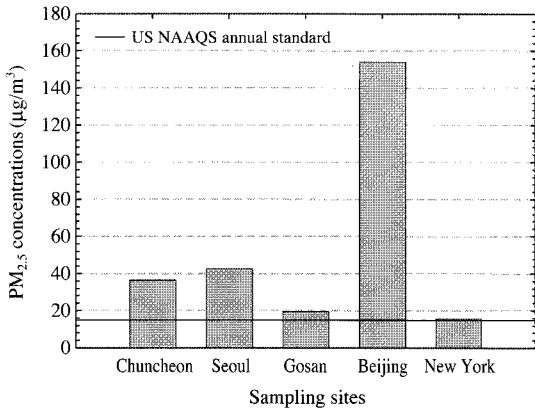


Fig. 3. Comparison of PM_{2.5} concentrations with other cities (Seoul: Kim *et al.*, 2007, Gosan: Choi and Kim, 2004, Beijing: Wang *et al.*, 2005, New York: Abdul *et al.*, 2003).

터 큰 영향을 받을 수 있다는 것을 시사한다. 대기정책지원시스템(CAPSS) (국립환경과학원, 2003)의 자료에 의하면 강원도 춘천시 점오염원의 PM₁₀ 배출량은 약 0.6 ton/yr로 전국 점오염원 배출량(16.8 Gg/yr)의 0.004%를 차지한다. 서울과 비교해서도 춘천시의 총 PM₁₀ 배출량(점, 선, 면 오염원의 합계)은 서울의 4%에 지나지 않는다. 춘천시의 PM₁₀ 배출량이 서울에 비하여 극히 낮음에도 불구하고 서울과 유사한 수준의 대기 중 PM_{2.5} 농도를 나타내는 것은 수도권 및 중국에서 배출된 PM_{2.5}의 장거리 이동의 중요성을 보여주는 것이다. 따라서 춘천시 PM_{2.5}의 농도는 풍향을 포함한 기상인자에 매우 민감할 것으로 판단되며, 이에 관련된 역학적 분석은 후에 설명된다.

3.1.2 PM₁₀의 계절적 분포

본 연구에서는 PM₁₀을 측정하지 않았으므로 환경부의 자동측정망이 위치해 있는 춘천시 중앙로의 PM₁₀ 농도 자료를 이용하였다. 춘천시 중앙로 자료인 PM₁₀과 강원대학교 옥상의 PM_{2.5} 일 변화량 추이는 비슷한 경향을 나타내고 있었으며(상관계수=0.84), PM₁₀의 연평균 농도는 71 µg/m³로 PM_{2.5}/PM₁₀의 비율은 평균 54%로 계산되었다. PM₁₀의 계절적 농도 변화 역시 PM_{2.5}와 마찬가지로 봄>겨울>가을>여름 순으로 나타났다. 전체 PM₁₀ 측정값 중 우리나라 24시간 기준 농도인 100 µg/m³을 초과하는 시료는 22%였으며, 2007년 봄철은 평균 농도(103 µg/m³)가

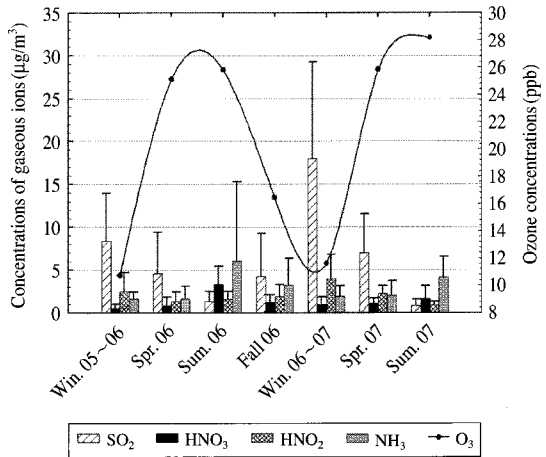


Fig. 4. Seasonal variation of gaseous ion concentrations and ozone concentrations in Chuncheon.

100 µg/m³을 초과하는 고농도 현상을 보였다. 춘천시의 계절별 PM₁₀ 중 PM_{2.5}의 비율은 여름, 가을, 겨울에 평균 52~66%를 나타낸 반면, 봄철의 PM_{2.5}/PM₁₀의 평균 비율은 43%였으며 이는 황사 발생 시 PM_{2.5}에 비해 PM_{2.5-10}의 유입이 더 크기 때문이다. 시료채취 기간 중 가장 높은 PM₁₀ 농도를 나타낸 날은 황사 발생일인 2007년 4월 1일로 513 µg/m³의 농도 값을 보여주었으며, 이는 24시간 PM₁₀ 기준농도인 100 µg/m³을 5배 이상 초과하는 값이다. 이 날은 PM_{2.5}의 농도 역시 132 µg/m³로 높은 농도를 나타냈으나, PM_{2.5}/PM₁₀의 비율은 26%로써 평균 비율인 54%에 비해 크게 낮았다. 2006년의 가장 심각한 황사 발생일인 3월 11일에도 역시 PM_{2.5}/PM₁₀ 비율이 16%로 (PM₁₀=457 µg/m³, PM_{2.5}=72 µg/m³) 매우 낮은 비율을 보였다.

