

ORIGINAL ARTICLE

부산 지역 연무 발생일의 미세먼지 중 금속과 이온 성분 농도 특성

전병일*

신라대학교 환경공학과

Characteristics of Metallic and Ionic Concentration in Fine Particle during Haze Days in Busan

Byung-II Jeon*

Department of Environmental Engineering, Silla University, Busan 46958, Korea

Abstract

This research investigates the characteristics of metallic and ionic elements in PM₁₀ and PM_{2.5} on haze day and non-haze day in Busan. PM₁₀ concentration on haze day and non-haze day were 85.75 and 33.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively, and PM_{2.5} on haze day and non-haze day were 68.24 and 23.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. Contribution rate of total inorganic water-soluble ion to PM₁₀ mass on haze day and non haze day were 58.2% and 61.5%, respectively, and contribution rate of total water-soluble ion to PM_{2.5} mass on haze day and non haze day were 58.7% and 64.7%, respectively. Also, contribution rate of secondary ion to PM₁₀ mass on haze day and non haze day were 52.1% and 47.5%, respectively, and contribution rate of secondary ion to PM_{2.5} mass on haze day and non haze day were 54.4% and 53.6%, respectively. AC (anion equivalents)/CE (cation equivalents) ratio of PM₁₀ mass on haze day and non haze day were 1.09 and 1.0, respectively, and AC/CE ratios of PM_{2.5} mass on haze day and non haze day were 1.12 and 1.04, respectively. Also, SOR (Sulfur Oxidation Ratio) of PM₁₀ mass on haze day and non haze day were 0.32 and 0.17, respectively, and SOR of PM_{2.5} on haze day and non haze day were 0.30 and 0.15, respectively. Lastly, NOR (Nitrogen Oxidation Ratio) of PM₁₀ on haze day and non haze day were 0.17 and 0.08, respectively, and NOR of PM_{2.5} on haze day and non haze day were 0.13 and 0.06, respectively.

Key words : Haze, Metallic and ionic elements, Inorganic water-soluble ion, SOR, NOR

1. 서론

연무는 시정이 1 km 이상이고 상대습도가 75% 이하일 때 대기 중에 연기, 먼지 등 미세하고 건조한 고체입자가 떠 있어서 대기의 색이 우윳빛으로 흐려 보이는 현상을 말한다(KMA, 2013). 연무 현상은 화산 분출물이나 바람에 날린 먼지, 황사 등 자연의 먼지가

공기 중에 섞여 발생하지만, 도시나 공업 지대와 같은 오염 지역에서는 공장과 주택으로부터의 연기, 자동차의 배기가스 등 인간활동에 의한 인공적 오염물질에 의해서도 발생한다(Gao et al., 2015). 또한, 도시지역의 연무는 인위적인 오염원에 의해 배출된 미세먼지 뿐만 아니라 가스상물질의 입자로 변환에 의해서 발생한다(Watson, 2002). 1차 오염물질과 안정한

Received 26 April, 2017; Revised 25 May, 2017;
Accepted 2 June, 2017

*Corresponding author: Byung-II Jeon, Department of Environmental Engineering, Silla University, Busan 46958, Korea
Phone : +82-51-999-5056
E-mail : bijeon@silla.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

기상상태는 연무 생성을 가속화시키고 연무는 액상 대기화학 반응을 통해 에어로졸의 조성을 변환시키기도 한다(Tan et al., 2009a). 그리고 연무 현상은 시정 악화와 공공위생에 대한 영향 그리고 심지어 지구 기후에도 심각한 영향을 미치므로 과거 수 10년간 전 세계의 관심이 되어 왔다(Okada et al., 2001; Kang et al., 2004; Sun et al., 2006, 2013; Tan et al., 2009b).

