

2009년 서울지역 황사 및 고농도 미세먼지 사례 시 미세먼지의 화학성분 특성

Chemical Characteristics of Ambient Aerosol during Asian Dusts and High PM Episodes at Seoul Intensive Monitoring Site in 2009

박승명 · 문광주* · 박종성 · 김현재 · 안준영 · 김정수

국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과

(2012년 1월 17일 접수, 2012년 3월 28일 수정, 2012년 4월 19일 채택)

Seung Myung Park, Kwang Joo Moon*, Jong Sung Park, Hyun Jae Kim,
Jun Yong Ahn and Jeong Soo Kim

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

(Received 17 January 2012, revised 28 March 2012, accepted 19 April 2012)

Abstract

This study aimed to show the chemical characteristics of PM₁₀ and PM_{2.5} during Asian dust (AD) events and high PM episodes observed in Seoul. Time-resolved chemical composition of PM₁₀ or PM_{2.5} was monitored in 1 hour interval using ambient ion monitor, semi-continuous carbon monitor, and on-line XRF spectrometer at Seoul intensive monitoring site in 2009. Considering that AD events were classified into three different cases according to the source area and pathway, the concentrations of ammonium-sulfate and trace metal components were relatively high when the AD were occurred in Gobi and inner-mongolia and transported across the Bohai bay. In addition, the influence of alkaline dust, which carried from saline land located in the northeastern China, was observed when the AD was originated from Gobi, inner-mongolia, and Manchuria. Except AD events, the high PM episodes observed in Seoul were impacted by various anthropogenic sources such as biomass burning, motor vehicle, oil combustion and road dust.

Key words : Asian dust, High PM episode, Factor analysis, Seoul intensive monitoring site

1. 서 론

중국이나 몽골에서 발생한 황사가 편서풍을 따라

이동해 오면서 국내 대기질 및 시정에 영향을 주고 있다는 사실은 잘 알려져 있다. 최근에는 이러한 황사뿐만 아니라 다양한 원인에 기인한 고농도 미세먼지 사례가 빈번히 발생하여 국내 대기질에 영향을 미치고 있다. 최근 발생한 고농도 미세먼지 사례들은 주로 연무, 박무와 같은 기상현상과 연계되어 발생하

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-3157-0372, E-mail : iamian@korea.kr

고 있다. 또한 황사현상과는 다르게, 각종 산업 배출원, 자동차 배출원 및 난방시설 등에서 배출되는 오염물질에 의해 발생하는 것으로 추정되며, 최근 대기질 개선에 대한 관심이 커짐에 따라 황사현상과 함께 고농도 미세먼지 사례에 대한 다양한 연구가 수행되고 있다(Lee *et al.*, 2005; Shin *et al.*, 2005; Lim *et al.*, 2004; Chun *et al.*, 2001; Chung *et al.*, 2001; Yi *et al.*, 2001). 그러나 현재까지 국내에서 진행되었던 연구들은 대부분 전체 사례들 중 일부만을 포함하는 단기간 측정 결과를 이용한 분석이 주류를 이루며, 일 년 이상의 기간 동안 발생한 황사 및 고농도 사례를 모두 포함한 연구는 그 수가 적다. 특히 황사와 고농도 미세먼지 사례 시 대기 중 입자상 물질은 물리·화학적으로 전혀 다른 특성을 나타낸다(Lee and Kang, 2001). 일반적으로 황사 시에는 조대입자의 농도는 증가하지만 미세입자는 조대입자에 비해 크게 증가하지 않는다(Choi *et al.*, 2003). 이에 반해 박무나 연무 현상과 동반되는 고농도 미세먼지 사례 시에는 미세입자가 뚜렷하게 증가하는 현상이 관찰된다(Kim *et al.*, 2004). 따라서 황사와 고농도 미세먼지 사례들에 대한 차이점을 비교 분석하기 위해서는 조대입자와 미세입자에 대한 모니터링을 동시에 수행하는 것이 필요하다. 또한 도심지역에서 관찰되는 황사나 고농도 미세먼지 사례들은 몇 시간 단위로 나타났다 사라지는 경우가 상당수 발생한다. 따라서 도심지역에서 발생하는 다양한 대기오염현상을 효과적으로 파악하기 위해서는 보다 짧은 시간 간격으로 모니터링을 수행해야 한다.

본 연구에서는 서울 도심지역 다양한 대기오염 사례들에 대한 분석을 위해 수도권 대기오염집중측정소에서 2009년에 1시간 간격으로 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도 및 성분조성을 측정하였다. 그리고 그 결과로부터 서울 지역에서 발생한 황사 및 고농도 미세먼지 사례 시 대기 중 입자상 물질의 성분 특성을

파악하고자 하였다.

2. 연구방법

본 연구는 서울시 은평구 불광동에 위치한 수도권 대기오염집중측정소(37° 36'N, 126° 55'E, 67 m a.s.l.)에서 2009년 1월부터 12월까지 1시간 간격으로 연속 모니터링한 결과를 사용하였다. PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도는 임팩터 방식으로 입경이 10µm와 2.5µm 이하의 입자를 분리하여 16.7 L/min의 유속으로 필터에 채취한 후 β-ray 흡수법을 사용하여 측정하였다. 이때 PM₁₀은 FH-62 C-14 (Thermo Sci.)를, PM_{2.5}는 BAM 1020 (MetOne Ins.)를 사용하였다. 질량농도와 함께 PM₁₀ 및 PM_{2.5} 중 다양한 성분조성도 동시에 실시간 모니터링하였다. 이 중 PM₁₀의 이온 성분은 URG 9000D Ambient Ion Monitors (AIM)를 사용하여 실시간 측정하였다. 측정장비의 원리 및 구조는 Moon *et al.* (2011)에 설명되어 있듯이 PM₁₀ 임팩터를 통해 3 L/min의 유량으로 유입되는 공기시료 중 가스상 물질을 30% 과산화수소 용액으로 코팅된 디누더를 사용해 제거하고, 입자상 물질만 과포화 챔버에서 수증기를 이용해 액적으로 성장시켜 관성에 의해 분리하였다. 이렇게 채취된 시료는 이온크로마토그래피법(ICS-2000, Dionex Co.)으로 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺를 포함하는 8종 성분을 분석하였으며 분석조건은 표 1과 같다. 각 이온성분에 대한 농도 교정범위는 연중 최고 측정농도를 포함하도록 0.5~100 µg/m³를 사용하였고 검량선에 대한 결정인자는 0.9999 이상이다. 또한 주요 이온성분인 황산염과 질산염, 암모늄 이온에 대한 이온크로마토그래피의 검출한계는 0.5 µg/m³이다.

