



한국대기환경학회 미세먼지위원회 제2회 대학(원)생 미세먼지 연구논문 공모전 수상작

대기오염물질의 실시간 측정망 자료를 활용한 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 화학적 특성 비교 및 발생 특성 규명

Comparison of the Chemical Characteristics and Source Apportionment of PM_{1.0} and PM_{2.5} Using Real-time Air Quality Monitoring Network Data of Air Pollutants

오승미, 김주영, 원수란, 권수진¹⁾, 이상진²⁾, 최성득²⁾, 이지이, 신혜정^{3),*}

이화여자대학교 환경공학과, ¹⁾서울대학교 보건대학원 환경보건학과,
²⁾울산과학기술원 도시환경공학과, ³⁾국립환경과학원 대기환경연구과

Seungmee Oh, Ju Young Kim, Soo Ran Won, Sujin Kwon¹⁾, Sang-Jin Lee²⁾,
Sung-Deuk Choi²⁾, Ji Yi Lee, Hye Jung Shin^{3),*}

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

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

²⁾Department of Urban and Environmental Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology, Ulsan,
Republic of Korea

³⁾Department of Atmospheric Environment Research, National Institute of Environmental Research, Incheon, Republic of Korea

접수일 2023년 5월 4일
수정일 2023년 7월 14일
채택일 2023년 7월 14일

Received 4 May 2023
Revised 14 July 2023
Accepted 14 July 2023

*Corresponding author
Tel : +82-(0)32-560-7269
E-mail : shjoung@korea.kr

Abstract In this study, the mass concentration and chemical properties of PM_{1.0} and PM_{2.5} were compared and analyzed in Seoul and Baengnyeong during 2020~2022. The data reliability was evaluated by comparing real-time and filter-based mass concentration and chemical composition of PM_{2.5}. The correlation between the mass concentration of real-time and filter-based PM_{2.5} was higher than 0.92 in both sites, and the seasonal trend of mass concentration was similar, which means that the two measurement methods are evaluated to be reliable. The PM_{1.0}/PM_{2.5} ratio of mass concentration was high, accounting for about 80% in both Seoul and Baeungnyeong. The chemical composition and seasonal characteristics of PM_{1.0} and PM_{2.5} were similar, confirming that the contribution of PM_{1.0} to PM_{2.5} was high. The high concentration case studies and PMF model results show that the secondary pollutants were mainly distributed below PM_{1.0} and highly affected the production of PM_{2.5}. This study is expected to provide information on evaluating the reliability of real-time measurement and filter-based data and on understanding the chemical composition and source characteristics of PM_{1.0}.

Key words: PM_{1.0}, PM_{2.5}, Chemical composition, Source apportionment

1. 서 론

먼지(Particulate Matter, PM)는 환경과 인체에 해로운 영향을 미치는 대기오염물질로, 공기역학적 직경이 10 μm 이하인 것을 PM₁₀, 2.5 μm 이하인 것을 PM_{2.5}, 1.0 μm 이하인 것을 PM_{1.0}으로 구분한다(US EPA,

2019; Esworthy, 2015). PM_{2.5}와 PM_{1.0}은 대부분 인위적으로 배출된 기체상 전구물질의 대기 중 화학 반응 때문에 생성된 이차오염물질로 이루어져 있으며, PM_{1.0}보다 입경이 작고 성분이 복잡하므로 인체 유해성과 시정 감소 효과가 더 큰 것으로 알려져 있다(WHO, 2021; Prakash *et al.*, 2017; Rajput *et al.*, 2016).

그러나 우리나라를 포함한 대부분의 나라에서는 PM_{1.0}과 PM_{2.5}에 대한 연구와 규제가 중점적으로 이루어지고 있으며, PM_{1.0}은 그 위해성에 비해 덜 주목 받아왔다.

우리나라는 2015년부터 PM_{2.5}의 대기 환경기준을 마련하고, PM_{2.5}의 실시간 질량 농도 및 주요 화학 성분 농도 측정 결과 자료를 전국 실시간 대기오염도 공개 홈페이지 ‘에어코리아(www.airkorea.or.kr)’에 공개하고 있다. 실시간 측정 자료의 경우 시간 해상도가 높아 황사나 고농도 미세먼지 발생 시 정보 제공의 측면에서 활용도가 높지만, 수동 측정 방법보다 정확도가 떨어질 수 있다는 단점이 있다(Shin *et al.*, 2014). 우리나라에서 실시간 측정 방법과 여과지를 이용하여 측정된 PM_{2.5}의 질량 농도 및 화학 조성 자료의 정확도 검증에 관련된 연구는 제한적으로 이루어졌다(Yu *et al.*, 2019; Jung *et al.*, 2010). 특히 국내 PM_{1.0} 연구의 경우, HR-ToF-AMS (High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer)를 활용한 연구는 다수 있으나(Kim *et al.*, 2022; Song *et al.*, 2021; Park *et al.*, 2018), 여과지에 PM_{1.0}을 포집하고 화학 조성을 수동 측정하여 PM_{2.5} 측정 자료와 직접 비교한 연구는 매우 제한적이다(Kwon *et al.*, 2022). 따라서, 실시간 측정과 여과지를 이용한 측정 결과 간 비교 분석을 통해 신뢰성 있는 질량 농도 및 화학 조성 자료를 확보하는 것이 필요하다.

선행연구에 따르면 PM_{2.5} 질량 농도에 대한 PM_{1.0}의 기여도는 50~90%로(Kwon *et al.*, 2022; Hien *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2018), 일반적으로 인위적 배출원이 많은 도심 지역일수록 PM_{1.0}의 기여도가 증가하는 경향을 보였다. 미세먼지의 생성과 성장 원인을 효과적으로 규명하기 위해서는 지역별로 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 화학 조성 및 발생원을 비교하여 이차 생성의 주요 입경 영역인 PM_{1.0}의 화학적 특성을 파악하는 것이 중요하다(Kwon *et al.*, 2022). 본 연구에서는 에어코리아 및 국립환경과학원에서 제공하는 PM_{2.5}의 실시간 질량 농도 및 화학 조성 자료와 여과지로 포집한 PM_{1.0}, PM_{2.5}의 질량 농도 및 화학 조성 자료를 비교 활용하

여 자료의 신뢰성을 평가하고, 서울과 백령도에서 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 지역별 및 계절별 오염 특성과 발생원을 파악하였다.

2. 연구 방법

2.1 시료의 채취

PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 시료 채취는 서울시 은평구 불광동에 위치한 수도권 대기환경연구소(37.61°N, 126.93°E)와 인천 옹진군에 위치한 백령도 대기환경연구소(37.97°N, 124.63°E)에서 동시에 진행되었다. 수도권 대기환경연구소는 남서쪽으로는 대규모 주거 및 상업 시설이 있고 북서쪽으로는 북한산이 있는 도심 지역이며, 백령도 대기환경연구소는 반도의 북서부에 위치한 섬으로 국내의 인위적 배출의 영향이 적고 중국과 인접하여 미세먼지의 장거리 이동영향을 반영할 수 있는 국가 배경 지역이다. 시료 채취는 2020년 8월부터 2021년 1월, 2021년 8월부터 2022년 2월까지 각각 여름, 가을, 겨울에 10일 이상 진행되었다. 시료는 오전 11시부터 다음 날 오전 10시까지 23시간 동안 채취하였으며, 시료 채취에 대한 상세 정보는 표 1에 나타내었다.

시료 채취 장비는 PM_{1.0}과 PM_{2.5} 사이클론이 장착된 E-FRM-230 (Met One, USA)을 이용하였으며, MFC (Mass Flow Controller)를 장착하여 설정 유량인 16.7 L/min의 2% 이내로 유량을 유지하였다. 여과지는 탄소 성분 분석을 위한 47 mm 석영 여과지 (Pall,

Table 1. Sampling period in Seoul and Baengnyeong.

| | Seoul | Baengnyeong |
|--------|-----------------------|----------------------|
| Summer | 2020/08/04~08/24 | 2020/08/04~08/24 |
| | 2021/08/04~08/19 | 2021/08/04~08/19 |
| Fall | 2020/10/08~10/22 | 2020/10/08~10/22 |
| | 2021/10/28~11/11 | 2021/10/28~11/11 |
| Winter | 2020/12/15~2021/01/14 | 2020/12/15~2021/1/14 |
| | 2022/01/17~02/01 | 2022/01/17~02/01 |

USA)와 이온 및 금속 성분 분석을 위한 47 mm PTFE 여과지(PT48-KR, MTL, USA)를 사용하였다. 여과지로 포집한 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 질량 농도는 대기오염공정시험기준에 따라 0.01 mg까지 정확하게 측정할 수 있는 XP2U (Mettler toledo, USA)와 AH500E (MTL, USA)의 자동 필터칭량시스템을 이용하여 PTFE 여과지의 시료 채취 전과 후의 무게 차이를 측정하여 산출하였다.

2.2 시료의 화학 성분 분석

PM_{1.0}과 PM_{2.5} 각각의 여과지 시료를 사용하여 2종의 탄소 성분(OC, EC), 8종의 이온 성분(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), 11종의 금속 성분(Fe, Zn, Al, Cu, Mn, Pb, Ni, As, Cd, Cr, K)에 대한 화학 성분을 분석하였다.

탄소 성분은 석영 여과지를 1.5 cm² 크기로 잘라 OC/EC 분석기(Lab OCEC Analyzer M5L, Sunset Lab, USA)를 이용하여 NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) 5040에 따라 열광학적 투과율(Thermal Optical Transmittance, TOT) 방법으로 분석하였다. 매 시료의 분석 전 자당(Sucrose)을 분석하고, 실험실 바탕 시료(Lab blank)를 3회 반복 측정하여 OC 농도의 오차 범위가 5% 이내임을 확인하였다.

이온 성분은 반으로 자른 PTFE 여과지를 증류수에 2시간 초음파 추출한 뒤, 24시간 냉장 보관 후 주사기

필터로 여과한 여과액을 이온 크로마토그래프(925 Eco IC, Metrohm, Switzerland)로 분석하였다. 양이온과 음이온 각각 Metrosep C 4 - 150/4.0, Metrosep A Supp 5 - 150/4.0 칼럼을 사용하였다. 검량선은 0.025~10 ppm 내 7단계의 표준용액을 사용하여 작성하였고, 0.99 이상의 결정계수를 확인하였다.

PTFE 여과지의 나머지 반은 금속 성분 분석에 사용하였으며, US EPA IO-3법을 참고하였다(US EPA, 1999). 염산(HCl)과 질산(HNO₃)을 3:1의 부피 비율로 섞어 제작한 왕수와 석영 여과지를 PTFE 용기에 넣고, 200°C에서 2시간 동안 흑연 블럭으로 분해하였다. 분해 시료를 실온에서 30분 이상 방냉한 후, 원심 관에 옮겨 담고 증류수를 추가하여 최종부피를 30 mL로 맞춘 뒤 유도결합 플라즈마 질량분석기(Elan DRC-e, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 분석하였다. 검량선 작성을 위해 혼합표준물질(Multi-Element Calibration Standard 10 µg/mL in 5% HNO₃, Perkin Elmer, USA)을 사용하였으며, 검량선은 0.1~20 µg/L 내 6단계의 검정 곡선용 표준용액을 사용하여 작성하였고, 0.99 이상의 결정계수를 확인하였다. 모든 농도 분석값은 현장 바탕 시료(Field blank)를 이용하여 보정하였으며(표 2), 개별 성분들에 대한 검출한계 및 정도관리 결과를 표 3에 제시하였다.

2.3 실시간 측정 및 여과지 측정 PM_{2.5} 결과 비교

여과지에 포집한 PM_{2.5}의 질량 농도 및 화학 조성

Table 2. Average and standard deviation of field blanks in Seoul and Baengnyeong.