Schichtel et al.(2001)은 미국 전역의 연무 추세와 형태를 연구한 결과, 연무의 감소는 PM_{2.5}와 황산화물 배출의 감소와 일치한다고 하였다. Senaratne and Shooter(2004)은 오클랜드에서 디젤 엔진 배출이 갈색 연무 생성에 중요한 역할을 한다고 하였다. Okada et al.(2001)은 1997년 인도네시아의 연무가 대기질과 위생에 미치는 영향에 대해 평가를 하여, 응답자의 90% 이상이 호흡기계 증상을 호소하였으며, 노약자들은 심각한 악화를 호소하였다. Sun et al.(2006)은 2013년 1월 북경의 심각한 연무 오염의 원인과 진행 과정에 대해 조사를 하여, 2차 유기물질이 연무 생성에 중요한 역할을 하였으며, 인위적 오염물질과 기상 조건이 강한 상관을 가질 때 심각한 연무 오염이 발생한다고 주장하였다.

연무에 대한 국내의 연구로서, Kang et al.(2004)은 서울에서 연무 발생일의 PM_{2.5}의 화학적 특성을 조사하여, 세 가지 수용성 성분(NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺)과 유기물질이 PM_{2.5}의 중요 성분이라고 하였다. Lim et al.(2015)은 용인-수원지역에서 연무 발생 시 미세먼지 농도가 상승한 것은 적절한 기상조건 하에 지역오염원 및 장거리 운송에 의한 광역오염원에서의 배출량이 증가하였기 때문이고, Song et al.(2016)은 제주 고산에서 연무 발생일의 이온성분의 농도를 비현상일에 비해 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻ 등 주요 이차 오염물질의 농도가 높았다고 하였다. 그러나 부산에서 연무 발생일에 대한 미세먼지 중 금속 성분과 이온성분에 대한 연구는 아직 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 부산지역의 연무 발생일에 대해 PM₁₀과 PM_{2.5} 중의 금속원소와 수용성 이온의 특성에 대해 조사하고 연무 발생일과 비발생일 사이의 화학적 특성에 대해 연구하였다.

2. 시료 채취 및 분석 방법

본 연구를 위한 PM₁₀과 PM_{2.5}의 시료채취는 Fig. 1과 같이 신라대학교 공학관 6층 옥상(지상 약 20 m)에서 실시하였다. 주변지역의 북동쪽과 남동쪽은 백양산 자락으로 둘러싸여 있고 남서쪽의 사상지역은 소규모 공장과 유통 단지 및 주택이 산재해 있어 남풍과 서풍계열이 바람이 불면 인위적인 오염원의 영향을 받을 수 있다(Jeon et al., 2010). PM₁₀과 PM_{2.5}의 채취는 2016년 2월초부터 4월초까지 2개월에 걸쳐 실시하였고, 측정일수는 총 27일로 이중 연무 발생일은 10일이었으며, 강우가 없는 날을 대상으로 오전 9시부터 다음날 오전 9시까지 24시간 채취하였다.

PM₁₀과 PM_{2.5}의 채취는 mini volume air sampler (Air Metrics, Springfield, OR, USA)를 사용하였으며, 흡인유속은 5.0 l/min으로 조정하여 47 mm QMA filter (Whatman Co.)에 24시간 PM₁₀과 PM_{2.5} 시료를 흡인 채취하였다. PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도를 측정하기 위하여 여과지를 항온(20°C), 항습(50%) 조건하에서 건조장치(automatic dry/up desiccator, SIBATA DUV-12)에 최소 2일간 건조하고, 감도가 0.001 mg인 전자저울(XP26V, Mettler Toledo Co. Switzerland)로 먼지시료 채취 전·후의 무게를 측량한 후의 중량차로서 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도를 구하였다. 그리고 PM₁₀과 PM_{2.5} 중의 미량 금속 성분을 정량하기 위하여 질산-염산 혼합액에 의한 초음파 추출법으로 전처리한 후, syringe filter(PVDF, PALL Co. pore size 0.45 μm, USA)를 이용하여 시료 용액을 여과하고, 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP/OES, Optima 8300, PerkinElmer Co., USA)를 이용하여 Al, Ca, Fe, Mg, K, Na, 그리고 Si를 분석하였으며, 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP/MS, J200 Tandem, Applied Spectra Co., USA)를 이용하여 As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V 그리고 Zn를 정량하였다.

