

강원도 춘천에서 측정한 PM_{2.5}의 탄소 및 이온성분 농도 특성 및 고농도 사례 분석

Characteristics of Ionic and Carbonaceous Compounds in PM_{2.5} and High Concentration Events in Chuncheon, Korea

조성환 · 김평래 · 한영지^{1)*} · 김현웅²⁾ · 이승묵³⁾

강원대학교 자연과학대학 환경학과, ¹⁾강원대학교 농업생명과학대학 환경융합학부,
²⁾국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과, ³⁾서울대학교 보건대학원 환경보건학과
(2016년 8월 6일 접수, 2016년 8월 14일 수정, 2016년 8월 19일 채택)

Sung-Hwan Cho, Pyung-Rae Kim, Young-Ji Han^{1)*}, Hyun-Woong Kim²⁾ and Seung-Muk Yi³⁾

*Department of Environmental Science, College of Natural Science,
Kangwon National University*

¹⁾*School of Natural Resources and Environmental Science,
College of Agriculture and Life Sciences, Kangwon National University*

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

³⁾*Department of Environmental Health Science, Graduate School of Public Health,
Seoul National University*

(Received 6 August 2016, revised 14 August 2016, accepted 19 August 2016)

Abstract

Anthropogenic emissions of PM_{2.5} in Chuncheon are considered to be low according to the national emissions inventory; however, the atmospheric PM_{2.5} concentrations have been reported to be higher than or at least similar to those measured in metropolitan (e.g. Seoul) and/or in industrial cities (e.g. Incheon, Ulsan). In this study, the concentrations of PM_{2.5} and its ionic and carbonaceous compounds were measured from Jan. 2013 to Dec. 2014 in Chuncheon, Korea to identify the characteristics of high PM_{2.5} concentration event. Average PM_{2.5} concentration was 34.6 µg/m³, exceeding the annual air quality standard (25 µg/m³). The most abundant compound was organic carbon (OC), comprising 26% of PM_{2.5} mass, followed by SO₄²⁻.

Among 14 high concentration events, three events showed clearly enhanced contributions of OC, SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ to PM_{2.5} under the fog events. One event observed in summer showed high concentration of SO₄²⁻ while the high wind speeds and the low PM_{2.5}/PM₁₀ ratios were observed for the two high concentration events. These results indicate that the secondary aerosol formation under the fog events and high atmospheric temperature as well as the regional and/or the long-range transport were important on enhancing PM_{2.5} concentration in Chuncheon.

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)33-250-8579, E-mail : youngji@kangwon.ac.kr

Cluster analysis based on back trajectories also suggested the significant impacts of regional transport from China and metropolitan areas of Korea on $PM_{2.5}$ in Chuncheon.

Key words : $PM_{2.5}$, Secondary aerosol, Fog, Long-range transport, Cluster analysis

1. 서 론

미세먼지는 폐기능 저하, 심혈관계 질환, 만성 기관지염, 천식 등을 유발하는 등 인체 위해성이 높을뿐만 아니라, 지구에 도달하는 태양빛을 흡수하거나 산란시켜 기후변화에도 영향을 주고 시정을 악화시키는 대표적인 대기오염물질이다. 특히 초미세먼지($PM_{2.5}$)는 호흡기의 가장 깊은 곳까지 침투하여 혈관으로 이동하기 때문에 호흡기질환 및 심혈관계 질환을 유발하며, 대기 중 $PM_{2.5}$ 의 농도가 호흡기계와 심혈관계 질환의 유병률 및 사망률과 뚜렷한 상관관계가 있다는 사실은 많은 연구에서 밝혀졌다(Song *et al.*, 2016). $PM_{2.5}$ 의 주요 구성성분은 황산염, 질산염 등 수용성 무기성분이 약 50%, 탄소성분이 약 30%, 그리고 나머지는 미량 금속성분 및 기타 미지성분인 것으로 조사되었다(MOE, 2013). 탄소성분은 분석방법에 의해 원소탄소(elemental carbon, EC)와 유기탄소(organic carbon, OC)로 구분된다(Park *et al.*, 2005; Birch, 1998). 원소탄소는 연료 연소나 바이오매스 소각 등에서 일차적으로 배출된다고 알려져 있지만, 유기탄소는 대기 중 휘발성 유기화합물(VOCs)의 광화학 반응으로부터 생성되는 낮은 증기압의 중간 산물이 응축되어 이차적으로 생성되기도 한다(Seinfeld and Pandis, 2012). 이차 유기탄소의 전구물질에는 연료 연소에서 배출되는 VOCs뿐만 아니라 식생에서 배출되는 VOCs(e.g. terpene, isoprene)도 포함되며, 2차 유기탄소의 생성기작에 대한 광범위한 연구가 진행된 바 있다(Cahill *et al.*, 2006).

우리나라는 2015년부터 $PM_{2.5}$ 에 대한 대기환경기준(연평균 $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 및 일평균 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$)을 설정하였고, 이 기준은 WHO의 기준(연평균 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 일평균 $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$)이나 미국의 기준(연평균 12 및 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 일평균 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 비해 다소 높은 수치이다. 그럼에도 불구하고 현재 우리나라의 많은 지역에서 $PM_{2.5}$ 의 농도가 대기환경기준을 초과하는 수준이다(실시간 대기오염 정보공개시스템; www.airkorea.or.kr). 우리나라는 그동안 PM_{10} 및 $PM_{2.5}$ 를 저감시키기 위해 수도권 대기

특별법, 한·중·일 환경 협력 양해각서 체결, PM_{10} 및 $PM_{2.5}$ 예·경보제 운영 등 다양한 정책을 수립하였지만, 대기 중 $PM_{2.5}$ 의 농도는 일차 배출량뿐만 아니라 이차 생성량에도 중요하게 영향을 받기 때문에 그 농도 수준을 저감시키는 것이 매우 까다롭다.

춘천시는 수도권 지역과 타 광역시에 비해 중대규모 오염원이 적으며 청정 도시로 알려져 있어, $PM_{2.5}$ 에 대한 연구가 많이 수행되지 않았다. 국립환경과학원의 배출량 자료에 의하면 2013년 춘천시의 $PM_{2.5}$ 배출량은 약 130톤(비산먼지, 생물성 연소 및 식생 제외)으로 우리나라의 주요 도시나 강원도의 타 지자체에 비해 매우 낮은 값을 보인다. 춘천시에서 가장 큰 $PM_{2.5}$ 배출원은 이동오염원으로 전체 배출량의 76%(도로이동오염원 및 비도로 이동오염원이 각각 전체 배출량의 53.6%와 22.5%를 차지함)를 차지한다. 그 다음으로는 제조업 연소가 약 22%를 차지하며, 생산 공정, 폐기물 소각, 기타 면오염원을 포함한 나머지 배출원은 3% 미만을 기여한다.

우리나라의 다른 도시에 비해 춘천이 낮은 $PM_{2.5}$ 배출량을 나타냄에도 불구하고 춘천시의 대기 중 $PM_{2.5}$ 농도는 지속적으로 높은 값을 나타내었다. 최근 전국적으로 높은 $PM_{2.5}$ 농도가 나타났던 2016년 4월 한 달간 측정된 춘천시 $PM_{2.5}$ 농도(춘천시 중앙로에 설치된 도시대기측정망 자료)를 살펴보면 평균 농도가 $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며 최대값은 $79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (4월 9일)로 나타났다. 이 농도는 우리나라의 다른 주요 도시의 4월 평균 $PM_{2.5}$ 농도(서울: $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 부산 $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 대구 $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 인천 $29 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 경기 $29 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 에어코리아 자료)를 초과하는 값이다. 따라서 춘천시 $PM_{2.5}$ 의 고농도는 우리나라의 주요 대도시나 산업도시와는 다른 양상을 나타낼 것으로 판단되며, 고농도가 나타나는 원인도 다를 것으로 추정된다. 춘천은 지형적으로는 봉의산, 용화산, 화학산 등 여러 산줄기로 둘러싸여 있는 분지를 형성한 도시이며 춘천댐, 의암댐, 소양댐 등 인공호수로 인해 안개가 빈번하게 형성되는 도시이다. 더불어 2009년 7월 서울-춘천고속도로가 개통된 이후 외부 유입 차량의

수가 점차적으로 증가하는 현상도 나타난다.

