

한국대기환경학회 미세먼지위원회 대학(원)생 미세먼지 연구논문 공모전 수상작

고농도 오염기간 잠재적 오염원에 따른 초미세먼지 농도와 화학성분 및 산성도의 공간적 분포 특성: 2018~2019년 국가대기측정망과 대기환경연구소 관측 결과를 중심으로

Spatial Distributions of PM_{2.5} Concentrations, Chemical Constituents, and Acidity for PM_{2.5} Pollution Events and Their Potential Source Contribution: Based on Observations from a Nationwide Air Quality Monitoring Network for 2018-2019

변명화, 박재훈, 한수빈, 김대곤¹⁾, 정동희¹⁾, 최원식*

부경대학교 지구환경시스템과학부 환경대기과학 전공,

¹⁾국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과

접수일 2022년 4월 5일

수정일 2022년 5월 6일

채택일 2022년 6월 2일

Received 5 April 2022

Revised 6 May 2022

Accepted 2 June 2022

*Corresponding author

Tel : +82-(0)51-629-6640

E-mail : wschoi@pknu.ac.kr

Myounghwa Byun, Jaehun Park, Subin Han, Dae Gon Kim¹⁾,
Dong-hee Jung¹⁾, Wonsik Choi*

Division of Earth Environment System Science, Pukyong National University,
Busan, Republic of Korea

¹⁾Department of Air Quality Research, Climate and Air Quality Research Division, National Institute of Environment Research,
Incheon, Republic of Korea

Abstract In this study, nationwide air quality monitoring stations were classified into three groups by the hierarchical clustering method with PM_{2.5} time-series for high PM_{2.5} pollution periods of 2018~2019. In this way, we grouped the regions with similar PM_{2.5} variations. Then, we allocated the locations of 6 supersites for PM_{2.5} chemical composition measurements (operated by the National Institute of Environmental Research) into three clustered groups to investigate the differences in chemical compositions, potential source contribution regions, and aerosol acidity. For three high PM_{2.5} pollution periods, potential source regions contributing to each supersite (and supersite groups) did not differ significantly. However, chemical compositions and acidity of PM_{2.5} varied significantly among supersites (even among supersites grouped as the same cluster with similar PM_{2.5} time-series). Our findings suggest that local emissions of precursors play an important role in regional secondary PM_{2.5} formation, although PM_{2.5} mass concentration variations were controlled by synoptic weather conditions. Particularly, aerosol acidity seems to be affected by regional ammonia emissions, which has important implications because acidity affects aerosol hygroscopicity and thus the formation of secondary organic/inorganic aerosols.

Key words: PM_{2.5}, Acidity, PSCF, Clustering, Chemical composition

1. 서 론

초미세먼지 (PM_{2.5})는 대기 중 부유하는 공기역학적 직경이 2.5 μm 이하인 입자를 뜻하며, 인간의 호흡기 질환, 폐 기능 감소, 영아 사망, 심폐 질환 등 생명

에 직접적인 영향을 준다 (Shin, 2006; Kappos *et al.*, 2004; Vedal, 1997; Charlson and Heintzenberg, 1994). 세계보건기구는 보건역학적 증거의 축적에 기반하여 대기오염으로 인해 전 세계적으로 연간 약 4백 20만 명이 사망하고, 한국에서는 연간 16,000명이 사망하

는 것으로 평가하고 있다(WHO, 2021). 초미세먼지는 자동차나 산업단지 등의 다양한 직접 배출원을 가지고 있지만, 주로 휘발성유기화합물(VOCs)의 산화나 전구기체(NO_x , SO_x , NH_3 등)의 gas-particle 변환 등의 이차생성으로 발생하며 제거기작이 효율적이지 않아 대기 중에 수일간 머물면서 수천 km 이상 장거리로 수송되기도 한다(Wang *et al.*, 2015).

입자의 산성도 또한 중요한 에어로졸 특성 중의 하나이다. 입자의 산성도가 증가할수록 입자의 흡습성이 증가하고, 이는 이차생성에 큰 영향을 줄 수 있다(Surratt *et al.*, 2007; Jang *et al.*, 2002). 또한, 흡습성의 증가는 빛의 산란 강도를 증가시키고 구름 응결핵으로 작용할 수 있어 시정과 기후에도 영향을 줄 수 있다(Zhang *et al.*, 2007). 뿐만 아니라, 챔버 스투디에서는 산성 입자가 씨앗으로 사용되었을 경우 이차유기입자(SOA; Secondary Organic Aerosols)의 형성이 수배 증가함을 제시한 바 있다(Edney *et al.*, 2005; Jang *et al.*, 2002). 특히 $\text{PM}_{2.5}$ 의 무기염 성분 중 NH_4^+ 의 비율은 산성도를 결정하는 데 중요한 요소이며, 이는 입자 내 염기 성분인 NH_4^+ (암모늄 이온)가 산 성분인 NO_3^- (질산염), SO_4^{2-} (황산염) 등을 얼마나 중화하는지에 따라 입자의 산성도가 달라질 수 있기 때문이다. 실제로 많은 연구에서 산성이온에 대한 NH_4^+ 의 상대적인 양을 이용하여 에어로졸의 산성도를 추정하여 $\text{PM}_{2.5}$ 의 화학적 특성을 분석한 바 있다(Song and Osada, 2020; Pathak *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2007; Pathak *et al.*, 2004).

최근 대기측정망의 확장, 저가 센서를 이용한 대량 지점에서의 동시 측정 시도, 넓은 공간 범위에서 대기 질과 기상인자를 비롯한 주변 환경 자료와의 연관성 분석 연구 등 대용량의 자료 분석이 요구되고, 이를 효율적으로 분석하기 위한 과정에서 많은 연구에서 자료의 시계열에 대한 클러스터링을 진행하고 있다(Asadi and Regan, 2021; Aghabozorgi *et al.*, 2015; Rodrigues *et al.*, 2007). 자료 분석 중 가장 기본적인 방법이 시계열 분석이므로, 여러 개의 군집 내에서 시계열 흐름의 유사도가 높은 군집을 선택해 하나로 합

쳐가는 과정을 반복하여 군집의 개수를 줄이면 효과적으로 자료를 분석할 수 있다(Aghabozorgi *et al.*, 2015).

본 연구에서는 2018년과 2019년 겨울의 고농도 $\text{PM}_{2.5}$ 기간 한국의 지역별 $\text{PM}_{2.5}$ 화학조성과 산성도 차이를 평가하였다. 이를 위한 연구 방향과 가정은 다음과 같다. 먼저 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도의 고농도 기간을 정의하고 분류한 다음, 해당 기간에 대기측정망 482곳의 농도 시계열에 대한 클러스터링(군집화)을 수행하여 전국 측정소의 군집을 나눈 후, 이를 대기환경연구소(국가 집중측정망) 지점에 적용하였다. 같은 군집에 속한 지역은 유사한 오염원과 화학조성을 가질 것으로 가정하여 대기환경연구소를 개별 수용점으로 PSCF (Potential Source Contribution Function)를 수행하여 잠재적 오염원을 추정하고, 같은 군집에 묶인 대기환경연구소에 대해 J-PSCF (Joint-PSCF)를 수행하여 군집별 잠재적 오염원을 추정함으로써 화학성분 측정 지점의 오염원의 차이를 분석하였다. 이와 함께 권역별 대기환경연구소에서 측정된 초미세먼지의 화학조성과 산성도를 비교함으로써 오염원이 지역별 입자의 화학적 특성에 미치는 영향이 있는지를 확인하고, 차이가 발생한 원인에 대해 분석을 수행하였다.

2. 자료 및 방법

본 연구에서는 6개 권역의 대기환경연구소에서 2018년과 2019년의 겨울 동안 측정된 $\text{PM}_{2.5}$ 의 이온 성분 자료를 사용하였다. 각 권역별 대기환경연구소의 위치는 표 1에 나타내었다. 대기환경연구소에서는 Ambient Ion Monitor (AIM; URG Co., URG-9000D; 그림 1)를 사용하여 총 8종의 무기이온 성분(NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^-)을 1시간 해상도로 연속 측정하고 있으며, 대기 중 탄소성분의 농도는 Semi-continuous OCEC Analyzer (SOCEC; Sunset lab., U.S.A.; 그림 2)를 사용하여 측정을 진행하고 있다. 이온 성분 및 탄소 성분의 측정 방법과 최저탐

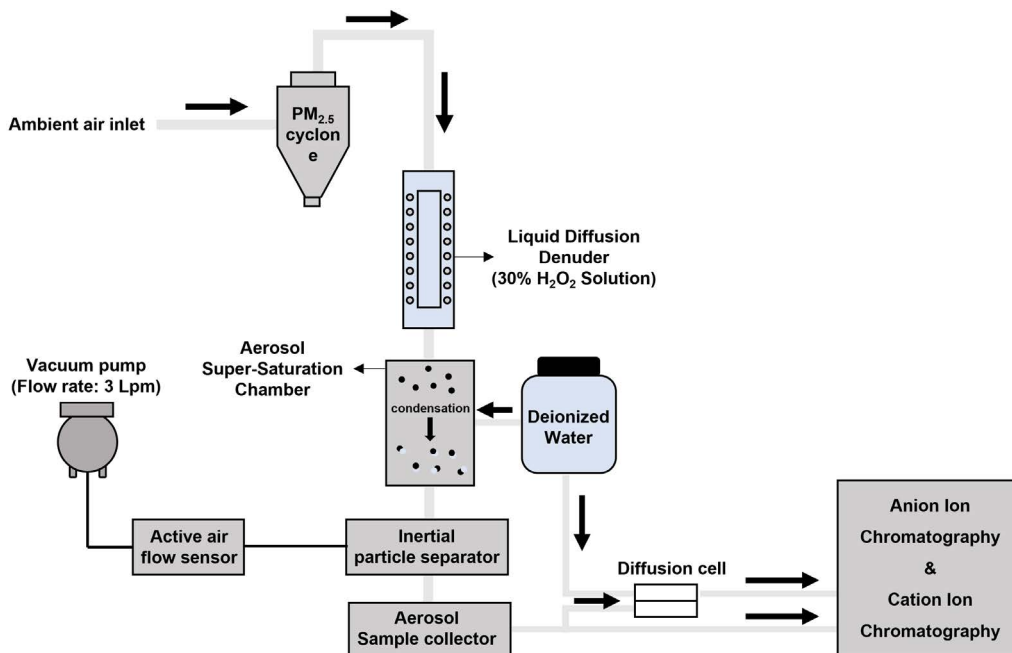


Fig. 1. Schematic diagram of AIM (URG Co., URG-9000D, NIER, 2020).

