

북한산국립공원 내 초미세먼지 농도 및 화학적 특성 Characterization of Aerosol Composition, Concentration, and Sources in Bukhansan National Park, Korea

강석원 · 강태원¹⁾ · 박태현 · 박규태 · 이준홍²⁾ · 홍제우²⁾ · 홍진규²⁾ · 이재홍³⁾ · 이태형*

한국외국어대학교 환경학과, ¹⁾국립공원관리공단 환경관리부

²⁾연세대학교 대기과학과, ³⁾하림엔지니어링(주)

(2018년 6월 13일 접수, 2018년 6월 14일 수정, 2018년 6월 14일 채택)

Seokwon Kang, Taewon Kang¹⁾, Taehyun Park, Gyutae Park, Junhong Lee²⁾,
Je-Woo Hong²⁾, Jinkyu Hong²⁾, Jaehong Lee³⁾ and Taehyoung Lee*

Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies

¹⁾*Protection Division, Korea National Park Service*

²⁾*Department of Atmospheric Sciences, Yonsei University*

³⁾*Harim Engineering, Inc.*

(Received 13 June 2018, revised 14 June 2018, accepted 14 June 2018)

Abstract

To improve understanding of the physico-chemical characteristics of aerosols in the national park and comparing the air pollution between national park and the urban area nearby national park, the aerosol characterization study was conducted in Bukhansan National Park, Seoul, from July through September 2017. Semi-continuous measurements of $PM_{2.5}$ using PILS (Particle Into Liquid System) coupled with IC (Ion Chromatography) and TOC (Total Organic Carbon) analyzer allowed quantification of concentrations of major ionic species (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+}) and water soluble organic carbon (WSOC) with 30-minute time resolution. The total mass concentration of $PM_{2.5}$ was measured by T640 (Teledyne) with 5-minute time resolution. The black carbon (BC) and ozone were measured with a minute time resolution. The timeline of aerosol chemical compositions reveals a strong influence from urban area (Seoul) at the site in Bukhansan National Park. Inorganic aerosol composition was observed to be dominated by ammoniated sulfate at most times with ranging from $0.1 \sim 32.6 \mu g/m^3$ (6.5~76.1% of total mass of $PM_{2.5}$). The concentration of ammonium nitrate, a potential indicator of the presence of local source, ranged from below detection limits to $20 \mu g/m^3$ and was observed to be highest during times of maximum local urban (Seoul) impact. The total mass of $PM_{2.5}$ in Bukhansan National Park was observed to be 10~23% lower than the total mass of $PM_{2.5}$ in urban area (Gireum-dong and Bulgwang-dong, Seoul). In general, ozone concentration in Bukhansan National Park was observed to be similar or higher than

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)31-330-4039, E-mail : thlee@hufs.ac.kr

urban sites in Seoul, suggesting additional biogenic VOCs with NO_x from vehicle emission were to be precursors for ozone formation in Bukhansan National Park.

Key words : National Park Air Quality, $\text{PM}_{2.5}$, Aerosol, Particle-into liquid system (PILS), PILS-IC, PILS-TOC, Water soluble organic carbon (WSOC)

1. 서 론

대기 중의 초미세먼지는 직접적으로 흡수 또는 산란을 통해 시정에 영향을 주며 가시도를 저하시키고 구름 응결핵으로 작용하면서 기후변화를 초래한다(Gao *et al.*, 2015; Rastogi *et al.*, 2014; Tao *et al.*, 2014). 또한 초미세먼지(공기역학적 직경 $2.5\mu\text{m}$ 미만의 입자상 물질)는 인체 건강에 영향을 미치는 물질로서 세계보건기구(World Health Organization, WHO) 산하의 국제암연구소(International Agency for Research on Cancer, IARC)에서는 인체에 발암을 일으키는 1군 발암물질(Group 1)로 지정하였다(Tang *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2016). 국내에서는 초미세먼지를 규제하기 위해 2015년에 대기환경기준($\text{PM}_{2.5}$ $50\mu\text{g}/\text{m}^3$)을 도입하였으며 2018년 현재 초미세먼지 규제 기준은 $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 강화되었다(Park *et al.*, 2017; Ham *et al.*, 2016).

2017년 도시계획현황에 따르면, 우리나라는 2000년부터 2016년까지 녹지 면적(km^2)이 꾸준히 증가하였다(MOLIT, 2017). 또한 산림지역이 국토 전체의 72%로 우리나라 국토의 대부분을 차지하고 있으며, 최근 고농도 미세먼지 사례가 자주 나타나면서 하천이나 강, 공원 등 주변 자연환경 및 녹지 공간에 대한 수요가 증가하고 있다(Ham *et al.*, 2016). 녹지 공간에 대한 수요가 증가하면서 도심 인근 산림지역의 미세먼지 저감 효과에 대한 관심도 높아지게 되었다. 이에 대하여 기존 연구에서는 산림지역이 도심지역 초미세먼지를 흡수하면서 농도를 낮춰주는 효과가 보고되었다(Nowak *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2008). 기존의 국내 대기환경 연구는 대부분 국내 자체적으로 발생된 오염물질이 유입되거나 중국 장거리 이동에 의해 유입된 대기오염물질의 영향을 파악하기 위해 도심, 도로변 또는 배경지역을 중심으로 수행되었다. 이로 인해 도시 인근 산림지역에서의 초미세먼지 및 오존의 물리·화학적 특성과 이에 대한 도심지역과의 실시간 비교 연구는 미흡한 실정이다. 이에 본 연구에서

는 1) 북한산국립공원 내 초미세먼지의 화학적 특성을 파악함과 동시에 2) 북한산국립공원과 인근 도심지역의 초미세먼지 및 오존 농도와 비교 분석하고자 하였다.

2. 연구내용 및 방법

2.1 북한산국립공원 내 측정소 및 대기오염측정소 위치

북한산국립공원 대기 중 초미세먼지 및 오존을 실시간으로 분석하기 위해 북한산국립공원 내 위치한 승가사(37.96°N , 124.63°E ; 해발 450 m)에서 2017년 7월 22일부터 2017년 9월 17일까지 58일간 측정하였다. 북한산국립공원은 서울특별시와 경기도에 걸쳐 약 79.916km^2 의 면적의 공원 전체가 도시 지역으로 둘러싸여 있고 남동쪽 약 3 km 거리에 내부순환로가 위치해 있어서 도심에서 발생한 대기오염물질에 영향을 받는 곳이다(Lee, 2011). 또한, 본 연구에서 북한산국립공원과 인근 도심지역의 초미세먼지 농도를 비교하기 위해서 북한산국립공원 인근 도심지역 중 국립공원과 가장 인접한 두 곳으로 서울시 은평구 불광동에 위치한 수도권 대기오염집중측정소(37.61°N , 126.93°E , 해발 67 m)와 성북구에 위치한 길음2동 주민센터(37.60°N , 127.02°E , 해발 42 m)로 선정하였으며 두 측정소에서 측정 기간 동안 1시간 간격으로 초미세먼지 및 오존을 연속 모니터링한 결과를 사용하였다(그림 1).

