



논문

서울지역 PM_{2.5} 오염원의 시계열적 기여도 평가와 헤이즈의 유형분류

Time Series Assessment of PM_{2.5} Source Contributions and Classification of Haze Patterns in Seoul

이태정, 박민빈, 김동술*

경희대학교 환경학 및 환경공학과 대기오염연구실

Tae-Jung Lee, Min-Bin Park, Dong-Sool Kim*

Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University

접수일 2019년 2월 11일
 수정일 2019년 2월 17일
 채택일 2019년 2월 18일

Received 11 February 2019
 Revised 17 February 2019
 Accepted 18 February 2019

*Corresponding author
 Tel : +82-(0)31-201-2430
 E-mail : atmos@khu.ac.kr

Abstract Huge hourly PM_{2.5} datasets monitored at the Seoul Intensive Monitoring Station (SIMS) during Jan. 1, 2013 to Dec. 31, 2014 were obtained from the National Institute of Environmental Research (NIER). A total of 12,376 samples consisting of 24 chemical variables and 3 meteorological variables had been applied for the positive matrix factorization (PMF) modeling based on a dataset segmentation scheme in the previous study (Park *et al.*, 2019). After performing the receptor model, 14 independent PM_{2.5} sources were successfully identified and quantified at the SIMS. In this study, based on the meteorological variables and the previous PMF results, we assessed intensively the PM_{2.5} source contributions by time sequential analyses such as hourly, daily, weekly, monthly, and seasonal analyses and further we classified haze patterns into 3 types such as foreign-oriented type, domestic-oriented type, and mixed type, judging from PM_{2.5} source contribution. According to our intensive study on wintertime haze cases, all the episode events in Seoul area initially began with rapid and big air temperature drop for several days and then high PM_{2.5} concentration appeared right after rapid and big air temperature rise until air temperature rose again, which forming frontal inversion with slower wind speed and then lowering a mixing height causing concentration build-up. The most dominant PM_{2.5} source among 14 identified sources in Seoul area was secondary aerosol source, which was considered to be transported distantly from overseas. The seasonal source contribution was summer 15.8 µg/m³, spring 14.4 µg/m³, winter 10.4 µg/m³, and fall 5.4 µg/m³ in mass order. On the other hand, secondary nitrate source as another secondary aerosol was identified as one of domestic sources. The range of seasonal source contribution was in the range of 1.0~2.4 µg/m³ and further weekly and monthly variations were relatively small. However, its hour variation was greatly changed, up to 4.5 µg/m³ during nighttime. We hope that the results of the study can be used as basic information whenever establishing reasonable air quality management and policy in Korea.

Key words: PM_{2.5}, Receptor model, PMF, Haze pattern, Source contribution, Seoul

1. 서론

대기 중 입자상오염물질은 호흡 시 인체의 폐포 깊숙이 침투하여 호흡기 질환, 폐암, 수명단축 등 인체에 심각한 피해를 줄 뿐만 아니라, 시정악화, 대기복

사 수지 (balance) 및 기후변화 등 다양한 환경문제를 초래하고 있다 (WHO, 2016; Anderson, 2009; Miller *et al.*, 2007; Pope and Dockery, 2006; Gao *et al.*, 2002; Chan *et al.*, 1997). 특히 공기역학직경 (aerodynamic diameter) 2.5 µm 이하의 초미세먼지 (PM_{2.5})는 대기

중에서 체류시간이 길고 입경이 작을수록 상대적으로 표면적이 넓어져 각종 유해가스나 중금속 등 오염 물질을 용이하게 흡착해 건강에 커다란 악영향을 주는 것으로 보고되고 있다(Kim, 2016; Dockery and Stone, 2007; Brunekreef and Holgate, 2002).

우리나라는 최근 고농도 PM_{2.5} 사례일 및 헤이즈 발생 빈도가 빠르게 증가하고 있으며, 헤이즈 현상이 발생한 날에는 PM_{2.5} 중 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, OC 등으로 구성된 2차분진(secondary aerosol)이 크게 증가하고 있다(Lim *et al.*, 2015). 이러한 PM_{2.5}는 국내 영향뿐만 아니라, 2008년 이후 중국의 급속한 경제발전으로 대기오염에 미치는 영향이 크게 증가한 바 있다(Kim *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2012). 환경부는 국내 미세먼지(PM_{2.5} 및 PM₁₀) 문제를 해결하기 위해 각종 배출저감 정책을 시행하고 있다. 그럼에도 외부요인으로 인한 고농도 헤이즈 발생횟수 증가 등 미세먼지 오염은 더욱 심각해지고 있는데, 2017년 서울지역의 PM_{2.5} 농도는 24시간 환경기준을 서울시 25개 대기 오염 자동측정망 모두에서 초과했을 뿐 아니라, 연평균 농도도 26 µg/m³으로 연평균 기준을 초과하고 있다(MOE, 2018). 한편, 환경부는 2018년 3월 27일부터 PM_{2.5} 대기환경기준을 일평균 50 µg/m³에서 35 µg/m³으로, 연평균 25 µg/m³에서 15 µg/m³로 WHO나 미국수준으로 강화한 바 있으며(MOE, 2019a), 예보, 주의보, 경보 기준도 강화한 바 있다. 참고로, PM_{2.5}의 예보기준은 보통수준을 16~50 µg/m³에서 16~35 µg/m³로, 나쁨을 51~100 µg/m³에서 36~75 µg/m³로, 매우 나쁨을 101 µg/m³ 이상에서 76 µg/m³으로 강화하였다. 또한 주의보기준(2시간)은 현행 90 µg/m³에서 75 µg/m³로, 경보기준(2시간)은 현행 180 µg/m³에서 150 µg/m³로 강화하였다(MOE, 2019b).

본 연구는 서울지역에서 PM_{2.5} 오염원인에 따른 오염특성을 정량적으로 분석하기 위해, 서울집중모니터링측정소(Seoul Intensive Monitoring Station; 이하 SIMS)에서 2013년 1월 1일부터 2014년 12월 31일까지 1시간 간격으로 측정된 PM₁₀ 농도자료, PM_{2.5} 농도 및 화학종 자료, 기상자료 등을 입수하여 분석하

였다. 본 연구에 앞서 선행연구(Park *et al.*, 2019)에서는 이 원자료를 이용하여 전처리과정, 불확도분석, 오염원의 수(즉, factor 수)를 증가시키기 위한 방법론을 제시하고 14개 오염원에 대한 2년간 장기평균 기여도를 제시한 바 있다. 또한 수용모델링의 최대 약점이었던 통계분석시간과 관련한 시간단축 방법론을 제시하였다. 한편, 본 연구에서는 선행연구와 동일한 자료를 이용하였으며, 선행연구에서 활용하지 못한 단기적 결과물을 적극 활용하여, 서울지역 PM_{2.5}의 시간별, 일별, 요일별, 월별, 계절별 오염특성을 오염원의 단기적 거동 관점에서 분석하고, 최종적으로 PM_{2.5} 오염원의 관리 및 정책개발 시에 도움을 주도록 하였다. 특히 고농도 헤이즈 사례를 유형별로 나누고, 각각의 발생특성을 기상정보를 활용하여 파악하고자 하였다. 이를 위해 선행 수용모델 결과와 기상자료를 집중적으로 활용하였다. 참고로 본 연구에 일부 활용한 PMF(positive matrix factorization: 양행렬인자분석법) 수용모델의 모델링절차와 장기적 결과물은 선행연구(Park *et al.*, 2019)를 참조할 수 있다.

2. 연구 방법

본 연구는 국립환경과학원에서 PM_{2.5} 집중측정을 위해 수도권 권역에 설치한 서울시 은평구 진흥로 290(37°36'N, 126°56'E, 70 m a.s.l.)의 수도권 대기오염집중측정소 자료를 이용하였다. 측정소 위치는 그림 1과 같이 서울 도심에서 북서쪽으로 치우쳐 위치하고 있으며, 측정지점 북쪽은 북한산 국립공원, 북서쪽은 수도권 교외지역 및 서해안과 인접해 있다. 남쪽과 남동쪽에는 주거 및 교통량이 밀집된 서울 도심 지역이 위치해 있으며, 남서쪽으로는 서해안 연안을 중심으로 인천, 시화, 안산과 같은 경기도 주요 공업 지역과 경인고속도로, 서해안 고속도로와 같은 교통량이 많은 주요 도로들이 위치해 있다(Park, 2017).

본 연구에 사용한 측정자료는 2013년 1월 1일부터 2014년 12월 31일까지 총 2년간 자료이며, 1시간 간

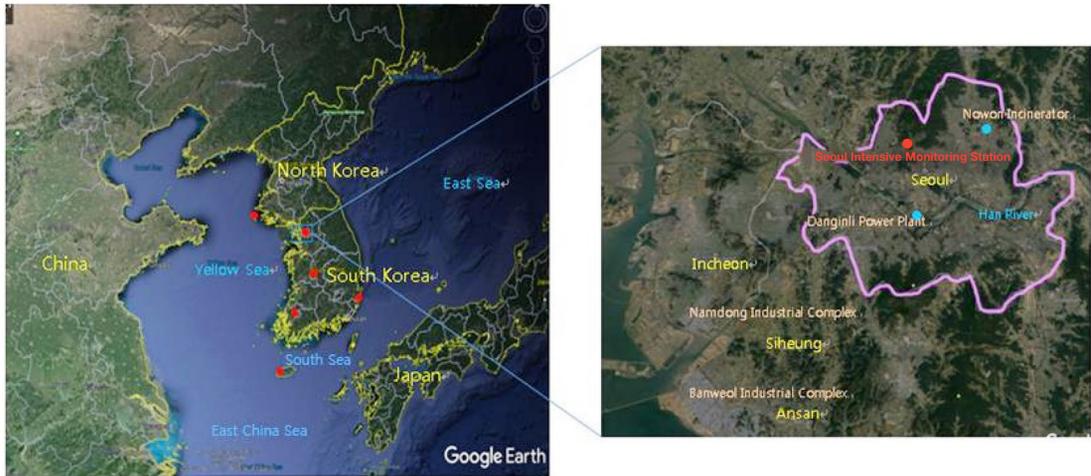


Fig. 1. Location of 6 intensive monitoring sites in Korea (left) and the Seoul Intensive Monitoring Station - SIMS (right).

격으로 측정된 PM₁₀ 및 PM_{2.5}의 질량농도와 PM_{2.5} 중 화학성분 자료를 이용하였다. 선행연구(Park *et al.* 2019)에 사용한 자료와 동일하다. 이를 간략히 설명하면, PM₁₀ 및 PM_{2.5}의 질량농도는 임팩터 방식으로 분리된 입자를 16.7 L/min의 유량으로 석영필터에 채취한 뒤 베타선 흡수법을 이용한 BAM-1020 (Met One 사, USA) 장비를 사용하였다. PM_{2.5} 중 이온성분은 Ambient Ion Monitor (URG Co., 9000D) 장비를 사용하였으며, 측정항목은 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺의 8가지 항목이다. 탄소성분은 NOISH Method에 기초하여 TOT (thermal/optical transmission) 방식으로 연속측정할 수 있도록 변형된 SOCEC (4F-Semi continuous field analyzer) 장비를 이용하여 유기탄소(organic carbon; OC)와 원소탄소(elemental carbon; EC)를 분석하였다. 무기원소 성분은 비파괴 방식인 X선 형광스펙트럼 방식을 사용하는 online-XRF (Cooper Co., Xact 640) 장비를 사용하였다. 측정항목은 Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Mo, Pd, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, Tl, Pb 등 25종에 대해 연속측정하였다. 집중측정소의 측정법 및 분석법과 관련한 자세한 사항은 국립환경과학원의 보고서를 참조할 수 있다(NIER, 2010).

한편, 본 연구에 사용된 입력자료의 전처리과정 역

시 선행연구(Park *et al.*, 2019)와 동일하다. 간략히 설명하면 다음과 같다. SIMS의 측정 원자료(raw sample data)를 3단계에 걸쳐 재구성하였다. 첫 단계로서, 초기 입수한 측정자료의 수는 17,520개이었으나, 질량농도가 결측치(missing values)이거나 0 (zero)인 시료와 모든 화학종이 결측인 자료를 우선 제거하였다. 또한 PM_{2.5} 질량농도와 모든 화학종의 합(reconstructed PM_{2.5})의 차이가 $\pm 50\%$ 를 넘는 시료를 삭제하였으며, 이온수지(ion balance)를 분석하여 $\text{mean} \pm 2\sigma$ 를 벗어나는 시료를 제거하였다. 둘째 단계는 화학종 변수의 처리과정으로 최초 분석된 화학종의 수가 35개이었으나 측정자료 중 신뢰도가 낮은 화학종(unreliable chemical species)인 Ga, Pd, Hg, Tl, Sb, Mg²⁺를 제거하였으며, 검출한계 이하(below detection limit; BDL)인 자료와 결측치가 총 획득시료의 90% 이상인 Mo과 Co를 제거하였다. 또한 IC와 XRF에서 중복으로 측정된 화학종 중 한 가지 항목만 선택해서 사용하였다. 즉 Sulfate (SO₄²⁻)와 sulfur 중 회귀분석 결과 정확도가 더 높은 sulfate를 선택하였으며, 마찬가지로 Ca²⁺과 Ca 중 더 높은 정확도를 보인 Ca를 선택하였다. 또한, K⁺과 K 중에서는 생체연소(biomass burning) 오염원의 중요한 지표(indicator)인 K⁺를 선택하였다. 최종적으로 수용모델링에 이용

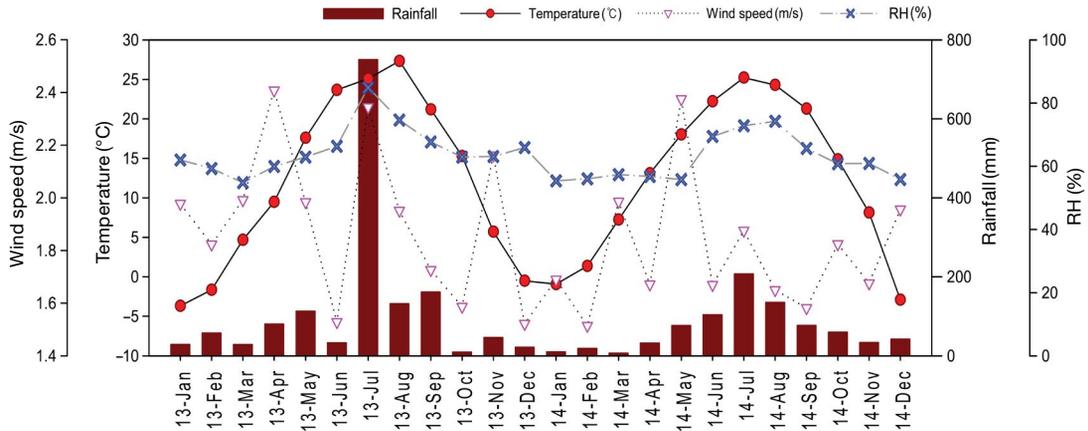


Fig. 2. Monthly variations of various meteorological variables at the SIMS in 2013 and 2014.

한 시료 수는 12,376개이었으며, 화학종의 수는 24개 이었다. 마지막 셋째 단계는 PMF 모델링을 위한 입력자료 생성과정이다. 즉, PMF 모델링을 하기 위해 $PM_{2.5}$ 의 농도자료 및 상응하는 불확도 자료를 생성 시키기 단계이다.

수용체 위치에서의 기상자료는 그 지역의 대기질에 가장 큰 영향을 미치는 요인 중 하나로, 해당 지역의 오염원을 확인할 때 매우 유용한 정보를 제공한다. 연구기간 동안의 기상현황 조사를 위하여 풍향 방위각 (degree), 풍속(m/sec), 강수량(mm) 자료 역시 SIMS에서 측정된 자료를 이용하였다. 온도(°C) 자료는 기상청의 지역별 상세관측자료(AWS) 중 은평측정소 자료를 이용하였다. 그림 2는 연구기간 중 기상변수의 월별 경향을 보여주고 있다. 연구지역은 몬순기후의 영향을 받아 겨울철에는 한랭건조하고, 여름철에는 고온다습한 기후 특징을 보이고 있다. 연도별 강수량은 2013년 1,460 mm, 2014년 802 mm로 조사되었으며, 그 중 63%, 56%가 각각 2013년 및 2014년도 여름 장마철에 집중되었는데, 이는 여름철 장마전선의 영향을 받는 우리나라의 강우 특성을 잘 보여준다. 전체 2년간 연구기간 중 평균 기온은 $11.4 \pm 10.8^\circ\text{C}$ 로 나타났으며, 평균 습도 $63.6 \pm 19.4\%$, 평균 풍속은 1.6 ± 1.2 m/s이었다. 다수의 기상항목 중 풍향과 풍속은 대기 오염물질의 이동 및 분산(dispersion)에 영향을 미치

는 주요 요인이었다. 연구기간동안의 주풍향은 북서풍 및 남동풍 계열이었으며, 남동풍과 서풍이 불어올 때 풍속이 각각 2.6 m/s, 2.1 m/s로 가장 높았다. 연구기간 동안의 황사 발생일은 2013년에 총 3일(3월 1일, 3월 9일~10일), 2014년 총 10일(1월 1일, 2월 3일, 3월 18일~19일, 5월 26일~29일, 11월 13일, 12월 2일)로 조사되었다(KMA, 2015, 2014).

