

광주지역 고농도 및 황사 시의 미세먼지 화학적 성분 특성

Characteristics of PM Chemical Component during Haze Episode and Asian Dust at Gwang-ju

이영재 · 정선아 · 조미라 · 김선정 · 박미경 · 안준영

유영숙 · 최원준 · 홍유덕 · 한진석 · 임재현*

국립환경과학원 기후대기연구부 대기환경연구과

(2014년 8월 12일 접수, 2014년 9월 23일 수정, 2014년 9월 25일 채택)

Yeong-Jae Lee, Sun-A Jung, Mi-Ra Jo, Sun-Jung Kim, Mi-Kyung Park,
Joon-Young Ahn, Young-Sook Lyu, Won-Jun Choi, You-deog Hong,
Jin-Seok Han and Jae-Hyun Lim*

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

(Received 12 August 2014, revised 23 September 2014, accepted 25 September 2014)

Abstract

The aerosol characteristics between haze episode and Asian dust event were identified in January and March, 2013 in Gwang-ju of Korea to investigate the metal elements, ionic concentrations and carbonaceous particles of $PM_{2.5}$ and PM_{10} . In the haze episode, the concentrations were increased 1~3.2 times of ionic species and 1.6~2.7 of metal elements. Especially, the concentration of NO_3^- , SO_4^{2-} and NH_4^+ consists of 50 percent in ionic species during haze episode that was higher than Asian dust event. This suggests that secondary aerosols from anthropogenic air pollution were mainly contributed by haze episode. During the Asian dust event, increase of metal concentrations was higher than haze episode because of remarkable increase of Ti, K and Fe originated from soil. The concentrations of carbonaceous particles were increased 2.5 times during haze episode, and 2.4 times of OC and 2.1 times of EC during Asian dust event in $PM_{2.5}$. However, these aerosol mass concentration does not affect the OC/EC ratio. The average equivalence ratios of cations/anions in $PM_{2.5}$ were 0.99 in haze episodes and 0.94 during non-event day. The neutralization factor of NH_3 was higher than that of $CaCO_3$. Furthermore, NH_4^+ aerosol was aged due to atmospheric stagnation that might be affected by the haze episode.

Key words : Haze episode, Asian dust, Chemical composition, Gwang-ju

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)32-560-7261, E-mail : dr4earth@korea.kr

1. 서 론

중국과 몽골에서 발원하는 황사(Asian dust)와 겨울철에 박무 및 연무를 동반하는 미세먼지 고농도(Haze episode)는 북서풍 및 편서풍에 의해 우리나라로 유입되어 국내에서 발생하는 대기오염물질과 더불어 대기질의 악화를 증가시킨다. 또한 미세먼지뿐만 아니라 유기탄소, 이온 및 유해 중금속 등의 농도 증가로 인해 건강 및 재산상의 피해를 주고 있다. 황사사례와 미세먼지 고농도 사례의 경우는 물리·화학적으로 완전히 다른 특성을 나타내고 있다(NIER, 2011). 일반적으로 황사는 주로 조대입자에 분포하고 있는 토양기원 성분 농도가 증가하는 반면, 박무나 연무가 동반되는 고농도 사례는 조대입자에 비해 황산염, 질산염 및 암모늄염 등이 많이 분포되어 있는 미세입자 증가현상이 뚜렷하다(Lee *et al.*, 2013). 또한 연무현상은 그 자체로 기후변화, 호흡기질환 등에 영향을 미치고 있으며 보통 국지적 및 광역적인 현상으로 발생하면서 미세먼지의 증가를 초래한다(Park. *et al.*, 2013a).

연무현상을 동반한 미세먼지 고농도 발생 시 PM_{2.5}, 탄소성분, 이온성분 등의 농도증가 현상은 생체연소 배출, 자동차 운행, 휘발성유기화합물질 증가, 광화학산화반응 등으로 인한 2차 오염물질 생성 촉진 등에 의해 복합적으로 나타나며(Park *et al.*, 2013b), 고농도 황사 시에는 다량의 2차 오염물질이 함께 유입된다(Lee *et al.*, 2013). 일반 황사사례가 아닌 고농도 사례 시에는 기류의 궤적이 중국 북쪽 공업지대와 산동반도에서 이동한 공기의 영향을 받으며, 저농도 사례 시에는 동해와 서해 남쪽 바다에서 이동한 공기의 영향을 받는 것으로 조사되었다(Lee *et al.*, 2012).

황사현상과 미세먼지 고농도 현상에 대한 관심이 집중되면서 이에 대한 다양한 연구들이 진행되어 왔다. Ghim (2011)은, 그간 황사연구에 대한 연구 자료들을 정리하면서 사하라사막이 위치한 북아프리카에서 전세계 먼지의 50~70%가 발생하고 동아시아의 먼지 발생량은 20%라고 보고하였다. 또한 중금속은 황사 자체에는 거의 존재하지 않지만 발원지 토양이 오염되었거나 황사가 중국 동해안 등 오염지역을 지나면서 중금속 농도가 높아진다고 보고하였다. Park *et al.* (2012)은 서울에서 황사 및 고농도 미세먼지

사례에 대한 유입경로별 성분분석 결과, 고비·내몽골에서 발원하여 발해만을 거쳐 유입된 황사는 PM₁₀ 중 황산암모늄 및 유해중금속 농도가 높았으며, 황사와 함께 대기오염물질이 유입될 가능성이 높다고 보고하였다. 고농도 미세먼지 발생 시에는 겨울과 봄철에 생체연소배출, 연료연소 및 비산먼지의 영향이 있었으며, 여름에는 자동차 배출원의 영향이 크다고 보고하였다. 최근에는 실시간 분석이 가능해짐에 따라 국내에서 발생한 대기오염의 영향이 최대한 배제된 배경지역인 백령도와 제주도에서 황사현상을 연구한 결과에 따르면, 중국 내몽골에서 발원한 황사와 중국 본토의 미세먼지가 동시에 유입되어 PM₁₀ 및 PM_{2.5} 농도가 동시에 증가하고 질산염의 증가가 뚜렷하게 나타났으며, 지각성분 농도 또한 5~10배 증가하는 결과를 나타내었다(NIER, 2013a). 또한 서울에서 고농도 미세먼지 사례를 CPF (Conditional probability function) 및 PSCF (Potential source contribution function)로 분석한 결과, 이차생성 질산염, 황산염 및 자동차 배출원 등의 영향이 공통적으로 측정지점(불광동) 북서방향에서 주로 나타났으며, 측정기간 동안 평균풍속 미만인 비교적 정체된 기상 상태에서 고농도 미세먼지 사례가 발생하였다(NIER, 2013c).

본 연구에서는 2013년 1월 발생한 안개, 박무 및 연무를 동반한 미세먼지 고농도 사례와, 3월 황사와 고농도가 동시에 출현한 사례에 대하여 광주광역시에 위치한 호남권대기오염집중측정소에서 1시간 간격으로 측정된 자료를 활용하여 각 사례에 대한 PM₁₀과 PM_{2.5}의 농도특성을 조사하였다. 또한 탄소성분 및 중금속 등을 분석하여 고농도 시와 연무를 동반한 황사 시의 성분별 차이점을 조사하고 음이온과 양이온의 당량비를 계산하여 중화율을 파악하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 시료채취 지점

본 연구의 고농도 시료는 2013년 1월, 황사 시료는 3월에 호남권대기오염집중측정소 (35.23° N, 126.85° E, 50 m, a.s.l) 3층 옥상(지면으로부터 약 15 m)에서 측정하였다. 본 측정소는 광주시의 도심 북쪽 끝에 위치해 있고, 광주광역시 동쪽은 교외 및 농

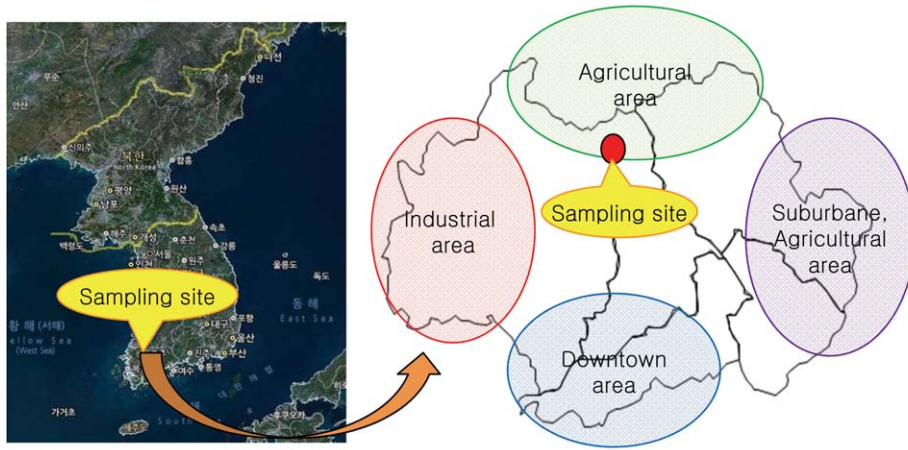


Fig. 1. Sampling location of Gwang-ju.