본 연구는 인위적 배출량이 적은 춘천시가 타 도시에 비해 더 높거나 비슷한 PM_{2.5} 농도가 나타나는 원인을 분석해보고자 시작되었다. 춘천시에서 고농도 PM_{2.5}가 나타나는 원인으로, 3가지 가설, 즉 중장거리 이동의 영향, 2차 에어로졸의 활발한 생성, 그리고 배출원 목록에서 누락된 배출원(e.g. 생물성 연소, 비산먼지, 식생)의 영향을 우선적으로 설정할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 가설을 검증하기 위해 2년간 PM_{2.5}의 시료를 채취하여 춘천시 PM_{2.5} 농도 경향 및 주요 구성성분의 평균적 특징을 조사하였고, 고농도 PM_{2.5} 시료만을 따로 분류하여 기상 요인 등 지역적 특이성과 함께 고농도 원인을 파악해보고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 시료 채취

본 연구에서는 2013년 1월부터 2014년 12월까지 총 145개의 시료를 채취하였고, 시료 채취 장소는 춘천시 강원대학교 자연과학대학 2호관 옥상(북위 37.52, 동경 127.44)이다. 구체적인 시료 채취 방법은 미국 환경청(U.S. Environmental Protection Agency; U.S. EPA)의 대기 중 미세먼지의 측정 방법(U.S. EPA, 1999. Compendium Method IO-4.2)을 따랐다. 전체적으로 3일에 한 번씩 24시간 동안 시료를 채취하였다. PM_{2.5} 시료의 채취는 테플론 필터를 장착한 PMS-103 (APM Engineering)을 사용하여(유량 16.7 LPM) 채취하였으며, PM_{2.5}의 질량농도를 분석하였다. 테플론 필터는 채취 전후로 24시간 동안 데시케이터에 보관 후 10⁻⁵ g 화학저울(Sartorius CP255D)로 정량하였다. 질량농도를 측정하는 시료는 밀봉 후 분석 전까지 냉동실에 보관하였다. PM_{2.5}의 탄소성분을 분석하기 위해서는 석영 필터를 장착한 FH95 (Anderson)를 이용하였으며, 이온성분에 대해서는 전단에 사이클론과 2개의 디누더(산성가스 제거를 위해서는 8.0 mM sodium carbonate와 1.0 mM sodium bicarbonate 용액으로 코팅해주었고, 염기성 가스 제거를 위해서는 20 mM methane sulfonic acid 용액으로 코팅해주었음)를 장착한 테플론 3단 필터팩을 사용하였다. 3단 필터팩의 첫 번째 단계는 Zeflour filter를 장착하였고, 두 번째와 세 번째 단계에 장착한

Nylon filter와 시트르산에 함침한 Paper filter는 각각 휘발되는 질산염과 암모늄염을 보정하기 위해 설치되었다.

2.2 시료 분석

유기탄소(organic carbon)와 무기탄소(elemental carbon)는 450°C에서 8시간 구운 47 mm 석영 필터를 사용하여 채취되었다. 채취가 끝난 시료는 NIOSH(National Institute of Occupational Safety and Health) 방법 5040에 의한 TOT(Thermal Optical Transmittance) 방법으로 분석하였다. 분석 과정은 크게 2단계를 구분되며 첫 번째 단계에서는 250°C~850°C에서 OC1~OC4까지 분석되며 OC 분석이 끝난 후 650°C~940°C에서 EC1~EC6까지 분석된다. 최종적으로 OC는 OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + PC(pyrolyzed carbon)의 식에 의해 계산되고 EC는 EC1 + EC2 + EC3 + EC4 + EC5 + EC6-PC에 의해 계산된다.

3단 필터팩을 사용하여 채취가 끝난 3개의 필터는 이온성분 분석을 위하여 용출병에 증류수 30 mL를 채운 후 4시간 동안 초음파 추출을 실시하였으며 추출 후 10 mL의 증류수로 린스 후 syringe filter를 이용하여 여과하였다. 여과된 시료는 이온크로마토그래피(음이온- Waters 432, 양이온- Dionex)를 이용하여 NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NH₄⁺를 분석하였다.

2.3 QA/QC

시료 채취 및 분석에 필요한 모든 도구는 Alconox 세제와 3차 증류수로 세척한 후 사용하였으며, 실험 준비는 무균대(clean bench)에서 준비 실행하였다. PM_{2.5} 중량농도 보정은 비교 필터를 함께 보관하고 무게를 측정하여 매 시료마다 보정을 실시하였다. 이온 및 탄소, 원소 성분에 대한 현장 공시료(field blank)는 6개 시료 채취마다 한 번씩 채취하였다. 현장 공시료의 평균값은 NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, OC, EC에 대해서 각각 0.4, 0.3, 0.06, 0.29, 0.01 µg/m³으로 나타나, 시료 농도에 비해 매우 낮았다.

이온 분석의 경우 시료 10번에 한 번씩 재현성(reproducibility)을 측정하여 상대 오차가 10% 이내로 측정될 때 실험을 실시하였으며 탄소 분석의 경우 재현성이 5% 이내로 측정될 때 실험을 지속하였다. 모든 성분의 검출한계(MDL, method detection limit)값은 현장

공시료의 표준편차의 3배로 계산해 주었으며 검출한계 (MDL, detection limit) 이하 값은 MDL의 20%로 대체 하였다. 또한 동일한 시료를 반복 분석(이온성분의 경우 3번 반복 분석, 탄소성분의 경우 2번 반복 분석)하여 RPD (relative percent difference)를 계산하였으며, 각 성분에 대한 RPD와 MDL은 표 1에 제시하였다.

2.4 역궤적(Back-trajectory)

특정 기간 동안 유입되는 공기의 흐름을 파악하기 위하여 미국해양대기국(NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 Hybrid Single Particle Lagrangian Trajectory (HYSPPLIT 4.7) 모델을 이용하여 역궤적을 계산하였다. 이용한 기상장은 GDAS (Global Data Assimilation System)로 0.5도

Table 1. Method detection limit (MDL) and relative percent difference (RPD) for each PM_{2.5} component.

	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	OC	EC
RPD (%)	4.7	9.6	0.4	2.6	2.6
MDL (µg/m ³)	0.1	0.4	0.02	0.9	0.04

의 수평해상도와 6h의 시간 해상도 및 높이 10,000 m 까지 23개의 수직층을 지니고 있다. 모사 시간은 72시간, 초기 고도는 300 m로 설정하였고, 한 개의 시료에 대해 4개의 역궤적(6시간 간격)을 계산하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 PM_{2.5} 농도

2013년 1월부터 2014년 12월까지 측정된 대기 중 PM_{2.5}의 평균 농도는 34.6 µg/m³로서 연평균 대기환경 기준 농도(25 µg/m³)를 크게 초과하는 것으로 나타났으며, 2013년과 2014년 연평균 농도는 각각 36.8 µg/m³, 32.8 µg/m³으로 두 해 모두 연평균 기준농도를 초과하였다(그림 1(A)). 또한 전체 측정 기간 중 우리나라의 일평균 기준농도 50 µg/m³을 초과하는 일수는 총 27일로 전체 시료 수의 약 19%가 기준농도를 초과하였으며, 일평균을 초과하는 시료는 대부분이 겨울철에 집중되어 있었다. 측정 장소가 도로변이나 숲불구이 등 밀집된 음식점 근처가 아닌 뚜렷한 배출원이 주위