다시금 본 연구는 시계열적 $PM_{2.5}$ 의 오염원 거동을 평가하기 위해 선행연구 Park *et al.* (2019)의 장기 간 거동 연구시 생성된 단기 결과물을 집중적으로 활용한 것으로 본 연구에 사용된 입력자료 및 PMF 모델링과 방법론은 선행연구(Park *et al.*, 2019)와 동일하다.

3. 결과 및 고찰

3.1 입자상물질의 오염도 추이

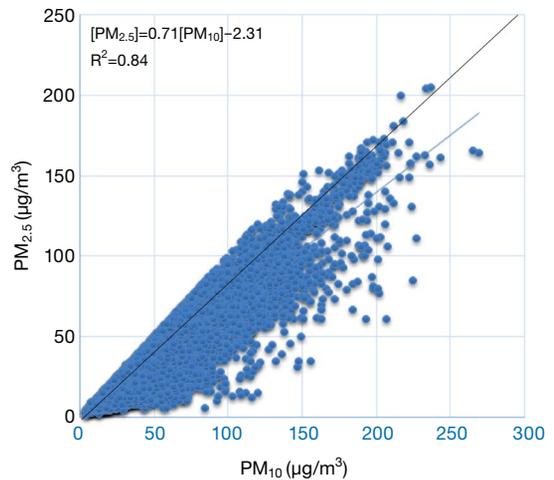
서울집중모니터링측정소(SIMS)의 실시간 측정자료를 이용하여 $PM_{2.5}$ 의 농도분포 경향을 분석하였다. 표 1에는 본 연구지역에서 2013년과 2014년 2년간 시간단위로 측정된 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에 대한 연도별, 계절별 산술평균, 표준편차, 최소값, 최대값을 제시한 것이다. 이 기간 동안의 PM_{10} 의 농도범위는 4~269

Table 1. A statistical summary of annual and seasonal PM_{2.5} concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) at the SIMS in 2013 and 2014.

Year	PM _{2.5}					PM ₁₀					F/C ratio (PM _{2.5} /PM ₁₀)
	Sample number	Mean ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Stand. dev.	Min	Max	Sample number	Mean ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Stand. dev.	Min	Max	
2013	7,143	39.5	27.1	1.0	205.0	6,959	56.7	34.8	4.0	237.0	0.70
2014	5,233	39.8	28.4	2.0	200.0	5,175	62.2	37.0	5.0	269.0	0.62
Spring	3,178	42.9	26.4	2.0	205.0	3,177	70.5	37.9	5.0	269.0	0.61
Summer	2,898	37.8	23.6	1.0	153.0	2,706	51.6	30.7	4.0	206.0	0.73
Fall	2,936	28.2	20.6	3.0	143.0	2,911	44.3	26.0	4.0	224.0	0.63
Winter	3,364	48.3	33.4	4.0	200.0	3,340	66.9	39.2	6.0	218.0	0.70
Total	12,376	39.7	27.7	1.0	205.0	12,376	59.0	35.9	4.0	269.0	0.66

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 조사되었으며, 2년간 산술평균농도는 59.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 이는 2007년 이후 현재까지 적용되고 있는 PM₁₀의 연평균 대기환경기준 (50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)을 초과하는 수치였다. 한편, PM_{2.5}의 농도범위는 1~205 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 조사되었으며, 2년간의 산술평균농도는 39.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2015년 1월부터 시행된 PM_{2.5}의 연평균 대기환경기준 (25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)을 크게 초과하는 수치였으며, 2018년 3월부터 시행 중인 대기환경기준 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 비교하면 당시 입자상물질의 오염은 심각한 수준이었다.

그림 3은 SIMS에서의 PM₁₀과 PM_{2.5}의 농도를 1:1 선형회귀 분석한 결과이다. 이때 직선 기울기가 1에 가까울수록 PM_{2.5}가 차지하는 F/C 비율 (fine particle/coarse particle ratio; PM_{2.5}/PM₁₀ ratio)이 높음을 의미한다. 일반적으로 도시지역의 경우 인위적인 오염원에 의한 영향을 받아 PM_{2.5} 발생량이 많으며, 교외 지역은 자연적인 오염원에 의한 영향으로 PM₁₀ 발생량이 많은 것으로 알려져 있다 (Parkhurst *et al.*, 1999). 본 연구지역의 선형회귀분석결과는 $[PM_{2.5}] = 0.71 [PM_{10}]$ 이었다. 국립환경과학원 (NIER, 2006)은 서울 시내의 정동, 전농동, 방이동에서 측정된 자료를 이용하여 동일한 방법으로 회귀분석을 수행하였으며, Lim (2014)은 경기도 용인시와 수원시의 경계부근에서 측정된 자료를 이용하여 회귀분석을 수행하였다. 각 지역의 선형회귀분석 결과는 정동 $[PM_{2.5}] = 0.71 [PM_{10}]$, 전농동 $[PM_{2.5}] = 0.45 [PM_{10}]$, 방이동 $[PM_{2.5}] = 0.79 [PM_{10}]$, 용인시 $[PM_{2.5}] = 0.52 [PM_{10}]$ 이었다. SIMS가 위치한 서울시 불광동의 F/C ratio는 약 71%

**Fig. 3.** A scattered plot of hourly PM_{2.5} vs. PM₁₀ mass concentrations at the SIMS in 2013 and 2014.

로 조사되어 서울 도심지역인 정동과 방이동과 유사하였다.

3.2 PM_{2.5}의 농도구간별 화학종의 성분 및 풍속의 비교

최근 우리나라는 고농도 PM_{2.5} 사례가 증가하면서 PM_{2.5}에 대한 관심이 증가하고 있다. 고농도 PM_{2.5}의 오염특성을 파악하기 위하여, 2018년 3월부터 강화된 PM_{2.5} 예보기준 및 경보기준 시의 농도범위에서 PM_{2.5} 중 화학종의 특성을 분석하였다. 농도범위는 5 구간으로 나누었다. 즉, 좋음구간 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하, 보통구간 16~35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 나쁨구간 36~75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 매우나쁨

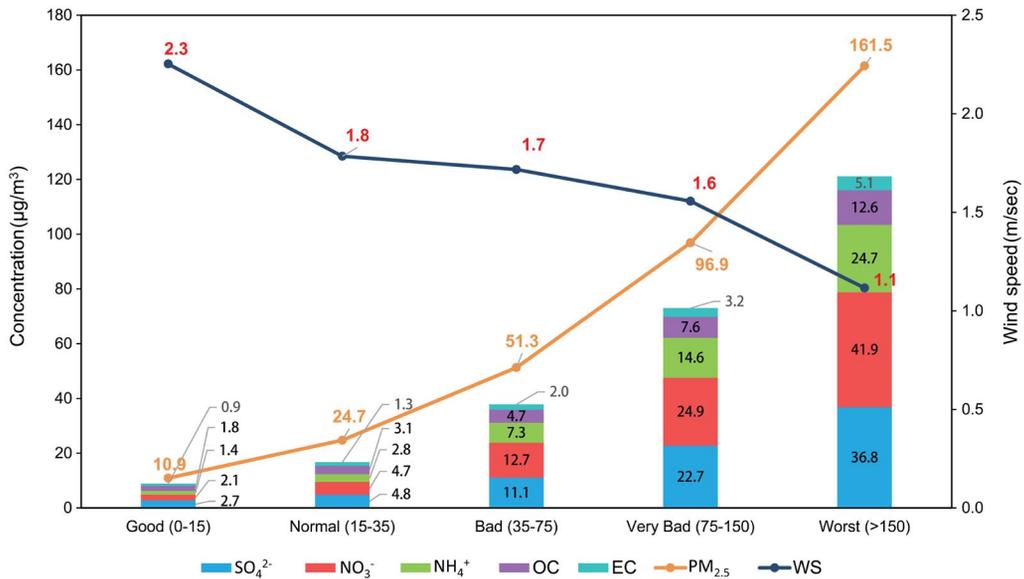


Fig. 4. Average concentrations of 5 major chemical species in PM_{2.5} and average wind speed for each PM_{2.5} category at the SIMS in 2013 and 2014.

구간 76~150 µg/m³과 경보기준인 최악구간 151 µg/m³ 이상으로 구분하여 분석하였다. 그림 4는 각 농도 구간별로 5개 주요 화학종인 황산염 (SO₄²⁻), 질산염 (NO₃⁻), 암모늄 (NH₄⁺), OC, EC의 평균 농도와 풍속과의 관계를 도식한 것이다. 경보기준인 151 µg/m³ 이상에서의 고농도사례는 12,376개 자료 중 0.6%인 76개에서 나타났다. 연구기간 중 2013년 4월 5일 오후 7시에 가장 높은 농도 205 µg/m³를 보였다.

대기 중 PM_{2.5} 농도를 5개 구간으로 나누어 분석할 때, 현저하게 경향이 바뀌는 기상변수는 풍속이었다. 그림 4에서 보는 바와 같이, 풍속과 PM_{2.5} 농도는 역상관성을 보였는데, 풍속이 느려질수록 PM_{2.5} 농도가 증가하였다. 각 구간별로 풍속은 각각 2.3, 1.8, 1.7, 1.6, 1.1 m/s로 감소하였다. 즉, PM_{2.5} 농도가 최악구간에서 풍속은 1.1 m/s로 좋음구간 중 풍속 2.3 m/s보다 약 1/2 감소하여 대기는 정체되어 있었다. 대기의 정체로 인하여, SO₂, NO₂, NH₃, VOCs (volatile organic compounds; 휘발성유기화합물) 등의 가스상오염물질의 대기 중 체류시간이 길어지고, 이들 가스들이 물리적 및 화학적으로 2차분진 (secondary aerosol)으

로의 전환 (gas to particle conversion)되는 반응시간이 충분히 확보되어 이 구간에서 2차분진이 고농도로 생성되었다고 판단된다.

고농도 오염사례에서 나타난 일관된 특징은 F/C 비율 (PM_{2.5}/PM₁₀ ratio)이 꾸준한 증가한다는 것이다. 연구결과에 의하면, F/C 백분율은 대기질이 악화됨에 따라 각 구간에서 54.5%, 63.1%, 72.3%, 78.1%, 81.4%로 증가하였으며, 특히 PM_{2.5} 농도가 151 µg/m³ 이상인 최악구간에서는 80% 이상을 차지하여 분진 대부분이 인위적 오염원에서 배출되고 있음을 확인할 수 있었다. 환경부 (MOE, 2013)에 의하면, 우리나라 PM_{2.5}은 대기 중 이차적으로 생성되는 황산염, 질산염 등 이온성분 (약 50%)과 탄소성분 (약 30%), 금속성분 및 기타 미지성분으로 구성되어 있다고 보고하였다.

그림 4에 의하면, 최악구간에서 PM_{2.5} 중 이온성분 및 탄소성분 농도가 크게 증가하였다. 즉, 좋음구간보다 최악구간에서 SO₄²⁻ 13배, NO₃⁻ 20배, NH₄⁺ 18배, OC 7배, EC 6배가 증가하였다. 주요 이온 (SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)이 PM_{2.5}에서 차지하는 질량분율은 보

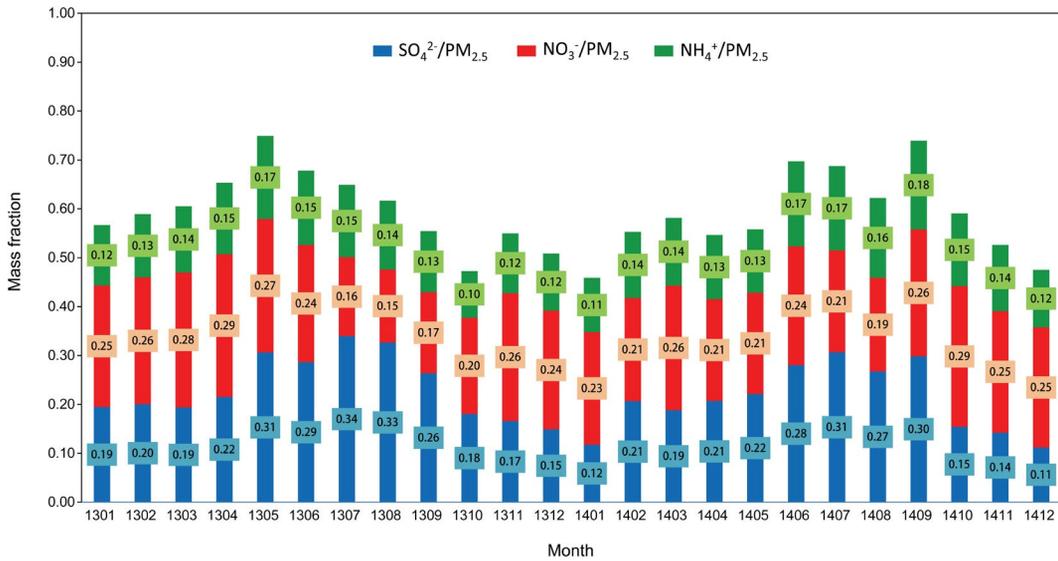


Fig. 5. Monthly trends of 3 major ions' mass fraction in PM_{2.5} at the SIMS.

통구간에서는 49.8%이었으나, 경보구간에서는 64.0%를 차지하여 높게 조사되었다. 하지만 탄소성분(OC, EC)은 PM_{2.5} 농도가 낮은 구간에서 높은 질량분율을 보였다. 즉, 좋음구간에서는 24.5%를 보인 반면, 최악구간에서는 11.0%로 낮게 조사되었다. 특히 5개 주요 화학종 중 NO₃⁻의 증가율이 가장 컸는데, 이는 고농도 사례일 대부분이 1, 2월 겨울철에 집중되었기 때문이다. 그림 5는 NO₃⁻ 농도가 여름보다 겨울에 월등히 높음을 보여주고 있다. 이처럼 PM_{2.5} 중 NO₃⁻ 농도가 겨울철에 높은 특성은 서울, 춘천, 울산 등에서도 보고된 바 있다(Han *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 1999). 이는 겨울철 난방 등으로 질소산화물의 배출량이 증가할 뿐 아니라, 낮은 온도와 기상인자 등의 영향이 결합되어 나타난 결과이며(Han *et al.*, 2008; Yao *et al.*, 2002), 추가 논의는 아래 절에서 계속될 것이다.

그림 5는 PM_{2.5} 중 3가지 주요 이온성분(SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)의 월평균 농도경향을 PM_{2.5} 중의 질량분율(mass fraction)로 보여주고 있다. 연구기간 중 SO₄²⁻의 월평균 분율의 범위는 0.11~0.34이었으며 여름에 최대치를 보였고 겨울에 최저치를 보였다. 하

지만 NO₃⁻의 경우, 월평균 범위는 0.15~0.29이었으며, SO₄²⁻의 거동과는 반대로 여름에 최저치를 보였고 온도가 낮은 계절에 낮은 수치를 보였다. 또한 NH₄⁺의 경우, 월평균 범위는 0.10~0.18이었다. 온도가 낮은 계절에 다소 낮고, 온도가 높은 계절에 다소 높았지만 SO₄²⁻과 NO₃⁻와 비교하여 연중 변화폭은 크지 않았다. 참고로 암모니아(NH₃) 가스의 주요 오염원은 도시지역에서는 교통수단 등의 이동오염원이며, 기타지역에서는 농업 및 산업 활동, 건축과정 등에서 배출된다(McMurry *et al.*, 2004). 따라서 암모니아는 계절에 따른 배출량의 변화가 크지는 않지만, 비교적 온도가 높은 계절에 광화학 반응속도가 증가하여 다소 높게 나타난 것으로 판단된다. 한편, PM_{2.5} 중 NO₃⁻는 가스상 물질인 NO₂의 광화학반응에 의해 생성된 2차분진으로서, 주로 대도시의 차량과 각종 화석연료의 연소활동을 통해 배출된 NO₂에 의해 생성된 지역규모(local scale) 오염원이 기여한 것으로 판단된다. 대기 중에서 NO₃⁻는 광화학반응으로 생성된 가스상 HNO₃와 NH₄⁺의 균질반응에 의해 강하게 결합하여 NH₄NO₃와 같은 질산염 형태의 2차오염물질로 존재한다(Chow *et al.*, 1992; Chang *et al.*, 1986).

