

한반도 서부유입권역에서 대기 중 에어로졸 성분의
물리·화학적 특성 연구
III. 화학적 거동 및 장거리 이동

Physico-chemical Characteristics of Submicron Aerosol
at West Inflow Regions in the Korean Peninsula
III. Physical-Chemical Behavior and Long-range Transport of PM₁

박태현 · 안준영¹⁾ · 최진수¹⁾ · 임용재²⁾ · 박진수¹⁾ · 김정호³⁾ · 오 준¹⁾
이용환 · 홍유덕¹⁾ · 홍지형¹⁾ · 최용주 · 이태형*

한국외국어대학교 환경학과, ¹⁾국립환경과학원 대기환경연구과
²⁾국립환경과학원 대기질통합예보센터, ³⁾에이피엠 엔지니어링㈜
(2017년 2월 1일 접수, 2017년 3월 8일 수정, 2017년 3월 9일 채택)

Taehyun Park, Junyoung Ahn¹⁾, Jinsoo Choi¹⁾, Yongjae Lim²⁾, Jinsoo Park¹⁾,
Jeongho Kim³⁾, Jun Oh¹⁾, Yonghwan Lee, Youdeog Hong¹⁾, Jihyung Hong¹⁾,
Yongjoo Choi and Taehyoung Lee*

Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies

¹⁾*Air Quality Research Division, National Institute of Environmental Research*

²⁾*Air Quality Forecasting Division, National Institute of Environmental Research*

³⁾*APM Engineering Co., Ltd.*

(Received 1 February 2017, revised 8 March 2017, accepted 9 March 2017)

Abstract

Physico-chemical measurement of non-refractory submicron particles (NR-PM₁) was conducted in Baengnyeong Island, Korea using Aerodyne High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS) from 2012 to 2014. Organics and ammoniated sulfate were dominant species in NR-PM₁. The organics was found to have similar fractions (approximate 40%) of NR-PM₁ during the summer and winter, while the sulfate fractions of NR-PM₁ were calculated to be approximately 47% and 31% for the summer and winter, respectively, suggesting the possibility that particles provide non-acidic surfaces for condensation of nitric acid in the winter. The nitrate fractions of approximate 4% and 20% of NR-PM₁ were observed in August (summer) and November (winter), respectively, resulting that the relatively low concentration of sulfate in NR-PM₁ provided a non-acidic surface for nitric acid condensation and formation of particulate ammoniated nitrate is favored thermodynamically in winter. The new particle formation (NPF) event and particle growth rate were analyzed for each month in 2014 using

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)31-330-4039, E-mail : thlee@hufs.ac.kr

Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS). The Percent of NPF events was the highest in winter, but NPF event was not observed during summer due to relatively high temperature and frequent rainfall. The average particle growth rate was 3.5 nm/h and the highest particle growth rate was 5.5 nm/h in May. We observed the long-range transport of the anthropogenic sulfate from the East Asia during the intensive monitoring period of November between Qingdao and Baengnyeong Island in 2013. The relatively high concentrations of m/z 60 measured in HR-ToF-AMS was observed in May and June at Baengnyeong Island, suggesting the possibility of the influence of biomass burning from the East Asia to the Korean Peninsula.

Key words : HR-ToF-AMS, NR-PM₁, Biomass burning, Aerosol

1. 서 론

중국을 비롯한 아시아 여러 국가의 경제성장은 무분별한 개발을 야기하며 그로 인해 각종 환경오염이 발생된다. 그중 대기오염은 주변으로 확산되기 쉽고 장거리 이동을 통해 국제 간의 문제를 야기하여 그 심각성이 점점 강해지고 있다(Richter *et al.*, 2005; Park and Lee, 2002; Streets *et al.*, 2001). 주변 국가들의 산업화로 인한 경제성장은 아황산가스(SO₂) 및 질소산화물(NO_x)뿐만 아니라 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)의 배출량 증가를 보이고 있으며, 이 전구물질들은 2차 입자상 물질을 형성하게 되어 주변뿐만 아니라 장거리 이동으로 인한 주변 국가에도 많은 피해를 줄 수 있다(Chen *et al.*, 2016; Oh *et al.*, 2015; Wilkening *et al.*, 2000). 또한, 이러한 미세입자는 폐 속 깊숙이 침투하여 호흡기 질환을 야기하는 등 건강에 대한 위해성이 크기 때문에 미국과 유럽 등 세계 각지에서 미세먼지(Particulate Matter; PM₁₀)와 초미세먼지(PM_{2.5})의 대기질 기준을 마련하고 있다(Mugica *et al.*, 2009; Oravisjärvi *et al.*, 2003). 미국의 경우 24시간 기준 35 µg/m³와 연평균 15 µg/m³을 기준으로 설정하고 있다(Khan *et al.*, 2010). 세계보건기구(World Health Organization; WHO)에서도 PM₁₀과 PM_{2.5}의 24시간 평균 권장기준(50 µg/m³, 25 µg/m³)과 연평균 권장기준(20 µg/m³, 10 µg/m³)을 정하여 미세입자의 관리를 요구하고 있다. 복합적인 대기오염물질을 효과적으로 관리하기 위해서는 국내의 대기오염 배출원 및 배출량뿐만 아니라 국외에서 국내로 유입되는 대기오염 물질을 함께 파악하는 것이 중요하다. 또한, 국내로 유입되는 에어로졸의 유입경로를 정확히 파악하는 것은 학술적 및 국가 정책에 있어 매우 중요하다. 국내에서

배경지역으로 평가할 수 있는 태안지역에서는 겨울과 봄철에 북서풍으로 인한 중국의 월경현상에 따라 입자상 물질도 다량 유입되는 것으로 밝히고 있다(He *et al.*, 2003). 특히 중국으로부터 유입된 SO₂는 서울시 대기 SO₂ 중 8~12%를 차지하며, 2차 오염물질의 주성분인 PAHs 또한 목재를 난방연료로 사용하는 겨울철에 높게 측정되고 있다(Lee *et al.*, 2011).

본 연구는 High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer (이하 HR-ToF-AMS)와 Scanning Mobility Particle Sizer (이하 SMPS)를 이용하여 2012~2014년의 배경지역인 백령도 대기 중 미세입자의 물리·화학적 특성에 관한 연구를 진행하였으며, 중국 칭다오(2013년 11월)의 HR-ToF-AMS를 이용한 PM₁ 관측자료를 활용하여 중국으로부터 장거리 이동에 의해 국내로 유입되는 PM₁의 화학적조성에 대한 분석을 실시하였다.

2. 연구내용 및 방법

2.1 측정 장소 및 측정 기간

국내 배경지역인 백령도 대기 중 미세입자의 물리·화학적 특성을 파악하기 위해 국립환경과학원에 운영 및 관리되고 있는 백령도 대기오염집중측정소(37.96°N, 124.63°E, 그림 1)의 HR-ToF-AMS와 SMPS를 이용하여 2012년 02/12~11/26, 2013년 01/23~12/06, 2014년 06/16~12/15까지 3년간 측정하였다.

측정소가 위치한 백령도는 우리나라의 대표적 배경 지역으로써 인천항에서 북서쪽으로 약 178 km 떨어진 곳에 위치한 서해 최북단의 섬으로 백령도는 섬 내에서 자체적으로 발생하는 전구물질 및 입자상 물질들과

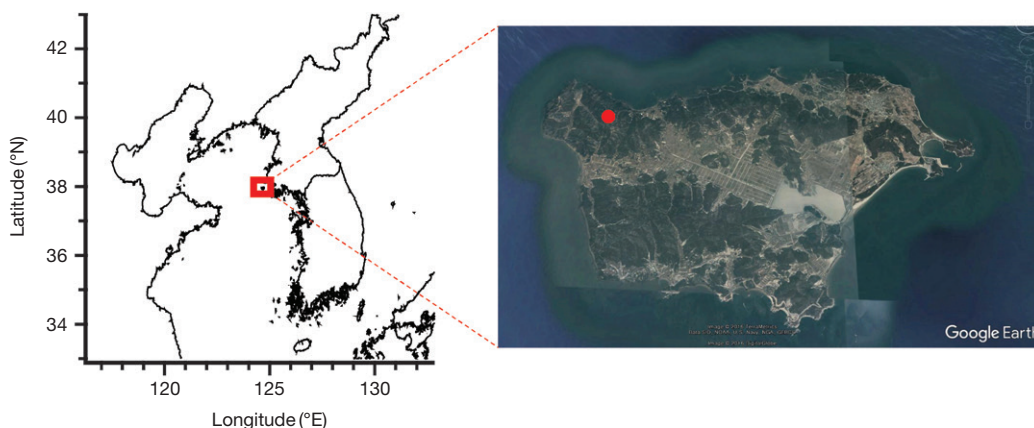


Fig. 1. The sampling location of Baengnyeong Island, Korea.