Table 1. Locations of measurement sites for PM_{2.5} chemical components.

Sites	Locations
Baeknyeong background site	Baeknyeong-myeon, Ongjin-gun, Incheon (37°94'N, 124°63'E)
Capital region	Bulgwang-dong, Eunpyeong-gu, Seoul (37°36'N, 126°55'E)
Central region	Munhwa-dong, Jung-gu, Daejeon (36°19'N, 127°24'E)
Honam region (Southern)	Ssangam-dong, Buk-gu, Gwangju (35°13'N, 126°50'E)
Yeongnam region (Southeastern)	Yaksa-dong, Jung-gu, Ulsan (36°34'N, 129°19'E)
Jeju	Aewol-eup, Jeju (33°20'N, 126°23'E)

지한계 (minimum detection limit, MDL) 및 QA/QC에 대해서는 국립환경과학원의 연간 보고서에 자세하게 제시되어 있다(NIER, 2020).

2.1 이온 성분 측정

AIM 시스템의 공기시료 주입부는 PM_{2.5}보다 큰 입자를 제거하기 위한 사이클론(cyclone)과 가스상 물질의 제거를 위한 liquid diffusion denuder (30% 과산화수소 용액으로 코팅)로 구성된다(NIER, 2020). 시료주입부를 통과한 입자는 과포화 챔버를 거치면서

응결되어 액적으로 성장하고, 포집된 액체시료의 무기이온 성분 농도를 두 대의 이온 크로마토그래피(Dionex Co., ICS-2000)로 분석한다. 이온 크로마토그래피의 분석 조건은 표 2에 제시하였다. 또한, 한 달 주기로 inlet 부분에 HEPA filter를 장착하여 blank test를 수행하고 이 결과를 바탕으로 MDL을 결정하며, external standard를 통해 multipoint (6 points) 검량선을 작성하여 이온 성분의 검출 면적을 결정한다. 검출 면적은 식 1을 통해 질량농도로 변환한다. 2018년과 2019년에 대한 각 도시대기측정망 자료의 ion

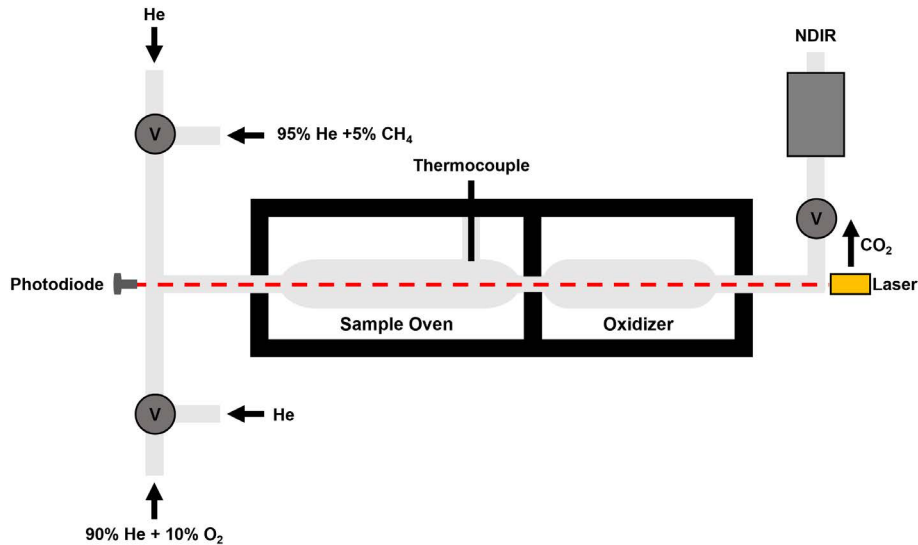


Fig. 2. Schematic diagram of SOCEC (Sunset lab., U.S.A., NIER, 2020).

Table 2. Analysis conditions of ion chromatography.

Type	Anion	Cation
Eluent	KOH (10~45 mM)	MSA (20 mM)
Flow rate	0.25 mL min ⁻¹	0.2 mL min ⁻¹
Injection loop volume	50 µL	50 µL
Column	Dionex, IonPacAG18, AS18 2 mm	Dionex, IonPacCGA12, CS12A 2 mm

balance 기율기의 평균 및 표준편차는 1.03 ± 0.04로 나타났다.

$$\text{Conc} (\mu\text{g m}^{-3}) = \frac{\text{Area}}{\text{Slope (Calibration)}} \times \frac{\text{Delivery volume}}{\text{Sample flow}} \times \text{Sampling time} \quad (1)$$

2.2 Carbon 성분 측정

탄소 성분은 열광학적 투과율 분석법(TOT; Thermal-Optical Transmittance method)과 비분산적외선 분석법(NDIR; Non-Dispersive Infrared method)을 사용하여 측정하였다. 탄소 성분의 경우 carbon denuder의 상태와 검출부의 NDIR 상태를 고려하여 한 달 주기로 교정 및 Blank test를 수행한다. PM_{2.5}

inlet을 통해 에어로졸을 8 lpm으로 50분간 석영(quartz) 필터에 채취한 뒤, NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) 분석법을 이용해 10분간 분석을 진행하였다(NIOSH, 1996; 표 3). 시료 채취부와 분석부 사이에 carbon denuder를 설치하여 시료에 포함되어 있는 CO₂를 제거하였다. 분석은 두 단계에 걸쳐 진행되는데, 먼저 채취된 시료에 헬륨 가스를 주입하여 Sample oven에서 840°C까지 가열하면 유기탄소가 휘발하게 된다. 휘발된 유기탄소는 Oxidizer oven에서 CO₂로 산화된 후 NDIR 검출기에 의해 유기탄소의 농도가 결정된다. 유기탄소의 농도가 결정되고 나면 원소탄소의 분석을 위해 오븐의 온도를 550°C로 냉각한 후, 헬륨과 산소 혼합 가스를 주입하여 여지에 남아있는 잔여 탄소 성분을 산화시켜 원소탄소의 농도를 결정한다. 마지막으로 메탄과 헬륨

Table 3. Analysis conditions of NIOSH (NIOSH, 1996).

Program activity	Carrier gas	Ramp time (seconds)	Program temp. (°C)
Oven purge	Helium	10	1
1 st ramp	Helium	70	310
2 nd ramp	Helium	60	480
3 rd ramp	Helium	60	615
4 th ramp	Helium	90	840
-	Helium	30	0
1 st ramp	O ₂ /Helium	35	550
2 nd ramp	O ₂ /Helium	105	850
Internal std. calibration	CH ₄ /Helium	120	0
Cool down	Helium	1	0

의 혼합 가스를 주입하여 측정된 CO₂ 농도에 대한 자동 교정 (calibration)을 수행한다. 최종적으로 식 2를 통해 탄소성분의 농도가 결정된다.

$$Conc (\mu g m^{-3}) = Mass \times Sampling volume \quad (2)$$

2.3 입자 산성도

에어로졸의 산성도는 화학적 특성을 파악하는 데 중요한 변수 중 하나이지만, 이를 직접 측정하는 것은 매우 어렵다. 따라서 에어로졸 산성도를 평가하기 위해 입자 무기이온 성분들의 이온 균형 (ionic balance)을 통해 간접적으로 추정하여 대리 지표로 사용하였다 (Pathak *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2007; 식 3).

$$H_{aer}^+ = 2 \times [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-] - [NH_4^+] \quad (3)$$

여기서 H_{aer}^+ 는 단위 공기 부피당 입자상에 존재하는 H⁺ 이온의 농도를 나타내고, [SO₄²⁻], [NO₃⁻], [Cl⁻], [NH₄⁺]는 각각 입자의 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺의 몰 농도를 의미한다.