3.2 이온 성분의 농도 분포 특성

3.2.1 계절적 변이

춘천시의 대기 중 가스상 이온의 계절별 분포는 뚜렷한 경향을 나타내고 있다(그림 4). SO₂의 농도는 사계절 중 겨울, 봄, 가을, 여름의 순서로 높음을 알 수 있었다. 전체 연구기간 동안 2006~2007년 겨울 동안은 SO₂의 농도가 18 µg/m³로 월등히 높았으나 2005~2006년 겨울은 약 50%나 낮게 나타났는데, 이는 2005~2006년 겨울에는 2006년 1월과 2월

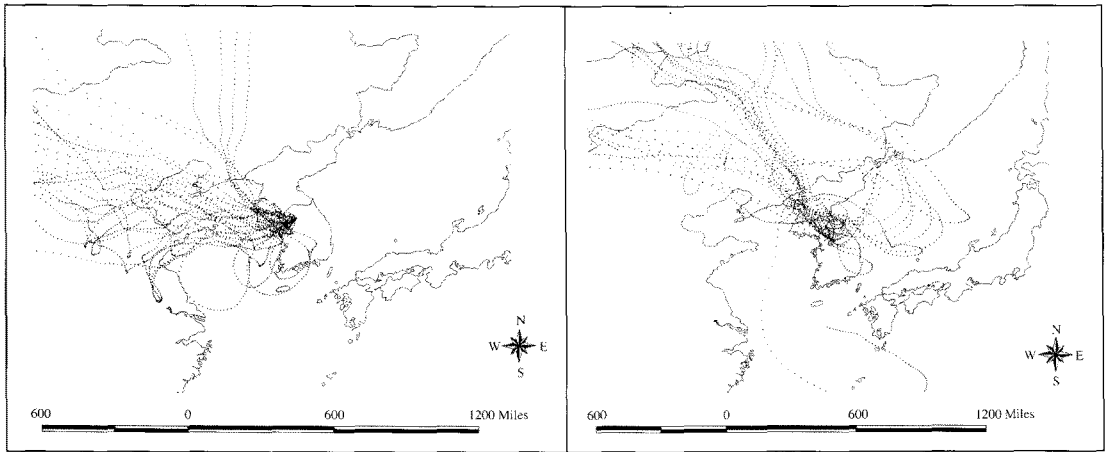
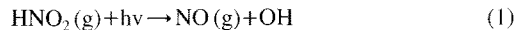


Fig. 5. Backward trajectories calculated for the winter of 2006~2007 (left) and the winter of 2005~2006 (right).

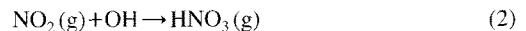
만 포함되어 있기 때문일 가능성이 있다. SO₂는 화석연료의 사용량에 따라 변하므로 기온이 낮은 추운 계절에 특히 높은 농도를 나타내는 특성을 보이고 있다(Wang *et al.*, 2005). 2005년 12월의 경우 2006년 1, 2월에 비해 평균 기온이 낮았고(2005년 12월 (-6.0°C), 2006년 1월(-2.8°C), 2월(-0.9°C), 12월(-1.4°C), 2007년 1월(-2.4°C), 2월(1.5°C)), 따라서 2005년 12월의 시료가 제외된 2005~2006년 겨울이 2006~2007년의 겨울보다 SO₂의 농도가 낮은 것으로 사료된다. 또 다른 이유로는 외부에서 배출된 SO₂의 유입을 들 수 있다. 우리나라의 SO₂ 농도는 연료 전환과 같은 정책으로 인해 현재 지속적으로 낮은 농도를 유지하고 있다. 따라서 SO₂ 농도가 특이하게 높게 나타나는 경우 중국 오염원의 영향을 의심해볼 수 있다. 본 연구기간 동안 SO₂ 농도가 높게 나타난 2006~2007년 겨울의 경우 2005~2006년 겨울과 다른 양상으로 역계적 결과가 나타났다(그림 5). 2006~2007년 겨울은 주요 산업단지가 위치한 중국 동부로부터의 영향을 크게 받은 반면, 2005~2006년 겨울은 주풍향이 오히려 북풍과 동풍임을 알 수 있다. 이는 춘천시에 존재하는 대기 중 SO₂의 상당한 양이 중국으로부터 유입되었을 가능성이 크다는 것을 시사한다.

