

서울시 대기 중 초미세먼지 (PM_{2.5}) 질량과 화학적 성분 농도의 장기 변동 추이

Long-term Trends of the Concentrations of Mass and Chemical Composition in PM_{2.5} over Seoul

한 상 희¹⁾ · 김 용 표^{1),2),*}

¹⁾이화여자대학교 환경공학과

²⁾이화여자대학교 화학신소재공학과

(2015년 2월 25일 접수, 2015년 3월 31일 수정, 2015년 4월 8일 채택)

Sang Hee Han¹⁾ and Yong Pyo Kim^{1),2),*}

¹⁾Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

²⁾Department of chemical Engineering & Materials Science, Ewha Womans University

(Received 25 February 2015, revised 31 March 2015, accepted 8 April 2015)

Abstract

The literature data of the mass concentrations of TSP, PM₁₀, and PM_{2.5}, and chemical composition of PM_{2.5} (sulfate, nitrate, ammonium, OC, and EC) from 1985 and 2013 at Seoul were collected and the temporal trends were discussed in relation with the policy directions. Generally, the mass concentrations of TSP, PM₁₀, and PM_{2.5} at Seoul have showed decreasing trends. However, it is not clear what might be the major reason(s) for the trends. The concentrations of ionic component in PM_{2.5} showed different trends, sulfate being reduced during the 1990s but no trend during the 2000s. The concentrations of nitrate and ammonium were increasing during the 2000s. The concentrations of OC show no apparent trend while that of EC decreased. Further policy directions are suggested based on the temporal trends of the chemical composition in PM_{2.5}.

Key words : Seoul, PM_{2.5}, Chemical composition, Temporal trends, Policy directions

1. 서 론

세계보건기구 (WHO)에서는 대기오염을 “대기 중
에 인위적으로 배출된 오염물질이 한 가지 또는 그

이상 존재하여 오염물질의 양, 농도 및 지속시간이
어떤 지역의 불특정 다수인에게 불편감을 일으키거
나 해당 지역에 공중보건상 위해를 끼치고, 인간이나
동식물의 활동에 해를 주어 생활과 재산을 향유할 정
당한 권리를 방해 받는 상태”로 정의하고 있다(WHO,
2013). 대기오염을 일으킨다고 판단되는 물질을 대기
오염물질이라 하며 크게 가스상 물질과 입자상 물질
로 나누어 볼 수 있다. 그 중 입자상 물질에 포함되

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-3277-2832, E-mail : yong@ewha.ac.kr

Table 1. Comparison of the PM_{2.5} air quality standards in several countries (unit: µg/m³).

		24-hour standard	Annual standard	Imple-mentated Year	References
USA	Primary	35	12	2012	USEPA, 2011
	Secondary		15		
China		75	35	2011	Wang <i>et al.</i> , 2013
EU		–	25	2015	NIER, 2013
Japan		35	15	2009	NIER, 2013
Korea		50	25	2015	NIER, 2013

는 초미세먼지 (PM_{2.5})와 미세먼지 (PM₁₀)는 각각 공기역학적 지름이 2.5 µm, 10 µm 이하의 먼지를 말한다. PM_{2.5}와 PM₁₀은 호흡을 통해 폐의 깊은 곳까지 침투하여 인체에 악영향을 미치며 지금까지 알려진 위해성은 PM₁₀보다 PM_{2.5}가 크다 (WHO, 2013).

따라서 미국, 중국 등의 나라에서는 표 1과 같이 PM_{2.5}를 대기환경기준으로 설정하여 관리하고 있다. 미국에서는 공공의 건강을 위해 마련된 기준 농도인 1차 기준농도와 공공의 복지를 위해 마련된 2차 기준농도로 나누어 PM_{2.5}의 질량농도에 대한 대기환경기준을 설정하고 있다. 중국, EU와 일본은 1차, 2차 기준농도에 따른 구분 없이 표 1에 제시된 농도를 기준으로 PM_{2.5} 농도의 저감을 위해 노력하고 있다. 중국은 2016년부터 새로운 대기환경기준을 도입하여 PM_{2.5}의 경우 1차와 2차 기준농도로 나누어 각각 24시간 평균 35 µg/m³와 75 µg/m³, 연평균 15 µg/m³와 35 µg/m³로 적용할 예정이다. 우리나라도 2015년부터 PM_{2.5}이 대기환경기준에 포함되어 EU, 일본과 마찬가지로 1차 기준농도와 2차 기준농도의 구분 없이 24시간 평균 50 µg/m³과 연평균 25 µg/m³로 기준농도를 제시하고 있다.

PM₁₀과 PM_{2.5}는 배출 및 생성 특성, 이동 및 제거 특성이 다르기 때문에, PM_{2.5} 관리를 위해서는 현재 시행하고 있는 PM₁₀ 위주의 관리 대책에 추가하여 새로운 대책을 수립해야 할 것이다 (Kim, 2011). PM_{2.5}는 PM₁₀에 비해 대기에서 생성되는 양이 (2차 오염물질) 상대적으로 많고, 대기 체류시간이 길어 장거리 이동 영향이 더 크다. 따라서 PM_{2.5}의 질량농도, 주요 이온의 성분, 그리고 탄소성분의 질량농도 변화 추이와 구성에 대한 연구를 통해 PM_{2.5} 발생/이동원을 파악하고, 각각의 기여 정도를 파악하는 것이 필요하다.

Hong *et al.* (2008)은 국내외 문헌조사를 수행하여 1985년부터 2006년 사이의 서울과 외국 대도시의

PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도와 PM_{2.5} 조성 변화추이를 비교하였다. Lee *et al.* (2010)은 2003년부터 2007년 사이의 서울시 PM_{2.5}의 농도와 성분을 측정하여 그 농도 추이를 비교하였다. 이처럼 PM_{2.5}와 그의 조성에 대한 연구가 이루어지고 있기는 하지만, 아직은 장기적인 연구가 아닌 산발적인 연구이다. 정확한 발생원 파악과 저감을 위한 효과적인 정책수립을 위해서는 지속적이고 장기적인 연구와 함께, 각 오염물질을 저감하기 위한 여러 오염물질 배출과 PM_{2.5} 대기농도 사이의 정확한 인과관계 검증이 필요하다.

본 연구에서는 정부 자료, 국내의 학술대회와 학술지 자료, 보고서 자료를 검토하여 (1) 1985년부터 2013년 사이의 서울의 총부유분진 (TSP, Total Suspended Particles), PM₁₀, PM_{2.5}의 질량농도와 PM_{2.5} 화학조성의 변화추이와 구성 비율을 파악, 검토하고, (2) 이러한 추이가 나타난 정부 정책에 따른 PM_{2.5}와 전구물질의 배출량 변화, 대기에서의 반응, 외부에서의 이동을 통한 과정을 검토하여, (3) PM_{2.5} 농도를 저감하기 위해 추진하여야 할 정책 및 연구 방향을 검토하였다.

2. 연구 자료

본 연구에서 사용한 자료는 1985년부터 2013년까지 공개된 정부 자료와 국내외 학술대회와 학술지 자료들을 수집, 검토한 것이다. 조사 항목은 TSP, PM₁₀, PM_{2.5}의 질량농도와 PM_{2.5}의 이온성분, 입자상 탄소의 농도이다. 자료의 대표성을 위해 연평균으로 제시된 자료를 우선 이용하여 칠한 심볼 (filled symbol)로 표시하였다. 그러나 장기적인 연구가 진행되지 않아 충분한 연평균 자료를 찾기 어려워, 1년 이하의 단기간 측정하여 제시한 자료도 취합하여 빈 심볼 (blank

Table 2. Analysis methods for OC and EC and the study results using each method.

Methods	Study results
NIOSH* 5040 method	Lee <i>et al.</i> (2010); Shon <i>et al.</i> (2012); Park <i>et al.</i> (2012); Jung <i>et al.</i> (2009);
Thermal-optical Transmittance (TOT)	Kim <i>et al.</i> (2007); Kim (2006) ¹⁾
IMPROVE method	
Thermal Optical Reflectance (TOR)	Kang <i>et al.</i> (2006); Kim (2006) ²⁾
Thermal Manganese dioxide Oxidation (TMO)	Kim <i>et al.</i> (1999)

*NIOSH: National Institute of Occupational Safety and Health

¹⁾March, 2003 ~ May, 2005

²⁾April, 2001 ~ February, 2002

symbol)로 표시하여 그 추이를 보았다.

