



## 겨울 및 여름철 백령도와 서울에서 측정한 PM<sub>2.5</sub> 오염 특성

### Pollution Characteristics of PM<sub>2.5</sub> Observed during Winter and Summer in Baengryeongdo and Seoul

유근혜 · 박승식\* · 박종성<sup>1)</sup> · 박승명<sup>1)</sup> · 송인호<sup>1)</sup> · 오 준<sup>1)</sup> · 신혜정<sup>1)</sup>  
이민도<sup>1)</sup> · 임형배<sup>1)</sup> · 김현웅<sup>1)</sup> · 최진영<sup>1)</sup>

전남대학교 환경에너지공학과, <sup>1)</sup>국립환경과학원 대기환경연구과  
(2017년 12월 8일 접수, 2018년 1월 26일 수정, 2018년 2월 11일 채택)

Geun-Hye Yu, Seung-Shik Park\*, Jong Sung Park<sup>1)</sup>, Seung Myeong Park<sup>1)</sup>,  
In Ho Song<sup>1)</sup>, Jun Oh<sup>1)</sup>, Hye Jung Shin<sup>1)</sup>, Min Do Lee<sup>1)</sup>, Hyung Bae Lim<sup>1)</sup>,  
Hyun Woong Kim<sup>1)</sup> and Jin Young Choi<sup>1)</sup>\*

*Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University*  
<sup>1)</sup>*Air Quality Research Division, Climate and Air Quality Research Department,*  
*National Institute of Environmental Research*

(Received 8 December 2017, revised 26 January 2018, accepted 11 February 2018)

#### Abstract

Hourly measurements of PM<sub>2.5</sub> mass, organic and elemental carbon (OC and EC), and water-soluble ionic species were made at the air quality intensive monitoring stations in Baengryeongdo (BR) and Seoul (SL) during the winter (December 01~31, 2013) and summer (July 10~23, 2014) periods, to investigate the increase of PM<sub>2.5</sub> and secondary ionic species and the reasons leading to their increase during the two seasons.

During winter, PM<sub>2.5</sub> and its major chemical species concentrations were higher at SL than at BR. Contribution of organic mass to PM<sub>2.5</sub> was approximately 1.7 times higher at BR than at SL, but the NO<sub>3</sub><sup>-</sup> contribution was two times higher at SL. Total concentration of secondary ionic species (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) at BR and SL sites accounted for 29.1 and 40.1% of PM<sub>2.5</sub>, respectively. However, during summer, no significant difference in chemical composition of PM<sub>2.5</sub> was found between the two sites with the exception of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Total concentration of the secondary ionic species constituted on average 43.9% of PM<sub>2.5</sub> at BR and 53.0% at SL. A noticeable difference in chemical composition between the two sites during summer was attributed to SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, with approximately two-fold concentration and 10% higher contribution in SL.

Low wind speed and high relative humidity were important factors in secondary formation of water-soluble ionic species during winter at SL, resulting in PM<sub>2.5</sub> increase. While the secondary formation during summer was attributed to strong photochemical processes in daytime and high relative humidity in nighttime hours. The increase of PM<sub>2.5</sub> and its secondary ionic species during the winter haze pollution period at SL was mainly caused either by

\*Corresponding author.

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

long-range transport (LTP) from the eastern Chinese regions, or by local pollution. However, the increased SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> during summer at SL were mainly caused by LTP, photochemical processes in daytime hours, and heterogeneous processes in nighttime hours.

**Key words** : Baengryeongdo and Seoul, PM<sub>2.5</sub>, Long-range transport, Secondary SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Heterogeneous processes, Photochemical processes

## 1. 서 론

대기 에어로졸 입자는 오염원 기원 및 생성 과정과 관련하여 1차와 2차 에어로졸 입자로 분류한다. 1차 에어로졸 입자는 다양한 오염원들로부터 직접 대기에 배출되는 반면에 후자는 기체에서 입자로의 변환 과정을 통해 생성된다. 대기 에어로졸 입자 내 2차 유기탄소 및 이온성분들의 생성은 측정 지점 주변에 존재하는 에어로졸 입자의 성질, 기체상 전구물질의 농도, 대기 산화제 농도 및 기상 조건(상대습도, 온도 및 복사강도)에 의해 영향을 받는다(Park *et al.*, 2006, 2005). 대기 중 기체의 화학적 변환 과정을 통하여 생성되는 2차 에어로졸 입자는 PM<sub>2.5</sub>의 오염도에 상당한 영향을 준다(Cheng *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016; Huang *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2013a, b, 2006). 여러 연구 결과에 의하면 연무 현상 발생 시 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 같은 2차 이온성분들의 농도는 PM<sub>2.5</sub>의 40~50% 이상을 차지한다고 하였다(Pan *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2016; Park *et al.*, 2013a; Wang *et al.*, 2012). 또한 PM<sub>2.5</sub>에 대한 2차 이온성분들의 비율 증가가 연무 생성에 직접적으로 관계가 있다는 연구 결과들이 국내·외에서 빈번하게 보고되고 있다(Yu *et al.*, 2017; Cheng *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016; Park *et al.*, 2015, 2013a, b; Huang *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2013a, b). 일반적으로 상대습도는 불균일 반응 과정을 통해 연무 생성을 촉진하는 주요 인자로 간주되어 왔다(Cheng *et al.*, 2016). SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 2차 유기탄소의 생성에 대한 상대습도의 영향이 변하더라도 수용액 상태에서 이루어지는 불균일 반응 과정은 2차 입자상 물질의 생성에 중요하게 작용한다(Liu *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2012; Lim *et al.*, 2010). 일반적으로 겨울철 도시 지역에서 발생한 심각한 대기 오염 현상은 난방으로 인한 대기오염물질의 많은 배출량과 상당히 안정한 기상 조건들이 결합하여 나타난다(Elser *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2015,

2013a). 보통 겨울철에 연무 현상이 발생하는 경우에는 낮은 기온, 높은 상대습도 그리고 낮은 O<sub>3</sub> 농도 때문에 2차 이온성분들의 생성은 거의 대부분 불균일 반응 과정과 밀접하게 관련되어 있다(Ma *et al.*, 2017; Han *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2016; Quan *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2013a, 2006). 반면 여름철에 나타나는 2차 이온성분들과 PM<sub>2.5</sub>의 고농도 현상은 대기 산화제(OH·, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>· 등)의 높은 농도, 높은 O<sub>3</sub> 농도 등으로 기체상 전구물질의 강한 광화학 산화 과정을 통해 발생한다(Saxena *et al.*, 2017; Park *et al.*, 2006).

국내 국립환경과학원에서 수행한 연구 결과의 발표에 의하면, 일반적 대기 조건에서 서울에서 측정된 PM<sub>2.5</sub>의 30~50%가 중국 등 외부로부터 유입되었으며, 고농도 사례에서는 60~80%까지 외부 영향이 증가한다고 하였다(NIER, 2013). Jeon *et al.* (2015)이 2011~2013년까지 백령도와 서울에서 측정된 PM<sub>2.5</sub>의 조사 결과에 의하면, 두 지점의 PM<sub>2.5</sub>의 고농도 현상은 2차 이온성분들의 농도 증가와 직접적으로 관련이 있으며 PM<sub>2.5</sub>의 51~60%가 2차 이온성분들이었다. 그러나 백령도에서는 2차 이온성분의 대부분이 외부로부터의 장거리 수송에 의한 영향인 반면, 서울에서는 장거리 수송뿐만 아니라 국지적 영향이 2차 이온성분농도의 증가 요인이었다. Lee *et al.* (2015)은 백령도에서 2011년 5월~11월까지 에어로졸 질량분석기를 이용하여 조사한 연구에서 유기탄소와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 성분이 PM<sub>1.0</sub>의 주요 성분들이며 이 성분들의 농도 증가는 중국의 동쪽이나 다른 동아시아 지역으로부터 장거리 수송에 의한 결과로 판단하였다.

대기오염물질의 배출량은 계절에 따라 달라지지만 특정 계절의 배출 수준은 거의 일정하다. 최근의 한 연구에서도 대기오염수준과 관계없이 1차 오염물질의 배출량은 거의 일정하다고 하였다(Zheng *et al.*, 2015). 이와 같은 결과는 특정 계절을 대상으로 대기 중 PM<sub>2.5</sub>의 농도 증가에 대한 2차 이온성분과 유기탄소의 생성

과정(광화학 반응 또는 불균일 반응 과정)과 외부의 장거리 수송에 의한 영향을 밝히는 데 중요한 기초 지식을 제공한다. 그러나 아직까지 여름 및 겨울철 2차 이온성분들의 불균일 및 광화학 반응 과정의 상대적 중요성에 대해서 보고한 연구가 많이 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 백령도와 수도권 대기오염집중측정소(서울)에서 심각한 연무 현상이 발생한 2013년 12월(겨울)과 2014년 7월(여름)에  $PM_{2.5}$  및 주요 화학적 성분들( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  및 탄소성분)의 발생과 생성 과정 및 장거리 수송에 의한 영향을 조사하였다. 특히 백령도 대기오염집중측정소에서 생산한  $PM_{2.5}$ 와 주요 화학적 성분들의 자료는 중국으로부터 장거리 수송에 의해 서울 지역으로 유입되는 2차 오염물질들의 영향을 규명하는 데 활용하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 $PM_{2.5}$ 측정 장소

환경부는 국지적 배출 및 국외의 장거리 수송 등에 의한 대기오염물질이 대기질에 미치는 영향을 평가하고 대기오염물질의 저감 대책 수립을 위한 일환으로 2007년부터 권역별(백령도, 수도권, 호남권, 중부권, 제주권 및 영남권)로 대기오염집중측정소를 설치하여 운영 중에 있다. 권역별 대기오염집중측정소에 대한 상세한 설명은 국립환경과학원에서 발간하는 “2015년 대기오염집중측정소 연간 운영결과보고서”(NIER, 2016)에 기술되어 있다. 본 연구에서는 수도권 및 백령도 대기오염집중측정소에서 생산한  $PM_{2.5}$ 의 자료만을 활용한다. 두 대기오염집중측정소에 대해서 간략히 언급하면 백령도 측정소는 인천시 옹진군 백령면 연화리(37.966°N, 124.631°E)에 위치하고 있으며 국가 배경 지역 대기오염 실태를 파악하기 위해 운영되는 지점이다. 그리고 이 측정소의 다른 중요한 역할은 중국 등 외부로부터 장거리 수송에 의해 국내로 유입되거나 국내에서 유출되는 대기오염물질의 현황을 파악하고 수도권 및 중부권의 대기오염물질의 배경 농도를 파악하는 것이다. 수도권 대기오염집중측정소는 서울시 은평구의 한국환경산업기술원(37.624°N, 126.920°E)에 위치하고 있으며 국지적 배출 오염원의 영향 평가, 도시 지역의 고농도 오염 사례 조사 등을 위해 운영되고 있다.

### 2.2 준 실시간 $PM_{2.5}$ 및 화학적 성분 농도 측정

대기오염집중측정소에는  $PM_{2.5}$ 의 질량 및 화학적 성분들의 농도를 1시간의 분해도로 측정하기 위하여  $PM_{2.5}$ 의 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 가동 중에 있다. 대기오염집중측정소의 측정 장비 구축 현황은 국립환경과학원에서 발간하는 보고서(NIER, 2016)에 상세하게 정리되어 있다. 준 실시간 탄소성분 측정기의 측정 원리는 미국 환경청의 NIOSH method 5040(NIOSH, 1996)의 열-광 투과도법(thermal optical transmittance)을 기초로 하며 유기탄소(organic carbon, OC) 및 원소탄소(elemental carbon, EC)를 1시간 단위로 분석한다. 이온성분 측정기는 8종의 이온성분( $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  및  $SO_4^{2-}$ )을 1시간 단위로 측정한다. 이들의 측정 방법과 측정 농도의 정확도 평가 결과는 과거의 연구 논문(Park *et al.*, 2013a, b)과 국립환경과학원 보고서(NIER, 2016)에 잘 정리되어 있다.

