

# Characteristics of Particle Growth and Chemical Composition of High Concentrated Ultra Fine Dusts (PM<sub>2.5</sub>) in the Air around the Power Plant

## 고농도 초미세먼지 출현 시 발전소 주변 대기 입자 성장 및 화학조성 특성

Suji Kang, Jinho Sung, Youngseok Eom, Sungnam Chun  
 강수지, 성진호, 엄용석, 천성남

### Abstract

Ultrafine Particle number and size distributions were simultaneously measured at rural area around the power plant in Dangjin, South Korea. New Particle formation and growth events were frequently observed during January, 2021 and classified based on their strength and persistence as well as the variation in geometric mean diameter(GMD) on January 12, 21 and 17. In this study, we investigated mechanisms of new particle growth based on measurements using a high resolution time of flight aerosol mass spectrometer(HR-ToF-AMS) and a scanning mobility particle sizer(SMPS). On Event days(Jan 12 and 21), the total average growth rate was found to be 8.46 nm/h ~ 24.76 nm/hr. These growth rate are comparable to those reported for other urban and rural sites in South Korea using different method. Comparing to the Non-Event day(Jan 17), New Particle Growth mostly occurred when solar radiation is peaked and relative humidity is low in daytime, moreover enhanced under the condition of higher precursors, NO<sub>2</sub> (39.9 vs 6.2ppb), VOCs(129.5 vs 84.6ppb), NH<sub>3</sub>(11 vs 4.7ppb). The HR-ToF-AMS PM<sub>1.0</sub> composition shows Organic and Ammoniated nitrate were dominant species effected by emission source in domestic. On the other hand, The Fraction of Ammoniated sulfate was calculated to be approximately 16% and 31% when air quality is inflow from China. Longer term studies are needed to help resolve the relative contributions of each precursor species on new particle growth characteristics.

**Keywords:** Aerosol number concentration, Particle growth, Sub-micron size aerosol(PM<sub>1</sub>), AMS measurement; Organic Aerosol

### 1. Introduction

우리나라의 경우 12~3월은 한해 중 고농도 미세먼지가 가장 빈발하는 시기로 이 시기의 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>) 평균 농도(29 $\mu$ g/m<sup>3</sup>)는 그 외 기간(4~11월) 평균 농도(20 $\mu$ g/m<sup>3</sup>) 대비 45% 높아 정부는 국내 배출 오염물질의 감축을 통해 미세먼지 농도를 낮추어 고농도의 빈도와 강도를 완화하고자 하는 노력을 하고 있다.

Table 1에는 2016년부터 고농도 계절의 초미세먼지 농도와 미세먼지 나쁨 일수를 나타내었다. 2017년 이후 미세먼지 농도는 꾸준히 개선 되었음에도 불구하고 고농도 발생 일 수는 감소하지 않았으며, 이러한 현상의 원인은 우리나라에서 발생한 초미세먼지 외에도 중국 등 장거리 이동에 따른 초미세먼지의 가중 그리고 대기 중에서 이차적으로 생성되는 것과 같은 다양한 이유가 있다.

입자는 일반적으로 구성 물질, 크기, 생성원리, 화학적 조성에 따라 Nucleation(3~20nm), Aitken nuclei(20~100nm), Accumulation(100~1,000nm), Coarse(1,000nm 이상) 모드로 분류할 수 있다. Nucleation, Aitken-Nuclei, Accumulation 모드의 입자는 가스 상태의 기체가 핵 응축하여 점점 성장하면서 만들어지며, Coarse 모드는 Accumulation 입자들이 더 커져서 만들어지는 것으로 알려져 있다. 대기 중 가스 상태에서 입자가 생성되는 거동은 (1)기상반응,

TABLE 1  
The Trend of high PM<sub>2.5</sub> concentration and frequency of Episode days

Year (Dec-Mar)	Unit	2016	2017	2018	2019	2020	2021
PM <sub>2.5</sub> Concentration	$\mu$ g/m <sup>3</sup>	29.9	31.6	30.5	33.4	24.5	24.3
Bad (36 $\mu$ g/m <sup>3</sup> <)	days	40	38	41	35	22	20
Worst (51 $\mu$ g/m <sup>3</sup> <)	days	4	9	17	18	2	6

(2)핵 생성, (3)핵 표면에서의 응축성장, (4)생성된 입자간의 반응, (5)입자 내에서의 화학적 반응으로 분류된다. 기상반응과 핵 생성 과정에서 생성된 입자는 3~20nm 크기를 갖는 Nucleation 모드, 핵 표면에서의 응축 성장 과정에서 생성된 입자는 20~100nm인 Aitken모드, 생성된 입자에는 반응과 입자 내에서의 화학적 반응으로 생성된 입자는 Accumulation 모드를 보이며, Accumulation 모드는 Aitken 모드 변화후이를 따라가지만, 조건에 따라 변화가 있는 것으로 알려져 있다[1].

대기 중 초미세먼지의 거동은 다양한 요인에 의해 영향을 받

### Article Information

Manuscript Received August 18, 2022, Accepted September 16, 2022, Published online December 30, 2022

The authors are with KEPCO Research Institute, Korea Electric Power Corporation, 105 Munji-ro Yuseong-gu, Daejeon 34056, Republic of Korea.

Correspondence Author: Jintae Cho (jintae.cho@kepco.co.kr)



This paper is an open access article licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International Public License.

To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>

This paper, color print of one or more figures in this paper, and/or supplementary information are available at <http://journal.kepco.co.kr>.

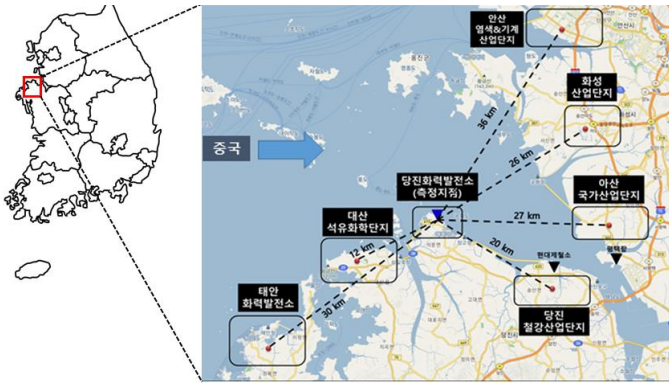


Fig. 1. Monitoring Site and Significant Sources near Dangjin Power Plant

며 입자의 생성 현상이 발생하면 수 농도가 급증과 함께, 점차 성장 시 성분조성 또한 영향을 받는다. 새로운 입자의 생성은 태양복사가 강할수록, 상대습도가 낮을수록, 대기 중의 에어로졸의 농도가 낮을수록 발생하기 쉽다고 알려져 있다[2].

