



대기오염집중측정소별 2013~2015년 사이의 PM_{2.5} 화학적 특성 차이 및 유발인자 조사

Difference in Chemical Composition of PM_{2.5} and Investigation of its Causing Factors between 2013 and 2015 in Air Pollution Intensive Monitoring Stations

유근혜 · 박승식* · 김영성¹⁾ · 신혜정²⁾ · 임철수²⁾ · 반수진²⁾ · 유정아²⁾ · 강현정²⁾
서영교²⁾ · 강경식²⁾ · 조미라²⁾ · 정선아²⁾ · 이민희²⁾ · 황태경²⁾ · 강병철²⁾ · 김효선²⁾

전남대학교 환경에너지공학과, ¹⁾한국외국어대학교 환경학과,

²⁾국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과

(2017년 12월 8일 접수, 2018년 1월 15일 수정, 2018년 1월 31일 채택)

Geun Hye Yu, Seung Shik Park*, Young Sung Ghim¹⁾, Hye Jung Shin²⁾,
Cheol Soo Lim²⁾, Soo Jin Ban²⁾, Jeong Ah Yu²⁾, Hyun Jung Kang²⁾, Young Kyo Seo²⁾,
Kyeong Sik Kang²⁾, Mi Ra Jo²⁾, Sun A Jung²⁾, Min Hee Lee²⁾, Tae Kyung Hwang²⁾,
Byung Chul Kang²⁾ and Hyo Sun Kim²⁾

Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University

¹⁾*Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies*

²⁾*Air Quality Research Division, Climate and Air Quality Research Department,
National Institute of Environmental Research*

(Received 8 December 2017, revised 15 January 2018, accepted 31 January 2018)

Abstract

In this study, difference in chemical composition of PM_{2.5} observed between the year 2013 and 2015 at six air quality intensive monitoring stations (Bangryenogdo (BR), Seoul (SL), Daejeon (DJ), Gwangju (GJ), Ulsan (US), and Jeju (JJ)) was investigated and the possible factors causing their difference were also discussed. PM_{2.5}, organic and elemental carbon (OC and EC), and water-soluble ionic species concentrations were observed on a hourly basis in the six stations. The difference in chemical composition by regions was examined based on emissions of gaseous criteria pollutants (CO, SO₂, and NO₂), meteorological parameters (wind speed, temperature, and relative humidity), and origins and transport pathways of air masses.

For the years 2013 and 2014, annual average PM_{2.5} was in the order of SL (≅ DJ) > GJ > BR > US > JJ, but the highest concentration in 2015 was found at DJ, following by GJ (≅ SL) > BR > US > JJ. Similar patterns were found in SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺. Lower PM_{2.5} at SL than at DJ and GJ was resulted from low concentrations of

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)62-530-1863, E-mail : park8162@chonnam.ac.kr

secondary ionic species. Annual average concentrations of OC and EC by regions had no big difference among the years, but their patterns were distinct from the PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ concentrations by regions.

4-day air mass backward trajectory calculations indicated that in the event of daily average PM_{2.5} exceeding the monthly average values, >70% of the air masses reaching the all stations were coming from northeastern Chinese polluted regions, indicating the long-range transportation (LTP) was an important contributor to PM_{2.5} and its chemical composition at the stations. Lower concentrations of secondary ionic species and PM_{2.5} at SL in 2015 than those at DJ and GJ sites were due to the decrease in impact by LTP from polluted Chinese regions, rather than the difference in local emissions of criteria gas pollutants (SO₂, NO₂, and NH₃) among the SL, DJ, and GJ sites. The difference in annual average SO₄²⁻ by regions was resulted from combination of the difference in local SO₂ emissions and chemical conversion of SO₂ to SO₄²⁻, and LTP from China. However, the SO₄²⁻ at the sites were more influenced by LTP than the formation by chemical transformation of locally emitted SO₂. The NO₃⁻ increase was closely associated with the increase in local emissions of nitrogen oxides at four urban sites except for the BR and JJ, as well as the LTP with a small contribution. Among the meteorological parameters (wind speed, temperature, and relative humidity), the ambient temperature was most important factor to control the variation of PM_{2.5} and its major chemical components concentrations. In other words, as the average temperature increases, the PM_{2.5}, OC, EC, and NO₃⁻ concentrations showed a decreasing tendency, especially with a prominent feature in NO₃⁻.

Results from a case study that examined the PM_{2.5} and its major chemical data observed between February 19 and March 2, 2014 at the all stations suggest that ambient SO₄²⁻ and NO₃⁻ concentrations are not necessarily proportional to the concentrations of their precursor emissions because the rates at which they form and their gas/particle partitioning may be controlled by factors (e.g., long range transportation) other than the concentration of the precursor gases.

Key words : Air quality intensive monitoring stations, PM_{2.5}, Chemical composition, Precursor emission, Meteorological parameters, Long range transport

1. 서 론

환경부(국립환경과학원)는 지역별 PM_{2.5}의 배출 오염원 기여도 평가, 고농도 스모그 발생원인 조사 및 중국으로부터 장거리 수송에 의하여 한반도에 유입되는 자연적 및 인위적 오염물질들의 영향 등을 조사하기 위하여 2007년부터 권역별(백령도, 수도권, 호남권, 중부권, 제주권 및 영남권)로 순차적으로 대기오염집중측정소를 설치하여 운영 중에 있다(NIER, 2016). 대기오염집중측정소에서는 PM_{2.5}의 인체 유해성 연구에 필요한 기본 자료를 측정하고 PM_{2.5}의 화학적 성분과 크기 분포를 준-실시간(semi-continuous)으로 관측하여 국내·외 오염원 기여도 평가, 고농도 PM_{2.5}의 원인 규명 등의 연구를 위해 활용 중에 있다. 대기 에어로졸 입자는 탄소성분, 이온성분, 원소성분 등으로 이루어진 복잡한 혼합물로서 대기복사수지, 국지적 및 지역적(local and regional) 대기질, 시정(visibility), 인간의 건

강, 생태계 등에 미치는 영향 때문에 대기오염물질로 규정하고 있다(Khan *et al.*, 2010; IPCC, 2007; Tsai *et al.*, 2003; Pope, 2000). 한 지역의 대기질은 주로 인위적 활동 및 기상조건들에 의해 영향을 받는다. 또한 외부로부터 오염물질의 장거리 수송이 그 지역의 대기질에 심각한 영향을 미칠 수 있다. 산업 활동, 장거리 수송, 도로변 건설 및 지역적 배출 오염원들은 그 지역의 대기 에어로졸 입자의 질량에 상당한 영향을 미친다(Sharma *et al.*, 2016; Park *et al.*, 2016, 2015, 2013a, b; Nagpure *et al.*, 2013; Mohan *et al.*, 2012; Heo *et al.*, 2009). 일반적으로 배출량, 기상조건, 장거리 이동경로, 대기 경계층 높이 등은 계절에 따라 크게 변화하므로 한 측정지점에서 PM_{2.5}의 화학적 성분들의 농도는 계절 변화를 수반한다.

대기 에어로졸 입자의 지구 기후에 대한 직접적 및 간접적인 영향들은 크기 분포와 화학적 조성에 의존한다(Tiwari *et al.*, 2009). 탄소성분, 이온성분 등으로 이

루어진 대기 에어로졸 입자들의 화학적 조성, 농도 및 분포 특성은 주로 지리적 조건, 배출원 및 배출량의 변화, 주요 기상 인자들에 의해 영향을 받는다(Han *et al.*, 2016; Zheng *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2013a, 2006a; Guo *et al.*, 2010). SO_4^{2-} , NO_3^- 및 NH_4^+ 와 같은 2차 이온성분들은 $PM_{2.5}$ 의 중요한 구성성분들이며 PM 질량의 35~60%를 차지한다(Pan *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2013a; Hsu *et al.*, 2008). 이들은 인위적 오염원들로부터 배출된 NO_x 와 SO_2 와 같은 기체상 전구물질들의 대기변환과정을 통해 생성된다(Cheng *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016; Park *et al.*, 2016, 2006a; Kuniyal *et al.*, 2015). 대기 에어로졸 입자에 의해 나타나는 연무 현상은 1차 입자상 오염물질(Park *et al.*, 2013a, 2006a; Chen *et al.*, 2003), 또는 2차 유기입자와 이온성분들(SO_4^{2-} , NO_3^- 및 NH_4^+)의 고농도에 의해 발생(Cheng *et al.*, 2016; Han *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2016; Park *et al.*, 2013a, b, 2006a)하거나, 1차와 2차 입자상 오염물질들이 혼합되어 발생하기도 한다. 예를 들어, 도시 지역에서 일어나는 $PM_{2.5}$ 오염 현상은 탄소성분과 NO_3^- 은 국지적 배출 오염원에 기인한 반면, SO_4^{2-} 는 장거리 수송과 국지적 오염원의 변환 과정을 통하여 생성된다. 계절적으로는 여름철 $PM_{2.5}$ 의 오염 현상은 SO_2 와 휘발성 유기화합물의 활발한 광화학 반응을 통하여 각각 SO_4^{2-} 와 2차 유기 에어로졸의 생성에 기인하며(Li *et al.*, 2017; Park *et al.*, 2013b, 2006a; Chen *et al.*, 2003), 겨울철에는 탄소 성분과 NO_3^- 의 농도증가에 기인한다(Park *et al.*, 2013a, 2005a, b). 이와 같이 $PM_{2.5}$ 의 화학적 특성은 지역, 배출원, 계절, 기상 등에 따라 달라진다. 그러므로 한 지역에서 $PM_{2.5}$ 의 고농도 현상으로부터 야기되는 대기질 문제를 효과적으로 관리하기 위해서는 지역별 $PM_{2.5}$ 의 화학적 특성의 차이를 조사하고 이에 대한 원인을 살펴볼 필요가 있다.

본 연구에서는 6개 권역 대기오염집중측정소에서 2013년~2015년에 측정된 $PM_{2.5}$ 및 주요 화학적 성분들의 자료를 대상으로 권역별 $PM_{2.5}$ 의 화학적 조성과 계절적 변화의 차이를 분석한다. 그리고 나서 기체상 전구물질들의 배출 농도, 기상 인자, 기단의 이동 경로 등이 권역별 $PM_{2.5}$ 의 화학적 특성 차이에 미치는 영향을 평가한다. 게다가 사례 연구를 통해 권역별 $PM_{2.5}$ 화학적 특성의 차이를 심층 분석하고자 한다.

2. 방 법

2.1 권역별 대기오염집중측정소 특징

표 1은 환경부 국립환경과학원에서 권역별로 운영 중에 있는 6곳의 대기오염집중측정소의 위치, 개소시점 및 지리적 특성을 간략히 정리한 표이다.

백령도와 제주권 대기오염집중측정소는 국가 배경 지역 대기오염 실태를 파악하고 대기질 개선 대책 수립에 필요한 국가 배경자료 확보를 위한 측정소 역할을 수행하고 있다. 특히 백령도 측정소의 중요한 역할은 중국 등 외부로부터 유입되는 오염물질들의 장거리 이동 특성 규명과 유출되는 오염물질의 현황 파악 및 수도권 및 중부권의 배경농도를 파악하기 위함이다. 수도권(서울), 중부권(대전), 호남권(광주) 및 영남권(울산) 대기오염집중측정소는 국지적 배출 오염원의 영향 평가, 도심지역에서 발생하는 고농도 대기오염 사례의 특성 및 원인 규명을 위해 운영하고 있다. 중부권에 위치한 집중측정소는 인근에 고속도로가 위치하고 있어서 차량통행에 의한 영향이 심하며 주변 지역에서 농업 폐기물의 소각을 포함한 바이오매스 연소 활동이 빈번하게 발생하고 있다. 호남권 집중측정소는 광주광역시 국립환경과학원 영산강 물환경연구소내에 위치하고 있으며 준-도심의 주거 및 상업지역 내에 있

Table 1. Current status of air pollution intensive monitoring stations by areas.

Stations	Location of monitoring station	Opening year	Remark
Bangryeongdo	Dumujinro 362-69, Bangryeongmyun, Ungjin, Incheon (37.966°N, 124.631°E)	2007	Background
Seoul	Jinheungro 215, Eunpyeong-gu, Seoul (37.624°N, 126.920°E)	2008	Urban
Honam	Chumdan-Gwagiro 208-5, Buk-gu, Gwangju (35.226°N, 126.849°E)	2009	Urban
Jung-bu	Jungangro 12, Junggu, Daejeon (36.322°N, 127.414°E)	2010	Urban
Jeju	Whajeonangil 20-5, Awoleup Jeju (33.369°N, 126.351°E)	2012	Background
Yungnam	Hamwol 20-98, Junggu, Ulsan (35.581°N, 129.324°E)	2013	Urban

으며, 남서쪽으로 3~8km 지점에 2곳의 산업단지가 위치하고 있다. 그리고 북동쪽으로는 대규모 농지가 있어 10월~6월 사이에 간헐적으로 발생하는 농업 폐기물의 소각 활동은 주변지역의 대기질을 악화시키고 있다(Jung and Kim, 2011; Ryu *et al.*, 2007). 영남권에 위치한 울산지점은 주변에 석유화학 산업단지가 위치하고 있어 SO₂와 NO_x와 같은 대기오염물질들의 배출량이 많은 지역이다. 측정 지점에 대한 상세한 설명은 국립환경과학원에서 발간하는 “2015년 대기오염집중측정소 연간 운영결과보고서”(NIER, 2016)에 기술되어 있다.

2.2 권역별 준-실시간 PM_{2.5} 및 화학적 성분 농도 측정

권역별 대기오염집중측정소에는 PM_{2.5}의 질량 및 화학적 성분들의 농도를 1시간 단위로 측정하기 위하여 질량농도(BAM1020, MetOne Instrument Inc., USA), 탄소성분(4F-semi-continuous carbon filed analyzer, Sunset Laboratory Inc., USA), 이온성분(Aerosol Ion Monitor (AIM), URG-9000D, URG corporation, USA), 금속성분(on-line metals monitor, Xact-series 600, Cooper Environmental Services, USA) 측정기 등이 운영중에 있다. 준 실시간 탄소성분 측정기는 NIOSH 법인 열광학적 투과 방법에 의해 원소탄소(elemental carbon, EC)와 유기탄소(organic carbon, OC)를 1시간 단위로 정량화한다. 이온성분 측정기는 8종(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻ 및 SO₄²⁻)의 이온성분 농도를 분석한다. 이들의 측정 방법과 측정 농도의 정확도 평가 결과는 이전의 연구 논문(Park *et al.*, 2013a, b)과 국립환경과학원에서 발간하는 “2015년 대기오염집중측정소 연간 운영결과보고서”(NIER, 2016)에 상세히 기술되어 있다.