PM_{2.5}의 이온성분은 질량 농도가 높고 인위적인 성분인 NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻의 농도를 살펴보았다. PM_{2.5}의 경우 대부분 이온 크로마토그래피를 사용하여 이온 성분을 분석하였고, 또한 대부분 디누더-필터팩(denuder-filter pack), 또는 필터팩 방법으로 입자를 채취하였다. 채취 과정에서 기체상 암모니아, 아황산가스, 질산 등이 여과지에 흡착하여 각각 암모늄, 황산염, 질산염으로 변환되거나(양의 오차), 여과지에 채취된 입자상의 반휘발성 성분(대표적으로 질산암모늄)이 휘발하여(음의 오차) 암모니아와 질산 기체로 변환되어 오차가 발생할 수 있다. 이를 최소화하기 위해 여과지 앞에 디누더를 사용하여 공기에 포함된 기체상 성분을 제거하거나, 입자를 채취하는 여과지 후단에 산성용액과 염기성용액으로 침착한 여과지를 삼중으로 설치하여 입자에서 휘발한 성분을 분석하여 음의 오차를 보정하는 것이 디누더-필터팩 방법이다(Kim *et al.*, 1995).

입자상 탄소의 경우 유기탄소(Organic Carbon, OC)와 원소상탄소(Element Carbon, EC)로 구분하여 검토하였다. 이 경우 널리 쓰이는 세 가지 분석 방법을 사용한 결과만을 보였으며, 각 분석 방법을 사용한 자료를 표 2에서 구분하였다. 세 방법은 Thermal-optical Transmittance (TOT), Thermal Optical Reflectance (TOR), Thermal Manganese dioxide Oxidation (TMO)이다. 세 방법 모두 유기탄소와 원소상탄소의 농도를 비슷하게 분석하는 것으로 알려져 있다. 채취 방법은 일반적으로 석영 여과지(quartz fiber filter)를 고온에서 가열하여 여과지에 포함된 탄소 성분을 제거한 후 채취에 사용한다. 그러나 채취 과정에서 기체상 유기성분이 여과지에 흡착하거나(양의 오차),

여과지에 채취된 입자상의 반휘발성 유기성분이 휘발하여(음의 오차) 오차가 발생할 수 있다(Kim *et al.*, 1999). 이를 최소화하기 위해 여과지 앞에 디누더를 사용하여 공기에 포함된 기체상 유기성분을 제거하거나, 여과지를 이중으로 설치하여 뒷단의 유기성분을 분석하여 음의 오차를 보정하기도 한다. 그러나 이 연구에서 검토한 결과는 거의 이러한 측정오차를 최소화하는 방법을 사용하지 않은 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TSP와 PM₁₀

우리나라에서는 1984년부터 TSP를 공식적으로 측정하였다. 1995년 이후 PM₁₀의 측정이 시작되었고 2001년 1월부터는 TSP가 대기환경기준물질에서 제외되고 PM₁₀이 대기환경기준물질에 포함되었다. 대기오염에 대한 국민의 우려가 커지고 삶의 질에 대한 관심이 커짐에 따라 2007년 PM₁₀의 대기환경기준농도가 연평균 70 µg/m³에서 50 µg/m³으로 강화되었다.

그림 1에 환경부에서 발표한 자료를 이용하여 1984년부터 2012년까지의 서울시 TSP 연평균 질량농도와 1995년부터 2013년까지의 서울시 PM₁₀ 연평균 질량농도를 보였다. TSP와 PM₁₀ 모두 1998년까지는 감소하다가, 1998년부터 2002년까지는 증가하는 추세를 보이고, 다시 감소하는 추세를 보이고 있다(Kim, 2010). 그러나 PM₁₀은 2013년에 2012년보다 증가하였다.

PM₁₀과 TSP의 농도가 2003년부터 전반적으로 감소하는 것을 볼 수 있으며(Kim and Yeo, 2013) 이러한 PM₁₀과 TSP의 질량농도 추이는 수도권 특별법

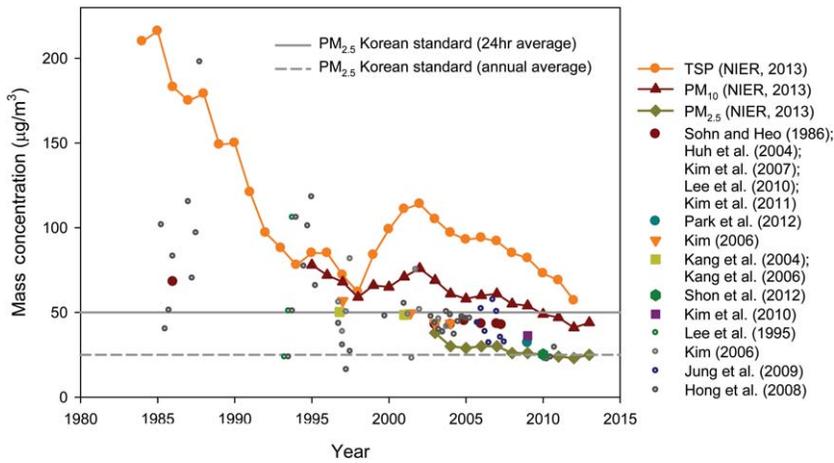


Fig. 1. Trends of the TSP, PM₁₀, PM_{2.5} annual mass concentrations and PM_{2.5} annual and short term mass concentrations from previous studies in Seoul.

시행과 개연성이 있다고 볼 수도 있다(Ghim and Kim, 2013). 서울, 인천시와 경기도의 상당부분이 2003년 수도권 대기환경개선에 관한 특별법 시행과 2005년 수도권 대기환경관리 기본계획 시행으로 수도권 대기관리권역으로 지정되어 여러 대기관리정책이 시행되어 대기오염물질 배출을 크게 줄이고 있다. 환경부에 의하면 수도권 대기관리권역의 PM₁₀ 배출량을 2001년 14,681톤에서 2014년 8,999톤으로 38.7% 저감하는 목표를 수립하였으며, 2010년 현재 9,519톤으로 목표를 달성할 수 있을 것으로 예상된다(MOE, 2013).

그러나 환경부의 2005년부터 2014년 PM₁₀ 배출량 저감 내용에는 PM₁₀ 배출의 대부분을 차지하는 비산 배출이 제외되어 있다(MOE, 2013). 2010년 PM₁₀ 배출량이 9,519톤이지만, 비산먼지(50,185톤) 등의 누락된 배출량을 포함하면 60,818톤으로 추산되어(MOE, 2013), 실제 PM₁₀ 배출량의 저감 정도를 파악하기는 힘들다. 환경부에 의하면 지난 2005~2012년 사이 도로 비산먼지 저감량은 157톤으로 그다지 크지 않은 것으로 나타났고, 나대지 등 다른 곳의 비산먼지 저감량은 산출이 되어 있지 않다(MOE, 2013). 따라서 비산먼지를 포함한 PM₁₀ 배출량에서 수도권 대기환경관리 기본계획 시행으로 저감된 배출량만으로는 PM₁₀ 농도 저감을 설명하기 힘들다.

대기오염물질은 대기환경 개선을 위한 정책 시행 영향 외에도 기상조건의 변화나 외부로부터의 이동

등 다른 요인에 의한 영향도 받을 수 있다. Lim *et al.* (2012)에 따르면 강수량에 따른 농도저감 효과는 가스상 물질에 비해 입자상 물질에서 더 뚜렷하게 나타나며, 2000년부터 2009년 사이의 PM₁₀ 농도 추이와 기상조건 사이의 관계를 보면, 2004년을 기점으로 풍속이 증가하였고, 이와 PM₁₀ 농도 감소 경향은 상관관계를 보인다.

