

## 백령도 및 서울 대기오염집중측정소 에어로졸 질량 분석기 자료를 이용한 대기 중 에어로졸 화학적 특성 연구

### Chemical Characteristics of PM<sub>1</sub> using Aerosol Mass Spectrometer at Baengnyeong Island and Seoul Metropolitan Area

박태현 · 반지희 · 강석원 · 김영성 · 신혜정<sup>1)</sup> · 박종성<sup>1)</sup> · 박승명<sup>1)</sup> · 문광주<sup>1)</sup> · 임용재<sup>1)</sup>  
이민도<sup>1)</sup> · 이상보<sup>1)</sup> · 김정수<sup>1)</sup> · 김순태<sup>2)</sup> · 배창한<sup>2)</sup> · 이용환<sup>1)</sup> · 이태형\*

한국외국어대학교 환경학과, <sup>1)</sup>국립환경과학원 대기환경연구과,

<sup>2)</sup>아주대학교 환경안전공학과

(2018년 1월 2일 접수, 2018년 1월 30일 수정, 2018년 6월 12일 채택)

Taehyun Park, Jihee Ban, Seokwon Kang, Young Sung Ghim, Hye-Jung Shin<sup>1)</sup>,  
Jong Sung Park<sup>1)</sup>, Seung Myung Park<sup>1)</sup>, Kwang Joo Moon<sup>1)</sup>, Yong-Jae Lim<sup>1)</sup>,  
Min-Do Lee<sup>1)</sup>, Sang-Bo Lee<sup>1)</sup>, Jeongsoo Kim<sup>1)</sup>, Soon Tae Kim<sup>2)</sup>, Chang Han Bae<sup>2)</sup>,  
Yonghwan Lee<sup>1)</sup> and Taehyoung Lee\*

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

<sup>1)</sup>*Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research*

<sup>2)</sup>*Department of Environmental and Safety Engineering, AJOU University*

(Received 2 January 2018, revised 30 January 2018, accepted 12 June 2018)

#### Abstract

To improve understanding of the sources and chemical properties of particulate pollutants on the Korean Peninsula, An Aerodyne High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS) measured non-refractory fine particle (NR-PM<sub>1</sub>) from 2013 to 2015 at Baengnyeong Island and Seoul metropolitan area (SMA), Korea. The chemical composition of NR-PM<sub>1</sub> in Baengnyeong island was dominated by organics and sulfate in the range of 36~38% for 3 years, and the organics were the dominant species in the range of 44~55% of NR-PM<sub>1</sub> in Seoul metropolitan area. The sulfate was found to be more than 85% of the anthropogenic origin in the both areas of Baengnyeong and SMA. Ratio of gas to particle partition of sulfate and nitrate were observed in both areas as more than 0.6 and 0.8, respectively, representing potential for formation of additional particulate sulfate and nitrate. The high-resolution spectra of organic aerosol (OA) were separated by three factors which were Primary OA (POA), Semi-Volatility Oxygenated Organic Aerosol (SV-OOA), and Low-Volatility OOA (LV-OOA) using positive matrix factorization (PMF) analysis. The fraction of oxygenated OA (SOA,  $\cong$  OOA = SV-OOA + LV-OOA) was bigger than the fraction of POA in NR-PM<sub>1</sub>. The POA fraction of OA in Seoul is higher than it of

\*Corresponding author.

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

Baengnyeong Island, because Seoul has a relatively large number of primary pollutants, such as gasoline or diesel vehicle, factories, energy facilities. Potential source contribution function (PSCF) analysis revealed that transport from eastern China, an industrial area with high emissions, was associated with high particulate sulfate and organic concentrations at the Baengnyeong and SMA sites. PSCF also presents that the ship emissions on the Yellow Sea was associated with high particulate sulfate concentrations at the measurement sites.

**Key words :** HR-ToF-AMS, NR-PM<sub>1</sub>, PMF, PSCF, Aerosol

## 1. 서 론

동북아시아는 지난 20년간 급격한 경제성장과 함께 심각한 대기오염을 초래하였다. 대기오염은 바람으로 인한 장거리 이동을 통해 확산이 쉽고 통제가 어려운 특성이 있으며, 그로 인해 국제적 환경 분쟁을 야기하기도 한다(Richter *et al.* 2005; Park and Lee 2002; Streets *et al.*, 2001). 또한, 직접적인 배출 및 광화학반응에 의해 생성되는 입자상 물질은 직간접적으로 인체에 악영향을 미치는 것으로 보고되었으며, 초미세먼지(Particulate Matter, PM<sub>2.5</sub>, 2.5 μm 이하의 입자상 물질)의 경우 호흡을 통해 폐 속 깊숙이 침투하여 폐의 기능을 저하시킨다(Baker and Foley, 2011). 그로 인해 여러 국가들은 미세먼지(PM<sub>10</sub>, 10 μm 이하의 입자상 물질)와 PM<sub>2.5</sub>의 관리를 위한 대기질 기준을 마련하고 있다(Mugica *et al.*, 2009; Oravisjärvi *et al.*, 2003). 미국 환경보호청(United States Environmental Protection Agency; US EPA)은 대기질 기준을 24시간 평균 35 μg/m<sup>3</sup>와 연평균 15 μg/m<sup>3</sup>으로 지정하여 관리하고 있다(Khan *et al.*, 2010). 또한, 세계보건기구(World Health Organization; WHO)는 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 24시간 평균(50 μg/m<sup>3</sup>, 25 μg/m<sup>3</sup>)과 연평균(20 μg/m<sup>3</sup>, 10 μg/m<sup>3</sup>)에 대해 기준을 제시하며 대기질 관리를 권장하고 있으며(Park *et al.*, 2017), 우리나라도 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>를 각각 연간평균치 50 μg/m<sup>3</sup>, 25 μg/m<sup>3</sup> 이하, 24시간 평균치 100 μg/m<sup>3</sup>, 50 μg/m<sup>3</sup> 이하로 하는 대기환경기준을 마련하고 있다. 이러한 입자상 물질 중 2차 입자상 물질은 30~60% 정도를 차지하고 있으며(Huang *et al.*, 2014), 2차 입자상 물질은 주로 가스상 전구물질들이 광화학반응 통해 생성되기 때문에 1차 입자상 물질보다 상대적으로 입자의 크기가 작다. 최근 많은 연구들은 입자의 크기를 더욱 세분화하여 1 μm 이하의 입자상 물질을 극초미세먼지(PM<sub>1</sub>)로 규정하고 있으며, 크기가 작

을수록 인체에 더욱 유해하다고 보고하였다(Zajusz-Zudek *et al.*, 2017; Sánchez-Soberón *et al.*, 2015; Chang *et al.*, 2007). 하지만 국내에서는 아직 PM<sub>1</sub>에 대한 연구가 많이 수행되지 않았고 대기환경기준도 마련되어 있지 않기 때문에 PM<sub>1</sub> 관리를 위한 기준이 필요한 실정이다.

본 연구는 2013년부터 2015년까지 High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS, Aerodyne research Inc., USA)를 활용하여 배경지역인 백령도와 도심지역인 서울 내 NR-PM<sub>1</sub>의 화학적 특성을 분석하고 두 권역의 NR-PM<sub>1</sub>에 대한 외부 유입 여부 및 기여되는 정도를 평가하였다.

## 2. 연구내용 및 방법

### 2.1 측정장소 및 측정기간

국내 배경지역인 백령도 소재의 백령도대기오염집중측정소(37.96°N, 124.63°E)와, 서울특별시 불광동에 위치한 수도권대기오염집중측정소(37.61°N, 126.933°E)에서 2013년부터 2015년 동안 HR-ToF-AMS로 측정된 자료를 활용하여 두 권역의 NR-PM<sub>1</sub>의 특성을 파악하였다(그림 1). 백령도는 우리나라 대기질의 대표적 국가 배경지역으로써, 인천항에서 북서쪽으로 약 178 km 떨어진 곳에 위치한 서해 최북단 섬이다. 지리적으로 국내 내륙과 떨어져 있는 백령도는 국내 내륙에서 발생된 대기오염의 직접적인 영향이 적기 때문에 백령도에서 측정된 자료들을 국가 배경농도로 활용할 수 있을 뿐만 아니라, 중국과 국내 내륙 사이에 위치(중국 산둥반도에서 동쪽으로 약 180 km)하여 국내 대기오염의 영향을 받지 않은 중국발 장거리 이동 대기오염을 직접적으로 관측할 수 있는 지리적 이점이 있다.

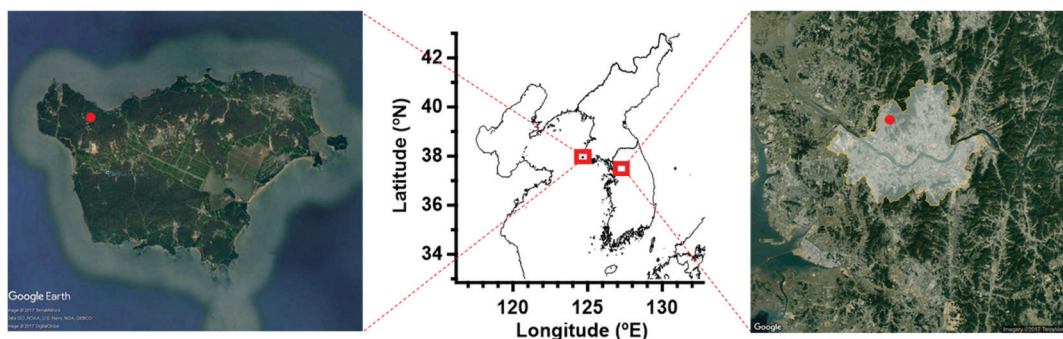


Fig. 1. The locations of NR-PM, sampling site (left = Baengnyeong Island, right = Seoul).

서울은 대한민국의 수도로써, 높은 인구밀도와 산업 시설로 인해 다양한 대기오염 배출원을 보유하고 있어서 대기 조성이 매우 복잡하다. 그로 인해 서울의 대기 질과 조성을 파악하기 위한 많은 연구들이 진행되었다 (Choi *et al.*, 2016; Oh *et al.*, 2015). 수도권대기오염집중측정소는 대기오염을 분석할 수 있는 최신기술이 적용된 다양한 기기들을 바탕으로 대도시의 복잡한 대기오염을 분석할 수 있는 장점이 있다.

