

국내 배경지역 대기 미세먼지의 기류 이동경로별 조성변화: 2013년 측정

Composition Variation of Atmospheric Fine Particulate Matters in Accordance with Air Mass Transport Pathways at Background Site of Korea in 2013

고희정 · 임은하 · 송정민¹⁾ · 김원형¹⁾ · 강창희^{1),*} · 이해영²⁾ · 이철규²⁾

국립기상연구소 황사연구과, ¹⁾제주대학교 화학·코스메틱스학부,

²⁾기상청 기후변화감시센터

(2014년 12월 5일 접수, 2015년 2월 2일 수정, 2015년 2월 3일 채택)

Hee-Jung Ko, Eunha Lim, Jung-Min Song¹⁾, Won-Hyung Kim¹⁾,
Chang-Hee Kang^{1),*}, Haeyoung Lee²⁾ and Chulkyu Lee²⁾

Asian Dust Research Laboratory, National Institute of Meteorological Research

¹⁾*Division of Chemistry and Cosmetics, Jeju National University*

²⁾*Korea Global Atmosphere Watch Center, Korea Meteorological Administration*

(Received 5 December 2014, revised 2 February 2015, accepted 3 February 2015)

Abstract

The collection of fine particulate matter samples was made at Gosan site of Jeju Island, one of the background sites of Korea, during a year of 2013, and their water-soluble ionic species were analyzed in order to examine the chemical compositions and pollution characteristics. The concentrations of nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , and K^+ had occupied 66.0% of water-soluble ionic species in PM_{10} , especially 94.3% in $\text{PM}_{2.5}$ fine mode, however the nss-Ca^{2+} and Na^+ showed high concentrations in $\text{PM}_{10-2.5}$ coarse mode. $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ concentration ratios in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ were 0.30 and 0.13, showing less significant effect from automobile and local pollution sources. The sulfate and nitrate compounds were presumed to be long-range transported to Gosan area by the relatively high SOR and NOR values. The trajectory cluster analysis showed the higher concentrations of the major secondary pollutants (nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+) and nss-Ca^{2+} when the air masses had moved from China continent and Korean peninsula into Gosan area.

Key words : Fine particulate matter, Gosan site, SOR, NOR, Trajectory cluster analysis

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)64-754-3545, E-mail : changhee@jejunu.ac.kr

1. 서 론

대기 에어로졸의 물리화학적 특성은 구성성분 및 조성에 따라 다양한 변화를 보인다. 최근 산업 활동의 다양화, 차량 증가, 에너지 사용량 확대 등으로 이러한 대기 에어로졸 화학조성은 더욱 복잡한 양상으로 변하고 있다. 과거에 화산폭발, 해염입자, 비산먼지 등 주로 자연적 배출원에 국한되었던 에어로졸 조성이 최근에는 탄소, 황산염, 질산염, 암모늄염 등 인위적인 오염원의 비중이 증가하는 경향을 보이고 있다. 그리고 인체 위해성 외에도 시정거리 감소, 지구열수지, 생태계 등에도 크게 영향을 미치는 것으로 나타나고 있다(Kelly *et al.*, 2002; U.S. EPA, 1996). 또 직간접적인 효과를 통해 지구대기의 복사 과정에도 매우 중요한 역할을 하고 있다(Kumar and Sarin, 2010). 특히 유기 에어로졸과 황산염 에어로졸 등 일부 인위적인 에어로졸은 태양복사선의 흡수와 산란에 의한 직접효과는 물론 간접적으로 구름의 응결핵으로 작용하여 대기 복사평형에도 영향을 미치고 있다(Furukawa and Takahashi, 2011; Hallquist *et al.*, 2009; IPCC, 2007; Kanakidou *et al.*, 2005; Claeys *et al.*, 2004; Novakov and Penner, 1993). 그리고 구름의 광학적 성질, 운량, 수명 등을 변화시키는 간접효과를 통해 지구 복사평형에 영향을 미치고, 또 기후변화의 물리적 과정과도 밀접한 관련이 있는 것으로 나타나고 있다(IPCC, 2007).

동북아시아의 대기 에어로졸은 활발한 산업생산과 함께 황사, 농경지 소각 등 특성이 다른 배출원의 영향을 복합적으로 받고 있어서 그 조성이 복잡한 특성을 나타낸다(Park and Jo, 2013). 또 황사, 연무, 박무, 안개 등의 기상현상들 역시 대기 에어로졸의 조성변화에 영향을 미치고 있다. 특히 중국이나 몽골에서 발생한 황사는 이 지역 대기질에 크게 영향을 미치고 있다. 동아시아 지역에서 발생하는 황사는 아프리카 지역 황사에 비해 절대적인 양은 적다. 그러나 발원지가 높은 고도에 위치하고 있어서 황사입자의 상승 운동이 활발하고 중층이나 상층 구름과 상호작용이 용이한 특징이 있다(Wiacek *et al.*, 2010).

최근에는 황사뿐만 아니라 고농도 스모그 현상도 동북아시아 대기질에 크게 영향을 미치고 있다. 이러

한 고농도 미세먼지는 대체적으로 연무(haze)의 형태를 띠고 있다. 2013년 1~10월에 중국의 스모그 일수는 52년 만에 최다를 나타내고 있다. 특히 베이징, 허난성, 장쑤성 등의 스모그 일수는 10~20일로 전년 대비 5~10일 증가한 것으로 조사되었다(Ministry of Environment, 2013). 황사와 고농도 미세먼지 사례 시 대기 입자상 물질은 물리화학적으로 확연히 다른 특성을 보인다(Park *et al.*, 2013a; NIER, 2011; Lee and Kang, 2001). 도심 또는 산업화된 지역에서 일어나는 연무현상은 일반적으로 국지적, 광역적 오염원에 기인한다. 그리고 계절적으로 여름철 연무현상은 2차 유기에어로졸과 황산염 입자의 활발한 생성에 의해 발생되지만(Park *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2003), 겨울철에는 주로 탄소성분과 질산염 입자의 증가에 기인한다(Park *et al.*, 2013b; Park and Kim, 2004).

중국 동부지역에서 발생하는 짙은 연무는 동북아시아와 중국의 풍하 측에 위치한 한반도에 직접적으로 영향을 미친다(Park *et al.*, 2012). 특히 중국의 연무현상은 장거리 이동에 의해 한반도 대기질에 영향을 미치고 앞으로 더욱 심화될 것으로 예상된다(Jo and Kim, 2011). 이러한 고농도 연무현상을 감시, 관리하기 위해서는 장거리 이동 오염물질을 지속적으로 모니터링 하고, 풍상 측의 대기오염물질 배출원과 오염 특성, 오염물질의 이동 경로를 파악할 필요가 있다.

본 연구에서는 국내 배경지역인 제주도 고산 지역에서 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 미세먼지를 채취하여 주요 수용성 이온성분을 분석하였다. 그리고 그 결과로부터 기류의 이동경로별 에어로졸 조성을 비교하여 오염물질의 유입경로에 따른 배출원 특성을 조사한 결과이다. 또 기류의 이동경로에 따른 미세먼지의 조성 변화를 상호 비교함으로써 주변에서 한반도로 장거리 이동하는 오염물질이 한반도 대기질에 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 미세먼지 시료 채취

미세먼지 시료는 제주도 고산측정소(33.17° N,

126.10°E, 72 m asl)에서 Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-102/PMS-103, Korea)와 테프론 필터 (Pall Co., Zefluor™, PTFE 47 µm, 2.0 µm, USA)를 사용하여 2013년 1월부터 2014년 1월초까지 3일 간격으로 채취하였다. 샘플러의 공기 유속은 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 연구기간 동안 PM₁₀ 시료는 24시간 단위로 총 126회, PM_{2.5} 시료는 총 109회 채취하였다. 이 중 강수량이 3 mm 이상인 강우일을 제외한 시료수는 PM₁₀ 111회, PM_{2.5} 96회이다. 채취된 시료는 현장에서 플라스틱 페트리디쉬 (SPL life Science, PS, 52.7 × 12.6 mm)에 넣어 밀봉하였다. 그리고 실험실로 옮겨 데시케이터에서 항량이 될 때까지 건조한 후 무게를 측정하였다. 시료 필터는 다시 페트리디쉬에 넣어 밀봉한 후 분석 전까지 -20°C 냉동고에 보관하였다 (Kim *et al.*, 2014).