그리고 연구의 보조 자료로 활용되는 기체상 기준물질( $CO$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$  및  $O_3$ )의 농도와 기상 자료(풍속, 온도 및 상대습도)는 각 대기오염집중측정소에서 측정한 자료를 활용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 백령도 및 서울의 $PM_{2.5}$ 의 화학적 특성

표 1은 백령도와 서울 대기오염집중측정소에서 2013년 12월 1일~31일(겨울)과 2014년 7월 10일~23일(여름)에 측정한  $PM_{2.5}$ , OC와 EC 및 주요 이온성분들의 1시간 평균 농도와 농도 범위를 정리한 것이다. 또한 기체상 기준물질( $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$  및  $CO$ )의 농도와 기상 변수들(풍속, 온도 및 상대습도)의 평균값들을 정리하였다. 서울의 겨울 및 여름철  $PM_{2.5}$ 와 주요 화학적 성분들(OC, EC,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  및  $NH_4^+$ )의 평균 농도는 백령도보다 높았다. 그러나 1시간 평균 최고 농도는 서울보다 백령도에서 높게 나오는 경우도 있었다. 예를

Table 1. Summary of concentrations of PM<sub>2.5</sub>, its chemical species and criteria gas pollutants, and meteorological parameters at Baengryeongdo and Seoul.

Item	Unit	Dec. 2013 (Baengryeongdo)			Dec. 2013 (Seoul)			July 2014 (Baengryeongdo)			July 2014 (Seoul)		
		Average	Range		Average	Range		Average	Range		Average	Range	
PM <sub>2.5</sub>	µg/m <sup>3</sup>	26.9±27.9	1.0~208.0		49.1±30.4	7.0~162.0		33.6±25.5	2.0~117.0		41.5±25.7	2.0~103.0	
OC	µgC/m <sup>3</sup>	4.19±3.04	0.58~20.9		5.77±3.39	0.84~23.08		2.70±1.53	0.55~7.70		2.47±1.14	0.28~5.64	
EC	µgC/m <sup>3</sup>	1.15±1.32	0.08~10.08		2.36±1.40	0.30~8.15		0.43±0.22	0.09~1.31		1.22±0.57	0.11~3.85	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	3.48±3.82	0.37~36.26		5.45±3.90	1.07~32.04		8.58±6.64	0.47~32.39		16.62±11.85	0.13~49.30	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	3.30±4.98	0.13~30.45		9.02±6.98	1.27~43.40		2.67±3.13	0.05~16.12		3.25±3.09	0.01~12.61	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	µg/m <sup>3</sup>	2.16±2.67	0.24~18.40		5.21±3.81	0.60~30.74		3.76±3.08	0.12~15.82		4.71±3.79	0.01~14.86	
K <sup>+</sup>	µg/m <sup>3</sup>	0.24±0.31	0.03~1.80		0.30±0.25	0.02~1.52		-	-		-	-	
SO <sub>2</sub>	µg/m <sup>3</sup>	15.8±14.3	5.2~91.6		22.1±9.3	11.3~63.6		6.9±2.3	2.7~18.4		13.9±4.3	7.7~28.8	
NO <sub>2</sub>	µg/m <sup>3</sup>	10.1±9.5	2.3~37.0		96.9±37.9	28.8~234.1		3.6±2.8	0.6~17.8		47.8±17.8	18.4~119.4	
O <sub>3</sub>	ppb	26.9±5.5	4.0~39.0		10.5±7.4	2.0~30.0		49.7±20.7	17.0~112.0		34.2±21.7	2.0~97.0	
CO	ppm	0.27±0.24	0.10~1.70		0.81±0.31	0.20~1.90		0.31±0.19	0.10~1.30		0.27±0.16	0.10~1.00	
SOR	-	0.12±0.06	0.03~0.36		0.14±0.06	0.03~0.32		0.43±0.16	0.05~0.72		0.39±0.19	0.01~0.74	
NOR	-	0.13±0.07	0.01~0.37		0.06±0.03	0.01~0.20		0.30±0.24	0.01~0.83		0.05±0.05	0.01~0.27	
Wind speed	m/s	4.8±2.3	0.1~12.4		1.5±1.1	0.1~6.8		4.5±1.8	0.1~29.1		1.8±0.8	0.3~4.1	
Temperature	°C	1.5±3.7	-5.7~10.3		-0.5±4.6	-10.0~9.0		23.5±1.7	19.0~12.0		25.5±2.5	20.0~32.7	
Relative humidity	%	58.6±12.7	30.0~95.0		65.9±14.0	26.5~100.0		88.3±10.0	54.0~100.0		73.2±14.2	30.7~100.0	

들어, 겨울의 백령도에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 1시간 평균 최고 농도는 각각 36.3, 30.5 µg/m<sup>3</sup>로 12월 26일 08:00에 동시에 관측되었으나, 서울에서 이들의 최고 농도는 각각 23.0, 43.4 µg/m<sup>3</sup>로 12월 4일 18:00와 12월 5일 15:00에 관측되었다. 백령도에서 OC와 EC의 1시간 평균 최고 농도는 각각 20.9, 10.1 µgC/m<sup>3</sup>로 12월 26일 09:00 (EC 농도: 8.2 µgC/m<sup>3</sup>)와 12월 5일 05:00 (OC 농도: 20.2 µgC/m<sup>3</sup>)에 관측되었다. 그러나 서울에서 OC와 EC의 1시간 평균 최고 농도는 12월 20일 06:00에 동시에 관측되었으며 23.1과 8.2 µgC/m<sup>3</sup>이었다. 이와 같이 백령도와 서울에서 PM<sub>2.5</sub>의 주요 화학적 성분들의 농도가 최고가 되는 시점이 다른 이유에 대해서는 아래의 3.2절 “서울의 겨울철 PM<sub>2.5</sub>의 2차 이온성분 생성 과정 및 탄소성분의 기원 조사”에서 자세하게 논의한다.

겨울의 경우, 서울의 PM<sub>2.5</sub>, OC, EC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 및 K<sup>+</sup>의 평균 농도(최소~최대)는 각각 49.1 (7.0~162.0), 5.8 (0.8~23.1), 2.4 (0.3~8.2), 5.5 (1.1~23.0), 9.0 (1.3~43.4), 5.2 (0.6~30.7), 0.30 (0.02~1.52) µg/m<sup>3</sup>이었다. 이들 화학적 성분들의 농도는 각각 PM<sub>2.5</sub>의 20.2 (organic mass (OM)=1.6×OC, 8.0~40.2), 5.2 (2.0~18.3), 11.6 (4.8~24.5), 18.2 (6.5~44.2), 10.4 (4.7~20.5), 0.7 (0.1~2.2)%를 차지하였다. 백령도에서는 PM<sub>2.5</sub>, OC, EC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 및 K<sup>+</sup>의 평균 농도는 각각 26.9 (1.0~208.0), 4.2 (0.6~20.9), 1.2 (0.1~10.1), 3.5 (0.4~36.3), 3.3 (0.1~30.5), 2.2 (0.2~18.4), 0.24 (0.03~1.80) µg/m<sup>3</sup>이었다. PM<sub>2.5</sub>에 대한 이들 농도의 평균 비율은 각각 34.8 (OM=1.8×OC, 9.9~76.2), 4.4 (1.1~13.9), 12.7 (3.0~29.6), 9.3 (1.1~26.2), 7.1 (1.0~16.3), 0.9 (0.3~4.1)%였다. 서울에서 OM 농도 평가 시 OC에 1.6을 적용한 것은 도시지역 자동차 배기가스에 의한 1차 탄소 입자의 영향이 크기 때문이다. 그러나 백령도에서는 OC의 대부분이 중국 등 외부로부터 장거리 수송에 의한 영향이 지배적이므로 대기 속성 정도를 고려하여 OC 농도에 1.8을 적용하여 OM 농도를 평가하였다(Turpin and Lim, 2001). 백령도와 서울의 2차 이온성분들의 전체 농도는 평균적으로 PM<sub>2.5</sub> 농도의 29.1 (8.6~53.3)과 40.1 (20.2~74.5)%를 차지하였으며, 도시지역인 서울에서 약 1.4배 높았다. 백령도에서 PM<sub>2.5</sub>의 각 화학적 성분들의 농도는 서울보다 낮았다. 두 지역 PM<sub>2.5</sub>의 화학적 특성의 두드러진

차이점은 백령도에서 PM<sub>2.5</sub>에 대한 OM의 분율이 서울보다 약 1.7배 높은 점이다. 그러나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 분율은 서울이 백령도보다 약 2배 높았으며 농도로는 약 2.7배 높았다. 이것은 서울에서 자동차 배기가스와 난방 시 연료 사용으로 배출된 질소산화물이 산화 과정으로 생성된 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 겨울철 낮은 기온과 높은 상대습도에 기인한다. 그러나 두 지역에서 다른 화학적 성분들의 PM<sub>2.5</sub>에 대한 분율은 거의 비슷하였다.

여름의 경우에는, 겨울과 다르게 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>를 제외한 다른 화학적 성분들의 농도는 백령도와 서울의 차이가 크지 않았다. 서울의 PM<sub>2.5</sub>, OC, EC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 평균 농도는 각각 41.5, 2.5, 1.2, 16.6, 3.3, 4.7 μg/m<sup>3</sup>이었다. OM, EC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 농도는 각각 PM<sub>2.5</sub> 농도의 10.7 (2.1~70.8), 3.1 (0.6~25.1), 36.6 (2.1~61.7), 6.6 (0.1~18.6), 9.8 (0.9~15.9)%를 차지하였다. 백령도의 PM<sub>2.5</sub>, OC, EC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 평균 농도는 각각 33.6, 2.7, 0.4, 8.6, 2.7, 3.8 μg/m<sup>3</sup>이었다. PM<sub>2.5</sub>에 대한 OM, EC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 평균 분율은 각각 19.4 (6.5~92.0), 1.9 (0.4~14.7), 27.2 (7.6~54.6), 5.9 (0.7~19.2), 10.8 (2.0~19.9)%이었다. 여름 측정 기간 동안 백령도와 서울의 2차 이온성분들의 전체 농도는 평균적으로 PM<sub>2.5</sub> 농도의 43.9 (14.6~74.3)와 53.0 (54.0~82.2)%로 서울에서 약 10% 높았으며 겨울에 조사된 분율보다 높았다. 여름의 경우 백령도와 서울의 PM<sub>2.5</sub> 화학적 특성의 두드러진 차이는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 의해서 발생하였다. 서울의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 평균 및 최고 농도는 백령도와 비교해 약 1.9배와 1.5배 이르렀으며 분율도 약 10% 높았다. 그리고 서울의 질소산화물의 농도가 백령도보다는 매우 높았지만 겨울과 다르게 두 지역의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도는 낮았으며 비슷하였다. 여름과 겨울 사이의 PM<sub>2.5</sub> 화학적 특성의 차이에 대해서는 아래의 3.3절 “서울의 여름철 PM<sub>2.5</sub>의 2차 이온성분 생성 과정 및 탄소성분의 기원 조사”에서 자세하게 논의한다.