PM₁₀ 및 PM_{2.5} 내 원소 성분들은 X선 형광 스펙트럼 방식을 사용하는 online-XRF (Xact-420, Cooper

Table 1. Instrumental conditions for IC analysis.

Type	Anion	Cation
Eluent	KOH (10 mM ~ 45 mM)	MSA (20 mM)
Flow rate	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Injection volume	250 µL	250 µL
Column	Dionex, IonPac AG19, AS19	Dionex, IonPac CG12, CS12
Suppressor	Dionex, ASRS300-4 mm	Dionex, CSRS300-4 mm
Detector	Dionex, Conductivity Detector	Dionex, Conductivity Detector

Co.)을 사용하여 Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Pb를 포함하는 14종에 대해 연속 측정하였다. PM_{2.5} 임팩터를 통해 16.7L/min의 유량으로 유입된 공기시료 중 입자상 물질을 테플론 필터에 채취한 뒤 채취된 시료에 고에너지 X-ray를 방출하고 파장대별 여기된 에너지 양을 검출하여 각 성분별 농도를 분석하였다. 측정농도 범위는 0~100 µg/m³이고, 검출한계는 10 pg/m³이다. PM_{2.5} 내 유기탄소(OC) 및 원소탄소(EC) 성분을 측정하기 위해 semi-continuous OCEC analyzer (Sunset Lab.)를 사용하여 측정하였고, PM_{2.5} 사이클론과 석영필터를 사용하여 8 L/min의 유속으로 채취하였다. 그리고 NIOSH Method 및 EPA Standard Method를 기초로 Moon *et al.* (2011)이 수정 제시한 NIOSH 5040 프로토콜을 이용하여 TOT (Thermal optical transmission) 방식으

로 연속 분석하였다. 측정농도 범위는 0~40 µg/m³이고, 검출한계는 0.4 µg/m³이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 입자상 물질의 농도

2009년도 수도권 대기오염집중측정소에서 관측된 기상조건은 그림 1(a)와 같다. 연강수량은 1,564.0mm로 장마기간이 나타나는 여름철에 연강수량의 69%가 집중되었다. 전체 측정기간 중 전국적으로 황사가 총 10회 관찰되었는데 그중 9회만이 서울 지역에서 관측되었다(KMA, 2010). 월별 발생일수를 살펴보면, 봄철인 3~5월에 5일로 가장 많았고 겨울철인 12월과 2월에도 황사가 4일간 관측되었다. 특히 2009년

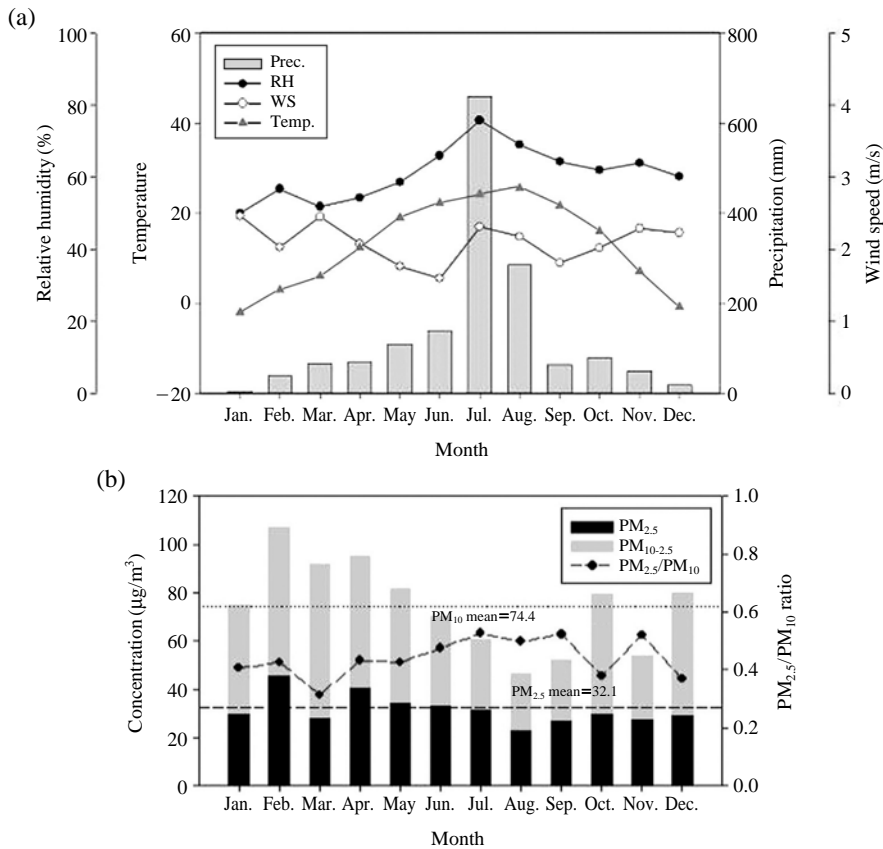


Fig. 1. Monthly variation of (a) meteorological condition and (b) PM concentration at Seoul intensive monitoring site in 2009.

Table 2. Asian dust and high PM episodes observed at Seoul intensive monitoring site in 2009.

Episodes	No.	Date	Average ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Maximum 1 hr mean ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Duration (hour)
			PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	
Asian dust	1	2/20	705.3	61.4	1385.0	96.9	9
	2	3/14	193.0	19.3	272.0	25.2	14
	3	3/15~18	289.9	62.9	597.0	99.1	62
	4	5/13	144.7	19.4	174.0	29.8	13
	5	9/22~23	131.5	34.0	248.0	63.0	38
	6	10/19	169.5	19.5	179.0	22.4	2
	7	10/20	220.1	22.8	556.0	40.9	22
	8	12/25~26	618.6	109.9	1191.0	191.4	15
	9	12/29~30	153.7	56.5	221.0	76.0	16
High PM	1	2/5~8	274.0	131.5	274.0	131.5	55
	2	2/11~12	242.0	160.1	242.0	160.1	27
	3	4/7~12	298.0	135.8	298.0	135.8	123
	4	6/1~2	429.0	221.7	429.0	221.7	13
	5	8/13~14	230.0	125.7	230.0	125.7	9