또한 우리나라의 대기환경은 외부 영향, 특히 중국의 영향을 받고 있다. Kim (2006)은 2000년대 초의 측정과 모델링 결과를 검토하여, 외부이동에 의해 한국에 유입되는 PM₁₀ 비중은 30% 정도로 평가하였다. 중국은 1980년대부터 매연(smoke)이나 먼지(dust)를 제어할 목적으로 석탄 사용과, 산업단지의 대기오염을 관리하여 왔다. 2008년 베이징 올림픽을 유치하면서 2000년대 이후 다양한 대기오염 관리정책을 강력하게 실시하였다. 이러한 결과로 배출량과 대기 PM₁₀ 농도가 전반적으로 감소하는 추이를 보이고 있다. 배출량은 분진의 경우 2003년 이후 감소하고 있고, 매연(soot)과 아황산가스는 각각 2005년과 2006년 이후 감소하는 추세이나, NO_x 배출량은 계속 증가하는 추세이다. 중국의 주요 도시에서 관측된 연평균 PM₁₀ 농도는 2001년 116.4 µg/m³에서 2011년 85.3 µg/m³으로 매년 약 3 µg/m³씩 감소하는 추세이다(NAEK, 2014).

베이징은 우리나라 서울과 같이 인구나 여러 시설이 집중되어 있어 대기환경이 악화되었고, 이를 해결

하기 위해 여러 가지 대책이 시행되었다. 1998년부터 2012년 사이 경제규모는 6.5배, 인구는 66%, 자동차 등록대수는 2.8배, 에너지 사용량은 90%가 증가하였다. 그러나 서울과 비슷하게 대기오염물질 배출저감 정책을 강력하게 추진하여 같은 기간에 대기오염도는 지속적으로 저감되었다. 이에 따라 이 기간 동안에 PM₁₀ 농도는 42%, 아황산가스 농도는 77%, 이산화질소 농도는 30% 감소하였다(NAEK, 2014).

따라서 현 상태로는 2000년대 중반부터 2012년까지 TSP와 PM₁₀ 농도가 저감되는 데 크게 기여한 것이 수도권권과 우리나라의 배출량 저감인지, 기상 조건 변화인지, 아니면 중국 등의 외부로부터의 영향이 감소한 것에 의한 것인지 명확하지 않다.

3. 2 PM_{2.5}

PM_{2.5}는 앞서 말한 바와 같이 PM₁₀에 비해 인체 위해성이 더 크다. 이에 미국을 비롯한 선진국에서도 PM_{2.5}에 대한 기준을 마련하여 대기오염을 개선하려 노력하고 있다. 우리나라의 경우, 2011년 12월 대통령령에 의해 개정된 환경정책기본법 시행령 제2조 별표에 의하여 2015년부터 PM_{2.5}가 대기환경기준에 포함되었다. 이에 따라 PM_{2.5}에 대한 적절한 대책의 수립을 위해 질량 및 화학성분의 농도 추이 파악이 중요하다.

그림 1에 환경부의 2003년부터 자료와(실선) 학술대회와 학술지 논문에 발표한 PM_{2.5}의 질량농도를 각각 다른 심볼로 나타내었다. 그림 1의 자료를 비교하면 학술대회와 학술지에서 발표한 질량농도가 정부 자료에 비해 전반적으로 높게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이에 대한 원인으로서는 측정 지점과 측정 기간, 그리고 측정 방법의 차이의 세 가지가 있을 수

있다. 정부의 자료는 중구, 종로구를 비롯한 25개 도시대기측정소에서 측정된 자료의 평균이다. 반면, 학술 자료는 측정을 진행한 특정한 장소의 연평균 자료이다. 또한 정부의 자료는 중량농도법 또는 이에 준하는 자동측정법을 통해 측정하여 연평균 자료를 산정하여 제공한다(NIER, 2013). 그러나 학술 자료는 일반적으로 3일이나 6일에 한 번씩 24시간 동안 디누더-필터팩, 또는 필터팩 방법으로 측정된 중량농도 값으로 연평균 자료를 제공하였다.

그림 1에서 보듯이 TSP나 PM₁₀과 같이 PM_{2.5} 농도도 점차적으로 감소하는 추세를 보인다. 정부 자료는 2003년 38 µg/m³에서 2012년 23 µg/m³로 감소하다 2013년 25 µg/m³로 조금 증가하였다. 정부 자료의 경우 2010년 이후의 질량농도가 2015년부터 적용되는 PM_{2.5}의 연평균 대기환경기준농도(25 µg/m³)를 만족한다. 그러나 2013년 다시 증가하는 추이를 보이고, 대기환경기준과 큰 차이가 없기 때문에 적절한 대책의 수립이 필요하다.

수도권 관리권역의 2010년 PM_{2.5} 배출량 자료에 의하면 총 15,444톤 가운데 비산먼지가 6,552톤, 이동오염원이 7,599톤, 먼오염원이 486톤, 점오염원이 807톤이며, 이외에도 대기에서의 광화학반응에 의한 2차 생성량이 있다(MOE, 2013). 따라서 PM_{2.5}를 저감하기 위해서는 기존의 PM₁₀ 대책에서 사용하던 이동오염원 배출 저감과 비산먼지 저감과 함께, PM_{2.5} 전구물질들의 적절한 배출 저감 등 다양한 저감 정책이 수행되어야 할 것이다.

표 3에 보이듯이 서울시에서 관측된 PM_{2.5}의 화학 조성을 보면 황산염, 질산염, 암모늄의 세 이온이 PM_{2.5} 질량농도의 상당부분을 차지하고 있다. 측정 결과에 따라 다르지만 PM_{2.5} 질량농도의 30~50% 정도를 차

Table 3. Mass concentrations and composition of PM_{2.5} and chemical compounds in Seoul (unit: µg/m³).

	Kang <i>et al.</i> (2004)		Kim (2006)			Kim <i>et al.</i> (2007)	Shon <i>et al.</i> (2012)
	1996	2001	1996.10~1997.9	2001.4~2002.2	2003.3~2005.5	2003.3~2005.5	2010
NO ₃ ⁻	4.49 (8.9%)	7.59 (16%)	5.97 (10%)	7.78 (16%)	7.64 (18%)	7.1 (17%)	12.26 (49%)
SO ₄ ²⁻	5.62 (11%)	6.46 (13%)	8.7 (15%)	6.42 (13%)	8.16 (19%)	7.5 (18%)	5.18 (21%)
NH ₄ ⁺	2.95 (5.9%)	3.26 (4.7%)	4.19 (7.4%)	3.3 (6.7%)	5.57 (13%)	5.5 (13%)	4.56 (15%)
OM ¹⁾	-	20.48 (42%)	-	20.88 (41%)	16.26 (37%)	16.32 (38%)	11.02 (44%)
EC	-	5.98 (12%)	-	5.95 (12%)	4.2 (9.6%)	4.1 (9.6%)	2.07 (8.2%)
PM _{2.5}	50.3	48.5	56.9	49.6	43.64	42.8	25.20 ²⁾

¹⁾OM=OC × 1.6

²⁾Shon *et al.* (2012) claimed that the PM_{2.5} mass concentration might not be accurate

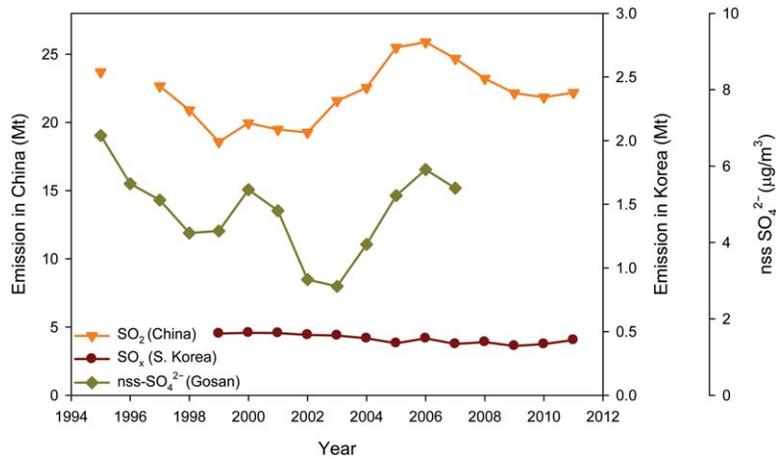


Fig. 2. The emission changes of total SO₂ in China (SEPA, 2013) and SO_x in Korea (NIER, 2013) and concentration of nss-SO₄²⁻ in Korea (Kim et al., 2011).

지하고 있다. 그리고 유기성분(OM (Organic Matter, OC 농도에 전환계수 1.6을 적용하여 유기탄소 성분의 질량농도로 환산)과 EC)도 40~50% 정도를 차지하고 있다. 따라서 이들 성분에 대해 3.3절과 3.4절에서 각각 추이를 보이고, 관련 기체 성분의 배출량과 농도, 외부 영향, 그리고 제어 방법에 대해 검토하였다.