국내에서 발생하는 대기오염물질 관측할 수 있다. 또한 중국 산둥반도에서 동쪽으로 약 180 km에 위치하고 있어 중국으로부터 유입되는 장거리 이동 대기오염을 관측할 수 있어 다양한 경로의 대기오염을 측정할 수 있는 가장 적절한 장소이다.

2.2 측정 방법

2.2.1 High Resolution Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS)

미세입자의 화학적 성분 분석을 위해 HR-ToF-AMS가 이용되었다(DeCarlo *et al.*, 2006). 측정 기간 동안 NR-PM₁에 해당되는 대기 중 에어로졸을 5분 간격으로 측정하였다. HR-ToF-AMS에 대한 자세한 설명은 많은 논문에서 찾을 수 있다(Lee *et al.*, 2015; Canagaratna *et al.*, 2007; DeCarlo *et al.*, 2006; Drewnick *et al.*, 2006; Jimenez *et al.*, 2003; Jayne *et al.*, 2000). 측정원리를 간략히 설명하면, $d_{50} < 2.5 \mu\text{m}$ 이하의 Cyclone (URG Corporation, USA)을 HR-ToF-AMS inlet 전단에 설치하여 $2.5 \mu\text{m}$ 이상의 조대입자를 제거하고 Nafion dryer (Perma Pure LLC, USA)를 통과하며 입자의 수분 함량을 40% 미만으로 건조시킨 후 $100 \mu\text{m}$ 크기의 Pin hole을 통과하며 0.1 L/min 으로 HR-ToF-AMS로 유입되게 한다(Choi *et al.*, 2016a, b). 공기와 함께 들어온 에어로졸은 공기 역학적 렌즈(Aerodyne research Inc., USA)를 통과하며 좁은 빔의 형태로 집중되고 이때 $1 \mu\text{m}$ 이상의 입자들은 제거되며, $1 \mu\text{m}$ 이하 크기의 입자

들은 챔버를 지나 600°C 로 가열된 Vaporizer에 도달한다. Vaporizer 표면에 접촉 또는 충돌한 에어로졸 중 내화성이 낮은 에어로졸(Non-Refractory PM₁; NR-PM₁)은 기화된다. 기화된 물질은 필라멘트에서 70 eV 로 방사된 전자와 충돌하며 이온화되고 질량분석기로 이동한다. 이온화된 입자는 비행시간 질량분석기(Time of Flight Mass Spectrometer)에서 V 또는 W모양을 가지고 이동하게 되며 MCP(Multi-Channel Plate, Photonis, U.S.A)를 통해 검출된 후 디지털 신호로 변환된다(DeCarlo *et al.*, 2006; Drewnick *et al.*, 2005). 본 연구에서는 비행시간 질량분석기의 V-mode만을 사용하였다.

2.2.2 장비 교정 및 보정

HR-ToF-AMS를 이용한 미세입자 측정 시 정확한 농도산출을 위해 장비교정 및 보정을 진행하였다. HR-ToF-AMS의 입자의 이온화효율(Ionization Efficiency; IE)은 화학적 성분에 비례하여 다르기 때문에 IE 측정이 필요하다. HR-ToF-AMS의 IE를 측정하기 위하여 입자생성기(Aerosol Generator 3076, TSI Inc., USA)와 Scanning Mobility particle Sizer(SMPS, TSI Inc., USA)를 통하여 300 nm 크기의 Ammonium Nitrate 입자를 생성하여 HR-ToF-AMS로 유입시켜서 입자의 이온화효율을 측정하였다. 화학 성분별 이온화효율(Relative IE; RIE)은 선행연구에서 제시된 기본값(organics = 1.4, sulfate = 1.2, nitrate = 1.1, ammonium = 4)을 사용하였다(Alfarra *et al.*, 2004). Vaporizer 표면에서 발생

되는 입자의 바운싱 때문에 입자의 포집 효율이 일정하지 않다(Matthew *et al.*, 2008; Huffman *et al.*, 2005). 입자의 포집 효율은 입자의 성분에 따라서 다르기 때문에 Composition-Dependent Collection Efficiency (CDCE) 보정방법을 이용하여 보정하였다(Middlebrook *et al.*, 2012).

2.2.3 화학 성분 분석

HR-ToF-AMS 데이터의 처리를 통하여 NR-PM₁의 화학적 특성을 파악하였다. 이를 위하여 Igor (WaveMetrics Inc., USA) 기반의 HR-ToF-AMS 데이터 처리 소프트웨어인 SeQUential Igor data RetRiEval (Squirrel)과 Peak Integration by Key Analysis (PIKA)를 사용하였다. Squirrel을 통하여 기초적인 Unit Mass Resolution (UMR) 데이터를 취득하였다. HR-ToF-AMS 챔버 내에서 이온 비행시간이 온도와 압력에 따라 달라지기 때문에 이를 교정하기 위해 'm/z Calibration' 과정을 진행하였으며, 정확한 농도 산출을 위해 Baseline 점검을 통하여 데이터의 정확한 계산범위를 선정하였다. 워치럼 일련의 과정을 통하여 산출된 UMR 데이터를 바탕으로 PIKA를 이용하여 고해상도(High Resolution; HR) 데이터를 취득하였다. PIKA를 통한 HR데이터 산출은 정확한 데이터 분류 및 계산을 위한 최적의 Peak의 형태와 넓이를 산정하고, 이렇게 만들어진 Peak를 사용하여 PIKA Ion Fitting 작업을 통해 NR-PM₁의 화학 성분 분석 및 화학적 특성 자료를 산출하였다.

2.2.4 Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

백령도 대기 중 미세입자의 물리적 특성 파악을 위하여 Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, TSI Inc., USA)를 이용하여 대기 중 10.4~469.8 nm 사이에 있는 입자들을 54채널로 분류하여 5분 간격으로 입경분포를 측정하였다. SMPS는 에어로졸의 입경분포를 측정하는 장비로서, 입자가 가지고 있는 전기적 특성을 이용하여 입자를 분류 및 계수하는 측정기기이다. SMPS의 장비구성은 입자중화기(Aerosol Neutralizer), 전기적 입자분류기(Differential Mobility Analyzer; DMA), 응축핵 계수기(Condensation Particle Counter; CPC)로 구성되어 있으며, 본 연구에 사용된 SMPS의 입자 중화기는 방사선 동위원소인 Kr-85를 사용하였다. 측정원리는 최초 1.0 L/min으로 유입된 다분산(Polydisperse) 에어로졸이 사이클론(Cyclone)을 통하여 0.8 μm보다

큰 크기의 입자가 제거된 후 입자중화기를 거치게 된다. 유입된 입자는 입자중화기 내에서 하전이 중화되며, 이는 β선에 의하여 이온과 입자가 섞이게 되고 입자의 하전량을 입경에 따라 (+)전하, (-)전하, 중성으로 대전되는 볼츠만 평형 대전량 분포(Boltzmann Equilibrium Charge Distribution) 수준으로 낮추게 된다. 하전이 중화된 입자는 DMA 내부의 전극봉에 전압차이에 의하여 전기적 이동도에 따라 이동하며 측정하고자 하는 크기에 해당되는 입자만 걸러지게 되며 이를 단분산(monodisperse) 입자라고 한다. DMA에서 분리된 nm 크기의 단분산입자는 그 크기가 매우 작아서 일반적인 방법으로 측정이 힘들기 때문에 단분산입자를 CPC 내부에서 부탄올(C₄H₉OH)을 이용하여 측정하기 용이한 크기로 응축 성장시키고, 응축 성장된 입자에 레이저를 조사하여 광학 검출기로 측정한다. 본 연구에서는 SMPS 전단에 확산건조기(실리카겔 Diffusion Dryer)를 설치하여 측정하고자 하는 입자 내 수분에 의한 영향을 최소화하였다.

