



논문

광주 지역에서 2015년 10월에 발생한 PM_{2.5} 고농도 사례 특성 분석 Investigation on Characteristics of High PM_{2.5} Pollution Occurred during October 2015 in Gwangju

유근혜, 박승식*, 정선아¹⁾, 조미라¹⁾, 임용재¹⁾, 신혜정¹⁾, 이상보¹⁾, 김영성²⁾
전남대학교 환경에너지공학과, ¹⁾국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과
²⁾한국외국어대학교 환경학과

Geun-Hye Yu, Seung-Shik Park*, Sun A Jung¹⁾, Mi Ra Jo¹⁾, Yong Jae Lim¹⁾,
Hye Jung Shin¹⁾, Sang Bo Lee¹⁾, Young Sung Ghim²⁾

Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University

¹⁾Air Quality Research Division, Climate and Air Quality Research Department,
National Institute of Environmental Research

²⁾Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies

접수일 2018년 8월 8일
수정일 2018년 8월 17일
채택일 2018년 8월 17일

Received 8 August 2018
Revised 17 August 2018
Accepted 17 August 2018

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

Abstract A severe haze event occurred in October 2015 in Gwangju, Korea. In this study, the driving chemical species and the formation mechanisms of PM_{2.5} pollution were investigated to better understand the haze event. Hourly concentrations of PM_{2.5}, organic and elemental carbon, water-soluble ions, and elemental constituents were measured at the air quality intensive monitoring station in Gwangju. The haze event occurred was attributed to a significant contribution (72.3%) of secondary inorganic species concentration to the PM_{2.5}, along with the contribution of organic aerosols that were strongly attributed to traffic emissions over the study site. MODIS images, weather charts, and air mass backward trajectories supported the significant impact of long-range transportation (LTP) of aerosol particles from northeastern China on haze formation over Gwangju in October 2015. The driving factor for the haze formation was stagnant atmospheric flows around the Korean peninsula, and high relative humidity (RH) promoted the haze formation at the site. Under the high RH conditions, SO₄²⁻ and NO₃⁻ were mainly produced through the heterogenous aqueous-phase reactions of SO₂ and NO₂, respectively. Moreover, hourly O₃ concentration during the study period was highly elevated, with hourly peaks ranging from 79 to 95 ppb, suggesting that photochemical reaction was a possible formation process of secondary aerosols. Over the PM_{2.5} pollution, behavior and formation of secondary ionic species varied with the difference in the impact of LTP. Prior to October 19 when the influence of LTP was low, increasing rate in NO₃⁻ was greater than that in NO₂, but both SO₂ and SO₄²⁻ had similar increasing rates. While, after October 20 when the impact of haze by LTP was significant, SO₄²⁻ and NO₃⁻ concentrations increased significantly more than their gaseous precursors, but with greater increasing rate of NO₃⁻. These results suggest the enhanced secondary transformation of SO₂ and NO₂ during the haze event. Overall, the result from the study suggests that control of anthropogenic combustion sources including vehicle emissions is needed to reduce the high levels of nitrogen oxide and NO₃⁻ and the high PM_{2.5} pollution occurred over fall season in Gwangju.

Key words: PM_{2.5} pollution, Secondary aerosol formation, Stagnation conditions, Long-range transportation, Heterogeneous aqueous-phase reaction

1. 서론

최근 대기오염은 한국을 포함한 동북아시아, 특히

중국에서 중요한 관심이 되고 있다. 연무 오염 사례는 중국 및 한국의 대도시를 중심으로 4계절에 걸쳐 발생하고 있으며, 계절적으로 뚜렷한 특징을 나타낸

다. 국내에서 초미세먼지로 불리고 있는 $PM_{2.5}$ 는 시정장애, 인간 건강의 악영향 및 기후에 대한 직·간접적 영향과 같은 여러 가지의 환경문제와 중요하게 관련이 되어있다(Zhang *et al.*, 2015; Heal *et al.*, 2012). 서울을 포함한 국내 대도시 지역은 $PM_{2.5}$ 의 고농도에 의해 발생하는 심각한 연무 오염을 오랫동안 경험해왔다. 이에 정부에서는 관계부처 합동으로 이런 $PM_{2.5}$ 오염을 관리하기 위하여 2017년 9월 26일에 미세먼지 종합 관리대책을 수립하여 이행에 옮기고 있다(http://www.me.go.kr/home/web/policy_data). 또한 환경부는 2018년 3월 20일에 $PM_{2.5}$ 의 연 및 일평균 농도를 25와 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 15와 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 강화하는 “환경정책기본법 시행령”을 발표한 후 2018년 3월 27일부터 강화된 환경기준으로 $PM_{2.5}$ 를 관리하고 있다. 현 상황에서 $PM_{2.5}$ 의 고농도 문제를 해결하기 위해서는 연무 생성의 유형을 파악하고 핵심 인자들을 도출하는 것이 매우 시급하다고 할 수 있다. 본문에서 자주 언급되고 있는 $PM_{2.5}$ 의 고농도 기준은 24시간 대기환경기준의 2배에 해당하는 농도인 $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 설정하였으며 예보기준으로는 매우 나쁨에 근접하는 농도에 해당한다.

과거의 연구 결과는 국내·외에서 발생한 연무는 대부분 매우 안정한 기상조건들(낮은 풍속, 낮은 대기경계층 높이, 높은 상대습도 등)에 의해 시작되고(Ma *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2018a, 2018b; Wang *et al.*, 2014a, 2014b; Zhang *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2013a; Park *et al.*, 2013a) 격렬한 2차 에어로졸의 생성과 관련된다고 하였다(Yu *et al.*, 2018a; Liu *et al.*, 2017; Guo *et al.*, 2014; Ji *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2014). 전자는 연무 오염을 일으키는 외부 요인으로 간주될 수 있으며 후자는 내부 요인으로 작용한다. 연무 오염의 생성은 낮은 풍속, 높은 상대습도 및 안정한 기온 역전층과 같은 안정한 기상 조건들과 밀접하게 관계된다(Yu *et al.*, 2017a, 2015; Sun *et al.*, 2016; Park *et al.*, 2013a). 중국 베이징에서 발생한 연무 오염 기간 중에 상대습도는 수용액 반응에 유리한 조건인 90%에 이르렀으며(Liu *et al.*, 2017; Wang *et al.*,

2017; Yang *et al.*, 2015), 지면의 풍속은 대기오염 물질의 확산을 방해하는 2 m/s 이하로 유지되었다(Sun *et al.*, 2016).

2차 유기 에어로졸과 함께 2차 무기 에어로졸을 포함하는 2차 에어로졸의 생성은 일반적으로 $PM_{2.5}$ 오염을 야기하는 인자로 알려져 있다. 그러나 이들 화학적 성분들의 상대적 중요성은 계절에 따라 달라진다. 예를 들어, 여름에는 OH 라디칼, O_3 및 H_2O_2 와 같은 산화제의 생성이 활발하게 일어나므로 광화학 반응을 통한 2차 SO_4^{2-} 의 생성이 증가한다(Yu *et al.*, 2018a; Saxena *et al.*, 2017; Park *et al.*, 2006a). 반면에 겨울에는 대기 정체와 높은 상대습도와 같은 기상 조건들이 1차 오염물질(e.g., 탄소 성분)의 대기 축적과 SO_2 , NO_2 및 NH_3 의 불균일 산화과정을 통한 2차 이온 성분들의 생성을 촉진하여 겨울철 연무 생성에 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Ma *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2018a, 2017; Liu *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2016; Guo *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2013a, 2013b; Zhao *et al.*, 2013). 따라서 계절에 따라 연무 오염을 야기하는 $PM_{2.5}$ 의 중요한 화학적 성분들이 달라지므로 계절별로 $PM_{2.5}$ 고농도 사례에 대한 오염 원인을 규명하고 이들의 적절한 관리 대책을 수립하는 것이 중요하다.

국내·외에서 수행한 현장 연구 결과는 심한 연무가 발생 시 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 생성이 급격하게 증가한다고 하였다(Yu *et al.*, 2018a, 2017a; Tian *et al.*, 2016; Guo *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2013a, 2013b; Sun *et al.*, 2013b). 낮 시간에 이루어지는 NO_3^- 의 생성에 대한 주요 기작은 OH 라디칼과의 산화 반응이며 HNO_3 을 많이 생성하기 위해서는 상당한 양의 OH 라디칼을 필요로 한다. 그럼에도 불구하고, 연무 발생 시 에어로졸 입자의 조광 효과(dimming effect) 때문에 OH 라디칼의 농도는 낮게 유지된다. 게다가, 중국 베이징에서 수행한 최근 연구에서는 상대습도가 높은 조건에서 발생한 연무 오염 시 불균일 N_2O_5 의 가수분해 반응이 NO_3^- 생성의 중요한 경로라고 하였다(Wang *et al.*, 2017; Pathak *et al.*, 2011, 2009). 대기 중 SO_4^{2-} 의

생성은 일반적으로 SO₂와 OH 라디칼과의 광화학 산화과정 또는 SO₂의 수용액 상의 불균일 산화과정을 통해 이루어진다(Seinfeld and Pandis, 2006). 그러나 최근에 높은 상대습도 조건에서 SO₂가 SO₄²⁻로 전환되는데 NO₂가 중요한 역할을 한다고 하였다(Ma et al., 2018; Cheng et al., 2016; Xie et al., 2015).

앞에서 설명한 바와 같이 과거에 발생된 고농도 연무에 대한 연구는 주로 여름과 겨울에 집중되었으나, 최근 국내에서는 10~11월 사이의 가을에도 종종 연무 현상이 발생하고 있다(Park and Yu, 2018; Yu et al., 2017a; Bae et al., 2014). 국내에서 가을에 발생하는 연무 오염을 관리하기 위해서는 가을철 PM_{2.5}의 고농도 사례를 야기하는 주요 화학적 성분들을 조사하고 이들의 생성 과정을 파악하는 것이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 2015년 10월에 한반도 주변에 형성된 고기압으로 인하여 광주 지역에서 발생한 PM_{2.5}의 고농도 사례를 심층 분석하였다. 연구에서 PM_{2.5}의 고

농도 사례를 야기하는 주요 핵심 물질들을 조사하고 이들의 생성 과정을 규명하는 과정은 앞으로 광주 지역에서 가을에 발생하는 연무 오염에 대한 이해를 높이고 적절한 관리 대책을 세우는데 필요한 자료를 제공할 수 있을 것이다.

2. 실험 방법

2.1 PM_{2.5} 측정 장소 및 측정 항목

연구에서 준 실시간(semi-continuous) PM_{2.5}와 화학적 성분들의 측정은 광주광역시에 위치한 국립환경과학원 호남권 대기오염집중측정소에서 이루어졌다. 호남권 대기오염집중측정소(35.226°N, 126.849°E)는 도시지역과 시골지역에 둘러싸여 있으며, 남서쪽 3~8 km 이내에 하남일반산업단지가 위치하고 있다(그림 1). 하남일반산업단지에는 현재 약 1000개의

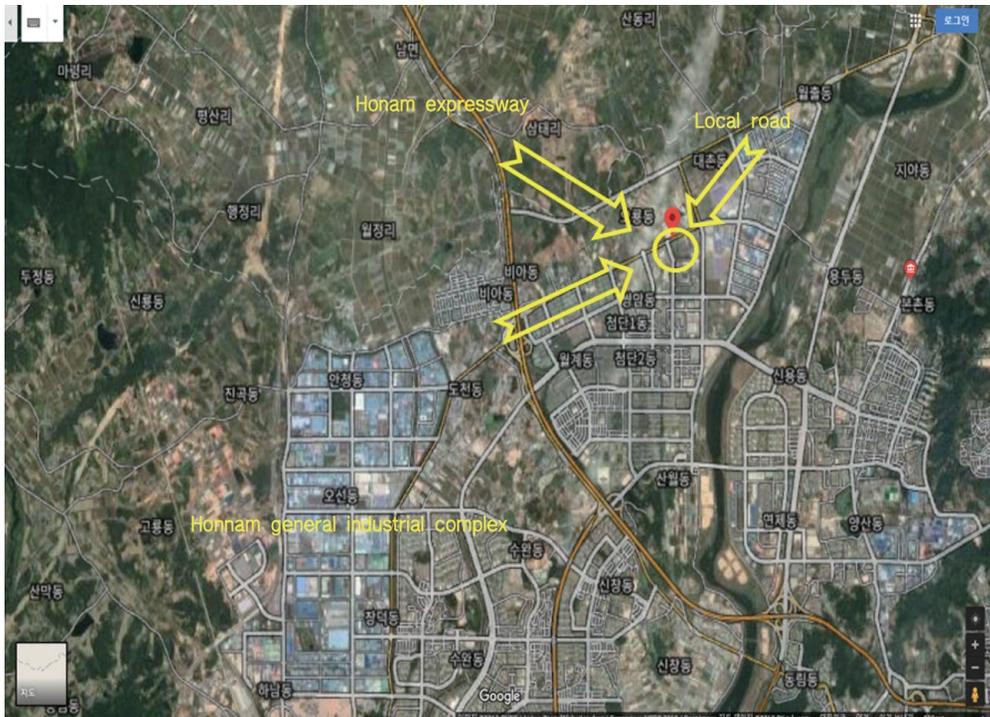


Fig. 1. Road map around an air pollution intensive monitoring station at Gwangju.