대기 중 아황산가스(SO<sub>2</sub>), 질소산화물(NO<sub>x</sub>), 휘발성유기화합물(VOCs; Volatile Organic Compounds)와 같은 전구물질(precursors)로부터 핵생성(nucleation) 빈도와 후속 입자로의 성장을 측정하는 것은 이차 초미세먼지의 분포를 제어하는 데 도움이 될 수 있으며 [3], 새롭게 생성된 입자가 50nm 이상의 크기로 성장하는 경우 구름 응결핵으로 작용[4], 100nm 이상의 크기로 성장하면 빛을 산란시켜 복사 냉각 등으로 지구 기후에 직접적으로 영향을 미칠 수 있다[5]. 직경이 약 10nm인 입자는 브라운 운동으로 인해 더 큰 입자와 함께 매우 효과적으로 응집(Coagulation)되고, 이는 새롭게 생성된 입자 핵이 매우 빠른 속도로 성장하여 10nm를 넘거나 또는 충돌과정에 의해 소멸 할 수 있다[6].

본 연구는 2021년 1월 1일부터 31일까지 충남 당진시 소재의 발전소 주변 지역을 대상으로 전력연구원에서 운영 중인 이동식 초미세먼지/전구물질 측정시스템을 이용해 고농도 초미세먼지 계절 동안 새로운 입자의 성장에 대한 거동 특성과 화학조성 변화를 분석하고 기상 인자별로 그 영향을 평가하고자 하였다. Scanning Mobility Particle Sizer(SMPS)를 이용하여 10~500nm의 입경을 가지는 입자의 수 농도 분포 자료와, High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer(HR-ToF-AMS)를 이용하여 1μm 미만의 입자의 화학성분 농도를 5분 평균 자료로 취득하고 이를 분석하여 (a) 고농도 초미세먼지 발생일의 기상 및 전구물질의 농도 파악, (b) 고농도일과 청정일의 입경별 수농도, 크기 및 화학성분 비교를 통해 환경 조건별 새로운 입자 성장 특성 비교, (c) 기온, 습도, 일사량, 풍속 등 기상인자를 중심으로 입자의 성장률의 차이와 입자의 화학조성의 변화를 분석하여 대기 중에서 미세 입자의 성장 메커니즘을 고찰하였다.

## II. 실험장치 및 방법

### A. 측정지점

초미세먼지 및 기상측정 지점은 당진화력본부 스위치야드(37.05°N, 126.51°E)로, 전력연구원에서 운영 중인 이동식 초미세먼지/전구물질 측정시스템(KEPRI Mobile PM Lab)을 고정 설치하였다.

관측지점의 북쪽과 서쪽에는 바다가 맞닿아 있으며, 서쪽으로 345km 거리에는 중국 산둥성 동북부가 위치하여 서풍 계열의 바

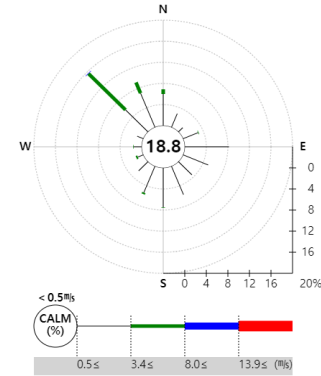


Fig. 2. Wind Rose plot for monitoring site during January, 2021

람이 부는 경우 이 영향을 관측하기 좋을 것으로 판단된다. 또한 남서쪽 이격거리 12km, 30km에는 대산석유화학단지 및 태안화력발전소가 위치하며 북동쪽 36km 거리에는 염색, 기계 산업단지, 동쪽 27km 거리에 국가산업단지, 남동쪽 20km 거리에 철강 산업단지 및 제철소가 위치하는 지형적 특징을 보여주며 이를 Fig. 2에 나타내었다.

이동식 초미세먼지/전구물질 측정시스템의 분석항목은 아황산가스, 질소산화물, 오존, 암모니아, 아산화질소 및 VOCs 측정기와 PM2.5 질량농도 및 입경분석, PM1.0 화학성분 분석기, 온/습도, 풍향/속 등의 기상장비를 포함하여 25종으로 구성되어 있으며, 인구 밀집된 대도시 중심으로 고정식으로 운영되는 측정소와 다르게 관심 지역의 대기질을 이동하면서 측정할 수 있는 장점이 있다.

측정지점에서의 2021년 1월의 바람장미(WindRose)는 Fig. 2에 나타내었다. 정온(Calm)의 출현 빈도는 18.8%였고, 타 계절(6~8월) 23.4~27.6%와 비교 시 0.5~3.3m/s 풍속 구간에서는 북(N), 북서(NW), 북북서(NNW)의 빈도가 18.9%, 동(E) 8.2%, 남(S) 7.5% 순이었고, 3.4~7.9m/s 풍속 구간에서는 북서(NW), 북북서(NNW)에서 약 11.9%로 나타났다.

### B. 입자 성장률(Particle Growth Rate)

입자의 농도는 Condensation Particle Counter(CPC), Scanning Mobility Particle Sizer(SMPS)를 이용하여 측정하였다. 10.4~495.8nm 범위의 입자들을 54채널로 분류하여 매 초마다 측정을 하였으며, 이들 자료는 5분 평균하여 사용하였다.

입자 성장률(Particle Growth Rate)은 Atkins와 Accumulation 범위에서 관측되는 입자의 성장을 말한다. 입자의 크기가 연속적으로 성장하는 것이 관측된 시점부터 종료 구간에서의 입자의 수 농도로 총 성장률(total growth rate)로 정량화 될 수 있다[8]. 대기 중 입자의 성장률(GR<sub>total</sub>)은 t시간 동안의 입경 분포에서 기하 평균(GMD)의 변화량으로부터 식 (1)처럼 구해질 수 있다. 여기에서 GMD는 식(2)처럼 입경분포로 구해진다.

$$GR_{total} = \frac{\Delta GMD}{\Delta t} \quad (1)$$

$$GMD(d_g) = \exp \frac{\sum_i (ind_{pi}) \times N_i}{\sum_i N_i} \quad (2)$$

여기서, d<sub>g</sub>는 입자의 기하 평균 입경, d<sub>pi</sub>는 입경 i 입자의 직경, N<sub>i</sub>는 I의 수농도 이다. 입자 직경의 증가는 주로 a) 자기응집(self coagulation), b) 응집 및 소멸(Coagulation and scavenging), c) 응축

TABLE 2  
Average values of selected parameters of daily PM2.5 concentration and frequency of bad days at dangjin site