Table 3. Summary of chemical composition of PM₁₀ and PM_{2.5} measured at Seoul intensive monitoring site in 2009.(unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	Species	Average	Standard deviation	Maximum	Minimum	Number of data
PM ₁₀	Mass	74.4	63.2	1,385.0	2.0	8,686
	AMSUL*	15.5	13.1	104.2	0.4	7,281
	AMNIT*	8.1	7.6	71.5	<DL**	7,281
	Mass	32.1	22.5	221.7	0.7	8,332
PM _{2.5}	OC	4.8	3.2	26.7	<DL***	6,775
	EC	2.4	1.6	17.5	<DL***	6,753
	CM*	3.2	4.7	59.6	0.5	4,357
	TM*	0.1	0.1	0.6	<DL****	4,357

*AMSUL: Ammonium-sulfate, AMNIT: Ammonium-nitrate, CM: Crustal mass, TM: Trace metal

DL: Detection limit of ambient ion monitor, 0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ *DL: Detection limit of semi-continuous OC/EC monitor, 0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ****DL: Detection limit of online-XRF, 0.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

도에는 이례적으로 겨울철 황사 시 PM₁₀ 시간최고농도가 1,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상인 매우 짙은 황사가 2차례나 관측되었다. 황사 외에도 고농도 미세먼지 사례가 상당 수 발생하였는데, 미세먼지 주의보 기준인 PM₁₀ 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상인 사례 중 PM_{2.5} 농도도 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상으로 6시간 이상 유지되는 고농도 미세먼지 사례가 총 5회 관측되었다. 그림 1(b)와 같이 측정기간 중 PM₁₀과 PM_{2.5}의 평균질량농도는 각각 74.4, 32.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 PM₁₀의 경우 우리나라 연평균 기준인 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 높은 농도 수준이었다. PM₁₀과 함께 PM_{2.5} 질량농도의 월별변화는 전반적으로 겨울과 봄에 높고 강수량이 많았던 여름에 가장 낮았으며 특

히 황사와 고농도 미세먼지 현상이 발생한 2월과 4월에 높게 나타났다. PM_{2.5}/PM₁₀의 비율은 조대입자의 비율이 높은 황사의 영향으로 봄철에 가장 낮고, 여름과 10월을 제외한 가을철에 높게 나타났다. 특히 2009년에는 10월과 12월에도 규모가 큰 황사가 발생하여 PM₁₀의 농도 증가와 함께 PM_{2.5}/PM₁₀ 비율이 다소 낮게 나타났다. 각 황사 및 고농도 미세먼지 사례 시 PM₁₀ 및 PM_{2.5}의 평균농도와 시간최고농도, 지속시간 등은 표 2와 같다.

3.2 입자상 물질의 화학 조성

측정기간 중 평균 입자상 물질의 성분조성은 표 3

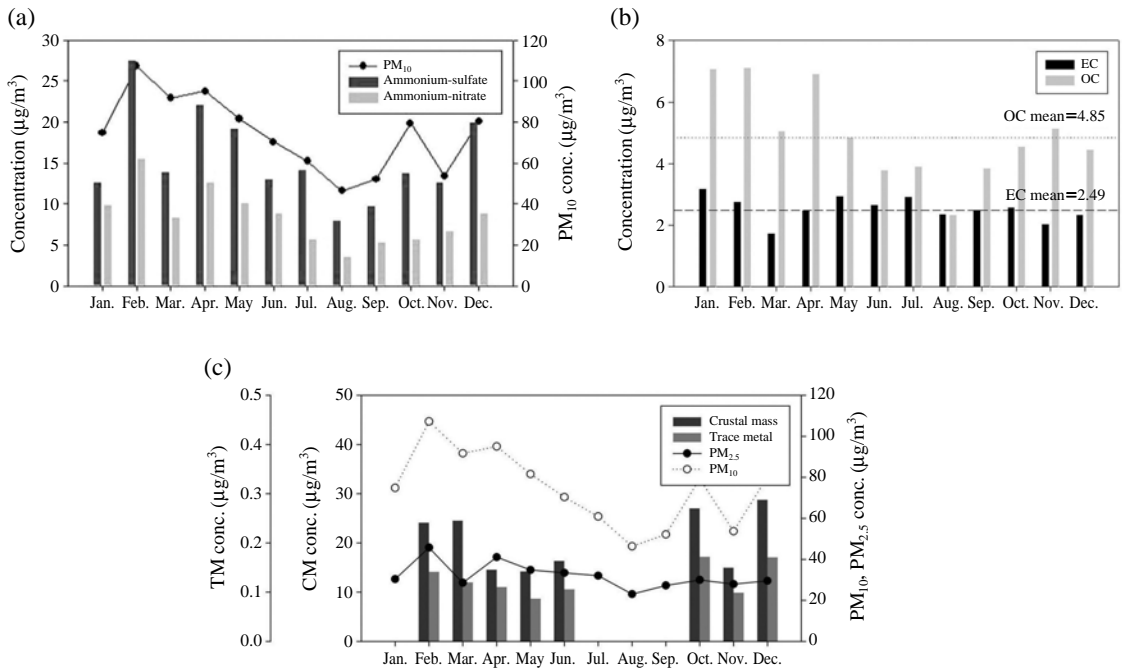


Fig. 2. Monthly variation of chemical composition of PM at Seoul intensive monitoring site in 2009.

과 같았다. 이때 입자상 황산염과 질산염, 암모늄 이온의 결합 형태는 여러 가지가 있으나 본 논문에서는 완전히 중화된 형태인 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 의 형태로 존재한다고 가정하고 성분조성을 계산하였다. PM₁₀ 중 주요 이온성분 농도와 식(1)~(2)를 사용하여 계산된 황산암모늄 (Ammonium-sulfate, AMSUL)과 질산암모늄 (Ammonium-nitrate, AMNIT)의 평균 농도는 각각 $15.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $8.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 농도의 월변화 경향은 그림 2(a)와 같았다(El-Zanan *et al.*, 2005). 전반적으로 대기오염물질 배출량이 증가하는 겨울철에 농도가 증가하고 강우량이 많은 여름철에 낮게 나타났다. 특히 2월과 12월, 4~5월에 높은 농도를 나타냈는데 이러한 결과는 PM₁₀ 질량농도의 월변화 경향과 유사하며 이 시기에 발생한 황사 및 고농도 미세먼지 사례의 영향을 받았을 가능성을 나타낸다.

$$\text{AMSUL } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = 1.380 \times [\text{SO}_4^{2-}] (\mu\text{g}/\text{m}^3) \quad (1)$$

$$\text{AMNIT } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = 1.297 \times [\text{NO}_3^-] (\mu\text{g}/\text{m}^3) \quad (2)$$

PM_{2.5} 중 OC와 EC의 평균농도는 각각 $4.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$,