2.2 미세먼지 시료 분석

2.2.1 수용성 이온성분 분석

PM₁₀, PM_{2.5} 시료는 에탄올 소량을 가하여 침적시킨 후 초순수 30 mL를 가하여 초음파 세척기에서 30 분, 진탕기에서 1시간 (200 rpm) 동안 수용성 성분들을 용출시켰다. 용출액은 주사기 필터 (Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 µm, 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 및 음이온 분석용 시료로 이용하였다. NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 양이온은 Metrohm Modula IC (Metrohm, 818 IC pump/819 IC detector, Switzerland)를 사용하여 Metrohm Metrosep Cation C-4-150 분리관, 0.9 mL/min 유속, 50 µL 주입부피, 4.0 mM nitric acid 용리액의 조건으로 분석하였다. 그리고 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ 음이온은 Metrohm Modula IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관, 0.7 mL/min 유속, 50 µL 주입부피, 1.0 mM NaHCO₃/3.2 mM Na₂CO₃ 용리액, 200 mM H₂SO₄ 써프레스용액의 조건으로 분석하였다. 본 연구에서 수용성 이온성분 분석에 사용한 표준검정곡선은 Accustandrd사와 Aldrich

사의 1차 표준물질과 초순수를 사용하여 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 µg/mL 범위로 조제한 표준용액을 사용하였다. 이때 IC의 검출한계와 변동계수는 표 1과 같다. 또한 pH는 수용성 이온분석용 용출액을 이용하여 측정하였다. 이 용액 일부를 분취하여 대략 25°C 항온이 되도록 조절한 후 pH 미터 (ORION, model 720A, USA)와 Combination pH Ross Electrode (ORION, model 81-02)를 사용하여 측정하였다.

2.3 역궤적 분석

기류의 이동경로 추적을 위한 역궤적 분석은 NOAA/ARL (National Oceanic and Atmospheric Administration/Air Resources Laboratory)에서 제공하는 HYSPLIT4 (HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory, Version 4) 모델을 이용하였다. 고산지역 (33.17°N, 126.10°E)을 출발점으로 5일간의 역궤적 경로를 모사하였고, 해당 날짜의 매 00 UTC (KST 09:00)를 출발시간으로 정하였다 (Draxler and Rolph, 2013, <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLITtraj.php>). 출발점 고도는 해양경계층 이내 (대략 300 ~ 1200 m) 고도인 500 m로 설정하였고, 역궤적은 NWS/NCEP (National Weather Service/National Centre for Environmental Prediction)에서 제공하는 GDAS (global data assimilation system)의 1° × 1° 해상도 기상자료를 이용하여 산출하였다 (<ftp://arlftp.arlhq.noaa.gov/archives/gdas1>).

3. 결과 및 고찰

3.1 고산지역 기상 및 미세먼지 농도

본 연구를 수행한 고산지역의 연구기간 평균 기온은 14.8°C, 풍속 7.0 m/s, 최대풍속 20.6 m/s, 상대습도 73.0%로 예년과 비슷하나 최대풍속은 다소 낮은 경향을 보였다 (그림 1). 풍향은 전체적으로 북서계열이 50.6%이었고, 특히 북북서 및 북서풍이 불 때 13.9 m/s 이상의 강한 바람이 부는 것으로 조사되었다. 또

Table 1. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for ion chromatography analysis.

Species	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
IDL (µg/L)	5.4 ~ 9.6	3.1 ~ 9.0	8.1 ~ 13.0	2.4 ~ 17.7	4.4 ~ 11.9	1.5 ~ 4.2	1.2 ~ 7.0	1.2 ~ 3.7
CV (%)	0.4 ~ 1.8	0.8 ~ 2.8	0.8 ~ 3.2	0.2 ~ 5.6	0.8 ~ 1.8	0.1 ~ 0.7	0.1 ~ 1.8	0.2 ~ 0.8

한 북북서풍이 전체의 20%, 남동풍이 약 12%를 차지하였고, 무풍상태 (0.5 m/s)는 약 0.3%의 비율을 차지하는 것으로 확인되었다.

연구기간의 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 질량농도는 각각 $42.8 \pm 28.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=126$), $18.7 \pm 13.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=109$)로 PM_{10} 은 예년에 비해 다소 높으나 $PM_{2.5}$ 는 유사한 수준을

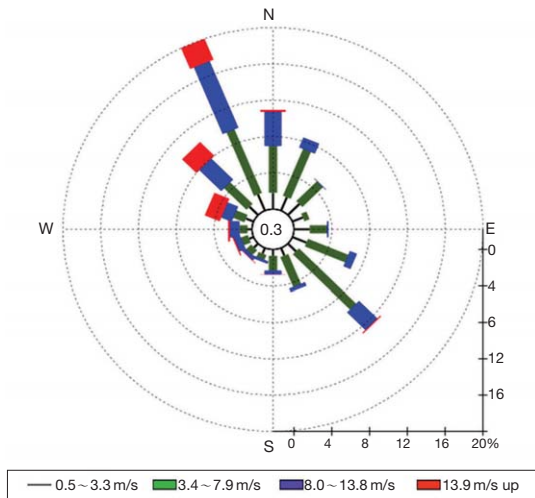


Fig. 1. Wind speed and direction between January and December, 2013.

보였다(Lee *et al.*, 2013, 2011). 이 중 강수량이 3 mm 이상인 강우일을 제외한 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 농도는 각각 $44.8 \pm 28.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=111$), $PM_{2.5}$ $19.4 \pm 13.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=96$)이었고, 황사, 연무, 박무를 제외한 나머지 비현상일의 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 농도는 각각 $35.4 \pm 12.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=72$), $15.1 \pm 8.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=56$)이었다.

또한 채취시기가 동일한 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 시료 ($n=54$)의 질량농도는 각각 35.6 ± 10.9 , $15.2 \pm 8.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 $PM_{2.5}$ 질량농도는 PM_{10} 의 약 42.7%를 차지하였고, $PM_{10-2.5}$ 질량농도는 $20.5 \pm 8.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 PM_{10} 의 약 57.4%를 차지하였다. 이는 국내 PM_{10} 미세먼지 환경기준과 2015년부터 시행 예정인 $PM_{2.5}$ 초미세먼지 환경기준(일평균 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 비해 훨씬 낮고, 국내 다른 배경지역인 백령도와는 비슷하나 중국 베이징의 PM_{10} $195 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다는 5.5배 정도 낮은 수준이다(Park and Jo, 2013; Li *et al.*, 2011).

또한 그림 2와 같이 필터법으로 측정된 본 연구의 PM_{10} 질량농도를 β -ray 흡수법으로 측정된 기상청 자동측정망 데이터와 비교한 결과, 두 측정값 간의 상관관계수(r)는 0.898로 서로 유사한 추세를 보였다. 그리고 β -ray 흡수법에서는 $42.8 \pm 28.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=126$), 필터법은 $35.3 \pm 22.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=127$)로 β -ray 흡수법이 다소 높은 경향을 보였다.