2.3 대기오염 기준물질 측정 및 기상자료

대기오염 기체상 기준물질인 CO, SO₂, NO₂ 및 O₃의 농도는 대기오염집중측정소 또는 측정소에서 가장 가까운 대기오염 측정망에서 생산한 자료를 활용하였다. 그리고 풍속, 온도 및 상대습도와 같은 기상 변수들은 대기오염집중측정소 또는 기상청의 기상정보서비스를 통해 입수한 후 자료 해석에 활용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 권역별 PM_{2.5}의 화학적 특성 변화

표 2는 6개 권역 대기오염집중측정소에서 2013년 1월~2015년 12월 사이에 여러 준-실시간 PM_{2.5} 측정기를 통해 생산한 화학적 성분들(PM_{2.5}, OC, EC, SO₄²⁻, NO₃⁻ 및 NH₄⁺)의 농도 자료를 연도 및 권역별로 정리하여 나타낸 표이다. 또한 그림 1은 PM_{2.5}와 주요 화학적 성분(SO₄²⁻, NO₃⁻, OC 및 EC)들의 월별 평균 농도를 나타낸 그림이다.

2013~2014년 권역별 PM_{2.5} 연 평균 농도는 서울(≒대전)>광주>백령도>울산>제주 순이었다. 그러나 2015년에는 이전과 다르게 대전의 PM_{2.5} 평균 농도가 서울보다 높게 관측이 되었다(대전>광주(≒서울)>백령도>울산>제주). 서울을 제외한 다른 권역의 연 평균 PM_{2.5} 농도는 연도별로 큰 차이가 없었다. 서울의 경우, 2015년의 PM_{2.5} 농도는 28.0 µg/m³로 2013년과 2014년의 평균 농도와 비교해 약 10 µg/m³ 감소하였으며, 대전의 2015년의 PM_{2.5} 평균 농도보다 약 8.0 µg/m³ 낮았다. 그리고 울산은 지역에 대규모 석유화학 산업단지, 대규모 대기오염물질 배출 사업장 등이 광범위하게 분포하고 있음에도 불구하고 PM_{2.5} 연 평균 농도가 오염원이 거의 없는 백령도보다 낮게 관측이 되었다. 이것은 백령도 지역이 중국의 북동쪽에 위치하고 있는 오염지역들로부터 오염물질들의 장거리 수송에 의해 상당히 영향을 받기 때문이다.

권역별 SO₄²⁻의 연 평균 농도는 울산을 제외한 도시 내륙지역에서 높게 관측이 되었으며 중국 오염지역으로부터 가장 가까운 백령도에서 관측한 농도 역시 높게 조사되었다. 흥미로운 점은 PM_{2.5}와 유사하게 2013~2014년 서울의 SO₄²⁻의 평균 농도(2013년: 7.0±6.2 µg/m³, 2014년: 7.6±8.3 µg/m³)는 대전(5.2±5.2, 4.8±4.2 µg/m³) 및 광주(5.6±5.4, 5.4±5.7 µg/m³)보다 높게 조사되었으나, 2015년에는 대전(6.6±5.3 µg/m³) 및 광주(5.1±5.0 µg/m³)보다 낮게 관측되었다. 그리고 NO₃⁻와 NH₄⁺의 연 평균 농도 역시 권역 및 연도에 따라 PM_{2.5} 및 SO₄²⁻와 유사한 화학적 특성을 보여주었다. 그러나 NO₃⁻는 SO₄²⁻와 달리 질소산화물의 배출량이 매우 적거나 거의 없는 백령도와 제주에서는 국지적인 NO₃⁻의 생성이 희박하므로 도시지역보다 낮은 NO₃⁻의 연 평균 농도를 보여주었다.

Table 2. A summary of yearly average PM_{2.5} and its major chemical species concentrations by areas.

	Species	Unit	BR	SL	DJ	GJ	US	JJ
2013	PM _{2.5}	µg/m ³	25.8 ± 24.3	38.3 ± 26.7	38.1 ± 26.5	30.1 ± 19.3		19.3 ± 18.5
	OC	µgC/m ³	2.88 ± 2.65	3.80 ± 2.59	5.17 ± 3.06	3.82 ± 2.91		2.40 ± 2.00
	EC	µgC/m ³	0.97 ± 0.89	1.75 ± 1.09	1.87 ± 1.08	1.29 ± 0.90		0.74 ± 0.64
	SO ₄ ²⁻	µg/m ³	4.58 ± 4.86	7.00 ± 6.17	5.17 ± 5.15	5.62 ± 5.37		4.65 ± 4.41
	NO ₃ ⁻	µg/m ³	2.04 ± 3.37	6.49 ± 7.24	5.42 ± 5.93	3.89 ± 4.53		1.35 ± 2.56
	NH ₄ ⁺	µg/m ³	2.25 ± 2.43	3.96 ± 3.51	3.21 ± 3.12	3.62 ± 3.14		2.15 ± 1.99
2014	PM _{2.5}	µg/m ³	28.7 ± 26.7	37.4 ± 27.9	38.5 ± 24.0	33.1 ± 24.0	26.1 ± 18.6	19.7 ± 17.0
	OC	µgC/m ³	3.12 ± 2.91	3.82 ± 2.72	5.97 ± 3.57	3.94 ± 2.79	3.13 ± 2.17	3.07 ± 2.10
	EC	µgC/m ³	0.74 ± 0.83	1.56 ± 1.00	1.70 ± 1.08	1.07 ± 0.79	1.14 ± 0.77	0.84 ± 0.62
	SO ₄ ²⁻	µg/m ³	4.98 ± 5.28	7.62 ± 8.34	4.79 ± 4.24	5.42 ± 5.68	3.98 ± 3.76	3.57 ± 3.84
	NO ₃ ⁻	µg/m ³	2.00 ± 3.77	6.46 ± 7.28	4.33 ± 4.57	3.85 ± 4.79	2.79 ± 3.64	0.87 ± 1.56
	NH ₄ ⁺	µg/m ³	2.45 ± 2.76	4.22 ± 4.47	2.37 ± 2.06	3.61 ± 3.32	2.94 ± 2.47	1.49 ± 1.75
2015	PM _{2.5}	µg/m ³	24.5 ± 21.5	28.0 ± 19.3	35.8 ± 21.3	28.1 ± 19.7	22.5 ± 15.8	16.0 ± 14.9
	OC	µgC/m ³	3.43 ± 2.93	3.73 ± 2.22	5.16 ± 2.60	4.36 ± 3.20	3.33 ± 1.94	3.18 ± 2.47
	EC	µgC/m ³	0.60 ± 0.63	1.26 ± 0.92	1.76 ± 0.95	1.02 ± 0.68	0.72 ± 0.53	0.85 ± 0.55
	SO ₄ ²⁻	µg/m ³	3.94 ± 3.74	4.85 ± 4.33	6.58 ± 5.27	5.12 ± 4.97	3.50 ± 3.16	3.92 ± 3.89
	NO ₃ ⁻	µg/m ³	2.06 ± 3.84	4.35 ± 4.88	6.33 ± 7.66	4.30 ± 5.60	2.22 ± 2.86	1.15 ± 2.56
	NH ₄ ⁺	µg/m ³	2.16 ± 2.38	3.39 ± 2.96	4.87 ± 3.82	3.46 ± 3.20	2.04 ± 1.76	1.53 ± 1.93

Note: BR: Baengryeong-do, SL: Seoul, DJ: Daejeon, GJ: Gwangju, US: Ulsan, JJ: Jeju

권역별 OC 및 EC의 연 평균 농도는 연도별로 큰 차이가 없었으나, PM_{2.5}와 2차 이온성분들(SO₄²⁻, NO₃⁻ 및 NH₄⁺)의 권역별 특성과는 상이하였다. 또 특이한 점은 백령도, 울산 및 제주의 OC와 EC의 연 평균 농도가 큰 차이가 없는 점이다. 2013~2015년 사이의 OC의 연 평균 농도는 대전에서 가장 높게 관측이 되었으며, 다음으로 광주 > 서울 > 백령도 ≒ 울산 ≒ 제주 순이었다. 그러나 EC 농도는 대전 > 서울 > 광주 > 울산 ≒ 백령도 ≒ 제주 순으로 관측이 되었다. 대전, 광주 및 서울의 2013, 2014 및 2015년 OC의 평균 농도는 각각 5.2 ± 3.1, 6.0 ± 3.6, 5.2 ± 2.6 µgC/m³ (대전), 3.8 ± 2.9, 3.9 ± 2.8, 4.4 ± 3.2 µgC/m³ (광주), 3.8 ± 2.6, 3.8 ± 2.7, 3.7 ± 2.2 µgC/m³ (서울) 이었다. 세 도시지역의 EC의 연 평균 농도는 각각 1.9 ± 1.1, 1.7 ± 1.1, 1.8 ± 1.0 µgC/m³ (대전), 1.3 ± 0.9, 1.1 ± 0.8, 1.0 ± 0.7 µgC/m³ (광주), 1.8 ± 1.1, 1.6 ± 1.0, 1.3 ± 0.9 µgC/m³ (서울)이었다.

그림 1에 의하면 SO₄²⁻, NO₃⁻, OC 및 EC의 월 평균 농도와 PM_{2.5}에 대한 월 평균 분율은 권역별 및 계절적 거동 특성이 매우 유사하였다. 예를 들어 연도별 SO₄²⁻의 월 평균 농도와 분율은 일반적으로 여름(6~8월)에 높고 가을~겨울(10~2월)에 낮은 경향을 보여주었다. 여름철 SO₄²⁻의 농도 증가현상은 SO₂의 활발한 광화학 반응에 의한 결과와 오염지역으로부터의 장거리 수송

과정을 통해 측정 지점으로 유입되는 지역적 연무 (regional haze)와 밀접하게 관련되어 있다(Park *et al.*, 2012, 2011, 2006a; Chen *et al.*, 2003). 반면에 NO₃⁻, OC 및 EC의 월 평균 농도는 겨울에 높고 여름에 낮은 경향을 보여주었다(Park *et al.*, 2005a, b). 백령도, 서울, 대전, 광주, 울산 및 제주의 2014년 SO₄²⁻의 월 평균 농도의 범위는 각각 2.4(10월)~6.6(7월), 3.1(12월)~11.4(7월), 2.6(9월)~6.5(6월), 2.4(10월)~8.4(6월), 2.9(12월)~4.6(6월), 2.3(1월)~6.3(6월) µg/m³로 PM_{2.5}의 13.1~23.0, 9.8~32.0, 10.1~16.7, 10.6~25.9, 14.6~17.9, 8.4~30.5%를 차지하였다. 각 지역의 NO₃⁻의 월 평균 농도는 각각 0.6(8월)~3.4(12월), 1.2(8월)~10.3(2월), 0.9(8월)~7.2(1월), 1.0(8월)~9.1(2월), 1.2(9월)~6.4(1월), 0.5(8월)~1.4(12월) µg/m³로 PM_{2.5}의 3.6~14.9, 7.0~39.5, 7.6~21.0, 6.1~18.4, 6.8~17.7, 2.5~9.1%를 차지하였다. 서울, 대전, 광주 및 울산의 NO₃⁻의 월 평균 농도의 PM_{2.5} 분율이 백령도와 제주보다 높게 조사되었다. 이유는 도시 지역의 경우에는 국지적으로 자동차 배기가스를 포함한 화석연료의 연소 과정을 통해 배출된 질소산화물의 농도가 높기 때문에 NO₂의 화학적 변환 과정을 통해 생성된 NO₃⁻의 증가 때문이다(Park *et al.*, 2013a, 2005b). 권역별 2013년과 2015년의 경우 SO₄²⁻, NO₃⁻, OC 및 EC의 월 평균 농도

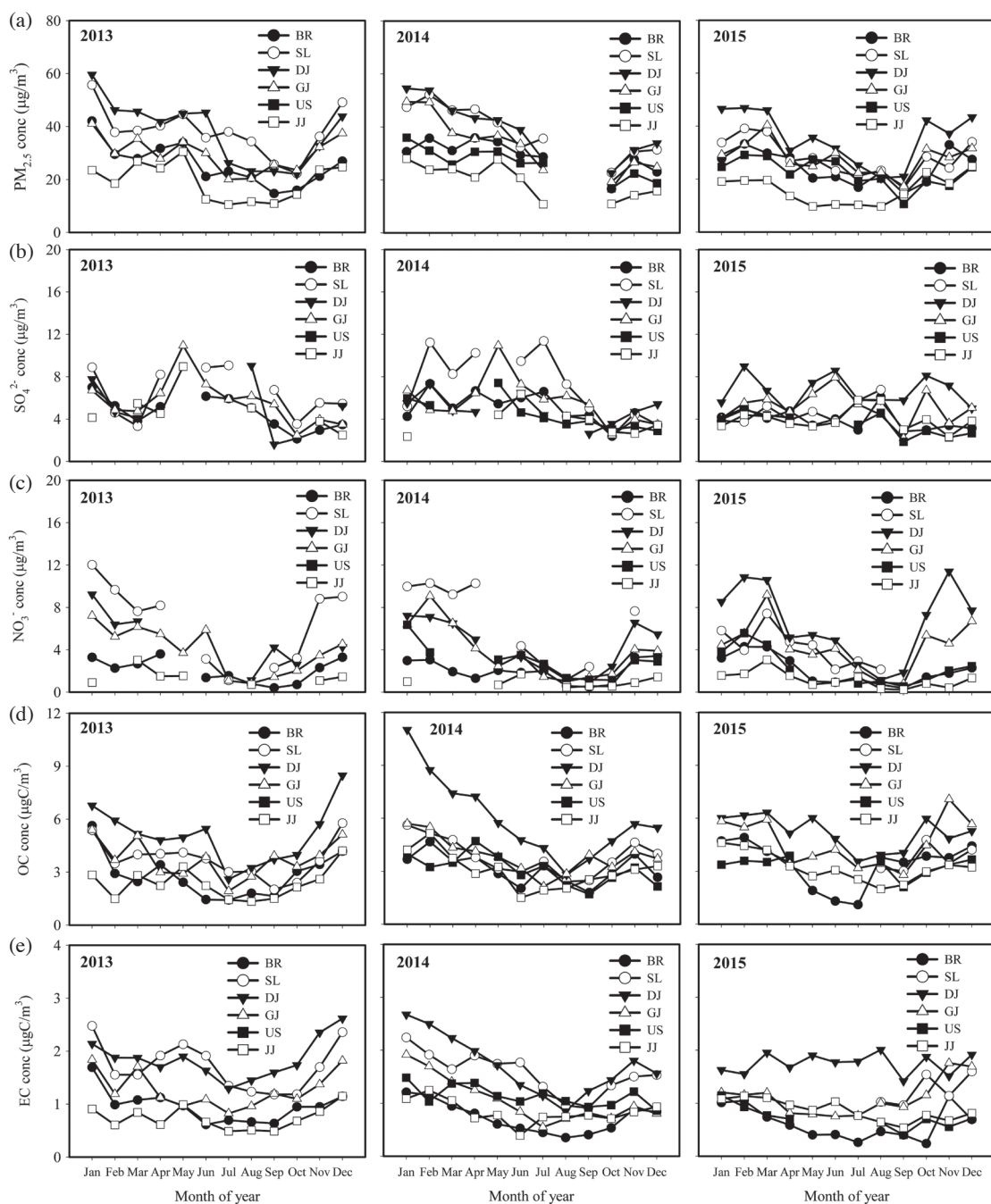


Fig. 1. Temporal patterns of monthly PM_{2.5} and its major chemical species by regions; (a) PM_{2.5}, (b) SO₄²⁻, (c) NO₃⁻, (d) OC, and (e) EC.