업지역, 서쪽은 산업단지, 남쪽은 도심지역, 북쪽은 농업지대가 분포하고 있으며 측정소 서쪽 약 2 km 지점에 남북을 가로지르는 호남고속도로가 있다. 그림 1에 측정소 위치를 나타내었다.

2.2 측정 방법

먼지의 질량농도는 임팩터 방식으로 분리된 입자를 16.7 L/min 유량으로 PM₁₀ (Thermo Sci., TEOM 1400A)과 PM_{2.5} (Metone, BAM1020A)를 매시간 측정하였다. 그림 2에 이온성분 분석기의 모식도를 Moon *et al.* (2011)의 자료를 인용하여 나타내었다. 시료는 Ambient ion monitor (URG-9000D, URG Co.)를 사용하여 3 L/min 유량으로 채취하며, 이때 채취된 가스상 성분은 디누더 내의 과산화수소 용액이 흐르는 막에서 제거되고 입자만을 이온크로마토그래피 (Dionex, ICS-2000)로 주입하여 음이온 컬럼 (Dionex IonPacTM AS18), 양이온 컬럼 (Dionex IonPacTM CS12A)을 각각 사용해 이온성분을 분석하였다. Kang and Lee (2002)에 의하면 테프론 필터를 사용하여 NO₃⁻ 채취 시 휘발에 따른 부의 오차가 발생한다고 보고하고 있으나, 본 시험방법은 필터를 사용하지 않고 대기 중의 이온성분을 직접 IC로 주입하여 분석하는 방법으로 NO₃⁻의 휘발에 따른 오차는 발생하지 않는다.

탄소성분은 Semi-continuous analyzer (Sunset Lab.)를 이용하여 8 L/min 유량으로 유입한 공기를 석영필터에 채취하여 TOT (Thermal optical transmission) 방

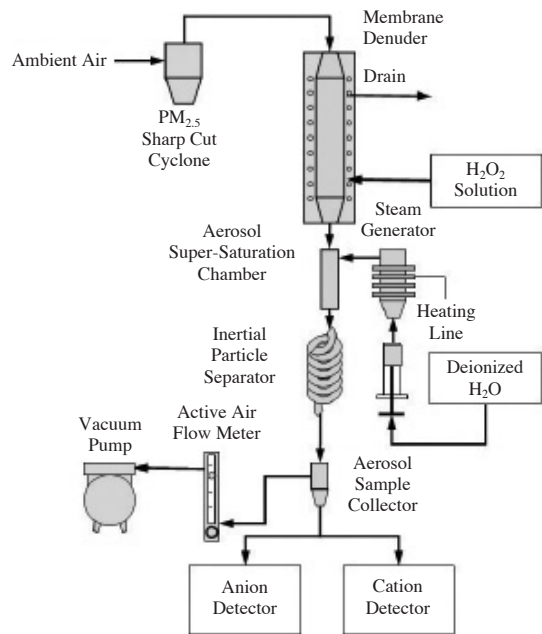


Fig. 2. Schematic diagram of Ion analyzer.

법으로 열적 분해시켜 OC와 EC를 분석하였다. OC는 He 존재 하에서 840°C에서 약 3분 동안 분석이 이루어지고 EC는 He+O₂ 존재 하에서 870°C에서 약 7분간 분석된다(그림 3). 금속성분은 On-line-XRF (Xact-420, Cooper Co.)를 이용하여 16.7 L/min 유량

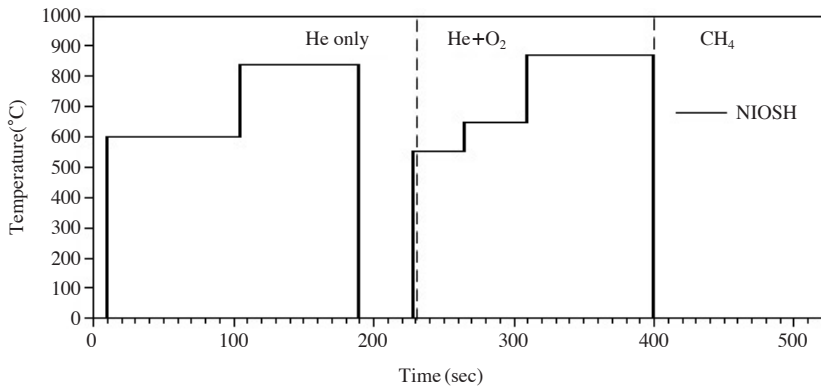


Fig. 3. Temperature set points of OC/EC analytical methods.

으로 테플론 필터에 입자를 채취한 후 X-ray 형광 스펙트럼을 사용하여 K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb를 분석하였다. 질량농도, 이온, EC/OC 및 중금속 성분은 각각 별도의 장비로 매시간 측정하였으며 시료채취부의 Inlet은 평상시 PM_{2.5}만을 대상으로 측정하고 있으나 황사 및 고농도 시에는 PM₁₀으로 교체하여 측정하였다.

2. 3 측정항목 정도관리

이온성분의 교정을 위하여 음이온과 양이온의 혼합 표준용액을 사용하였다. 각 이온의 교정농도는 0.5~65 µg/m³ 범위에서 6단계로 검량선을 작성하였다. 검량선에 대한 결정인자는 0.999 이상이다. 분석항목은 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 등 8개 항목이다. 주요이온인 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 등의 이온 크로마토그래피 검출한계는 0.5 µg/m³이다. OC와 EC는 Sucrose (4.207 µg/mL)를 이용하여 2단계로 교정하였으며, OC 및 EC의 검출한계는 0.4 µg/m³이다. 중금속 분석을 위한 XRF는 Energy calibration과 표준 필름 측정으로 정성 및 정량상태를 확인하였으며 Pb 등의 검출한계는 10 pg/m³이다. OC, EC, Ion 및 중금속의 Blank 값은 각각 Hepa capsule filter (TSI Co.)를 Inlet 부분에 장착하여 미세먼지를 제거한 후 12시간 이상 측정된 값을 보정하여 사용하였다. PM_{2.5} 질량농도 정확성 평가를 위해 Malm *et al.* (1996)에 의하여 측정된 값과 이론적인 질량농도 값을 다음 식 (1), (2), (3)과 같이 산정하여 비교하였다.

$$PM_{2.5} (\mu g/m^3) = (OC \times 1.6) + EC + K^+ + NO_3^- + SO_4^{2-} + NH_4^+ + Cl^- + Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + Crustal\ mass + Trace\ metal \quad (1)$$

$$Crustal\ mass = (3.73 \times Si + 1.63 \times Ca + 2.42 \times Fe + 1.94 \times Ti) \quad (2)$$

$$Trace\ metal = (V + Cr + Mn + Ni + As + Se + Pb) \quad (3)$$

측정값과 이론값에 대한 회귀분석결과 ($y=0.829x+0.00$, $R^2=0.96$)이고 PM_{2.5} 측정값이 이론값에 비해 약 17% 높게 측정되고 있음을 확인하였는데 이는 본 연구에서 분석되지 않은 기타 성분이다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 고농도 사례 시와 황사 사례 시의 성분분석 결과

표 1에 각 사례에 대한 평균을 나타내었다. 고농도 기간을 1월 12일 14시부터 1월 16일 12시까지로 선정하였고, 평상시 기간은 고농도 기간을 제외한 1월의 나머지 기간이다. 또한 황사 기간은 3월 8일 18시부터 3월 10일 13시이며, 평상시 기간은 2월 28일 18시부터 3월 1일 15시까지와 3월 21일 18시부터 3월 22일 17시까지이다. 고농도기간 동안 PM₁₀, 중금속 및 탄소의 일부자료는 자료전송 에러가 발생하였고, 고농도가 지나간 후에는 이온 및 탄소자료는 장비 청소 및 교정수행 등으로 인하여 일부자료를 포함하지

Table 1. Chemical composition during haze episode and Asian dust.

