

ISSN 1738-8716(Print)

ISSN 2287-8130(Online)

Particle and Aerosol Research

Part. Aerosol Res. Vol. 17, No. 3: September 2021 pp. 43-54

<http://dx.doi.org/10.11629/jpaar.2021.17.3.043>

겨울철 도시지역 대기 수용성 에어로졸 입자의 크기 분포를 결정하는 주요 인자

박승식*

전남대학교 환경에너지공학과

(투고 2021년 8월 3일, 수정 2021년 8월 30일, 게재확정 2021년 9월 1일)

Major factors determining the size distributions of atmospheric water-soluble aerosol particles at an urban site during winter

Seungshik Park*

Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University

(Received 3 Aug 2021; Revised 30 Aug 2021; Accepted 1 Sep 2021)

Abstract

Size distributions of atmospheric particulate matter (PM) and its water-soluble organic and inorganic components were measured between January and February 2021 at an urban site in Gwangju in order to identify the major factors that determine their size distributions. Their size distributions during the study period were mainly divided into two groups.

In the first group, PM, NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ and water-soluble organic carbon (WSOC) exhibited bi-modal size distributions with a dominant condensation mode at a particle size of $0.32 \mu\text{m}$. This group was dominated by local production of secondary water-soluble components under atmospheric stagnation and low relative humidity (RH) conditions, rather than long-range transportation of aerosol particles from China. On the other hand, in the second group, they showed tri-modal size distributions with a very pronounced droplet mode at a diameter of $1.0 \mu\text{m}$. These size distributions were attributable to the local generation and accumulation of secondary aerosol particles under atmospheric conditions such as atmospheric stagnation and high RH, and an increase in the influx of atmospheric aerosol particles by long-distance transportation abroad. Contributions of droplet mode NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ and WSOC to fine particles in the second group were significantly higher than those in the first group period. However, their condensation mode contributions were about two-fold higher in the first group than in the second group. The significant difference in the size distribution of the accumulation mode of the WSOC and secondary ionic components between the two groups was due to the influx of aerosol particles with a long residence time by long-distance transport from China and local weather conditions (e.g., RH).

Keywords: particle size distribution, water-soluble components, condensation and droplet modes, local weather conditions, and long-range transportation

*Corresponding author.

Tel : +82-62-530-1863

E-mail : park8162@chonnam.ac.kr

1. 서론

대기 중 입자상 물질(particulate matter, PM)은 직접적으로 자연적 오염원(예를 들어, 꽃가루, 먼지, 산림 화재)과 인위적 오염원(예를 들어, 자동차, 공장, 농업)으로부터 발생하며, 간접적으로 기체상 전구물질들(SO₂, NO₂, NH₃, VOCs)의 화학 반응을 통해 생성된다(Hinds, 1999). 수많은 역학 및 독성 연구에서 대기 중 PM은 건강 부작용(호흡기 및 심혈관 질환, 사망률)과 매우 밀접한 관련이 있음이 밝혀졌다(Dockery, 2001; Dominici et al., 2006; Brook et al., 2010; Stafoggia et al., 2013; Raaschou-Nielsen et al., 2016). 현재 입자상 물질의 관리에 대한 국제적 가이드라인은 PM₁₀과 PM_{2.5}에 초점이 맞춰져 있지만(WHO, 2006), 더 작은 공기 역학적 직경을 갖는 입자들이 건강에 더 치명적임을 나타내는 증거들이 지속적으로 증가하고 있다(Oberdörster et al., 2005; Ostro et al., 2015). PM의 농도, 화학적 특성 및 인간의 건강 부작용 사이를 조사한 연구에 의하면, 대기 중에 존재하는 입자들은 인간 호흡기 계통으로의 침투, 침착 및 제거와 관련된다고 하였다(Lippmann et al., 1980). 그리고 폐 기도로의 전달과 침착은 주로 입자 크기와 모양에 의존한다(Donaldson et al., 2002).

기존 연구들에서 광범위하게 언급된 바와 같이, 10 μm보다 큰 입자들은 대부분 관성 충돌에 의해 흉부 외 영역에서 침착되며 섬포 없는 호흡기 계통에는 도달하지 않는다(Lippmann et al., 1980; Heyder et al., 1986; Donaldson et al., 2002). 반면에 1~10 μm 크기 범위에 속하는 입자들은 관성 충돌로 흉부 외기도와 상부 기관지 기도에서 침착되지만, 하부 기관지와 폐포 영역에서는 침전(sedimentation)에 의해 침착이 일어난다. 입자 크기가 증가함에 따라 충돌에 의한 침착은 증가하는 반면, 침전은 약 3 μm 크기에서 더 효과적이다. 0.1~1 μm 사이의 입자의 경우는, 폐포 관에서 주로 중력 및 확산에 의해 침착되며, 대부분의 침착은 폐포에서 일어난다. 또한 독성이 있는 물질들을 쉽게 흡착하고 호흡계통을 통과한 후 폐에 침착되어 인간에게 심각한 피해를 일으킨다. 마지막으로, 0.1 μm 미만의 입자는 하부 기관지 및 폐포 영역에서 주로 확산에 의해 침착된다. 이들의 총 침착

율은 입자 크기가 감소함에 따라 증가하며 이들 입자들은 점액성 섬포나 생리적인 배출에 의해 제거되기 어렵다(Lippmann et al., 1980). 따라서 도시 지역 대기 중 입자상 물질의 크기 분포에 대한 정보는 인간의 건강 측면에서 중요한 지식을 나타낸다.