2.2 준실시간 초미세먼지 측정

북한산국립공원 대기 중 초미세먼지 내 수용성 유기탄소(water soluble organic carbon; WSOC)와 무기 이온 성분 분석을 위해 두 대의 Particle Into Liquid System(PILS, Metrohm Inc., Swiss)을 사용하여 실시간으로 시료를 채취한 후 각각 연결된 측정 장비를 통해 초미세먼지의 화학적 성분을 분석하였다.

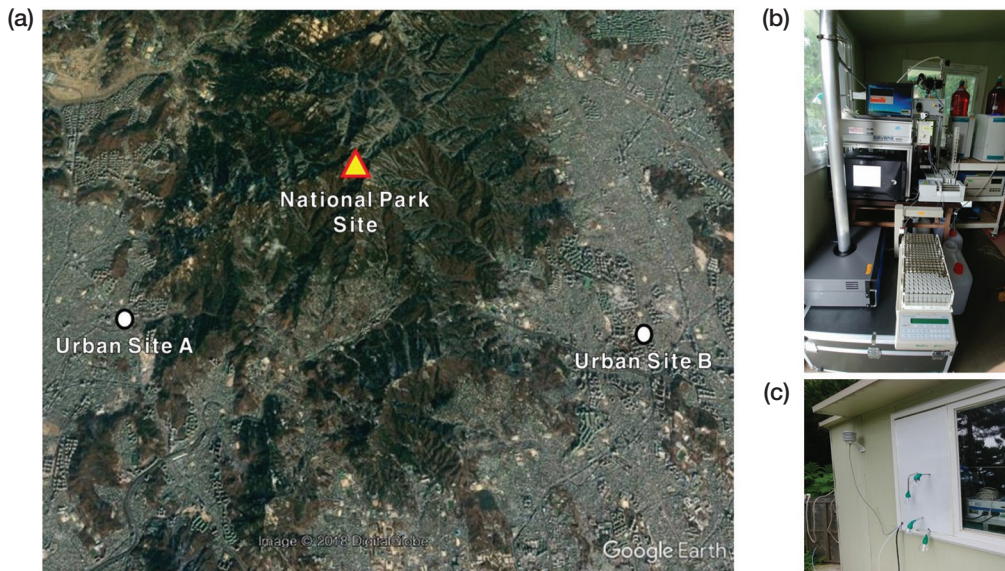


Fig. 1. (a) The location of measurement site at Bukhansan National Park and two urban sites (A: Bulgwang-dong, B: Gireum-dong) operated by KECO (Korea Environment COporation), (b) and (c) Instrument setup at Bukhansan National Park.

2.2.1 Particle into Liquid System (PILS)

PILS는 내부에서 생성된 고온의 수증기를 통해 대기 중 초미세먼지를 1~10 μm 이상의 입경 크기로 성장시켜 입자를 포집하는 장치이다(Weber *et al.*, 2001). PILS는 초순수액(DI water)을 150°C의 설정 온도 하에 스팀으로 만들어 PILS로 유입된 초미세먼지의 입자 크기를 성장시킨다. 스팀에 의해 성장된 입자는 충돌판(impactor plate)에 부딪혀 모아진 샘플은 연동펌프를 사용하여 분석장비로 이동시키게 된다(Park *et al.*, 2014). 본 연구에서는 PILS 유입부에 설치된 PM_{2.5} 사이클론(URG cyclone, URG Corp., USA)을 통해 16.7 L/min의 유량으로 초미세먼지를 PILS로 유입시켰다.

2.2.2 수용성 유기탄소 측정

Water soluble organic carbon (WSOC) 측정을 위해 PILS에 Total Organic Carbon (TOC) analyzer(GE analytical Instruments, USA)와 연결하여 수용성 유기탄소를 측정하였다. TOC analyzer는 유입된 샘플 내 유기화합물의 산화를 일으켜 발생하는 이산화탄소(carbon dioxide; CO₂)로 총 유기탄소(total organic carbon; TOC) 농도를 산출하는 장비이다. TOC analyzer로 유

입된 샘플은 TOC analyzer 내의 UV 및 산화제와 반응하여 총 탄소(total carbon)와 무기탄소(inorganic carbon)를 분석하고, 총 탄소와 무기탄소의 농도 차이를 통해 6분 간격으로 WSOC 농도를 산출하게 된다. 정확한 수용성 유기탄소 측정을 위하여 PILS의 샘플 유입부에 카본 디뉴더(carbon denuder)를 설치하여 유입된 샘플 내에 가스상 휘발성 유기탄소 화합물(volatile organic compounds; VOCs)을 제거하였다. VOCs가 제거된 입자 내의 불용성 유기탄소를 제거하기 위하여 TOC analyzer로 들어가는 tubing에 인라인 필터(inline filter, Metrohm Inc., Swiss)를 설치하였으며 불용성 유기탄소가 제거된 샘플은 TOC analyzer에 의해 분석되었다(Park *et al.*, 2016)(그림 2a). 본 연구에서 WSOM 농도는 Timonen *et al.*(2010)의 방법을 적용하여 PILS-TOC 장비를 통해 측정된 WSOC 농도에 OM/OC ratio를 곱하여 산출하였다. WSOM 산출에 사용되는 OM/OC ratio는 Chan *et al.*(2010)에서 제시한 1.9로 적용하였다.

2.2.3 무기 이온 성분 측정

무기 이온 성분(Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)을 측정하기 위해 PILS에 이온크로마토그