백령도의 PM<sub>2.5</sub> 화학적 성분들은 대부분 중국 등으로부터 유입되는 장거리 수송에 의한 영향으로 간주하고 주요 화학적 성분들의 생성 과정에 대한 해석은 서울지역에 국한하여 수행하였다. 백령도에서 측정된 PM<sub>2.5</sub> 및 주요 화학적 성분들의 자료는 서울의 PM<sub>2.5</sub>의 주요 화학적 성분들의 장거리 수송에 의한 영향을 뒷받침하는 데 필요한 자료로 활용하였다.

### 3.2 서울의 겨울철 PM<sub>2.5</sub>의 2차 이온성분 생성 과정과 탄소성분의 기원 조사

그림 1은 백령도와 서울에서 2013년 12월 1일~31일에 측정된 PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OC, EC, SO<sub>2</sub>, SOR, NO<sub>2</sub> 및 NOR의 시간별 변화를 보여준다. 그림 1에서 SOR (sulfur oxidation ratio)과 NOR (Nitrogen oxidation ratio)은 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>2</sub>의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>로의 2차 변환 과정을 설명하는 산화비로서 (Khoder, 2002) 다음과 같이 정의한다;  $SOR = nSO_4^{2-} / (nSO_4^{2-} + nSO_2)$ ,  $NOR = nNO_3^- / (nNO_3^- + nNO_2)$ . 여기에서 각 화학적 성분들의 농도는 몰 농도 (μmol/m<sup>3</sup>)를 나타낸다. 그림 2는 두 지점의 풍속, 온도, 상대습도 및 O<sub>3</sub> 농도의 시간별 추이를 보여준다. 그리고 그림 3은 두 지점의 PM<sub>2.5</sub>의 최고 농도가 관측된 12월 4일과 5일의 한반도 주변의 MODIS AOD (Aerosol Optical Depth) 위성 영상 (<https://giovanni.gsfc.nasa.gov/giovanni>)을 보여준다. 또한 서울과 백령도의 PM<sub>2.5</sub>의 농도가 각각 급격하게 증가하기 시작하는 시점인 12월 20일과 12월 25일의 MODIS AOD 영상을 포함하였다. 중국의 동쪽 지역에 분포하고 있는 입자상 오염물질 (MODIS 영상 참조)이 장거리 수송에 의해 백령도와 서울에 미치는 영향을 조사하기 위하여 미국 NOAA의 Hysplit 모델 (Rolph *et al.*, 2017)을 이용하여 세 곳의 높이 (500, 1000 및 1500 m)에서 4일 간격의 공기 역학적 계산을 수행하였다. 공기 역학적 계산을 위해 백령도에서는 PM<sub>2.5</sub>의 농도가 최대 (156 μg/m<sup>3</sup>)인 12월 5일 05:00을, 서울에서는 PM<sub>2.5</sub>의 농도가 최대 (162 μg/m<sup>3</sup>)인 12월 5일 15:00을 선택하였다. 또한 백령도와 서울에서 12월 20일과 26일에 대해서도 4일 간격의 공기 역학적 계산을 수행하였다. 4일 간격의 공기 역학적 계산 결과를 그림 3에 보여주었다. 그림 3의 AOD 분포와 공기 역학적 해석 결과를 종합해보면 12월 5일의 한반도는 중국 동쪽 지역에 머물러있는 거대한 에어로졸 입자 층에 의해서 뚜렷하게 영향을 받고 있었다. 그러나 12월 20일의 AOD 분포를 보면 중국의 동쪽 지역에 열린 에어로졸 입자 층이 발달되어 있었으나, 백령도와 서울로 유입되는 기단의 기원 (북쪽과 동쪽지역)을 고려하면 이때 두 지역은 중국의 오염지역으로부터의 영향은 미미하였다. 12월 25일의 AOD 분포와 12월 26일의 공기 역학적 결과를 보면 백령도에서 12월 26일 09:00에 관측된 PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OC 및 EC의 고농도 현상은 중국 북동쪽에 위치한 연

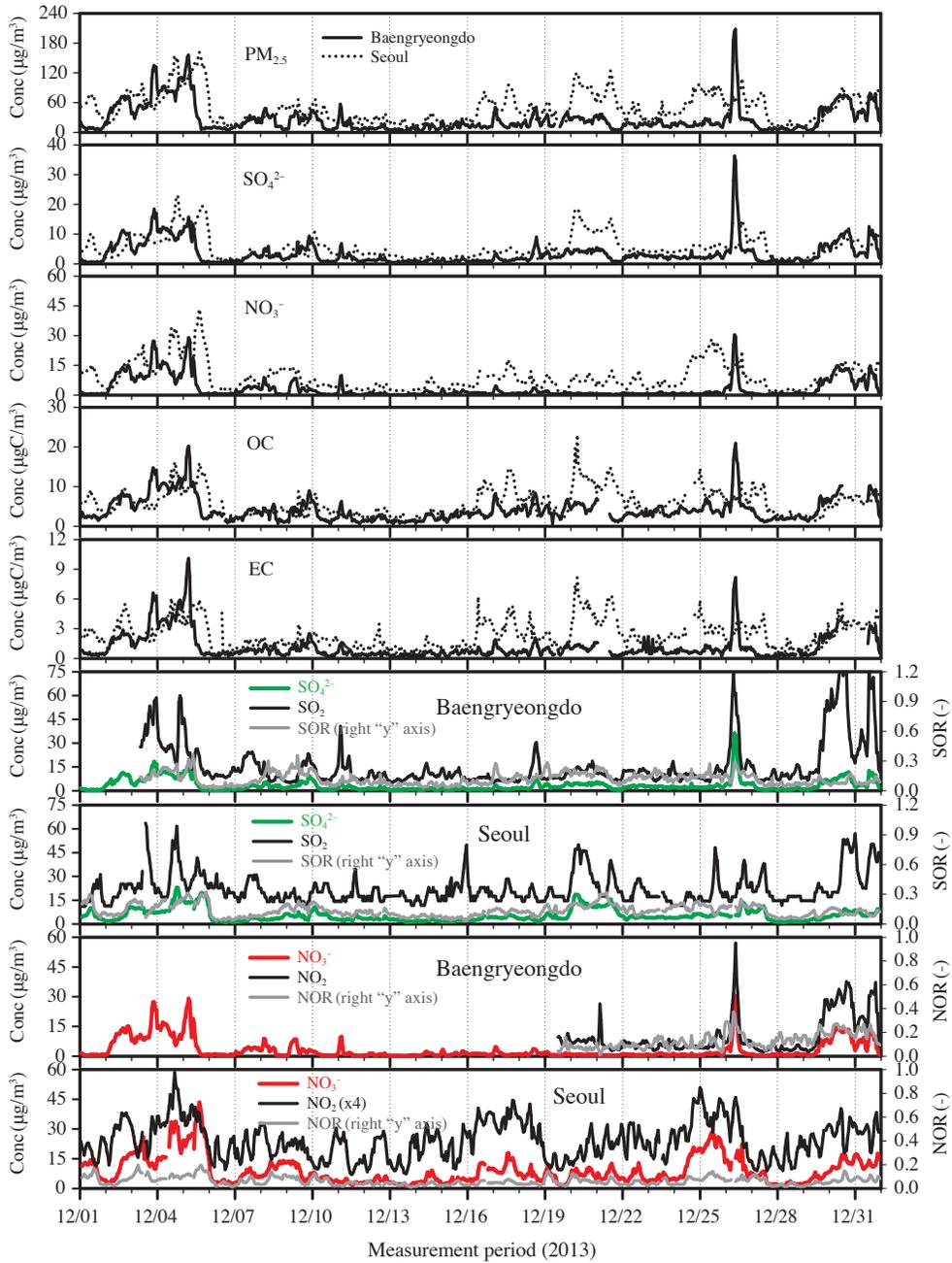


Fig. 1. Temporal variations of PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OC, EC, SO<sub>2</sub>, SOR, NO<sub>2</sub>, and NOR during winter for Baengryeongdo and Seoul sites.

무가 백령도에 유입되면서 나타난 현상으로 보이며 서울에서는 연무 오염 강도는 약하지만 12월 26일 15:00 경에 최고점까지 증가한 후 감소하는 경향을 보여주었

다.

그림 1에서 보는 바와 같이 서울의 PM<sub>2.5</sub>와 주요 화학적 성분들의 농도는 백령도보다 높게 관측이 되고

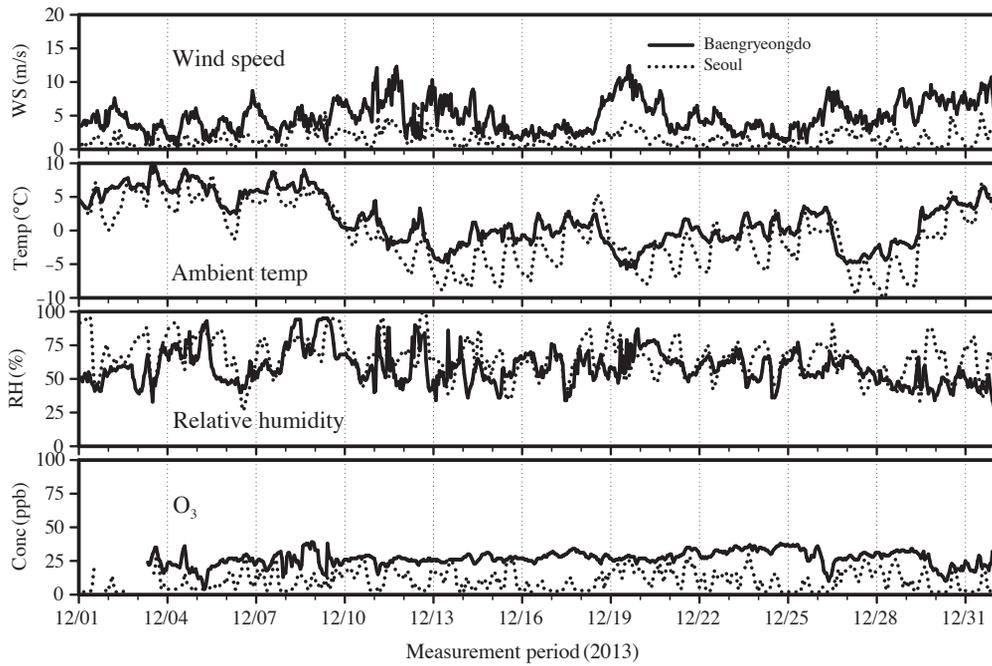


Fig. 2. Temporal variations of wind speed, ambient temperature, relative humidity, and O<sub>3</sub> during winter for Baengryeongdo and Seoul sites.

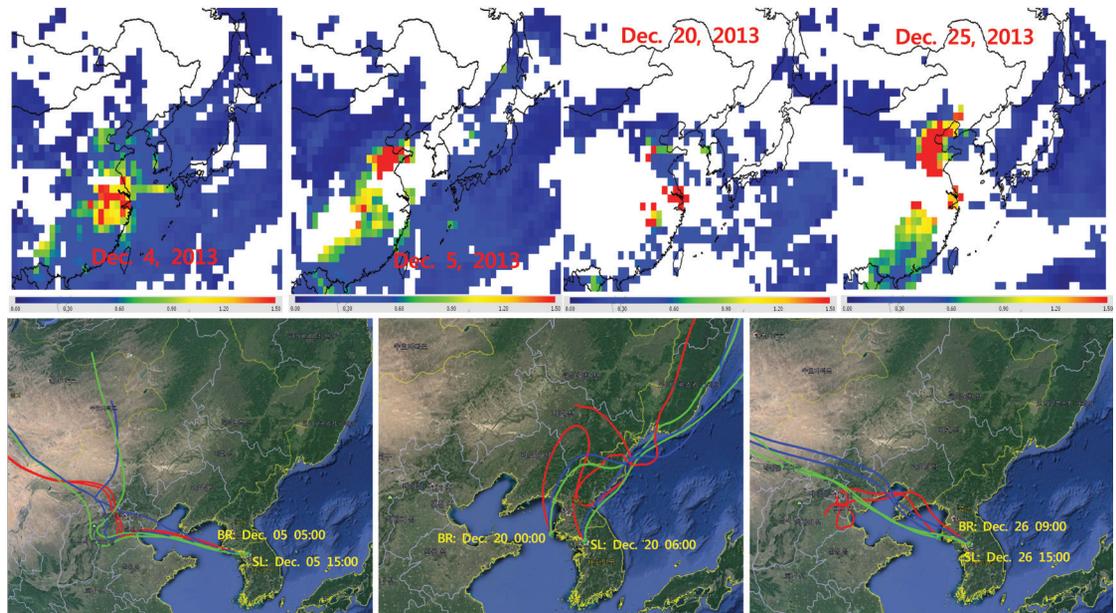


Fig. 3. MODIS AOD images (Dec. 4, 5, 20, and 25, 2013) and transport pathways of air masses reaching the Baengryeongdo and Seoul sites (Dec. 5, 20, and 26, 2013). BR and SL on air masses indicate Baengryeongdo and Seoul sites, respectively. Red, blue, and green lines on air mass trajectories indicate heights of 500, 1000, and 1500 m above ground level, respectively.