HNO₂ 역시 SO₂와 비슷한 계절적 경향, 즉 겨울철의 고농도, 여름철의 저농도를 나타내고 있으며, 2006~2007년 겨울의 농도가 2005~2006년 겨울의 농도

보다 1.6배 높았다. HNO₂의 경우 여름철 동안 낮은 농도를 보이는 이유는 광분해의 영향일 것으로 사료된다(Abdul *et al.*, 2003). HNO₂는 자외선(300 nm < hv < 405 nm)에 의해 광분해가 일어나서 NO와 수산화라디칼(OH)로 변형된다(Alicke *et al.*, 2003)



반면 SO₂ 및 HNO₂의 농도 경향과는 다른 계절적 분포를 보이는 HNO₃는 여름철에 높은 농도를 나타내는 반면 겨울철에는 낮은 농도를 보였다. 낮 동안의 HNO₃ 생성의 주된 메커니즘은 NO₂와 수산화라디칼(OH)의 반응이다(Seinfeld and Pandis, 1998).



수산화라디칼(OH)은 오존(O₃)의 광분해로 생성되는 산소 원자와 수분의 반응에 의해 주로 생성되기 때문에, 여름철이 겨울철보다 높은 HNO₃의 농도를 보이는 원인이 된다(Logan *et al.*, 1981). 춘천시 자동 측정망에서 측정된 오존(O₃)의 농도 역시 HNO₃ 농도와 이러한 계절적 경향을 같이 하고 있다(그림 4). 뿐만 아니라, NH₃의 농도도 여름철이 겨울철의 평균 농도보다 2.8배 높은 것으로 나타났다. NH₃는 질소를 함유한 유기 화합물이 토양에 유입되면 토양 박테리아의 작용에 의하여 대기 중에 배출되고, 가축 사육장에서 많이 배출되는 악취물질이다. 본 연구 장소인 춘천시의 외곽은 농가면적이 7,315 ha로 농작물

Table 1. Summarized concentrations of PM_{2.5} and its ionic constituents (µg/m³).

Period	N	Mass concentrations (arithmetic mean ± standard deviation)				
		PM _{2.5}	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
Winter 2005~2006	15	36.09 ± 21.02	5.39 ± 4.12	4.32 ± 3.95	1.04 ± 1.35	2.05 ± 1.19
Spring 2006	22	50.50 ± 37.45	5.00 ± 4.66	4.63 ± 3.34	1.36 ± 2.47	3.82 ± 3.54
Summer 2006	6	15.16 ± 8.37	2.02 ± 2.65	1.95 ± 1.34	1.66 ± 0.00	2.86 ± 1.45
Fall 2006	18	35.37 ± 28.60	6.36 ± 6.81	3.06 ± 2.16	0.43 ± 0.81	3.02 ± 2.41
Winter 2006~2007	22	47.21 ± 24.65	4.48 ± 3.63	4.61 ± 4.50	0.76 ± 1.13	5.95 ± 6.59
Spring 2007	11	47.88 ± 33.67	6.36 ± 7.29	3.80 ± 3.32	2.60 ± 2.18	6.18 ± 4.38
Summer 2007	9	25.08 ± 15.99	8.75 ± 7.95	1.32 ± 0.98	0.00	3.92 ± 3.45
Total	103	36.76 ± 29.02	5.48 ± 5.47	3.38 ± 3.44	1.12 ± 1.55	3.97 ± 4.26

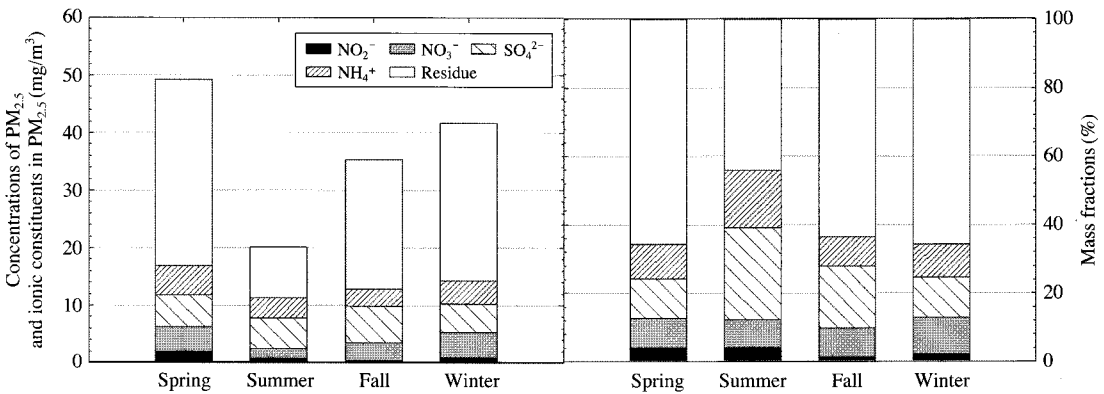


Fig. 6. Average concentrations of major ionic constituents in PM_{2.5} for each season (left) and mass fractions (right).