또한, 측정된 NH₄⁺의 농도를 화학양론적으로 산성분을 모두 중화하는 데 필요한 NH₄⁺의 농도로 나누어 입자가 산성을 띠는 구간을 구분하였다(식 4).

$$\frac{NH_4^+_{measured}}{NH_4^+_{neutralize}} = NH_4^+ / (2 \times [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-]) \quad (4)$$

NH₄⁺_{measured}/NH₄⁺_{neutralize}가 1±σ 근처일 때를 입자

가 중화된 기간으로, 0.75±σ 이하일 때를 산화된 기간으로 정의한다(Zhang *et al.*, 2007). 여기서 σ는 계산에 사용된 이온 성분에 대한 측정 불확실도를 나타내며, 평균적으로 NH₄⁺_{measured}/NH₄⁺_{neutralize}의 4% 정도이다(Zhang *et al.*, 2007).

2.4 군집화(Clustering)

본 연구에서는 도시대기측정망의 PM_{2.5} 질량농도 시계열에 대한 공간적 군집화를 위해 군집의 개수를 사용자가 직접 설정하는 계층적 군집화(hierarchical clustering) 방법을 사용하였다. 군집화는 Matlab을 사용하여 수행하였다. 군집화를 수행하기 위해서는 자료 간 거리, 즉 유사도(Similarity)와 새로운 그룹의 중심 위치를 결정하는 Linkage method의 결정이 필요하다. 본 연구에서는 유사도 함수로 유클리드 거리(Euclidean distance)를 사용하였다. 유클리드 거리는 자료의 개수가 같은 두 변수에 대해 효과적인 방법으로 알려져 있어, 같은 기간의 시계열을 대상으로 하는 본 연구에 적합하다(Asadi and Regan, 2021). Linkage method로는 complete method를 사용하였다. 시계열 자료의 점 사이에서 발견된 최소 거리를 사용하는 Single method는 전체 중 한 자료 간의 거리가 매우 가까울 경우 다른 시계열 간의 유사도가 낮음에도 불구하고 한 군집으로 묶는 연쇄효과(changing effect)가 존재하는 반면, Complete method는 시계열 자료에 노이즈가 있는 경우에만 클러스터링 시 오류를 발생시킨다(Saraçlı *et al.*, 2013). 고농도 기간 도시대기 측정망의 PM_{2.5} 농도 시계열에서는 노이즈가 존재하지 않았기 때문에 본 연구에서는 complete method가 적합한 것으로 판단하였다.

2.5 역궤적 분석

PSCF 모델링에 필요한 역궤적 자료는 NOAA/ARL (National oceanic and atmospheric administration/Air research lab.)의 HYSPLIT4 (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다. HYSPLIT 모델은 기상예측 모델의 결과인 격자 기상장을 바탕으로 공기괴의 경로를 계산한다. 입력 기상

장은 NCEP (National Centers for Environmental Prediction)에서 제공하는 공간해상도 1°의 전 지구 기상 자료 GDAS1 (Global Data Assimilation System)을 사용하였으며 각 수용지점에 대하여 시작 고도 500 m (above ground level)로 1시간 간격의 72시간 역궤적을 계산하였다.

2.6 Joint-PSCF (Potential Source Contribution Function)

PSCF 모델은 공기괴가 통과하는 격자점에서 배출 또는 형성된 오염물질이 수용 지점으로 이송된다는 원리를 바탕으로 수용점에서 측정된 농도와 역궤적 결과를 결합하여 오염원의 위치를 확률적으로 추정하는 하이브리드 모델이다 (Zeng and Hopke, 1989). PSCF는 다음과 같은 함수로 계산된다 (식 5).

$$PSCF_{ij} = \frac{m_{ij}/n}{n_{ij}/n} = \frac{P[B_{ij}]}{P[A_{ij}]} \quad (5)$$

위의 식에서 n 은 1°×1° 격자(i, j) 내의 총 endpoint 개수이고, m 은 격자 내 기준 이상의 고농도 궤적의 endpoint 개수를 나타낸다.

높은 PSCF 값을 갖는 격자임에도 불구하고 endpoint의 수가 상대적으로 적은 격자는 큰 불확실도를 갖기 때문에 결과의 신뢰도 향상을 위하여 가중치함수 $W(N_{ij})$ 를 적용한다 (Polissar *et al.*, 2001; Hopke *et al.*, 1995; 식 6). 본 연구에서는 다수의 선행 연구와 동일한 총 격자의 평균 endpoint 수(N)의 3배수보다 낮은 격자점에 대하여 가중치를 주었다.

$$W(N_{ij}) = \begin{cases} 1.0 & n_{ij} > 3N \\ 0.7 & N < n_{ij} \leq 3N \\ 0.4 & N/2 < n_{ij} \leq N \\ 0.2 & n_{ij} \leq N/2 \end{cases} \quad (6)$$

본 연구에서 군집이 공통적으로 가지는 잠재 오염원의 위치를 계산하기 위하여 단일 수용체에 대해 잠재적 오염원을 추정하는 기존의 PSCF와 달리 다수의 수용체들의 PSCF 값을 결합하는 J-PSCF (Joint-PSCF)을 사용하였다 (Seo *et al.*, 2020; Han *et al.*, 2008; 식 7).

수용지점의 PSCF 결과들을 결합하여 재계산하는 방식을 적용하면 PSCF의 원리상 수용지점의 근처에서는 PSCF 값이 과대평가될 수 있다는 한계점과 총 궤적의 수가 적을 때 소수의 고농도 궤적의 영향이 크게 나타나는 후행 효과(trailing effect)를 최소화할 수 있다 (Hsu *et al.*, 2003; Zeng and Hopke, 1989). 식 7에서 k 는 수용체의 개수를 나타낸다.

$$J\text{-PSCF}_{ij} = \frac{\sum_{n=1}^k (P[B_{ij}])_n}{\sum_{n=1}^k (P[A_{ij}])_n} \quad (7)$$

PSCF 모델링의 고농도 기준은 농도 분포를 고려하여 적용해야 한다. 너무 높은 기준은 소수의 궤적에 대해 과대평가될 수 있고, 너무 낮은 기준 또한 다수의 잠재적 오염원을 식별하여 정확한 모의가 불가능하다. 본 연구에서는 선별된 고농도 기간에 대해 PSCF를 적용하기 때문에 농도 분포의 중앙값인 50 백분위수를 고농도 기준으로 적용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 고농도 기간 분류

고농도 기간은 전국 도시대기측정소의 PM_{2.5} 농도를 시도별로 평균하였을 때, 75 μg m⁻³ 이상의 농도가 나타난 기간으로 설정하였고, 시작 시간과 끝 시간은 한 지점에서의 농도가 35 μg m⁻³로 올라가는 시점부터 전 지역 농도가 35 μg m⁻³ 이하로 떨어지는 기간으로 설정하였다 (표 4). 분석 기간은 겨울로 한정하였는데, 이는 고농도 현상이 주로 겨울철에 발생하고 PSCF가 기상 변수들(풍속, 풍향)을 기반으로 하는 함수이기 때문에 계절풍의 효과가 클 수 있을 것으로 판단하였기 때문이다.

3.2 지점별 질량농도 군집화(Clustering)

본 연구에서는 권역별 대기환경연구소에서의 PM_{2.5} 화학적 특성을 분석하기 전에 대기환경연구소의 위치가 PM_{2.5} 농도의 변동성에 대해 서로 다른 경향성을

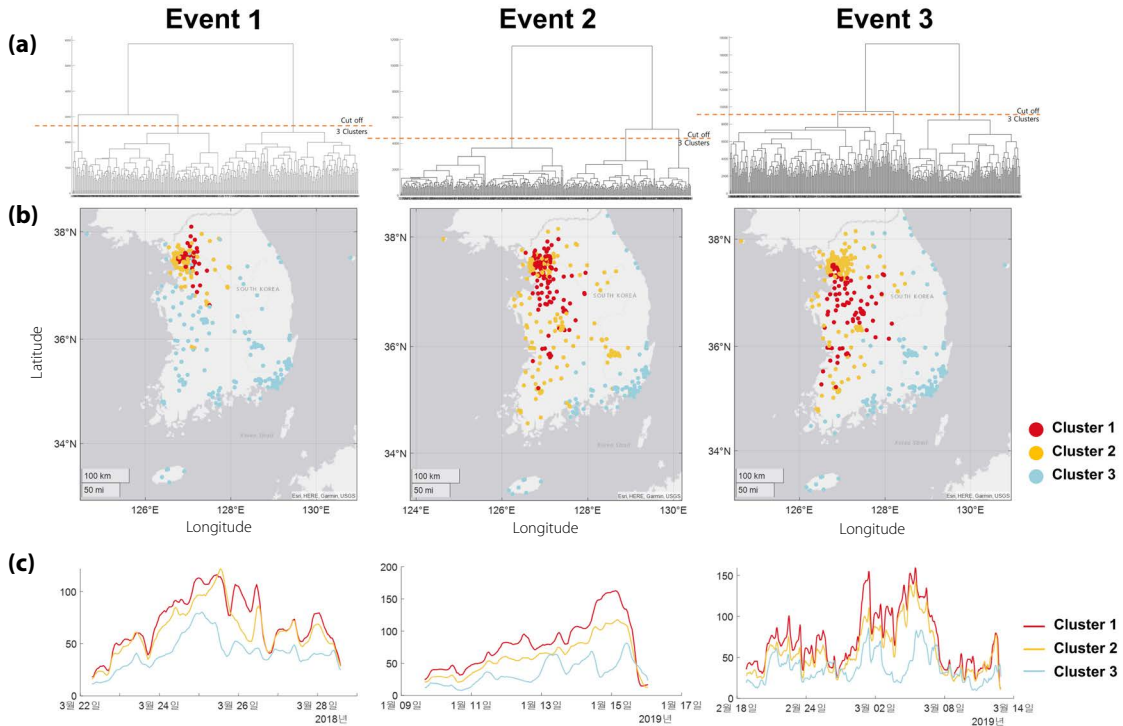


Fig. 3. Clustering results for $PM_{2.5}$ time-series. (a) dendrogram of each event, (b) distributions of three groups of AQMS (red circles denotes Cluster 1 group, yellow Cluster 2, cyan Cluster 3), and (c) the time-series of the average mass concentrations of each cluster).