있는 기간들이 자주 보이는데, 이것은 중국으로부터 유입되는 오염물질들의 장거리 수송의 영향(그림 3의 MODIS 영상 및 기단의 이동 경로 참조)과 국지적으로 배출된 1차 입자상 물질들과 2차 입자상 물질들의 생성으로 인해 기인한 것으로 보인다. 백령도와 서울에서 측정된 PM<sub>2.5</sub>의 변화는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OC 및 EC와 매우 유사하였다. 그러나 12월 2일~5일까지의 시간별 PM<sub>2.5</sub> 농도의 추이를 보면, 서울의 농도는 백령도의 농도와 일정한 시간 차이를 유지하면서 비슷하거나 증가하는 경향을 보여주었다. 이것은 확실하게 중국 등으로부터 오염물질들을 함유하고 있는 기단이 먼저 백령도에 유입된 후 풍하 방향인 수도권으로 이동하면서 서울에 영향을 끼침으로서 나타난 현상으로 볼 수 있다. 이 기간 동안 백령도와 서울의 PM<sub>2.5</sub>와 주요 화학적 성분들의 농도는 증가와 감소를 반복하면서 각각 12월 5일 저녁(17:00)과 12월 6일 새벽(05:00)에 연무 현상이 완전히 종료되었다. 이 기간 중 백령도에서 측정된 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OM 및 EC 농도는 PM<sub>2.5</sub>의 12.4(8.3~17.0), 16.5(6.0~23.8), 22.9(15.4~45.2), 4.3(2.7~7.7)%를 차지하였으며, 2차 이온성분들의 총 농도는 PM<sub>2.5</sub>의 38.4(20.7~48.9)%를 차지하였다. 반면 서울에서 이 성분들의 농도는 PM<sub>2.5</sub>의 12.1(5.6~16.7), 22.4(15.2~27.8), 15.3(11.8~21.6), 4.2(2.6~7.9)%를 차지하였다. 그리고 PM<sub>2.5</sub>의 47.3(30.6~58.9)%가 2차 이온성분들에 해당하였으며 백령도보다는 약 10% 높게 조사되었다. 두 지점에서 OC와 EC 농도는 거의 비슷하였으나, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 서울에서 높게 나타났으며 특히 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>에서 큰 차이가 발생하였다. 이 기간 중 백령도에서 PM<sub>2.5</sub>의 최고 농도는 156.0 µg/m<sup>3</sup>로 12월 5일 05:00에 관측되었으며 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OC 및 EC 농도는 각각 15.7, 29.0, 20.2, 10.1 µg/m<sup>3</sup>로 PM<sub>2.5</sub>의 10.1, 18.7, 23.4(OM 기준), 6.5%에 해당하였다. 그러나 서울에서 PM<sub>2.5</sub>의 최고 농도는 12월 5일 15:00에 관측되었으며 PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OC 및 EC 농도는 각각 162, 16.9, 43.4, 16.0, 5.9 µg/m<sup>3</sup>이었다. 서울의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도 거동을 보면 외부로부터 장거리 수송에 의한 영향뿐만 아니라 국지적으로 배출된 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>2</sub>의 대기 변환 과정을 통해서도 생성되었을 것이다. 그림 2를 보면 서울의 풍속, 기온 및 상대습도의 평균값들은 각각 1.0(0.01~2.4) m/s, 5.6(0.9~9.0)°C, 76(41~92)%이었으며 SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SOR 및 NOR는 각각 29.2(16.9~63.6) µg/m<sup>3</sup>, 133

(62~234) µg/m<sup>3</sup>, 7(2~29) ppb, 0.21(0.07~0.32), 0.11(0.05~0.20)이었다. SO<sub>2</sub> 농도는 백령도와 비슷하였으나 NO<sub>2</sub> 농도는 백령도에 비해 매우 높았다. 서울의 낮은 풍속, 낮은 기온 및 높은 상대습도와 같은 기상 조건들과 국지적으로 배출된 1차 입자상 오염물질(예를 들어, 1차 OC, EC 등)과 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>2</sub>의 농도 증가는 O<sub>3</sub> 농도를 낮게 유지시킬 뿐만 아니라, SO<sub>2</sub>와 NO<sub>2</sub>의 불균일 반응 과정을 통하여 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 생성을 촉진시켜 PM<sub>2.5</sub>의 농도를 증가시켰을 것이다. 이와 같은 결과는 기존의 많은 연구결과(Ma *et al.*, 2017; Park *et al.*, 2016, 2013a, 2005; Zhang *et al.*, 2016; Han *et al.*, 2015; Quan *et al.*, 2015)와 일치하였다.

대기 중 EC 입자는 화석연료 및 바이오매스의 불완전 과정을 통해 배출되지만, OC 입자는 오염원으로부터 직접 배출(1차)되거나 대기 중 탄화수소화합물의 광화학 또는 불균일 산화 과정(2차)을 통해 생성된다. 그러나 OC 입자는 국지적 배출 오염원 종류, 기상 조건, 대기산화과정 등에 따라 발생 및 생성 과정의 상대적인 기여도가 달라진다. 논문에서는 OC 입자의 1차 및 2차 기원의 기여도를 평가하는 것보다 측정된 OC 입자가 연소 오염원에 의한 영향이 우세한지 아니면 2차적인 생성 과정이 우세한지에 대해서만 논의한다. OC 입자의 오염원 영향을 평가하기 위하여 그림 4에 백령도와 서울의 OC와 EC 농도 사이의 상관 분석 결과를 나타내었다. 그림 4에 의하면 백령도와 서울에서 OC/EC 기울기와 상관계수(R<sup>2</sup>)는 각각 2.17과 0.89, 2.27과 0.87로 상관성은 매우 높았다. 두 지역의 OC와 EC 사이의 높은 상관성은 측정된 OC와 EC의 상당한 양이 1차 연소 오염원과 밀접하게 관련되어 있음을 의미한다. 그러나 흥미로운 점은 배경 지역인 백령도와 도시 지역인 서울의 OC와 EC 사이의 기울기가 거의 동일하였다. 즉, 두 지역에서 겨울철에 측정된 OC 입자는 대기 중 광화학 산화 과정에 의한 2차적인 생성보다는 1차적인 배출이 우세한 것으로 판단할 수 있다. 두 지역에서 측정된 OC 입자의 1차적인 발생 과정의 차이점을 살펴보기 위하여 바이오매스 연소와 석탄연소 배출원의 추적자로 각각 알려진 K<sup>+</sup>(Cheng *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2013c; Hays *et al.*, 2005)와 Cl<sup>-</sup>(Tan *et al.*, 2016a; Sun *et al.*, 2006)와 OC 사이의 상관성을 조사하였다. 게다가 PM<sub>2.5</sub> 내 Cl<sup>-</sup> 성분 역시 바이오매스 연소 과정을 통해서도 상당히 배출된다고 하였다

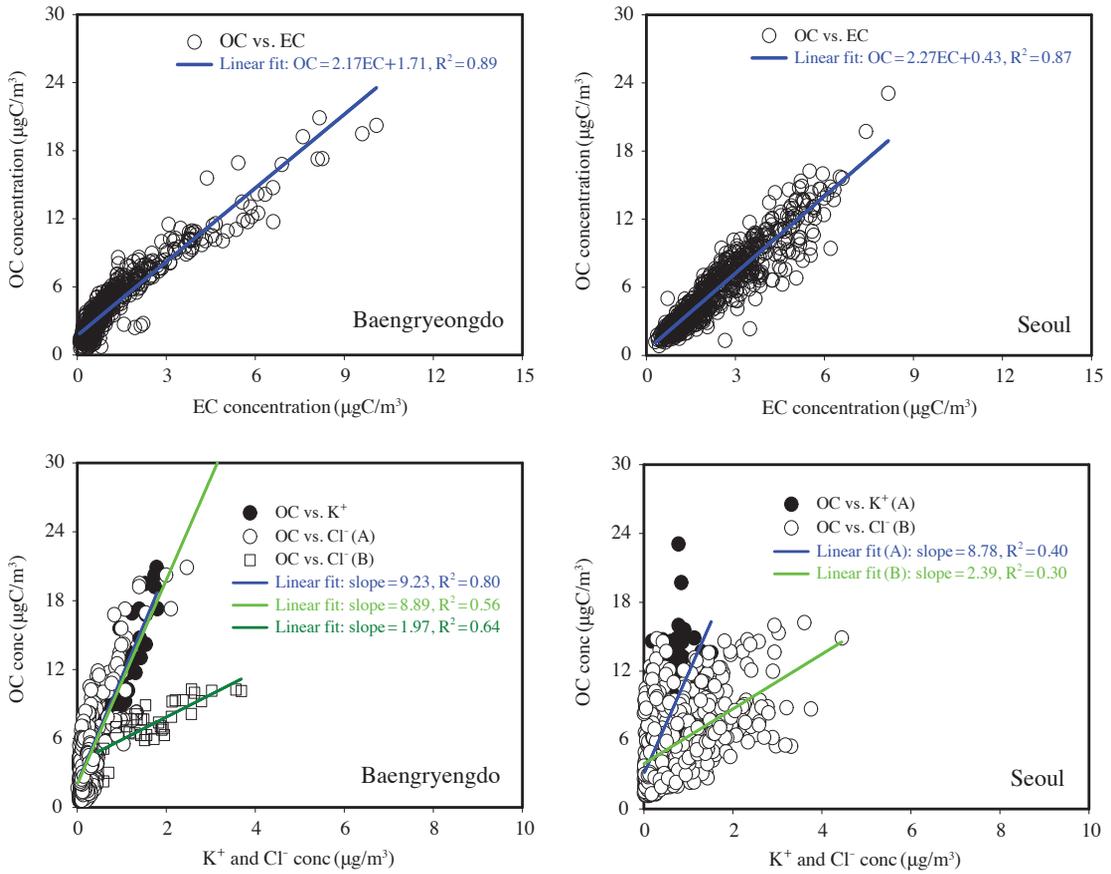


Fig. 4. Relationships between OC and EC, and among OC, K<sup>+</sup>, and Cl<sup>-</sup> during winter.