(unit: µg/m³)

| Species | Seoul | | | Baengnyeong | | |
|-------------------------------|------------------|---------|--------------------|------------------|---------|--------------------|
| | Number of blanks | Average | Standard deviation | Number of blanks | Average | Standard deviation |
| Cl ⁻ | 18 | 0.219 | 0.043 | 12 | 0.249 | 0.065 |
| NO ₃ ⁻ | 18 | 0.440 | 0.301 | 12 | 0.306 | 0.137 |
| SO ₄ ²⁻ | 18 | 0.117 | 0.013 | 12 | 0.138 | 0.022 |
| Na ⁺ | 18 | 0.172 | 0.023 | 12 | 0.192 | 0.043 |
| NH ₄ ⁺ | 18 | 0.026 | 0.013 | 12 | 0.027 | 0.023 |
| K ⁺ | 18 | 0.039 | 0.018 | 12 | 0.021 | 0.011 |
| Ca ²⁺ | 18 | 0.048 | 0.055 | 12 | 0.504 | 0.124 |
| Mg ²⁺ | 18 | 0.067 | 0.015 | 12 | 0.089 | 0.028 |

Table 3. Quality assurance and quality control (QA/QC) information related to the filter sample analysis process.

| Species | MDL (µg/m ³) | Relative standard deviation (%RSD) | Relative accuracy (%) | Species | MDL (ng/m ³) | IDL (ng/m ³) | Recovery (%) |
|-------------------------------|--------------------------|------------------------------------|-----------------------|---------|--------------------------|--------------------------|--------------|
| Cl ⁻ | 0.01 | 92.8% | 2.57% | Zn | 1.56 | 0.56 | 74% |
| NO ₃ ⁻ | 0.02 | 88.4% | 4.78% | As | 1.57 | 0.02 | 84% |
| SO ₄ ²⁻ | 0.02 | 87.4% | 3.68% | Cd | 0.43 | 0.03 | 74% |
| Na ⁺ | 0.03 | 99.5% | 0.88% | Cr | 0.46 | 0.01 | 56% |
| NH ₄ ⁺ | 0.02 | 100.2% | 1.37% | Cu | 0.24 | 0.03 | 106% |
| K ⁺ | 0.03 | 99.3% | 0.70% | Pb | 0.41 | 0.02 | 83% |
| Ca ²⁺ | 0.02 | 101.0% | 1.77% | | | | |
| Mg ²⁺ | 0.01 | 99.5% | 0.64% | | | | |

과 에어코리아 및 국립환경과학원에서 제공받은 PM_{2.5}의 실시간 측정 자료를 비교 분석하였다. 비교 대상 항목은 질량 농도 및 탄소 성분(OC, EC), 이온 성분(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), 금속 성분(Fe, Cu, Mn, Pb, Ni, As, Cd, Cr)이다. 실시간 측정 자료의 측정소는 여과지 시료 채취 장소와 동일하며, PM_{2.5}의 질량 농도 및 화학 조성의 실시간 측정 방법과 관련된 세부적인 정보는 에어코리아에서 제공하는 ‘대기오염측정망 설치운영지침’에 명시되어 있다. PM_{2.5}의 질량 농도 측정 원리는 베타선법(β-Ray Absorption Method)으로, BAM-1020 (Met One Instruments, USA)으로 측정되었다. 탄소 성분은 탄소자동 측정기(SOCEC, Sunset Lab, USA), 이온 성분은 AIM (Ambient Ion Monitors, URG Corporation, USA)을 사용하여 측정하였으며, AIM 전단에는 가스상 물질의 제거를 위한 평판 디누더(Denuder)가 설치되어 있다. 실시간 측정 자료는 시간별 자료를 활용하여 여과지 시료 채취 시간에 해당하는 오전 11시부터 다음 날 오전 10시까지 23시간 평균값을 하루 평균값으로 사용하였다.

2.4 기체상 전구물질과 이차 무기 이온 분석

기체상 전구물질(NO₂, SO₂) 농도와 여과지 시료의 화학 성분 농도 자료를 활용하여 기체상 전구물질이 염의 형태로 전환되는 정도인 질소 산화율(Nitrogen Oxidation Ratio, NOR)과 황산화율(Sulfur Oxidation Ratio, SOR)을 계산하여 기단의 산화 정도를 추정하

였다. NOR과 SOR의 계산식을 식 (1), (2)에 나타내었다. 식에서 n 은 각 성분의 몰수를 의미한다. 기체상 전구물질 농도는 에어코리아, 상대습도는 기상청 기상자료개방포털(data.kma.go.kr)에서 제공받았다.

$$NOR = \frac{nNO_3^-}{[nNO_3^- + nNO_2]} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$SOR = \frac{nSO_4^{2-}}{[nSO_4^{2-} + nSO_2]} \quad (\text{Eq. 2})$$

2.5 CPF 분석

에어코리아 및 국립환경과학원에서 제공받은 PM_{2.5}의 실시간 측정 자료와 기상청 기상자료개방포털에서 제공받은 풍향, 풍속 자료를 사용하여 서울과 백령도 지역을 대상으로 CPF (Conditional Probability Function) 분석을 수행하였다. CPF 모델은 고농도가 나타나는 풍향을 파악하여 배출원의 국지적 위치를 추정하는 데 유용하게 사용될 수 있다. 본 연구에서는 R 프로그램의 OpenAir 패키지를 사용하여 CPF 모델을 구현하였고, CPF 값은 식 (3)에 의해 계산되었다.

$$CPF_{\Delta\theta} = \frac{m_{\Delta\theta}}{n_{\Delta\theta}} \quad (\text{Eq. 3})$$

식 (3)에서 $n_{\Delta\theta}$ 는 $\Delta\theta$ 방향에서 불어오는 바람의 총 빈도수이며, $m_{\Delta\theta}$ 는 $\Delta\theta$ 방향에서 불어오는 바람 중 대상 물질이 기준 농도 이상인 경우의 빈도 수를 나타낸다. CPF 값이 높을수록 해당 방향에 배출원이 존재할 가

능성이 높다. 풍속이 0.5 m/s 미만으로 매우 낮은 경우는 불어오는 방향에 대한 불확도가 높아 분석에서 제외하였고(Ham *et al.*, 2017; Heo *et al.*, 2009), 한계 값은 75 백분위 수를 적용하였다.

2.6 PMF 모델

여과지에 포집된 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 발생원을 파악하기 위해 EPA에서 제공하는 PMF (Positive Matrix Factorization) v5.0 모델(Paatero and Tapper, 1994)을 사용하였으며, 모델의 입력값으로 2종의 탄소 성분(OC, EC), 8종의 이온 성분(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), 10종의 금속 성분(As, Cd, Cr, Cu, Zn, Mn, Ni, Fe, Pb, Al)을 사용하였다. 분석한 11종의 금속 성분 중 K는 K⁺와 중복계산의 문제가 있으며, 모델링 결과가 실제 농도값을 설명하지 못하여 입력 자료에서 제외하였다. 입력 자료의 전처리는 국립환경과학원의 수용모델 표준화 보고서(NIER, 2021)를 참고하여 진행하였다. PM_{1.0} 혹은 PM_{2.5}의 총 질량 농도가 0 또는 결측값인 경우, 모든 화학종이 결측값인 경우, 양이온과 음이온의 균형이 0.7~1.3 범위를 벗어나는 경우는 모델의 입력 자료에서 제외하였다. 화학종의 농도 분석값이 결측값이거나 검출한계 이하인 자료의 수가 전체 자료 수의 80% 이상이면 화학종을 입력 자료에서 삭제하였다. 불확실도는 EPA PMF v5.0의 User Guide(Norris *et al.*, 2014)에서 제공하는 식으로 계산하였으며, 각 화학종의 농도가 검출한계 미만인 경우에는 검출한계에 고정된 비율을 곱하여 불확실도를 계산하였다. 오차 비율(Error fraction)은

모든 화학종에 동일하게 10%로 적용하였다. 검출한계는 방법검출한계(Method Detection Limit, MDL) 사용을 원칙으로 하되, 값을 구할 수 없는 경우에는 전체 분석 농도값 중 최저 농도의 1/2을 검출한계로 사용하였다(표 4).

3. 결과 및 고찰

3.1 실시간 측정 및 여과지 측정 PM_{2.5} 결과 비교

3.1.1 질량 농도 비교

에어코리아 및 국립환경과학원에서 제공받은 PM_{2.5}의 실시간 측정 자료와 본 연구에서 여과지 포집 방법으로 측정한 PM_{2.5}의 질량 농도 회귀식을 산출하여 비교 분석하였다(그림 1). 서울과 백령도에서 모두 회귀식의 상관성은 0.92 이상으로 높은 상관관계를 보였다. 그러나, 실시간 장비를 활용하여 측정한 PM_{2.5} 질량 농도가 여과지 포집에 기반한 PM_{2.5}의 질량 농도에 비해 서울에서는 약 89%, 백령도는 약 95% 정도로 낮게 측정되었다.

우리나라 인천에서 PM_{2.5}의 중량법 측정과 실시간 측정 농도값을 비교 분석한 연구(Jung *et al.*, 2010)에 따르면, 베타선 흡수법으로 측정한 실시간 PM_{2.5}의 농도는 유입구의 가온 여부에 따라 중량법 측정 농도보다 1.06~1.35배 높게 측정되는 경향을 보였다. 뉴욕에서 진행된 PM_{2.5} 측정법에 따른 질량 농도 비교 연구(Schwab *et al.*, 2006)에서도 베타선 흡수법이 중량법 농도보다 지속적으로 과대평가되었다. 반면, 미국 캘

Table 4. Detailed information of input data for PMF model.

| Information of input data | | |
|---------------------------|------------------------------|--|
| Measurement | Concentration Uncertainty | Raw data {(Concentration × Error fraction) ² + (0.5 × MDL) ² } ^{0.5} |
| Below detection limit | Concentration Uncertainty | 1/2 × MDL 5/6 × MDL |
| Missing value | Concentration Uncertainty | Median 4 × Median |

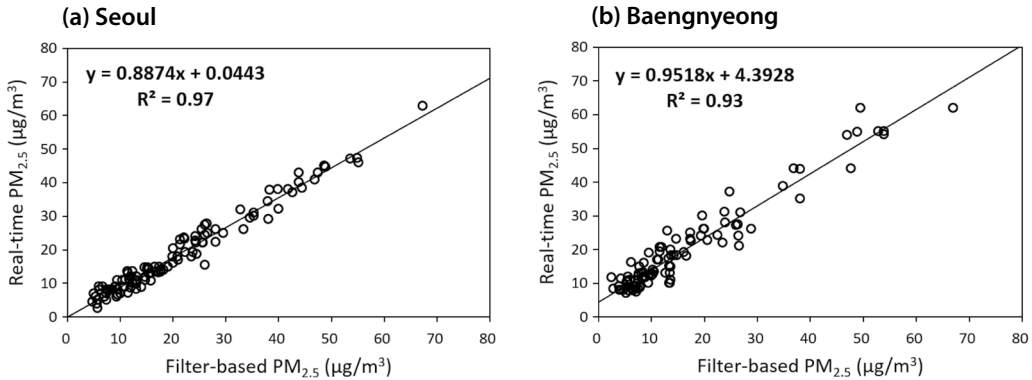


Fig. 1. Correlation between real-time to filter-based PM_{2.5} mass concentration ((a) Seoul, (b) Baengnyeong).

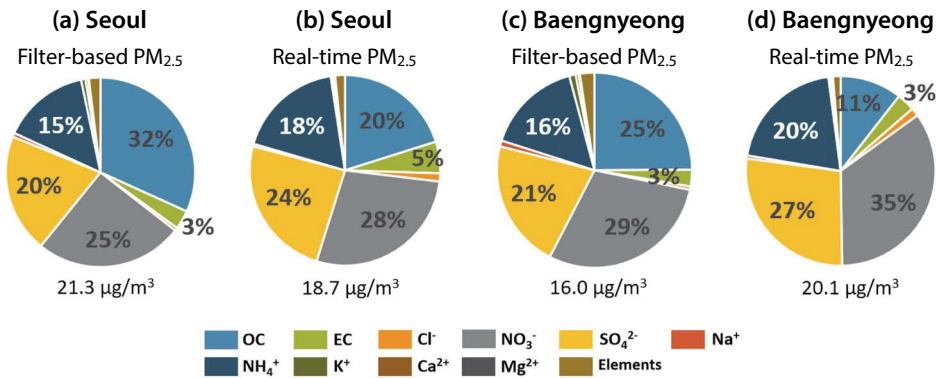


Fig. 2. Annual average chemical composition of filter-based and real-time PM_{2.5} ((a) Filter-based PM_{2.5} in Seoul, (b) Real-time PM_{2.5} in Seoul, (c) Filter-based PM_{2.5} in Baengnyeong, (d) Real-time PM_{2.5} in Baengnyeong).

