

논문

강원도 춘천과 원주에서 측정된 PM_{2.5}의 화학적 특성 비교

Comparable Study on the Chemical Characteristics of PM_{2.5} Measured in Chuncheon and Wonju, Gangwon-do

이혜지, 박성원, 전지원, 홍진혁¹⁾, 홍세인¹⁾, 이연준²⁾, 김태윤²⁾, 김성현²⁾, 이지이³⁾, 한영지⁴⁾*

강원대학교 환경학과, ¹⁾강원대학교 미세먼지통합관리학과,
²⁾연세대학교 미래캠퍼스 환경에너지공학과, ³⁾이화여자대학교 환경공학과,
⁴⁾강원대학교 환경융합학부 에코환경과학전공

Hye-Ji Lee, Sung-Won Park, Ji-Won Jeon, Jin-Hyeok Hong¹⁾, Se-In Hong¹⁾,
Yeon-Jun Lee²⁾, Tea-Yun Kim²⁾, Sung-Heon Kim²⁾, Ji-Yi Lee³⁾, Young-Ji Han⁴⁾*

Department of Environmental Science, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea

¹⁾Department of Intergrated Particulate Matter Management, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea

²⁾Department of Environmental Engineering, Yonsei University, Wonju, Republic of Korea

³⁾Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University, Seoul, Republic of Korea

⁴⁾Department of Environmental Science, School of National Resources and Environmental Science, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea

접수일 2023년 3월 7일
수정일 2023년 3월 16일
채택일 2023년 3월 17일

Received 7 March 2023
Revised 16 March 2023
Accepted 17 March 2023

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

Abstract In this study, PM_{2.5} and its major chemical constituents were measured in two different cities in South Korea. One monitoring site is located in Chuncheon, where there are no large anthropogenic sources, and the other monitoring site is located in Wonju, where the emission rates of most air pollutants including PM_{2.5} are higher than those in Chuncheon. During the study period, concentrations of PM_{2.5} mass and ionic compounds were higher in Wonju while carbonaceous compounds were more abundant in Chuncheon. NO₃⁻ and organic carbon (OC) showed the highest concentration in Wonju and Chuncheon, respectively. There was statistically significant correlation between OC and elemental carbon (EC) in Chuncheon, but no correlation was observed between two species in Wonju. In Wonju, OC was enhanced with northerly winds while EC increased with westerly winds, suggesting that OC and EC were emitted (or secondarily produced) from different sources. For high concentration episodes (HCEs) observed in Chuncheon, NO₃⁻ and OC increased the most, and their increment ratios were much higher than in Wonju, indicating that secondary inorganic and organic formation was significant for enhancing PM_{2.5} concentration in Chuncheon. In Wonju, NO₃⁻ was the most important species during HCEs, but the increment of OC was not notable.

Key words: PM_{2.5}, Nitrate, Secondary aerosol, Organic carbon, High concentration episode

1. 서 론

대기 중에 존재하는 입자상 오염물질인 미세먼지 (particulate matter, PM)는 크기에 따라 미세먼지(공기역학적 직경이 10 μm 이하인 입자상 오염물질, PM₁₀)와 초미세먼지(공기역학적 직경이 2.5 μm 이하인 입

자상 오염물질, PM_{2.5})로 분류된다 이 중 PM_{2.5}는 기관지 또는 코 점막을 통해 걸러지지 못하고 폐포와 혈관까지 침투하여 폐 질환이나 혈관 질환을 유발(Hamanaka and Mutlu, 2018; Zwodziazak *et al.*, 2016)할 수 있고 발암성이 있어 세계보건기구(WHO)는 2013년 미세먼지를 1군 발암물질로 지정한 바 있다. 따라서 인

체 위해성이 큰 미세먼지에 대한 관심과 면밀한 관리가 필요하다.

PM_{2.5}를 구성하는 주요성분으로는 크게 이온성분과 탄소성분이 있으며, 미량으로 금속성분이 포함되어 있다(Lee *et al.*, 2001; Countess *et al.*, 1980). 이온성분은 대부분 황산염(sulfate, SO₄²⁻), 질산염(nitrate, NO₃⁻), 암모늄(ammonium, NH₄⁺)으로 구성되어 있으며 이는 대부분 대기 중에서 2차적으로 생성되기 때문에 2차 무기 에어로졸(secondary inorganic aerosol, SIA)로 분류된다. 탄소성분의 경우 무기 탄소(elementary carbon, EC)와 유기 탄소(organic carbon, OC)로 분류되며 이 중 EC는 연소 과정 중 대기 중에 직접 배출되고 2차적으로는 생성되지 않기 때문에 1차 배출원의 추적자로 사용된다. 반면, OC는 자연적, 인위적 배출원으로부터 1차적으로 배출되는 primary organic carbon(POC)과 대기 중에서 일어나는 광화학반응으로 인해 2차적으로 생성되는 secondary organic carbon(SOC)으로 분류되어 1차 배출과 2차 생성의 영향을 모두 평가할 수 있다(Subranabian *et al.*, 2007; Russel and Allen, 2004). 이처럼 PM_{2.5}는 다양한 성분으로 구성되며 각 성분들은 다양한 배출원 및 생성원으로부터 기원되기 때문에, PM_{2.5}의 화학 성분 조성은 지역적 특성과 계절적 요인에 따라 변화할 수 있다. 따라서, PM_{2.5}의 성분 조성 측정은 각 지역의 주요 배출원 또는 잠재적 생성기작을 파악하는 데 필수적이다.

본 연구가 수행된 지역인 춘천과 원주는 모두 강원도 영서 지역으로, 태백산맥을 기준으로 강원도 서쪽에 위치하여 있다. 두 지역은 모두 수도권 풍하에 위치해 있어 수도권과 중국에서 배출되는 대기오염물질 외부 유입의 영향을 받을 수 있고 춘천은 분지형 지역이며 원주는 동쪽에 치악산이 자리하고 있기 때문에 지역 내 대기 순환이 자유롭지 못하여 대기 정체가 빈번하게 발생한다. 두 지역의 연평균 PM_{2.5} 농도를 비교해 본 결과, 2015년 연평균 PM_{2.5} 농도가 춘천은 23 µg m⁻³, 원주는 29 µg m⁻³으로 원주가 더 높은 농도를 보였으나, 최근에는 두 지역 간 PM_{2.5} 농도 차이가 줄어들어 2020년 기준으로 춘천이 19 µg m⁻³, 원주가 20 µg

m⁻³으로 유사한 연평균 농도를 보였다(에어코리아). 춘천과 원주의 PM_{2.5} 배출량 자료를 지원하는 대기 정책지원시스템(Clean Air Policy Support System, CAPSS)에 의하면 2019년 춘천은 약 231 ton yr⁻¹, 원주는 약 471 ton yr⁻¹으로 원주가 춘천에 비해 PM_{2.5}의 직접 배출량이 약 2배 정도 높았다. 또한 두 지역 모두 PM_{2.5} 배출원 중에서 생물성 연소의 비율이 가장 높게 나타났는데, 원주의 경우 PM_{2.5} 총 배출량의 약 52%가 생물성 연소였으며 이 중 65%가 숯가마로 나타났다. 반면 춘천의 경우 총 배출량의 약 34%가 생물성 연소로 원주보다 낮은 배출 비율을 보였다.