입자 크기에 따라 대기 에어로졸 입자의 화학적 조성과 농도는 달라진다(Seinfeld and Pandis, 2006); ① 2.5~10 μm에 해당하는 조대입자(coarse mode)에는 Al, Si, Ca, Fe 등과 같은 토양 기원의 성분들과 질산염 성분(NaCl 또는 CaCO₃ + HNO₃ → NaNO₃ 또는 Ca(NO₃)₂)이 주로 분포한다. ② 0.1~2.5 μm 사이의 축적모드(accumulation mode) 입자에서는 SO₃, NO₃, NH₃, 그리고 VOCs와 같은 전구물질들의 광화학 기상 반응이나 액상 반응을 통해 생성된 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, 2차 유기탄소 입자 등이 주로 분포한다. 이와 같이 생성된 입자들의 크기는 균질 반응 또는 비 균질 반응에 따라 결정된다. ③ <0.1 μm에 해당하는 극-미세입자(ultrafine mode)에서는 화석 연료의 엔진 내 연소 과정을 통해 배출되는 탄소성 입자와 황산가스 또는 휘발성 유기화합물의 응핵(nucleation) 과정, 응결 및 응집 과정을 통해 생성되는 황산염이나 2차 유기탄소 입자들이 주로 분포한다. 이와 같은 화학적 성분들의 크기 분포는 국지적 오염 배출 상황, 기상 조건, 오염물질의 장거리 유입 여부 등에 따라 상당히 달라진다(Park and Yu, 2018; Park, 2019; Son and Park, 2019). 예를 들어, 가을철 광주 도심지역에서 국지적 오염원이 지배적인 경우, 수용성 2차 이온(NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺) 및 유기 입자들은 0.32 μm와 1.0 μm에서 각각 응결모드와 액적모드를 보이는 이산형 크기 분포를 보였다. 반면에 국지적 영향과 외부 장거리 수송에 의한 영향이 혼합된 대기 조건에서 이들의 크기 분포는 응결모드는 나타나지 않고 1.0 μm에서 매우 두드러진 액적모드를 보여주었다(Son and Park, 2019). 국외 미세먼지의 유입과 대기 정체 조건에서 측정된 대기 에어로졸 입자와 2차 이온 성분들은 1.0 μm에서 액적모드가 두드러진 삼산형 크기 분포를 보였다. 반면에, 황사의 유입과 대기 정체가 복합적으로 나타난 경우에 대기 에어로졸 입자는 3.1 μm에서 조대모드가 두드러진 삼산형 크기 분포를 보여주었다(Park, 2019). 따라서 대기

에어로졸 입자를 구성하는 화학적 성분들의 생성 과정을 이해하고 이들의 저감 방안을 도출하기 위해서는 대기조건 변화에 따른 대기 에어로졸 입자의 크기 분포와 주요 화학적 성분들의 입경 별 생성 과정에 대한 이해가 필요하다.

따라서 본 논문에서는 광주광역시에서 2021년 1월 5일에서 2월 11일까지 10단의 관성 임팩터를 이용하여 총 19세트의 대기 에어로졸 입자를 입경 별로 채취하여 질량농도, 수용성 이온 및 유기 성분을 분석하였다. 이 중 축적 모드(0.1~1.8 μm)의 크기 분포가 확연히 차이가 나는 두 그룹의 자료를 분류하여 이들의 크기 분포의 차이를 조래하는 원인을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 대기 에어로졸 입자의 입경 별 시료 채취

대기 에어로졸 입자의 입경 별 시료 채취는 광주광역시에 위치한 전남대학교의 한 건물 3층 옥상에서 2021년 1월 5일에서 2월 11일까지 24시간 기준으로 총 19회 이루어졌다. 시료 채취 지점은 편도 2차선 도로에서 약 150 m 떨어져 있으며 측정 지점에 대한 자세한 설명은 과거의 연구 논문에 잘 정리되어있다(Park and Yu, 2018; Son and Park, 2019). 대기 에어로졸 입자의 입경 별 시료 채취는 30 L/min의 유량으로 설계된 10단의 MOUDI (Micro-Orifice Uniform Deposition Impactor, MSP110, USA)를 이용하여 이루어졌으며, 매일 09:00에 시작하여 약 24시간 동안 진행하였다. 30 L/min의 시료 채취 유량은 매 시료 채취 전에 질량 유량계(model 4199, TSI Inc., MN, USA)를 이용해 MOUDI 도입부에서 실측을 통해 교정하였다. MOUDI는 0.055, 0.095, 0.17, 0.32, 0.55, 1.0, 1.8, 3.1, 6.2, 9.9 및 18 μm 의 분리 입경을 가진다. 시료 채취에 사용된 여과지는 0.055 μm 이상의 단에서는 코팅하지 않은 47 mm 직경의 알루미늄 호일을 사용하였고, 마지막 단(back-up stage, <0.055 μm)에는 47 mm 직경의 테플론 여과지(2.0 μm pore size, Teflo filter)를 사용하였다.

2.2 입경 별 수용성 이온 및 유기 탄소 분석

채취한 대기 에어로졸 입자의 입경 별 질량 농도는 마이크로벨런스(Satorius CP2P-F)를 이용해 칭량한 각 단의 알루미늄 호일과 테플론 여과지의 시료 채취 전·후의 무게 차와 공기의 채취 부피를 이용해 결정하였다.

대기 에어로졸 입자의 입경 별 수용성 이온 및 유기 성분들의 분석을 위해 칭량이 끝난 여과지들을 40 mL의 바이얼에 넣은 후 20 mL의 초순수를 주입하여 상온에서 60분 동안 초음파로 추출하였다. 추출액은 0.25 μm 의 시린지 필터로 여과 후 이온크로마토그래피(Metrohm 930 Compact IC Flex, Switzerland)를 이용하여 8종의 이온 성분들(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})을 분석하였다. 그리고 이온 성분을 분석하고 남은 추출액은 TOC (Total Organic Carbon, Sievers 5310C, USA) 분석기를 이용해 수용성 유기탄소(water-soluble organic carbon, WSOC)를 분석하였다. 마지막으로 입경 별 이온 성분과 WSOC의 최종농도는 두 종류 여과지의 공시료 배경농도를 보정하여 결정하였다. 공시료의 평균값에 3배의 표준편차를 더한 값으로 결정된 Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- 및 SO_4^{2-} 성분의 검출한계(method detection limit, MDL)는 각각 0.203, 0.110, 0.089, 0.140, 0.045, 0.035, 0.052, 0.010 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이었다. 그리고 이들의 정밀도는 각각 1.6, 4.3, 5.4, 0.9, 1.4, 4.7, 5.8, 5.5%이었다. 또한 WSOC의 MDL과 정밀도는 0.080 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 와 5.0%였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 대기 에어로졸 입자의 질량크기분포