1~5종 사업장이 생산 활동을 하고 있다(Gwangju, 2015). 따라서 측정 지점은 바람이 남서쪽(약 220~270°)에서 불어올 때 산업단지에서 발생한 대기 오염물질들의 영향을 받을 수 있다. 게다가 북쪽과 북동쪽 방향에 교외 주거지역과 대규모 논과 밭이 위치하고 있으며 간헐적으로 농작물 폐기물 등의 소각 활동이 이루어지고 있다(Yu *et al.*, 2014; Jung and Kim, 2011). 호남권 대기오염집중측정소에 대한 구체적인 내용은 국립환경과학원에서 발간한 “2015년 대기오염집중측정소 연간 운영결과보고서”(NIER, 2016)에 서술되어 있다.

호남권 대기오염집중측정소에서 PM_{2.5}와 화학적 성분들의 1시간 평균의 농도는 베타게이지(BAM 1020, MetOne Instrument Inc., USA), 탄소 성분(4F-semi-continuous carbon filed analyzer, Sunset Laboratory Inc., USA), 이온 성분(Aerosol Ion Monitor(AIM), URG-9000D, URG corporation, USA) 및 금속 성분(on-line metals monitor, Xact-series 600, Cooper Environmental Services, USA) 측정기를 이용하여 측정하였다. 준 실시간 탄소 성분 측정기는 NIOSH method 5040의 열-광 투과도법을 측정 원리로 하여 유기탄소(organic carbon, OC)와 원소탄소(elemental carbon, EC)를 1시간 단위로 측정한다. AIM 이온 성분 측정기는 8종의 화학 종(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻ 및 SO₄²⁻)을 1시간 단위로 측정한다. 그러나 연구 기간 중 내부표준물질(LiBr)의 주입에 의한 AIM 이온 측정기의 정밀도 평가는 수행하지 않았다. PM_{2.5} 농도, 탄소 성분, 이온 성분 및 금속 성분들의 측정 방법과 성능 평가에 대한 자세한 내용은 기존의 연구 논문과(Park *et al.*, 2014, 2013a, 2013b) 국립환경과학원 보고서(NIER, 2016)에 정리되어 있다. 이들에 대해서 간략히 설명하면, Park *et al.* (2013a)이 동일한 측정 지점에서 수행한 연구에서 중앙법과 BAM1020 베타게이지법을 이용해 얻어진 PM_{2.5}의 질량농도는 매우 일치하였다; $PM_{2.5, \text{BAM}} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = 1.02 \times PM_{2.5, \text{중앙법}} (\mu\text{g}/\text{m}^3) + 1.50$, $R^2 = 0.97$. 또한 샘플링 여과지의 상류부에 HEPA 필터를 삽입한 후

측정한 PM_{2.5}의 농도는 2~3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하로 조사되었다. 탄소 성분 측정기의 경우, HEPA 필터를 이용해 조사한 OC와 EC의 농도(systematic blank)는 각각 0.48 ± 0.10 , $0.00 \pm 0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 실제 농도 계산 시 이 값들을 보정하였다. 또한 sucrose 표준물질(2.105~8.420 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)을 이용한 기기의 교정결과를 탄소보정상수에 반영하였다. AIM 측정기를 통해 측정된 5종의 양이온(Na⁺ + NH₄⁺ + K⁺ + 2Mg²⁺ + 2Ca²⁺)과 3종의 음이온(Cl⁻ + NO₃⁻ + 2SO₄²⁻)의 총당량 농도 사이의 수지식은 다음과 같이 조사되었다; 총 음이온 당량농도($\mu\text{eq}/\text{m}^3$) = 1.006 × 총 양이온 당량농도($\mu\text{eq}/\text{m}^3$) - 0.04, $R^2 = 0.99$. 이와 같은 이온 당량 수지에 의하면 연구기간 동안 측정된 PM_{2.5}는 중성(neutral)을 띠는 것으로 확인되었다. 온라인 금속 성분 모니터(Xact 600)를 통해 측정된 원소성분 중 논문에서 사용한 As, Se 및 Pb 성분의 1시간 측정의 최소검출한계는 각각 0.03, 0.03, 0.05 ng/m^3 이었다(Park *et al.*, 2013a).

그리고 논문에서 보조 자료로 활용되는 기체상 기준물질(CO, SO₂, NO₂ 및 O₃)의 농도와 기상 자료(풍속, 기온 및 상대습도)는 각각 광주시 보건환경연구원의 건국동 도시대기측정망(광주테크노파크 벤처지원센터 옥상)과 광주지방기상청에서 측정된 자료를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PM_{2.5}와 주요 화학적 성분들의 평균 농도

그림 2는 2015년 10월 16일에서 24일까지 측정된 PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, OC, EC, SO₂, NO₂, O₃, SOR, NOR, 풍속, 대기경계층(planetary boundary layer, PBL) 높이, 기온 및 상대습도(relative humidity, RH)의 시간별 변화를 보여준다. SOR(sulfur oxidation ratio)과 NOR(nitrogen oxidation ratio)은 기체상의 SO₂와 NO₂로부터 입자상의 SO₄²⁻와 NO₃⁻로 산화된 비율을 나타낸다. 측정 기간 중 광주 지역의

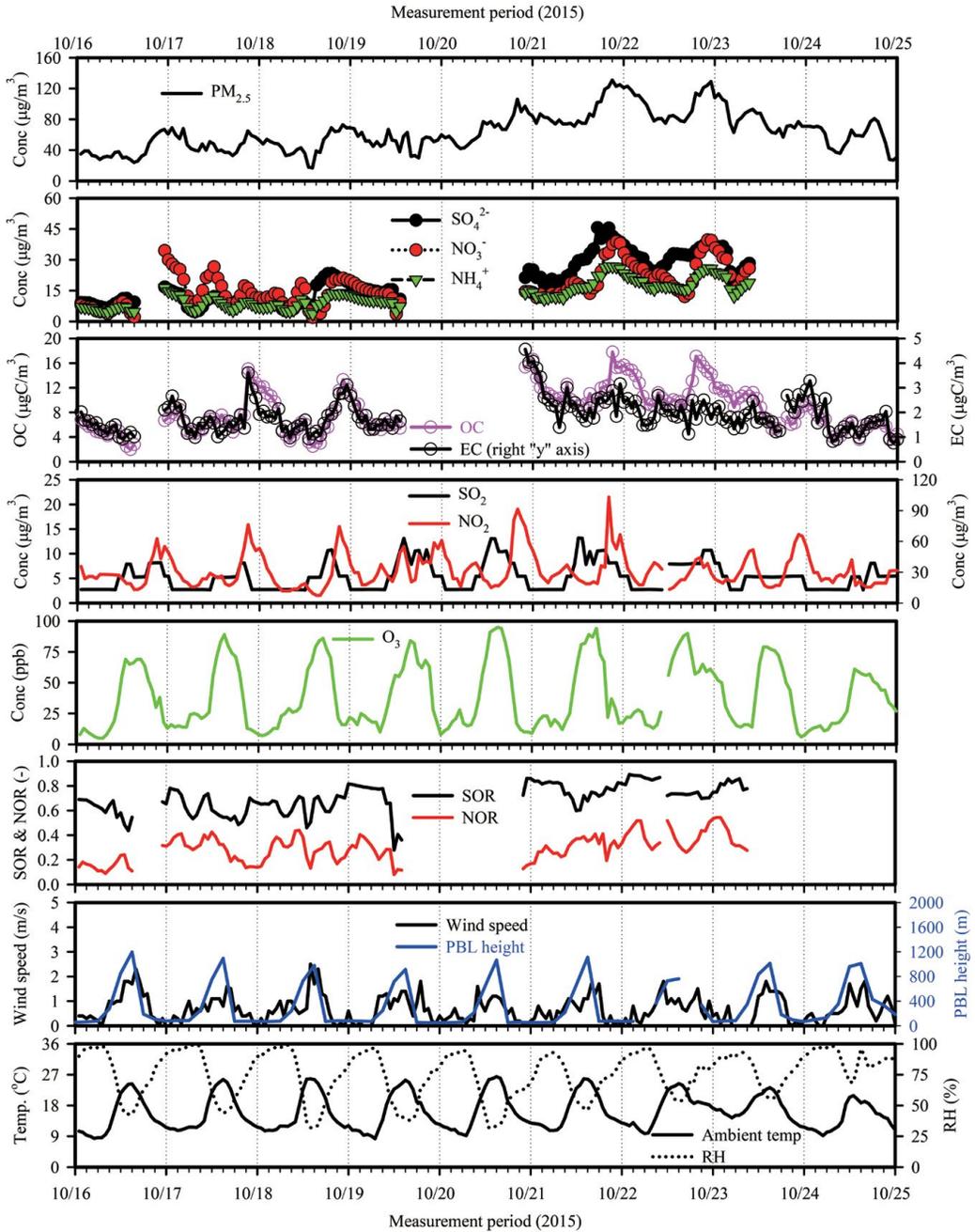


Fig. 2. Temporal variations of PM_{2.5}, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, OC, EC, SO₂, NO₂, O₃, SOR, NOR, wind speed, PBL height, temperature, and RH during the study period.

PBL 높이는 NOAA ARL의 GDAS1 모델(Global Data Assimilation System) (<http://www.ready.noaa.gov/>

READYamet.php)을 이용하여 계산하였으며 계산 범위는 3시간 간격으로 되어있다.

준 실시간 $PM_{2.5}$ 의 질량농도와 화학적 구성성분들의 질량수지에 의한 질량농도의 정확성을 평가하기 위하여 화학적 구성성분들을 이용해 $PM_{2.5}$ 농도를 다음과 같이 계산하였다(Malm *et al.*, 1996); $PM_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) = EC + OM + NO_3^- + SO_4^{2-} + NH_4^+ + 지각원소 + 기타미량원소. 유기물질(organic mass, OM)의 농도는 OC에 1.6을 적용하였다(Turpin and Lim, 2001). 지각원소의 기여도는 다음 식에 의해 계산하였다; $\text{K} + 1.63\text{Ca} + 1.94\text{Ti} + \text{Mn} + 2.42\text{Fe}$. $PM_{2.5}$ 농도의 측정치와 계산치 사이의 상관관계($PM_{2.5, \text{계산}} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = 1.04 \times PM_{2.5, \text{측정}} - 1.52$, $R^2 = 0.93$)를 고려하면 측정 기간 중 준 실시간으로 측정된 이온 성분들과 탄소 성분들의 분석 결과는 매우 신뢰할 정도의 수준이었다. 그림 2의 $PM_{2.5}$ 의 농도 추이를 보면 $PM_{2.5}$ 농도는 10월 20일 11:00부터 증가하기 시작하여 10월 21일 15:00까지 $60 \sim 90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 사이에서 증가와 감소를 반복하다가 21:00에 최고 농도($131 \mu\text{g}/\text{m}^3$)를 나타내었다. 그 후 서서히 감소하다가 10월 22일 17:00부터 다시 증가하면서 23:00에 $129 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 이른 후 감소하는 농도 추이를 나타내었다. SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , OC 및 EC의 평균 농도는 각각 19.5 (4.6~45.6), 17.0 (1.9~39.7), 12.7 (3.7~26.8), 8.3 (2.0~17.8), 1.9 (0.8~4.6) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 이 성분들의 평균 농도는 $PM_{2.5}$ 의 28.2 (8.9~53.2), 25.3 (6.9~55.3), 18.9 (9.1~26.6), 20.6 (OM 기준: 9.8~40.5), 3.1 (1.3~6.7)%를 차지하였으며, 2차 이온 성분들의 총 농도는 $PM_{2.5}$ 의 72.3%를 차지하였다.