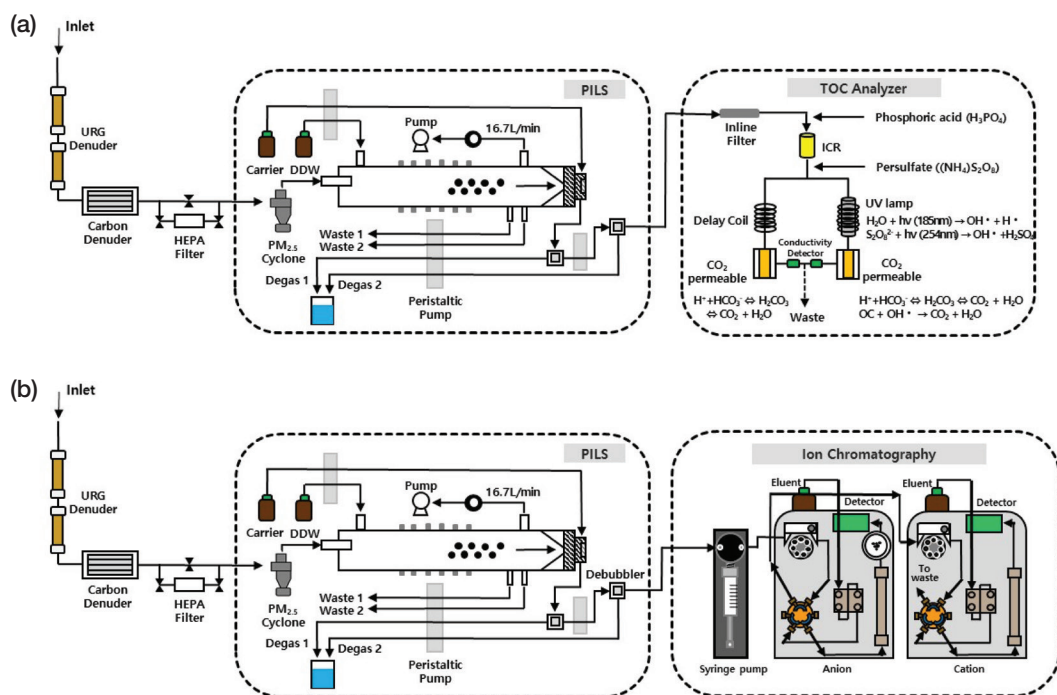


Fig. 2. The diagram of (a) PILS-TOC and (b) PILS-IC at Bukhansan National Park (adapted from Park *et al.*, 2016).

래피 (ion chromatography, Metrohm Inc., Swiss)를 이용하였다. 이온크로마토그래피는 고정상과 이동상 사이에 샘플 내 무기 이온 성분들이 분배되면서 일어나는 분리 과정을 통해 무기 이온을 분석하는 장비이다. 고분자 충전 물질로 이루어진 컬럼에 샘플을 주입하면 분석 이온이 고분자 물질과 이온 간의 결합력에 의해 결합되고 이동상의 양이온 또는 음이온과 분해되는 과정을 반복하게 된다. 고정상과 이동상 사이에 결합 및 분해되는 과정에서 이온들은 컬럼 (Cation: Metrosep C 4-150/4.0, Metrohm Inc., Swiss; Anion: Metrosep A Supp 5-150/4.0, Metrohm Inc., Swiss)을 통과하는 속도에 차이가 발생되며 검출기를 통해 측정된 머무름 시간(retention time), 피크 모양, 피크 면적으로부터 각 이온 성분마다 30분 간격으로 농도가 산출된다. 정확한 측정을 위해 PILS 샘플 유입부에 두 개의 디누더 (annular denuder, URG Corp., USA)를 설치하여 유입되는 공기 내 질산(Nitric acid; HNO_3) 및 암모니아 (Ammonia; NH_3) 가스를 제거하였다. 가스상물질이 제거된 입자는 이온크로마토그래피에 의해 분석되었다 (Orsini *et al.*, 2003)(그림 2b).

2.3 실시간 초미세먼지($\text{PM}_{2.5}$) 질량 및 오존 측정

2.3.1 블랙카본(Black carbon; BC) 측정

Aethalometer (AE33, Magee Scientific CO., USA)는 실시간으로 필터에 초미세먼지를 포집해서 필터를 통과한 빛의 투과도를 모니터링 하여 빛의 감쇄 변화를 블랙카본의 질량농도로 변환시키는 분석 장비이다. AE33의 유입구로 들어간 초미세먼지는 필터에 포집되며 입자 광흡수와 블랙카본 농도를 제공한다. 본 장비로 주입되는 초미세먼지는 7개의 파장 (370, 470, 520, 590, 660, 880, 950 nm)에 의해 광흡수가 이루어지며 이 중 블랙카본은 880 nm 파장에서의 결과 값을 사용하였다 (Park *et al.*, 2010).

2.3.2 실시간 $\text{PM}_{2.5}$ 질량 측정

본 연구 기간 동안 대기 중 초미세먼지의 질량농도를 실시간으로 측정하기 위해 PM monitor (Teledyne API, USA)를 설치하였다. PM Monitor는 산란광을 통해 외부에서 유입된 입자상 물질의 크기를 결정함으로써 질량 농도로 변환하는 광학 에어로졸 분광기이다.

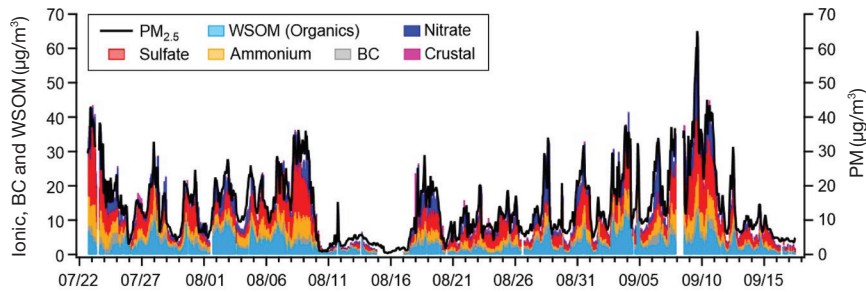


Fig. 3. Timelines of the total mass concentration of $PM_{2.5}$ and chemical species concentration of $PM_{2.5}$ at Bukhansan National Park (note that $WSOM = WSOC \cdot (OM/OC \text{ ratio } (1.9))$).

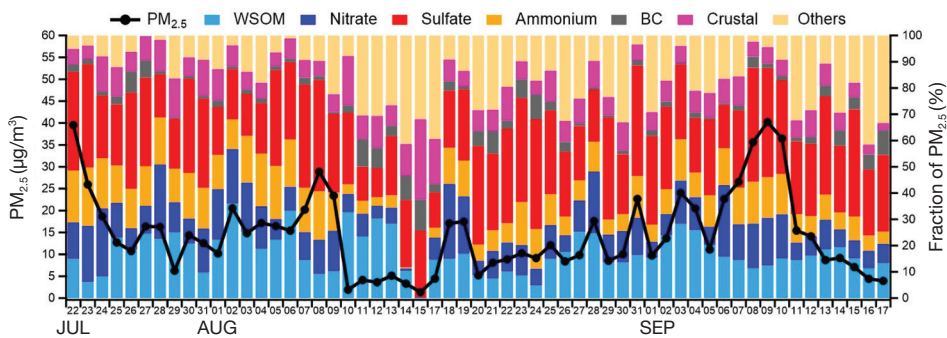


Fig. 4. Daily concentration and chemical compositions of $PM_{2.5}$ at Bukhansan National Park.

PM monitor로 유입된 입자상 물질은 에어로졸 샘플 컨디셔너 (aerosol sample conditioner; ASC)를 통과하며 휘발성 성분과 입자에 코팅된 수분이 제거된다. 건조된 입자는 산란광 강도가 측정되는 광학 입자 센서를 통해 미세먼지와 초미세먼지가 분류되어 이에 따라 질량 농도로 변환된다.