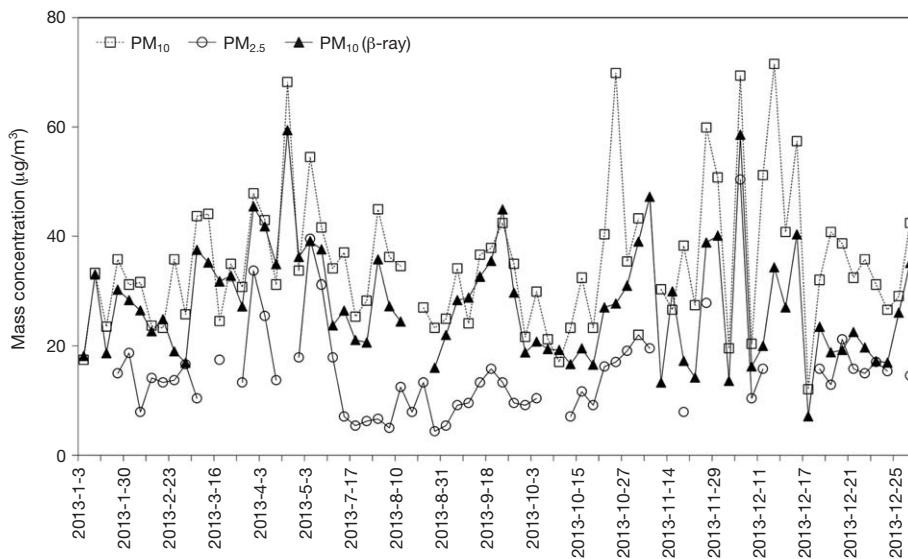


Fig. 2. Mass concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ at Gosan site during the study period.

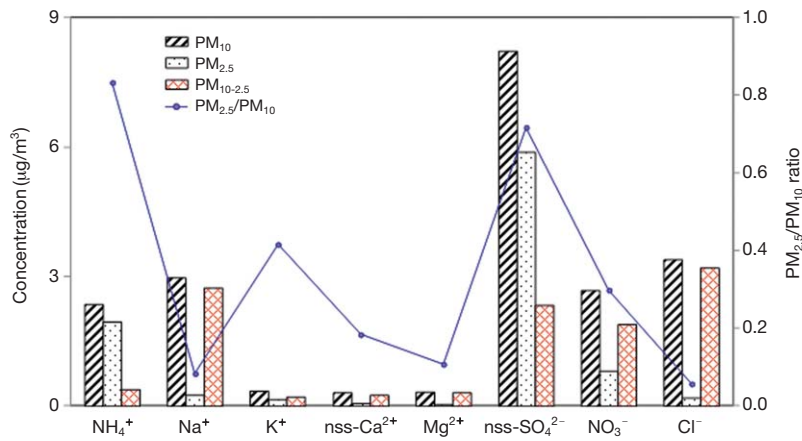


Fig. 3. Concentrations and $PM_{2.5}/PM_{10-2.5}$ ratios of major ionic species in PM_{10} , $PM_{2.5}$, and $PM_{10-2.5}$ particles at Gosan site.

3. 2 미세먼지 조성 특성

3. 2. 1 미세먼지 이온 조성

채취시기가 동일한 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 시료 중에서 비현상일 시료 ($n=54$)만을 대상으로 $PM_{10-2.5}$ 조대입자 (coarse particles, $2.5\mu m < d_p < 10\mu m$)와 $PM_{2.5}$ 미세입자 (fine particles, $d_p < 2.5\mu m$)의 이온물질 농도를 그림 3에 비교하였다. 연구기간의 PM_{10} 이온농도는 $nss-SO_4^{2-} > Cl^- > Na^+ > NO_3^- > NH_4^+ > K^+ > Mg^{2+} > nss-Ca^{2+}$ 의 순으로 대체적으로 2차 오염물질과 해염 성분이 높은 농도를 나타내었다. 그러나 이를 조대입자와 미세입자로 구분한 결과에서는 $PM_{10-2.5}$ 가 $Cl^- > Na^+ > nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Mg^{2+} > nss-Ca^{2+} > K^+$ 순이고, $PM_{2.5}$ 가 $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > Cl^- > K^+ > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 순으로 조대입자에서 상대적으로 해염성분 농도가 높고, 미세입자에서는 2차 오염물질의 농도가 높은 특징을 보였다. 특히 $nss-SO_4^{2-}$ 의 경우 미세입자에서는 $5.89\mu g/m^3$ 이나 조대입자에서는 $2.32\mu g/m^3$ 로 미세입자에서 2.5배 정도 더 높은 농도를 나타내었고, NH_4^+ 역시 이와 비슷한 결과를 나타내었다. 또 전체 SO_4^{2-} 중 $nss-SO_4^{2-}$ 이 차지하는 비율이 $PM_{10-2.5}$, $PM_{2.5}$ 에서 각각 85.3, 99.0%로 조대입자영역에서 해염성분의 기여도가 더 큰 경향을 보였다.

또한 그림 4의 결과와 같이 미세먼지의 조성은 PM_{10} 에서 $nss-SO_4^{2-}$ 39.9%, NH_4^+ 11.4%, NO_3^- 13.0%, K^+ 1.7%로 주요 인위적 기원 성분들이 전체의 66.0%

를 차지하였다. 그러나 $PM_{2.5}$ 에서는 $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+ , NO_3^- , K^+ 이 각각 63.2, 20.9, 8.6, 1.6%로 전체의 94.3%를 차지하였다. 반면에 $PM_{10-2.5}$ 조대입자에서는 이들이 각각 20.6, 3.5, 16.7, 1.8%로 전체의 42.6%를 차지하여 입경별로 큰 차이를 보였다. 또 토양기원의 $nss-Ca^{2+}$ 은 PM_{10} , $PM_{2.5}$, $PM_{10-2.5}$ 에서 각각 1.5, 0.6, 2.2%, 해양기원의 Na^+ 은 각각 14.5, 2.7, 24.2%로 토양과 해염 성분들은 조대입자 영역에서 훨씬 더 많이 분포하는 것으로 조사되었다. 특히 고산측정소가 해안가에 위치하고 있어서 해염 영향이 큰 것으로 확인되었다. 또 각 성분들의 $PM_{2.5}/PM_{10-2.5}$ 농도비를 비교해 본 결과, $nss-SO_4^{2-}$ 는 2.5, NH_4^+ 은 5.0, NO_3^- 은 0.4, K^+ 은 0.7, $nss-Ca^{2+}$ 은 0.2, Na^+ 은 0.1, Cl^- 은 0.1, Mg^{2+} 은 0.1의 비율을 나타내었다. 이러한 결과로 보아 $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+ 은 주로 미세입자에 분포하고, NO_3^- 과 K^+ 은 조대와 미세 입자에 고루 분포하지만, $nss-Ca^{2+}$, Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 은 대부분 조대입자에 분포하는 특징을 보이고 있다.