3.3 서울시 PM_{2.5} 오염원의 시계열적 기여도 평가

대기질에 영향을 미치는 오염원의 기여도를 평가하는 방법은 크게 수용모델링과 분산모델링으로 나눌 수 있는데, 본 연구에서는 서울시 PM_{2.5}의 시계열적 오염기여도를 평가하기 위해 수용모델 중 PMF 모델을 이용하였다. PMF 모델링을 수행하기 위해서는 다음과 같은 일련의 분석과정을 거쳐야 한다. 1) SIMS의 시간별 측정자료 확보, 2) 측정 원자료의 전처리 (pretreatment) 과정, 3) PMF 모델링을 위한 입력자료의 재구성, 4) PMF 실행과 잠재오염원의 확인, 5) 불확도 분석(uncertainty analysis)에 의한 오염원의 수 결정, 6) 오염원분류표(source profile), CPF(conditional probability function), 지역 오염원에 대한 배출정보 등에 입각한 오염원 소속의 최종 확인, 7) 각 오염원 기여도의 정량적 결정과 시계열적 분석, 8) 추정기여도의 합리적 해석과정 등이다. 서울시 PM_{2.5} 오염원에 대한 정량적 기여도를 추정하기 위한 일련의 과정에서, 선행연구(Park *et al.*, 2019)를 통해 1)~6) 과정과 7)의 일부 과정(즉 총괄기여도)만을 발표한 바 있다. 본 연구에서는 일련의 과정 중 7)번과 8)번 과정에 집중하였으며, 이를 위해 선행연구의 파생결과물을 이용하여 시계열적으로 재분석하고 해석하고자 하였다.

본 연구의 선행연구에서는 빅데이터의 잇점을 충분히 살려 자료를 3개 작업(3개 Task)으로 분리하여 PMF 모델링을 수행하였는데, 1단계(Task 1)는 전체 자료(12,376 개)를 이용하였고, 2단계(Task 2)에서는 풍향에 따라 5개 섹터로 전체 자료를 세분하였으며, 3단계(Task 3)에서는 2단계 풍향별 각 섹터자료를 풍속 및 강수량을 고려하여 다시 12개 자료세트로 세분하여, 총 18개의 자료세트에 대해 PMF 모델링을 독립적으로 수행하였다. 따라서 총 18회의 PMF 모델링을 통해 SIMS 지역에서의 오염원을 교차 검증할 수 있었다. 무엇보다 방대한 자료 수 덕분에 중심극한 정리(central limit theorem)에 의거하여 불확도는 크게 감소함을 확인할 수 있었다. 선행연구의 분석 결

과에 의하면, Task 1에서는 총 10개 오염원(2차분진, 차량 등 이동오염원, 브레이크 및 타이어 마모, 석탄 연소, 오일연소, 폐기물소각, 생체연소, 산업관련, 해양, 도로비산), Task 2에서는 총 13개 오염원(2차질산염, Br-관련 연소, 토양오염원 등 추가), Task 3에서는 총 14개 오염원(주변 영세산업 오염원 추가)이 확인되고 정량화 되었다. 참고로 전 세계적으로 PMF를 이용한 모델링은 대부분 여지법에 입각한 전량분석(bulk analysis)을 수행하였기 때문에 자료의 수가 기껏 수백 개 정도이었으며, 이에 따라 분리가능한 오염원의 수는 기껏 10개 정도였고, 오염기여도를 추정하는데도 최소 수개월이 걸렸었다. 하지만 빅데이터 시간자료를 활용한 본 연구에서는 총 14개의 오염원을 확대 분리할 수 있었으며, 수용모델의 최대 단점인 장시간 분석시간 문제를 해결할 수 있는 방법론을 제시하였다. 무엇보다 미지오염원(unknown source) 또는 모호한 오염원(vague source)으로 분류되었던 오염원들을 명확하게 분리 확인할 수 있었다.

대기 중 PM_{2.5}의 오염도는 배출원의 활동도 및 기상요인에 직접적으로 영향을 받는다. 특히 우리나라와 같이 계절특성이 뚜렷한 지역의 경우, 월별, 계절별 기상요인에 크게 영향을 받을 수 있다. 또한 출퇴근 시간의 차량 통행량, 산업체 작업시간, 겨울철 난방 증가 등 오염원의 활동도(activity)에 따라서도 영향을 받는다. 따라서 PM_{2.5}의 오염특성을 파악하고 오염원의 기여도를 정량적으로 평가할 때, 계절변화나 특정 사례에 대한 해석을 반영한다면, 오염원 확인의 신뢰성을 높일 수 있다. 이러한 목적으로 각 오염원에 대한 단기적 거동, 즉 계절별, 월별, 요일별, 시간별 기여도 평가를 수행하고자 하였다. 요약하여 선행연구(Park *et al.*, 2019)에서는 PMF 모델링과 관련한 절차와 방법론을 다루었고, 그 결과물로서 2014년과 2015년 2년간 평균기여도를 제시했었다. 즉, 선행연구의 2년간 결과물은 시간별 결과물을 평균한 값으로 서울시 PM_{2.5} 오염원의 장기간 거동을 제시한 것이었다. 하지만 본 연구에서는 국내 PM_{2.5} 오염원의 단기적 거동 평가를 수행하고자 하였다. 따라서

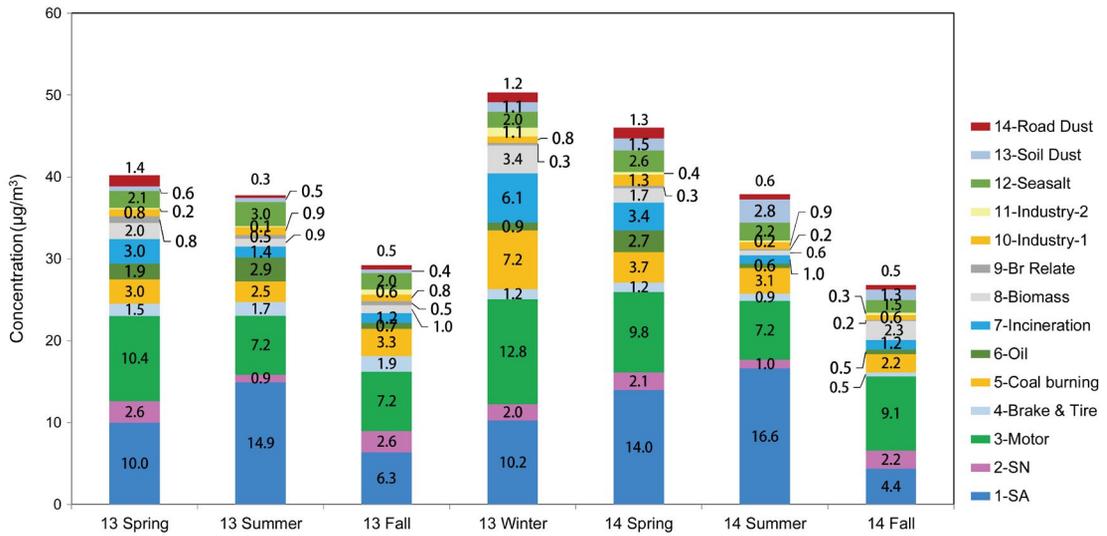


Fig. 6. A seasonal trend of PM_{2.5} source contribution at the SIMS in 2013 and 2014, displayed in unit of µg/m³.

본 단기적 평가연구는 NIER에서 입수한 동일한 자료를 사용하였으며, 장기적 거동 파악에 사용한 시간적 결과물과 동일하다.

그림 6에는 서울지역 PM_{2.5}의 오염원 기여도와 관련한 계절변화, 표 2에는 월변화, 그림 7에는 주간변화, 그림 8에는 시간변화를 각각 제시하였으며 각 그림과 표의 기여도 표시는 백분율이 아니라 µg/m³ 단위로 표시하였다. 본 연구에서 제시된 14개 오염원에 대한 더욱 자세한 확인과정은 선행연구(Park et al., 2019)에 제시하였다.

3. 3. 1 이차분진 오염원 (secondary aerosol source: SA source)

이차분진 오염원은 SO₄²⁻, NO₃⁻ 및 NH₄⁺와 같은 무기이온을 주로 포함하고 있다. 계절별 질량기여도는 여름철 15.8 µg/m³ > 봄철 14.4 µg/m³ > 겨울철 10.4 µg/m³ > 가을철 5.4 µg/m³ 순으로 나타났다. 여름철에 기여도가 가장 높았는데, 이는 기온이 상승하고 태양강도가 강해지는 봄철부터 시작하여, 가장 활발한 여름철에 2차분진의 생성기작이 활발해지기 때문이다. 표 2에서 월별 기여도를 살펴보면, 연구기간 중 2014

년 7월에 19.9 µg/m³를 보여 최대였으며, 동년 9월에 2.2 µg/m³를 보여 최소였다. 이 오염원은 주로 중국에서 석탄연소 등으로 배출된 가스상 및 입자상 오염물질들이 장거리 운송을 통해 유입된 외부요인으로 판단된다. 봄철과 여름철을 비교할 때, 기여도의 차이가 크지 않고 여름철이 다소 높은 이유는 비록 여름철의 일사량과 기온은 매우 높지만 장마철로 인한 세정효과로 기대량보다는 평균적으로 감소한 것으로 판단된다. 한편, 그림 7과 8에 의하면, 2차분진 오염원의 요일별 및 시간별 기여율 변화는 매우 작았다.

3. 3. 2 이차질산염 오염원 (secondary nitrate source: SN source)

이 오염원은 SO₄²⁻가 거의 없는 상태에서, NO₃⁻, NH₄⁺, Ca 및 Fe가 주요 화학종이며, Se 또는 Br 또는 기타 금속원소들이 비록 미량이지만 확인자(marker) 역할을 하였다. 2년간 평균으로 봄철과 가을철 2.4 µg/m³ > 겨울철 2.0 µg/m³ > 여름철 1.0 µg/m³ 순으로 나타났다. 비록 계절별로 커다란 정량적 변화는 없었지만 봄철과 가을철에 다소 높았고, 여름철에 낮게 분석되었다. 표 2의 월별 기여도를 살펴보면, 연구기

Table 2. A monthly PM_{2.5} source contribution at the SIMS in 2013 and 2014, displayed in unit of µg/m³ (% source contribution in brackets).

Yr/Mon	Secondary aerosol	Secondary nitrate	Mobile	Brake & tire wear	Coal burning	Oil combustion	Incineration	Biomass burning	Br-related burning	Industry	Nearby industrial	Sea salt	Soil	Road dust
2013/01	12.8	6.0	14.5	1.3	9.0	0.7	4.6	3.9	0.7	0.9	1.8	1.8	0.5	0.6
2013/02	9.6	2.3	10.1	1.1	5.0	0.5	3.1	3.9	0.6	0.4	0.5	1.1	0.4	0.4
2013/03	6.5	2.0	9.2	1.5	3.5	1.8	4.0	2.3	1.0	1.2	0.2	1.9	0.7	2.2
2013/04	10.1	3.7	10.2	1.2	2.8	2.0	2.8	2.1	0.9	0.6	0.2	2.5	0.3	0.9
2013/05	14.2	2.0	12.2	1.9	2.5	2.0	1.9	1.3	0.6	0.6	0.2	1.6	0.6	0.9
2013/06	13.5	1.2	11.7	1.5	3.0	1.5	0.5	1.1	0.5	0.5	0.1	1.1	0.4	0.4
2013/07	15.4	0.8	4.5	1.9	2.0	3.9	2.3	0.7	0.5	1.1	0.1	3.8	0.5	0.2
2013/08	16.2	0.9	5.3	1.6	2.6	3.3	1.0	1.0	0.6	1.3	0.1	4.2	0.7	0.3
2013/09	7.9	1.5	4.5	1.6	2.9	0.8	0.7	0.6	0.3	0.5	0.3	2.9	0.4	0.4
2013/10	3.9	1.6	6.9	1.6	2.9	0.5	0.4	1.1	0.4	0.5	0.3	1.8	0.4	0.3
2013/11	7.8	4.8	10.1	2.5	4.2	0.8	2.6	1.2	0.7	1.5	1.3	1.4	0.5	0.8
2013/12	7.6	1.9	13.6	1.4	8.4	0.9	6.4	3.1	0.2	0.9	1.1	1.7	1.2	1.1
2014/01	7.0	2.4	10.8	1.3	5.0	1.1	7.0	3.3	0.4	0.8	0.9	2.2	1.3	1.0
2014/02	18.8	1.5	14.4	0.9	8.3	0.6	4.3	4.1	0.4	0.5	1.3	2.0	0.8	1.5
2014/03	11.0	2.2	7.9	1.1	4.5	2.6	4.8	3.2	0.4	1.5	0.4	3.6	0.8	0.9
2014/04	16.8	1.8	13.1	1.4	4.3	3.6	2.9	0.9	0.4	1.3	0.4	2.3	0.9	1.4
2014/05	14.5	2.5	8.2	1.0	1.7	1.5	2.0	0.7	0.2	1.1	0.3	1.6	3.3	1.8
2014/06	13.4	0.8	7.3	1.0	2.5	0.4	0.8	0.7	0.1	0.7	0.2	1.4	2.8	1.0
2014/07	19.9	1.3	7.3	0.8	3.4	0.8	1.4	0.4	0.2	1.0	0.2	2.8	2.7	0.4
2014/08	16.1	0.7	6.3	0.9	4.3	0.3	0.5	0.7	0.2	1.0	0.4	2.5	3.4	0.5
2014/09	2.2	0.6	3.2	0.4	1.4	0.2	0.5	1.5	0.1	0.1	0.1	1.5	0.7	0.3
2014/10	3.1	2.1	9.0	0.5	1.5	0.5	0.5	2.2	0.1	0.7	0.4	1.6	1.2	0.8
2014/11	5.9	2.7	10.5	0.5	3.1	0.6	1.9	2.5	0.2	0.5	0.3	1.5	1.5	0.4
2014/12	3.5	1.2	11.0	0.3	3.2	0.2	3.0	1.8	0.3	0.3	0.1	1.2	1.9	0.4
Total	10.6 (26.9)	2.4 (6.2)	8.9 (22.6)	1.2 (3.1)	3.8 (9.6)	1.5 (3.8)	3.2 (8.0)	2.1 (5.3)	0.4 (1.0)	0.9 (2.2)	0.4 (1.1)	1.9 (4.8)	0.9 (2.4)	0.8 (2.1)

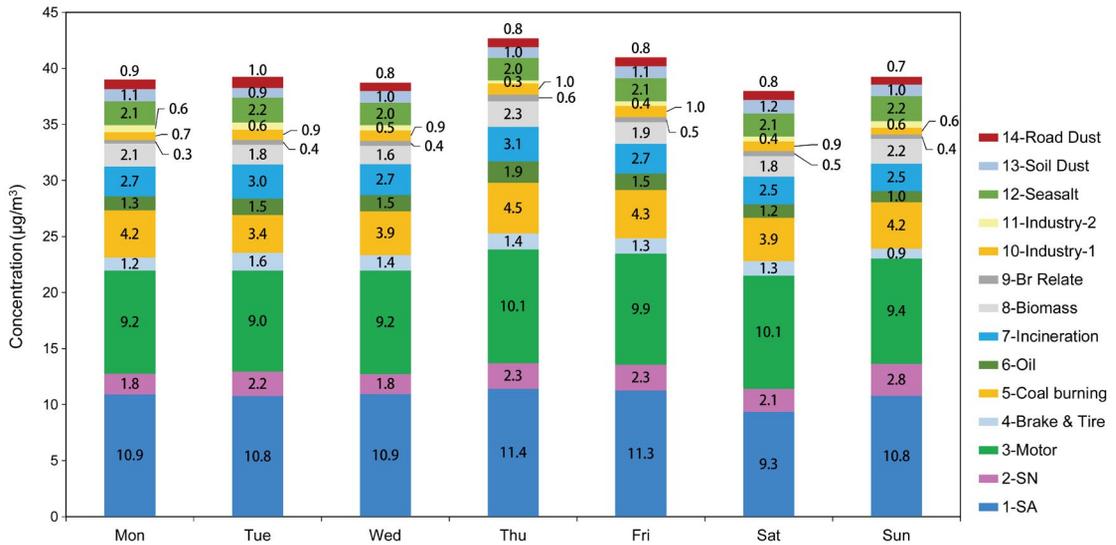


Fig. 7. A weekly trend of PM_{2.5} source contribution at the SIMS in 2013 and 2014, displayed in unit of µg/m³.