2.3.3 오존 (Ozone; O_3) 측정

대기 중 오존 농도를 실시간으로 측정하기 위해 Ozone monitor (Thermo Environmental Instruments Inc., USA)를 설치하였다. 본 연구에 사용된 Ozone monitor는 오존이 흡수하는 254nm의 UV 파장을 사용하며 대기 중 오존 농도를 실시간으로 측정할 수 있는 장비이다. 외부 샘플이 1 L/min의 유량으로 필터를 통과하여 입자가 제거되면서 유입된 후, 장비 내 UV 램프에서 방출된 254 nm 파장의 UV가 샘플에 조사된다. 샘플 내 오존은 254 nm 파장의 UV를 흡수하게 되는데

샘플에 조사될 때의 흡광도와 조사된 후의 흡광도의 차이를 측정하여 오존 농도를 산출하게 된다 (Nédélec *et al.*, 2015).

3. 결 과

3.1 북한산국립공원 내 초미세먼지의 화학적 농도 변화

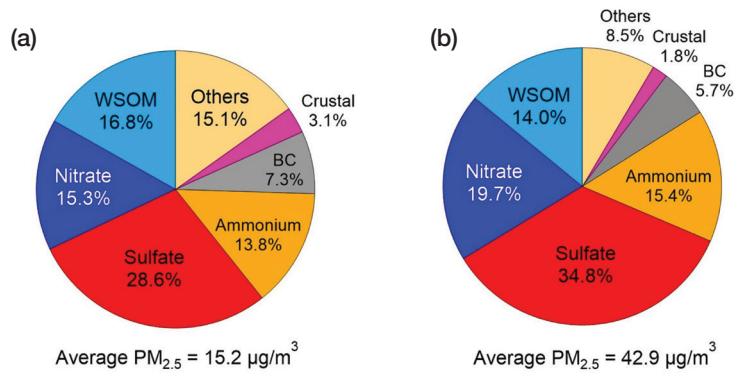
2017년 7월 22일부터 9월 17일까지 북한산국립공원 내 초미세먼지 및 구성 성분의 실시간 농도 변화 및 조성의 일변화를 그림 3, 그림 4로 나타냈다. 또한 crustal 농도는 IC에서 측정된 이온성분 중 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 를 제외한 나머지 이온들 (Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})로 나타냈다. 전체 기간 동안에서 초미세먼지의 평균 농도는 $15.2 (\pm 10.4) \mu g/m^3$ 이었으며, 전체 기간 중 3일을 제외하고 전반적으로 한국환경기준 이하의 초미세먼

Table 1. The concentrations of PM_{2.5} species during this study.(unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	WSOM	Nitrate	Sulfate	Ammonium	BC	Crustal	Others
Mean	2.6	2.3	4.3	2.1	1.1	0.5	2.3
STD	2.1	2.7	3.8	1.9	0.8	3.4	1.9
Percent (%)	16.8	15.3	28.6	13.8	7.3	3.1	15.1

Table 2. The concentrations of PM_{2.5} species during the period of concentration higher than Korea air quality standard.(unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	WSOM	Nitrate	Sulfate	Ammonium	BC	Crustal	Others
Mean	6.0	8.5	14.9	6.6	2.5	0.8	3.7
STD	2.4	3.4	4.0	1.7	0.9	0.5	3.3
Percent (%)	14.0	19.7	34.8	15.4	5.7	1.8	8.5

**Fig. 5. The composition of PM_{2.5} during the period of concentration (a) lower than and (b) higher than Korea air quality standard.**

지 농도가 관측되었다. WSOM은 $2.6(\pm 2.1) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 초미세먼지 중 16.8%를 차지하였고, 이온 성분 중 nitrate, sulfate, ammonium은 각각 $2.3(\pm 2.7) \mu\text{g}/\text{m}^3$, $4.3(\pm 3.8) \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.1(\pm 1.9) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 15.3, 28.6, 13.8%를 차지하였다(표 1). 초미세먼지 내 화학적 성분 중 sulfate가 가장 큰 비율을 차지하였다. 2017년 8월 10일부터 8월 17일까지 PM_{2.5} 농도와 이온 성분, 블랙카본, WSOM의 농도가 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하로 관측되었는데 이 기간 동안 강우 사례가 발생하였고, 특히 8월 15일부터 8월 17일 동안 풍속이 4 m/s 이상으로 관측되었기 때문에 지속된 장마와 강한 풍속으로 인하여 농도가 낮게 관측된 것으로 사료된다(그림 3).

초미세먼지 화학적 조성의 일변화를 분석한 결과, 초미세먼지 농도가 대기환경기준에 초과되었을 때

WSOM의 비율은 감소하면서 무기 이온의 비율이 증가하였으며, 초미세먼지 농도가 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하일 경우 WSOM의 비율이 대기환경기준에 초과되었을 때보다 높게 관측되었다(그림 4). 대기환경기준 초과 기간 동안의 초미세먼지의 평균 농도는 $42.9(\pm 7.4) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 관측되었으며 nitrate, sulfate, ammonium은 각각 $8.5(\pm 3.4) \mu\text{g}/\text{m}^3$, $14.9(\pm 4.0) \mu\text{g}/\text{m}^3$, $6.6(\pm 1.7) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 전체 평균 기간에 비해 약 3~4배 증가하였다(표 2, 그림 5). 대기환경기준 초과 기간과 대기환경기준 이하 기간의 화학적 조성에 대한 평균 농도값을 비교한 결과, WSOM과 블랙카본의 비율은 각각 2.8, 1.5% 감소하였지만 이온성분(nitrate + sulfate + ammonium)은 57.7%에서 69.9%로 12.2% 증가하였다. 무기 이온성분(nitrate, sulfate, ammonium)의 경우 1차적인 발생보다

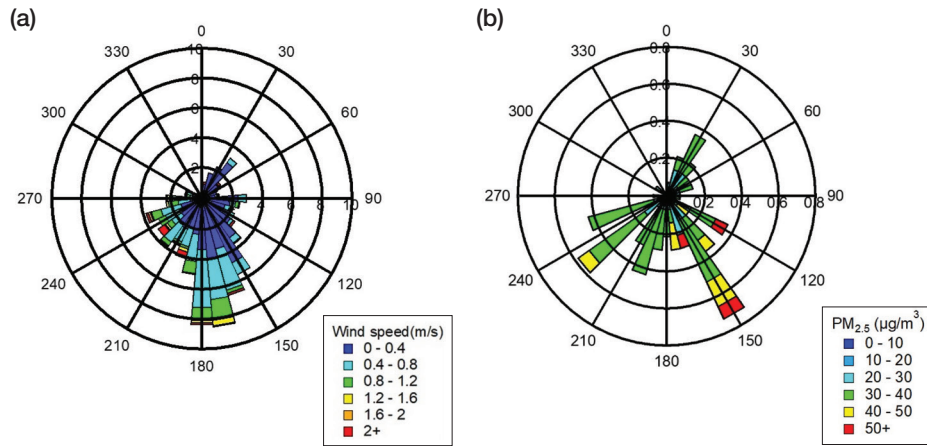


Fig. 6. Rose plot of (a) wind speed and (b) $PM_{2.5}$ concentration with the highest 25% at Bukhansan National Park.