연구 지역인 강원도(특히, 영서 지역)는 청정 지역이라는 이미지와는 달리 서울 및 수도권과 PM_{2.5} 농도 측면에서 비교해볼 때 그 농도 값이 비슷하거나 오히려 높은 농도를 보이는 지역(2020년 연평균 농도 춘천 = 19 µg m⁻³, 원주 = 20 µg m⁻³, 영월 = 20 µg m⁻³, 서울 = 21 µg m⁻³, 인천 = 19 µg m⁻³)으로 상당히 연구 가치가 있는 장소이다. 하지만 강원도 지역의 대기오염 현황을 파악할 만한 연구는 부족한 실정이며 춘천의 경우 일부 선행 연구가 되었지만(Byun *et al.*, 2018; Cho *et al.*, 2016), 원주에 관한 선행 연구 사례는 매우 부족하여 강원도 영서 지역의 전반적인 고농도 현상을 이해하기에는 어려움이 있다. 따라서, 본 연구에서는 강원도 영서 지역을 대표하는 도시인 춘천과 원주 지역의 PM_{2.5}를 채취하고 채취한 시료의 이온, 탄소성분을 측정하여 두 지역의 PM_{2.5} 배출, 생성 원인을 파악하고 강원도 영서 또는 춘천과 원주의 지역 맞춤형 PM_{2.5} 관리에 도움이 되는 자료를 제공하고자 한다.

2. 연구 방법

2.1 시료 채취 장소 및 방법

본 연구에서는 강원도 춘천과 원주에서 2020년 3월부터 2021년 12월까지 PM_{2.5}와 구성성분을 채취하였다. 춘천 샘플링 지역은 강원대학교 춘천캠퍼스 자연과학대학 2호관 옥상(37°52'20.6"N 127°44'35.8"E)

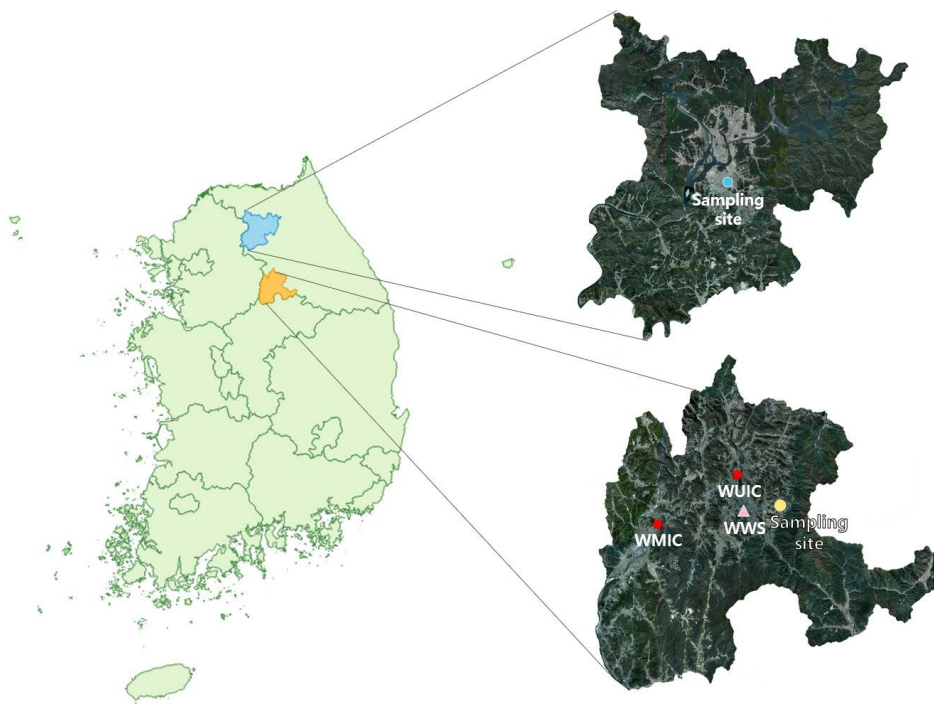


Fig. 1. Two sampling sites located in Chuncheon (blue area) and Wonju (yellow area). In the map of Wonju, yellow circle indicates the study site, and red markers representing WUIC and WMIC indicates Wonju Usan Industrial Complex and Wonju Munmak Industrial Complex, respectively. WWS represents the weather station.

이고, 원주의 경우 원주시 기후변화대응 교육연구센터 옥상 (37°20'34.5"N 127°59'47.6"E)에서 진행하였다 (그림 1). 춘천의 경우 시료 채취 장소에 기상 관측기 (SKU 6152C, Davis instruments Corp. Inc., USA)를 설치하여 얻었고, 원주의 경우 PM_{2.5} 샘플링 사이트로부터 서쪽으로 약 4.5 km 떨어져 있는 원주기상대 자료를 사용하였다(그림 1). PM_{2.5} 시료는 주로 3일 간격으로 채취하였지만, 농도가 낮은 여름철에는 6일 간격으로 채취하였다.

시료 채취 방법은 미국 환경청의 대기 중 미세입자의 측정 방법 (US EPA, 1999, Compendium Method IO-4.2)을 따랐다. PM_{2.5} 질량농도는 PMS-204 (APM Engineering, Korea) 채취기에 Teflon 필터 (47 mm, 공극 2 μm, GVS, Italy)를 장착하여 채취하였으며, 탄소 성분 분석을 위한 시료는 탄소 디누더 (Sunset Laboratory, US)와 사이클론을 장착한 1단 필터팩에 전기로

에서 550°C의 온도로 12시간 동안 구워 남은 유기물질을 제거한 quartz 필터 (47 mm, 공극 2.2 μm, Whatman, UK)를 장착하여 채취하였다. 이온성분 분석을 위한 시료는 3-channel 디누더 (URG-2000-30×242-3CSS, URG Co., US)를 2단 연결하여 산성 가스 (SO₂, HNO₃, HNO₂) 및 NH₃를 제거한 후, 3단 필터팩에 PTFE 필터 (47 mm, 공극 1 μm, GVS, Italy), nylon 필터 (47 mm, 공극 1 μm, GVS, Italy), 1% citric acid에 함침 시킨 paper 필터 (47 mm, 공극 2.2 μm, Whatman, UK)를 순서대로 장착하여 채취하였다. 이온성분 분석을 위한 시료 채취의 경우 10 L min⁻¹ 유량으로 채취하였고 PM_{2.5} 질량농도 및 탄소성분 분석을 위한 시료는 16.7 L min⁻¹ 유량으로 맞추어 채취를 진행하였다.

2.2 시료 분석 방법

본 연구에 사용된 모든 필터는 채취 전, 후로 24시

간 동안 데시케이터 안에 보관하여 항온, 항습 조건을 유지하였고 채취를 완료한 시료는 분석 전까지 냉동 보관하였다. PM_{2.5} 질량농도는 10⁻⁵ g까지 측정할 수 있는 화학 저울(CP225D, Satorius, Germany)을 이용해 채취 전, 후 무게를 측정하였고, 채취 유량을 나누어 값을 산정하였다. 탄소성분인 OC 및 EC 분석은 National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) 5040 프로토콜을 이용한 Thermal Optical Transmittance (TOT) 방법을 이용하였다(Brich and Cary, 1996). 이온성분 채취가 끝난 Teflon, nylon, paper 필터는 15 mL 코니칼 튜브에 넣고 증류수 10 mL를 이용하여 1시간 동안 초음파 추출하였다. 그 후 시린지 필터(syringe with PTFE, 0.45 µm pore size)를 사용해 여과한 후 IC (Ion Chromatography, Metrohm, Swiss) 기기를 이용해 NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺ 성분을 분석하였다.