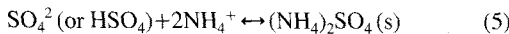
을 재배하고 있으며, 축산업에 종사하는 가구는 5,657 가구에 달하며, 농작물의 생산시기인 따뜻한 시기에 비료 과다 사용의 원인으로 인해 여름철의 NH₃ 농도를 증가시키는 데 많은 기여를 했을 것으로 사료된다.

연구기간 동안 총 103개의 PM_{2.5} 내 이온 성분 시료를 분석한 결과 PM_{2.5}의 주요 수용성 이온 성분은 SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺로 평균적으로 PM_{2.5}의 38%를 차지하고 있었다. 각 이온 성분들의 PM_{2.5}에 대한 기여율은 SO₄²⁻ (15%), NH₄⁺ (11%), NO₃⁻ (9%), NO₂⁻ (3%)의 순으로 나타나고 있었다(표 1). 이는 국가 배경 농도 지역인 제주도 고산과 유사한 순서이나(최은경과 김용표, 2004), 대도시인 서울지역의 이온 성분은 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 순으로 다르게 나타나고 있다(Kim *et al.*, 2007). NO₃⁻을 생성하는 주요 기작은 질소산화물과 NH₃의 반응 기작이다. 서울은 대규모 자동차 대수로 인해 다량 배출되는 질소

산화물의 영향을 받아 2차 오염원인 NO₃⁻의 농도가 높은 반면, 춘천이나 고산은 그에 비해 10% 미만의 낮은 NO₃⁻ 기여도를 나타내었다. 대도시에 비하여 춘천의 낮은 NO₃⁻ 농도는 이전의 연구에서도 찾아볼 수 있다(Han *et al.*, 2008).

각 계절별로 이온들의 PM_{2.5}에 대한 기여율은 여름철에 50% 이상으로 높았으며, 봄, 가을, 겨울은 30~40% 수준으로 비슷하게 나타났다(그림 6). 수용성 이온 성분들 중 가장 많은 부분을 차지하고 있는 SO₄²⁻는 2007년 여름철이 8.75 µg/m³로써 제일 높은 농도를 보였는데, 이는 여름철 광화학 반응으로 인해 SO₂가 H₂SO₄로 전환된 후 SO₄²⁻을 2차적으로 생성하기 때문으로 파악된다(Witting *et al.*, 2004). 2차적으로 생성된 SO₄²⁻은 춘천지역의 풍부한 NH₃가 H₂SO₄와 반응하여 생긴 황산암모늄((NH₄)₂SO₄)인 것으로 사료된다(식 3~5). 반면 같은 여름철이지만 2006년의 시료채취 기간에는 비가 지속적으로 내렸

기 때문에 낮은 SO₄²⁻의 농도(2.02 μg/m³)를 나타내었다. NO₃⁻이온은 SO₄²⁻와는 반대로 여름철에 낮은 농도(1.63 μg/m³)를, 그리고 겨울철에 높은 농도(4.47 μg/m³)를 나타냈다(그림 6). 춘천은 자연적 배출원에 의해 배출된 상대적으로 높은 암모니아 농도로 인해, 생성된 NO₃⁻의 주요 형태가 NH₄NO₃라고 파악된다(식 6).



위 반응에서 NH₄NO₃의 생성 및 해리는 대기 온도에 크게 의존하여, 해리 상수, K_p가 일반적으로 온도에 따라 100배 이상 변화한다(Seinfeld and Pandis, 1998). 낮은 온도에서는 낮은 값의 K_p를 갖게되어 에어로졸 형태인 NH₄NO₃가 증가하게 되고 높은 온도에서는 NH₃와 HNO₃로 해리하게 된다. 본 연구에서는 NH₄NO₃가 필터에 채취된 이후 휘발되어 소실되는 양을 보정해주기 위하여 휘발되는 HNO₃와 NH₃를 채취하기 위하여 백업(back-up) 필터로 각각 나일론 및 페이퍼 필터를 사용하였다. 전체 NO₃⁻ 및 NH₄⁺ 농도에 대한 백업 필터의 농도 비율은 여름철(45%)이 겨울철(6%)에 비하여 7.5배 높았으며, 이는 NH₄NO₃의 생성 및 해리의 온도에 의존성을 직접적으로 보여주며 PM_{2.5}의 이온성분을 측정하기 위해서는 반드시 백업 필터를 이용해야 한다는 것을 시사한다. 이러한 온도 요인과 더불어 겨울철의 높은 질소산화물의 배출량, 그리고 겨울철의 낮은 대기혼합고도의 영향도 겨울철의 높은 NO₃⁻ 농도를 설명할 수 있는 요인이다.