PM₁₀과 PM_{2.5} 중의 수용성 이온성분을 분석하기 위하여 먼지시료가 채취된 필터를 초순수 20 ml (Direct Q Millipore, 18.2 MΩ)가 담긴 60 ml HDPE bottle (Nalgene Co.)에 넣은 후 밀봉하고, 시료의 변질을 막기 위하여 냉동보관 하였다. 보관된 시료는 전처리를 위하여 해동한 다음 초음파세척기에 bottle이

Table 1. Meteorological elements on haze day and non-haze day during the period of study (n: data number)

	Air temperature (°C)	Wind speed (m/s)	Relative humidity (%)	Cloud amount (1/10)	Sunshine duration (hr)
Haze day (n=10)	11.6	3.6	57	3.0	8.9
Non haze day (n=17)	7.6	3.5	53	3.0	9.1

잠기게 한 상태에서 1시간 동안 초음파 추출하였으며, syringe filter (IC Acrodisc 25 mm syringe filter, pore size 0.45 μm , PALL Co., USA)를 이용하여 여과하였다. 여과한 여액은 ICP/OES(iCAP 7400 DUO, ThermoFisher Scientific Co., USA)를 이용하여 양이온인 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 를 정량하였고, 이온크로마토그래피(ICS, ThermoFisher Scientific Co., USA)를 이용하여 양이온인 NH_4^+ 과 음이온인 NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- 를 정량하였다. 시료 채취지점에서 남동쪽으로 약 4 km 떨어진 부산지방기상청(BRMA : Busan Regional Meteorological Administration)에서 관측한 시료 채취일의 기상요소를 추출하여 살펴본 결과(Table 1 참조), 연무 발생일의 기상요소는 기온 11.6°C, 풍속 3.6 m/s, 상대습도 56.7%, 운량 3.0(1/10), 일조시간 8.9으로 비연무 발생일에 비해 기온과 상대습도가 높았고, 풍속, 운량 그리고 일조시간은 거의 비슷한 값을 나타

내었다. 연무 발생일에 기온과 상대습도가 동시에 높다는 것은 공기 중에 수증기가 많다는 것을 암시하고 있다. 이러한 연무 발생일의 높은 상대습도는 2차 에어로졸의 핵상과정을 가속화시키고 대기 중 오염수준을 올리는 원인이 된다(Sun et al., 2013).

3. 결과 및 고찰

3.1. 연무 발생일의 질량농도와 금속성분의 특성

본 채취지점에서 mini-volume air sampler를 이용하여 중량분석으로 측정된 미세먼지 농도와 부산광역시 보건환경연구원에서 운영하는 대기오염자동측정망에서 β -ray 흡수법으로 측정된 미세먼지 농도를 비교하는 것은 자료의 신뢰성과 정확성을 비교한다는 측면에서 매우 의미가 있다고 본다. Fig. 2는 본 연구의 채취지점인 괘법동에서 중량법으로 측정된 농도와 괘법동에서 남서쪽으로 약 5 km 떨어진 학장동에서 β -ray 흡수법으로 측정된 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 농도를 비교한 것이다(Fig. 1 참조). 두 측정소간의 결정계수(r^2)는 PM_{10} 에서 0.85, $\text{PM}_{2.5}$ 에서 0.91로 매우 높은 값을 나타내었다.

Table 2는 본 연구지역인 괘법동에서 mini volume air sampler를 이용하여 측정된 연무발생일(n=10)과 비연무 발생일(n=17)의 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 농도와 동일한 기간의 자동측정망에서 측정된 학장동의 농도를 나타낸 것이다. 괘법동의 경우, 연무일과 비연무일의 PM_{10} 농도는 각각 $85.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 $33.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 연무일과 비연무일의 $\text{PM}_{2.5}$ 농도는 각각 $68.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 $23.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 연무일의 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 농도는 비연무일에 비해 각각 2.60배와 2.86배로 증가하여, PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 모두 2.5배 이상의 높은 상승을 보였다. 그리고 연무일과 비연무일의 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 비는 각각 0.80과

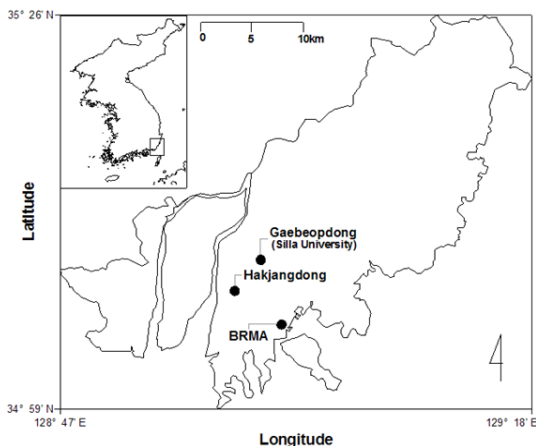


Fig. 1. Location of sampling site Gaebeopdong, automatic air quality monitoring station (Hakjangdong), and BRMA (Busan Regional Meteorological Administration) in Busan.