리포니아에서 수행된 연구 (Chung *et al.*, 2001)에 따르면 베타선 흡수법이 중량법 농도보다 다소 과소평가되는 경향을 보였다. 이처럼 연구 사례마다 결과가 상반되는 이유는 측정 지역 및 시기에 따른 입자 특성 차이와 기온, 습도 등 환경적 요인이 측정 오차에 복합적으로 영향을 주었기 때문으로 판단된다 (Jung *et al.*, 2010). 본 연구에서는 중량법 PM_{2.5}의 질량 농도를 참값이라고 가정했을 때 실시간 측정 PM_{2.5}의 질량 농도가 과소평가되는 경향을 보였지만, 실시간 측정과 여과지 측정 질량 농도의 상관성이 선행연구와 유사한 수준으로 매우 높고 농도 추이가 유사하여 두 방법으로 측정된 PM_{2.5} 질량 농도 자료에 신뢰성이 있다고 판단된다.

3.1.2 화학적 특성 비교

서울과 백령도의 실시간 측정 PM_{2.5}와 여과지 포집 방법으로 측정된 PM_{2.5} 내 화학 조성을 분석한 결과를 그림 2와 3에 나타내었다. 서울과 백령도에서 모두 PM_{2.5}의 주요 구성성분인 OC, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺에 대한 결정계수는 다른 성분에 비해 상대적으로 높게 나타났다. 회귀식 기울기에 따르면 서울에서는 이차 무기 이온(NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺)의 실시간 측정 결과가 여과지 측정 결과보다 과소평가되는 경향이 있었으며, 백령도에서는 실시간 측정값이 과대평가되었다. NO₃⁻, NH₄⁺은 온도, 습도, 채취된 입자의 조성 등의 조건에 따라 휘발 또는 응축됨에 따라 여과지를 사용한 측정의 오차가 발생하는 주요 성분이다 (Kim and

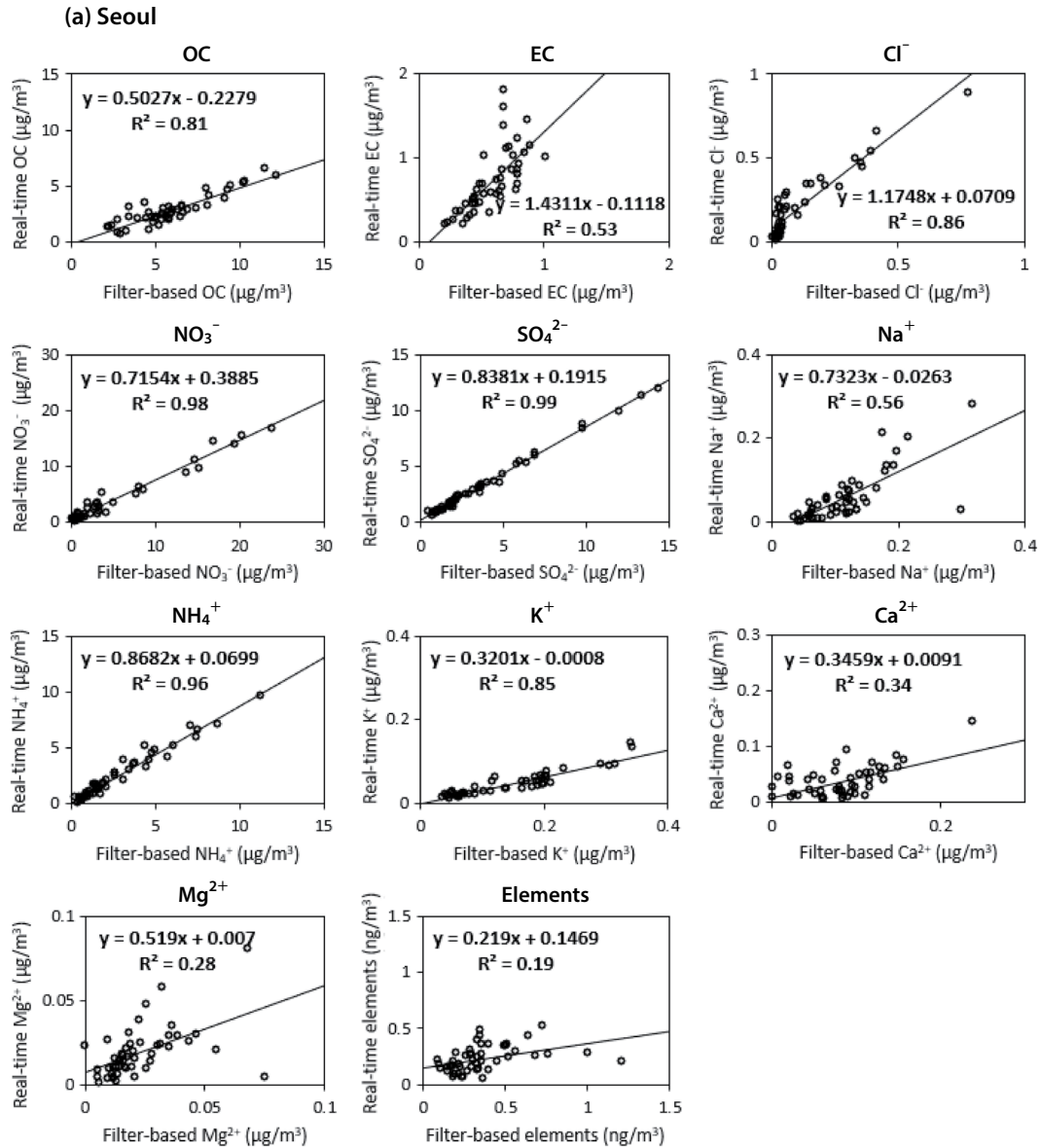


Fig. 3. Correlation between real-time to filter-based $PM_{2.5}$ components concentration ((a) Seoul, (b) Baengnyeong).

Kim, 2007; Yu *et al.*, 2006). 또한, SO_4^{2-} 는 일반적으로 SO_2 기체의 흡착으로 양의 채취 오차를 일으키지만, NH_4^+ 의 풍부도에 따라 음의 오차를 일으킬 수도 있다(Kim and Kim, 2007). 따라서, 서울과 백령도에서 발생한 두 측정값의 경향 차이는 시료 채취와 운반 과정에서의 환경 조건과 입자 조성 등의 차이에서 기인

한 것으로 생각된다. OC에 대한 회귀식의 기울기는 서울과 백령도에서 각각 0.50과 0.49, EC는 1.43과 2.58로 나타나 두 지역 모두 실시간 측정 OC의 농도가 여과지 기반 측정 결과보다 절반가량 과소평가되고, EC는 과대평가된 것을 확인하였다. 실시간 측정법과 필터법으로 측정된 탄소 성분의 농도는 탄소 함

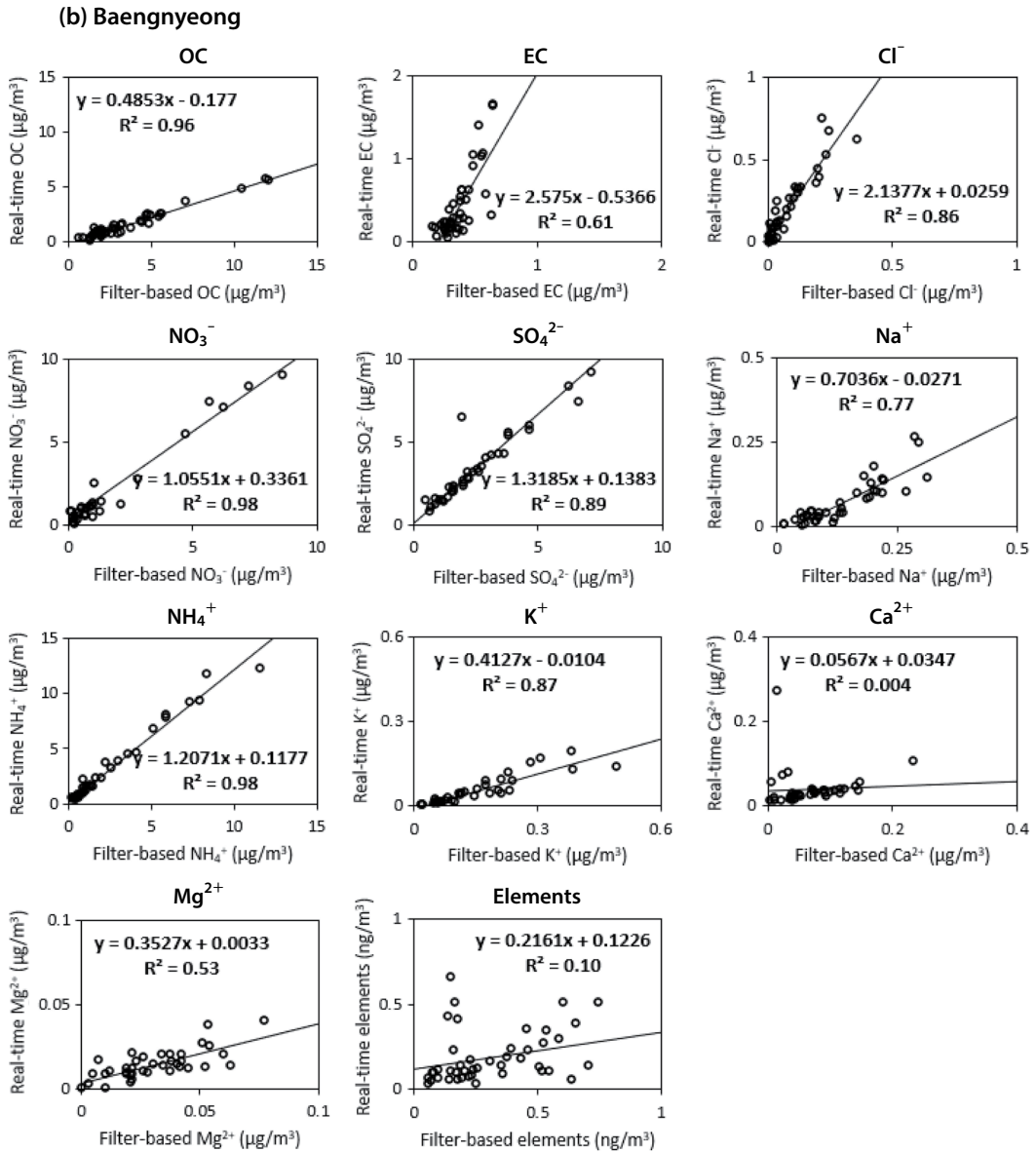


Fig. 3. Continued.

침 디누더 설치 여부, 여과지 통과 공기의 표면 유속, OC-EC의 분할 시간 차이, 온도 프로그램과 체류 시간 차이 등의 요인에 의해 차이가 발생할 수 있다(Yu *et al.*, 2019). 본 연구에서는 필터 상류부에 탄소 함침 디누더를 설치하지 않았으므로 여과지에 반 휘발성 유기화합물이 흡착되었거나, 두 방법의 측정 시간 차

이로 인해 유기물 흡착 정도에도 차이가 발생하여 OC 농도가 실제보다 높게 측정되었을 가능성이 있다. 또한, OC와 EC의 분할 시간 또는 갈색 탄소의 존재가 OC와 EC 입자의 분할에 영향을 주어 두 방법으로 측정된 EC 농도 차이에 영향을 주었을 것으로 생각된다(Yu *et al.*, 2019; Cheng *et al.*, 2011). 서울과 백

령도에서 EC, Ca²⁺, Mg²⁺와 금속 성분들의 여과지 측정 결과와 실시간 측정 결과 간 상관성은 상대적으로 낮았는데, 이는 해당 성분들의 PM_{2.5} 내 화학 조성비가 5% 미만으로 매우 낮은 농도값을 가지기 때문으로 판단된다.