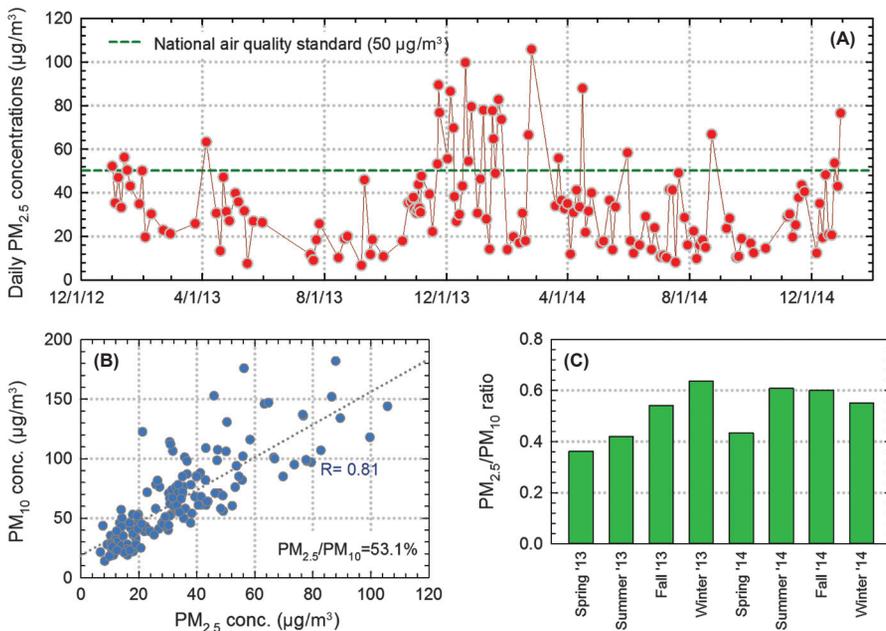


Fig. 1. (A) Daily concentrations of PM_{2.5} during the whole sampling period. (B) Good correlation between PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations. Note that the PM₁₀ concentrations were obtained from the nearest national air quality monitoring site. (C) Seasonally averaged ratio of PM_{2.5}/PM₁₀.

에 존재하지 않는 강원대학교 캠퍼스 안이라는 것을 생각해볼 때, 춘천시의 PM_{2.5} 오염 정도는 심각한 수준이라고 판단된다.

계절별 PM_{2.5} 평균농도를 살펴보면 봄은 33.7 µg/m³, 여름 21.2 µg/m³, 가을 31 µg/m³, 겨울 45.4 µg/m³으로 겨울에 고농도, 여름에 저농도가 나타남을 확인할 수 있었으며, 특히 2013년 11월부터 2014년 4월까지 지속적으로 높은 농도가 나타났다(그림 1A). PM_{2.5}의 겨울철 고농도와 여름철 저농도는 우리나라의 다른 지역에서도 일관되게 발견되는 현상이며, 일반적으로 혼합층 고도, 풍향 및 강수량 등을 포함하는 기상 현상의 계절별 변화와 배출량의 계절적 차이 등으로 인해 야기된다(Kim *et al.*, 2013; Jeon, 2012).

도시대기측정망(춘천시 석사동에 위치함. PM_{2.5} 시료 채취 장소에서 남쪽으로 1.5 km 떨어진 집)에서 측정된 PM₁₀ 농도와 본 연구의 PM_{2.5} 결과를 비교해보면, 두 변수 간의 상관계수는 0.81(피어슨 상관계수)로 높은 상관성을 나타낸다(그림 1B). PM_{2.5}/PM₁₀의 비율은 평균적으로 53.1±16.1%로 계산되었으나 일별 및 계

절별 변이가 크게 나타났다(그림 1C). 봄철에는 2013년과 2014년 모두 PM_{2.5}/PM₁₀ 비율이 50% 미만으로 나타나, 토양입자나 해염입자와 같은 자연배출원으로 부터 배출되는 입자(PM_{2.5-10})가 PM₁₀ 농도에 중요한 영향을 미치는 것으로 보인다. 반면, PM_{2.5}/PM₁₀ 비율이 0.6 이상인 계절은 2013~2014년 겨울과 2014년 여름 및 가을로, 조대입자(PM_{2.5-10})에 비해 PM_{2.5}가 PM₁₀ 농도에 미치는 영향이 높은 것으로 나타났다.

3.2 대기 중 이온성분

대기 중 PM_{2.5}의 주요 이온 성분은 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺로 시료 채취 기간 동안 각각 3.9±3.6 µg/m³, 2.8±2.9 µg/m³, 2.0±1.9 µg/m³로 나타나, 세 이온성분의 합은 PM_{2.5} 성분의 약 26%를 차지하였다. 세 성분 중 질산염은 전형적으로 겨울철에 고농도, 여름철에 저농도를 나타냈는데(그림 2), 이는 질산암모늄(NH₄NO₃)의 해리 상수, K_p가 대기 온도에 크게 의존하기 때문인 것으로 판단된다(Seinfeld and Pandis, 2012). 반면 세 성분 중 가장 높은 농도를 보이는 황산염의 경우 뚜렷한 계

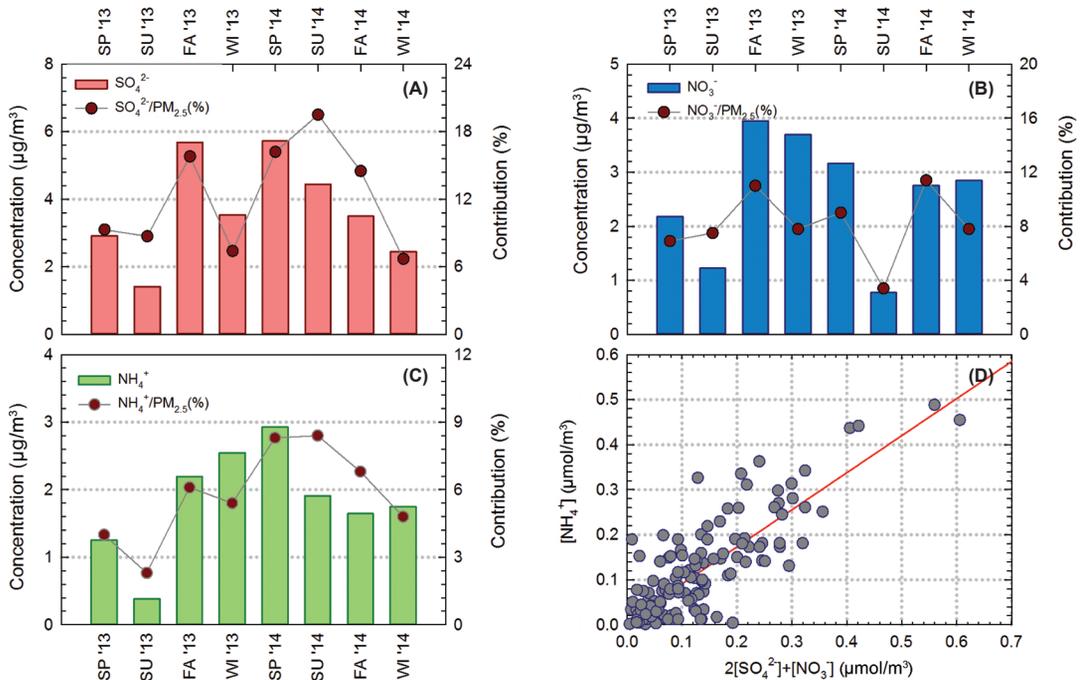


Fig. 2. Concentrations of ionic compounds and their contribution to PM_{2.5} mass ((A) sulfate, (B) nitrate, (C) ammonium) and (D) correlation of molar concentrations between 2[SO₄²⁻] + [NO₃⁻] and [NH₄⁺].