이들 이온 성분은 대기에서 광화학반응에 의해 생성된 2차 오염물질이고, OC (OM)의 상당 부분도 2차 오염물질이다. 따라서 PM_{2.5}는 대기에서 반응하여 PM_{2.5}를 생성하는 전구물질 관리가 핵심이다. 특히 질소산화물, 휘발성유기화합물, 황산화물의 배출을 적절히 저감하여야 한다. 한 예로 질소산화물의 경우에는 서울에서 다른 오염물질 저감 없이 질소산화물만 저감할 경우 어느 정도까지는 PM_{2.5}와 오존이 같이 증가할 가능성이 높으므로(Lee et al., 2006), 서울 대기에서의 광화학반응 특성에 대한 이해가 필요하다. 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs) 저감은 그 자체로도 유해대기오염물질 성분을 여럿 포함하고 있을 뿐만 아니라 PM_{2.5}의 OC 성분과 오존 생성의 전구물질로 작용한다. Shin et al. (2013a)에 의하면 PM_{2.5}와 오존 생성을 줄이기 위해서는 휘발성유기화합물 가운데에서도 방향족 화합물을 중점적으로 저감하는 것이 효과적이다.

또 하나 중요한 변수인 외부 영향도 PM_{2.5}는 PM₁₀

에 비해 대기 체류시간이 길어 장거리이동 영향이 상대적으로 크다. 따라서 외부 영향이 PM₁₀보다 클 것으로 보인다. 지난 2013년 초 겨울과 2013~2014년 겨울에 중국 전역에서 극심한 연무가 지속적으로 발생하였으며, 이는 우리나라 자체의 영향과 함께 우리나라의 PM_{2.5} 농도 경향에도 상당히 영향을 미쳤을 것으로 보인다. 우리나라 영향과 외부 영향을 분리하여 평가하기 위해서는 PM_{2.5}의 화학조성 자료를 바탕으로 한 모델링 연구가 필수적이다.

3.3 PM_{2.5}의 이온성분

황산염(SO₄²⁻)과 질산염(NO₃⁻)은 각각 SO₂와 NO_x의 전환을 통해 생성되며, 따라서 SO₂와 NO_x 농도에 영향을 받는다. 그림 2는 중국의 SO₂ 배출량, 우리나라의 SO_x 배출량, 국가배경측정소인 고산측정소에서 비해염황산염(nss-SO₄²⁻, 황산염 농도에서 바닷물의 황산염을 제외한 농도) 농도 추이를 나타낸 것이다. 그림 2에서 보듯이 우리나라 SO_x 배출량은 1981년 연료의 황 함유 기준제도 도입을 시작으로 계속된 SO₂ 배출 저감 대책으로 1990년대 이후 지속적으로 감소하고 있으며 2000년대 이후는 배출량의 변화가 거의 없다. 중국의 SO₂ 배출량은 우리나라 SO_x 배출량에 비해 50배 정도이며, 이는 전 세계 석탄 사용량의 50% 이상을 차지하는 중국의 에너지 사용 특성에 따른 것으로 보인다. 중국의 SO₂ 배출량은 1990년

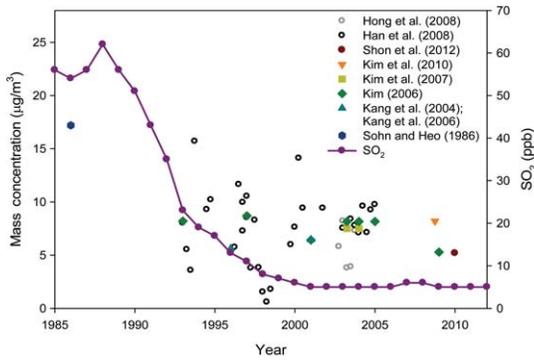


Fig. 3. Trends of the SO₄²⁻ mass concentrations in PM_{2.5} and the SO₂ concentrations (NIER, 2013) in Seoul.

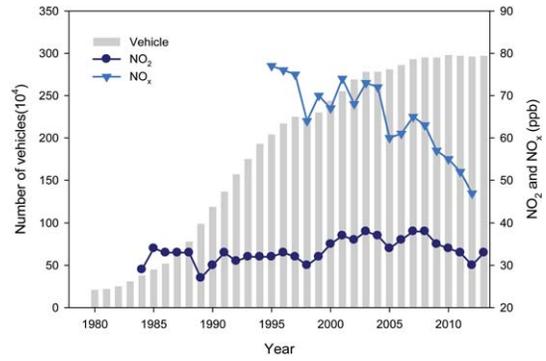


Fig. 4. Trends of the number of vehicles and NO₂ and NO_x concentrations in Seoul (NIER, 2013).

대 후반 일시적으로 감소하였다가 2006년까지는 큰 폭으로 증가하였고, 그 이후에는 감소 추세를 보이고 있다. 고산의 비해염황산염 농도는 그 변화 추이가 중국의 SO₂ 배출량 변화 추이와 비슷한 경향을 보이고 있다. 이는 고산의 비해염황산염 농도가 우리나라의 SO_x 배출량보다 중국의 SO₂ 배출량에 의해 영향을 받는다는 것을 보여준다. 고산의 경우 비해염황산염이 전체 황산염의 대부분을 차지하고 있다. 따라서 고산 같은 배경지역의 SO₄²⁻의 농도는 장거리 이동의 간접적인 지표로 볼 수 있다(Kim *et al.*, 2011).

그림 3은 1985년부터 2010년까지의 서울의 SO₄²⁻와 SO₂ 농도를 나타낸 것이다. 첫째, 두 농도의 경향이 비슷한 것을 알 수 있으며, 둘째로 알 수 있는 것은 1990년대 말까지는 SO₄²⁻와 SO₂ 농도가 감소하였고 그 후에는 뚜렷한 경향을 볼 수 없다. 이런 농도 추이를 그림 2의 배경지역인 고산의 비해염황산염 농도 추이와 비교하면, 서울의 연평균 SO₄²⁻ 농도는 고산에서 보여준 2000년대 중반 중국의 배출량 증가에 따른 농도 증가 추세가 보이지 않는다. 이는 서울의 SO₄²⁻ 농도가 중국의 영향을 받지만, 우리나라와 수도권 지역의 SO_x 배출량과 그에 따른 SO₂ 농도 변화에 영향도 받은 것으로 보인다.

수도권(서울시, 인천시, 경기도)의 SO_x 배출량은 1990년 SO₂이 381 kt, 2000년과 2010년의 SO_x이 각각 68 kt, 69 kt으로 수도권 지역의 SO_x 배출량이 줄어든 것으로 보인다(1999년까지는 SO_x가 아닌 SO₂로 배출량이 표시되었음)(MOE, 2001~2013). 서울과 수도권의 SO_x 배출량이 줄어들며 따라 SO₂ 농도가 1980

년의 94 ppb에서 1990년 51 ppb, 그리고 2000년대 들어 5~6 ppb로 저감되어(Kim and Yeo, 2013), SO₄²⁻ 농도가 감소한 것으로 보인다.

따라서 서울을 포함한 수도권의 국지적인 SO_x 배출이 물론 중국으로부터 이동 영향도 있으나, 아직은 서울과 수도권의 배출이 SO₄²⁻ 농도에 중요한 기여원으로 보인다. 물론 단기간의 사례에 대해서는 중국 등 외부 영향이 상당히 클 경우도 있지만, 이 경우에도 국지적인 영향을 무시할 수 없다. 따라서 서울에서 관측된 SO₄²⁻ 농도는 장거리이동 영향과 수도권의 국지적인 영향이 복합적으로 작용한 것이라고 할 수 있다. 그러므로, SO₄²⁻ 농도를 줄이기 위해서는 서울을 포함한 수도권의 추가적인 SO₂ 배출 저감이 필요하다.