3.2 기상 변수, $PM_{2.5}$ 와 주요 화학적 성분들의 일별 변화

그림 3은 $PM_{2.5}$, OC, EC, SO_4^{2-} , SO_2 , NO_3^- , NO_2 , SOR, NOR, CO, O_3 , RH, 기온, 풍속 및 PBL 높이의 시간별 변화(diurnal variation)를 보여준다. $PM_{2.5}$ 의 시간별 평균 농도는 $53 \sim 79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며 아침 시간(06:00~09:00)과 오후 시간(13:00~16:00)에 낮고 밤(19:00~03:00)에 높은 농도 수준을 보였다. $PM_{2.5}$ 의 시간 농도 변화는 OC, EC, SO_4^{2-} , NO_3^- 및 NH_4^+ 의 농

도 추이와 매우 유사하였다. 측정 기간 중 평균 풍속은 0.7 (0.0~2.5) m/s로 매우 낮았으며 일 최고 풍속은 1.2~2.5 m/s이었다. PBL 높이는 50~1200 m이었으며 풍속에 비례하면서 변하였으며 아침과 저녁 시간에는 매우 낮고 오후 시간에는 난류 흐름이 활발하여 증가하는 경향을 보여주었다. RH와 기온의 평균값은 각각 76 (32~99)%, 16 (8~26) $^{\circ}\text{C}$ 이었으며 RH는 매우 높았다. 주간(09:00~20:00)의 풍속, 기온 및 RH는 각각 1.0 (0.0~2.5) m/s, 20 (11~26) $^{\circ}\text{C}$, 62 (32~98)%였으며, 야간(21:00~08:00)에는 0.3 (0.0~1.2) m/s, 12 (8~19) $^{\circ}\text{C}$, 89 (63~99)%이었다.

주간과 야간에 낮은 풍속, 낮은 PBL 높이, 높은 RH와 같은 안정적인 기상 조건들은 대기오염물질들의 확산을 방해하고 SO_2 와 NO_2 의 수용액 상의 불균일 반응을 통해 2차 이온 성분들의 생성을 촉진하여 $PM_{2.5}$ 농도 증가의 한 원인으로 작용하였을 것이다(Ma *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2018a; Zhang *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2015). 그러나 주간과 비교해 야간의 풍속과 기온이 낮고 RH가 훨씬 높았음에도 2차 이온 성분들(SO_4^{2-} , NO_3^- 및 NH_4^+)의 주·야간 농도 차이는 크게 발생하지 않았다. 이유는 이들 성분들이 국지적 생성뿐만 아니라 외부로부터 장거리 수송을 통한 유입이 증가하여 나타난 결과로 추정된다. 이에 대한 상세한 설명은 3.3절과 3.5절에서 다룬다. 게다가 오후 시간(13:00~18:00)에 관측된 O_3 의 높은 농도(67~80 ppb)는 SO_2 의 광화학 반응에 의한 SO_4^{2-} 의 생성과 $PM_{2.5}$ 의 농도 증가에 기여했을 것으로 추정한다(Yu *et al.*, 2018a; Park *et al.*, 2006a). 10월 17일~23일 까지 오후 시간에 관측된 O_3 의 시간 평균 최고 농도는 79(10월 23일)~95(10월 20일) ppb에 이르렀다.

주간의 SO_2 , NO_2 , SO_4^{2-} , NO_3^- 및 NH_4^+ 의 평균 농도는 각각 6.7 (2.6~13.2), 27.9 (7.5~103.1), 20.1 (4.6~45.6), 15.0 (1.9~33.6), 12.2 (3.7~26.8) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 야간의 이들의 평균 농도는 3.9 (2.7~10.7), 34.5 (11.8~81.9), 18.9 (4.7~41.4), 18.5 (3.7~39.7), 13.1 (4.3~26.8) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 그리고 SOR과 NOR은 주간과 야간에 각각 0.64 (0.28~0.87)와 0.29 (0.08~0.52),

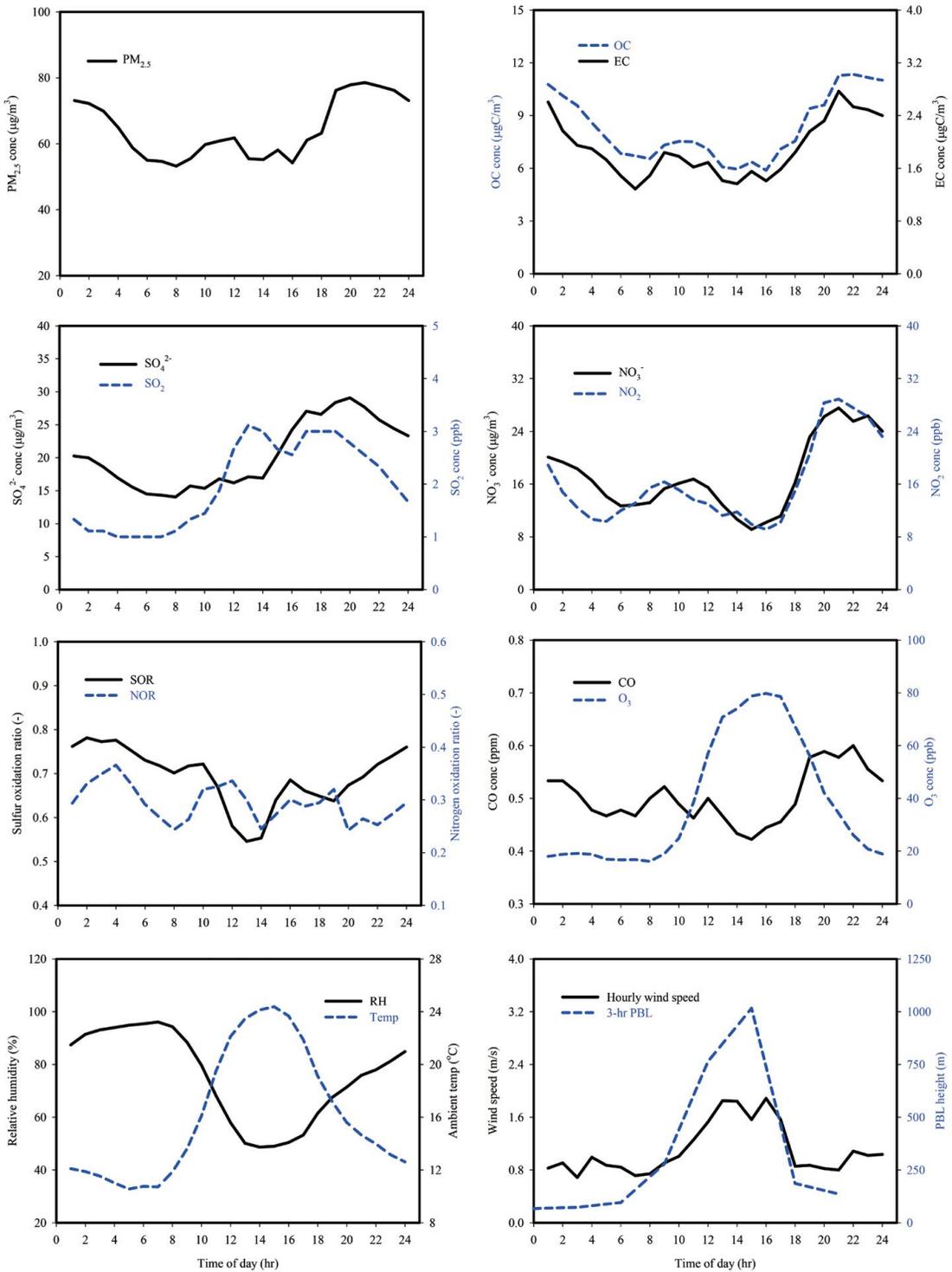


Fig. 3. Diurnal profiles of PM_{2.5}, OC, EC, SO₄²⁻, SO₂, NO₃⁻, NO₂, SOR, NOR, CO, O₃, RH, temperature, wind speed, and PBL height.

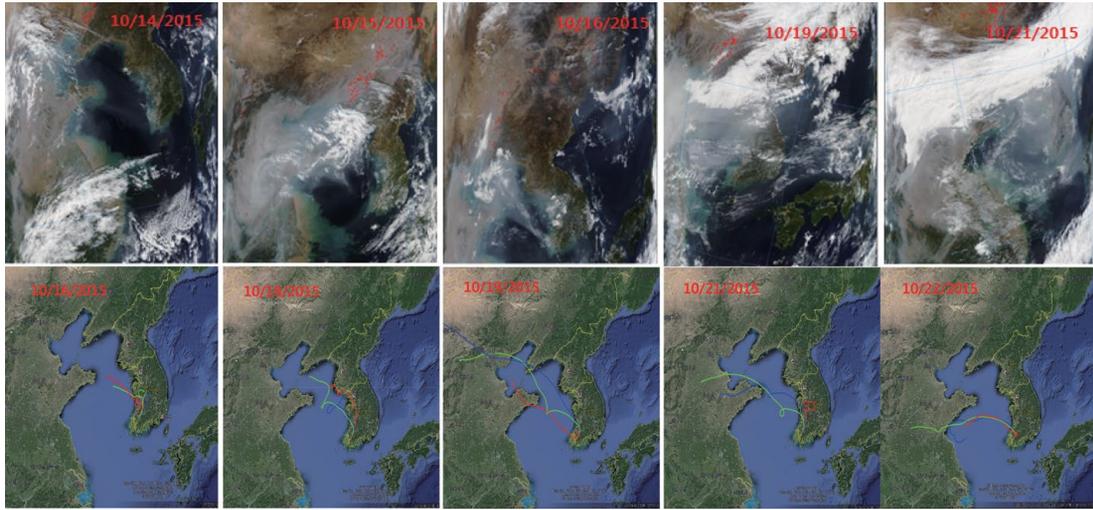


Fig. 4. MODIS images and transport pathways of air masses. Red, blue and green lines on air mass trajectories indicate heights of 500, 1000, and 1500 m AGL, respectively.

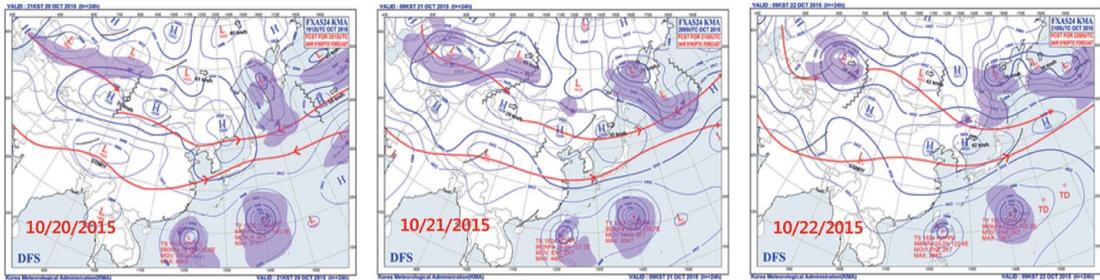


Fig. 5. Synoptic charts on October 20, 21, and 22.

0.74 (0.53~0.89)와 0.30 (0.09~0.54)이었다. 주간과 야간의 평균 NOR이 거의 비슷하였음에도 불구하고 야간의 높은 NO_3^- 의 농도는 야간의 높은 NO_2 농도가 한 요인으로 작용하였을 것이다(그림 3).

3.3 MODIS 위성 영상과 기단의 이동 경로

그림 4는 측정 기간 중 MODIS의 위성 영상과 공기 역궤적 해석 결과이다. 중국의 북동쪽에 위치하고 있는 연무 층이 한반도로 유입되는 이동 시간을 고려하여 10월 14일, 15일, 16일, 19일 및 21일의 한반도 주변의 MODIS 위성 영상을 나타내었다. 광주 지역으로 유입되는 기단의 이동 경로는 미국 NOAA의

Hysplit 모델 (Rolph *et al.*, 2017)을 이용하였다. 10월 16일, 18일, 19일, 21일 및 22일에 3일 간격으로 500, 1000, 그리고 1500m의 고도에서 공기 역궤적을 계산하였다. 그리고 그림 5에 10월 20일, 21일 및 22일의 일기도 (<http://www.weather.go.kr/weather/images/analysischart.jsp>)를 나타내었다. 그림 4의 일기도를 보면, 10월 20일에는 한반도를 중심으로 동서로 길게 이어진 고기압의 영향으로 지속적인 정체와 느린 서풍에 의해 중국으로부터 대기오염물질의 유입이 이루어지고 있으며, 21일에는 전체적인 고기압의 영향 하에서 한반도 북동부에 위치한 약한 기압골로 인해 기류의 국내 체류가 한층 강화되는 양상을 보여주고

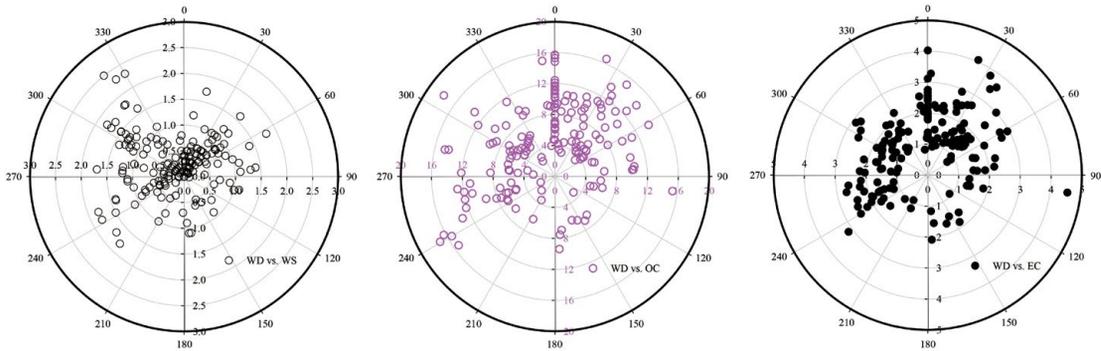


Fig. 6. Wind rose and influence of wind direction of OC and EC concentrations.

