

지역별 $PM_{1.0}$, $PM_{2.5}$ 상세분석 결과를 활용한 미세먼지
특성 및 생성원인 규명(Ⅰ)

The Study of source and evolution characteristics of submicron aerosols
based on $PM_{1.0}$ and $PM_{2.5}$ analysis by NIER atmospheric research center

아주대학교 산학협력단
충남연구원
한국환경과학연구소

국립환경과학원

요 약 문

I. 연구개요

연구과제명	국문	지역별 PM _{1.0} , PM _{2.5} 상세분석 결과를 활용한 미세먼지 특성 및 생성원인 규명(I)		
	영문	The study of source and evolution characteristics of submicron aerosols based on PM _{1.0} and PM _{2.5} analysis by NIER atmospheric research center(I)		
연구기관 (주관)	아주대학교 산학협력단	연구책임자	소속	아주대학교
			성명	이 재 영
연구기관 (공동)	충남연구원	연구원	소속	대기환경연구센터
			성명	김 종 범
연구기관 (공동)	한국환경과학연구소	연구원	소속	기업부설연구소
			성명	김 정 호
연구기간	2022년 5월 18일 ~ 2023년 3월 14일 (100일)			
연구개발비	이억구천사백만원 (₩ 294,000,000)			
참여연구원수	총 15명	책임연구원 : 1명, 연구원이하 : 14명		

II. 연구목적 및 필요성

우리나라 권역별 대기환경연구소는 대기 중 입자 및 가스상 오염물질에 대한 물리·화학적 실시간 자료를 산출하고 있으며, 이를 활용하여 권역과 지역별 대기질 특성을 조사·분석하고 있다. 대기질 및 미세먼지에 대한 국민의 관심과 우려가 증가함에 따라 미세먼지의 상세구성성분, 대기질 특성 인자 등 측정분석 자료를 기반으로 과학적인 연구와 정책 활용도가 지속적으로 증가하고 있다. 대기질 분석의 고도화를 위해서는 준-실시간으로 관측되는 PM_{2.5} 및 그 화학적 성분의 특성 파악과 함께, 미세먼지 생성 영역인 PM_{1.0}의 물리·화학적 특성을 함께 비교 분석할 필요가 있다. 또한 고농도 미세먼지 사례의 원인파악을 위해 지리적·지상학적 조건과 PM_{1.0}과 PM_{2.5} 측정자료의 연계분석을 통한 미세먼지의 거동과 특성을 파악할 필요가 있다.

본 연구는 PM_{1.0}과 PM_{2.5}의 실시간 유·무기성분 자료의 과학적인 연관성 및 인과관계를 규명하여 입자의 생성 기원을 추정하고, 지역별 미세먼지 특성 규명을 통해 지역별로 특성화된

저감 대책을 수립하기 위한 과학적 근거자료를 제시하고자 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

지역별 PM_{1.0}, PM_{2.5} 상세분석 결과를 활용한 미세먼지 특성 및 생성원인 규명(Ⅰ)에 대한 내용과 범위는 다음의 각 항과 같다.

- 지역별(경기권, 수도권, 충청권) (초)미세먼지 특성분석
- 지역별 주요 오염물질의 변화 및 PM_{2.5}에 대한 특성 분석
- 입자생성기원추정을 위한 질량분석장비 정도관리
- 입자생성기원추정을 위한 질량분석장비 산출자료의 분석 방법론 개발
- 질량분석장비를 이용한 PM_{1.0} 집중관측 및 PM_{1.0}/PM_{2.5} 화학적 성분 상세분석
- PM_{1.0} 비교 검증을 위한 PM_{1.0} 농도 예측
- 산업단지 기상조건 변화에 따른 수직·수평 농도변화 특성분석

IV. 연구 결과

지역별 PM_{1.0} 및 PM_{2.5} 연계분석을 위하여 경기권대기환경연구소를 중심으로 PM_{1.0}과 PM_{2.5} 실시간 유·무기성분 자료의 과학적인 연관성 및 인과관계를 규명하기 위한 연구를 수행하였다. 이를 위하여 지역별(수도권, 경기권, 충청권)의 (초)미세먼지의 특성을 다각도로 분석하였으며, 안산 산업단지 주변의 기상특성에 따른 농도분포를 파악하고, PM_{1.0} 집중관측과 그 화학적 특성을 분석하는 향상된 대기질 분석을 통해 대기환경연구소의 미세먼지 연구 고도화를 도모하였다.