3. 2. 2 미세먼지 오염 특성

요인분석 (factor analysis)을 실시하여 미세먼지 성분의 배출원 특성을 조사하였다. 요인분석은 통계 프로그램 (SPSS 12)을 이용하여 최적인자의 수를 고유값 1 이상으로 정하였고, 조대입자와 미세입자에서 각각 3개의 인자를 추출하여 베리맥스 (Varimax) 회전법으로 산출하였다. 표 2의 결과와 같이 조대입자 ($PM_{10-2.5}$) 성분의 경우 전체 인자 중 83.9%의 설명력

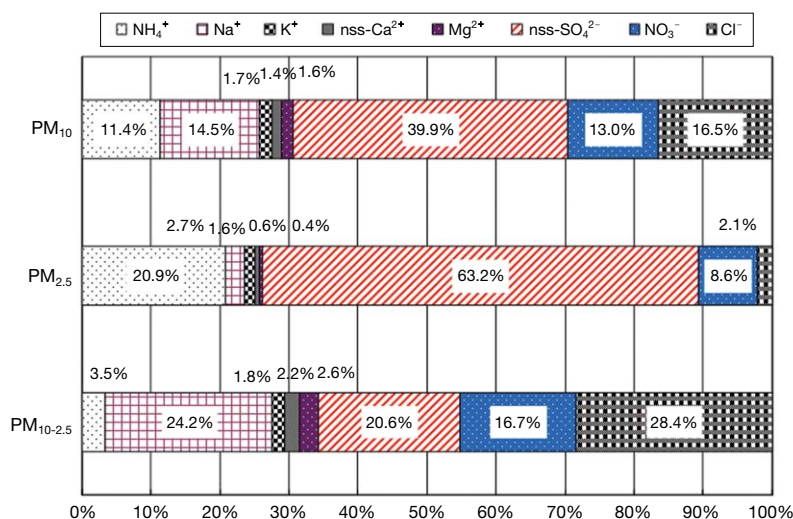


Fig. 4. Composition ratio of ionic species in PM_{10} , $PM_{2.5}$, and $PM_{10-2.5}$ particles at Gosan site.

Table 2. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in coarse and fine particles.

Species	Coarse particle ($PM_{10-2.5}$)			Fine particle ($PM_{2.5}$)		
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH_4^+	-0.13	0.95	-0.10	0.93	-0.15	0.13
Na^+	0.92	-0.06	-0.27	-0.11	0.94	0.12
K^+	0.29	0.08	-0.65	0.86	-0.06	0.16
$nss-Ca^{2+}$	0.06	0.11	0.88	0.09	-0.46	0.71
Mg^{2+}	0.89	0.08	0.32	0.25	0.28	0.84
$nss-SO_4^{2-}$	0.07	0.92	-0.09	0.82	-0.11	0.41
NO_3^-	-0.04	0.85	0.35	0.92	-0.03	-0.02
Cl^-	0.90	-0.13	-0.32	-0.10	0.94	-0.13
Eigenvalue	2.6	2.5	1.6	3.0	2.1	1.5
Variance (%)	32.3	31.5	20.1	40.0	26.2	18.1
Cumulative (%)	32.3	63.8	83.9	40.0	66.2	84.3

을 보였고, 첫 번째 인자는 32.3%, 두 번째 인자는 31.5%, 세 번째 인자는 20.1%의 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자에는 대표적인 해염기원의 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 가 높은 적재값을 나타내었다. 그리고 두 번째 인자에서는 NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- 등의 인위적인 성분들이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자에서는 $nss-Ca^{2+}$ 성분만이 높은 적재값을 나타내어 토양기원의 조성 특성을 나타내었다.

또한 미세입자($PM_{2.5}$)의 요인분석 결과에서는 모두 3개 인자를 추출했을 때 84.3% 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자는 40.0%의 설명력을 보였고,

NH_4^+ , K^+ , $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- 성분이 높은 적재값을 나타내어 인위적 성분의 영향이 큰 경향을 보였다. 두 번째 인자는 26.2%의 설명력을 보였고, 대표적 해염 성분인 Na^+ , Cl^- 이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자는 18.1%의 설명력을 보였고, $nss-Ca^{2+}$, Mg^{2+} 성분이 높은 적재값을 나타내어 토양기원의 특성을 보였다.

이러한 요인분석 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, 조대입자에서는 해염의 유입 영향이 가장 크고, 다음으로 인위적 영향, 토양 영향을 많이 받는 것으로 추정된다. 그러나 미세입자에서

는 조대입자와 달리 인위적 기원 성분의 영향이 가장 크고, 다음으로 해염과 토양의 유입 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다.

3. 2. 3 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 농도비

대기 에어로졸에서 NO_3^- 와 nss-SO_4^{2-} 성분은 주로 황산염 또는 질산염 형태로 존재하며, 대부분 전구물질인 NO_x 와 SO_2 로부터 유래된다. 하지만 이들 두 물질의 배출원은 서로 다른 특징을 보인다. 일반적으로 질소산화물은 각종 에너지 사용량과 관련이 크고, 자동차 등을 비롯한 이동오염원의 영향이 크다. 그러나 황산화물은 주로 석탄, 경유 등과 같은 화석연료로부터 유래되며, 고정오염원의 영향이 큰 것으로 보고되고 있다. 따라서 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 농도비가 클수록 이동오염원의 영향이 크고, 이 비율이 작을수록 고정오염원의 영향이 큼을 의미한다 (Shen *et al.*, 2009; Yao *et al.*, 2002; Arimoto *et al.*, 1996).

Cao *et al.* (2009)에 의하면 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 비가 1 이하이면 상대적으로 고정오염원인 석탄연소에 의한 오염 기여도가 큰 것으로 해석하고 있다. 표 3의 결과와 같이 본 연구에서 측정한 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 의 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 농도비는 각각 0.30, 0.13으로 나타났으며, 국내외 다른 지역들에 비해 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 모두 낮은 경향을 보이는 것으로 확인되었다. LA를 비롯한 미국 남부캘리포니아의 도시지역에서 측정한 결과를 보면 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 농도비가 대체적으로 2~5의 범위를 나타내고 있다 (Ko *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2000), 반면에 중국의 Beijing, Shanghai, Hangzhou, Qingdao 등에서는 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 농도비가 1 이하의 값을 나타내어 상대적으로 석탄 등의 화석연료에 의한 기여율이 높은 경향을 보이고 있다.

고산지역의 미세먼지에서 이처럼 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 농도가 낮은 것은 오염원의 배출기원이 도시지역과 달리 주로 고정오염원에 기인하고 있음을 암시한다. 그리고 자동차나 주변지역에서 발생하는 국지 오염원의 영향이 그리 크지 않다는 것을 의미하는 결과이다.

배출원에서 직접 배출된 가스상 SO_2 와 NO_x 는 주로 대기 중에서 광화학반응에 의한 산화과정을 거쳐 황산, 질산으로 전환된다. 그리고 황산, 질산이 염기 물질과의 중화반응에 의해 입자상 황산염 또는 질산염을 생성하여 대기 에어로졸에 포함된다 (Lee *et al.*, 2011; Hong *et al.*, 2011). 이러한 SO_2 의 SO_4^{2-} 로 전이와 NO_x 의 NO_3^- 로의 전이 정도는 다음의 식 (1), (2)에 따라 황산화율 (SOR, Sulfur Oxidation Ratio)과 질소산화율 (NOR, Nitrogen Oxidation Ratio)를 측정하면 대략적인 추정이 가능하다 (Squizzato *et al.*, 2013). 특히 SO_2 에서 SO_4^{2-} 로의 화학적 전환과 건식침적에 의한 SO_2 제거과정은 SO_4^{2-} 의 제거에 비해 빠르게 일어나기 때문에 기단의 체류시간에 따라 SOR이 증가하는 경향을 보인다. 따라서 SOR 값을 확인하면 간접적으로 SO_4^{2-} 생성과정을 파악하는데 필요한 정보를 얻을 수 있다 (Park *et al.*, 2011; Sahu *et al.*, 2009).

$$\text{SOR} = S_{\text{nssSO}_4^{2-}} / (S_{\text{nssSO}_4^{2-}} + S_{\text{SO}_2}) \quad (1)$$

$$\text{NOR} = N_{\text{NO}_3^-} / (N_{\text{NO}_3^-} + N_{\text{NO}_2}) \quad (2)$$

식에서 $S_{\text{nssSO}_4^{2-}}$ 는 nss-SO_4^{2-} 의 몰수, S_{SO_2} 는 SO_2 의 몰수이며, $N_{\text{NO}_3^-}$ 는 NO_3^- 몰수, N_{NO_2} 는 NO_2 의 몰수이다. Truex *et al.* (1980)의 연구에 따르면 일차오염물질이 많은 도시지역의 경우 SOR은 0.1 이하의 값을 나타낸다. 그리고 SOR과 NOR 값이 각각 0.25, 0.10

Table 3. $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ concentration ratios in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ particles at Gosan and other sites.