## 2.2 측정 방법

### 2.2.1 비 내화성 초미세먼지(Non-refractory submicron particle; NR-PM<sub>1</sub>) 분석

백령도와 서울에 위치한 대기오염집중측정소의 High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS)를 활용하여 NR-PM<sub>1</sub>의 화학적 성분을 분석하였다. HR-ToF-AMS에 대한 자세한 설명은 많은 논문에서 서술되었으며 (Park *et al.*, 2017; Choi *et al.*, 2016a, b; Lee *et al.*, 2015; Canagaratna *et al.*, 2007; DeCarlo *et al.*, 2006; Drewnick *et al.*, 2006; Jimenez *et al.*, 2003; Jayne *et al.*, 2000), 본 연구에서는 2013년부터 2015년 동안 NR-PM<sub>1</sub> 크기의 미세입자를 5분 간격으로 V-mode를 사용하여 측정하였다.

HR-ToF-AMS의 자료 처리는 Igor (WaveMetrics Inc., USA) 기반으로 제작된 SeQUential Igor data RetRiEvaL (Squirrel)을 사용하여 Unit Mass Resolution (UMR) 자료를 생산하였으며, 생산된 UMR 자료를 Peak Integration by Key Analysis (PIKA)를 사용하여 고해상도 (High Resolution; HR) 자료를 취득하였다. 정

확한 자료의 생산을 위하여 UMR 자료를 처리하는 과정 중에 'm/z calibration'을 수행하여 HR-ToF-AMS 챔버 내에서 온도와 압력에 따라 달라질 수 있는 이온비행시간을 교정하였으며, 정확한 농도산출을 위해 Baseline 점검을 통하여 데이터의 정확한 계산범위를 선정하여 UMR 자료를 생산하였다. 이렇게 생산된 UMR 자료를 PIKA의 입력자료로 사용하여 정확한 HR 자료를 산출하기 위해, 분석된 스펙트럼을 정확하게 계산하기 위한 최적의 피크 모양과 폭을 재산정하고, 이렇게 만들어진 피크를 적용하여 최종적인 HR 자료를 생산하였다. 생산된 HR 자료를 NR-PM<sub>1</sub>의 질량 농도로 정확하게 계산하기 위해서는 여러 인자들을 고려해야 된다. 이를 위해 Ionization Efficiency (IE) calibration을 통해 각 기간별로 측정된 IE 값을 적용하고, 변동될 수 있는 장비의 상태를 보정하기 위하여 'air beam correction'을 수행하였다. 화학성분별 이온화효율 (Relative IE; RIE)은 선행연구에 의해 산출된 값 (organics = 1.4, sulfate = 1.2, nitrate = 1.1, ammonium = 4)을 사용하였다 (Alfarra *et al.*, 2004). 입자의 성분이나 pH에 따라 입자를 기화시키는 역할인 vaporizer (600°C)의 표면에서 입자의 튀김 현상이 발생되어 포집 효율이 일정하지 않다 (Matthew *et al.*, 2008; Huffman *et al.*, 2005). 입자의 성분에 따라 다른 포집 효율 (Collection Efficiency, CE)을 보정하기 위해 Composition-Dependent Collection Efficiency (CDCE) 보정방법을 실시간자료에 각각 적용하여 보정하였으며 (Middlebrook *et al.*, 2012), 2013년부터 2015년까지 3년간 백령도와 서울의 평균 포집 효율은 각각 0.54와 0.51으로 계산되었다.

2.2.2 NR-PM<sub>1</sub> 중 sulfate의 기원 분석

HR-ToF-AMS로 분석된 NR-PM<sub>1</sub> 중 sulfate를 발생원에 따라 인위적, 자연적, 해염 기원으로 분류하였다. 본 논문의 계산된 자연적 sulfate는 해양의 플랑크톤에서 배출된 dimethyl sulfide (DMS)에 기원하는 sulfate를 의미한다. 주로 해양에서 기원하는 DMS는 산화를 통해 methanesulfonic acid (MSA)를 생성한다(Zorn *et al.*, 2008; Phinney *et al.*, 2006). Ge *et al.* (2012)는 HR-ToF-AMS 자료에서 순수한 MSA를 산출하는 방법을 제시하였으며, 식(1)과 같다.

$$mMSA = (mCH_2SO_3^+ + mCH_3SO_2^+ + mCH_4SO_3^+) / 0.147 \quad (1)$$

Huang *et al.* (2016)은 Ge method로 산출된 MSA 농도와 필터 분석을 통해 측정된 MSA를 비교분석하였고, Ge method로 산출된 MSA 농도가 필터보다 3배 ( $R^2=0.90$ ) 정도 낮은 것으로 보고하였다. 본 논문에서는 Ge method로 산출된 MSA에 Huang *et al.* (2016)에서 실험으로 도출된 scale factor (=3)를 곱하여 MSA 농도를 산출하였다. Choi *et al.* (2017)은 2012년 인위적 오염원이 없는 태평양에서 측정된 HR-ToF-AMS의 자료를 식 1을 통해 MSA를 산출하였고, 인위적 오염원이 없는 태평양 지역의 MSA/sulfate 비(0.161, 0.126)를 보고하였다. 선행연구를 통해 보고된 MSA/sulfate 평균 비에 역수를 취하여 산출된 7.93 값을 MSA 농도에 곱하여 해양기원의 자연적 sulfate의 양을 산출하였다(식 2).

$$\text{자연적 Sulfate} = \frac{(mCH_2SO_2^+ + mCH_3SO_2^+ + mCH_4SO_3^+)}{0.147} \quad (Ge \text{ et al., 2012})$$

$$*3 \text{ (Huang et al., 2017)} *7.93 \text{ (Choi et al., 2017)} \quad (2)$$

Sea-salt (SS) sulfate는 해염에 기원하여 생성된 sulfate로, HR-ToF-AMS에서 측정된 chloride 농도에 sea water 중 sulfate/chloride의 구성비(=0.104)를 곱하여 산출하였다(Lee and Collett, 2002).

인위적 (Anthropogenic) sulfate는 화석연료의 사용 등 인간활동에 의해 발생된 sulfate를 의미하며 총 sulfate의 양 중 자연적 sulfate와 해염 기원의 sulfate를 제외한 양으로 산출하였다.

2.2.3 Potential Source Contribution Function (PSCF) 분석

대기오염물질 배출원과 오염물질의 이동경로를 파악하기 위해 미국해양대기관리처(National Oceanic and Atmospheric Administration; NOAA)의 HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) 모델을 사용하였다(Stein *et al.*, 2015). 바람의 역궤적 분석은 공간해상도  $1^\circ \times 1^\circ$  크기의 Global Data Assimilation System 1 (GDAS1) 기상자료를 사용하여 백령도(37.96°N, 124.63°E)와 서울(37.36°N, 126.56°E)의 500 m 고도를 기준점으로 하여, 분석일 기준 -3일 (-72시간) 동안 1시간 간격으로 계산하였다. 계산된 바람 역궤적 분석자료를 바탕으로 Potential Source Contribution Function (PSCF) 모델 분석을 수행하여 백령도와 서울의 NR-PM<sub>1</sub> 중 Organic Aerosol (OA), nitrate, sulfate 의 기여가 가능한 지역을 분석하였다. PSCF 모델은 수용점의 화학적 분석자료(e.g., OA, sulfate, nitrate 의 1시간 평균 질량 농도)와 바람 역궤적 자료를 결합하여 수용점에 대기질에 기여하는 배출원에 대한 위치와 지역적인 정보를 알려주는 혼합 모델로서, 대기오염물질의 발생원 추정 등에 많이 사용되고 있다(Lee *et al.*, 2015; Heo *et al.*, 2013). PSCF의 계산과정은 Ashbaugh *et al.* (1985)에 자세하게 설명되었다. 본 연구에서는 물질별(OA, sulfate, nitrate) 농도의 상위 75% 이상인 관측 농도를 기준으로 하여 바람이  $0.5^\circ \times 0.5^\circ$  크기로 구분된 격자로 지나는 빈도를 계산하였다. 바람이 각 격자를 지나는 빈도수 계산 시 역궤적의 공간 분포가 적을 경우 불확도가 증가하여 끌림현상(trailing effect)이 발생한다. 이러한 끌림현상의 최소화를 위해 경험가중치( $W(n_{ij})$ )를 적용하였다(Oh *et al.*, 2017).

2.2.4 바람의 이동경로에 따른 군집 분석

백령도를 기준으로 한 바람 역궤적 분석 자료를 바탕으로 한반도 인근을 여섯구역으로 나누는 군집분석을 수행하였다. 군집분석은 72시간 동안 동일한 구역을 지나는 비율이 50% 이상 경우를 기준으로, I. 국내 내륙지역(84°~163°), II. 서해상(163°~200°), III. 중국 강소성(상하이) 지역(202°~242°), IV. 중국 산둥성(칭다오) 지역(242°~292°), V. 중국 동북부와 몽골 고비 사막을 포함한 지역(292°~351°), VI. 북한지역(351°~

84°)으로 구분하였다.

### 3. 결과 및 토론

2013년부터 2015년 동안 백령도와 서울에서 측정된 NR-PM<sub>1</sub> 자료를 분석하여 백령도와 서울의 대기 중 NR-PM<sub>1</sub>의 화학적 질량 농도 및 조성과 특징을 분석하였다.