3.2 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 오염 특성 및 발생원 파악

3.2.1 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 질량 농도

서울에서 여과지 시료 채취 기간 동안 평균 PM_{1.0}의 질량 농도는 16.8±10.5 µg/m³ (4.0~52.3 µg/m³), PM_{2.5}는 21.3±13.6 µg/m³ (4.7~67.3 µg/m³)으로 측정되었다. 백령도에서 PM_{1.0}은 12.0±9.7 µg/m³ (1.8~54.2 µg/m³), PM_{2.5}는 16.0±13.3 µg/m³ (2.5~67.0 µg/m³)으로 측정되어 서울보다 낮은 농도 수준을 보였다. 서울과 백령도의 2020년과 2021년 PM_{2.5} 평균 질량 농도는 우리나라 연평균 대기환경기준 (15 µg/m³)을 초과하는 것으로 나타났다. 서울과 백령도에서 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 질량 농도는 여름에 가장 낮고 가을, 겨울에 점점 높아지는 계절적 추이를 보였다(그림 4). PM_{2.5}의 24시간 대기환경기준인 35 µg/m³을 초과하는 고농도 사례는 여름철 시료 채취 기간에는 발생하지 않았으며, 가을(서울: 4일, 백령도: 6일)과 겨울(서울: 16일, 백령도: 5일)에 빈번히 발생하였다.

아시아의 다른 도시 지역과의 농도 수준을 비교했을 때, 시료 채취 기간에 차이가 있어 직접 비교는 제한적일 수 있으나 서울과 백령도의 연평균 농도는 상대적으로 낮은 수준을 보였으며 연간 편차도 작은 경향을 보였다. 중국의 대도시 베이징의 2019년 연평균 PM_{1.0}의 질량 농도는 35.5±18.6 µg/m³, PM_{2.5}는 66.6±60.2 µg/m³이며(Luo *et al.*, 2022), 2016년 가을철 농도는 PM_{1.0}이 78.2 µg/m³, PM_{2.5}는 95.5 µg/m³으로 측정되었다(Zhang *et al.*, 2018). 항구 도시 텐진의 2018년 늦은 봄철 PM_{1.0}의 질량 농도는 32.4±17.4 µg/m³, PM_{2.5}는 53.3±28.9 µg/m³으로(Khan *et al.*, 2021), 중국의 경우 계절별 편차에도 불구하고 서울과 백령도보다 상대적으로 높은 농도 수준을 보였다. 이륜자동차 교통량이 많은 베트남 하노이에서 2015년 11월부터 2016년 6월

까지 측정된 PM_{1.0}의 평균 질량 농도는 30.1±13.9 µg/m³, PM_{2.5}는 44.5±21.0 µg/m³이었다(Hien *et al.*, 2021). 인도 갠지스강 중심 지역의 바라나시에서 2019년부터 2020년까지 측정된 PM_{1.0}은 89.9±44.4 µg/m³, PM_{2.5}는 106.5±67.2 µg/m³으로(Chauhan *et al.*, 2022), 대기 질 관리가 부족한 나라와 비교했을 때 서울의 PM_{1.0}과 PM_{2.5} 농도는 확연히 낮은 경향을 보였다.

전체 시료 채취 기간 중 PM_{1.0}/PM_{2.5}의 질량 비율은 서울에서 평균 80.3±10.0%, 백령도에서 77.7±9.7%로 나타났으며, 계절에 따른 편차는 적었다. PM_{1.0}과 PM_{2.5} 농도의 상관성도 높게 나타나 PM_{1.0}이 PM_{2.5}의 질량 농도를 결정하는 주요 요인임을 알 수 있다. 서울과 백령도의 PM_{1.0}/PM_{2.5} 비율은 베이징의 2019년 평균(53.3%)(Luo *et al.*, 2022), 텐진의 2018년 늦은 봄철 평균(63%)(Khan *et al.*, 2021) 비율보다 높게 나타났다. 또한, 백령도보다 서울의 PM_{1.0}/PM_{2.5} 비율이 다소 높게 나타났는데, 이를 통해 서울의 PM_{2.5}는 연중 1 µm 이하의 입경 영역에 분포하는 연소나 대기 중 화학 반응으로 이차 생성된 먼지의 비중이 꾸준히 높음을 알 수 있다(Cabada *et al.*, 2004; Vallius *et al.*, 2000).

3.2.2 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 주요 화학 조성

서울과 백령도에서 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 주요 화학 조성은 2020년과 2021년에 유사한 연간 추이를 보여 2년 자료의 평균으로 계절적 해석을 시행하였다. 서울과 백령도의 PM_{1.0}과 PM_{2.5}는 주요 화학 조성분과 계절별 변화 추이가 유사하게 나타났으며, OC와 이차 무기 이온(NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺)이 전체 질량의 약 80%로 대부분을 차지하였다(그림 4). 서울의 경우 모든 계절에 PM_{1.0}과 PM_{2.5} 내 OC의 비율이 약 30%로 높았으며, 여름에는 SO₄²⁻의 비율이 OC와 비슷한 수준으로 매우 높았다. 가을과 겨울에는 여름보다 SO₄²⁻ 비율은 점차 감소하고 NO₃⁻가 증가하는 경향을 보였다. 특히 겨울에는 NO₃⁻가 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 구성성분 중 가장 비율이 높았고, 다음으로 OC의 비율이 높았으며, SO₄²⁻의 비율은 다른 계절에 비해 상대적으로 낮았다. 백령도에서도 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 계절별 화학

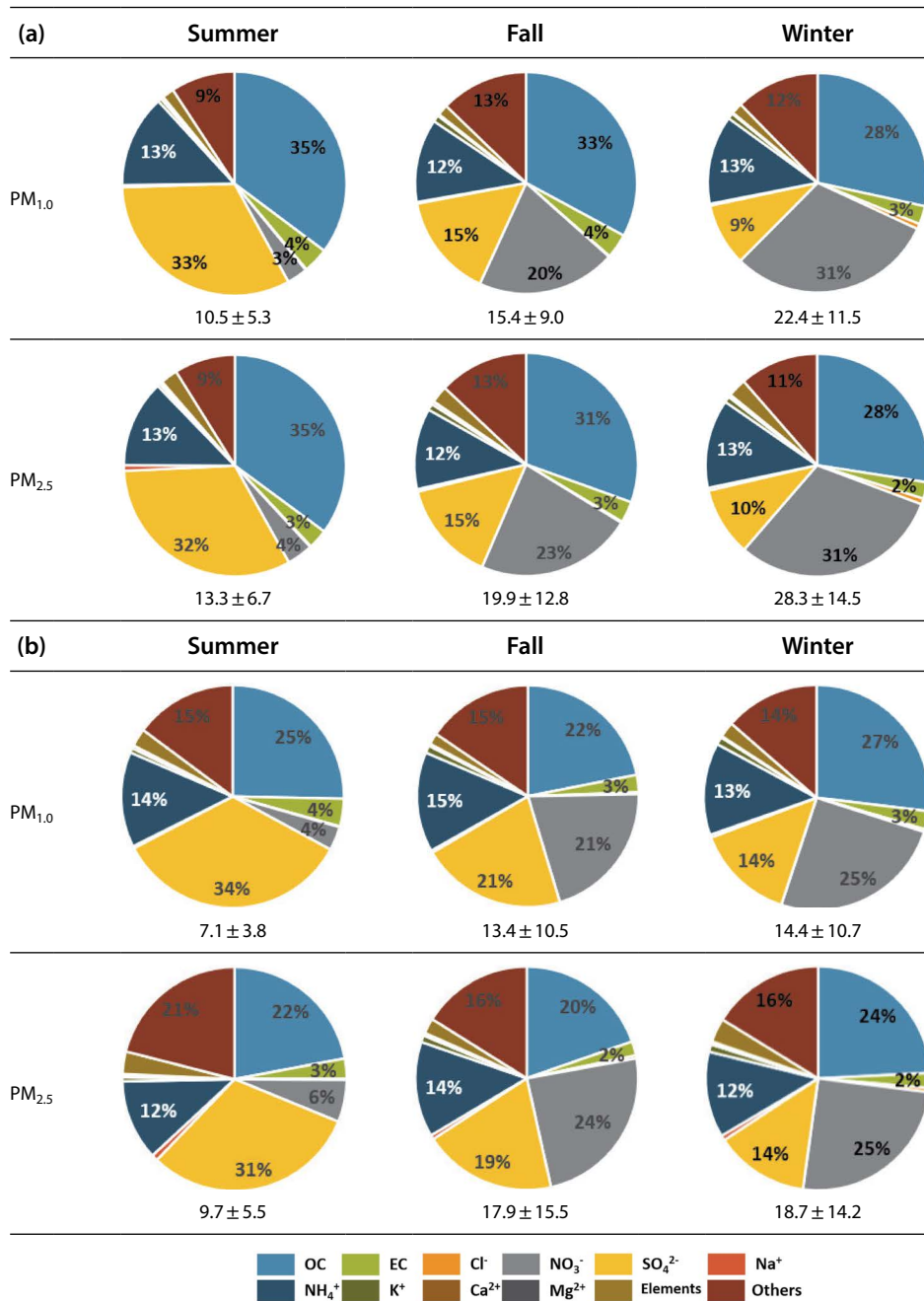


Fig. 4. Seasonal average mass concentration (unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$) and chemical composition of filter-based PM_{1.0} and PM_{2.5} ((a) Seoul, (b) Baengnyeong).

조성이 유사하게 나타났으며, 서울과 마찬가지로 여름에서 겨울로 갈수록 NO₃⁻의 농도 비율은 증가하고,

SO₄²⁻의 농도 비율은 감소하였다. 이와 같은 경향에는 반 휘발성 성분인 NO₃⁻가 여름철 높은 온도의 영향을

받아 휘발한 것이 영향을 주었을 것으로 보인다(Kim and Kim, 2007; Kang and Lee, 2002). 또한, 여름철 높은 온도와 습도 그리고 일사량이 풍부한 조건이 SO_2 의 광화학 반응과 액상 반응을 촉진시켜 여름철 SO_4^{2-} 의 생성에 영향을 주었을 것으로 판단된다(Choi *et al.*, 2016a).

백령도에서는 모든 계절에서 전반적으로 서울보다 NO_3^- 의 농도 비율은 유사하거나 낮게, SO_4^{2-} 는 유사하거나 높게 나타났다. CPF 분석 결과, 서울의 NO_2 와 NO_3^- 는 3 m/s 이하로 낮은 풍속의 북동풍과 남서풍이 불 때 높은 농도값을 보였다(그림 5). 따라서, 도심 지역인 서울은 풍속이 낮을 때 대기 정체로 인해 자동차 등 이동오염원에 의한 지역 내 NO_x 배출의 영향을 크게 받아 NO_3^- 의 비율이 높게 나타난 것으로 보인다. 백령도에서 지역 내 특별한 SO_2 배출원이 없음에도 연간 SO_4^{2-} 의 비율이 높게 나타난 것은 외부 발생원에 의해 배출된 SO_2 가 백령도로 이동하면서 산화되어 SO_4^{2-} 로 존재하였기 때문으로 판단된다(Choi *et al.*, 2016a, b). 이와 같은 결과는 CPF 분석에서도 나타났는데(그림 5), 백령도에서는 풍속이 6 m/s 이상으로 높은 서풍 계열의 바람이 불어올 때 SO_2 와 SO_4^{2-} 의 농도가 높아 서해로부터 장거리 이동의 영향을 받았을 가능성이 있음을 보여준다. SO_2 와 달리 SO_4^{2-} 는 남동풍이 불 때도 높은 농도값을 보여 남동쪽에 위치한 한반도 대륙으로부터 이동의 영향도 함께 받았을 것으로 추정된다.

3.2.3 고농도 사례 시 $\text{PM}_{1.0}$ 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 특성

전체 시료 채취 기간의 $\text{PM}_{1.0}$ 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 하루 평균 질량 농도와 화학 조성을 그림 6에 나타내고, $\text{PM}_{2.5}$ 농도가 대기환경기준 ($35 \mu\text{g}/\text{m}^3$)을 초과하는 날을 고농도 사례로 정의하였다. 서울과 백령도 모두 전체 시료 채취 기간 중 여름에는 고농도 사례가 발생하지 않았으며, 가을과 겨울에 고농도 사례가 발생하였다. 서울의 경우 지역 내 자체적 배출의 영향으로 백령도보다 고농도 사례가 더 자주 발생하였다. 백령도의 고농도 사례는 서울과 유사한 시기에 발생하였으며, 장

거리 유입의 영향이 있는 경우에는 백령도의 고농도 사례가 서울보다 하루 먼저 시작되는 경향을 보였다.