있다. 10월 23일에는 서쪽에서 접근하는 기압골에 의해 풍계의 변화(서풍 → 북서풍)와 오염물질의 장거리 수송이 차단되면서 오염물질의 농도가 서서히 감소하는 특징을 보이는 일기 유형이다.

MODIS 영상 자료를 보면 10월 14일, 15일, 16일에 중국 북동쪽에 연무 층이 길게 퍼져있으나 16일부터 서서히 연무 층이 한반도로 이동하는 모습이 관찰되고 있으나, 기단의 이동 경로를 보면 16일에는 중국의 연무 영향이 크게 나타나지 않았다. 따라서 그림 1에서 PM_{2.5}와 주요 화학적 성분들의 농도는 낮게 유지되고 있었으며 이들은 주로 국지적인 오염원의 배출과 생성에 의한 영향으로 볼 수 있을 것이다. 그러나 10월 19일 MODIS 영상과 공기 역궤적을 보면 중국의 북동쪽으로부터 연무가 한반도로 유입되고 있으며 PM_{2.5}의 농도 증가에 국외 영향이 많이 반영되었다고 볼 수 있을 것이다. 그 이후로 PM_{2.5}의 농도는 비슷한 수준을 계속 유지하다가 20일 오후부터 증가하기 시작하여 21일 저녁에 SO₄²⁻, NO₃⁻ 및 NH₄⁺의 농도가 증가하면서 PM_{2.5} 농도의 증가를 가져왔을 것이다. 10월 21일의 MODIS 영상과 공기 역궤적 계산 결과를 보면 중국으로부터 상당한 양의 연무가 한반도로 유입되고 있다. 게다가 대전을 포함한 충청권으로부터 오염된 기단이 광주 지역으로 이동함으로써 광주 지역의 도심 내륙에서 발생한 입자들의 대기 산화도를 증가시켰을 것이다. 10월 22일의 MODIS와 기단의 이동 경로를 보더라도 중국으로부터 연무는

지속적으로 유입이 되고 있으며 안정한 대기조건 때문에 국지적으로 2차 이온 성분들의 생성이 촉진되어 입자들의 대기 변환이 많이 진행되었을 것이다. 정리하면, 10월 19일에서 22일 사이에 한반도에서 발생한 PM_{2.5}의 고농도 현상은 한반도 주변에 위치한 고기압의 영향에 의한 대기 정체와 중국 북동쪽에서 한반도로 유입되는 스모그의 영향이 상승 작용하여 나타난 결과로 해석된다.

3.4 OC와 EC의 시간별 특성 및 발생 기원

그림 3에서 OC와 EC 농도의 시간별 변화를 보면 아침과 저녁 시간에 증가하는 추이를 보이지만, 아침보다는 저녁 시간에 농도의 상승 폭이 훨씬 크게 나타났다. 그리고 이들의 농도 증가 현상이 21:00시에 최대치를 보인 후 자동차 교통량이 증가하는 새벽 시간(~07:00)까지 서서히 감소하는 경향을 보여주었다. 이와 같은 탄소입자의 농도 추이는 전형적인 도시 지역의 특성을 보여주고 있으며 PM_{2.5}의 시간별 거동과 매우 유사하였다(Park *et al.*, 2005). OC와 EC의 시간별 농도 추이는 화석 연료의 불완전 연소를 통해 배출되는 CO의 농도 추이와 매우 유사하였다. 그림 6은 측정 기간 중 풍향과 풍속을 보여주는 바람 장과 OC와 EC 농도에 미치는 풍향의 영향을 보여주는 그림이다. 측정 기간 중 주요 바람은 호남고속도로가 위치한 북서쪽(300~330°), 북동쪽과 북쪽에 위치한 도로(30~60°) 및 남서쪽에 위치한 하남산업단

지로 진입하는 도로(200~260°) 방향에서 유입이 되고 있었다(그림 1 참조). 이 풍향은 차량의 통행량이 많은 도로의 위치와 일치하고 있으며, OC와 EC의 농도는 도로 방향에서 바람이 유입 시 높은 농도를 보여주고 있었다. 게다가 OC와 EC의 고농도는 북쪽에서 바람이 불어올 때 발생하였는데 이는 북쪽 방향에 위치하고 있는 시골 지역으로부터 저녁에서 새벽까지 난방과 요리를 위해 나무나 농업폐기물을 태우는 행위에 의한 결과로 추정된다. 결론적으로 측정 기간 중 OC와 EC의 농도는 측정 지점 주변과 인근의 호남고속도로를 이용하는 차량들에 의해 크게 영향을 받았을 것으로 판단되지만 그림 7의 OC와 EC 농도 사이의 기울기(3.9)와 상관계수($R^2=0.54$)에 의하면 탄소 성분의 농도는 자동차 배기가스뿐만 아니라 부가적으로 다른 오염원에 의해서도 영향을 받았을 것으로 판단한다.

OC와 EC 농도 사이의 상관관계는 이들의 1차 배출원 또는 2차 생성의 영향을 추정하는데 보통 사용된다(Park *et al.*, 2005). 예를 들어 OC 성분이 1차 오염원을 통해서만 배출되면 OC와 EC 사이의 상관성은 매우 높지만 대기 중에서 휘발성 유기화합물의 산화과정을 통해서 OC 성분이 2차적으로 생성되면 두 탄소 성분 사이의 상관성은 낮아지는데 OC의 2차 생성이 증가할수록 상관성은 더욱 감소하게 된다. 이와 같은 관점에서 측정 기간 중 두 탄소 성분 사이의 좋

은 상관성과 풍향과의 관계는 측정된 OC 농도는 자동차 배기가스에 의한 영향이 절대적으로 우세하지만, 바이오매스 연소과정 또는 2차 OC 생성에 의한 영향도 기여했을 것이다. 연구에서 제한된 측정 자료로 명확한 증거는 없지만 측정 기간 중 오후의 높은 O_3 농도와 야간의 높은 RH도는 휘발성 유기화합물의 광화학 산화반응과 불균일 산화과정이 2차 OC 입자의 생성에 기여했을 것으로 추정한다(Sorooshian *et al.*, 2010; Park *et al.*, 2005).

OC의 오염원으로 자동차 배기가스 외에 다른 배출 오염원에 의한 영향을 살펴보기 위하여 OC와 K^+ 와 Cl^- 사이의 상관성을 조사하여 그 결과를 그림 7에 포함하였다. K^+ 는 바이오매스 연소 과정의 추적자로 알려져 있으며(Yu *et al.*, 2017b; Ji *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2013c), Cl^- 는 농작물 폐기물의 연소 과정과 석탄 연소를 통해 배출되는 것으로 알려져 있다(Tan *et al.*, 2016; Cheng *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2013c). 그림 7에 의하면 OC 농도는 K^+ 와 Cl^- 사이에 0.73과 0.54의 R^2 를 보여준 반면 K^+ 와 Cl^- 사이의 R^2 는 0.25로 낮게 평가되어 K^+ 와 Cl^- 는 서로 다른 오염원을 통해서 배출되었을 것으로 추정된다. 보통 바이오매스 배출원의 영향은 K^+ 성분에 의해 특징지을 수 있기 때문에 OC의 오염원을 바이오매스 연소와 다른 연소 오염원을 구별하는데 K^+/OC 비를 사용할 수 있다(Ji *et al.*, 2014). 앞에서 설명한 바와 같이 OC와 K^+ 사이의 높

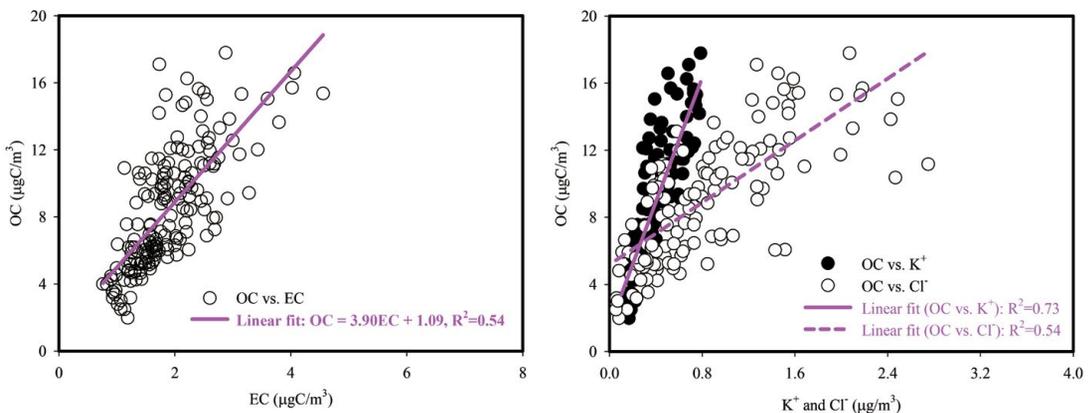


Fig. 7. OC-EC relationship and relationships between OC, K^+ , and Cl^- concentrations.

은 상관성 ($R^2=0.73$)은 바이오매스의 연소 활동이 OC 농도에 기여했을 것으로 판단하였으나, K^+/OC 의 평균 비는 0.05 (0.02~0.08)로 OC 농도에 대한 바이오매스 연소 오염원의 영향이 미미하였음을 의미한다. 이와 같은 상반된 결과는 아마도 측정된 OC 농도가 바이오매스 연소보다는 자동차 배기가스에 의해서 훨씬 크게 영향을 받았기 때문일 것이다. 중국 베이징에서 2013년 1월과 2016년 12월 15일~2017년 1월 15일에 조사한 자료에서 K^+/OC 비는 0.01~0.08로 바이오매스 연소 과정이 탄소 에어로졸 입자에 미치는 영향은 매우 작다고 하였다(Shao *et al.*, 2018; Ji *et al.*, 2014). 또한 K^+/OC 비는 벚꽃과 사탕수수 잎을 태운 바이오매스 연소 시료에서 0.22~0.45, 바이오매스 연소의 영향을 받은 대기 시료에서 0.08~0.11 (Lin *et al.*, 2010), 농업 폐기물의 소각 배출원에서 0.04~0.13 (Andreae and Merlet, 2001), 그리고 밀짚 연소 배출원에서 0.19~0.21 (Duan *et al.*, 2004)를 나타낸다고 보고되었다.

3.5 PM_{2.5}의 고농도 사례 시 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 생성과정 조사

앞 3.1절에서 설명한 대로 측정 기간 중 2차 이온 성분들은 PM_{2.5}의 고농도에 가장 중요한 성분들이었다. 전체적으로 SO_4^{2-} 의 평균 농도와 PM_{2.5}에 대한 평균 기여율은 NO_3^- 보다 높았다. 그러나 중국의 북동쪽으로부터 장거리 수송에 의한 연무의 한반도 유입이 비교적 약한 10월 19일 12:00 이전에는 NO_3^- 의 농도와 기여율이 SO_4^{2-} 보다 우세하였으나, 그 이후에는 SO_4^{2-} 의 농도와 기여율이 우세하였다(그림 2와 4 참조). 즉, 10월 19일 이후의 PM_{2.5}의 고농도 현상은 중국으로부터의 국외 영향이 국내 영향보다 크게 나타났던 것으로 볼 수 있을 것이다.