#### 3.1 백령도와 서울 NR-PM<sub>1</sub>의 화학적 성분 구성

2013년부터 2015년 동안 백령도와 서울의 NR-PM<sub>1</sub>

내 화학 성분 구성의 월별 질량 농도와 조성비를 그림 2에 나타냈다. 백령도의 월평균 NR-PM<sub>1</sub> 농도는 분석 자료 수 50% 이상을 기준으로 2014년 12월에 5.2 μg/m<sup>3</sup>로 가장 낮게 관측되었으며, 2013년 4월에 35.9 μg/m<sup>3</sup>로 가장 높게 관측되었다. 2013~2015년 3년 동안의 NR-PM<sub>1</sub> 연평균 농도는 각각 21.7 μg/m<sup>3</sup>, 10.1 μg/m<sup>3</sup>, 23.4 μg/m<sup>3</sup>로 관측되었다. 2013년과 2014년의 경우 가을철(9~11월)에 상대적으로 낮은 농도가 관측되었다. 백령도 NR-PM<sub>1</sub>의 화학적 조성비는 3년 모두 OA와 sulfate가 36~38%로 가장 지배적으로 분포하였으며, 온도가 높은 여름철보다 겨울철에 nitrate의 조성비가 상승하였다. 이는 열적으로 불안정한 nitrate가 온도가 높은 여름철에 쉽게 휘발되기 때문이라고 판단된다

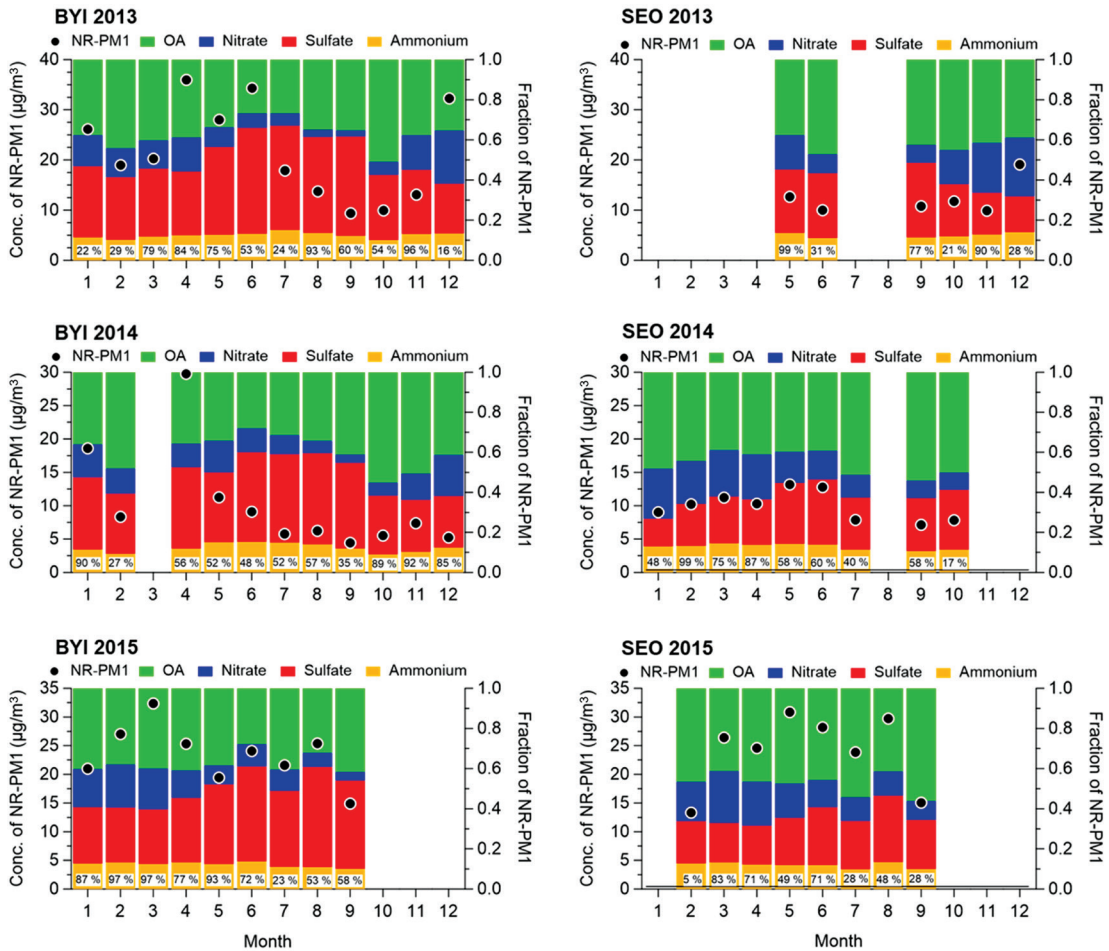


Fig. 2. The monthly mean concentrations and fraction of NR-PM<sub>1</sub> species (Organics, nitrate, sulfate, ammonium; BYI=Baengnyeong Island, SEO=Seoul).

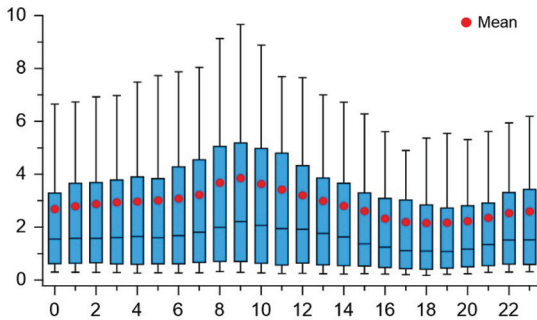


Fig. 3. Diurnal pattern of nitrate in the Seoul during 2013 to 2015.

(Wang *et al.*, 2016; Kubelová *et al.*, 2015).

2013년부터 2015년 동안 서울 NR-PM<sub>1</sub>의 월평균 농도는 7.1 µg/m<sup>3</sup> (2014년 9월)에서 30.8 µg/m<sup>3</sup> (2015년 5월) 사이로 관측되었으며(그림 2), 3년간의 연평균 농도는 각각 9.7 µg/m<sup>3</sup>, 9.9 µg/m<sup>3</sup>, 24.0 µg/m<sup>3</sup>로 관측되었다. 2014년도의 농도 분포는 7.1 µg/m<sup>3</sup>에서 15 µg/m<sup>3</sup> 미만으로 월별로 큰 차이가 없으며, 3년 중 가장 낮은 농도로 관측되었다. 2015년의 월평균 농도(자료취득율 50% 이상)는 23.8 µg/m<sup>3</sup>에서 30.8 µg/m<sup>3</sup> 사이로 다른 연도에 비하여 약 2배 이상 높게 관측되었다. 3년간 서울 NR-PM<sub>1</sub>의 화학적 조성은 OA (44~55%)가 지배적이었으며, sulfate (25~35%)와 nitrate (17~26%) 순으로 관측되었다. 서울 NR-PM<sub>1</sub>의 화학적 조성비는 백령도와는 다르게 nitrate의 비가 높게 관측되었는데, 이는 서울과 백령도의 배출원이 다르기 때문이다. 서울의 경우 높은 인구밀도와 이를 위한 교통량이 많기 때문에 내연기관의 연소에 의해 배출된 NO<sub>x</sub> (nitric oxide + nitrogen dioxide)가 낮시간에 광화학반응을 통하여 최종적으로 nitrate 생성량 증가에 영향을 주기 때문이다(Link *et al.*, 2017; Vellingiri *et al.*, 2015)(그림 3). 또한, 우리나라는 대기 중의 ammonia가 풍부하기 때문에(Ammonia-rich condition) (Lee and Park, 2002) NO<sub>x</sub>의 광화학 반응에 의해 생성된 nitric acid가 ammonia와 결합하여 ammonium nitrate를 생성하는 것에 제약이 없다.

### 3.2 백령도와 서울의 무기성 NR-PM<sub>1</sub> 분석

#### 3.2.1 NR-PM<sub>1</sub> 중 sulfate의 기원 분석

2013년부터 2015년 동안 백령도와 서울의 sulfate를

자연적, 인위적, 해염 기원인 세 종류로 분리하여 각 발생원이 sulfate에 기여하는 정도를 분석하였다(그림 4). 백령도와 서울 모두 인위적 기원이 약 85% 이상 차지하였으며, 해염기원의 경우 약 3% 미만으로 관측되었다. 해염기원의 경우 입자의 크기가 조대영역( $d > 1 \mu\text{m}$ )에 해당하는데(Simpson *et al.*, 2014), HR-ToF-AMS는 PM<sub>1</sub> 크기 이하의 비 내화성 입자(heater < 600°C)들만 분석하기 때문에 상대적으로 저평가 되었을 가능성이 있다. 자연기원의 sulfate는 2~24% 수준으로 관측되었으며 백령도와 서울은 큰 차이가 없다.

#### 3.2.2 잠재적 2차 무기성 NR-PM<sub>1</sub>의 생성 여부 평가

Sulfate와 nitrate는 주로 가스상 전구물질이 광화학 반응 또는 습식산화를 통하여 생성된다(Zheng *et al.*, 2015; Khoder, 2002). 그로 인해 가스상 전구물질의 양과 현재 대기 중의 무기성 미세입자의 농도를 계산을 통하여 잠재적으로 생성될 2차 무기성 미세입자의 양을 유추할 수 있으며, 계산식은 식(3)과 같다.

$$\text{Gas-particle partitioning} = \text{Gas}/(\text{Gas} + \text{Particle}) \quad (3)$$

잠재적 2차 무기성 미세입자의 생성도는 값이 1에 가까울수록 가스상 전구물질의 양이 풍족하여 잠재적으로 2차 무기성 미세입자가 생성될 여지가 크고, 값이 0에 가까울수록 위와 반대로 가스상 전구물질이 부족하여 2차 무기성 미세입자가 생성될 수 없음을 의미한다. 일반적으로 sulfur dioxide 또는 nitrogen dioxide의 농도를 사용하여 sulfate와 nitrate의 잠재적 생산도를 계산하지만(Lee, 2007), 본 논문에서는 자료의 한계로 인하여 nitrate의 경우 nitrogen dioxide의 측정값을 가지고 잠재적 2차 무기성 미세입자의 생성도 파악을 시도하였다.