와 분율의 절대 값들은 2014년과 차이가 존재하였으나, 계절별 화학적 특성은 큰 차이를 보이지 않았다. 백

령도, 서울, 대전, 광주, 울산 및 제주의 2014년 OC의 월 평균 농도는 각각 2.0(6월)~4.7(2월), 2.4(8월)~

5.6(1월), 2.8(8월)~11.0(1월), 2.1(7월)~5.7(1월), 1.7(9월)~4.7(4월), 2.0(8월)~5.1(2월) $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 로 $\text{PM}_{2.5}$ 농도에 대한 유기물질 기준 농도(=1.6~1.8×OC)의 분율은 12.4~30.8, 12.0~24.6, 19.6~33.3, 14.4~26.8, 16.7~25.1, 21.1~45.3%이었다. EC의 월 평균 농도는 각각 0.4(8월)~1.2(1월), 1.0(8월)~2.2(1월), 0.9(8월)~2.7(1월), 0.6(7월)~1.9(1월), 0.9(9월)~1.5(1월), 0.7(8월)~1.2(2월) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 $\text{PM}_{2.5}$ 의 1.6~3.9, 3.5~5.9, 3.5~6.4, 2.3~3.9, 3.3~5.7, 2.8~6.5%를 차지하였다.

3.2 권역별 $\text{PM}_{2.5}$ 의 화학적 특성 차이 원인 분석

대기 에어로졸 입자 내 주요 화학적 성분들의 농도는 국지적 오염원 및/또는 광역적 오염원에 의해 영향을 받는다. 구체적으로 설명하면 오염원 배출량, 대기 중 기체상 전구물질 농도, 기상 조건(온도, 습도, 풍속, 풍향, 혼합고, 기압배치 등), 기체-입자로의 대기변환과정, 오염물질들의 장거리 수송 특성 등이 대기 에어로졸 입자의 농도를 좌우하는 중요한 인자들이다(Park *et al.*, 2016, 2013a, b, 2006a; Kim Oanh and Leelasakultum, 2011; Seinfeld and Pandis, 2006; Kim Oanh *et al.*, 2005; Triantafyllou, 2001). 그러나 대기오염 현상은 측정 지역에 따라 상당히 달라질 수 있다. 예를 들어 오염원이 거의 없는 백령도나 제주와 같은 배경지역에서 관측되는 $\text{PM}_{2.5}$ 및 주요 화학적 성분들의 농도 수준은 대부분 중국 등 외부로부터 유입되는 오염물질들의 물리·화학적 특성과 장거리 수송 특성에 의해 영향을 받는다(Jeon *et al.*, 2015; Lee *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2012, 2009, 2007). 그러나 국지적 오염원들이 넓게 분포하고 있는 서울, 대전, 광주 및 울산과 같은 도시지역에서 발생하는 $\text{PM}_{2.5}$ 오염 현상은 국지적 오염원의 배출량과 오염물질들의 물리·화학적 특성 및 장거리 수송 특성 등에 기인한다(Park *et al.*, 2013a, b; Jung and Kim, 2011; Ryu *et al.*, 2007). 그러나 장거리 수송 특성이 도시 내륙 지역의 $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도 수준에 미치는 영향은 대기오염물질의 발원지, 기단의 이동 경로, 지형 등에 따라 크게 달라진다(Jung and Kim, 2011; Lee *et al.*, 2008). 예를 들어, 탄소성분과 NO_3^- 은 국지적 배출 오염원에 의해 주로 기인한 반면, SO_4^{2-} 는 대부분 광역적 오염원의 장거리 수송 중 화학적 변환 과정을 통하여 생성된다(Park *et al.*, 2006a; Chen *et al.*, 2003). 본 논

문에서는 앞 3.1절에서 확인된 권역별 $\text{PM}_{2.5}$ 의 화학적 특성의 차이를 규명하기 위하여 국지적 배출 오염원 특성과 지역적(regional) 특성에 대해서 기체상 전구물질의 농도, 기상 조건(온도, 습도, 풍속), 기단의 장거리 수송 경로 등을 분석하였다.

3.2.1 기체상 오염물질 농도의 영향

대기 중 OC와 EC, SO_4^{2-} 및 NO_3^- 의 농도와 기체상 오염물질들의 농도와의 관계를 살펴보기 위하여 권역 및 연도별로 CO, SO_2 및 NO_2 의 평균 농도를 표 3에 정리하였다. 또한 월 평균 CO와 OC 및 EC, SO_2 와 SO_4^{2-} 및 NO_2 와 NO_3^- 사이의 관계를 그림 2에 도식화하였다.

일반적으로 연소 배출원의 추적자로 사용되는 CO의 연 평균 농도는 자동차 배기가스에 의한 영향이 큰 도시지역에서 배경지역보다는 높게 관측이 되었으며 서울에서 가장 높았다. 그러나 3.1절에서 언급한 바와 같이 OC와 EC의 농도는 대전에서 서울보다 각각 1.4~1.6, 1.1~1.4배 높게 관측이 되었다. 이에 대한 원인은 확실하지는 않지만 대전 대기오염집중측정소 주변에 자동차 배출원 외에 다른 탄소입자 배출원(예를 들어, 농업 폐기물 소각 등의 바이오매스 연소)이 존재하거나, 외부로부터 탄소입자의 추가 유입이 대전의 OC와 EC 농도 증가에 기인하였을 것으로 추정한다. 도시지역에서 측정된 CO와 OC 및 EC 사이의 상관관계(r)(그림 2)는 각각 0.50(광주)~0.79(서울), 0.50(광주)~0.67(서울)로 도시지역 측정 OC와 EC 농도는 국지적 연소 오염원의 배출량에 의해 영향을 받았을 것이다. 즉, 연소 오염원의 배출량의 차이가 권역별 OC와 EC 농도의 차이를 유발하는 한 원인으로 작용했을 것이다.

월 평균 SO_2 와 SO_4^{2-} 의 상관관계에 의하면 울산을 제외한 5개 측정소에서 측정된 SO_4^{2-} 는 국지적으로 배출된 SO_2 의 화학적 변환에 의한 생성보다는 외부로부터 유입된 SO_4^{2-} 에 의한 영향이 지배적이었을 것이다(Park *et al.*, 2016, 2012; Jeon *et al.*, 2015). 그러나 다음 3.3절의 특정 기간에 대한 사례 분석을 통해 국지적 배출 SO_2 의 산화 과정을 통한 SO_4^{2-} 의 생성에 대해서도 살펴볼 것이다. SO_2 의 배출량 관점에서, 권역별 SO_2 의 평균 농도 차이는 존재하지만 연도별 차이는 크게 나타나지 않았다(표 3). 그리고 백령도에서 측정된 SO_2

Table 3. A summary of yearly average concentration of criteria gaseous pollutants by regions.

	Species	Unit	BR	SL	DJ	GJ	US	JJ
2013	CO	ppm	0.30±0.19	0.61±0.28	0.53±0.34	0.40±0.23		0.21±0.10
	SO ₂	µg/m ³	14.4±8.1	13.7±7.0	10.4±7.0	12.9±4.1		1.7±2.3
	NO ₂	µg/m ³	3.5±5.5	61.8±31.2	56.1±27.6	24.7±15.6		6.6±4.6
	SOR	-	0.19±0.13	0.24±0.15	0.21±0.15	0.20±0.12		0.60±0.22
	NOR	-	0.38±0.27	0.06±0.05	0.06±0.06	0.09±0.08		0.11±0.12
2014	CO	ppm	0.32±0.17	0.56±0.31	0.51±0.31	0.47±0.22	0.48±0.19	0.22±0.10
	SO ₂	µg/m ³	8.8±7.6	14.0±6.7	11.6±8.9	11.4±4.0	14.6±14.0	1.5±1.9
	NO ₂	µg/m ³	6.0±5.8	64.0±32.4	41.0±22.5	23.3±15.7	48.3±32.8	6.5±3.8
	SOR	-	0.26±0.16	0.23±0.15	0.22±0.15	0.21±0.14	0.22±0.13	0.60±0.24
	NOR	-	0.15±0.14	0.06±0.05	0.08±0.08	0.11±0.11	0.05±0.06	0.09±0.10
2015	CO	ppm	0.32±0.17	0.50±0.25	0.41±0.24	0.55±0.26	0.48±0.18	0.25±0.12
	SO ₂	µg/m ³	8.2±5.6	14.9±4.9	10.4±6.7	9.0±4.0	14.4±13.8	1.4±1.1
	NO ₂	µg/m ³	9.0±6.7	62.7±29.8	40.4±28.9	27.9±16.9	49.2±29.0	7.3±4.4
	SOR	-	0.23±0.14	0.17±0.12	0.30±0.18	0.25±0.16	0.21±0.12	0.58±0.22
	NOR	-	0.10±0.10	0.05±0.04	0.11±0.12	0.09±0.09	0.04±0.05	0.08±0.12

Note: BR: Baengryeong-do, SL: Seoul, DJ: Daejeon, GJ: Gwangju, US: Ulsan, JJ: Jeju; SOR and NOR indicate sulfur and nitrogen oxidation ratios, respectively.

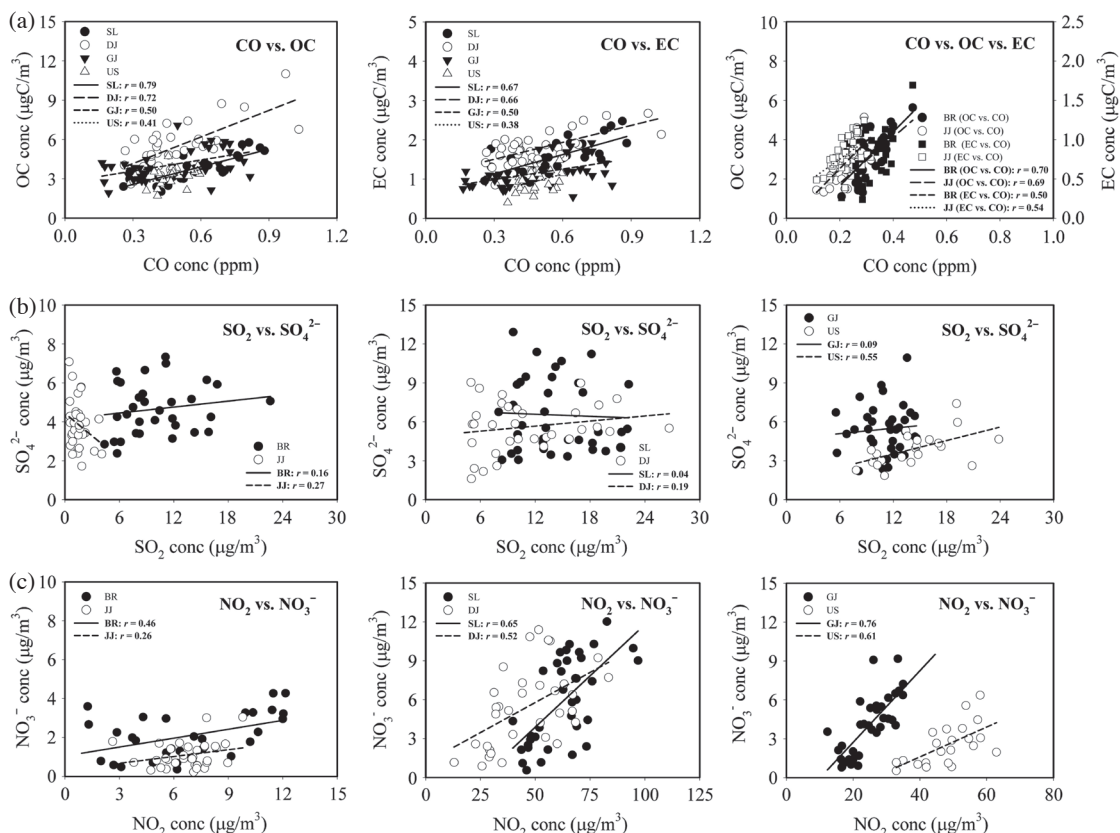


Fig. 2. Relationships between criteria gases (CO, SO₂, and NO₂) and aerosol chemical species (OC, EC, SO₄²⁻, and NO₃⁻) concentrations; (a) CO vs. OC, (b) SO₂ vs. SO₄²⁻, and (c) NO₂ vs. NO₃⁻.