대기 중 화학반응(광화학반응, 습식산화)에 의해 주로 발생되기 때문에 자체적인 오염원이 상대적으로 적은 북한산국립공원의 경우, 평상시에는 농도가 낮지만 인근 도심지역에서 대기 오염이 유입된 경우 무기 이온 성분의 농도가 크게 증가한다(Li *et al.*, 2010). 하지만 블랙카본의 경우 절대적인 질량농도가 증가하였지만 상대적으로 무기 이온에 비해 소폭 증가한 것으로 판단된다.

3.2 도심지역에서 발생한 대기오염물질의 유입

북한산국립공원에서 측정한 풍향 및 풍속 자료를 바탕으로 인근 도심지역에서 발생한 대기오염물질의 유입을 분석하였다. 측정 기간 동안 주로 남풍에 의한 유입이 빈번하였다(그림 6a). 측정 기간 동안 전체 농도 범위에서 상위 25% 이상의 고농도 기간에 해당되는 데이터를 사용하여 인근 도심지역으로부터의 고농도 유입을 확인하였으며(그림 6b), 주로 남동풍에 의해 고농도 유입이 발생한 것으로 관측되었다. 이는 측정장소 기준, 남동쪽 방향에 위치한 서울 중심부에서 발생한 대기오염물질이 남동풍에 의해 이동 및 유입된 것으로 판단된다.

3.3 무기 이온 성분 분석

염기 성분인 ammonium과 산성을 띠는 nitrate, sulfate 당량 농도의 합을 비교하여 북한산국립공원 내 초

미세먼지의 대기 상태를 확인하였다. 그 결과, ammonium이 nitrate와 sulfate 당량 농도의 합보다 8% 낮게 관측되었다(그림 7a). 이는 산성도를 중화시키는 염기 성분인 ammonium의 농도가 산성을 띠는 sulfate와 nitrate를 중화시키기에 충분하지 않은 것을 나타내며, 이는 측정기간 동안 암모니아 가스가 황산 또는 질산과 반응하여 ammonium sulfate 또는 ammonium nitrate를 생성할 정도로 충분하지 않아 약산성 상태를 띠는 것으로 사료된다(Pathak *et al.*, 2009). Zhang *et al.* (2007)은 Pittsburgh 내 대기의 산성 상태를 파악하기 위해 초미세먼지의 수소이온과 sulfate의 몰농도를 비교하였으며, 이를 바탕으로 북한산국립공원 내 대기 중 초미세먼지의 수소이온과 sulfate를 비교하였다(그림 7b). 전체 측정 기간 동안 북한산국립공원 내 초미세먼지의 $H^+_{Aerosol}/SO_4^{2-}$ 의 기울기는 0.35 ($r^2=0.33$)으로 관측되었으며 측정 기간 동안 불규칙적인 대기의 상태로 인하여 상관계수는 낮게 측정되었지만, 전체적으로 약산성 상태로 이전 그림 7a 결과와 유사하게 관측되었다. 초미세먼지 고농도사례 기간에는 $H^+_{Aerosol}/SO_4^{2-}$ 의 기울기가 0.73으로 관측되었으며 전체 측정 기간 동안의 기울기 값(0.35)보다 2배 이상 증가되었다. 미국 Pittsburgh에서 측정된 $H^+_{Aerosol}/SO_4^{2-}$ 의 기울기 0.45보다 높은 값으로 측정되었는데(Zhang *et al.*, 2007), 이는 고농도사례 기간 동안 북한산국립공원 대기 중의 sulfate가 ammonium sulfate로 완전히 중화되지 않고 ammonium bisulfate를 생성하여 약산성 상태

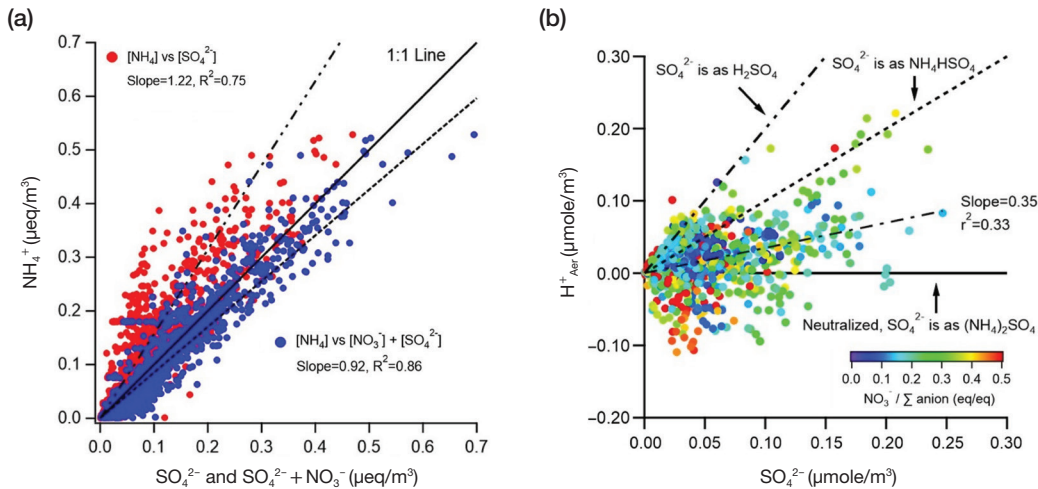


Fig. 7. (a) Comparison of ammonium concentration and the sum of the sulfate and nitrate concentrations and (b) the comparison of the concentrations of H^+ and SO_4^{2-} in $\text{PM}_{2.5}$.

로 판단된다(Pathak *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2007).

Lee and Hu (2016)는 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 질량비를 이용하여 초미세먼지에 대한 이동오염원과 고정오염원의 영향을 평가하였다. 선행연구에서는 중국 도심지역의 값은 Beijing 0.71, Shanghai 0.60로 관측되었다(Lee and Hu, 2016). Ko *et al.* (2015)는 서울의 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 질량비가 0.95로 관측되었는데, 중국의 도심지역은 이동오염원과 고정오염원 모두 큰 비중을 차지하지만, 서울의 경우 이동오염원이 고정오염원보다 많기 때문에 중국에 비해 상대적으로 높은 질량비를 보이는 것으로 보고되었다. 본 연구에서 관측된 북한산국립공원 내 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 질량비는 0.53으로 Lee and Hu (2016)의 결과에 비해 낮은 값으로 관측되었다. 이는 북한산국립공원 인근 도심지역의 내부순환로 또는 고속도로에서 발생된 자동차 배출물질과 중국 화석연료 연소에 의한 장거리 이동 대기오염물질이 함께 유입되어 북한산국립공원 대기질에 영향을 주고 있는 것으로 판단된다(Lee and Hu, 2016; Cao *et al.*, 2009; Shen *et al.*, 2009).