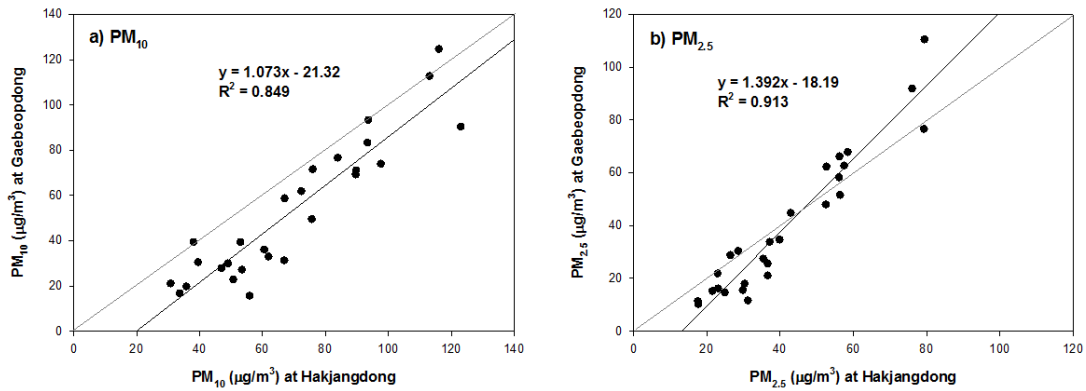


Fig. 2. Scatter plots of Gaebeopdong (this site) versus Hakjangdong (air quality automatic station).

0.71로 연무일이 비연무일보다 높아 초미세먼지의 비중이 연무일에 높은 것으로 나타났다. 학장동의 경우, 연무일과 비연무일의 PM_{10} 농도는 각각 $95.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 $53.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 연무일과 비연무일의 $PM_{2.5}$ 농도는 각각 $61.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 $30.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 연무일의 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 농도는 비연무일에 비해 각각 1.79배와 2.01배로 증가하여, PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 모두 쾌법동보다는 낮지만 2배 정도 높은 상승을 보였다. 그리고 연무일과 비연무일의 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 비는 각각 0.64와 0.57로 연무일이 비연무일보다 높아 초미세먼지의 비중이 연무일에 높은 것으로 나타났다. 따라서 쾌법동과 학장동 모두 연무일의 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 농도가 비연무일보다 상당히 높았으며, 특히 두 지역 모두 PM_{10} 농도보다 $PM_{2.5}$ 농도에서 높은 증가를 보인 것이 특징이다. 이는 연무의 조성이 주로 초대입자보다는 미세입자 부분이 증대하는 것으로 보인다.

특히 연무일의 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 농도 그리고 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 비가 비연무일보다 높은 것은 대기 중 초대입자는 지각과 토양 오염원으로부터 직접 대기 중으로 방출되고, 미세입자는 대기 중에서 일차오염물질과 이차오염물질의 복잡한 화학과정에 의해 기인된다. 본 연구에서 연무일의 높은 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 비는 미세입자에 이차오염물질의 복잡한 부가적인 생성을 나타내었으며, 이차 에어로졸의 복잡한 형성이 빠를수록 이차오염물질의 농도는 연무일로 갈수록 현저한 상승을 보여준다(Tian et al., 2014).