간 중 2013년 1월에 6.0 µg/m³를 보여 최대였으며, 2014년 9월에 0.6 µg/m³를 보여 최소였다. 한편, 그림 7에 의하면, 이 오염원의 요일별 변화는 1.8~2.3 µg/m³ 범위를 보여 비록 크지 않았지만, 일요일에는 2.8 µg/m³를 보여 다소 높게 조사되었다. 하지만, 그림 8에 의하면, 이 오염원의 시간별 변화는 매우 크게 나타났는데, 늦은 밤부터 아침까지 높은 기여도를 보였으며 최대 4.5 µg/m³까지 상승하였다. 하지만 낮 동안에는 1 µg/m³ 미만의 낮은 기여도를 보였다. 이와 같이 시간별 변동이 크다는 의미는 이 오염원이 비록 2차분진 중 하나이지만 외부 요인이라기 보다는, 국내에서 불법연소 행위를 포함한 각종 화석연료의 연소 행위를 통해 배출된 질소산화물이 빠른 시간 내에 야간화학반응으로 2차생성 되었음을 의미한다. 선행연구(Park *et al.*, 2019)의 Task 2 및 Task 3에 의한 풍향 분석에 의하면, 이 오염원의 위치는 SIMS의 동부 및 남동방향으로 추정된다. 한편, Eatough *et al.* (2007) 등은 미국 피츠버그에서 PMF를 이용하여 4가지 2차분진을 확인하였는데, 그중 3가지는 지역적 질소산화물 배출과 관련이 있었다. 또한 Oh *et al.* (2011) 등의 PMF 모델링 및 CPF (conditional probability func-

tion) 분석결과에 의하면, 이 2차질산염 오염원은 경희대 수원지역을 중심(SIMS 위치에서 약 40 km 남쪽에 위치)으로 북동동향에서 시계방향으로 남서향까지 내륙에 위치하는 것으로 확인되었는데, 선행연구의 결과와 비슷하였다.

3.3.3 이동오염원, 브레이크 및 타이어 마모 오염원 (mobile source, brake and tire wear source)

이동오염원의 경우, NO₃⁻, NH₄⁺, OC, EC, Fe, Zn가 높게 나타났으며, 이들 화학종은 휘발유 및 경유 차량의 배출물로 잘 알려져 있다(Cesari *et al.*, 2016; Chow, 1995). 이동오염원의 겨울철 기여도는 12.8 µg/m³를 보여 가장 높았고, 봄철 10.1 µg/m³ > 가을철 8.2 µg/m³ > 여름철 7.2 µg/m³ 순으로 나타났다(그림 6 참조). 표 2에 의하면, 여름 휴가철이 포함된 7월~9월의 기여도가 가장 낮았으며, 주말 및 주중 기여도는 커다란 차이를 보이지 않았다(그림 7 참조). 하지만 그림 8의 시간별 기여도 그래프를 보면, 출근시간대부터 퇴근시간대까지 주로 낮 시간대에 기여도가 높은 것을 확인할 수 있었고, 오후 1시경에 최대 12.7

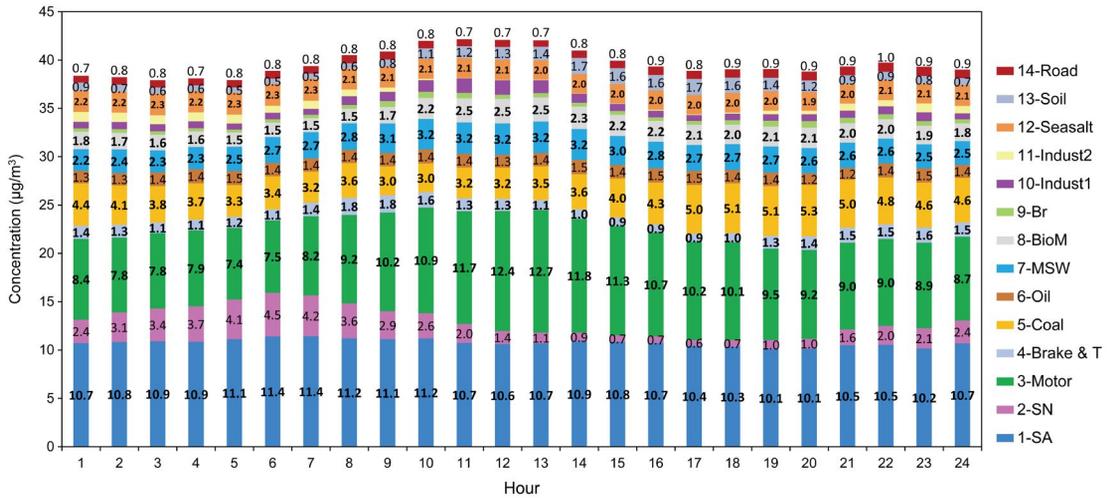


Fig. 8. A hourly trend of PM_{2.5} source contribution at the SIMS in 2013 and 2014, displayed in unit of µg/m³.

µg/m³, 오전 5시경에 최소 7.4 µg/m³ 기여하는 것으로 조사되었다.

한편, 브레이크 및 타이어 마모오염원의 경우, SO₄²⁻, EC, OC, Fe, Si, Cu, Zn, Cl⁻, Mn 등의 화학종이 주종으로 나타났으며, Cu와 Zn가 미량이지만 확인자 역할을 하였다. 유럽의 연구에 의하면 (Grigoratos and Martini, 2015; Pant and Harrison, 2013), 이 오염원은 도시지역에서 주요오염원의 하나로 확인되었고, 특히 Cu는 브레이크 및 클러치 라이닝의 마모로 배출되는 것으로 알려졌다. 또 다른 연구에 의하면, Cu, Zn, Mn, Sb, Sn, Mo, Ba, Fe는 브레이크 마모의 확인자 (Belis *et al.*, 2013; Schauer *et al.*, 2006)로 확인되었고, Zn와 Cu는 타이어 마모의 확인자 (Hjortenkranz *et al.*, 2007)로 확인되었다. 선행연구의 CPF 분석에 의하면, 이 마모오염원의 배출풍향은 이동오염원과 매우 유사하였다. 계절별 기여도는 봄철 및 여름철 1.3 µg/m³, 가을철 및 겨울철 1.2 µg/m³로 조사되어 계절별 변화는 크지 않았으며, 월별, 요일별 변화도 그리 크지 않았다 (Park *et al.*, 2019). 하지만 그림 8의 시간별 기여도를 살펴보면, 비록 적은 변화이지만 출근시간과 퇴근시간에 다소 높았다.

3.3.4 석탄오염원 (coal burning source)

석탄오염원의 주요 화학종은 OC, EC, SO₄²⁻, NH₄⁺, Si이었으며, OC, EC, As, Si 등이 확인자로 이용되었다. 일반적으로 As (비소)가 석탄오염원의 잘 알려진 원소의 하나이다 (Belis *et al.*, 2013; Han *et al.*, 2003). 석탄오염원의 계절적 기여도 변화를 살펴보면, 겨울철 7.2 µg/m³ > 봄철 3.4 µg/m³ > 여름철과 가을철 2.8 µg/m³ 순으로 조사되어 겨울 난방의 영향이 컸을 것으로 판단된다 (그림 6). 요일별 기여도의 변화범위는 3.4~4.5 µg/m³를 보여 크지 않았지만, 그림 8의 시간별 기여도에 의하면, 기여도는 주간에 낮았고 (오전 9시 및 10시 3.0 µg/m³로 최소), 야간에 높았다 (오후 8시 5.3 µg/m³로 최고). 이 오염원은 SIMS 위치에서 멀지 않은, 북서향에서 동향에 위치하는 지역에 산재하는 것으로 분석되었다.

3.3.5 기름연소오염원 (oil combustion source)

기름오염원은 V와 Ni로 확인할 수 있는데, 이들 원소는 강력한 확인자로 알려져 있다 (Lee *et al.*, 2002). 특히 경유와 잔유 (diesel and residual oil)의 연소에 의해 미세입자영역에서 배출된다 (Chow, 1995; Hopke, 1985). 선행연구의 CPF 분석에 의하면, 이 오염원은

SIMS의 남서향에 위치하는 여러 곳의 대규모 산업단지에서 배출되는 것으로 사료된다. 참고로 우리나라에서는 1981년 이후 고유황 연료유의 점진적 사용금지 및 청정에너지 사용확대 정책으로 저급연료유의 소비는 감소하고 있다(MOE, 2017). 계절별 질량기여도는 봄철 $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3 >$ 여름철 $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3 >$ 겨울철 $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3 >$ 가을철 $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 순으로 나타났지만, 커다란 기복을 보이지는 않았다. 또한 요일별 기여도의 변화 범위도 $1.0 \sim 1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보여 크지 않았고, 그림 8의 시간별 기여도에서도 변화범위가 $1.2 \sim 1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보여 고르게 분포하였다.

3.3.6 소각오염원, 생체량연소, Br-관련연소 오염원들(incineration, biomass burning, and Br-related burning sources)

소각오염원은 NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , OC, EC, Na^+ , Ca 등의 화학종이 주종이었으며, 그 중 Cl^- 이 이 오염원에 현저하게 기여하였다. Cl^- 은 자연적으로 해양에서 주로 방출되나, 생체량연소, 석탄연소, 도시폐기물 소각 등 다양한 연소행위로부터 인위적으로 배출된다(Chuang *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2008). 소각오염원에서 Cl^- 은 소금함유 식품 및 염소함유 플라스틱에서 충분히 공급된다. SIMS의 남서향에 2개의 대형 소각장(750 ton day^{-1} 및 400 ton day^{-1})이 존재하는데, 선행연구의 CPF 분석에서 그 방향을 확인할 수 있었다. 계절별 질량기여도는 겨울철 $6.1 \mu\text{g}/\text{m}^3 >$ 봄철 $3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3 >$ 여름철 $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3 >$ 가을철 $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 순으로 나타났으며, 2014년 1월 최대 $7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 기여도를 보였다. 그림 7의 요일별 기여도의 변화를 살펴보면 변화범위도 $2.5 \sim 3.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보여 기복이 크지 않았고, 그림 8의 시간별 기여도에서도 오전 중에 조금 높았으나 범위가 $2.2 \sim 3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보여 변화도가 크지 않았다.

생체량연소 오염원에서는 NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , OC, Fe, Pb, Br 등이 주요 화학종이었다. Milano *et al.* (2016)의 PMF 모델링 결과에 의하면, 시카고와 디트로이트의 PM_{2.5} 중 K^+ , OC, Na^+ , Fe, Pb, Br가 생체량

연소 오염원의 주요 화학종이었다. 특히 K^+ 는 나무와 같은 식물성 연료의 연소행위 때 배출된다(Milano *et al.*, 2016; Hopke, 1985). 우리나라의 경우, 1985년 이후 고체연료의 사용이 점진적으로 금지되어 왔으나, 2010년 초반부터 신재생에너지원의 하나로 생물성 고형연료(bio-SRFs; biomass-solid refuse fuels)의 사용이 단지 가격이 싸다는 이유로 급속히 증가하고 있다. 이 오염원의 계절별 기여도는 겨울철 $3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3 >$ 봄철 $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3 >$ 가을철 $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3 >$ 여름철 $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 순으로 나타났다. 겨울철에 기여도가 가장 높았는데, 이는 겨울철 공사장이나 야외에서의 난방을 위한 펠감연소 등 다양한 불법연소 행위로 인한 영향으로 판단된다. 표 2의 월별분석에 의하면, 2014년 2월 $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보여 최대 기여도를 보였다. 이 오염원의 요일 변화는 $1.6 \sim 2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 범위를 보여 크지 않았지만, 목요일과 일요일에 다소 높았다. 그림 8의 시간별 기여도에서도 $1.5 \sim 2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보여 변화도가 크지 않았지만, 정오 무렵에 $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최대치를 보였다.

Br(브롬)관련 연소오염원은 OC, SO_4^{2-} , Br, Pb, Zn 등이 주요화학종이며, 그중 Br이 확인자 역할을 하였다. 이 오염원은 각종 폐플라스틱과 고형연료(SRF)의 연소행위로 배출된 것으로 사료된다. 한때 Pb와 Br은 유연휘발유의 확인자로 잘 알려졌으나(Hopke, 1985), 우리나라는 1987년 이후 유연휘발유의 사용을 금지하고 있으며, 1993년 이후 무연휘발유로 전면 대체되었다. 한편, 도시와 시골지역에서 Br의 일반적 공급원은 폐플라스틱, 폐고무, 폐수지의 불법연소 행위로 판단되는데, 그중 Br은 이들 폐기물 중에 내연재로서 첨가되어 있으며, Sb와 Pb도 충분히 포함하고 있다(Vainikka *et al.*, 2009; Balabanovich *et al.*, 2004). 이 오염원의 계절별 기여도는 봄철 $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3 >$ 여름철과 가을철 $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3 >$ 겨울철 $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 순으로 나타났지만 매우 미량이었다. 또한 요일별 기여도의 변화범위도 $0.3 \sim 0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보여 크지 않았고, 시간별 기여도도 미량 상태에서 큰 변화가 없었다.

3.3.7 산업오염원, 인근산업오염원 (industry source, nearby industry source)

산업오염원은 OC, SO_4^{2-} , Fe, Zn, Mn이 주요 화학종이었으며, As, Pb, Zn, Cr, Mn, Cd, Se, Fe 등이 확인자로 사용되었다. 특히 Fe와 Mn은 산업오염원의 주요 화학종으로 알려져 있다(Taiwo *et al.*, 2014; Hammond *et al.*, 2008). 선행연구의 CPF 분석에 의하면, SIMS의 서향에 위치한 김포시, 북서향에 위치한 파주시, 동향에 위치한 많은 중소규모 산업단지에서 배출되는 것으로 판단되었다. 산업오염원의 계절별 기여도는 $0.7\sim 1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 보여 계절적 변화가 거의 없었다. 그림 7과 8에서 보듯, 요일별 변화도 거의 없었으나, 시간별 변화에서는 주간에 다소 높았다.

한편, 인근산업오염원의 경우, Cr, Mn, Zn, Cd가 확인자 역할을 하여 오염원분류표(source profile)는 석탄오염원과 다소 유사하였다. 하지만 석탄연소에서 보이는 EC와 OC가 없었으며, 풍속이 정체된 기상상태에서만 나타났다. 2년간 평균 기여도는 1.1%로서 미량이었으며, 겨울철에 다소 높은 기여도를 보였다. 또한 요일별 기여도의 변화도 거의 없었으나, 주간보다는 야간에 다소 높았다.

3.3.8 토양오염원, 도로비산오염원 (soil source, road dust source)

토양관련 오염원은 2가지 형태로 나타났다. 우선 Si가 주로 확인자 역할을 하며, Si, OC, EC, Fe, SO_4^{2-} 가 주요 화학종인 외부유입 토양오염원과 Ca, Si, Ti, Fe가 주요 확인자 역할을 하며 NO_3^- , Ca, Fe가 주요 화학종인 국내 도로비산오염원으로 분리되었다. 후자는 아스팔트 콘크리트 도로표면상 흰색 페인트에 포함된 Ti가 차량에 의한 마모와 토양의 재비산으로 함유되었다고 판단된다. 토양오염원은 봄철에 $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 기여도가 가장 높았으며, 겨울철 $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3 > \text{여름철 } 2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3 > \text{가을철 } 1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 순으로 나타났다. 또한 표 2의 월별 기여도를 보면, 3월에 기여도가 가장 높았는데 이는 황사의 영향을 크게 받는 토양오염원의 특징을 잘 보여준다. 요일별 기여도의 범위는 $0.9\sim 1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보여 차이가 거의 없었으며,

야간보다 주간에 기여도가 다소 높았다. 한편, 도로비산오염원의 경우, 계절별 기여도는 봄철 $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3 > \text{겨울철 } 1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3 > \text{여름철과 가을철 } 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 순으로 나타났다. 요일별 기여도의 범위는 $0.7\sim 1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보여 차이가 거의 없었으며, 시간별 기여도의 범위 역시 $0.7\sim 1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보여 차이가 거의 없었다.

3.3.9 해염오염원 (aged sea salt source)

해염오염원은 SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , EC, Si, Fe, K^+ 등이 주요 화학종이었다. 일반적으로 신생해염(fresh sea salt)의 경우, Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} 의 화학종으로 구성된다(Lewis and Schwartz, 2004). 하지만 본 연구에서 추출된 노화해염입자(aged sea salt particle)는 해양에서 생성되어 SIMS 위치에 도달할 때까지 휘발하면서 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 더욱 농축되었다고 판단된다. 또한, Na^+ 이 Cl^- 보다 더 높게 나타나는 이유는 NaCl이 가스상 H_2SO_4 과 반응하여 Na_2SO_4 로 전환되기 때문이고, Cl^- 이 오염된 지역에서 더 효율적으로 고갈되기 때문이다(Lee *et al.*, 2002). 선행연구의 CPF 분석에 의하면, 이 해염오염원이 위치한 곳은 남서향의 바다이다. 해염오염원의 계절별 질량기여도는 여름철 $2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3 > \text{봄철 } 2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3 > \text{겨울철 } 2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3 > \text{가을철 } \mu\text{g}/\text{m}^3$ 순으로 나타났다(그림 6 참조), 2014년 3월에는 $3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최대 기여도를 보였다(표 2). 한편, 요일별 기여도의 범위는 $2.0\sim 2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보여 차이가 거의 없었으며(그림 7 참조), 시간별 기여도의 범위 역시 $1.9\sim 2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보여 차이가 크지 않았다(그림 8 참조).