$2.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 평균 OC/EC 비는 2.0이었다. 그림 2(b)와 같이 탄소성분의 경우 겨울철인 1월, 2월에 높은 농도분포를 보이는데, 난방연료 연소와 같은 인위적 배출원에서의 오염물질 배출량이 증가하기 때문으로 보인다(Yang *et al.*, 2005). PM_{2.5} 내 원소성분 중 식(3)~(4)를 사용하여 계산된 지각기원성분(Crustal mass, CM)과 미량 유해성중금속(Trace metal, TM)의 전체 평균농도는 각각 $19.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 농도의 월변화 경향은 그림 2(c)와 같았다(El-Zanan *et al.*, 2005). 지각기원성분의 경우 비교적 규모가 큰 황사가 발생했던 2월과 3월, 10월, 12월에 가장 높게 나타났으며, 10월과 12월의 경우 지각기원성분과 함께 미량 유해중금속 농도도 증가하였다. 이는 가을 및 겨울철 황사의 경우 오염물질 배출량이 증가하는 계절적인 특성의 영향을 받아 지각기원성분과 함께 인위적 오염물질이 함께 유입되었기 때문으로 판단된다.

$$\text{CM } (\mu\text{g}/\text{m}^3) = 3.73 \times [\text{Si}] (\mu\text{g}/\text{m}^3) + 1.63 \times [\text{Ca}] (\mu\text{g}/\text{m}^3) + 2.42 \times [\text{Fe}] (\mu\text{g}/\text{m}^3) + 1.94 \times [\text{Ti}] (\mu\text{g}/\text{m}^3) \quad (3)$$

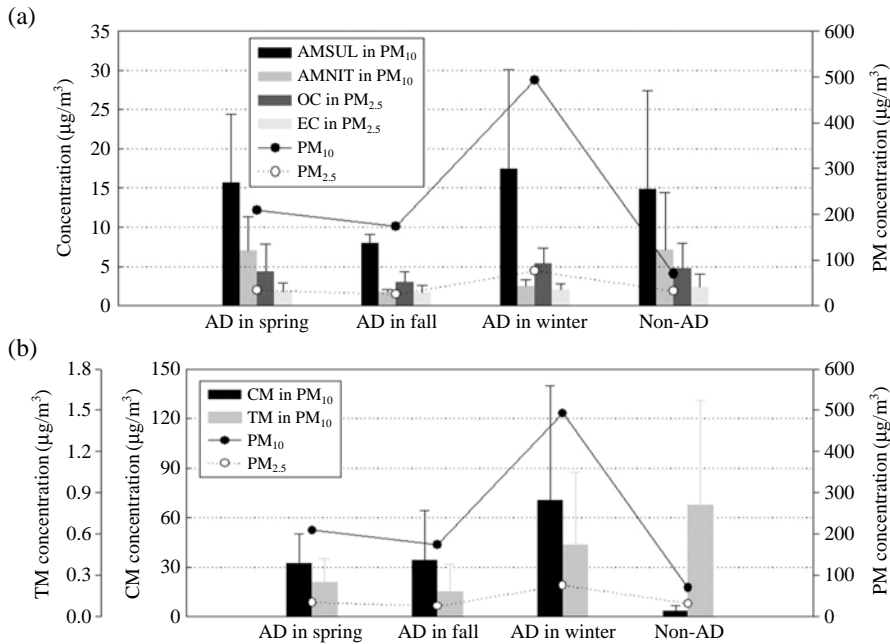


Fig. 3. Seasonal average concentration of particulate species during AD episodes observed in 2009.

Table 4. Classification of the source region and transfer route of Asian dust episodes.

Category	Source → Route	Episodes
Case I	Manchuria → North Korea → South Korea	3/14, 5/13, 10/20 ~ 21
Case II	Gobi/Inner Mongolia → Bohai bay → South Korea	2/20, 9/21 ~ 23, 12/25 ~ 26, 12/29 ~ 30
Case III	Loss plateau → Shantung → South Korea	10/19

*The episode observed from 15 to 18 March is excepted because it is a mixed case of case II and case III.

$$\begin{aligned}
 \text{TM} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = & [\text{V}] (\mu\text{g}/\text{m}^3) + [\text{Cr}] (\mu\text{g}/\text{m}^3) + [\text{Mn}] (\mu\text{g}/\text{m}^3) \\
 & + [\text{Ni}] (\mu\text{g}/\text{m}^3) + [\text{As}] (\mu\text{g}/\text{m}^3) + [\text{Se}] (\mu\text{g}/\text{m}^3) \\
 & + [\text{Pb}] (\mu\text{g}/\text{m}^3) \quad (4)
 \end{aligned}$$

3.3 황사 사례

2009년 수도권 대기오염집중측정소에서 관측된 황사는 총 9회로 일반적인 황사발생 시기인 봄철에 3회만 관찰된 반면, 가을과 겨울철에 총 6회로 더 많은 사례가 관측되었다. 특히 2009년도에는 이례적으로 겨울철에 PM_{10} 시간최고농도가 $1,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상인 짙은 황사가 2차례나 관측되었다. 계절별로 발생한 황사의 평균성분조성을 비교해 보면 그림 3과 같이 봄철 황사 시 최고 농도를 나타낸 질산암모늄을

제외한 나머지 성분들은 짙은 황사가 2차례 관측되어 황사 시 평균 PM 농도가 가장 높았던 겨울철 황사 시에 가장 높은 농도를 보였다. 비황사 시와 입상 성분조성을 비교해 보면 지각기원성분의 농도는 비황사 시에 비해 10배 이상 증가한 반면, 미량 유해 중금속 농도는 2배 이상 감소하였고, 그 외 성분들은 비황사 시와 유사하거나 다소 낮은 수준을 나타냈다.

일반적으로 황사현상은 중국과 몽골의 주요 사막 지대인 타클라마칸(Taklamakan), 오르도스(Ordos), 텐겔(Tengger), 바단자란(Badain Jaran), 고비(Gobi) 지역과 만주와 황하중류에 위치한 황토고원에서 발원한다고 보고되고 있다(Shin *et al.*, 2005). 그중 2001년부터 2009년까지 국내 대기질에 영향을 준 황사

사례들의 발원지는 고비·내몽골이 64%, 만주 19%, 황토고원 17% 순으로 나타났다(NIER, 2010). 황사의 발원지 및 이동경로 상에 존재하는 대기오염 배출원의 종류와 규모의 차이가 국내에서 관측되는 황사의 성분조성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 2009년 발생한 황사 사례들을 기상청에서 발표한 황사 발생지역 및 이동경로를 기준으로 표 4와 같이 크게 세 가

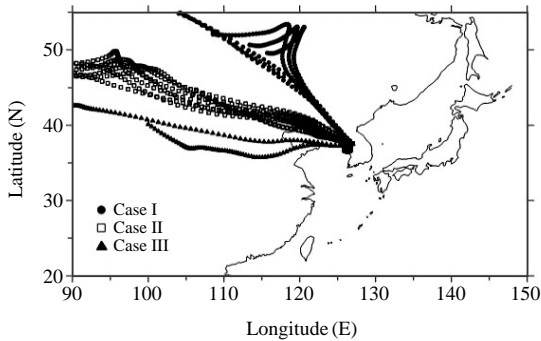


Fig. 4. 3-day backward trajectory maps at Seoul intensive monitoring site on AD episodes in 2009.