2.3 QA/QC

시료 배경 농도 보정을 위해 시료 채취 6번에 한 번 현장 바탕 시료(field blank, F.B.)를 채취하여 분석을 진행하였다. 분석 과정에서 사용한 실험 도구들은 불순물을 제거하기 위해서 모두 중성세제와 3차 초순수, acetone으로 세척한 후 사용하였다. 이온성분은 분석 전 표준물질들을 통해 검정곡선 r²이 0.990 이상일 때 시료 분석을 진행하였다. 탄소성분은 100 µgC µL⁻¹ 시료 분석 전 Sucrose 표준용액을 주입하여 기기의 내부 표준물질(CH₄)의 정확도를 확인하였고, 오차범위 ± 5% 내였다. 또한, OC 및 EC 분석법의 정확도 검증을 위해 Sunset사의 OC와 EC 평가 시료(Performance Evaluation Sample, PES-5-C-B-NIO)를 분석하였고, Sunset사에서 제공한 확정 값과 비교한 결과, OC의 97%와 EC의 98%의 농도 값을 보였다. 방법검출한계(method detection limit, MDL)는 F.B. 시료 표준편차의 3배로 계산하여 값을 얻었다. 시료의 값이 MDL 이하의 값을 보인 경우엔 MDL×0.5 값으로 대체하였다. 표 1에 분석한 성분들의 F.B. 평균 농도와 MDL 값을 나타내었다.

Table 1. QA/QC results for analyzed components in Chuncheon and Wonju.

Parameter	Chuncheon		Wonju		
	F.B.	MDL	F.B.	MDL	
Unit: µg m ⁻³					
Ion	NO ₃ ⁻	0.239	0.499	0.489	0.021
	SO ₄ ²⁻	0.171	0.166	0.244	0.801
	NH ₄ ⁺	0.022	0.074	0.018	0.008
	K ⁺	0.004	0.009	0.145	0.024
Carbon	OC	0.339	0.280	0.622	0.304
	EC	0.024	0.057	0.041	0.083

3. 결과 및 토의

3.1 PM_{2.5} 질량농도와 구성성분

연구기간 동안 측정된 PM_{2.5}의 평균 질량농도는 춘천이 18.4±14.7 µg m⁻³, 원주가 23.7±13.9 µg m⁻³으로 원주가 더 높은 질량농도 값을 보였다. 측정기간 동안 관찰된 일 평균 PM_{2.5} 질량농도를 살펴보면 동일한 날 측정된 질량농도는 대부분 원주가 춘천보다 높은 농도를 보임을 확인할 수 있다(그림 2). 또한 우리나라 PM_{2.5} 일평균 대기환경기준인 35 µg m⁻³을 초과하는 시료는 춘천과 원주 각각 전체 시료의 15% (n=14), 19% (n=18)로 나타나, 원주가 춘천에 비해 전반적으로 고농도의 PM_{2.5}를 보이는 지역으로 나타났다.

계절별 PM_{2.5} 농도 역시 모든 계절에 대하여 원주의 PM_{2.5} 농도가 춘천보다 더 높게 관측되었으며, 두 지역 모두 겨울에 가장 높은 농도(각각 29.4 µg m⁻³, 33.9 µg m⁻³), 여름에 가장 낮은 농도(각각 10.8 µg m⁻³, 18.2 µg m⁻³)의 계절적 농도 패턴을 보였다(표 2). 이러한 PM_{2.5}의 계절별 농도 패턴은 우리나라 대부분 지역에서 흔히 나타나는 패턴으로 겨울철 고농도가 나타나는 이유로는 겨울철 난방 연료 연소의 증가, 서풍으로 인한 중국으로부터의 PM_{2.5} 유입, 낮은 혼합고 등으로 알려져 있다(Lee, 2014). 춘천과 원주의 계절적 변동을 살펴보기 위해 겨울철의 PM_{2.5} 질량농도를 여름철 PM_{2.5} 질량농도로 나누어준 결과, 춘천은 2.37, 원주는 1.85로 나타나, 춘천이 원주에 비해 PM_{2.5}의 계절적 변동이 큼을 확인하였다.

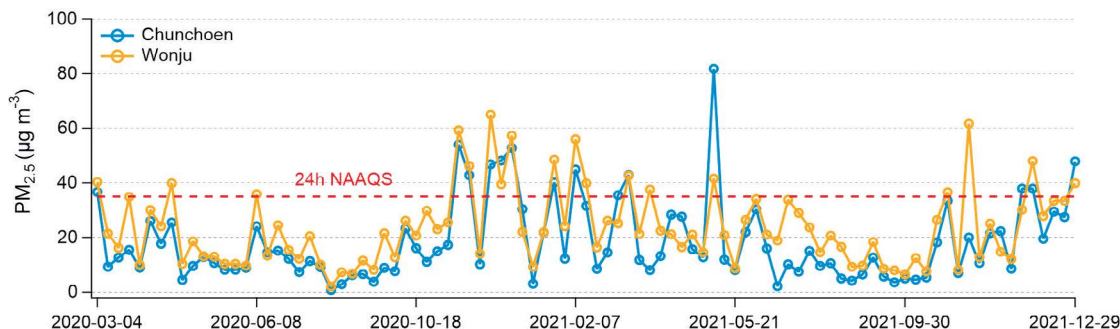


Fig. 2. Daily concentrations of PM_{2.5} in Chuncheon (blue) and Wonju (Yellow).

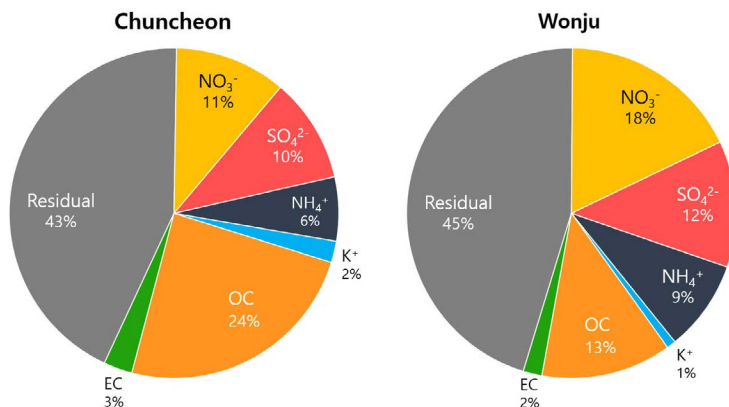


Fig. 3. Mass fraction of PM_{2.5} components in Chuncheon (left) and Wonju (right).

Table 2. Seasonal concentrations of PM_{2.5} at the Chuncheon and the Wonju sites. (unit: µg m⁻³)

Site	Chuncheon		Wonju	
	Average	S.D.	Average	S.D.
Spring	19.5	16.0	22.7	10.7
Summer	10.8	6.92	18.2	9.17
Fall	14.2	11.7	20.6	15.2
Winter	29.4	15.5	33.9	15.7
All period	18.4	14.7	23.7	13.9

Note that spring, summer, fall, and winter represented March to May, June to August, September to November, and December to February, respectively.

지하였다. 두 지역의 구성성분 비율의 차이점은 춘천이 원주에 비해 높은 탄소성분 비율을 보였으며, 그중 OC가 PM_{2.5} 질량의 24%로 원주의 13%에 비해 약 1.8 배 정도 높은 비율로 나타났다. 반면, 원주는 춘천에 비해 SNA (sulfate, nitrate, ammonium)가 39%로 높은 비율로 나타났으며, 그중에서도 NO₃⁻가 PM_{2.5} 질량의 18% 및 총 이온성분의 약 50%를 차지할 만큼 높은 기여율을 보였다(그림 3). 즉, PM_{2.5} 저감을 위한 정책 수립 시 기여도에 따른 우선순위를 정하고자 한다면 춘천의 경우 OC, 원주는 NO₃⁻를 중심으로 저감 대책을 수립할 경우 큰 효과를 볼 수 있을 것으로 예상된다.