Species		Haze episode	Clear day	H/C ratios*	Asian dust	Clear day	A/C ratios**
PM _{2.5} (µg/m ³)		83	35	2.4	73	23	3.2
PM ₁₀ (µg/m ³)		104	48	2.2	127	37	3.4
PM _{2.5} /PM ₁₀ ratio		0.80	0.73	—	0.57	0.62	—
Carbon*** (µg/m ³)	OC	11.3	4.5	2.5	8.8	3.6	2.4
	EC	3.7	1.5	2.5	2.7	1.3	2.1
	OC/EC ratio	3.1	3.0	1.0	3.3	2.8	1.1
Cut size		PM _{2.5}			PM ₁₀		
Ion (µg/m ³)	SO ₄ ²⁻	14.01	5.37	2.6	15.15	4.41	3.4
	NO ₃ ⁻	16.92	5.71	3.0	20.73	5.57	3.7
	Cl ⁻	1.61	0.74	2.2	2.78	1.28	2.2
	Na ⁺	0.20	0.11	1.8	1.80	0.85	2.1
	NH ₄ ⁺	10.56	4.71	2.2	10.31	3.24	3.2
	K ⁺	0.55	0.17	3.2	1.13	0.14	8.1
	Mg ²⁺	0.02	0.02	1.0	0.38	0.12	3.2
	Ca ²⁺	0.06	0.04	1.5	1.89	0.41	4.6
Heavy metal (ng/m ³)	K	763	343	2.2	5,232	1,334	3.9
	Ca	69.9	43.7	1.6	8,675	1,551	5.6
	Ti	8.7	5.1	1.7	339	69	4.9
	V	5.8	2.5	2.3	22.5	5.1	4.4
	Cr	4.0	1.5	2.7	14.0	3.2	4.4
	Mn	35	16	2.2	104	24	4.3
	Fe	286	139	2.1	3,736	756	4.9
	Ni	2.9	1.4	2.1	9.4	2.1	4.1
	Cu	13.7	6.1	2.2	23.6	6.5	3.6
	Zn	153	67	2.3	361	73	4.9
	As	11.6	5.9	2.0	18.4	3.7	5.0
	Se	2.4	0.9	2.4	5.5	0.7	7.6
	Cd	0.5	1.4	0.4	218	32	6.8
	Pb	92	40	2.3	201	23	8.7

*Ratios of haze episode/Clear day

**Ratios of Asian dust/Clear day

***Concentration of OC and EC in PM_{2.5}

못하였다.

표 1의 고농도(Haze episode) 사례 시 자료는 PM_{2.5} 분석결과이며, 황사(Asian dust) 사례 시의 OC와 EC는 PM_{2.5} 결과이고, 이온과 중금속은 PM₁₀ 결과이다. 두 사례 간에 직접적인 비교는 어려움이 있으나 구성물질 성분비에는 확연한 차이가 있음을 보여주고 있다. 연구기간 동안 PM₁₀ 평균은 고농도 사례 시(정상시)와 황사 사례 시(정상시) 각각 104 (48) µg/m³, 127 (37) µg/m³이었고, PM_{2.5}는 83 (35) µg/m³, 73 (23) µg/m³으로 고농도 사례 시가 황사 사례 시에 비해 PM_{2.5} 농도가 높았고, 황사 사례 시에는 고농도 사례 시에 비해 PM₁₀ 농도가 더 높았다.

3. 1. 1 미세먼지 특성

표 1에서 고농도 사례 시에는 평균 PM_{2.5}, PM₁₀이 각각 83, 104 µg/m³이었다. 고농도 기간 동안 PM₁₀ 및 PM_{2.5} 평균은 정상시 대비 농도가 약 2배 증가하였고, PM_{2.5}/PM₁₀ 비율이 고농도 시에는 0.80로 정상시 0.73보다 높게 측정되었다. 황사 사례 시는 평균 PM_{2.5}, PM₁₀이 각각 73, 127 µg/m³으로 정상시 대비 약 3배 농도가 증가하였고 PM_{2.5}/PM₁₀ 비율이 0.57로 정상시 0.62보다 감소되었다. 고농도 사례 시보다 황사 사례 시에 PM_{2.5} 비율이 다소 낮은 것은, 고농도 사례 시의 미세먼지 주요성분이 탄소성분과 NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ 등의 이온성분이 많은 반면 황사 사례 시는 지각물질인 K, Ca 및 Fe 등이 증가하여 나타난 현상이다. 또

한 고농도/평상시 농도비율 및 황사/평상시 농도 비율이 큰 차이를 보였다. 고농도 시에는 PM_{2.5} 및 PM₁₀

의 비율이 2.4와 2.2로 미세입자의 증가율이 크게 나타난 반면, 황사 시는 3.2와 3.4로 토양성분의 증가로 인한 조대입자의 증가율이 크게 나타났다. 즉 고농도 시보다 연무를 동반한 황사 시에 미세먼지의 농도와 증가율도 높게 나타났으며, PM₁₀의 증가폭도 크게 나타났다. 기류의 이동특성을 파악하기 위하여 역궤적 분석을 동시에 수행하였다. 미세먼지 고농도는 2013년 1월 12일 14시부터 16일 12시까지 발생하였고, 고농도 기간 동안 지표면의 평균 풍속은 0.8 m/s로 평상시 기간의 1.4 m/s보다 낮은 풍속을 보였다. 안개, 박무 및 연무가 동시에 발생하였고, 기온이 평상시보다 낮았으며, 약한 북서풍과 함께 대기가 매우 안정한 상태에서 발생하였다. 그림 4는 고농도 기간 동안 역궤적 분석결과이다. 상층 1000 m의 궤적은 내몽고지역으로부터 북경과 텐진을 통과하였고, 하층 500 m와 200 m의 공기궤적은 중국 산둥반도를 맴돌며 상해와 난징을 거쳐 서해를 통과한 후 우리나라에 영향을 주었다.

그림 5와 6에 고농도와 황사 시의 PM₁₀과 PM_{2.5}의 시간대별 농도 변화추이를 각각 나타내었다. 고농도 시 PM_{2.5}는 12일 19시 127 µg/m³로 최대값을 나타낸 후 풍속이 증가하면서(그림 5) 16일 오후부터 점차 감소하였다.

일반적으로 풍속이 낮을 때 고농도 현상이 발생하

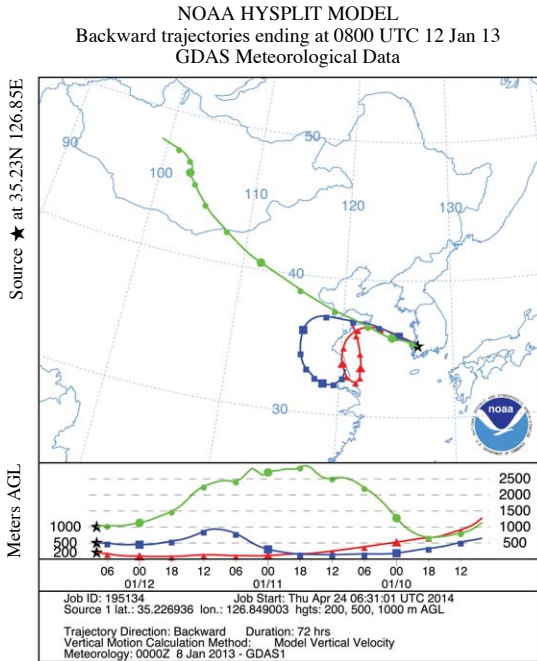


Fig. 4. The 3-day backward trajectories of air at 200, 500, 1000 m altitude during haze episode.