절별 농도 경향을 보이지는 않았으나, PM_{2.5}에 대한 기여율은 여름철이 겨울철에 비해 높은 값을 나타냈다(그림 2). 이러한 결과는 여름철 광화학 반응으로 인해 SO₂가 H₂SO₄로 전환된 후 SO₄²⁻를 2차적으로 생성하기 때문으로 파악된다(Witting *et al.*, 2004).

NO₃⁻를 2차적으로 생성하는 주요 기작은 질소산화물과 NH₃의 반응 기작으로, 대도시는 많은 자동차 대수로 인해 다량 배출되는 질소 산화물의 영향을 받아 일반적으로 NO₃⁻의 농도가 높은 반면 시골 지역은 낮은 NO₃⁻의 농도를 나타낸다(Han *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2007; Choi and Kim, 2004). 본 연구에서 측정된 SO₄²⁻/NO₃⁻의 비율은 1.4로 나타나, 우리나라 배경도시인 고산(3.2)보다는 낮았으나(Moon *et al.*, 2005), 서울(0.65)(Park *et al.*, 2004)보다는 높은 값이 나타났다. 또한 본 연구에서 측정된 SO₄²⁻/NO₃⁻ 비율은 과거 춘천에서 측정된 2005년부터 2009년의 SO₄²⁻/NO₃⁻값(2.44)(Kim, 2010)보다 낮은 것으로 보아, 과거에 비해서 춘천시 PM_{2.5} 농도에 미치는 자동차의 영향이 증가한 것으로 판단된다. 이는 2009년 중반 서울-춘천 고속도로가 개통되면서 외부차량의 유입이 크게 증가하였기 때문으로 생각된다.

또한 본 연구에서는 2[SO₄²⁻]+[NO₃⁻]와 [NH₄⁺] 사이의 상관계수가 0.82(피어슨 상관계수)로 나타나 PM_{2.5} 내에 존재하는 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 주요 형태는 황산암모늄((NH₄)₂SO₄)과 질산암모늄(NH₄NO₃)으로 존재한다고 판단할 수 있다(그림 2(C)). 2[SO₄²⁻]+[NO₃⁻]와 [NH₄⁺] 사이의 상관계수가 2[SO₄²⁻]와 [NH₄⁺] 사이의 상관계수(0.72)나 [NO₃⁻]와 [NH₄⁺] 사이의 상관계수(0.69)보다 높은 것으로 보아 춘천은 NH₃의 배출이 중요한 것으로 추정된다. 대도시에 비해 상대적으로 높은 농업과 축산업의 활동으로 인하여 대기 중 NH₃ 및 NH₄⁺가 풍부하게 존재하고, NH₃ 및 NH₄⁺가 SO₄²⁻와

반응하고 난 후에도 남은 NH₃가 다시 HNO₃와 반응하는 것으로 추정할 수 있다.

3.3 탄소성분 분석

탄소성분은 PM_{2.5}의 중요 구성성분으로 약 10~40%를 차지한다고 알려져 있다(Kim *et al.*, 2008). 춘천시의 PM_{2.5} 내 탄소성분의 평균은 OC가 9.0±5.3 μg/m³, EC가 1.6±1.0 μg/m³로 나타나, 전체 탄소성분이 PM_{2.5} 질량농도의 약 31%를 차지하였다(표 2). OC와 EC 모두 겨울에 가장 높은 농도와 여름에 가장 낮은 농도를 나타냈으나, PM_{2.5} 내 비율은 계절과 상관없이 대부분 30% 이상으로 분석되었다. 전체 시료에 대한 OC와 EC의 상관계수(*r*)은 0.74로 나타났으며 이는 OC와 EC의 농도변화에 유사한 배출원이 관계한다는 것을 시사한다. 계절별 OC와 EC의 상관관계를 살펴보면 겨울철 가장 높은 상관계수인 0.93이 나타났으며, 가을철과 여름철에 각각 0.43과 0.59가 나타나 두 계절의 경우 OC와 EC는 상이한 배출원 또는 생성원으로부터 기인한다는 것을 알 수 있다.

전체 연구기간 동안 OC/EC의 비는 6.5±2.7로 상당히 높게 나타났다(표 2). Schauer *et al.* (2006)에 의하면 자동차 연소에서의 OC/EC 비율은 1.0~4.2, 지역 석탄 연소에서는 2.5~10.5, 바이오매스 소각에서는 7.7로 보고되었다. 또한 기존의 많은 연구에서는 OC/EC 비율이 2를 초과할 경우 대기 중의 화학반응에 의해 생성되는 2차 OC로 간주하였다(Lee and Kang, 2001; Turpin and Huntzicker, 1995). 따라서 춘천의 높은 OC/EC 비율은 자동차 연소 외의 일차 배출원의 영향이 크거나 2차 OC의 기여도가 크다는 것을 시사한다. 각 계절별 OC/EC 비를 살펴보면 봄 6.9 여름 7.3 가을 5.4 겨울 6.3으로 모두 2.0을 크게 초과함을 확인

Table 2. Seasonally averaged concentrations of OC, EC, POC and SOC with Pearson correlation coefficients between EC and OC for each season. All concentration units are μg/m³.

	OC	EC	OC/EC ratio	Pearson coefficient (EC vs. OC)	POC _{comb}	POC _{non-comb}	SOC
Spring	8.8±3.1	1.3±0.5	6.9±1.9	0.80	6.0±2.4	0.1	2.8±1.9
Summer	5.1±2.2	0.7±0.3	7.3±3.3	0.59	1.4±0.5	0.2	3.6±2.0
Fall	8.5±5.6	1.9±1.2	5.4±3.6	0.43	3.6±2.2	0.2	4.9±5.1
Winter	13.0±6.2	2.0±1.0	6.3±1.1	0.93	10.1±4.9	0.2	2.8±2.6
Total period	9.4±5.7	1.5±1.0	6.5±2.7	0.74	4.2±2.6	0.2	5.3±4.0

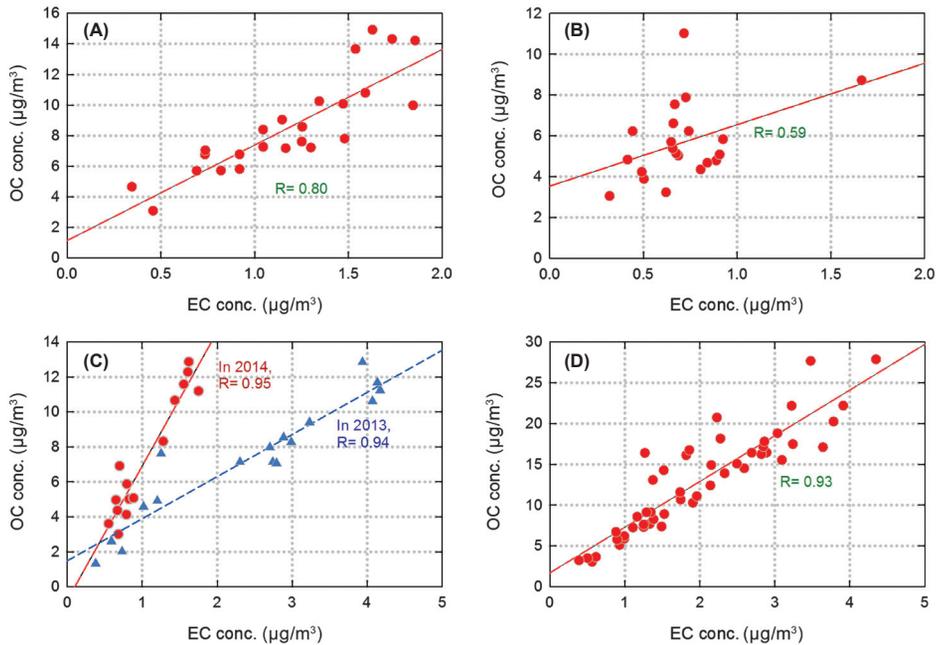


Fig. 3. Correlation between OC and EC concentrations for spring (A), summer (B), fall (C), and winter (D).