의 연 평균 농도는 $8.2 \pm 5.6 \sim 14.4 \pm 8.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 제주 ($1.4 \pm 1.1 \sim 1.7 \pm 2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다는 매우 높았으며 서울 ($13.7 \pm 7.0 \sim 14.9 \pm 4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$)과도 큰 차이를 보이지 않았다. 이것은 서울에서 측정된 SO_2 농도가 중국 등의 오염지역으로부터 유입되는 SO_2 에 의해 어느 정도는 영향을 받고 있음을 암시한다. 서울의 SO_2 연 평균 농도는 대전이나 광주보다는 높았으나 울산의 SO_2 와는 거의 비슷하였다. 서울과 울산의 SO_2 농도가 비슷함에도 서울의 SO_4^{2-} 의 평균 농도가 울산보다 훨씬 높은 이유는 서울이 울산보다는 중국으로부터 유입되는 SO_2 와 SO_4^{2-} 에 의해 훨씬 많이 영향을 받았기 때문이다. 그런데 2013~2014년과 유사하게 2015년에도 서울의 SO_2 농도가 대전 및 광주보다 약 50% 높게 관측이 되었음에도 서울의 SO_4^{2-} 의 연 평균 농도가 대전과 광주보다 낮게 측정된 이유는, 2015년 서울과 대전 및 광주로 유입되는 오염된 기단의 장거리 수송 특성(예, 오염지역 발원지, 이동 경로 등)의 차이 및/또는 국지적 오염원을 통해 배출된 SO_2 의 대기산화정도의 차이로 인해 나타난 결과로 판단된다. 즉, 지역별 장거리 수송 특성의 차이로 인해서 중국의 오염지역으로부터 대전과 광주지역으로 더 많은 오염물질들의 유입 때문으로 사료된다. 정리하면 권역 및 연도별 SO_4^{2-} 의 농도 차이는 아마도 SO_2 의 배출량의 차이, $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ 로의 대기산화정도의 차이 및 국외 장거리 수송에 의한 영향이 복합적으로 작용함으로써 나타난 결과로 해석된다(Park *et al.*, 2016, 2012; Kim *et al.*, 2009; Fischer *et al.*, 2007).

SO_4^{2-} 와 다르게 NO_3^- 의 평균 농도는 도시지역에서 배경지역인 백령도와 제주보다 높게 관측이 되었고, 기체상 전구물질인 NO_2 의 농도 역시 매우 높게 관측이 되었다. 권역별 NO_2 의 평균 농도는 연도별로 큰 차이가 없었다. 서울, 대전, 광주, 울산, 백령도 및 제주의 NO_2 의 연 평균 농도의 범위는 각각 61.8~64.0, 40.4~56.1, 23.3~27.9, 48.3~49.2, 3.5~9.0, 6.5~7.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 또한 SO_4^{2-} 의 연도별 거동과 유사하게 2013~2014년에는 서울의 NO_3^- 평균 농도가 다른 지역들에 비해 높게 관측된 반면에, 2015년에는 서울 ($4.4 \pm 4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 대전 ($6.3 \pm 7.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에서 가장 높았다. 그리고 NO_2 와 NO_3^- 농도 사이의 상관분석(그림 2)에 의하면 백령도와 제주를 제외한 도시지역에서는 월 평균 NO_2 의 농도와 NO_3^- 농도 사이에 좋은 상관

관계($r=0.52 \sim 0.76$)가 확인이 되었다. 이것은 도시지역은 화석 연료의 연소과정(e.g., 자동차 배기가스)을 통해 배출된 질소산화물이 각 지역의 NO_3^- 생성에 직접적으로 관여했음을 의미한다. 즉, 국지적 배출 질소산화물의 농도 증가는 NO_3^- 농도 증가에 영향을 주었음을 의미한다. 그러나 울산의 NO_2 의 평균 농도는 대전보다는 약간 높고 광주보다는 거의 2배 이상 높았음에도 불구하고 NO_3^- 의 농도는 반대로 두 지역보다 낮은 수준을 나타내었다. 이 이유는 아마도 NO_2 에서 NO_3^- 로의 산화 과정에 필요한 대기 산화제 농도와 기상조건(온도, 상대습도, 풍속 등)의 차이와 중국 등으로부터 장거리 수송에 의한 영향의 차이에 기인한 것으로 판단된다(Lee *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2012, 2011, 2005b; Kim *et al.*, 2009). 예를 들어, 백령도의 NO_2 농도($3.5 \sim 9.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)는 매우 낮았음에도 불구하고 NO_3^- 농도는 울산과 큰 차이를 보이지 않았는데, 이것은 측정 지역의 외부로부터 장거리 수송에 의한 영향이 NO_3^- 농도 차이에 큰 영향을 주었기 때문이다(Kim *et al.*, 2009). 즉, 중국의 오염지역과 인접한 서울, 대전 및 광주의 경우는 국지적인 연소 배출원 영향 외에도 장거리 수송에 의한 영향을 크게 받고 있기 때문에 울산의 NO_3^- 농도보다 높았을 것으로 사료된다(Jeon *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2013a). 정리하면 권역별로 측정된 OC, EC, SO_4^{2-} 및 NO_3^- 의 농도는 권역별 CO, SO_2 및 NO_2 의 농도 차이 외에도 중국으로부터 배출 및 생성된 오염물질의 장거리 수송에 의해 상당한 영향을 받았을 것이다.

표 3에 권역별 SO_2 와 NO_2 의 대기산화정도의 차이를 조사하기 위해 SOR(sulfur oxidation ratio)과 NOR(nitrogen oxidation ratio)를 계산하여 나타내었다(Li *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2017; Park *et al.*, 2016). SOR과 NOR은 대기 중 존재하는 황산화물과 질소산화물이 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 로 산화된 정도를 나타내는 양으로서 다음과 같이 표현할 수 있다; $\text{SOR} = n\text{SO}_4^{2-}/(n\text{SO}_4^{2-} + n\text{SO}_2)$ 및 $\text{NOR} = n\text{NO}_3^-/(n\text{NO}_2 + n\text{NO}_3^-)$. 여기서 n 은 몰농도(molar concentration)를 가리킨다. 2013~2014년에 서울, 대전, 광주 및 울산에서 측정된 SOR은 거의 유사하였으나(0.20~0.24), 2015년에는 서울(0.17)보다 다른 도시지역(0.21~0.30)에서 높게 조사되었다. 이것은 2013~2014년까지는 SO_2 의 농도 변화가 SO_4^{2-} 농도 변화와 밀접한 관련이 있었지만, 2015년에 확인

된 SO₂→SO₄²⁻로의 대기산화정도의 차이는 권역별 SO₂의 농도 변화뿐만 아니라 오염된 기단의 장거리 수송 경로의 차이로 인하여 SO₄²⁻의 농도 차이가 발생했을 것으로 추정한다. NOR의 경우도 SOR과 비슷한 양상을 보여주었다. 그러나 백령도와 제주의 SOR 비교에서는 제주(0.58~0.60)에서 백령도(0.19~0.23)보다 훨씬 크게 나타났다. 제주의 매우 낮은 SO₂의 평균 농도에도 불구하고 높은 SOR을 보인 이유는 국지적인 인위적 오염원이 거의 없는 지역의 특성상 외부로부터(국내 내륙과 중국의 오염지역) 배출된 SO₂가 장거리 수송 중 대기산화과정을 거치면서 SO₄²⁻로 변환된 후 제주로 유입되었기 때문으로 추정한다(Park *et al.*, 2011). 반면 NOR은 제주보다는 백령도에서 높은 값을 보여주었다. 이에 대한 이유는 NO₃⁻는 SO₄²⁻와 달리 열역학적으로 덜 안정한 물질이므로 기단이 외부로부터 측정 지점으로 장거리 수송 중 생성된 입자상 NO₃⁻의 일부가 기체상으로 상전이가 일어났거나 제주의 기온이 상대적으로 높음으로서 낮은 NOR 값을 나타낸 것으로 보인다(Park *et al.*, 2011).

3.2.2 국지 기상 변수들의 영향

풍향, 풍속, 기온, 상대습도, 일기유형, 혼합고 등의 기상 변수들은 대기 중 PM_{2.5} 및 화학적 성분들의 농도를 결정하는데 중요한 역할을 한다(Park *et al.*, 2016, 2013a, b, 2006a; Kim Oanh and Leelasakultum, 2011; Seinfeld and Pandis, 2006). 예를 들어, 낮은 풍속의 안정한 대기 조건에서는 오염물질들의 대기 확산을 방해하여 해당 오염물질들의 축적을 증가시킴으로서 1차 입자상 물질의 농도 증가와 2차 입자의 생성을 촉진한다. 또한 높은 상대습도에서는 기체상 전구물질들(휘발성유기화합물, SO₂, NO₂ 등)의 불균일 반응을 활발하게 함으로서 2차 입자(유기 에어로졸 및 2차 이온성분)의 생성을 증가시킨다. 낮은 풍속과 높은 상대습도 조건이 결합하면 1차 오염물질의 축적과 2차 오염물질들의 생성을 가속화하여 PM_{2.5}의 오염도를 증가시켜 연무 현상을 유발한다(Ma *et al.*, 2017; Saxena *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2016; Zheng *et al.*, 2015; Sun *et al.*, 2013a, b).

표 4는 권역별 풍속, 기온 및 상대습도의 연 평균 및 월 평균 값의 범위를 정리한 것이다. 서울, 대전, 광주 및 울산의 연 평균 풍속 및 기온은 권역별로 큰 차이는

Table 4. A summary of yearly and monthly average values of meteorological parameters over regions.

Year	Parameter	Unit	BR			SL			DJ			GJ			US			JJ		
			Average	Range	Average	Range	Average	Range	Average	Range	Average	Range	Average	Range	Average	Range	Average	Range		
2013	Wind speed	m/s	4.5±2.3	3.3~5.6	1.9±1.3	1.5~2.4	1.6±1.1	1.2~2.1	1.3±1.1	0.9~1.9	-	-	2.8±2.1	1.8~5.3	-	-	13.4±9.5	1.4~26.4	-	-
	Temperature	°C	10.7±9.8	-2.2~24.9	12.1±11.5	-3.7~27.3	13.1±11.3	-2.7~27.8	12.9±11.4	-2.0~27.3	-	-	77.7±15.5	64.1~88.2	-	-	77.7±15.5	64.1~88.2	-	-
	Relative humidity	%	71.2±18.6	58.6~94.8	65.4±19.2	54.8~84.9	73.0±20.0	57.2~85.2	66.1±18.6	58.0~76.2	-	-	66.0±24.4	42.1~89.1	-	-	66.0±24.4	42.1~89.1	-	-
2014	Wind speed	m/s	4.2±2.2	3.1~6.2	1.8±1.2	1.5~2.4	1.5±1.1	1.2~2.0	1.3±1.0	1.0~1.6	1.2±1.2	1.8~2.6	2.6±1.9	2.0~3.6	-	-	13.3±8.9	0.7~24.4	-	-
	Temperature	°C	11.6±9.0	-0.3~23.1	13.0±10.3	-2.9~25.2	13.5±10.3	-1.2~25.9	13.6±10.4	0.1~25.4	13.3±8.9	0.7~24.4	13.3±8.9	0.7~24.4	-	-	66.0±24.4	42.1~89.1	-	-
	Relative humidity	%	69.0±18.8	59.1~85.3	61.9±19.4	55.4~74.2	72.4±20.0	61.0~87.0	65.0±19.2	55.2~78.1	66.0±24.4	42.1~89.1	66.0±24.4	42.1~89.1	-	-	66.0±24.4	42.1~89.1	-	-
2015	Wind speed	m/s	4.1±2.4	2.8~5.4	1.1±0.9	0.9~1.4	1.5±1.1	1.2~2.0	1.2±1.0	1.0~1.6	2.2±1.2	2.0~2.5	2.4±1.8	1.9~2.9	-	-	13.5±8.6	1.7~24.8	-	-
	Temperature	°C	12.0±9.0	-0.6~24.2	14.3±10.1	-1.5~25.6	14.0±10.2	0.0~26.4	13.7±9.8	0.6~25.3	13.5±8.6	1.7~24.8	13.5±8.6	1.7~24.8	-	-	68.4±25.0	49.7~85.3	-	-
	Relative humidity	%	68.5±18.7	55.7~82.9	61.3±21.1	46.1~75.9	69.9±20.4	51.0~83.2	68.9±20.9	51.0~83.2	68.4±25.0	49.7~85.3	68.4±25.0	49.7~85.3	-	-	68.4±25.0	49.7~85.3	-	-

Note: Range indicates monthly average data

Table 5. Pearson correlation analyses among meteorological parameters and PM_{2.5} chemical species by regions.

Meteorological variables	Site	PM _{2.5}	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	OC	EC
Wind speed	BR	0.362*	-0.024	0.510**	0.057	0.303
	SL	0.501**	0.355*	0.180	-0.014	0.312
	DJ	0.011	0.184	0.011	-0.179	-0.153
	GJ	0.301	0.311	0.403**	0.023	0.112
	US	-0.252	0.023	-0.146	-0.151	-0.223
	JJ	0.092	0.341*	0.379*	-0.030	0.006
Temperature	BR	-0.602**	-0.023	-0.801**	-0.674**	-0.789**
	SL	-0.568**	0.341*	-0.750**	-0.694**	-0.591**
	DJ	-0.688**	-0.124	-0.718**	-0.702**	-0.575**
	GJ	-0.584**	0.231	-0.717**	-0.706**	-0.696**
	US	-0.315	-0.079	-0.704**	-0.238	-0.241
	JJ	-0.612**	0.401*	-0.287	-0.696**	-0.651**
Relative humidity	BR	-0.241	0.278	-0.604**	-0.573**	-0.435**
	SL	-0.266	0.357*	-0.483**	-0.427*	-0.407*
	DJ	-0.596**	-0.276	-0.461**	-0.553**	-0.489**
	GJ	-0.581**	-0.239	-0.553**	-0.248	-0.255
	US	-0.491*	-0.388	-0.726**	-0.407	-0.388
	JJ	-0.343*	0.212	-0.098	-0.290	-0.268

Note: *r* values >0.50 are in bold. * and ** are significant at *p* values of <0.05 and <0.01, respectively.