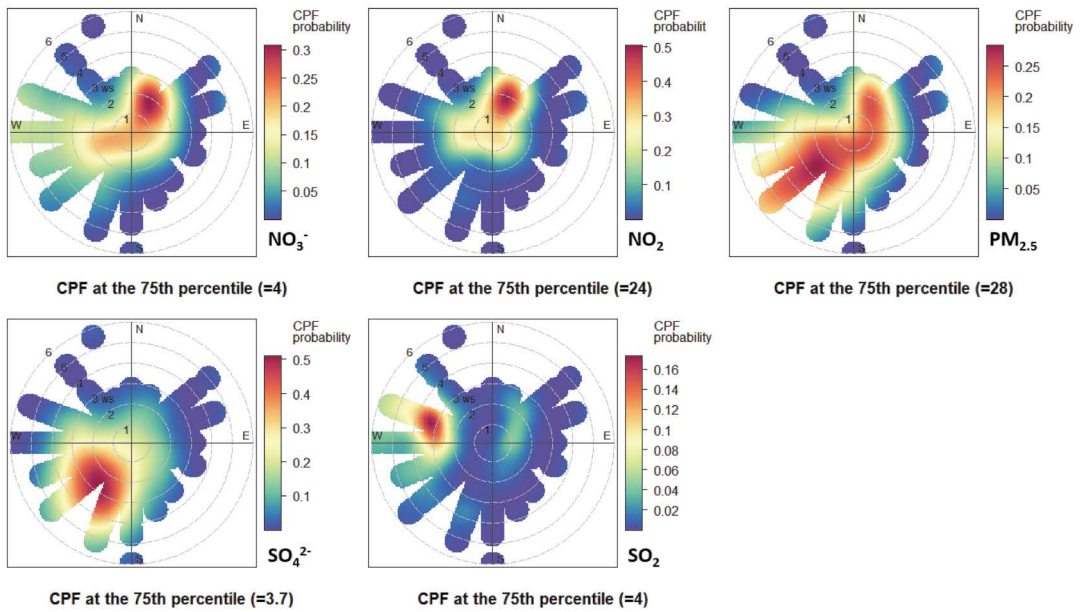
그림 7에 서울과 백령도에서 각각 가을과 겨울에 고농도 사례가 발생한 날(Polluted days)과 고농도 사례가 발생하지 않은 일반적인 날(Normal days)의 화학 성분별 평균 농도 그래프를 나타내었다. 서울의 고농도 사례에는 다른 화학 성분과 비교하였을 때 NO_3^- 비율이 가장 두드러지게 증가했다. 평상시에는 $\text{PM}_{1.0}$ 내 NO_3^- 비율이 15% 정도를 차지했으나, 고농도 사례에는 35%까지 크게 증가하였다. 겨울에 발생한 고농도 사례에는 가을의 고농도 사례와 달리 $\text{PM}_{1.0}$ 영역에서 Cl^- 의 농도도 평상시보다 6배 이상 증가하였는데, 이는 겨울철 난방에 의한 연소가 영향을 준 것으로 판단된다(Kwon *et al.*, 2022). 백령도도 서울과 마찬가지로 NO_3^- 비율이 평상시에는 $\text{PM}_{1.0}$ 내 14% 정도였으나, 고농도 사례에는 35%로 증가하였다. 고농도 사례가 발생한 날에는 서울과 백령도에서 모두 NO_3^- 와 함께 SO_4^{2-} , NH_4^+ 등 대기 중 반응을 통해 생성되는 이차 무기 이온과 연소 등의 인위적 기원이 있다고 알려진 K^+ 와 Cl^- 의 농도가 $\text{PM}_{1.0}$ 영역에서 크게 증가하는 경향을 나타냈으나, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 와 같은 자연 기원 성분은 고농도 사례와 평상시 화학 성분의 농도 차이가 상대적으로 크지 않았다.

3.2.4 기체상 전구물질과 이차 무기 이온 분석

서울과 백령도에서 여과지 시료 채취 기간의 계절별 평균 기체상 전구물질(NO_2 , SO_2) 농도, $\text{PM}_{1.0}$ 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 계절별 평균 NOR 및 SOR과 상대습도를 표 5에 나타내었다. NOR과 SOR은 NO_2 , SO_2 기체가 질산염과 황산염으로 전환되는 정도를 알 수 있는 지표로서, 일반적으로 NOR과 SOR이 각각 0.10과 0.25보다 클수록 대기 중 화학 반응을 통해 입자상 질산염과 황산염이 활발히 이차 생성된 것으로 평가할 수 있다(Jiang *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2016; Colbeck and Harrison, 1984).

서울에서 $\text{PM}_{1.0}$ 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 계절별 평균 NOR은 여

(a) Seoul



(b) Baengnyeong

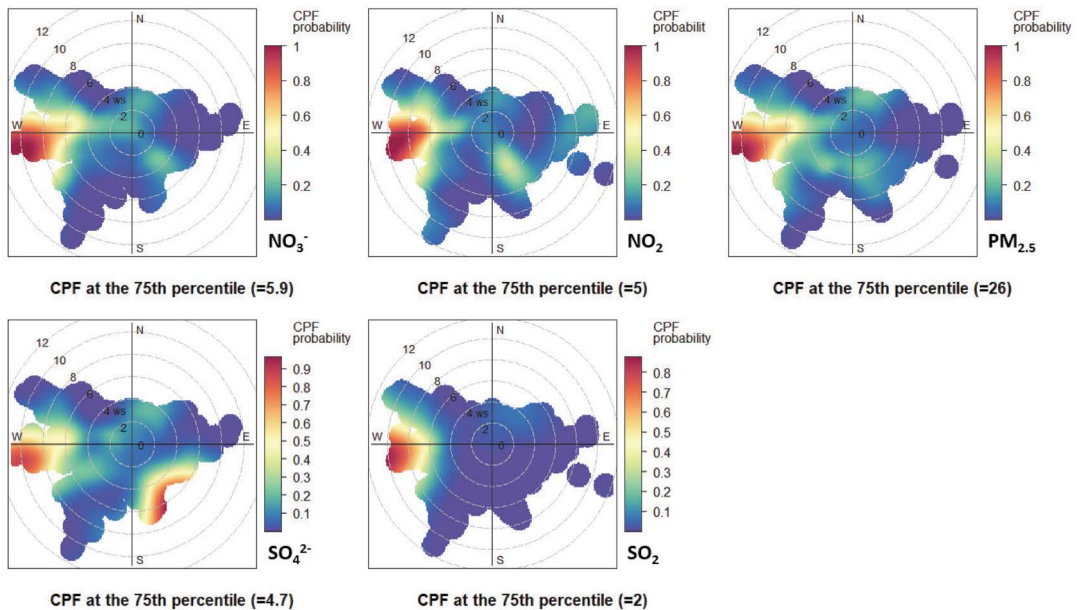


Fig. 5. CPF plots of NO₃⁻, NO₂, SO₄²⁻, SO₂ and PM_{2.5} ((a) Seoul, (b) Baengnyeong).

름 (PM_{1.0}: 0.02, PM_{2.5}: 0.03), 가을 (PM_{1.0}: 0.08, PM_{2.5}: 0.10), 겨울 (PM_{1.0}: 0.15, PM_{2.5}: 0.18)로 갈수록 점점 증

가하는 추이를 보였으며, 겨울철에 PM_{1.0}과 PM_{2.5} 영역에서 모두 NOR이 0.10보다 크게 나타나 NO₂의 활

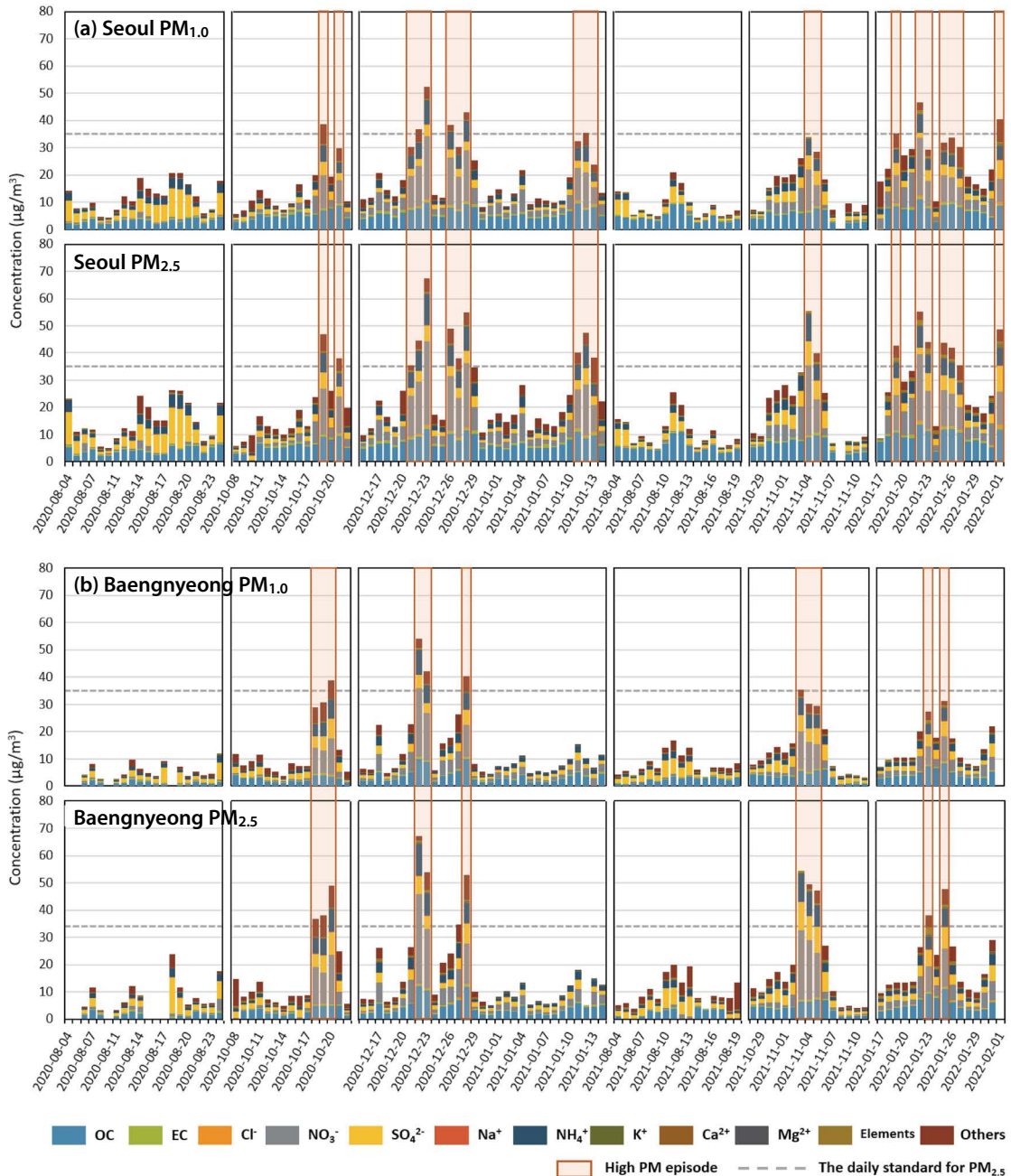


Fig. 6. Daily mass concentration and chemical composition of PM_{1.0} and PM_{2.5} during sampling period ((a) Seoul, (b) Baengnyeong).