PM_{2.5}의 고농도 사례를 유발한 주요 오염물질인 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 2차 생성의 중요성을 평가하기 위해 우선 SO_4^{2-}/EC 와 NO_3^-/EC 의 비를 계산하여 그림 8(a)에 나타내었다. EC 농도에 대한 두 이온 성분의 농도비는 측정된 두 이온 성분의 농도 변화에 미치는

대기 물리적인 과정들의 영향을 배제하기 위함이다. 그림 8(b)와 8(c)에 SO_2 , SO_4^{2-} , NO_2 , NO_3^- 및 PM_{2.5}의 시간에 따른 농도 증가 속도를 살펴보기 위하여 이들의 농도를 이들의 평균 배경 농도(~10월 16일 15:00)로 정규화하여 나타내었다. 정규화(normalization)에 사용된 SO_2 , SO_4^{2-} , NO_2 , NO_3^- 및 PM_{2.5}의 평균 배경 농도는 각각 4.0, 8.6, 24.2, 5.9, 32.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 그림 8(a)에 의하면 SO_4^{2-}/EC 와 NO_3^-/EC 의 비는 시간에 따라 변화가 심하였으며, 특히 중국에서 발생한 심한 연무가 한반도로 유입되고 있는 10월 20일 이후에 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 대기 변환이 상당히 증가하였다. 그리고 10월 20일 이전에는 NO_3^- 가 SO_4^{2-} 보다 대기 변환이 더 많이 증가했음을 짐작할 수 있다. 그림 8(b)에 의하면 SO_4^{2-} 농도의 증가 속도는 10월 19일 이전에는 SO_2 농도의 증가 속도와 거의 비슷하였으나, 그 이후에는 SO_4^{2-} 농도의 증가 속도가 훨씬 크게 나타났다. 이는 중국으로부터 장거리 수송에 의한 SO_4^{2-} 의 유입과 국지적인 SO_4^{2-} 의 2차 생성이 증가하였기 때문이다. 그러나 NO_3^- 의 경우(그림 8(c))에는 10월 16일 오후부터 19일 오후까지 NO_3^- 농도의 증가 속도는 NO_2 의 증가 속도보다 크게 나타났으며 20일 이후에는 더 크게 나타나 PM_{2.5} 증가 속도에 크게 기여했음을 짐작할 수 있다. 이 결과는 연무 기간 중 SO_2 와 NO_2 의 2차 변환이 훨씬 더 증가하였음을 암시한다. 정리하면, 10월 19일 이전에는 SO_4^{2-} 보다는 NO_3^- 농도의 증가 속도가 우세하였으나 이후에는 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도 증가가 PM_{2.5}의 농도 증가에 상당한 기여를 하였다. 그러나 NO_3^- 의 농도 증가 속도가 우세하였다.

대기 중 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 는 균일 및 불균일 반응을 통해 생성된다. NO_3^- 입자는 주로 낮에는 NO_2 와 OH 라디칼의 균일 기상 반응과 밤에는 NO_3 라디칼의 불균일 가수분해 과정을 통해 생성된다(Yu *et al.*, 2018a, 2018b, 2015; Yang *et al.*, 2015; Pathak *et al.*, 2011, 2009). 또한 SO_2 는 기체상과 수용액 상의 반응을 통해 SO_4^{2-} 로 전환된다(Seinfeld and Pandis, 2006). OH 라디칼은 대기 중 가장 강한 산화제로 국지적 O_3 생

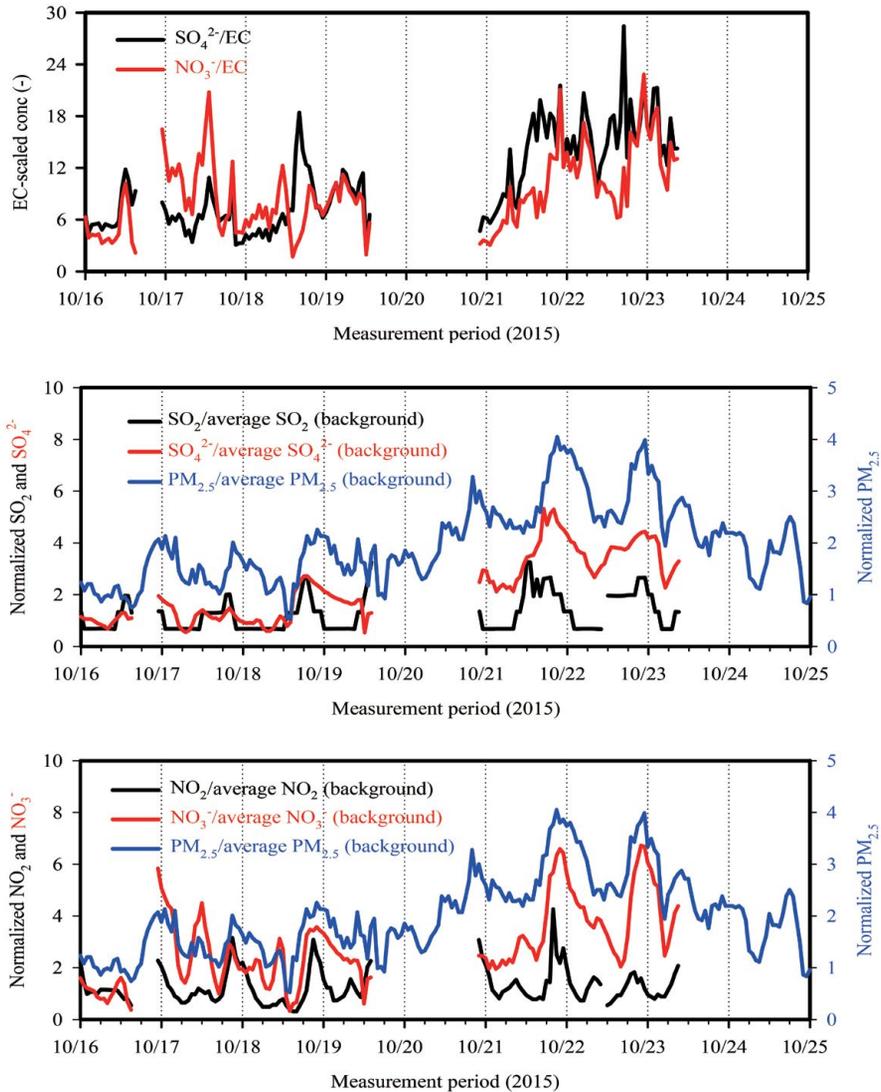


Fig. 8. Temporal variations of $\text{SO}_4^{2-}/\text{EC}$ and NO_3^-/EC (upper graph), and concentrations of X in any pollution level scaled by its background mean concentration (middle and lower graphs). Normalized X indicates SO_2 , SO_4^{2-} , NO_2 , NO_3^- , and $\text{PM}_{2.5}$.

성을 촉진한다. OH 라디칼의 농도는 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 생성의 중요한 역할을 한다(Louie *et al.*, 2013; Hu *et al.*, 2008). 즉, 대기 중 O_3 농도의 증가는 대기 산화력의 증가를 반영한다고 볼 수 있으므로 본 논문에서는 OH 라디칼 자료가 없기 때문에 O_3 성분을 광화학 산화 과정을 설명하기 위한 산화제로 활용하였다. SOR과 NOR은 대기 중 SO_2 와 NO_2 의 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 로의 2

차 변환 정도를 추정하는데 보통 사용한다(Yu *et al.*, 2018a; Xu *et al.*, 2017). 그림 2에서 SOR과 NOR은 10월 16일 $\text{PM}_{2.5}$ 가 증가하기 시작하기 전에는 각각 0.60과 0.15였으며 중국으로부터 연무가 유입되기 전(~10월 18일 15:00)에는 0.63과 0.29, 그 이후에는 0.75와 0.32로 증가하였다. SOR의 증가 폭이 NOR의 증가폭보다 낮았다. SOR과 NOR의 점진적인 증가는

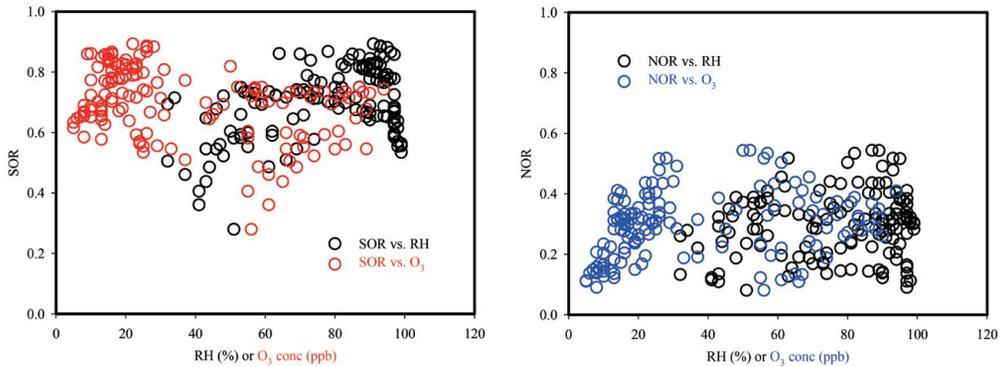


Fig. 9. Relationships between SOR, NOR, RH, and O₃ concentration.

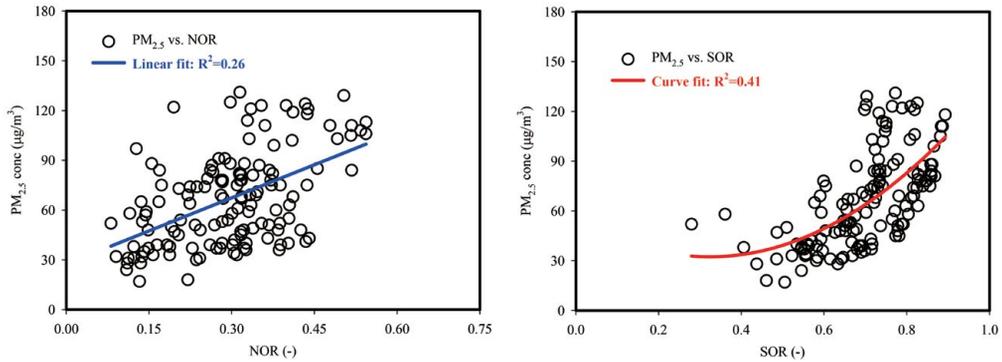


Fig. 10. Variation of PM_{2.5} with NOR and SOR.

SO₂와 NO₂가 해당 입자로의 변환이 증가되어 연무의 생성을 증가시켰을 것이다. 측정 기간 중 SOR과 NOR의 증가된 산화 비는 오염물질의 장거리 수송에 의한 유입과 함께 SO₂와 NO₂의 불균일 반응에 의한 입자의 생성에 기인하였을 것이다. 또한 앞 3.2절에서 언급한 바와 같이 오후 O₃ 농도 증가로 인한 광화학 산화반응 역시 2차 이온 성분의 생성에 기여했을 것이다. 그림 9는 RH와 O₃ 농도 변화에 따른 SOR과 NOR의 변화를 보여준다. 그림 10은 SOR과 NOR의 변화에 따른 PM_{2.5}의 변화를 보여준다. 그림 10에서 NO₂와 SO₂의 NO₃⁻와 SO₄²⁻로의 전환율이 증가함에 따라 PM_{2.5}의 농도 역시 증가하는 경향을 보인다. 그러나 NO₃⁻의 생성(R²=0.26)보다는 SO₄²⁻의 생성과 장거리 수송에 의한 유입(R²=0.41)이 PM_{2.5} 농도 증

가에 더 큰 영향을 주었을 것이다. 그림 9를 보면 SOR은 RH가 높고 O₃ 농도가 낮은 밤에 비교적 높은 값을 보이고 있으며, 또한 O₃ 농도가 >55ppb인 경우에 증가하거나 비교적 높은 값을 보이고 있었다. 그림에서 볼 수 있듯이 RH<50%에서는 SOR에 대한 RH의 영향은 미미하였다. 일반적으로 SO₄²⁻의 생성은 수용액 상에서 이루어지는 산화 속도가 기체상의 산화 속도보다 빠르며(Wang *et al.*, 2016) 수용액 상의 산화는 액적의 pH와 H₂O₂와 O₃과 같은 산화제에 영향을 받는다(Shen *et al.*, 2012). 그림 11에서 보듯이 RH 증가에 따라 O₃ 농도는 선형적으로 감소하는 특성을 보여주었다(R²=0.68). 즉, RH가 증가함에 따라, 예를 들어 RH>60%에서는 O₃의 농도가 비교적 낮기 때문에 SO₂의 광화학 산화과정을 통한 SO₄²⁻의

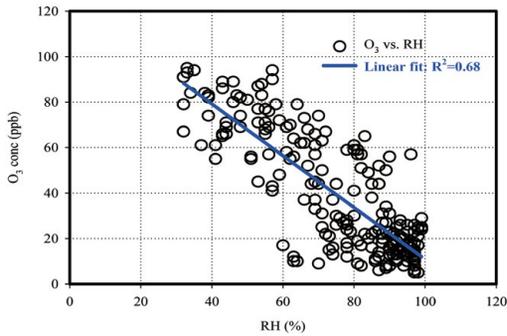


Fig. 11. Relationship between O_3 and RH.