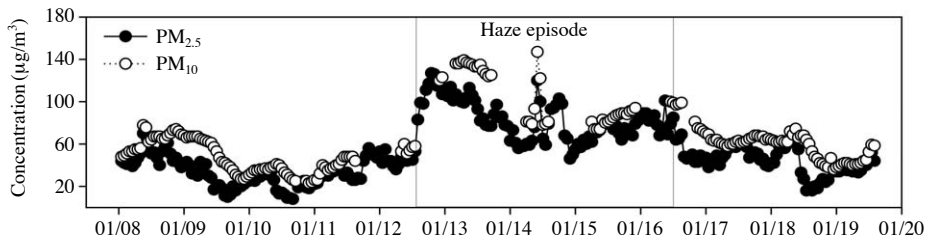


Fig. 5. Temporal variations of PM₁₀ and PM_{2.5} during haze episode.

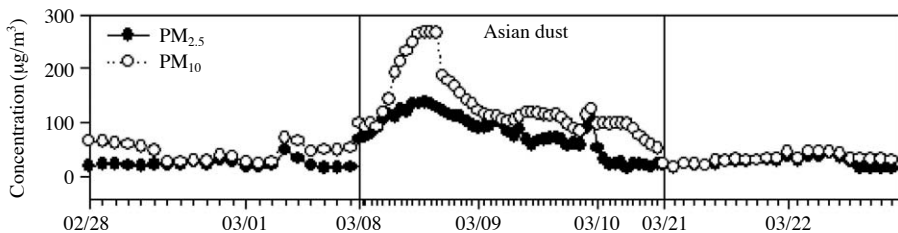


Fig. 6. Temporal variations of PM₁₀ and PM_{2.5} during Asian dust.

기 쉬운 것으로 알려져 있다. Kang *et al.* (2011)은 일반적인 도시지역 특성과 산업단지 특성이 공존할 수 있는 산업단지 인근 도시지역인 광양에서 PM_{2.5}와 풍속과의 관계를 분석한 결과 풍속이 낮을수록 PM_{2.5}가 증가하는 경향을 보인다고 보고하였다. NIER (2013b)에 의하면, 2013년 광주지역 매시간 측정자료 중 PM_{2.5} 농도 상위 5%의 역궤적 분석결과, 1~2월은 풍속 1 m/s 이하인 북서풍이 58%이었고, 3~5월은 풍속 1.8 m/s인 북서풍이 유입되었다. 겨울철은 난방을 위한 화석연료 사용 및 Open burning 증가, 박무 및 연무 발생 및 장거리 이동 등의 복합적인 요인으로 PM_{2.5}의 평상시 농도가 높게 나타났다.

그림 6은 황사 시의 PM_{2.5}와 PM₁₀의 측정결과이다. 3월 8일 14시 PM₁₀이 100 µg/m³을 초과하기 시작하여 3월 9일 20시까지 36시간을 지속하였으며, 3월 8일 21시 최대 PM₁₀ 266 µg/m³과 PM_{2.5} 135 µg/m³를 기록한 후 3월 10일 오후부터 농도가 점차 감소하였다.

황사 사례의 경우는 3월 8일에 미세먼지 고농도 현상이 발생한 이후, 차츰 황사로 전환되면서 나타났다. 황사기간 평균풍속은 2.3 m/s로 북서풍으로 유입된 황

사의 역궤적 분석 결과, 내몽골에서 발원한 500 m 공기가 중국 동북부와 북경을 거쳐 남동진하였고, 200 m 및 1000 m 공기는 느린 서풍으로 중국 동해안 공업지대를 지나 산둥반도를 거치면서 우리나라에 영향을 주었다(그림 7a). Ca²⁺와 Mg²⁺가 다시 증가하기 시작하는 3월 9일 12시부터는 200 m 및 1000 m 공기가, 내몽골과 중국 북부지역으로부터 강하게 발달한 북서풍에 의해 이동되면서, 백령도에서는 9일 12시에 PM₁₀ 농도로서 286 µg/m³가 관측되기도 하였다(그림 7b). 이후 전국적으로 영향을 준 후 3월 10일 오후부터 황사현상은 점차 소멸되어 PM₁₀ 농도가 100 µg/m³ 이하로 감소되었다.

3. 1. 2 이온성분 특성

이온분석기의 Inlet은 3월 8일 17시까지 PM_{2.5}로 측정하면서 18시부터는 PM₁₀으로 교체하여 측정하였다. 표 1에 각 사례별 이온농도 평균값을 살펴보면, 이온성분의 경우 고농도/평상시 비율은 고농도 시에 1.0~3.2배 증가하였으나 황사 시 농도 비율이 2.1~8.1배 증가하였다. 특히 지각물질인 Mg²⁺, Ca²⁺ 및

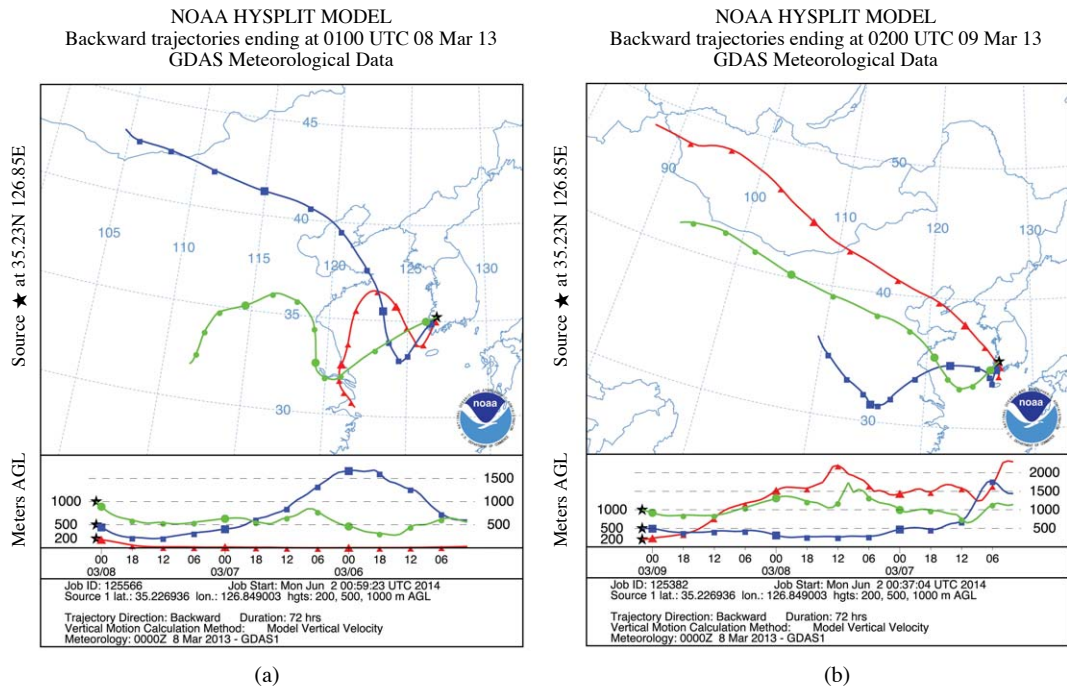


Fig. 7. The 3-day backward trajectories of air at 200, 500, 1000 m altitude during Asian dust.

