

논문

# 겨울철 교외 지역 장거리유입 암모니아 및 암모늄과의 관계

## Relationship between Long-range Transport of Ammonia and Ammonium in Wintertime in Suburban Area

송명기, 김문수, 김민욱<sup>1)</sup>, 이권호<sup>2)</sup>, 배민석\*

국립목포대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>국립농업과학원 농업환경부 기후변화생태과,

<sup>2)</sup>강릉원주대학교 대기환경학과

Myoungki Song, Moonsu Kim, Minwook Kim<sup>1)</sup>, Kwon-Ho Lee<sup>2)</sup>, Min-Suk Bae\*

Department of Environmental Engineering, Mokpo National University, Muan, Republic of Korea

<sup>1)</sup>National Institute of Agricultural Science, Climate & change & Agro-ecology Division  
Department of Agricultural Environment, Wanju, Republic of Korea

<sup>2)</sup>Department of Atmospheric Environment Science, Gangneung-Wonju National University, Gangneung, Republic of Korea

접수일 2020년 8월 3일  
수정일 2020년 8월 20일  
채택일 2020년 8월 21일

Received 3 August 2020  
Revised 20 August 2020  
Accepted 21 August 2020

\*Corresponding author  
Tel : +82-(0)61-450-2485  
E-mail : minsbae@mokpo.ac.kr

**Abstract** In order to understand the contributions of PM<sub>2.5</sub> from NH<sub>3</sub>, a pair of three hour resolution filter based samplers were conducted in the wintertime of 2019. Water soluble organic carbon, water soluble ions, organic carbon & elemental carbon, and levoglucosan by a Liquid Chromatography tandem Mass Spectrometry have been utilized to characterize the collected substrates. The current study investigates (1) chemical characteristics in PM<sub>2.5</sub>, (2) identification of long range transport periods using aerosol optical thickness, and (3) the relationship between NH<sub>3</sub> and secondary production in analyses of ionic molar ratios. The results showed a strong long-range transport event in the contributions of sources, as well as a dependence on aerosol optical thickness and PM<sub>2.5</sub> concentrations (PM network) measured by the Ministry of Environment. PM<sub>2.5</sub> mass concentration with secondary productions related to the long-range transport, hence, confirmed the impacts of the high NH<sub>3</sub>.

**Key words:** Long range transport, Ammonia, Biomass burning, Levoglucosan

### 1. 서론

대기 중에 부유하는 직경 2.5 μm 이하인 입자 (PM<sub>2.5</sub>)는 호흡기 및 심혈관 질환, 과민증 및 조기 사망과 같은 다양한 건강 이상을 초래할 수 있다(Hazariika and Srivastava, 2017; Wang *et al.*, 2017). 1차 및 2차 입자로 분류되는 PM<sub>2.5</sub>는 SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 및 휘발성유기화합물 (volatile organic compounds, VOCs) 등의 전구성분에 의해 새로운 미립자 (new particle formation, NPF)를 생성한다(Huang *et al.*, 2014; Guo

*et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2007). NPF의 생성 요인 중 하나인 NH<sub>3</sub>는 산성 물질의 중화, 2차 에어로졸 입자 형성, 토양 산성화 및 하천의 부영양화 등을 초래하며, 대기 중에 존재하는 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 등과 반응하여 질산암모늄 (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) 및 황산암모늄 ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)과 같은 입자를 만든다(Behera *et al.*, 2013; Cape *et al.*, 2009). 이처럼 대기 중에 존재하는 NH<sub>3</sub>는 PM<sub>2.5</sub>의 생성에 크게 관여하므로, 중요성이 점차 증가하는 추세이다.

표 1은 대기 중 NH<sub>3</sub> 농도를 분석한 선행 연구 결과이다. 과거 우리나라 NH<sub>3</sub> 농도는 6.90 ppb 수준으로

**Table 1.** Results of PM<sub>2.5</sub> ions, molar ratio and ammonia concentrations in the previous studies.

Sampling site	PM <sub>2.5</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	NH <sub>3</sub> (ppb)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]/[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]/[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
Seoul in Korea <sup>a</sup>	25.2	6.90	3.73	5.19	12.3	3.83	3.67
Beijing in China <sup>b</sup>	126.67	8.88	10.76	11.30	28.56	5.08	3.91
Yucheng in China <sup>c</sup>	155.9	34.9	18.2	28.7	22.5	3.38	1.21
Colorado in USA <sup>d</sup> (rural-agricultural)	-	5.05	0.58	0.79	0.86	3.92	1.69
Douai in France <sup>e</sup>	12.5	1.05	1.14	1.3	3.34	4.67	3.98
Osaka in Japan <sup>f</sup>	-	7.29	1.45	-	-	-	-
Shanghai in China <sup>g</sup>	75	17	-	-	-	-	-

<sup>a</sup>: From 11 February to 12 March 2015 (Shon *et al.*, 2013)

<sup>b</sup>: From October 2014 to November 2014 (Xu *et al.*, 2019)

<sup>c</sup>: From June 1 to 30, 2013 (Wen *et al.*, 2015)

<sup>d</sup>: From May 2010 to August 2010 (Day *et al.*, 2012)

<sup>e</sup>: August 2015 to July 2016 (Roig Rodelas *et al.*, 2019)

<sup>f</sup>: From 11 February to 12 March 2015 (Huy *et al.*, 2016)

<sup>g</sup>: From March 2017 to February 2018 (Xu *et al.*, 2020)

주요 중국 도시 및 일본보다 낮고, 미국 콜로라도와 프랑스보다 높게 나타났다. 서울의 대기는 NH<sub>3</sub>가 풍부한 상태 (ammonia-rich)에서, NH<sub>3</sub>에 의해 생성된 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>이 PM<sub>2.5</sub>에 다량 함유된 것으로 보고되었다. 일반적으로 대기 중 NH<sub>3</sub>는 SO<sub>x</sub>와 우선 반응하여 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 (NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub> 등을 형성하고, 잔여 NH<sub>3</sub>가 HNO<sub>3</sub>와 반응하여 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 등을 형성한다 (Li *et al.*, 2017; Xiu *et al.*, 2004). 이를 기반으로 몰비 (molar ratio) 기준 [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]가 1.5 이상이면 대기 중 암모니아가 풍부한 상태로 정의되며, [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]와 상관관계를 분석하여, 몰비가 높을수록 PM<sub>2.5</sub> 내 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>의 비율이 높아지는 것으로 알려져 있다 (Xu *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2018; Pathak *et al.*, 2009). 선행연구에서 서울의 [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 몰비는 3.83으로 대기 중 암모니아가 풍부한 상태였으며, [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 몰비는 3.67로 PM<sub>2.5</sub> 농도가 126.67  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 인 베이징과 비슷한 수준이었다. 즉, 서울은 대기 중의 풍부한 암모니아로 인하여 대기 중에 존재하는 SO<sub>x</sub> 및 NO<sub>x</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 생성 반응을 충분히 유도할 수 있다.

대기 중 NH<sub>3</sub>의 배출원은 매우 다양하다. 선행 연구에 의하면 농업은 전 세계 NH<sub>3</sub> 배출량의 80%를 차지하는 것으로 알려져 있으며, 이 외에 하수 처리 시설, 자동차, 폐기물 처리 등의 인위적 배출과 식물 및

토양 등에 의한 자연적 배출들이 있다 (Teng *et al.*, 2017; Chang *et al.*, 2016; Hu *et al.*, 2014; Behera *et al.*, 2013; Pandolfi *et al.*, 2012; Reche *et al.*, 2012; Sutton *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2006; Matsumoto *et al.*, 2006; Nowak *et al.*, 2006; Perrino *et al.*, 2002). 그러나 이러한 연구들은 대기 상태에 따른 NH<sub>3</sub>의 확산과 수송에 대한 정보가 매우 부족하다 (Zong *et al.*, 2018; Kotchenruther *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016). 특히, 한반도 미세먼지 고농도 사례는 중국으로부터의 영향이 주요 원인으로 평가되며, 선행 연구에 의하면 겨울철에 발생하는 중국의 미세먼지 영향으로 PM<sub>2.5</sub> 내 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 및 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>이 증가하는 것으로 보고되고 있음에도 불구하고 중국 영향에 의한 NH<sub>3</sub>의 한반도 유입은 평가되고 있지 않은 실정이다.

본 연구에서는 전라남도 무안군에 위치한 목포대학교에서 PM<sub>2.5</sub> 포집과 대기 중 NH<sub>3</sub> 농도 측정하였다. 또한, 인공위성을 이용한 에어로졸의 광학적두께 (Aerosol Optical Thickness, AOT)와 비교 분석하여, PM<sub>2.5</sub> 및 PM<sub>2.5</sub> 생성 전구물질, 특히 NH<sub>3</sub>의 장거리 수송을 규명하고자 한다. 본 연구 결과는 장거리 수송에 의한 NH<sub>3</sub> 증가 및 국내 유입에 따른 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도와의 관계를 규명하고자 한다.