백령도와 서울의 잠재적 2차 무기성 미세입자의 생성도는 전체적으로 sulfate는 0.6 이상, nitrate는 0.8 이상(백령도 2013년 3~5월 제외)으로 관측되었다(표 1). 이는 각 지역에서 2차 무기성 미세입자 생성에 필요한 가스상 전구물질인 sulfur dioxide (e.g. 화석연료의 사용 등)와 nitrogen dioxide (e.g. 자동차 배기가스 및 내연기관의 연소 등)의 배출원을 보유하고, 가스상 전구물질들을 대기 중으로 배출함을 의미한다. 이렇게 배출된 sulfur dioxide와 nitrogen dioxide는 습식산화 또는

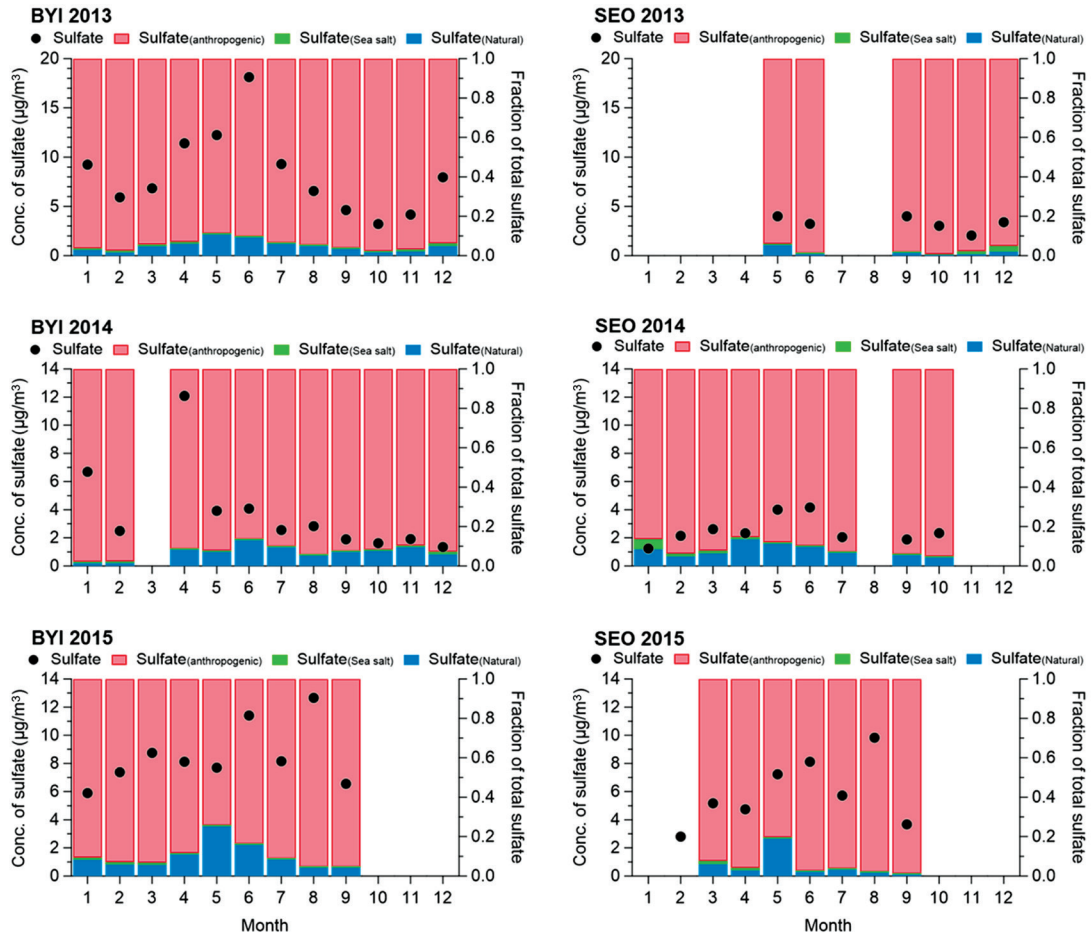


Fig. 4. The monthly mean concentrations of total sulfate and fraction of sulfate species (total sulfate = anthropogenic + natural + sea salt; BYI = Baengnyeong Island, SEO = Seoul).

광화학반응을 통하여 sulfuric acid와 nitric acid로 전환되고 ammonia와 반응하여 궁극적으로 ammonium sulfate와 ammonium nitrate를 생성하여 대기 중 미세입자의 농도를 상승시킨다(Wang *et al.*, 2016). 따라서 백령도와 서울의 NR-PM<sub>1</sub>의 농도는 잠재적으로 2차 무기성 미세입자의 생성을 통하여 더 높아질 수 있기 때문에 가스상 전구물질을 배출하는 배출원들의 관리가 필요함을 시사한다. 서울은 백령도보다 sulfate와 nitrate 모두 잠재적 2차 미세입자 생성도가 높게 산출되었는데, 이는 서울이 백령도보다 sulfur dioxide와 nitrogen dioxide를 생성하는 배출원(화석연료의 연소, 자동차 매연 등)이 많기 때문이다(Yu *et al.*, 2018; Park *et al.*,

2013).

### 3.3 백령도와 서울의 유기성 NR-PM<sub>1</sub> 분석

#### 3.3.1 OA의 특성 및 산화도

2013년부터 2015년까지 백령도와 서울의 NR-PM<sub>1</sub> 중 OA의 산화도를 improved-Ambient method를 사용하여 분석하였다(Canagaratna *et al.*, 2015). OA의 산화도 분석은 Organic Mass-to-Organic Carbon(OM : OC), Oxygen to Carbon(O : C), Hydrogen-to-Carbon(H : C)의 비를 가지고 OA의 발생원 및 생성 경로, 산화 정도, 화학적 특성을 유추할 수 있어서 많은 연구들에서 활

**Table 1. Gas to particle partition ratios of sulfate and nitrate.**

Month	2013				2014				2015			
	Sulfate		Nitrate		Sulfate		Nitrate		Sulfate		Nitrate	
	BYI <sup>a</sup>	SEO <sup>b</sup>	BYI	SEO	BYI	SEO	BYI	SEO	BYI	SEO	BYI	SEO
1	0.75		0.88		0.82	0.96	0.79	0.98	0.78		0.86	
2	0.70		0.82		0.86	0.93	0.80	0.98	0.71	0.89	0.81	0.98
3	0.76		0.35			0.90		0.97	0.64	0.85	0.78	0.94
4	0.67		0.23		0.55	0.91	0.77	0.98	0.63	0.80	0.86	0.94
5	0.68	0.84	0.41	0.98	0.78	0.87	0.88	0.97	0.62	0.73	0.89	0.95
6	0.59	0.81		0.99	0.69	0.81	0.83	0.97	0.54	0.68	0.82	0.95
7	0.78				0.80	0.90	0.90	0.99	0.45	0.77	0.83	0.96
8	0.84		0.87		0.78		0.91		0.48	0.70	0.85	0.95
9	0.95	0.74	0.95	0.98	0.81	0.89	0.97	0.99	0.53	0.86	0.93	0.98
10	0.38	0.85		0.98	0.85	0.86	0.97	0.99				
11	0.82	0.91	0.89	0.97	0.90		0.95					
12	0.82	0.91		0.96	0.94		0.97					
mean	0.73	0.84	0.51	0.98	0.81	0.90	0.90	0.98	0.62	0.77	0.85	0.95

<sup>a</sup>Baengnyeong Island, <sup>b</sup>Seoul

용되었다(Canagaratna *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2011; Ng *et al.*, 2010). 백령도와 서울의 OM:OC, H:C, O:C 비를 그림 5에 나타냈다. 백령도의 OM:OC와 O:C 비의 분포는 각각 1.95, 0.61 (2014년)에서 2.14, 0.75 (2013년) 수준으로 관측되었고, 서울의 경우 각각 1.85, 0.52 (2013년)에서 1.90, 0.56 (2015년) 수준으로 관측되었다. 백령도의 OA가 서울보다 상대적으로 더 산화된 것으로 관측되었는데, 백령도의 경우 자체적인 발생원이 서울에 비해 적기 때문에 OA의 자체적 발생보다 외부에서 유입되는 동안 산화되는 OA로 인하여 상대적으로 산화도가 높다(Choi *et al.*, 2016b; Park *et al.*, 2015). 서울의 경우 OA의 가스상 전구물질인 Volatile Organic Compounds (VOC<sub>s</sub>)의 배출원이 많기 때문에 광화학반응에 의해 자체적으로 생성된 OA의 양이 백령도보다 많아서 상대적으로 산화도가 낮은 것으로 관찰되었다(Lim *et al.*, 2018).

### 3.3.2 PMF analysis

2014년 백령도와 서울의 NR-PM<sub>1</sub> 중 OA를 PMF 분석을 통하여 Primary OA (POA)와 Secondary OA (SOA ≃ OOA)로 구분하였다. 2014년 백령도의 OA는 PMF 분석을 통하여 세 개의 요소인 POA, Semi-Volatility Oxygenated OA (SV-OOA), Low-Volatility OOA (LV-OOA)로 분류하였다(그림 6). POA는 발생원에서

직접적으로 배출된 OA를 의미하며, 직접 배출된 만큼 대기 중 노출시간이 SOA 성분보다 짧기 때문에 산화되지 않은 것이 특징이다(Canagaratna *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2011; Aiken *et al.*, 2008). 그로 인해 SV-OOA와 LV-OOA보다 OM:OC와 O:C 비가 상대적으로 낮다. POA는 일반적으로 화석연료의 연소에 의해 발생된 Hydrocarbon-like OA (HOA)와 취사활동에서 발생하는 Cooking OA (COA), 생체소각에 의해 발생하는 Biomass Burning OA (BBOA) 등으로 분류할 수 있지만, 본 논문에서는 POA를 세분화하지 않았다. POA의 주요 구성 성분은 C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub><sup>+</sup>, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub><sup>+</sup>로 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> (m/z 27), C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> (m/z 41), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> (m/z 43), C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> (m/z 55), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> (m/z 57), C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> (m/z 69), C<sub>5</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup> (m/z 71) 등이 관측되었다(Sun *et al.*, 2011). SV-OOA와 LV-OOA는 SOA와 연관되어 있으며, POA에 비하여 상대적으로 산화가 진행되어 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>1</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>2</sub>의 성분들이 관측되며 대표적으로 C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (m/z 43), CO<sub>2</sub><sup>+</sup> (m/z 44)가 있다. SV-OOA와 LV-OOA의 차이는 SV-OOA가 LV-OOA보다 덜 산화되어 상대적으로 OM:OC, O:C 비가 낮고 휘발성이 높다(Zhang *et al.*, 2011). 또한 m/z 44와 m/z 43의 비가 LV-OOA에 비해 낮은 것이 특징이다(Ng *et al.*, 2011). 2014년 백령도의 POA, SV-OOA, LV-OOA별 연평균 비율은 15%, 28%, 57%로 산출되었다(그림 6). OOA (SV-OOA + LV-OOA)의 비율이