Parameter	unit	1/4	1/5	1/11	1/12	1/13	1/14	1/15	1/16	1/18	1/20	1/21	1/22	1/23	1/25	1/26	1/27	1/28	1/30	1/31	1/17	bad	good	all	
PM2.5 EVENT (35μg/m³<)	hour	4	3	14	24	9	9	12	11	7	6	22	13	4	6	10	6	4	13	12	0	195	540	741	
PM2.5 Mass Conc.	μg/m³	38.7	37.6	42.4	43.1	39.0	47.6	51.8	55.5	46.3	42.0	46.2	44.4	38.3	43.6	39.6	45.5	38.5	53.6	54.0	14.1	45.6	21.5	27.9	
Meteo- rolo- gical	Temp	℃	-3.4	-2.5	-5.1	-3.5	0.8	0.8	3.0	-2.3	-0.2	-1.7	3.4	4.5	2.4	3.0	2.8	-0.8	-2.0	1.2	-0.5	-4.4	-0.1	-3.2	6.3
	RH	%	65.7	74.5	56.9	83.3	85.0	58.9	74.0	75.4	66.3	56.5	75.4	98.8	98.5	83.7	88.0	76.6	48.4	75.0	75.1	64.5	75.9	66.8	69.3
	WS	m/s	0.6	2.0	0.9	1.2	1.4	0.7	2.2	1.0	2.6	1.1	0.6	1.7	0.9	1.0	2.7	3.5	3.3	1.0	0.4	4.8	1.3	1.9	1.7
	UV	W/m²	2.5	0.1	5.3	3.4	6.7	5.1	1.0	*	*	*	*	*	0.1	0.7	0.1	*	*	*	*	2.9	5.2	4.7	
precursor species	O₃	ppb	12.3	19.0	13.9	20.5	32.0	24.3	34.2	30.5	35.3	9.3	6.1	9.3	1.8	12.7	25.5	38.5	37.5	25.8	26.6	36.0	21.4	29.2	27.1
	NO₂	ppb	29.5	22.7	28.6	20.7	11.8	21.4	14.7	10.6	10.7	39.7	39.9	34.0	35.5	28.0	18.5	7.2	6.5	24.8	15.5	6.2	22.7	12.8	15.4
	SO₂	ppb	1.8	1.0	4.5	1.3	1.4	1.8	1.1	1.5	1.7	1.3	1.7	1.4	1.0	1.0	1.6	1.8	1.8	2.0	1.4	1.8	1.7	1.7	1.7
	VOC	ppb	93.4	68.2	120.6	68.1	46.2	65.4	58.4	56.8	49.6	109.6	129.5	79.5	61.8	62.1	56.4	86.5	67.4	56.6	74.6	84.6	76.5	91.8	87.9
	NH₃	ppb	3.9	5.1	4.4	7.3	8.9	7.1	9.5	7.3	6.5	7.2	11.0	14.8	13.5	12.4	12.2	7.7	*	*	*	4.7	8.8	6.1	6.8
Total Number Conc. (×10³#/cm³)		299.1	540.8	267.2	316.7	280.5	499.0	300.6	223.6	227.2	547.8	636.2	405.4	401.1	512.2	456.0	137.7	*	*	*	240.8	321.5	180.6	220.0	

(condensation) 등으로 일어날 수 있는데, 이들 입자와 입자 성장은 다음 식 (3)과 같이 관련지을 수 있다.

$$GR_{\text{total}} = GR_{\text{scoag}} + GR_{\text{scav}} + GR_{\text{cond}} \quad (3)$$

여기서,  $GR_{\text{total}}$ 은 총 입자의 성장률,  $GR_{\text{scoag}}$ 는 비슷한 크기의 입자들 간의 응집에 의해 성장하는 자기 응집,  $GR_{\text{scav}}$ 는 기존에 존재하고 있는 비교적 큰 크기의 입자와 작은 입자간의 응집으로 나타나는 입자제거,  $GR_{\text{cond}}$ 은 기존에 생성 입자가 증기의 응결로 성장하는 것이다.

### C. PM1.0 화학성분 조성(PM1.0 Chemical Composition)

초미세먼지의 화학성분 분석을 위해 HR-ToF-AMS를 이용하였다. 대기 중 1 $\mu\text{m}$  이하의 입자를 5분 간격으로 관측하였으며, 측정 원리로는 사이클론 인렛을 통해 2.5 $\mu\text{m}$  이하의 입자가 0.1lpm의 유량으로 HR-ToF-AMS로 유입되면, 대기 중 공기와 함께 존재하는 입자들이 공기 역학적 렌즈를 통과하여 좁은 빔의 형태로 집중되게 되고 이때 1 $\mu\text{m}$  이하의 크기 입자 들은 챔버를 거쳐 Vaporizer(600°C)에 도달한다. Vaporizer 표면에서 충돌한 입자는 기화된다. 기화된 물질은 필라멘트에서 70eV로 방사된 전자와 충돌하여 이온화 되며, 이온화된 입자는 비행시간 질량 분석기에서 V 또는 W 모드로 이동하며 MCP(Multi-Channel Plate)에서 검출된 후 디지털 신호로 변환된다. 본 연구에서는 W 모드를 사용하였으며, 정확한 농도 산출을 위해 이온화효율(IE; Ionization Efficiency) 교정을 수행하였다. 이온화 효율 교정은 입자의 화학적 성분에 비례하여 달라진다. Section B에서 소개한 SMPs와 입자 발생기(Atomizer)를 이용해 특정 성분의 크기(250nm)의 질산암모늄 입자를 생성시켜 HR-ToF-AMS로 분석 후 화학 성분별 상대적 이온화 효율(RIE; Relative Ionization Efficiency)를 산출하게 된다. 자료 처리는 Igor 기반의 자체 소프트웨어인 Squirrel(SeQUential Igor data Retroeval), PIKA(Peak Ineation by Key Analysis)를 이용하였다. HR-ToF-AMS에서의 비행시간은 온도와 압

력에 따라 달라지기 때문에 이를 교정 하기 위하여 m/z 교정 과정을 진행하였고, Baseline 확인을 통해 자료의 계산범위를 선정하였다. 이후 PIKA를 이용하여 고해상도의 데이터를 분류하고 계산하는 절차를 거치게 되는데 각 입자 질량별 최적의 피크와 넓이를 산출하고 이후 이온 피팅을 통해 PM1.0의 화학성분 자료를 산출하였다.

### D. 역궤적 분석(Back Trajectories Analysis)

Section A. Monitoring Site에서 설명한 바와 같이 관측지점의 지형적 및 기후적 특성으로 인하여 중국에 의한 대기오염물질의 장거리 이동을 통해 관측지점으로의 유입 여부를 확인할 필요가 있어 본 연구에서는 미국 해양대기국(NOAA/ARL; National Oceanic and Atmospheric Administration/Ari Research Lab.)에서 제공하는 HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Intergrated Trajectory)모델을 이용하여 바람 역궤적분석을 실시하여 고농도 초미세먼지 발생일의 오염물질 장거리 이동 사례를 검증하였다. 1°×1°, 3시간 간격의 GDAS(Global Data Assimilation System) 자료를 기상자료로 사용하였고, 연직 방향의 변화는 기상모델의 연직 속도로 계산하였다. 지역(regional)규모 변화를 조사하기 위하여 측정지점 1,000m 상공과 관측 지점인 20m에서 역궤적을 출발하여 48시간 동안 매시간 위치를 추적하였다.