Table 4. Selected $PM_{2.5}$ pollution periods and number of data in time-series.

	Period	Data #
Event 1	2018. 03. 22 07:00~2018. 03. 28. 14:00	152
Event 2	2019. 01. 09 16:00~2019. 01. 16 01:00	154
Event 3	2019. 02. 18 19:00~2019. 03. 12 21:00	531

가지는가를 평가하였다. 이를 위해 선택한 고농도 기간에 대해 도시대기측정망 $PM_{2.5}$ 농도 시계열에 대한 공간적 군집화를 수행하였다. 고농도 기간의 공간적 군집화는 전국 482개 측정소를 대상으로 수행하였고, 해당 고농도 사례별로 고농도/중간농도/저농도를 대표할 수 있도록 3개의 군집으로 분류를 하였다.

군집화 결과, 모든 고농도 사례에서 동해안과 제주를 포함한 남해안을 따르는 해안지역이 질량농도 수준이 가장 낮은 군집으로 분류되었으며, 이 지역은 다

른 군집과 다른 시계열 변동성을 보였다(그림 3c). 서해안과 내륙 지역의 두 군집은 서로 비슷한 농도 변동과 높은 농도 수준을 나타냈다. 농도는 군집 1과 2가 유사하였지만 군집의 공간적 분포를 보았을 때, 사례 1(그림 3 - Event 1)은 군집 1과 군집 2가 서울과 수도권을 중심으로 분포하고 있어 이를 하나의 군집으로 묶는 것이 적합할 것으로 판단하였다(그림 3 - Event 1a). 사례 2(그림 3 - Event 2)와 사례 3(그림 3 - Event 3)은 군집 1과 2가 유사한 시계열 변동을 보였지만 공간적 분포가 수도권과 그 이남 내륙 지역으로 구분되어 3개의 군집을 유지하였다.

본 군집분석에 기반하여 고농도 기간 유사한 $PM_{2.5}$ 변동 및 농도 특성을 보인 대기환경연구소를 구분하여 표 5에 제시하였다. 사례 1의 경우 수도권을 제외한 모든 대기환경연구소가 유사한 $PM_{2.5}$ 변동 특성을 나타내었다. 사례 2와 3의 경우 백령도, 수도권, 중부

Table 5. Allocation of six supersites (for PM chemical composition measurements) into three classified groups and the mean PM_{2.5} concentrations ($\pm 1\sigma$) of each cluster.

	Cluster	Region	Average conc. ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Event 1 (E1)	Cluster 1	Seoul	66 \pm 25
	Cluster 2	Baeknyeong, Daejeon, Gwangju, Ulsan, Jeju	43 \pm 16
	Cluster 3	-	-
Event 2 (E2)	Cluster 1	Baeknyeong, Seoul, Daejeon	64 \pm 32
	Cluster 2	Gwangju	56 \pm 32
	Cluster 3	Ulsan, Jeju	36 \pm 18
Event 3 (E3)	Cluster 1	Baeknyeong, Seoul, Daejeon	56 \pm 30
	Cluster 2	Gwangju	57 \pm 37
	Cluster 3	Ulsan, Jeju	34 \pm 19

권의 서부지역 대기환경연구와 호남권 대기환경연구소, 그리고 영남권과 제주도 대기환경연구소가 유사한 PM_{2.5} 변동을 보인 군집을 형성하였다. 그러나 사례 2와는 달리 사례 3에서는 군집 1(백령도, 수도권, 중부권 대기환경연구소)과 군집 2(호남권 대기환경연구소)의 PM_{2.5} 변동 특성이 상대적으로 유사하였고 군집 3(영남권 및 제주권 대기환경연구소)과 차이를 나타내었다.

3.3 잠재적 오염원 추정

본 장에서는 권역별 대기환경연구소에서 측정된 화학조성과 산성도의 차이가 오염원에 영향을 받는가를 평가하기 위해 개별 및 군집에 따른 권역별 대기환경연구소를 수용점으로 하여 고농도 사례에 대해 PSCF 분석을 수행하여 고농도 기간 잠재적 오염원 분포를 비교하였다(그림 4). 사례 1과 사례 2는 시계열 자료 개수가 적어 후행 효과가 나타나, 오염원 위치의 방향으로만 추정하였다.

사례 1의 잠재적 오염원은 모든 대기환경연구소 위치에 대해 상하이 지역이 강하게 나타났다. 백령도는 상하이 지역과 함께 다롄과 톈진 지역이 함께 잠재 오염원으로 나타났다(그림 4 - Event 1). 72시간 역궤적 자료를 이용한 것을 고려하면 동아시아 지역의 정체된 대기조건이 고농도 PM_{2.5}의 축적에 기여한 것으로 판단된다. 사례 2는 모든 대기환경연구소 위치에 대해 베이징, 톈진, 다롄을 포함한 중국 북동부 지역이

잠재적인 오염원으로 나타났다(그림 4 - Event 2). 영남권 대기환경연구소 위치에서는 중국 북동부 지역의 장거리 이동과 함께 한국 내부에 강한 잠재 오염원 강도가 나타나 국내 내륙에서 축적된 PM_{2.5}의 이동이 함께 영향을 미친 것으로 보인다. PM_{2.5} 시계열 변동에서도 영남권/제주 대기환경연구소의 시계열이 다른 권역에서의 시계열에 비해 지연된 특성을 보여주기 내륙에서 권역별 PM_{2.5} 이동을 제시한다(그림 3). 사례 3은 백령도, 수도권, 중부권과 호남권이 유사하게 베이징과 톈진, 그리고 산업도시인 칭다오 지역이 잠재 오염원 지역으로 제시되었고, 국내에서의 이동 역시 약한 오염원으로 작용하였음을 제시하였다. 영남권은 사례 2와 유사하게 국내에서의 이동 역시 강한 잠재 오염원임을 나타내었다(그림 4e).

앞 절에서 수행한 군집화에 따라 권역별 대기환경연구소를 각각 군집으로 묶어 J-PSCF 분석을 함께 수행하였다(그림 5). 사례 1에 대해서는 수도권 대기환경연구소는 상하이 지역이 강한 잠재 오염원으로 나타난 반면, 다른 권역 대기환경연구소에서는 상하이 지역을 중심으로 보다 넓은 범위의 잠재 오염원 지역을 제시하였고, 사례 2에 대해서는 군집 1과 군집 2에 포함된 대기환경연구소는 베이징과 톈진을 포함한 중국 북동부 지역이 강한 잠재 오염원으로 분류되고 군집 3에 포함된 영남/제주권 대기환경연구소는 군집 1의 잠재 오염원과 함께 국내에서의 이동 역시 강한 잠재 오염원으로 제시되었다. 사례 3은 모든 군집에 대

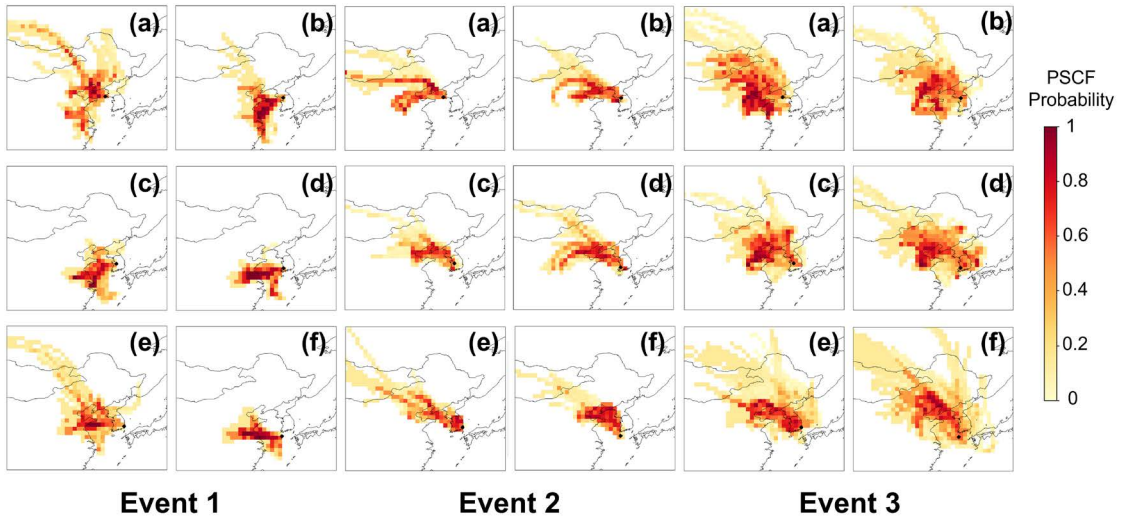


Fig. 4. PSCF results for each event (left panel: Event 1, middle panel: Event 2, right panel: Event 3). (a) Baeknyeong, (b) Seoul, (c) Daejeon, (d) Gwangju, (e) Ulsan, (f) Jeju supersite as a receptor. Red color denotes the potential source regions.

