

논문

원주시 숲가마 및 산업단지 인근에서 측정된 PM_{2.5} 이온 및 탄소 성분 특성

Characteristics of Ionic and Carbonaceous Constituents of PM_{2.5} Collected Near the Industrial Complexes and Charcoal Manufacturing Facility in Wonju, Korea

홍세인, 이승묵¹⁾, 한영지^{2),*}

강원대학교 미세먼지통합관리학과, ¹⁾서울대학교 보건대학원 환경보건학과,
²⁾강원대학교 농업생명과학대학 환경융합학부 에코환경과학전공

Se-In Hong, Seung-Muk Yi¹⁾, Young-Ji Han^{2),*}

Department of Integrated Particulate matter management, Kangwon National University,
Chuncheon, Republic of Korea

¹⁾Department of Environmental Health Science, Graduate School of Public Health,
Seoul National University, Seoul, Republic of Korea

²⁾Department of Environmental Science, School of Natural Resources and Environmental Science, Kangwon National University,
Chuncheon, Republic of Korea

접수일 2023년 3월 24일

수정일 2023년 4월 5일

채택일 2023년 4월 5일

Received 24 March 2023

Revised 5 April 2023

Accepted 5 April 2023

*Corresponding author

Tel: +82-(0)33-250-8579

E-mail: youngji@kangwon.ac.kr

Abstract In this study, PM_{2.5} samples were collected at two sampling sites near the Munmak industrial complex and a charcoal kiln, and their ionic and carbonaceous constituents were measured. Average PM_{2.5} concentrations were 21.8 ± 13.1 µg/m³ and 39.7 ± 24.0 µg/m³ at the sites near the industrial complex and the charcoal kiln, respectively. At the charcoal kiln site, organic carbon (OC) contributed 50.6% to PM_{2.5} mass and there was a significant correlation between PM_{2.5} and OC, indicating that PM_{2.5} concentration was greatly influenced by OC. The influence of charcoal kiln on EC was much lower than on OC; therefore, a very high OC/EC ratio was observed. On the other hand, the contribution of ionic constituents (including NO₃⁻, SO₄²⁻, and NH₄⁺) for PM_{2.5} was much higher at the sampling site near the industrial complex than at the charcoal kiln site. With the southwesterly winds blown from the industrial complex, the concentrations of PM_{2.5} and ionic components significantly increased. Correlation of OC concentrations between two sampling sites was not significant, but the correlation coefficients of ionic components between two sampling sites were very high. These results suggest that OC was influenced by local sources (charcoal kiln or industrial complex) but the ionic components were considered to be more influenced by medium- or long range transport than by local emission source.

Key words: PM_{2.5}, Industrial complexes, Charcoal kiln, Ionic constituents, Carbonaceous constituents

1. 서 론

PM_{2.5}는 호흡기계 질병을 악화시키고 폐 기능의 저하를 초래하는 등 인체 건강에 악영향을 미치는 물질로, 세계보건기구(WHO, world health organization) 국제암연구기관(IARC, international agency for research

on cancer)에서는 PM_{2.5}를 1군 발암물질로 지정하였다. 현재 우리나라는 PM_{2.5} 대기환경기준을 연간 평균 15 µg/m³, 24시간 평균 35 µg/m³으로 지정하여 관리하고 있다. PM_{2.5}의 주요 구성 성분은 원소탄소(EC, elemental carbon), 유기탄소(OC, organic carbon)와 같은 탄소 성분, NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺,

Mg²⁺와 같은 이온 성분, 그리고 미량의 금속 성분으로 구성되어 있다(Yang *et al.*, 2018). 탄소 성분 중 EC는 일반적으로 불완전한 연소 과정에서 발생하는 물질이고 2차적으로는 생성되지 않기 때문에, 1차 배출원의 추적자로 사용된다. 반면, OC는 자연적, 인위적 배출원에서 직접 배출되거나 대기 중 화학반응을 통해 2차적으로 생성되는 물질이다(Huang *et al.*, 2018; Cao *et al.*, 2003). 2차 무기이온에 해당되는 NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺는 PM_{2.5}의 30% 이상을 차지하는 주요 구성 성분으로 알려져 있다(Liu *et al.*, 2017).

2019년도 국가대기오염물질 배출량 통계(CAPSS)에 따르면 원주의 PM_{2.5} 배출량은 470,971 kg으로 중대규모의 인위적 배출원이 존재하는 서울의 배출량 2,548,785 kg에 비해 낮은 수준이나, 강원도에서는 가장 높은 배출량을 나타내는 지자체이다. 대기오염측정망에서 측정된 2019년도 PM_{2.5} 연평균 농도는 서울 25 µg/m³, 원주 26 µg/m³을 나타내, 인위적 배출량이 훨씬 낮은 원주의 PM_{2.5} 농도가 서울과 유사하게 나타나는 것을 확인할 수 있다(NIER, 2022). 원주의 PM_{2.5} 배출원 중 가장 큰 배출원은 생물성 연소로 전체 배출량의 52.3%를 차지하고 있으며, 이 중 숲가마에 의한 배출이 전체 생물성 연소 배출량의 64.6%를 차지한다. 원주의 많은 숲가마 중에 일부는 여전히 대기오염방지장치가 설치되어 있지 않고 설사 대기오염방지장치가 설치되어 있더라도 장치가 효과적으로 작동되지 않고 있어(Park *et al.*, 2013), 숲 제조 시 발생하는 다량의 오염물질이 대기로 배출된다. 따라서 원주의 높은 PM_{2.5} 농도에 숲가마가 중요한 영향을 줄 것으로 판단되나, 숲가마에서 배출되는 PM_{2.5}의 화학적 성분에 관련된 연구는 부족한 실정이다. 또한 원주는 강원도 내 지역 중 일반 산업단지와 농공단지가 다수 존재하여 제조업 및 공업 활동의 영향이 PM_{2.5} 발생에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

본 연구가 수행된 원주시는 강원도 지역 중 가장 PM_{2.5} 농도가 높은 도시이지만, 선행 연구 사례는 매우 부족하다. CMAQ을 이용하여 원주시의 PM_{2.5} 농도를 모사한 선행 연구에서, 원주시 PM_{2.5} 농도에 대

한 국외 기여율은 61.5%, 강원도 외에서 유입되는 국내 기여율은 26.5%이고 원주시 자체 기여율은 12.0%로 추정되어 외부 유입에 비해 매우 낮게 나타났다(Gangwon Institute of Health & Environment, 2019). 반면 도시대기측정소 자료를 이용하여 강원도 지역의 미세먼지 우심지역 고농도 원인분석을 수행한 연구(Son *et al.*, 2018)에서는 원주시에서 고농도가 나타날 때 원주시에 위치한 공단과 남부 농업지역으로부터의 대기 이동이 중요한 것으로 추정되었다. 이들 선행 연구에서는 도시대기측정소 자료를 사용하거나 모델링을 활용하여 PM_{2.5} 농도 특성을 파악하였을 뿐, PM_{2.5}의 주요 화학적 성분 자료는 사용하지 않아 한계가 존재하였다. 본 연구에서는 강원도 원주시의 중요한 PM_{2.5} 배출원인 숲가마와 산업단지 인근에서 PM_{2.5}를 채취한 후 이온 및 탄소 성분을 분석하여 두 지역의 PM_{2.5} 특징을 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료 채취 기간 및 장소