3.4 대기 중 $\text{PM}_{2.5}$ 농도 구간별 오염원의 기여도 분석

서울지역 $\text{PM}_{2.5}$ 의 오염특성과 오염구간별 오염원의 기여도 분석을 수행하기 위해, 선행연구(Park *et al.*, 2019)에서 도출된 PMF 수용모델링 결과를 함께 이용하였다. $\text{PM}_{2.5}$ 농도범위를 화학종 분석방법과 동일하게 크게 5구간으로 구분한 후, 각 구간별로 오염원에 대한 기여도 분석을 수행하였다.

표 3은 5개 구간별 $\text{PM}_{2.5}$ 오염원의 2년간 평균 기

Table 3. The average source contributions for each PM_{2.5} category at the SIMS, displayed in units of $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The results were obtained by PMF modeling based on 12,262 hourly datasets monitored in 2013 and 2014 (% source contribution in brackets).

PM _{2.5} category ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Hour sample number	Secondary aerosol	Secondary nitrate	Mobile	Brake & tire wear	Coal burning	Oil combustion	Incineration	Biomass burning	Br-related burning	Industry	Nearby industrial	Sea salt	Soil	Road dust	Average PM _{2.5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Average temp (°C)	Average RH (%)	Average WS (m/sec)
Good (0-15)	2,030 (16.6)	1.4 (13.2)	0.2 (2.2)	2.5 (22.8)	0.5 (4.8)	1.5 (14.1)	0.3 (2.8)	0.6 (5.8)	0.6 (5.3)	0.2 (1.6)	0.2 (1.4)	0.1 (0.9)	1.7 (15.8)	0.7 (6.2)	0.3 (3.1)	10.9	13.3	60.4	2.3
Normal (16-35)	4,666 (38.1)	4.6 (18.7)	0.9 (3.5)	6.7 (27.1)	1.0 (3.9)	3.3 (13.5)	0.8 (3.3)	1.6 (6.3)	1.3 (5.1)	0.3 (1.2)	0.4 (1.7)	0.3 (1.2)	1.8 (7.4)	1.0 (4.1)	0.7 (2.8)	24.7	10.7	61.0	1.8
Bad (36-75)	4,294 (35.0)	14.7 (28.7)	3.3 (6.5)	12.6 (24.6)	1.6 (3.2)	4.5 (8.9)	1.9 (3.8)	3.7 (7.1)	2.4 (4.6)	0.5 (1.0)	1.1 (2.2)	0.5 (1.0)	2.3 (4.5)	1.2 (2.3)	0.8 (1.6)	51.2	12.0	65.9	1.7
Very bad (76-150)	1,198 (9.8)	32.8 (33.9)	6.5 (6.7)	19.9 (20.6)	2.5 (2.6)	8.7 (9.0)	3.4 (3.5)	6.7 (6.9)	4.9 (5.1)	1.0 (1.1)	2.5 (2.6)	1.7 (1.8)	3.0 (3.1)	1.3 (1.3)	1.8 (1.9)	96.7	10.1	69.4	1.6
Worst (>151)	74 (0.6)	61.7 (38.2)	2.7 (1.7)	40.0 (24.8)	3.5 (2.2)	13.1 (8.1)	2.2 (1.4)	14.2 (8.8)	10.1 (6.2)	1.5 (0.9)	2.3 (1.4)	4.6 (2.8)	2.5 (1.6)	0.7 (0.4)	2.4 (1.5)	161.6	5.8	68.3	1.1

여도(질량기여도와 백분율 기여도)를 기상변수와 함께 제시한 것이다. 표에서 총 시간자료의 수는 초기 시료수 12,376개에서 일부 기상자료가 분석에서 제외되어, 분석된 시료수는 총 12,262개이었다. 표에서 질량과 백분율 기여도를 동시에 표기한 이유는 백분율만 표기할 경우 자의적 통계오류의 가능성이 있기 때문이다. 우선 오염원에 대한 평가를 수행하기에 앞서 5개 구간별 기상변수의 특성을 살펴보았다. 표 3에서 보듯이, 5개 구간에서 상대습도의 평균치의 변화는 작았다. 온도의 경우 최악구간(5.8°C)을 제외하고, 나머지 구간의 평균온도 범위는 10.1~13.3°C를 보여 큰 차이가 없었다. 하지만 평균 풍속의 경우, 좋음구간(2.3 m/s)과 최악구간(1.1 m/s) 사이의 3개 구간에서의 풍속변화(1.6~1.8 m/s)는 매우 작았다. 즉, 좋음구간에서는 평상시와 비교하여 상대습도와 온도 변수와 관계없이 풍속이 매우 빨랐으며, 최악구간에서는 평상시와 비교하여 온도가 낮았고 풍속은 매우 느렸다. 다시 말해, 오염도가 좋음 또는 최악인 상태에서는 기상변수 중 온도와 풍속이 오염도에 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 특히 온도가 하강할 때 난방과 관련한 화석연료 사용이 급증하느니 만큼, 온도는 PM_{2.5} 오염에 인위적으로 영향을 주는 자연적 기상변수라고 할 수 있다. 또한 온도가 하강과 상승을 신속히 반복할 때, 이러한 온도변화가 지면근처에서 국지적 복사역전(radiational inversion)과 지역적 전선역전(frontal inversion)의 생성과 파괴 기작에 직접 관여하고 혼합고(mixing height)를 변화시키므로, 대기 중 PM_{2.5}의 농도를 급속히 변화시킬 수 있다. 결론적으로 5개 구간에서 좋음구간과 최악구간은 인위적 오염보다도 기상에 의한 자연적 혜택과 재앙의 영향이 커다란 2개 구간들이라고 판단된다.

표 3에서와 같이, 오염도가 악화할수록 국외발생 2차분진오염원의 질량기여도와 백분율기여도가 동시에 급속히 증가함을 알 수 있다. 즉 2차분진오염원의 기여도는 좋음상태(15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하)에서는 1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (13.2%)이었으나, 최악구간(150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상)에서는 61.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (38.2%)로 크게 증가하였다. 다시 말해, 최

악일 때가 좋을 때보다 질량기여도는 44.1배 증가하였으며, 기여백분율도 25%p 증가하였다. 하지만 최악구간의 경우, 전술한 바와 같이 기상재앙의 영향이 더 크게 관여하였다고 판단된다. 반면, 국내발생 오염원 중 이동오염원의 구간별 거동을 살펴보면, 좋음구간 ($2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 22.8%), 보통구간 ($6.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 27.1%), 나쁨구간 ($12.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 24.6%), 매우나쁨구간 ($19.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 20.6%), 최악구간 ($40.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 24.8%)을 보여, 질량기여도는 신속히 증가하였지만 기여백분율의 변화는 크지 않았다. 특히 매우나쁨구간과 최악구간 사이에서 질량기여도의 큰 변화를 보였는데, 이는 최악구간의 낮은 온도 상태에서 따뜻한 기류가 유입되어 기온역전이 발생하고, 동시에 풍속의 급감으로 인한 대기정체가 질량농도를 크게 높였다고 판단된다. 더불어 이동오염원의 경우, 낮은 배출구 높이로 인해 $\text{PM}_{2.5}$ 의 축적이 효율적으로 진행되었다고 판단된다. 석탄오염원, 생체량연소오염원, 기타 오염원들의 기여도 경향도 이동오염원의 거동과 유사하게 풍속이 감소되면서 질량기여도가 증가하였으나, 기여백분율의 경우에는 약간 기복을 보였지만 큰 변화는 없었다.

한편, 국외오염원인 해염오염원과 토양오염원을 비교할 때, 비록 이 두 오염원이 노화된(aged) 인위적 오염물질의 일부를 함유하지만, 자연적 오염원이라는 공통성과 함께, 두 오염원의 기여 거동도 거의 같게 분석되었다. 즉 해염오염원은 좋음구간 ($1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 15.8%), 보통구간 ($1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 7.4%), 나쁨구간 ($2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 4.5%), 매우나쁨구간 ($3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 3.2%), 최악구간 ($2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1.6%)을 보여, 질량기여도 관점에서는 큰 변화가 없었지만 기여백분율은 급감하는 경향을 보였다. 토양오염원 역시 좋음구간 ($0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 6.2%), 보통구간 ($1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 4.1%), 나쁨구간 ($1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2.3%), 매우나쁨구간 ($1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1.3%), 최악구간 ($0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.4%)을 보여, 질량기여도는 큰 변화가 없었고 기여백분율은 급감하였다. 즉, 이들 오염원의 질량기여도는 5개 구간에서 미세한 변화를 보였지만, 오염도가 증가할수록 $\text{PM}_{2.5}$ 의 질량농도가 급증하여 백분율기여도는 도리어 감소하는 경향을 보였다.

3.5 $\text{PM}_{2.5}$ 오염원의 기여 분석에 의한 헤이즈의 유형 분류

$\text{PM}_{2.5}$ 고농도로 발생한 헤이즈의 오염특성을 분석하기 위해, 연구기간 중 고농도 사례를 발췌한 후, 기상자료와 14개 오염원에 대한 기여도의 시간별 및 일별 분석결과를 이용하여 헤이즈의 유형을 분류하고자 하였다. 우선, 앞의 3.4에서 언급한 5개 오염구간 중 매우나쁨구간과 최악구간에서 총 4가지의 고농도 발생사례를 발췌한 후, 고농도 발생 직전과 직후의 기간까지도 확대하여 연구대상에 포함시켰다. 본 연구에서는 4가지 고농도 사례를 주요 발생원인에 따라 3가지 유형, 즉 국외형, 국내형, 혼합형으로 나누어 분석하였다. $\text{PM}_{2.5}$ 고농도 사례별 발생기간은 다음과 같았다: 1) 국외 겨울형; 사례-A: 겨울(2014년 2월 24~26일) 및 국외 여름형; 사례-B: 여름(2013년 7월 25~26일), 2) 국내형; 사례-C: 겨울(2013년 12월 20~25일), 3) 국내외 혼합형; 사례-D: 겨울(2013년 1월 12~17일).

3.5.1 국외겨울형 고농도 사례-A(겨울: 2014년 2월 24~26일)

사례-A는 겨울철에 발생한 국외형으로 헤이즈는 2014년 2월 24~26일 사이에 발생하였다. 그림 9에서 보는 바와 같이, $\text{PM}_{2.5}$ 농도는 2월 25일이 가장 높았으며 오전 11시에는 최대 $200.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 기록하였다. 또한 F/C ratio는 약 0.8 수준이었으며, 2월 25일에는 0.83을 보여 인위적 오염물질의 비중이 매우 큼을 알 수 있었다. 그림에서 보듯이 풍속과 $\text{PM}_{2.5}$ 농도는 역 상관관계를 보였으며, 최대 오염도를 보인 2월 25일 전날부터 풍속은 1.0 m/s 까지 감소되어 있었다. 풍속이 회복되면서 $\text{PM}_{2.5}$ 오염도는 서서히 회복되었다. $\text{PM}_{2.5}$ 농도 대비 2차분진의 일평균 기여율, 즉 국외로부터 유입된 $\text{PM}_{2.5}$ 의 일평균 기여율은 2월 24일 43%, 25일 44%, 26일 50%까지 증가하다가, 27일 42%로 낮아졌다. 이 기여율은 2월 25일 자정에 최대 59%를 보이기도 했다.

한편, 사례-A가 발생할 때의 기상상황은 다음과 같

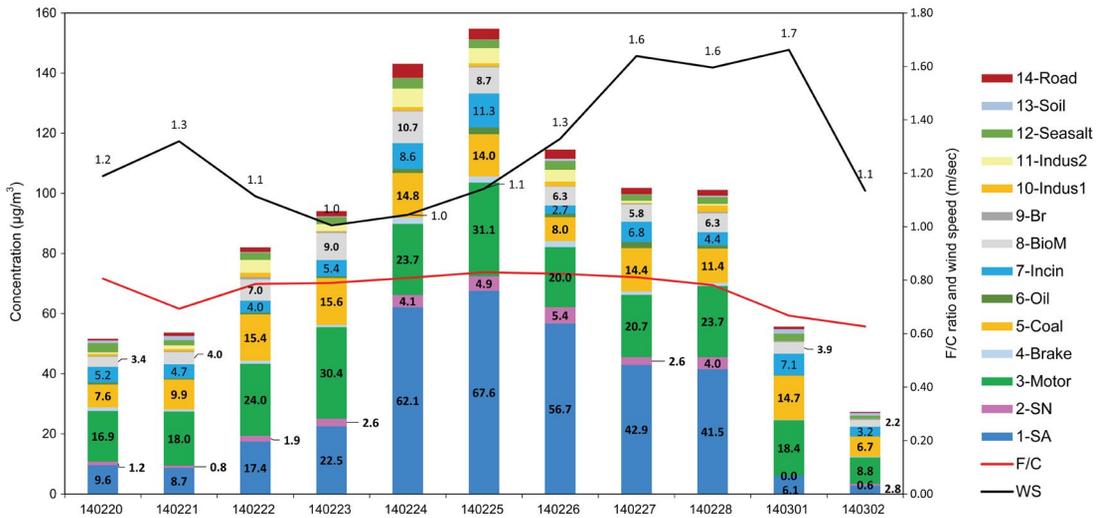


Fig. 9. A trend of daily PM_{2.5} source contribution at the SIMS during the Haze Episode-A, displayed in unit of µg/m³.

았다. 특히 기상분석은 기상청의 자료를 적극 활용하였다 (KMA, 2018). 우선, 2월 20일 저녁부터 21일 저녁까지 동해상에서 동풍이 나타나면서 무풍대가 먼해상까지 확대되었다. 동시에 밤 10시부터 농도는 크게 상승하기 시작하였다. 22일 주간에는 서해 북쪽의 약한 북풍과 남풍의 약한 남풍이 충돌하면서 내륙은 거의 무풍 상태가 되었다. 23일 주간에는 서해상에서 남풍, 동해상에서 북풍이 불기 시작하여 내륙에서는 기류가 약한 회전을 보이기 시작하였다. 24일 저녁까지 약한 서풍과 남서풍의 유입으로 기류는 내륙에서 크게 회전하며 정체가 되면서 PM_{2.5}의 농도가 급속히 상승하기 시작하였다. 25일 오전까지 동해 먼 바다에서 동풍이 불면서 서해 해상풍은 고요했으며, 내륙도 정체가 지속되었다. 특히 24일 자정, 25일 새벽 2시, 4시, 5시, 6시는 전부 무풍상태가 되면서 2차질산염 오염원이 출현하였다. 이 오염원은 야간과 무풍상태일 때마다 간헐적으로 나타났다. 26일 오전까지 기류는 정체했지만 서풍에 의한 오염물질 유입 없었으며, 저녁부터 동해상에서 동풍이 발달하기 시작하였다. 27일 오전까지 동풍이 서해상까지 확장하지만 동시에 저녁에 동중국해에서 남서풍 발달하면서 서해상까지 확장되었다. 28일 주간에는 동중국해 남서

풍이 내륙까지 확장하면서 저녁에는 서해상 바람이 약해졌다. 3월 1일 주간에는 동중국해 남풍이 유입하면서 서해상에서는 남풍이 불었다. 동시에 동해상에서는 북풍이 발달하면서 동중국해 남풍과 충돌하면서 해풍의 영향으로 PM_{2.5}의 농도가 감소하였다.

SIMS에서의 PM_{2.5}의 2년간 평균농도는 39.7 µg/m³이다 (표 1 참조). 선행연구에 의하면, 이 질량농도에 대한 각 오염원의 2년간 평균기여도는 2차분진(10.7 µg/m³), 이동오염원(9.0 µg/m³), 석탄연소(3.8 µg/m³), 소각(3.2 µg/m³), 생체량연소(2.1 µg/m³) 순이다. 이 평균기여량과 고농도 사례-A (최고 농도를 보인 2월 25일)를 비교하면, 오염원별 증가량과 증가율은 2차분진(Δ56.9 µg/m³, +532%), 이동오염원(Δ22.1 µg/m³, +245%), 석탄연소(Δ10.2 µg/m³, +268%), 소각(Δ8.1 µg/m³, +253%), 생체량연소(Δ6.6 µg/m³, +314%) 순이다.

따라서 상기 기상현황에서도 언급했지만, 사례-A의 영향은 풍속과 풍향변화(즉, 기압변화) 및 온도변화로 인한 대기정체의 영향이 큰 것으로 나타났다. 또한 비록 국내 오염원의 증가율이 크게 나타났지만 2차분진오염원의 증가량과 증가율이 절대적이기 때문에, 헤이즈 유형을 겨울철 국외형으로 분류하였다.