춘천의 경우 앞서도 언급하였듯이 농업과 축산업으로 인해 대기 중 NH₃ 및 NH₄⁺의 농도가 높아, PM_{2.5} 에어로졸이 염기성이나 중성의 형태로 존재할 것으로 추론할 수 있다(문광주 등, 2005). 이에 따라, Chu(2004)가 정의한 NH₄⁺ 이온의 이용 가능한 수치(J)를 이용하여 계산하였다(식 5). SO₄²⁻ 1몰은 NH₄⁺ 2몰과 먼저 반응하고, 반응 후 남아있는 NH₄⁺는 대기 중의 NO₃⁻와 1:1로 반응한다. 만일 측정 지역이 NH₃가 풍부한 지역이라면 대기 중의 황산(H₂SO₄)의 농도는 무시할 수 있으며, 존재하는 에어로졸은 산성

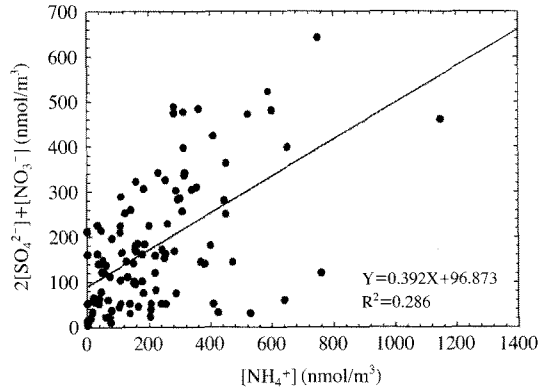


Fig. 7. Correlation of molar concentrations between 2[SO₄²⁻] + [NO₃⁻] and [NH₄⁺].

으로 존재하지 않는다.

$$J = \frac{[\text{NH}_4^+]}{2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]} \times 100 \quad (7)$$

여기서, J < 100%의 경우는 NH₄⁺ 이온이 결핍 상태이고 SO₄²⁻, NO₃⁻ 이온이 산성 조건하에 존재하며, J = 100%의 경우는 SO₄²⁻, NO₃⁻ 이온이 완전히 중화되어 중립상태이고, J > 100%의 경우는 NH₄⁺ 이온이 과잉 상태여서 SO₄²⁻, NO₃⁻ 이온은 염기성 조건하에 존재한다. 본 연구기간 동안 J는 127%로써 춘천지역은 암모니아 과잉 지역임을 알 수 있었다. 또한 2[SO₄²⁻] + [NO₃⁻]과 [NH₄⁺] 사이의 피어슨(Pearson) 상관 계수도 0.01 수준에서 유의하여(그림 7), PM_{2.5} 내 존재하는 SO₄²⁻와 NO₃⁻ 이온의 주요 형태는 (NH₄)₂SO₄와 NH₄NO₃로 존재한다고 할 수 있다.

3.2.2 기상 요인이 농도에 미치는 영향

풍속 및 풍향을 비롯한 기상 요인은 오염물질의 농도를 좌우하는 매우 중요한 요인이다. 춘천지역의 시료채취 기간 동안 풍속과 PM_{2.5} 농도의 피어슨(Pearson) 분석은 음의 상관관계를 나타내었다. 춘천은 대기의 분산도가 낮은 지역으로 풍속이 다른 도시에 비하여 상대적으로 작은 특성을 지니고 있어, 저풍속으로 인한 PM_{2.5} 농도의 증가를 고려해볼 수 있다.

대기 중 수분은 대기화학 및 대기 역학에서 중요한 역할을 하는데, 춘천시의 경우 동양 최대의 다목적 댐인 소양댐을 비롯하여 의암댐, 춘천댐으로 인해

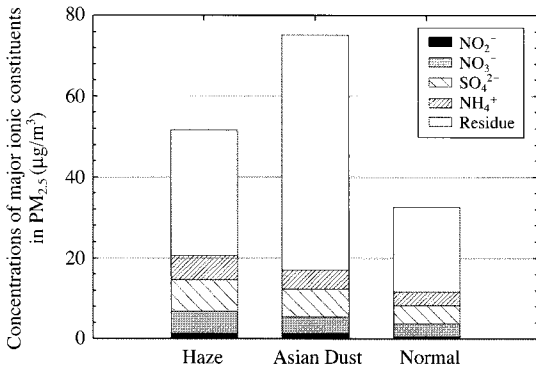


Fig. 8. Average concentrations of major ionic constituents in PM_{2.5} during haze, Asian Dust, and normal conditions.