Site (Period)	PM_{10}			$\text{PM}_{2.5}$		
	NO_3^-	SO_4^{2-}	$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$	NO_3^-	SO_4^{2-}	$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$
Gosan (This study)	2.68	8.96	0.30	0.80	5.95	0.13
Deokjeok ^{a)} (2005~2007)	2.4	6.0	0.40	1.7	5.4	0.31
Seoul ^{b)} (2003~2005)	—	—	—	7.1	7.5	0.95
Los Angeles ^{c)} (1995)	11.55	5.19	2.2	8.47	4.63	1.8
Beijing ^{d)} (2006)	—	—	—	15.4	22.4	0.69
Shanghai ^{e)} (2003~2005)	—	—	—	6.28	10.39	0.60
Guangzhou ^{f)} (2007~2008)	—	—	—	4.68	8.27	0.57

^{a)}Kim *et al.*, 2009; ^{b)}Kim *et al.*, 2007; ^{c)}Kim *et al.*, 2000; ^{d)}Zhou *et al.*, 2012; ^{e)}Wang *et al.*, 2006; ^{f)}Tan *et al.*, 2009

Table 4. SOR and NOR in PM₁₀ and PM_{2.5} particles at Gosan and other sites.

Site	Period	SOR		NOR	
		PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
Gosan, Korea (This Study)	2013. 1 ~ 12	0.78	0.72	0.26	0.08
	Spring	0.80	0.77	0.25	0.13
	Summer	0.82	0.72	0.30	0.05
	Fall	0.79	0.72	0.25	0.05
	Winter	0.75	0.69	0.25	0.10
Seoul, Korea ^{a)}	2009. 3	0.13	—	0.03	—
Kinmen, Taiwan ^{b)}	2008. 3 ~ 2009. 2	0.20 ~ 0.51	—	0.10 ~ 0.41	—
Beijing, China ^{c),d)}	2006. 3 ~ 12		0.4		0.14
	2010. 1. 14 ~ 23		0.16		0.28
Guangzhou, China ^{e)}	2007. 12 ~ 2008. 1		0.22		0.24

^{a)}Lee *et al.*, 2011; ^{b)}Li *et al.*, 2013; ^{c)}Zhou *et al.*, 2012; ^{d)}Zhao *et al.*, 2013; ^{e)}Tan *et al.*, 2009

보다 클 때 대기 중에서 SO₂와 NO_x가 대부분 화학적인 산화반응을 일으켜 입자로 전이가 일어난 것으로 평가하고 있다 (Li *et al.*, 2013; Colbeck and Harrison, 1984).

본 연구에서 SO₂, NO₂ 데이터는 ‘기상청 기후변화 감시센터’가 제주도 고산감시소 현장에서 1시간 간격으로 측정된 결과를 활용하였다. 데이터는 본 연구의 에어로졸 채취 시간과 일치하는 시간의 농도를 평균하였고, 이를 PM₁₀, PM_{2.5}의 SO₄²⁻, NO₃⁻ 분석결과와 비교하여 SOR, NOR을 산출하였다.

표 4의 결과와 같이 PM₁₀의 SOR 값은 전체적으로 0.78의 크기를 나타내었고, 계절별로는 0.75~0.82로 큰 편차를 보이지 않는 것으로 조사되었다. 그리고 타이완 Kinmen Island 지역의 0.20~0.51에 비해 더 높은 값을 나타내었다 (Li *et al.*, 2013). 또 PM_{2.5}에서 측정된 SOR 값 역시 연구기간에 평균 0.72이었고, 계절별로는 0.69~0.77의 범위를 나타내어 중국 Beijing에서 측정된 결과보다 훨씬 큰 값을 나타내었다. 이처럼 제주도 고산지역에서 PM₁₀과 PM_{2.5} 모두 SOR이 큰 값을 나타내는 것은 이들 황화합물이 주로 이차오염물질로 존재하며, 대기 중에 오래 잔류했음을 의미한다. 그리고 본 연구를 수행한 고산지역의 경우 주변에 오염물질 배출원이 거의 없는 배경지역임을 감안하면, SO₄²⁻이 주로 장거리 이동 중에 숙성(aging)되었을 가능성이 크며, 입자상 황산염은 국지적인 오염원보다는 장거리 이동 오염물질에 의한 영향이 큰 것으로 추정된다.

NOR은 PM₁₀에서 전체기간에 0.26, 계절별로 0.25~0.30의 범위를 나타내어 0.1 이상의 값을 보였다. 또 PM_{2.5}에서는 전체적으로 0.08이었고, 0.05~0.13 범위의 계절 변화를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 질산염 성분 역시 고산지역의 국지적인 오염원에 의한 영향보다는 주변의 타 지역에서 제주로 유입된 이동 오염물질의 영향이 큼을 암시하는 결과이다.

3.3 기류 이동경로별 조성 비교

대기 입자상 물질은 바람을 타고 멀리 이송되며, 보통 풍속일 때 하루에 수평으로 수백 km, 수직으로 수 km 정도를 이동한다. 그리고 PM_{2.5}의 대기 중 체류시간은 약 7일로 PM₁₀에 비해 2~3배 길다 (Hwang *et al.*, 2008; McMurry *et al.*, 2004). 따라서 대기 미세먼지는 국내뿐 아니라 주변국의 월경성 오염물질의 영향을 함께 받는다. 제주지역의 대기질은 외부에서 유입된 미세입자나 여러 오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 나타나고 있다. 따라서 측정 기간의 기류 이동 경로를 추적해 보면 이러한 오염물질의 유입 경로를 파악할 수 있다. 본 연구기간에 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지를 동시에 채취한 시기의 기류 이동경로를 역궤적 분석법으로 추적하였고, 그 결과를 그림 5에 나타내었다.

또 제주지역을 중심으로 공기의 유입경로를 추적한 그림 5의 역궤적 분석 결과를 기초로 궤적군집분석 (trajectory cluster analysis)을 실시하여 기류의 유입경로를 3개 군집으로 분류하였다 (그림 6). 군집분

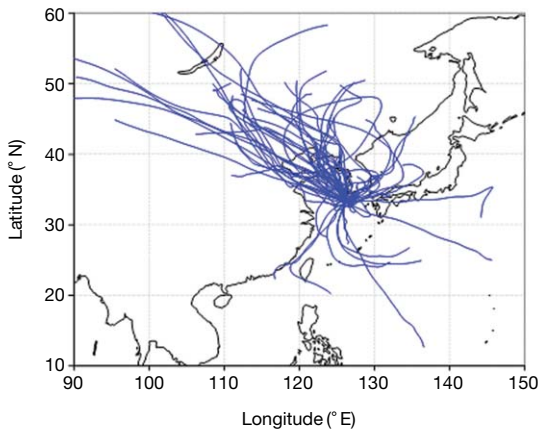


Fig. 5. 5-Day back trajectories of air masses corresponding to PM_{10} and $PM_{2.5}$ sampling date at Gosan site.