논문에서는 총 19세트의 MOUDI 시료 중 대기 에어로졸 입자의 크기 분포가 확연히 다른 두 그룹에 대해서 다룬다. 첫 번째 그룹(기간 I)은 1월 5일, 11일, 12일 및 2월 5일에 측정된 4세트의 대기 에어로졸 입자의 크기 분포이며, 두 번째 그룹(기간 II)은 1월 30일, 2월 1일, 6일, 7일 및 11일에 측정된 총 5세트의 대기 에어로졸 입자의 크기 분포이다. 논문에서 언급되지 않은 나머지 10세트에서

조사된 대기 에어로졸 입자의 크기 분포는 대부분 기간 I의 크기 분포와 비슷하였으나, 농도 수준이 낮아서 제외했다. 그림 1은 두 그룹 기간에 측정된 대기분진(PM), 수용성 2차 이온 성분들(NO_3^- , SO_4^{2-} 및 NH_4^+) 및 WSOC의 질량크기분포를 나타낸다. 그리고 그림 2는 두 그룹의 Cl^- , K^+ , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 의 크기 분포를 나타낸다.

기간 I에 해당하는 1월 5일, 11일, 12일 및 2월 5일에 측정된 PM과 2차 이온 성분들과 WSOC 입자는 $0.32 \mu\text{m}$ 에서의 응결모드가 매우 우세한 이산형 크기 분포(bi-modal size distribution) 특성을 보여주었다. PM, NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 및 WSOC의 경우, 미세먼지 중 초미세먼지가 차지하는 비율($\text{PM}_{1.8}/\text{PM}_{10}$)은 각각 69-86%, 89-98%, 90-97%, 97-99%, 90-93%이었다. 그리고 초미세먼지 중 응결모드 입자가 차지하는 비율($\text{PM}_{0.32}/\text{PM}_{1.8}$)은 각각 32-36%, 33-40%, 33-45%, 34-43%, 28-39%이었다. 그러나 1월 5일, 11일, 12일 및 2월 5일에 초미세먼지 중 액적모드가 차지하는 비율($\text{PM}_{0.55-1.0}/\text{PM}_{1.8}$)은 PM은 39, 46, 45, 26%, NO_3^- 는 38, 47, 46, 18%, SO_4^{2-} 는 36, 57, 53, 35%, NH_4^+ 는 37, 50, 48, 21%, 그리고 WSOC는 34, 43, 41, 23%이었다. 그림 2에서 Cl^- 와 K^+ 는 $0.32 \mu\text{m}$ 에서의 응결모드와 $3.1-6.2 \mu\text{m}$ 에서의 조대모드를 보이는 뚜렷한 이산형 크기 분포를 나타낸 반면에, Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 는 $3.1-6.2 \mu\text{m}$ 에서 조대모드만을 보이는 단일형 크기 분포(uni-modal size distribution)를 나타내었다. Cl^- 와 K^+ 의 이산형 크기 분포는 물질의 소각행위(예를 들어, 나무와 같은 바이오매스 연소 등)에 의한 배출(응결모드)과 해염 또는 토양 기원 등의 자연적 오염원이 결합되어 나타난 결과로 판단된다(Park et al., 2013).

반면에 기간 II에 해당하는 1월 30일, 2월 1일, 6일, 7일 및 11일에 조사된 PM, NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 및 WSOC의 크기 분포는 $1.0 \mu\text{m}$ 에서의 액적모드가 매우 두드러진 삼산형(tri-modal) 분포 특성을 보여주었다. PM, NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 및 WSOC의 $\text{PM}_{1.8}/\text{PM}_{10}$ 은 각각 52-71%, 79-93%, 68-95%, 93-98%, 83-91%이었다. 그리고 1월 30일, 2월 1일, 6일, 7일 및 11일의 $\text{PM}_{0.55-1.0}/\text{PM}_{1.8}$ 은 PM은 42, 61, 61, 60, 54%, NO_3^- 는 49, 70, 66, 71, 61%, SO_4^{2-} 는 56, 68, 74, 69, 59%, NH_4^+ 는 52, 70, 69, 70, 60%, 그리고 WSOC는 41, 53, 53, 50, 45%이었다. 기간

II 동안에 측정된 PM, NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 및 WSOC의 $\text{PM}_{0.55-1.0}/\text{PM}_{1.8}$ 은 기간 I 동안의 이들의 비율보다 훨씬 높았다. 그러나 기간 II 동안에 측정된 이들의 $\text{PM}_{0.32}/\text{PM}_{1.8}$ 은 각각 17-24%, 15-27%, 13-27%, 18-28%, 22-29%로 기간 I의 이들의 비율보다 약 2배 낮게 조사되었다. 기간 II 동안에 측정된 Cl^- 와 K^+ 는 기간 I와 다르게 $0.32 \mu\text{m}$ 에서의 응결모드, $1.0 \mu\text{m}$ 에서의 액적모드 및 $3.1-6.2 \mu\text{m}$ 에서의 조대모드를 보이는 뚜렷한 삼산형 크기 분포를 나타내었다. 그러나 두 성분의 크기 분포는 Cl^- 는 조대모드에서 K^+ 는 액적모드에서 지배적이었다. 즉, Cl^- 는 인위적 오염원보다는 자연적 오염원(예, 해염입자)이 우세한 반면, K^+ 는 바이오매스 연소와 같은 인위적 오염원이 우세하였다. 그리고 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 는 기간 I와 동일하게 $3.1-6.2 \mu\text{m}$ 에서의 조대모드를 보이는 단일형 크기 분포를 보여주었다. 정리하면, 두 그룹의 측정 기간 중 PM과 이온 성분들과 WSOC의 크기 분포의 차이점은 $0.1-1.0 \mu\text{m}$ 사이의 축적모드에서 각 성분들의 생성 과정을 이해하는데 도움이 되는 주요 모드의 차이이다. 기간 I에서 PM과 이온 성분들과 WSOC는 액적모드 없이 $0.32 \mu\text{m}$ 에서 피크를 보이는 응결모드가 지배적이었다. 그러나 기간 II에서는 PM과 이온 성분들과 WSOC는 응결모드와 액적모드가 동시에 존재하였다. 이와 같은 대기 에어로졸 입자의 크기 분포의 뚜렷한 차이는 기체상 전구물질들의 화학반응의 차이(광화학 기상반응 vs. 액상반응), 기상 조건 (풍속, 기온, 상대습도 등)의 차이, 오염물질의 외부 장거리 유입 여부 등에 의해 기인하였을 것이다. 이에 대한 설명은 다음 절에서 상세히 논의할 것이다.