2.2.5 장거리 이동에 의한 사례 분석

중국 대기오염물질의 장거리 이동으로 국내로의 유입 여부를 확인하기 위하여 백령도측정소에서 측정하는 SO₂ (100A, TELEDYNE API, USA)와 sulfate (HR-ToF-AMS)의 농도변화를 확인하였다. 또한, 미국해양대기국(National Oceanic and Atmospheric Administration; NOAA)에서 제공하는 Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT)모델을 이용하여 바람 역궤적 분석을 실시하여 장거리 이동 사례를 검증하였다. 바이오매스 연소 사례는 미항공우주국(National Aeronautics and Space Administration; NASA) Earth Observing System Data and Information System (EOSDIS)의 위성자료를 이용하여 확인하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 백령도 대기 중 화학 성분별 농도 변화

2012, 2013, 2014년의 NR-PM₁의 시간에 따른 화학 성분별 질량 농도와 연평균 화학조성비를 그림 2와 3에 나타냈다. 2012, 2013, 2014년 각각의 분석일수는 245일, 240일, 139일로 분석 기간이 상이하하다. Choi *et*

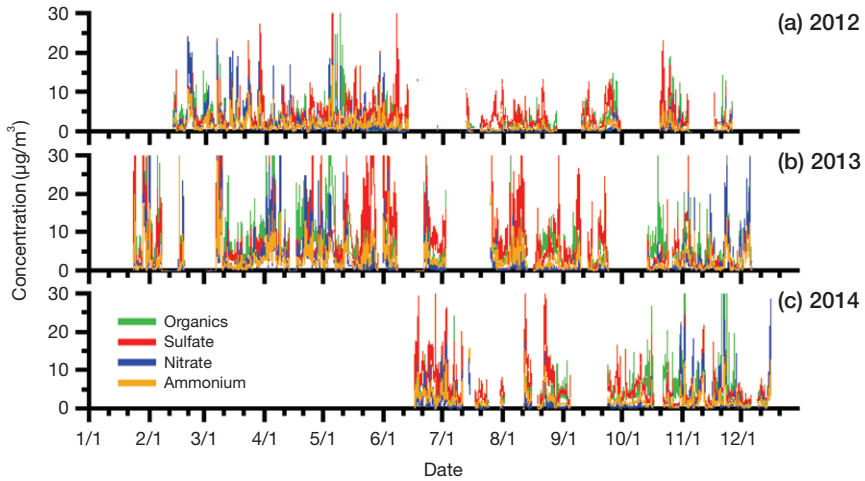


Fig. 2. The timelines of concentrations of organics, sulfate, nitrate and ammonium from 2012 to 2014 in Baengnyeong Island.

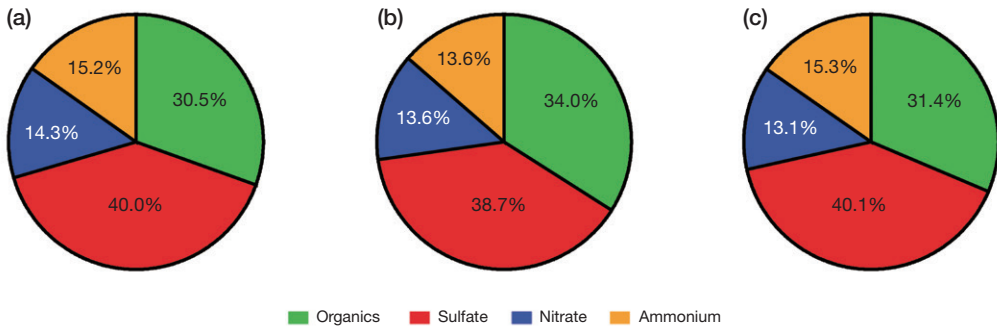


Fig. 3. The fractions of organics, sulfate, nitrate and ammonium of NR-PM₁, (a) 2012, (b) 2013, and (c) 2014.

al. (2016a)은 2012~2013년 백령도 NR-PM₁의 계절별 농도변화를 관찰하여 첫 번째 “I. PM 농도 및 화학 성분 특성” 논문에서 상세히 분석하였으며, 본 논문에서는 추가적으로 2013년 집중 측정 기간(2013.08.10~2013.09.03, 2013.11.01~2013.11.30)과 2014년 NR-PM₁의 화학 성분별 농도 변화를 분석하였다. 2012, 2013, 2014년 각각의 측정 기간별 NR-PM₁의 평균 농도는 각각 10.5, 19.1, 13.7 µg/m³로 관측되었다(그림 2). 2012, 2013, 2014년 측정 기간별 주요 화학 성분은 유기성 미세입자(organics)와 무기성 미세입자를 대표하는 황산염(ammoniated sulfate)으로 NR-PM₁ 화학 성분 중 organics은 각각 30.5, 34.0, 31.4%, sulfate의 경우도 40.0, 38.7, 40.1%로 큰 변화가 없는 것으로 관측

되었다(Choi et al., 2016a)(그림 3).

2013년 2월부터 11월 관측 자료 중 8월과 11월은 집중 측정 기간으로 자세한 자료 분석이 시도되었다(표 1). 2013년 8월 중 organics, sulfate, ammonium, nitrate의 평균 농도는 각각 4.9 µg/m³, 6.5 µg/m³, 1.8 µg/m³ 그리고 0.5 µg/m³로 측정되었으며, 최대 농도는 18.5 µg/m³, 37.7 µg/m³, 11.0 µg/m³ 그리고 5.6 µg/m³로 측정되었다. 8월 중에는 sulfate가 47%로 가장 높은 비율을 보였으며, organics가 36%, ammonium이 13% 그리고 nitrate가 4%의 비율을 보인 반면에, 11월 중에는 sulfate의 농도가 16% 감소하면서 nitrate가 15% 늘어난 상태로 측정되었다. 11월 집중 측정 기간 중 nitrate 농도가 sulfate 농도 수준으로 관측되는 것은 높은 온도

Table 1. The concentrations of NR-PM₁ (Organics, Sulfate, Nitrate and Ammonium) during the intensive periods of August and November, 2013. (unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Period		NR-PM ₁	Organics	Sulfate	Nitrate	Ammonium
2013.08.10~2013.09.03	Mean	13.7(9.3)	4.9(3.0)	6.5(5.3)	0.5(0.5)	1.8(1.6)
	Max	62.6	18.5	37.7	5.6	11.0
	Percent	100%	36%	47%	4%	13%
2013.11.01~2013.11.30	Mean	13.2(14.0)	4.7(4.3)	4.1(4.6)	2.5(3.8)	1.8(2.15)
	Max	95.5	30.3	34.6	27.5	13.9
	Percent	100%	36%	31%	19%	14%

(\pm Standard deviation)

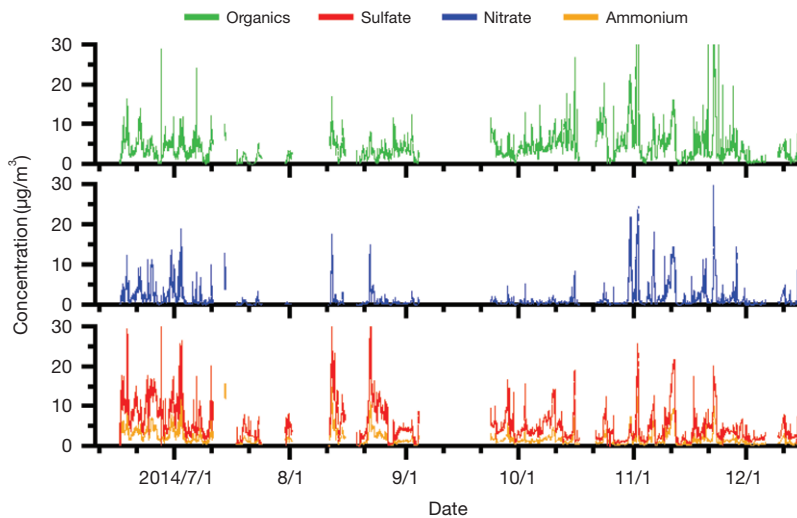


Fig. 4. The timelines of concentrations of organics, sulfate, nitrate and ammonium during 2014 in Baengnyeong Island.

에서 화학적으로 불안정한 nitrate가 비교적 대기 중 온도가 낮게 유지되는 11월 중에 안정적으로 유지할 수 있었기 때문이다(Khoder, 2002). 반면, 여름 기간인 8월 사이에 nitrate의 농도가 최저치를 보이고 있어 대기 중 높은 온도에서 불안정한 nitrate를 설명한다. 또한 상대적으로 대기 중 sulfate의 농도가 낮아지면서 에어로졸 내에 산성도가 낮아지고 nitrate가 형성될 수 있는 용이한 환경을 조성하였기 때문이다. Organics의 경우 계절적 농도비의 큰 변화가 없다.