3.5.2 국외여름형 고농도 사례-B(여름: 2013년 7월 25~26일)

사례-B는 여름철에 발생한 국외형으로 헤이즈는 2013년 7월 25~26일 사이에 발생하였다. 그림 10에서 보는 바와 같이, PM_{2.5} 농도는 7월 26일이 가장 높았으며 오전 1시에는 최대 153.0 µg/m³을 기록하였

다. 또한 F/C ratio는 25~29일까지 5일간 평균이 0.90이었으며, 7월 29일에는 0.95를 보였다. 그림 10과 11에서 보듯이 풍속과 PM_{2.5} 농도는 거의 완벽한 역상관관계를 보였으며, 최대 오염도를 보인 2월 25일 전날부터 풍속은 1.0 m/s까지 감소되어 있었다. 풍속이 회복되면서 PM_{2.5} 오염도는 서서히 회복되었다. 한

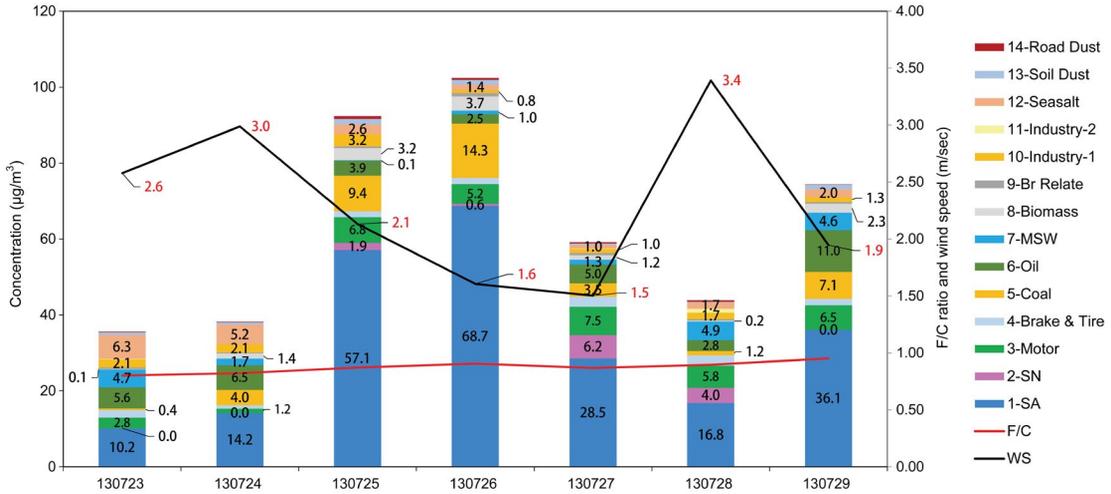


Fig. 10. A trend of daily PM_{2.5} source contribution at the SIMS during the Haze Episode-B, displayed in unit of µg/m³.

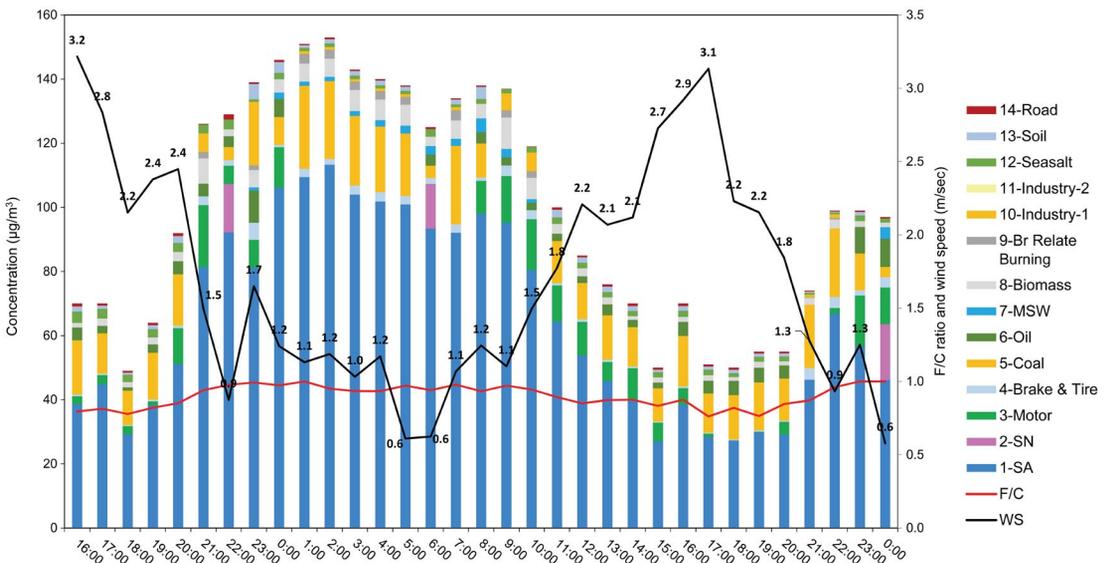


Fig. 11. A trend of hourly PM_{2.5} source contribution at the SIMS during the Haze Episode-B occurred on July 25 and 26, 2013, displayed in unit of µg/m³.

편, PM_{2.5} 중 2차분진이 차지하는 질량기여율은 25일과 26일 각각 62%와 67%이었으며, 25일 오전 6시에는 최대 75%를 보였다. 따라서 여름철 사례-B와 겨울철 사례-A를 비교할 때, 여름철 사례가 비록 고농도 수위는 낮지만 최대 국외기여율 측면에서 겨울철(59%)보다 여름철이 16%p 높게 분석되었다.

고농도 사례-B가 발생할 때의 기상상황은 다음과 같다. 기상분석은 기상청의 자료를 적극 활용하였다(KMA, 2018). 7월 23일에는 비가 내리며 오전에 서해상에서 약한 북동풍이 불었으며, 24일에는 비가 그치면서 2차분진오염원 기여도 증가가 서서히 시작되었다. 오전 중에는 동풍, 남서풍, 북서풍으로 바람이 산란하였고 저녁에는 우리나라 전해상이 고요하였다. 25일 오전에 동풍이 국내를 관통하면서 기온도 크게 상승하였고 저녁에 서풍으로 변하면서 오염도가 급히 상승하였다. 다음 날인 26일 주간에는 동풍으로 기온이 높았고, 내륙에서 기류가 느린 회전을 보이면서 2차분진의 기여도가 매우 높게 나타났으며, 야간에도 기류의 크고 느린 회전으로 정체가 지속되었다. 25일과 26일에는 기온이 높고 풍속이 낮은 상태에서 2차분진 오염원과 함께 석탄오염원의 기여도가 크게 증가하였다. 7월 27일부터 남풍의 영향으로 분진농도가 감소하였는데, 28일까지 지속되었다. 이 상태에서 2차분진의 화학적 특성이 시간별로 바뀌었고 이동오염원의 기여량은 높았지만 같은 분율을 계속 보였다. 중요한 기상현황 중 하나로 오염도가 극심할 때 일교차가 크게 나타났는데, 즉, PM_{2.5} 농도가 높은 7월 25일~27일까지 일교차는 7.3~8.1°C를 보여 평년과 비교하여 극심하였다. 29일에도 오전에는 서해상에 약한 동풍이 불며 농도가 급상승하였는데 내륙에서의 농축영향으로 판단되었다. 29일 저녁부터 동해 먼바다에서 약한 동풍이 불면서 오염도는 감소하기 시작하였다.

사례-A에서와 마찬가지로 각 오염원의 2년간 평균 질량기여도와 사례-B의 고농도 일(최고 농도를 보인 7월 26일)을 비교하면, 오염원별 증가량과 증가율은 각각 2차분진($\Delta 58.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, +542%), 석탄연소(Δ

$10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, +276%), 이동오염원($\nabla 22.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, -42%) 순이다. 석탄연소의 증가를 제외하고 대부분 국내오염원의 기여량과 증가율은 이동오염원처럼 감소하였다. 이는 무더운 여름철에 냉방을 위한 석탄화력 발전량 증가 및 여름 휴가기간 중 산업 및 생산활동의 감소 때문으로 사료된다. 이 사례-B의 경우, 2차분진오염원의 증가량과 증가율이 절대적이기 때문에 헤이즈 유형을 여름철 국외형으로 분류하였다.

3.5.3 국내형 고농도 사례-C(겨울: 2013년 12월 20~25일)

사례-C는 겨울철에 발생한 국내형으로 헤이즈는 2013년 12월 20, 21, 25일에 발생하였다. 그림 12에는 사례기간 중 일평균 오염원의 기여도를 보여주고 있으며, 그림 13은 이중 특히 고농도 기간을 발췌하여 시간평균 기여도를 보여주고 있다. 그림들과 표 4에서 보는 바와 같이 PM_{2.5}의 일평균 농도는 12월 20일에 $91.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 오후 4시와 5시에 $118 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보였고, 일시적으로 21일 오후 1시에 최대 $124.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 기록하였다. 또한 F/C ratio는 20일에 0.89를 보였으며, 12월 26일 오후 1시에는 0.98을 기록하기도 하였다. 그림 13에 의하면, 풍속이 감소되면서 수시간 후 PM_{2.5} 농도가 상승하였고 풍속이 빨라지면서 PM_{2.5} 농도는 감소함을 알 수 있다. 또한 표 4에 의하면, PM_{2.5} 중 2차분진이 차지하는 질량기여율의 범위는 6~19%를 보여 2013년과 2014년도 2년간 평균치인 26.9%와 비교하여 낮았다. 반면 국내기인 오염원들의 기여율은 매우 높았는데, 참고로 선행연구에 의한 2년간 평균기여율은 이동오염원(22.6%), 석탄오염원(9.6%), 소각오염원(8.0%), 생체량연소오염원(5.3%)이며, 이 평균 기여율을 표 4에 제시한 고농도 일 때의 각 오염원의 기여율과 비교하면 이 사례에 영향을 미치는 주요오염원을 확인할 수 있다. 따라서 사례-C의 경우, 국내오염원이 PM_{2.5}에 미치는 증가량과 증가율이 국외형보다 현저하게 크기 때문에 헤이즈 유형을 겨울철 국내형으로 분류하였다.

한편, 고농도 사례-C가 발생할 때의 기상상황은 다

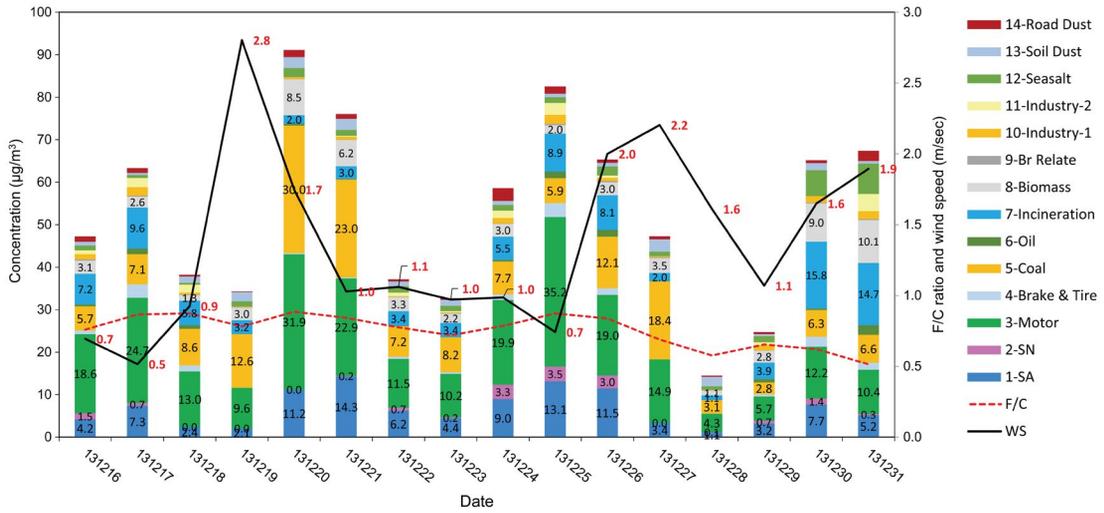


Fig. 12. A trend of daily PM_{2.5} source contribution at the SIMS during the Haze Episode-C, displayed in unit of µg/m³.

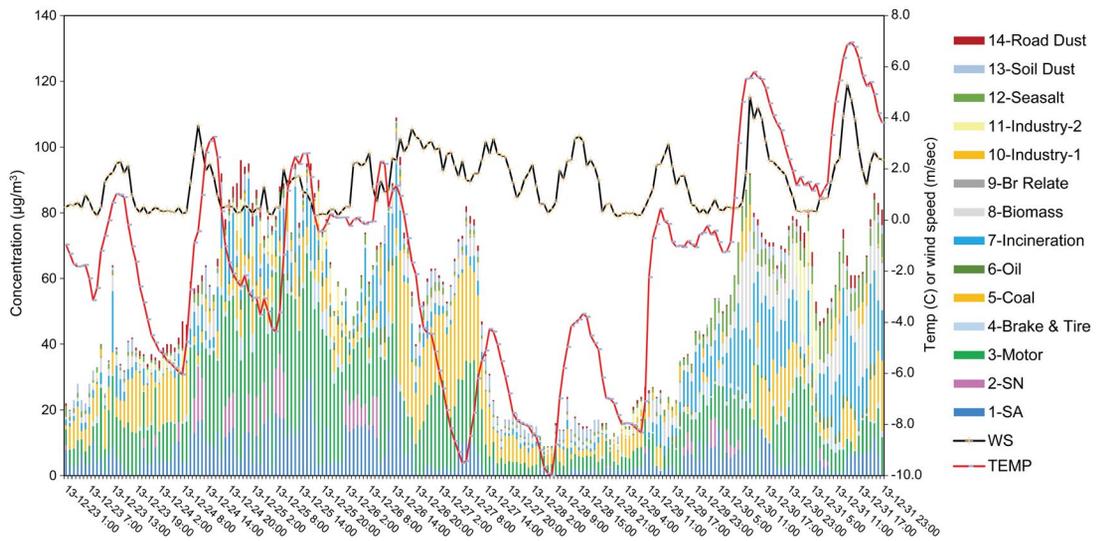


Fig. 13. A trend of hourly PM_{2.5} source contribution and meteorological parameters at the SIMS during the Haze Episode-C, displayed in unit of µg/m³.

음과 같았다. 기상분석은 기상청의 자료를 적극 활용하였다(KMA, 2018). 12월 18일과 19일에 동중국해에서 남풍이 불며 PM_{2.5} 농도가 급감하기 시작하였다. 20일에는 동해상에서 기류가 시계방향으로 크게 회전하며 정체를 보이면서 21일까지 농도가 급증하였다. 특히 이동오염원과 석탄연소오염원의 질량기

여도가 큰 폭으로 증가하였지만, 2차분진오염원의 기여도는 상대적으로 작았다. 또한 24일에는 남동풍이 내륙을 관통하며 PM_{2.5}의 농도를 높이지만, 26일 오전부터 북서풍을 만나 기온이 급강하하면서 동해 북부로 기류가 빠져나갔으며 농도도 신속히 감소하였다. 12월 30일과 31일에는 완전한 동풍이 불면서 국

Table 4. The daily PM_{2.5} contribution in terms of mass fraction for major sources at the SIMS during the Haze Episode-C.

Date	Average PM _{2.5} (μg/m ³)	F/C ratio	WS (m/s)	TEMP (°C)	Secondary aerosol	Mobile	Coal burning	Incineration	Biomass burning
2013/12/16	47.3	0.76	0.7	4.5	0.09	0.39	0.12	0.15	0.07
2013/12/17	63.3	0.87	0.5	-1.5	0.12	0.39	0.11	0.15	0.04
2013/12/18	38.2	0.87	0.9	1.3	0.06	0.34	0.23	0.15	0.04
2013/12/19	34.3	0.78	2.8	-3.3	0.06	0.28	0.37	0.09	0.09
2013/12/20	91.1	0.89	1.7	-4.7	0.12	0.35	0.33	0.02	0.09
2013/12/21	76.0	0.84	1.0	-3.5	0.19	0.30	0.30	0.04	0.08
2013/12/22	37.2	0.77	1.1	-2.6	0.17	0.31	0.19	0.09	0.09
2013/12/23	32.7	0.72	1.0	-1.3	0.14	0.31	0.25	0.1	0.07
2013/12/24	58.6	0.79	1.0	-2.3	0.15	0.34	0.13	0.09	0.05
2013/12/25	82.5	0.87	0.7	-0.9	0.16	0.43	0.07	0.11	0.02
2013/12/26	65.4	0.84	2.0	-0.3	0.18	0.29	0.19	0.12	0.05
2013/12/27	47.3	0.69	2.2	-6.8	0.07	0.32	0.39	0.04	0.07
2013/12/28	14.5	0.58	1.6	-6.6	0.08	0.3	0.22	0.08	0.08
2013/12/29	24.7	0.65	1.1	-3.6	0.13	0.23	0.11	0.16	0.11
2013/12/30	65.2	0.62	1.6	2.3	0.12	0.19	0.1	0.24	0.14
2013/12/31	67.4	0.51	1.9	3.7	0.08	0.15	0.1	0.22	0.15

Note: F/C ratio denotes the ratio of fine particle/coarse particle and WS denotes wind speed.