3.2 대기 에어로졸 입자의 축적모드의 크기 분포를 결정하는 인자

두 기간 중 측정된 주요 이온 성분들과 WSOC의 크기 분포의 뚜렷한 차이를 조사하기 위해 그림 3에 24시간 평균의 풍속, 해면 기압, 기온 및 상대습도(RH)를 나타내었다. 뿐만 아니라, 24시간 평균 NO_2 와 CO 농도의 추이와 이들 사이의 상관관계를 나타내었다. NO_2 와 CO 농도는 두 성분의 배출 오염원(예를 들어, 화석 연료의 연소과정)의 유사성과 국지적 또는 국외 영향인지 판단하기 위함이다. 전체 연구 기간 중 조사한 두 성분 사이의

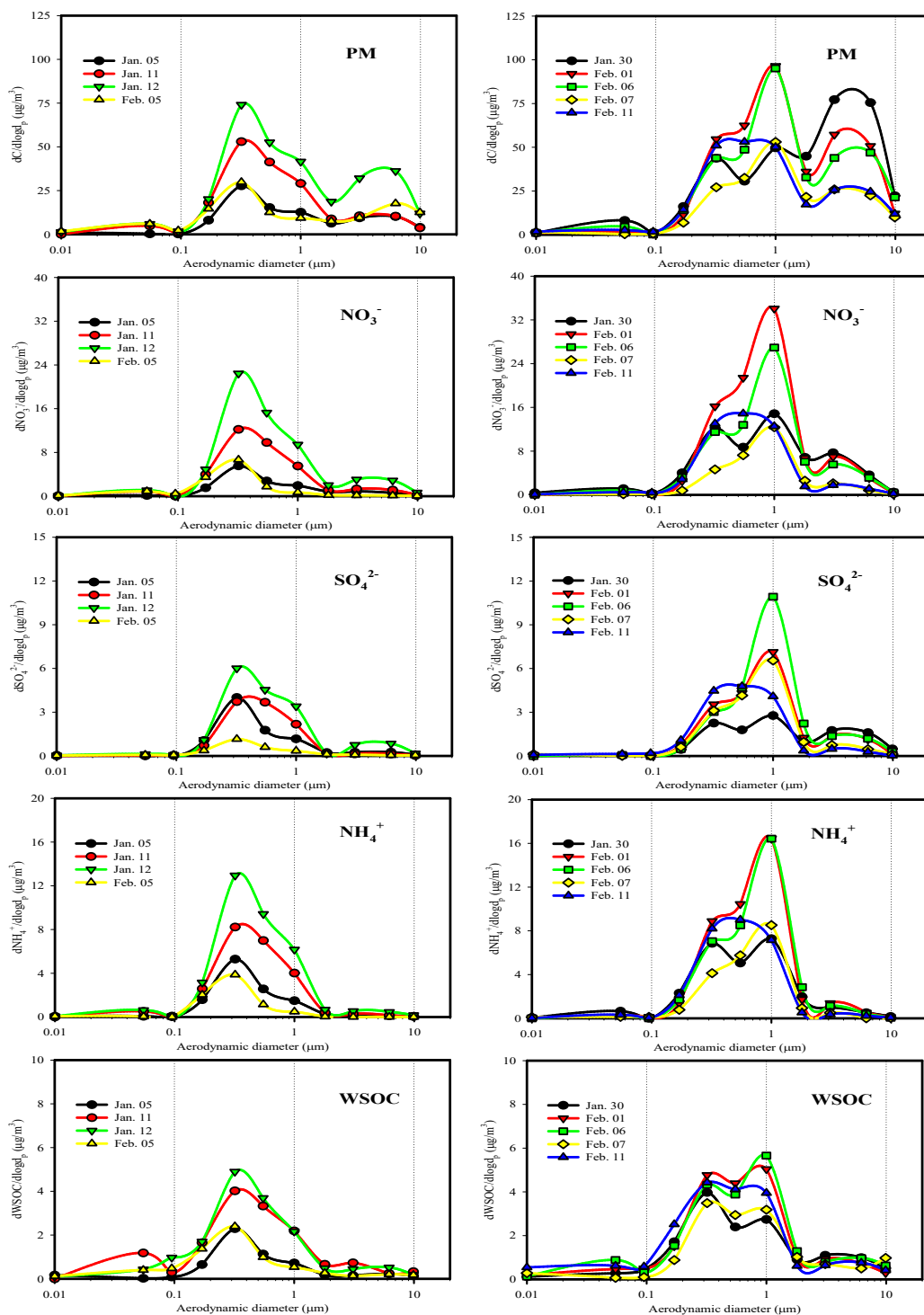


Figure 1. Mass size distributions of atmospheric particulate matter, its major ionic species (NO_3^- , SO_4^{2-} , and NH_4^+), and WSOC for two different sampling periods.