그림 4는 2014년 6월~12월 사이의 백령도 대기 중 NR-PM₁의 화학적 성분 농도 변화를 나타내고 있다. 2014년 측정 기간 중 organics, sulfate, nitrate, ammonium의 평균 농도는 각각 4.3, 5.5, 1.8, 2.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 관측되어 2012~2013년의 측정한 백령도의 NR-PM₁의

농도와 비슷한 수준을 보였다(표 2). 표 2에 인근 국가에서 측정된 NR-PM₁의 성분별 농도를 정리하였다. 일본의 배경지역인 Suzu는 백령도보다 약 2.5배 낮게 관측되었으며, 중국의 도심지역인 베이징과 광저우에서 진행된 연구에서는 백령도보다 최소 3배 이상 높은 농도로 관측되었다. 백령도의 2014년 측정 기간 중 NR-PM₁의 화학적 조성비는 각각 31.4, 40.1, 13.1, 15.3%로 Choi *et al.* (2016a)의 2012~2013년과 비슷한 조성비로 관측되었다(그림 3c).

3.2 입자상 질산염(Nitrate, NO₃⁻)의 거동

2012년/2013년/2014년을 전체적으로 분석해 볼 때 nitrate의 8월과 11월의 농도 변화가 관측되었다(표 3). 2012~2014년 8월의 nitrate의 농도가 다른 달에 비하

Table 2. Comparison of mean mass concentrations of NR-PM₁ for field studies in East Asia. (unit: µg/m³)

Reference	Period	Site	NR-PM ₁ mean mass concentration			
			Organics	Sulfate	Nitrate	Ammonium
Rose <i>et al.</i> (2011)	2006.07.	Urban downwind (Guangzhou, China)	16.1	12.8	1.8	6.1
Sun <i>et al.</i> (2013)	2011.11.~2012.01.	Urban (Beijing, China)	34.4	9.3	10.9	8.6
Li <i>et al.</i> (2015)	2011.05. (spring)	Urban (Hong Kong)	4.0	7.4	0.6	2.3
	2011.09. (summer)		4.1	8.7	0.4	2.4
	2011.11. (fall)		6.0	7.1	0.7	2.1
	2012.02. (winter)		5.1	6.2	1.6	2.4
Iwamoto <i>et al.</i> (2016)	2012.10.	Rural/Remote (Suzu, Japan)	2.7	1.9	0.2	0.6
Zhang <i>et al.</i> (2014)	2013.01.	Urban (Beijing, China)	89.3	39.3	25.0	17.9
Choi <i>et al.</i> (2016a)	2012.01.~2013.12.	Remote (Baengnyeong, Korea)	4.1	5.3	1.7	1.8
This Study	2014.06.~2014.12	Remote (Baengnyeong, Korea)	4.3	5.5	1.8	1.2

여 낮은 것으로 관측되었지만, 2012~2014년 11월의 nitrate의 농도는 8월에 비해 증가하는 하는 것으로 관찰되었다. 이는 대기 중 온도에 민감한 nitrate를 설명한다. 8월은 11월에 비해 상대적으로 온도가 높기 때문에 온도에 민감한 nitrate가 분해되어 NR-PM₁ 중 적은 부분을 차지하여 상대적으로 높은 sulfate의 농도가 관측되었다. 반면에 11월에는 비교적 온도가 떨어지면서 nitrate 농도가 상대적으로 증가하였다. 이러한 과정에서 sulfate 또는 nitrate가 ammonium과 결합한 형태를 취하는데, 8월에 대부분이 ammonium sulfate를 형성하고, 11월에는 ammonium nitrate를 형성하고 있음을 나타낸다. 이러한 과정에서 1 mole의 sulfate가 2 mole nitrate로 교체되면서 결국 미세먼지의 총 질량은 8월과 11월 모두 거의 비슷함을 보인다. 이는 미세먼지 중 sulfate처럼 특정물질의 저감은 ammonium과 결합된 sulfate를 줄이더라도 ammonium이 nitrate와 재결합할 수 있어서 결국 총 질량은 증가하거나 전혀 변화가 없음을 의미하기 때문에 대기 중 미세먼지의 농도 감소를 위해서는 복합적인 저감방법을 통해 미세먼지 생성에 기여하는 다양한 전구물질들을 제거해야 함을 시사한다. 2012~2014년의 같은 시기인 11월을 비교해 보면 매년 nitrate의 농도가 증가하는 것을 볼 수 있다(표 3). Lee *et al.* (2015)의 논문에서는 편서풍의 영향으로

Table 3. The concentration of Nitrate in August and November from 2012 to 2014. (unit: µg/m³)

Month	2012	2013	2014
August	0.26(0.33)	0.80(1.48)	1.18(2.29)
November	0.82(1.04)	2.49(3.85)	2.91(4.12)

(± Standard deviation)

중국에서 발생된 대기오염물질이 백령도로 유입될 수 있는 것으로 나타났으며, 따라서 매년 겨울철 nitrate의 농도 증가는 지형학적으로 중국의 풍하지역에 위치한 백령도로 잦은 편서풍으로 인하여 상대적으로 온도가 낮은 겨울철에 열적으로 안정된 nitrate가 편서풍을 타고 장거리 이동하여 유입되었을 가능성을 제시하고 있다.

3.3 입자상 황산염(Sulfate, SO₄²⁻) 및 가스상 이산화황(Sulfur dioxide, SO₂)의 거동

그림 5는 2012년 6월과 9월 두 번의 집중 측정 기간 중 측정된 sulfate 농도 변화와 SO₂의 농도 변화량을 함께 나타냈다. 1차 집중 측정 기간(6/15~27) 중 잦은 비와 안개에도 불구하고 6월 17일 고농도의 sulfate 농도가 관측된 시기에 SO₂ 농도가 함께 증가한 후 감소하였다(그림 5a). 이러한 현상은 6월 21일과 25일에도

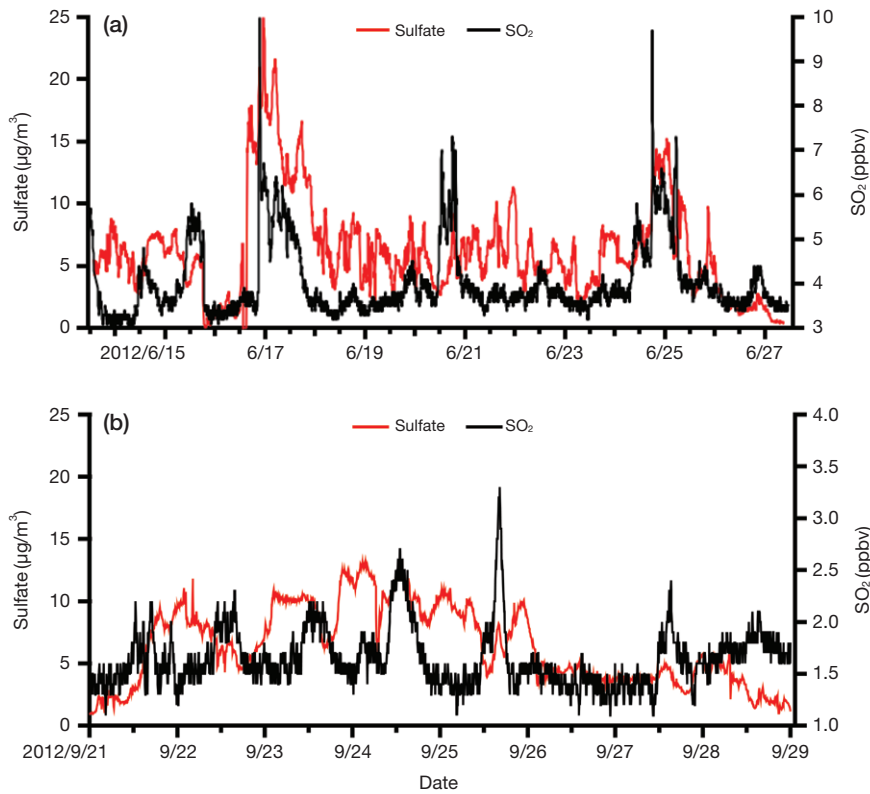


Fig. 5. The timelines of concentrations of sulfate and SO₂ (gas) during the period of the intensive measurement, (a) 1st Intensive period and (b) 2nd Intensive period in 2012.