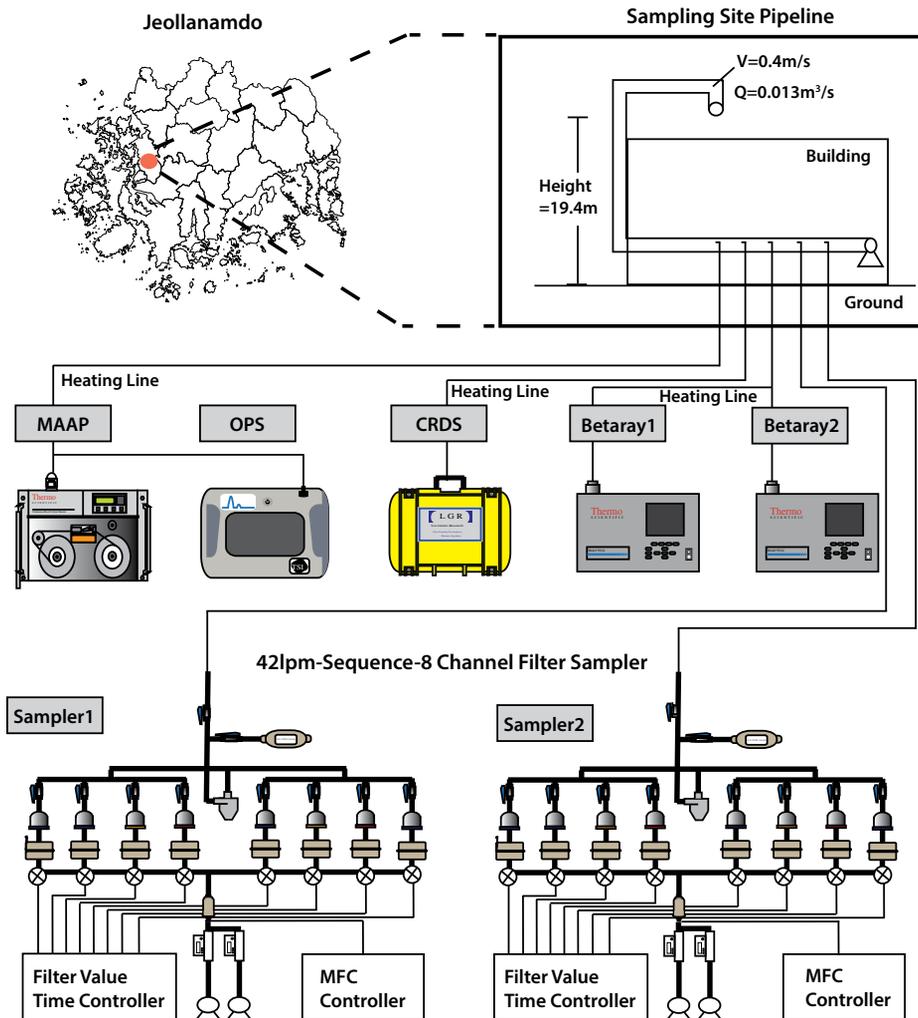


Fig. 1. Schematic of the equipment for the real time and semi-real time measurements.

## 2. 방 법

### 2. 1 측정위치

대기 중  $\text{NH}_3$ 의 장거리 수송을 분석하고자 목포대학교 환경공학과(위도: 34.9133, 경도: 126.4373)에서 2019년 12월 2일부터 15일까지 13일간 포집이 이루어졌다. 목포대학교는 승달산이 북동쪽에 있으며, 주변 산업시설이 없는 교외 지역으로, 소규모 주거지역 및 농업지역이 주변에 있다(그림 1). 서쪽으로 약 4 km 거리에 서해안이 있어 장거리 유입되는 이동성

오염물질에 영향을 받는다.

### 2. 2 실시간 측정방법

본 연구에서는 목포대학교 환경공학과 옥상(지상 높이 19.4 m)으로부터 직경 25 cm 공기관을 설치하여, 유속 0.4 m/s 하에 2층 분석실로 외부 공기를 유입하였다. 유입된 공기관으로부터 등속흡인 하에, 2대의 베타레이 분석기를 이용하여  $\text{PM}_{2.5}$  질량농도를 실시간 측정하였다. 본 연구에 사용된 베타레이 측정기(Model 5014i Beta, ThermoFisher Inc., USA)는  $\text{PM}_{2.5}$

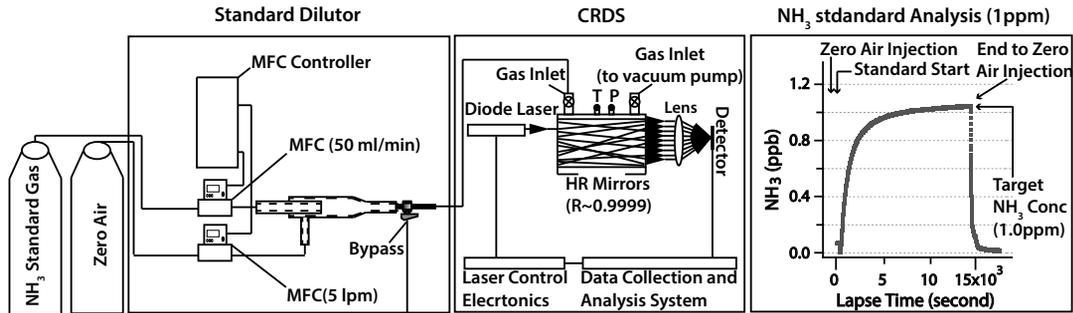


Fig. 2. Schematic diagram of home-made dilutor for LGR-CRDS  $\text{NH}_3$  analyzer.

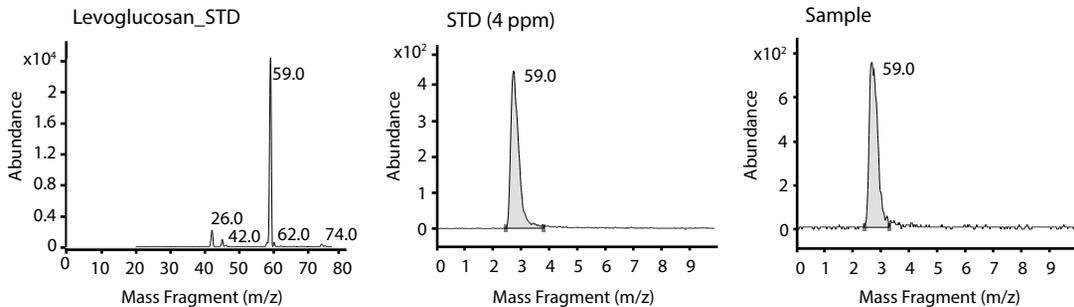


Fig. 3. Mass fragment ions ( $m/z$ ) of product ion for Levoglucosan using LC/MSMS.

입팩터 및 유량 16.67 L/min하에, 연속 공급에 의한 유리섬유 필터에 베타선(14C beta source <math>< 100 \mu\text{Ci}</math> (<math>< 3.7 \text{ Mbq}</math>) 감쇄(attenuation)에 의해 농도가 결정되며, 포집 질량 최대 1,500  $\mu\text{g}$  이내에서 5%의 농도 정확도 및 2% 정밀도를 나타낸다. 40°C로 설정된 가열관에 의해 습기의 영향을 배제하여,  $\text{PM}_{2.5}$  자료를 산출하였다. 또한, Multi Angle Absorption Photometers (MAAP) (Model 5012, Thermo Scientific, USA)을 활용하여 실시간 equivalent Black Carbon (eBC) 및 Optical particle sizer (OPS)를 이용하여 입경별 수농도를 측정하였다. MAAP은 파장 670 nm에 의해 광투과 및 광산란에 의한 알베도(albedo)를 측정하여, 시간에 따른 누적 포집 분진의 알베도 감쇠량으로부터 eBC 질량농도( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )를 측정하며, OPS는 약 120°의 산란각에 의한 산란 광도를 측정하여 입경별 수농도를 산출한다.

대기 중  $\text{NH}_3$ 를 실시간 측정하고자, 공동광자감쇠

분광법(cavity ring-down spectroscopy, CRDS)을 바탕으로 한 실시간 측정장비(Los Gatos Research (LGR), ABB Inc., Quebec, Canada)를 이용하였다. 공동광자감쇠분광법은 유입  $\text{NH}_3$ 에 대한 특정파장을 조사하여 흡수강도의 감쇄율에 의해 농도를 산출한다. 주입된  $\text{NH}_3$ 는 측정기 내 공동(cavity) 안에서 지속적인 왕복운동(ring-down)에 의해 흡수강도 변이에 의해 농도를 산출하기 때문에 매우 저농도(<math>< 1 \text{ ppb}</math>)의 농도를 측정할 수 있다(그림 2). CRDS  $\text{NH}_3$  측정기는 일반 희석기를 이용하여 검교정이 매우 까다롭다. 즉, 교정 중 희석기 자체에 의한  $\text{NH}_3$  흡수에 의한 소실 및 간접현상이 크게 나타나 목적농도에 도달하기까지 검교정 시간이 매우 길거나, 도달하지 못하는 경우가 빈번히 발생한다. 본 연구에 사용된 LGR CRDS  $\text{NH}_3$  측정기는 측정 시간 전 자체 제작된 표준시료 희석기에 의해 검교정하였다(그림 2). 간략히, 전해 연마(electroic polishing, EP) 처리된 특수제

작된 두 개의 mass flow controller (MFC) 및 혼합관 (mixing chamber)을 이용하여 CRDS NH<sub>3</sub> 측정기를 검교정하였다. 본 희석기를 이용하여, 목적농도 95%에 도달하기까지 약 30분이 소요되어, 기존의 희석기와 비교할 때 매우 빠른 시간에 목적농도 (500 ppb, 1 ppm)에 도달하였다. 본 표준시료 희석기를 이용하여 측정 전후에 검교정을 진행하였으며, 정확도 100 ± 3% 내에서 목적농도를 유지하였다.