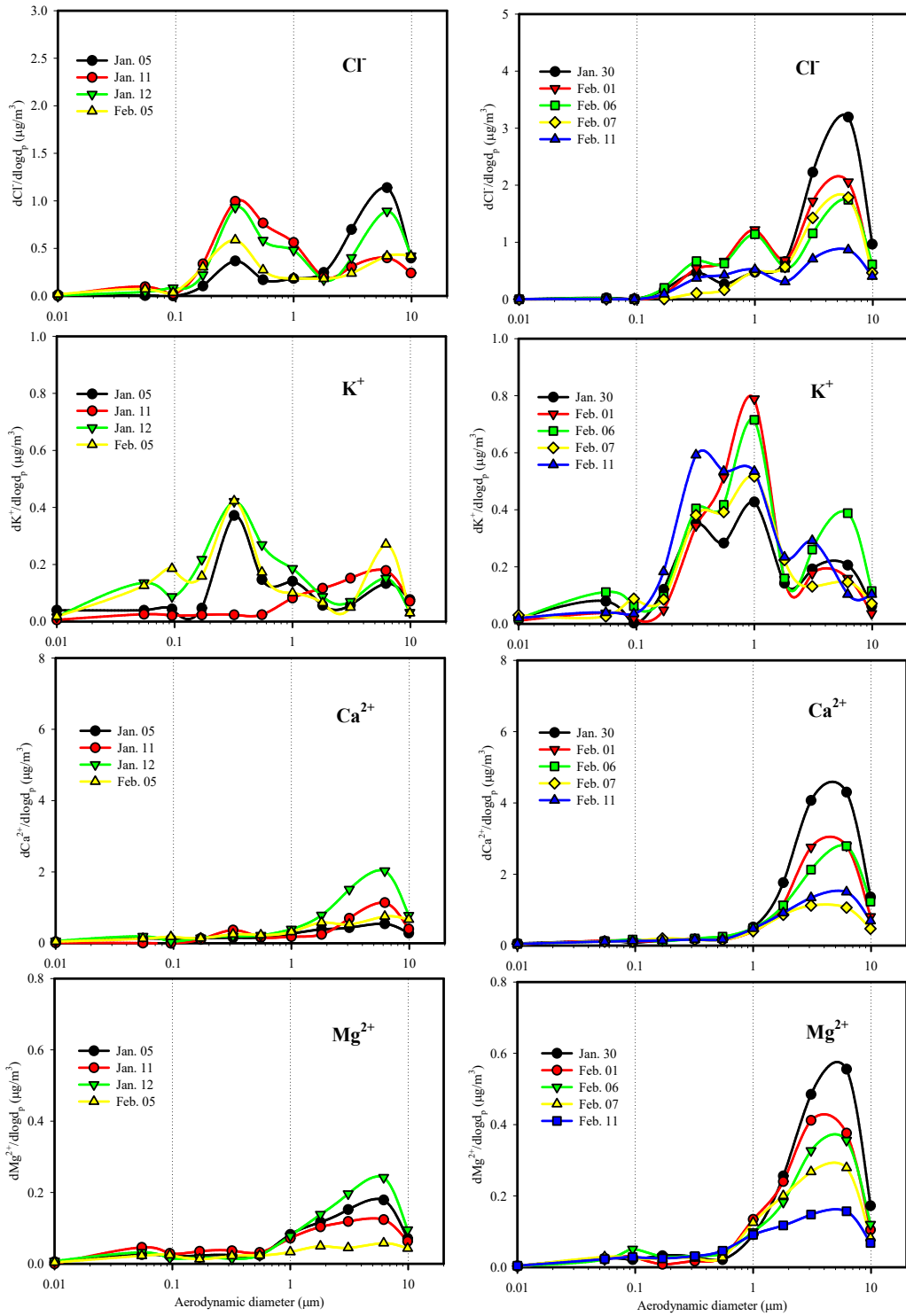


Figure 2. Mass size distributions of Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} for two different sampling periods.

매우 높은 결정계수($R^2=0.74$)는 측정 지점에서 NO_2 와 CO의 배출 오염원이 유사하고 외부 영향보다는 국지적인 영향이 우세하였음을 의미한다(그림 3 참조). 또한 각각의 기간 I과 II에서도 높은 상관성이 확인되었다(기간 I: $R^2=0.50$, 기간 II:

ppb, 0.85 ppm과 35 ppb, 0.65 ppm과 45 ppb이었다. 그리고 $\text{PM}_{2.5}$ 의 모델결과(그림 4)를 보면 1월 5일, 11일, 2월 5일의 경우 $\text{PM}_{2.5}$ 는 중국으로부터 외부 유입에 의한 영향보다는 국지적인 발생과 생성이 우세하였으나 1월 12일의 경우는 국지적인 영향과

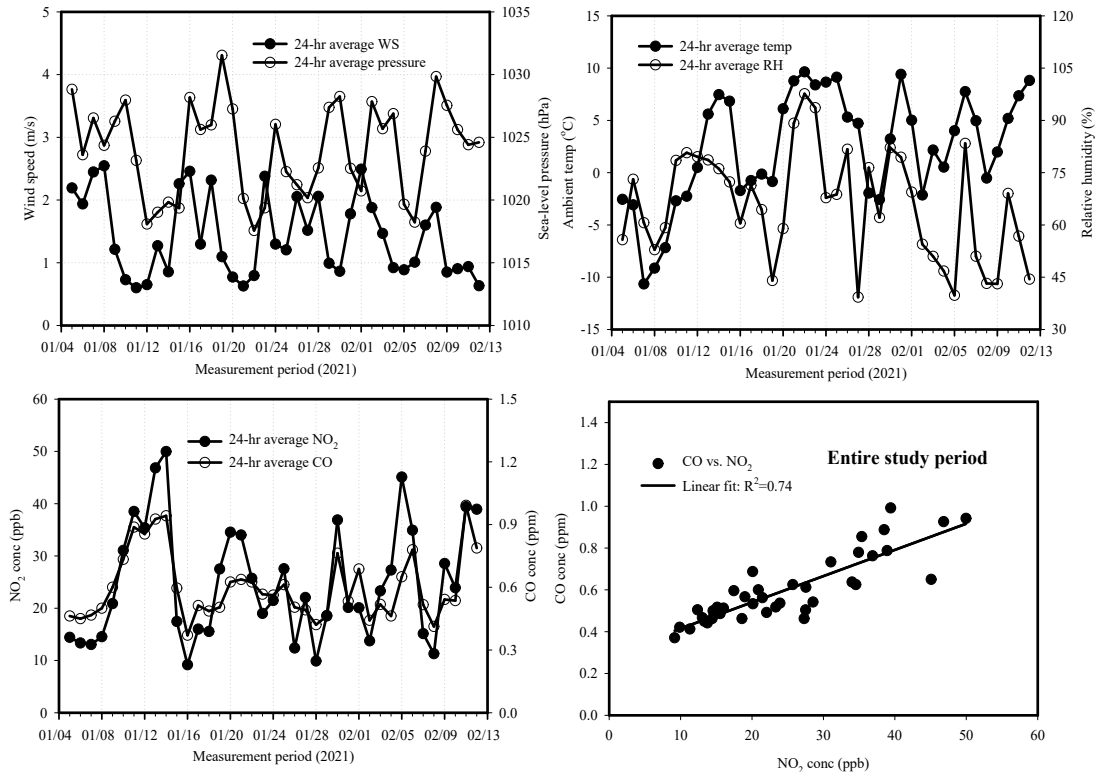


Figure 3. Temporal variations of 24-hr average wind speed, pressure, ambient temperature, relative humidity, NO_2 , and CO, and relationship between NO_2 and CO concentrations.