춘천과 원주의 PM_{2.5} 내 구성성분의 비율을 확인해 본 결과, 춘천과 원주 모두 이온성분이 높은 비율을 차

3.2 이온성분 특징 비교

이온성분은 전체 PM_{2.5} 중 가장 많은 비율을 차지하

는 SNA와 생체소각(biomass burning)의 추적자로 주로 사용되는 칼륨 이온(potassium ion, K^+)에 대한 분석을 진행하였다. 두 지역 모두 NO_3^- 이 전체 이온성분들 중 가장 많은 비율을 차지하였으며 이어 SO_4^{2-} , NH_4^+ 순으로 높은 비율을 차지하였다(표 3). 이러한 높은 NO_3^- 비율은 겨울철 나타난 $PM_{2.5}$ 고농도 이벤트 및 고농도 이벤트 중 NO_3^- 의 농도가 상당히 높아진 것과 관련이 있다(그림 4). 가스상 질산(nitric acid,

Table 3. Average concentrations of major ionic components of $PM_{2.5}$ (unit: $\mu g m^{-3}$), their fractions to total ionic compounds.

Component	Chuncheon			Wonju		
	Avg.	S.D.	Fraction	Avg.	S.D.	Fraction
NO_3^-	2.61	3.75	40.0%	4.16	4.10	46.4%
SO_4^{2-}	1.65	1.14	24.3%	2.57	1.87	28.6%
NH_4^+	1.40	1.49	21.6%	2.05	1.54	22.9%
K^+	0.33	0.72	5.1%	0.19	0.20	2.1%
Total ionic	6.51	5.80	100%	8.97	6.88	100%

HNO_3)과 입자상 NO_3^- 의 상변화는 해리상수(K_p)에 의해 결정되며 K_p 는 기온에 상당히 민감하다(Seinfeld and Pandis, 2016). 춘천과 원주 두 장소에서 동일한 날에 채취된 시료만을 이용하여 나타난 시계열 자료(그림 4)를 확인해 보면, 특히 춘천의 경우 다른 계절에 비해 기온이 낮은 겨울철에 NO_3^- 의 농도가 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있어 춘천은 기온의 영향으로 NO_3^- 농도 증가가 나타난다 판단하였다. 이를 뒷받침하는 결과로 춘천에서 발생한 겨울철 $PM_{2.5}$ 고농도 이벤트($PM_{2.5} > 35 \mu g m^{-3}$) 발생 기간에는 $NO_3^-/PM_{2.5}$ 비율이 0.2 이상으로 나타났으며 다른 기간에는 0.2를 넘어서지 않았다. 반면 원주의 경우 겨울철 $PM_{2.5}$ 고농도 이벤트 발생 기간이 아닌 여름철에도 NO_3^- 가 $PM_{2.5}$ 질량의 20%를 초과하는 결과를 보여 NO_3^- 의 계절적 변동이 춘천만큼 크지 않은 것으로 나타났다. ANOVA (Analysis of Variance) 검증 결과 춘천은 겨울의 NO_3^- 농도가 다른 세 계절에 비해 유의하게 높은

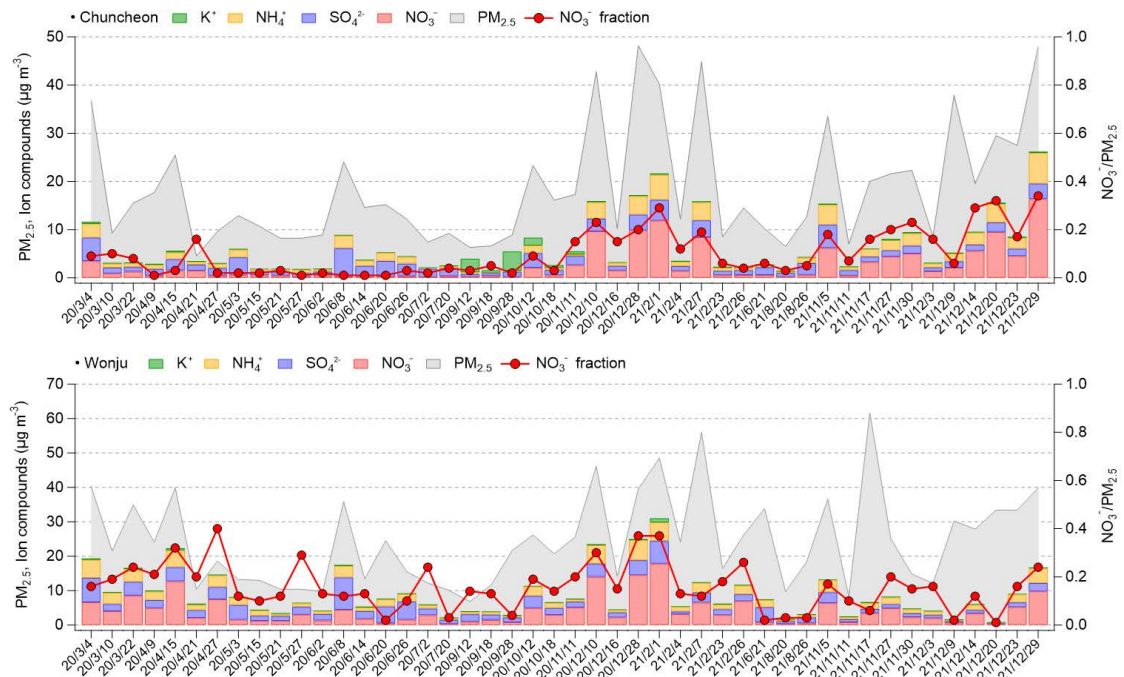


Fig. 4. Time series of concentrations of $PM_{2.5}$ (gray area), NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , and K^+ and NO_3^- fraction to $PM_{2.5}$ (red symbol with line).

농도를 보였으나 ($p < 0.05$), 원주의 경우 겨울의 NO_3^- 농도는 여름철 NO_3^- 농도에 대해서만 통계적으로 유의하게 높은 값을 나타내었다. 상대적으로 NO_3^- 농도 및 $\text{NO}_3^-/\text{PM}_{2.5}$ 비율의 낮은 계절변이는 원주시의 국지적 배출에 의한 NO_3^- 생성을 추측하게 한다.

2019년 CAPSS 자료에 따르면 이온성분 전구체 가스상 물질인 NH_3 배출량은 춘천이 800 ton yr^{-1} , 원주가 $2,239 \text{ ton yr}^{-1}$ 로 나타났으며 NO_x 의 배출량은 춘천 $3,400 \text{ ton yr}^{-1}$, 원주 $4,516 \text{ ton yr}^{-1}$, SO_x 배출량은 춘천 103 ton yr^{-1} , 원주 135 ton yr^{-1} 로 나타나 원주가 춘천에 비해 SIA 형성에 유리한 조건을 가진 지역임을 알 수 있으며, 특히 NH_3 배출량이 높은 것으로 나타났다. 실제로 SNA의 평균 농도는 춘천에 비해 원주가 1.4~1.6배 더 높게 나타나 앞서 언급한 바와 같이 이차 무기 에어로졸의 중요도는 춘천보다는 원주가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이차 무기 에어로졸인 SNA와는 다르게 biomass burning의 추적자인 K^+ 은 춘천에서 더 높은 평균값을 보였으며 특히 2020년 9~10월의 일부 시료에서는 SNA보다도 높은 농도를 보여(그림 4) 이 기간에 바이오매스 소각이 집중적으로 발생하였을 것으로 예상된다.