해 전반적으로 유사한 잠재 오염원 분포를 나타내었으나 군집 1이 타 군집과는 달리 상하이 지역에서 강한 잠재 오염원 분포를 보여준 차이가 있었다. 종합적으로는 사례 1은 상하이 지역(중국 남동부)이, 사례 2와 3은 베이징과 텐진, 칭다오 지역(중국 북동부)이 강한 잠재 오염원 원인을 나타내었고, 전반적으로 모든 권역별 대기환경소가 유사한 잠재적 오염원 분포를 가지는 특성을 보였다.

3.4 권역별 PM_{2.5} 화학성분 조성 비교

권역별 PM_{2.5}의 이온 성분 조성은 제주권의 경우 다른 지역에 비해 SO₄²⁻의 비율이 높았고, NO₃⁻와 OC/EC와 같은 탄소 성분이 낮은 비율을 차지했다. 백령도는 고농도 사례에 따라 다른 조성 특성을 나타내었다(그림 6). 사례 1에서는 다른 권역에 비해서 높은 OC 및 SO₄²⁻ 비율과 낮은 NO₃⁻ 비율이 나타났으며 이는 백령도의 잠재 오염원 지역이 다른 권역과 다른 것이 한 원인으로 보인다. 그러나 사례 2와 3에서는 내륙 지역과 유사하게 NO₃⁻의 비중이 크게 증가하였고 SO₄²⁻와 OC의 비중이 낮아져 동일한 잠재 오염원 지역에 기인하였을 것으로 판단된다. 섬 지역인 백령도와 제주도는 사례마다 구성 성분 비율의 변동이 컸다.

반면 내륙 지방에서는 모든 고농도 사례에서 섬 지역에 비해 높은 NO₃⁻ 비중과 상대적으로 낮은 SO₄²⁻ 비중을 보였다. 이러한 내륙과 섬 지역의 차이는 국외 유입 외에도 국내에서의 추가적인 질소산화물 생성 또는 배출의 영향을 받았을 가능성을 제시한다. 서울을 대상으로 한 선행 연구에서도 국외 유입된 무기염과 수분(aerosol liquid water)이 풍부한 입자가 도심의 풍부한 NO_x와 NH₃ 조건에서 더 쉽게 HNO₃와 NH₃를 입자상으로 변환시켜 국외 유입 없이 국내 정체에 기인한 오염보다 높은 농도를 나타낸다고 제시한 바 있다(Seo *et al.*, 2020).

내륙 지역 내에서 NO₃⁻의 비중이 조금씩 차이를 나타내는 것에 비해 NH₄⁺의 비율은 크게 차이를 나타내지 않는 특징을 나타내었는데, 조성만으로는 그 원인을 알기 어려워 추가적인 분석이 요구된다. 그럼에도 불구하고 중부권은 모든 사례에 대해 산 성분인 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 비율은 다른 권역과 비슷하거나 높았지만, NH₄⁺의 비율은 가장 적었고, 영남권과 수도권은 NH₄⁺의 비율이 가장 높은 특성을 나타내었다. 결과적으로 섬 지역은 고농도 사례별로 조성의 차이가 상대적으로 크게 변화였고 내륙과 큰 차이를 보였다. 내륙에서도 지역에 따라 조성의 차이를 보였으며

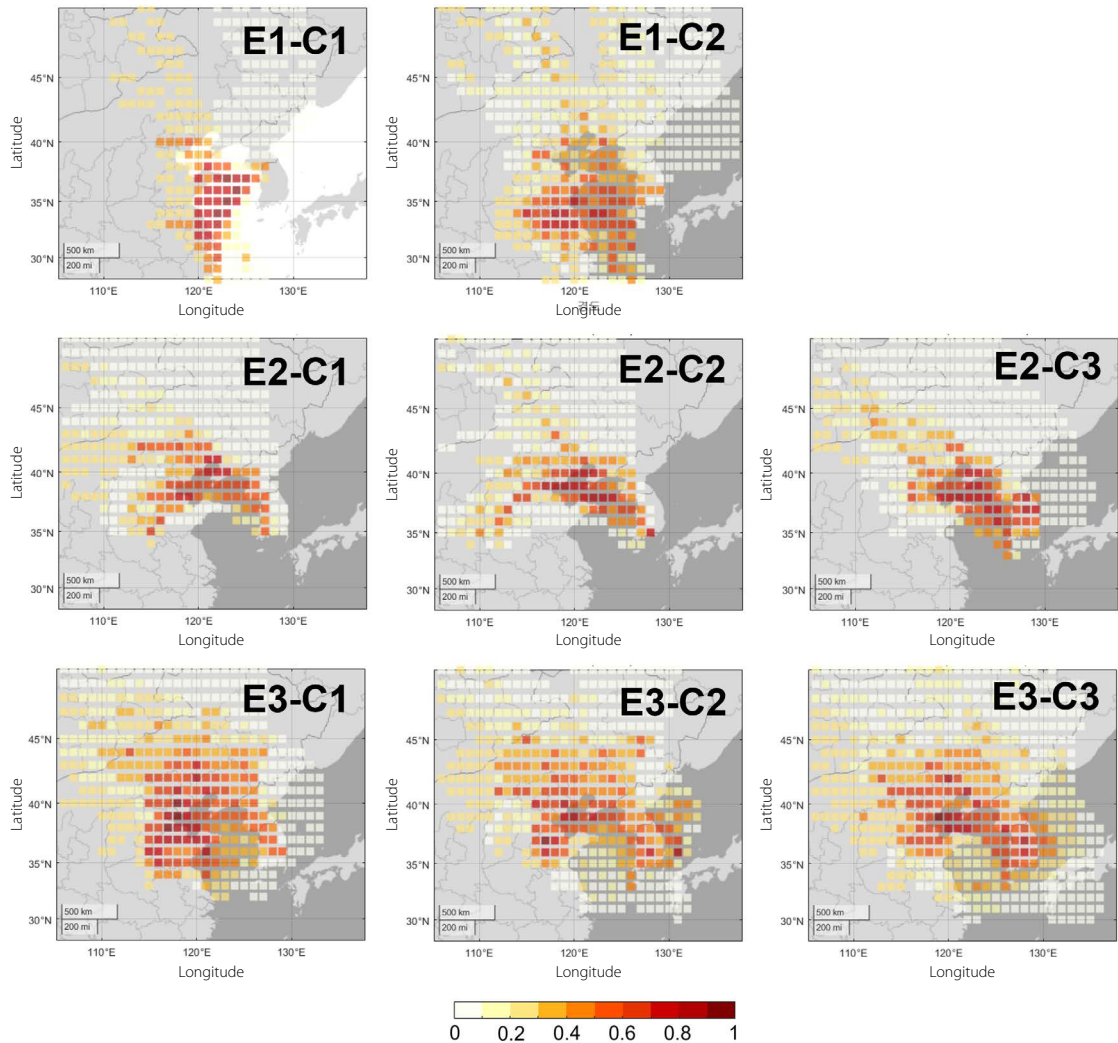


Fig. 5. Joint-PSCF results for supersites grouped by hierarchical clustering results (see Section 3.2) (left panel (E1): Event 1, middle panel (E2): Event 2, right panel (E3): Event 3). C1, C2, and C3 denote cluster 1, 2, 3, respectively.

이는 지역적인 배출 특성이 영향을 주었을 가능성이 있다. 이러한 지역적인 조성의 차이는 3.5 섹션에서 논의할 입자의 산성도 특성에 큰 영향을 미친다.

3.5 지점별 산성도 특성

3.5.1 단위 공기 부피당 입자상에 존재하는

H^+ 이온의 농도, H_{aer}^+

미국 중동부 (피츠버그 슈퍼사이트)에서 H_{aer}^+ 와

SO_4^{2-} 의 몰 농도를 1:1로 비교하여 입자 산성도에 SO_4^{2-} 의 역할과 입자 내에서의 존재 형태를 제시한 바 있다 (Zhang *et al.*, 2007). 그러나 피츠버그의 환경은 NO_3^- 의 농도가 매우 낮은 환경이었기에 본 연구에서는 NO_3^- 의 비율이 매우 높은 고농도 환경에 대해 같은 방법을 사용하여 입자 내 SO_4^{2-} 의 존재 형태를 추정하였다 (그림 7). H_{aer}^+ 와 SO_4^{2-} 의 기울기가 0이면 SO_4^{2-} 가 $(NH_4)_2SO_4$ 형태로, 1이면 NH_4HSO_4 , 2이면