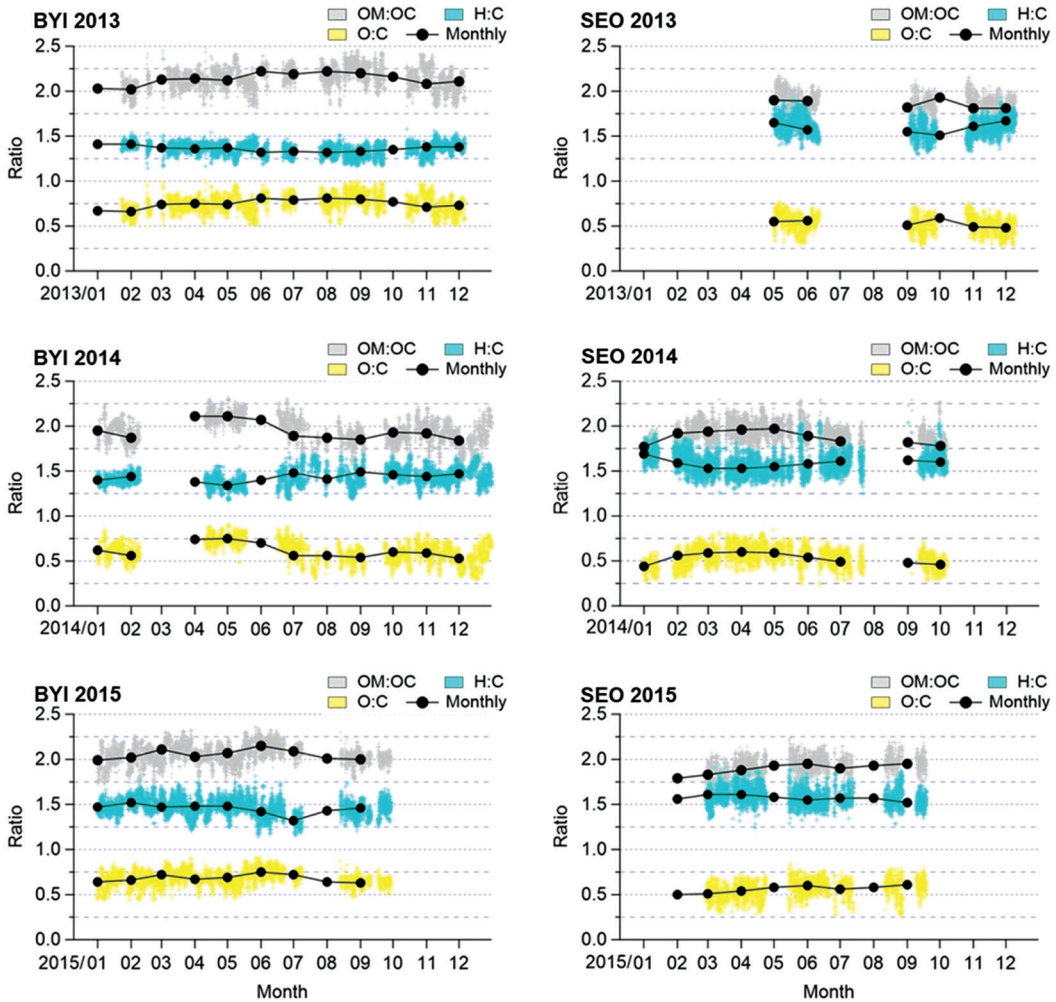


Fig. 5. The OM : OC, H : C, and O : C ratio of OA (monthly mean; BYI=Baengnyeong Island, SEO=Seoul).

85% 수준으로 높게 관측되었으며, 특히 LV-OOA가 지배적이었는데, 이는 백령도 자체적으로 발생된 POA보다 외부에서 유입되는 동안 산화된 OA의 영향이 큰 것으로 판단된다. 그림 7에 2014년 백령도 OA의 일변화패턴을 나타냈다. 직접 배출에 의해 발생하는 POA는 사람들이 활동을 시작하는 오전 8시부터 증가하였으며, 낮시간의 지속적인 광화학반응에 의한 산화를 통해 POA의 농도가 감소하며 LV-OOA가 증가하는 것을 관측할 수 있었다. 이는 Lee *et al.* (2015)이 보고한 2011년 5월부터 11월까지 7개월간의 백령도 OA의 일변화 패턴과 유사하다.

2014년 서울 OA의 계절별 PMF 분석을 수행하여 POA, SV-OOA, LV-OOA로 구분하였다(그림 8). 서울의 사계절의 POA는 23%(여름, 6~7월)~32%(봄, 3~5월) 수준으로 관측되었고, 연평균 약 28% 수준으로 백령도의 연평균 POA보다 약 13% 높게 관측되었는데, 이는 서울이 백령도보다 자체적으로 배출되는 OA의 양이 많기 때문이다(Choi *et al.*, 2016b; Park *et al.*, 2015). 서울의 여름철(6~7월) PMF 결과는 다른 계절에 비하여 낮은 POA(23%)의 비율과 높은 SV-OOA(35%) 비율이 관측되었으며, 이는 여름의 경우 다른 계절에 비해 일사량이 많기 때문에 상대적으로 산화가

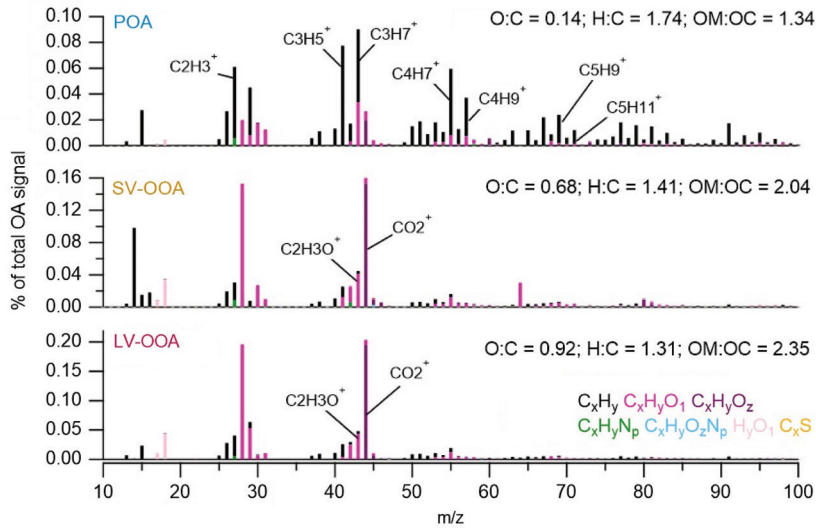


Fig. 6. The high-resolution mass spectra of three OA profiles determined on the basis of PMF analysis of the HR-ToF-AMS data in Baengnyeong Island, 2014.

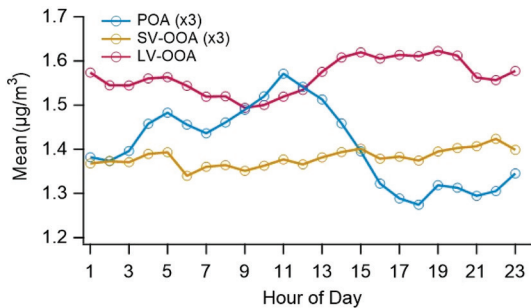


Fig. 7. Average diurnal trends of POA, SV-OOA, and LV-OOA in Baengnyeong Island, 2014.

활발히 진행되어 POA에서 SV-OOA로 빠르게 산화되었음을 시사한다.

### 3.4 장거리 이동 및 지역적 기여도

#### 3.4.1 장거리 이동에 의한 NR-PM<sub>1</sub> 지역적 기여도 분석

백령도와 서울 NR-PM<sub>1</sub>의 지역적 기여 정도를 파악하기 위하여 NOAA HYSPLIT을 이용하여 생산된 2015년 백령도와 2013년 서울의 바람 역궤적 자료를 바탕으로 하여 PSCF 분석을 통해 백령도 내 NR-PM<sub>1</sub>의 농도에 기여할 수 있는 국외 지역을 파악하였고, 서

울 내 NR-PM<sub>1</sub>의 농도에 영향을 주는 국내 기여지역을 파악하였다. 2013년 1년간 서울의 NR-PM<sub>1</sub> 중 OA, sulfate, nitrate의 PSCF의 결과와 국내 점오염원(VOC<sub>s</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>)을 그림 9에 나타냈다. 2013년 서울 OA, sulfate, nitrate의 PSCF 분석 결과, 전반적으로 서해안 지역에서 많은 기여를 하는 것으로 분석되었다. 서해안(태안, 보령 등) 일대에는 인근 산업단지 및 수도권에 에너지 공급을 위한 화력발전소가 밀집(영흥 6기, 당진 8기, 태안 8기, 보령 8기, 서천 2기)되어 있어서 기타 다른 지역에 비해 상대적으로 많은 양의 대기오염 물질이 배출된 것으로 판단한다. 서울의 sulfate의 경우 수도권 및 도심지역, 서해안 일대 및 서해상에서 많이 기여를 한 것으로 분석되었는데, 이는 서해상에서 조업하는 선박의 내연기관에서 발생된 sulfate가 서풍을 타고 서울로 유입된 것으로 판단된다(Wan *et al.*, 2016). Wan *et al.* (2016)은 대형 컨테이너 항구(부산, 중국 칭다오, 톈진, 상하이)에서 배출되는 nitrogen dioxide와 sulfur dioxide의 양이 전 세계 항구에서 배출되는 nitrogen dioxide와 sulfur dioxide 양의 20% 수준으로 보고 하였다. 또한 국내 해상에서 선박의 운행을 위해 소비되는 화석연료에 의하여 배출되는 PM<sub>2.5</sub>는 전체적으로 0.2~1 µg/m<sup>3</sup> 수준으로 기여하는 것으로 보고되었다(Wan *et al.*, 2016).