Fig. 3은 쾌법동에서 측정된 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 연무일/비연무일 금속성분 농도 비를 나타낸 것이다. 먼저, 각 금속성분의 PM_{10} 연무일/비연무일 농도비를 보면, 전 항목의 연무일 농도가 비연무일보다 높았다. 특히 Zn의 연무일/비연무일 농도비가 2.07로 가장 높았으며, 다음으로 Pb(1.97), Mn(1.92), Ca(1.91), Ti(1.75),

Table 2. Haze day/non-haze day concentrations of PM_{10} , $PM_{2.5}$, and average ratios of $PM_{2.5}/PM_{10}$ at Gaebeopdong (sampling site) and Hakjangdong (automatic air quality monitoring station) during the period of study

	Gaebeopdong			Hakjangdong		
	PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$PM_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$PM_{2.5}/PM_{10}$	PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$PM_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$PM_{2.5}/PM_{10}$
Haze day (n=10)	85.75	68.24	0.80	95.86	61.11	0.64
Non-haze day (n=17)	33.52	23.86	0.71	53.46	30.34	0.57
Haze/Non-haze	2.56	2.86		1.79	2.01	

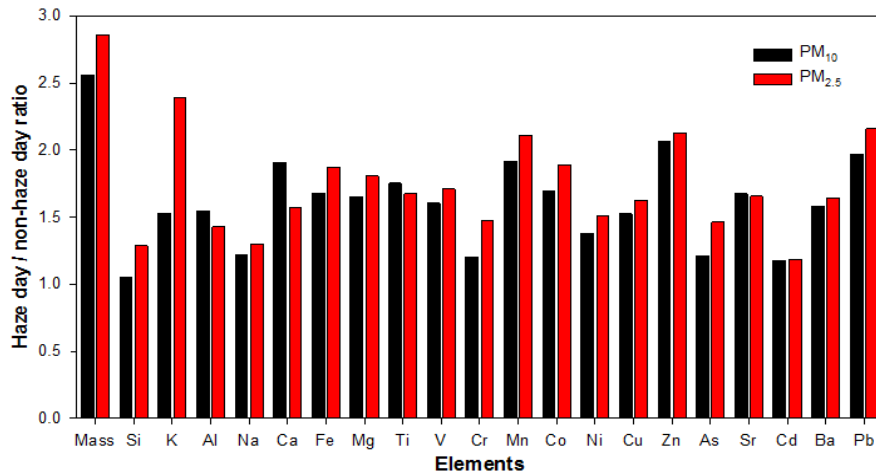


Fig. 3. Haze day/non-haze day ratio of each element of the PM₁₀ and PM_{2.5}.

Co(1.69), Fe(1.68), Sr(1.67). Mg(1.65) 순이었다. 각 금속성분의 PM_{2.5} 연무일/비연무일 농도비를 보면, K 이 2.39로 가장 높았으며, 다음으로 Pb(2.16), Zn(2.13), Mn(2.11), Co(1.89), Fe(1.87), Mg(1.81), V(1.71) 순이었다. PM_{2.5}의 연무일/비연무일 농도비가 PM₁₀보다 높게 나타났는데, 이는 PM_{2.5}의 중량농도가 비연무일보다 연무일이 높은 데서 기인하는 것으로 보인다. 이는 연무 현상이 인위적 오염원에 기인한 대기오염물질이 주요성분으로 함유되어 연무 입자를 구성하고 있기 때문으로 보인다(Lim et al., 2015).

제주 고산지역에서 연무와 박무시 지각성분들의 농도는 별 변화를 보이지 않았으나, S, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Cd 등의 농도가 상대적으로 높았고, 인위적인 성분들의 농도가 증가하는 경향을 보였다(Song et al., 2016). 중국의 베이징의 연무에서도 인위적인 오염농도와 지각성분 농도 모두 연무일 발생일이 정상일보다 높은 농도를 나타내었고, 특히 가을철, 겨울철 인위적인 오염 성분은 정상일보다 각각 1.0~1.5배, 1.2~3.0배 높은 농도를 나타내었다(Gao et al., 2015).