### 2.3 준실시간 분석방법

시료 채취는 자체 제작한 두 대의 PM<sub>2.5</sub> 포집기를 이용하여 3시간 간격으로 초미세먼지를 자동 포집하였다. 질량유량계 (VICD240-8SW-AIR-100L, (주)MFC Korea, Repulib of Korea)에 의해 제어된 유입공기는 42 L/min 유량 하에, 8개의 필터팩이 프로그램에 의해 자동 작동되는 전동 밸브에 의해 3시간 간격으로 PM<sub>2.5</sub>를 자동 포집하였다. 두 대에 동일한 석영 여과지 (Pallflex, 2500QATUP, Pall Corp., USA)를 이용하여, 동일 시간에 포집된 석영 여과지를 합하여, 유기탄소 (organic carbon, OC), 원소탄소 (elemental carbon, EC), 수용성유기탄소 (water soluble organic carbon, WSOC), 이온성분 및 levoglucosan을 분석하였다.

OC 및 EC 분석은 National Institute of Occupational Safety & Health (NIOSH 5040) 프로토콜 (protocol)을 기초로 한, 탄소분석기 (Lab based OCEC Carbon Aerosol Analyzer, Sunset laboratory Inc., USA)를 이용하였다. 탄소분석기는 열광학적 투과도법을 이용한 분석법으로 OC, EC를 열분해하여 최종 환원된 CH<sub>4</sub>를 일차적으로 정량 분석하고, 이를 다시 레이저 광투과에 의해 OC 및 EC의 분율을 보정하였다. 전체 시료의 10% 재차 분석 및 단당을 이용한 외부표준물질 이용하여 5% 이내 정확 정밀도를 유지하였다. OC 및 EC를 분석 후, 이온성분을 분석하였다. 본 연구에서는 수용성 음이온 (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 및 양이온 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>)을 분석하고자 두 대의 이온크로마토그래피를 동시 이용하였다. 이온성분 분석을 위해 30

mL의 증류수를 이용하여 4°C로 설정된 유체 순환기 (CA-111, Eyela, Japan)와 초음파기 (8800, Branson, USA)를 이용해 2시간 동안 추출하였다. 최종 추출액은 음이온 이온크로마토그래피 (Metrohm 930 Switzerland, Metrosp A Supp 150/4.0 column, 3.7 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> & 1.0 mM NaHCO<sub>3</sub>) 및 양이온 이온크로마토그래피 (Metrohm 930 Switzerland, Metrosep C4-250/4.0 column, 5 mM HNO<sub>3</sub>)에 250 μL 동시 주입하여 각각 전기전도도 검출기에 의해서 분석되었다. 전체 시료의 10% 재차 분석정밀도, 매 15개 시료 분석 후 대표 표준시료를 분석하여, 검량선에 대한 일관성 등을 확인하였다. 이온분석에 사용된 동일 희석시료를 총탄소분석기 (Sievers M9, GE, USA)를 이용하여 대기 중 WSOC를 분석하였다. Acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) & Oxidizer ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 각각 2.0 μL/min, 0.5 μL/min 유량 하에, UV 체류 반응에 따른 총탄소 (유기탄소 및 무기탄소) 및 무기탄소의 차에 의해 산출된 수용성유기탄소를 전기전도도검출기를 이용하여 분석하였다. 단당을 이용한 외부표준물질을 이용하여 5% 이내 정확 정밀도를 유지하였으며, 모든 시료는 2번 분석하여, 재차분석간 농도의 차이는 1% 미만으로 분석되었다.

마지막으로 Levoglucosan을 분석하고자 LC/MSMS (LC; 1200, tandem-MS; 6410, Agilent Technologies, USA)를 이용하였다. 본 연구에서는 ZORBAX (Eclipse XDB-C18 Analytical 4.6 × 150 mm 5-Micron) 컬럼을 이용하여, 2 mM Ammonium acetate buffer 용액 하에 Levoglucosan를 분석하였다. 본 연구에서는 levoglucosan 분석을 위해 3 Collision Energy (CE)에 의해 발생한 전구이온을 이용하여, 생성이온 59 m/z를 정량 분석에 최종 이용하였다(그림 3).

## 3. 결 과

### 3.1 PM<sub>2.5</sub> 농도 및 구성 성분

본 연구에서 측정된 PM<sub>2.5</sub> 농도 및 구성 성분의 농도를 표 2에 나타내었다. PM<sub>2.5</sub>의 평균 농도는 13.92

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다. 분석의 정도관리를 위해  $\text{PM}_{2.5}$ 는 2대의 베타레이를 이용하여  $\text{PM}_{2.5}$  질량농도를 측정하였으며, 측정기기별  $\text{PM}_{2.5}$ 의 농도는 각각  $13.988 \pm 7.607 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (T1),  $13.860 \pm 7.974 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (R1)로 정밀도 0.78%로 측정 결과를 신뢰할 수 있었다. 타지역  $\text{PM}_{2.5}$  농도 결과를 살펴보면, 중국 23개 도시의  $\text{PM}_{2.5}$  평균 농도는  $56 \pm 26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며, 농촌지역의 농도는  $14 \pm 14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 분석되어 (Xu *et al.*, 2017; Mooibroek *et al.*, 2011), 본 연구 지역  $\text{PM}_{2.5}$  농도는 전형적인 농촌지역의 특성을 가지고 있는 것으로 평가된다.

eBC 평균 농도는  $0.819 \pm 0.583 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났고,  $\text{PM}_{2.5}$ 의 약 5.88%를 차지하고 있다. 대기상에 존재하는 BC는 특정 유해 물질로 지정되지 않는 PM보다 높은 독성을 함유하고 있다. 이에 1980년 세계보건기구(World Health Organization, WHO)는 BC입자의 유해성과 관련하여 노출 임계값에 대한 첫 번째 지침을 마련하였다(WHO, 2012). BC는 화석연료 및 바이오매스의 불완전 연소에 의해 생성되며, 최근 연

구에 따르면 BC 배출량과 디젤 연소에 대한 상관성이 과학적으로 증명되었다(Gong *et al.*, 2016). 따라서 BC는 대표적인 교통 대기오염물질로 알려져 있다(Targino *et al.*, 2016). 연구 지역의 BC 농도를 평가하기 위하여 대한민국 주요 도시의  $\text{PM}_{2.5}$  내 BC 농도를 확인한 결과, 청주  $18.2 \pm 5.3\%$ , 광주  $17.1 \pm 3.7\%$  및 서울  $14.8 \pm 4.0\%$ 로 나타나 본 연구에서 측정된 BC 농도보다 높은 것으로 나타났다(Park and Kim., 2004). 이러한 원인은 연구 지역의 특성을 반영한 결과로 해석된다.

연구 지역의 WSOC 평균 농도는  $4.508 \pm 2.527 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로  $\text{PM}_{2.5}$ 의 약 32%를 차지하고 있었다. 대기 중 WSOC는  $\text{PM}_{2.5}$  내 2차 성분의 분율을 추적할 수 있다(Wozniak *et al.*, 2012; Park *et al.*, 2006). WSOC의 주요 원인으로는 생물성 연료의 연소 및 수용성 유기 화합물로 구성된 2차 유기에어로졸(Secondary Organic Aerosol, SOA)로 나뉜다. 본 연구에서는 생물성 연소에 의한 WSOC의 기여량을 산정하고자 분석된

**Table 2.** Analytical results of  $\text{PM}_{2.5}$  chemical concentrations.

Compounds	Unit	Overall AVG	Overall STD	MAX
$\text{PM}_{2.5}$ (T1)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	13.988	7.607	57.125
$\text{PM}_{2.5}$ (R1)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	13.860	7.974	65.725
eBC	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.819	0.583	3.770
$\text{NH}_3$	ppb	8.579	3.308	17.921
$\text{WSOC}_T$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	4.508	2.527	17.582
$\text{WSOC}_{\text{NBB}}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	4.144	2.389	16.695
$\text{WSOC}_{\text{BB}}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.364	0.332	1.760
Levogluconan	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.075	0.068	0.362
$\text{NH}_4^+$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.089	1.713	14.714
$\text{K}^+$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.105	0.088	0.776
$\text{NO}_3^-$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3.812	3.583	25.085
$\text{SO}_4^{2-}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.853	2.014	17.300
$\text{Cl}^-$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.548	0.361	1.933
$[\text{NH}_3]$	$\mu\text{M}/\text{m}^3$	0.383	0.148	0.800
$[\text{NH}_4^+]$	$\mu\text{M}/\text{m}^3$	0.116	0.095	0.817
$[\text{K}^+]$	$\mu\text{M}/\text{m}^3$	0.003	0.002	0.020
$[\text{NO}_3^-]$	$\mu\text{M}/\text{m}^3$	0.076	0.058	0.405
$[\text{SO}_4^{2-}]$	$\mu\text{M}/\text{m}^3$	0.036	0.021	0.180
$[\text{Cl}^-]$	$\mu\text{M}/\text{m}^3$	0.015	0.010	0.054
$[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$	-	2.054	1.264	5.949
$[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$	-	3.878	1.299	9.402
$[\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3]$	-	0.299	0.143	1.022
$[\text{NH}_3]/([\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3])$	-	0.778	0.077	0.930

levoglucosan의 농도를 이용하여 식(1)과 같이 계산을 하였다.