PM_{2.5} 시료는 강원도 원주시 소재의 문막읍 행정복지센터 옥상(37.3128°N, 127.8171°E, 이하 산업단지) 및 숲 제조시설 인근(37.3475°N, 127.8541°E, 이하 숲가마)에서 채취하였다(그림 1). 문막읍 행정복지센터는 제조업 공정이 주로 이루어지는 문막 일반산업단지 및 농공단지에서 북동쪽으로 약 1.3 km 떨어져 있다. 숲가마는 주로 백탄을 제조하는 시설로 주변이 얇은 숲으로 둘러싸인 외진 곳에 위치해 있으며 참나무 수송 및 절단, 그리고 연소가 활발하게 이루어지고 있으나 대기오염물질 집진시설은 없었다. 측정 장소에서 제조되는 백탄은 가마 내에서 목재를 약 7일간 완전 연소시키는 과정을 거쳐 만들어지며 이러한 목재 연소가 끝난 후 만들어진 숲을 식히고, 잔여 숲을 연소하는 노천소각이 빈번하게 발생하고 있었다. 측정 기간 동안 일별로 사용하는 가마의 개수는 크게 변화하지 않았으나 특정일에는 숲 제조를 위해 사용하는

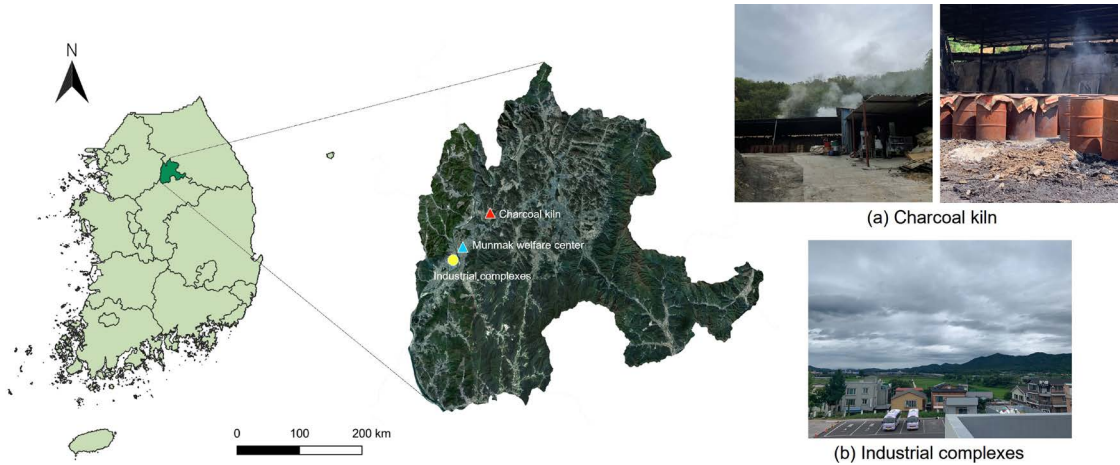


Fig. 1. Location of Wonju (left), map of sampling sites in this study (middle) and photographs of sampling sites (right). Red triangle indicates the location of Charcoal kiln, blue triangle indicates the location of Munmak welfare center and yellow circle indicates the location of Munmak Industrial complexes. Industrial complexes are located about 1.3 km southwest of the sampling site at the Munmak welfare center.

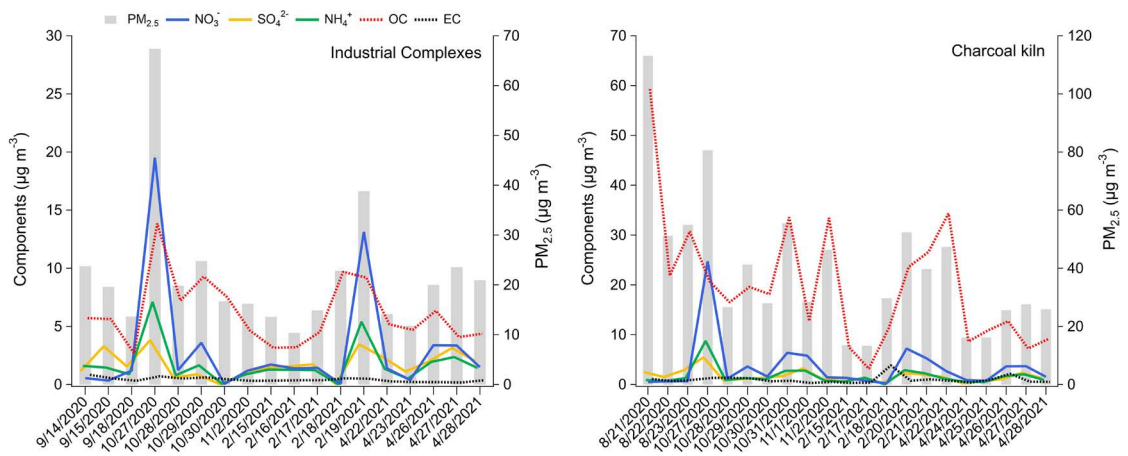


Fig. 2. Mass concentration of PM_{2.5} and its components during study period in Industrial complexes (left) and Charcoal kiln (right).

참나무를 수송하는 대형차량이 이동하거나 잔여 숲을 식히기 위한 노천소각이 발생하였다. 숲가마는 산업단지 측정 지점에서 북동쪽으로 약 4 km 떨어진 곳에 위치해 있었다.

산업단지에서는 2020년 9월 14일~11월 2일, 2021년 2월 15일~2월 19일, 2021년 4월 22일~4월 28일의 기간에 시료를 채취하였다. 또한, 숲가마에서는 2020

년 8월 21일~11월 2일, 2021년 2월 15일~2월 21일, 2021년 4월 22일~4월 28일의 기간에 시료 채취를 진행하였다. 자세한 시료 채취 기간은 그림 2에 표기된 바와 같다. 시료 채취 개수는 산업단지와 숲가마에서 각각 총 18개, 21개였다. PM_{2.5} 시료는 해당 기간 동안 23시간 채취를 진행하였으며, 산업단지의 경우에는 시료를 채취하지 않았다.