3.4 북한산국립공원 및 인근 도심지역의 초미세먼지 및 오존 농도 비교

북한산국립공원과 인근 도심지역의 초미세먼지 및 오존 농도를 비교 분석을 진행하였다. 본 연구의 측정 장소와 인근 도심지역의 고도 차이가 있기 때문에 두

Table 3. The comparison of $\text{PM}_{2.5}$ and ozone between Bukhansan National Park and urban sites.

	Bukhansan N.P *	Bulgwang-dong	Gireum-dong
$\text{PM}_{2.5}$ **	12.8 (± 8.97)	15.5 (± 10.1)	16.7 (± 11.0)
Ozone***	42.9 (± 20.9)	37.3 (± 22.9)	28.4 (± 19.4)

*: National Park, **: unit $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ***: unit ppb

장소의 농도를 비교하기 위하여 혼합고를 고려할 필요가 있다(Deng *et al.*, 2011; Eresmaa *et al.*, 2006). 따라서 서울 지역의 혼합고(Planetary Boundary Layer; PBL)를 측정결과를 바탕으로 측정 장소의 높이보다 높은 혼합고($\text{PBL} > 600 \text{ m}$)가 관측되었을 때의 자료를 사용하여 두 장소 간의 농도를 비교하였다. 혼합고는 지표에서 발생된 오염물질이 혼합될 수 있는 지표로부터의 최대 높이를 의미하며, 지상과 혼합고 사이의 대기는 대류상태에 있고 오염물질이 균일한 연직분포를 이루고 있기 때문에 대기오염의 확산 및 희석에 중요한 역할을 한다(Song *et al.*, 2017). 전체 측정 기간 동안 북한산국립공원과 인근 도심지역의 초미세먼지 농도를 비교한 결과, 국립공원 $12.8 (\pm 8.97) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 불광동 $15.5 (\pm 10.1) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 길음동 $16.7 (\pm 11.0) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 북한산국립공원이 불광동과 길음동보다 각각 평균 18%, 23% 낮은 농도로 관측되었다(표 3). 도심지역 측정소의 초미세먼지 농도 구간별로 북한산국립공원과

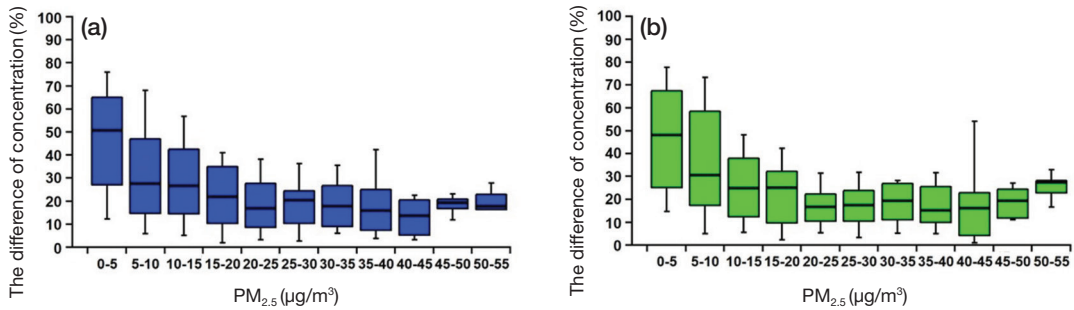


Fig. 8. The comparison of difference of the total mass concentration of $PM_{2.5}$ between Bukhansan National Park and Bulgwang-dong (or Gireum-dong) with the different range of the mass concentration of $PM_{2.5}$.

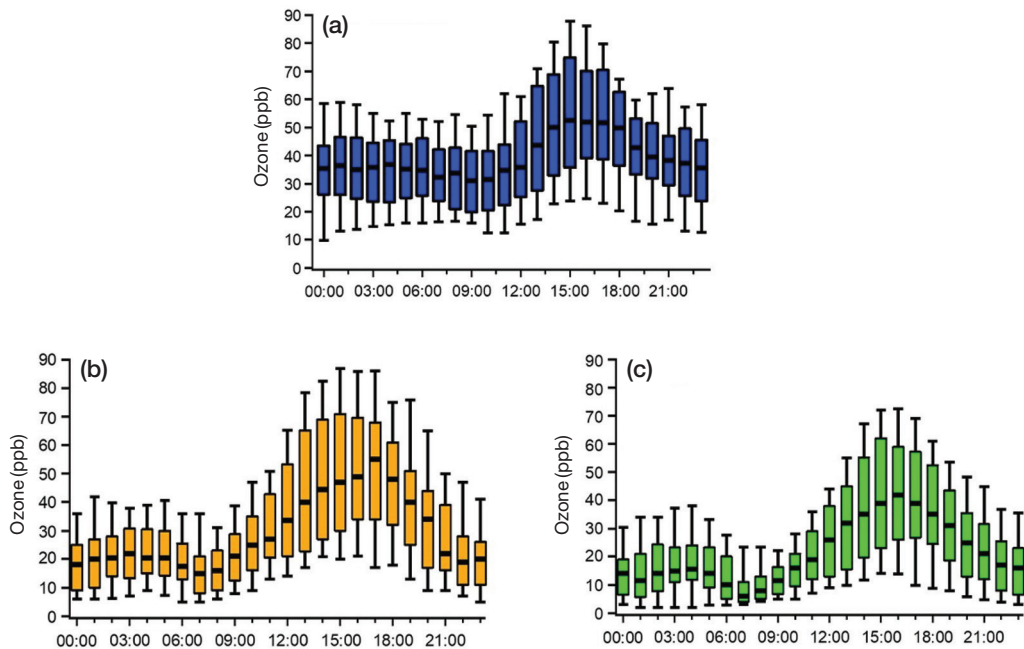


Fig. 9. Diurnal pattern of ozone in (a) Bukhansan National Park, (b) Bulgwang-dong and (c) Gireum-dong.

의 초미세먼지 농도 차이를 비교하기 위해 불광동과 길음동 측정소에서 관측된 초미세먼지 농도 구간별로 북한산국립공원과의 농도 차이를 그림 8에 나타냈다. 도심지역 초미세먼지 농도가 $20 \mu g/m^3$ 이상일 때 도심지역과 북한산국립공원 내 농도 차이가 약 20% 관측되었으며, $20 \mu g/m^3$ 미만일 때 약 30~40%로 관측되었다. 북한산국립공원과 도심지역 측정소와의 농도 차이가 발생하는 원인은, 도심지역은 인위적 발생원으로부터 배출되는 오염물질로 인해 농도가 상대적으로 높지

만, 국립공원은 상대적으로 도심지역에 비해 인위적 발생원이 매우 제한적이고 공원 내 우거진 녹지가 외부에서 유입되는 대기오염물질의 완충지대로 작용하기 때문인 것으로 사료된다(Cheng *et al.*, 2007). 이는 북한산국립공원 내에서 확산 및 침적작용으로 판단되며, 정확한 원인 분석을 위해 국립공원의 수목림 종류 및 분포, 잎의 면적에 따른 초미세먼지의 침적 등의 물리적 특성 분석이 필요하다.