$$WSOC_{BB} = \frac{WSOC_{BB}}{OC_{BB}} \times \frac{OC_{BB}}{Levoglucosan_{BB}} \times Levoglucosan \quad (1)$$

여기서,  $WSOC_{BB}$ 는 생물성 연소로 기인한  $WSOC$ 이며,  $OC_{BB}$ 와  $Levoglucosan_{BB}$ 는  $OC$ 와 levoglucosan의 생물성 연소에 의한 정량적 기여량을 나타낸다. 산출된  $WSOC_{BB}$ 와  $TOC$ 로 분석된  $WSOC$ 의 결과 값의 차이로부터  $WSOC$  중 비 식생연소 기여량, 즉 2차 유기탄소 기여량을 최종 산출하였다.  $WSOC_{BB}/OC_{BB}$ 는 Sannigrahi *et al.* (2006)의 연구 결과로부터 계산되었으며,  $OC_{BB}/Levoglucosan_{BB}$ 는 선행 연소실험에서 연구된 결과의 평균 값을  $0.24 \pm 0.04$  (평균  $\pm 95\%$  신뢰수준)을 적용하였다 (Salma *et al.*, 2017; Calvo *et al.*, 2015; Gonçalves *et al.*, 2011; Puxbaum *et al.*, 2007; Fine *et al.*, 2004). 따라서 산출된  $WSOC_{BB}$ 와  $TOC$ 로 분석된  $WSOC$ 의 결과 값의 차이로부터  $WSOC_{NB}$ 가 구분된다. 계산 결과, 연구 지역의  $WSOC$ 는 약 8.07%가  $WSOC_{BB}$ , 91.93%가  $WSOC_{NB}$ 로 나타났다. 즉, 연구 지역의  $WSOC$ 는 생물성 연소에 의한 기여량이 비교적 적다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 측정된 levoglucosan의 농도 및  $K^+$ 에서도 확인된다. levoglucosan은 연소온도가  $300^\circ C$  이상일 때 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 분해에 의해서만 생성될 수 있는 물질로서 생물성 연소에 의한  $PM_{2.5}$ 의 지표 물질 중 하나로 이용된다 (Achad *et al.*, 2018; Simoneit *et al.*, 1999).  $K^+$ 는 목재에 약 0.1%, 초본 식물에 0.2% 이상, 올리브 등의 작물에 3% 이상 함유되어 있기 때문에 levoglucosan과 마찬가지로 생물성 연소의 지표 물질 중 하나로 사용된다 (Mason *et al.*, 2016). 선행 연구 결과 일반적인 도시의  $PM_{2.5}$  내 levoglucosan 농도는 약  $500 \sim 1,500 \text{ ng/m}^3$  수준이었으며,  $K^+$ 의 농도는 약  $0.109 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 이었다 (Achad *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2008; Zdrahal *et al.*, 2002). 본 연구에서 측정된 Levoglucosan과  $K^+$ 의 평균 농도는 각각  $0.075, 0.105 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  수준으로 선행 연구 결과에서 제

시된 농도보다 낮거나 비슷한 수준이었다. 결론적으로 연구 지역에서 수집된  $PM_{2.5}$ 의 배출원은 생물성 연소에 의한 영향이 매우 적다는 것을 확인할 수 있다.

$NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$  등의 수용성 이온 (Water-soluble inorganic ions (WSI))은  $PM_{2.5}$  중량의 20~77%를 차지하고 있는 것으로 알려져 있다 (Huang *et al.*, 2014). 본 연구에서 측정된 4가지 이온성분의 합은  $PM_{2.5}$  중량의 약 63.6%를 차지하고 있었으며, 항목별 농도는  $NH_4^+$   $2.089 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ,  $NO_3^-$   $3.812 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ,  $SO_4^{2-}$   $2.853 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ,  $K^+$   $0.105 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 로 나타났다 (Sun *et al.*, 2019; Huang *et al.*, 2014). 수용성 이온성분 중  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  (SNA)는 이온성분 중 가장 큰 비중을 차지하고, 이들 성분은 SOA 형성 과정을 이해하는데 중요한 요소이다 (Jimenez *et al.*, 2009). SOA 형성 반응의 지배적인 요인인  $NH_3$ 의 함량은  $PM_{2.5}$ 에 함유된  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ 의 몰비를 이용하여 확인하였다. 앞서 설명한 바와 같이,  $PM_{2.5}$  내  $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$ 의 몰비가 1.5 이상이면 대기 중 ammonia-rich로 정의될 수 있다 (Xu *et al.*, 2019; Pathak *et al.*, 2009). 또한  $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 의 몰비가 1.5 이하이면  $PM_{2.5}$ 의 SOA에  $SO_4^{2-}$ 의 기여량이 큰 것으로 해석되고,  $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 의 몰비가 증가할수록  $PM_{2.5}$ 의 SOA에  $NO_3^-$ 의 기여량 및 대기 중 ammonia-rich로 정의된다. 본 연구에서  $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$ 의 몰비는 3.88,  $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ 의 몰비는 2.05로 분석되었다 (Xu *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2018). 따라서 연구 지역의 대기 중  $NH_3$ 는 풍부한 상태이며 비교적 SOA의 형성 반응이 쉽게 일어날 수 있다.

연구 결과를 요약하면, 연구 지역은 전형적인 농촌의  $PM_{2.5}$  농도를 나타냈으며, eBC는  $PM_{2.5}$ 의 약 5.8%,  $WSOC$ 는  $PM_{2.5}$ 의 약 32.8%, WSI는  $PM_{2.5}$ 의 약 63.6%였다.  $WSOC_{BB}$  및  $WSOC_{NB}$ , levoglucosan 및  $K^+$  농도를 기준으로 판단할 때 연구 지역의  $PM_{2.5}$ 의 배출원으로 생물성 연소에 의한 영향은 비교적 적다. 또한 WSI 중 SNA는  $PM_{2.5}$ 의 약 64.7%로 WSI의 대부분을 차지하고 있었으며,  $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$ 의 몰비 및