지 유형으로 구분하였다(KMA, 2010). 이때 각 사례별 발생원 및 이동경로의 분류를 위해 그림 4와 같이 수도권 집중측정소를 기준으로 고도 1,000 m에서의 3일간 역제적을 NOAA에서 제공하는 HYSPLIT 모델(Draxler, 1999)과 NCEP/NCAR reanalysis 기상장 자료를 사용하여 분석하였다. 각 유형에 대한 PM₁₀ 평균 성분조성을 비교한 결과 그림 5와 같이 고비·내몽골에서 발원하여 발해만을 거쳐 유입되는 사례에서 황산암모늄의 농도 및 미량 유해중금속의 농도가 높게 나타나 이 유형의 황사 사례 시 황사와 함께 이동경로상의 대기오염물질이 유입되었을 가능성이 큰 것으로 나타났다. 특히 겨울철 발생한 황사가 모두 이 유형에 속함에 따라 다른 계절에 비해 대기오염물질 배출이 많은 겨울철 대기질의 영향을 받은 것으로 판단된다. 또한 그림 6의 각 유형별 원소성분 조성비를 기준 연구에서 조사된 황사 발원지 토양성분 분석결과와 비교하였다(Shin *et al.*, 2005). 그 결과, 황토고원에서 발원한 황사 사례에서는 PM₁₀ 중 칼슘의 조성비가 45%로 가장 높게 나타나 칼슘 농도가 높은 중국 중북부 지역 황토고원 토양성분조

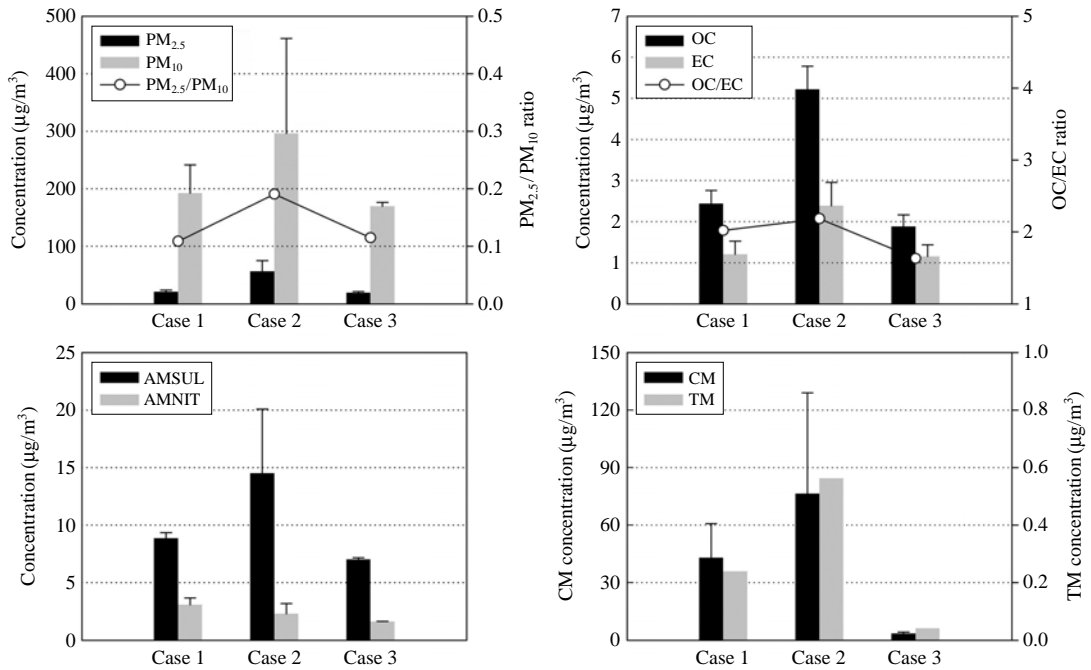


Fig. 5. Comparison of chemical composition of PM according to the source and pathway of AD episodes observed in 2009.

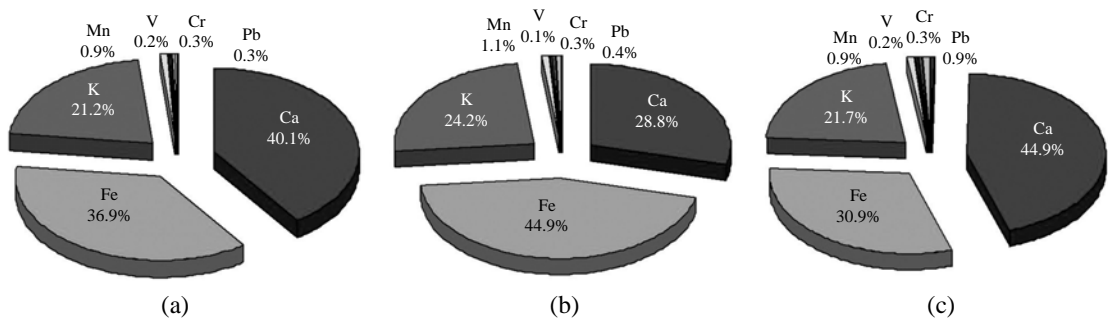


Fig. 6. Average metal composition of PM₁₀ in each classification of AD episodes observed in 2009 ((a) case 1, (b) case 2, (c) case 3).