2.2 시료 채취 방법 및 분석

2.2.1 시료 채취

PM_{2.5} 시료 채취는 미국 환경청(U.S. EPA)의 대기 중 미세입자의 측정 방법(U.S. EPA, 1999, Compendium Method IO-4.2)을 따랐다. PM_{2.5} 질량농도 측정을 위해 WINS (Well impactor Ninety-Six) 입경 분리기 가 장착된 PM_{2.5} 채취 장치인 PMS-204 (APM Eng, Korea)를 이용하였다. 직경 47 mm의 PTFE 필터(공극 크기 2.0 μm, GVS., USA)를 사용하여 16.7 L/min의 유량으로 채취하였으며, 필터는 시료 채취 전과 후 20°C, 습도 50% 조건의 데시케이터에서 24시간 보관하였다. 이후 정전기 제거기(TheStaticmaster® 2U500, NRD, USA)를 사용하여 필터의 정전기를 제거하고 10⁻⁵ g까지 측정이 가능한 미량저울(CP225D, Sartorius, Germany)로 무게를 측정하였다. 시료 채취 전과 시료 채취 후 동일한 방법으로 필터의 무게를 측정하였으며, PM_{2.5}의 질량농도는 시료 채취 전후 무게 차를 채취 유량으로 나누어 계산하였다. 이후 필터는 패트리디쉬에 PTFE 재질의 테이프(동아아이다, Korea)로 밀봉하여 -18°C의 냉동고에 보관하였다.

이온 성분 분석을 위한 시료는 PM_{2.5} 사이클론(URG-2000-30EN)과 3 채널 디누더(Annular Denunder, 242 mm Lenght, URG Co., USA), 필터팩(URG Co., USA)을 사용하여 채취하였다. 유량은 10 L/min로 작동하였으며, 필터는 직경 47 mm의 PTFE 필터(공극 크기 1 μm, GVS Filter Technology)를 이용하여 채취하였다. 디누더는 Na₂CO₃ 용액과 1% citric acid 용액으로 코팅하여 각각 산성 기체와 염기성 기체를 선택적으로 제거하도록 하였으며, 시료 채취 6번당 새롭게 코팅을 하여 사용하였다.

PM_{2.5}의 탄소 성분 분석을 위한 시료는 47 mm 석영 필터(공극 크기 2.2 μm, Whatman)를 사용하여 채취하였으며, 16.7 L/min의 유량으로 1단 필터팩(URG Co, USA)을 사용하여 채취하였다. 본 연구에서는 휘발되어 손실되는 질산(HNO₃)과 암모니아(NH₃)를 보정하기 위해 사용하는 나일론 필터와 종이 필터를 사용하지 않아, 여름철 채취한 시료의 경우 음의 오차가 발생

했을 가능성이 있다. 숲가마에서는 휘발성 물질을 제거하기 위해 탄소 디누더를 사이클론과 필터팩 사이에 연결하였다. 석영 필터는 샘플링 전에 furnace에서 550°C에서 12시간 동안 구워서 잔존 유기물을 제거한 후 사용하였다. 전처리한 석영 필터는 알루미늄 호일로 감싸 시료 채취 전까지 냉동고에 보관하였다.

온도, 풍속, 풍향, 상대습도 등의 기상 데이터는 PM_{2.5} 채취 장소에 기상 타워(Vantage Pro2, Davis Instrument, Hayward, CA, USA)를 설치하여 5분마다 측정되었다.

2.2.2 시료 분석

본 연구에서는 PM_{2.5} 화학 성분 중 이온 성분 및 탄소 성분을 분석하였다. 음이온(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻), 양이온(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)으로 총 8종의 이온 성분을 분석하였다. 수용성 이온 성분 분석을 위해 채취한 필터를 15 mL 코니칼 튜브(SPL, Korea)에 넣고 8 mL의 초순수를 가한 후 초음파추출기(PowerSonic 520, 화신테크, Korea)로 2시간 동안 추출하였다. 추출된 용액은 이온 크로마토그래피 분석 시 컬럼의 막힘 현상 방지를 위하여 주사기와 공극 크기 0.45 μm의 실린지 필터(PTFE, 현대마이크로, Korea)를 이용하여 여과하였다. 이후 2 mL 초순수를 가하여 남아있는 시료를 행구어 총 10 mL의 시료를 추출하였다. 추출된 시료는 분석 전까지 냉장 보관하였으며, 이온크로마토그래피(ECO IC, Metrohm, Switzerland)를 사용하여 음이온과 양이온을 분석하였다. 이온 크로마토그래피 분석 표준물질은 음이온 표준용액(IC-1-A-100, High PurityStandard, USA), 양이온 표준용액(IC-4-100, High PurityStandard, USA)을 사용하였다.

PM_{2.5} 중 탄소 성분은 OC와 EC로 구분하여 분석하였으며, NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) method 5040을 이용하였다. 시료를 1.5 cm² 면적으로 잘라 탄소분석기(Carbon Aerosol Analyzer, Sunset laboratory Inc., USA)에 주입하였다. 이후 고온(OC; 840°C, EC; 870°C)에서 산소 유무에 따라 OC 및 EC를 각각 CO₂로 산화시키고, 최종적으로 CH₄로 환원하여 불꽃 이온화검출기(FID, flame ion-

Table 1. Summarized QA/QC results for PM_{2.5} components.

Sites	$\mu\text{g m}^{-3}$	OC	EC	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Industrial complexes	F.B.	0.53	0.00	0.02	0.08	0.02	0.14	0.01	0.00	0.06	0.01
	MDL	0.16	0.00	0.03	0.09	0.07	0.46	0.02	0.01	0.17	0.04
Charcoal kiln	F.B.	0.69	0.00	0.26	0.23	0.22	0.02	0.04	0.01	0.09	0.00
	MDL	0.14	0.00	0.64	0.46	0.57	0.03	0.07	0.02	0.12	0.00

ization detector)에 의해 정성, 정량 분석하였다. 레이저 투과율을 이용하여 분석된 열광학 분포를 OC와 EC로 광분리하였으며, 외부표준물질인 이당(sucrose)에 의해 내부 표준물질(CH₄)의 정확도를 확인한 결과, 5.0% 이내로 분석되었다.

2.3 정도관리(QA/QC)

시료 채취 및 분석에 사용한 모든 도구는 알코녹스(Alconox)와 3차 증류수로 세척한 후 사용하였다. 이온크로마토그래피로 음이온 및 양이온 분석하기 전, 5개의 다른 농도로 희석된 분석표준물질을 측정하여 검정곡선의 결정계수(R²)가 0.99 이상으로 나타나는 것을 확인한 후 분석하였다. 방법검출한계(MDL, method detection limit)는 현장 공시료(field blank)의 표준편차에 3배를 하여 계산하였다. MDL보다 낮은 농도 값은 MDL의 1/2 값으로 대체하였다(표 1). 상관분석을 포함한 통계분석은 SPSS (Statistical Package for the Social Sciences, Ver 26, IBM, Armonk, USA)를 이용하였다.