없었으나 울산의 연 평균 풍속이 다른 도시지역에 비해서는 약간 높은 수준이었다. 서울, 대전, 광주 및 울산의 연 평균 풍속은 각각 1.1~1.9, 1.5~1.6, 1.2~1.3, 2.2~2.3 m/s이었으며, 연 평균 기온은 각각 12.1~14.3, 13.1~14.0, 12.9~13.7, 13.3~13.5°C이었다. 그러나 상대습도는 대전에서 가장 높게 관측되었으며(연 평균 69.9~73.0%), 다른 도시지역에서는 큰 차이를 나타내지 않았다. 2013년, 2014년 및 2015년의 세 도시지역(서울, 광주 및 울산)의 평균 상대습도는 각각 65.4~66.1, 61.9~66.0, 61.3~68.9%이었다. 서울의 2015년 평균 상대습도는 61.3%로 다른 지역들에 비해 7.1~8.6% 낮았으며 월 평균 값은 5.0~9.5% 낮았다. 이 의미는 아마도 앞 3.2.1절에서 언급한 바와 같이 서울의 SO₂와 NO₂의 농도가 높았음에도 불구하고, 상대적으로 낮은 상대습도가 SO₂와 NO₂의 불균일 산화 과정에 의한 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 생성을 위축시켜 대전과 광주보다 낮은 SO₄²⁻와 NO₃⁻ 농도의 한 원인이었을 것으로 추정한다. 배경지역인 백령도와 제주의 연 평균 풍속, 온도 및 상대습도는 큰 차이를 보이지 않았으나, 풍속은 백령도에서 상대습도는 제주에서 높았다. 백령도에서 연 평균 풍속, 기온 및 상대습도는 각각 4.1~4.5 m/s, 10.7~12.0°C, 68.5~71.2%였으며 제주에서는 2.4~2.8 m/s, 13.0~13.4°C, 73.4~77.7%이었다.

모든 권역에서 풍속, 기온 및 상대습도가 PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻, OC 및 EC의 농도 변화에 미치는 영향을 통계적으로 조사하기 위하여 권역별 월 평균 자료를 이용하여 Pearson 상관분석을 수행하였다(IBM SPSS Statistics 23). 통계 해석 결과를 표 5에 정리하였다. 모든 권역에서 PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻, OC 및 EC 농도 변화에 대한 풍속의 영향을 확인할 수 없었다. 일반적으로 풍속이 증가함에 따라 오염물질의 대기 확산이 원활하게 이루어지기 때문에 PM_{2.5}와 국지적으로 배출된 연소 배출 오염물질(예, OC와 EC)의 농도는 감소하는 경향을 보이는데(Park *et al.*, 2013a), 본 논문에서는 뚜렷한 관련성을 찾을 수 없었다. 그러나 기온에 대해서는 울산을 제외한 모든 권역에서 월 평균 기온 증가에 따라 PM_{2.5}, NO₃⁻, OC 및 EC의 평균 농도는 감소하는 경향을 보여주었다. 이것은 기온 증가는 화석연료 등의 에너지 사용량의 감소에 의한 대기오염물질(NO_x, OC 및 EC) 배출량 감소와 원활한 대기 확산으로 해당 입자상 오염물질들의 농도 감소로 나타난 결과로 판단된다. 특히 NO₃⁻의 경우에는 모든 권역에서 기온의 영향이 두드러지게 나타났다. NO₃⁻는 기온이 낮은 겨울에는 대부분 입자상으로 존재하지만 기온이 높은 여름에는 질산가스로서 기체상에 존재하므로 NO₃⁻ 농도는 여름에 낮고 겨울에 높은 뚜렷한 계절적 거동 특성을

보인다(Park *et al.*, 2005b; Stelson and Seinfeld, 1982). 따라서 다른 성분들에 비해서 NO₃⁻는 기온과 매우 명확한 음의 상관관계를 보였다. 대기 중 SO₄²⁻ 생성은 SO₂의 OH 라디칼에 의한 산화속도 뿐만 아니라 기온과 매우 밀접하게 관련되어 있다(Park *et al.*, 2012, 2011; Seinfeld and Pandis, 2006). 또한 SO₂에서 SO₄²⁻로의 변환은 SO₂의 광화학 산화 반응 또는 불균일 산화 반응에 의해 이루어진다(Guo *et al.*, 2010; Seinfeld and Pandis, 2006). 겨울에 연무 발생 시 SO₂에서 SO₄²⁻로의 변환은 광화학 산화 반응보다는 SO₂의 수용액 불균일 산화 반응을 통해 더 많이 이루어진다고 하였다(Ma *et al.*, 2017; Park *et al.*, 2013a; Sun *et al.*, 2013a, b; Wang *et al.*, 2012). 반면에 여름에는 SO₂의 광화학 산화 반응에 의한 SO₄²⁻의 생성이 더 우세하다고 하였다. 따라서 대기 중 SO₂에서 SO₄²⁻로의 변환은 대기 산화제 농도, 기온 및 상대습도에 의해 영향을 받을 수 있다. 그러나 논문에서는 권역별 SO₄²⁻에 대한 기온의 영향은 확인할 수 없었다. 이에 대한 이유는 권역별로 측정된 SO₄²⁻가 국지적으로 배출된 SO₂의 산화에 의해 생성된 것보다 외부로부터 장거리 수송에 의한 유입이 우세하여 나타난 결과로 보인다. 또한 대기 중 오염물질의 발생과 생성이 배출원 강도, 기상 조건, 장거리 수송 특성 등의 복잡한 과정에 따라 영향을 받기 때문에 어떤 특정 기간이 아닌 다양한 조건들이 포함된 장기간의 방대한 자료를 활용한 해석은 결과의 불확도를 증가시킬 우려가 있다. 따라서 기존의 연구결과와 다른 해석 결과가 나온 것으로 판단된다.

기존의 많은 연구에서는 상대습도가 대기 중 수용성 유기입자, SO₄²⁻ 및 NO₃⁻와 같은 2차 입자상 물질의 생성에 중요한 역할을 하는 것으로 보고하고 있다(Li *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2017; Saxena *et al.*, 2017; Cheng *et al.*, 2016). 그러나 상관분석 결과에 의하면 기존의 연구 결과와 반대로 상대습도가 증가함에 따라 PM_{2.5}, OC, EC, SO₄²⁻ 및 NO₃⁻의 농도는 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 상대습도와 NO₃⁻ 사이에 두드러진 음의 상관성을 보여주었다. 이에 대한 이유는 앞에서 기온과 SO₄²⁻의 상관관계에서도 지적한 바와 같이 대기 중 NO₃⁻의 생성이 연소 배출원 강도, 기상 조건, 대기 산화정도, 장거리 수송 특성 등의 다양한 변수들에 의해 영향을 받기 때문에(Li *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2017; Park *et al.*, 2013a, 2006a, 2005b) 어떤 특정 기간이 아

닌 다양한 대기환경조건들이 고려된 장기간의 측정 자료를 활용한 상관관계 해석은 결과의 오류를 야기할 수 있다. 따라서 기존의 연구결과들과 정 반대의 결과가 도출된 것으로 생각된다.

3.2.3 기단 이동 경로의 영향

권역별 PM_{2.5}의 화학적 특성의 차이 발생에 대한 세 번째 요인으로 각 측정 지점으로 유입되는 기단(air mass)의 기원과 이동 경로의 영향을 조사하였다. 기단의 유입 경로는 미국 NOAA의 Hysplit 모델(Rolph *et al.*, 2017)을 이용하여 4일 간격으로 세 높이(500, 1000, 1500 m)에서 공기 역궤적을 계산하였다. 계산의 공간 및 시간적 범위는 6개 권역에 대해서 2013~2015년 사이의 월별 PM_{2.5} 평균 농도를 초과하는 측정 일이다. 2013~2015년에 백령도, 서울, 대전, 광주, 울산 및 제주의 월별 PM_{2.5} 평균 농도를 초과하는 측정일 수(#년)는 각각 109~133, 127~146, 124~151, 121~154, 117~120, 96~118이었다. 년 기준의 월 평균 PM_{2.5} 농도 초과 일 수는 백령도, 울산 및 제주를 제외한 세 곳의 도시지역에서는 거의 비슷하게 120~150에 이르렀다. 그러나 여기서 주목할 내용은 서울, 대전 및 광주에서 2015년에 월별 PM_{2.5} 평균 농도를 초과하는 측정일 수가 각각 138, 151, 154로 서울에서 가장 적은 점이다. 공기 역궤적 계산 결과를 권역 및 연도별로 정리하면 주로 중국 북동 및 남동쪽에 위치한 오염지역들에서 시작된 기단은 중국 내륙 지역을 지난 후 서해 또는 한반도 내륙을 거쳐 각 측정지점으로 유입되었다. 이것은 권역별 PM_{2.5} 농도가 높은 경우에는 거의 대부분이 중국 오염지역의 영향을 받았음을 의미한다. 권역별 공기 역궤적 계산 결과에 따라 각 측정 지점에 유입되는 기단의 유입 경로를 크게 4개의 영역(sector)으로 분류(I, II, III 및 IV)하여 그림 3에 나타내었다. 또한 그림 4에 기단의 유입 영역별로 빈도 분포를 표현하였다. 2013년과 2014년에는 권역 및 영역별로 분석한 기단의 유입 빈도율은 비슷하였으나, 2015년에는 서울과 대전의 영역 I의 빈도율이 낮은 반면, 영역 II의 빈도율이 높았다. 2013년에 권역별로 정리한 기단 영역 I, II, III 및 IV의 빈도율은 각각 65.4(광주)~72.6%(백령도, 서울), 10.3(제주)~20.6%(대전), 9.2(대전)~20.6%(제주), 0.0(백령도)~3.9%(대전)이었다. 2014년의 권역별, 영역별 빈도율은 각각 70.3(제주)~77.2%(서울),

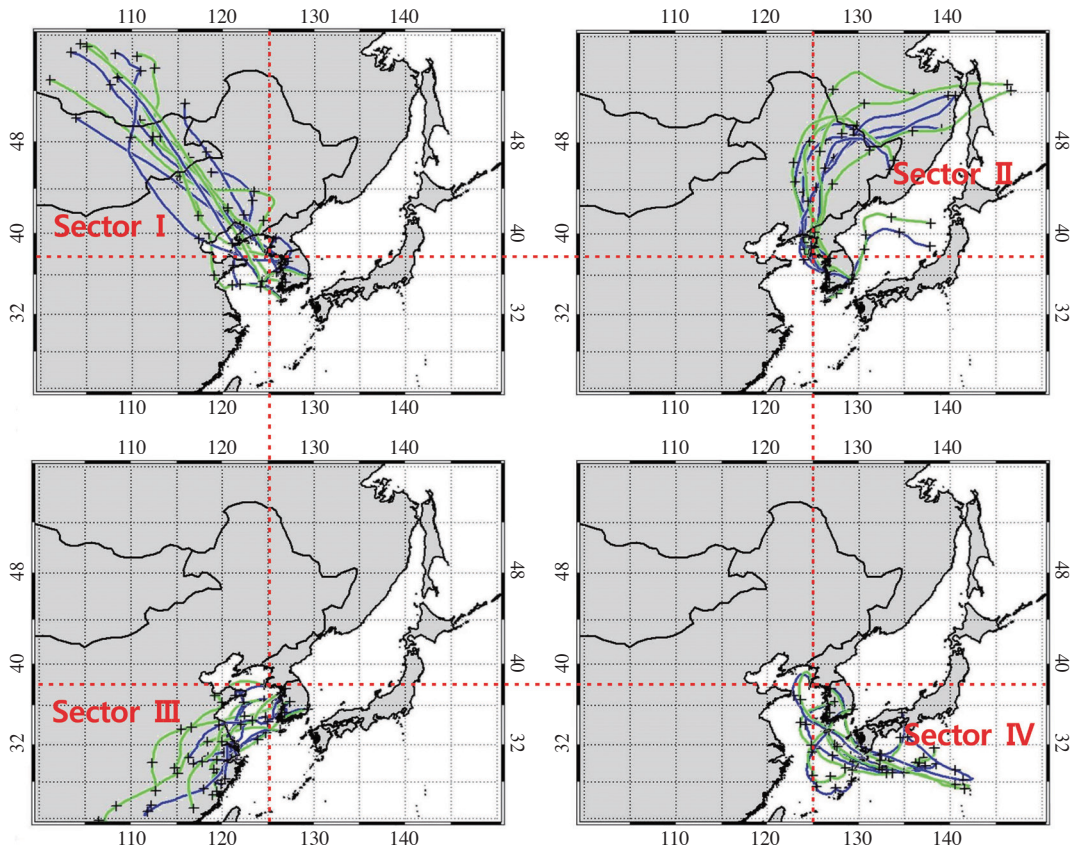


Fig. 3. Classification of transport pathways of air masses reaching the sites (Sectors I, II, III, and IV).

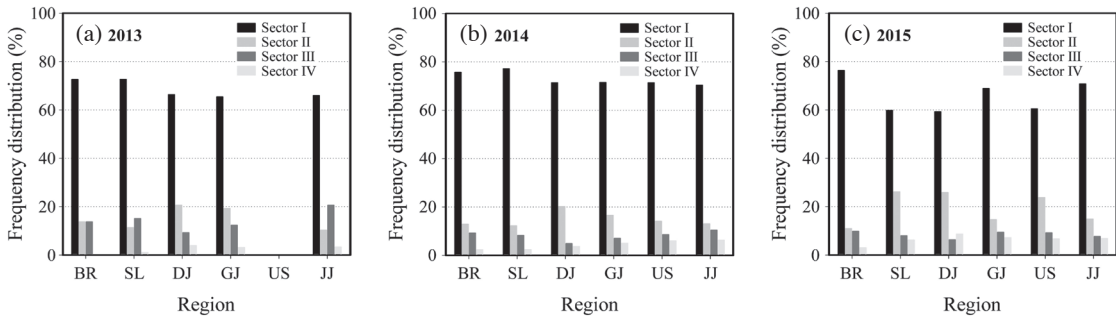


Fig. 4. Frequency distribution (%) of transport pathways by regions based on air mass origins; (a) year 2013, (b) year 2014, and (c) year 2015.

12.2 (서울)~20.2% (대전), 4.8 (대전)~10.4% (제주), 2.3 (백령도)~6.3% (제주)이었다. 그러나 2015년의 백령도, 서울, 대전, 광주, 울산 및 제주의 영역 I의 발생 빈도수는 102, 83, 90, 106, 73, 84이었으며, 영역 II의

빈도수는 각각 15, 36, 39, 23, 29, 18이었다. 권역별 영역 I의 빈도율은 각각 76.3, 59.8, 59.3, 68.8, 60.4, 70.8%이었으며, 영역 II의 빈도율은 각각 10.9, 26.1, 25.8, 14.6, 23.8, 14.8%이었다. 이와 같이 2015년 서울

의 월 평균 PM_{2.5} 농도를 초과하는 측정 일과 중국의 대기오염이 심한 지역으로부터 유입되는 기단(영역 I)의 발생 빈도수와 빈도율이 대전과 광주보다 적은 이유가 2015년 서울의 2차 이온성분 및 PM_{2.5}의 농도의 감소를 유발한 한 원인이었을 것이다(Park and Cho, 2011; Park *et al.*, 2006b).

