

# 요 약 문

## I. 제목

“용인지역 미세먼지 2차 생성 메커니즘과 연소 오염원 영향 조사”

## II. 연구의 목적 및 필요성

용인은 변화가 심한 경기도 내에서도 가장 도시화가 빠르게 진행되는 지역의 하나이다. 인체 위해성 뿐 아니라 스모그 등 가시적 현상으로 인하여 주민의 관심이 높은 미세먼지 특성 역시 크게 변하고 있을 것으로 예상되나 체계적 조사가 거의 전무하다. 이온과 탄소 성분은 미세먼지 중에서도, 특히 인위적 오염이 심할 때 비중이 높아지는 인위적 오염의 지표이다. 도시지역 미세먼지의 주요 성분인  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 는 연료 연소 과정에서 배출되는  $\text{SO}_x$ 와  $\text{NO}_x$ 가 산화되어 생성되는 2차 오염물질로, 온도, 습도 등 기상조건과 VOC,  $\text{NO}_x$ , 암모니아 등 1차 오염물질의 과, 부족에 따라 생성과 분포가 변하기 때문에 관리가 쉽지 않다. 탄소물질은 스모그의 주요 원인물질이기도 하지만 특히 차량으로부터 배출되는 미세입자는 나노입자와 발암성 유기물질로 인하여 위해성이 매우 크다.

우리나라의 미세먼지는 계절에 따라 물리화학적 특성이 다르다. 3, 4월 황사시기에는 조대입자 비중이 크고  $\text{Ca}^{2+}$  같은 토양성분의 양도 상대적으로 많다. 5, 6월에는 2.5  $\mu\text{m}$  이하 미세입자 비중이 크고  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ 와 같은 2차 오염물질의 양이 많다. 연소 오염원으로는 차량 배출이 가장 중요하나 도시 외곽에서는 바이오매스 연소와 노천 소각의 비중도 크다. 이번 연구에서는 시기별 특성에 따라 필터를 이용하여  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$  이온과 탄소 성분의 24시간 평균을 측정하고 PILS (Particle-Into-Liquid Sampler)를 이용하여 시간 단위 이하 이온성분 변화를 측정함으로써 2차 오염물질의 생성 메커니즘과 연소 오염원의 영향을 조사하였다.

## III. 연구의 내용 및 범위

이번 연구는 2007년 “경기남부지역 미세먼지 배출특성 분석 및 효과적인 관리 방안 연구”의 일환으로 수행하였던 “용인지역의 미세먼지 이온성분 조사”에 이은 것이다. 따라서 이온 분석은 1차년도에 이어 2년째이며 올해에는 탄소 (OC/EC) 분석이 추가되었다.

- 시기별 조대입자와 미세입자 중 무기이온과 탄소 성분 분포 특성 파악
- $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  등 2차 오염물질의 변화 특성을 통한 2차 생성 메커니즘 조사

- OC/EC (organic and elemental carbon)의 변화 특성을 통한 연소 오염원의 영향 조사

#### IV. 연구결과

2007년에는 봄철, 6월, 11월 등 3차례 측정하였다. 2008년 봄철 측정은 작년과 동일하나 OC, EC가 추가되었고, 1월과 5월의 도로변 측정에서는 국립환경과학원의 지원으로 진행된 PM 질량과 OC, EC 분석에 이어, 이온을 분석하였다. 늦가을 측정은 11월 중순 시작되어 1달간 지속되었으나 분석이 마무리되지 않아 지금 보고서에는 결과를 수록하지 못하였다.

1차년도 이온 분석이 다소 불안정한 것으로 판단되어 필터와 PILS 시료 모두를 재분석하였다. 11월 PILS 분석 결과가 아직 검증단계에 있을 뿐 재분석에 대한 해석까지를 모두 완료하였으며 약간씩 차이가 있는 부분이 있었으나 중요한 결론을 바꿀 정도는 아니었다.

2008년 봄에도 측정기간 중 2차례 황사가 발생하였으나 2007년과 달리 강도가 약하여 PM의 질량 농도에 대한 황사의 영향은 미미하였다. 이에 따라  $PM_{10-2.5}$ ,  $PM_{2.5}$  상관관계와 주요 이온의 분포로 살펴본 2008년 봄은 2007년 봄보다 2차 생성의 영향이 컸던 2007년 11월에 가까웠다. 그럼에도 불구하고 2008년 황사일에도 평상시에 비하여  $PM_{2.5}/PM_{10}$  비율이 낮아졌고  $PM_{10}$ 에서  $Ca^{2+}$  농도가 2배 이상 상승하여 이 두 변수가 가장 확실한 황사의 지표로 판단되었다.