3. 결 과

3.1 PM_{2.5} 질량농도와 이온 및 탄소 성분 분포

연구 기간 동안 측정된 PM_{2.5} 평균 농도는 산업단지에서 21.8±13.1 $\mu\text{g/m}^3$, 숲가마에서 39.7±24.0 $\mu\text{g/m}^3$ 으로 나타났으며, 우리나라 PM_{2.5} 대기환경기준인 24시간 평균치 35 $\mu\text{g/m}^3$ 을 초과한 시료는 산업단지에서 2개, 숲가마에서 10개였다. 각 지점의 최고 농도는 산업단지에서 67.4 $\mu\text{g/m}^3$, 숲가마에서 113.1 $\mu\text{g/m}^3$ 으로

측정되었다(그림 2). 산업단지와 숲가마의 PM_{2.5} 질량농도 간 상관분석을 진행한 결과, 두 지점의 PM_{2.5} 농도 간 유의한 상관관계는 확인되지 않았다. 이 결과는 두 지역의 거리가 4km에 불과하지만 PM_{2.5} 농도에 영향을 미치는 요인이 다르다는 것을 의미하고, 숲가마에서 채취한 PM_{2.5}는 숲가마 배출원의 영향을 주로 받는다는 것을 의미한다. 측정 기간 동안 산업단지 및 숲가마의 평균 기온은 각각 10.2°C, 11.6°C였으며 상대습도는 각각 60.7%, 64.2%로 나타나, 두 지점에서 기온 및 상대습도의 차이는 크지 않았다. 산업단지에서 측정된 PM_{2.5}는 상대습도와 유의한 양의 상관성($r_s = 0.59$, $p < 0.05$)을 보였으며, 풍속과는 음의 상관성($r_s = -0.52$, $p < 0.05$)을 나타내 저풍속으로 인한 대기 정체가 PM_{2.5} 농도를 증가시키는 원인 중 하나일 수 있다. 숲가마에서는 상대습도와는 양의 상관성($r_s = 0.58$, $p < 0.01$)을 나타내었지만 풍속 및 온도와는 상관성이 나타나지 않았다.

PM_{2.5} 구성 성분 비율은 각 측정 지점에서 상이하게 나타났다(그림 3). 산업단지에서는 PM_{2.5} 중 이온 성분이 차지하는 비율이 38.8%로, 숲가마에서의 이온 성분 기여율인 20.5%보다 크게 높은 값을 보였다. 반면 탄소 성분의 경우 산업단지 30.2%, 숲가마 53.1%를 차지하여, 숲가마에서는 이온 성분보다 탄소 성분이 훨씬 높은 비율을 나타내었다. PM_{2.5} 질량농도와 구성 성분 간 비모수 상관분석(Spearman correlation)을 진행한 결과, 산업단지의 PM_{2.5} 질량농도는 OC($r_s = 0.69$, $p < 0.01$)와 NH₄⁺($r_s = 0.61$, $p < 0.01$)과 높은 상관성을 보였다. 숲가마에서는 PM_{2.5} 농도 경향이 OC의 변이와 매우 유사하게 나타나는 결과를 보여(그림 2, $r_s = 0.87$, $p < 0.01$) PM_{2.5} 농도가 OC에 의해 영향을

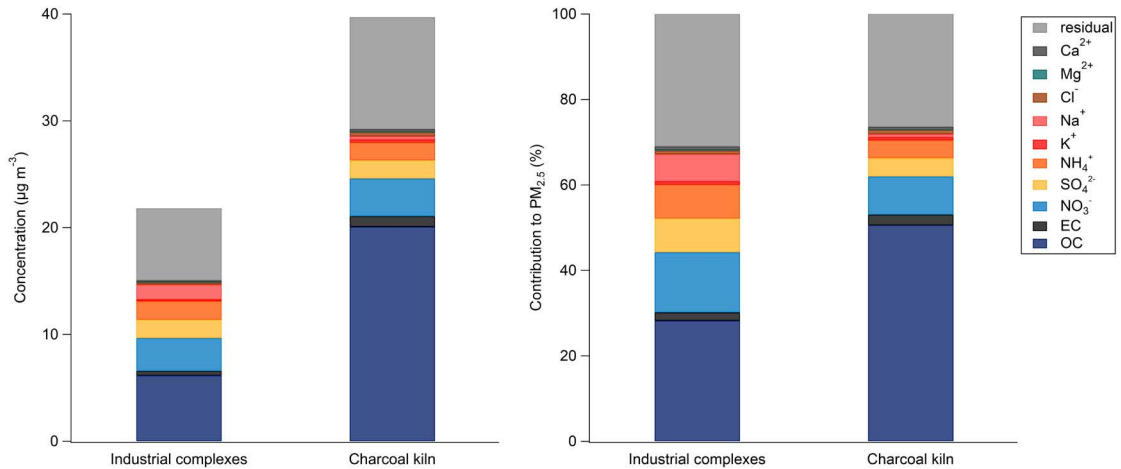


Fig. 3. Concentrations of PM_{2.5} components (left) and their fractions to PM_{2.5} mass (right) at two sampling sites.

받는 것으로 파악된다. 또한, 숯가마에서는 K⁺ ($r_s = 0.55$, $p < 0.01$)와 SO₄²⁻ ($r_s = 0.64$, $p < 0.01$)가 PM_{2.5} 농도와 유의한 양의 상관성을 보였는데, K⁺의 경우 생물성 연소의 지표로 알려진 물질로 숯가마의 목재 연소가 PM_{2.5} 농도에 영향을 미쳤음을 시사한다 (Thepnuan *et al.*, 2019; Rastogi *et al.*, 2014; Cheng *et al.*, 2013).

측정 기간 중 2020년 10월 27일은 두 지점 모두에서 고농도 PM_{2.5}가 발생한 날로, 산업단지에서 67.4 µg/m³, 숯가마에서 80.6 µg/m³으로 측정되었다(그림 2). 해당일에는 PM_{2.5} 구성 성분 중 NO₃⁻가 산업단지(29.0%)뿐만 아니라 숯가마(30.7%)에서도 가장 높은 기여도를 보였다. 전체 연구 기간 동안 숯가마에서는 PM_{2.5} 중 OC가 가장 높은 기여도를 나타내었으나, 10월 27일의 경우 NO₃⁻의 농도가 24.7 µg/m³으로 10월 27일을 제외한 평균 농도(2.5 µg/m³)보다 약 12배 높게 측정되었으며, PM_{2.5} 중 기여를 또한 다른 날에 비해 크게 증가하였다. 반면 OC는 연구 기간 평균 농도와 유사한 20.7 µg/m³으로 측정되었다. 이 결과는, 10월 27일 발생한 PM_{2.5}의 고농도는 숯가마 또는 산업단지의 국소적 배출에 의한 영향보다는 외부 유입에 따른 영향이라는 것을 뒷받침한다. 2020년 10월 27일은 서울 46 µg/m³, 춘천 52 µg/m³, 인천 44 µg/m³으로 우

리나라 전역에서 높은 PM_{2.5} 농도를 보였다. 백령도와 제주도에서도 10월 27일에 각각 26 µg/m³, 31 µg/m³의 비교적 높은 농도를 보였는데, 이는 2020년도 백령도와 제주도의 연평균 PM_{2.5} 농도가 19 µg/m³, 15 µg/m³인 것과 비교하면 높은 수준이었다(NIER, 2023). 따라서 해당일은 국외 유입으로 인한 PM_{2.5} 고농도 이벤트가 발생한 것으로 파악된다.