그림 4는 서울시의 자동차 등록대수와 기체상 NO_x, NO₂의 농도를 나타낸 것이다. 서울의 NO_x는 주로 이동오염원에서 배출된다(MOE, 2013). 그림 4를 보면 NO_x의 농도는 감소하지만 NO₂의 농도는 큰 변화가 없고, 자동차 등록대수는 2000년대 중반까지는 지속적으로 증가하고, 그 이후는 크게 변하지 않은 것을 알 수 있다. 이는 자동차의 배출 허용기준 강화를 통해 자동차 1대당 배출량의 감소와 자동차 등록대수의 증가율이 감소함에 따라 NO_x의 농도가 감소하는 것으로 보인다. 그러나 NO_x의 농도가 감소함에도 대기환경기준물질인 NO₂의 경우는 뚜렷한 추이를 보이지 않는 원인은 명확하지 않다.

이와 같은 현상을 일으킬 수 있는 가능한 원인은 크게 세 가지이다. 첫째로 우리가 모르는 질소산화물

(NO_x) 배출원이 있을 수 있다. 그러나 이는 NO_x 농도가 감소하는 것을 설명할 수 없을 뿐더러, 최근 인공 위성 자료와 배출량 자료를 활용한 모델링 연구에 의하면 (Kim *et al.*, 2013) 우리나라 NO_x 배출량 자료는 상당히 정확한 것으로 파악되었다. 따라서 배출량의 문제는 아닌 것으로 보인다.

둘째는 수도권대기개선을 위해 경유자동차에 부착한 DPF (Diesel Particulate Filter)나 DOC (Diesel Oxidation Catalyst)에 의해 자동차에서 배출되는 NO가 NO₂의 형태로 배출되면서 NO₂의 농도는 크게 변화가 없으나 NO_x의 농도는 저감되었을 수 있다. 서울연구원 (SI, 2011)에 따르면 유럽에서는 경유자동차에 DPF를 부착함에 따라 NO₂ 형태로 배출되는 1차 NO₂의 비율이 크게 늘어 NO₂의 농도가 줄지 않은 현상이 발견되어, 기존의 입자만을 제거하는 형태에서 입자와 NO_x를 동시에 제거하는 것으로 제어장치를 변경하는 것을 고려하고 있다. 그러나 이 현상만으로는 서울에서 관측되는 NO₂의 농도가 감소하지 않는 현상을 설명하기는 힘들다. 지난 2005~2012년 동안 DPF와 DOC 등의 먼지와 휘발성유기화합물 저감장치를 39만 대에 부착하였으며, 이 대수는 현재와 같은 현상을 어느 정도는 설명할 수 있으나 이것만으로는 부족하다. 서울연구원 (SI, 2011)에서 계산한 이동오염원에서 배출되는 1차 NO₂ 비율이 저감장치 보급 이전과 이후가 크게 변하지 않았으며, 이는 배출 저감장치에서의 NO 산화에 의한 영향이 그다지 크지 않을 것이라는 것을 의미한다.

마지막으로는 서울 대기와 산화상태의 변화이다. Lee *et al.* (2006)에서 지적하였듯이 다른 오염물질의 배출은 변하지 않고 NO_x 배출만을 줄일 경우 NO 적정에 사용되어 소멸되던 OH 등 산화제 (oxidants)의 농도가 높아져 광화학반응이 활발해져 오히려 PM_{2.5}와 오존 농도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 이와 같이 산화상태가 증가함에 따라 NO_x의 농도는 줄었으나, NO 산화가 증가되어 NO₂ 농도가 줄지 않은 것일 가능성이 있다. 따라서 이를 규명하기 위한 서울시 대기 광화학반응 특성을 규명할 필요가 크다.

그림 5을 통해 NO_x의 전환으로 생성되는 NO₃⁻의 농도변화를 살펴보면, NO₃⁻의 농도는 2000년대부터는 전반적으로 증가함을 볼 수 있다. 그러나 2000년대 후반 자료가 많지 않아 최근 경향은 명확한 결론을 내리기 힘들다. 그러나 그림 4에 보이는 2000년

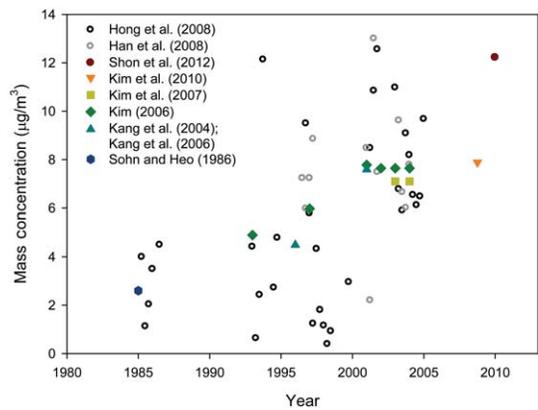


Fig. 5. Trend of the NO₃⁻ mass concentrations in PM_{2.5} in Seoul.

대의 기체상 NO_x 농도 저감 추이와 그림 5에 보이는 NO₃⁻ 농도 증가 추이는 상반된 것이어서 이를 설명할 수 있는 현상 이해가 필요하다.

중국의 NO_x 배출량은 2000년대 계속 증가하고 있으며, 이 추이는 당분간 계속될 것으로 보인다. 특히 인공위성 자료를 활용하여 중국 자체의 배출량 자료에 비해 상대적으로 객관적인 연구에서 동아시아 전체와 중국의 NO_x 배출량이 증가하고 있음을 보이고 있다 (He *et al.*, 2007; Richter *et al.*, 2005). He *et al.* (2007)에 의하면 2000년에서 2005년 사이의 중국의 NO₂ 농도 증가율은 연 14.1~20.5%에 달한다. 따라서 우리나라는 중국으로부터의 질소산화물 이동에 의한 영향을 어느 정도 받을 가능성이 있다.

일반적으로 기체상 NO_x는 대기 체류시간이 짧아, 그 자체로는 중국에서 우리나라로 이동하는 양이 작다. Lee *et al.* (2004)에 의하면 인천-청도간 직선항로의 선박 측정 결과, NO_x의 경우 1999년 5.58 ppb로 1999년 제주도 고산의 연평균 농도인 7 ppb와 비슷하다. 이를 1999년 서울의 연평균농도인 70 ppb와 비교하면 매우 낮으며, 이는 기체상 질소산화물의 중국으로부터의 이동은 그다지 많지 않다는 것을 의미한다.

질산이 입자상으로 변환한 질산염은 황산염에 비해 대기 체류시간이 짧고, 기체/입자 변환과정을 겪어 (Pandis and Seinfeld, 2006), 장거리이동에 의한 양이 황산염만큼 많지는 않을 것으로 보인다. NO₃⁻의 경우 인천-청도간 직선항로의 선박측정결과 3.0 µg/m³,

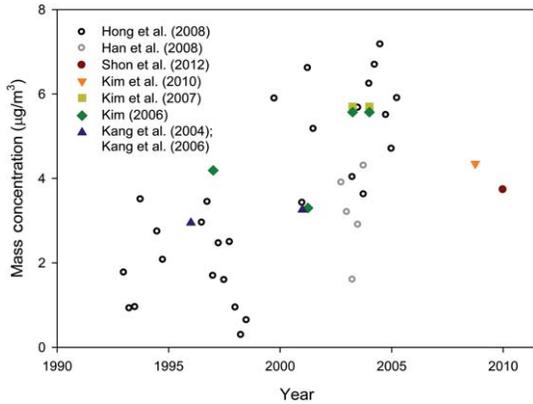


Fig. 6. Trend of the NH₄⁺ concentrations in PM_{2.5} in Seoul.

덕적도의 경우 1.0 µg/m³으로 (Lee et al., 2004), 서울의 2001년 연평균 농도인 7.59 µg/m³ (Kang et al., 2006) 과 비교해 보았을 때 질소산화물과 마찬가지로 낮은 값을 보이고 있다. 따라서 이 같은 질산염 농도 증가 현상을 장거리이동만으로 설명하기는 힘들다.

한 가지 가설은 NO₃⁻ 농도의 경우 이온 성분(NH₄⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻) 사이의 반응이 NO₃⁻ 농도에 영향을 미쳤을 것이라는 것이다. 서울 대기에 과량으로 존재하는 NH₄⁺의 경우 보통 SO₄²⁻와 결합하여 (NH₄)₂SO₄의 상태로 존재한다. 대기 중 SO₄²⁻의 농도가 감소함에 따라 SO₄²⁻와 결합하지 못한 NH₄⁺가 NH₄NO₃을 형성한다. NH₄NO₃의 형성으로 인해 대기중의 NO₃⁻ 농도가 증가할 가능성이 있다(Kim, 2006). 따라서, 이를 확인하기 위한 서울 대기의 이온 성분 사이의 조성비와 농도 추이를 관측할 필요가 있다.