- 2015~2019년 경기권대기환경연구소가 위치한 경기도는 미세먼지 전구물질인 VOCs와 NH₃의 배출량은 일정하였으며, CO, NO_x, SO_x 및 입자상물질(TSP, PM₁₀, PM_{2.5})은 감소 추세를 보였다. 안산은 경기도 내 VOCs 배출량이 높았으며, 2022년 가을 PM_{1.0} 및 VOCs에 대한 집중 관측과 분석을 통해 VOCs는 광화학 입자생성과 유의한 관계가 있는 것으로 파악되었다.
- 지역별(경기권, 수도권, 충청권) PM_{2.5}는 2021년 경기권이 가장 높았고, 월평균 변화는

지역별 큰 차이 없이 3월과 11월이 높고, 9월이 가장 낮았다. 화학적 조성은 경기권과 수도권은 질산염이 높은 비율을 나타냈고, 충청권은 유기탄소가 높은 비중을 차지하였다. 다만, 여기서는 OM의 값이 적용되지 않았으므로 향후 고도분석($f(OM/OC)$)비 적용을 통한 OM산정)결과를 적용하여 OM을 재산정하면 그 비율은 달라질 수 있다.

- 지역별 $PM_{2.5}$ 자료에 대한 대표성과 관련하여, 측정소의 입지 및 주변 대기측정소(도시 대기 등) 및 성분측정망자료와 비교 및 검토하였다. 지역적인 입지와 성분측정망 화학 성분자료는 측정소가 입지한 지역적인 특성(도시지역, 산업지역, 교외지역)이 반영되며, 그 차이는 도시지역일수록 낮지만, 기존의 다른 도시대기 및 성분측정망의 위치와 개수에 따라 다를 수 있는 것으로 조사되었다.
- $PM_{2.5}$ 의 화학 성분을 이용한 PMF 분석을 통해, 총 9~10개의 오염원 인자와 그 비율을 파악하였다. 그 결과 이차 에어로졸(secondary nitrate&sulfate)이 50% 이상으로 $PM_{2.5}$ 의 생성에 주요한 원인으로 작용하는 것으로 나타났다. 특히 secondary nitrate는 30% 이상으로 ammonium nitrate 형성을 주도하는 질소산화물과 암모니아에 대한 관리가 중요할 것으로 판단된다. 다만 PMF 분석에 있어, 화학 성분 자료에 대한 입력 자료의 개선이 필요하다. 특히 유기 성분에 대한 $f(OM/OC)$ 적용을 통한 OM 산정, 지각·미량 원소의 결합상태를 고려한 성분 산출과정의 보완을 통해 $PM_{2.5}$ 의 mass closer를 향상하여, 고도화된 PMF 분석을 수행할 필요가 있다.
- $PM_{1.0}$ 은 $PM_{2.5}$ 와 연계 분석을 위해 그 화학적 조성의 변화 특성을 파악하는 것이 중요하다. HR-ToF-AMS를 이용한 $PM_{1.0}$ 고도 분석을 위하여 질량분석장비의 정도관리 절차 및 체계를 수립하였으며, 신뢰성 있는 자료를 제시토록 표준운영절차에 기반하여 집중관측을 수행하여, 자료의 처리 및 PMF 분석을 위한 유기성분의 분류작업을 실시하였다. 전체 기간 2021년~2022년 사이 총 13회의 집중관측 자료를 확보하였으며, 최종 HR 분석을 통한 CDCE 적용값을 1차 자료로 확정하였다. 1차 확정된 자료와 $PM_{2.5}$ 화학성분과 merge 작업을 통해 기본적인 통계처리(집중관측사례: C1 ~ C13)를 실시하고, $PM_{1.0}$ 과 $PM_{2.5}$ 의 연계분석을 위한 matrices를 구축하였다.
- 유기성분에 대한 PMF 분석자료를 UMR과 HR을 각각 추출하고, 또한 HR자료에 대하여 5분 자료와 1시간 자료를 추출하였으며, 2단계 PMF 분석 가이드라인 마련을 위한 기초작업을 실시하였다. UMR과 HR의 PMF 비교분석은 raw 자료의 분해능에 따른 오염원 분류를 비교하기 위함이며, HR의 5분과 1시간 자료는 시간분해능의 차이 및 이후 외삽자료의 활용성에 대한 비교분석을 위해 추출하여 2차년 연구를 위한 PMF 모델링 입력 자료로 활용하고자 한다.
- 경기권대기환경연구소에서 집중관측한 HR-ToF-AMS의 $PM_{1.0}$ 의 화학적 특성을 정리하