본 연구에서는 측정 기간을 봄(2021년 4월), 여름(2020년 8월~9월), 가을(2020년 10월~11월), 겨울(2021년 2월)로 구분하여 PM_{2.5} 농도 및 화학성분 특성을 분석하였다. 산업단지 PM_{2.5} 농도는 가을(29.0 ± 21.8 µg/m³), 겨울(20.1 ± 11.4 µg/m³), 여름(19.0 ± 5.09 µg/m³), 봄(18.1 ± 4.93 µg/m³) 순으로 높게 나타났다. 산업단지에서는 겨울철 PM_{2.5} 농도가 가을에 비해 낮게 나타났다. 산업단지에서 측정된 겨울철 풍속(2.02 ± 0.82 m/s)은 다른 계절보다 비교적 강하게 나타났는데, PM_{2.5} 농도와 음의 상관성($r_s = -0.52$, $p < 0.05$)을 보여 낮은 PM_{2.5} 농도에 풍속이 영향을 준 것으로 판단된다. 숯가마에서는 여름(73.1 ± 34.7 µg/m³), 가을(43.8 ± 19.5 µg/m³), 겨울(29.7 ± 16.9 µg/m³), 봄(26.4 ± 11.4 µg/m³) 순으로 높은 농도를 보였다. 여름철에 나타난 높은 평균 농도는 8월 21일에 발생한 고농도 PM_{2.5}(113.11 µg/m³)로 인해 평균 농도가 높게 산정된 것으

로 보인다. 또한, 우리나라에서는 일반적으로 겨울철과 이른 봄에 PM_{2.5} 농도가 높게 나타나는데 (Bae *et al.*, 2019), 숯가마에서는 이와 다른 계절적 경향을 보여 계절적 영향이 PM_{2.5} 농도를 결정하는 데 기여하는 정도가 낮은 것으로 파악된다.

3.2 PM_{2.5} 화학적 구성 성분의 특성

3.2.1 PM_{2.5} 탄소 성분 특성

OC는 불완전 연소 또는 유기용제 사용, 생물성 배출로 인해 직접적으로 발생하거나 대기 중에서 화학적 반응을 통해 2차적으로 생성되는 반면 EC는 인위적 배출원에서 직접 배출된다 (Luo *et al.*, 2021). 산업단지에서 OC는 $6.16 \pm 2.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$, EC는 $0.42 \pm 0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났으며, 숯가마에서 측정된 OC는 $20.0 \pm 13.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, EC는 $0.98 \pm 0.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. 두 측정 지점의 OC와 EC는 상관성이 없어 탄소 성분은 각 배출원별 특성을 반영하고 있는 것으로 파악된다. 숯가마에서 측정 기간 중 2021년 2월 18일과 2021년 4월 26일에 EC 농도가 각각 $3.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 두 날을 제외한 측정 기간의 평균인 $0.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 비교적 높았다. 해당일은 제조 시설에서 숯가마를 가동하지 않았고 대형차량이 참나무를 수송하였으므로 차량에 의한 영향인 것으로 파악된다.

본 연구에서 두 지점 모두 OC에 비해 EC 농도가 낮

은 수준으로 측정되어, OC/EC 비율의 평균은 산업단지에서 15.8 ± 6.45 , 숯가마에서 26.0 ± 16.4 로 높게 계산되었다. 이는 일반 대기에서 측정된 서울 2.16, 울산 4.87, 중국 베이징 5.56으로 나타난 것과 비교하면 매우 높은 수치이다 (Jiang *et al.*, 2022; Yoo *et al.*, 2022; Choi *et al.*, 2021). OC/EC 비율은 이동 배출원에서 1.0~4.2이며 그 이상의 값을 나타내는 경우 생물성 연소와 석탄 연소와 같은 배출원이 존재함을 나타낸다 (Byun *et al.*, 2020; Schauer *et al.*, 2002, 2001). 본 연구에서 계산된 OC/EC 평균 비율은 숯가마에서 이동 배출원이 아닌 생물성 연소 배출이 탄소 성분 발생에 영향을 주는 주요 배출원임을 시사한다. 또한, 숯가마가 동되지 않아 대형차량의 영향이 반영된 2021년 2월 18일과 2021년 4월 26일 시료의 OC/EC 평균 비율은 4.4로 나타나 이동 배출원의 영향이 반영되었음을 확인할 수 있었다.

측정 기간 중 2020년 10월 27일은 외부 유입이 영향을 미친 것으로 파악되며, 숯가마의 경우 2021년 2월 18일 및 2021년 4월 26일은 숯을 제조하지 않은 날로 파악되었다. 따라서 상기 시료를 제외한 후 OC와 EC의 상관성을 파악하였다. 전체 기간 동안 산업단지에서 OC와 EC는 유의한 상관성을 보였다 (그림 4). 이 결과는 산업단지에서 측정된 탄소 성분에 대한 유사한 배출 및 수송 과정이 있음을 시사한다 ($r=0.52$,

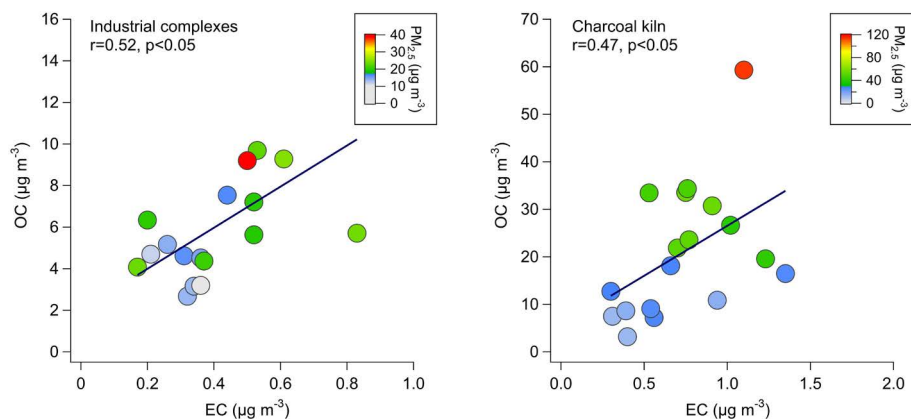


Fig. 4. Correlation between OC and EC at the industrial complexes (left) and at the charcoal kiln (right) sites.