(Cheng *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2013c; Hays *et al.*, 2005). 그림 4에 이들의 상관 해석 결과를 포함시켰다. 백령도의 경우, 측정 기간 중 Cl<sup>-</sup>와 OC 사이에 두 개의 뚜렷한 기울기가 존재하여 각각의 회귀선을 그림 4에 나타내었다. 첫 번째(그림 4의 (A))와 두 번째(그림 4의 (B)) 기간에서 Cl<sup>-</sup>와 OC 사이의 기울기와 R<sup>2</sup>는 각각 8.89와 0.56, 1.97과 0.64였으며, 두 개의 기울기는 Cl<sup>-</sup>이 하나의 오염원이 아닌 두 종류 이상의 오염원(예를 들어, 바이오매스 연소와 석탄연소)에 의해 영향을 받았을 것으로 짐작할 수 있다. 백령도의 측정 장소는 바다에 인접해 있기 때문에 바이오매스 연소와 석탄연소 외에도, 해염 입자가 Cl<sup>-</sup> 농도에 어느 정도는 영향을 끼쳤을 것이다. 그러나 (A)와 (B) 기간 중 Na<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup> 사이의 R<sup>2</sup>는 각각 0.33, 0.14로 두 기간 중 측정된 Cl<sup>-</sup>의 농도는 해염 입자에 의한 영향이 제한적이었을

것으로 판단된다. 먼저 Cl<sup>-</sup>의 석탄 연소 배출원에 의한 영향을 조사하기 위하여 두 기간((A)와 (B))에 대해서 SO<sub>2</sub>와의 상관성을 조사하였다. (A)와 (B) 기간에 Cl<sup>-</sup>과 SO<sub>2</sub> 사이의 상관성(R<sup>2</sup>)은 각각 0.37, 0.70이었다. 이 상관성의 차이는 (B) 기간에 측정된 Cl<sup>-</sup> 성분이 바이오매스 연소 과정보다는 석탄연소 배출원에 의해 더 큰 영향을 받았음을 암시한다. 그러나 (A) 기간에는 K<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup> 사이의 높은 상관성(R<sup>2</sup>=0.70)을 고려할 때 Cl<sup>-</sup> 성분이 바이오매스 연소 과정과 더 밀접하게 관련이 되었을 것이다. 따라서 백령도에서 측정된 OC와 EC 입자는 (A) 기간에는 중국으로부터 장거리 수송에 의해 유입되는 자동차 배기gas와 바이오매스 연소 과정, (B) 기간에는 자동차 배기gas와 석탄 연소 과정에 의해 더 큰 영향을 받았을 것이다. 앞에서 언급한 바와 같이, 서울에서 측정된 OC와 EC 농도 사이의 낮은 기

올기(2.27)와 높은 R<sup>2</sup> 값(0.87)은 겨울철 탄소입자의 상당한 양이 1차 연소 오염원에 의해 영향을 받았을 것이다. 그러나 서울에서 K<sup>+</sup>와 OC 그리고 Cl<sup>-</sup>와 OC 사이의 R<sup>2</sup> 값은 각각 0.41, 0.30(그림 4)으로 백령도에서 조사된 값들보다는 상당히 낮았다. 이 의미는 서울 지역에서 측정된 OC와 EC 농도는 바이오매스 연소 및 석탄연소 오염원보다 자동차 배기가스에 의한 영향이 더 크게 작용했을 것이다.

대기 중 기체에서 입자로의 변환에 의한 2차 입자의 생성은 PM<sub>2.5</sub> 오염도에 상당한 영향을 준다(Cheng *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016; Huang *et al.*, 2014). 대기 중 SO<sub>2</sub>에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>로의 화학적 변환은 SO<sub>2</sub>와 OH·의 광화학 산화 과정(Park *et al.*, 2006; Gupta *et al.*, 2003; Khoder, 2002)과 액체 또는 습한 에어로졸 입자 표면의 수용액 상태에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 O<sub>3</sub>에 의한 SO<sub>2</sub>의 산화 과정(Saxena *et al.*, 2017; Sharma *et al.*, 2007)을 통해서 이루어진다. 대기 중 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 생성은 화학적으로 NOx의 배출에 의한 NO<sub>2</sub>의 산화 과정과 관련되어 있으며, NO<sub>2</sub>와 OH·와의 광화학 산화 과정(Park *et al.*, 2005; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)과 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 수용액 불균일 산화 과정(Seinfeld and Pandis, 2006; Smith *et al.*, 1995)을 통해 이루어진다. 상대습도가 높고 오염된 대기 환경에서 PM<sub>2.5</sub>의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 습한 입자 표면에서 불균일 반응 과정을 통해 생성되며 심각한 연무 오염을 야기한다고 하였다(Cheng *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016). 따라서 겨울철 도시 지역에서 발생하는 연무 현상은 연소 오염원 배출 1차 오염물질, 기상조건, 불균일 반응 및 지역적 수송이 결합하여 나타난 결과물로 간주할 수 있다(Sun *et al.*, 2015, 2013a; Park *et al.*, 2013a, b). 그림 2를 보면 연무 현상이 끝나는 12월 6일까지는 서울의 상대습도는 상당히 높게 유지되었고 PM<sub>2.5</sub>와 주요 화학적 성분들의 농도는 증가하는 추이를 보여주었지만 반대로 O<sub>3</sub>의 농도는 매우 낮게 유지되었다. 고농도 연무 발생 기간(12월 2일~6일)에 측정된 O<sub>3</sub>의 낮은 농도는 광화학 활동이 매우 약함을 의미하므로 낮은 풍속 조건에서 상대습도 증가는 주변에 존재하는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 입자들은 수분을 흡수함으로써 그 입자들의 크기와 표면적이 확대되어 입자들의 불균일 반응을 촉진시켰을 것이다(Cheng *et al.*, 2015). 또한 높은 상대습도는 입자들의 점성을 감소시킴으로써 기체상 전구물질들의 에어로졸 입자 표면

로의 전달을 촉진하여 궁극적으로 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>2</sub>의 불균일 반응을 향상시켰을 것이다(George *et al.*, 2015). 이후 새로 생성된 2차 이온성분들은 입자들의 흡습성을 다시 증가시켜 차례로 위의 과정을 지속한다. 이와 같은 반복적인 과정들은 아마도 중국에서 장거리 수송에 의한 오염물질들의 유입이 사라지고, 풍속이 증가하고 상대습도가 30% 이하로 감소하면서 종료된 것으로 판단한다(12월 6일 오전). 과거의 연구 결과들에 의하면 상대습도가 <30%에서는 입자상의 수분이 무시되므로 <30%의 상대습도에서는 입자 표면에서 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>2</sub>의 불균일 반응에 의한 2차 입자의 생성이 빈약하다고 보고하였다(Sun *et al.*, 2013b; Khoder, 2002). 이것은 불균일 반응이 활발한 연무 오염 진행 단계(12월 3일~5일)를 지난 후 상대습도의 급격한 감소(<30%)는 PM<sub>2.5</sub>의 농도 감소에 상당히 영향을 주었음을 뒷받침한다. 12월 2일~6일 오전 중 일어난 서울의 PM<sub>2.5</sub>의 2차 이온성분의 생성 과정에 대해서 정리하면, 연무 시작 초기 단계에는 중국으로부터의 장거리 수송이 PM<sub>2.5</sub>(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, OC 및 EC)의 증가를 지배하다가, 연무 진행 단계에서는 장거리 수송과 불균일 반응 과정이 PM<sub>2.5</sub>의 증가에 영향을 미치고 있었다.

PM<sub>2.5</sub> 농도는 12월 6일 오전에 급격하게 감소된 후 12월 16일까지는 두 지역 모두 PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OC 및 EC 농도가 비교적 낮게 유지되었지만, 백령도보다 서울에서 약간 높은 농도 수준을 보여주었다(그림 1). 이 기간은 중국 등으로부터 장거리 수송에 의한 영향이 미미하였고 국지적 배출에 의한 영향으로 인한 PM<sub>2.5</sub> 및 기타 주요 화학적 성분들의 농도 증가가 서울의 PM<sub>2.5</sub>의 농도 수준을 유지하였다.

12월 16일~26일(그림 1)에는 서울의 PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OC 및 EC의 농도가 백령도보다 상당히 높게 관측이 되었다. 이 이유는 그림 1과 3에서 서울과 백령도의 PM<sub>2.5</sub>와 주요 화학적 성분들의 시간별 농도 추이, 12월 20일의 MODIS AOD 사진 및 공기 역학적 해석 결과를 통해 쉽게 이해가 가능하다. 이 기간 중 한반도는 중국의 오염 지역으로부터 장거리 수송에 의한 영향이 매우 미미하였고, 국지적 오염 배출원에 의한 1차 입자의 발생과 2차 입자의 생성이 지배적이어서 서울의 PM<sub>2.5</sub> 오염 물질들의 농도가 백령도보다 훨씬 높게 나타났다. 서울의 PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OC 및 EC의 평균 농도는 각각 57(17~124), 5.9(1.7~18.4), 9.3(1.7~

28.3), 7.8 (1.7~23.1), 2.9 (0.8~8.2)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 백령도에서 이들의 농도보다 3.0, 2.3, 9.0, 1.9, 3.6배 높았다. 서울에서 이들 화학적 성분들의  $\text{PM}_{2.5}$ 에 대한 분율은 각각 10.9 (4.8~21.4), 16.0 (6.5~34.6), 22.2 (OM 기준, 12.6~35.5), 5.2 (2.7~11.9)%이었다. 2차 이온성분들의 전체 농도는  $\text{PM}_{2.5}$ 의 36.7 (21.1~66.2)%를 차지하였으며 백령도에서의 분율보다 1.5배 높았다. 풍속, 기온 및 상대습도의 평균값들은 각각 1.2 (0.1~4.1) m/s,  $-2.1$  ( $-8.1$ ~ $5.4$ ) $^{\circ}\text{C}$ , 65 (41~93)%이었다.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , SOR, NOR는 각각 21 (12~50)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 109 (37~203)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 10 (2~30) ppb, 0.16 (0.07~0.32), 0.06 (0.02~0.14)이었다. 서울의  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  및  $\text{O}_3$ 의 평균 농도는 백령도의 이들의 농도들보다 각각 2.1, 17.2, 0.3배에 이르렀지만 12월 2일~6일 사이의 농도들보다는 약간 낮았다. 이 기간 중 SOR과 NOR은 12월 2일~6일에 조사된 값들보다 낮았는데 이것은 아마도 장거리 수송에 의한 영향이 미미하여 나타난 결과로 판단된다. 12월 2일~6일의 경우와 유사하게 낮은 풍속, 낮은 기온 및 높은 상대습도와 같은 기상 조건과 국지적으로 배출된  $\text{SO}_2$ 와  $\text{NO}/\text{NO}_2$ 의 농도 증가는  $\text{O}_3$  농도를 낮게 유지시켰을 뿐만 아니라, 불균일 반응을 통하여  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 로의 생성을 활성화시켜  $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도를 증가시켰을 것이다. 정리하면 이 기간 동안 서울의  $\text{PM}_{2.5}$ 의 증가 현상은 장거리 수송에 의한 영향보다는 국지적으로 배출된 자동차 배기가스에 의한 OC와 EC 농도의 증가와 더불어 수용액 불균일 반응과 입자 표면상의 불균일 반응을 통해 생성된  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 의 증가에 기인되었다고 볼 수 있을 것이다.