생성은 낮다고 볼 수 있다. 그러나 그림에서 보이는 바와 같이 $RH > 60\%$ 에서도 40~80 ppb의 높은 O_3 농도가 유지된 것으로 볼 때 적절한 O_3 산화제가 존재하는 높은 RH 조건에서 수용액 상의 산화 과정이 SO_4^{2-} 의 생성에 더 중요한 역할을 했을 것이다. NOR의 경우에는, SOR과 유사하게 RH가 높고 O_3 농도가 낮은 밤에 비교적 높고, O_3 농도가 높은 낮 시간에 비교적 높은 값을 보여주고 있다. 이는 측정 기간 중 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 생성은 낮에는 광화학 산화과정과 밤에는 불균일 수용액 상의 산화과정과 밀접하게 관련되었음을 암시한다. 이것은 2015년 10월에 발생한 $PM_{2.5}$ 고농도 사례에 중국으로부터의 국외 영향뿐만 아니라 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 의 국지적 생성과 축적이 중요한 요인으로 작용했을 것이다.

그림 3에 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 시간별 생성 과정을 구체적으로 살펴보기 위하여 SOR과 NOR의 일별 변화를 보여주었다. SOR은 밤과 아침에 높은 반면 낮에는 상대적으로 낮은 값을 보여주었다. 그러나 NOR은 뚜렷한 시간별 변화를 보여주지 않았다. 측정 기간 중 오후에 높은 O_3 농도에도 불구하고 광화학 산화 반응에 의한 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 의 생성 가능성을 확인할 수 없었다. 이유는 측정 기간 중 중국으로부터 장거리 수송을 통한 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 의 지속적인 유입이 국지적인 광화학 반응에 의한 2차 생성의 효과를 축소했을 것으로 판단된다. 반면, 밤에 O_3 의 농도가 낮았음에도 NO_3^- 와 SO_4^{2-} 의 증가하는 이유는 RH가 NO_3^-

와 SO_4^{2-} 의 2차 생성에 많은 기여를 했음을 짐작할 수 있다. 이 결과는 불균일 수용액 상의 반응이 NO_2 와 SO_2 의 2차 변환에 상당한 기여를 했음을 암시한다. SO_2 는 안개 또는 습한 에어로졸 입자에 쉽게 흡수되는 수용성 기체 성분이므로 안개와 높은 RH 조건하에서 발생하는 연무 현상은 보통 밤에 나타나서 기온이 증가하는 아침까지 지속된다. 따라서 SO_2 의 농도는 저녁에서 아침까지 점차적으로 감소하는 추이를 보여준다(그림 3). 반면, 저녁에 SO_4^{2-} 의 농도는 SO_2 의 농도가 줄어드는 만큼 감소하지 않고 증가하였다. 그 결과로서 SOR이 증가하는 모습을 보였다. 앞에서 언급한 바와 같이 SO_2 가 수용액 상태에서 산화 반응을 일으키는데 필요한 중요한 산화제는 H_2O_2 , O_3 및 OH 라디칼이다. 그림 3을 보면 평균적으로 밤에 O_3 과 OH 라디칼이 낮기 때문에 NO_2 의 농도가 높게 유지된다. 최근 연구에 의하면 베이징에서 심한 연무 현상이 나타날 때 NO_2 가 SO_4^{2-} 생성의 가장 중요한 산화제 역할을 한다고 하였다(Cheng *et al.*, 2016). 또한 SO_4^{2-} 는 수분과 NO_2 가 존재할 때가 O_3 과 H_2O_2 와 같은 다른 산화제가 존재할 때보다 훨씬 빠르게 생성된다고 하였다. 따라서 저녁 20:00 이후의 NO_2 의 높은 농도는 저녁 시간에 NO_3^- 의 생성뿐만 아니라 SO_4^{2-} 가 생성되는데 NO_2 가 중요한 수용액 산화제로 역할을 했을 것으로 추정된다.

3.6 As, Se 및 Pb의 기원

그림 12(a)는 측정 기간 중 As, Se 및 Pb 농도의 시간별 추이를 보여준다. As는 지각을 통해 광범위하게 분포하고 있으며 생물학적 독성에도 불구하고 산업적으로 주로 납이나 구리 등의 합금으로 사용한다(<https://en.wikipedia.org/wiki/Arsenic>). 또한 자동차 배터리에 납 성분을 강화시키기 위해 매우 소량의 As 성분을 사용하는 것으로 알려져 있다(Grund *et al.*, 2005; Bagshaw, 1995). 게다가 구리-아연 합금에서 아연 성분을 제거하기 위하여 As 성분을 첨가한다(ICA, 1999). As의 중요한 다른 배출원은 석탄 연소 후 발생하는 석탄재로 알려져 있다. 석탄 연소 후 발

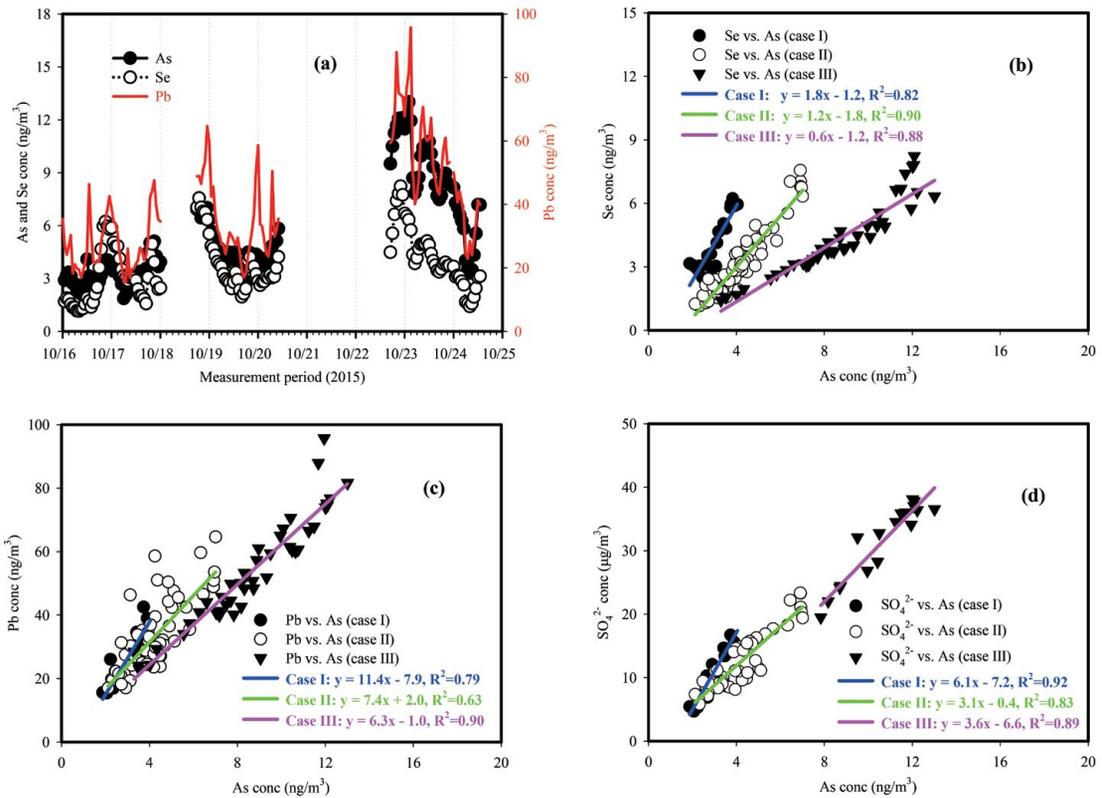


Fig. 12. Temporal profiles of As, Se, and Pb concentrations, and relationships between As, Se, Pb, and SO₄²⁻.

생하는 미세한 석탄재에는 원래의 석탄보다 더 많은 As가 흡착되어 있어 석탄연소보일러의 추적자로 활용되고 있다(Park *et al.*, 2014, 2006b). 그리고 대기 중 Se의 주 오염원은 기름과 석탄을 연소하는 보일러에서 생성되는 비산재로 알려져 있어 As와 함께 석탄연소보일러의 추적자로 광범위하게 사용된다(Park *et al.*, 2014, 2006b; Ogulei *et al.*, 2005; Morawska and Zhang, 2002). 게다가 석탄연소에 의해 영향을 받는 대기 환경에서 Se/As 비는 ~1.0으로 보고되고 있으며 석탄연소 또는 다른 인위적 오염원의 영향을 구분하는데 사용된다(Park *et al.*, 2006b). 그림 4의 MODIS 영상과 공기 역학적 해석 결과에서 설명한 바와 같이 중국으로부터 오염물질의 장거리 수송에 의한 영향이 비교적 적은 10월 18일 이전에는 Se 농도가 As 농도보다 높게 측정되었다. 그러나 중국으로부터 오

염물질의 영향이 증가하기 시작하는 18일~20일에는 As 농도가 Se 농도보다 약간 높게 측정이 되었으며 중국으로부터의 연무의 영향이 심하게 관측된 10월 21일 이후에는 As 농도가 Se 농도보다 훨씬 높게 측정이 되었다. Pb 농도 역시 매우 높게 조사되었다. 측정 기간에 따른 As와 Se 농도 사이의 차이점은 그림 12(b)에서 뚜렷하게 확인이 가능하다. Se와 As 사이의 상관관계에서 세 개의 기울기가 뚜렷하게 존재하며 이 기울기의 차이에 따라 측정 기간을 case I, case II, 그리고 case III로 분류하였다. As, Se 및 Pb의 평균 농도는 case I에서 각각 3.1, 4.2, 27.0 ng/m³, case II에서 4.1, 3.1, 32.3 ng/m³, case III에서 8.6, 4.3, 53.5 ng/m³이었다. 그리고 세 경우의 평균 풍속은 0.6 m/s로 거의 비슷하였다. Case I, case II 및 case III의 기간에서 Se/As 기울기는 각각 1.8, 1.2, 0.6으로 조사되었다.

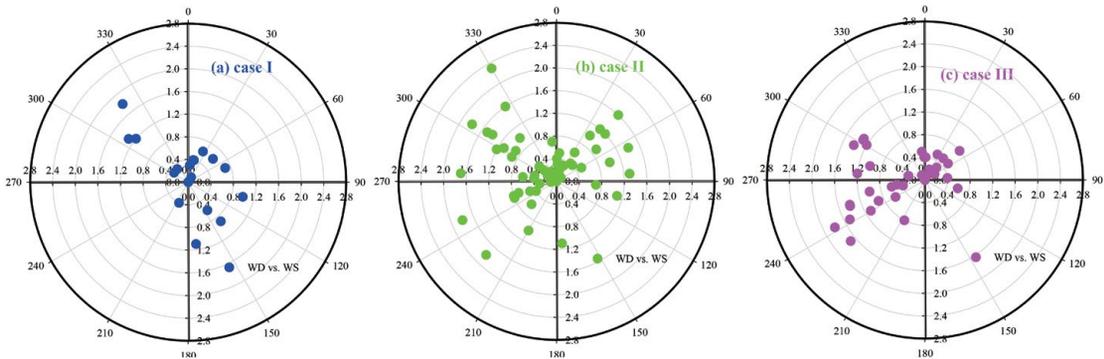


Fig. 13. Wind roses for three case periods.