NH_3 는 이차 무기 에어로졸 형태의 SO_4^{2-} , NO_3^- 형성에 중요한 화학종으로서 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 및 NH_4NO_3 를

형성하는 데 매우 중요한 역할을 한다(Lin *et al.*, 2020). 이러한 반응은 H_2SO_4 와 HNO_3 의 경쟁에 의해 발생하게 되며 주로 SO_4^{2-} 가 우선적으로 생성된 뒤 NO_3^- 가 생성되게 된다(Tao *et al.*, 2016; He *et al.*, 2012; Pathak *et al.*, 2009). 그림 5를 통하여 이러한 반응을 설명할 수 있으며 이차적으로 생성되는 NH_4NO_3 가 생성됨에 있어 NH_4^+ 가 충분한 조건인지에 대한 판단이 가능하다. Park (2021)은 한국의 여러 지역에서 NH_4^+ 부족 및 풍부 조건의 기준 값을 계산하였으며 그 값은 서울 도심지에서 2.03, 남해에서는 1.23으로 나타내었다. 본 연구에서는 서울 도심지와 남해의 중간값의 근사치인 1.5를 기준으로 NH_4^+ 부족 및 풍부 조건을 나누어 분석을 진행하였다. 춘천 및 원주의 NH_4^+ 부족 조건은 전체 시료에 대하여 각각 50.7%, 34.6%로 나타나 원주 지역이 이차 무기 에어로졸 형태의 NO_3^- 가 더욱 풍부할 수 있음을 확인하였다(그림 5). 이 결과는 원주 지역의 NO_x , SO_x , NH_3 의 배출량 중 NH_3 의 배출량이 춘천에 비해 특히 높다는 것으로도 뒷받침된다(약 2.8배 높음). 춘천의 경우 $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 의 값이 원주에 비해 더 낮게 나타나 NH_4^+ 부족 조건이 원주에 비해 더욱 심한 것으로 나타났다. 즉, 춘천의 NO_3^- 발생은 NH_3 의 농도에 좌우될 수 있으며 이는 다시 말해 춘천에서 NH_3 의 배출이 증가한다면 NO_3^- 의 농도가 한층

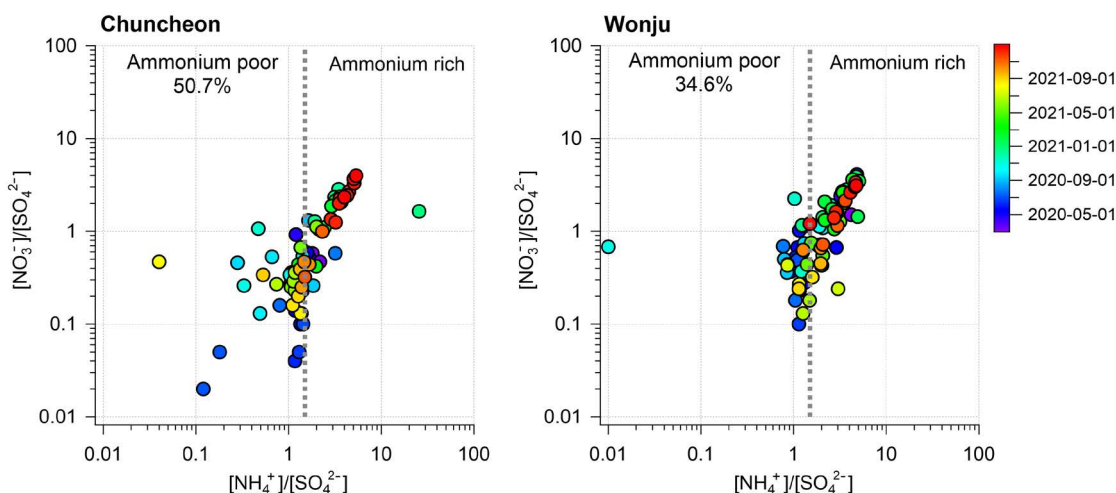


Fig. 5. Scatter plot between $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ and $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ in Chuncheon (left) and Wonju (right).

더 증가할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3 탄소성분 특징 비교

춘천과 원주의 전체 PM_{2.5} 내 탄소성분은 각각 26%, 15%를 차지해 춘천이 원주보다 탄소성분의 기여도가 약 2배 정도 높음을 확인하였다(그림 3). 춘천과 원주에서 측정된 탄소성분의 평균 농도를 비교한 결과, 춘천이 원주보다 OC는 약 1.7배(춘천: $4.83 \pm 2.88 \mu\text{g m}^{-3}$, 원주: $2.89 \pm 1.66 \mu\text{g m}^{-3}$), EC는 약 1.6배(춘천: $0.38 \pm 0.18 \mu\text{g m}^{-3}$, 원주: $0.24 \pm 0.15 \mu\text{g m}^{-3}$) 높게 나타났다(표 4). OC와 EC의 상관 관계를 파악한 결과, 춘천이 $r=0.70$ ($p\text{-value} < 0.01$), 원주가 $r=0.22$ 로 춘천은 높은 상관성을 보였고 원주는 유의한 상관성을 보이지 않았다. 따라서 상대적으로 춘천의 OC, EC는 유사한 배출원의 영향을 받고 원주는 서로 다른 원인에 의해 배출, 생성된다고 예상할 수 있었다(그림 6). Turpin and Huntzicker (1995)에서 제시한 POC와 SOC 추

정식 (1), (2)는 OC/EC 비율 값을 사용하는 식으로 OC/EC 비율 값이 배출원, 지역, 시간별로 다르게 나타날 수 있어 정확한 POC, SOC 값을 구하는 데 한계가 있지만, OC와 EC 측정 값만으로도 간단히 POC, SOC 경향성을 파악할 수 있다는 장점을 갖고 있어 현재에도 많이 활용되고 있는 방법 중 하나이다. 따라서 본 연구에서도 아래 추정식을 이용하여 춘천과 원주에서 관찰된 OC 내 POC와 SOC를 추정하였다.

$$POC = a + EC \times b \quad (1)$$

$$SOC = OC_{tot} - POC \quad (2)$$

식 (1)의 a는 비연소 배출원에서 배출된 POC, b는 연소 배출원에서 배출된 POC를 의미하며, a와 b는 전체 시료 중 하위 10% OC/EC 비율 값을 보인 시료들의 회귀 분석을 통해 얻은 회귀식 y절편을 a로 기울기를 b로 대입하였다. SOC는 측정된 OC 총 농도인 OC_{tot}에 추정된 POC 값을 빼주어 산정하였다(Galindo *et*

Table 4. Average concentration and standard deviation of carbonaceous compounds for each site. (unit: $\mu\text{g m}^{-3}$)

Site	OC		EC		OC/EC		POC		SOC	
	Avg.	S.D.	Avg.	S.D.	Avg.	S.D.	Avg.	S.D.	Avg.	S.D.
Chuncheon	4.83	2.88	0.38	0.18	12.8	6.00	2.48	1.15	2.35	2.22
Wonju	2.89	1.66	0.24	0.15	15.5	12.1	1.45	0.88	1.44	1.67

OC/EC ratio was calculated based on average of ratios.

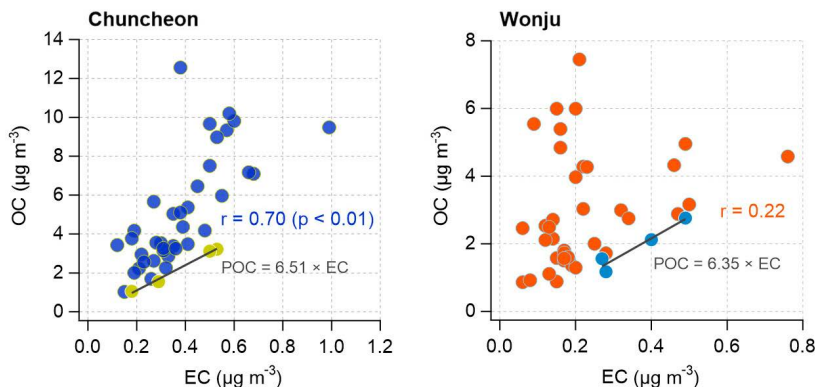


Fig. 6. Correlation between of EC and OC in Chuncheon (left) and Wonju (right). The lowest 10% of OC/EC ratio samples (shown in different color) were used to estimate the POC.