$R^2=0.66$). 그리고 광주지역에서 측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도 증가 원인이 국지적인 영향인 지 외부로부터 장거리 수송으로 유입된 결과인지 판단하기 위하여 두 그룹 기간에 대해 국립환경과학원에서 제공하는 $\text{PM}_{2.5}$ 의 대기질 예보 결과(<http://www.airkorea.or.kr/web/dustForecast>)를 그림 4에 나타내었다.

기간 I에 해당하는 1월 5일, 11일, 12일, 그리고 2월 5일의 일 평균 풍속은 각각 2.2, 0.6, 0.7, 0.9 m/s, 기온은 각각 -3, -2, 1, 4°C, 그리고 RH는 각각 56, 81, 80, 40%이었다. CO와 NO_2 의 24시간 평균 농도는 각각 0.46 ppm과 14 ppb, 0.89 ppm과 39

외부 유입의 영향이 혼합된 것으로 판단된다. 1월 11일과 12일의 풍속은 매우 낮고 RH는 상당히 높았으나 응결모드에 나타난 입자들의 크기 분포를 보면 RH 증가에 따른 입자의 성장이나 SO_2 , NO_2 , 그리고 VOC의 액상반응에 의해 생성된 2차 이온 성분들과 WSOC에 의한 액적모드의 증가가 두드러지게 나타나지 않았다. 이것은 아마도 1월 11일과 12일에 내린 눈 때문으로 판단된다(1월 11일과 12일의 적설량: 0.72와 0.54 cm). 그러나 앞 절에서 언급한 바와 같이, 1월 11일과 12일의 높은 RH로 인해 이 기간에 초미세먼지 중 액적모드에서 수용

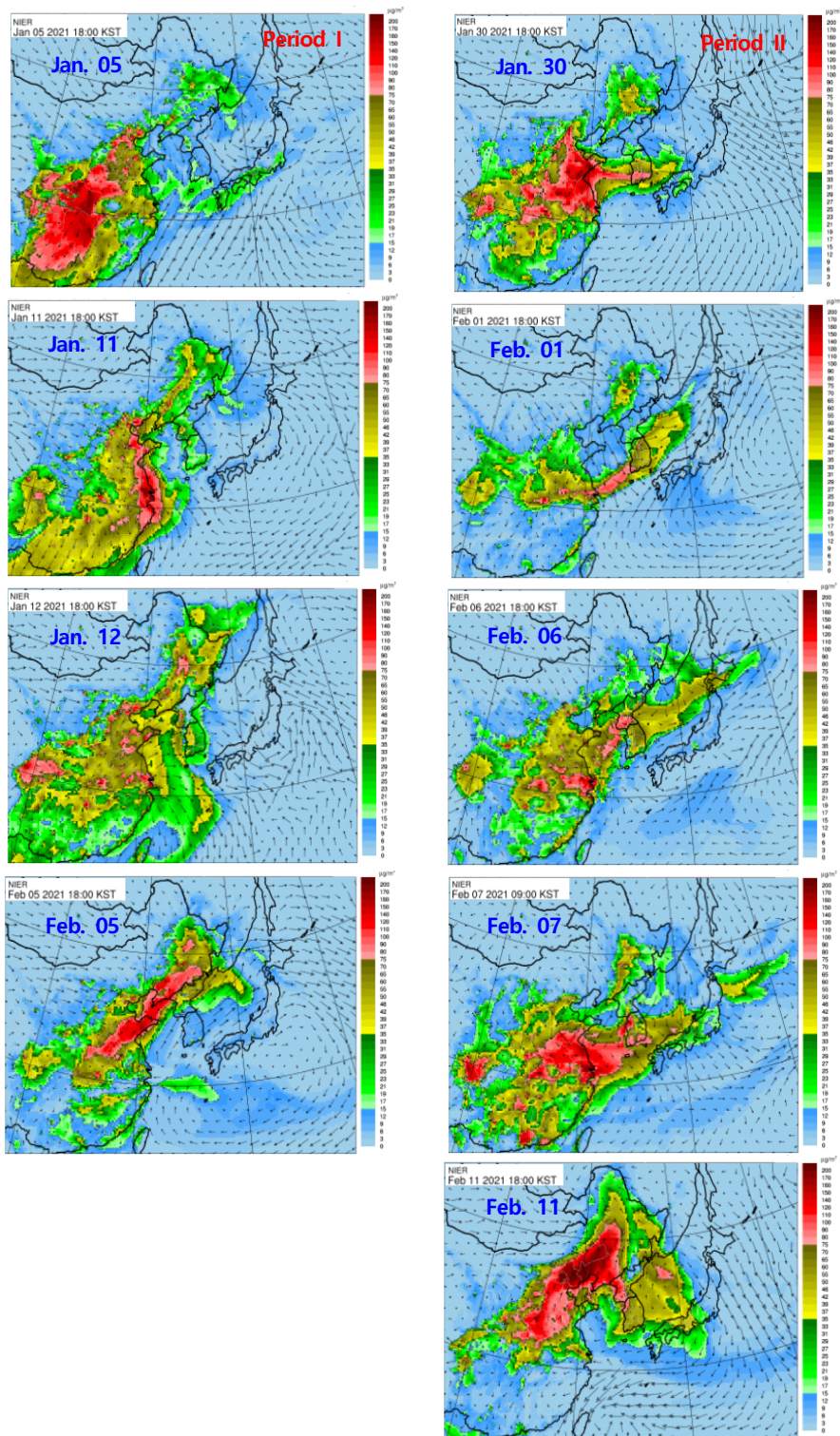


Figure 4. Forecasting results of PM_{2.5} for two different sampling periods.