Case I, case II 및 case III에 대한 As/Se의 평균 비는 각각 0.8, 1.4, 2.1로 두 성분은 확실하게 석탄연소의 영향을 받았던 것으로 보인다. 또한 Se와 SO_4^{2-} 사이의 상관관계로부터 각 case에 대한 R^2 값은 0.68, 0.82, 0.80로 매우 높았다. 과거에 광주 지역에서 SO_4^{2-} 가 대기오염물질의 장거리 수송을 통해 상당히 영향을 받았던 점을 고려하면 (Yu *et al.*, 2018a, 2018b, 2017a; Cho and Park, 2013; Park *et al.*, 2013a, 2013b), Se와 SO_4^{2-} 사이의 높은 상관성은 As와 Se가 장거리 수송 에어로졸로부터 영향을 받았음을 시사한다 그리고 그림 12(c)의 Pb와 As 농도 사이의 상관관계와 그림 12(d)의 SO_4^{2-} 와 As 농도 사이의 상관관계에서 보듯이 중국으로부터 발생한 연무의 영향이 한반도에서 증가하기 시작하는 case II와 case III에서 Pb/As와 SO_4^{2-} /As의 기울기는 비슷하였으나, 중국으로부터 유입되는 오염물질의 영향이 비교적 적은 case I에서는 거의 2배 정도의 Pb/As와 SO_4^{2-} /As의 기울기가 조사되었다. 그림 4에서 MODIS 영상과 기단의 이동경로에 의하면 광주 지역에서 측정된 As, Se 및 Pb의 농도는 중국으로부터 오염물질의 장거리 수송과 서해안에 위치한 대규모 석탄 화력발전소들로부터 영향을 받았을 것으로 추정된다. 그러나 측정 지점에서 가까운 곳에 위치한 하남일반산업단지의 잠재적 영향을 살펴보기 위하여 각 case에 대해서 바람장을 그림 13에 도식화하였다. 측정 지점으로부터 남서쪽에 위치하고 있는 하남일반산업단지는 2015년 현재 약 1000

여개의 기업체가 생산 활동을 하고 있으며 업종별로는 기계 및 장비, 금속가공, 전기전자, 고무제품 및 플라스틱 제품, 자동차 및 트레일러 제조업 순으로 분포하고 있다 (Gwangju, 2015). 그리고 측정 지점에서 220~240°의 방향으로 약 7km 떨어진 위치에 납축전지와 밀폐형 Ni-MH 전지를 생산하는 전기전자 통신기기 전지 제조업체가 있다. 해당 업체에서는 납, 화학첨가제, 황산, 펄프류, 고무 등을 원료로 하여 납축전지를 생산하고 있다. 생산 후 납 슬래그(납 원료 용해로 통과 후 산화되어 배출되는 폐기물)와 기판 납 슬래그(공정 완료 후 배출되는 불량 기판)가 부산물로 많이 발생하고 있으나, 발생량의 >90%의 슬래그를 재활용하고 있다 (KICC, 2016). Case I은 측정자료 수가 많지 않지만 북동, 남동 및 북서쪽의 방향에서 매우 약한 바람이 불어오는 경우이다. Case II의 경우는 주로 북동, 북서 및 남서쪽의 방향에서 바람이 불어오고 있었다. Case III의 경우는 북동과 북서쪽에서 약하게 바람이 들어오고 있으나, 주요 바람은 하남일반산업단지가 위치한 남서풍 방향에서 유입이 되고 있었다. 이와 같은 바람의 방향을 고려하면 확실하지는 않지만 측정된 As와 Pb의 일부는 하남산업단지의 생산 활동과 관련이 있었을 것으로 추정한다. 결론적으로 MODIS 영상, 기단의 이동경로, As/Se 비, As, Se 및 SO_4^{2-} 사이의 높은 상관성 및 기상조건 등을 고려할 때 As, Se 및 Pb의 농도는 장거리 수송 에어로졸에 의한 석탄연소 오염원뿐만 아니라 국지적인 다

른 인위적 오염원으로부터 상당한 영향을 받았을 것이다.

4. 요약 및 결론

연구에서는 광주광역시에서 2015년 10월 16일~24일 사이에 발생한 PM_{2.5}의 고농도 사례의 원인을 분석하기 위하여 국립환경과학원 호남권 대기오염집중측정소에서 측정된 1시간 단위의 PM_{2.5}와 화학적 성분자료를 사용하였다. 측정 기간 중 PM_{2.5}와 주요 화학적 성분들의 시간별 자료의 분석에 의하면 PM_{2.5}의 고농도 현상은 2차 이온 성분들(SO₄²⁻, NO₃⁻ 및 NH₄⁺)의 농도 증가에 기인하였다. 그리고 유기 에어로졸 역시 PM_{2.5}의 고농도 현상을 야기한 한 원인물질이었다. 2차 이온 성분들의 전체 농도와 유기 에어로졸의 농도는 평균적으로 PM_{2.5}의 72.3%와 20.6%를 차지하였다. OC와 EC 농도의 시간별 추이와 바람장 해석에 의하면 측정 지점 주변의 자동차 운행에 의한 입자상 오염물질의 배출이 OC와 EC 농도 증가의 주요 원인이었다. PM_{2.5}의 고농도 사례를 야기한 2차 이온 성분들의 생성 과정과 국외 장거리 수송의 영향을 분석하기 위하여 기체상 기준물질(SO₂, NO₂ 및 O₃), 기상자료(풍향, 온도 및 상대습도), MODIS 위성 영상, 공기 역학적 계산 결과 등을 활용하였다.

측정 기간 중 기상자료, MODIS 위성 영상, 일기도, 공기 역학적 계산 결과 등에 대한 분석 결과는 낮은 풍속과 높은 상대습도, 한반도 주변의 고기압 발달로 인한 대기 정체 현상, 중국에서 발생한 연무의 장거리 수송에 의한 국내 유입 등이 광주 지역 PM_{2.5}의 고농도 사례의 원인으로 작용하였다. 낮은 풍속과 높은 상대습도와 같은 기상 조건들은 국지적으로 발생한 1차 오염물질들의 축적과 SO₂와 NO₂와 같은 기체상 전구물질들의 수용액상의 불균일 산화과정을 통한 2차 이온 성분들의 생성을 촉진시키는데 중요한 역할을 하였다. 더욱이 오후 시간에 관측된 O₃의 최고 농도(79~95 ppb)는 광화학 산화반응을 통한 2차 에어

로졸 입자의 생성을 증가시켜 PM_{2.5}의 농도 증가에 영향을 주었을 것이다.

PM_{2.5}의 고농도 사례 발생 시 2차 이온 성분들의 거동과 생성은 중국으로부터 오염물질의 장거리 수송에 의한 영향의 차이에 따라 달랐다. 오염물질의 장거리 수송에 의한 영향이 적은 10월 19일 이전에는 NO₃⁻의 농도 증가 속도가 NO₂의 농도 증가 속도보다 우세하였으나 SO₄²⁻는 SO₂의 농도 증가 속도와 거의 비슷하였다. 그러나 장거리 수송에 의한 영향이 큰 10월 20일 이후에는 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 증가 속도는 SO₂와 NO₂의 증가 속도보다 상당히 우세하였으며 NO₃⁻의 농도 증가 속도는 SO₄²⁻보다 우세하였다. 고농도 사례 기간 중 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 농도 증가는 국외로부터 장거리 수송에 의한 영향뿐만 아니라 낮에는 광화학 산화과정과 밤에는 불균일 수용액 상의 산화 과정에 의한 생성에 기인하였다.

결론적으로 광주 지역에서 10월 중순~하순 사이에 발생한 PM_{2.5}의 고농도 현상을 효과적으로 관리하기 위해서는 SO₄²⁻의 생성을 유도하는 SO₂의 관리도 필요하지만 더 중요한 것은 국지적으로 유기 에어로졸의 발생과 NO₃⁻의 생성을 야기하는 배출 오염원에 대한 관리 대책 수립과 함께 적절한 이행이 필요하다.

감사의 글

이 논문은 2017년 정부(과학기술정보통신부, 환경부, 보건복지부)의 재원으로 한국연구재단-미세먼지 국가전략프로젝트사업의 지원을 받아 수행함(2017M3D8A1092015). 또한 광주녹색환경지원센터의 2017년도 연구사업비의 일부 지원(17-03-40-41-12)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다. 논문에서 사용된 PM_{2.5} 관측 자료는 국립환경과학원 호남권 대기오염집중측정소로부터 제공받았으며 이에 감사드립니다.

References

- Andreae, M.O., Merlet, P. (2001) Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, *Global Biogeochemical Cycles*, 15, 955-966.
- Bae, M.S., Shin, J.S., Lee, K.Y., Lee, K.H., Kim, Y.J. (2014) Long-range transport of biomass burning emissions based on organic molecular markers and carbonaceous thermal distribution, *Science of the Total Environment*, 466, 56-66.
- Bagshaw, N.E. (1995) Lead alloys: Past, present and future, *Journal of Power Sources*, 53, 25-30.
- Cho, S.Y., Park, S.S. (2013) Resolving sources of water-soluble organic carbon in fine particulate matter measured at an urban site during winter, *Environmental Science-Processes & Impacts*, 15, 524-534.
- Cheng, Y.F., Zheng, G.J., Wei, C., Mu, Q., Zheng, B., Wang, Z.B., Gao, M., Zhang, Q., He, K.B., Carmichael, G., Pöschl, U., Su, H. (2016) Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China, *Science Advances*, 2, e1601530.
- Cheng, Y., Engling, G., He, K.-B., Duan, F.-K., Du, Z.-Y., Ma, Y.-L., Liang, L.-L., Lu, Z.-F., Liu, J.-M., Zheng, M., Weber, R.J. (2014) The characteristics of Beijing aerosol during two distinct episodes: Impacts of biomass burning and fireworks, *Environmental Pollution*, 185, 149-157.
- Duan, F., Liu, X., Yu, T., Cachier, H. (2004) Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing, *Atmospheric Environment*, 38, 1275-1282.
- Grund, S.C., Hanusch, K., Wolf, H.U. (2008) Arsenic and Arsenic Compounds, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Guo, S., Hu, M., Zamora, M.L., Peng, J.F., Shang, D.J., Zheng, J., Fu, Z.F., Wu, Z.J., Shao, M., Zeng, L.M., Molina, M.J., Zhang, R.Y. (2014) Elucidating severe urban haze formation in China, *Proceedings of National Academic Science of United States (PNAS)*, 111, 17373-17378.
- Gwangju (2015) Current status of manufacturing industry in 2015 over Gwangju.
- Heal, M.R., Kumar, P., Harrison, R.M. (2012) Particles, air quality, policy and health, *Chemical Society Reviews*, 41, 6606-6630.
- Hu, M., Wu, Z.J., Slanina, J., Lin, P., Liu, S., Zeng, L.M. (2008) Acidic gases, ammonia and water-soluble ions in PM_{2.5} at a coastal site in the Pearl River Delta, China, *Atmospheric Environment*, 42 (25), 6310-6320.
- International Copper Association (1999) *Copper: Its Trade, Manufacture, Use, and Environmental Status*, Edited by Joseph, G., Kundig, K.J.A., pp. 123-124.
- Ji, D.S., Li, L., Wang, Y.S., Zhang, J.K., Cheng, M.T., Sun, Y., Liu, Z.R., Wang, L.L., Tang, G.Q., Hu, B., Chao, N., Wen, T.X., Miao, H.Y. (2014) The heaviest particulate air-pollution episodes occurred in northern China in January, 2013: insights gained from observation, *Atmospheric Environment*, 92, 546-556.
- Jung, J., Kim, Y.J. (2011) Tracking sources of severe haze episodes and their physicochemical and hygroscopic properties under Asian continental outflow: Long-range transport pollution, post-harvest biomass burning, and Asian dust, *Journal of Geophysical Research*, 116, D02206.
- Korea Industrial Complex Corporation (KICC) (2016) Final report on plans of network projects and revitalization for recycling waste resources from high-tech and Hanam industrial complexes in Gwangju.
- Lin, P., Engling, G., Yu, J.Z. (2010). Humic-like substances in fresh emissions of rice straw burning and in ambient aerosols in the Pearl River Delta Region, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 6487-6500.
- Liu, Y.C., Wu, Z., Wang, Y., Xiao, Y., Gu, F., Zheng, J., Tan, T., Shang, D., Wu, Y., Zeng, L., Hu, M., Bateman, A.P., Martin, S.T. (2017) Submicrometer particles are in the liquid state during heavy haze episodes in the urban atmosphere of Beijing, China, *Environmental Science and Technology Letters*, 4, 427-432.
- Louie, P.K.K., Ho, J.W.K., Tsang, R.C.W., Blake, D.R., Lau, A.K.H., Yu, J.Z., Yuan, Z.B., Wang, X.M., Shao, M., Zhong, L.J. (2013) VOCs and OVOCs distribution and control policy implications in Pearl River Delta region, China, *Atmospheric Environment*, 76, 125-135
- Ma, J., Chu, B., Liu, J., Liu, Y., Zhang, H., He, H. (2018) NO_x promotion of SO₂ conversion to sulfate: An important mechanism for the occurrence of heavy haze during winter in Beijing, *Environmental Pollution*, 233, 662-669.
- Malm, W.C., Molenaar, J.V., Eldred, R.A., Sisler, J.F. (1996) Examining the relationship among atmospheric aerosols and light scattering and extinction in the Grand Canyon area, *Journal of Geophysical Research*, 101, 19251-19265.
- Morawska, L., Zhang, J.F. (2002) Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures, *Chemosphere*, 49, 1045-1058.
- National Institute of Environmental Research (NIER) (2016) 2015 annual report of intensive air quality monitor-