입자상 암모늄(NH₄⁺)은 기체상 암모니아(NH₃)의 전환으로 인해 생성되며, NH₃는 체류시간이 짧지만 NH₄⁺로 전환되면 체류시간이 길어진다. 서울의 대기 중에 대부분의 경우 총 암모니아(NH₃+NH₄⁺)가 과잉으로 존재한다(Kim, 2006). 그림 6은 NH₄⁺의 농도를 나타낸 것이다. 이를 통해 1993년부터 2000년대 중반까지 NH₄⁺의 농도가 점차적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 2010년 농도는 낮아졌으나, 2000년대 후반 자료가 많지 않아 최근 경향은 명확한 결론을 내리기 힘들다. 특히 암모니아 배출과 농도에 관한 자료가 충분하지 않아 NH₄⁺ 농도 추이를 설명하기 힘들다. NH₄⁺ 농도 증가 추이는 토양 성분의 금속 이온

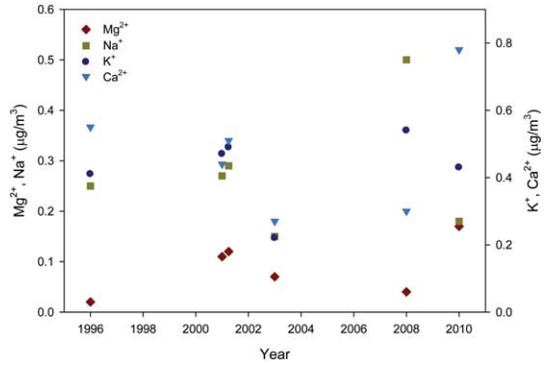


Fig. 7. Trends of the Mg²⁺, Na⁺, K⁺, and Ca²⁺ mass concentrations of PM_{2.5} in Seoul. Data are from Choi and Kim (2010); Kang et al. (2004); Kang et al. (2006); Shon et al. (2012); Kim et al. (2010); Lee et al. (2005).

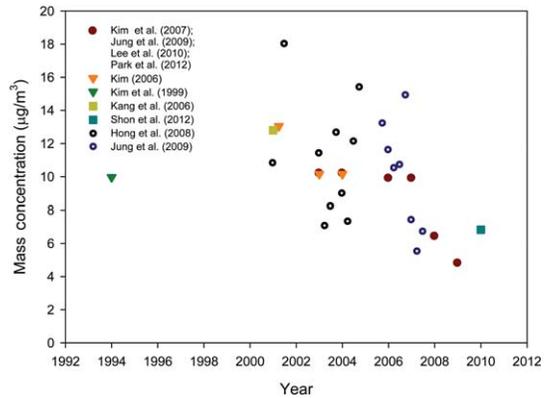


Fig. 8. Trend of the OC mass concentrations in PM_{2.5} in Seoul.

(Ca²⁺, K⁺, Na⁺, Mg²⁺)의 농도가 낮아져, 이들 금속 이온이 결합하던 황산염과 질산염에 산-염기 중화반응을 위해 암모늄이 결합하여 암모늄의 농도가 높아진 것일 수 있다. 그러나 그림 7에서 보듯이, 이들 금속 이온 농도 자료가 많지 않아 뚜렷한 변화 추이를 볼 수 없다. 또 다른 가능성은 앞에도 설명한 NO₃⁻ 농도 증가와 관련이 있을 가능성이 있다. 즉, 대기 중 SO₄²⁻의 농도가 감소함에 따라 NH₄⁺가 NH₄NO₃을 형성하여 NH₄⁺ 농도가 증가할 가능성이 있다(Kim, 2006). 그러나, 현재 자료로는 이에 대한 검증이 어렵다.

Table 4. Comparison of the major emission sources of VOCs between the emission inventory and the receptor modeling results. The emission inventory data are from Environmental statistics yearbook (2001 ~ 2013) and the PMF result is from SI (2012) and the CMB result is from Kim (2009).

Fraction (%)	Vehicle exhaust	Solvent usage	Others
Emission inventory (2009)	24 (gasoline evaporation not included)	69	7
PMF (2 sites) (2009~2010)	44~48 (gasoline evaporation included)	31~37	
Emission inventory (2001)	28.8 (gasoline evaporation not included)	65.0	6.2
CMB (1998~2000)	52 (gasoline evaporation included)	26	22

3. 4 PM_{2.5}의 입자상 탄소

PM_{2.5}의 입자상 탄소는 크게 유기탄소(OC, Organic Carbon)와 원소상 탄소(EC, Element Carbon)로 나눈다. 먼저 OC의 경우 탄소가 유기분자와 결합된 상태로 1차 OC와 2차 OC로 나뉜다. 1차 OC는 인위적 또는 자연적 발생원에 의해 직접 배출되는 것이고 2차 OC는 대기 중에서 반응에 의해 생성되는 것이다. EC는 주로 연소 발생원에서 대기 중으로 직접 배출되고 화학반응과 상 변화가 제한적이기 때문에 1차 오염원의 지표가 되는 물질이다.

그림 8은 1993년부터의 OC 농도를 나타낸 것이다. OC 농도는 1990년대에 비해 2000년대 초반에는 감소하는 추세이나 2000년대 후반에는 뚜렷한 경향을 찾아보기 힘들다.

OC 농도만으로는 생성원의 종류나 기여도를 정확하게 파악하기 힘들다. 따라서 최근에는 OC를 여러 가지로 구분하여 연구하고 있다. 그 가운데 하나는 OC를 수용성유기성분(Water Soluble Organic Carbon, WSOC)과 비수용성유기성분(Water Insoluble Organic Carbon, WISOC)로 구분하는 것이다. 일반적으로 WSOC는 유기화합물에 산소나 질소가 포함된 성분들로 대부분의 2차 OC가 WSOC에 포함된다. 또 다른 구분은 OC를 분석하는 동안의 광학특성 변화도(thermogram)를 분석하여 발생원을 구분하고자 하는 것이다. 이들 방법들은 나름대로의 장단점이 있으나, 가장 유효한 방법은 OC에 포함된 성분들을 하나씩 정량화하는 것이다.

연료별, 그리고 연소 방법에 따라 유기성분의 배출 특성이 다르다. 예를 들어 Lee and Kim(2007)은 다환방향족탄화수소(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 성분을 분석하여 자동차 석유연소, 석탄의 가정에서의 연소, 제철소에서의 활용, 그리고 화력발전소에서의 연소, 그리고 천연가스와 생체소각의 상대

적인 기여도를 평가하였다. Kwon *et al.* (2013)은 서울에서 PAHs와 n-alkanes 성분을 분석하여 황사가 발생하였을 때의 특징을 검토하였다. 특히 유기성분을 분석하게 되면 직접 배출되는 1차 성분과 대기에서 광화학반응에 의해 생성된 2차 성분을 구분할 수 있어, 대기환경 관리 정책 수립에 큰 도움이 될 것이다(Lee *et al.*, 2015). 그러나 아직 측정과 분석 기술이 개발되고 있어, PM_{2.5}에 있는 모든 유기성분을 분석하기 힘들며, 이를 효과적으로 수행하기 위한 연구가 진행되고 있다(Hwang *et al.*, 2014; Lee *et al.*, 2009).

2차 OC는 대기에서 기체상 VOCs와 1차 OC의 광화학반응에 의해 생성된다. 기체상 VOCs의 농도는 1999년 약 250 ppbC에서 2004년 121 ppbC, 2008년 96 ppbC로 감소하는 추이를 보이고 있다(Shin *et al.*, 2013b). 이 가운데 2차 OC를 생성하는 능력이 큰 성분인 방향족화합물이 2차 OC의 90% 이상을 생성하는 것으로 예측되었다(Shin *et al.*, 2013a). 이들 방향족화합물은 주로 용매와 이동오염원에서 배출되는 것으로 평가되고 있다(MOE, 2001~2013). 표 4에서 보듯이 정부 배출량 자료에 의하면 VOCs는 주로 용매 사용에서 배출되는 것으로 나타나 있다(MOE, 2001~2013). 그러나 같은 표 4에 나타난 두 수용모델 결과는 10여년의 차이에 불구하고 모두 이동오염원에서의 배출이 더 중요한 것으로 예측하고 있다. 따라서 우리나라 VOCs 배출량 자료의 신뢰성을 검증할 필요가 있다.