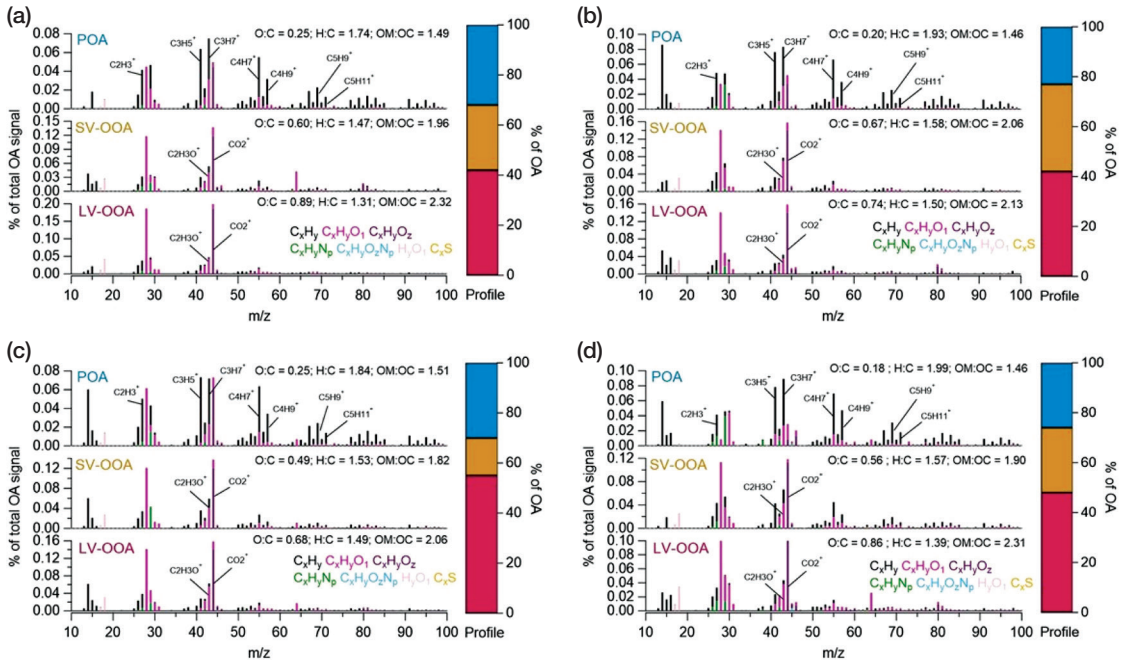


Fig. 8. The high-resolution mass spectra of three OA profiles determined on the basic of PMF analysis of the HR-ToF-AMS data in Seoul, 2014 (a = Mar ~ May, b = Jun ~ Jul, c = Sep ~ Oct, d = Jan ~ Feb).

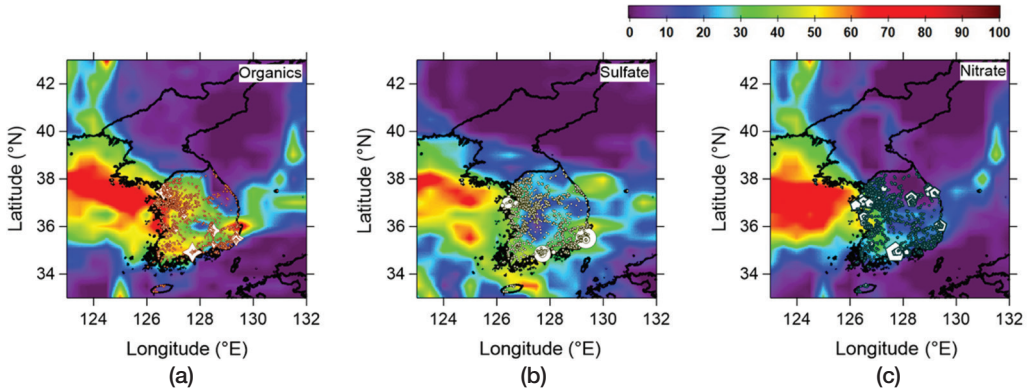


Fig. 9. Potential Source Contribution Function (PSCF) map indicating the conditional probability that an air parcel passing over a region arrived at Seoul with a high concentration (>75 percentile) of (a) OA (b) sulfate (c) nitrate measured during 2013.

그림 10은 2015년 백령도 NR-PM<sub>1</sub> 중 OA, sulfate, nitrate의 PSCF 결과와 함께 국외 점 오염원을 표시하였다. 백령도 OA, sulfate, nitrate 농도의 주요 기여 지역은 국내의 서해안 일대와 중국 동부 산둥성과 강소성 내륙지역에 위치한 공업지대, 그리고 중국 동부 해

안지대에 걸쳐(칭다오-상하이) 분포하고 있는 공업지대에서 배출된 오염물질들이 편서풍을 타고 장거리 이동을 통해 백령도에 기여한 것으로 관측되었다(Guo *et al.*, 2017). Lee *et al.*(2015)는 2011년 5월에서 11월 기간 중 백령도 NR-PM<sub>1</sub>의 PSCF 분석을 통하여 중국에

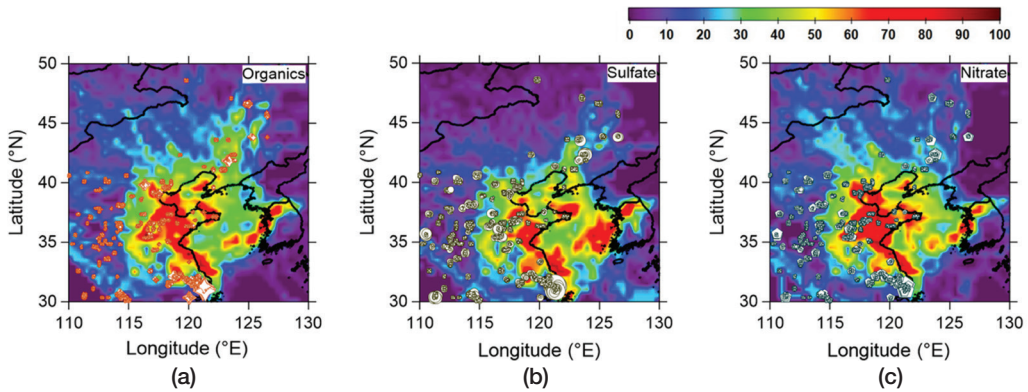


Fig. 10. Potential Source Contribution Function (PSCF) map indicating the conditional probability that an air parcel passing over a region arrived at Baengnyeong Island with a high concentration (>75 percentile) of (a) OA (b) sulfate (c) nitrate measured during 2015.

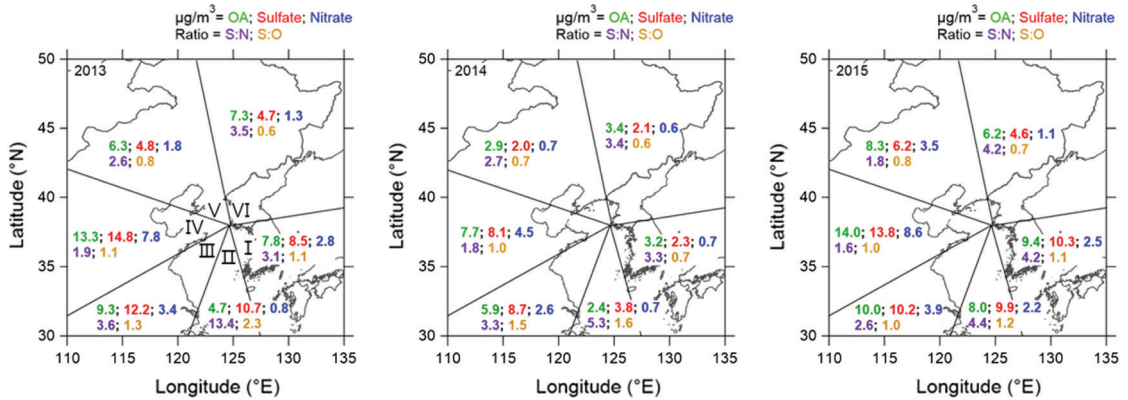


Fig. 11. Mean concentration of OA, sulfate and nitrate and ratio of sulfate to nitrate and sulfate to organics of 6 different regions clustered by the pathway of airmass.

서 배출된 OA와 sulfate가 장거리 이동에 의해 백령도로 유입되었다고 보고하였다. Park *et al.* (2017)은 중국에서 발생한 산불 또는 생체소각 사례에서 발생한 biomass burning-OA (BBOA)가 편서풍에 의해 백령도로 유입된 것을 관측하였다. 본 연구의 PSCF 결과와 국내의 배경지역인 백령도에서 진행된 많은 선행 연구들은 한반도는 중국의 풍하지역에 위치하고 있기 때문에 풍향(편서풍)에 따라서 중국에서 발생한 대기오염에 노출될 수 있음을 시사한다.

3.4.2 군집분석에 따른 화학 조성 특성

전체적인 NR-PM<sub>1</sub>의 화학성분의 농도는 IV 구역에

서 유입될 때 가장 높은 것으로 나타났다(그림 11). 이는 중국 산둥성 지역에 위치한 공장지대에서 사용하는 화석연료와, 주거지역에서 사용되는 난방 연료에 의한 것으로 판단된다(Guo *et al.*, 2017). 또한 IV 구역이 III 구역과 V 구역보다 지리적으로 백령도와 근접하고 있어서 장거리 이동 간 대기 중에서 공기 껍의 희석 가능성이 상대적으로 적기 때문에 다른 구역에 비하여 백령도에 많은 영향을 준 것으로 판단한다. Sulfate : OA (S : O)의 비는 V 구역과 VI 구역에서 다른 지역보다 낮게 관측되었다. V 구역은 몽골과 고비사막이 위치하고 있고, VI 구역은 북한지역으로 두 구역은 I, II, III, IV 구역에 비하여 상대적으로 화석연료의 사용이 적기

때문에 화석연료에 의해 배출되는 sulfate의 양보다 생체 소각이나 자연적으로 배출되는 OA의 양이 상대적으로 더 크기 때문이다. II 구역의 경우 sulfate : nitrate (S:N)의 비(4.4(2015년)~13.4(2013년))가 전 구역 중에서 가장 높게 관측되었다. II 구역은 해상 선박에서 배출되는 sulfate의 양은 많지만, nitrate를 생성에 관여하는 가스상 전구물질인 NO<sub>x</sub>의 배출원이 없기 때문에 nitrate의 농도가 낮다. 그로 인해 II 구역의 S:N 비가 다른 구역에 비해 높은 것을 설명한다.