안개가 빈번하게 발생하는 지역이다. 본 연구에서는 춘천 기상대의 기상자료를 이용하여 안개를 비롯한 기상 요인이 대기 중의 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도 및 PM_{2.5} 이온 성분에 미치는 영향을 살펴보았다. 본 연구기간 동안의 전체 시료 중 안개가 발생한 날은 22%를 차지하고 있었으며, 평균 농도는 일반적 기상 상태(안개나 황사가 발생하지 않은 상태)를 나타내는 날에 비해 PM₁₀과 PM_{2.5} 모두 1.5배 가량 높게 나타나 대기 중의 미세먼지의 농도에 중요한 영향을 끼치는 것으로 밝혀졌다(그림 8). 황사가 발생한 기간의 경우에는 안개가 발생한 날보다 PM₁₀은 2배, PM_{2.5}는 1.4배 높은 농도를 나타냈다. PM_{2.5}를 구성하는 이온성분의 분포 역시 기상상태에 따라 다른 결과를 보여주었다. 각 기상상태에 따른 모든 이온성분의 농도는 안개가 발생했을 경우 제일 높은 값을 보였으며, 일반적 기상상태 하에서 가장 낮은 농도 값을 나타내었다(그림 8). 황사기간에는 PM_{2.5}의 농도가 매우 높게 나타났음에도 불구하고 안개기간에 비하여 이온성분의 농도는 낮게 나타나, 토양 성분을 비롯한 미량원소의 기여율이 매우 높음을 알 수 있다. 그러나 황사기간의 이온성분 농도는 일반적 기상상태 하에서의 농도보다는 높아, 황사가 우리나라로 이동되는 동안 토양 성분뿐만 아니라 이온 성분도 같이 우리나라로 유입된다는 것을 보여준다. 즉, 중국으로부터의 장거리 이동이 확실한 황사기간 동안 이온 성분의 농도가 높아진다는 것은, 일반적 기상상태 하에서도 중국 산업지역으로부터의 편서풍

이 우리나라의 PM_{2.5} 농도를 증가시킨다는 것을 시사한다.

안개가 발생하는 경우 PM_{2.5} 농도가 높아지는 가장 큰 까닭은, 가스상 이온이 수분의 존재 하에서 2차 에어로졸을 생성하는 반응이 크게 증가하기 때문이다. 2차 에어로졸을 형성시키는 전구물질인 HNO₃(식 4를 참고하라)의 생성 기작에는 NO₂가 수산화라디칼(OH)과 반응하는 기작이 낮시간의 경우 가장 중요하지만, 밤에는 N₂O₅가 H₂O와 반응하여 HNO₃을 생성하는 반응이 주요 기작이다(Wark *et al.*, 1998). 또한 대기 중의 NO₂는 수분과 직접 반응하여 HNO₃을 형성하기도 한다. 2차 에어로졸을 형성시키는 또 다른 전구물질은 H₂SO₄인데(식 3~5을 참고하라), H₂SO₄는 물에 대한 용해성이 매우 크기 때문에 대기 중에 약간의 수분만 존재하여도 거의 대부분 완전히 용액 상태(aqueous phase)로 존재하여 2차 에어로졸을 형성할 수 있기 때문에 안개의 유무가 큰 영향을 끼치지 않는다고 볼 수 있다. 그러나 안개가 존재할 경우, 즉 상대습도가 높아서 이미 형성된 이온성 에어로졸(e.g. (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄ 등)의 용해 임계치(deliquescence relative humidity: DRH)를 초과할 경우 고체 입자는 순간적으로 다량의 수분을 흡수하여 용액 상태로 존재하게 되며 PM_{2.5}의 농도는 크게 증가하게 된다. 그 후 안개가 걷혀 상대습도가 매우 낮게 되면 젖은 입자의 수분은 일부 혹은 전부 증발할 수 있지만, 용액 상태로 존재하던 이온성 에어로졸은 과포화상태로 남아있게 되며 결정화(crystallization)가 일어난다(Seinfeld and Pandis, 1998). 본 연구기간 동안 안개가 발생한 날의 가스상 이온 성분(SO₂, HNO₃, NH₃) 농도는 일반적 기상상태일 때와 비슷하거나 오히려 낮게 나타나서, 1차 에어로졸보다 2차 에어로졸의 형성에 안개가 많은 영향을 끼쳤다는 것을 다시 한번 뒷받침한다. 따라서 춘천의 밤 시간 동안 안개가 발생한 경우에는 낮에 안개가 걷히더라도 안개가 발생하지 않은 날에 비해 PM_{2.5}의 농도는 증가한 상태로 존재하게 된다. 또 한가지 간과할 수 없는 이유는 안개가 발생한 날의 평균 풍속(0.8 m/sec)이 발생하지 않은 날의 풍속(1.06 m/sec)보다 더 낮았기 때문에, 저풍속으로 인한 고농도 PM_{2.5}의 발생도 같이 고려될 수 있다. 그러나 앞에서 언급하였듯이 안개가 발생한 날의 가스상 이온성분의 농도는 안개가 발생하지 않은 날과 유사하게