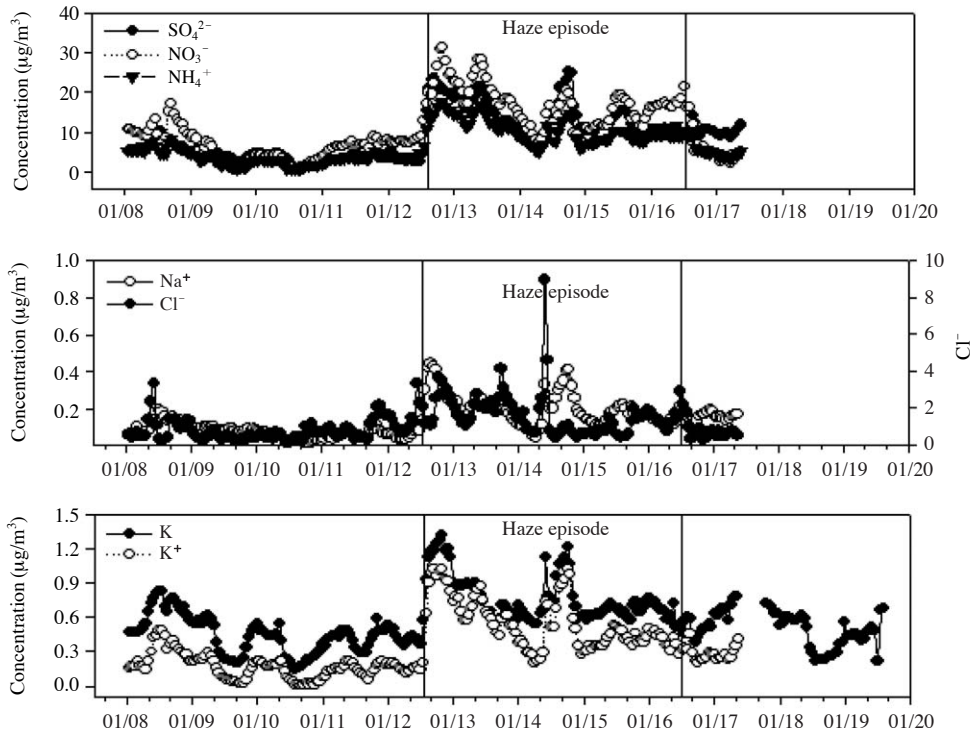


Fig. 8. Temporal variations of ions during haze episode.

K^+ 은 고농도 시보다 황사 시가 각각 3.2, 4.6, 8.1배 증가하였다. 해염보다는 주로 토양에서 기원하여 조대입자에 많이 존재하는 Mg^{2+} 는 고농도 시에는 농도증가가 없었고 Ca^{2+} 는 1.5배로 평상시와 유사하였다. 본 연구에서 Ca^{2+}/Ca 의 비는 고농도 0.87, 평상시 0.92로 거의 1에 가까웠다. 이는 $PM_{2.5}$ 중 Ca가 거의 수용성 입자 상태이며, 주로 $CaCO_3$ 와 $CaSO_4 \cdot H_2O$ 로 존재하고 있음을 시사한다. SO_4^{2-} , NO_3^- 그리고 K^+ 은 고농도 시가 평상시 대비 약 3배의 농도증가가 있었다. 또한 2차 입자인 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 의 조성비는 고농도 시에 각각 20%, 17%, 13%로 전체의 50%이었고, 황사 시에는 16%, 12%, 8.1%로 전체의 36%를 차지하여 고농도 시 $PM_{2.5}$ 에서 인위적인 성분이 많이 나타남을 알 수 있었다.

그림 8은 고농도 사례에 대한 시간별 농도변화이다. 1월 12일 12시부터 고농도가 발생한 후에 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- 및 Na^+ 등이 증가하기 시작하여 1월 16일 12시까지 지속되다가 점차 감소하였다. Cl^- 의 경우 1월 14일 10시에 고농도가 측정되었다. 이

때는 잠시 소강상태 중이던 고농도가 재상승한 시점으로 $PM_{2.5}$ 증가와 더불어 이온성분과 중금속이 동시에 증가하였다. 1월 14일 오전 7~10시까지는 풍향이 5~93°이었고 11시부터는 315°로 바뀌었다. 미세먼지의 Cl^- 은 인위적인 오염원에서 기인할 경우에는 NH_4Cl 의 형태로 존재하며, 생체소각에서 기인할 경우에는 KCl 형태로 존재한다. Cl^-/NH_4^+ 비율이 고농도 시에는 0.15, 평상시에는 0.16이었으며, Cl^-/K^+ 비율은 고농도 시에는 2.93, 평상시에는 4.35로 Cl^- 이 생체소각에서 기인했을 확률이 더 높은 것으로 추정된다. 1월 14일 10시의 Cl^- 증가현상은 K^+ 과 동시에 증가하는 것으로 보여 측정소로부터 북동 방향에 위치한 담양군의 농경지나 민가 등에서 발생한 불특정적이고 간헐적인 생체연소의 영향으로 추정된다. 또한 고농도 기간 동안 IC로 분석한 K^+ 와 XRF로 분석한 K의 K^+/K 의 비율은 0.72, 평상시에는 0.50이었다. Willy *et al.* (2011)에 의해 조사된 K^+/K 의 비율은 Belgium 0.62, Hungary 0.65, Finland 0.60이었으며 고농도 기간의 비율보다 더 높게 나타났다. 이는 K^+ 의

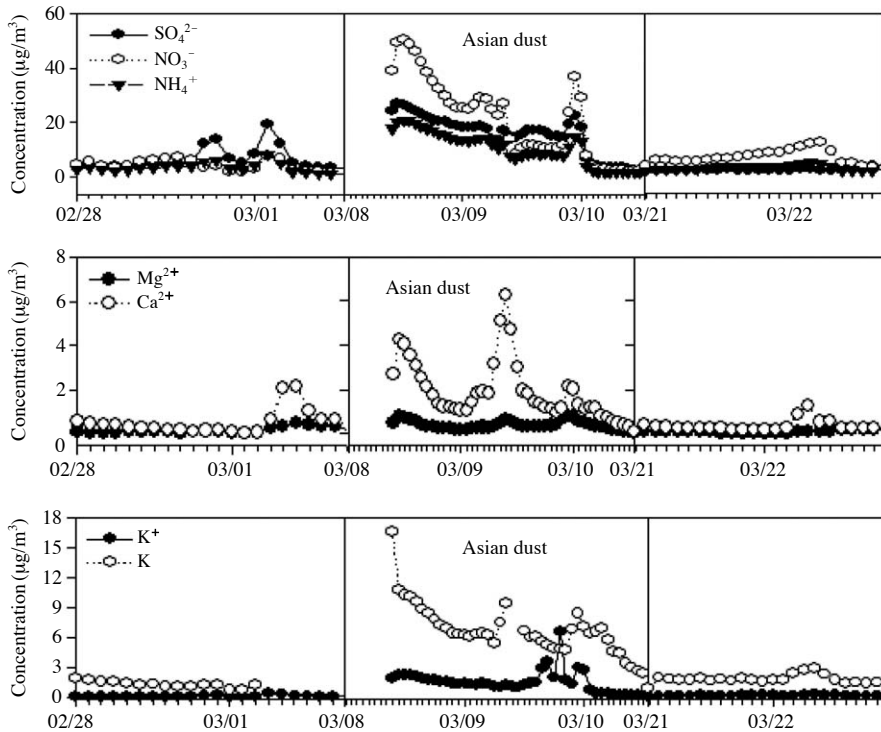


Fig. 9. Temporal variations of ions during Asian dust.

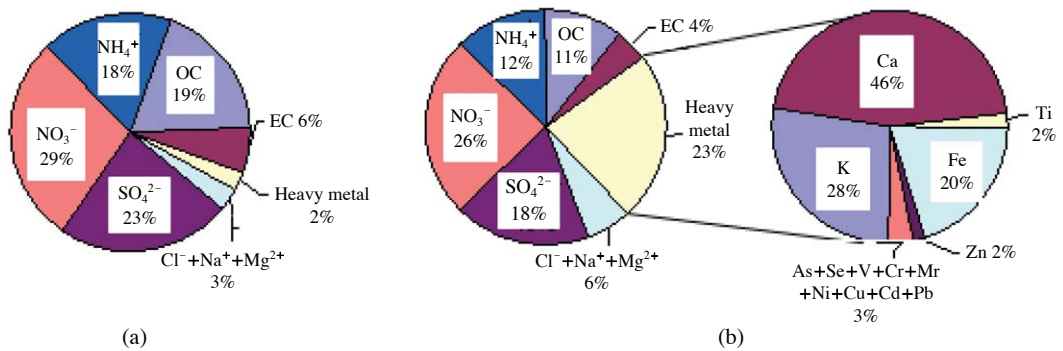


Fig. 10. Chemical composition during haze episode in $PM_{2.5}$ (a), Asian dust in PM_{10} (b).