면 다음과 같다. 우선 고농도와 저농도 구간의 특징이 서로 다르며, 대기질이 깨끗할수록 그 화학적 구성은 유기 성분비가 크며, 대기질이 나쁠수록 질산염의 비가 큰 폭으로 증가하였으며, 농도 수준을 구간별로 분류하여 상대습도와 비교한 결과 PM_{1.0} 농도 및 질산염과 유의한 관계에 있는 것으로 파악된다. 계절적으로는 봄과 겨울에 농도 및 성분 변화의 폭이 크게 나타났으며, 평균 농도 또한 높은 수준이었고, 가을철(9월)이 가장 낮았다. 여름이 시작되는 2021년 6월 집중관측 사례(C2)에서, 유기 성분이 증가하면서 고농도가 출현하였고 평균 농도 또한 높은 수준으로, 이는 여름철 광화학반응에 의한 2차 유기에어로졸(SOA, secondary organic aerosol) 생성과 주변 국지적인 오염원의 영향으로 추정된다. 유기성분은 발생과 생성, 성장과 숙성의 단계 및 과정에서 그 구성비에 다양한 변화를 나타내기에, 원소비(elemental ratio) 특성(O/C, H/C, OSc)을 통해 그 특징을 살펴보았다. 2012년부터 2022년까지 국내 연구사례와 검토한 결과, 경기권의 유기 성분은 H:C는 높고, O:C는 낮아 서울 도심지와 유사한 특성을 보이며, 휘발 수준은 높고 산화 수준은 낮아 주로 HOA와 같이 직접적으로 배출된 유기에어로졸의 영향이 큰 것으로 나타났다. 2단계 연구에서는 고도분석(유기성분의 PMF 분석)을 수행하여 각 집중관측 사례별 그 오염원과 기여도를 파악하고자 한다. PM_{1.0}을 구성하는 화학성분 가운데 단일성분으로 유기성분의 비중이 가장 높지만, 유기/무기 성분비로 보면 무기성분이 차지하는 비중이 60% 이상이다. 이러한 무기성분의 구성은 대부분 2차 무기 에어로졸(SIA, secondary inorganic aerosol)로, sulfate의 (NH₄)₂SO₄보다 전구물질 NO_x와 NH₃가 주도하는 NH₄NO₃의 비율이 높았고, 그 화학적 물비 특성을 통해 NH₃ rich 조건의 입자 생성과 성장을 통해 고농도 현상에 영향을 준 것으로 파악된다. 2단계 연구에서는 이와 같은 입자의 생성 및 성장 원인을 규명하기 위하여 물리적 특성 인자와 비교분석을 수행할 것이다.