내 발생오염원의 기여도가 큰 폭으로 증가하였고 특히 해염의 기여율이 크게 증가하였다.

일반적으로 풍속이 감소되면 오염도가 증가한다. 우선 단기적 일변화(diurnal variation) 거동을 살펴 보면, 맑은 날에는 해가 진 후 기온이 떨어지면서 지면냉각으로 하부의 기온이 상부보다 낮으면 국지 복사역전(radiational inversion) 현상이 나타난다. 역전 현상이 생기면 대기는 안정하여 풍속이 느려지면서 오염도도 함께 증가한다. 주간에는 지면가열로 역전 현상이 서서히 파괴되면서 대기 불안정으로 풍속이 빨라지고 오염도도 감소되어야 하지만, 인간의 인위적 배출이 주로 주간에 이루어지므로, 그림 13에서 보듯이, 풍속, 기온 및 오염도의 증감 거동이 같게 나타난 날이 많게 조사되었다.

요즘 소위 말하는 삼한사미(三寒四微)라는 용어처럼, 기온이 신속히 떨어지고 며칠이 지난 후 기온이 신속히 올라갈 때 미세먼지가 극성을 부리는 현상을 의미하는데, 앞서 설명한 국지적이고 단기적인 일변화 양상과는 다르다. 그림 13에서, 12월 26일 기온이 급하강 할 때와 같이 기온변화가 수일 간 지속된다면 일변화 역전현상은 즉시 파괴되고 오염도도 크게 개

선된다. 하지만 기온이 급상승하여 수일간 지속된다면, 지속기간 내내 지역적 전선역전(frontal inversion)이 형성되어 오염도는 크게 악화된다. 다시 말해, 기온이 급하강 한 후 사흘 후인 29일 오후부터 기온이 다시 급상승할 때, 지역적 전선역전이 생성되어 PM_{2.5} 농도는 크게 증가한다. 정리하여 극심한 기온 일교차를 보이면서 기온이 급하강하고 다시 기온이 급상승할 때 여지없이 고농도 헤이즈 현상이 나타났다. 특히 이 사례-C의 경우 PM_{2.5} 배출구가 지면에 가까운 국내 이동오염원과 석탄연소오염원이 고농도에 크게 기여하였다.

3.5.4 혼합형 고농도 사례-D (겨울: 2013년 1월 12~17일)

사례-D는 겨울철에 발생한 국내의 혼합형 헤이즈 사례로서 2013년 1월 12~17일에 발생하였다. 그림 14와 15는 헤이즈 기간 중 일별과 시간별 오염원의 기여도를 각각 보여주고 있다. 또한 표 5는 기상변수와 주요 오염원의 기여도의 일평균 통계를 보여주고 있다. 그림들과 표에서 보는 바와 같이, PM_{2.5}의 일평균 농도는 1월 13일에 138.2 μg/m³이었으며, 오후 5시

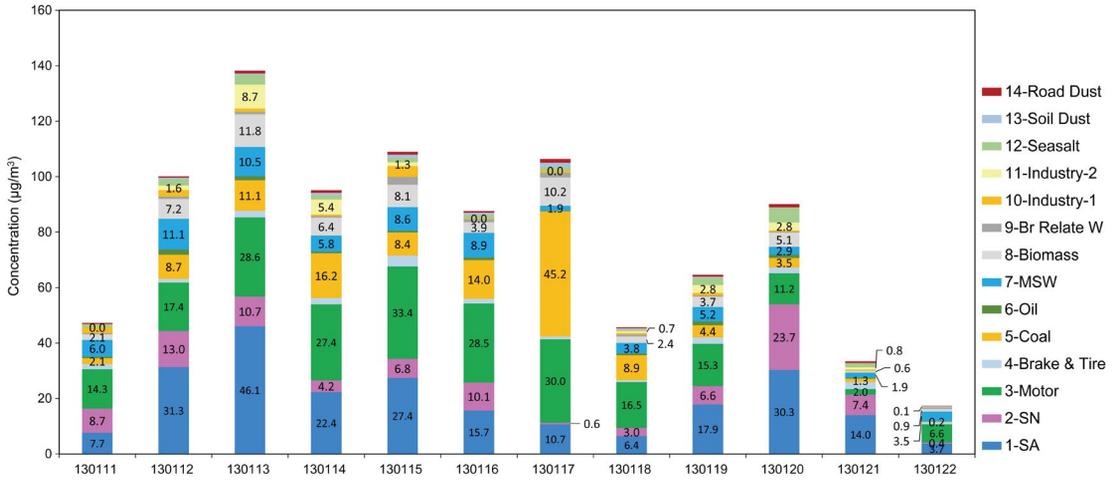


Fig. 14. A trend of daily PM_{2.5} source contribution at the SIMS during the Haze Episode-D, displayed in unit of µg/m³.

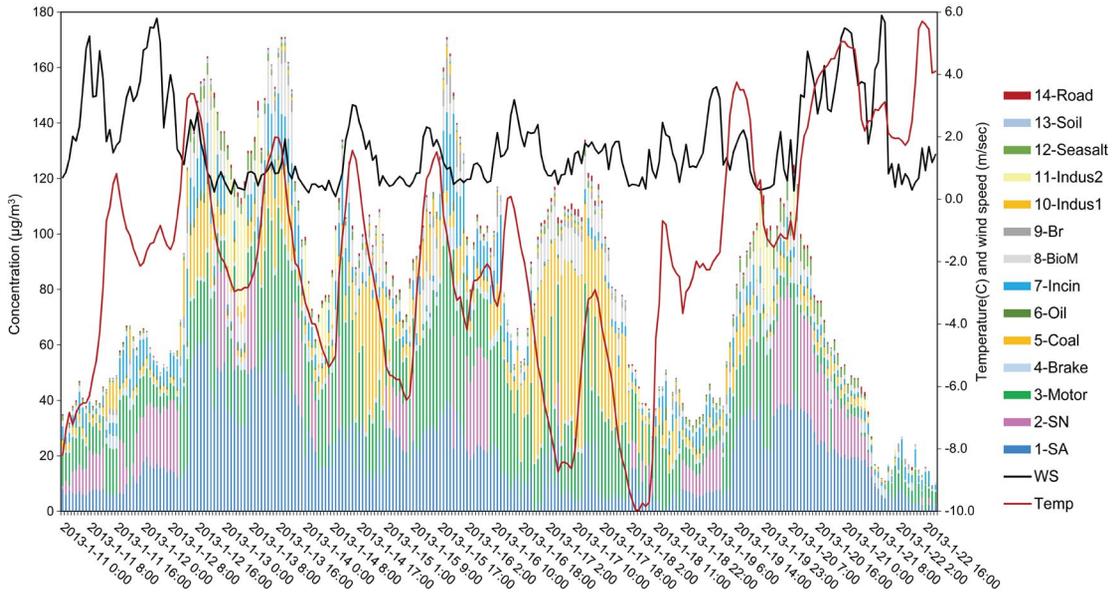


Fig. 15. A trend of hourly PM_{2.5} source contribution and meteorological parameters at the SIMS during the Haze Episode-D, displayed in unit of µg/m³.

와 6시에 171 µg/m³를 보였고, 1월 15일 오후 7시에는 171 µg/m³을 기록하였다. 또한 F/C ratio는 17일에 0.84를 보였으며, 1월 18일 오후 7시와 8시, 1월 22일 오전 2시와 3시에는 1.00을 기록하기도 하였다. 즉 전체 미세먼지가 초미세먼지였다. 표 5에 의하면, PM_{2.5}

중 2차분진 오염원이 차지하는 기여율의 범위는 10~42%를 보여, 2013년과 2014년도 2년간 평균치인 26.9%와 비교할 때 범위 내에 있었으나, 오염도가 극심한 날에는 질량 및 백분율 기여도가 범위를 벗어나 높게 조사되었다. 또한 국내오염원들의 기여율도 매

Table 5. The daily PM_{2.5} contribution in terms of mass fraction for major sources at the SIMS during the Haze Episode-D.

Date	Average PM _{2.5} (μg/m ³)	F/C ratio	WS (m/s)	TEMP (°C)	Secondary aerosol	Secondary nitrate	Mobile	Coal burning	Incineration	Biomass burning
2013/01/11	47.3	0.77	2.8	-3.7	0.16	0.18	0.30	0.04	0.13	0.04
2013/01/12	100.1	0.79	2.7	0.1	0.31	0.13	0.17	0.09	0.11	0.07
2013/01/13	138.2	0.83	0.8	-1.1	0.33	0.08	0.21	0.08	0.08	0.09
2013/01/14	95.1	0.83	1.1	-2.5	0.23	0.04	0.29	0.17	0.06	0.07
2013/01/15	108.9	0.83	1.0	-2.9	0.25	0.06	0.31	0.08	0.08	0.07
2013/01/16	87.6	0.82	1.6	-2.5	0.18	0.11	0.33	0.16	0.10	0.04
2013/01/17	106.4	0.84	1.3	-6.2	0.10	0.01	0.28	0.42	0.02	0.10
2013/01/18	45.7	0.75	1.1	-5.9	0.14	0.06	0.36	0.20	0.08	0.05
2013/01/19	64.6	0.75	1.6	0.1	0.28	0.10	0.24	0.07	0.08	0.06
2013/01/20	90.1	0.81	2.5	1.6	0.34	0.26	0.12	0.04	0.03	0.06
2013/01/21	33.4	0.74	4.1	3.4	0.42	0.22	0.06	0.04	0.06	0.02
2013/01/22	17.4	0.73	0.9	3.4	0.21	0.02	0.38	0.01	0.20	0.05

Note: F/C ratio denotes the ratio of fine particle/coarse particle, WS denotes wind speed.

우 높았는데, 참고로 선행연구에 의한 2년간 평균 기여율은 질산암모늄 오염원(6.2%), 이동오염원(22.6%), 석탄오염원(9.6%), 소각오염원(8.0%), 생체량연소오염원(5.3%)이었으며, 이 평균 기여율을 표 5에 제시한 주요 오염원의 기여율과 비교하면 기여수준을 확인할 수 있다. 특히 질산암모늄 오염원의 경우, 1월 20일 최대 26%를 보여 34%를 보인 2차분진오염원과 함께 PM_{2.5} 오염도에 큰 기여를 하였다. 따라서 사례-D의 경우, 국내외 오염원이 PM_{2.5}에 미치는 증가량과 증가율이 모두 현저하게 크기 때문에 고농도 사례의 유형을 겨울철 국내외 혼합형으로 분류하였다. 사례-D의 경우 다른 유형과 달리 일별 오염원의 기여양상에 판이하게 다른데, 바람장미(wind rose) 분석에 의하면, 특히 고농도를 보인 1월 13일 북동풍, 15일 북동풍 및 북서풍, 17일 북동풍 및 서풍, 20일 북서풍이 주 풍향으로 각각 달랐다.

고농도 사례-D가 발생할 때의 기상상황은 구체적으로 다음과 같다. 기상분석은 기상청의 자료를 적극 활용하였다(KMA, 2018). 우선, 1월 11일 주간에는 동남해상에서는 북풍, 서해상에서는 서풍이 불며, 한반도 내륙에서는 기류가 회전하였으며, 저녁에는 서해상에서 매우 강한 남풍, 남서풍 및 서풍이 발달하여 오염도가 상승하기 시작하였다. 12일 주간에는 강한 서풍이 동해상으로 물러나면서 서해상은 고요하였

다. 13일 주간에는 내륙에서 느리지만 북동풍과 동풍 방향으로 기류가 회전하면서 서해상에 강한 동풍과 북동풍이 나타났다. 저녁에는 동해상에서 강한 동풍이 나타났으며 서해상에서는 약한 북동풍으로 바뀌었다. 14일 오전에는 동해상 북풍, 서해상 약한 북서풍, 남해상 강한 남풍이 불었고, 야간에는 서해상 강한 남풍으로 석탄연소오염원의 기여도가 증가하였고 2차분진오염원의 기여도는 감소하였다. 15일에는 주간에는 동해상 강한 북풍의 영향으로 서해상에서는 약한 동풍 및 남서풍으로 바뀌면서 기류는 내륙에서 회전하였다. 야간에는 이 회전풍이 동해로 밀려나면서 서해상에서 약한 서풍이 발달하여 오염도가 다시 증가하였다. 16일에는 오전에 동해상에서 강한 북동풍이 발달하였고, 서해상 및 남해상 북서풍이 시계 반대방향으로 오염물질이 내륙으로 유입되었다. 또한 저녁에는 매우 강한 북풍 발달하였으며, 17일 새벽부터 기온이 급감하면서 석탄연소 기여도가 크게 증가하여 PM_{2.5} 오염을 주도하였다. 1월 17일 오전에는 강한 북서풍이 동해 밖으로 물러나면서 서해상은 고요하였고, 석탄연소가 줄면서 18일 하루 동안 오염도가 크게 감소하였다. 18일에는 종일 서해상 서풍과 북서풍이 유입되었고 기온이 급상승하면서 19일과 20일에 오염도가 다시 급증하기 시작하였다. 특히 9일 야간에는 서해상 약한 북동풍이 중부지방에서 회전하

면서 북서풍으로 변하여 내륙에 유입되면서 오염도가 증가하였다. 20일 오전에는 동해상에서 발달한 강한 동풍이 내륙에서 크게 시계방향으로 회전하면서 서해상은 남동풍으로 바뀌었으며, 저녁까지 한반도 전역에 동풍이 우세하였다. 21일 오전에는 동중국해에서 강한 남풍이 발달하면서 풍향이 급변하였는데, 기류는 동해상에서 회전하였고 강한 남서풍이 내륙으로 유입되면서 오염도는 급감하였다. 22일 아침에는 서해상 매우 강한 북풍, 남해상 서풍, 동해상 동풍으로 발달하면서 기류가 시계반대방향으로 풍속이 매우 빠른 상태에서 회전하였으며, 오염도는 크게 줄었다.

정리하여 자연적 기상변수에 중점을 두고 헤이즈 사례를 설명할 때, 사례-C처럼 사례-D에서도 단기적 일변화에 의한 주간과 야간의 풍속, 기온, 오염도의 대체적인 증감 거동은 유사하였다. 또한 사례-C에서와 같이, 일변화보다도 더 큰 지역적 기온변화(일교차)가 3~4일 간격으로 나타날 때, 풍속과 오염도는 대폭 증감하는 경향을 보였다. 하지만, 1월 17일 PM_{2.5} 농도의 급상승 경우처럼, 기상변수의 일변화에 의한 일반적인 오염 거동과 다른 경향을 보였는데, 이는 기온 급강하로 인한 석탄연소 배출 등의 인위적 오염이 급증하였기 때문이다.

4. 결 론

본 연구는 서울지역 PM_{2.5}(초미세먼지)의 시계열적 오염특성을 파악하기 위하여 수도권 대기오염집중측정소(SIMS)에서 2013년과 2014년 2년간 1시간 간격으로 측정된 PM_{2.5}의 자료를 입수하고 분석하였다. 이를 위해 선행연구의 PMF 모델링 결과를 일부 활용하여 시간별, 일별, 요일별, 주간별, 월별, 계절별로 14개 PM_{2.5} 오염원을 기상변수를 도입하여 통계적으로 분석하고자 하였다. 이 과정에서 고농도 사례를 발췌하여 헤이즈 유형을 오염원의 기여도에 따라 3가지로 나누고 분석하였다.

서울시 PM_{2.5} 오염도를 5개 구간으로 나누어 분석할 때 일관된 특징은 오염이 악화될수록 F/C 비율(PM_{2.5}/PM₁₀ ratio)은 크게 증가하였다. 최악구간에서는 PM_{2.5} 중 이온농도가 크게 증가하였는데, 좋음구간보다 SO₄²⁻ 13배, NO₃⁻ 20배, NH₄⁺ 18배, OC 7배, EC 6배가 증가하였다. 또한 주요 이온(SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)이 PM_{2.5}에서 차지하는 질량분율도 보통구간에서는 49.8%이었으나, 최악구간에서는 64.0%로 조사되었다. 하지만 탄소성분(OC, EC)은 반대 경향을 보였는데, 좋음구간에서는 24.5%를 보인 반면, 최악구간에서는 11.0%로 낮게 조사되었다. SO₄²⁻의 계절별 질량분율은 여름에 최대를 보였고 겨울에 최저를 보였다. 하지만 NO₃⁻의 경우, 여름에 최저를 보였고 온도가 낮은 계절에 낮은 수치를 보였다.