황산과 질산 이온은 2차 생성의 주요 산물이나 2차 생성이 PM 농도 변화의 중요 인자였던 2007년 11월에도 둘의 상관성은 크게 높지 않았다. 평균적으로는 질산 이온을 중화시킬 만큼 암모니아가 풍부하다 하여도 언제나 과잉은 아니기 때문에 암모니아가 부족할 때는 질산 이온이 휘발됨으로써 나타난 현상으로 생각되었다. 뿐만 아니라, 국지적 변수에 민감한 질산 이온과 달리, 황산 이온의 고농도 발생에는 상대적으로 장거리 이동의 영향이 컸다.

2008년 봄철  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  모두 OC, EC를 측정하였으나 입경에 따른 차이가 거의 없어 OC, EC 대부분이  $PM_{2.5}$ 에 존재함을 보여주었다. OC/EC 비가 평균 5에 근접할 정도로 높았는데, 측정위치가 도로로부터 멀어 차량 배출의 영향이 작은 반면 바이오매스 연소, 기타 소각 등의 영향이 커서 나타난 현상으로 추정되었다. 그러나 봄철임에도 불구하고 측정 기간 중 2차 생성의 활발하였음을 감안할 때 2차 생성도 OC 증가에 상당한 역할을 하였을 수 있다.

도로변 측정에서는 당초, 도로 위 차량 주행에 따른 먼지의 재비산과 주변의 농경지나 나대지로부터 먼지 비산이 주요 인자일 것으로 예상하였다. 그러나 1월의 측정에서 PM 못지 않게 차량 배출의 지표물질인 EC의 농도 감소도 뚜렷하지 않았다. 5월의 측정에서

는 1월보다 EC의 농도가 많이 감소하였으나 충분하지는 않았다.

전반적으로 바이오매스 연소의 영향이 컸고 1월에는 기타 소각의 영향도 컸으며 이들이 PM 뿐 아니라 OC, EC의 농도에도 영향을 준 것으로 판단되었다. 5월에는 광화학 반응이 활발하였으나 도로 인근에서는 NO 농도가 높아 2차 생성이 억제되었고 이에 따라 도로로부터 거리가 멀수록 PM<sub>2.5</sub> 농도가 상승하는 현상을 관찰할 수 있었다.

## V. 연구 성과의 활용 방안

연구 성과는, 아직 도시개발이 진행 중인 용인시 처인구의 미세먼지 농도 변화의 주요 인자를 파악하기 위하여 우선적으로 이용될 수 있다. 만일 미세먼지의 주요 기원이 인근에 있다면 인근의 배출을 관리하여야 하나 다른 지역의 영향이라면 해당 지역에 책임을 물을 수 있다. 그러나 후자의 경우 유감스럽게도, 피해 지역은 원인 지역의 어느 오염원이 얼마나 문제가 되는지, 원인지역이 수급할 만큼 정확히 요구하여야 목적하는 성과를 얻을 수 있다.

보통 먼지 비산, 바이오매스 연소, 노천 소각 등 1차 배출은 인근의 영향이나 2차 생성은 수십 km, 경우에 따라서는 수백 km 이상 먼 지역의 영향일 수 있다. 거리가 멀수록 책임 추궁은 어렵고 비용도 많이 든다. 그러나 거리가 가까울수록 영향이 직접적이므로 가까운 거리부터 조사가 필요하며, 2차 생성 등과 관련하여 용인은 수도권 지역의 영향을 살필 수 있다.

미세먼지가 복합물질이기 때문에 같은 미세먼지라 하여도 봄철과 가을철의 미세먼지는 전혀 다른 물질일 수 있다는 점도 현재의 연구를 통하여 이해할 수 있다. 물질이 다른 만큼 대책이 같을 수 없다. 이번 연구에서 연소 오염원의 영향 등을 다루었으나 위해성은 지금 연구의 주제가 아니므로 간단히 언급하였다. 여건이 허용된다면 향후 연구를 계획할 수 있다.