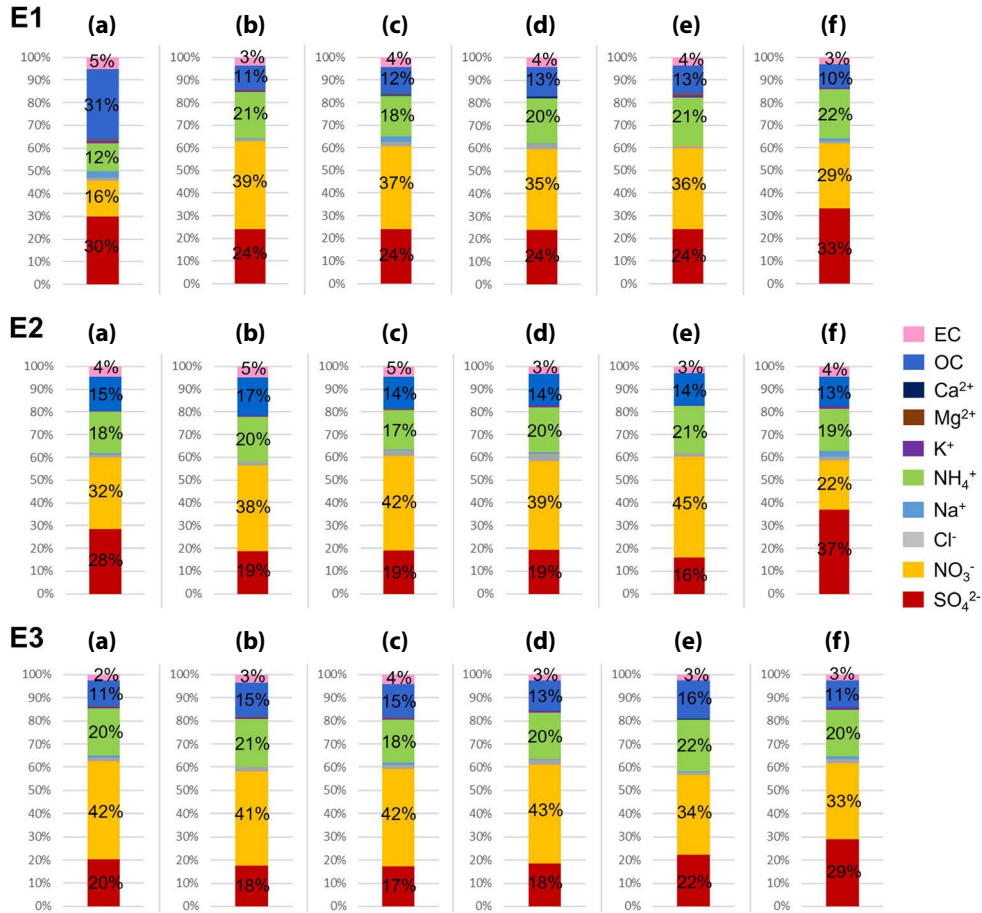


Fig. 6. PM_{2.5} compositions at each supersite (E1: Event 1; E2: Event 2; E3: Event 3; (a) Baeknyeong, (b) Seoul, (c) Daejeon, (d) Gwangju, (e) Ulsan, (f) Jeju supersite).

H₂SO₄ 형태로 존재한다(Liu *et al.*, 1996). 권역별로 매우 다른 산성 특성이 나타났으며, 예상과 달리 PM_{2.5} 농도 시계열 군집별로 산성도 특성이 공통적으로 나타나지 않았다.

사례 1에서는 모든 권역에서 SO₄²⁻의 농도가 비습이 높은 조건에서 증가하는 경향을 나타내었다(그림 7). 백령도와 대전은 SO₄²⁻가 주로 NH₄HSO₄로 존재한 반면, 서울, 울산, 제주는 완전 중화된 경향성을 보였고, 서울과 제주는 고농도 SO₄²⁻ 기간에 산성도가 증가하였다. 광주는 대전과 서울의 중간 분포를 보여 SO₄²⁻가 NH₄HSO₄와 (NH₄)₂SO₄가 혼재된 형태임을 제시하였다. 광주에서도 제주와 서울에서와 같이

SO₄²⁻의 농도가 낮을 때는 중화되었다가 SO₄²⁻의 농도가 0.15 μmol m⁻³ 이상에서 비습의 증가와 산성도의 증가가 나타났으며, 광주에서의 산성도 증가는 서울과 제주보다 뚜렷하였다.

사례 2 기간은 대전은 Event 1과 같이 SO₄²⁻가 NH₄HSO₄ 형태로 존재하고 중화에 필요한 NH₄⁺보다 측정값이 낮은 특성을 보였으나, 백령도의 산성도는 사례 1보다 낮아져 NH₄HSO₄와 (NH₄)₂SO₄가 혼재된 형태를 나타내었다. 제주도는 백령도와 유사한 분포를 보였다. 잠재 오염원이 위치가 백령도와 유사하고 주로 서해안을 거쳐 유입되었기 때문에 백령도와 유사한 경향성을 나타낸 것으로 추정된다. 반면, 서울과

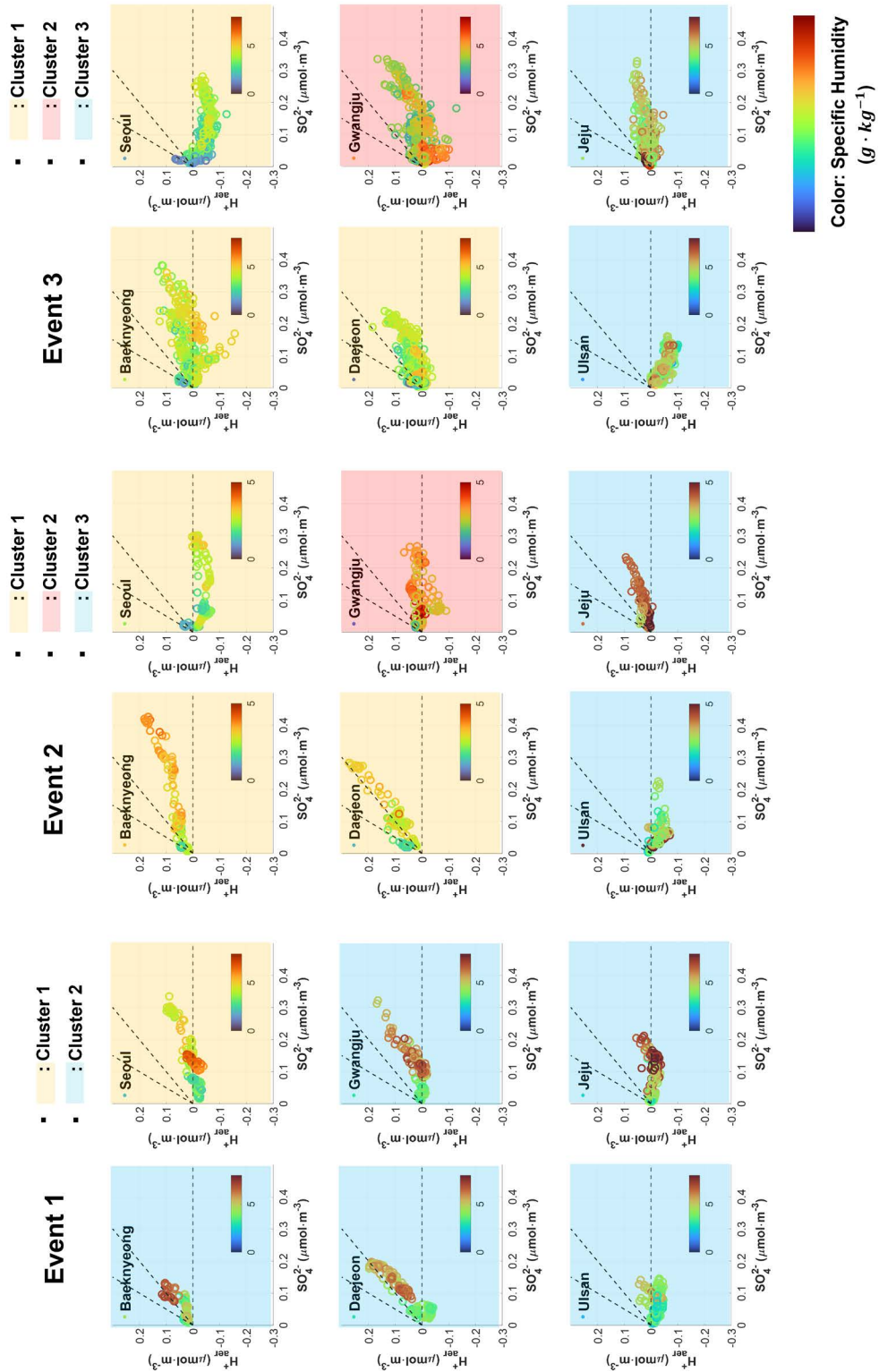


Fig. 7. H^+ variations as a function of SO_4^{2-} concentrations. Color bar denotes specific humidity.

울산은 중화에 필요한 NH_4^+ 보다 높은 농도를 기록하여 NH_4^+ 가 다른 음이온 성분의 중화에 사용되었을 가능성을 제시한다(예를 들면, 유기산 이온). 광주 역시 완전 중화된 형태를 나타내었으나 서울과 울산과 달리 측정 NH_4^+ 와 무기 음이온이 질량균형을 이루어 SO_4^{2-} 가 주로 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 존재하였다.