석은 총 54일의 역궤적 분석일 중 객체 간 유사성이 상대적으로 낮은 17일을 제외한 총 37일을 대상으로 모두 3개의 유형으로 군집화하였다. 이 결과 군집은 중국대륙(Cluster I)이 63% (23일), 한반도(Cluster II)가 26% (10일), 북태평양(Cluster III) 11% (4일)로 분류되었고, 이 중 중국대륙에서 북서방향으로 유입된 기류의 빈도가 가장 많았던 것으로 조사되었다.

PM_{10} , $PM_{2.5}$ 미세먼지의 주요 이온성분 농도를 각 군집별로 조사하여 기류의 이동경로별 변화를 비교하였고, 그 결과를 그림 7~8에 나타내었다. 그림에서 보듯이 $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도는 Cluster I~III에서 PM_{10} 이 각각 9.68, 9.10, 3.84 $\mu g/m^3$ 이었고, $PM_{2.5}$ 가 각각 7.27, 5.65, 2.16 $\mu g/m^3$ 로 대체로 Cluster I > Cluster II > Cluster III 순으로 높은 경향을 보였다. NO_3^- 성분

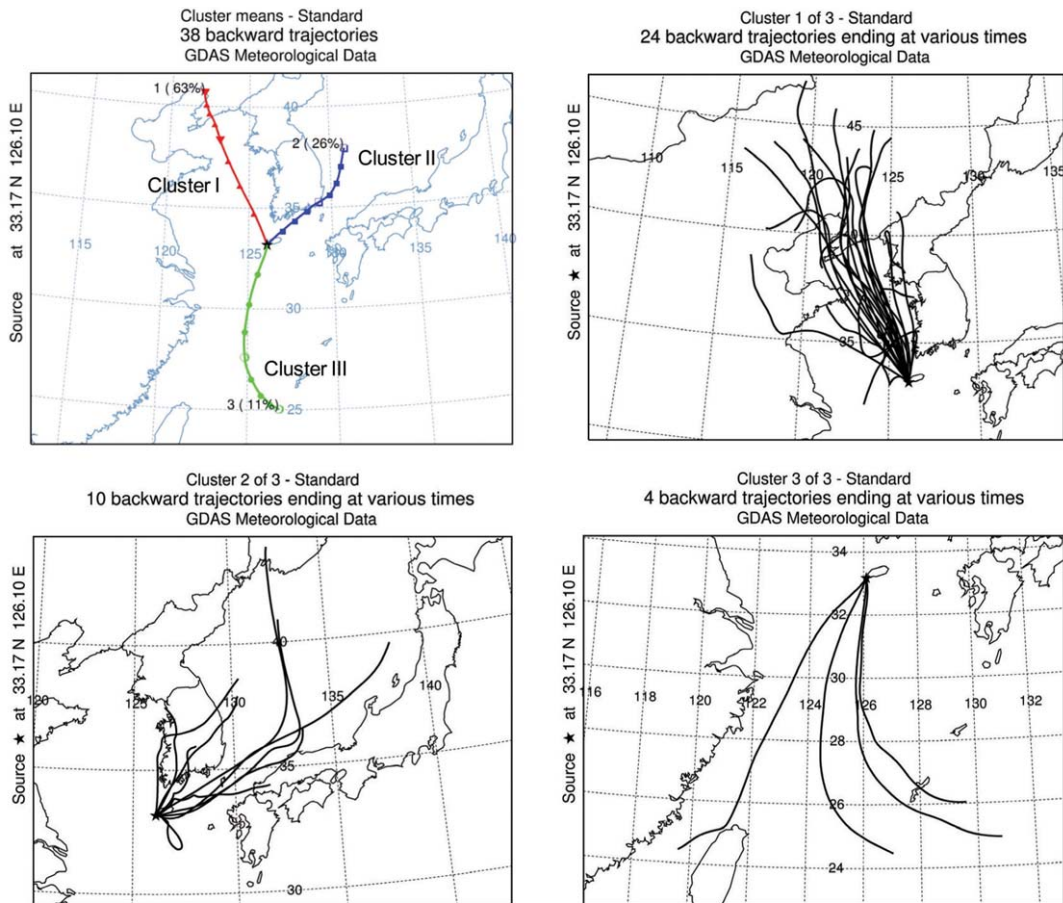


Fig. 6. Clustered 5-day back trajectories of air masses corresponding to PM_{10} and $PM_{2.5}$ sampling date at Gosan site.

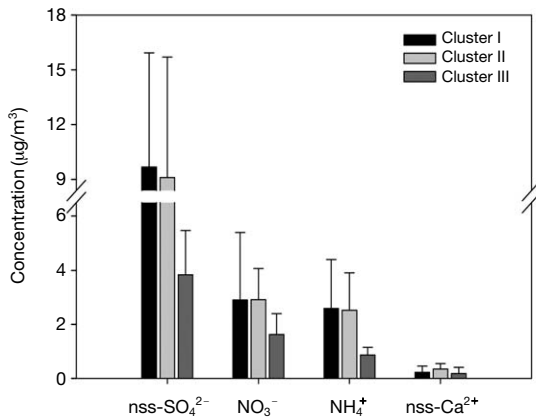


Fig. 7. Comparison of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, and nss-Ca²⁺ concentrations in PM₁₀ particles by back trajectory clusters.

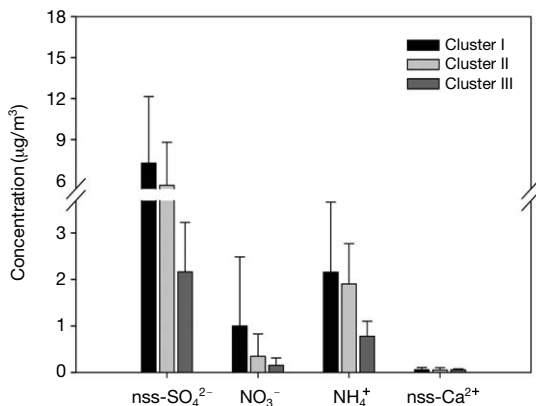


Fig. 8. Comparison of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, and nss-Ca²⁺ concentrations in PM_{2.5} particles by back trajectory clusters.

역시 PM₁₀에서 Cluster II (2.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > Cluster I (2.91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > Cluster III (1.63 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), PM_{2.5}에서 Cluster I (1.00 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > Cluster II (0.35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) > Cluster III (0.15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 순으로 높은 농도를 나타내었다. 또한 NH₄⁺은 군집 I~III에서 PM₁₀이 각각 2.59, 2.52, 0.87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, PM_{2.5}가 각각 2.16, 1.91, 0.78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 이처럼 주요 이차오염물질인 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 성분은 대부분 기류가 중국대륙이나 한반도에서 제주지역으로 이동하였을 때가 북태평양에서 이동했을 때보다 더 높은 농도를 나타내었다.

반면에 토양 지표성분인 nss-Ca²⁺은 Cluster I~III에서 PM₁₀이 각각 0.23, 0.34, 0.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, PM_{2.5}가 각각 0.06, 0.05, 0.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었다. 이처럼 nss-Ca²⁺ 성분은 PM₁₀에서는 기류가 중국과 한반도를 통과했을 때 상대적으로 농도가 높지만, PM_{2.5}에서는 이동경로별로 별다른 차이를 보이지 않는 것으로 확인되었다.