# SUMMARY

## I . Title

"Studies of the mechanism of secondary formation and the effects of combustion sources for particulate matter in the Yongin area"

## II . Objectives and Significance

The urbanization of Yongin is among the fastest even in Gyeonggi Province which is one of the fastest developing regions in Korea. Although characteristics of particulate matter are also considered to be significantly varied, they have seldom been studied. Ionic and carbonaceous components in particulate matter (PM) are an indicator of anthropogenic sources particularly when pollution is mainly caused by anthropogenic emissions. Secondary materials such as  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  are difficult to be controlled because their production and distribution depend not only on meteorological variables, e.g., temperature and relative humidity, but also on excess or deficiency of primary pollutants, e.g., volatile organic pollutants,  $\text{NO}_x$  and ammonia. Carbonaceous materials are an important constituent of smog and are hazardous particularly when they are produced from vehicles in the form of organic and/or nano-sized materials.

Physical and chemical properties of particulate matter in Korea are different by season. During the episode of Asian dust the coarse fraction whose aerodynamic diameter is between  $10\ \mu\text{m}$  and  $2.5\ \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10-2.5}$ ) is large along with comparatively larger fraction of crustal components such as  $\text{Ca}^{2+}$ . In May and June concentrations of secondary materials such as  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  as well as  $\text{PM}_{2.5}$  are high. Although vehicular emissions are generally the most important among combustion sources, the contributions of biomass burning and open burning are also high in the outskirts of urban area. In this work 24-h averages of ionic and carbonaceous components of  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{PM}_{2.5}$  will be measured using filters in order to investigate their variations in specific periods. In addition, hourly variations in ionic components of  $\text{PM}_{2.5}$  will be measured using a particle-into-liquid sampler (PILS) to study the mechanism of production and transformation of major secondary materials.

## III . Work Scope

The present work is the subsequent one of the studies of ionic components of particulate matter in the Yonin area last year, carried out as a part of the work for developing the management plans for particulate matter in Gyeonggi Province. As a result, the studies of ionic components is in the second phase and the studies of carbonaceous materials are added.

- Study of the distribution of ionic and carbonaceous materials between coarse

and fine particles in specific periods

- Study of the mechanism of secondary formation by investigating the temporal variation in secondary materials such as  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$
- Study of the effects of combustion sources by investigating the variations in organic and elemental carbons (OC and EC)

## IV. Results

Particulate matter (PM) in the ambient air was measured in spring, June and November in 2007. The spring measurements in 2008 was performed similarly with those in 2007 but the measurement of OC and EC was added. The measurements in June were replaced with those in the roadside in January and May. The measurements of PM mass and OC/EC were supported by the National Institute of Environmental Research, and those of ionic components were conducted as a part of this work. The measurements in November in this year was started in the middle of the month and continued to the middle of December. The analysis of ionic and carbonaceous materials have not yet completed and the results are not contained in the present report.

Results from the analysis of ionic components in 2007 was considered rather unstable. Thus, the ionic components of both filter and PILS samples were reanalyzed. Although the samples in November 2007 were not completed and there were some variations by samples, overall results were not much different.

Asian dust (AD) events occurred two times in spring 2008. In comparison with those in spring 2007, their effects were minimal. Therefore, PM in spring 2008 was more influenced by secondary formation than Asian dust and was closer to that in November 2007 than that in spring 2007. Nevertheless, even in the AD events in spring 2008, the ratio of  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  was lowered and  $\text{Ca}^{2+}$  in  $\text{PM}_{10}$  increased more than two times. These two variables could be considered as indicator of AD events.

Apparently, sulfate and nitrate are two major products of secondary formation. However, the correlation between the two was not high even in November 2007 when PM was varied mainly by secondary formation. This was mainly because ammonia was not always in excess even when ammonia was sufficient on an average. As a result, nitrate would have volatilized whenever ammonium was not sufficient to neutralize nitrate after neutralizing sulfate. In addition, being different from nitrate which was sensitive to local variables, high concentration of sulfate was generally a result from long-range transport.

OC and EC in both  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{PM}_{2.5}$  were measured in spring 2008. Both concentrations were almost identical, indicating that most EC was present in  $\text{PM}_{2.5}$ . Mean value of the OC/EC ratio approached 5. This high value of the OC/EC ratio was estimated to be caused by the emissions from biomass burning and open burning. The contribution of these emissions was distinct because the measurement site was far from main roads where the effects of vehicular emission was high. However, the contribution of secondary formation could also have been considerable since the secondary formation was particularly active in spring 2008.

At first, it had been expected that resuspension made by car driving and fugitive emission in the farmland and open area would be main sources of dust at the

roadside. However, decrease of EC, an indicator of vehicular emission, was also not apparent as well as PM in the measurement of January. EC decreased more in May; the rate of decrease was not sufficient compared with the amount that had been expected.