$p < 0.05$). 숲가마에서도 OC와 EC가 상관관계를 보였으며 전반적으로 $PM_{2.5}$ 의 농도에 따라 두 개의 다른 경향성을 보였다. $PM_{2.5}$ 의 농도가 높을 때에는 EC에 비해 OC의 농도가 높게 나타난 반면, $PM_{2.5}$ 의 농도가 낮을 때에는 OC의 농도가 상대적으로 낮게 나타났다(그림 4). 이 결과는 숲가마의 생물성 연소로 인해 1차적으로 배출되는 OC가 $PM_{2.5}$ 농도에 미치는 영향이 크다는 것을 의미한다. 숲가마에서는 $PM_{2.5}$ 중 OC가 차지하는 비율이 50.6%로 절반 이상의 높은 기여도를 나타내어, 중요한 구성 성분을 시사하였다. 반면 산업단지에서는 $PM_{2.5}$ 중 OC가 28.2%를 차지하여 상대적으로 낮은 기여도를 보였다.

3.2.2 $PM_{2.5}$ 이온 성분 특성

$PM_{2.5}$ 이온 성분의 평균 농도는 산업단지에서 NO_3^- ($3.08 \pm 5.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$)가 가장 높았으며 SO_4^{2-} ($1.72 \pm 1.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$)와 NH_4^+ ($1.73 \pm 1.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$)가 유사한 농도 수준을 보였다. $PM_{2.5}$ 중 NO_3^- 의 기여율은 14.1%로 나타났다. 숲가마에서도 역시 NO_3^- ($3.54 \pm 5.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$)가 가장 높았으며 SO_4^{2-} ($1.70 \pm 1.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$), NH_4^+ ($1.67 \pm 1.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 순으로 농도가 높게 나타났다. 숲가마에서의 $PM_{2.5}$ 중 NO_3^- 의 기여율은 8.9%로 OC의 기여율에 비해 매우 낮았으며, 산업단지의 NO_3^- 비율에 비해서도 낮은 값을 나타내어 숲가마에서 NO_3^- 의

배출 및 생성은 $PM_{2.5}$ 의 고농도에 중요한 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다.

에어로졸의 산성도를 알아보기 위해 식 (1)을 통해 $PM_{2.5}$ 중화비(NR, neutralization ratio)를 계산하였다. NR은 SO_4^{2-} 과 NO_3^- 를 중화시키는 데 필요한 NH_4^+ 의 몰 비율로 정의된다. 평균 NR 값은 산업단지에서 1.22, 숲가마에서 1.04로 계산되었다. 또한, $2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]$ 와 $[NH_4^+]$ 간 상관성은 산업단지($r=0.99$), 숲가마($r=0.99$)로 모두 양호하게 나타났다(그림 5). 이러한 결과를 통해 SO_4^{2-} , NO_3^- 는 주로 대기 중에서 H_2SO_4 및 HNO_3 와 결합하여 $(NH_4)_2SO_4$ 와 NH_4NO_3 의 형태로 존재한다고 볼 수 있다. 동일한 날에 숲가마와 산업단지에서 측정된 NO_3^- 사이의 상관계수(Pearson r)는 0.99, SO_4^{2-} 간의 상관계수는 0.78, NH_4^+ 간의 상관계수는 0.97로 나타나, 2차 무기이온의 농도는 숲가마 또는 산업단지와 같은 국소적 배출원의 영향을 받기보다는 중장거리 배출원 및 생성기작의 영향을 받은 것으로 판단된다.

$$NR = \frac{[NH_4^+]}{2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]} \quad (\text{식 1})$$

반면 두 지점에서 측정된 K^+ 의 농도 사이의 상관계수($r=0.65$)는 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 에 비해 현저하게 낮고 숲가마에서의 농도가 산업단지에서의 농도보다

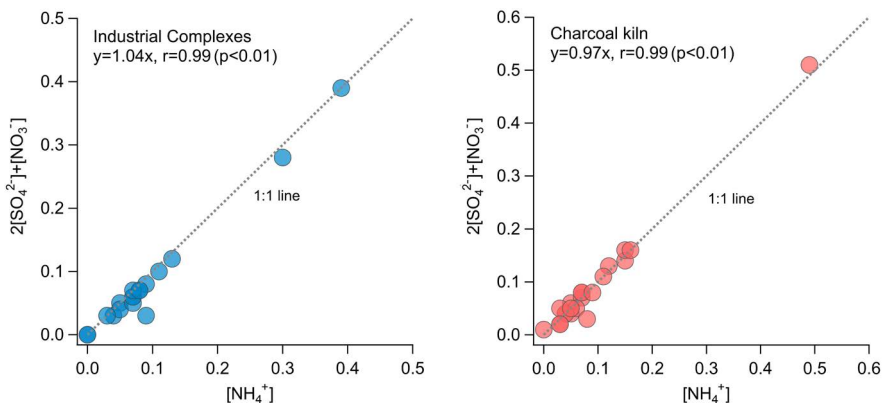


Fig. 5. Correlation between $[NH_4^+]$ and $2[SO_4^{2-}] + [NO_3^-]$ at the industrial site (left) and the charcoal kiln site (right).

Table 2. Average concentrations of PM_{2.5} and its major components and meteorological parameters at two sampling sites. Units of PM_{2.5} and all components are in $\mu\text{g m}^{-3}$.

$\mu\text{g m}^{-3}$	PM _{2.5}	PM _{2.5} components										Meteorology	
		OC	EC	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Temp (°C)	RH (%)
Industrial complexes	21.8	6.16	0.42	3.08	1.72	0.18	1.40	1.73	0.16	0.03	0.17	10.2	60.7
Charcoal kiln	39.7	20.0	0.98	3.54	1.70	0.37	0.32	1.67	0.27	0.02	0.26	11.6	64.2