12월 26일 이후에는 백령도에서 매우 높은 오염 현상이 관측이 되었다. 높은 오염 수준에 대한 원인은 그림 3의 MODIS AOD 영상과 공기 역학적 해석 결과를 보면 이해할 수 있으며 이것은 중국으로부터 대기오염 물질들의 장거리 수송에 의한 영향 때문이다. 백령도에서 12월 26일 06:00에 시작된 오염 현상은 09:00에 최대 농도를 보인 후 감소하다가 13:00에 종료되었다. 그러나 서울에서는 12월 26일 15:00에 최고 농도를 보인 후 점차적으로 감소하였다. 백령도에서 12월 26일 09:00에  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , OC 및 EC의 농도는 각각 208, 34.5, 29.4, 20.9, 8.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 15:00에 이들의 농도는 각각 29, 4.5, 2.1, 5.6, 1.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 감소하였다. 그리고 Cl<sup>-</sup>와 K<sup>+</sup> 농도는 각각 0.8~2.4, 0.5~1.8

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 상당히 높게 증가하였다. 바이오매스 연소와 석탄연소 배출원의 추적자로 각각 알려진 K<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup>의 급격한 농도 증가는 이 기간 중 OC와 EC 농도의 증가가 바이오매스 연소 및 석탄 연소와 관련되었음을 암시한다. 반면 서울에서는 12월 26일 09:00에  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , OC 및 EC의 농도는 각각 64, 5.5, 15.3, 6.4, 2.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 15:00에 이들의 농도는 각각 109, 12.6, 22.2, 12.1, 4.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 증가하였다. Cl<sup>-</sup>와 K<sup>+</sup> 농도는 각각 0.7~2.4, 0.10~0.52  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다.

내용을 정리하면, 서울의 겨울에 측정된  $\text{PM}_{2.5}$ 와 주요 화학적 성분들의 농도 증가로 인해 발생한 연무 현상은 연무 발생 초기 단계에는 중국으로부터의 장거리 수송에 의한 영향이 우세하였고, 연무 현상 진행 단계에서는 낮은  $\text{O}_3$  농도, 낮은 풍속, 낮은 기온 및 높은 상대습도의 조건하에서 중국으로부터의 장거리 수송과  $\text{SO}_2$ 와  $\text{NO}_2$ 의 불균일 반응 과정에 의한 2차 입자의 생성이 우세하였다. 그리고 연무 종료 단계에서는 풍속의 증가와 상대습도의 감소(<30%)로 인한  $\text{PM}_{2.5}$ 의 급격한 감소가 연무 현상을 소멸시키는 결과를 가져왔다.

### 3.3 서울의 여름철 $\text{PM}_{2.5}$ 의 2차 이온성분 생성 과정과 탄소성분의 기원 조사

그림 5는 백령도와 서울에서 2014년 7월 10일~23일에 측정된  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , OC, EC,  $\text{SO}_2$ , SOR,  $\text{NO}_2$  및 NOR의 시간별 변화를 보여준다. 또한 풍속, 기온 및 상대습도와 같은 기상 변수들과  $\text{O}_3$  농도의 시간 변화를 그림 6에 나타내었다. 백령도와 서울의  $\text{PM}_{2.5}$  농도는 비슷하거나 서울에서 약간 높은 수준을 보여주었다. 그러나  $\text{SO}_4^{2-}$ 와 EC 농도는 서울에서 훨씬 높았으나  $\text{NO}_3^-$ 는 비슷하거나 서울에서 약간 높게 측정되었다. 반대로 OC 농도는 7월 10일~15일까지는 백령도에서 높게 측정되었으며 그 이후에는 서울에서 약간 높은 수준을 유지하였다.

백령도와 서울로 유입되는 오염물질의 장거리 수송에 의한 영향을 보기 위하여 7월 8일과 7월 14일의 MODIS AOD 자료를 그림 7에 나타냈다. 7월 14일의 MODIS 영상을 선택한 이유는 서울에서  $\text{PM}_{2.5}$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 최고 농도가 관측되었기 때문이다. 7월 8일의 MODIS 영상과 공기 역학적 해석 결과(그림 7)에 의하면 중국 북동쪽에 위치한 연무 층이 장거리 수송에 의하여 7월 11일 21:00(백령도)과 7월 12일 09:00(서울)

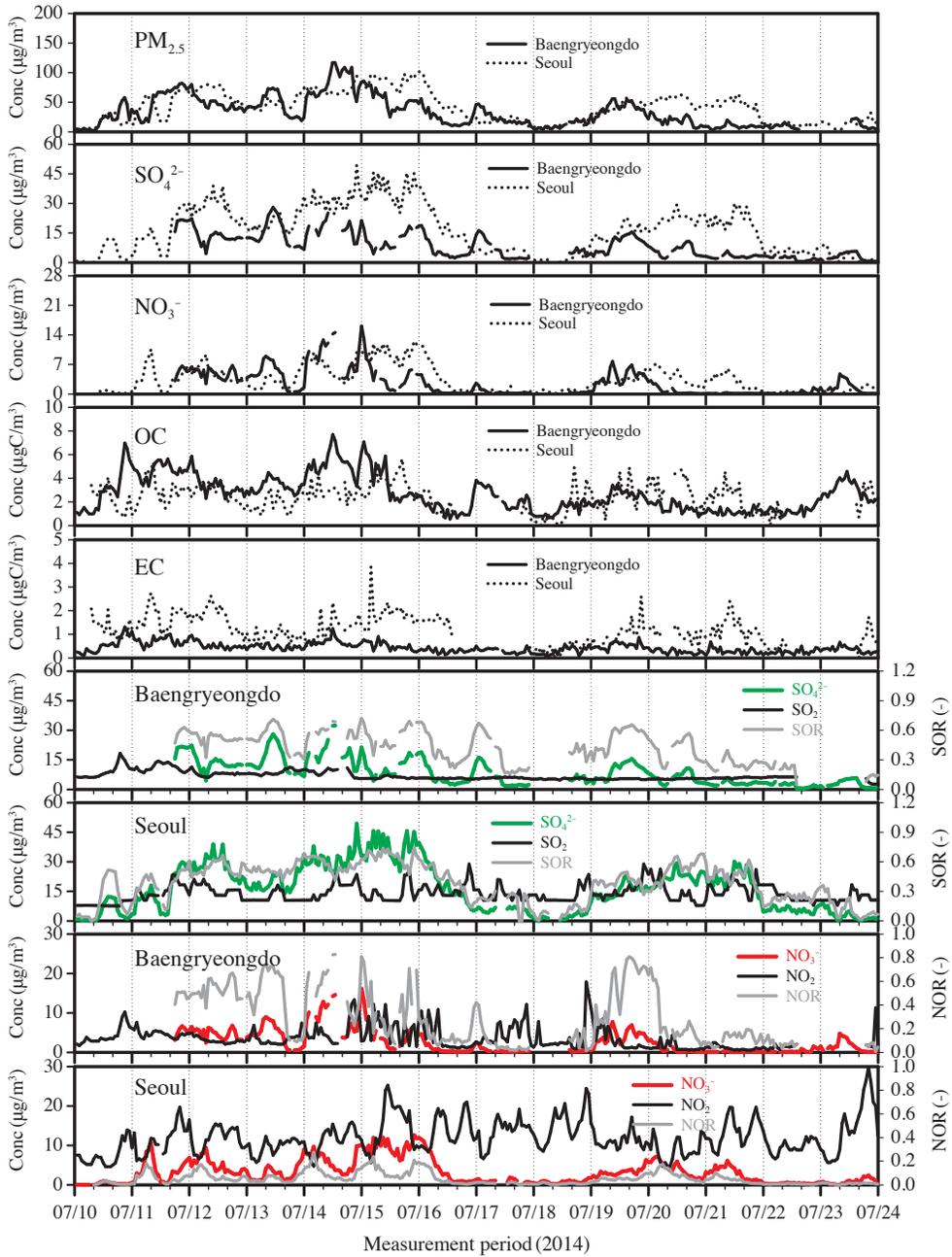


Fig. 5. Temporal variations of PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OC, EC, SO<sub>2</sub>, SOR, NO<sub>2</sub>, and NOR during summer for Baengryeongdo and Seoul sites.

에 도달함으로써 두 지역의 PM<sub>2.5</sub>와 주요 화학적 성분들의 농도 증가에 상당히 영향을 미치고 있었다. 7월 11일 21:00에 백령도에서 측정된 PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,

OC 및 EC 농도는 각각 82.0, 21.7, 6.7, 4.5, 0.54 µg/m<sup>3</sup>이었다. 7월 12일 09:00에 서울에서 측정된 이들의 농도는 각각 77.0, 38.9, 6.0, 3.7, 2.2 µg/m<sup>3</sup>이었다. 또한 7

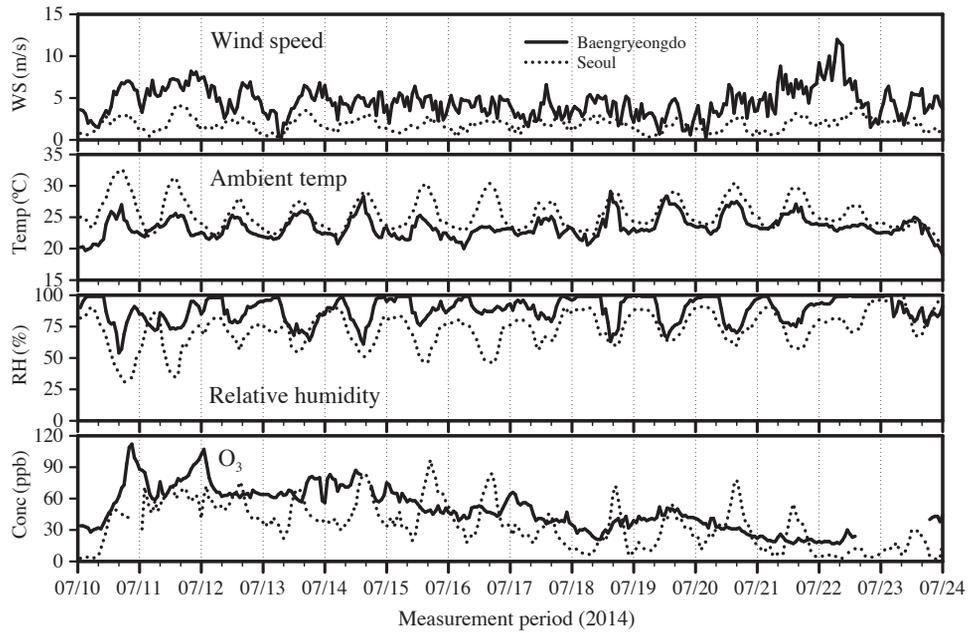


Fig. 6. Temporal variations of wind speed, ambient temperature, relative humidity, and O<sub>3</sub> during summer for Baengryeongdo and Seoul sites.

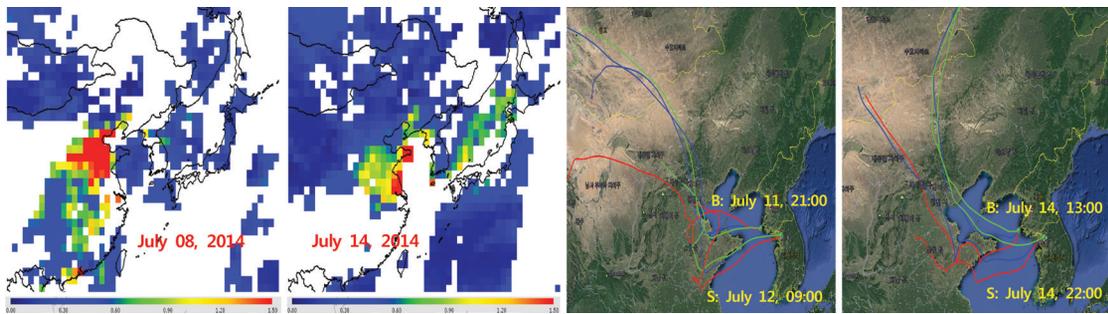


Fig. 7. MODIS AOD images (July 08 and 14, 2014) and transport pathways of air masses reaching the Baengryeongdo and Seoul sites (July 11, 12, and 14, 2014). Red, blue, and green lines on air mass trajectories indicate heights of 500, 1000, and 1500 m above ground level, respectively.