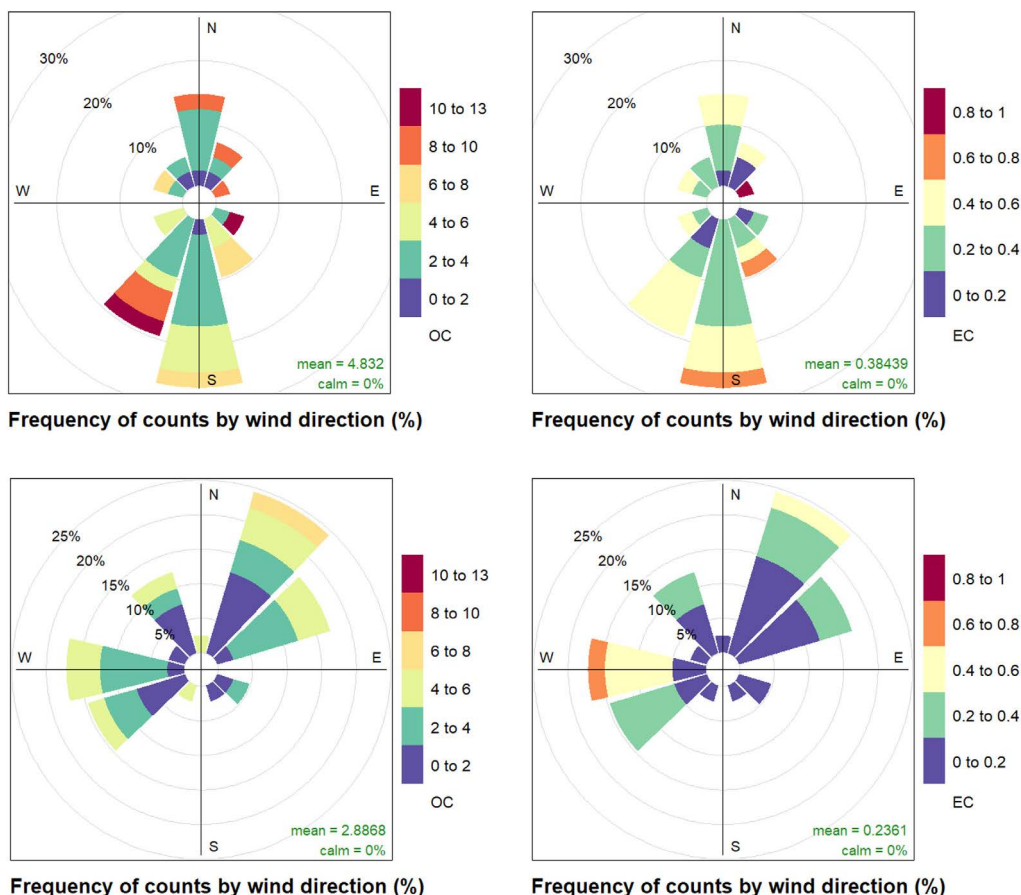


Fig. 7. Pollution rose of OC (left) and EC (right) for Chuncheon (up) and Wonju (down).

al., 2019; Yubero et al., 2015; Castro et al., 1999). 추정된 POC와 SOC는 모두 춘천이 원주보다 높은 농도를 나타냈지만, 이는 춘천이 원주에 비해 OC 농도가 높기 때문이며 실제 OC 내 POC, SOC의 비율을 조사한 결과 두 지역 모두 각각 60%와 40%로 나타났다(표 4).

춘천과 원주에서 발생하는 OC, EC의 주된 배출, 생성원을 파악하기 위해 오염장미 결과를 이용하여 어느 풍향에서 바람이 불어올 때 고농도가 나타나는지 파악하였다(그림 7). 춘천의 주풍향은 북풍과 남풍이었고 원주의 주풍향은 서풍과 북동풍이었다. 춘천의 OC는 남풍과 북풍 모두에서 고농도가 나타난 반면, EC의 농도는 주로 남풍이 불 때 높아졌다(그림 7). 원

주는 북동풍(NNE + NE)이 불 때 OC의 농도가 다소 높아지고 서풍(W + WSW)이 불 때 EC의 농도가 높아짐을 확인할 수 있었다. 주풍향별 OC와 EC의 평균 농도를 파악한 결과(그림 8), 춘천은 OC와 EC가 모두 남풍(S + SSW)이 불 때 농도가 높아짐을 확인하였다. 반면 원주의 경우 OC는 풍향에 따른 차이가 남북풍(NNE + NE)이 불 때 더 높은 평균 농도를 보였지만, EC는 서풍(W + WSW)이 불 때 더 높은 평균 농도를 보여 OC와 EC의 고농도 발생의 원인이 되는 배출 및 생성원이 다른 것으로 판단된다. 원주의 OC의 농도는 풍향에 따른 유의한 차이가 없었으나(독립표본 검정, p-value = 0.1), EC의 농도는 서풍이 불 때 유의하게 더 높은 값을 나타냈다(독립표본 검정, p-value < 0.01).

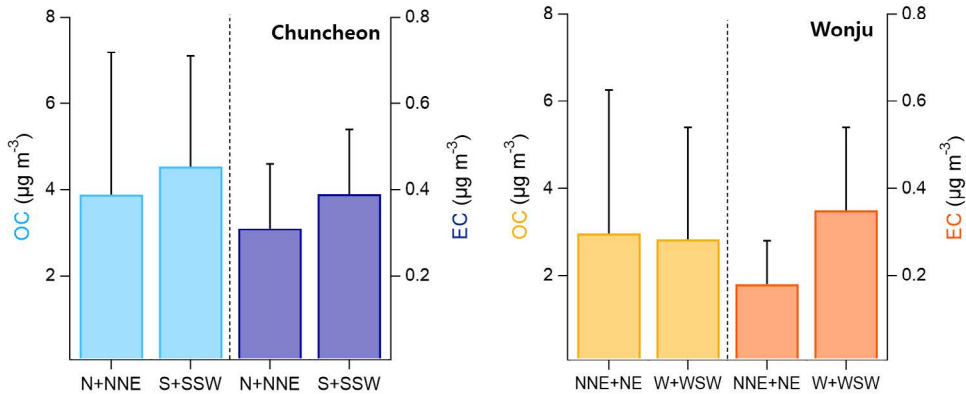


Fig. 8. Segregated OC and EC concentrations by wind direction in Chuncheon (left) and Wonju (right).

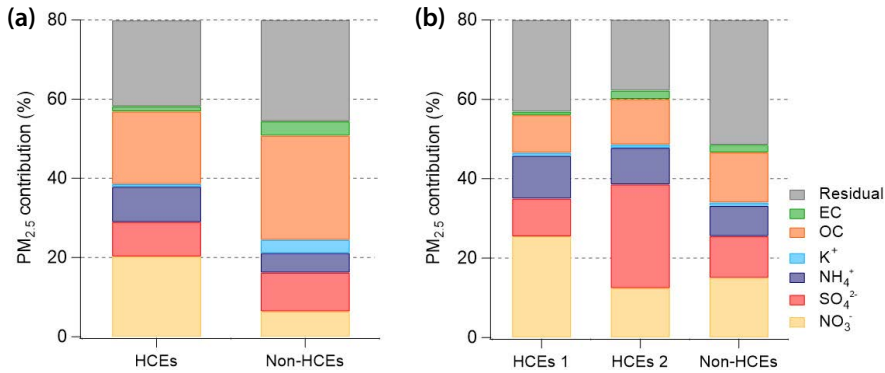


Fig. 9. Contributions of each component to $\text{PM}_{2.5}$ mass during HCEs and non-HCEs in (a) Chuncheon and (b) Wonju.