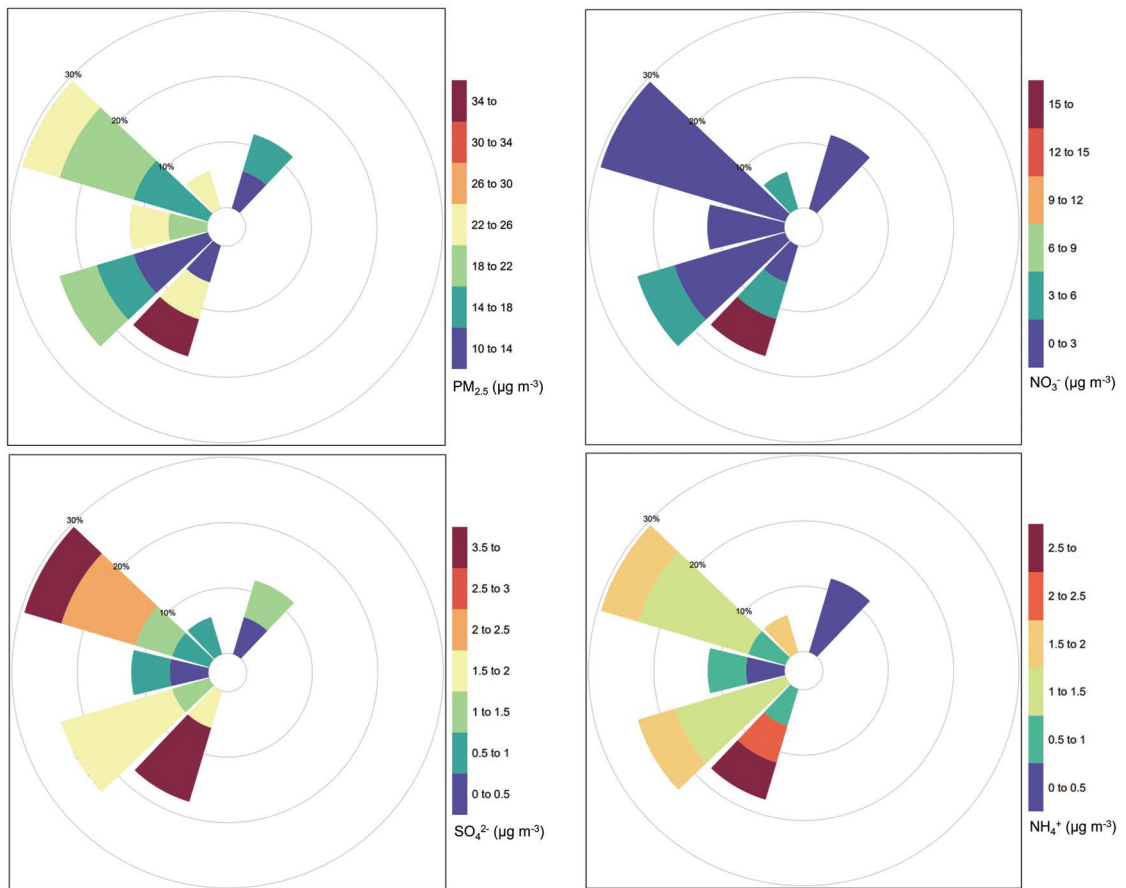


Fig. 6. Pollution roses for PM_{2.5} and its major ionic constituents at the sampling site near the industrial complexes.

더 높아(표 2), 국소적 배출원의 영향이 상대적으로 큰 것으로 추정된다. 두 지점에서 측정된 Na⁺의 농도 사이의 상관성은 유의하지 않았고($r=0.22$, $p\text{-value} > 0.05$) 숲가마보다 산업단지에서 더 높은 Na⁺ 농도가 나타난 것으로 보아(표 2), Na⁺ 역시 국소적 배출원의

영향이 중요하다고 판단된다.

3.3 풍향에 따른 산업단지 PM_{2.5}의 구성 성분 농도 분포

배출원과 가까운 곳에서 측정을 진행한 숲가마와

달리, 산업단지의 경우 약 1.3 km 정도로 비교적 거리가 먼 문막읍 행정복지센터에서 측정을 진행하였기 때문에 풍향 조건을 고려하여 PM_{2.5} 농도 및 구성 성분의 분포를 파악하였다. 국외 유입의 영향으로 PM_{2.5} 고농도를 나타낸 2020년 10월 27일 시료를 제외하고, 배출원의 영향을 반영할 수 있는 나머지 시료의 성분 농도 분포를 일별 최빈 풍향에 따라 분석하였다. 남서풍이 우세한 경우, 산업단지에서 PM_{2.5} 및 이온 성분 중 NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺의 농도가 비교적 높아지는 것을 파악하였다(그림 6). 남서풍이 우세하게 나타나는 날의 시료에서 NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺는 각각 4.84±5.60 µg/m³, 2.75±0.66 µg/m³, 2.63±1.90 µg/m³으로 측정되어 기타 풍향이 우세할 때 1.27±1.13 µg/m³, 1.25±0.86 µg/m³, 1.04±0.60 µg/m³으로 나타난 것에 비해 농도가 크게 높았다. 남서풍이 우세할 때 주요 이온 성분은 PM_{2.5} 중 50.2%를 차지하여 그 외 풍향에서 29.2%로 나타난 것에 비해 약 1.7배 높은 비율을 보였다. PM_{2.5}의 농도 역시 남서풍이 불었을 때의 평균 농도(24.4±10.4 µg/m³)가 나머지 시료의 평균 농도(17.5±4.65 µg/m³)보다 더 높게 나타나, 남서쪽에 위치한 문막산업단지가 고농도 PM_{2.5} 및 고농도 2차 무기이온에 영향을 미쳤다고 판단된다. 산업단지에서 PM_{2.5} 농도가 대기환경기준을 초과했던 2021년 2월 19일에도 남서풍이 우세한 경향을 보였다.

4. 결 론

본 연구는 강원도 내 지역 중 PM_{2.5} 농도가 가장 높은 원주시를 대상으로 진행되었다. PM_{2.5} 농도에 영향을 미칠 것으로 고려되는 원주시의 국소적 배출원으로 산업단지 및 숲가마를 선정하고, 두 배출원 인근에서 PM_{2.5} 시료를 채취하여 이온 및 탄소 성분을 분석하였다. 측정 기간 동안 PM_{2.5} 평균 농도는 산업단지에서 21.8±13.1 µg/m³, 숲가마에서 39.7±24.0 µg/m³으로 나타났다. 숲가마의 경우 측정 기간 동안 약 47%

에 해당하는 시료가 대기환경기준을 상회하는 것으로 나타났으며 최고 농도 또한 113.11 µg/m³으로 매우 높은 농도를 보여 이 지역 PM_{2.5} 농도에 숲가마에 중요한 영향을 미치는 배출원일 수 있음을 시사하였다.

숲가마에서 측정된 PM_{2.5} 중 OC가 차지하는 비율은 50.6%로 나타나, 숲가마에서 배출되는 가장 중요한 성분이 OC라는 것을 알 수 있다. 산업단지에서도 PM_{2.5} 중 OC의 기여율(28.3%)은 다른 성분에 비해 높았으나 숲가마에서의 기여율보다 훨씬 낮게 나타났다. 두 지역 모두 OC에 비해 EC는 낮은 농도 수준을 보였고, EC의 평균 농도는 숲가마가 산업단지보다 더 높았다. 그러나 숲가마가 가동하지 않고 대형트럭으로 숲을 이동한 날에는 오히려 EC의 농도가 더 높게 나타나, 숲가마가 EC의 중요한 배출원은 아님을 알 수 있다. 숲가마에서 측정된 시료에서는 OC/EC 평균 비율이 26.0에 달하였고, 이는 숲가마의 생물성 연소로 인해 배출되는 일차 OC/EC의 비율로 향후 사용이 가능하다고 판단된다.