사례 3에서는 SO_4^{2-} 농도에 따른 H^+_{aer} 분포가 다른 고농도 사례에 비해 전반적으로 산포된 특성을 나타내었다. 이는 잠재적인 오염원의 분포가 타 사례에 비해 넓게 분포한 것과 관련이 있을 수 있고, 백령도를 제외한 모든 권역에서 잠재 오염원의 기여가 나타난 특성에 기인하였을 수도 있다. 또한, 모든 지역에서 산성도는 다른 사례에 비해 중화된 경향을 보여 주었는데, Event 3은 잠재 오염원 분포가 중국 외에도 국내의 기여도가 상대적으로 큰 특징을 보였다(그림 4). 특히, 서울과 울산은 중화에 필요한 NH_4^+ 보다 높은 측정값을 보여 주어 유기산 이온과 같은 추가적인 음이온의 영향을 제시하였다. 광주는 사례 1과 유사하게 SO_4^{2-} 농도가 $0.2 \mu\text{mol m}^{-3}$ 이상 증가하면서 산성도가 증가하는 특성을 나타내었다. 대전 역시 전반적으로 산성도가 광주보다 높았으며 SO_4^{2-} 농도가 약 $0.15 \mu\text{mol m}^{-3}$ 이상에서 산성도가 증가하는 양상을 보여 주었고 제주도는 전반적으로 측정 NH_4^+ 와 무기 음이온이 질량균형을 나타내었다.

종합하면, 서울과 울산은 모든 사례에서 국외 잠재 오염원의 위치와 상관없이 완전 중화된 형태를 나타내었고, 광주는 사례 1과 3에서는 SO_4^{2-} 가 특정 농도 이상에서 증가하는 패턴을, 사례 2에서는 완전 중화와 유사한 특성을 나타내었다. 백령도와 대전은 모든 사례에서 타 지역보다 산성도가 높은 특성을 나타내었고, 제주도는 사례 2에서는 백령도와 유사하게 높은 산성도를 그 외의 사례에서는 중화된 특성을 보여주었다.

3.5.2 $\text{NH}_4^+_{\text{measured}}/\text{NH}_4^+_{\text{neutralize}}$ 와 지역 암모니아 배출량

고농도 기간 측정 지역별 평균 $\text{NH}_4^+_{\text{measured}}/\text{NH}_4^+_{\text{neutralize}}$ 비율로 평가한 $\text{PM}_{2.5}$ 의 중화도는 대전을 제외한 내륙에서는 전반적으로 충분히 중화된 상태를 나타내었다. 특히, 수도권과 울산은 다른 지역과 달리 모든 사례에서 측정 NH_4^+ 의 농도가 무기이온 중화에 필요한 농도보다 높은 경향을 보였고, 울산이 서울에 비해 그 비율이 높은 특성을 나타내었다. 서울과 울산의 높은 중화도는 $\text{PM}_{2.5}$ 구성 성분 비율에서 다른 권역에 비해 높은 NH_4^+ 비율에서도 나타난다(그림 6). 앞 절에서 토의한 것처럼 사례별로 유사한 오염원을 가짐에도 불구하고 권역별 화학조성과 산성도의 차이와 함께 이러한 중화도의 차이가 발생한 원인들 중 하나

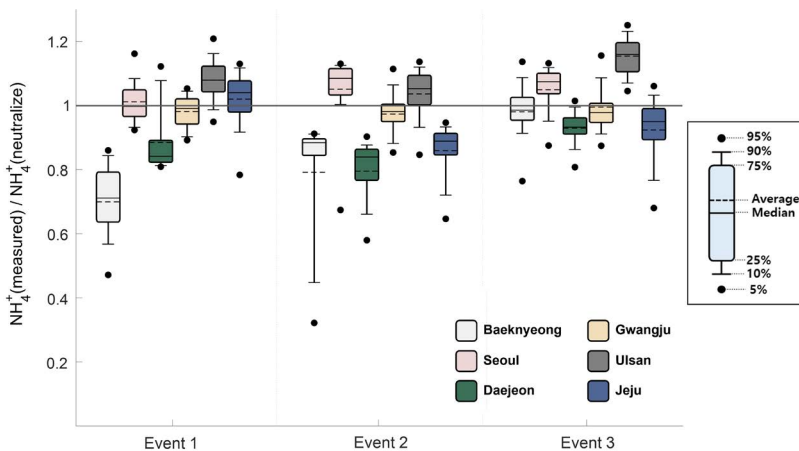


Fig. 8. The average of $\text{NH}_4^+_{\text{measured}}/\text{NH}_4^+_{\text{neutralize}}$.

Table 6. CAPSS emission inventory of 2018 and 2019 per unit area. (units: ton yr⁻¹ km⁻²)

Year	Region	PM _{2.5}	SO _x	NO _x	NH ₃
2018	Seoul	6.6	1.8	145.9	5.7
	Busan	3.4	10.3	64.9	2.1
	Daegu	1.5	2.9	29.8	1.9
	Incheon	2.5	11.4	51.7	6.7
	Gwangju	1.1	0.3	24.5	1.9
	Daejeon	1.2	0.9	29.7	1.4
	Ulsan	2.2	40.5	46.1	14.3
	Jeju	1.1	1.9	17.7	7.8
	Gyeonggi-do	1.0	0.9	17.6	4.7
	Chungcheongnam-do	2.2	8.5	13.1	6.5
	Jeollanam-do	1.1	4.8	8.6	3.6
	Gyeongsangbuk-do	1.2	2.0	5.5	1.9
	Gyeongsangnam-do	0.4	2.1	6.9	2.6
2019	Seoul	4.5	1.6	117.3	5.9
	Busan	3.3	11.8	63.1	2.1
	Daegu	1.5	2.6	31.3	1.9
	Incheon	2.4	10.6	49.8	6.3
	Gwangju	1.2	0.3	25.1	1.9
	Daejeon	1.1	0.5	27.0	1.4
	Ulsan	2.1	38.5	47.9	13.8
	Jeju	1.0	1.7	17.4	7.9
	Gyeonggi-do	1.0	0.9	16.8	4.7
	Chungcheongnam-do	1.9	7.6	11.8	6.5
	Jeollanam-do	0.9	4.0	8.0	3.6
	Gyeongsangbuk-do	1.0	1.7	5.2	1.9
	Gyeongsangnam-do	0.4	1.6	6.2	2.6

로 지역별 전기기체 배출 특성의 차이를 들 수 있다.

울산과 서울(인천 포함)의 2018년과 2019년 NO_x와 NH₃의 단위 면적당 CAPSS 배출량이 다른 도시에 비해 많았으며, 특히 울산광역시의 NH₃ 배출량이 다른 도시에 비해 월등히 높은 것이 울산의 매우 중화된 입자에 영향을 주었을 가능성이 있다(CAPSS, 2022; 표 6). 인천은 서울과 하나의 생활권을 이루는 인접한 도시이며 수도권 잠재적 오염원을 고려하면(그림 4b), 서울의 풍상 지역에 위치하고 있기 때문에 배출량을 함께 고려하였다. 울산에서 중화도가 높은 것은 자체의 높은 전기기체 배출 특성 외에도 모든 고농도 사례에서 국내 타 권역으로부터의 이동 영향을 받은 것이 영향을 주었을 가능성이 있다.

중부권은 모든 사례에 대해 중화에 필요한 농도보다 낮은 NH₄⁺ 농도가 측정되었고, 사례 1의 제주도를

제외하고는 백령도와 제주도와 유사한 분포를 나타내었다. 이는 대전의 단위 면적당 연간 NH₃ 배출량이 가장 적은 것의 영향이 어느 정도 있었을 것이라 판단된다(CAPSS, 2022). 충남의 전체 NH₃ 배출량은 53,469 ton yr⁻¹ (2019년 기준)로 높지만, 넓은 면적으로 인해 단위 면적당 배출량은 인천과 유사한 수준이다. 그러나 광주 주변인 전남의 단위 면적당 배출량이 충남에 비해 적음에도 불구하고 광주에서의 NH₄⁺_{measured}/NH₄⁺_{neutralize} 비율이 대전에 비해 높은 이유는 명확하지 않으며 지역적 배출 특성 외에도 다른 요인이 중화도에 영향을 주었을 가능성을 제시한다. 따라서 지역적 배출 특성이 각 지역별 입자의 중화도 분포에 미치는 영향에 대한 추가 연구가 요구된다.

제주도는 사례 1을 제외하고는 NH₄⁺_{measured}/NH₄⁺_{neutralize} 비율이 1 이하를 나타내었으나 대전보다는 높은 비율을 유지하였다. 제주도의 암모니아 배출량 또한 상당히 높은 영향이 있을 것으로 보인다. 그러나 제주도가 섬이라는 지형적, 기상학적 특성이 상대적으로 높은 암모니아 배출량에도 불구하고 낮은 비율을 나타내었을 가능성이 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 2018년과 2019년 겨울의 고농도 사례를 선정한 뒤, 전국 대기측정망(482 개소) 질량농도의 시계열이 유사한 군집끼리 군집화를 수행한 후, 각 권역 대기환경연구소를 위치에 따라 해당 군집으로 분류하였다. 고농도 사례의 입자 산성도와 잠재적 오염원을 추정하여 군집별로 공통된 특성이 나타나는지 살펴본 결과, 잠재적 오염원의 위치는 군집마다 크게 다르지 않았고, 입자의 산성도 특성은 군집으로 묶이지 않고 개별 대기환경연구소에 따라 다르게 나타났다.