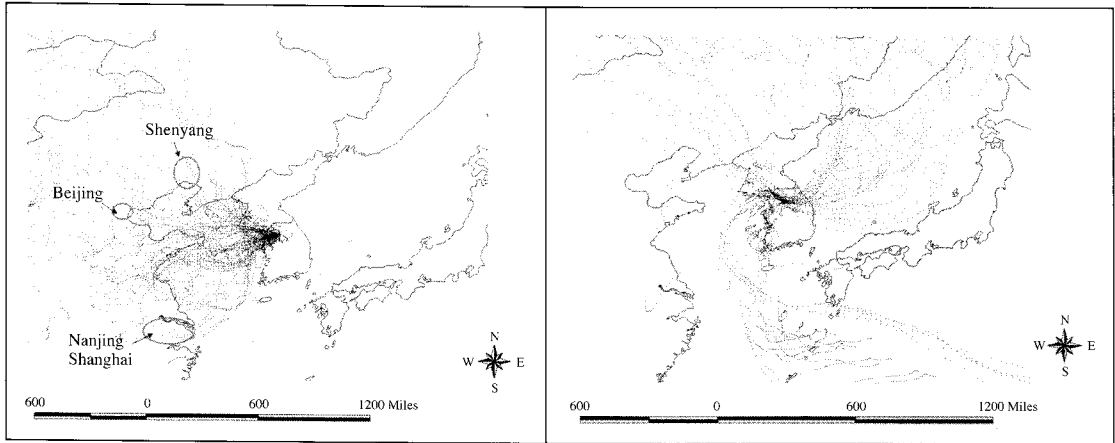


Fig. 9. Backward trajectories for high PM_{2.5} samples (top 10%: left) and for low PM_{2.5} samples (bottom 10%: right).

나타나 안개로 인한 2차 에어로졸의 다량 생산이 더 중요한 결론이라고 사료된다.

중국발 PM_{2.5}의 장거리 이동 및 서울과 수도권에서의 중거리 이동이 춘천지역의 PM_{2.5} 농도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 역계적을 계산하였다. 황사와 강우의 영향을 배제하고 중-장거리 이동의 영향만을 보기 위하여, 황사와 강우와 같은 특이 시료는 제외한 후 PM_{2.5}의 고농도가 발생한 시료(상위 10%)와 저농도가 발생한 시료(하위 10%)의 역계적을 120시간 동안 계산하였다. 고농도 시료의 경우 역계적이 중국의 주요 동부 산업지대인 베이징(Beijing), 상하이(Shanghai)와 랴오닝성의 북부 도시인 선양(Shenyang)을 모두 통과하고 있을 뿐만 아니라 서울과 수도권을 경유하여 춘천으로 유입되고 있다(그림 9). 반면에 저농도 시료의 경우 중국의 산업지대를 통과하지 않을 뿐만 아니라, 공기 기단이 동해와 남해의 영향을 받아 PM_{2.5}가 낮은 농도를 보였음을 알 수 있다. 이러한 결과는 춘천시 PM_{2.5}의 농도를 높이는 데 있어 외부에서 중-장거리 이동으로 유입된 PM_{2.5}가 결정적인 역할을 한다는 것을 보여준다.

4. 결 론

약 1년 8개월의 기간동안 채취된 147개의 PM_{2.5} 시료의 평균 농도는 39 µg/m³로 측정되었다. 계절별

평균 농도는 여름철 및 가을철에 비하여 봄철과 겨울철이 높았다. 환경부 자동측정망 자료인 춘천시 중앙로의 PM₁₀과 강원대학교 옥상의 PM_{2.5}의 일 변화는 비슷한 경향을 나타내었다. 각 계절별로 이온들의 PM_{2.5}에 대한 기여율은 여름철이 제일 높았으며, 봄, 가을, 겨울은 비슷한 수준으로 나타났다. 수용성 이온 성분들 중 가장 많은 부분을 차지하고 있는 SO₄²⁻는 2007년 여름철이 제일 높은 농도를 보였으며, 춘천지역 NO₃⁻는 SO₄²⁻와는 반대로 여름철에 낮은 농도를 그리고 겨울철에 높은 농도를 나타냈다. 여름철에는 광화학반응으로 인해 2차 SO₄²⁻의 생성이 활발하나, 2차 NO₃⁻의 경우 온도 의존성으로 인해 여름에 다량이 가스상(HNO₃과 NH₃)으로 변형되기 때문이다. 또한 춘천은 자연적 배출원에 의해 배출된 상대적으로 높은 NH₃ 농도로 인해, PM_{2.5} 내 존재하는 NO₃⁻와 SO₄²⁻의 주요 형태는 NH₄NO₃와 (NH₄)₂SO₄로 파악된다.