관측되었다. 반면, 9월의 2차 집중 측정 기간 중 관측된 sulfate와 SO₂ 사이에 농도 변화 경향은 6월 1차 집중 측정 기간과 다르게 관측되었다(그림 5b). 2차 집중 측정 기간(9/21~29) 중 나타난 sulfate와 SO₂ 사이 농도 변화의 어긋남은 SO₂가 백령도 지역에서 기원하여 가스상 전구 물질인 SO₂가 sulfate를 생성하게 되므로 SO₂가 sulfate로 전환될 때 SO₂는 감소하게 되고 상대적으로 sulfate는 SO₂가 최저치를 나타낼 때 증가하는 현상으로 해석된다. 반면에 6월 1차 집중 관측 기간에 sulfate와 SO₂가 같은 시기에 고농도로 관측된 점은 SO₂의 기원이 백령도 자체적 발생보다는 sulfate와 함께 장거리 이동에 의한 백령도로의 유입 가능성을 보여주고 있다.

3.4 백령도 대기 중 입자상물질의 물리적 특성
2014년 1월~12월 기간 동안 백령도 대기 중 10.4~

469.8 nm 크기의 입자상물질에 대한 입경별 크기분포를 측정하였다. 입경별 크기분포는 백령도 내 대기 중 입자상물질의 생성의 빈도수를 볼 수 있는 자료로 활용되었다. 그림 6은 2014년도 월별 입자상물질의 생성 빈도를 %로 계산하여 나타낸 것으로, 100%일 경우 한 달 동안 매일 입자상물질 형성이 관측된 것을 의미한다. 입자상물질의 형성이 상대적으로 활발한 시기는 1~5월 사이와 11~12월 사이로 관측되었다. 11월과 12월의 경우 한 달 동안 각각 50%~70%의 입자상물질 형성이 이루어졌으며, 1~5월 사이에는 10~40%로 입자상물질 형성이 관측되었다. 6~8월 사이는 미세입자 형성이 관측되지 않았다. 6~8월 동안 미세입자의 형성이 보이지 않는 원인 중 하나는 기상조건이다. 2014년 기상연보(기상청) 자료에 의하면 2014년 백령도의 총 강수량(392 mm) 중 6~8월 사이에 약 42%에 해당하는 165 mm가 집중되어 강우된 것으로 관측되었

다. 6~8월 중 잦고 많은 양의 강우로 인하여 입자상물질을 생성하는 전구물질들이 대기 중에서 제거되어 입자상물질의 생성을 억제하기 때문이다. 또 다른 원인으로서는 여름철 대기 중의 온도가 높기 때문에 미세입자가 불안정하여 가스상으로 전환되었기 때문이다. 이는 Guo *et al.* (2012)의 논문에서 온도, 습도, 그리고 낮 시간의 NO₂의 농도가 높을 경우 새로운 입자상물질 생성이 낮다는 결과와 같다. 그림 7은 월별 입자상물질의 성장속도를 계산하여 나타냈으며 계산식은 식 1과 같다(Jeong *et al.*, 2010).

$$\text{Growth rate (GR)} = \frac{\Delta \text{Geometric mean diameter (GMD)}}{\Delta \text{Time (t)}} \quad (1)$$

2014년 백령도 입자상물질 평균성장속도는 3.5 nm/h로 계산되었으며, 5월의 경우 5.5 nm/h로 성장속도가 가장 빠른 것으로 나타났다. 5월을 제외한 다른 달들은 대부분 비슷한 성장 속도로 계산되었다. 백령도 미세

입자 성장속도는 다른 문헌과 비교해 볼 때 배경지역의 4.3 nm/h와 비슷한 결과로 나타났다. Jeong *et al.* (2010)이 조사한 바에 의하면 도심지에서 3.6 nm/h에서 9.0 nm/h 사이로 관측되었으며, 시골지역에서 2 nm/h에서 6 nm/h로 관측되었다. 2014년 5월 백령도의 입자성장속도가 높은 원인은 2014년 5월 백령도의 안개 현상일이 한달 중 18일로 안개의 빈도가 높아서 대기 중의 안개에 의한 습식산화가 활발히 진행되어 입자성장을 촉진시켰기 때문이다.

3.5 장거리 이동에 의한 NR-PM₁ 유입

중국으로부터 유입되는 NR-PM₁을 파악하기 위하여 중국 칭다오측정소(36.07°N, 120.38°E)에서 측정한 NR-PM₁ 자료와 백령도의 자료를 비교분석 하였다. 칭다오측정소의 NR-PM₁ 자료의 경우 분석 시간이 1시간이기 때문에 같은 조건으로 비교하기 위해 백령도 NR-PM₁의 자료를 1시간 평균으로 하여 비교하였다.

그림 8은 2013년 10/31~11/30 사이의 칭다오측정소

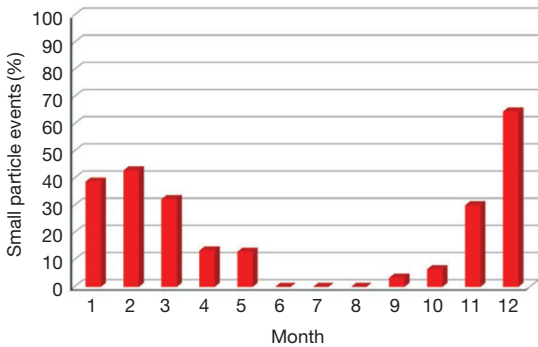


Fig. 6. Percent of small particle formation events for each month in 2014.

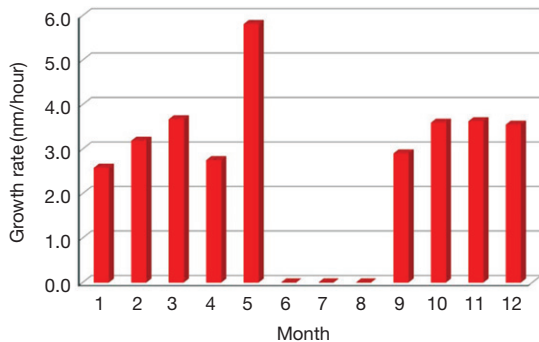


Fig. 7. Particle growth rates for each month in 2014.

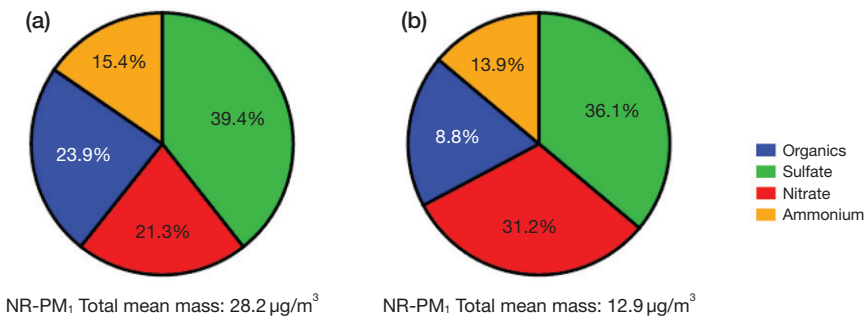


Fig. 8. The fractions of organics, sulfate, nitrate and ammonium of NR-PM₁ during Oct. 31 ~ Nov. 30, 2013, (a) Qingdao and (b) Baengnyeong Island.

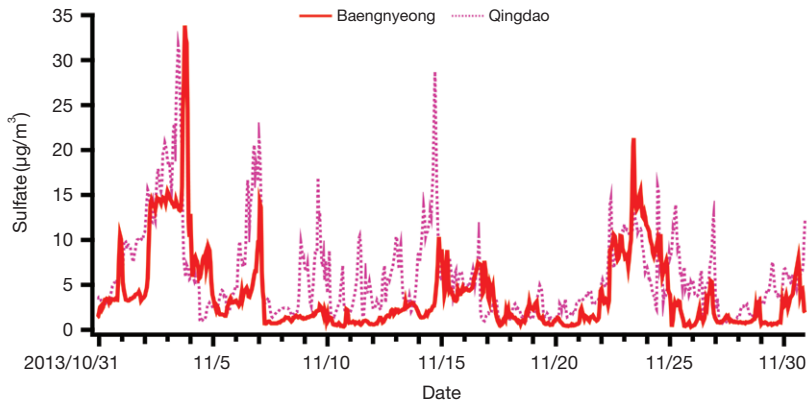


Fig. 9. The timelines of concentration of sulfate during Oct. 31 ~ Nov. 30, 2013.