겨울철 고농도 발생 시 한국 내륙 지역에서는 다른 무기이온에 비해 NO₃⁻ 비율의 증가가 뚜렷하게 나타났고, 따라서 겨울철 고농도는 NO₃⁻ 증가의 영향이 가장 큰 것으로 판단된다. 이와 같은 공통점과 유사한 잠재적 오염원 분포에도 불구하고 PM_{2.5}의 시계열 군

집에 따른 권역별 입자의 화학조성과 산성도 특성이 일치하지는 않았다. 특히 산성도는 지역적으로 분포 차이가 크게 나타났는데, 이러한 차이는 지역적인 배출 특성의 영향으로 발생한 것으로 보인다. 또한, 선정된 3회의 고농도 사례에 대해 동일한 측정소의 산성도 분포가 변화한 것은 국내에서의 추가적인 생성 전 외부 유입에 의한 pre-existing particle의 영향도 있었을 것으로 보인다. 타 지역과 달리 서울과 울산은 모든 고농도 사례에서 무기 음이온 중화에 필요한 NH_4^+ 농도 이상의 NH_4^+ 가 측정되었는데, 이는 서울과 인천을 포함한 지역과 울산의 암모니아 배출량이 타 측정 지역보다 높아 지역적 배출의 영향을 받았을 가능성이 있다. 특히, 울산의 경우 고농도 사례 기간 풍상 측 권역으로부터 플룸의 이동을 추정할 수 있어, 복합적인 국내 배출의 영향을 받았을 가능성이 있다.

결론적으로 고농도 발생 시 지역별로 농도 시계열 변동과 농도 수준이 유사하다고 하더라도 지역의 전구물질 배출 특성에 따라 입자의 화학조성과 산성도가 다르며, 이 차이가 지역 초미세먼지 농도의 증가 수준이나 초미세먼지 발생 특성에 영향을 주었을 가능성이 있다. 따라서, 지역 내 배출 특성에 영향을 받은 초미세먼지가 국내 권역별 이동을 통해 화학적 특성의 추가 변환이 가능하기 때문에 권역별 이동에 따른 화학조성의 변화 연구가 요구된다. 또한, 본 논문에서는 고농도 사례에 대해서 잠재적 오염원과 산성도를 평가하였지만, 상대적으로 국외 유입의 영향이 적은 중간 규모 이하의 농도 기간에 대해 권역별 입자의 산성도 비교 연구를 수행한다면 지역별 배출 특성이 권역별 미세먼지 생성에 미치는 영향에 대한 추가적인 정보를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2020년 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단-동북아-지역 연계 초미세먼지 대응 기술개발 사업(2020M3G1A1115001)과 국립환경과학

원의 지원(NIER-2021-04-02-174)을 받아 수행되었습니다.

References

- Aghabozorgi, S., Shirkhorshidi, A.S., Wah, T.Y. (2015) Time-series clustering - a decade review, *Information Systems*, 53, 16-38. <https://doi.org/10.1016/j.is.2015.04.007>
- Asadi, R., Regan, A. (2021) Clustering of Time Series Data with Prior Geographical Information, *Computers & Geosciences*, 22, 795-799. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2107.01310>
- CAPSS (2022) <https://www.air.go.kr/jbmd/sub43.do?tabPage=2> (last access 2022. 03. 01).
- Charlson, R.J., Heintzenberg, J. (1994) *Aerosol forcing of climate*, Wiley & Sons, 363-382.
- Edney, E.O., Kleindienst, T.E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Wang, W., Claeys, M. (2005) Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/ NO_x / SO_2 /air mixtures and their detection in ambient $\text{PM}_{2.5}$ samples collected in the eastern United States, *Atmospheric Environment*, 39, 5281-5289. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.05.031>
- Han, Y.-J., Kim, T.-S., Kim, M. (2008) Ionic constituents and source analysis of $\text{PM}_{2.5}$ in three Korean cities, *Atmospheric Environment*, 42, 4735-4746. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.047>
- Hopke, P.K., Barrie, L.A., Li, S.-M., Cheng, M.-D., Li, C., Xie, Y. (1995) Possible sources and preferred pathways for biogenic and non-sea-salt sulfur for the high Arctic, *Journal of Geophysical Research: Atmosphere*, 100(D8), 16595-16603. <https://doi.org/10.1029/95JD01712>
- Hsu, Y.-K., Holsen, T.M., Hopke, P.K. (2003) Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago, *Atmospheric Environment*, 37, 545-562. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00886-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00886-5)
- Jang, M.S., Czoschke, N.M., Sangdon, L., Kamens, R.M. (2002) Heterogeneous Atmospheric Aerosol Production by Acid-Catalyzed Particle-Phase Reactions, *Science*, 298, 814-817. <https://doi.org/10.1126/science.1075798>
- Kappos, A.D., Bruckmann, P., Eikmann, T., Englert, N., Heinrich, U., Höpfe, P., Koch, E., Krause, G.H.M., Kreyling, W.G., Rauchfuss, K., Rombout, P., Schulz-Klemp, V., Thiel, W.R., Wichmann, H.-E. (2004) Health effects of parti-

- cles in ambient air, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 207, 399-407. <https://doi.org/10.1078/1438-4639-00306>
- Liu, L.-J.S., Burton, R., Wilson, W.E., Koutrakis, P. (1996) Comparison of aerosol acidity in urban and semi-rural environments, *Atmospheric Environment*, 30, 1237-1245. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00438-6](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00438-6)
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2020) Annual Report of Intensive Air Quality Monitoring Station, NIER-GP2021-113. <https://ecolibrary.me.go.kr/nier/#/search/detail/5861089?offset=4>
- National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) (1996) Method 5040 Issue1: Elemental Carbon (Diesel Exhaust), HIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed., Cincinnati, OH.
- Pathak, R.K., Louie, P., Chan, C.K. (2004) Characteristics of aerosol acidity in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 38, 2965-2974. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.02.044>
- Pathak, R.K., Wu, W.S., Wang, T. (2009) Summertime PM_{2.5} ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 1711-1722. <https://doi.org/10.5194/acp-9-1711-2009>
- Polissar, A.V., Hopke, P.K., Harris, J.M. (2001) Source Regions for Atmospheric Aerosol Measured at Barrow, Alaska, *Environment Science and Technology*, 35(21), 4214-4226. <https://doi.org/10.1021/es0107529>
- Rodrigues, P.P., Gama, J., Pedroso J.P. (2007) Hierarchical Clustering of Time-Series Data Streams, *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*, 20(5), 615-627. <https://doi.org/10.1109/TKDE.2007.190727>
- Saraçlı, S., Dogan, N., Dogan, I. (2013) Comparison of hierarchical cluster analysis methods by cophenetic correlation, *Journal of Inequalities and Applications*, 2013, 203. <https://doi.org/10.1186/1029-242X-2013-203>
- Seo, J., Lim, Y.B., Youn, D., Kim, J.Y., Jin, H.C. (2020) Synergistic enhancement of urban haze by nitrate uptake into transported hygroscopic particles in the Asian continental outflow, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 7575-7594. <https://doi.org/10.5194/acp-20-7575-2020>
- Shin, D.-C. (2006) A review of the literature on health effects of ultra-fine particles, *Journal of Korean Society for Indoor Environment*, 2(2), 81-88, (in Korean with English abstract).
- Song, Q., Osada, K. (2020) Seasonal variation of aerosol acidity in Nagoya, Japan and factors affecting it, *Atmospheric Environment: X*, 5, 100062. <https://doi.org/10.1016/j.aeaa.2020.100062>
- Surratt, J.D., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Endey, E.O., Seinfeld, J.H. (2007) Effect of Acidity on Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene, *Environmental Science & Technology*, 41, 5363-5369. <https://doi.org/10.1021/es0704176>
- Vedal, S. (1997) Ambient Particles and Health: Lines that Divide, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 47(5), 551-581. <https://doi.org/10.1080/10473289.1997.10463922>
- Wang, L., Liu, Z., Sun, Y., Ji, D., Wand, Y. (2015) Long-range transport and regional sources of PM_{2.5} in Beijing based on long-term observations from 2005 to 2010, *Atmospheric Research*, 157, 37-48. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.12.003>
- World Health Organization (WHO) (2021) Ambient air pollution: burden of disease-deaths, World Health Organization. <https://www.who.int/data/gho/data/indicators/indicator-details/GHO/ambient-air-pollution-attributable-deaths,2021> (last access 2022. 03. 02).
- Zeng, Y., Hopke, P.K. (1989) A study on the sources of acid precipitation in Ontario, Canada, *Atmospheric Environment*, 23, 1499-1509. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(89\)90409-5](https://doi.org/10.1016/0004-6981(89)90409-5)
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Worsnop, D.R., Canagaratna, M. (2007) A Case Study of Urban Particle Acidity and Its Influence on Secondary Organic Aerosol, *Environmental Science & Technology*, 41, 3213-3219. <https://doi.org/10.1021/es061812j>

Authors Information

- 변명화 (부경대학교 지구환경시스템과학부 환경대기과학 전공 석사과정) (bmh3901@pukyong.ac.kr)
- 박재훈 (부경대학교 지구환경시스템과학부 환경대기과학 전공 석사과정) (jhpark0812@pukyong.ac.kr)
- 한수빈 (부경대학교 지구환경시스템과학부 환경대기과학 전공 박사과정) (sbhan@pukyong.ac.kr)
- 김대곤 (국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과 연구원) (nierkdg@korea.kr)
- 정동희 (국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과 연구원) (ehdgm16869@korea.kr)
- 최원식 (부경대학교 지구환경시스템과학부 환경대기과학 전공 부교수) (wschoi@pknu.ac.kr)