주로 중국에서 유입되는 2차분진오염원의 경우, 여름 15.8 µg/m³ > 봄 14.4 µg/m³ > 겨울 10.4 µg/m³ > 가을 5.4 µg/m³ 순으로 나타났다. 2차질산염오염원의 경우, 봄과 가을 2.4 µg/m³ > 겨울 2.0 µg/m³ > 여름 1.0 µg/m³ 순으로 나타났으며, 요일별 및 월별 변화는 크지 않았지만, 시간별 변화는 매우 크게 나타났는데, 주로 야간에 높은 기여도를 보였으며 최대 4.5 µg/m³ 까지 상승하였다. 이 오염원은 국내에서 불법연소 행위를 포함한 각종 화석연료의 연소행위를 통해 배출된 질소산화물이 야간화학적반응으로 2차생성되었다고 사료된다. 한편, 이동오염원의 경우, 계절별 및 요일별 질량기여도는 큰 차이를 보이지 않았지만, 출근시간대부터 퇴근시간대까지 주로 주간에 기여도가 높은 것으로 확인되었으며, 브레이크 및 타이어 마모 오염원의 경우에는 배출풍향과 배출 거동이 이동오염원과 매우 유사하였다. 석탄오염원은 겨울 7.2 µg/m³ > 봄 3.4 µg/m³ > 여름과 가을 2.8 µg/m³ 순으로 조사되어 겨울 난방의 영향이 컸을 것으로 판단되었으며, 기여도는 주간보다 야간에 높았다. 한편, 기름연소오염원의 경우, 계절별 질량기여도는 봄 2.3 µg/m³ > 여름 1.8 µg/m³ > 겨울 0.9 µg/m³ > 가을 0.6 µg/m³ 순으로 나타났지만, 요일별 및 시간별 기여도도 낮은 범위에서 고르게 분포하였다.

한편, 생활상 폐기물의 연소오염원인 소각오염원, 생체량연소, Br-관련연소 오염원들의 경우, 소각 오염원의 계절별 질량기여도는 겨울 $6.1 \mu\text{g}/\text{m}^3 >$ 봄 $3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3 >$ 여름 $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3 >$ 가을 $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 순으로 나타났으며, 요일별 및 시간별 변화는 크지 않았다. 생체량연소 오염원의 경우에는 겨울철에 기여도가 가장 높았고 2월에 $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보여 최대를 보였다. 특히 생활상 연소오염원 중 새롭게 분리된 Br관련 연소오염원은 내연재가 포함된 페플라스틱의 연소로 배출되는 것으로 확인되었다. 하지만 이 오염원의 기여도는 미량이었으며, 계절별, 요일별, 기간별 기여도도 미량상태에서 큰 변화가 없었다.

PM_{2.5} 고농도 오염특성을 분석하기 위해, 고농도 사례를 발췌하고 기상자료와 오염원의 시간별 및 일별 분석결과를 이용하여 헤이즈의 유형을 분류하였다. 본 연구에서는 주요 발생원인에 따라 국외형, 국내형, 혼합형 등 3가지로 나누어 분석하였다. 우선 겨울철 발생하는 국외형의 경우, F/C ratio가 평균 약 0.8 수준이었으며, 풍속과 PM_{2.5} 농도는 역상관관계를 보였다. 이 겨울철 국외형의 경우 국외로부터 유입된 일평균 기여율은 최대 59%를 보였다. 이 사례는 풍속과 풍향변화(즉, 기압변화) 및 온도변화로 인한 대기정체의 영향을 크게 받았는데, 비록 국내 오염원의 증가율이 높게 나타났지만 2차분진오염원의 증가량과 증가율이 절대적이었기 때문에 겨울철 국외형으로 분류되었다. 한편, 여름철에 발생하는 국외형의 경우, 겨울철보다 농도는 다소 낮았지만 F/C ratio는 최대 0.95를 보였고, 풍속과 PM_{2.5} 농도는 거의 완벽한 역상관관계를 보였다. 또한 국외에서 유입되는 2차분진의 질량기여율은 최대 75%를 보여 겨울철 유형보다 16%p 높게 분석되었다.

한편, 국내형의 경우, 겨울에 나타났는데 F/C ratio는 최대 0.98을 기록하였다. 이 유형은 외부유입 2차분진이 차지하는 질량기여율의 범위는 6~19%를 보여 2년간 평균치인 26.9%와 비교하여 낮았으며, 반면 국내기인 오염원들의 평균기여율보다 현저하게 높아 겨울철 국내형으로 분류되었다. 이 사례의 경우, 극심

한 기온 일교차를 보이면서 기온이 급하강하고 다시 기온이 급상승할 때 고농도 헤이즈 현상이 나타났다. 특히 PM_{2.5} 배출구가 지면에 가까운 이동오염원과 석탄연소오염원이 고농도에 크게 기여하였다. 마지막으로, 겨울철에 발생한 국내의 혼합형 경우에는 F/C ratio가 최대 1.00을 보였다. 이 사례의 경우, 국외유입 2차분진오염원과 국내 오염원의 기여율이 동시에 매우 높았다. 특히 국내오염원인 질산암모늄 오염원이 최대 26%를 보여 34%를 보인 국외오염원 2차분진 오염원과 함께 PM_{2.5} 오염도에 크게 기여하였다. 이 유형은 다른 유형과 달리, 일별 오염원의 기여 양상에 판이하게 달랐는데, 특히 고농도를 보인 1월 13일 북동풍, 15일 북동풍 및 북서풍, 17일 북동풍 및 서풍, 20일 북서풍이 주 풍향으로 각각 달랐다.

모든 겨울철 고농도 헤이즈 사례가 발생할 때 일관되게 나타나는 현상은 기온이 하강과 상승이 큰 일교차를 보이며 시작되었다. 이러한 기온변화가 지면근처에서 국지적 복사역전과 지역적 전선역전의 생성과 파괴 기작에 직접 관여하고 혼합고를 변화시켜 대기 중 PM_{2.5}의 농도를 급속히 변화시킬 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 경희대학교 2017년도 연구년 지원프로그램(No. 20170189), 국토교통부(MOLIT)의 철도기술연구사업의 일부 연구비지원(18RTRP-B082486-05) 및 국립환경연구원(NIER)의 측정자료 지원으로 수행되었습니다. 본 연구는 비록 MOLIT 및 NIER의 일부지원을 받았지만, 이들 기관의 검토를 받지 않았고 이에 따라 이들 기관의 정책 및 의견과 다를 수 있습니다.

References

- Anderson, H.R. (2009) Air pollution and mortality: A history, *Atmospheric Environment*, 43, 142-152.
- Balabanovich, A.I., Hornung, A., Merza, D., Seifert, H. (2004) The effect of a curing agent on the thermal degradation

- of fire retardant brominated epoxy resins, *Polymer Degradation and Stability*, 85, 713-723.
- Belis, C.A., Karagulian, F., Larsen, B.R., Hopke, P.K. (2013) Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe, *Atmospheric Environment*, 69, 94-108.
- Brunekreef, B., Holgate, S. (2002) Air pollution and health, *Lancet*, 360, 1233-1242.
- Cesari, D., Donato, A., Conte, M., Merico, E., Giangreco, A., Giangreco, F., Contini, D. (2016) An inter-comparison of PM_{2.5} at urban and urban background sites: Chemical characterization and source apportionment, *Atmospheric Research*, 174-175, 106-119.
- Chan, Y.C., Simpson, R.W., McTainsh, G.H., Vowles, P.D. (1997) Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane, Australia, *Atmospheric Environment*, 31, 3773-3785.
- Chang, Y.S., Carmichael, G.R., Kurita, H., Ueda, H. (1986) An investigation of the formation of ambient NH₄NO₃ aerosol, *Atmospheric Environment*, 20, 1969-1977.
- Chow, J.C. (1995) Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45, 320-382.
- Chow, J.C., Liu, C.S., Cassmassi, J., Watson, J.G., Lu, Z., Pritchett, L.C. (1992) A neighborhood-scale study of PM₁₀ source contributions in Rubidox, CA, *Atmospheric Environment*, 26A (4), 693-706.
- Chuang, M.T., Chen, Y.C., Lee, C.T., Cheng, C.H., Tsai, Y.J., Chang, S.Y., Su, Z.S. (2016) Apportionment of the sources of high fine particulate matter concentration events in a developing aerropolis in Taoyuan, Taiwan, *Environmental Pollution*, 214, 273-281.
- Dockery, D.W., Stone, P.H. (2007) Cardiovascular risks from fine particulate air pollution, *The New England Journal of Medicine*, 356, 511-513.
- Eatough, E.J., Mangelson, N.F., Anderson, R.R., Martello, D.V., Pekney, N.J., Davidson, C.I., Modey, W.K. (2007) Apportionment of ambient primary and secondary fine particulate matter during a 2001 summer intensive study at the CMU Supersite and NETL Pittsburgh Site, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57, 1251-1267.
- Gao, Y., Nelson, E.D., Field, M.P., Ding, Q., Li, H., Sherrell, R.M., Gigliotti, C.L., Van Ry, D.A., Glenn, T.R., Eisenreich, S.J., Glenn, T.R., Eisenreich, S.J. (2002) Characterization of atmospheric trace elements on PM_{2.5} particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary, *Atmospheric Environment*, 36, 1077-1086.
- Grigoratos, T., Martini, G. (2015) Brake wear particle emissions: a review, *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (4), 2491-2504.
- Hammond, D.M., Dvonch, J.T., Keller, G.J., Parker, E.A., Kamal, A.S., Barres, J.A., Yip, F.Y., Brakefield-Caldwell, W. (2008) Sources of ambient fine particulate matter at two community sites in Detroit, Michigan, *Atmospheric Environment*, 42(4), 720-732.
- Han, Y.J., Kim, T.S., Kim, H. (2008) Ionic constituents and source analysis of PM_{2.5} in three Korean cities, *Atmospheric Environment*, 42, 4735-4746.
- Han, F.X., Su, Y., Monts, M.L., Plodinec, M.J., Banin, A., Triplett, G.E. (2003) Assessment of global industrial-age anthropogenic arsenic contamination, *Naturwissenschaften*, 90, 395-401.
- Hjortenkrans, D.T., Bergback, B.G., Haggerud, A.V. (2007) Metal emissions from brake linings and tires: case studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005, *Environmental Science & Technology*, 41, 5224-5230.
- Hopke, P.K. (1985) *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- Kim, D.S. (2016) *Particulate Matter*, in *Atmospheric Environment* published by Korean Soc. Atmos. Environ., ISBN 978-89-425-9152-7, Donghwa Publish.
- Kim, J.H., Choi, D.R., Koo, Y.S., Lee, J.B., Park, H.J. (2016) Analysis of domestic and foreign contributions using DDM in CMAQ during particulate matter episode period of February 2014 in Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(1), 82-99. (in Korean with English abstract)
- Kim, Y.J., Jung, S.W., Kang, C.M., Ma, Y.I., Kim, S., Woo, J.H., Sunwoo, Y. (2008) Characteristics of nitrate volatilization from fine particles (PM_{2.5}) at 4 measurement sites in Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 24, 613-621. (in Korean with English abstract)
- Korea Meteorological Administration (KMA) (2014) *2013 Yearly weather report*. Korea Meteorological Administration.
- Korea Meteorological Administration (KMA) (2015) *2014 Yearly weather report*. Korea Meteorological Administration.
- Korea Meteorological Administration (KMA) (2018) Korea Meteorological Administration, <https://data.kma.go.kr/cmnm/main.do>
- Korean Ministry of Environment (MOE) (2013) *A Study on the Behavior and Discharge Origin of Organic Matter in PM_{2.5} (IV)*.
- Korean Ministry of Environment (MOE) (2017) *Environmental Statistics Yearbook*.
- Korean Ministry of Environment (MOE) (2018) *Environmental*

- Statistics Yearbook.*
- Korean Ministry of Environment (MOE) (2019a) *Enforcement Rule of Atmospheric Environment Conservation Act.*
- Korean Ministry of Environment (MOE) (2019b) *Enforcement Decree of the Framework Act on Environmental Policy.*
- Lee, H.S., Kang, C.M., Kang, B.W., Kim, H.K. (1999) Seasonal variations of acidic air pollutants in Seoul, South Korea, *Atmospheric Environment*, 33, 3143-3152.
- Lee, H.W., Lee, T.J., Yang, S.S., Kim, D.S. (2008) Identification of atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} sources and estimating their contributions by using the PMF model, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 24(4), 439-454. (in Korean with English abstract)
- Lee, J.H., Youshida, Y., Turpin, B.J., Hopke, P.K., Poirot, R.L., Lioy, P.J., Oxley, J.C. (2002) Identification of sources contributing to Mid-Atlantic regional aerosol, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52(20), 1186-1205.
- Lee, S.H., Kang, B.W., Yeon, I.J., Choi, J.R., Park, H., Park, S.C., Lee, H.S., Cho, B.Y. (2012) Analysis of PM_{2.5} case study burden at Chungju City, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 28(5), 595-605. (in Korean with English abstract)
- Lewis, E.R., Schwartz, S.E. (2004) *Sea Salt Aerosol Production: Mechanisms, Methods, Measurement and Models-A Critical Review*, American Geophysical Union, Washington, DC.
- Lim, H. (2014) *PM_{2.5} Characterization and Source Estimation by Using Long-term Air Monitoring Data*, Doctoral Degree Thesis, Graduate School of Environmental and Applied Science, Kyung Hee University.
- Lim, H., Lee, T.J., Kim, D.S. (2015) Study on chemical characterization of PM_{2.5} based on long-term database (1990~2012) and development of chemical species profiles during haze days and Asian dust days in Yongin-Suwon area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(3), 223-238. (in Korean with English abstract)
- McMurry, P., Shepherd, M., Vickery, J. (2004) *Particulate Matter Science for Policy Makers- A NARSTO Assessment*, ISBN 0-521-84287-5, Cambridge Univ. Press.
- Milando, C., Huang, L., Batterman, S. (2016) Trends in PM_{2.5} emissions, concentrations and apportionments in Detroit and Chicago, *Atmospheric Environment*, 129, 127-209.
- Miller, K.A., Siscovick, D.S., Sheppard, L., Shepherd, K., Sullivan, J.H., Anderson, G.L., Kaufman, J.D. (2007) Long-term exposure to air pollution and incidence of cardiovascular events in women, *The New England Journal of Medicine*, 356, 447-458.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2006) *Establishment of Micro Dust Generation Process and Establishment of Reduction Measures.*
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2010) *Monitoring Particulate Pollutants in the Metropolitan and Southern Regions.*
- Oh, M.S., Lee, T.J., Kim, D.S. (2011) Quantitative source apportionment of size-segregated particulate matter at urbanized local site in Korea, *Aerosol and Air Quality Research*, 11, 247-264.
- Pant, P., Harrison, R.M. (2013) Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review, *Atmospheric Environment*, 77, 78-97.
- Park, M.B. (2017) *PM_{2.5} Characterization and Source Estimation by Using Real Time Monitoring Data at the Seoul, Korea*, Master degree Thesis, Graduate School of Environmental and Applied Science, Kyung Hee University.
- Park, M.B., Lee, T.J., Lee, E.S., Kim, D.S. (2019) Enhancing source identification of hourly PM_{2.5} data in Seoul based on a dataset segmentation scheme by positive matrix factorization (PMF), *Atmospheric Pollution Research* (in Press).
- Parkhurst, W.J., Tanner, R.L., Weatherford, F.P., Valent, R.J., Meagher, J.K. (1999) Historic PM_{2.5}/PM₁₀ in the Southwestern United States - Potential implications of the revised particulate matter standard, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 49, 1060-1057.
- Pope, C.A., Dockery, D.W. (2006) Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56, 709-742.
- Schauer, J.J., Lough, G.C., Shafer, M.M., Christensen, W.F., Arndt, M.F., DeMinter, J.T., Park, J.S. (2006) *Characterization of Metals Emitted from Motor Vehicles*. Health Effect Institute.
- Taiwo, A.M., Harrison, R.M., Shi, Z. (2014) A review of receptor modeling of industrially emitted particulate matter, *Atmospheric Environment*, 97, 109-120.
- Vainikka, P., Silvennoinen, J., Yrjas, P., Frantsi, A., Hietanen, L., Hupa, M., Taipale, R. (2009) Bromine and chlorine in aerosols and fly ash when co-firing solid recovered fuel, spruce bark and paper mill sludge in an 80MWth BFB Boiler, In: Yue, G., Zhang, H., Zhao, C., Luo, Z. (eds) *Proc. of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion*, Springer, Berlin, Heidelberg.
- World Health Organization (WHO) (2016) *Ambient (outdoor) air quality and health*, Fact sheet No 313, Updated

March 2014, <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/> (accessed on May. 2, 2018)

Yao, X., Chan, C.K., Fang, M., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., He, K., Ye, B. (2002) The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 36, 4223-4234.

Authors Information

이태정 (경희대학교 환경학 및 환경공학과 학술연구교수)

박민빈 (경희대학교 환경학 및 환경공학과 석사)

김동술 (경희대학교 환경학 및 환경공학과 교수)