(36.07°N, 120.38°E)와 백령도측정소(37.96°N, 124.63°E)에서 HR-ToF-AMS로 측정된 NR-PM₁의 평균농도와 화학 성분비를 나타냈다. 해당 기간의 중국 칭다오와 백령도의 NR-PM₁의 평균농도는 각각 30.2 µg/m³와 13.1 µg/m³로 칭다오의 농도가 백령도의 농도보다 약 2.3배 높은 것으로 관측되었다. 칭다오 NR-PM₁의 화학조성비는 organics가 39.4%로 NR-PM₁ 성분 중 가장 많은 부분을 차지하였으며, nitrate와 sulfate가 각각 23.9%, 21.3%로 비슷한 수준을 차지하였다(그림 8a). 백령도의 경우도 organics가 36.1%로 가장 많이 분포하였지만, sulfate가 31.2% 수준으로 분포하여 organics와 큰 차이가 없다(그림 8b).

그림 9는 2013년 11월 중 칭다오와 백령도 sulfate 농도의 시간별 변화량을 나타내고 있다. 2013년 11월 백령도의 sulfate의 농도 중 상대적으로 고농도로 해당되는 11/3, 11/7, 11/23(최고농도 33.9, 14.1, 21.3 µg/m³)은 중국 칭다오의 sulfate와 유사한 패턴을 나타냈다(그림 9). 백령도측정소를 측정기점으로 설정하고 칭다오와 유사한 sulfate 농도패턴으로 관측된 11/3, 11/7, 11/23과 칭다오와 상반된 결과로 관측된 11/9와 11/13을 대조군으로 하여 총 5일의 바람 역궤적 분석을 실시하였다. 역궤적 분석의 시간 설정은 중국에서 발생한 대기오염물질이 국내로 유입되는 것을 가정하기 위하여 72시간으로 하였다. 중국 칭다오 sulfate 결과 중 백령도와 비슷한 양상으로 나타난 11/3, 11/7, 11/23의 경우 백령도로 유입된 바람이 중국 칭다오 인근 거쳐서 도달하는 것으로 확인되었다(그림 10). 하지만 칭다오

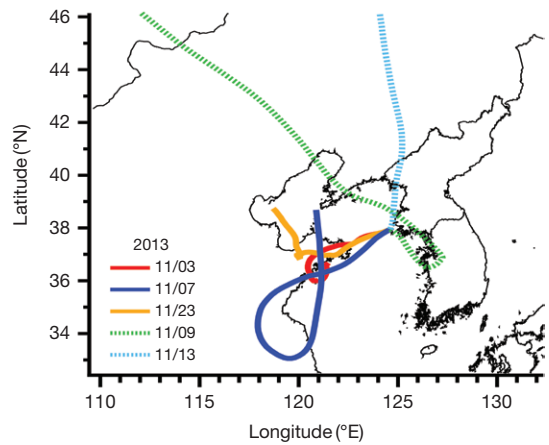


Fig. 10. Back trajectories analysis of Baengnyeong Island at 100 m (sea level).

의 sulfate와 농도패턴이 유사하지 않은 11/9와 11/13의 경우 바람이 국내를 거쳐서 오거나 백령도 북쪽의 중국과 북한을 거쳐서 불어오는 것으로 나타났다. 중국 칭다오와 백령도 sulfate 농도의 연관성은 풍향에 따라서 다른 결과로 나타났으며, 이는 Lee *et al.* (2015)의 논문처럼 중국에서 발생한 대기오염물질이 풍향에 따라 국내로 유입됨을 나타낸다.

3.6 백령도 인근의 바이오매스 연소에 의한 영향

HR-ToF-AMS에서 생산되는 자료 중에는 발생원을 유추하거나 오염물질의 특성을 알 수 있는 marker들이

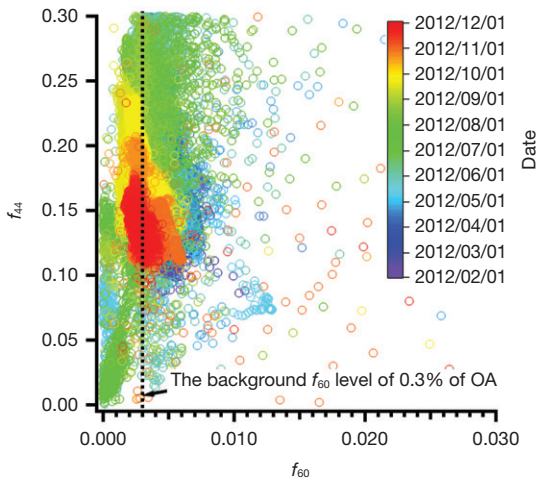


Fig. 11. Relationship between f_{44} and f_{60} in 2012.

있으며, 그중 대표적인 바이오매스 연소(Biomass burning) marker로 m/z 60가 있다(Hennigan *et al.*, 2011; He *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2010). Cubison *et al.* (2011)은 f_{44} 와 f_{60} 를 사용하여 바이오매스 연소 사례를 찾아내는 방법을 고안하였다. 바이오매스 연소 사례가 아닐 때 f_{60} 의 배경농도가 organics 농도의 0.3%를 차지한다고 발표했다. Lee *et al.* (2015)은 이를 바탕으로 하여 진행한 연구에서는 2011년 백령도의 연중 f_{60} 는 0.1%에서 0.6%를 차지하고 평균 0.2%로 관측되었다. 그리고 2011년 10월 말과 11월 초 사이의 농도가 f_{60} 의 배경비율인 0.3%를 상회하는 것으로 관측되어 해당 기간에 바이오매스 연소 사례의 영향을 받은 것으로 분석되었다. 그림 11에 2012년 연중 백령도의 f_{44} 와 f_{60} 를 비교하여 나타냈다. 2012년 백령도의 연중 f_{60} 는 평균 0.33% (표준편차 0.2) 수준으로 관측되어 Lee *et al.* (2015)보다 연중 바이오매스 연소의 영향을 더 받은 것으로 비교된다.

f_{60} 와 바이오매스 연소 사례의 상관성을 더 정확하게 보기 위하여 배경비율인 0.3%보다 높게 관측된 5월 28일과 6월 6일을 선정하여 NASA EOSDIS의 위성자료를 이용하여 바이오매스 연소 사례 자료와 함께 분석하였다(그림 12). 그림 13a에 해당되는 5월 28일의 경우 중국 상하이 인근 지역에서 바이오매스 연소 사례가 있었음을 확인하였다. 또한, 백령도로 유입되는 바람이 우리나라 서쪽해상에서 시작되어 중국 상하이

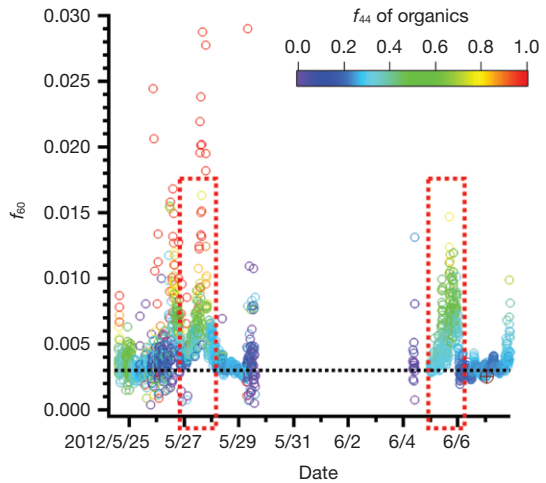


Fig. 12. The timeline of f_{60} during biomass burning events in Baengnyeong Island.

를 거치면서 바이오매스의 marker인 f_{60} 를 포함하여 대기오염 물질을 장거리 이동시켜 백령도에서 관측된 것을 확인하였다. 이와 마찬가지로 그림 13b에 해당되는 6월 6일의 경우 중국 칭다오 주변의 바이오매스 연소가 서풍을 타고 유입되어 관측되었다.

4. 요약 및 결론

백령도 대기오염종합측정소에서 HR-ToF-AMS와 SMPS 등 실시간 연속 측정 장비들을 사용하여 2012년부터 2014년까지 3년간 백령도 대기 중 미세입자의 물리화학적 특성과 장거리 이동으로 유입되는 NR-PM₁의 화학적 조성을 관찰하였다.