- PM_{1.0}과 PM_{2.5}연계 분석을 위해서 질량농도 및 화학성분에 대한 비교분석을 통해 그 차이를 확인하였으며, 분석기법의 고도화를 위한 방법론을 모색하였다. PM_{1.0} 및 PM_{2.5}의 질량농도와 그 화학적 성분에 대한 수치와 분석데이터의 시간에 따른 진행 방향과 동시간대의 상대적인 크기와 편차를 확인하는 작업을 수행하였다. 베타선 흡수법의 PM_{1.0}과 HR-ToF-AMS의 PM_{1.0} 질량농도에서, 두 방법 간에는 저농도와 고농도 구간에서 농도의 정량적인 차이가 발생하고 있으므로, 측정자료의 신뢰성과 객관성을 높이기 위해 서로 다른 측정 방법 간에 나타나는 편차(bias)의 원인을 정확히 확인하고 파악하는 작업을 통해 보완할 필요가 있다. PM_{2.5}에 대한 질량 재구성의 완결성을 위해 OM 산정을 실시하였으며, HR-ToF-AMS의 f(OM/OC)를 적용하여 organic- (PM_{1.0}/PM_{2.5}) fraction을 1.0보다 낮은 정상범위에 수렴하는 산출 결과를 확보하였으며, PM_{2.5} PMF 분석에 활용할 수 있도록 제시하였다.

- 2021-2022 집중관측 결과를 중심으로, $PM_{1.0}$ 과 $PM_{2.5}$ 연계분석을 수행하였고, 그 결과 $PM_{1.0}/PM_{2.5}$ 질량농도 비는 평균 $PM_{1.0}$ 이 약 70%를 차지하는 수준으로 파악되었으며, 질량을 구성하는 화학적 성분은 $PM_{1.0}$ 의 경우 유기성분, 질산염 순으로, $PM_{2.5}$ 의 경우에는 질산염과 유기물(OM) 순의 조성비를 보였다. 그 조성비는 입자의 크기 영역별로 다르지만, $PM_{1.0}$ 과 $PM_{2.5}$ 에서 가장 큰 구성비의 변화는 질산염으로, 대부분의 고농도 구간에서 질산염 증가는 $PM_{2.5}$ 의 농도 상승을 견인하는 축으로 작용함을 의미한다.
- 지역별 대기환경연구소의 $PM_{1.0}$ 의 질량농도의 비교와 평가를 위한 자료를 구축할 목적으로, 모델 및 예측기법을 적용하여 영향인자를 분류 및 선정하였으며 기존의 자료와 검토하였다. 예측된 $PM_{1.0}$ 은 HR-ToF-AMS의 산정값 및 beta-ray 흡수법 기반의 $PM_{1.0}$ 농도와 검토를 통해 측정자료의 상호 간의 차이와 편차를 보완할 수 있을 것으로 기대된다.
- 산업단지 기상조건변화에 따른 수직·수평농도변화 특성분석을 위해 고도별 수직분포 특성을 조사하기 위한 기반을 구축하였고, 측정항목은 PM_{10} , $PM_{2.5}$, BC, O_3 , Temp, RH로 선정하여 고농도와 저농도 시의 수직분포를 파악하였다. 연구 기간 17회 관측 실시하였으며, 풍속에 따라 혼합양상이 달라짐을 제시하였다. 농도에 따른 수직분포 특성을 총 16개 유형으로 분류하여 각 측정항목에 대하여 유형의 기여도를 분석하여 수직 및 수평적인 관계의 유의성을 제시하였다.

V. 연구결과 활용에 대한 건의

본 연구에서는 지역별 $PM_{2.5}$ 특성 분석, 산업단지 주변 오염물질의 공간분포 특성 조사 및 경기권대기환경연구소를 중심으로 $PM_{1.0}$ 과 $PM_{2.5}$ 의 화학적 성분 자료의 구축과 $PM_{1.0}$ 질량분석 정도관리 및 방법론 개발을 통해 분석기법의 고도화를 도모하였다.

지역별 $PM_{2.5}$ 특성을 다각으로 검토하였고, 그 결과를 바탕으로 지역 맞춤형 미세먼지 정책의 수립 및 개선방안을 제시할 수 있으며, 화학적성분 구축 자료 및 방법론을 바탕으로 입자 생성기원 추정을 위한 과학적 연구의 고도화를 도모할 수 있을 것이다.

미세먼지 특성 및 생성원인 규명에는 실시간 $PM_{2.5}$ 의 화학적 성분 자료와 함께 질량분석을 통한 $PM_{1.0}$ 성분 자료를 구축하는 작업과 연구가 중요하며, 이 과정에서 자료의 상호 비교와 확정 그리고 검증과 해석 방법에 대해 지속적으로 개선 및 보완할 필요가 있다.