#### 4. 요약 및 결론

2013년부터 2015년까지 3년간 백령도대기오염집중 측정소와 서울 불광동에 위치한 수도권대기오염집중 측정소에서 HR-ToF-AMS로 측정된 NR-PM<sub>1</sub>의 1시간 자료를 활용하여 두 권역 NR-PM<sub>1</sub>의 특성을 파악하였다. 3년간 백령도의 NR-PM<sub>1</sub>은 월평균 5.2~35.9 μg/m<sup>3</sup>로 다양하게 관측되었으며, 서울의 경우 7.1~30.8 μg/m<sup>3</sup>로 관측되었다. NR-PM<sub>1</sub>의 화학적 조성비는 백령도의 경우 OA와 sulfate가 36~38% 수준으로 분포하였고, 서울의 화학적 조성비율은 OA(44~55%), sulfate(25~35%), nitrate(17~26%) 순으로 분포하였다. 백령도는 장거리 이동물질의 영향과 백령도 내에서 화석연료 연소 시 발생하는 sulfate가 지배적이며, 서울은 도심에서 운행되는 차량으로부터 배출된 다량의 NO<sub>x</sub>가 광화학반응을 통해 자체적으로 생성된 nitrate가 지배적 분포를 나타냈다.

백령도와 서울의 무기성 NR-PM<sub>1</sub> 중 sulfate를 자연적, 인위적, 해양 기원으로 분리 분석한 결과 백령도와 서울 모두 인위적 기원이 85% 이상으로 관측되었고, 나머지 부분은 자연적 기원이 차지하였다. Sulfate와 nitrate의 잠재적 2차 무기성 미세입자의 생성도는 각각 0.62~0.81 (sulfate, 백령도), 0.77~0.90 (sulfate, 서울), 0.51~0.90 (nitrate, 백령도), 0.95~0.98 (nitrate, 서울)로 산출되었으며, 가스상 전구물질의 양이 풍족하여 잠재적으로 2차 무기성 미세입자가 추가 생성될 여지가 크므로 NR-PM<sub>1</sub> 농도 감소를 위해서는 가스상 전구물질의 배출 저감과 관리 방안이 필요하다.

3년간 백령도와 서울의 OM:OC는 각각 1.95~2.14, 1.85~1.90 수준으로 관측되었고, O:C는 각각 0.61~

0.75, 0.52~0.56로 관측되었다. 백령도의 OA가 서울의 OA에 비하여 더 산화되었는데, 백령도의 경우, 자체적인 배출원이 서울에 비해 적기 때문에 외부에서 산화되며 유입되는 OA의 영향이 크고, 서울의 경우 자체적으로 생성되는 OA 양이 상대적으로 높기 때문에 OA 산화도가 낮은 것이다. 또한 PMF 결과, 백령도 지역의 OA 중 OOA(SV-OOA+LV-OOA)의 비율이 85% 수준으로 관측되어 백령도 지역의 OA는 대부분 산화되었고, 서울의 경우 OOA(SV-OOA+LV-OOA) 비율이 약 75%, POA는 23% 수준으로 자체적으로 배출된 오염원이 백령도보다 우세하다는 것을 의미한다.

서울지역에 많은 영향을 주는 주요 국내 지역은 많은 석유산업단지 및 화력발전소가 집중된 서해안 일대에서 기여하고, 백령도의 경우 중국 산둥성 지역(공장지대-화석연료, 주거지역-난방연료)에서 기인한 NR-PM<sub>1</sub>(OA, sulfate, nitrate)이 편서풍에 의한 장거리 이동을 통해 유입됨을 확인하였다. 지리적으로 백령도와 가장 인접한 중국 산둥성 지역에서 배출된 대기오염물이 백령도까지의 유입거리가 짧고, 잦은 편서풍으로 인해 다른 지역보다 백령도에 많은 영향을 미친 것으로 판단된다.

본 연구에서는 배경지역인 백령도와 도심지역인 서울에서 2013년부터 2015년 기간 동안 HR-ToF-AMS로 측정된 NR-PM<sub>1</sub> 자료를 바탕으로 각 지역별 다양한 분석을 진행하였다. 국내 대기 중 PM<sub>1</sub>의 농도 저감을 위해서는 우리나라 서해안 일대와 국내로 유입되는 중국 발 장거리 이동 오염원 모두 관찰 및 관리 감독이 필요함을 제시한다. 그리고 본 논문의 다양한 분석결과는 국내 PM<sub>1</sub> 관리를 위한 정책자료 및 연구자료로 활용될 수 있다.

#### 감사의 글

이 논문은 2017년도 정부(과학기술정보통신부, 환경부, 보건복지부)의 재원으로 한국연구재단-미세먼지 국가전략프로젝트사업의 지원을 받아 수행하였습니다(2017M3D8A1092015). 국립환경과학원의 “권역별 배출원-기상-지형을 고려한 대기질 특성 심층 분석 연구”에서 제공된 자료를 사용하였으며, 추가적인 자료 분석은 한국연구재단의 지원으로 수행하였습니다(NRF-

2017K2A9A2A06016241). 본 연구를 위해 국립환경과학원 및 백령도대기오염집중측정소와 수도권대기오염집중측정소 연구자들의 수고에 깊은 감사 드립니다.

## References

- Aiken, A.C., Decarlo, P.F., Kroll, J.H., Worsnop, D.R., Huffman, J.A., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Mohr, C., Kimmel, J.R., Sueper, D. (2008) O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry, *Environmental Science & Technology*, 42(12), 4478-4485.
- Alfarra, M.R., Coe, H., Allan, J.D., Bower, K.N., Boudries, H., Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Garforth, A.A., Li, S.-M. (2004) Characterization of urban and rural organic particulate in the lower Fraser valley using two aerodyne aerosol mass spectrometers, *Atmospheric Environment*, 38(34), 5745-5758.
- Ashbaugh, L.L., Malm, W.C., Sadeh, W.Z. (1985) A residence time probability analysis of sulfur concentrations at Grand Canyon National Park, *Atmospheric Environment*, 19(8), 1263-1270.
- Baker, K.R., Foley, K.M. (2011) A nonlinear regression model estimating single source concentrations of primary and secondarily formed PM<sub>2.5</sub>, *Atmospheric Environment*, 45(22), 3758-3767.
- Canagaratna, M., Jayne, J., Jimenez, J., Allan, J., Alfarra, M., Zhang, Q., Onasch, T., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A. (2007) Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer, *Mass Spectrometry Reviews*, 26(2), 185-222.
- Canagaratna, M., Jimenez, J., Kroll, J., Chen, Q., Kessler, S., Massoli, P., Hildebrandt Ruiz, L., Fortner, E., Williams, L., Wilson, K. (2015) Elemental ratio measurements of organic compounds using aerosol mass spectrometry: characterization, improved calibration, and implications, *Atmospheric Chemical and Physics*, 15(1), 253-272.
- Chang, L., Tang, C., Pan, Y., Chan, C. (2007) Association of heart rate variability of the elderly with personal exposure to PM<sub>1</sub>, PM<sub>1-2.5</sub>, and PM<sub>2.5-10</sub>, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 79(5), 552-556.
- Choi, N.R., Lee, S.P., Lee, J.Y., Jung, C.H., Kim, Y.P. (2016) Speciation and source identification of organic compounds in PM<sub>10</sub> over Seoul, South Korea, *Chemosphere*, 144, 1589-1596.
- Choi, Y., Rhee, T.S., Collett, J.L., Park, T., Park, S.-M., Seo, B.-K., Park, G., Park, K., Lee, T. (2017) Aerosol concentrations and composition in the North Pacific marine boundary layer, *Atmospheric Environment*.
- Choi, J., Kim, J., Lee, T., Choi, Y., Park, T., Ahn, J., Park, J., Kim, H., Koo, Y., Kim, S. (2016a) A Study on Chemical Characteristics of Aerosol Composition at West Inflow Regions in the Korean Peninsula II. Characteristics of Inorganic Aerosol Acidity and Organic Aerosol Oxidation, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(5), 485-500. (in Korean with English abstract)
- Choi, J., Kim, J., Lee, T., Choi, Y., Park, T., Oh, J., Park, J., Ahn, J., Jeon, H., Koo, Y. (2016b) A Study on Chemical Characteristics of Aerosol Composition at West Inflow Regions in the Korean Peninsula I. Characteristics of PM Concentration and Chemical Components, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(5), 469-484. (in Korean with English abstract)
- DeCarlo, P.F., Kimmel, J.R., Trimborn, A., Northway, M.J., Jayne, J.T., Aiken, A.C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K.S. (2006) Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer, *Analytical Chemistry*, 78(24), 8281-8289.
- Drewnick, F., Hings, S.S., Curtius, J., Eerdekens, G., Williams, J. (2006) Measurement of fine particulate and gas-phase species during the New Year's fireworks 2005 in Mainz, Germany, *Atmospheric Environment*, 40(23), 4316-4327.
- Ge, X., Zhang, Q., Sun, Y., Ruehl, C.R., Setyan, A. (2012) Effect of aqueous-phase processing on aerosol chemistry and size distributions in Fresno, California, during wintertime, *Environmental Chemistry*, 9(3), 221-235.
- Guo, H., Ling, Z., Cheng, H., Simpson, I., Lyu, X., Wang, X., Shao, M., Lu, H., Ayoko, G., Zhang, Y. (2017) Tropospheric volatile organic compounds in China, *Science of The Total Environment*, 574, 1021-1043.
- Heo, J., McGinnis, J.E., de Foy, B., Schauer, J.J. (2013) Identification of potential source areas for elevated PM<sub>2.5</sub>, nitrate and sulfate concentrations, *Atmospheric Environment*, 71, 187-197.
- Huang, R.-J., Zhang, Y., Bozzetti, C., Ho, K.-F., Cao, J.-J.,