할 수 있다. 여름철의 높은 OC/EC 비율과 낮은 OC와 EC 간의 상관계수는 2차 OC의 기여도가 중요하다는 것을 직접적으로 나타낸다. 반면, 상대적으로 겨울철의 높은 OC와 EC 간의 상관계수는, 2차 OC가 크게 중요하지 않고 OC와 EC가 유사한 일차 배출원에서 배출되었을 것으로 판단할 수 있다. 가을철의 경우 전체적으로 OC와 EC 간의 상관성이 좋지 않았고 OC/EC 비율도 2013년에 4.4, 2014년에 6.8로 나타나 큰 차이를 보였다. 2013년 11월 23일과 11월 24일에 높은 PM_{2.5}의 농도(89.5 μg/m³와 76.7 μg/m³)와 더불어 높은 OC 농도(29.6 μg/m³와 24.7 μg/m³)가 나타났는데, 이 두 개의 이상점(outliers)을 그래프에서 제외하면 2013년 가을철에는 상대적으로 낮은 OC/EC 비율(3.3)을 보이는 반면 2014년 가을철은 월등히 높은 OC/EC 비율(6.8)이 나타났다(그림 3). 또한 각 해의 OC와 EC 사이의 상관계수는 2013년에는 0.94, 2014년에는 0.95로 높은 값을 나타내(그림 3), 2013년과 2014년 가을에는 탄소 성분의 농도 변이에 중요한 영향을 미치는 배출원 또는 생성원이 서로 뚜렷이 다른 것으로 판단된다.

대기 중 화학반응으로 생성되는 이차 OC를 산정하는 방법은 일차 배출원에서 배출되는 OC/EC 비율

((OC/EC)_{pri})을 산정하여 계산하는 방법이 빈번하게 사용된다. Turpin and Huntzicker (1995)와 Chow *et al.* (1996)은 일차 배출원으로부터 배출되는 OC/EC의 비율을 2.0~2.2로 가정한 후 2차 OC를 추정하였다. 그러나 (OC/EC)_{pri}는 시-공간적으로 다른 값을 가질 수 있기 때문에 단일값을 사용하기에는 불확실성이 존재한다. Castro *et al.* (1999)는 연구기간 동안 관측된 가장 낮은 OC/EC 비율((OC/EC)_{min})을 사용하여 이를 (OC/EC)_{pri}로 대체하였다. 본 연구에서는 비연소 과정에서부터 기인하는 OC(e.g. 식물 기원 OC)도 동시에 고려해 주기 위해 식 (1)(Lim and Turpin, 2002)을 사용하여 1차 OC와 2차 OC를 산정하였다.

$$OC_{sec} = OC_{toc} - [EC(OC/EC)_{min} + OC_{non-comb}] \quad (1)$$

여기서, OC_{non-comb}는 식물 기원 일차 OC 농도를 나타낸다. 본 연구에서는 (OC/EC)_{min}과 OC_{non-comb}를 추정하기 위해 계절별로 OC/EC 비율이 하위 7.0~12.5%에 해당하는 시료를 대상으로 Deming regression을 사용하여 절편과 기울기를 구하였으며, y-절편을 OC_{non-comb} 값으로, 그리고 기울기를 (OC/EC)_{min}로 추정하였다(Park and Cho, 2011; Saylor *et al.*, 2006; Chu, 2005). 그 결

과, 전체 OC에 대한 SOC의 비율은 약 34%로 나타났으며 봄은 약 32%, 여름 67%, 가을 53%, 겨울 18%로 여름철에 가장 높은 비율이, 그리고 겨울철에 가장 낮은 SOC 비율을 보였다(표 2). 이 결과는 여름철에 관측된 낮은 OC와 EC 사이의 상관성($R=0.59$: 그림 3)과 높은 OC/EC 비율(7.3: 표 2)과도 부합하는 결과로, 타 계절에 비해 광화학 반응으로 인한 2차 OC의 기여도가 크다는 것을 나타낸다.

3.4 고농도 이벤트

전체 연구기간 동안 측정된 $PM_{2.5}$ 의 질량농도 중 상위 10%에 해당하는 시료($N=14$)를 대상으로 특징을 살펴보았다. 상위 10% 시료의 평균 $PM_{2.5}$ 농도는 $82.2 \mu g/m^3$ 이었으며, 대부분의 역귀적이 중국의 동부 산업 지역에서 출발하여 수도권을 거쳐 춘천으로 유입되는 것을 확인할 수 있었다. 상위 10%의 $PM_{2.5}$ 성분 농도를 나머지 90%의 시료와 비교하면 OC와 EC의 농도는 각각 2.4배, 1.8배 증가하였으며, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 의 이온성분의 농도는 각각 2.3배, 3.0배, 그리고 4배로 증가하였다. OC와 이온성분의 농도, 특히 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 에 비해 NH_4^+ 농도가 크게 증가한 것을 볼 때, 2차 에어로졸의 활발한 생성이 춘천의 고농도 $PM_{2.5}$ 를 야기한다고 추정할 수 있다.

언급한 바와 같이 고농도 $PM_{2.5}$ 시료는 전체적으로

2차 에어로졸의 기여도가 증가한다는 평균적 특징이 있지만, 각 고농도 시료는 개별적 특성을 지닐 수 있다. 그림 4는 각 고농도 시료에 대한 화학적 성분의 기여율을 나타낸 결과이다. 2013년 11월 23일, 24일, 12월 5일(그림 4의 왼쪽부터 3개의 시료에 해당)은 총 14개의 고농도 시료 중에 안개가 발생한 삼일에 채취된 시료이다. 다른 고농도 시료와 비교할 때, OC를 비롯하여 이온성분의 기여율이 뚜렷하게 높고 미분석 항목의 기여율은 확연히 낮으며 EC의 기여율은 별다른 특징을 찾아볼 수 없었다. 기존의 연구에서도 춘천의 $PM_{2.5}$ 농도와 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 비율이 대기 중 상대습도가 증가할수록 뚜렷이 증가하는 것으로 나타났으며, 안개가 발생했을 때 유의하게 높은 $PM_{2.5}$ 의 농도 및 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 이 관측되었다(Cho *et al.*, 2016). 이러한 일관된 결과는 춘천에서 빈번하게 발생하는 안개가 이차 유기 및 무기 에어로졸의 형성에 중요한 영향을 미치며 이로 인해 $PM_{2.5}$ 의 농도가 증가한다는 것을 제시한다.

14개의 고농도 이벤트 중 유일하게 여름철(2014년 8월 23일)에 관측된 $PM_{2.5}$ 는 황산염의 기여율이 뚜렷하게 높았다. 따라서 여름철 광화학반응으로 인한 2차 황산염의 생성이 활발해짐에 따라 $PM_{2.5}$ 농도가 증가한 것으로 판단할 수 있다.