이 결과는 원주의 고농도 OC와 EC의 발생 원인이 상이하다는 것을 보여준다. 원주의 시료 채취 장소의 북서쪽에 우산공단이 있고 서쪽에는 문막 산업단지가 위치하고 있어, 이들 산업단지에서 배출되는 1차 오염물질에 의해 EC 농도가 높아졌을 것으로 판단되나 추가연구가 필요하다.

3.4 $\text{PM}_{2.5}$ 고농도 이벤트 특징 비교

춘천, 원주 두 지역에서 $\text{PM}_{2.5}$ 고농도 이벤트가 발생한 날에 대하여 $\text{PM}_{2.5}$ 내 구성성분 특징을 조사하였다. $\text{PM}_{2.5}$ 농도가 일평균 기준 $35 \mu\text{g m}^{-3}$ 을 초과하는 시료를 고농도 이벤트 시료 (high concentration events, HCEs)로 선정하였으며 탄소, 이온성분 데이터가 모두

존재하는 시료만을 이용하여 특징을 조사하였다. 춘천은 총 5개의 시료, 원주는 총 8개의 시료가 HCEs 시료로 선정되었다. 춘천은 모두 봄과 겨울철에 해당되는 기간에 HCEs가 발생하였지만, 원주는 한 개의 시료가 여름철 기간에 해당되어 원주의 경우 봄, 겨울철에 해당된 시료를 HCEs 1, 여름철에 해당된 시료를 HCE 2로 명명하였다.

춘천과 원주에서 발생한 HCEs와 고농도 이벤트가 나타나지 않은 시료 (non-HCEs)의 $\text{PM}_{2.5}$ 내 구성성분의 비율을 비교해 본 결과, 춘천은 non-HCEs 기간에 OC가 $3.05 \mu\text{g m}^{-3}$, 26.3%로 가장 높게 나타났다. 하지만 HCEs 기간엔 NO_3^- 가 $8.65 \mu\text{g m}^{-3}$, 20.3%로 가장 높게 나타났으며 non-HCEs에 비해 농도가 11.6배 증가

Table 5. Average concentrations of PM_{2.5} and its major components during high concentration events (HCEs) and non-high concentration events (non-HCEs). (unit: $\mu\text{g m}^{-3}$)

Species	Chuncheon		Wonju		
	HCEs	Non-HCEs	HCEs 1	HCEs 2	Non-HCEs
PM _{2.5}	42.6 ± 4.39	11.6 ± 7.22	46.3 ± 9.40	35.9	17.0 ± 7.61
OC	7.77 ± 2.58	3.05 ± 1.36	4.39 ± 1.73	4.11	2.30 ± 1.91
EC	0.57 ± 0.10	0.41 ± 0.22	0.42 ± 0.35	0.76	0.35 ± 0.25
NO ₃ ⁻	8.65 ± 3.15	0.74 ± 1.23	11.8 ± 5.83	4.47	2.74 ± 3.02
SO ₄ ²⁻	3.71 ± 0.88	1.13 ± 0.83	4.40 ± 1.42	9.38	1.91 ± 1.18
NH ₄ ⁺	3.81 ± 0.88	0.57 ± 0.58	4.98 ± 1.61	3.32	1.39 ± 1.11
K ⁺	0.29 ± 0.12	0.38 ± 0.84	0.37 ± 0.35	0.30	0.15 ± 0.11

Note the HCE 2 represents HCE occurred in summer while all other HCEs occurred in spring and winter.

하였다(표 5, 그림 9(a)). 따라서 춘천에서 발생하는 PM_{2.5} 고농도 이벤트는 NO₃⁻의 증가가 주 원인이라고 판단된다. 원주의 경우 non-HCEs 기간 NO₃⁻가 2.74 $\mu\text{g m}^{-3}$, 15.1%로 가장 높게 나타났으며 봄, 겨울철에 나타난 고농도 이벤트 HCEs 1 또한 NO₃⁻가 11.4 $\mu\text{g m}^{-3}$, 25.5%로 가장 높게 나타났다. 이는 non-HCEs에 비해 NO₃⁻의 농도가 4.3배 증가한 결과이다. 반면 여름철에 발생한 HCE 2는 SO₄²⁻가 9.38 $\mu\text{g m}^{-3}$, 26.1%로 가장 높게 나타났으며, SO₄²⁻의 농도는 non-HCEs에 비해 4.9배 증가한 결과이다. 따라서 원주는 봄과 겨울철에는 NO₃⁻의 증가, 여름철에는 SO₄²⁻의 증가가 HCEs의 발생을 견인하였다(표 5, 그림 9(b)). 춘천과 원주의 HCEs는 동일하게 주로 NO₃⁻의 증가가 관측되었지만, 춘천의 경우 OC의 농도 역시 non-HCEs보다 HCEs 시료가 약 2.6배 높게 나타났다(표 5). 반면 원주는 HCE 1 시료의 OC 농도는 non-HCEs에 비해 1.9배 높아졌다. 즉, 춘천의 HCEs는 NO₃⁻뿐만 아니라 OC 농도의 증가에 의해서도 발생된다는 것을 알 수 있으며, NO₃⁻와 OC의 농도가 각각 11.7배, 2.6배 증가한 반면 EC의 농도는 불과 1.4배만 증가한 것을 보았을 때(표 5) HCE의 주요 원인이 2차 생성이라는 것을 추정할 수 있다. 춘천과 원주에서 동시에 나타난 HCE는 모두 4개 시료(2020년 3월 4일, 2020년 12월 10일, 2020년 12월 28일, 2021년 2월 1일)로, PM_{2.5} 내 OC의 평균 비율은 춘천과 원주에서 각각 19%와 12%로 나타났다. 또한 춘천 사이트에서 1개 시료(2020년 3월 4

일)를 제외한 나머지 3개 HCEs의 OC/PM_{2.5} 비율은 21~22%로 나타나, HCEs에 대한 OC의 기여도는 춘천이 원주에 비해 훨씬 높은 것으로 관측되었다.

4. 결 론

본 연구는 강원도 내 PM_{2.5} 발생 우심 지역인 춘천과 원주의 PM_{2.5} 내 구성성분의 특성을 비교하여 지역 간 차이를 살펴보고자 하였다. 연구기간 동안 춘천과 원주 PM_{2.5} 평균 질량농도와 이온, 탄소성분을 측정하고 결과 PM_{2.5} 질량농도와 이온성분의 농도는 원주가 더 높았고 탄소성분의 농도는 춘천이 더 높게 나타났다. 원주는 이온성분 중 NO₃⁻의 농도가 특히 높았으며, 이는 원주 지역 내에 위치한 산업단지과 숲가마 제조시설에서 배출되는 가스상 오염물질의 영향으로 추정된다. 탄소성분 내 OC와 EC 비율을 확인한 결과, 춘천과 원주 모두 2 이상의 비율 값을 보여 OC 중에서도 2차 OC의 기여가 높음을 확인했다. 이는 춘천과 원주는 모두 지역 외각에 큰 산이 존재하여 대기가 빈번하게 정체되고, 정체된 대기 속에서 대기 화학 반응으로 인한 OC의 2차 생성이 활발히 이루어진 것으로 추정된다. 춘천은 특히 OC의 농도가 높게 측정되었는데, 이는 석탄 및 바이오매스 연소와 같이 EC에 비해 OC가 다량 배출되는 배출원의 영향을 받았거나, 또는 2차 OC가 중요한 지역인 것으로 판단된다. 춘천은 기본적

으로 구성성분 중 OC 농도가 가장 높게 나타났으며 고농도 이벤트가 발생하였을 때 OC의 농도가 가장 높았지만, 전체 기간의 시료와 고농도 이벤트 시료의 평균 농도와 기여율을 비교하였을 때는 NO_3^- 성분이 가장 높은 비율로 증가해 춘천의 고농도 $\text{PM}_{2.5}$ 는 NO_3^- 와 OC의 영향을 동시에 받았음을 알 수 있었다. 반면 원주의 고농도 이벤트 동안에는 전체 기간 시료와 마찬가지로 NO_3^- 의 기여율이 가장 높았으나, NO_3^- 농도 증가율은 춘천의 고농도 이벤트에 미치지 못하는 것으로 나타났다.