춘천시의 PM_{2.5} 농도는 기상요인에 크게 영향을 받는 것으로 밝혀졌다. 춘천시의 대표적인 기상 특성인 안개는 2차 에어로졸의 생성반응을 증가시키는 한편, 기존에 생성된 2차 에어로졸이 용액 상태가 되면서 크게 미세입자의 농도를 증가시키는 것으로 사료된다. 안개뿐만 아니라 춘천시의 PM_{2.5} 농도는 뚜렷하게 중국으로부터의 장거리 이동 영향을 크게 받는 것으로 밝혀졌다. 혼합고도가 낮아 일반적으로 농도가 높게 나타나는 겨울철의 경우에도, 중국으로부터

터의 편서풍이 존재하지 않을 때에는 상당히 낮은 농도를 나타내었다. 결론적으로, 춘천시 내에 중-대규모 대기오염 배출시설이 존재하지 않음에도 불구하고 서울 및 수도권 지역과 유사한 $PM_{2.5}$ 농도를 보이는 이유는 장거리 이동을 통한 외부로부터의 유입(특히 중국)과 춘천 특유의 빈번한 안개의 발생 때문으로 보인다. 따라서 춘천시 $PM_{2.5}$ 농도를 감소시키기 위해서는 수도권 지자체의 협력을 통해 국가 배출량 인벤토리의 개선뿐만 아니라 동북아시아 내 장거리 이동에 대한 국가 간 협력이 절실하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 강원지역 환경기술개발센터의 2008년도 환경기술연구 개발 사업(과제번호: C1002431-01-01(120080255)) 및 2008년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단(과제번호: KRF-2008-331-D00278)의 지원을 받아 연구되었기에, 이에 감사드립니다. 또한 연구자는 2단계 BK21 사업의 지원비를 받았으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 국립환경과학원(2003) 대기정책지원시스템(CAPSS).
- 김신도(2004) 우리나라 미세먼지 현황 및 문제점, 한국대기환경학회 2004 추계학술대회 논문집, 41-56.
- 문광주, 한진석, 공부주, 이민도, 정일록(2005) ABC-EAREX 기간 동안 제주도 고산지역 대기 중 가스상 및 입자상 물질의 분포특성, 한국대기환경학회지, 21(6), 675-687.
- 이종태(2003) 미세먼지 건강영향에 대한 국내 역학연구 사례, 한국환경독성학회 춘계학술대회, 129-142.
- 최은경, 김용표(2004) 서울과 고산의 미세입자 수분함량에 영향을 미치는 주요인자, 한국대기환경학회지, 20(6), 803-810.
- Abdul, B., F. Vincent, R.W. Lloyd, D. Luttinger, and L. Husain(2003) Measurements of gaseous HONO, HNO₃, SO₂, HCl, NH₃, particulate sulfate and PM_{2.5} in New York, NY. Atmos. Environ., 37, 2825-2835.
- Alicke, B., A. Geyer, A. Hofzumahaus, F. Holland, S. Konrad, H.W. Patz, J. Schafer, J. Stutz, A. Volz-Thomas, and U. Platt(2003) OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment, J. Geophys. Res., 108(D4), 8247.
- Chu, S.-H.(2004) PM_{2.5} episodes as observed in the speciation trends network, Atmos. Environ., 38, 5237-5246.
- Glavas, S.D., P. Nikolakis, D. Ambatzoglou, and N. Mihalopoulos(2008) Factors affecting the seasonal variation of mass and ionic composition of PM_{2.5} at a central Mediterranean coastal site, Atmos. Environ., 42, 5365-5373.
- Han, Y.J., T.S. Kim, and H. Kim(2008) Ionic constituents and source analysis of PM_{2.5} in three Korean cities, Atmos. Environ., 42, 4735-4746.
- 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, Atmos. Environ., 40, S593-S605.
- 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, Atmos. Environ., 41, 6762-6770.
- Logan, J.A., M.J. Prather, S.C. Wofsy, and M.B. McElroy(1981) Tropospheric chemistry: A global perspective, J. Geophys. Res., 86, 7210-7254.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis(1998) Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change, John Wiley & Sons, New York, pp. 239-244, 507-508, 531-537.
- U.S. EPA(1999) Compendium Method IO-4.2; Determination of reactive acidic and basic gases and strong acidity of atmospheric fine particles (<2.5 μm), EPA/625/R-96/010a.
- Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen, and A. Zheng(2005) The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing, Atmos. Environ., 39, 3771-3784.
- Wark, K., C.F. Warner, and W.T. Davis(1998) Air pollution; Its origin and control third edition, Addison-Wesley Longman, Menlo Park, CA, 430-438.
- Wittig, A.E., S. Takahama, A.Y. Khlystov, S.N. Pandis, S. Hering, B. Kirby, and C. Davidson(2004) Semi-continuous PM_{2.5} inorganic composition measurements during the Pittsburgh air quality study, Atmos. Environ., 38, 3201-3213.
- Yao, X., C.K. Chan, M. Fang, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa, K. He, and B. Ye(2002) The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China, Atmos. Environ., 36, 4223-4234.