고농도 시료 중 2014년 4월 16일과 12월 30일에 채취된 $PM_{2.5}$ 는 특징적으로 다른 고농도 시료에 비해 가

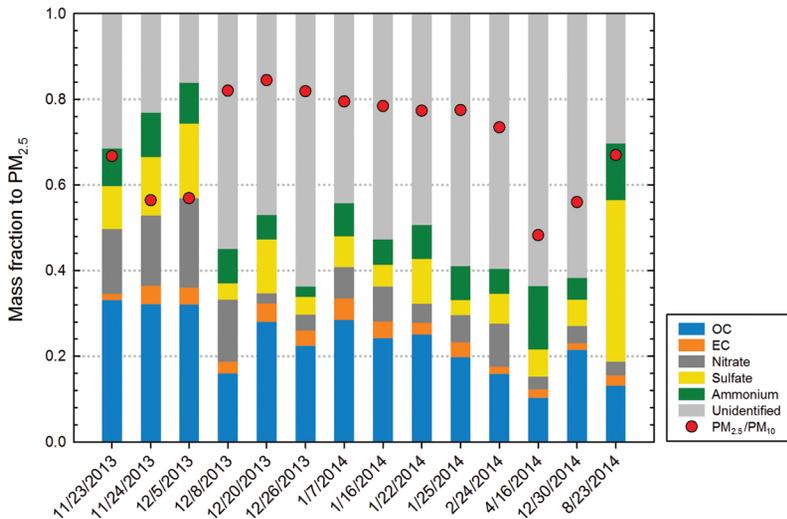


Fig. 4. Fractions of each $PM_{2.5}$ component to $PM_{2.5}$ mass for high concentration events. Red circle indicates the $PM_{2.5}/PM_{10}$ ratios.

장 높은 풍속(1.3 m/s)이 관측되었다. 이 두 시료를 제외한 모든 고농도 시료는 평균 풍속이 0.8 m/s로 전체 시료 채취 기간의 평균 풍속(1.1 m/s)보다 낮아 대기의 정체가 PM_{2.5}의 고농도를 야기할 수 있음을 보여주었다. 그러나 이 두 시료는 예외적으로 높은 풍속이 관측되었고 미분석 성분의 기여율이 높게 나타나는 특징이 존재한다. 또한 PM_{2.5} 농도도 높았지만 PM_{2.5}/PM₁₀의 비율(PM₁₀의 농도는 춘천시 석사동 도시대기측정망 자료를 사용함)이 51.5%로 나타나, 타 고농도 이벤트의 PM_{2.5}/PM₁₀의 평균 비율인 72.2%에 비해 뚜렷하게 낮은 초미세입자의 기여율을 나타냈다. 따라서 이 두 고농도 이벤트는 높은 풍속으로 인한 장거리 이동 입자, 그중에서도 토양 입자 등 자연적으로 배출되는 조대입자(PM_{2.5-10})의 비산 등이 원인이 되었을 가능성을 생각할 수 있다.

나머지 8개의 고농도 이벤트(12/8/2013~2/24/2014)에 대해서는 성분 기여율의 뚜렷한 특징을 찾아볼 수 없었지만, PM_{2.5}/PM₁₀ 비율이 다른 고농도 이벤트에 비해 지속적으로 높은 값을 나타냈다(그림 4). 또한 장거리 이동의 지표물질로 많이 사용되는 CO의 농도(Brasseur *et al.*, 1999)가 타 고농도 이벤트에 비해 1.1~1.2배 높게 관측되어 장거리 이동으로 인한 초미세입자의 농도가 높게 나타난 것으로 추정할 수 있

나, 향후 이와 관련된 다각적인 자료 분석이 필요하다.

3.5 군집분석

중국 및 수도권으로부터의 중장거리 이동이 춘천시 PM_{2.5} 농도에 미치는 영향을 파악하기 위해, 역궤적 자료를 바탕으로 군집분석을 실시하였다. 본 연구에서는 총 공간 변동량(TSV: total spatial variance) 방법을 사용하였고, TSV가 크게 변동될 때를 바탕으로 군집의 수를 결정하였다(Draxler *et al.*, 2014; Kelly *et al.*, 2012). 본 연구에서는 총 4개의 군집이 선택되었다. 첫 번째 군집은 총 시료의 14%를 차지하였으며 역궤적이 중국 동북부와 북한 지역을 거쳐 춘천으로 유입되었다. 두 번째와 세 번째 군집은 각각 전체 시료의 23%와 42%를 차지하였으며 모두 중국과 우리나라의 수도권을 거쳐 춘천으로 유입되는 모습을 보였으나, 두 번째 군집은 주로 중국의 동북부 지역(베이징 및 랴오닝성)에 치우친 반면 세 번째 군집은 산둥성 및 상하이 지역에 치우친 것으로 나타났다. 네 번째 군집은 전체 시료의 20%를 차지하였으며 우리나라의 동쪽 지역에서 춘천으로 유입되는 역궤적으로 구성된다.

PM_{2.5}의 농도는 군집 2(38.9 µg/m³)와 3(39.6 µg/m³)에서 높은 값을 보였으며 군집 4에서 가장 낮은 값(21.2 µg/m³)을 나타냈다(그림 5). 이 결과는 중국 산업

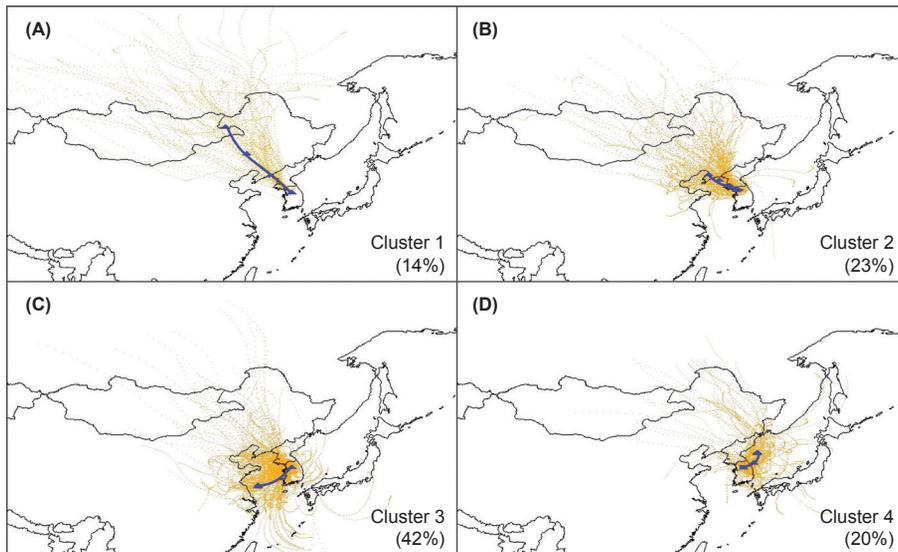


Fig. 5. Backward trajectories for cluster 1 (A) through cluster 4 (D). The blue solid lines indicate the mean back trajectory.

Table 3. Concentrations of PM_{2.5} and major components associated with each cluster. All concentration units are µg/m³.

Cluster	PM _{2.5}	OC	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Temp.(°C)	RH(%)	WS(m/s)
1	29.0±15.4	9.1±4.8	1.5±0.8	2.0±1.5	2.3±1.7	1.2±1.0	-2.9±6.8	64.6±10.1	1.2±0.6
2	38.9±20.2	10.2±5.7	1.7±1.0	3.9±2.9	3.1±2.5	2.1±1.9	5.3±9.8	69.1±11.5	1.1±0.4
3	39.6±21.5	9.9±5.9	1.7±1.0	5.3±5.1	3.4±3.6	2.8±2.5	12.6±9.9	75.6±12.1	1.1±0.4
4	21.2±16.3	5.9±4.7	1.0±1.0	2.9±2.4	1.6±1.5	1.1±1.1	14.8±8.7	71.9±13.5	1.4±0.5