## III. 결과 및 고찰

### A. 초미세먼지 고농도일 분류

#### (Classification of High PM2.5 Concentration Days)

초미세먼지 농도가 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 초과하여 ‘나쁨(36~37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )’ 조건이 3시간 이상 연속적으로 발생한 날을 구분하여 그때의 기상 조건, 전구물질 및 입자 수 농도를 정리하여 Table 2에 나타내었다. 이의 비교를 위해 미세먼지 좋은일(17일)에 대한 자료도 같이 정리하였다. 고농도 초미세먼지의 출현 빈도는 26.3%이었으며, 이때의 PM2.5 농

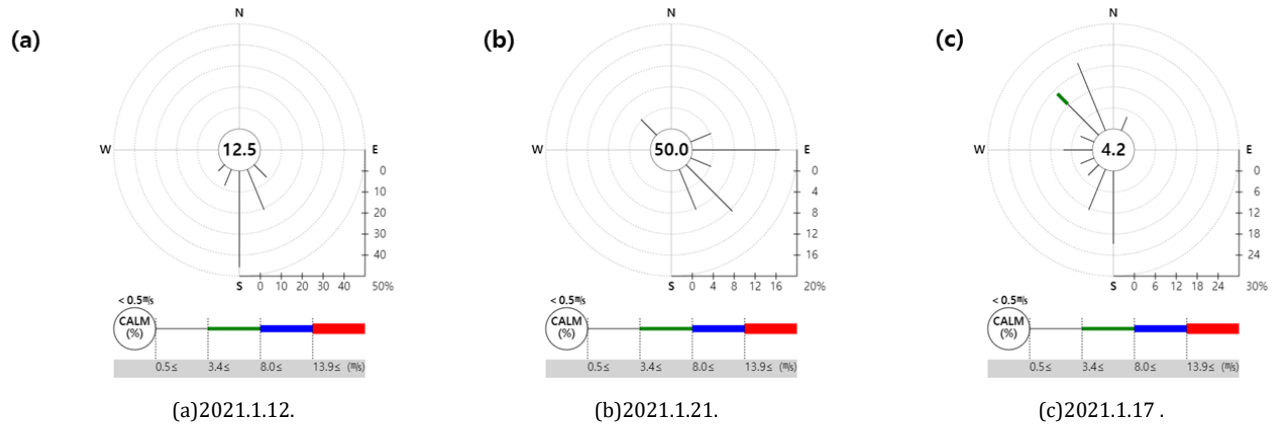


Fig. 3. Wind Rose plot for Event days and Non-Event Day at DJ Site

TABLE 3  
Descriptive statistics for number concentrations( $\#/cm^3$ ) of particles in the size range

dp(nm)	Classification	Mean	SE	Std.Dev	Min	Lower Quartile	Median	Upper Quartile	Max
10-20	Event 1	17,635	522	8,851	3,550	11,126	15,325	23,123	64,669
	Event 2	43,218	1,623	27,537	13,084	23,579	34,764	56,652	169,651
	Non-Event	65,338	3,722	63,156	10,239	24,412	36,721	88,481	243,580
25-50	Event 1	47,028	1,011	17,164	21,474	36,574	43,225	54,457	108,783
	Event 2	165,268	4,581	77,747	62,969	100,369	144,434	226,092	372,465
	Non-Event	77,868	2,824	47,917	13,202	42,300	67,222	102,294	386,752
50-100	Event 1	102,858	2,253	38,231	55,421	72,403	89,426	136,143	227,553
	Event 2	253,345	5,267	89,392	133,027	175,451	220,698	338,908	487,554
	Non-Event	58,402	2,689	45,635	10,422	36,292	49,777	64,711	335,794
100-500	Event 1	144,473	2,262	38,388	82,477	117,707	134,157	160,139	312,003
	Event 2	190,633	2,140	36,325	134,334	159,823	176,550	222,734	280,204
	Non-Event	35,380	1,306	22,172	17,939	21,921	26,788	38,539	154,020

도는  $45.6\mu g/m^3$ 으로 전체 평균 대비 1.7배, 청정일 대비 3.2배 이상 높은 수준이었다. 풍속은 평균  $1.3 \pm 0.9 m/s$ 으로 청정일 비교 약 1/4 수준이었으며, 2차 초미세먼지 전구물질인  $NO_2$ ,  $NH_3$  농도는 22.7ppb, 8.8ppb로 각각 3.6배, 1.8배 높은 수준이었다. 10.4~495.8nm 입자의 총 개수농도는  $321.1 \times 10^3 Particles/cm^3$ 으로 약 1.3배 높았다.

2021년 1월 12일(Event Day 1), 21일(Event Day 2)이 고농도 사례, 2021년 1월 17일(Non-Event Day)을 청정일로 구분하여 비교하면 Event day 1과 Event day 2는 각각 24시간, 22시간 연속적으로 고농도 사례가 지속되었으며, 농도는 각  $43.1\mu g/m^3$ ,  $46.2\mu g/m^3$ 이고, 기상인자로는 평균 기온  $-3.5^\circ C$ ,  $3.4^\circ C$ 이었으며, Fig. 3에 나타난 것과 같이 풍향은 각각 남남서, 동남동풍이었다. 0.5m/s 이하의 정온상태의 무풍 비율은 각각 12.5%, 50.0%로 차이가 있었다. 이는, 청정일인 17일의 4.2% 무풍 비율과 비교하면 특히 21일의 고농도 사례에는 대기 정체 특성이 뚜렷한 것을 볼 수 있었다.

해당일에 전구물질 농도는 12일은 주요 대기 산화제인  $O_3$  농도가 3.4배 높은 것을 제외하고 21일에서의  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $VOC_s$  등의 오염물질 농도가 1.3~1.9배 높은 수준이었다. 500nm 이하의 입자의 총 개수 농도는 21일의 고농도 시에  $636.2 \times 10^3 Particles/cm^3$ 으로 12일과 비교해서 약 2배 많았는데 입경별 차이에 대해서는 뒤에서 자세히 기술하였다.

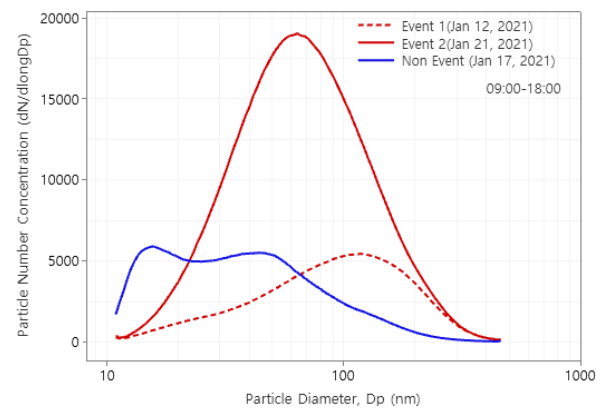


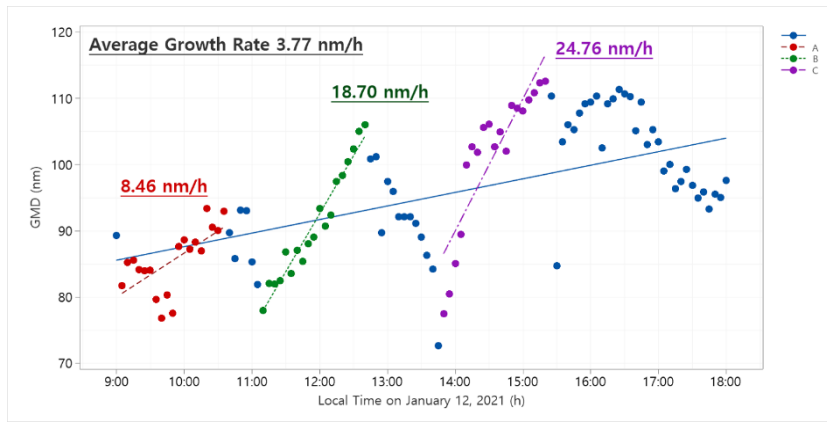
Fig. 4. Particle distribution for event days and non-event day at DJ Site