발한 산화 반응을 통해 NO₃⁻가 생성되었음을 알 수 있다. 백령도의 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 NOR도 여름

(PM_{1.0}: 0.08, PM_{2.5}: 0.16), 가을(PM_{1.0}: 0.20, PM_{2.5}: 0.26), 겨울(PM_{1.0}: 0.29, PM_{2.5}: 0.34)로 갈수록 증가하였으며, 서

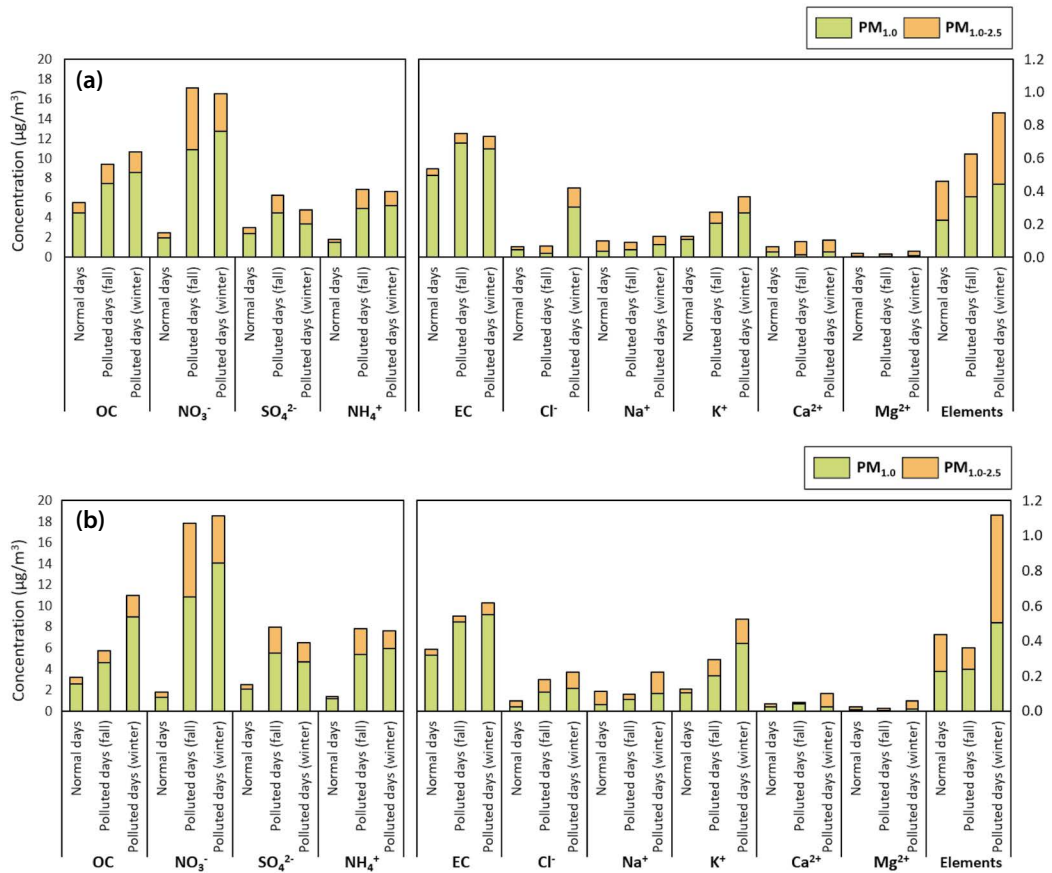


Fig. 7. Concentration of each chemical component during normal days and polluted days in fall and winter ((a) Seoul, (b) Baengnyeong).

올보다 연중 2배 높은 수치를 보였다. 백령도가 서울보다 지역 내 배출에 의한 NO₂의 농도는 낮고, 산화된 NO₃⁻가 서쪽으로부터의 장거리 이동으로 유입되기 때문에 NOR 값이 크게 계산된 것으로 추정된다 (Yu *et al.*, 2018) (그림 5). 서울은 도심 지역으로서 NO₃⁻의 장거리 이동 외에도 겨울철 난방 에너지 사용 증가와 이동오염원 등 지역 내 인위적으로 직접 배출되는 NO_x가 크게 증가하면서 낮은 풍속으로 인한 대기 정체 조건에서 산화가 활발히 진행되어 NO₃⁻ 고농도 사례에 영향을 미쳤을 것으로 보인다(그림 5).

서울에서 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 계절별 평균 SOR은 여름(PM_{1.0}: 0.40 ± 0.20, PM_{2.5}: 0.43 ± 0.22), 가을(PM_{1.0}:

0.30 ± 0.14, PM_{2.5}: 0.34 ± 0.16), 겨울(PM_{1.0}: 0.24 ± 0.10, PM_{2.5}: 0.29 ± 0.13)로 갈수록 일관적으로 감소하는 추이를 보였다. 백령도에서도 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 SOR이 가을(PM_{1.0}: 0.55 ± 0.14, PM_{2.5}: 0.57 ± 0.16)보다 겨울(PM_{1.0}: 0.37 ± 0.10, PM_{2.5}: 0.41 ± 0.11)에 낮게 나타났다. 백령도의 여름철 SOR 결과는 여름철 시료 채취 기간에 에어코리아에서 제공된 SO₂ 농도 자료의 수가 적어 제외하였다. SO₂의 평균 농도는 서울보다 백령도에서 낮았으며, 여름에서 겨울로 갈수록 증가하는 경향이 있었으나, 두 지역에서 모두 계절별 편차가 크지 않고 비교적 낮은 농도 수준을 유지했다. 겨울철 서울 PM_{1.0}을 제외하고 두 지역에서 모든 계절

Table 5. Seasonal average NOR and SOR, concentration of gaseous precursors (NO₂, SO₂ (unit: ppbv)) and relative humidity (unit: %) during sampling period.

| | | Seoul | | Baengnyeong | |
|--------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | PM _{1.0} | PM _{2.5} | PM _{1.0} | PM _{2.5} |
| Summer | NOR | 0.02±0.03 | 0.03±0.04 | 0.08±0.08 | 0.16±0.16 |
| | SOR | 0.40±0.20 | 0.43±0.22 | – | – |
| | NO ₂ | | 9.8±2.7 | | 2.2±1.1 |
| | SO ₂ | | 2.6±0.4 | | 1.3±0.3 |
| | RH | | 76.3±11.1 | | 91.7±9.1 |
| Fall | NOR | 0.08±0.07 | 0.10±0.09 | 0.20±0.17 | 0.26±0.20 |
| | SOR | 0.30±0.14 | 0.34±0.16 | 0.55±0.14 | 0.57±0.16 |
| | NO ₂ | | 20.8±8.5 | | 4.3±3.1 |
| | SO ₂ | | 3.1±0.2 | | 1.4±0.5 |
| | RH | | 65.0±10.2 | | 67.3±14.9 |
| Winter | NOR | 0.15±0.07 | 0.18±0.09 | 0.29±0.12 | 0.34±0.14 |
| | SOR | 0.24±0.10 | 0.29±0.13 | 0.37±0.10 | 0.41±0.11 |
| | NO ₂ | | 24.5±9.4 | | 5.0±2.9 |
| | SO ₂ | | 4.1±0.3 | | 2.2±0.7 |
| | RH | | 57.3±11.0 | | 61.8±12.5 |

의 SOR은 0.25보다 상당히 높았으며, 특히 백령도의 SOR 값이 서울보다 높은 경향을 보였다. 따라서 서울과 백령도에서 PM_{1.0}과 PM_{2.5} 내 황 화합물은 주로 SO₄²⁻와 같은 이차 생성 물질로 존재하며, 장거리 이동의 영향으로 서울보다는 백령도에서 SO₄²⁻가 대기 중에 오래 체류하였을 가능성이 있음을 알 수 있다.

3.2.5 배출원별 기여도 분석

서울과 백령도에서 여과지에 포집한 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 발생원을 파악하기 위해 2종의 탄소 성분(OC, EC), 8종의 이온 성분(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), 10종의 금속 성분(As, Cd, Cr, Cu, Zn, Mn, Ni, Fe, Pb, Al)에 대해 PMF 모델 분석을 시행하고 그 결과를 그림 8에 나타내었다. 서울에서는 PM_{1.0}과 PM_{2.5}가 동일 오염원 10개로 분류되었고, 배출원별 기여도 또한 비교적 유사하게 나타났다. 이차 질산염과 이차 황산염이 PM_{1.0}과 PM_{2.5}에서 50% 이상 기여하였으며, 자동차, 난방 연소 및 소각, 석탄 연소 및 생물성 연소가 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 공통적인 주요 오염원으로 분류되었다. 일반적으로 Pb, As를 지표 성분으로

갖는 석탄 연소(Park *et al.*, 2022; Belis *et al.*, 2013)와 K⁺을 지표 성분으로 갖는 생물성 연소(Khan *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2010), Mn, Cu, Fe, Cr을 지표 성분으로 갖는 산업 배출(Hwang *et al.*, 2020; Belis *et al.*, 2013) 등 인위적 요인에서 기원한 오염원은 PM_{2.5}보다 PM_{1.0}에서 더 높은 기여도를 보였지만, Al이 주요 지표 성분인 토양 오염원(Huang *et al.*, 2017; Tao *et al.*, 2014)은 PM_{1.0}보다는 PM_{2.5} 질량 농도에 기여하는 정도가 크게 나타나 자연 기원 입자가 인위적으로 기원한 입자에 비해 PM_{1.0}보다는 PM_{1.0-2.5}의 영역에 주로 분포함을 보였다(그림 9).

백령도에서는 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 오염원이 각각 8개와 9개로 분류되었으며, 오염원의 종류는 동일하나 PM_{2.5}에서 산업 오염원이 2개로 나누어진 결과를 보였다. 서울과 마찬가지로 PM_{1.0}과 PM_{2.5} 모두 대기 중에서 이차 생성되는 이차 질산염, 이차 황산염이 포함된 오염원의 비율이 약 50%가량을 차지하며 높은 기여도를 보였다. 이어 자동차 배출의 영향이 함께 분류된 자동차 및 해염, 자동차 및 도로 먼지 오염원이 다음으로 높은 기여도를 보였다. 서울과 유사하게 토양

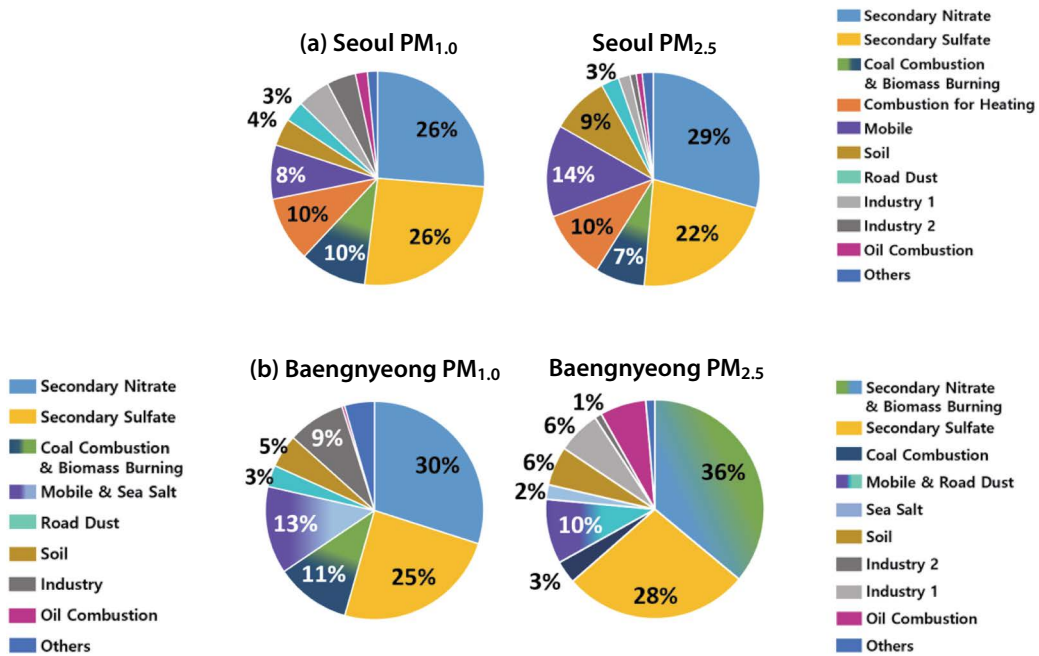


Fig. 8. PMF model result for PM_{1.0} and PM_{2.5} ((a) Seoul, (b) Baengnyeong).

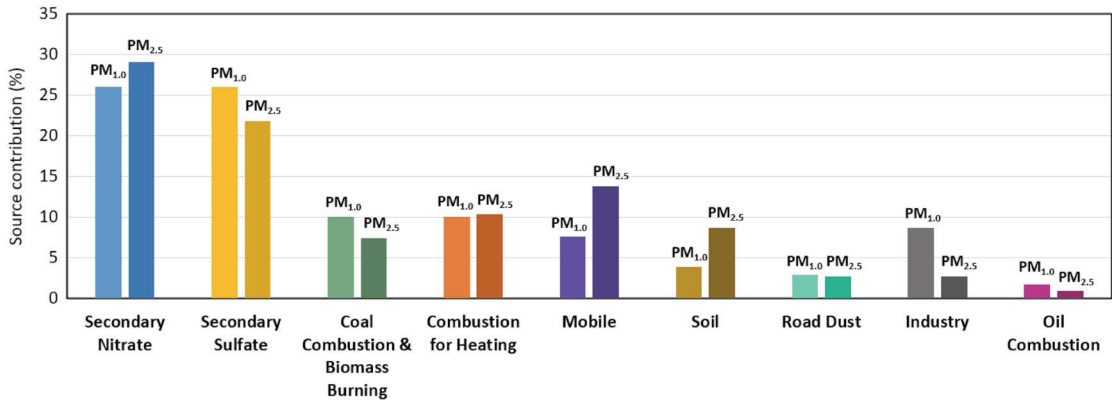


Fig. 9. Source contribution to PM_{1.0} and PM_{2.5} mass concentration in Seoul.