또한 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ 농도비를 각 군집별로 비교해 본 결과, PM₁₀에서는 Cluster I~III에서 각각 0.30, 0.32, 0.42이었고, PM_{2.5}에서는 각각 0.14, 0.06, 0.07로 Cluster I의 초미세입자에서 다소 높은 특징을 보였다. 그리고 군집별 SOR 값은 Cluster I~III에서 PM₁₀이 0.83~0.87, PM_{2.5}가 0.79 정도로 전체적으로 0.25 이상의 값을 나타내었다. 그리고 기류 이동방향에 무관하게 대부분 이차오염물질로 존재하는 것으로 조사되었다. 또 NOR 값은 Cluster I~III에서 PM₁₀이 0.27~0.45, PM_{2.5}가 0.04~0.12로 PM_{2.5}에서 Cluster II~III 제외하고는 모두 0.1 이상의 값을 나타내어 대기 중의 황화합물과 질소화합물은 대부분 입자상의 이차오염물질 형태로 존재하고 있는 것으로 조사되었다.

4. 결 론

국내 배경지역에 위치한 제주도 고산측정소에서 PM₁₀과 PM_{2.5} 시료를 채취하여 수용성 이온성분을 분석한 결과로부터 미세먼지의 조성 and 오염특성을 조사하였다. 또 기류의 이동경로에 따른 미세먼지의 조성 변화를 비교하여 주변에서 제주지역으로 장거리 이동한 오염물질이 대기질에 미치는 영향을 평가하였다.

미세먼지의 이온성분 조성은 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, K⁺이 PM₁₀에서 66.0%를 차지하였고, 미세입자에서 94.3%, 조대입자에서 42.6%를 차지하였다. 반면에 nss-Ca²⁺, Na⁺ 등은 미세입자보다 조대입자 영역에서 훨씬 더 많이 분포하여 미세먼지 성분들은 입경별로 큰 차이를 보였다.

배경지역 미세먼지의 배출원 특성을 조사해 본 결과, 조대입자에서는 해염의 영향이 가장 큰 반면 미세입자에서는 인위적 기원 성분의 영향이 가장 크고, 다음으로 해염과 토양의 유입 영향을 많이 받았다. 또 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ 농도비가 고산지역 미세먼지에서

비교적 낮아 오염원 배출이 도시지역과 달리 자동차나 국지 오염원의 영향은 그리 크지 않은 것으로 나타났다. PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 황산화물이 비교적 큰 값을 나타내어 황화합물이 주로 염 상태로 존재하며, 장거리 이동 중에 숙성되었을 가능성이 큰 것으로 추정된다. 질소산화물 또한 비교적 큰 값을 나타내어 국지 오염원보다는 타 지역에서 유입된 오염물질이 영향을 미친 것으로 보인다.

쾌적군집분석법에 의해 기류의 이동경로별로 미세먼지 조성변화를 비교한 결과, 주요 이차오염물질($nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+)과 $nss-Ca^{2+}$ 은 기류가 중국 대륙과 한반도에서 제주지역으로 이동했을 때 더 높았다. 반면에 이들 성분들은 북태평양에서 기류가 이동했을 때 더 낮은 농도를 나타내어 제주지역 대기 질이 장거리 이동 오염원의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

감사의 글

이 연구는 기상청 기상지진기술개발사업 (CATER 2012-2010)의 지원으로 수행되었습니다.

References

- Arimoto, R., R.A. Duce, D.L. Savoie, J.M. Prospero, R. Talbot, J.D. Cullen, U. Tomza, N.F. Lewis, and B.J. Ray (1996) Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during Pem-West A, *J. Geophys. Res.*, 101, 2011-2023.
- Cao, J.J., Z.X. Shen, J.C. Chow, G.W. Qi, and J.G. Watson (2009) Seasonal variations and sources of mass and chemical composition for PM_{10} aerosol in Hangzhou, China. *Particuology* 7, 161-168.
- Chen, L.W., J.C. Chow, B.G. Doddridge, R.R. Dickerson, W.F. Ryan, and P.K. Mueller (2003) Analysis of a summertime $PM_{2.5}$ and haze episode in the mid-Atlantic region, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 53, 946-956.
- Claeys, M., B. Graham, G. Vas, W. Wang, R. Vermeylen, V. Pashynska, J. Cafmeyer, P. Guyon, M.O. Andreae, P. Artaxo, and W. Maenhaut (2004) Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, *Science*, 303, 1173-1176.
- Colbeck, I. and R.M. Harrison (1984) Ozone-secondary aerosol-visibility relationships in North West England, *Sci. Total Environ.*, 34, 87-100.
- Draxler, R.R. and G.D. Rolph (2013) HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php).
- Furukawa, T. and Y. Takahashi (2011) Oxalate metal complexes in aerosol particles: implications for the hygroscopicity of oxalate-containing particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 4289-4301.
- Hallquist, M., J.C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N.M. Donahue, C. George, A.H. Goldstein, J.F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M.E. Jenkin, J.L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, Th.F. Mentel, A. Monod, A.S.H. Prevôt, J.H. Seinfeld, J.D. Surratt, R. Szmigielski, and J. Wildt (2009) The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155-5236.
- Hong, S.B., D.S. Jung, S.B. Lee, D.E. Lee, S.H. Shin, and C.H. Kang (2011) Ionic composition comparison of atmospheric aerosols at coastal and mountainous sites of Jeju island, *Anal. Sci. Technol.*, 24(1), 24-37. (in Korean with English abstract)
- Hwang, G., M. Lee, B. Shin, G. Lee, J. Lee, and J. Shim (2008) Mass concentration and ionic composition of $PM_{2.5}$ observed at Ieodo Ocean Research Station, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 24(5), 501-511. (in Korean with English abstract)
- IPCC Climate Change (2007) Synthesis Report, the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, UK.
- Jo, H.Y. and C.H. Kim (2011) Characteristics of air quality over Korean urban area due to the long-range transport haze events, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 27(1), 73-86. (in Korean with English abstract)
- Kanakidou, M., J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, I. Barnes, F.J. Dentener, M.C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C.J. Nielsen, E. Swietlicki, J.P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G.K. Moortgat, R. Winterhalter, C.E.L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E.G. Stephanou, and J. Wilson (2005) Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053-1123.
- Kelly, V.R., G.M. Lovett, K.C. Weathers, and G.E. Likens