#### B. Particle Size Distribution of Event Days versus Non-Event Days

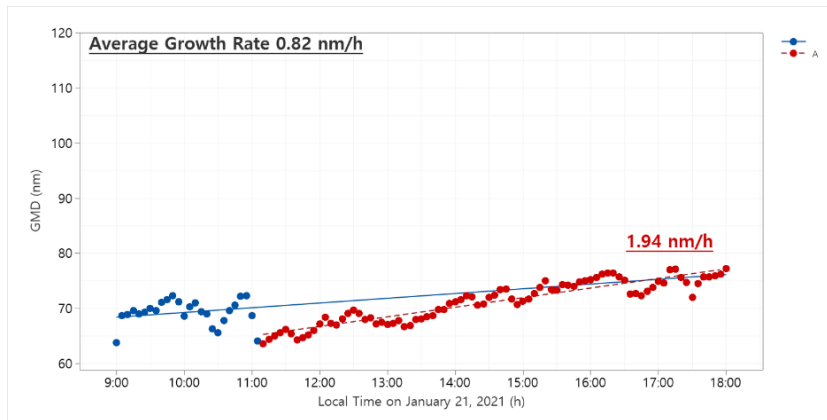
고농도 초미세먼지 발생일의 입경 별 입자의 수 농도 특성 비교를 위해 10~20nm( $N_{10-20}$ ), 20~50nm( $N_{20-50}$ ), 50~100nm( $N_{50-100}$ ), 100~500nm( $N_{100-500}$ )로 구분하여 분석하고 그 결과를 Table 3에 정리하였다.  $N_{10-20}$  경우, 청정일의 경우  $65.3 \times 10^3 Particles/cm^3$ 로 수 농도가 가장 높고

TABLE 4  
Descriptive statistics of number concentrations( $\#/cm^3$ ) of particles in Event and Non Event day

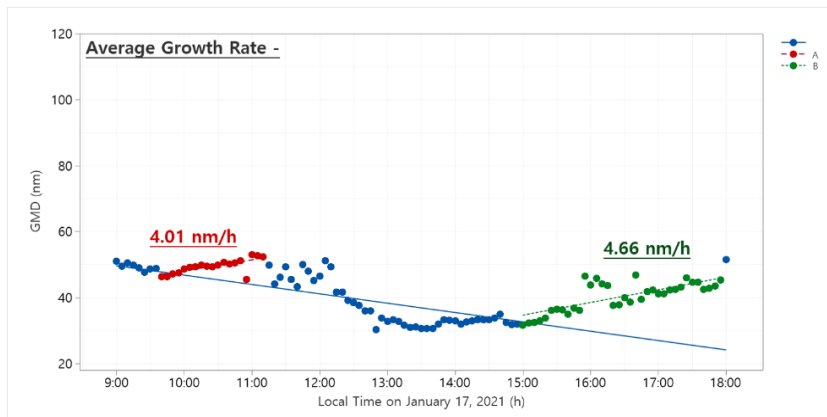
Classification	DateTime	Ntotal	SE	Std.Dev	Min	Lower Quartile	Median	Upper Quartile	Max
Event 1	2021-01-12 0:00-24:00	311,993	5,063	85,918	184,285	245,079	284,675	377,828	587,599
	2021-01-12 9:00-18:00	268,692	4,951	51,691	184,285	231,333	254,867	309,635	379,122
Event 2	2021-01-21 0:00-24:00	652,463	12,510	212,304	364,284	473,620	587,003	849,003	1,166,419
	2021-01-21 9:00-18:00	859,420	15,033	156,950	503,258	785,027	879,279	967,290	1,166,419
Non-Event	2021-01-17 0:00-24:00	236,989	8,851	150,201	65,440	127,733	205,635	316,528	1,021,827
	2021-01-17 9:00-18:00	322,787	16,486	172,119	126,959	169,704	322,393	439,987	1,021,827



(a) episode day Jan. 12



(b) episode day Jan. 21



(c) clean day Jan. 17

Fig. 5. Growth of the particle with time during the day time



고농도 사례인 12일은  $17.665.3 \times 10^3$  Particles/cm<sup>3</sup>로 가장 낮았다. N<sub>25-50</sub>의 경우 고농도 사례인 21일에서  $165.2 \times 10^3$  Particles/cm<sup>3</sup>로 12일, 17일과 비교시 각 3.5배, 2.1배 많았다. N<sub>25-50</sub>는 유사하지만 Aitken nuclei 모드로의 초기 입자증가는 고농도 사례인 12일, 21일에 각각 50nm, 25nm 이상 영역에서 시작되었다. N<sub>100-500</sub> 경우, 12일은 지속적으로 수 농도가 증가하여 Accumulation 모드로 성장한 반면, 21일은 수 농도의 감소가 있었고, 청정일인 17일의 새롭게 생성된 입자는 초기 10~50nm 영역에서 증가하나 Aitken nuclei에서 Accumulation까지로 성장은 제한적으로 이루어진 것으로 보여진다. 이들을 정리하면 고농도 일인 12일 기상 및 핵생성 반응이 주로 이루어지는 입자 영역인 N<sub>10-20</sub>보다 핵 표면에서 응축성장과 생성된 입자 간의 반응, 입자 내에서의 화학적 반응이 우세하였을 것으로 보여지며, 21일은 기체상 및 핵생성 반응이 활발하게 이루어진 후 지속적인 입자의 성장이 있었던 것으로 생각된다. 청정일인 17일의 경우, 초기 입자의 생성은 활발해 수 농도가 가장 높았으나, 이후 지속적으로 성장하지는 못하는 것으로 보여진다.

12일 21일과 청정일인 17일의 입경분포를 Fig. 5에 나타내었다. 입자 성장률(Particle Growth Rate) 관점에서의 새로운 입자의 생성과 성장을 보기 위해 오전 9시부터 18시까지의 입도분포 변화를 표4에 정리하였다. 12일 대기 중 광화학 반응이 활발하게 나타나는 시간 동안 총 입자의 수 N<sub>total</sub>은  $268.6 \times 10^3$  Particles/cm<sup>3</sup>, 21일은  $859.4 \times 10^3$  Particles/cm<sup>3</sup>였다. 청정일인 17일은 입자의 수농도가  $322.7 \times 10^3$  Particles/cm<sup>3</sup>로 20 $\mu$ m 이하 영역의 입자들은 기상 및 핵생성 반응으로 생성된 입자의 모드가 관찰되었다.