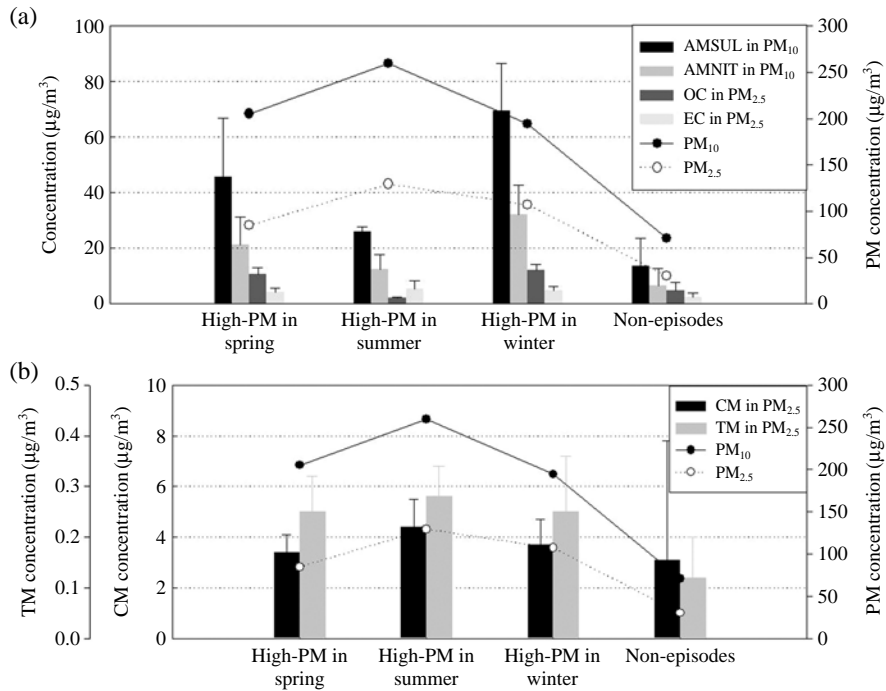


Fig. 7. Seasonal average concentration of particulate species during high PM episodes observed in 2009.

성과 유사하였다. 반면, 고비·내몽골 지역에서 발생한 황사 사례에서는 철성분이 45%로 가장 높은 조성을 나타냈는데 이는 칼슘이 많은 고비사막보다는 철성분을 다량 포함하는 내몽골 지역 토양의 영향을 많이 받았기 때문으로 판단된다. 마지막으로 만주에서 발원하여 유입되는 황사 사례에서는 황토 고원에서 발생한 황사 사례보다 철 성분의 조성비가

높게 나타나 중국 동북부 지역 모래사막 부근에서 채취한 토양 시료의 분석결과와 유사하였다. 이와 같이 황사 시 대기 중 PM₁₀의 원소성분조성은 황사 발원지의 토양성분 영향을 크게 받는 것으로 나타났다.

3.4 고농도 미세먼지 사례

최근 들어 도심지역을 중심으로 고농도 미세먼지

Table 5. VARIMAX rotated factor loading matrix for Asian dust episodes in 2009.

	Case 1				Case 2				Case 3		
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3
PM _{2.5}	0.54	0.58		0.46	0.68		0.65				0.69
PM ₁₀	0.95				0.91				0.85	0.41	
SO ₄ ²⁻			0.41			0.69		0.51	0.86		
NO ₃ ⁻						0.87					0.85
Cl ⁻		0.81		0.52		0.76	0.30				0.66
Na ⁺		0.97						0.92			0.97
NH ₄ ⁺						0.85			0.58	0.70	
K ⁺		0.95				0.66	0.58	0.30	0.75	0.41	0.43
Mg ²⁺		0.98						0.92			0.96
Ca ²⁺	0.91				0.51		0.78		0.62		0.37
OC				0.74		0.78		0.43	0.50	0.84	
EC				0.72		0.85		0.32		0.88	
K	0.97				0.95				0.89	0.42	
Ca	0.87		0.43		0.96				0.97		
Ti	0.98				0.95				0.94		
V	0.87				0.97				0.62	0.76	
Cr	0.98				0.97				0.87	0.48	
Mn	0.98				0.96				0.91		
Fe	0.98				0.95				0.93		
Co		0.97			0.70		0.67		0.94		
Ni	0.97				0.86				0.55	0.80	
As	0.66					0.66			0.42	0.87	
Se	0.55			0.64		0.97				0.88	
Zn			0.80			0.90				0.61	
Pb	0.53		0.76		0.42	0.89			0.62	0.69	
Eigenvalue	11.72	7.69	2.75	1.11	12.85	6.48	2.62	1.31	15.74	4.01	2.40
Variance%	46.87	30.77	11.01	4.45	51.41	25.94	10.47	5.25	62.95	16.04	9.58

사례가 빈번히 발생함에 따라 미세먼지 예경보 제도를 시행 중에 있다. 이때 미세먼지 주의보 기준은 PM₁₀ 시간평균농도 200 µg/m³ 이상이고, 특보 기준은 PM₁₀ 300 µg/m³ 이상으로 본 연구에서는 PM₁₀ 200 µg/m³ 이상, PM_{2.5} 100 µg/m³ 이상으로 6시간 이상 지속된 사례를 고농도 미세먼지 사례로 추출하였다. 그 결과, 2009년 동안 수도권 대기오염집중측정소에서는 총 5회의 고농도 미세먼지 사례가 관측되었다. 계절별로는 겨울철에 2회, 봄철 1회, 여름철 2회 관측되었으며, 특히 봄철 발생한 고농도 미세먼지 사례는 5일 이상 길게 지속되었고, 초여름인 6월 1~2일에 나타난 고농도 미세먼지 사례 시에는 PM₁₀과 PM_{2.5} 시간최고농도가 각각 400 µg/m³, 200 µg/m³를 초과하여 가장 높은 미세먼지 농도를 기록하였다. 전반적으로 고농도 미세먼지 사례 시 PM₁₀과 PM_{2.5}의 평균질량농도가 각각 연평균의 약 3~6배 가량 높게 나타

났다.

고농도 미세먼지 사례 시 대기 중 입자상 물질의 평균 성분조성을 그림 7과 같이 계절별로 살펴보면, 겨울철 발생한 고농도 미세먼지 사례 시에 PM₁₀ 중 황산암모늄과 질산암모늄과 PM_{2.5} 중 유기탄소의 농도가 가장 높게 나타났고, 여름철 발생한 사례 시에는 PM_{2.5} 중 원소 탄소를 비롯한 지각기원성분, 미량유해 중금속의 농도가 가장 높았다. 일반적으로 유기탄소와 황산암모늄, 질산암모늄과 같은 이온화합물은 대기 중 광화학 반응에 의해 생성되는 2차 에어로솔의 주요 성분으로 알려져 있으므로, 겨울철 고농도 미세먼지 사례는 비교적 장거리 이동되어 온 오염물질의 영향을 받는 것으로 판단된다 (Szidat *et al.*, 2009; Seinfeld and Pandis, 1998). 반면, 원소탄소 성분은 자동차 배출가스나 각종 연소배출원의 영향을 직접 받으며, 비황사 기간 중 측정되는 지각기원성분은

Table 6. VARIMAX rotated factor loading matrix for high PM episodes in 2009.