그림 9의 EC 농도는 OC와는 달리 2000년대 후반까지 계속하여 점차적으로 감소하고 있다. EC는 유기물질의 불완전연소에서 주로 발생하는 성분으로 화석연료나 생체 소각 과정에서 주로 발생한다. 이와 같이 EC가 감소하는 것은 그동안의 여러 정책(고체연료 사용 제한 및 금지, 경유 버스를 천연가스 버스로 교체 및 매연 저감장치 설치 등)이 성공적이었다

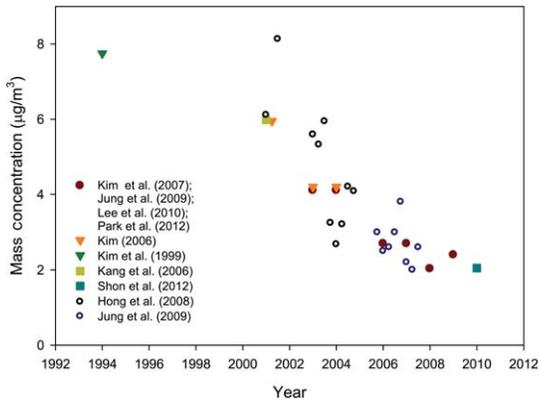


Fig. 9. Trend of the EC mass concentrations in PM_{2.5} in Seoul.

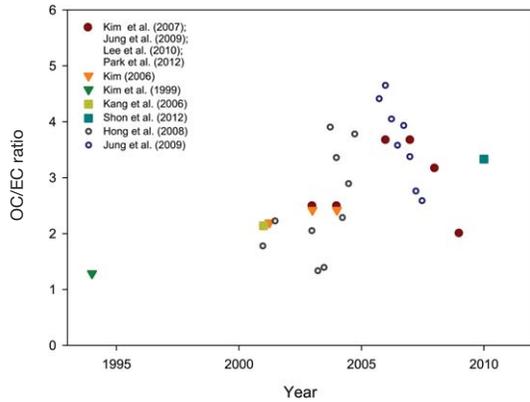


Fig. 10. Trend of the OC/EC ratio in PM_{2.5} in Seoul.

는 것을 보여주는 것이다.

OC와 EC의 특성을 고려하여 OC/EC의 비는 OC의 1차 성분과 2차 성분을 비교하는 척도로 사용된다. OC의 1차 성분과 2차 성분을 구분하는 OC/EC의 비에 대해서는 여러 의견이 있으나 대체로 2를 넘지 않는다(Lee and Kang, 2001). 그림 10은 OC/EC의 값이 1993년 이후 지속적으로 증가하고 있음을 보여주고 있으며 2000년대부터는 2보다 큰 것으로 보인다. 이러한 추이는 2000년대부터는 2차 오염의 영향이 클 가능성이 높다는 것을 보여준다. 이는 앞으로의 PM_{2.5} 저감 정책에서 2차 오염에 중점을 두고 정책을 수립하여야 할 것임을 의미한다.

4. 요약

본 연구에서는 문헌조사를 중심으로 1984년부터 2013년까지의 TSP, PM₁₀, PM_{2.5}와 PM_{2.5}의 이온성분 그리고 원소상탄소의 농도변화 추이에 대해 살펴보았다. TSP와 PM₁₀은 비슷한 추이를 보이고 있으며 1998년부터 2003년까지를 제외하고는 지속적으로 감소하고 있다. PM_{2.5}는 정부 자료와 학술대회나 학술지에서 파악한 자료의 질량농도는 다르지만 두 자료 모두 지속적으로 감소하고 있다. 2010년 이후에는 2015년부터 적용될 연평균 기준농도보다 낮은 값을 보이고 있다. 그러나 2013년에는 다시 증가했고 안정적으로 기준을 만족시키지 못하기 때문에 PM_{2.5}에 대한 보다 적절한 대책이 필요할 것으로 보인다.

PM_{2.5}의 이온성분의 경우 NH₄⁺와 NO₃⁻의 농도는 증가하고 SO₄²⁻농도는 감소하는 경향을 보이고 있다. SO₄²⁻농도의 감소는 중국에서의 장거리 이동 영향과 정책의 적용이 원인으로 보인다. 또한 이온성분들 간의 반응도 이온성분의 농도에 영향을 미친 것으로 보인다. NO₃⁻의 경우 SO₄²⁻와는 다르게 NO_x의 농도는 감소하고 있지만 저감 대책에 따른 NO₂의 뚜렷한 농도변화를 보이지 않고 NO₃⁻의 농도가 증가하고 있기 때문에 적절한 대책이 필요할 것으로 보인다.

PM_{2.5}의 원소상 탄소의 추이를 통해 1차 오염과 2차 오염의 영향을 볼 수 있다. OC는 2000년대 초반까지는 감소하였으나 2000년대 후반에는 뚜렷한 경향이 없으며, EC는 감소하는 추이를 보이고 있다. OC와 EC의 추이뿐만 아니라 두 성분의 비를 통해 1차 오염보다는 2차 오염에 의한 영향이 크다는 것을 파악할 수 있다.

본 연구에서는 문헌조사를 통해 1986년부터 2013년까지 장기간의 PM_{2.5}와 그 화학성분들의 연평균 농도 추이를 파악하였다. PM_{2.5}와 그 성분의 농도 변화 추이를 통해 대기오염원의 기여도에 대해 파악할 수 있다. 따라서 PM_{2.5}와 그 화학조성은 대기질 개선을 위한 대책 수립에 중요한 기초자료가 된다. 이 연구가 정확성을 갖기 위해서는 더 많은 연평균 농도 파악을 통해 구체적인 추이를 살펴볼 필요가 있다. 지속적인 측정과 분석이 필요하며 이를 통해 적절한 대책을 수립할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 중견연구지원사업(NRF-2014R1A2A2A05007038)과 사회문제해결형 기술개발사업(NRF-2014M3C8A5030894)의 지원으로 작성되었습니다.