백령도 미세분진 대표적인 화학조성은 organics와 sulfate로 3년간 비슷한 양상으로 관측되었다. 연도별로 약간의 차이는 있으나 2013년의 집중 측정 기간의 경우 organics는 36% (8월)~40% (11월) 그리고 sulfate는 47% (8월)~31% (11월)를 차지하고 있다. Nitrate는 계절별로 차이가 관측되었는데, 8월(여름철)에는 4%에서 11월(겨울철)에는 19%로 증가하였다.

특히 nitrate가 높은 농도로 관측되는 겨울철 2012~2014년 사이의 nitrate 농도를 관찰해 보면, 매년 nitrate의 농도가 증가하고 있음이 관찰되었다. 이는 최근 주

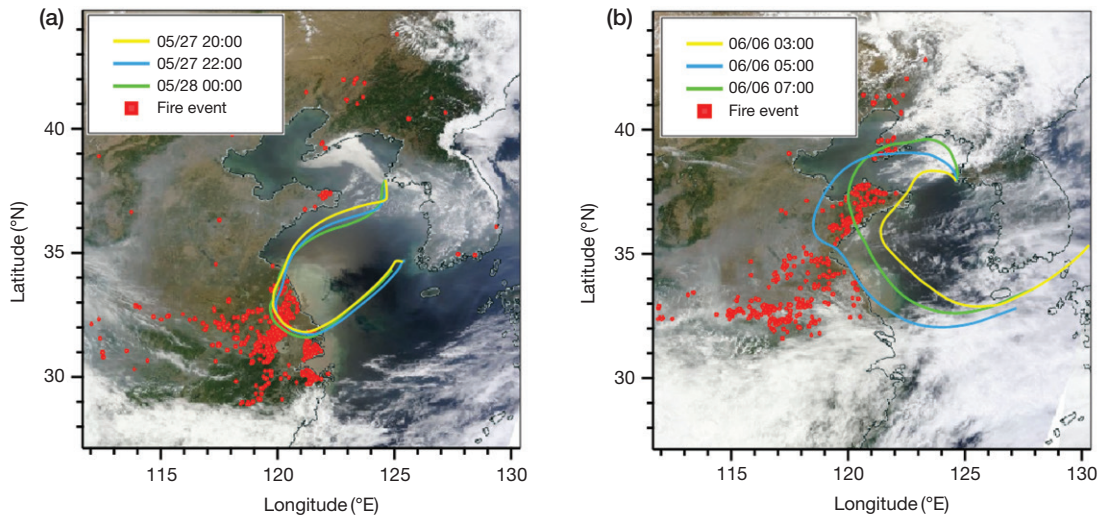


Fig. 13. Back trajectories analysis during biomass burning events in China (a) May 28, 2012 and (b) June 6, 2012.

변 국가에서 자동차 사용량이 증가됨에 따라 비교적 nitrate가 낮은 온도로 인하여 상대적으로 안정된 겨울철에 장거리 이동에 의한 백령도로 유입되는 nitrate 양이 증가할 수 있는 가능성을 내포하고 있다. 또한 SO₂ 저감 정책에 의해 SO₂가 감소되면서 이에 따른 sulfate가 함께 감소하는 시점에서 미세분진 내 화학적 조성 관점에서 nitrate 미세입자가 sulfate 미세입자를 대신하는 현상으로 nitrate 농도가 증가할 수 있기 때문이다.

2014년 백령도에서 SMPS를 이용하여 측정된 입경별 크기분포를 바탕으로 월별 입자상물질 생성빈도와 입자성장률을 산출하였다. 겨울에 해당되는 12~2월 사이에 가장 많은 입자상물질 생성빈도가 관찰되었으며, 여름에 해당되는 6~8월 사이에 높은 온도로 인한 불안정한 입자상물질과 집중 강우로 인하여 대기 중의 오염물질이 제거되어 입자상물질 생성을 확인할 수 없었다. 연중 입자상물질의 평균성장속도는 3.5 nm/h로 계산되었으며 5월의 경우 5.5 nm/h로 가장 빠른 입자성장속도를 보였다.

중국 칭다오와 HR-ToF-AMS 공동 관측을 통하여 Back Trajectory 등 모델 결과로 의존하여 중국 영향을 예측하고 판단해 오던 단계에서 정확하고 과학적인 사실을 중심으로 설명을 할 수 있는 자료를 제공하고 있다. 2013년 11월 HR-ToF-AMS 공동 관측 결과는 중국으로부터 sulfate의 유입을 확인하여 중국 발 장거리

이동에 의해 국내의 대기질의 영향을 줄 수 있음을 확인하였다. 또한 바이오매스 연소의 marker인 *m/z* 60과 NASA EOSDIS의 위성자료를 이용하여 중국에서의 바이오매스 연소 사례를 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 국내의 대표적인 배경지역인 백령도에서 2012~2014년의 HR-ToF-AMS와 SMPS 측정 자료를 가지고 미세입자에 대한 다양한 분석을 시도하였다. 또한, 중국과의 미세입자 공동관측을 통하여 모델결과가 아닌 실질적인 측정 자료를 바탕으로 장거리 이동 입자상물질에 대한 분석을 시도하였으며, 이는 장거리 이동 대기오염물질에 대한 정책 및 연구에 자료로 활용될 수 있을 것이다. 백령도 대기오염집중측정소에서의 지속적인 장기간 측정과 한국과 중국의 지속적이고 다양한 자료공유를 통하여 장거리 이동 대기오염물질에 대한 이해와 날로 심각해지는 대기오염 문제 해결을 위한 방안을 모색하는데 기틀을 마련해야 한다.

감사의 글

국립환경과학원의 “동북아시아 유기미세입자 생성 및 장거리 이동 연구”에서 수행된 데이터를 사용하였으며, 본 연구를 위해 국립환경과학원 및 백령도 대기오염집중측정소 연구자들의 수고에 깊은 감사 드립니다

다. 추가적인 데이터 처리와 분석은 한국외국어대학교
교내 학술연구비(20161181001)의 지원에 의해 이루어
졌습니다.

References

- Alfarra, M.R., H. Coe, J.D. Allan, K.N. Bower, H. Boudries, M.R. Canagaratna, J.L. Jimenez, J.T. Jayne, A. Garforth, S.M. Li, and D.R. Worsnop (2004) Characterization of Urban and Rural Organic Aerosols In the Lower Fraser Valley Using Two Aerodyne Particulate Mass Spectrometers, *Atmospheric Environment*, 38, 5745-5758.
- Canagaratna, M., J. Jayne, J.L. Jimenez, J. Allan, M. Alfarra, Q. Zhang, T. Onasch, F. Drewnick, H. Coe, and A.M. Middlebrook (2007) Chemical and micro-physical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer, *Mass Spectrometry Reviews*, 26, 185-222.
- Chen, Y., Y.F. Cheng, S. Nordmann, W. Birmili, H.A.C. Denier van der Gon, N. Ma, R. Wolke, B. Wehner, J. Sun, G. Spindler, Q. Mu, U. Pöschl, H. Su, and A. Wiedensohler (2016) Evaluation of the size segregation of elemental carbon (EC) emission in Europe: influence on the simulation of EC long-range transportation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 1823-1835.
- Choi, J., J. Kim, T. Lee, Y. Choi, T. Park, J. Oh, J. Park, J. Ahn, H. Jeon, Y. Koo, S. Kim, Y. Hong, and J. Hong (2016a) A Study on Chemical Characteristics of Aerosol Composition at West Inflow Regions in the Korean Peninsula I. Characteristics of PM Concentration and Chemical Components, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(5), 469-484. (in Korean with English abstract)
- Choi, J., J. Kim, T. Lee, Y. Choi, T. Park, J. Ahn, J. Park, H. Kim, Y. Koo, S. Kim, Y. Hong, and J. Hong (2016b) A Study on Chemical Characteristics of Aerosol Composition at West Inflow Regions in the Korean Peninsula, II. Characteristics of Inorganic Aerosol Acidity and Organic Aerosol Oxidation, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(5), 485-500. (in Korean with English abstract)
- Cubison, M.J., A.M. Ortega, P.L. Hayes, D.K. Farmer, D. Day, M.J. Lechner, W.H. Brune, E. Apel, G.S. Diskin, J.A. Fisher, H.E. Fuelberg, A. Hecobian, D.J. Knapp, T. Mikoviny, D. Riemer, G.W. Sachse, W. Sessions, R.J. Weber, A.J. Weinheimer, A. Wisthaler, and J.L. Jimenez (2011) Effects of aging on organic aerosol from open biomass burning smoke in aircraft and laboratory studies, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 12049-12064.
- DeCarlo, P.F., J.R. Kimmel, A. Trimborn, M.J. Northway, J.T. Jayne, A.C. Aiken, M. Gonin, K. Fuhrer, T. Horvath, and K.S. Docherty (2006) Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer, *Analytical Chemistry*, 78, 8281-8289.
- Drewnick, F., S.S. Hings, J. Curtius, G. Eerdekens, and J. Williams (2006) Measurement of fine particulate and gas-phase species during the New Year's fireworks 2005 in Mainz, Germany, *Atmospheric Environment*, 40, 4316-4327.
- Drewnick, F., S.S. Hings, P. DeCarlo, J.T. Jayne, M. Gonin, K. Fuhrer, S. Weimer, J.L. Jimenez, K.L. Demerjian, and S. Borrmann (2005) A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (TOF-AMS) Instrument description and first field deployment, *Aerosol Science and Technology*, 39, 637-658.
- Guo, H., D.W. Wang, K. Cheung, Z.H. Ling, C.K. Chan, and X.H. Yao (2012) Observation of aerosol size distribution and new particle formation at a mountain site in subtropical Hong Kong, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 9923-9939.
- He, L.Y., Y. Lin, X.F. Huang, S. Guo, L. Xue, Q. Su, M. Hu, S.J. Luan, and Y.H. Zhang (2010) Characterization of high-resolution aerosol mass spectra of primary organic aerosol emissions from Chinese cooking and biomass burning, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 11535-11543.
- He, Z., Y. Kim, K. Ogunjobi, and C. Hong (2003) Characteristics of PM_{2.5} species and long-range transport of air masses at Tae'an background station, South Korea, *Atmospheric Environment*, 37, 219-230.
- Hennigan, C.J., M.A. Miracolo, G.J. Engelhart, A.A. May, A.A. Presto, T. Lee, A.P. Sullivan, G.R. McMeeking, H. Coe, C.E. Wold, W.M. Hao, J.B. Gilman, W.C. Kuster, J. de Gouw, B.A. Schichtel, J.L. Collett Jr, S.M. Kreidenweis, and A.L. Robinson (2011) Chemical and physical transformations of organic aerosol from the photo-oxidation of open biomass burning emissions in an environmental chamber, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 7669-7686.
- Huffman, J.A., J.T. Jayne, F. Drewnick, A.C. Aiken, T.