3.3 권역별 PM_{2.5} 화학적 특성의 차이에 대한 사례 연구

앞 3.1 및 3.2절에서는 2013년~2015년의 3년간의 측정 자료에 근거한 권역별 PM_{2.5}의 화학적 특성의 차이 및 유발 원인에 대해서 조사하였다. 그러나 한 지역에서 PM_{2.5}의 화학적 특성은 계절적 특성을 고려할 수 있는 장기적 측정 자료를 활용한 분석도 의미가 있지만 어떤 특정 기간에 발생한 고농도 스모그 현상에 대하여 PM_{2.5}의 화학적 특성에 대한 분석도 매우 중요하다. 따라서 권역별 PM_{2.5} 화학적 특성의 차이 분석에 대한 사례 연구로서 국내에서 심각한 스모그 현상이 발생한 2014년 2월 19일~3월 2일의 기간에 대해서 기체상 오염물질의 배출량, 기상 조건, 기체상 전구물질의 대기산화정도 및 기단의 이동 경로 등의 변화가 권역별 PM_{2.5} 화학적 특성의 차이에 미치는 영향을 구체적으로 분석하였다. 자료 해석은 4개 도시의 PM_{2.5} 화학적 특성에 대해서 집중하기 위하여 제주 지역을 제외하였다. 그림 5는 해당 측정 기간 중 권역별 PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻, OC, SO₂, NO₂, O₃, SOR, NOR, 풍속, 기온 및 상대습도의 시간별 추이를 보여준다. 그림 5에서 보여주듯이, 각 측정 지점에서 PM_{2.5}의 농도는 2월 20일부터 서서히 증가하기 시작하여 약 10일 동안 높게 유지되었다. 그림 6은 중국의 동쪽에 분포하고 있는 연무층이 한반도로 유입되는 이동 시간을 고려하여 2월 15일, 20일, 23일 및 24일의 한반도 주변의 MODIS 위성 영상을 나타내었다(<https://lance-modis.eosdis.nasa.gov/cgi-bin/imagery/realtime.cgi>). 그리고 그림 7은 2월 21일~24일 사이에 서울, 대전, 광주 및 울산으로 유입되는 기단의 이동 경로를 나타내는 그림이다. 그림 7에서 기단의 유입 경로는 미국 NOAA의 Hysplit 모델(Rolph *et al.*, 2017)을 이용하여 4일 간격으로 세 높이(500, 1000, 1500 m)에서 공기 역궤적을 계산하였다. 그림 5의 권역별 PM_{2.5}와 주요 화학적 성분의 농도 추이, 한반도 주변의 MODIS 영상 및 공기 역궤적 해석

결과를 종합하면 각 지역에서 측정한 PM_{2.5}와 주요 화학적 성분들의 농도는 중국 북동쪽에 걸쳐있는 연무의 장거리 수송에 의해 상당히 영향을 받았을 것이다. 예를 들어, 배경지역인 백령도의 PM_{2.5}, SO₄²⁻, OC 및 SO₂의 향상된 농도 거동과 기단의 이동 경로를 보면 풍하방향에 위치한 서울, 대전, 광주 및 울산지역은 국지적인 영향뿐만 아니라 중국에서 발생한 1차 및 2차 오염물질들에 의해 상당히 영향을 받고 있다. 반면에 NO₃⁻와 NO₂의 농도 추이를 보면 백령도를 제외한 각 도시 지역에서 측정한 NO₃⁻의 농도는 국지적으로 배출한 질소산화물의 산화 과정에 의해 상당히 영향을 받았음을 짐작할 수 있다. 그러나 울산에서 기단의 이동 경로를 보면 다른 지역과 비슷하게 중국의 동쪽 오염지역으로부터 장거리 수송에 의해 연무의 유입이 존재하였지만, 러시아 동쪽에서 발원한 깨끗한 기단이 동해를 거쳐 유입되는 상황을 고려하면 울산의 PM_{2.5} 농도가 확실하게 다른 지역보다는 낮았다.

권역별 기상 변수들의 차이를 살펴보면 풍속은 백령도를 제외한 지역에서는 거의 비슷하였으며 도시지역에서는 울산이 가장 높았다. 이것은 울산 지역에서 바람에 의한 오염물질들의 대기 확산이 원활하여 PM_{2.5} 및 1차 오염물질들의 농도 감소에 영향을 주었다. 백령도, 서울, 대전, 광주 및 울산의 평균 풍속은 각각 3.0(0.3~6.2), 1.3(0.1~3.6), 1.2(0.1~5.5), 1.2(0.1~4.4), 1.9(0.5~6.8) m/s이었다. 평균 상대습도는 울산이 가장 높았으며 대전>백령도>광주>서울 순으로 나타났으며 울산을 제외한 다른 도시지역에서는 큰 차이가 없었다. 울산, 대전, 백령도, 광주 및 서울의 평균 상대습도는 각각 70.9(28~100), 64.4(24~93), 63.8(41~96), 59.5(20~95), 58.6(19.8~87)%였다. 기온은 백령도에서 가장 낮았으며 도시지역에서는 큰 차이가 없었다. 그리고 서울, 대전, 광주의 평균 기온은 비슷하였으나 최저 및 최고 온도가 가장 높았다. 백령도, 서울, 대전, 광주 및 울산의 기온은 각각 2.9(-1.3~9.2), 4.1(-4.5~15.1), 4.9(-4.5~14.5), 4.5(-7.4~17.0), 5.8(-2.4~14.5)°C이었다. 서울, 대전 및 광주에서는 낮은 풍속과 높은 상대습도로 인해 대기 확산이 약해서 오염물질들의 축적과 수분과 관련된 불균일 반응에 의한 2차 오염물질의 생성이 활발하여 PM_{2.5}의 농도를 증가시켰다(Li *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2017; Saxena *et al.*, 2017; Cheng *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2016). 또한 낮

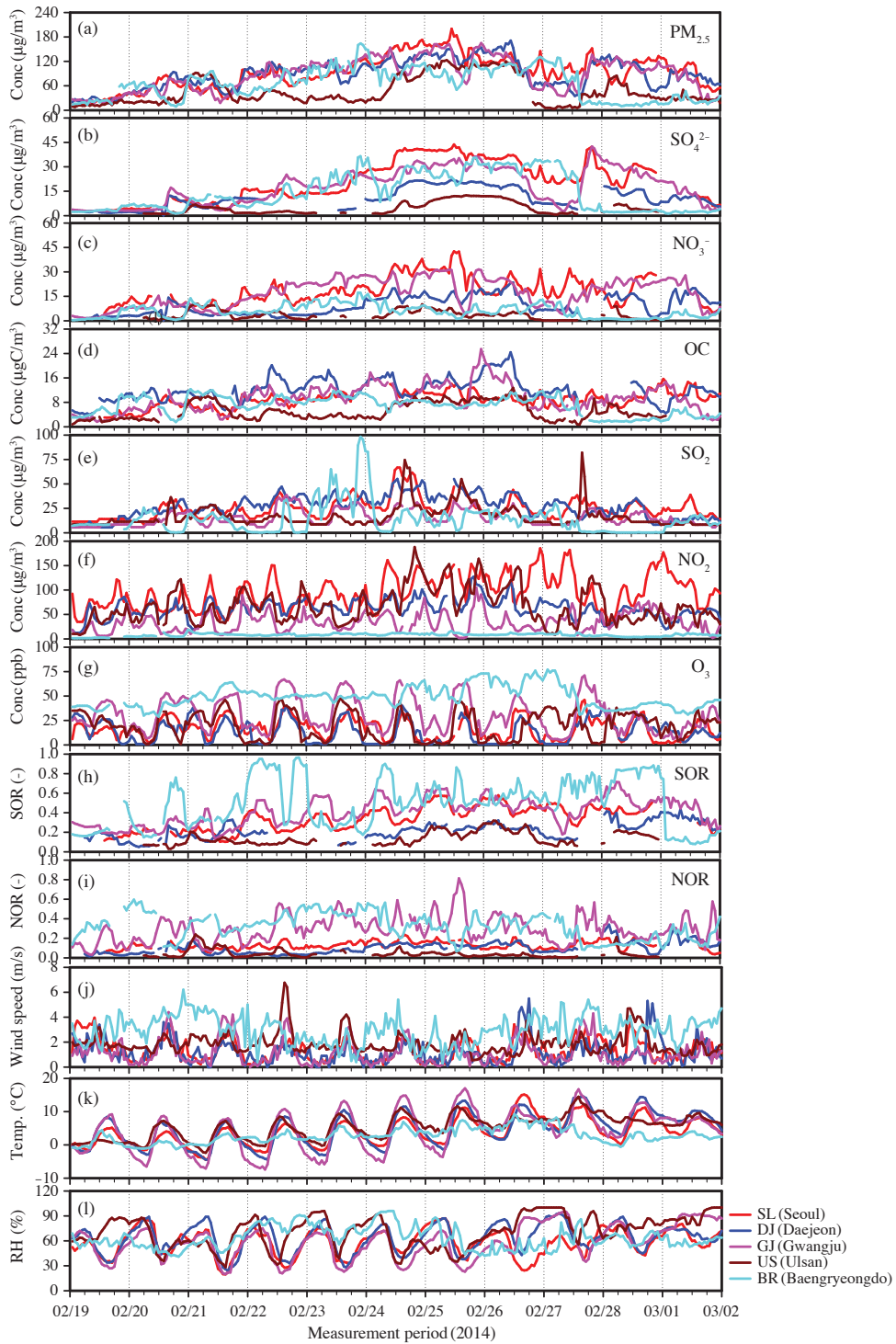


Fig. 5. Temporal profiles of $PM_{2.5}$, SO_4^{2-} , NO_3^- , OC, SO_2 , NO_2 , O_3 , SOR, NOR, and meteorological parameters; (a) $PM_{2.5}$, (b) SO_4^{2-} , (c) NO_3^- , (d) OC, (e) SO_2 , (f) NO_2 , (g) O_3 , (h) SOR, (i) NOR, (j) wind speed, (k) temperature, and (l) RH.

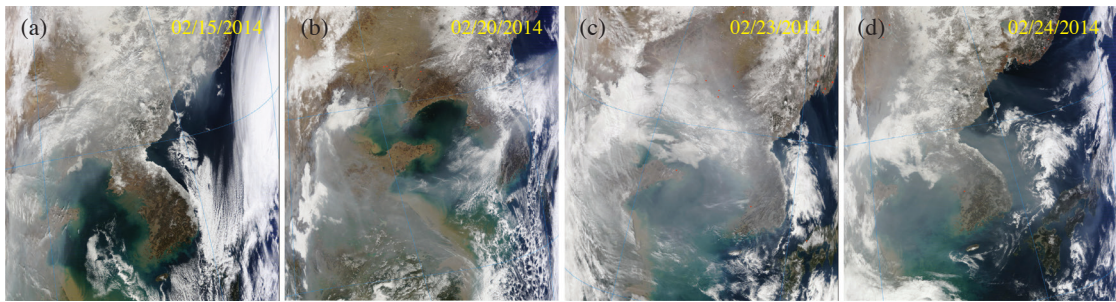


Fig. 6. MODIS images around Korean peninsula between February 15~24, 2014; (a) 02/15/2014, (b) 02/20/2014, (c) 02/23/2014, and (d) 02/24/2014.

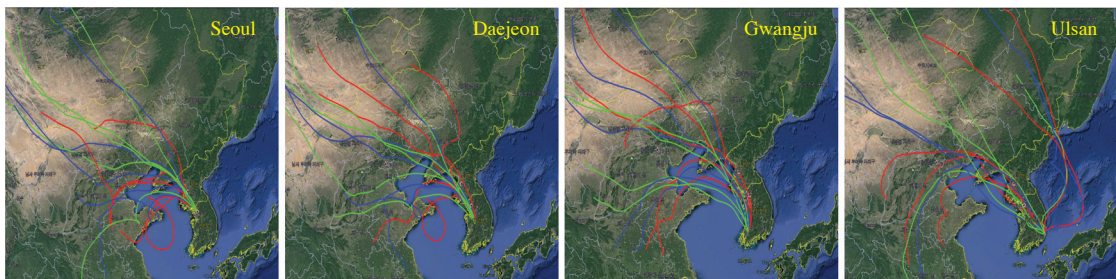


Fig. 7. Transport pathways of air masses arriving at each site between Feb 21 and 25, 2014. Red, blue, and green lines on air mass trajectories indicate heights of 500, 1000, and 1500 m above ground level, respectively.

은 기온은 NO₂의 산화 과정으로 인해 생성된 질산가스의 입자상 NO₃⁻로의 전환이 우세하여 NO₃⁻의 농도 증가가 기대된다(Li *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2017; Park *et al.*, 2013a, 2005b).

백령도를 제외한 4개 도시지역의 SO₂ 및 NO₂ 농도를 보면 서울>울산>대전>광주 순으로 조사되었으나, O₃는 의외로 광주가 가장 높게 관측이 되었다. 서울, 대전, 광주 및 울산의 SO₂ 평균 농도는 각각 26 (9~67), 28 (8~55), 16 (6~39), 17 (8~82) µg/m³ 이었다. NO₂ 농도는 각각 98 (35~185), 63 (19~127), 35 (2~105), 69 (8~188) µg/m³이었다. 그리고 O₃의 평균 농도는 각각 17 (2~46), 13 (1~40), 31 (5~71), 19 (1~48) ppb이었다. 그러나 백령도의 O₃ 농도는 50 (29~77) ppb로 다른 도시지역에 비해 상당히 높았지만 일별 및 시간별 농도 거동은 매우 균일하였는데 자동차 배출의 영향이 작아 NO에 의한 적정(titration) 효과가 크지 않았기 때문이다. 광주의 높은 O₃ 농도는 다른 지역과 비교해 불균일 반응에 의한 2차 입자상 물질의 생성뿐만

아니라 광화학 산화 과정에 의한 2차 입자상 물질의 생성이 향상되어 PM_{2.5}의 농도를 증가시켰을 것이다. 이와 같은 결과는 SO₂와 NO₂의 SO₄²⁻와 NO₃⁻로의 산화비(SOR과 NOR)에 의해 입증이 가능하다. 대부분의 1차 및 2차 입자상 물질이 중국의 북동쪽 오염지역으로부터 유입되는 백령도를 제외하고 광주의 SOR과 NOR이 가장 높게 조사되었는데, 이것은 광주에서 측정된 PM_{2.5}의 대기 숙성이 가장 많이 되었음을 의미한다. 서울, 대전, 광주 및 울산의 SOR과 NOR은 각각 0.35 (0.10~0.58)와 0.13 (0.04~0.24), 0.22 (0.05~0.44)와 0.10 (0.02~0.34), 0.42 (0.13~0.71)와 0.31 (0.07~0.81), 0.14 (0.03~0.32)와 0.04 (0.01~0.24)이었다.