주요 배출원이 생체연소(주로 KCl과 K_2SO_4 로 존재)이기 때문이다. 본 연구에서 $PM_{2.5}$ 농도증가와 더불어 나타난 K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 증가는 대기오염물질의 장거리 유입과 광주지역의 교통량 증가 및 난방사용 등 복합적인 현상으로 판단된다.

그림 9는 황사 시 이온성분의 농도변화이다. 3월 8

일 14시부터 PM_{10} 이 $100 \mu g/m^3$ 을 초과한 후 3월 10일 오후부터 농도가 점차 감소된 이번 황사사례는 발생 초기에는 황산염, 질산염과 암모늄의 농도가 증가하다가 이후 Ca^{2+} 과 Mg^{2+} 이 증가하였고, K^+ 가 동시에 증가하였다. 비록 3월 8일 10~18시의 이온자료는 수록하지 못했으나 농도가 점차적으로 증가하였을 것으로 판단된다. 평상시 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- ,

으로 평상시 $4.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 농도는 2.5배 증가하였으나 OC/EC의 비율은 1.0으로 증감이 없었다. EC 및 OC는 교통량 및 난방연료 사용과 관계가 깊다. 평상시에는 오전에 교통량 증가와 더불어 증가하다가 시간이 지남에 따라 점차 감소하는데 이는 혼합고 및 풍속의 증가와 더불어 희석효과로 인한 것이다 (Ruellan and Cachier, 2001). 반면 저녁시간대에는 지포냉각에 의한 야간 접지 역전층으로 인해 퇴근시간 교통량 증가와 난방연료 사용 증가로 인해 대기 오염물질 증가와 더불어 농도가 증가한다. 교통량이 적고 난방연료 사용이 적은 한밤에는 접지 역전층이 형성되어 있어도 대기 오염농도가 낮아지는 것으로 나타났다 (Park *et al.*, 2002). EC는 1차 생성 입자이고, OC는 1차 생성 입자와 대기중 광화학 반응에 의해 생성된 2차 생성 입자이지만 1차 입자와 2차 생성 입자를 정량적으로 구분하기는 힘들다. 본 연구기간 동안 생성된 OC는 2차 생성 입자보다는 주로 국내·외 교통량의 증가, 생체연소, 겨울철 난방 사용 증가 등 다양한 배출원의 영향과 중관기상장의 변화에 따라 기류에 의해 외부로부터 이동되어 온 것으로 판단된다.

황사 사례 시에는 OC와 EC의 농도가 $8.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 평상시 농도인 $3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 OC는 2.4배, EC는 2.1배의 농도가 증가하였고, OC/EC의 비율은 1.1로 평상시와 비슷한 비율을 보였으며, 황사 사례 시보다 오히려 고농도 시의 농도가 더 높았다 (표 1). Zheng *et al.* (2005)은 베이징에서 $\text{PM}_{2.5}$ 중 OC의 22.5%가 토양기원이라고 보고하였으나, 본 연구의 경우 고농도와 황사가 혼합되어

온 사례였으며, 황사 사례 시와 평상시의 OC/EC의 비는 3.3 및 2.8로 나타나 상대적으로 큰 차이를 보이지 않았다.

3. 1. 4 금속성분 특성

금속분석은 이온분석과 마찬가지로 3월 8일 17시까지는 $\text{PM}_{2.5}$ 를 측정하였고 18시부터는 PM_{10} 으로 inlet을 교체하여 측정한 결과, $\text{PM}_{2.5}$ 증가와 더불어 금속성분의 증가 현상은 고농도 사례 시에 비해 황사 사례가 더 뚜렷하였다. 고농도 시(평상시)의 값이 Ca $70 \text{ ng}/\text{m}^3$ ($44 \text{ ng}/\text{m}^3$) 1.6배, Ti $8.7 \text{ ng}/\text{m}^3$ ($5.1 \text{ ng}/\text{m}^3$) 1.7배, K $763 \text{ ng}/\text{m}^3$ ($343 \text{ ng}/\text{m}^3$) 2.2배, Fe $286 \text{ ng}/\text{m}^3$ ($139 \text{ ng}/\text{m}^3$) 2.1배, V $5.8 \text{ ng}/\text{m}^3$ ($2.5 \text{ ng}/\text{m}^3$) 2.3배, Mn $35 \text{ ng}/\text{m}^3$ ($16 \text{ ng}/\text{m}^3$) 2.2배, Cr $4.0 \text{ ng}/\text{m}^3$ ($1.5 \text{ ng}/\text{m}^3$) 2.7배 등 1.6~2.7배 증가하여 평상시에 비해 증가하였으나, Cd은 $0.5 \text{ ng}/\text{m}^3$ ($1.4 \text{ ng}/\text{m}^3$)로 오히려 0.4배 감소하였다 (표 1). 고농도 사례 시에는 $\text{PM}_{2.5}$ 가 증가할 때 중금속의 농도증가는 뚜렷하지 않은 반면 (그림 12), 황사 사례 시 중금속은 토양기원물질인 Ti, K, Fe 등의 증가추세가 뚜렷하였다 (그림 13). 특히 황사 사례 시 금속 성분만의 비율은 Ca 46%, K 28%, Fe 20%, Ti 및 Zn 2%, As 3%로 분포되어 Ca의 성분비율이 금속성분의 대부분을 차지하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 중국 중북부 지역인 황토고원의 토양 성분조성의 분석결과와 매우 유사하였다 (Han *et al.*, 2004b). 그 밖의 금속성분의 경우, 황사 사례 시(평상시)의 값이 Cu $23.6 \text{ ng}/\text{m}^3$ ($6.5 \text{ ng}/\text{m}^3$) 3.6배, Ca $8,675 \text{ ng}/\text{m}^3$ ($1,551 \text{ ng}/\text{m}^3$) 5.6배, Ti $339 \text{ ng}/\text{m}^3$ ($69 \text{ ng}/\text{m}^3$) 4.9배, K $5,232 \text{ ng}/\text{m}^3$ ($1,334 \text{ ng}/\text{m}^3$) 3.9배, Fe $3,736 \text{ ng}/\text{m}^3$ (756

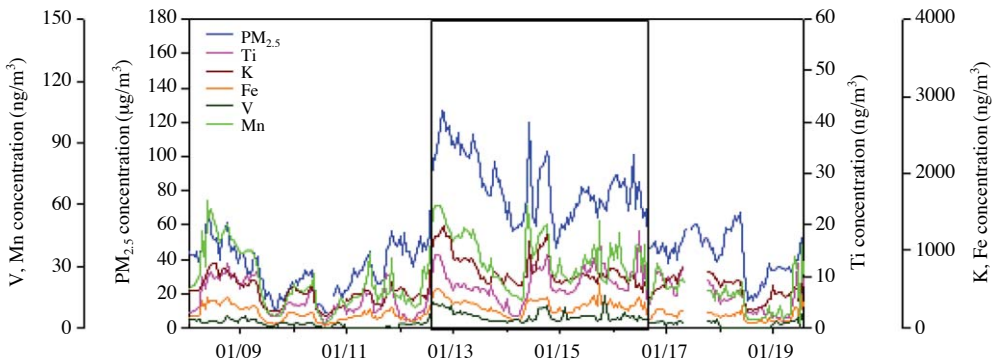


Fig. 12. Variation of heavy metal and $\text{PM}_{2.5}$ concentration during haze episode.

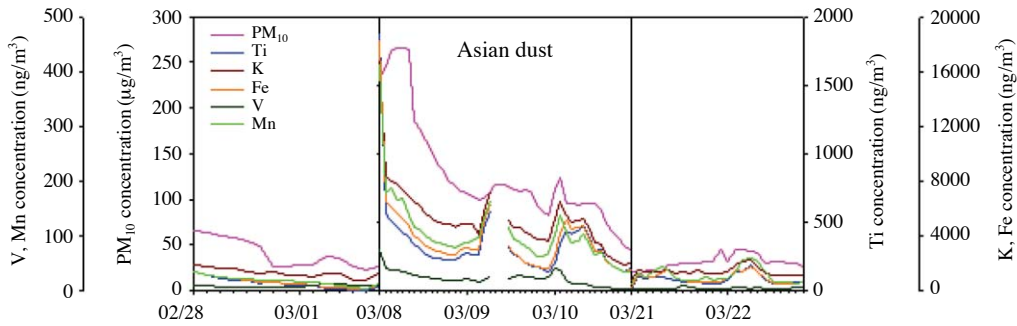


Fig. 13. Variation of heavy metal and PM₁₀ concentration during Asian dust.