### C. Particle Growth Rate

고농도 12일, 21일의 9시~18시 사이에 취득한 자료를 기반으로 성장 속도를 결정하였다. Fig. 5에는 고농도 사례 및 청정일의 관측시간에 따라 입자 크기 분포의 기하 평균 직경(GMD, nm)의 변동을 나타내었다. 고농도 12일, 21일의 시간 당 총 입자의 평균 성장률은 각각 3.77nm/h, 0.82nm/h로 계산되었다. 이는 우리나라 도시 지역인 서울의 봄철(4~6월) 4.13nm/h, 배경지역인 제주도의 겨울철(12~3월) 평균 1.24nm/h 및 1월 0.82nm/h의 입자 성장 속도와 비교할 수 있다[10]. 국외로는 중국 베이징 2.43~13.9nm/h, 상하이 4.38nm/h, 일본 도쿄 8~17nm/h, 남극 1.3nm/h이었다. 입자 성장률은 일반적으로 오염이 덜한 지역에서 낮은 값을 보이는데 반해 인위적 오염원의 장거리 이동, 지역적으로 교통, 산업 및 바이오매스 연소의 영향을 받는 오염된 도시의 경우 높은 성장률이 관찰된다고 알려져 있다[2].

Fig. 5(a)에 나타낸 고농도 12일의 11시~13시, 14시~15시에서 평균 성장률은 18.70 nm/h, 24.76 nm/h로 평균 성장률과 비교해 최대 6.6배 빠르고, 9시~10시 사이에 일어나는 성장률은 8.46nm/h이었다. 고농도 21일에는 Fig. 5(b)와 같이 오전 11시부터 18시까지 완만한 기울기로 연속적인 새로운 입자의 성장을 나타내었다. 청정일인 17일 10시~11시, 15시~18시의 입자 성장률은 각각 4.01nm/h, 4.66nm/h이었는데, 9시~18시 전체 측정기간의 추세는 음(-)의 값을 나타내었다.

### D. Effect of Meteorological Parameters on Particle Growth

기상 조건은 새로운 입자의 생성과 연속적인 성장에서 매우 중요한 역할을 한다. Fig. 6은 고농도 12일, 21일과 청정일 17일의 기상 인자별 시간 변동을 보여 주는 것이다. Fig. 6(a)에 나타난 평균 기온은 고농도 12일에는  $-3.5 \pm 3.4^\circ\text{C}$ 으로 최고 온도  $1.8^\circ\text{C}$ (14시),

최저 온도  $-8.5^\circ\text{C}$ (7시)로 기온 편차는  $10.3^\circ\text{C}$ 로 가장 컸으며, 21일은  $3.6 \pm 1.9^\circ\text{C}$ 로 최고 온도  $7.3^\circ\text{C}$ , 최저 온도  $0.5^\circ\text{C}$ 로 기온 편차는  $6.8^\circ\text{C}$ 로 가장 작았다. 반면, 청정일인 17일은  $-4.4 \pm 2.4^\circ\text{C}$ 로 최고 온도  $0.3^\circ\text{C}$ , 최저 온도  $-8.3^\circ\text{C}$ 로 편차는  $8.0^\circ\text{C}$ 이었다. Fig. 6(d). 일사량은 청정일 17일은 13시에 가장 강한 일사강도를 보였고, 고농도 사례인 21일은 11시에 가장 강한 일사량이었지만 고농도 사례 12일 및 청정일과 비교 시 약 1/3수준의 약한 일사 강도였다. 고농도 사례인 21일 오후 13시부터 22시까지는 총 7.5mm 강수량이 관측되었다. 이는 해당일의 비오기 전 날씨는 계속적으로 구름이 끼고 흐린 날씨를 보여 약한 일사량이 관찰된 것으로 보여진다. 핀란드와 같이 청정지역에서 새로운 입자의 생성 및 성장연구에서 발견되는 주요한 특징 중 하나인 높은 태양복사 조건은 대기 중 광화학반응이 하이드록시 라디칼을 생성을 주도하고 따라서 새로운 입자의 형성 및 후속 성장을 위한 핵 생성 및 응축 중(condensing)을 생성한다고 보고된 바 있다[11]. Fig. 6(b) 상대습도는 고농도 사례인 12일, 21일 각각 60.3%(13시), 50.8%(8시), 청정일인 17일은 33.9%(12시)에 가장 낮았다. 입자의 핵 형성과 상대습도는 음의 상관관계로 수증기의 흡수로 인해 기존 입자의 성장이 새로운 입자의 생성 속도를 감소시킬 수 있다고 보고 되었다[12]. 고농도 사례인 21일의 경우 총 입자 성장률(1.94nm/h)은 13시 이후 발생된 강수와 높은 상대습도로 인해 속도가 억제된 것으로 사료된다. 입자 핵 형성에 대한 수증기 억제 효과는 청정날의 핵 형성과 성장 현상이 자주 관찰되는 것에 대한 가능한 설명이 될 수 있다. Fig. 6(c) 풍속은 입자의 성장이 활발한 고농도 사례 12일, 21일이 청정일인 17일 대비 평균적으로 더 낮은 것을 보여준다. 특히, 12일의 총 입자 성장은 관측 시간 동안 3번 출현이 있었는데, A 그룹(GR<sub>total</sub> 8.46nm/h)의 평균 풍속은 0.1m/s의 정온(Calm), B 그룹(GR<sub>total</sub> 18.70nm/h)의 평균 풍속은 0.3m/s의 정온 및 SSW의 풍향이 발생되었다. C 그룹(GR<sub>total</sub> 24.76nm/h)의 WSW, SSW의 풍향에 상대적으로 강한 3.8 m/s 풍속이 관측되었다. 이후 18시까지 3.5m/s의 빠른 풍속이 관측되면서 더 이상의 입자 성장은 억제된 것을 확인하였다. 21일은 11시부터 18시까지 N 풍향의 0.4~1.2 m/s의 낮은 풍속이 지속되었다. Fig. 5와 Fig. 6을 통해 느린 풍속과 고온 조건이 입자 성장에 유리함을 시사하는 반면, 상대적으로 낮은 상대습도와 약한 일사 조건은 전구물질의 종도 입자 형성 및 성장에 직간접적으로 중요할 수 있다는 점을 나타낸다. 그러나 Fig. 6 처럼 입자 성장 시간 동안 보여지는 높은 상대습도와 강한 일사 조건, 동시에 상대적으로 높은 전구체인 오존(O<sub>3</sub>) 농도는 새로운 입자의 형성과 성장에 중요한 역할을 한다. 12일의 고농도 사례에서는 Fig. 6와 같이 상대습도의 감소, 기온의 큰 편차 및 강한 일사량과 Fig. 8(a)와 같이 서쪽에서 유입된 기류의 특성을 종합적으로 분석하여 기상 변수에 대한 입자 성장 원인 규명이 필요하다.