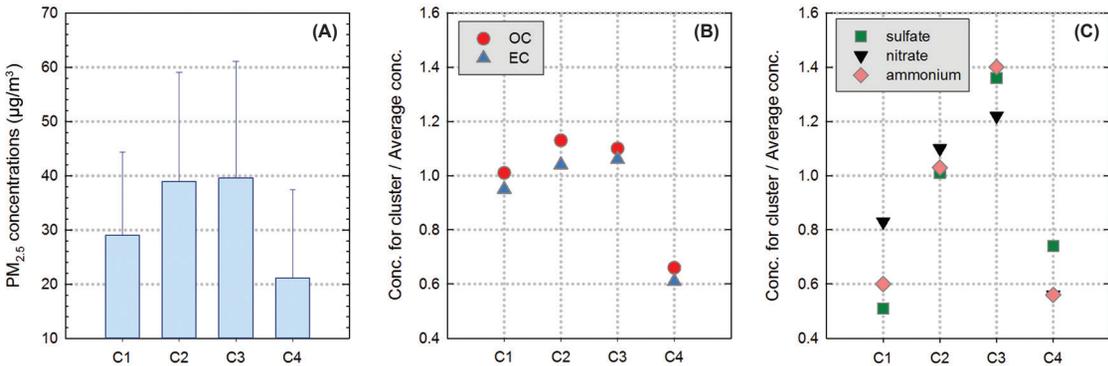


Fig. 6. (A) PM_{2.5} concentration associated with each cluster. (B) OC and EC concentrations associated with each cluster divided by the average OC and EC concentrations for the whole sampling period. (C) Concentrations of ionic components associated with each cluster divided by the average concentrations for the whole sampling period.

지역과 수도권에서 배출되는 PM_{2.5} 또는 2차 에어로졸의 전구물질의 유입이 춘천의 PM_{2.5} 고농도를 야기하는 중요한 원인이 된다는 것을 의미한다. 반면 춘천의 동쪽에서 유입되는 역궤적(군집 4)과 관련된 PM_{2.5} 농도는 전체 연구기간 동안의 평균 농도인 34.6 µg/m³에 비해 상당히 낮은 값을 가진다. PM_{2.5}의 구성성분의 농도 역시 군집 2와 3에서 높은 농도를 나타냈는데(표 3), 전체 연구기간 동안의 평균농도에 대한 증가율은 성분마다 차이를 드러냈다. OC와 EC의 경우 평균 농도에 비해 군집 2와 3에 해당하는 농도가 약간 높았지만 큰 차이를 나타내지 않았다(그림 6). 반면 이온성분의 농도는 군집 3에 해당하는 농도가 다른 군집에 비해 뚜렷하게 높은 농도를 나타냈고 특히 NH₄⁺와 SO₄²⁻가 전체 연구기간의 평균농도에 비해 1.4배 가량 높은 농도를 보였다(그림 6). 따라서 중국의 동북부 지역보다 중국의 산둥성 및 상하이 지역을 거쳐 온 공기가 NH₄⁺ 및 SO₄²⁻의 고농도에 더 중요한 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있다. 또한 SO₄²⁻와 NH₄⁺는 군집 4와 군집 1 사이에 큰 농도차를 보이지 않거나 심지어 군집 1에서 더 낮은 농도가 관측되었는데, 이 결과는

PM_{2.5}의 질량농도나 탄소성분의 농도와는 뚜렷이 다른 양상이다. 군집 1은 중국의 동북부 지역 및 북한을 통과한 후 우리나라 수도권을 지나지 않고 바로 춘천으로 유입된 역궤적인 것으로 볼 때, 수도권을 비롯한 국내 배출원이 춘천시 SO₄²⁻와 NH₄⁺의 농도 증가에 중요한 영향을 미치는 것으로 판단된다.

4. 결론 및 고찰

본 연구는 춘천지역의 PM_{2.5}의 농도 특성과 고농도가 나타나는 원인을 분석하기 위해 2년간 PM_{2.5}를 채취하여 탄소성분과 이온성분을 분석하였다. 전체 시료 채취 기간 동안의 평균 PM_{2.5} 농도는 34.6 µg/m³으로 측정되어 연평균 기준을 초과하는 것으로 나타났으며 특히 겨울철에 일평균 기준을 초과하는 시료가 많이 관측되었다. 춘천의 PM_{2.5} 구성성분의 가장 큰 특징은 유사한 PM_{2.5} 농도를 지닌 타 도시에 비해 뚜렷하게 OC 농도가 높다는 데 있다. 일반적으로 EC에 비해 OC 농도가 높을 때에는 2차 OC의 영향이 크다고 판

단할 수 있으나 춘천의 경우 여름을 제외한 각 계절에 대해 OC와 EC 사이의 상관성도 매우 높아서, OC와 EC 농도 변이에 영향을 미치는 배출원이 서로 유사하다는 것을 의미한다. 따라서 OC/EC의 배출비율이 상대적으로 낮은 자동차 연소(1.0~4.2) 외에 다른 일차 배출원(e.g. 바이오매스 소각)이 중요한 영향을 미치거나 또는 2차 OC의 전구물질과 EC가 증장거리 이동을 통해 춘천으로 유입된 후 춘천의 높은 상대습도와 낮은 풍속을 기반으로 2차 OC가 활발히 생성될 가능성도 동시에 고려할 수 있다. 이온 성분 중에서는 황산염의 농도가 가장 높게 나타났으나, 황산염 농도에 대한 질산염의 농도 비율이 과거 서울-춘천 고속도로가 개통되기 전에 측정된 결과보다는 유의하게 높아져 최근 자동차의 영향이 증가한 것으로 판단된다.

춘천에서 나타나는 PM_{2.5} 고농도 사례의 특성을 파악하기 위하여, 상위 10%에 해당하는 시료의 탄소성분과 이온성분의 농도 및 PM_{2.5}에 대한 질량분율을 살펴보았다. 14개의 고농도 사례 중 안개가 발생한 3개의 시료에 대해서는 OC를 비롯하여 이온성분의 기여율이 뚜렷하게 높게 나타난 반면 EC와 미분석 항목의 기여율은 낮게 나타난 것으로 보아, 안개에 의해 2차 유기 및 무기 에어로졸의 형성이 촉진된 것으로 판단된다. 14개의 고농도 이벤트 중 유일하게 여름에 관측된 시료는 황산염의 농도 및 기여율이 크게 증가하였고, 따라서 광화학 반응으로 인한 2차 황산염의 증가가 주된 PM_{2.5}의 농도 증가 원인으로 추정할 수 있다. 또 다른 2개의 고농도 시료는 높은 풍속과 함께 낮은 PM_{2.5}/PM₁₀ 비율을 나타내어 토양 입자 등의 재비산의 영향으로 판단할 수 있다.

춘천의 PM_{2.5} 고농도가 나타나는 원인은 몇 가지로 분리해서 생각하기 어렵다. 근접분석의 결과를 바탕으로 중국 및 수도권으로부터의 증장거리 이동이 지대한 영향을 미친다고 판단되나, 유입된 오염물질이 춘천의 특수한 기상 조건, 즉 높은 상대 습도, 빈번한 안개 발생, 낮은 풍속으로 인해 이차적으로 PM_{2.5}가 활발하게 생성되는 과정도 중요한 것으로 추정된다. 또한 높은 OC의 농도 및 OC와 EC 사이의 높은 상관성은 2차 에어로졸의 생성과 더불어 자동차 연소 외 다른 일차 배출원의 중요성도 간과할 수 없다는 것을 시사한다. 향후 장기적이고도 집중적인 연구를 통하여 춘천시 PM_{2.5}의 주요 배출원 및 생성원의 정량적 기여도 파악

이 필요하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2015년도 강원대학교 대학회계 학술연구 조성비(관리번호-520150444) 및 강원대학교병원 환경보건센터의 연구 지원을 받아 수행된 연구입니다.

References

Birch, M.E. (1998) Analysis of carbonaceous aerosols: inter-laboratory comparison, Royal Society of Chemistry, 123(5), 851-857.