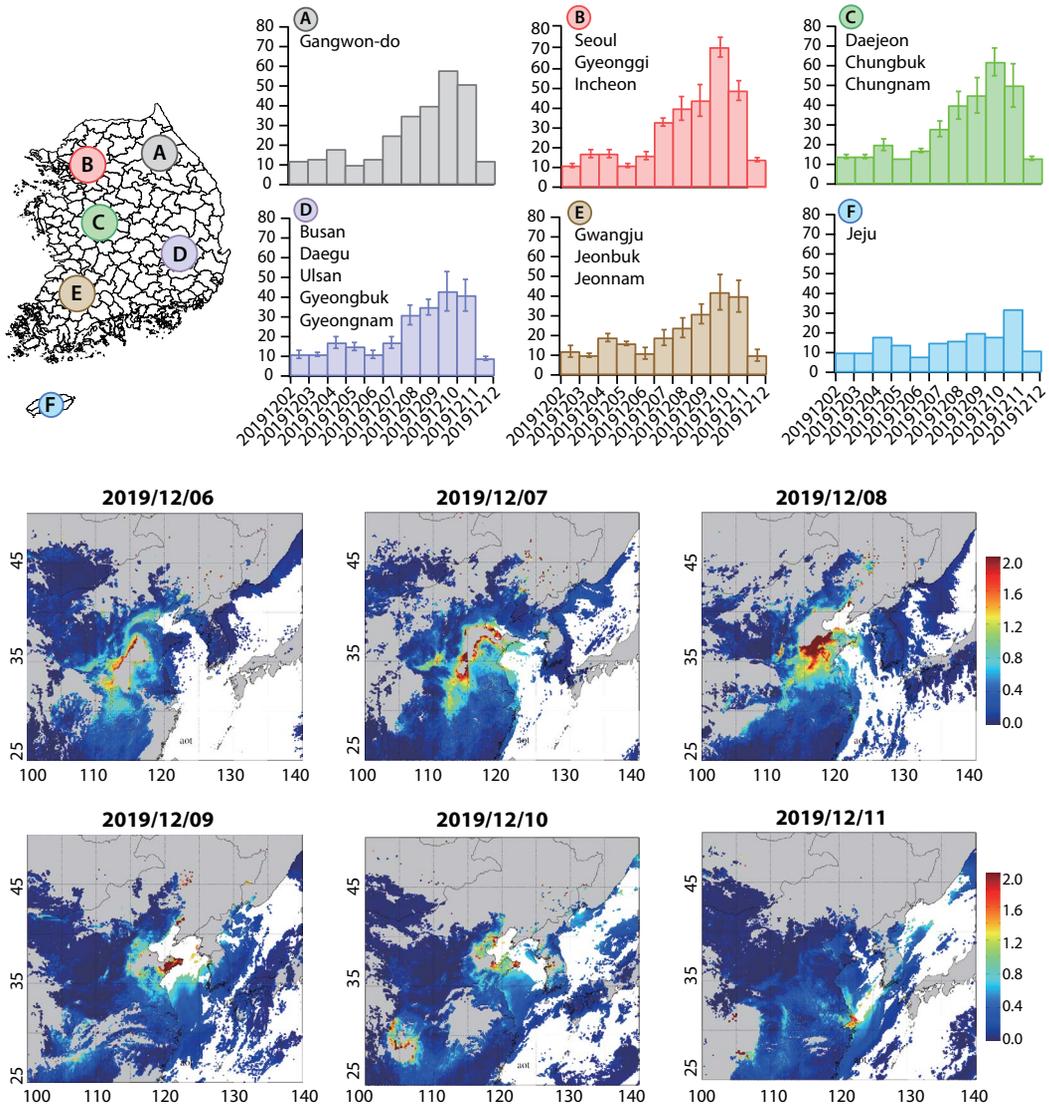


Fig. 4. PM<sub>2.5</sub> concentrations (PM network) measured by the Ministry of Environment and VIIRS retrieved by AOT (color bar: AOT level).

[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]의 물비를 기준으로 평가할 때 연구 지역의 PM<sub>2.5</sub>는 SOA가 큰 비중을 차지하고 있었으며, 대기 중의 NH<sub>3</sub>가 매우 풍부한 상태이다.

### 3.2 연구 기간 중 권역별 미세먼지 농도변화 및 측정지점 일변화

연구 기간 중 권역별 미세먼지 변화를 확인하기 위

하여 위성 관측자료와 지상 관측자료를 이용하였다. 위성에서 관측된 에어로졸 광학 두께(AOT)는 미국 해양기상청(NOAA)의 환경 위성인 Suomi-NPP 위성의 Visible Infrared Imaging Radiometer Suite (VIIRS) 자료를 사용하였다. Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) 센서용으로 개발된 알고리즘을 기반으로 VIIRS 센서 특징에 맞도록 조정 및

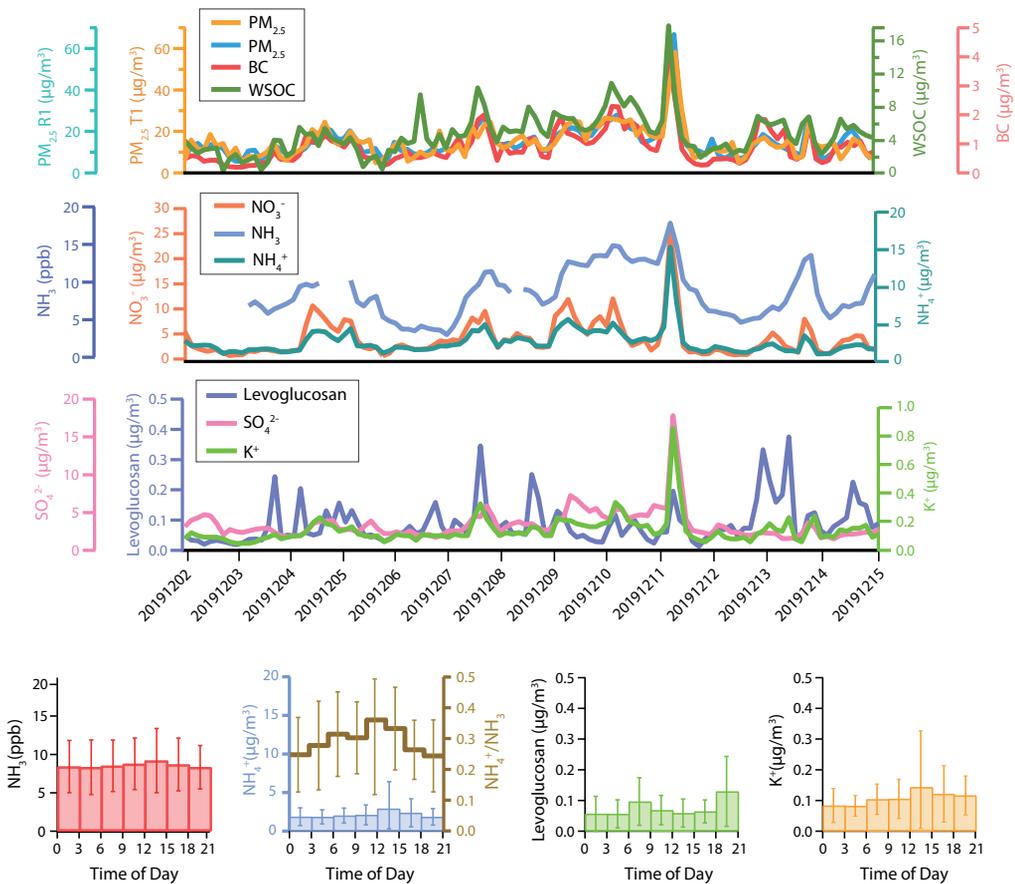


Fig. 5. Temporal concentrations of  $PM_{2.5}$  concentrations and diurnal patterns of  $NH_3$ ,  $NH_4^+$ , levoglucosan, and  $K^+$ .

개선된 값을 사용하였다. VIIRS AOT 산출물의 공간 분해능은 약 6 킬로미터(km)이며, 정확도  $\sim 0.12$ 를 가진다(Huang *et al.*, 2016). 관측자료의 지역은 우리나라와 중국을 포함하는 영역(동경  $100^\circ\sim 140^\circ$ , 북위  $25^\circ\sim 50^\circ$ )으로서, 대부분의 인위적인 오염원이 포함되어 있는 지역을 대상으로 하였다. 지상 관측자료는 대한민국 대기환경 측정망에서 일별로 관측된  $PM_{2.5}$  농도를 사용하였으며, 지상 관측망자료의 위치와 농도는 그림 4에 나타내었다.

AOT 관측자료를 살펴보면 2019년 12월 6일 중국 Beijing, Shanghai, Tianjin, Chungqing, Hangzhou, Harbin 등 6개 도시 지역에서 입자상 물질의 농도가 서서히 상승한 후 8일에서 9일 최고값을 나타내었다.

6일부터 증가한 입자상 물질은 시간이 지남에 따라 한반도에 영향을 미친 것으로 나타나며, AOT 자료를 바탕으로 한반도에 직접적인 영향은 12월 7일 이후로 분석된다. 한편, 지상 관측자료의  $PM_{2.5}$  지역별 일변화를 살펴보면 수도권인 B 권역에서 12월 2일부터 6일까지는 평균  $14 \pm 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비교적 일정하게 유지되며, 이후 12월 7일부터  $PM_{2.5}$  농도는 큰 폭으로 증가하여 12월 10~11일에  $71.33 \pm 5.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $48.67 \pm 5.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 고농도를 나타내었으며, 이후 감소하였다. C권역에서도 12월 7일부터 증가추세를 보이다 12월 10일  $61.75 \pm 6.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 최고값을 나타냈다. 권역별  $PM_{2.5}$  증감 추이는 12월 7일부터 증가하다 12월 10일 최고값을 나타내는데, F권역은 하루

늦은 12월 11일에 나타난다. 권역별 PM<sub>2.5</sub> 평균 농도 최고값은 D권역 43 ± 10 µg/m<sup>3</sup>, E권역 42 ± 9 µg/m<sup>3</sup>, A 권역 58 µg/m<sup>3</sup> 나타났고, F권역은 32 µg/m<sup>3</sup>이었다. AOT 관측자료와 지상 관측자료를 비교하면 중국에서 발생한 입자상 물질의 농도는 한반도에 영향을 미치며, 중국의 입자상 물질 최고 농도를 나타낸 시간과 한반도의 최고 농도를 나타낸 시간에 약 2일의 차이가 있는 것으로 분석되었다.