오염원은 자연적 발생원으로부터의 직접 배출의 영향을 받아 PM_{2.5}에서 더 높은 비율을 차지하였으나, 산업 관련 오염원은 PM_{2.5}보다는 PM_{1.0}에 더 크게 기여하는 것으로 분석되었다. 백령도에서는 서울과 달리 난방 연소 및 소각, 석탄 연소에 의한 오염원이 분류되지 않았지만, 해염에 의한 오염원이 분류되었다.

결론적으로, 서울과 백령도에서 모두 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 발생원이 유사하게 분류되었으며, 발생원의 종류에 따라 PM_{1.0}과 PM_{2.5} 질량 농도에 대한 기여도는 다르게 나타났다. 일반적으로 금속 성분을 지표 성분으로 갖는 석탄 연소나 산업 등 인위적 오염원으로부터 기원한 요인은 PM_{2.5}보다 PM_{1.0}에 더 높은 기여도를 보

였으며, 토양 입자 등 자연에서 기원한 요인은 $PM_{2.5}$ 에 더 높은 기여도를 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 현재 규제하고 있는 물질인 $PM_{2.5}$ 보다 입경 범위가 작아 인체와 환경에 더 유해하다고 알려진 $PM_{1.0}$ 의 계절별 화학 조성과 배출원 특성을 $PM_{2.5}$ 와 직접적으로 비교하여 제시하였다. 도심 지역을 대표하는 서울과 배경 지역을 대표하는 백령도에서 2020년 8월부터 2022년 2월까지 계절별로 $PM_{1.0}$ 과 $PM_{2.5}$ 의 여과지 시료를 동시에 채취하여 선행연구보다 장기적인 분석을 기반으로 $PM_{1.0}$ 의 일반적인 오염 특성을 파악하였다.

여과지 포집 방법으로 측정된 $PM_{2.5}$ 의 질량 농도 및 화학 조성 자료는 에어코리아 및 국립환경과학원에서 제공하는 실시간 자료와 상관성 분석을 통해 신뢰성을 평가하였다. 서울과 백령도에서 모두 $PM_{2.5}$ 의 질량 농도는 실시간 측정 농도가 여과지 측정의 약 90~95% 농도 수준으로 다소 과소평가된 것을 확인하였다. 그러나 두 지역 모두 실시간 측정 자료와 여과지 측정 자료의 상관성이 높고(서울: $R^2=0.97$, 백령도: $R^2=0.93$), 농도 추이가 유사하였다. 두 지역에서 모두 $PM_{2.5}$ 의 주요 구성성분인 OC, NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 에 대한 실시간 측정과 여과지 측정 방법 사이의 결정계수는 상대적으로 높게 나타났다. EC, Ca^{2+} , Mg^{2+} 와 금속 성분들의 경우 두 측정 방법 사이의 상관성이 낮았으나, 이 성분들은 $PM_{2.5}$ 내 비율이 5% 미만으로 낮게 측정되었다. 따라서, $PM_{2.5}$ 질량 농도와 주요 구성성분의 실시간 측정 자료와 여과지 측정 자료 모두 신뢰성이 있다고 판단된다.

서울과 백령도에서 여과지로 포집한 $PM_{1.0}$ 은 $PM_{2.5}$ 질량 농도 대부분을 차지하며, $PM_{2.5}$ 와 계절별 화학 조성이 유사하게 나타났다. $PM_{1.0}/PM_{2.5}$ 의 질량 비율은 서울에서 평균 $80.3 \pm 10.0\%$, 백령도에서 $77.7 \pm 9.7\%$ 로 나타났으며, 계절별 편차도 적었다. 백령도는

지역 내 배출이 적은 배경 지역임에도 서울과 유사한 비율을 보였다. $PM_{1.0}$ 과 $PM_{2.5}$ 의 화학 조성은 지역에 따른 차이를 보였다. 서울의 경우 여름에는 $PM_{1.0}$ 과 $PM_{2.5}$ 내 OC와 SO_4^{2-} 의 비율이 모두 30% 이상으로 높았으며, 겨울로 갈수록 SO_4^{2-} 의 비율은 감소하고 NO_3^- 의 비율이 증가하는 일관된 경향을 보였다. 백령도는 서울과 유사한 계절별 화학 조성을 보였으나, 서울보다 연중 SO_4^{2-} 의 비율은 상대적으로 높고 OC와 NO_3^- 의 비율은 유사하거나 낮게 나타났다. CPF 분석 결과와 기체상 전구물질(NO_2 , SO_2)의 농도를 통해 계산한 NOR과 SOR 분석 결과에서도 보여주듯이, 이와 같은 결과는 지역 내 오염물질 배출량이 적고, 장거리 이동의 영향을 크게 받는 배경 지역의 특성을 나타내는 것으로 보인다.

일반적으로 $PM_{1.0}$ 의 연간 화학 조성은 $PM_{2.5}$ 와 유사한 경향을 보였으나, 배출 특성적 관점에서 $PM_{1.0}$ 이 $PM_{2.5}$ 보다 연소나 대기 중 화학 반응으로 이차 생성되는 성분의 특성을 잘 반영하는 것으로 나타났다. 서울과 백령도에서 공통적으로 고농도 사례 시 $PM_{1.0}$ 의 화학 성분 중 이차 무기 이온(NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+)과 연소 과정에서 배출되는 K^+ 와 Cl^- 의 농도가 증가하는 경향을 나타냈다. 반면, 자연에서 기원하는 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 은 정상시와 고농도 사례의 농도 차이가 크지 않았다. $PM_{1.0}$ 과 $PM_{2.5}$ 의 배출원별 기여도를 분석한 결과, 석탄 연소나 산업 등 인위적 오염원에서 기원한 성분은 $PM_{2.5}$ 보다는 $PM_{1.0}$ 에 기여도가 크고, 토양 등 자연적 오염원에서 기원한 성분은 $PM_{1.0}$ 보다 $PM_{2.5}$ 에 더 크게 기여하였다.

본 연구에서 제시한 서울과 백령도의 실시간 측정 자료와 여과지 포집 자료 간의 상관관계에 관한 정보는 향후 두 자료의 정확도 및 신뢰성 평가와 관련하여 기초 자료로 활용될 것으로 생각된다. 또한, $PM_{1.0}$ 의 질량 농도, 화학 조성과 배출원 특성을 현재 규제 대상 물질인 $PM_{2.5}$ 와 비교하여 이해하고, 지역별 맞춤형 관리 방안을 마련하는 데 기초 자료를 제공할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원 과제 (NIER-2022-03-00-008, NIER-2021-04-02-063)의 지원으로 수행하였습니다.

References

- 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. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.009>
- Cabada, J.C., Pandis, S.N., Subramanian, R., Robinson, A.L., Polidori, A., Turpin, B. (2004) Estimating the secondary organic aerosol contribution to PM_{2.5} using the EC tracer method, *Aerosol Science and Technology*, 38(5), 140-155. <https://doi.org/10.1080/02786820390229084>
- Chauhan, P.K., Kumar, A., Pratap, V., Singh, A.K. (2022) Seasonal characteristics of PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀ over Varanasi during 2019-2020, *Frontiers in Sustainable Cities*, 4. <https://doi.org/10.3389/frsc.2022.909351>
- Cheng, Y., Zheng, M., He, K.B., Chen, Y., Yan, B., Russell, A.G., Shi, W., Jiao, Z., Sheng, G., Fu, J., Edgerton, E.S. (2011) Comparison of two thermal-optical methods for the determination of organic carbon and elemental carbon: Results from the southeastern United States, *Atmospheric Environment*, 45(11), 1913-1918. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.01.036>
- Choi, J.S., Kim, J.H., Lee, T.H., Choi, Y.J., Park, T.H., Oh, J., Park, I.S., Ahn, J.Y., Jeon, H.E., Koo, Y.S., Kim, S.D., Hong, Y.D., Hong, J.H. (2016a) A study on chemical characteristics of aerosol composition at west inflow regions in the Korean Peninsula I. Characteristics of PM concentration and chemical components, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(5), 469-484, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2016.32.5.469>
- Choi, J.S., Kim, J.H., Lee, T.H., Choi, Y.J., Park, T.H., Ahn, J.Y., Park, J.S., Kim, H.J., Koo, Y.S., Kim, S.D., Hong, Y.D., Hong, J.H. (2016b) A study on chemical characteristics of aerosol composition at west inflow regions in the Korean peninsula II. Characteristics of inorganic aerosol acidity and organic aerosol oxidation, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(5), 485-500, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2016.32.5.485>
- Chung, A., Chang, D.P., Kleeman, M.J., Perry, K.D., Cahill, T.A., Dutcher, D., McDougall, E., Stroud, K. (2001) Comparison of real-time instruments used to monitor airborne particulate matter, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 51(1), 109-120. <https://doi.org/10.1080/10473289.2001.10464254>
- Colbeck, I., Harrison, R.M. (1984) Ozone - secondary aerosol - visibility relationships in North-West England, *Science of The Total Environment*, 34(1-2), 87-100. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(84\)90043-3](https://doi.org/10.1016/0048-9697(84)90043-3)
- Esworthy, R. (2015) Air quality: EPA's 2013 changes to the particulate matter (PM) standard, Congressional Research Service. <https://crsreports.congress.gov/product/pdf/R/R42934> (accessed on Apr. 28, 2023).
- Ham, J.Y., Lee, H.J., Cha, J.W., Ryou, S.B. (2017) Potential source of PM₁₀, PM_{2.5}, and OC and EC in Seoul during spring 2016, *Atmosphere*, 27(1), 41-54, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.14191/Atmos.2017.27.1.041>
- Heo, J.B., Hopke, P.K., Yi, S.M. (2009) Source apportionment of PM_{2.5} in Seoul, Korea, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(14), 4957-4971. <https://doi.org/10.5194/acp-9-4957-2009>
- Hien, P.D., Bac, V.T., Thinh, N.T.H., Anh, H.L., Thang, D.D. (2021) A comparison study of chemical compositions and sources of PM_{1.0} and PM_{2.5} in Hanoi, *Aerosol and Air Quality Research*, 21(10), 210056. <https://doi.org/10.4209/aaqr.210056>
- Huang, X., Liu, Z., Liu, J., Hu, B., Wen, T., Tang, G., Zhang, J., Wu, F., Ji, D., Wang, L., Wang, Y. (2017) Chemical characterization and source identification of PM_{2.5} at multiple sites in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(21), 12941-12962. <https://doi.org/10.5194/acp-17-12941-2017>
- Hwang, I.J., Yi, S.M., Park, J.S. (2020) Estimation of source apportionment for filter-based PM_{2.5} data using the EPA-PMF Model at air pollution monitoring supersites, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 36(5), 620-632, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2020.36.5.620>
- Jiang, F., Liu, F., Lin, Q., Fu, Y., Yang, Y., Peng, L., Lian, X., Zhang, G., Bi, X., Wang, X., Sheng, G. (2019) Characteristics and formation mechanisms of sulfate and nitrate in size-segregated atmospheric particles from urban Guangzhou, China, *Aerosol and Air Quality Research*, 19(6), 1284-1293. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.07>