Brasseur, G.P., J.J. Orlando, and G.S. Tyndall (1999) Atmospheric chemistry and global change, Oxford University Press, New York.

Cahill, T.M., V.Y. Seaman, M.J. Charles, R. Holzinger, and A.H. Goldstein (2006) Secondary organic aerosols formed from oxidation of biogenic volatile organic compounds in the Sierra Nevada Mountains of California, Journal of Geophysical Research Atmospheres, 111, D16312, doi:10.1029/2006JD007178.

Castro, L.M., C.A. Pio, R.M. Harrison, and D.J.T. Smith (1999) Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, Atmospheric Environment, 33(17), 2771-2781.

Cho, S.H., H.W. Kim, Y.J. Han, and W.J. Kim (2016) Characteristics of Fine Particles Measured in Two Different Functional Areas and Identification of Factors Enhancing Their Concentrations, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 32(1), 100-113. (in Korean with English abstract)

Choi, E.K. and Y.P. Kim (2004) Major Factors Affecting PM_{2.5} Water Content in Seoul and Gosan, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, 20(6), 803-810. (in Korean with English abstract)

Chow, J.C., J.G. Watson, Z. Ju, D.H. Lowenthal, C.A. Frazier, P.A. Solomon, R.H. Thuillier, and K. Mahliano (1996) Descriptive analysis of and PM₁₀ at Regionally Representative Location during SJX, Atmospheric Environment, 30(12), 2079-3013.

Chu, S.H. (2005) Stable estimate of primary OC/EC ratios in the EC tracer method, Atmospheric Environment,

- 39(8), 1383-1392.
- Draxler, R.R., B. Stunder, G. Rolph, A. Stein, and A. Taylor (2014) HYSPLIT4 user's guide. NOAA Tech. Memo. ERL ARL-230, NOAA AirResources Laboratory, Silver Spring.
- Fu, X.W., X. Feng, P. Liang, Deliger, H. Zhang, J. Ji, and P. Liu (2012a) Temporal trend and sources of speciated atmospheric mercury at Waliguan GAW station, Northwestern China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(4), 1951-1964.
- Fu, X.W., X. Feng, L.H. Shang, S.F. Wang, and H. Zhang (2012b) Two years of measurements of atmospheric total gaseous mercury (TGM) at a remote site in Mt. Changbai area, Northeastern China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(9), 4215-4226.
- Han, Y.J., J.E. Kim, P.R. Kim, W.J. Kim, S.M. Yi, Y.S. Seo, and S.H. Kim (2014) General trends of atmospheric mercury concentrations in urban and rural areas in Korea and characteristics of high-concentration events, *Atmospheric Environment*, 94, 754-764.
- Han, Y.J., T.M. Holsen, and P.K. Hopke (2007) Estimation of source locations of total gaseous mercury measured in New York State using trajectory-based models, *Atmospheric Environment*, 41(28), 6033-6047.
- Han, Y.J., T.M. Holsen, P.K. Hopke, and S.M. Yi (2005) Comparison between back-trajectory based modeling and Lagrangian backward dispersion modeling for locating sources of reactive gaseous mercury, *Environmental Science & Technology*, 39(6), 1715-1723.
- Han, Y.J., T.S. Kim, and H. Kim (2008) Ionic constituents and source analysis of $PM_{2.5}$ in three Korean cities, *Atmospheric Environment*, 42(19), 4735-4746.
- Jeon, B.I. (2012) Meteorological characteristics of the wintertime high PM_{10} concentration episodes in Busan, *Environmental Science*, 21(7), 815-824.
- Kelly, G.M., B.F. Taubman, L.B. Perry, J.P. Sherman, P.T. Soule, and P.J. Sheridan (2012) Aerosol-precipitation interactions in the southern Appalachian Mountains, *Atmospheric chemistry and physics discussions*, 12(2), 5487-5517.
- 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, *Atmospheric Environment*, 41(32), 6762-6770.
- Kim, M.K., W.S. Jung, H.W. Lee, W.G. Do, J.G. Cho, and K.O. Lee (2013) Analysis on meteorological factors related to the distribution of PM_{10} concentration in Busan, *Journal of Environmental Science International*, 22(9), 1213-1226. (in Korean with English abstract)
- Kim, S.L. (2010) Atmospheric fine particles ($PM_{2.5}$) in Chuncheon; Characteristics and Source identification, Kangwon-University. (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, *Atmospheric Environment*, 35(4), 739-746.
- Lim, H.J. and B.J. Turpin (2002) Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta: results of time-resolved measurements during the Atlanta supersite experiment, *Environmental Science & Technology*, 36(21), 4489-4496.
- Moon, K.J., J.S. Han, B.J. Kong, M.D. Lee, and I.R. Jung (2005) Characteristics of Chemical Species in Gaseous and Aerosol Phase Measured at Gosan, Korea During ABC-EAREX2005, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 21(6), 675-687. (in Korean with English abstract)
- Park, J.S., W.D. Hong, J.H. Lim, J.Y. Anne, J.H. Kim, H.J. Sin, J.S. Han, H.J. Kim, H.E. Jun, M.Y. Sung, J.S. Choi, J. Oh, S.M. Park, I.H. Song, S.A. Jung, M.L. Cho, S.J. Kim, M.H. Lee, K.S. Kang, B.E. Kim, B.J. Jung, and H.J. Kang (2013) Emission Sources and Behavior of $PM_{2.5}$ Organic Materials (IV), National Institute of Environmental Research.
- Park, S.S. and S.Y. Cho (2011) Tracking sources and behaviors of water-soluble organic carbon in fine particulate matter measured at an urban site in Korea, *Atmospheric Environment*, 45(1), 60-72.
- Park, S.S. and Y.J. Kim (2004) $PM_{2.5}$ particles and size-segregated ionic species measured during fall season in three urban sites in Korea, *Atmospheric Environment*, 38(10), 1459-1471.
- Park, S.S., M.S. Bae, J.J. Schauer, S.Y. Ryu, Y.J. Kim, S.Y. Cho, and S.J. Kim (2005) Evaluation of the TMO and TOT methods for OC and EC measurements and their characteristics in $PM_{2.5}$ at an urban site of Korea during ACE-Asia, *Atmospheric Environment*, 39(28), 5101-5112.
- Saylor, R.D., E.S. Edgerton, and B.E. Hartsell (2006) Linear regression techniques for use in the EC tracer method of secondary organic aerosol estimation, *Atmospheric Environment*, 40(39), 7546-7556.
- Schauer, J.J., M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit

- (2002). Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1-C32 Organic Compounds from Gasoline-powered Motor Vehicles, *Environmental Science & Technology*, 36(6), 1169-1180.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (2012) *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, New York.
- Song, Y., X. Wang, X. Maher, B.A. Lia, F. Xu, C. Liu, X. Sun, and X. Zhang (2016) The spatial-temporal characteristics and health impacts of ambient fine particulate matter in China, *Journal of Cleaner Production*, 112, 1312-1318.
- Turpin, B.J. and J.J. Huntzicker (1995) Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS, *Atmospheric Environment*, 29(23), 3527-3544.
- U.S. EPA (1999) Compendium Method IO-4.2; Determination of reactive acidic and basic gases and strong acidity of atmospheric fine particles ($2.5 \mu\text{m}$), EPA/625/R-96/010a.
- Weiss-Penzias, P.S., M.S. Gustin, and S.N. Lyman (2011) Sources of gaseous oxidized mercury and mercury dry deposition at two southeastern U.S. sites, *Atmospheric Environment*, 45(27), 4569-4579.
- Wittig, A.E., S. Takahama, A.Y. Khlystov, S.N. Pandis, S. Hering, B. Kirby, and C. Davidson (2004) Semi-continuous PM_{2.5} inorganic composition measurements during the Pittsburgh air quality study, *Atmospheric Environment*, 38(20), 3201-3213.