Fig. 7은 DJ 관측지점을 기준으로 설정하여 기류를 역궤적 분석을 실시한 것이다. 역궤적 분석의 시간 설정은 48시간으로 설정하였다. Fig. 7(a)의 고농도 사례 12일에서는 유입된 기류가 중국 산둥성 인근을 거쳐서 도달하는 것으로 확인되었다. Fig. 7(b) 21일에는 우리나라 내륙을 거쳐서 불어오는 것으로 나타났으며, Fig. 7(c) 17일에는 러시아와 중국을 거쳐서 온 기류가 빠르게 관측지점에 유입되고 있으며, 연직 운동도 활발하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 고농도 초미세먼지 사례 12일은 중국에서 발생한 대기오염물질이 풍향에 따라 국내로 유입된 사례이나 관측지점에서 간헐적 대기 정체 현상이 발생되어 새로운 입자의 성장이 3차례 발생된 것으로 사료된다, 21일은 국내에서 발생한 오염물질이 관측지점으로 유입된 후 대기 정체에 의해 입자가 성장한 사례로 관

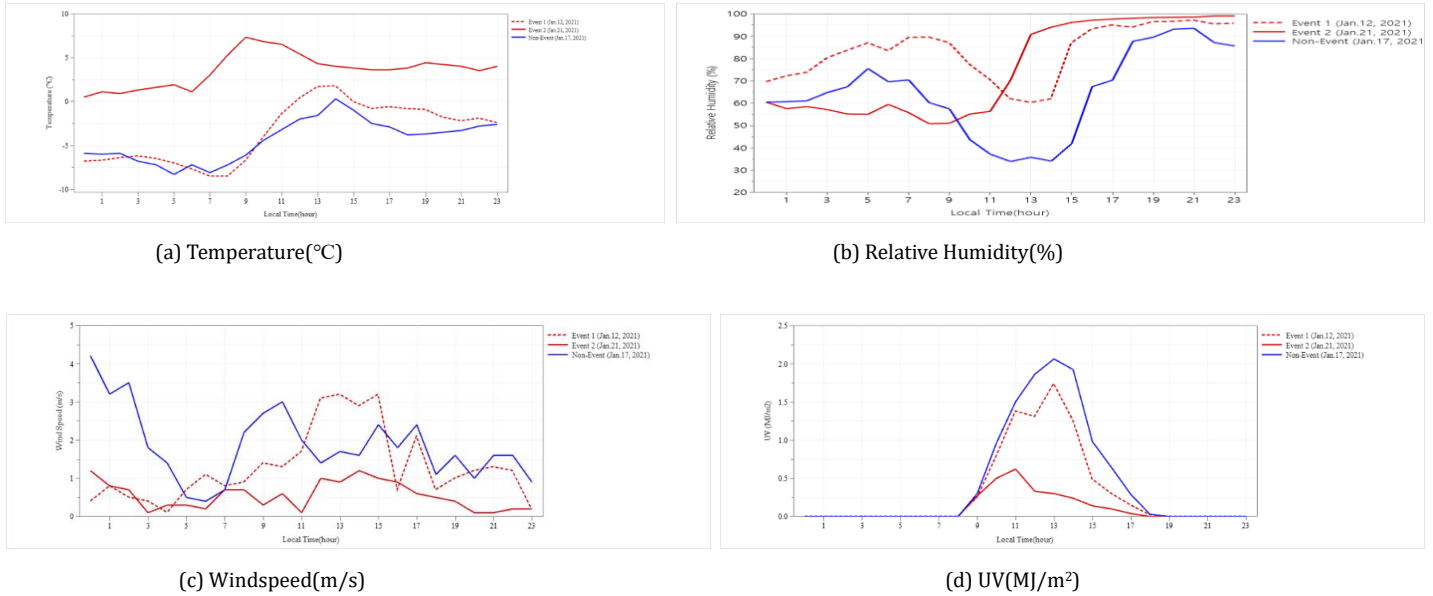


Fig. 6. Meteorological parameters on particle growth event and non-event days

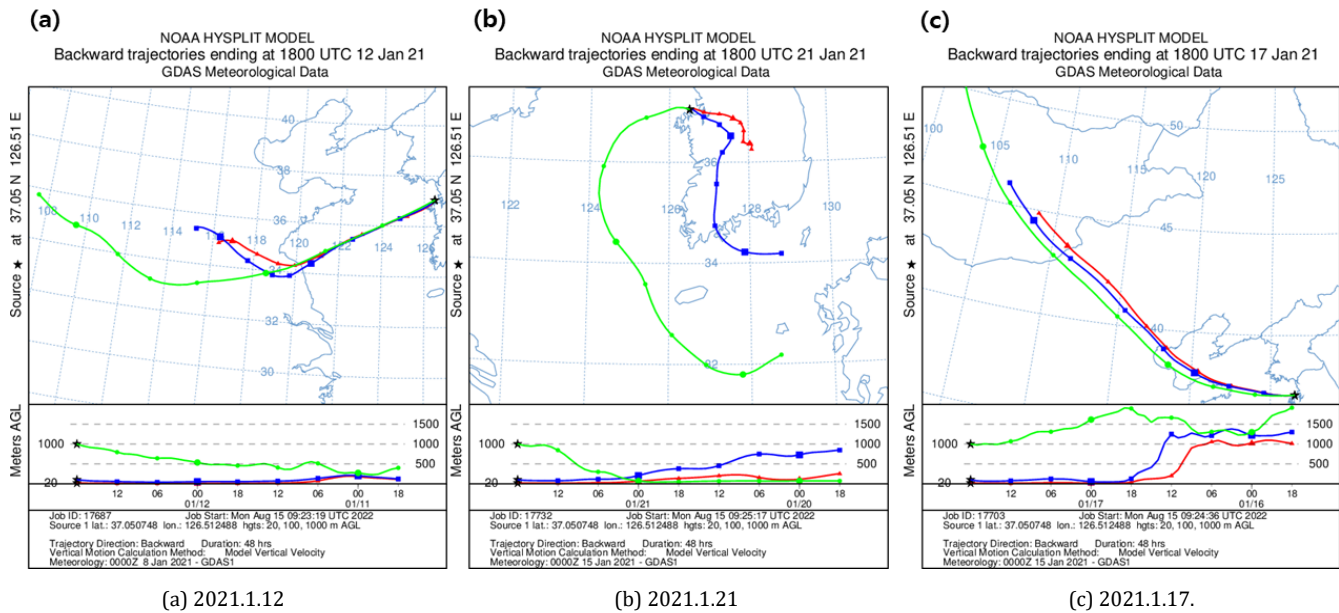


Fig. 7. 48 hour back trajectories at DJ site obtained by HYSPLIT

측지점의 풍하 방향에 위치한 배출원의 영향과 강우 등의 기상특성이 복합적으로 영향을 주었을 것으로 보여진다.

#### E. Effect of Precursor Species Parameters on Particle Growth and PM1.0 chemical composition

Fig. 8은 고농도 사례인 12일, 21일과 청정일 17일의 PM1.0의 농도 및 화학성분 구성비를 나타낸 것이다. PM1.0의 평균 농도는 각각 18.83, 15.73, 2.29  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 관측되었다. 주요 화학성분 구성으로는 유기성 입자(Organic) 및 질산염(Ammoniated Nitrate)이었으며 이들 성분의 구성비로는 Organic 24.0, 30.0, 37.0%, Nitrate 41.0, 36.4, 20.0%로서 역궤적 분석을 통해 확인한 바와 같이 12일의 고농도 사례와 17일의 청정일 사례는 모두 중국 발 기류가 관측지점

으로 유입 된 것이라고 볼 수 있다. 중국 유입의 경우 입자상 황산염의 비율이 높은 것을 확인 할 수 있는데, 17일의 경우 빠른 풍속으로 인해 대기 중 황산이 잘 되어 농도가 낮은 것을 확인 할 수 있었으며, 유기성분이 증가 됨을 확인하였다. Fig. 8(a)와 같이 중국 발 초미세먼지의 국내 유입 후 정온 상태의 대기 정체 상태가 지속 되었을 때 국내 발생원에서 영향을 받은 질산염의 영향을 받은 것으로 사료된다.