북한산국립공원과 인근 도심지역 내 오존의 시간별

변화를 분석한 결과, 측정 기간 동안 전반적으로 대기 환경기준 1시간 평균 100 ppb 이하로 관측되었다. 광화학 반응이 활발한 낮 시간에 오존의 농도가 상승되었으며(Han *et al.*, 2016), 15시에서 17시 사이에서 가장 높은 농도로 관측되었다(그림 9). 대기환경연보(MOE, 2017)는 2016년 국내 주요 도시의 월 평균 오존농도 중 5월에 가장 높은 것으로 보고되었다. 이를 통해, 본 연구의 측정 기간 중 오존 농도는 국내 환경 기준치 이하로 관측되었지만, 오존 농도가 가장 높은 5월의 경우 기준치를 초과할 수도 있을 것으로 판단된다.

북한산국립공원과 인근 대기 측정소의 오존 농도를 비교한 결과, 북한산국립공원 42.9(± 20.9) ppb 길음동 28.4(± 19.4) ppb, 불광동 37.3(± 22.9) ppb로 관측되었으며, 이는 도심에서 산림 지역으로 유입된 NO_x 가 수목에서 배출되는 VOCs와 반응하여 오존의 농도가 증가하지만, 도심지역은 국립공원과 같은 산림 지역에 비해 상대적으로 VOCs의 농도가 낮고, 차량에서 배출된 NO_x 와의 광화학 반응에 의해 생성되는 오존의 농도가 감소하여 도심지역의 오존 농도가 북한산국립공원에 비해 상대적으로 낮은 것으로 판단된다(Geng *et al.*, 2008).

4. 결 론

본 연구는 북한산국립공원 내 초미세먼지의 화학적 특성과 초미세먼지의 질량농도 및 오존의 농도 변화를 파악하고 인근 도심지역의 대기질과 비교를 통해 북한산국립공원의 대기질을 평가하였다. 북한산국립공원 내 초미세먼지는 전체 기간 중 일부 기간(약 3일)을 제외하고 대기환경기준($\text{PM}_{2.5}$ 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 이하의 농도로 관측되었다. 대기환경기준 초과 기간 동안의 초미세먼지의 평균 농도는 대기환경기준 이하 기간에 비해 3배 증가하였으며 무기 이온 성분(nitrate + sulfate + ammonium)의 비율이 12.2% 증가하였다. 이는 북한산국립공원은 자체적인 오염원이 상대적으로 적지만 인근 도심지역 발생된 초미세먼지의 유입으로 인해 무기 성분 농도의 증가가 야기된 것으로 판단된다. $\text{H}^+_{\text{Aerosol}}$ / SO_4^{2-} 비와 Ammonium 및 Nitrate와 Sulfate의 몰농도 합을 비교한 결과, 북한산국립공원 내 대기는 약간의 산성 상태를 보였으며 이는 북한산국립공원 인근 도심

지역의 자동차 배출가스와 중국 장거리 이동에 의한 대기오염물질이 함께 유입되어 영향을 주고 있는 것으로 판단된다.

전체 기간 동안 북한산국립공원과 인근 도심지역의 초미세먼지 농도를 비교한 결과, 북한산국립공원이 불광동과 길음동보다 각각 평균 18%, 23% 낮은 농도로 관측되었다. 이는 북한산국립공원 내 우거진 녹지가 외부에서 유입되는 대기오염물질의 완충지대로 작용하기 때문인 것으로 판단된다. 북한산국립공원 내 오존은 전체 측정 기간 동안 기준치 이하로 관측되었으며, 인근 도심지역에 비해 다소 높은 농도로 관측되었다. 이는 수목에서 배출되는 VOCs가 북한산국립공원 내 오존의 농도 증가에 직접적인 영향을 주는 것으로 판단된다. 특히 오존 농도가 최고치를 가지는 오후 3~5시에는 산행을 최소화할 필요가 있음을 제시한다.

감사의 글

이 논문은 국립공원관리공단 “국립공원 대기질(미세먼지) 측정”과 한국외국어대학교 교내 학술연구비(20181033001)의 지원에 의해 이루어졌습니다.

References

- Cao, J., Shen, Z., Chow, J.C., Qi, G., Watson, J.G. (2009) Seasonal variations and sources of mass and chemical composition for PM_{10} aerosol in Hangzhou, China, *Particuology*, 7, 161-168.
- Chan, T., Huang, L., Leaitch, W., Sharma, S., Brook, J., Slowik, J., Abbatt, J., Brickell, P., Liggio, J., Li, S.-M. (2010) Observations of OM/OC and specific attenuation coefficients (SAC) in ambient fine PM at a rural site in central Ontario, Canada, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 2393-2411.
- Chen, S.-C., Chang, D.-Q., Pei, C., Tsai, C.-J., Pui, D.Y. (2016) Removal Efficiency of bimodal $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} by electret respirators and mechanical engine intake filters, *Aerosol and Air Quality Research*, 16, 1722-1729.
- Cheng, M.-T., Horng, C.-L., Lin, Y.-C. (2007) Characteristics of atmospheric aerosol and acidic gases from urban and forest sites in central Taiwan, *Bulletin of Envi-*