성 성분들이 차지하는 비율이 RH가 낮은 1월 5일과 2월 5일의 비율보다 높았다. 그리고 1월 11일과 12일의 기온, 풍속, RH, CO와 NO₂ 수준이 매우 유사하였음에도, 11일보다 12일에 PM, 2차 이온 성분들과 WSOC의 농도 및 크기 분포의 두드러진 증가는 PM_{2.5}의 예측 모델 결과에서 보인 것처럼 대기 입자의 국외 유입에 의한 영향이 포함되었기 때문으로 생각된다. 1월 5일과 2월 5일의 PM과 수용성 성분들의 낮은 농도는 낮은 NO₂와 CO 농도에 기인한 것으로 보이며, 2월 5일의 경우 NO₂가 기간 I에서 가장 높았음(45 ppb)에도 불구하고 낮은 NO₃⁻ 농도는 낮은 RH(40%)에 의한 영향(액상반응 위축)으로 판단된다.

기간 II에 해당하는 1월 30일, 2월 1일, 6일, 7일 및 11일에 관측된 일 평균 풍속은 각각 0.9, 2.5, 1.0, 1.6, 0.9 m/s, 기온은 3, 5, 8, 5, 7°C, 그리고 RH는 82, 69, 83, 51, 57%이었다. CO와 NO₂의 24시간 평균 농도는 각각 0.76 ppm과 37 ppb, 0.70 ppm과 20 ppb, 0.78 ppm과 35 ppb, 0.52 ppm과 15 ppb, 0.99 ppm과 39 ppb이었다. 기간 II 동안에 PM_{2.5}의 모델 결과(그림 4)를 보면 2월 11일을 제외한 다른 측정일의 PM_{2.5} 농도는 국지적인 생성뿐만 아니라 대기오염물질의 장거리 수송에 의한 국외 유입이 결합하여 나타난 결과로 판단된다. 기간 II에서의 풍속은 기간 I과 유사하였으나, RH는 더 높았다. 그림 1의 NO₃⁻의 크기 분포를 보면, 1월 30일, 2월 1일, 그리고 2월 6일의 높은 RH 조건은 국지적으로 NO₂의 액상 반응에 의한 NO₃⁻의 2차 생성과 입자의 성장으로 인하여 1.0 μm에서 두드러진 액적모드의 크기 분포를 나타냈을 것이다. 그러나 1월 30일과 2월 6일과 비교해 2월 1일에 낮은 NO₂ 농도와 낮은 RH 조건임에도 가장 두드러진 액적모드를 보이는 NO₃⁻의 크기 분포는 국지적 생성 외에도 중국으로부터 장거리 수송에 의한 NO₃⁻ 또는 HNO₃의 유입 증가에 기인한 것으로 판단된다. 그리고 2월 7일과 11일에 관측된 낮은 RH 조건(51~57%)은 그림 1에서 볼 수 있듯이 액적모드의 NO₃⁻의 농도가 응결모드보다 더 증가하는데 충분치 않았을 것이다. 그러나 SO₄²⁻의 크기 분포를 보면, NO₃⁻의 크기 분포와는 좀 달랐다. 이것은 아마도 광주 도심지역 NO₃⁻의 생성은 국지적인 영향이 지배적이지만 SO₄²⁻의 경우는 국지적 영향보다

는 외부 장거리 수송에 의한 영향이 우세하였기 때문일 것이다(Yu et al., 2018, 2019; Park and Yu, 2019). NO₃⁻의 액적모드 농도는 2월 1일에 가장 높고 두 번째로 2월 6일에 높게 조사되었으나, SO₄²⁻의 액적모드 농도는 2월 6일에 가장 높고 다음으로 2월 1일과 7일에 비슷한 농도 수준을 보여주었다. 그리고 2월 7일에 NO₃⁻의 액적모드의 농도는 낮았으나, SO₄²⁻의 농도는 상대적으로 높은 수준을 보여주었다. 이것은 다른 대도시 지역(서울, 대전, 울산 등)과 비교해 광주 지역의 SO₂ 배출량이 매우 낮아 SO₄²⁻의 국지적인 생성이 적은 점을 고려하면 중국으로부터 SO₄²⁻의 유입 수준의 차이에 기인한 것으로 판단된다(Yu et al., 2018, 2019).

정리하면 PM, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ 및 WSOC의 질량 크기 분포가 응결모드가 우세한 그룹 I는 대기 정체와 낮은 RH 조건에서 기체상 전구물질들의 기상반응과 응결과정에 의한 2차 오염물질들의 국지적 생성이 장거리 수송에 의한 영향보다 우세하였다. 반면에, 이들의 크기 분포가 입자의 대기 속성이 훨씬 진행된 액적모드가 두드러진 그룹 II는 대기 정체와 높은 RH 조건에서 기체상 전구물질들의 액상반응에 의한 2차 오염물질들의 국지적 생성과 중국으로부터 장거리 수송에 의한 오염물질의 유입 영향이 결합하여 나타났다. 즉, 기상 조건, 에어로졸 입자의 2차 생성을 일으키는 화학반응 유형 및 장거리 수송에 의한 오염물질의 유입 강도 차이가 겨울철 광주지역에서 측정된 두 그룹의 대기 에어로졸 입자의 크기 분포를 결정하는 주요 인자들로 작용하였다.

4. 요약 및 결론

광주광역시의 한 도심 지점에서 대기 에어로졸 입자의 크기 분포를 결정하는 주요 인자들을 파악하기 위하여 2021년 1월~2월 사이에 대기 에어로졸 입자와 이들의 수용성 유기와 무기 성분들의 크기 분포를 측정하였다. 연구 기간 중 대기 에어로졸 입자의 크기 분포는 크게 두 그룹으로 분류하였다.