21일의 고농도 사례의 경우 Fig. 7(b) 처럼 관측지점 남쪽으로 부터 내륙을 통과한 기류가 유입된 것을 확인 할 수 있었다. 이날의 전구물질 농도는 NO<sub>2</sub> 39.9ppb로 청정일 6.2ppb 비교 약 6.4배 이상 높은 수준이었고, VOCs 또한 129.5ppb로 12일의 고농도 사례의 평균 농도인 68.1ppb 비교 약 1.9배 높은 수준으로 PM1.0의 유

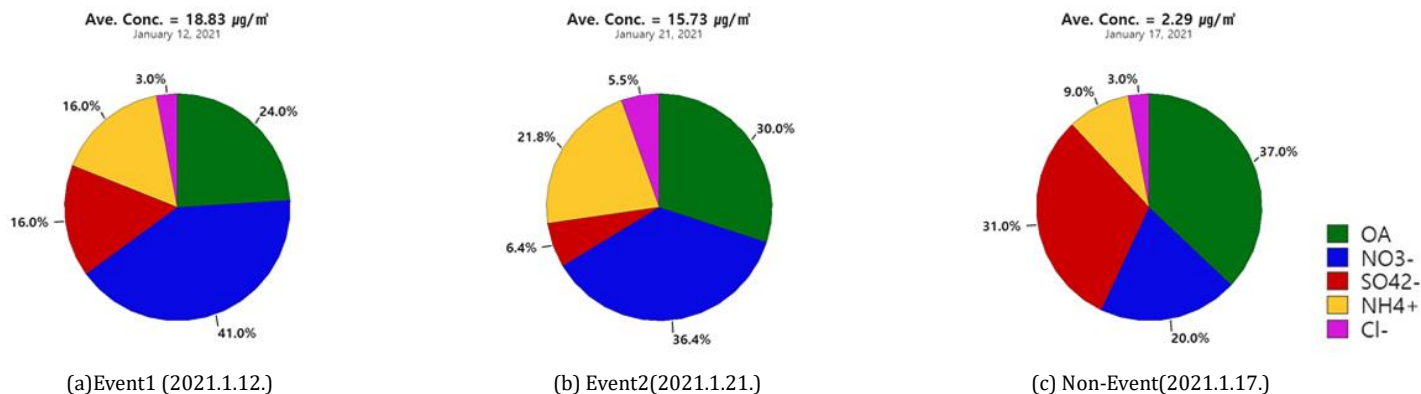


Fig. 8. The fractions of NO<sub>3</sub>-, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and OA of PM<sub>1.0</sub>

기성분의 분율이 약 6%p 이상 증가함을 확인 할 수 있었다. 또한 가스상 암모니아의 농도도 11ppb 수준으로 청정일인 17일과 비교하여 약 2.3배 높아 이는 무기성 이온인 황산염과 질산염과 결합된 암모늄의 구성비도 12일 대비 약 5.8%p, 청정일인 17일 대비 약 12.8% 증가됨을 확인 할 수 있었다.

#### IV. Conclusion

발전소 주변 지역의 대기 중 초미세먼지, 전구물질 및 기상 측정 자료를 바탕으로 고농도 초미세먼지 발생일 동안의 초미세먼지 성장 및 화학조성 특성을 분석하였으며, 주요 내용은 다음과 같이 요약 될 수 있다.

1. 해당 측정 기간 동안 고농도 초미세먼지 발생일의 주 풍향은 남서풍으로 나타나 중국 유입 오염에 의한 것으로 판단되며, 풍속이 낮은 날, 동남동풍이 주풍인 경우는 국내 생성 미세먼지로 구분하여 해석하였다.
2. 청정일 동안에는 2개의 모드를 가지는 작은 입자의 수 농도가 높은 분포를 보였으며 국내 생성 입자의 경우는 80µm 입경을 중심으로 입자 수 농도가 급격히 증가하는 대수 정규 분포를 보인 반면, 중국 유입 미세먼지의 경우에는 150µm에서 모드를 가지는 상대적으로 큰 입경을 갖는 입자가 많은 것으로 나타났다.
3. 입경의 증가를 나타낸 입자 성장속도는 8.46~24.76nm/hr의 값을 나타내었으며 이값의 변화는 풍속, 습도 등 기상인자에 영향을 받는 것으로 나타났다.
4. 초미세먼지 성분 분석 결과로부터 중국발 초미세먼지의 유입이 나타날 경우 황산염의 분율이 높게 나타난 반면, 국내 발생 초미세먼지의 경우에는 질산염의 분율이 높게 나타나 전자의 경우 황이 함유된 연소 및 산업시설에 의한 것으로 보여지며, 후자는 자동차 운행에 의한 오염물질이 연관된 것으로 보여진다. 청정일의 경우에는 저농도 미세먼지에 유기성분의 분율이 증가하는 것으로 나타났다.

#### Acknowledgement

본 연구는 한전-발전5사 공동 연구과제의 일환으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] Karrel, Hameri et al. (1996) The investigations of aerosol particle formation in urban background area of Helsinki, Atmospheric Research 41, 281-291
- [2] Sarangi et al., (2015) A simplified Approach to Calculate Particle Growth Rate Due to Self-Coagulation, Scavenging and Condensation Using SMPS Measurements during a Particle Growth Event in New Delhi.
- [3] Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, et al. (2013). Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation. Science 339: 943; doi: 10.1126/science.1227385
- [4] Twomey, S. (1974). Pollution and Planetary Albedo. Atmos. Environ. 8: 1251-1256.
- [5] Coakley, J. (2005). Reflections on Aerosol Cooling. Nature 438: 1091-1092.
- [6] Kulmala, M., Pirjola, L. and Mäkelä, J.M. (2000). Stable Sulphate Clusters as a Source of New Atmospheric Particles. Nature 404: 66-69.
- [7] Jeong, C.H., Evans, G.J. et al. (2010). Particle Formation and Growth at Five Rural and 20 Urban Sites. Atmos. Chem. Phys. 10: 7979-7995, doi: 10.5194/acp-10-7979-2010.
- [8] Hinds, W.C. (1998). Aerosol Technology: Properties, Behaviour, and Measurement of Airborne Particles, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., USA
- [9] H.J Kim, Qi Zhang.(2019) Chemistry of new particle growth during springtime in the Seoul Metropolitan area, Korea. Chemosphere 225 (2019) 713-722
- [10] C-H Jeong, G. J. Evans, M. L. et al. (2010) Particle formation and growth at five rural and urban site. Atmos. Chem. Phys. Discuss., 10, 11615-11657
- [11] Bonn, B. and Moortgat, G. K (2003): Sesquiterpene ozonolysis: Origin of atmospheric new particle formation, Geophys. Res. Lett., 30, 1585, doi:10.1029/GL0017000