7월 14일의 MODIS 영상을 보면 중국의 북동쪽 연무 발생 지역으로부터 오염물질들이 백령도와 서울에 도달하여 백령도(7월 14일 13:00)와 서울(7월 14일 22:00)의 PM<sub>2.5</sub>와 2차 화학적 성분들의 농도 증가에 영향을 주었을 것이다(그림 7). 7월 14일 13:00에 백령도에서 측정된 PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OC 및 EC 농도는 각각 117.0, 32.4, 14.6, 7.2, 0.9 μg/m<sup>3</sup>이었다. 7월 14일 22:00에 서울에서 측정된 이들의 농도는 각각 95.0,

49.3, 9.8, 3.0, 1.5 μg/m<sup>3</sup>이었다. 백령도와 서울의 대기 질에 미치는 중국의 연무 발생 지역으로부터 오염물질들의 장거리 수송의 영향은 7월 11일 21:00(백령도), 7월 12일 09:00(서울), 7월 14일 13:00(백령도) 및 7월 14일 22:00(서울)에 도착하는 기단의 이동 경로에 의해 뚜렷하게 입증되었다. 결론적으로 7월 10일~16일 사이의 백령도와 서울의 PM<sub>2.5</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 및 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도의 시간별 추이(그림 5), MODIS AOD 영상 및 공기 역궤

적 해석 결과(그림 7)에 의하면 중국 북동쪽에서 발생한 연무가 장거리 수송에 의해 백령도에 도달된 후 다시 수도권에 유입되면서 서울 지역의 PM<sub>2.5</sub>에 상당한 영향을 주었을 것이다. 백령도와 서울 사이의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 EC 농도의 뚜렷한 차이는 서울에서 국지적으로 배출된 1차 입자상 오염물질과 SO<sub>2</sub>의 산화 과정(광화학 및/또는 불균일 과정)을 통해 생성된 2차 이온성분의 양의 증가에 기인되었다고 볼 수 있을 것이다. 이 기간(7월 10일~16일)중 백령도에서 측정된 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OM 및 EC 농도는 PM<sub>2.5</sub>의 27.1(7.6~42.9), 9.0(2.2~19.2), 12.7(7.9~32.9), 1.0(0.4~2.1)%를 차지하였으며, 2차 이온성분들의 전체 농도는 PM<sub>2.5</sub>의 48.2%(18.2~67.3)를 차지하였다. 반면 서울에서 이들 성분들의 농도는 PM<sub>2.5</sub>의 40.2(15.6~53.4), 8.0(1.7~18.6), 7.2(2.7~24.8), 2.5(0.6~7.4)%를 차지하였다. 그리고 PM<sub>2.5</sub>의 59.7%(20.6~80.1)가 2차 이온성분들의 전체 농도에 해당하였으며 백령도보다는 11.5% 높게 조사되었다. 두 지점에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 서울에서 높게 나타났으며 특히 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도와 분율에서 큰 차이를 보여주었다.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 기온이 낮은 겨울에는 NO<sub>2</sub>의 반응으로 생성된 HNO<sub>3</sub>(g)가 대부분 입자상으로 존재하지만, 기온이 높은 여름에는 대부분 기체상으로 존재하므로 겨울에 높고 여름에 낮은 농도를 나타낸다(Park *et al.*, 2005). 반대로 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 거동은 여름에 높고 겨울에 낮는데 이것은 대기 중에서 SO<sub>2</sub>에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>로의 변환이 SO<sub>2</sub>의 산화속도에 의해 직접적으로 영향을 받기 때문

이다(Park *et al.*, 2006). 따라서 서울에서 여름에 측정된 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 겨울보다 매우 낮았으며 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 겨울보다 매우 높았다(표 1). 또한 그림 5의 백령도와 서울의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도 추이를 보면 휘발성이 강한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 열역학적 성질을 고려하더라도 백령도가 서울의 풍상(up-wind) 방향에 있다는 점을 고려하면, 여름철 서울의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 장거리 수송에 의한 영향뿐만 아니라 국지적으로 배출된 질소산화물에 의해서도 생성되었을 것이다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 시간별 농도 변화(그림 5)를 보면 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 보통 저녁에서 아침 시간까지 증가하고 낮 시간에 감소하는 경향을 보였다. 이유는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 아침과 저녁에 대부분 입자상으로 존재하는 반면에 낮에는 질산가스로서 기체상에 존재하기 때문이다(Park *et al.*, 2005). 그러나 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 달리 오후에 증가하는 양상을 보였으며 7월 11일~16일과 7월 19일~22일에는 뚜렷한 시간별 농도 변동 특성을 보이지 않으면서 장기간 동안 증가 및 감소를 반복하면서 고농도를 유지하였다. 대기 중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 생성 과정에 대해서는 앞 3.2절에서 자세하게 언급하였기 때문에 3.3절의 여름철의 생성 과정 조사에서는 생략한다.

겨울과 비슷하게 두 지역의 여름철 OC 및 EC 입자의 기원을 조사하기 위하여 OC와 EC 사이의 상관 해석 결과를 그림 8에 나타내었다. 그림 8에서 보는 바와 같이 두 지역의 탄소 입자의 화학적 특성은 상당히 다른 것으로 조사되었다. 백령도의 경우는 OC와 EC 사이의 기울기와 R<sup>2</sup>는 5.87과 0.69인 반면, 서울에서는 각각 1.22, 0.37이었다. 백령도의 경우 여름철이라도

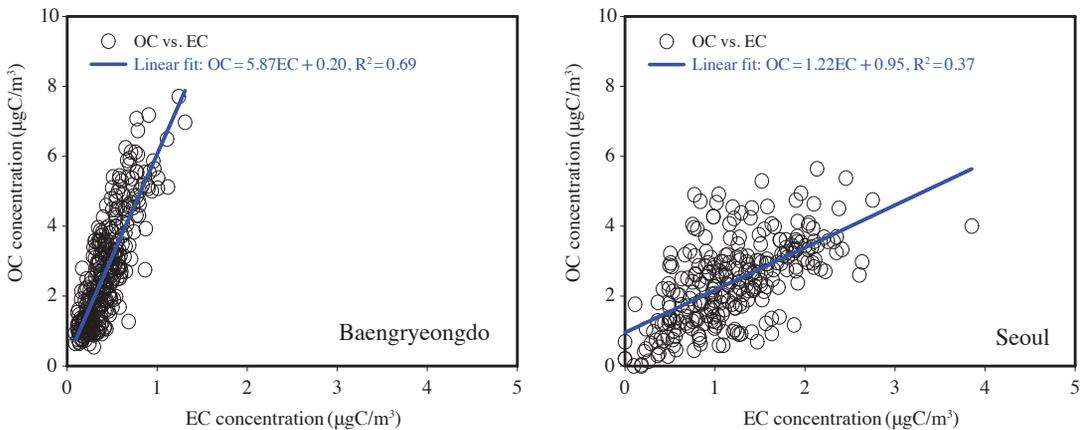


Fig. 8. Relationships between OC and EC during summer

OC와 EC 사이의  $R^2$ 가 높다는 의미는 측정된 OC와 EC가 비슷한 오염원에 의해 배출되어 백령도로 유입된 것으로 판단할 수 있으며, 높은 OC/EC 비율기는 아마도 자동차 배기가스에 의한 영향뿐만 아니라 다른 오염원(예를 들어, 산불)이 백령도의 OC 농도를 증가시켰을 것이다. OC의 다른 오염원 추정을 위한 OC와  $Cl^-$ 과  $K^+$  사이의 상관성 분석은 충분하지 못한 두 이온성분의 자료(검출한계 자료 다수) 때문에 수행하지 않았다. 그러나 서울에서 조사된 OC와 EC 사이의 낮은  $R^2$  값은 OC의 경우 EC의 배출원 외에도 다른 생성 과정이 OC의 농도 증가(2차 OC 생성)에 기여했을 것으로 추정한다.

서울의 여름철(7월 11~16일)  $SO_4^{2-}$ 와  $NO_3^-$ 의 생성 과정을 분석하기 위해 그림 5에  $SO_2$ 와  $NO_2$ 의 시간별 농도 추이와 그림 6에 기상 변수들과  $O_3$ 의 거동 추이를 보여주었다. 서울의 풍속, 기온 및 상대습도는 각각 1.8 (0.3~4.1) m/s, 25 (22~31)°C, 69 (35~90)%이었으며  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$ , SOR, NOR는 각각 15 (10~26)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 48 (19~101)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 51 (18~97) ppb, 0.53 (0.11~0.74), 0.08 (0.01~0.27)이었다. 서울에서  $SO_2$ 와  $NO_2$ 의 농도는 백령도보다 훨씬 높았다. 백령도에서 풍속, 기온 및 상대습도는 각각 4.7 (0.1~8.2) m/s, 23 (21~28)°C, 87 (61~99)%이었으며  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$ , SOR, NOR는 각각 8 (5~12)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 5 (2~13)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 66 (39~107) ppb, 0.54 (0.31~0.72), 0.46 (0.07~0.83)이었다. 서울에서  $SO_2$ 와  $NO_2$ 의 농도는 백령도보다 약 2배와 10배 높았지만  $NO_3^-$ 의 농도는 큰 차이가 없었다. 백령도와 서울 사이의 NOR의 차이는 장거리 수송에 의한 영향과 전구물질인  $NO_2$ 의 농도 차이에서 나타난 것으로 보인다. 백령도의 경우는 대부분의  $NO_3^-$ 가 외부로부터 유입된 반면, 서울에서는 장거리 수송뿐만 아니라 국지적인  $NO_2$ 의 산화과정에 의해서도 생성되었다. 이와 같은 이유 때문에 백령도에서 측정된 NOR은 높게 유지되었으며, 서울에서는 높은 기온과 높은  $NO_2$ 의 농도로 NOR이 낮게 측정되었다.  $O_3$  농도는 백령도에서 서울보다 높게 조사되었는데, 이것은 아마도 중국에서 배출된  $O_3$ 의 전구물질들과 생성된  $O_3$ 의 백령도로의 장거리 이동과 낮은  $NO_2$ 의 농도 때문으로 생각된다. 서울에서 관측된  $SO_4^{2-}$ 의 고농도와 장시간의 고농도 현상의 유지는 다음과 같이 설명할 수 있을 것이다; ① 중국으로부터 장거리 수송에 의해 유입된  $SO_4^{2-}$ (장거

리 수송의 영향), ② 오후 시간에 높은 기온, 높은 상대습도 및 강한 태양 복사와 같은 기상 조건들과 높은  $O_3$  농도에서  $SO_2$ 의 향상된 광화학 산화 과정에 의한  $SO_4^{2-}$  생성(국지적 영향) (Meng *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2013), ③ 저녁-아침 시간의 낮은 풍속, 높은 상대습도, 주변에 존재하는 수많은 에어로졸 입자들이 결합하여  $SO_2$ 의 불균일 반응 과정을 통해 생성된  $SO_4^{2-}$ (국지적 영향)에 의한 것이다 (Cheng *et al.*, 2016, 2015; Tan *et al.*, 2016b; Wang *et al.*, 2016, 2015). 이와 같이 여름철의 날씨가 덥고 습한 대기 조건에서  $SO_4^{2-}$ 의 생성은 촉진되어 높은 SOR (0.53)을 나타낸 것으로 판단된다. 그리고 여름에 측정된 서울의  $NO_3^-$ 는 다음의 세 가지 과정에 의해 영향을 받았을 것이다; ① 중국으로부터 장거리 수송에 의한 영향. ② 주간에는  $NO_2$ 와 OH·의 광화학 산화 과정을 통한 생성. ③ 야간에는 높은 상대습도로 인한 수분과의 불균일 반응 과정을 통한 생성.