References

- Choi, E.K. and Y.P. Kim (2010) Effects of aerosol hygroscopicity on fine particle mass concentration and light extinction coefficient at Seoul and Gosan in Korea. *Asian J. Atmos. Environ.*, 4(1), 55-61.
- Ghim, Y.S. and C.H. Kim (2013) Regional trends in short-term high concentrations of criteria pollutants from national air monitoring stations, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 29(5), 545-552.
- Han, Y.J., Y.S. Kim, and H.K. Kim (2008) Ionic constituents and source analysis of PM_{2.5} in three Korean cities, *Atmos. Environ.*, 42(19), 4735-4746.
- He, Y., I. Uno, Z. Wang, T. Ohara, N. Sugimoto, A. Shimizu, A. Richter, and J.P. Burrows (2007) Variations of the increasing trend of tropospheric NO₂ over central east China during the past decade, *Atmos. Environ.*, 41(23), 4865-4876.
- Hong, S.Y., J.J. Lee, J.Y. Lee, and Y.P. Kim (2008) Comparison of the fine particle concentrations in Seoul and other foreign mega-cities, *Part. Aerosol Res.*, 4(1), 1-7.
- Huh, J.B., Y.M. Lee, Y.S. Seo, H.S. Kim, S.H. Kim, and S.M. Yi (2004) Distribution of PM_{2.5} and Component of Atmosphere in Seoul, *proc. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 38, 224-225.
- Hwang, E.J., J.Y. Lee, and Y.P. Kim (2014) An internal thermal desorption-gas chromatography/Mass Spectrometry method for analysis of non-polar organic compounds in ambient aerosol samples, *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, 17(1), 54-61.
- Jung, J.H., S.R. Kim, B.R. Choi, K.S. Kim, J.B. Huh, S.M. Yi, and Y.J. Han (2009) A Study on the Characteristics of Carbonaceous Compounds in PM_{2.5} Measured in Chuncheon and Seoul, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 25(2), 141-153.
- Kang, C.M., B.W. Kang, and H.S. Lee (2006) Source identification and trends in concentrations of gaseous and fine particulate principal species in Seoul, South Korea, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 56(7), 911-921.
- Kang, C.M., H.S. Lee, B.W. Kang, S.K. Lee, and S.W. Young (2004) Chemical characteristics of acidic gas pollutants and PM_{2.5} species during hazy episodes in Seoul, South Korea, *Atmos. Environ.*, 38, 4749-4760.
- Kim, H.J., J.Y. Ahn, K.J. Moon, J.C. Kim, J.S. Kim, M.D. Lee, S.J. Lee, H.E. Jeon, J. Oh, J.S. Choi, S.M. Park, S.U. Lee, A.K.R. Loka, and E.S. Shin (2010) Study on the characteristic on physical and chemical properties of PM_{2.5}, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 16(2), 81-88.
- Kim, H.S., J.B. Huh, K.H. Philip, M.H. Thomas, and S.M. Yi (2007) Characteristics of the major chemical constituents of PM_{2.5} and smog event in Seoul, Korea in 2003 and 2004, *Atmos. Environ.*, 41(32), 6762-6770.
- Kim, N.K., Y.P. Kim, and C.H. Kang (2011) Long-term trend of aerosol composition and direct radiative forcing due to aerosols over Gosan: TSP, PM₁₀, and PM_{2.5} data between 1992 and 2008, *Atmos. Environ.*, 45(34), 6107-6115.
- Kim, N.K., Y.P. Kim, Y. Morino, J.-I. Kurokawa, and T. Ohara (2013) Verification of NO_x emission inventory over South Korea using sectoral activity data and satellite observation of NO₂ vertical column densities, *Atmos. Environ.*, 77, 496-508.
- Kim, Y.P. (2006) Air Pollution in Seoul Caused by Aerosols, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(5), 535-553.
- Kim, Y.P. (2009) Validation of the emission inventory of volatile organic compounds in Seoul, *Part. Aerosol Res.*, 5(3), 139-143.
- Kim, Y.P. (2010) Analysis of the trend of atmospheric PM₁₀ concentration over the Seoul Metropolitan Area between 1999 and 2008, *J. Environ. Impact Assess.*, 19(1), 59-74.
- Kim, Y.P. (2011) Challenges for the Management of Ambient PM_{2.5}, *proc. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 53, 45-47.
- Kim, Y.P. and M.J. Yeo (2013) The trend of the concentrations of the criteria pollutants over Seoul, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 29(4), 369-377.
- Kim, Y.P., S.G. Shim, K.C. Moon, N.J. Baik, S.J. Kim, C.G. Hu, and C.H. Kang (1995) Characteristics of parti-

- cles at Kosan, Cheju Island: Intensive study results during March 11 ~ 17 1994, *J. KAPRA*, 11(3), 263-272.
- Kim, Y.P., K.C. Moon, J.H. Lee, and N.J. Baik (1999) Concentrations of carbonaceous species in Particles at Seoul and Cheju in Korea, *Atmos. Environ.*, 33(17), 2751-2758.
- Kwon, S.H., Y.P. Kim, and J.Y. Lee (2013) Impact of dust storm on the organic composition in the ambient aerosol, *Aerosol Air Qual. Res.*, 13(1), 97-106.
- Lee, B.K., Y.H. Kim, J.Y. Ha, and D.S. Lee (2005) Development of automated and continuous analysis system for PM_{2.5} and chemical characterization of the PM_{2.5} in the atmosphere in Seoul, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 21(4), 439-458.
- 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.
- Lee, J.H., N.J. Baik, Y.P. Kim, and K.C. Moon (1995) Visibility study in Seoul on Aug., 1993, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 11(3), 291-298.
- Lee, J.Y. and Y.P. Kim (2007) Source apportionment of the particulate PAHs at Seoul, Korea: impact of long range transport to a megacity, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3587-3596.
- Lee, J.Y., D.A. Lane, J.B. Huh, S.M. Yi, and Y.P. Kim (2009) Analysis of organic compounds in ambient PM_{2.5} over Seoul using Thermal Desorption-comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography-Time Of Flight Mass Spectrometry (TD-GC × GC-TOFMS), *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 25(5), 420-431.
- Lee, J.Y., D.A. Lane, and Y.P. Kim (2015) Formation of PAH-quinones during the gas phase reactions of PAHs with the OH radical in the atmosphere, *Environmental Chemistry*, in press.
- Lee, S., Y.S. Ghim, Y.P. Kim, and J.Y. Kim (2006) Estimation of the seasonal variation of particulate nitrate and sensitivity to the emission changes in the greater Seoul area, *Atmos. Environ.*, 40(20), 3724-3736.
- Lee, S.B., G.N. Bae, H.C. Jin, Y.S. Ghim, K.C. Moon, and S.G. Shim (2004) Shipboard measurements of air pollutants across the Yellow sea, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 20(1), 33-46.
- Lee, S.Y., J.B. Huh, and S.M. Yi (2010) Characteristic of carbonaceous compounds in PM_{2.5} measured in Seoul, *proc. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 51, 253.
- Lim, D.Y., T.J. Lee, and D.S. Kim (2012) Quantity estimation of precipitation scavenging and wind dispersion contributions for PM₁₀ and NO₂ using long-term air and weather monitoring database during 2000 ~ 2009 in Korea, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 28(3), 325-347.
- MOE (Ministry of Environment) (2013) Basic Plan on the 2nd stage Metropolitan Area Air Quality Management. (in Korean)
- MOE (Ministry of Environment) (2001 ~ 2013) Environmental statistics yearbook. (in Korean)
- NAEK (National Academy of Engineering Korea) (2014) PM_{2.5} in East Asia, A policy report.
- NIER (National Institute of Environmental Research) (2013) Annual Report of Ambient Air Quality in Korea, 2012.
- Pandis, S.N. and J.H. Seinfeld (2006) Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, 2nd Ed., Wiley.
- Park, S.M., K.J. Moon, S.J. Park, H.J. Kim, J.Y. Ahn, and J.S. Kim (2012) Chemical Characteristics of Ambient Aerosol during Asian Dusts and High PM Episodes at Seoul Intensive Monitoring Site in 2009, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 28(3), 282-293.
- Richter, A., J.P. Burrows, H. Nüß, C. Granier, and U. Niemeier (2005) Increase in tropospheric nitrogen dioxide over China observed from space, *Nature*, 437(1), 129-132.
- SEPA (State Environmental Protection Administration) (2013) Report on the State of the Environment in China 2011, (http://english.mep.gov.cn/standards_reports/soe/soe2011/201307/t20130712_255427.htm), accessed on 2014. 12. 5.
- Shin, H.J., J.C. Kim, S.J. Lee, and Y.P. Kim (2013a) Evaluation of the optimum volatile organic compounds control strategy considering the formation of ozone and secondary organic aerosol in Seoul, Korea, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20(3), 1468-1481.
- Shin, H.J., S.A. Roh, J.C. Kim, and Y.P. Kim (2013b) Temporal variation of volatile organic compounds and their major emission sources in Seoul, Korea, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20(12), 8717-8728.
- Shon, Z.H., K.H. Kim, S.K. Song, K. Jung, N.J. Kim, and J.B. Lee (2012) Relationship between water-soluble ions in PM_{2.5} and their precursor gases in Seoul megacity, *Atmos. Environ.*, 59, 540-550.
- SI (The Seoul Institute) (2011) Analysis of the reason for the slow reduction of nitrogen dioxide (NO₂) concentration and countermeasures in Seoul, Seoul.

- SI (The Seoul Institute) (2012) Identification and apportionment of VOC emission sources in Seoul, Seoul.
- Sohn, D.H. and M.Y. Heo (1986) Concentration and Size Distribution of Atmospheric Particulate Matters, Chloride, Nitrate, and Sulfate Salt in Urban Air, J. Korean Soc. Atmos. Environ., 2(3), 27-33.
- US EPA (U.S Environmental Protection Agency) (2011) National Ambient Air Quality Standards (<http://www.epa.gov/air/criteria.html>) accessed on 2014. 6. 24.
- Wang, J., Z. Hu, Y. Chen, Z. Chen, and S. Xu (2013) Contamination characteristics and possible sources of PM₁₀ and PM_{2.5} in different functional areas of Shanghai, China, Atmos. Environ., 68, 221-229.
- WHO (World Health Organization) (2013) Health effects of particulate matter, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.