첫 번째 그룹에서 PM, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ 및

WSOC는 0.32 μm 에서의 응결모드가 우세한 이산형 크기 분포를 보여주었다. 이 그룹은 대기 정체와 낮은 RH 조건에서 2차 수용성 물질의 생성과 축적이 외부 장거리 수송에 의한 영향보다는 국지적인 영향이 우세하여 나타난 결과이다. 이 기간에 국지적 영향이 지배적이며 RH가 가장 낮은 날에 측정된 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 및 WSOC의 초미세먼지 중 액적모드 입자가 차지하는 비율($\text{PM}_{0.55-1.0}/\text{PM}_{1.8}$)은 가장 낮았다. 이는 RH가 액적모드에 해당하는 2차 수용성 입자의 생성에 중요한 역할을 함을 암시한다. 반면에 두 번째 그룹에서 이들은 1.0 μm 에서의 액적모드가 매우 두드러진 삼산형 크기 분포를 나타내었다. 이와 같은 이들의 크기 분포는 대기 정체와 높은 RH와 같은 기상 조건에서 2차 에어로졸 입자의 국지적 생성과 축적 그리고 국외 장거리 수송에 의한 대기 에어로졸 입자의 유입 증가에 기인하였다. 두 번째 그룹에서 측정된 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 및 WSOC의 $\text{PM}_{0.55-1.0}/\text{PM}_{1.8}$ 은 첫 번째 그룹 기간에 측정된 이들의 비율보다 훨씬 높았다. 그러나 응결모드의 비율($\text{PM}_{0.32}/\text{PM}_{1.8}$)은 첫 번째 그룹에서 두 번째 그룹보다 약 2배 높았다. 두 그룹에서 측정된 수용성 유기 및 2차 무기 성분들의 축적모드 크기 분포의 확연한 차이는 기상 조건(e.g., RH)과 중국으로부터 장거리 수송에 의한 체류시간이 긴 에어로졸 입자의 유입 여부에 기인하였다. 본 연구 결과는 대기 중 RH 조건뿐만 아니라 국외 장거리 수송에 의한 체류 시간이 긴 대기 에어로졸 입자의 유입 여부가 풍하 지역의 도심지역에서 측정된 대기 에어로졸 입자의 크기 분포를 결정하는 데 중요한 역할을 할 수 있음을 암시하고 있다.

감사의 글

이 논문은 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업의 지원(NRF-2020R111A3A04036617)과 2020년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단 기후변화대응 기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No. 2019M1A2A2103953). 또한 대기측정 및 성분 분석에 도움

을 준 전남대학교 환경에너지공학과와 성병철, 최지윤, 최연정 학생에게 감사사를 표합니다.

참고문헌

- Brook, R.D., Rajagopalan, S., Pope, A., Brook, J.R., Bhatnagar, A., Diez-Roux, A.V., Holguin, F., Hong, Y., Luepker, R.V., Mittleman, M.A., Peters, A., Siscovick, D., Smith, S.C., Whitxel, L., and Kaufman, J.D. (2010). Particulate matter air pollution and cardiovascular disease: An update to the scientific statement from the American Heart Association, *Circulation*, 121, 2331-2378.
- Donaldson, K., Tran, C.L., and ManNee, W. (2002). Deposition and effects of fine and ultrafine particles in the respiratory tract, *European Respiratory Monograph*, 21, 77-92.
- Dockery, D.W. (2001). Epidemiological evidence of cardiovascular effects of particulate air pollution, *Environmental Health Perspectives*, 109, 483-486.
- Dominici, F., Peng, R.D., Bell, M.L., Pham, L., McDermott, A., Zeger, S.L., and Samet, J.M. (2006). Fine particulate air pollution and hospital admission for cardiovascular and respiratory diseases, *Journal of American Medical Association*, 295, 1127-1134.
- Hinds, W.C. (1999). *Aerosol technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles*, John Wiley & Sons: New York, NY.
- Heyder, J., Gebhart, J., Rudolf, G., Schiller, C.F., and Stahlhofen, W. (1986). Deposition of particles in the human respiratory tract in the size range 0.005-15 μ m, *Journal of Aerosol Science*, 17, 811-825.
- Lippmann, M., Yeates, D.B., and Albert, R.E. (1980). Deposition, retention and clearance of inhaled particles, *British Journal of Industrial Medicine*, 37, 337-362.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., and Oberdörster, J. (2005). Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles, *Environmental Health Perspectives*, 113, 823-839.
- Ostro, B., Hu, J., Goldberg, D., Reynolds, P., Hertz, A., Bernstein, L., and Kleeman, M.J. (2015). Associations of mortality with long-term exposures to fine and ultrafine particles, species and sources: Results from the California teachers study cohort, *Environmental Health Perspectives*, 123, 549-556.
- Park, S.S., Sim, S.Y., Bae, M.S., and Schauer, J.J. (2013). Size distribution of water-soluble components in particulate matter emitted from biomass burning, *Atmospheric Environment*, 73, 62-72.
- Park, S. and Yu, G. (2018). Effect of air stagnation conditions on mass size distributions of water-soluble aerosol particles, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(3), 418-429.
- Park, S. (2019). Change in mass size distributions of ambient aerosol particles during asian dust storm event in late fall at an urban site of Gwangju, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 35(4), 502-515.
- Park, S. and Yu, G.-H. (2019). Absorption properties and size distribution of aerosol particles during the fall season at an urban site of Gwangju, Korea, *Environmental Engineering Research*, 24(1), 159-172.
- Raaschou-Nielsen, O., et al. (2016). Particulate matter air pollution components and risk for lung cancer, *Environmental International*, 87, 66-73.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. (2006). *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., pp. 440-444.
- Son, S.-C. and Park, S.-S. (2019). Mass size distributions of water-soluble aerosol particles during high fine particulate matter episode over Gwangju in November 2018, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment* 35(4), 423-437.
- Stafoggia, M., Samoli, E., Alessandrini, E., Cadum, E., Ostro, B., Berti, G., Faustini, A., Jacquemin, B., Linares, C., Pascal, M., Randi, G., Ranzi, A., Stivanello, E., and Forastiere, F. (2013). Short-term associations between fine and coarse particulate matter and hospitalizations in

- Southern Europe: results from the MED-PARTICLES Project, *Environmental Health Perspectives*, 121, 1026-1033.
- WHO (2006). Air quality guidelines: Global update 2005. particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur Dioxide, World Health Organization.
- Yu, G.-H., Park, S.-S., Jung, S. A., Jo, M.R., Lim, Y.J., Shin, H.J., Lee, S.B., and Ghim, Y.S. (2018). Investigation on characteristics of high PM2.5 pollution occurred during October 2015 in Gwangju, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(4), 567-587.
- Yu, G.-H., Lee, B.-J., Pakr, S.S, Jung, S.A., Jo, M.R., Lim, Y.J., and Kim, S. (2019). A case study of severe PM2.5 event in the Gwangju urban area during February 2014, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 35(2), 195-213.