- Han, Y., Daellenbach, K.R., Slowik, J.G., Platt, S.M., Canonaco, F. (2014) High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China, *Nature*, 514(7521), 218-222.
- Huang, S., Poulain, L., van Pinxteren, D., van Pinxteren, M., Wu, Z., Herrmann, H., Wiedensohler, A. (2016) Latitudinal and Seasonal Distribution of Particulate MSA over the Atlantic using a Validated Quantification Method with HR-ToF-AMS, *Environmental Science & Technology*, 51(1), 418-426.
- Huffman, J.A., Jayne, J.T., Drewnick, F., Aiken, A.C., Onasch, T., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L. (2005) Design, Modeling, Optimization, and Experimental Tests of a Particle Beam Width Probe for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Aerosol Science and Technology*, 39(12), 1143-1163.
- Jayne, J.T., Leard, D.C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K.A., Kolb, C.E., Worsnop, D.R. (2000) Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles, *Aerosol Science and Technology*, 33(1-2), 49-70.
- Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Shi, Q., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., Yourshaw, I., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., Zhang, X., Smith, K.A. (2003) Ambient aerosol sampling using the aerodyne aerosol mass spectrometer, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984-2012), 108(D7).
- Khan, M.F., Shirasuna, Y., Hirano, K., Masunaga, S. (2010) Characterization of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> and PM<sub>10</sub> in ambient air, Yokohama, Japan, *Atmospheric Research*, 96(1), 159-172.
- Khoder, M.I. (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(6), 675-684.
- Kubelová, L., Vodička, P., Schwarz, J., Cusack, M., Makeš, O., Ondráček, J., Ždímal, V. (2015) A study of summer and winter highly time-resolved submicron aerosol composition measured at a suburban site in Prague, *Atmospheric Environment*, 118, 45-57.
- Lee, T., Collett, J.L. (2002) The ionic composition of aerosol in Big Bend National Park, Department of Atmospheric Science, Colorado State University.
- Lee, T. (2007) Characterizing ionic components of aerosol in rural environments: temporal variability, size distributions, and the form of particle nitrate, Colorado State University.
- Lee, T., Choi, J., Lee, G., Ahn, J., Park, J.S., Atwood, S.A., Schurman, M., Choi, Y., Chung, Y., Collett Jr, J.L. (2015) Characterization of aerosol composition, concentrations, and sources at Baengnyeong Island, Korea using an aerosol mass spectrometer, *Atmospheric Environment*, 120, 297-306.
- Lee, Y., Park, S. (2002) Estimation of ammonia emission in South Korea, *Water, Air, and Soil Pollution*, 135(1-4), 23-37.
- Lim, J.H., Kwak, K., Kim, J., Jang, Y. (2018) Analysis of Annual Emission Trends of Air Pollutants by Region, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(1), 76-86. (in Korean with English abstract)
- Link, M.F., Kim, J., Park, G., Lee, T., Park, T., Babar, Z.B., Sung, K., Kim, P., Kang, S., Kim, J.S. (2017) Elevated production of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> from the photochemical processing of vehicle exhaust: implications for air quality in the Seoul Metropolitan Region, *Atmospheric Environment*, 156, 95-101.
- Matthew, B.M., Middlebrook, A.M., Onasch, T.B. (2008) Collection Efficiencies in an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer as a Function of Particle Phase for Laboratory Generated Aerosols, *Aerosol Science and Technology*, 42(11), 884-898.
- Middlebrook, A.M., Bahreini, R., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R. (2012) Evaluation of composition-dependent collection efficiencies for the aerodyne aerosol mass spectrometer using field data, *Aerosol Science and Technology*, 46(3), 258-271.
- Mugica, V., Ortiz, E., Molina, L., De Vizcaya-Ruiz, A., Nebot, A., Quintana, R., Aguilar, J., Alcántara, E. (2009) PM composition and source reconciliation in Mexico City, *Atmospheric Environment*, 43(32), 5068-5074.
- Ng, N.L., Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., Chhabra, P.S., Seinfeld, J.H., Worsnop, D.R. (2011) Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra, *Atmospheric Chemical and Physics*, 11(13), 6465-6474.
- Ng, N.L., Canagaratna, M.R., Zhang, Q., Jimenez, J.L., Tian, J., Ulbrich, I.M., Kroll, J.H., Docherty, K.S., Chhabra, P.S., Bahreini, R., Murphy, S.M., Seinfeld, J.H., Hildebrandt, L., Donahue, N.M., DeCarlo, P.F., Lanz, V.A., Prévôt, A.S.H., Dinar, E., Rudich, Y., Worsnop, D.R. (2010) Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry, *Atmospheric Chemical and Physics*, 10(10), 4625-4641.
- Oh, H., Ho, C., Kim, J., Chen, D., Lee, S., Choi, Y., Chang, L., Song, C. (2015) Long-range transport of air pol-

- lutants originating in China: A possible major cause of multi-day high-PM<sub>10</sub> episodes during cold season in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 109, 23-30.
- Oh, S., Kim, J., Shon, Z., Bae, M. (2017) Assessing the Altitudinal Potential Source Contribution Function of Aerosol Optical Depth in the West Coast of Korean Peninsula during the DRAGON-KORUS-AQ Campaign, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 33(1), 19-30. (in Korean with English abstract)
- Oravijärvi, K., Timonen, K., Wiikinkoski, T., Ruuskanen, A., Heinänen, K., Ruuskanen, J. (2003) Source contributions to PM<sub>2.5</sub> particles in the urban air of a town situated close to a steel works, *Atmospheric Environment*, 37(8), 1013-1022.
- Park, J.S., Song, I.H., Park, S.M., Shin, H.J., Hong, Y.D. (2015) Characteristics of Submicron Particle during High Concentration Episodes in Spring, 2014 at Seoul, Korea, using the Aerosol Mass Spectrometer, *Journal of Korean Society for Environmental Analysis*, 18(1), 12-25. (in Korean with English abstract)
- Park, S., Jung, S., Gong, B., Cho, S., Lee, S. (2013) Characteristics of PM<sub>2.5</sub> haze episodes revealed by highly time-resolved measurements at an air pollution monitoring Supersite in Korea, *Aerosol Air Quality Research*, 13, 957-976.
- Park, S., Lee, Y. (2002) Spatial distribution of wet deposition of nitrogen in South Korea, *Atmospheric Environment*, 36(4), 619-628.
- Park, T., Ahn, J., Choi, J., Lim, Y., Park, J., Kim, J., Oh, J., Lee, Y., Hong, Y., Hong, J. (2017) Physico-chemical Characteristics of Submicron Aerosol at West Inflow Regions in the Korean Peninsula III. Physical-Chemical Behavior and Long-range Transport of PM<sub>1</sub>, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 33(2), 124-138. (in Korean with English abstract)
- Phinney, L., Leaitch, W.R., Lohmann, U., Boudries, H., Worsnop, D.R., Jayne, J.T., Toom-Sauntry, D., Wadleigh, M., Sharma, S., Shantz, N. (2006) Characterization of the aerosol over the sub-arctic north east Pacific Ocean, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 53(20-22), 2410-2433.
- Richter, A., Burrows, J.P., Nusz, H., Granier, C., Niemeier, U. (2005) Increase in tropospheric nitrogen dioxide over China observed from space, *Nature*, 437(7055), 129-132.
- Sánchez-Soberón, F., Rovira, J., Mari, M., Sierra, J., Nadal, M., Domingo, J.L., Schuhmacher, M. (2015) Main components and human health risks assessment of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and PM<sub>1</sub> in two areas influenced by cement plants, *Atmospheric Environment*, 120, 109-116.
- Simpson, R.M.C., Howell, S.G., Blomquist, B.W., Clarke, A.D., Huebert, B.J. (2014) Dimethyl sulfide: Less important than long-range transport as a source of sulfate to the remote tropical Pacific marine boundary layer, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(14), 9142-9167, doi:10.1002/2014JD021643.
- Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., Ngan, F. (2015) NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96(12), 2059-2077.
- Streets, D.G., Tsai, N.Y., Akimoto, H., Oka, K. (2001) Trends in emissions of acidifying species in Asia, 1985-1997, *Water, Air, and Soil Pollution*, 130(1-4), 187-192.
- Su, L., Yuan, Z., Fung, J.C., Lau, A.K. (2015) A comparison of HYSPLIT backward trajectories generated from two GDAS datasets, *Science of The Total Environment*, 506, 527-537.
- Sun, Y.L., Zhang, Q., Schwab, J.J., Demerjian, K.L., Chen, W.N., Bae, M.S., Hung, H.M., Hogrefe, O., Frank, B., Rattigan, O.V., Lin, Y.C. (2011) Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols in New York city with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer, *Atmospheric Chemical and Physics*, 11(4), 1581-1602.
- Vellingiri, K., Kim, K.-H., Jeon, J.Y., Brown, R.J., Jung, M.-C. (2015) Changes in NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub> concentrations over a decade at a central urban area of Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 112, 116-125.
- Wan, Z., Zhu, M., Chen, S., Sperling, D. (2016) Three steps to a green shipping industry, *Nature*, 530(7590), 275-277.
- Wang, D., Zhou, B., Fu, Q., Zhao, Q., Zhang, Q., Chen, J., Yang, X., Duan, Y., Li, J. (2016) Intense secondary aerosol formation due to strong atmospheric photochemical reactions in summer: observations at a rural site in eastern Yangtze River Delta of China, *Science of The Total Environment*, 571, 1454-1466.



- Yu, G., Park, S., Ghim, Y., Shin, H., Lim, C., Ban, S., Yu, J., Kang, H., Seo, Y., Kang, K., Jo, M., Jung, S., Lee, M., Hwang, T., Kang, B., Kim, H. (2018) Difference in Chemical Composition of  $PM_{2.5}$  and Investigation of its Causing Factors between 2013 and 2015 in Air Pollution Intensive Monitoring Stations, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(1), 16-37. (in Korean with English abstract)
- Zajusz-Zubek, E., Radko, T., Mainka, A. (2017) Fractionation of trace elements and human health risk of submicron particulate matter ( $PM_{10}$ ) collected in the surroundings of coking plants, *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(8), 389.
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Ulbrich, I.M., Ng, N.L., Worsnop, D.R., Sun, Y. (2011) Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401(10), 3045-3067.
- Zheng, B., Zhang, Q., Zhang, Y., He, K., Wang, K., Zheng, G., Duan, F., Ma, Y., Kimoto, T. (2015) Heterogeneous chemistry: a mechanism missing in current models to explain secondary inorganic aerosol formation during the January 2013 haze episode in North China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(4), 2031.
- Zorn, S.R., Drewnick, F., Schott, M., Hoffmann, T., Borrmann, S. (2008) Characterization of the South Atlantic marine boundary layer aerosol using an aerodyne aerosol mass spectrometer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(16), 4711-4728.