- ronmental Contamination and Toxicology, 79, 674-677.
- Deng, C., Zhuang, G., Huang, K., Li, J., Zhang, R., Wang, Q., Liu, T., Sun, Y., Guo, Z., Fu, J. (2011) Chemical characterization of aerosols at the summit of Mountain Tai in Central East China, Atmospheric Chemistry and Physics, 11, 7319-7332.
- Eresmaa, N., Karppinen, A., Joffe, S., Räsänen, J., Talvitie, H. (2006) Mixing height determination by ceilometer, Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 1485-1493.
- Gao, J., Tian, H., Cheng, K., Lu, L., Zheng, M., Wang, S., Hao, J., Wang, K., Hua, S., Zhu, C. (2015) The variation of chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ and formation causes during two haze pollution events in urban Beijing, China, Atmospheric Environment, 107, 1-8.
- Geng, F., Tie, X., Xu, J., Zhou, G., Peng, L., Gao, W., Tang, X., Zhao, C. (2008) Characterizations of ozone, NO_x, and VOCs measured in Shanghai, China, Atmospheric Environment, 42, 6873-6883.
- Ham, J., Lee, M., Kim, H.S., Park, H., Cho, G., Park, J. (2016) Variation of OC and EC in PM_{2.5} at Mt. Taehwa, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 32(1), 21-31. (in Korean with English abstract)
- Han, B.-S., Kwak, K.-H., Baik, J.-J. (2016) Diurnal variations of O₃ and NO₂ concentrations in an urban park in summer: effects of air temperature and wind speed, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 32(5), 536-546. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.H., Kim, R.H., Youn, H.J., Lee, S.W., Choi, H.T., Kim, J.J., Park, C.R., Kim, K.D. (2012) Valuation of Nonmarket Forest Resources, Journal of the Korean Institute of Forest Recreation, 16(4), 9-18. (in Korean with English abstract)
- Ko, H.-J., Lim, E., Song, J.-M., Kim, W.-H., Kang, C.-H., Lee, H., Lee, C. (2015) Composition Variation of Atmospheric Fine Particulate Matters in Accordance with Air Mass Transport Pathways at Background Site of Korea in 2013, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 31(1), 15-27. (in Korean with English abstract)
- Lee, K.H., Hu, C.G. (2016) The Water Soluble Ionic Composition of PM_{2.5} at 1,100 m-Highland of Mt. Hallasan on Jeju Island, Korea, Journal of Environmental Science International, 25(6), 727-736. (in Korean with English abstract)
- Lee, N. (2011) Estimation of carbon storage in three cool-temperate broad-leaved deciduous forests at Bukhansan national park, Korea, Journal of National Park Research, 2(2), 53-57. (in Korean with English abstract)
- Lee, T., Yu, X.-Y., Kreidenweis, S.M., Malm, W.C., Collett, J.L. (2008) Semi-continuous measurement of PM_{2.5} ionic composition at several rural locations in the United States, Atmospheric Environment, 42, 6655-6669.
- Li, L., Wang, W., Feng, J., Zhang, D., Li, H., Gu, Z., Wang, B., Sheng, G., Fu, J. (2010) Composition, source, mass closure of PM_{2.5} aerosols for four forests in eastern China, Journal of Environmental Sciences, 22(3), 405-412.
- Minister of Land, Infrastructure and Transport (MOLIT) (2017) The urban planning present condition statistics, http://www.index.go.kr/potal/stts/idxMain/selectPoSttsIdxSearch.do?idx_cd=1205&stts_cd=120501&freq=Y (Accessed on 2018.05.16).
- Ministry of Environment (MOE) (2017) Annual Report of Air Quality in Korea, 2016, National Institute of Environmental Research (NIER), Korea, 32pp. (in Korean)
- Nédélec, P., Blot, R., Boulanger, D., Athier, G., Cousin, J.-M., Gautron, B., Petzold, A., Volz-Thomas, A., Thourret, V. (2015) Instrumentation on commercial aircraft for monitoring the atmospheric composition on a global scale: the IAGOS system, technical overview of ozone and carbon monoxide measurements, Tellus B: Chemical and Physical Meteorology, 67(1), 27791.
- Nowak, D.J., Hirabayashi, S., Bodine, A., Hoehn, R. (2013) Modeled PM_{2.5} removal by trees in ten US cities and associated health effects, Environmental Pollution, 178, 395-402.
- Orsini, D.A., Ma, Y., Sullivan, A., Sierau, B., Baumann, K., Weber, R.J. (2003) Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition, Atmospheric Environment, 37, 1243-1259.
- Park, D.-J., Ahn, J.-Y., Shin, H.-J., Bae, M.-S. (2014) Characteristics of PM_{2.5} Carbonaceous Aerosol using PILS-TOC and GC/MS-TD in Seoul, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 30(5), 461-476. (in Korean with English abstract)
- Park, D.-J., Kang, S., Lee, T., Shin, H.-J., Shon, Z.-H., Bae,

- M.-S.(2016) Comparison of real time water soluble organic carbon measurements by two PILS-TOC analyzers, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(6), 633-641.(in Korean with English abstract)
- Park, S.S., Hansen, A.D., Cho, S.Y.(2010) Measurement of real time black carbon for investigating spot loading effects of Aethalometer data, *Atmospheric Environment*, 44, 1449-1455.
- Park, T., Ahn, J., Choi, J., Lim, Y., Park, J., Kim, J., Oh, J., Lee, Y., Hong, Y., Hong, J.(2017) Physico-chemical Characteristics of Submicron Aerosol at West Inflow Regions in the Korean Peninsula III. Physical-Chemical Behavior and Long-range Transport of PM₁, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 33(2), 124-138.(in Korean with English abstract)
- Pathak, R.K., Wu, W.S., Wang, T.(2009) Summertime PM_{2.5} ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 1711-1722.
- Rastogi, N., Singh, A., Singh, D., Sarin, 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.
- Shen, Z., Cao, J., Arimoto, R., Han, Z., Zhang, R., Han, Y., Liu, S., Okuda, T., Nakao, S., Tanaka, S.(2009) Ionic composition of TSP and PM_{2.5} during dust storms and air pollution episodes at Xi'an, China, *Atmospheric Environment*, 43, 2911-2918.
- Song, J.-M., Bu, J.-O., Kim, W.-H., Kang, C.-H., Ko, H.-J., Chambers, S.(2017) Background level and time series variation of atmospheric radon concentrations at Gosan site in Jeju-Island, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 33(2), 174-183.(in Korean with English abstract)
- Tang, M., Chen, S.-C., Chang, D.-Q., Xie, X., Sun, J., Pui, D.Y.(2017) Filtration efficiency and loading characteristics of PM_{2.5} through composite filter media consisting of commercial HVAC electret media and nanofiber layer, *Separation and Purification Technology*, 198, 137-145.
- Tao, J., Zhang, L., Ho, K., Zhang, R., Lin, Z., Zhang, Z., Lin, M., Cao, J., Liu, S., Wang, G.(2014) Impact of PM_{2.5} chemical compositions on aerosol light scattering in Guangzhou-the largest megacity in South China, *Atmospheric Research*, 135, 48-58.
- Timonen, H., Aurela, M., Carbone, S., Saarnio, K., Saarikoski, S., Mäkelä, T., Kulmala, M., Kerminen, V.M., Worsnop, D.R., Hillamo, R.(2010) High time-resolution chemical characterization of the water-soluble fraction of ambient aerosols with PILS-TOC-IC and AMS, *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 1063-1074.
- Weber, R., Orsini, D., Daun, Y., Lee, Y.-N., Klotz, P., Brechtel, F.(2001) A particle-into-liquid collector for rapid measurement of aerosol bulk chemical composition, *Aerosol Science & Technology*, 35, 718-727.
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Worsnop, D.R., Canagaratna, M.(2007) A case study of urban particle acidity and its influence on secondary organic aerosol, *Environmental Science & Technology*, 41, 3213-3219.