#### 4. 요약 및 결론

본 연구에서는 환경부의 백령도와 서울 대기오염집중측정소에서 겨울(2013년 12월 1일~31일)과 여름(2014년 7월 10일~23일)에 측정된 준 실시간  $PM_{2.5}$ 와 주요 화학적 성분들의 농도 자료를 활용하여 2차 이온성분의 생성 과정과 장거리 수송에 의한 영향을 조사하였다. 두 지점에서 측정된 2차 이온성분들의 생성 과정과 장거리 수송의 영향을 분석하기 위하여 기체상 기준물질( $CO$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$  및  $O_3$ ), 기상자료(풍향, 온도 및 상대습도), MODIS AOD 위성자료, 공기 역학적 분석 결과 등을 활용하였다.

백령도와 서울의 겨울과 여름의  $PM_{2.5}$ 의 화학적 특성의 차이를 정리하면 다음과 같다. 겨울에는 서울의  $PM_{2.5}$ 와 각 화학적 성분들의 농도가 백령도보다 높았다. 백령도에서  $PM_{2.5}$ 에 대한 OM(organic mass)의 비율이 서울보다 약 1.7배 높았지만,  $NO_3^-$ 의 비율은 서울에서 약 2배 높았으며 농도로는 약 2.7배 높았다. 백령도와 서울의 2차 이온성분들의 전체 농도는 평균적으로  $PM_{2.5}$ 의 29.1과 40.1%를 차지하였으며 도시 지역인 서울에서 약 1.4배 높았다. 그러나 여름에는, 겨울과 다르게  $SO_4^{2-}$ 를 제외한 다른 화학적 성분들의 농도는 백령

도와 서울에서 큰 차이를 보이지 않았다. 백령도와 서울의 2차 이온성분들의 전체 농도는 평균적으로 PM<sub>2.5</sub>의 43.9와 53.0%로 서울에서 약 10% 높았으며, 겨울에 조사된 분율보다 높았다. 여름에 백령도와 서울의 PM<sub>2.5</sub> 화학적 특성의 두드러진 차이는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에서 기인하였으며 서울의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 평균 및 최고 농도는 백령도와 비교해 약 1.9배와 1.5배 이르렀으며 분율도 약 10% 높았다.

서울에서 겨울철에 발생한 연무 현상은 탄소성분과 2차 이온성분들의 농도 증가에 기인하였다. 그러나 12월 10일 이전의 연무 현상은 주로 중국으로부터의 장거리 이동에 의해 기인된 반면에, 12월 16일 이후에는 국지적 생성에 의해 PM<sub>2.5</sub>의 고농도 현상이 발생하였다. 여름철에 발생한 연무 현상은 중국으로부터의 장거리 이동과 국지적 생성에 의해 복합적으로 나타났다. 즉, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 고농도 현상과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 생성은 중국으로부터 장거리 수송에 의해 유입된 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 영향, 낮 시간에 국지적으로 SO<sub>2</sub>와 NO<sub>2</sub>의 강한 광화학산화 과정 및 저녁-아침 시간에 국지적으로 수증액 및/또는 에어로졸 입자 표면에서의 불균일 산화 과정이 복합적으로 작용하여 나타난 결과이다.

## 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

- Cheng, Y., Engling, G., He, K.-B., Duan, F.-K., Du, Z.-Y., Ma, Y.-L., Liang, L.-L., Lu, Z.-F., Liu, J.-M., Zheng, M., Weber, R.J. (2014) The characteristics of Beijing aerosol during two distinct episodes: Impacts of biomass burning and fireworks, *Environmental Pollution* 185, 149-157.
- Cheng, Y., He, K.B., Du, Z.Y., Zheng, M., Duan, F.K., Ma, Y.L. (2015) Humidity plays an important role in the PM<sub>2.5</sub> pollution in Beijing, *Environmental Pollution*, 197, 68-75.
- 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.
- Elser, M., Huang, R.J., Wolf, R., Slowik, J.G., Wang, Q.Y., Canonaco, F., Li, G.H., Bozzetti, C., Daellenbach, K.R., Huang, Y., Zhang, R.J., Li, Z.Q., Cao, J.J., Baltensperger, U., El-Haddad, I., Prevot, A.S.H. (2016) New insights into PM<sub>2.5</sub> chemical composition and sources in two major cities in China during extreme haze events using aerosol mass spectrometry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 3207-3225.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr., J.N. (2000) *Chemistry of the Upper and Lower atmosphere*, Academic Press, San Diego, CA.
- George, C., Ammann, M., D'Anna, B., Donaldson, D.J., Nizkorodov, S.A. (2015) Heterogeneous photochemistry in the atmosphere, *Chemical Review*, 115, 4218-4258.
- Gupta, A., Kumar, R., Kumar, K.M., Srivastava, S.S. (2003) Measurement of NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> and related particulate matter at a rural site in Rampur, India, *Atmospheric Environment*, 37, 4837-4846.
- 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.
- Hays, M.D., Fine, P.M., Geron, C.D., Kleeman, M.J., Gullett, B.K. (2005) Open burning of agricultural biomass: physical and chemical properties of particle-phase emissions, *Atmospheric Environment*, 39(36), 6747-6764.
- Huang, R.J., Zhang, Y.L., Bozzetti, C., Ho, K.F., Cao, J.J., Han, Y.M., Daellenbach, K.R., Slowik, J.G., Platt, S.M., Canonaco, F., Zotter, P., Wolf, R., Pieber, S.M., Bruns, E.A., Crippa, M., Ciarelli, G., Piazza-

- lunga, A., Schwikowski, M., Abbaszade, G., Schnelle-Kreis, J., Zimmermann, R., An, Z.S., Szidat, S., Baltensperger, U., El Haddad, I., Prevot, A.S.H. (2014) High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China, *Nature*, 514, 218-222.
- Jeon, H., Park, J., Kim, H.J., Sung, M., Choi, J.S., Hong, Y., Hong, G. (2015) The Characteristics of PM<sub>2.5</sub> 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)
- Khoder, M.J. (2002) Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area, *Chemosphere*, 49, 675-684.
- 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.
- Lim, Y.B., Tan, Y., Perri, M.J., Seitzinger, S.P., Turpin, B.J. (2010) Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 10521-10539.
- Liu, X.G., Sun, K., Qu, Y., Hu, M., Sun, Y.L., Zhang, F., Zhang, Y.H. (2015) secondary formation of sulfate and nitrate during a haze episode in megacity Beijing, China, *Aerosol and Air Quality Research*, 15, 2246-2257.
- 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<sub>2.5</sub> increase during winter haze episodes in Beijing, *Science of the Total Environment*, 599-600, 246-253.
- Meng, C.C., Wang, L.T., Zhang, F.F., Wei, Z., Ma, S.M., Ma, X., Yang, J. (2015) Characteristics of concentrations and water-soluble inorganic ions in PM<sub>2.5</sub> in Handan City, Hebei province, China, *Atmospheric Research*, 171, 133-146.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2013) 2013 annual report of intensive air quality monitoring station, NIER-GP2013-100.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2016) 2015 annual report of intensive air quality monitoring station, NIER-GP2016-160.
- National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) (1996) Method 5040 Issue 1: Elemental Carbon (Diesel Exhaust), NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed., Cincinnati, OH.
- Pan, Y.P., Wang, Y.S., Zhang, J.K., Liu, Z.R., Wang, L.L., Tian, S.L., Tang, G.Q., Gao, W.K., 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., Ondov, J.M., Harrison, D., Nair, N.P. (2005) 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. (2006) Characteristics of PM<sub>2.5</sub> episodes revealed by semi-continuous measurements at the Baltimore Supersite at Ponca St., *Aerosol Science and Technology*, 40, 845-860.
- Park, S.S., Jung, S.A., Gong, B.J., Cho, S.Y., Lee, S.J. (2013a) Characteristics of PM<sub>2.5</sub> 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.S., Sim, S.Y., Bae, M.S., Schauer, J.J. (2013c) Size distribution of water-soluble components in particulate matter emitted from biomass burning, *Atmospheric Environment*, 73, 62-72.
- 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 PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> at two coastal sites during spring in Korea, *Atmospheric Pollution Research*, 7(2), 370-383.
- Quan, J.N., Liu, Q., Li, X., Gao, Y., Jia, X.C., Sheng, J.J., Liu, Y.G. (2015) Effect of heterogeneous aqueous reactions on the secondary formation of inorganic aerosols during haze events, *Atmospheric Environment*, 122, 306-312.

- 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>.
- Saxena, M., Sharma, A., Sen, A., Saxena, P., Saraswati, Mandal, T.K., Sharma, S.K., Sharma, C. (2017) Water soluble inorganic species of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> 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, M., Kishore, S., Tripathi, S.N., Behera, S.N. (2007) Role of atmospheric ammonia in the formation of inorganic secondary particulate matter: A study at Kanpur, India, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 58, 1-17.
- Smith, N., Plane, J.M.C., Nien, C., Solomon, P.A. (1995) Nighttime radical chemistry in the San Joaquin Valley, *Atmospheric Environment*, 29, 2887-2897.
- Sun, Y., Zhuang, G., Tang, A., Wang, Y., An, Z. (2006) Chemical characteristics of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in haze-fog episodes in Beijing, *Environmental Science and Technology* 40, 3148-3155.
- 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.
- Sun, Y.L., Wang, Z.F., Du, W., Zhang, Q., Wang, Q.Q., Fu, P.Q., Pan, X.L., Li, J., Jayne, J., Worsnop, D.R. (2015) Long-term real-time measurements of aerosol particle composition in Beijing, China: seasonal variations, meteorological effects, and source analysis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 10149-10165.
- Tan, J., Xiang, P., Zhou, X., Duan, J., Ma, Y., He, K., Cheng, Y., Yu, Z., Querol, X. (2016a) Chemical characterization of humic-like substances (HULIS) in PM<sub>2.5</sub> in Lanzhou, China, *Science of the Total Environment*, 573, 1481-1490.
- Tan, F., Tong, S.R., Jing, B., Hou, S.Q., Liu, Q.F., Li, K., Zhang, Y., Ge, M.F. (2016b) Heterogeneous reactions of NO<sub>2</sub> with CaCO<sub>3</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixtures at different relative humidities, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 8081-8093.
- Turpin, B.J., Lim, H.J. (2001) Species contributions to PM<sub>2.5</sub> mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass, *Aerosol Science and Technology*, 35, 602-610.
- 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, Q.Q., Sun, Y.L., Jiang, Q., Du, W., Sun, C.Z., Fu, P.Q., Wang, Z.F. (2015) Chemical composition of aerosol particles and light extinction apportionment before and during the heating season in Beijing, China, *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, 120(12), 708-722.
- 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 (48), 13630-13635.
- Yu, G.-H., Zhang, Y., Cho, S.-Y., Park, S. (2017) Influence of haze pollution on water-soluble chemical species in PM<sub>2.5</sub> and size-resolved particles at an urban site during fall, *Journal of Environmental Sciences*, 57, 370-382.
- Zhang, R.J., Jing, J.J., Tao, J., Hsu, S.-C., Wang, G., Cao, J., Lee, C.S.L., Zhu, L., Chen, Z., Zhao, Y., Shen, Z. (2013) Chemical characterization and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Beijing: seasonal perspective, *Atmospheric Chemistry Physics*, 13, 7053-7074.
- Zhang, Y., Huang, W., Cai, T.Q., Fang, D.Q., Wang, Y.Q., Song, Y., Hu, M., Zhang, Y.X. (2016) Concentrations and chemical compositions of fine particles (PM<sub>2.5</sub>) 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 Physics*, 15, 2969-2983.