0251

- Jung, C.H., Park, J.H., Hwang, S.M. (2010) Analysis of measurement error for PM-2.5 mass concentration by inter-comparison study, *Journal of Environmental Impact Assessment*, 19(4), 431-441, (in Korean with English abstract).
- Kang, B.W., Lee, H.S. (2002) A study on the volatilization of particulate nitrate (NO_3^-) during fine particle ($\text{PM}_{2.5}$) measurement, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 18(4), 297-303, (in Korean with English abstract).
- Khan, J.Z., Sun, L., Tian, Y., Shi, G., Feng, Y. (2021) Chemical characterization and source apportionment of PM_1 and $\text{PM}_{2.5}$ in Tianjin, China: Impacts of biomass burning and primary biogenic sources, *Journal of Environmental Sciences*, 99, 196-209. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.06.027>
- Kim, J.Y., Kim, Y.P. (2007) Quantification of sampling artifacts in $\text{PM}_{2.5}$ inorganic ion species using teflon filter, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 23(1), 74-83, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2007.23.1.074>
- Kim, Y.J., Kim, H.J., Kang, H.U., de Foy, B., Zhang, Q. (2022) Impacts of secondary aerosol formation and long range transport on severe haze during the winter of 2017 in the Seoul metropolitan area, *Science of The Total Environment*, 804, 149984. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149984>
- Kwon, S.J., Lim, H.B., Shin, H.J., Lee, S.J., Choi, S.D., Lee, J.Y. (2022) Seasonal variation of chemical compositions in $\text{PM}_{1.0}$ in the atmosphere of Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 38(6), 852-868, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/kosae.2022.38.6.852>
- Li, T., Yuan, C., Huang, H., Lee, C., Wu, S., Tong, C. (2016) Inter-comparison of seasonal variation, chemical characteristics, and source identification of atmospheric fine particles on both sides of the Taiwan Strait, *Scientific Reports*, 6(1), 1-16. <https://doi.org/10.1038/srep22956>
- Luo, L., Bai, X., Liu, S., Wu, B., Liu, W., Lv, Y., Guo, Z., Lin, S., Zhao, S., Hao, Y., Hao, J., Zhang, K., Zheng, A., Tian, H. (2022) Fine particulate matter ($\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{1.0}$) in Beijing, China: Variations and chemical compositions as well as sources, *Journal of Environmental Sciences*, 121, 187-198. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.12.014>
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2021) Establishment of guidelines for the PMF modeling and applications. <https://ecolibrary.me.go.kr/nier/#/search/detail/5710011> (accessed on Apr. 28, 2023).
- Norris, G., Duvall, R., Brown, S., Bai, S. (2014) EPA positive matrix factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide, U.S. Environmental Protection Agency. https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-02/documents/pmf_5.0_user_guide.pdf (accessed on Apr. 28, 2023).
- Paatero, P., Tapper, U. (1994) Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5(2), 111-126. <https://doi.org/10.1002/env.3170050203>
- Park, J.E., Kim, H.W., Kim, Y.K., Heo, J.B., Kim, S.W., Jeon, K.H., Yi, S.M., Hopke, P.K. (2022) Source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ in Seoul, South Korea and Beijing, China using dispersion normalized PMF, *Science of The Total Environment*, 833, 155056. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155056>
- Park, T.H., Ban, J.H., Kang, S.K., Ghim, Y.S., Shin, H.J., Park, J.S., Park, S.M., Moon, K.J., Lim, Y.J., Lee, M.D., Lee, S.B., Kim, J.S., Kim, S.T., Bae, C.H., Bae, Y.H., Lee, T.H. (2018) Chemical Characteristics of PM_1 using Aerosol Mass Spectrometer at Baengnyeong Island and Seoul Metropolitan Area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(3), 430-446, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.3.430>
- Prakash, J., Singhai, A., Habib, G., Raman, R.S., Gupta, T. (2017) Chemical characterization of $\text{PM}_{1.0}$ aerosol in Delhi and source apportionment using positive matrix factorization, *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 445-462. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7708-8>
- Rajput, P., Mandaria, A., Kachawa, L., Singh, D.K., Singh, A.K., Gupta, T. (2016) Chemical characterisation and source apportionment of PM_1 during massive loading at an urban location in Indo-Gangetic Plain: impact of local sources and long-range transport, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 68(1), 30659. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v68.30659>
- Schwab, J.J., Felton, H.D., Rattigan, O.V., Demerjian, K.L. (2006) New York state urban and rural measurements of continuous $\text{PM}_{2.5}$ mass by FDMS, TEOM, and BAM, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(4), 372-383. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464523>
- Shin, H.J., Park, S.M., Park, J.S., Song, I.H., Hong, Y.D., Han, J.S. (2014) Comparison and assessment of two different types of real time atmospheric water soluble ion analyzers, *Journal of Korean Society for Environmental Analysis*, 17(2), 104-111, (in Korean with English abstract).

- Song, I.H., Park, J.S., Park, S.M., Kim, D.G., Kim, Y.W., Shin, H.J. (2021) Seasonal characteristics of PM₁ in Seoul, Korea, measured using HR-ToF-Aerosol Mass Spectrometer in 2018, *Atmospheric Environment*, 266, 118717. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118717>
- Tao, J., Gao, J., Zhang, L., Zhang, R., Che, H., Zhang, Z., Lin, Z., Jing, J., Cao, J., Hsu, S.C. (2014) PM_{2.5} pollution in a megacity of southwest China: source apportionment and implication, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(16), 8679-8699. <https://doi.org/10.5194/acp-14-8679-2014>
- US Environmental Protection Agency (US EPA) (1999) Chemical species analysis of filter-collected suspended particulate matter (SPM). <https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-11/documents/overvw3.pdf> (accessed on Apr. 28. 2023).
- US Environmental Protection Agency (US EPA) (2019) Integrated science assessment (ISA) for particulate matter. <https://cfpub.epa.gov/ncea/isa/recordisplay.cfm?deid=347534> (accessed on Apr. 28. 2023).
- Vallius, M.J., Ruuskanen, J., Mirme, A., Pekkanen, J. (2000) Concentrations and estimated soot content of PM₁, PM_{2.5}, and PM₁₀ in a subarctic urban atmosphere, *Environmental Science & Technology*, 34(10), 1919-1925. <https://doi.org/10.1021/es990603e>
- World Health Organization (WHO) (2021) WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide: executive summary. <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/345329/9789240034228-eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (accessed on May. 1. 2023).
- Yu, G.H., Park, S.S., Jung, S.A., Jo, M.R., Lim, Y.J., Lee, S.I. (2019) A comparison of carbonaceous components between semi-continuous and filter-based measurements using thermal-optical transmittance method, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 35(3), 395-403, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2019.35.3.395>
- Yu, G.H., Park, S.S., Park, J.S., Park, S.M., Song, I.H., Oh, J., Shin, H.J., Lee, M.D., Lim, H.B., Kim, H.W., Choi, J.Y. (2018) Pollution characteristics of PM_{2.5} observed during winter and summer in Baengryeongdo and Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(1), 38-55, (in Korean with English abstract). <https://doi.org/10.5572/KOSAE.2018.34.1.038>
- Yu, X.Y., Lee, T., Ayres, B., Kreidenweis, S.M., Malm, W., Collett Jr, J.L. (2006) Loss of fine particle ammonium from denuded nylon filters, *Atmospheric Environment*, 40(25), 4797-4807. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.061>
- Zhang, X., Hecobian, A., Zheng, M., Frank, N.H., Weber, R.J. (2010) Biomass burning impact on PM_{2.5} over the southeastern US during 2007: integrating chemically speciated FRM filter measurements, MODIS fire counts and PMF analysis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(14), 6839-6853. <https://doi.org/10.5194/acp-10-6839-2010>
- Zhang, Y., Lang, J., Cheng, S., Li, S., Zhou, Y., Chen, D., Zhang, H., Wang, H. (2018) Chemical composition and sources of PM₁ and PM_{2.5} in Beijing in autumn, *Science of The Total Environment*, 630, 72-82. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.151>

Authors Information

- 오승미 (이화여자대학교 환경공학과 석사과정)
(5sm@ewhain.net)
- 김주영 (이화여자대학교 환경공학과 석사과정)
(qmsdud@naver.com)
- 원수란 (이화여자대학교 환경공학과 연구교수)
(srwon@ewha.ac.kr)
- 권수진 (서울대학교 보건대학원 환경보건학과 박사과정)
(sjkwon826@snu.ac.kr)
- 이상진 (울산과학기술원 도시환경공학과 박사과정)
(lsjin1347@unist.ac.kr)
- 최성득 (울산과학기술원 도시환경공학과 교수)
(sdchoi@unist.ac.kr)
- 이지이 (이화여자대학교 환경공학과 교수)
(yjii@ewha.ac.kr)
- 신혜정 (국립환경과학원 대기환경연구과 연구관)
(shjoung@korea.kr)

Supplementary Materials

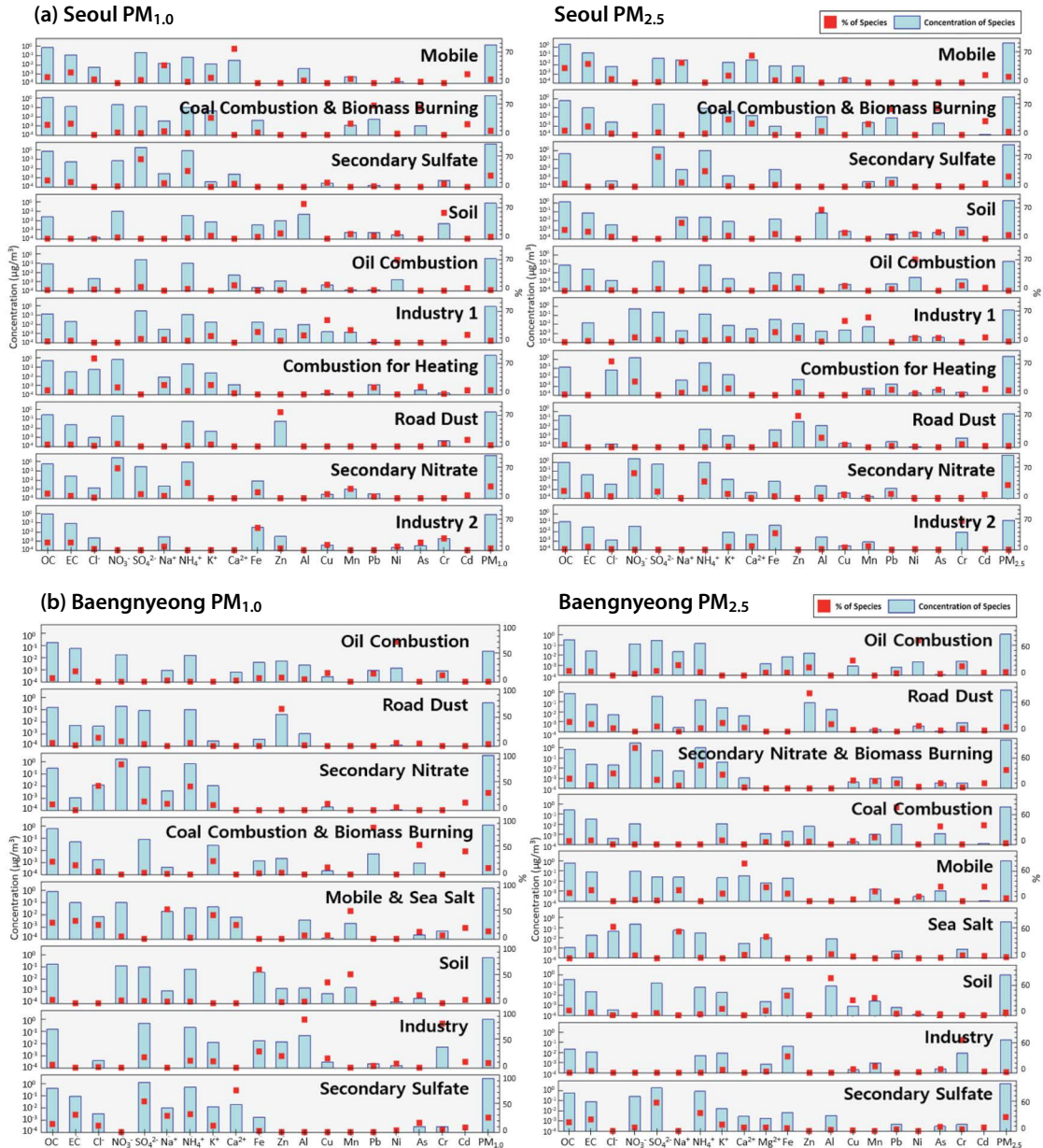


Fig. S1. Source profile of each factors of PM_{1.0} and PM_{2.5} by PMF model ((a) Seoul, (b) Baengnyeong).