요약하면, 춘천의 $\text{PM}_{2.5}$ 관리는 기본적으로 OC 성분의 대책이 필요하며 고농도 이벤트가 발생하였을 때는 NO_3^- 의 저감 대책이 필요하다고 판단된다. 추후에 OC의 일차 배출원뿐만 아니라 2차 유기 및 무기 에어로졸의 생성 및 유입 경로에 대한 연구가 진행될 필요성이 있다. 반면 원주의 $\text{PM}_{2.5}$ 는 OC보다는 NO_3^- 의 저감 대책에 초점을 맞추어야 하며, 풍향에 따라 유의하게 다른 EC의 농도로 판단해 보았을 때 산업단지 및 농공단지 등 지역 내 대기오염물질 배출시설에 대한 조사, 관리가 필요하다고 판단된다.

감사의 글

이 연구는 환경부의 환경보건센터와 한국연구재단 (Grant No. 2020R1A2C22013445 및 NRF-2021M3G1A108539) 그리고 환경부의 “미세먼지관리 전문인력 양성 사업”의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- Birch, M.E., Cary, R.A. (1996) Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust, *Aerosol Science and Technology*, 25(3), 221-241. <https://doi.org/10.1080/02786829608965393>
- Byun, J.Y., Cho, S.H., Kim, H.W., Han, Y.J. (2018) Long-term Characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ and Its Metallic Components in Chuncheon, Korea, *Journal of Korea Society for Atmospheric Environment*, 34(3), 406-417.
- Castro, L., Pio, C., Harrison, R.M., Smith, D. (1999) Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmospheric Environment*, 33(17), 2771-2781.
- Cho, S.H., Kim, P.R., Han, Y.J., Kim, H.W., Yi, S.M. (2016) Characteristics of ionic and carbonaceous compounds in $\text{PM}_{2.5}$ and high concentration events in Chuncheon, Korea, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(4), 435-447.
- Countess, R.J., Wolff, G.T., Cadle, S.H. (1980) The Denver Winter Aerosol: A Comprehensive Chemical Characterization, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 30(11), 1194-1200. <https://doi.org/10.1080/00022470.1980.z10465167>
- Galindo, N., Yubero, E., Clemente, A., Nicolas, J.F., Navarro-Selma, B., Crespo, J. (2019) Insights into the origin and evolution of carbonaceous aerosols in a mediterranean urban environment, *Chemosphere*, 235, 636-642. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.202>
- Hamanaka, R.B., Mutlu, G.M. (2018) Particulate Matter Air Pollution: Effects on the Cardiovascular System, *Front Endocrinol (Lausanne)*, 9, 680. <https://doi.org/10.3389/fendo.2018.00680>
- He, K., Zhao, Q., Ma, Y., Duan, F., Yang, F., Shi, Z., Chen, G. (2012) Spatial and seasonal variability of $\text{PM}_{2.5}$ acidity at two Chinese megacities: insights into the formation of secondary inorganic aerosols, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(3), 1377-1395. <https://doi.org/10.5194/acp-12-1377-2012>
- Lee, H.S., Kang, B.-W. (2001) Chemical characteristics of principal $\text{PM}_{2.5}$ species in Chongju, South Korea, *Atmospheric Environment*, 35(4), 739-746.
- Lee, M. (2014) An analysis on the concentration characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ in Seoul, Korea from 2005 to 2012, *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences*, 50(S1), 585-594. <https://doi.org/10.1007/s13143-014-0048-z>
- Lin, Y.-C., Zhang, Y.-L., Fan, M.-Y., Bao, M. (2020) Heterogeneous formation of particulate nitrate under ammonium-rich regimes during the high- $\text{PM}_{2.5}$ events in Nanjing, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(6), 3999-4011. <https://doi.org/10.5194/acp-20-3999-2020>
- Park, T.-H. (2021) Physicochemical characterization and evolution of atmospheric aerosols from aircraft and ground measurement, Graduate School of Hankuk University of Foreign Studies.
- Pathak, R.K., Wu, W.S., Wang, T. (2009) Summertime $\text{PM}_{2.5}$ ionic

- species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(5), 1711-1722.
- Russell, M., Allen, D.T. (2004) Seasonal and spatial trends in primary and secondary organic carbon concentrations in southeast Texas, *Atmospheric Environment*, 38(20), 3225-3239. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.03.013>
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2016) *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, John Wiley & Sons.
- Subramanian, R., Donahue, N.M., Bernardo-Bricker, A., Rogge, W.F., Robinson, A.L. (2007) Insights into the primary-secondary and regional-local contributions to organic aerosol and PM_{2.5} mass in Pittsburgh, Pennsylvania, *Atmospheric Environment*, 41(35), 7414-7433.
- Tao, Y., Ye, X., Ma, Z., Xie, Y., Wang, R., Chen, J., Yang, X., Jiang, S. (2016) Insights into different nitrate formation mechanisms from seasonal variations of secondary inorganic aerosols in Shanghai, *Atmospheric Environment*, 145, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.012>
- Turpin, B.J., Huntzicker, J.J. (1995) Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS, *Atmospheric Environment*, 29(23), 3527-3544.
- U.S. EPA (1999) Compendium Method IO-4.2; Determination of reactive acidic and basic gases and strong acidity of atmospheric fine particles ($/2.5 \mu\text{m}$), EPA/625/R-96/010a.
- Yubero, E., Galindo, N., Nicolas, J.F., Crespo, J., Calzolari, G., Lucairelli, F. (2015) Temporal variations of PM₁ major components in an urban street canyon, *Environmental Science and Pollutant Research*, 22(17), 13328-13335. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4599-z>
- Zwozdziak, A., Sowka, I., Willak-Janc, E., Zwozdziak, J., Kwiecinska, K., Balinska-Miskiewicz, W. (2016) Influence of PM₁ and PM_{2.5} on lung function parameters in healthy schoolchildren - a panel study, *Environmental Science and Pollutant Research*, 23(23), 23892-23901. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7605-1>

Authors Information

- 이혜지 (강원대학교 환경학과 석사과정)
(hyej8368@kangwon.ac.kr)
- 박성원 (강원대학교 환경학과 박사과정)
(prhe96@kangwon.ac.kr)
- 전지원 (강원대학교 환경학과 박사과정)
(jjw7858@kangwon.ac.kr)
- 홍진혁 (강원대학교 미세먼지통합관리학과 석사과정)
(jin5dl80@naver.com)
- 홍세인 (강원대학교 미세먼지통합관리학과 석사과정)
(seinhong@kangwon.ac.kr)
- 이연준 (연세대학교 미래캠퍼스 환경에너지공학과 석사과정)
(yiyz21211@gmail.com)
- 김태운 (연세대학교 미래캠퍼스 환경에너지공학과 석사과정)
(willyconner@naver.com)
- 김성현 (연세대학교 미래캠퍼스 환경에너지공학과 교수)
(seongheo@yonsei.ac.kr)
- 이지이 (이화여자대학교 환경공학과 교수)
(yijiyi@ewha.ac.kr)
- 한영지 (강원대학교 환경융합학부 에코환경과학전공 교수)
(youngji@kangwon.ac.kr)