- ing station, NIER-GP2016-160.
- Ogulei, D., Hopke, P.K., Zhou, L.M., Paatero, P., Park, S.S., Ondov, J. (2005) Receptor modeling for multiple time resolved species: The Baltimore supersite, *Atmospheric Environment*, 39, 3751-3762.
- Park, S.S., Harrison, D., Pancras, J.P., Ondov, J. (2005) Time resolved elemental and organic carbon measurements at the Baltimore Supersite in 2002, *Journal of Geophysical Research - Atmosphere*, 110, D07S06, doi:10.1029/2004JD004610.
- Park, S.S., Kleissl, J., Harrison, D., Kumar, V., Nair, N.P., Adam, M., Ondov, J., Parlange, M. (2006a) Characteristics of PM_{2.5} episodes revealed by semi-continuous measurements at the Baltimore Supersite at Ponca St., *Aerosol Science and Technology*, 40, 845-860.
- Park, S.S., Pancras, J.P., Ondov, J.M., Robinson, A. (2006b) Application of the pseudo-deterministic receptor model to resolve power plant influences on air quality in Pittsburgh, *Aerosol Science and Technology*, 40, 883-897.
- Park, S.S., Jung, S.A., Gong, B.J., Cho, S.-Y., Lee, S.J. (2013a) 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.
- Park, S.-S., Kim, S.-J., Gong, B.-J., Cho, S.-Y., Kim, J.-C., Lee, S.J. (2013b) Investigation on a haze episode of fine particulate matter using semi-continuous chemical composition data, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 29(5), 642-655. (in Korean with English abstract)
- Park, S.S., Sim, S.Y., Bae, M.S., Schauer, J.J. (2013c) Size distribution of water-soluble components in particulate matter emitted from biomass burning, *Atmospheric Environment*, 73, 62-72.
- Park, S.S., Cho, S.-Y., Jo, M.-R., Gong, B.-J., Park, J.-S., Lee, S.-J. (2014) Field evaluation of a near-real time elemental monitor and identification of element sources observed at an air monitoring supersite in Korea, *Atmospheric Pollution Research*, 5, 119-128.
- Park, S., Yu, G.-H. (2018) Absorption properties and size distribution of aerosol particles during fall at an urban site of Gwangju, Korea, *Environmental Engineering Research*, doi:https://doi.org/10.4491/eer.2018.166. (in press)
- 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.
- Pathak, R.K., Wang, T., Wu, W.S. (2011) Nighttime enhancement of PM_{2.5} nitrate in ammonia-poor atmospheric conditions in Beijing and Shanghai: plausible contributions of heterogeneous hydrolysis of N₂O₅ and HNO₃ partitioning, *Atmospheric Environment*, 45, 1183-1191.
- Rolph, G., Stein, A., Stunder, B. (2017) Real-time Environmental Applications and Display System: READY. *Environmental Modelling & Software*, 95, 210-228, https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.06.025.
- Saxena, M., Sharma, A., Sen, A., Saxena, P., Saraswati, Mandal, T.K., Sharma, S.K., Sharma, C. (2017) Water soluble inorganic species of PM₁₀ and PM_{2.5} at an urban site of Delhi, India: Seasonal variability and sources, *Atmospheric Research*, 184, 112-125.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc.
- Shao, P., Tiana, H., Sun, Y., Liu, H., Wu, B., Liu, S., Liu, X., Wu, Y., Liang, W., Wang, Y., Gao, J., Xue, Y., Bai, X., Liu, W., Lin, S., Hu, G. (2018) Characterizing remarkable changes of severe haze events and chemical compositions in multi-size airborne particles (PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀) from January 2013 to 2016-2017 winter in Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 189, 133-144.
- Shen, X., Lee, T., Guo, J., Wang, X., Li, P., Xu, P., Wang, Y., Ren, Y., Wang, W., Wang, T., Li, Y., Cam, S.A., Collett Jr., J.L. (2012) Aqueous phase sulfate production in clouds in eastern China, *Atmospheric Environment*, 62, 502-511.
- Sorooshian, A., Murphy, S.M., Hersey, S., Bahreini, R., Jonsson, H., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. (2010) Constraining the contribution of organic acids and AMS m/z 44 to the organic aerosol budget: On the importance of meteorology, aerosol hygroscopicity, and region, *Geophysical Research Letters*, 37(21), L21807. 10.1029/2010GL044951.
- Sun, Y., Wang, Z., Fu, P., Jiang, Q., Yang, T., Li, J., Ge, X. (2013a) The impact of relative humidity on aerosol composition and evolution processes during wintertime in Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 77, 927-934.
- Sun, Y.L., Wang, Z.F., Fu, P.Q., Yang, T., Jiang, Q., Dong, H.B., Li, J., Jia, J.J. (2013b) Aerosol composition, sources and processes during wintertime in Beijing, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(9), 4577-4592.
- Sun, Y.L., Jiang, Q., Wang, Z.F., Yin, Y. (2014) Investigation of the sources and evolution processes of severe haze pollution in Beijing in January 2013, *Journal of Geophysical Research*, 119, 420-425.

- Sun, Y.L., Chen, C., Zhang, Y.J., Xu, W.Q., Zhou, L.B., Cheng, X.L., Zheng, H.T., Ji, D.S., Li, J., Tang, X., Fu, P.Q., Wang, Z.F. (2016) Rapid formation and evolution of an extreme haze episode in northern China during winter 2015, *Scientific Report*, 6, 27151.
- Tan, J., Xiang, P., Zhou, X., Duan, J., Ma, Y., He, K., Cheng, Y., Yu, Z., Querol, X. (2016) Chemical characterization of humic-like substances (HULIS) in $PM_{2.5}$ in Lanzhou, China, *Science of the Total Environment*, 573, 1481-1490.
- Tian, S.L., Pan, Y.P., Wang, Y.S. (2016) Size-resolved source apportionment of particulate matter in urban Beijing during haze and non-haze episodes, *Atmospheric Chemistry Physics*, 16, 1-19.
- Turpin, B.J., Lim, H.J. (2001) Species contributions to $PM_{2.5}$ mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass, *Aerosol Science and Technology*, 35, 602-610.
- Wang, H., Xu, J., Zhang, M., Yang, Y., Shen, X., Wang, Y., Chen, D., Guo, J. (2014a) A study of the meteorological causes of a prolonged and severe haze episode in January 2013 over central eastern China, *Atmospheric Environment*, 98, 146-157.
- Wang, J.D., Wang, S.X., Jiang, J.K., Ding, A.J., Zheng, M., Zhao, B., Wong, D.C., Zhou, W., Zheng, G., Wang, L. (2014b) Impact of aerosol-meteorology interactions on fine particle pollution during China's severe haze episode in January 2013, *Environmental Research Letters*, 9(9), 094002.
- Wang, G., Zhang, R., Gomez, M.E., Yang, L., Levy Zamora, M., Hu, M., Lin, Y., Peng, J., Guo, S., Meng, J., Li, J., Cheng, C., Hu, T., Ren, Y., Wang, Y., Gao, J., Cao, J., An, Z., Zhou, W., Li, G., Wang, J., Tian, P., Marrero-Ortiz, W., Secret, J., Du, Z., Zheng, J., Shang, D., Zeng, L., Shao, M., Wang, W., Huang, Y., Wang, Y., Zhu, Y., Li, Y., Hu, J., Pan, B., Cai, L., Cheng, Y., Ji, Y., Zhang, F., Rosenfeld, D., Liss, P.S., Duce, R.A., Kolb, C.E., Molina, M.J. (2016) Persistent sulfate formation from London Fog to Chinese haze, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113, 13630-13635.
- Wang, H.C., Lu, K.D., Chen, X.R., Zhu, Q.D., Chen, Q., Guo, S., Jiang, M., Li, X., Shang, D., Tan, Z., Wu, Y., Wu, Z., Zou, Q., Zheng, Y., Zeng, L., Zhu, T., Hu, M., Zhang, Y. (2017) High N_2O_3 concentrations observed in urban Beijing: implications of a large nitrate formation pathway, *Environmental Science and Technology Letters*, 4, 416-420.
- Xie, Y.N., Ding, A.J., Nie, W., Mao, H.T., Qi, X.M., Huang, X., Xu, Z., Kerminen, V.M., Petaja, T., Chi, X.G., Virkkula, A., Boy, M., Xue, L.K., Guo, J., Sun, J.N., Yang, X.Q., Kulmala, M., Fu, C.B. (2015) Enhanced sulfate formation by nitrogen dioxide: implications from in situ observations at the sorpes station, *Journal of Geophysical Research-Atmosphere*, 120, 12679-12694.
- Xu, L., Duan, F., He, K., Ma, Y., Zhu, L., Zheng, Y., Huang, T., Kimoto, T., Ma, T., Li, H., Ye, S., Yang, S., Sun, Z., Xu, B. (2017) Characteristics of the secondary water-soluble ions in a typical autumn haze in Beijing, *Environmental Pollution*, 227, 296-305.
- Yang, Y.R., Liu, X.G., Qu, Y., Wang, J.L., An, J.L., Zhang, Y., Zhang, F. (2015). Formation mechanism of continuous extreme haze episodes in the megacity Beijing, China, in January 2013, *Atmospheric Research*, 155, 192-203.
- Yu, G.-H., Cho, S.Y., Bae, N.-S., Park, S.S. (2014) Difference in production routes of water-soluble organic carbon in $PM_{2.5}$ observed during non-biomass and biomass burning periods in Gwangju, Korea, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16, 1726-1736.
- Yu, G.H., Cho, S.-Y., Bae, M.-S., Lee, K.H., Park, S.S. (2015) Investigation of $PM_{2.5}$ pollution episodes in Gwangju, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31(3), 269-286. (in Korean with English abstract)
- Yu, G.-H., Zhang, Y., Cho, S.-Y., Park, S. (2017a) Influence of haze pollution on water-soluble chemical species in $PM_{2.5}$ and size-resolved particles at an urban site during fall, *Journal of Environmental Sciences*, 57, 370-382.
- Yu, G.-H., Park, S.S., Park, J.S., Park, S.M., Song, I.H., Oh, J., Shin, H.J., Lee, M.D., Lim, H.B., Kim, H.W., Choi, J.Y. (2018a) Pollution characteristics of $PM_{2.5}$ observed during winter and summer in Baengryeongdo and Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(1), 38-55. (in Korean with English abstract)
- Yu, G.-H., Park, S.S., Ghim, Y.S., Shin, H.J., Lim, C.S., Ban, S.J., Yu, J.A., Kang, H.J., Seo, Y.K., Kang, K.S., Jo, M.R., Jung, S.A., Lee, M.H., Hwang, T.K., Kang, B.C., Kim, H.S. (2018b) Difference in chemical composition of $PM_{2.5}$ and investigation of its causing factors between 2013 and 2015 in air pollution intensive monitoring stations, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(1), 16-37. (in Korean with English abstract)
- Yu, J., Yu, G.-H., Park, S., Bae, M.-S. (2017b) Chemical and absorption characteristics of water-soluble organic carbon and humic-like substances in size-segregated particles from biomass burning emissions, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 11(2), 96-106.
- Zhang, J.K., Sun, Y., Liu, Z.R., Ji, D.S., Hu, B., Liu, Q., Wang, Y.S. (2014) Characterization of submicron aerosols during a month of serious pollution in Beijing, 2013,

- Atmospheric Chemistry and Physics, 14, 2887-2903.
- Zhang, R., Wang, G., Guo, S., Zamora, M.L., Ying, Q., Lin, Y., Wang, W., Hu, M., Yang, Y. (2015) Formation of urban fine particulate matter, *Chemical Review*, 115, 3803-3855.
- Zhang, R., Sun, X., Shi, A., Huang, Y., Yan, J., Nie, T., Yan, X., Li, X. (2018). Secondary inorganic aerosols formation during haze episodes at an urban site in Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 177, 275-282.
- Zhao, P.S., Dong, F., He, D., Zhao, X.J., Zhang, X.L., Zhang, W.Z., Yao, Q., Liu, H.Y. (2013) Characteristics of concentrations and chemical compositions for PM_{2.5} in the region of Beijing, Tianjin, and Hebei, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 4631-4644.