연구 기간 중 측정 항목별 일변화를 그림 5에 나타내었으며, 중국에서 발생한 입자상 물질의 영향 시간을 확인하기 위하여 PM<sub>2.5</sub>에 함유된 Cl<sup>-</sup> 농도를 살펴 보았다. Cl<sup>-</sup> 농도는 12월 7일 21시 이전에 PM<sub>2.5</sub> 내 약 5% 함유되어 있었지만, 12월 7일 21시 이후 11%를 나타내었으며, 12월 11일 18% 이상으로 나타났다. 이후 12월 13일에 다시 5% 수준으로 감소하였다. 선행 연구에 의하면 해염 영향을 받은 PM<sub>2.5</sub>는 Cl<sup>-</sup> 함량이 높으며, PM<sub>2.5</sub> 내 Cl<sup>-</sup>의 농도가 13% 이상일 경우 해염

영향이 강하게 나타날 수 있음을 주장하였다(Tao *et al.*, 2014; Xiu *et al.*, 2004). 본 연구 지역과 중국 사이에는 우리나라 서해가 위치해 있으며, 중국에서 발생

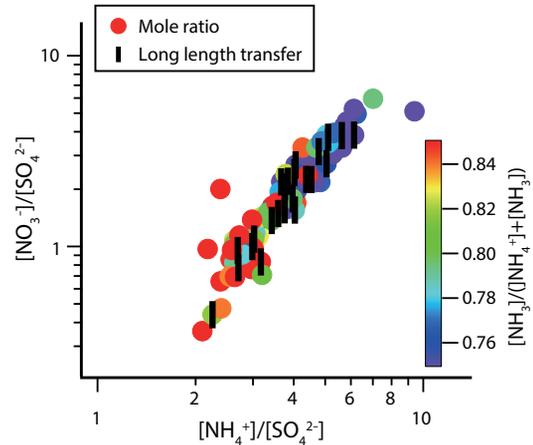


Fig. 6. Nitrate to sulfate molar ratio as a function of as a function of ammonium to sulfate molar ratio.

Table 3. Analytical results of PM<sub>2.5</sub> chemical concentrations. during the event and non-event periods.

Compounds	Unit	Event period AVG	Event period STD	Event period MAX	Non event period AVG	Non event period STD	Non event period MAX
PM <sub>2.5</sub> (T1)	µg/m <sup>3</sup>	16.473	8.684	57.125	11.014	4.782	23.451
PM <sub>2.5</sub> (R1)	µg/m <sup>3</sup>	16.638	9.569	65.725	11.098	4.484	23.934
eBC	µg/m <sup>3</sup>	1.051	0.670	3.770	0.575	0.334	1.663
NH <sub>3</sub>	ppb	9.480	3.531	17.921	7.309	2.496	13.627
WSOC <sub>T</sub>	µg/m <sup>3</sup>	5.654	2.626	17.582	3.297	1.751	9.275
WSOC <sub>NBB</sub>	µg/m <sup>3</sup>	5.239	2.488	16.695	2.986	1.628	9.032
WSOC <sub>BB</sub>	µg/m <sup>3</sup>	0.415	0.385	1.760	0.310	0.258	1.121
Levogluconan	µg/m <sup>3</sup>	0.085	0.079	0.362	0.064	0.053	0.231
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	µg/m <sup>3</sup>	2.627	2.118	14.714	1.520	0.840	3.904
K <sup>+</sup>	µg/m <sup>3</sup>	0.131	0.111	0.776	0.078	0.040	0.199
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	4.697	4.221	25.085	2.877	2.466	10.350
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	3.499	2.551	17.300	2.171	0.788	4.209
Cl <sup>-</sup>	µg/m <sup>3</sup>	0.576	0.388	1.842	0.516	0.330	1.933
[NH <sub>3</sub> ]	µM/m <sup>3</sup>	0.423	0.158	0.800	0.326	0.111	0.608
[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	µM/m <sup>3</sup>	0.146	0.118	0.817	0.084	0.047	0.217
[K <sup>+</sup> ]	µM/m <sup>3</sup>	0.003	0.003	0.020	0.002	0.001	0.005
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	µM/m <sup>3</sup>	0.076	0.068	0.405	0.046	0.040	0.167
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	µM/m <sup>3</sup>	0.036	0.027	0.180	0.023	0.008	0.044
[Cl <sup>-</sup> ]	µM/m <sup>3</sup>	0.016	0.011	0.052	0.015	0.009	0.054
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]/[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	-	2.067	1.116	5.949	2.040	1.414	5.257
[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]/[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	-	4.005	1.028	7.016	3.744	1.533	9.402
[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]/[NH <sub>3</sub> ]	-	0.331	0.155	1.022	0.254	0.112	0.472
[NH <sub>3</sub> ]/([NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] + [NH <sub>3</sub> ])	-	0.760	0.077	0.887	0.803	0.070	0.930

한 입자상 물질의 영향이 있을 경우  $PM_{2.5}$  내  $Cl^-$  농도의 증가가 발생한다. 이를 바탕으로 연구 지역의 농도를 판단했을 때 중국에서 발생한 입자상 물질의 영향은 12월 7일부터 12월 13일까지(이벤트 기간)로 분석된다.

중국에서 발생한  $PM_{2.5}$ 는 측정 지역에 영향을 미치는 7~12일에 levoglucosan을 제외한 모든 측정 성분 농도가 증가하였다. 좀 더 자세히 살펴보면(표 3)  $PM_{2.5}$  (T1, R1), eBC, WSOC의 농도는 이벤트 기간 중 최고값이 각각  $57.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $65.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $3.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $17.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났고, 연구 기간 전체 평균 농도는  $13.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $13.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $4.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 이벤트 기간 동안 약 3배 이상 높았다. 무기 이온 성분인  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$  농도는 이벤트 기간 중 최고값이 각각  $14.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $25.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 전체 연구 기간 평균 농도는  $2.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $3.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 약 6배 이상 높았다. 특이한 점은 가스상 물질인  $NH_3$ 의 농도 증가이다. 이벤트 기간 동안  $NH_3$  최고농도는 17.92 ppb로 연구 기간 전체 평균 농도인 8.579 ppb보다 약 2배 높게 측정되었다. 선행 연구에 의하면  $NH_3$ 는 장거리 수송 시 황산 및 질산 등과 반응하여 입자상 형태의  $NH_4^+$ 로 변화하는 것으로 알려져 있으며, 해양 이동 시  $Cl^-$ 과 반응하여  $NH_4Cl$  등의 입자상 물질로도 일부 변화하는 것으로 보고되고 있다(Hsu *et al.*, 2019; Ding *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2017; Xiu *et al.*, 2004). 하지만 본 연구에서와 같이 가스상  $NH_3$  형태로 장거리 수송이 일어난 사례는 거의 찾아 볼 수 없다. 가스상  $NH_3$ 의 장거리 수송을 확인하기 위하여  $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$  몰비,  $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$  몰비 및  $[NH_3]/([NH_3] + [NH_4^+])$ 의 상관성을 확인하였다(그림 6). 그림에서와 같이  $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$  몰비는 연구 기간 중 모두 1.5 이상으로 ammonia-rich로 나타났다.  $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$  몰비는 약 0.3~8까지의 범위를 나타냈으며,  $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$  몰비가 1.5 이상을 나타내는 기간은 대부분 중국에서 발생한 입자상 물질이 연구 지역에 영향을 미치는 시기로 분석되었다. 또한  $[NH_3]/([NH_3] + [NH_4^+])$ 의 농도비를 살펴보면 중국

에서 발생한 입자상 물질이 한반도에 영향을 미치는 시기에  $NH_4^+$ 의 증가가 나타났다. 결론적으로 생성된  $NH_4^+$  기반의  $PM_{2.5}$  물질은 중국으로부터 장거리 수송된  $NH_3$ 가 주요 원인으로 분석되었다. 따라서 본 연구에서는 장거리 수송된  $NH_3$ 가  $NH_4^+$  기반의 2차 성분의 생성에 기여한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $PM_{2.5}$  및  $PM_{2.5}$  생성 전구물질, 특히  $NH_3$ 의 장거리 수송 및 2차 생성에 대한 영향을 규명하고자, 전라남도 목포대학교에서  $PM_{2.5}$  성분 및 대기 중  $NH_3$  농도 측정하여, 에어로졸의 광학적두께(Aerosol Optical Thickness, AOT)와 비교 분석하였다. 연구 결과, 연구 기간 중 중국의 입자상 물질이 연구 지역에 영향을 미치는 기간이 발생하였으며, 이때  $PM_{2.5}$  및 무기 이온성분, eBC, WSOC 등이 증가하였다. 연구 기간 중  $NH_3$  농도,  $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$  몰비,  $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$  몰비 및  $[NH_3]/([NH_3] + [NH_4^+])$ 의 상관성을 확인한 결과 가스상 물질인  $NH_3$ 가 장거리 수송으로 이동되었다. 이후 2차 성분 생성에 기여하는 것으로 분석된다. 본 연구 결과를 바탕으로 향후  $NH_3$  등과 같은 2차 성분 전구 물질에 대한 장거리 수송 연구를 추가적으로 수행할 예정이며, 본 연구 결과는 장거리 수송 및 장거리 수송에 의해, 국내에서 생성되는 미세먼지 발생 연구를 위한 자료로 사용될 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업(과제번호: PJ014900)의 지원 및 한국연구재단(NRF-2020R1I1A3054851)의 지원을 받아 수행하였습니다. 자료 분석에 도움을 주신 목포대학교 최운선 연구원님께 깊은 감사드립니다.