산업단지와 숲가마에서 측정된 이온 성분 중 가장 기여율이 높았던 성분은 NO₃⁻로 동일하게 관측되었지만, PM_{2.5} 내 기여율은 숲가마에 비해 산업단지에서 약 1.6배 높게 나타났다. 각 지점에서 NR을 계산하고 이온 성분 간 상관분석을 진행한 결과, 산업단지와 숲가마에서 주로 SO₄²⁻, NO₃⁻는 대기 중에서 (NH₄)₂SO₄와 NH₄NO₃의 형태로 존재한다고 보여진다. 동일한 날에 두 지점에서 측정한 2차 무기이온 농도 사이의 상관성은 전반적으로 매우 높게 나타나, 이들 농도는 국소적 배출원의 영향을 받았다고보다는 중장거리 배출원 및 생성기작의 영향이 중요하게 나타난 것으로 판단된다. 반면, 두 지점에서 측정된 OC 농도 간에는 상관성이 존재하지 않아, OC의 농도는 국소적 배출원의 영향을 많이 받았다는 것을 알 수 있다. 산업단지에서는 남서풍이 우세한 경우 PM_{2.5} 및 이온 성분 중 NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺의 농도가 높게 나타나, 고농도 PM_{2.5} 및 2차 무기이온에 산업단지가 영향을 주는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 환경부의 환경보건센터와 한국연구재단 (Grant No. 2020R1A2C22013445 및 NRF-2021M3G1 A108539) 그리고 환경부의 “미세먼지관리 전문인력 양성 사업”의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- Bae, C., Kim, B.U., Kim, H.C., Yoo, C., Kim, S. (2019) Long-range transport influence on key chemical components of PM_{2.5} in the Seoul metropolitan area, South Korea, during the years 2012-2016, *Atmosphere*, 11(1), 48.
- Byun, J.-Y., Kim, H., Han, Y.-J., Lee, S.-D., Park, S.-W. (2020) High PM_{2.5} concentrations in a small residential city with low anthropogenic emissions in South Korea, *Atmosphere*, 11(11), 1159.
- Cao, J.J., Lee, S.C., Ho, K.F., Zhang, X.Y., Zou, S.C., Fung, K., Chow, J.C., Watson, J.G. (2003) Characteristics of carbonaceous aerosol in Pearl River Delta Region, China during 2001 winter period, *Atmospheric Environment*, 37(11), 1451-1460.
- Center for Environmental Research Information Office of Research and Development US; Environmental Protection Agency (1999) *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air*; EPA: Washington, DC, USA, 1999.
- Cheng, Y., Engling, G., He, K.B., Duan, F.K., Ma, Y.L., Du, Z.Y., Liu, J.M., Zheng, M., Weber, R.J. (2013). Biomass burning contribution to Beijing aerosol, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(15), 7765-7781. <https://doi.org/10.5194/acp-13-7765-2013>
- Choi, W.J., Jung, B., Lee, D., Kang, H., Kim, H., Hong, H. (2021) An Investigation into the Effect of Emissions from Industrial Complexes on Air Quality in the Ulsan Metropolitan City Utilizing Trace Components in PM_{2.5}, *Applied Sciences*, 11(21), 10003.
- Gangwon Institute of Health & Environment (2019) A study on regional analysis of emission sources that affect the occurrence of fine dust in Gangwon-do (72-6420073-000017-01).
- Huang, Y., Liu, Y., Zhang, L., Peng, C., Yang, F. (2018) Characteristics of Carbonaceous Aerosol in PM_{2.5} at Wanzhou in the Southwest of China, *Atmosphere*, 9(2), 37.
- Jiang, J., Hou, L., Yan, X., Liu, H., Sun, S., Li, S., Xiong, K., Zhao, W. (2022) Simultaneous Measurements of Carbonaceous Aerosol in Three Major Cities in the Beijing-Tianjin-Hebei Region, China, *Aerosol and Air Quality Research*, 22, 220056.
- Liu, Z., Xie, Y., Hu, B., Wen, T., Xin, J., Li, X., Wang, Y. (2017) Size-resolved aerosol water-soluble ions during the summer and winter seasons in Beijing: Formation mechanisms of secondary inorganic aerosols, *Chemosphere*, 183, 119-131.
- Luo, L., Tian, H., Liu, H., Bai, X., Liu, W., Liu, S., Wu, B., Lin, S., Zhao, S., Hao, Y., Sun, Y., Hao, J., Zhang, K. (2021) Seasonal variations in the mass characteristics and optical properties of carbonaceous constituents of PM_{2.5} in six cities of North China, *Environmental Pollution*, 268, 115780. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115780>
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2022) *Annual Report of Air Quality in Korea 2021*.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2023) *Air-korea*. https://www.airkorea.or.kr/web/pastSearch?pMENU_NO=123 (Accessed on Mar, 2023).
- Park, S.K., Choi, S.J., Kim, J.Y., Park, G.J., Hwang, U.H., Lee, J.J., Kim, T.S. (2013) A Field Survey on the Characteristics of Air Pollutants Emission from Commercial Charcoal Kiln, *Journal of Korea Society for Atmospheric Environment*, 29(5), 601-614.
- Rastogi, N., Singh, A., Singh, D., Sarin, M.M. (2014) Chemical characteristics of PM_{2.5} at a source region of biomass burning emissions: Evidence for secondary aerosol formation, *Environmental Pollution*, 184, 563-569. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.037>
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R. (2001) Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood, *Environmental Science & Technology*, 35(9), 1716-1728.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R. (2002) Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1-C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles, *Environmental Science & Technology*, 36(6), 1169-1180.
- Son, J.S., Yoo, C., Park, J.H., Lee, S.H., Park, Y.S., Kang, S.Y., Lee, S.B., Kim, J.S. (2018) Analysis and Interpretation of the Causes of High particulate matter pollution in Gangwon Province (11-1480523-003556-01), National Institute of Environmental Research.
- Thepnuan, D., Chantara, S., Lee, C.-T., Lin, N.-H., Tsai, Y.I. (2019) Molecular markers for biomass burning associated with the characterization of PM_{2.5} and component

sources during dry season haze episodes in Upper South East Asia, *Science of The Total Environment*, 658, 708-722. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.201>

Yang, Y., Pun, V.C., Sun, S., Lin, H., Mason, T.G., Qiu, H. (2018) Particulate matter components and health: a literature review on exposure assessment, *Journal of Public Health and Emergency*, 2, 14.

Yoo, H.Y., Kim, K.A., Kim, Y.P., Jung, C.H., Shin, H.J., Moon, K.J., Park, S.M., Lee, J.Y. (2022) Validation of SOC Estimation Using OC and EC Concentration in PM_{2.5} Measured at Seoul, *Aerosol and Air Quality Research*, 20, 210388.

Authors Information

홍세인 (강원대학교 미세먼지통합관리학과 석사과정)
(seinhong@kangwon.ac.kr)

이승목 (서울대학교 보건대학원 환경보건학과 교수)
(yiseung@snu.ac.kr)

한영지 (강원대학교 환경융합학부 예코환경과학전공 교수)
(youngji@kangwon.ac.kr)