- (2002) Trends in atmospheric concentration and deposition compared to regional and local pollutant emissions at a rural site in southeastern New York, USA, *Atmos. Environ.*, 36(10), 1569-1575.
- Kim, B.M., S. Teffera, and M.D. Zeldin (2000) Characterization of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in the South Coast Air Basin of Southern California: Part 1-patial Variations, *J. of the Air & Waste Manage. Assoc.*, 50(12), 2034-2044.
- Kim, H.S., J.B. Huh, P.K. Hopke, T.M. Holsen, and S.M. Yi (2007) Characteristics of the major chemical constituents of $PM_{2.5}$ and smog events in Seoul, Korea in 2003 and 2004, *Atmos. Environ.*, 41(32), 6762-6770.
- Kim, K.J., S.H. Lee, D.R. Hyeon, H.J. Ko, W.H. Kim, and C.H. Kang (2014) Composition comparison of PM_{10} and $PM_{2.5}$ fine particulate matter for Asian dust and haze events of 2010-2011 at Gosan site in Jeju Island, *Anal. Sci. Technol.*, 27(1), 1-10. (in Korean with English abstract)
- Kim, Y.J., J.H. Woo, Y. Ma, S. Kim, J.S. Nam, H. Sung, K.C. Choi, J. Seo, J.S. Kim, C.H. Kang, G. Lee, C.U. Ro, D. Chang, and Y. Sunwoo (2009) Chemical characteristics of long-range transport aerosol at background sites in Korea, *Atmos. Environ.*, 43(34), 5556-5566.
- Ko, J.M., M.S. Bae, and S.S. Park (2013) Investigation of Chemical Characteristics of $PM_{2.5}$ during Winter in Gwangju, *J. of Korean. Association for Particle and Aerosol Research*, 9(2), 89-102. (in Korean with English abstract)
- Kumar, A. and M.M. Sarin (2010) Atmospheric water-soluble constituents in fine and coarse mode aerosols from high-altitude site in western India: Long-range transport and seasonal variability, *Atmos. Environ.*, 44, 1245-1254.
- Lee, D.E., W.H. Kim, E.K. Jo, J.H. Han, C.H. Kang, and K.H. Kim (2011) Acidification and Neutralization Characteristics of Atmospheric Fine Particles at Gosan Site of Jeju Island in 2008, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 27(5), 603-613. (in Korean with English abstract)
- Lee, D.E., W.H. Kim, H.J. Ko, Y.S. Oh, and C.H. Kang (2013) Chemical Composition Characteristics of Size-fractionated Particles during Heavy Asian Dust Event in Spring, 2010, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 29(3), 325-337. (in Korean with English abstract)
- Lee, H., S.B. Kim, S. Kim, S. Song, and Y. Chun (2011) The aerosol characteristics in coexistence of Asian dust and haze during 15~7 march, 2009 in Seoul, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 27(2), 168-180. (in Korean with English abstract)
- Lee, H.S. and B.W. Kang (2001) Chemical characteristics of principal $PM_{2.5}$ species in Chongju, South Korea, *Atmos. Environ.*, 35(4), 739-746.
- Li, J., Z. Han, and R. Zhang (2011) Model Study of Atmospheric particulates during dust storm period in march 2010 over East Asia, *Atmos. Environ.*, 45, 3954-3964.
- Li, T.C., W.H. Chen, C.S. Yuan, S.P. Wu, and X.H. Wang (2013) Physicochemical characteristics and source apportionment of atmospheric aerosol particles in Kinmen-Xiamen Airshed, *Aerosol and Air Quality Research*, 13(1), 308-323.
- McMurry, P.H., M.F. Shepherd, and J.S. Vickery (2004) Particulate Matter Assessment for Policy Makers: A NARSTO Assessment (Chapter 3), Cambridge University Press, U.K.
- Ministry of Environment, Press Release (2013.11.05), Republic of Korea (<http://www.me.go.kr/home/web/board/list.do?menuId=286&boardMasterId=1&boardCategoryId=39>).
- NIER (National Institute of Environmental Research) (2011) 2010 The Annual Report for Operating Result of Air pollution Intensive Monitoring stations, Republic of Korea.
- Novakov, T. and J.E. Penner (1993) Large contribution of organic aerosols to cloud condensation nuclei concentrations, *Nature*, 365, 823-826.
- Park, H. and Y.M. Jo (2013) Regulation standard of fine particles and control techniques of emission sources, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 29(4), 486-503. (in Korean with English abstract)
- Park, J.S., J.S. Han, and J.Y. Ahn (2013a) The Research Trend of Asian Dust Storm (AD) of Korea and Recent Episode Analysis, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 29(5), 553-573. (in Korean with English abstract)
- Park, S.S. and Y.J. Kim (2004) $PM_{2.5}$ particles and size-segregated ionic species measured during fall season in three urban sites in Korea, *Atmos. Environ.*, 38, 1459-1471.
- Park, S.S., J. Kleissl, D. Harrison, V. Kumar, N.P. Nair, M. Adam, J. Ondov, and M. Parlange (2006) Characteristics of $PM_{2.5}$ episodes revealed by semi-continuous measurements at the Baltimore Supersite at Ponca St., *Aerosol Sci. Technol.*, 40, 845-860.
- Park, S.S., J.H. Kim, and J.U. Jeong (2012) Abundance and

- sources of hydrophilic and hydrophobic water-soluble organic carbon at an urban site in Korea in summer, *J. Environ. Monit.*, 14, 224-232.
- Park, S.S., J.M. Ko, and C.H. Chung (2011) Characteristic of water-soluble components of PM_{10} at Tae'an and Gangneung sites in summer season, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 27(3), 291-302. (in Korean with English abstract)
- Park, S.S., S.A. Jung, B.J. Gong, S.Y. Cho, and S.J. Lee (2013b) Characteristics of $PM_{2.5}$ haze episodes revealed by highly time-resolved measurements at an air pollution monitoring Supersite in Korea, *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 957-976.
- Sahu, L.K., Y. Kondo, Y. Miyazaki, M. Kuwata, M. Koike, N. Takegawa, H. Tanimoto, H. Matsueda, S.C. Yoon, and Y.J. Kim (2009) Anthropogenic aerosols observed in Asian continental outflow at Jeju Island, Korea, in spring 2005, *J. Geophys. Res.*, 114, D03301, doi: 10.1029/2008JD010306.
- Shen, Z., J. Cao, R. Arimoto, Z. Han, R. Zhang, Y. Han, S. Liu, T. Okuda, S. Nakao, and S. Tanaka (2009) Ionic composition of TSP and $PM_{2.5}$ during dust storms and air pollution episodes at Xi'an, China, *Atmos. Environ.*, 43(18), 2911-2918.
- Squizzato, S., M. Masiol, A. Brunelli, S. Pisatollato, E. Tarabotti, G. Rampazzo, and B. Pavoni (2013) Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: a case study in the Po Valley (Italy), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 1927-1939.
- Tan, J., J. Duan, K. He, Y. Ma, F. Duan, Y. Chen, and J. Fu (2009) Chemical characteristics of $PM_{2.5}$ during a typical haze episode in Guangzhou, *J. Environ. Sci. (China)*, 21(6), 774-781.
- Truex, T.J., W.R. Pierson, and D.E. Mckee (1980) Sulfate in diesel exhaust, *Environ. Sci. Technol.*, 14(9), 1118-1121.
- U.S. EPA (1996) Criteria document on fine particles, EPA/600/P-95/001CF, Washington D.C., USA.
- Wang, Y., G.S. Zhuang, X.Y. Zhang, K. Huang, C. Xu, A.H. Tang, J.M. Chen, and Z.S. An (2006) The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of $PM_{2.5}$ and TSP aerosol in Shanghai, *Atmos. Environ.*, 40(16), 2935-2952.
- Wiacek, A., T. Peter, and U. Lohmann, (2010) The potential influence of Asian and African mineral dust on ice, mixed phase and liquid water clouds, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8649-8667.
- Yao, X., C.K. Chan, M. Fang, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa, K. He, and B. Ye (2002) The water-soluble ionic composition of $PM_{2.5}$ in Shanghai and Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 36(26), 4223-4234.
- Zhao, X.J., P.S. Zhao, J. Xu, W. Meng, W.W. Pu, F. Dong, D. He, and Q.F. Shi (2013) Analysis of a winter regional haze event and its formation mechanism in the North China Plain, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5685-5696.
- Zhou, J., R. Zhang, J. Cao, J.C. Chow, and J.G. Watson (2012) Carbonaceous and ionic components of atmospheric fine particles in Beijing and their impact on atmospheric visibility, *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 492-502.