	2/11			4/9			6/1				
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	4	5
PM _{2.5}	0.80			0.65	0.57		0.42		0.76		
PM ₁₀	0.60	0.56		0.67			0.40	0.53	0.57		
SO ₄ ²⁻	0.75		0.39	0.89				0.95			
NO ₃ ⁻	0.83				0.65	0.49	0.54				0.45
Cl ⁻	0.78		0.55		0.63					0.80	
Na ⁺	0.87			0.90						0.93	
NH ₄ ⁺	0.90			0.76			0.80	0.44			0.31
K ⁺	0.68	0.59		0.78					0.95		
Mg ²⁺	0.67	0.68				0.83			0.77	0.47	
Ca ²⁺		0.84	0.39			0.91		0.45		0.54	
OC	0.64	0.71			0.85			0.77	0.30		0.37
EC	0.87		0.23		0.74	0.41					0.92
K	0.76	0.64		0.81				0.72	0.54		
Ca		0.93				0.60		0.96			
Ti	0.58	0.80		0.53	0.61	0.40		0.94			
V	0.80				0.88		0.75				0.36
Cr	0.76		0.29	0.53	0.75		0.76				
Mn	0.71	0.61		0.77	0.50		0.83	0.53			
Fe	0.68	0.71		0.54	0.70			0.90			
Co			0.89	0.52	0.71		0.71				0.58
Ni	0.87		0.21		0.88		0.76				0.38
As	0.92			0.79	0.51		0.92				
Se	0.81			0.75	0.58		0.97				
Zn	0.71		0.38		0.80		0.95				
Pb	0.86			0.80	0.53		0.93				
Eigenvalue	19.29	1.63	1.43	15.41	2.62	2.08	9.47	7.75	3.17	1.93	1.07
Variance%	77.15	6.53	5.73	61.64	10.48	8.23	38.58	31.01	12.69	7.72	4.28

비산먼지와 같은 주변지역 배출원의 영향을 받는 점을 감안할 때 여름철 발생한 고농도 미세먼지 사례에서는 겨울철에 비해 지역 오염원의 영향을 받아 발생한 것으로 추정되었다. 전반적으로 고농도 미세먼지 사례가 발생한 경우, 비 사례 시에 비해 PM₁₀ 중 황산암모늄과 질산암모늄의 농도가 2~7배 증가하였고, PM_{2.5} 중 유기 및 원소 탄소성분과 미량 유해 중금속의 농도도 3배 이상 증가하였다.

3.5 사례별 배출원 특성 비교

황사 및 고농도 미세먼지 사례 시 측정된 입자상 성분들의 농도분포특성과 발생원과의 상관성을 파악하기 위한 방법으로 각 사례들에 대해 통계 프로그램인 SPSS를 이용하여 인자분석 (factor analysis)을 수행하였다. 본 연구에서는 자료의 적용 가능성에 대한 검정으로 Bartlett의 구형성검정과 KMO의 표준

적합도 분석을 수행하였으며, 적절한 인자수를 결정하기 위해 고유값(eigen value)이 1 이상, 누적율 80% 이상을 나타내는 값에서 인자의 개수를 정하였다 (Ferguson and Cox, 1993). 인자수를 결정한 후 회전 방법은 가장 널리 사용되는 Varimax법을 사용하였다. 황사 사례의 경우 표 5에서 발생원과 이동경로에 따라 구분한 3가지 유형별로 인자분석을 수행하였으며, 고농도 미세먼지는 중금속 성분이 결측된 2회를 제외한 2월 11~12일, 4월 7~12일, 6월 1~2일 사례에 대해 분석하였다.

황사 사례에 대한 인자분석 결과, 표 5와 같이 공통적으로 제1인자로 PM₁₀ 질량농도 및 Ca, K, Fe, Ti와 밀접한 상관성을 나타내는 지각기원에 의한 토양의 영향이 확인되었다. 그 외에도 PM_{2.5} 질량농도 및 NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, OC, EC, Ni, V, Se, As, Pb와 연관성이 높은 연소배출원의 영향을 반영하는 인자와

Na^+ , Mg^{2+} 를 포함하는 해염입자의 영향이 공통적으로 관찰되었다. 공통인자 외에도 만주에서 발원하여 북한을 거쳐 유입되는 황사유형 (Case 1)의 경우, SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Zn, Pb 성분들이 제3인자로 분리되었고, 고비 · 내몽골에서 발원하여 유입되는 황사유형 (Case 2)에서는 SO_4^{2-} , Na^+ 성분들이 독립인자로 분리되었다. 이러한 인자들은 중국 동북부 건조지역에 분포하며 CaCO_3 , CaSO_4 , Na_2SO_4 , NaCl 등의 광물형태를 나타내는 알칼리토양의 성분과 유사하므로 이 두 가지 황사유형 발생 시 알칼리 분진이 일부 황사와 함께 유입되었을 가능성을 보여준다(Chen *et al.*, 2009; Gill *et al.*, 2002). 이러한 결과는 중국 동북부지역의 건조지대에서 발생한 염분이 섞인 알칼리 분진이 황사 시 함께 이동한다는 기존의 연구결과와 잘 부합한다.

고농도 미세먼지 사례 시 산출된 인자를 배출원별 지표성분과 연관하여 분석한 결과, 표 6과 같이 2월과 4월 사례에서 공통적으로 제1인자로 SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , K, EC, OC, As, Se, Pb 등과 같이 생체연소 배출원으로 추정되는 인자들이 추출되었고, 그 외 기름연료 연소에 의한 영향(Cr, Ni, Co, Cd)과 비산먼지에 의한 영향(Ca, Ti, Fe, Mn, Ca^{2+} , Mg^{2+})으로 추정되는 인자들이 관찰되었다(US EPA, 2009). 6월 사례에서는 이러한 인자들 외에 NO_3^- , NH_4^+ , V, Zn, Pb 성분들과 연관된 자동차 배출원으로 추정되는 인자들이 제1인자로 나타났고, Na^+ , Cl^- 를 포함하는 해염입자의 영향도 함께 관찰되어 다른 사례들에 비해 복잡한 발생원에 의한 것으로 사료된다(Moon *et al.*, 2011).