## References

- Achad, M., Caumo, S., Vasconcellos, de C.P., Bajano, H., Gómez, D., Smichowski, P. (2018) Chemical markers of biomass burning: Determination of levoglucosan, and potassium in size-classified atmospheric aerosols collected in Buenos Aires, Argentina by different analytical techniques, *Microchemical Journal*, 139, 181-187. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.02.016>
- Behera, S.N., Sharma, M., Aneja, V.P., Balasubramanian, R. (2013) Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies, *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 8092-8131. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2051-9>
- Calvo, A.I., Martins, V., Nunes, T., Duarte, M., Hillamo, R., Teinilä, K., Pont, V., Castro, A., Fraile, R., Tarelho, L., Alves, C. (2015) Residential wood combustion in two domestic devices: Relationship of different parameters throughout the combustion cycle, *Atmospheric Environment*, 116, 72-82. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.06.012>
- Cape, J.N., Eerden, van der L.J., Sheppard, L.J., Leith, I.D., Sutton, M.A. (2009) Evidence for changing the critical level for ammonia, *Environmental Pollution*, 157, 1033-1037. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.049>
- Chang, Y., Zou, Z., Deng, C., Huang, K., Collett, J.L., Lin, J., Zhuang, G. (2016) The importance of vehicle emissions as a source of atmospheric ammonia in the megacity of Shanghai, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 3577-3594. <https://doi.org/10.5194/acp-16-3577-2016>
- Day, D.E., Chen, X., Gebhart, K.A., Carrico, C.M., Schwandner, F.M., Benedict, K.B., Schichtel, B.A., Collett, J.L. (2012) Spatial and temporal variability of ammonia and other inorganic aerosol species, *Atmospheric Environment*, 61, 490-498. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.045>
- Ding, X., Kong, L., Du, C., Zhanzakova, A., Wang, L., Fu, H., Chen, J., Yang, X., Cheng, T. (2017) Long-range and regional transported size-resolved atmospheric aerosols during summertime in urban Shanghai, *Science of The Total Environment*, 583, 334-343. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.073>
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. (2004) Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Wood Stove Combustion of Prevalent United States Tree Species, *Environmental Engineering Science*, 21, 705-721. <https://doi.org/10.1089/ees.2004.21.705>
- Gonçalves, C., Alves, C., Fernandes, A.P., Monteiro, C., Tarelho, L., Evtyugina, M., Pio, C. (2011) Organic compounds in PM<sub>2.5</sub> emitted from fireplace and woodstove combustion of typical Portuguese wood species, *Atmospheric Environment*, 45, 4533-4545. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.05.071>
- Gong, X., Zhang, C., Chen, H., Nizkorodov, S.A., Chen, J., Yang, X. (2016) Size distribution and mixing state of black carbon particles during a heavy air pollution episode in Shanghai, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 5399-5411. <https://doi.org/10.5194/acp-16-5399-2016>
- Guo, H., Wang, D.W., Ling, Z.H., Chan, C.K., Yao, X.H. (2012) Observation of aerosol size distribution and new particle formation at a mountain site in subtropical Hong Kong, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 12119-12162. <https://doi.org/10.5194/acpd-12-12119-2012>
- Hazarika, N., Srivastava, A. (2017) Estimation of risk factor of elements and PAHs in size-differentiated particles in the National Capital Region of India, *Air Quality, Atmosphere and Health*, 10, 469-482. <https://doi.org/10.1007/s11869-016-0438-8>
- Hu, Q., Zhang, L., Evans, G.J., Yao, X. (2014) Variability of atmospheric ammonia related to potential emission sources in downtown Toronto, Canada, *Atmospheric Environment*, 99, 365-373. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.10.006>
- Huang, J., Kondragunta, S., Laszlo, I., Liu, H., Remer, L.A., Zhang, H., Superczynski, S., Ciren, P., Holben, B.N., Petrenko, M. (2016) Validation and expected error estimation of Suomi-NPP VIIRS aerosol optical thickness and Ångström exponent with AERONET: Validation of VIIRS Aerosol Products, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121, 7139-7160. <https://doi.org/10.1002/2016JD024834>
- Huang, R.J., Zhang, Y., Bozzetti, C., Ho, K.F., Cao, J.J., Han, Y., Daellenbach, K.R., Slowik, J.G., Platt, S.M., Canonaco, F., Zotter, P., Wolf, R., Pieber, S.M., Bruns, E.A., Crippa, M., Ciarelli, G., Piazzalunga, A., Schwikowski, M., Abbaszade, G., Schnelle Kreis, J., Zimmermann, R., An, Z., Szidat, S., Baltensperger, U., Haddad, I.E., Prevot, A.S.H. (2014) High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China, *Nature*, 514, 218-222. <https://doi.org/10.1038/nature13774>

- Huang, X.H.H., Bian, Q., Ng, W.M., Louie, P.K.K., Yu, J.Z. (2014) Characterization of PM<sub>2.5</sub> Major Components and Source Investigation in Suburban Hong Kong: A One Year Monitoring Study, *Aerosol and Air Quality Research*, 14, 237-250. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.01.0020>
- Hsu, C.H., Cheng, F.Y., Chang, H.Y., Lin, N.H. (2019) Implementation of a dynamical NH<sub>3</sub> emissions parameterization in CMAQ for improving PM<sub>2.5</sub> simulation in Taiwan, *Atmospheric Environment*, 218, 116923. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116923>
- Huy, D.H., Thanh, L.T., Hien, T.T., Takenaka, N. (2016) Development and application of a simultaneous measurement method for gaseous ammonia and particulate ammonium in ambient air, *Aerosol Science and Technology*, 50, 959-970. <https://doi.org/10.1080/02786826.2016.1213370>
- Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Donahue, N.M., Prevot, A.S.H., Zhang, Q., Kroll, J.H., DeCarlo, P.F., Allan, J.D., Coe, H., Ng, N.L., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Grieshop, A.P., Robinson, A.L., Duplissy, J., Smith, J.D., Wilson, K.R., Lanz, V.A., Hueglin, C., Sun, Y.L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehni, M., Kulmala, M., Tomlinson, J.M., Collins, D.R., Cubison, M.J., E., Dunlea, J., Huffman, J.A., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Williams, P.I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimojo, A., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Dzepina, K., Kimmel, J.R., Sueper, D., Jayne, J.T., Herndon, S.C., Trimborn, A.M., Williams, L.R., Wood, E.C., Middlebrook, A.M., Kolb, C.E., Baltensperger, U., Worsnop, D.R. (2009) Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere, *Science*, 326, 1525-1529. <https://doi.org/10.1126/science.1180353>
- Kotchenruther, R.A. (2016) Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> at multiple Northwest U.S. sites: Assessing regional winter wood smoke impacts from residential wood combustion, *Atmospheric Environment*, 142, 210-219. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.07.048>
- Li, T.C., Yuan, C.S., Huang, H.C., Lee, C.L., Wu, S.P., Tong, C., (2017) Clustered long-range transport routes and potential sources of PM<sub>2.5</sub> and their chemical characteristics around the Taiwan Strait, *Atmospheric Environment*, 148, 152-166. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.010>
- Li, Y., Schwab, J.J., Demerjian, K.L. (2006) Measurements of ambient ammonia using a tunable diode laser absorption spectrometer: Characteristics of ambient ammonia emissions in an urban area of New York City, *Journal of Geophysical Research*, 111, Issue D10. <https://doi.org/10.1029/2005JD006275>
- Mason, P.E., Darvell, L.I., Jones, J.M., Williams, A. (2016) Observations on the release of gas-phase potassium during the combustion of single particles of biomass, *Fuel*, 182, 110-117. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.077>
- Matsumoto, R., Umezawa, N., Karaushi, M., Yonemochi, S.I., Sakamoto, K. (2006) Comparison of Ammonium Deposition Flux at Roadside and at an Agricultural Area for Long-Term Monitoring: Emission of Ammonia from Vehicles, *Water Air Soil Pollution*, 173, 355-371. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9088-z>
- Mooibroek, D., Schaap, M., Weijers, E.P., Hoogerbrugge, R. (2011) Source apportionment and spatial variability of PM<sub>2.5</sub> using measurements at five sites in the Netherlands, *Atmospheric Environment* 45, 4180-4191. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.05.017>
- Nowak, J.B., Huey, L.G., Russell, A.G., Tian, D., Neuman, J.A., Orsini, D., Sjostedt, S.J., Sullivan, A.P., Tanner, D.J., Weber, R.J., Nenes, A., Edgerton, E., Fehsenfeld, F.C. (2006) Analysis of urban gas phase ammonia measurements from the 2002 Atlanta Aerosol Nucleation and Real-Time Characterization Experiment (ANARChE). *Journal of Geophysical Research*, 111, issue D17. <https://doi.org/10.1029/2006JD007113>
- Park, S.S., Bae, M.S., Schauer, J.J., Kim, Y.J., Cho, S.Y., Kim, S.J. (2006) Molecular composition of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol measured at an urban site of Korea during the ACE-Asia campaign, *Atmospheric Environment*, 40, 4182-4198. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.02.012>
- Park, S.S., Kim, Y.J. (2004) PM<sub>2.5</sub> particles and size-segregated ionic species measured during fall season in three urban sites in Korea, *Atmospheric Environment*, 38, 1459-1471. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.12.004>
- Pandolfi, M., Amato, F., Reche, C., Alastuey, A., Otjes, R.P., Blom, M.J., Querol, X. (2012) Summer ammonia measurements in a densely populated Mediterranean city, *Atmospheric Chemistry and Physics Discuss*, 12, 10381-10424. <https://doi.org/10.5194/acpd-12-10381-2012>
- Pathak, R.K., Wu, W.S., Wang, T. (2009) Summertime PM<sub>2.5</sub> ionic species in four major cities of China: nitrate forma-