Table 2. Neutralization factor in during haze episode and Asian dust.

Neutralization factor, NF			
$NF_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+]}{[nss - SO_4^{2-}] + [NO_3^-]}$	PM _{2.5}	Haze episode	1.04
		Clear day	1.27
	PM ₁₀	Asian dust	0.89
		Clear day	0.99
$NF_{Ca^{2+}} = \frac{[nss - Ca^{2+}]}{[nss - SO_4^{2-}] + [NO_3^-]}$	PM _{2.5}	Haze episode	0.01
		Clear day	0.01
	PM ₁₀	Asian dust	0.15
		Clear day	0.12

ng/m³) 4.9배, V 22.5 ng/m³ (5.1 ng/m³) 4.4배, Mn 104 ng/m³ (24 ng/m³) 4.3배, Cr 14.0 ng/m³ (3.2 ng/m³) 4.4 배, Se 5.5 ng/m³ (0.7 ng/m³) 7.6배, Cd 218 ng/m³ (32 ng/m³) 6.8배, Pb 201 ng/m³ (23 ng/m³) 8.7배 등 평상 시와 비교하여 3.6~8.7배 증가하였다(표 1). Han *et al.* (2004a)은 제주도에서 인자분석을 통하여 입경별 금속성분의 발생원을 추정한 결과, 토양기원(Si, Al, Fe, Ca, K, Mn, Ti, V, Rb), 해염(Cl, Br), 석탄연소(S, As, Se), 기름보일러(S, V, Ni, Si), 철강(Fe, Al, Ti, Ca, Mn), 비철강(Zn, Ni, Cu), 생체연소(K, Cl, S)로 구분 하였다. 본 연구결과에서 황사 사례 시에는 석탄연소에서 배출되는 As, Se 및 차량 등에서 배출되는 Zn, 비철강 배출물질인 Ni과 Cu 등의 금속성분 증가는 기류가 중국 동부지역의 산업지대를 거치면서 이온 성분과 중금속 성분 등이 동시에 유입되었기 때문으로 판단되어지며, 향후 수용모델을 이용한 배출원 추적조사가 필요한 것으로 사료된다.

3. 2 사례별 이온성분의 중화반응 특성

음이온/양이온의 당량비는 고농도 사례 시 0.99 (0.79~1.06), 평상시 0.94 (0.37~1.61)이었다. 평상시 당량비의 편차가 큰 것은 1월 18일 03시부터 NH₄⁺의 농도가 갑자기 증가하였고 19일 12시에는 NO₃⁻, 14시에는 SO₄²⁻ 순으로 증가하는 이온의 불균형에 의해 나타난 현상으로서 PM_{2.5}가 20 µg/m³ 이하의 저농도일 때 발생할 수 있다.

강한 황사 시에는 양이온과 음이온의 당량비가 토양성분인 양이온의 증가로 인해 낮아지는 것으로 보고되고 있으나(Oh *et al.*, 2009), 이번 사례에서는 박무 및 연무로 인해 질산염, 황산염, 암모늄염 등 이온성분이 동시에 증가하는 미세먼지 고농도를 동반한 황사사례로 당량비가 0.87 (0.64~0.98)로 평상시 PM₁₀ 당량비인 0.87 (0.70~0.91)과 유사하였다. 이는 황사 기간에 이온성분인 Ca²⁺는 포함시켰으나 H⁺, HCO₃⁻ 그리고 CO₃²⁻ 성분을 제외한 결과로 사료된다(Park and Lim, 2006; Wang *et al.*, 2005).

사례기간 중 입자의 중화반응을 살펴보기 위하여 식 (4)와 (5)에 의해 중화율을 산정하였다 (Galloway and Keene, 1989). 표 2의 $[nss-SO_4^{2-}]$, $[NO_3^-]$, $[NH_4^+]$, $[nss-Ca^{2+}]$ 는 각각의 당량농도이며 SO_4^{2-} 와 Ca^{2+} 는 비해염 성분을 고려하지 않고 총 당량농도를 사용하였다. 주요 염기성 성분인 NH_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$ 등이 산성입자를 중화시키나 NH_3 와 $CaCO_3$ 이 중화기여도가 상대적으로 크다 (Kang *et al.*, 2009). 고농도 시, 황사 시 및 평상시 각 입자의 중화반응을 살펴 본 결과, NH_3 의 중화율은 고농도 시 1.04, 황사 시 0.89, 평상시 0.99를 나타냈으며, $PM_{2.5}$ 의 경우에는 평상시 1.27로 가장 높은 값을 보였다. $CaCO_3$ 는 고농도 시에 비해 황사 시 PM_{10} 에서 0.15로 가장 높은 중화율을 보였으며, 미세먼지 고농도 사례와 황사 사례 시에는 주로 NH_3 에 의해 중화가 일어나고 있음을 알 수 있었다.

NH_3 의 중화율 1.04와 1.27을 확인하기 위하여 실제로 측정된 NH_4^+ 와 식 (4)와 (5)에 의해 계산된 NH_4^+ 과 비교해 보았다.

$$\text{Calculated } NH_4 \text{ based on } NH_4NO_3 \text{ and } NH_4HSO_4 = 0.29(NO_3^-) + 0.192(SO_4^{2-}) \quad (4)$$

$$\text{Calculated } NH_4 \text{ based on } NH_4NO_3 \text{ and } (NH_4)_2HSO_4 = 0.29(NO_3^-) + 0.38(SO_4^{2-}) \quad (5)$$

NH_4^+ 의 결합형태로 살펴볼 때 식 (4)에 의한 $PM_{2.5}$ 고농도 사례에서는 $y=0.75x-0.32$ ($R^2=0.96$)였으며, 평상시에는 $0.61x+0.05$ ($R^2=0.95$)로 산정되었다. 식 (5)에 의한 고농도 사례에는 $y=1.005x-0.38$ ($R^2=0.94$)이었고, 평상시에는 $0.92x+0.03$ ($R^2=0.94$)로 산정되었다. 식 (5)에 의해 산정한 고농도 사례 시 그래프 기울기가 1.005이었고, 측정값이 이론값보다 다소 높게 산정되었다. 이것은 풍속이 낮아 대기정체 현상이 지속되어 충분히 Aged된 NH_4^+ 이온이 외부로부터 유입되었을 가능성이 높았다는 것을 간접적으로 보여주고 있다.

4. 결 론

호남권대기오염집중측정소에서 2013년 1월 안개, 박무 및 연무를 동반한 미세먼지 고농도 사례와, 3월

황사와 고농도가 동시에 출현한 사례를 1시간 간격으로 측정한 결과로써 각 사례에 대한 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 농도특성과 탄소성분 및 중금속 등에 대한 고농도 시와 연무를 동반한 황사 시의 성분별 차이점을 파악하고 음이온과 양이온의 당량비를 계산하여 중화율을 분석하였다.

고농도 기간 동안 PM_{10} 및 $PM_{2.5}$ 는 평상시 대비 약 2배 농도가 증가하였다. $PM_{2.5}/PM_{10}$ 비율은 고농도 시에 0.80로 평상시 0.73보다 높았다. 황사 사례 시에는 평균 $PM_{2.5}$ 과 PM_{10} 농도가 평상시보다 약 3배 증가하였고 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 비율은 0.57로 평상시 0.62보다 감소되었다. 겨울철 평상시 $PM_{2.5}$ 의 탄소성분, 이온성분 및 금속성분의 농도는 난방을 위한 화석연료 사용 및 Open burning 증가, 박무 및 연무 발생, 장거리 이동 등의 복합요인으로 인해 높은 것으로 사료된다.