PM_{2.5}의 시간별 거동을 보면 울산을 제외한 모든 지역에서 매우 높게 유지되었으며 백령도, 서울, 대전, 광주 및 울산의 시간 평균 농도는 각각 69 (9~164), 99 (28~200), 95 (35~171), 92 (18~165), 50 (4~123) µg/m³이었다. 울산의 가장 낮은 PM_{2.5} 평균 농도는 기단이 다른 지역과 비슷하게 중국의 오염지역으로부터 유입

되었을지라도 울산까지 장거리 이동 중 상당량의 오염 물질들이 침적과정을 거치고 산맥 등의 장애물을 지나면서 다른 도시지역에 비해 장거리 수송에 의한 영향이 감소하였을 것이다. 또한 러시아 동쪽에서 발원한 깨끗한 기단이 동해를 거쳐서 울산지역으로 유입된 조건 역시 낮은 $PM_{2.5}$ 농도의 한 원인으로 작용했을 것이다. 그림 5에서 보는 바와 같이 울산의 $PM_{2.5}$ 농도는 2월 22일 오후부터 24일 오전까지 다른 지역에 비해 상대적으로 낮은 농도를 보여주고 있는데 이것은 1차 입자상 물질의 적은 배출량과 높은 풍속 조건에 기인한 것으로 판단된다.

권역별 SO_4^{2-} 의 거동을 보면 백령도, 서울, 대전 및 광주 지역의 SO_4^{2-} 는 2월 20일에서 27일 오전까지는 중국으로부터의 장거리 수송에 의해 상당한 영향을 받고 있으며, 27일 오후 이후부터 국지적으로 배출된 SO_2 의 산화 과정을 통해 생성되었을 것이다. 백령도, 서울, 대전, 광주 및 울산의 SO_4^{2-} 의 시간 평균 농도는 각각 15.3 (1.4~36.5), 22.5 (3.3~43.7), 11.6 (0.2~22.0), 19.1 (2.8~42.5), 4.8 (0.8~12.5) $\mu g/m^3$ 로 각 지역의 SO_2 농도에 비례하지 않았다. 각 지역의 SO_2 농도는 대전 > 서울 > 울산 > 광주 순이었다.

권역별 NO_3^- 농도는 SO_4^{2-} 의 거동과 유사하게 2월 27일 오전까지는 중국의 영향이 관측되었으나 외부 영향은 SO_4^{2-} 보다는 적었으며, 그 이후부터는 대부분 국지적 배출량에 의한 영향으로 보인다. 전구물질인 NO_2 의 평균 농도는 서울 > 울산 > 대전 > 광주 순이었으며 서울의 NO_2 의 농도가 광주의 거의 3배에 해당되었지만 광주의 NO_3^- 의 평균 농도는 서울과 거의 비슷하였다. 서울과 광주의 풍속, 상대습도, 기온과 같은 기상조건이 큰 차이가 없었던 점을 고려하면 두 지역에서 관측된 NO_3^- 농도 수준에 대한 설득력 있는 설명은 장거리 수송에 의한 NO_3^- 유입량의 차이, O_3 농도의 차이, 국지적으로 배출된 NO_2 의 NO_3^- 로의 대기산화 정도의 차이가 두 지역의 농도를 결정지었을 것이다. 요약하면 대기 중 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도는 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 생성속도와 기체에서 입자로의 변환이 SO_2 와 NO_2 의 농도 이외의 다른 인자들에 의해 영향을 받을 수 있기 때문에 반드시 해당 전구물질의 농도에 비례하지 않는다는 점이다. 이와 같은 결론은 과거의 연구 결과에서도 확인이 되었다(Park *et al.*, 2005b).

권역별 OC 농도는 대전에서 가장 높았으며 광주 >

서울 > 백령도 > 울산 순이었다. 백령도, 서울, 대전, 광주 및 울산의 OC 평균 농도는 각각 7.1 (1.5~12.3), 9.1 (2.6~15.7), 12.6 (4.5~24.4), 9.8 (2.2~25.4), 5.4 (0.7~12.7) $\mu gC/m^3$ 이었다. 그리고 권역별 EC 평균 농도는 각각 1.8 (0.1~3.5), 3.2 (0.9~7.0), 3.8 (1.5~10.3), 2.8 (0.7~6.0), 1.8 (0.1~4.1) $\mu gC/m^3$ 이었다. 그러나 연소 배출원의 추적자로 사용되는 CO 농도는 권역별로 각각 0.51 (0.2~0.9), 1.07 (0.5~2.0), 0.93 (0.4~1.8), 1.01 (0.7~1.4), 0.67 (0.3~1.4) ppm으로 서울 > 광주 > 대전 > 울산 > 백령도 순이었다. 권역별 OC와 EC 농도는 CO 농도에 비례하지 않았다. 대기 중 OC 입자는 연소 오염원으로부터 배출된 1차 OC와 대기 중에서 탄화수소화합물로부터 생성된 2차 OC의 혼합물로 이루어져 있기 때문에(Park *et al.*, 2005a, b) 대기 중 OC 농도가 반드시 CO 농도에 비례하지 않는다. 또한 측정지점 주변을 지나는 차종별 차량 통행량(경유, 휘발유, LPG 등), 차종별 경유 차량 비율(화물차, 승합차, 승용차) 등의 차량 운행 조건 등이 지역별 탄소성분(OC와 EC), CO, 휘발성유기화합물, 탄화수소화합물의 배출량에 영향을 주기 때문에 대기 중 OC와 EC 농도가 CO 농도에 비례하지 않는 하나의 원인일 것이다(Park and Cho, 2011; Park *et al.*, 2005a). 그리고 또 다른 요인은 겨울에는 지역별로 바이오매스 연소에 의하여 상당한 양의 OC 배출이 가능하므로 대전에서 가장 큰 OC 농도가 가능할 수 있을 것이다(Jung *et al.*, 2014).

광주에서 2월 25일에 측정된 $PM_{2.5}$, SO_4^{2-} , NO_3^- 및 OC 농도와 SO_2 , NO_2 , O_3 , 풍속, 상대습도 및 기온을 보면 $PM_{2.5}$ 농도는 10:00에 162 $\mu g/m^3$ 에서 17:00에 65 $\mu g/m^3$ 까지 감소하다가 증가하기 시작하여 23:00에 다시 165 $\mu g/m^3$ 까지 증가하였다. 그림 5의 시간별 거동을 보면 이와 같은 $PM_{2.5}$ 의 급격한 농도 변화는 NO_3^- 와 OC 농도의 급격한 감소로 인해 나타난 결과 때문이었다. 그러나 SO_2 와 SO_4^{2-} 의 농도 변화는 크지 않았다. 시간에 따른 SO_2 와 SO_4^{2-} 의 농도 변화는 각각 17.0 (10:00) → 24.3 (17:00) → 16.8 (23:00) $\mu g/m^3$, 33.2 (10:00) → 27.5 (17:00) → 34.2 (23:00) $\mu g/m^3$ 이었다. OC의 시간별 농도 변화는 14.8 (10:00) → 6.1 (17:00) → 25.4 (23:00) $\mu gC/m^3$ 이었다. 그러나 NO_2 와 NO_3^- 의 농도 변화는 매우 두드러졌다. NO_2 와 NO_3^- 의 시간별 농도 변화는 각각 40.2 (10:00) → 1.9 (17:00) → 90.8 (23:00) $\mu g/m^3$, 31.4 (10:00) → 3.3 (17:00) → 31.1 (23:00)

µg/m³이었다. 이와 같은 변화는 다른 지역과 비교해 광주 지역의 SO₂와 NO₂의 농도가 낮더라도 낮은 풍속과 높은 O₃ 농도로 인하여 SO₂와 NO₂의 대기산화과정이 활발하여 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 농도를 증가시켜 PM_{2.5}의 농도 증가를 가져왔을 것이다. 풍속은 0.2~2.3 m/s, 상대습도는 23~46%로 매우 낮았다. O₃ 농도는 37~64 ppb로 오후 시간에는 >60 ppb를 유지하였다. 따라서 광주에서 측정된 PM_{2.5} 고농도 현상은 중국으로부터 장거리 수송을 통한 오염물질 유입, 국지적인 오염물질 축적 및 대기 숙성의 증가에 의해 나타난 결과이다.

4. 요약 및 결론

본 논문에서는 2013년~2015년에 6개 권역 대기오염집중측정소(백령도, 서울, 대전, 광주, 울산 및 제주)에서 측정된 PM_{2.5}의 권역별 화학적 특성의 차이를 조사하였다. 게다가 권역별 PM_{2.5}의 화학적 특성의 차이를 유발하는 인자들을 규명하기 위하여 기체상 전구물질의 대기 농도, 기상 변수(풍속, 기온 및 상대습도) 및 기단의 이동 경로의 변화를 살펴보았다.

권역별 PM_{2.5} 연 평균 농도는 2013~2014년에는 서울(≒대전) > 광주 > 백령도 > 울산 > 제주이었으나 2015년에는 대전의 PM_{2.5} 평균 농도가 서울보다 높았다(대전 > 광주(≒서울) > 백령도 > 울산 > 제주). 2015년 서울의 PM_{2.5} 연 평균 농도는 28.0 µg/m³로 2013년과 2014년의 평균 농도와 비교해 약 10 µg/m³ 감소하였으며, 2015년 대전의 PM_{2.5} 평균 농도보다 약 8.0 µg/m³ 낮았다. SO₄²⁻의 연 평균 농도는 울산을 제외한 도시 내륙지역에서 높게 관측이 되었다. PM_{2.5}와 유사하게 2013~2014년 서울의 SO₄²⁻, NO₃⁻ 및 NH₄⁺의 평균 농도는 대전과 광주보다 높았으나, 2015년에는 대전 및 광주보다 낮았다. OC 및 EC의 연 평균 농도는 연도 별로 큰 차이가 없었으나, PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻ 및 NH₄⁺ 농도의 권역별 특성과는 상이하였다. 2013~2015년 사이의 OC의 연 평균 농도는 대전에서 가장 높았으며 광주 > 서울 > 백령도 ≒ 울산 ≒ 제주 순이었다. 그러나 EC 농도는 대전 > 서울 > 광주 > 울산 ≒ 백령도 ≒ 제주 순으로 관측이 되었다.

4일 간격의 공기 역학적 계산 결과에 의하면 모든 권역에서 PM_{2.5}의 일평균 농도가 월 평균 농도를 초과

하는 경우에는 기단의 70% 이상이 중국의 북동쪽에 위치한 오염지역들로부터 장거리 수송에 의해 영향을 받고 있었다. 2015년 서울의 PM_{2.5}와 2차 이온성분들의 농도가 대전과 광주보다 낮은 이유는 국지적 오염물질의 농도 차이보다는 중국의 북동쪽 오염지역으로부터 장거리 수송에 의한 영향이 감소했기 때문이다. 권역별 OC와 EC 농도의 차이는 국지적 연소 오염원의 배출량의 차이에 기인된 것으로 추정되지만, 권역별 SO₄²⁻의 연 평균 농도 차이는 SO₂의 농도 차이, SO₂에서 SO₄²⁻로의 대기산화정도의 차이 및 중국으로부터의 장거리 수송에 의한 영향이 복합적으로 작용하여 나타난 결과이다. 그러나 권역별 SO₄²⁻는 국지적으로 배출된 SO₂의 화학적 변환에 의한 생성보다는 외부로부터 유입된 SO₄²⁻에 의한 영향이 지배적이었다. 백령도와 제주를 제외한 도시지역에서 국지적 배출 질소산화물의 농도 증가는 NO₃⁻의 농도 증가에 직접적으로 관여하였다. 그러나 권역별 NO₃⁻의 차이는 국지적 NO₃⁻의 생성뿐만 아니라 중국으로부터 오염물질의 장거리 수송에 의한 영향도 한 원인이었다.

기상 변수(풍속, 기온 및 상대습도)와 PM_{2.5}와 화학적 성분(SO₄²⁻, NO₃⁻, OC 및 EC)의 농도 사이의 상관관계 분석에 의하면 모든 권역에서 PM_{2.5}와 주요 화학적 성분들의 농도 변화는 풍속과 상대습도의 변화와의 관련성을 발견할 수 없었다. 그러나 기온의 경우는 울산을 제외한 모든 권역에서 평균 기온 증가에 따라 PM_{2.5}, NO₃⁻, OC 및 EC의 평균 농도는 감소하는 경향을 보여주었다. 특히 NO₃⁻의 경우에는 모든 권역에서 기온의 영향이 두드러지게 나타났다. 본 연구에서 PM_{2.5}와 화학적 성분들의 농도와 풍속과 상대습도와 같은 기상 변수와의 낮은 상관성은 아마도 대기 중 PM_{2.5}의 발생과 생성이 오염 배출원 강도, 기상 조건, 장거리 수송 특성 등의 다양한 인자들에 의해 복합적으로 영향을 받기 때문에 어떤 특정 기간이 아닌 다양한 대기환경조건들이 포함된 장기간의 측정 자료를 활용한 해석 결과에 기인된 것으로 판단된다.

권역별로 한 특정기간(2014년 2월 19일~3월 2일)을 통해 조사한 사례 연구에서도 대기 중 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 농도는 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 생성 속도와 기체에서 입자로의 변환이 SO₂와 NO₂의 농도 이외의 다른 인자들(장거리 수송 등)에 의해 영향을 받기 때문에 SO₂와 NO₂의 대기 농도에 비례하지 않았다. 또한 측정 지점

주변을 지나는 차종별 차량 통행량, 차종별 경유 차량 비율 등의 차량 운행 조건과 바이오매스 연소에 의한 영향 여부 등이 탄소성분(OC와 EC)과 CO의 배출량에 영향을 주기 때문에 권역별 OC와 EC 농도 차이가 CO 농도 차이에 비례하지 않았다.