- tion in an ammonia-deficient atmosphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 1711-1722. <https://doi.org/10.5194/acp-9-1711-2009>
- Perrino, C., Catrambone, M., Di Menno Di Bucchianico, A., Allegrini, I. (2002) Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions, *Atmospheric Environment*, 36, 5385-5394. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00469-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00469-7)
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez Ochoa, A., Kasper Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., Pio, C. (2007) Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *Journal of Geophysical Research*, D23S05. <https://doi.org/10.1029/2006JD008114>
- Reche, C., Viana, M., Pandolfi, M., Alastuey, A., Moreno, T., Amato, F., Ripoll, A., Querol, X. (2012) Urban NH<sub>3</sub> levels and sources in a Mediterranean environment, *Atmospheric Environment*, 57, 153-164. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.021>
- Roig Rodelas, R., Perdrix, E., Herbin, B., Riffault, V. (2019) Characterization and variability of inorganic aerosols and their gaseous precursors at a suburban site in northern France over one year (2015-2016), *Atmospheric Environment*, 200, 142-157. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.11.041>
- Salma, I., Németh, Z., Weidinger, T., Maenhaut, W., Claeys, M., Molnár, M., Major, I., Ajtai, T., Utry, N., Bozóki, Z. (2017) Source apportionment of carbonaceous chemical species to fossil fuel combustion, biomass burning and biogenic emissions by a coupled radiocarbon-levoglucosan marker method, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 13767-13781. <https://doi.org/10.5194/acp-17-13767-2017>
- Sannigrahi, P., Sullivan, A.P., Weber, R.J., Ingall, E.D. (2006) Characterization of Water-Soluble Organic Carbon in Urban Atmospheric Aerosols Using Solid-State <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy, *Environmental Science and Technology*, 40, 666-672. <https://doi.org/10.1021/es051150i>
- Shon, Z.H., Ghosh, S., Kim, K.H., Song, S.K., Jung, K., Kim, N.J. (2013) Analysis of water-soluble ions and their precursor gases over diurnal cycle, *Atmospheric Research*, 132-133, 309-321. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.06.003>
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R. (1999) Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmospheric Environment*, 33, 173-182. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00145-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00145-9)
- Sun, Z., Duan, F., He, K., Du, J., Zhu, L. (2019) Sulfate-nitrate-ammonium as double salts in PM<sub>2.5</sub>: Direct observations and implications for haze events, *Science of The Total Environment*, 647, 204-209. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.107>
- Sutton, M.A., Erisman, J.W., Dentener, F., Möller, D. (2008) Ammonia in the environment: From ancient times to the present, *Environmental Pollution*, 156, 583-604. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.03.013>
- Tao, Y., Yin, Z., Ye, X., Ma, Z., Chen, J. (2014) Size distribution of water-soluble inorganic ions in urban aerosols in Shanghai, *Atmospheric Pollution Research*, 5, 639-647. <https://doi.org/10.5094/APR.2014.073>
- Targino, A.C., Gibson, M.D., Krecl, P., Rodrigues, M.V.C., dos Santos, M.M., de Paula Correa, M. (2016) Hotspots of black carbon and PM<sub>2.5</sub> in an urban area and relationships to traffic characteristics, *Environmental Pollution*, 218, 475-486. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.027>
- Teng, X., Hu, Q., Zhang, L., Qi, J., Shi, J., Xie, H., Gao, H., Yao, X. (2017) Identification of Major Sources of Atmospheric NH<sub>3</sub> in an Urban Environment in Northern China During Wintertime, *Environmental Science and Technology*, 51, 6839-6848. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00328>
- Wang, S.-H., Hung, W.T., Chang, S.C., Yen, M.C. (2016) Transport characteristics of Chinese haze over Northern Taiwan in winter, 2005-2014, *Atmospheric Environment*, 126, 76-86. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.043>
- Wang, Y., Shi, L., Lee, M., Liu, P., Di, Q., Zanobetti, A., Schwartz, J.D. (2017) Long-term Exposure to PM<sub>2.5</sub> and Mortality Among Older Adults in the Southeastern US: *Epidemiology*, 28, 207-214. <https://doi.org/10.1097/EDE.0000000000000614>
- Wen, L., Chen, J., Yang, L., Wang, X., Caihong Xu, Sui, X., Yao, L., Zhu, Y., Zhang, J., Zhu, T., Wang, W. (2015) Enhanced formation of fine particulate nitrate at a rural site on the North China Plain in summer: The important roles of ammonia and ozone, *Atmospheric Environment*, 101, 294-302. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.037>
- World Health Organization (WHO) (2012) *Health Effects of Black Carbon*, Regional Office for Europe, Copenhagen. ISBN: 9789289002653
- Wozniak, A.S., Bauer, J.E., Dickhut, R.M. (2012) Characteristics of

- water-soluble organic carbon associated with aerosol particles in the eastern United States, *Atmospheric Environment*, 46, 181-188. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.10.001>
- Wu, Z., Hu, M., Liu, S., Wehner, B., Bauer, S., Ma Bliang, A., Wiedensohler, A., Petäjä, T., Dal Maso, M., Kulmala, M. (2007) New particle formation in Beijing, China: Statistical analysis of a 1-year data set, *Journal of Geophysical Research*, 112, D09209. <https://doi.org/10.1029/2006JD007406>
- Xiu, G., Zhang, D., Chen, J., Huang, X., Chen, Z., Guo, H., Pan, J. (2004) Characterization of major water-soluble inorganic ions in size-fractionated particulate matters in Shanghai campus ambient air, *Atmospheric Environment*, 38, 227-236. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.09.053>
- Xu, J., Chen, J., Zhao, N., Wang, G., Yu, G., Li, H., Huo, J., Lin, Y., Fu, Q., Guo, H., Deng, C., Lee, S.H., Chen, J., Huang, K. (2020) Importance of Ammonia Gas-Particle Conversion Ratio in Haze Formation in the Rural Agricultural Environment, *Atmospheric Chemistry and Physics*. <https://doi.org/10.5194/acp-2019-891>
- Xu, L., Batterman, S., Chen, F., Li, J., Zhong, X., Feng, Y., Rao, Q., Chen, F. (2017) Spatiotemporal characteristics of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at urban and corresponding background sites in 23 cities in China, *Science of The Total Environment*, 599-600, 2074-2084. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.048>
- Xu, Q., Wang, S., Jiang, J., Bhattarai, N., Li, X., Chang, X., Qiu, X., Zheng, M., Hua, Y., Hao, J. (2019) Nitrate dominates the chemical composition of PM<sub>2.5</sub> during haze event in Beijing, China, *Science of The Total Environment*, 689, 1293-1303. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.294>
- Xu, W., Liu, X., Liu, L., Dore, A.J., Tang, A., Lu, L., Wu, Q., Zhang, Y., Hao, T., Pan, Y., Chen, J., Zhang, F. (2019) Impact of emission controls on air quality in Beijing during APEC 2014: Implications from water-soluble ions and carbonaceous aerosol in PM<sub>2.5</sub> and their precursors, *Atmospheric Environment*, 210, 241-252. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.04.050>
- Zdrahal, Z., Oliveira, J., Vermeylen, R., Claeys, M., Maenhaut, W. (2002) Improved Method for Quantifying Levoglucosan and Related Monosaccharide Anhydrides in Atmospheric Aerosols and Application to Samples from Urban and Tropical Locations, *Environmental Science and Technology*, 36, 747-753. <https://doi.org/10.1021/es015619v>
- Zhang, T., Claeys, M., Cachier, H., Dong, S., Wang, W., Maenhaut, W., Liu, X. (2008) Identification and estimation of the biomass burning contribution to Beijing aerosol using levoglucosan as a molecular marker, *Atmospheric Environment*, 42, 7013-7021. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.04.050>
- Zhang, Y., Lang, J., Cheng, S., Li, S., Zhou, Y., Chen, D., Zhang, H., Wang, H. (2018) Chemical composition and sources of PM<sub>1</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Beijing in autumn, *Science of The Total Environment*, 630, 72-82. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.151>
- Zong, Z., Wang, X., Tian, C., Chen, Y., Fu, S., Qu, L., Ji, L., Li, J., Zhang, G. (2018) PMF and PSCF based source apportionment of PM<sub>2.5</sub> at a regional background site in North China, *Atmospheric Research*, 203, 207-215. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.12.013>

## Authors Information

- 송명기 (국립목포대학교 연구교수)  
 김문수 (국립목포대학교 학부연구원)  
 김민욱 (국립농업과학원 농업환경부 연구사)  
 이권호 (강릉원주대학교 교수)  
 배민석 (국립목포대학교 교수)