이온성분의 고농도/평상시 농도 비율은 고농도 시에 1.0~3.2배 증가 하였으나 황사 사례에서는 2.1~8.1배 증가하였다. Mg^{2+} , Ca^{2+} 및 K^+ 은 고농도 사례보다 황사 사례가 농도 증가율이 컸다. 또한 2차생성 입자에 영향을 주는 NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 의 조성비는 고농도 사례 시에 전체 조성의 50%로 황사 사례 시 36%에 비해 고농도 사례가 $PM_{2.5}$ 입자에 인위적인 성분이 더 많이 포함되어 있음을 알 수 있었다. 사례별 구성물질 성분비는 고농도 사례 시에는 이온성분 73%, 탄소성분 25%, 금속성분 2%이었고, 황사 사례 시에는 이온성분 62%, 탄소성분 15%, 금속성분 23% 등이었다. 특히 금속성분은 고농도 사례에서는 평상시 대비 1.6~2.7배 증가하였고, 황사 사례 시에는 평상시 대비 3.6~8.7배 증가하였는데 이는 황사 시 토양기원물질인 Ti, K, Fe 등의 증가추세가 뚜렷하기 때문이었다.

고농도 사례 시 OC와 EC는 평균 $11.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $3.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 평상시 $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $4.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 2.5배 증가하였고 OC/EC의 비율 증감은 없었다. 황사 사례 시에는 OC와 EC가 $8.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 및 $3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 평상시의 $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 OC는 2.4배, EC는 2.1배 증가하였다.

음이온/양이온의 당량비는 미세먼지 고농도 사례 시가 평상시보다 높았고, 고농도를 동반한 황사 사례에서는 평상시의 당량비와 같은 수준이었는데 이는 고농도 사례 시에 장거리 이동되는 대기질의 음이온이 양이온보다 많기 때문이며, 황사 시는 음이온보다

지각물질의 양이온이 다량 함유되었기 때문으로 사료된다. 대기 중의 중화반응은 주로 NH_3 에 의해 중화가 일어나고 있었다. 또한 NH_4^+ 의 결합 형태는 풍속이 낮고 대기정체 현상이 지속된 결과로 인해 충분히 Aged된 NH_4^+ 이 외부로부터 유입되었을 가능성이 높음을 알 수 있었다.

References

- Almeida, S.M., C.A. Pio, M.A. Freitas, and M.A. Trancoso (2006) Approaching $\text{PM}_{2.5}$ and $\text{PM}_{2.5-10}$ source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution, *Sci. Total Environ.*, 368, 663-674.
- Galloway, J.N. and W.C. Keene (1989) Processes controlling the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , HCOOH_T and CH_3COOH_T in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427-443.
- Ghim, Y.-S. (2011) Impacts of Asian dust on atmospheric environment, *J. KOSAE*, 27(3), 255-271. (in Korean with English abstract)
- Han, J.-S., K.-J. Moon, B.-J. Kong, S.-Y. Ryu, and Y.-J. Kim (2004a) Size-segregated sources of aerosol estimated by factor analysis-for the measurement using drum impactor at Gosan, Jeju island in May 2002, *J. KOSAE*, 20(5), 685-695. (in Korean with English abstract)
- Han, J.-S., S.-A. Shin, B.-J. Kong, M.-S. Park, S.-U. Park, and S.-J. Kim (2004b) Soil chemical properties in Asia dust source region in Northern China. *Environmental Impact Assessment of Korea*, 13(6), 277-284. (in Korean with English abstract)
- Kang, B.-W. and H.-S. Lee (2002) A study on the volatilization of particle nitrate (NO_3^-) during fine particle ($\text{PM}_{2.5}$) measurement, *J. KOSAE*, 18(4), 297-303. (in Korean with English abstract)
- Kang, B.-W., M.-H. Jeong, J.-M. Jeon, and H.-S. Lee (2011) The characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ and acidic pollutants in the vicinity of complexes in Gwangyang, *J. KOSAE*, 27(1), 16-29. (in Korean with English abstract)
- Kang, C.-H., W.-H. Kim, H.-J. Ko, and S.-B. Hong (2009) Asian dust effects on total suspended particulate (TSP) composition at Gosan in Jeju island, Korea, *Atmos. Res.*, 94 (2), 345-355.
- Lee, D.-E., W.-H. Kim, H.-J. Ko, Y.-S. Oh, and C.-H. Kang (2013) Chemical composition characteristics of size-fractionated particles during heavy Asian dust event in Spring, 2010, *J. KOSAE*, 29(3), 325-337. (in Korean with English abstract)
- Lee, S.-H., B.-W. Kang, I.-J. Yeon, J.-R. Choi, H.-P. Park, S.-C. Park, H.-S. Lee, and B.-Y. Cho (2012) Analysis of $\text{PM}_{2.5}$ case study burden at Chunju city, *J. KOSAE*, 28(5), 595-605. (in Korean with English abstract)
- Malm, W.C., J.V. Molenaar, R.A. Eldred, and J.F. Sisler (1996) Examining the relationship among atmospheric aerosols and light scattering and extinction in the Grand Canyon area, *J. Geophys. Res.*, 101, 19251-19265.
- Moon, K.-J., S.-M. Park, J.-S. Park, I.-H. Song, S.-K. Jang, J.-C. Kim, and S.-J. Lee (2011) Chemical characteristics and source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ in Seoul metropolitan area in 2010, *J. KOSAE*, 27(6), 711-722. (in Korean with English abstract)
- NIER (2011) 2010 The Annual report for operating result of air pollution intensive monitoring stations.
- NIER (National Institute of Environmental Research, 2013a) A study on the characteristics of the air pollutants at the Korean background regions.
- NIER (2013b) Study on the composition of $\text{PM}_{2.5}$ in urban and rural area.
- NIER (2013c) A study on the high PM episodes observed in Seoul metropolitan area (II).
- Oh, M.-S., T.-J. Lee, and D.-S. Kim (2009) Characteristics of ionic compounds in size-resolved particulate matter in Suwon area, *J. KOSAE*, 25(1), 46-56. (in Korean with English abstract)
- Park, J.-S., J.-S. Han, and J.-Y. Ahn (2013a) The research trend Asian dust storm (AD) of Korea and recent episode analysis, *J. KOSAE*, 29(5), 553-573. (in Korean with English abstract)
- Park, J.-Y. and H.-J. Lim (2006) Characteristics of water soluble ions in fine particles during the winter and spring in Daegu, *J. KOSAE*, 22(5), 627-641. (in Korean with English abstract)
- Park, S.-M., K.-J. Moon, J.-S. Park, H.-J. Kim, J.-Y. Ahn, and J.-S. Kim (2012) *J. KOSAE*, 28(3), 282-293. (in Korean with English abstract)
- Park, S.-S., S.-J. Kim, B.-J. Gong, K.-H. Lee, S.-Y. Cho, J.-C. Kim, and S.-J. Lee (2013b) Investigation on a haze episode of fine particulate matter using semi-continuous chemical composition data, *J. KOSAE*, 29(5), 642-655. (in Korean with English abstract)
- Park, S.-S., Y.-J. Kim, and K. Fung (2002) $\text{PM}_{2.5}$ carbon measurements in two urban areas: Seoul and Kwangju,

- Korea, *Atmos. Environ.*, 36, 1287-1297.
- Ruellan, S. and H. Cachier (2001) Characterisation of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road, *Atmos. Environ.*, 35, 453-468.
- Wang, Y., G. Zhuang, Y. Sun, and Z. An (2005) Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season-evidence of the mixing between mineral and pollution aerosol, *Atmos. Environ.*, 39(37), 7020-7029.
- Willy, M., R. Nico, and W. Wang (2011) Analysis of atmospheric aerosols by particle-induced X-ray emission, instrumental neutron activation analysis, and ion chromatography, *NUCL INSTRUM METH B*, 2693-2698.
- Zheng, M., L.G. Salmon, J.J. Schauer, L.Zeng, C.S. Kiang, Y. Zhang, and G.R. Cass (2005) Seasonal trend in PM_{2.5} source contribution in Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 39(22), 3967-3976.