감사의 글

이 논문은 국립환경과학원의 “권역별 배출원-기상-지형을 고려한 대기질 특성 심층 분석 연구”의 지원으로 수행한 연구입니다. 또한 2017년 정부(과학기술정보통신부, 환경부, 보건복지부)의 재원으로 한국연구재단-미세먼지 국가전략프로젝트사업의 지원을 받아 수행함(2017M3D8A1092015). The authors gratefully acknowledge the NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for the provision of the HYSPLIT transport and dispersion model and/or READY website (<http://www.ready.noaa.gov>) used in this publication.

References

- Chen, L.W.A., Chow, J.C., Doddridge, B.G., Dickerson, R.R., Ryan, W.F., Mueller, P.K. (2003) Analysis of a summertime $PM_{2.5}$ and haze episode in the mid-Atlantic region, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53, 946-956.
- Cheng, Y.F., Zheng, G.J., Wei, C., Mu, Q., Zheng, B., Wang, Z.B., Gao, M., Zhang, Q., He, K.B., Carmichael, G., Pöschl, U., Su, H. (2016) Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China, *Science Advances*, 2, e1601530.
- Fischer, E.V., Ziemba, L.D., Talbot, R.W., Dibb, J.E., Griffin, R.J., Husain, L., Grant, A.N. (2007) Aerosol major ion record at Mount Washington, *Journal of Geophysical Research*, 112, D02303, doi:10.1029/2006JD007253.
- Guo, S., Hu, M., Wang, Z.B., Slanina, J., Zhao, Y.L. (2010) Size-resolved water-soluble ionic compositions in the summer of Beijing: Implication of regional secondary formation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 947-959.
- Han, B., Zhang, R., Yang, W., Bai, Z., Ma, Z., Zhang, W. (2016) Heavy haze episodes in Beijing during January 2013: inorganic ion chemistry and source analysis using highly time-resolved measurements from an urban site, *Science of the Total Environment*, 544, 319-329.
- 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.
- Hsu, Y.C., Lai, M.H., Wang, W.C., Chiang, H.L., Shieh, Z.X. (2008) Characteristics of water soluble ionic species in fine ($PM_{2.5}$) and coarse particulate matter ($PM_{10-2.5}$) in Kaohsiung, southern Taiwan, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 58 (12), 1579-1589.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2007) IPCC Fourth Assessment Report 2007. Cambridge University Press, London.
- Jeon, H., Park, J., Kim, H.J., Sung, M., Choi, J.S., Hong, Y., Hong, G. (2015) The Characteristics of $PM_{2.5}$ concentration and chemical composition of Seoul Metropolitan and Inflow Background area in Korea Peninsula, *Korea Society of Urban Environment*, 15, 261-271. (in Korean with English abstract)
- Jung, J., Kim, Y.J. (2011) Tracking sources of severe haze episodes and their physicochemical and hygroscopic properties under Asian continental outflow: Long-range transport pollution, post-harvest biomass burning, and Asian dust, *Journal of Geophysics Research*, 116, D02206.
- Jung, J., Lee, S., Kim, H., Kim, D., Lee, H., Oh, S. (2014) Quantitative determination of the biomass-burning contribution to atmospheric carbonaceous aerosols in Daejeon, Korea, during the rice-harvest period, *Atmospheric Environment*, 89, 642-650.
- Khan, M.F., Shirasuna, Y., Hirano, K., Masunaga, S. (2010) Characterization of $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ and PM_{10} in ambient air, Yokohama, Japan, *Atmospheric Research*, 96, 159-172.
- Kim, J.Y., Ghim, Y.S., Song, C.H., Yoon, S.C., Han, J.S. (2007) Seasonal characteristics of air masses arriving at Gosan, Korea, using fine particle measurements between November 2001 and August 2003, *Journal of Geophysics Research*, 112, D07202, doi:10.1029/2005JD006946.
- Kim, J.Y., Kim, S.W., Ghim, Y.S., Song, C.H., Yoon, S.-C. (2012) Aerosol properties at gosan in Korea during two pollution episodes caused by contrasting

- weather conditions, *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences*, 48, 25-33.
- Kim, Y.J., Woo, J.H., Ma, Y.-I., Kim, S., Nama, J.S., Sung, H., Choi, K.-C., Seo, J., Kim, J.S., Kang, C.H., Lee, G., Ro, C.-U., Chang, D., Sunwoo, Y. (2009). Chemical characteristics of long-range transport aerosol at background sites in Korea, *Atmospheric Environment*, 43, 5556-5566.
- Kim Oanh, N.T., Piromyaporn, C., Ekbordin, W.S. (2005) Meteorological pattern classification and application for forecasting air pollution episode potential in a mountain-valley area, *Atmospheric Environment*, 39, 1211-1225.
- Kim Oanh, N.T., Leelasakultum, K. (2011) Analysis of meteorology and emission in haze episode prevalence over mountain-bounded region for early warning, *Science of the Total Environment*, 409, 2261-2271.
- Kuniyal, J.C., Sharma, M., Chand, K., Mathela, C.S. (2015) Water soluble ionic components in particulate matter (PM₁₀) during high pollution episode days at Mohal and Kothi in the north-western Himalaya, India, *Aerosol and Air Quality Research*, 15, 529-543.
- Lee, H.L., Park, S.S., Kim, K.W., Kim, Y.J. (2008) Source identification of PM_{2.5} particles measured in Gwangju, Korea, *Atmospheric Research*, 88, 199-211.
- Lee, T., Choi, J., Lee, G., Ahn, J., Park, J.S., Atwood, S.A., Schurman, M., Choi, Y., Chung, Y., Collett, J.L. (2015) Characterization of aerosol composition, concentrations, and sources at Baengnyeong Island, Korea using an aerosol mass spectrometer, *Atmospheric Environment*, 120, 297-306.
- Li, H., Ma, Y., Duan, F., He, K., Zhu, L., Huang, T., Kimoto, T., Ma, X., Ma, T., Xu, L., Xu, B., Yang, S., Ye, S., Sun, Z., An, J., Zhang, Z. (2017) Typical winter haze pollution in Zibo, an industrial city in China: Characteristics, secondary formation, and regional contribution, *Environmental Pollution*, 229, 339-349.
- Ma, Q., Wu, Y., Zhang, D., Wang, X., Xia, Y., Lu, X., Tian, P., Han, Z., Xia, X., Wang, Y., Zhang, R. (2017) Roles of regional transport and heterogeneous reactions in the PM_{2.5} increase during winter haze episodes in Beijing, *Science of the Total Environment*, 599-600, 246-253.
- Mohan, M., Bhati, S., Gunwani, P., Marappu, P. (2012) Emission inventory of air pollutants and trend analysis based on various regulatory measures over megacity Delhi, *Air Quality New Perspective*, 111-132.
- Nagpure, A.S., Sharma, K., Gurjar, B.R. (2013) Traffic induced emission estimates and trends (2000-2005) in megacity Delhi, *Urban Climate*, 4, 61-73.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2016) 2015 annual report of intensive air quality monitoring station, NIER-GP2016-160.
- Pan, Y.P., Wang, Y.S., Zhang, J.K., Liu, Z.R., Wang, L.L., Tian, S.L., Tang, G.Q., Gao, W.L., Ji, D.S., Song, T., Wang, Y.H. (2016) Redefining the importance of nitrate during haze pollution to help optimize an emission control strategy, *Atmospheric Environment*, 141, 197-202.
- Park, S.S., Harrison, D., Pancras, P., Ondov, J.M. (2005a) Time resolved elemental and organic carbon measurements at the Baltimore Supersite in 2002, *Journal of Geophysical Research*, 110: D07S06, doi: 10.1029/2004JD004610.
- Park, S.S., Ondov, J.M., Harrison, D., Nair, N.P. (2005b) Seasonal and shorter-term variations in particulate atmospheric nitrate in Baltimore, *Atmospheric Environment*, 39, 2011-2020.
- Park, S.S., Kleissl, J., Harrison, D., Kumar, V., Nair, N.P., Adam, M., Ondov, J., Parlange, M. (2006a) Characteristics of PM_{2.5} episodes revealed by semi-continuous measurements at the Baltimore Supersite at Ponca St., *Aerosol Science and Technology*, 40, 845-860.
- Park, S.S., Bae, M.S., Schauer, J.J., Kim, Y.J., Cho, S.Y., Kim, S.J. (2006b) Molecular composition of PM_{2.5} organic aerosol measured at an urban site of Korea during the ACE-Asia campaign, *Atmospheric Environment*, 40(22), 4182-4198.
- Park, S.S., Cho, S.Y. (2011) Tracking sources and behaviors of water-soluble organic carbon in fine particulate matter measured at an urban site in Korea, *Atmospheric Environment*, 45(1), 60-72.
- Park, S.S., Ko, J.-M., Chung, C.H. (2011) Characteristic of water-soluble components of PM₁₀ at Taean and Gangneung sites in summer season, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 27(3), 291-302. (in Korean with English abstract)
- Park, S.S., Kim, J.H., Jeong, J.U. (2012) Abundance and sources of hydrophilic and hydrophobic water-soluble organic carbon at an urban site in Korea in summer, *Journal of Environmental Monitoring*, 14, 224-232.

- Park, S.S., Jung, S.A., Gong, B.J., Cho, S.Y., Lee, S.J. (2013a) Characteristics of PM_{2.5} haze episodes revealed by highly time-resolved measurements at an air pollution monitoring Supersite in Korea, *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 957-976.
- Park, S.S., Kim, S.J., Gong, B.J., Cho, S.Y., Kim, J.C., Lee, S.J. (2013b) Investigation on a haze episode of fine particulate matter using semi-continuous chemical composition data, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29(5), 642-655. (in Korean with English abstract)
- Park, S., Cho, S.Y., Bae, M.S. (2015) Source identification of water-soluble organic aerosols at a roadway site using a positive matrix factorization analysis, *Science of the Total Environment*, 533, 410-421.
- Park, S.-S., Cho, S.Y., Jung, C.H., Lee, K.H. (2016) Characteristics of water-soluble inorganic species in PM₁₀ and PM_{2.5} at two coastal sites during spring in Korea, *Atmospheric Pollution Research*, 7, 370-383.
- Pope, C.A. (2000) Review: epidemiological basis for particulate air pollution health standards, *Aerosol Science and Technology*, 32, 4-14.
- Rolph, G., Stein, A., Stunder, B. (2017) Real-time Environmental Applications and Display System: READY. *Environmental Modelling & Software*, 95, 210-228, <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.06.025>.
- Ryu, S.Y., Kwon, B.G., Kim, Y.J., Kim, H.H., Chun, K.J. (2007) Characteristics of biomass burning aerosol and its impact on regional air quality in the summer of 2003 at Gwangju, Korea, *Atmospheric Research*, 84, 362-373.
- Saxena, M., Sharma, A., Sen, A., Saxena, P., Saraswati, Mandal, T.K., Sharma, S.K., Sharma, C. (2017) Water soluble inorganic species of PM₁₀ and PM_{2.5} at an urban site of Delhi, India: Seasonal variability and sources, *Atmospheric Research*, 184, 112-125.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc.
- Sharma, S.K., Mandal, T.K., Srivastava, M.K., Chatterjee, A., Jain, S., Saxena, M., Singh, B.P., Saraswati, A., Sharma, A., Adak, A., Ghosh, S.K. (2016) Spatiotemporal variation in chemical characteristics of PM₁₀ over Indo Gangetic Plain of India, *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 18809-18822.
- Stelson, A.W., Seinfeld, J.H. (1982) Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, *Atmospheric Environment*, 16, 983-992.
- Sun, Y.L., Wang, Z.F., Fu, P.Q., Yang, T., Jiang, Q., Dong, H.B., Li, J., Jia, J.J. (2013a) Aerosol composition, sources and processes during wintertime in Beijing, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(9), 4577-4592.
- Sun, Y., Wang, Z., Fu, P., Jiang, Q., Yang, T., Li, J., Ge, X. (2013b) The impact of relative humidity on aerosol composition and evolution processes during wintertime in Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 77, 927-934.
- Tiwari, S., Srivastava, A.K., Bisht, D.S., Bano, T., Singh, S., Behura, S., Srivastava, M.K., Chate, D.M., Padmanabhamurty, B. (2009) Black carbon and chemical characteristics of PM₁₀ and PM_{2.5} at an urban site of North India, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 62, 193-209.
- Triantafyllou, A.G. (2001) PM₁₀ pollution episodes as a function of synoptic climatology in a mountainous industrial area, *Environmental Pollution*, 112, 491-500.
- Tsai, Y.I., Lin, Y.H., Lee, S.Z. (2003) Visibility variation with air qualities in the metropolitan area in southern Taiwan, *Water, Air, & Soil Pollution*, 144, 19-40.
- Wang, X.F., Wang, W.X., Yang, L.X., Gao, X.M., Wei, N., Yu, Y.C., Xu, P.J., Zhou, Y., Wang, Z. (2012) The secondary formation of inorganic aerosols in the droplet mode through heterogeneous aqueous reactions under haze conditions, *Atmospheric Environment*, 63, 68-76.
- Wang, G.H., Zhang, R.Y., Gomez, M.E. (2016) Persistent sulfate formation from London fog to Chinese haze, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113, 13630-13635.
- Xu, J.Z., Zhang, Q., Wang, Z.B., Yu, G.M., Ge, X.L., Qin, X. (2015) Chemical composition and size distribution of summertime PM_{2.5} at a high altitude remote location in the northeast of the Qinghai-Xizang (Tibet) plateau: insights into aerosol sources and processing in free troposphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 5069-5081.
- Zhang, Y., Huang, W., Cai, T.Q., Fang, D.Q., Wang, Y.Q., Song, J., Hu, M., Zhang, Y.X. (2016) Concentrations and chemical compositions of fine particles (PM_{2.5}) during haze and non-haze days in Beijing, *Atmospheric Research*, 174-175, 62-69.

Zheng, G.J., Duan, F.K., Su, H., Ma, Y.L., Cheng, Y., Zheng, B., Zhang, Q., Huang, T., Kimoto, T., Chang, D., Pöschl, U., Cheng, Y.F., He, K.B. (2015) Exploring the severe winter haze in Beijing: the impact of

synoptic weather, regional transport and heterogeneous reactions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 2969-2983.