4. 결 론

본 연구에서는 서울 불광동 수도권 대기오염집중 측정소에서 2009년도 발생한 황사 및 고농도 미세먼지 사례를 중심으로 대기 중 PM_{10} 및 $\text{PM}_{2.5}$ 의 성분 특성을 비교분석하였다. 특히 황사 사례 시 입자상 성분농도변화를 황사의 발원지 및 이동경로와 연계 분석하기 위하여 HYSPLIT 모델을 사용한 3일간 역 추적분석 결과에 따라 크게 세 가지 유형으로 구분하여 비교하였다. 그 결과, 고비 · 내몽골에서 발원하여 발해만을 거쳐 유입되는 사례에서 PM_{10} 중 황산암모늄 및 미량 유해중금속의 농도가 높게 나타나

이 유형의 황사 사례 시 황사와 함께 대기오염물질이 유입되었을 가능성이 큰 것으로 나타났다. 특히 2009년 이례적으로 겨울철에 발생한 질은 황사들이 모두 이 유형에 속한다. 황사 사례에 대한 인자분석 결과, 공통적으로 토양의 영향과, 해염입자, 연소배출원의 영향이 관찰되었다. 반면, 고농도 미세먼지 사례 시에 대한 인자분석 결과, 겨울철과 봄철에는 생체연소배출원이나 연료연소, 비산먼지에 의한 영향이 관찰되었고, 여름철에서는 자동차 배출원의 영향을 크게 받는 것으로 추정되었다.

비황사 기간과 고농도 미세먼지 사례를 제외한 기간에 대한 평균 PM_{10} 및 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도를 비교한 결과, PM_{10} 농도는 유사한 수준으로 나타난 반면 고농도 미세먼지 사례를 제외한 경우에 $\text{PM}_{2.5}$ 평균농도의 감소폭이 큰 것으로 나타났다. 이는 황사보다 고농도 미세먼지 사례가 서울지역 대기 중 $\text{PM}_{2.5}$ 평균농도에 미치는 영향이 더 크음을 의미한다. 따라서 앞으로 서울지역 대기 중 $\text{PM}_{2.5}$ 농도 저감을 위해서는 다양한 고농도 미세먼지 사례에 대한 지속적인 모니터링을 통해 그 발생 원인을 파악하고 대처하는 것이 필요할 것이다.

참 고 문 헌

- Chen, B., H. Kitagawa, K. Hu, D. Jie, J. Yang, and J. Li (2009) Element and mineral characterization of dust emission from the saline land at Songnen plain, north-eastern China, *J. Environ. Sci.*, 21(10), 1363-1370.
- Choi, G.H., K.H. Kim, C.H. Kang, and J.H. Lee (2003) The influence of the Asian dust on the metallic composition of fine and coarse particle fractions, *Korean J. Atmos. Environ.*, 19(1), 45-56.
- Chun, Y.S., J.Y. Kim, J.C. Choi, K.O. Boo, S.N. Oh, and M.H. Lee (2001) Characteristic number size distribution of aerosol during Asian dust period in Korea, *Atmos. Environ.*, 35, 2715-2721.
- Chung, Y.S., H.S. Kim, L. Natsagdorj, D. Jugder, and S.J. Chen (2001) On yellow sand occurred during 1997~2000, *J. Korean Meteor. Soc.*, 37, 305-316.
- Draxler, R.R. (1999) HYSPLIT4 user's guide, NOAA Technical Memorandum ERL ARL-230, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- El-Zanan, H.S., D.H. Lowenthal, B. Zielinska, J.C. Chow, and N. Kumar (2005) Determination of the organic aero-

- sol mass to organic carbon ratio in IMPROVE samples, *Chemosphere*, 60, 485-496.
- Ferguson, E. and Cox, T. (1993) Exploratory factor analysis: A users' guide, *International Journal of Selection and Assessment*, 1(2), 84-94.
- Ghim, Y.S., S.B. Lee, J.Y. Kim, G.N. Bae, K.C. Moon, J.G. Won, and S.C. Yoon (2003) Air pollutant variations observed at Deokjeok Island in the Yellow Sea during April 1999 to June 2000, *Korean J. Atmos. Environ.*, 19(4), 347-361.
- Gill, T.E., D.A. Gillette, T. Niemeyer, and R.T. Winn (2002) Elemental geochemistry of wind-erodible playa sediments, Owens Lake, California, *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B*, 189, 209-213.
- Kim, C.H., I.S. Park, S.J. Lee, J.S. Kim, H.A. Jin, and H.G. Sung (2004) On the recent air pollution levels observed in the regional air monitoring network - High air pollution concentration episodes and their meteorological characteristics in 2002, *Korean J. Atmos. Environ.*, 20(2), 215-224.
- KMA (Korea Meteorological Administration) (2010) Annual report of Asian dust (in Korean).
- 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(4), 439-458.
- Lee, H.S. and B.W. Kang (2001) Chemical characteristics of principal PM_{2.5} species in Chongju, South Korea, *Atmospheric Environment*, 35(4), 739-746.
- Lim, J.Y., Y.S. Chun, K.M. Cho, S.S. Lee, and H.J. Shin (2004) The meteorological, physical, and chemical characteristics of aerosol during haze event in May 2003, *Korean J. Atmos. Environ.*, 20(5), 697-711.
- Moon, K.J., S.M. Park, J.S. Park, I.H. Song, S.K. Jang, J.C. Kim, and S.J. Lee (2011) Chemical characteristics and source apportionment of PM_{2.5} in Seoul metropolitan area in 2010, *Korean J. Atmos. Environ.*, 27(6), 711-722. (in Korean with English abstract)
- NIER (National Institute of Environmental Research) (2010) Yellow sand occurrence case analysis source book (2009) (in Korean).
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) Atmospheric chemistry and physics: from Air pollution to climate change. Wiley-interscience, New York, NY.
- Shin, S.A., J.S. Han, Y.D. Hong, J.Y. Ahn, K.J. Moon, S.J. Lee, and S.D. Kim (2005) Chemical composition and features of Asian dust observed in Korea (2000~2002), *Korean J. Atmos. Environ.*, 21(1), 119-129.
- Szidat, S., M. Ruff, N. Perron, L. Wacker, H.A. Synal, M. Hallquist, A.S. Shannigrahi, K.E. Yttri, C. Dye, and D. Simpson (2009) Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Göteborg, Sweden, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1521-1535, doi:10.5194/acp-9-1521-2009.
- US EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2009) SPECIATE 4.2-Speciation Database Development Documentation, EPA-600-R-09/038. June.
- Yang, F., K. He, B. Ye, X. Chen, L. Cha, S.H. Cadle, T. Chan, and P.A. Mulawa (2005) One-year record of organic and elemental carbon in fine particles in downtown Beijing and Shanghai, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1440-1457, doi:10.5194/acp-5-1449-2005.
- Yi, S.M., E.Y. Lee, and T.M. Holsen (2001) Dry deposition fluxes and size distribution of heavy metals in Seoul, Korea during yellow-sand events, *Aerosol Science and Technology*, 35(1), 569-576.