The contribution of biomass burning was generally high. The contribution of open burning was also high in January. Both biomass burning and open burning affected the variations in OC and EC as well as PM. In May, although photochemical reactions were active, secondary formation was suppressed at the roadside because of high concentration of NO. As a result, PM<sub>2.5</sub> increased with distance from the road.

## V. Application of the Results

Results from the present work can be primarily used to identify major factors for managing PM in Cheoin-gu, Yongin-si in which the urbanization is still in progress. If major sources of PM are in the adjacent area they can be controlled on that site. However, if considerable amount of PM is resulted from long range transport from the outside, control of the sources in the upwind region can be claimed. However, in order to get a satisfactory result, the sufferer should identify which sources how much affect them with sufficient accuracy so that the injurer can agree.

The effects of primary sources such as fugitive emission, biomass burning and open burning are not so distant. On the other hand, the secondary formation can be resulted from the emissions several ten or hundred km away. The farther, the more difficult to identify sources and to claim the liability. However, the nearer the sources, their effects will be more direct. In case of Yongin, it is necessary to examine the effects of emissions in the Seoul metropolitan area since Yongin is located in its downwind side.

PM is made of numerous ingredients. PM in spring and PM in fall cannot be same even though they are called just PM. Measures to different materials should be different. Although the effects of combustion sources on PM were studied, their risks were not assessed. It could be a subject of future study.

# CONTENTS

Summary (Korean) .....	i
Summary (English) .....	i
Contents .....	viii
<b>Chapter 1. Overview of Particulate Matter .....</b>	
1. Chemical composition .....	
2. Concentration variation .....	
<b>Chapter 2. Significance and Scope of the Work .....</b>	
1. Significance of the work .....	
1.1 Secondarily-formed particulate matter .....	
1.2 Issues of particulate matter .....	
2. Work scope and progress .....	
3. Characteristics of study area .....	
<b>Chapter 3. Measurements of Study Periods .....</b>	
1. Objectives .....	
2. Methods .....	
2.1 Measurement period and site .....	
2.2 Sampling and analysis .....	
3. Results and discussion .....	
3.1 Reanalysis of ions of the 2007 filter samples .....	
3.2 Reanalysis of ions of the 2007 PILS samples .....	
3.3 PM mass concentration in spring 2008 .....	
3.4 Variations in ion concentrations associated with occurrence of Asian dust and secondary formation .....	
3.5 OC/EC concentration in spring 2008 .....	
<b>Chapter 4. Measurements at the Roadside .....</b>	

1. Objectives and progress .....	
2. Methods .....	
2.1 Measurement site and period .....	
2.2 Measurement methods .....	
3. Results and discussion .....	
3.1 PM mass and OC/EC .....	
3.2 Ion concentrations .....	
4. Summary and conclusions .....	
<b>Chapter 5. Application of the Results .....</b>	
1. Impact of the work .....	
2. Work plan and recommendation of the application .....	
<b>Chapter 6. References .....</b>	



# 목 차

요약문 .....	i
SUMMARY .....	i
CONTENTS .....	viii
<b>제 1 장 미세먼지 개론 .....</b>	
1. 미세먼지 조성 .....	
2. 미세먼지 농도 변화 .....	
<b>제 2 장 연구의 필요성과 범위 .....</b>	
1. 연구의 필요성 .....	
1.1 2차 생성 미세먼지 .....	
1.2 미세먼지 관련 이슈 .....	
2. 연구의 범위와 진행 .....	
3. 대상지역의 특성 .....	
<b>제 3 장 시기별 측정 .....</b>	
1. 연구 목적 .....	
2. 연구 방법 .....	
2.1 측정시기와 장소 .....	
2.2 시료채취와 분석 .....	
3. 결과 및 고찰 .....	
3.1 2007년 필터 측정 이온 재분석 .....	
3.2 2007년 PILS 측정 이온 재분석 .....	
3.3 2008년 봄철 PM 질량농도 .....	
3.4 황사와 2차 생성의 이온 변화 .....	
3.5 2008년 봄철 OC/EC 농도 .....	
<b>제 4 장 도로변 측정 .....</b>	
1. 연구 목적과 진행 .....	

- 2. 연구 방법 .....
  - 2.1 측정장소와 시기 .....
  - 2.2 측정 방법 .....
- 3. 결과 및 고찰 .....
  - 3.1 PM 질량과 OC/EC .....
  - 3.2 이온 농도 .....
- 4. 요약 및 결론 .....

**제 5 장 연구결과의 활용계획 .....**

- 1. 기대효과 .....
- 2. 향후 연구계획 및 사업성과 활용방안 .....

**제 6 장 참고문헌 .....**