- Onasch, D.R. Worsnop, and J.L. Jimenez (2005) Design, Modeling, Optimization, and Experimental Tests of a Particle Beam Width Probe for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Aerosol Science and Technology*, 39(12), 1143-1163.
- Iwamoto, Y., K. Kinouchi, K. Watanabe, N. Yamazaki and A. Matsuki (2016) Simultaneous Measurement of CCN Activity and Chemical Composition of Fine-Mode Aerosols at Noto Peninsula, Japan, in Autumn 2012, *Aerosol and Air Quality Research*, 16, 2107-2118.
- Jayne, J.T., D.C. Leard, X. Zhang, P. Davidovits, K.A. Smith, C.E. Kolb, and D.R. Worsnop (2000) Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles, *Aerosol Science and Technology*, 33, 49-70.
- Jeong, C.H., G.J. Evans, M.L. McGuire, R.Y.W. Chang, J.P.D. Abbatt, K. Zeromskiene, M. Mozurkewich, S.M. Li, and W.R. Leitch (2010) Particle formation and growth at five rural and urban sites, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 7979-7995.
- Jimenez, J.L., J.T. Jayne, Q. Shi, C.E. Kolb, D.R. Worsnop, I. Yourshaw, J.H. Seinfeld, R.C. Flagan, X. Zhang, and K.A. Smith (2003) Ambient aerosol sampling using the aerodyne aerosol mass spectrometer, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984-2012), 108, D7, 8425.
- Khan, M.F., Y. Shirasuna, K. Hirano, and S. Masunaga (2010) Characterization of $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ and $PM_{>10}$ in ambient air, Yokohama, Japan, *Atmospheric Research*, 96, 159-172.
- Khoder, M.I. (2002) Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area, *Chemosphere*, 49, 675-684.
- Li, Y.J., B.P. Lee, L. Su, J.C.H. Fung, and C.K. Chan (2015) Seasonal characteristics of fine particulate matter (PM) based on high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometric (HR-ToF-AMS) measurements at the HKUST Supersite in Hong Kong, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 37-53.
- Lee, J.Y., Y.P. Kim, and C.-H. Kang (2011) Characteristics of the ambient particulate PAHs at Seoul, a mega city of Northeast Asia in comparison with the characteristics of a background site, *Atmospheric Research*, 99(1), 50-56.
- Lee, T., A.P. Sullivan, L. Mack, J.L. Jimenez, S.M. Kreidenweis, T.B. Onasch, D.R. Worsnop, W. Malm, C.E. Wold, W.M. Hao, and J.L. Collett (2010) Chemical Smoke Marker Emissions During Flaming and Smoldering Phases of Laboratory Open Burning of Wildland Fuels, *Aerosol Science and Technology* 44, i-v.
- Lee, T., J. Choi, G. Lee, J. Ahn, J. Park, S.A. Atwood, M. Schurman, Y. Choi, Y. Chung, and J.L. Collett Jr (2015) Characterization of aerosol composition, concentrations, and sources at Baengnyeong Island, Korea using an aerosol mass spectrometer, *Atmospheric Environment*, 120, 297-306.
- Matthew, B.M., A.M. Middlebrook, and T.B. Onasch (2008) Collection Efficiencies in an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer as a Function of Particle Phase for Laboratory Generated Aerosols, *Aerosol Science and Technology*, 42, 884-898.
- Middlebrook, A.M., R. Bahreini, J.L. Jimenez, and M.R. Canagaratna (2012) Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data, *Aerosol Science and Technology*, 46, 258-271.
- Mugica, V., E. Ortiz, L. Molina, A. De Vizcaya-Ruiz, A. Nebot, R. Quintana, J. Aguilar, and E. Alcántara (2009) PM composition and source reconciliation in Mexico City, *Atmospheric Environment*, 43, 5068-5074.
- Oh, H.-R., C.-H. Ho, J. Kim, D. Chen, S. Lee, Y.-S. Choi, L.-S. Chang, and C.-K. Song (2015) Long-range transport of air pollutants originating in China: A possible major cause of multi-day high- PM_{10} episodes during cold season in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 109, 23-30.
- Oravisjärvi, K., K. Timonen, T. Wikinkoski, A. Ruuskanen, K. Heinänen, and J. Ruuskanen (2003) Source contributions to $PM_{2.5}$ particles in the urban air of a town situated close to a steel works, *Atmospheric Environment*, 37, 1013-1022.
- Park, S.-U. and Y.-H. Lee (2002) Spatial distribution of wet deposition of nitrogen in South Korea, *Atmospheric Environment*, 36, 619-628.
- Richter, A., J.P. Burrows, H. Nusz, C. Granier, and U. Niemeier (2005) Increase in tropospheric nitrogen dioxide over China observed from space, *Nature*, 437, 129-132.
- Rose, D., S.S. Gunthe, H. Su, R.M. Garland, H. Yang, M. Berghof, Y.F. Cheng, B. Wehner, P. Achtert, A. Nowak, A. Wiedensohler, N. Takegawa, Y. Kondo, M. Hu, Y. Zhang, M.O. Andreae, and U. Pöschl (2011) Cloud condensation nuclei in polluted air and bio-

- mass burning smoke near the mega-city Guangzhou, China - Part 2: Size-resolved aerosol chemical composition, diurnal cycles, and externally mixed weakly CCN-active soot particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 2817-2836.
- Streets, D.G., N.Y. Tsai, H. Akimoto, and K. Oka (2001) Trends in emissions of acidifying species in Asia, 1985-1997, *Water, air, and soil Pollution*, 130, 187-192.
- Sun, Y.L., Z.F. Wang, P.Q. Fu, T. Yang, Q. Jiang, H.B. Dong, J. Li and J.J. Jia (2013) Aerosol composition, sources and processes during wintertime in Beijing, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 4577-4592.
- Wilkening, K.E., L.A. Barrie, and M. Engle (2000) Trans-Pacific air pollution, *Science*, 290, 65-67.
- Zhang, J.K., Y. Sun, Z.R. Liu, D.S. Ji, B. Hu, Q. Liu and Y.S. Wang (2014) Characterization of submicron aerosols during a month of serious pollution in Beijing, 2013, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 2887-2903.