3.2. 연무 발생일의 이온 성분 농도 특성

도시 지역에서 입자상 물질 중 수용성성분에 대한 연구는 연무 형성에 대한 이유를 이해하는데 유용한 정보를 제공한다. Table 3은 본 연구 지역에서 측정된 PM₁₀과 PM_{2.5} 중의 이온성분 농도와 비해염 황산염

(NSS-SO₄²⁻) 농도를 연무일과 비연무일로 구분하여 나타낸 것이다. NSS-SO₄²⁻은 해염의 지시자인 Na⁺를 이용하여 식(1)으로 계산하였다(Millero and Sohn, 1992).

$$[NSS - SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - 0.251 \times [Na^+] \quad (1)$$

먼저, 연무일과 비연무일에 PM₁₀에 가장 높은 농도를 보인 성분은 NO₃⁻로 각각 20.92 μg/m³와 7.10 μg/m³로 연무일이 2.95배 높았으며, 다음으로 SO₄²⁻이 각각 15.49 μg/m³와 7.97 μg/m³로 연무일이 2.60배 높았으며, NH₄⁺이 각각 8.65 μg/m³와 3.01 μg/m³로 2.88배 높았다. PM_{2.5} 역시 연무일과 비연무일에 가장 높은 농도를 보인 이온은 NO₃⁻(3.20배), SO₄²⁻(2.87배), NH₄⁺(3.27배) 순이었다. Cl⁻을 제외하고 모든 이온성분이 비연무일보다 연무일에 높았고, 미량성분인 Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺ 보다는 NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ 등이 높은 증가를 보였다.

Fig. 4는 본 연구지역에서 측정된 PM₁₀과 PM_{2.5}의 중량농도에 대한 이온성분들의 기여도를 연무일과 비연무일로 나누어 나타낸 것이다. 본 연구에서 PM₁₀의 경우, 연무일과 비연무일에 가장 높은 비율을 보인 이온은 NO₃⁻으로 각각 24.4%와 21.2%이었고, 다음으로 SO₄²⁻이 각각 18.1%와 17.8%이었다. PM_{2.5}의 경우,

Table 3. Haze day and non-haze day concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of PM and their related water-soluble composition at this study (Mean \pm SD)

Contents	PM ₁₀			PM _{2.5}		
	Haze	Non-haze	H/NH ratio	Haze	Non-haze	H/NH ratio
Mass	85.75 \pm 19.97	33.52 \pm 14.86	2.56	68.24 \pm 20.33	23.86 \pm 11.42	2.86
Na ⁺	1.57 \pm 0.30	1.31 \pm 0.24	1.20	0.98 \pm 0.07	0.85 \pm 0.08	1.15
Mg ²⁺	0.26 \pm 0.07	0.18 \pm 0.06	1.43	0.12 \pm 0.02	0.09 \pm 0.02	1.23
Ca ²⁺	1.08 \pm 0.34	0.64 \pm 0.36	1.68	0.35 \pm 0.16	0.25 \pm 0.13	1.38
K ⁺	0.51 \pm 0.18	0.25 \pm 0.10	2.09	0.43 \pm 0.17	0.17 \pm 0.08	2.46
NH ₄ ⁺	8.65 \pm 2.44	3.01 \pm 1.70	2.88	7.65 \pm 2.36	2.34 \pm 1.54	3.27
Cl ⁻	1.33 \pm 0.58	1.42 \pm 1.07	0.94	0.67 \pm 0.26	0.67 \pm 0.85	0.99
SO ₄ ²⁻	15.49 \pm 3.55	5.97 \pm 2.27	2.60	14.35 \pm 3.35	5.00 \pm 2.22	2.87
NO ₃ ⁻	20.92 \pm 5.95	7.10 \pm 3.75	2.95	15.16 \pm 5.68	4.74 \pm 3.14	3.20
NSS-SO ₄ ²⁻	15.10 \pm 3.53	5.64 \pm 2.26	2.68	14.11 \pm 3.34	4.79 \pm 2.22	2.95

연무일에 가장 높은 비율을 보인 이온은 NO₃⁻으로 22.2%이었으며, 비연무일은 PM₁₀과는 달리 경우, SO₄²⁻으로 21.0%이었다. 다음으로 연무일은 각각 SO₄²⁻(21.0%), 비연무일은 NO₃⁻(19.8%)이었다. PM₁₀과 PM_{2.5}의 모두 세 번째로는 높은 비율을 보인 이온은 NH₄⁺이었다. 연무일과 비연무일에 PM₁₀과 PM_{2.5}의 총 질량농도에 기여하는 이온은 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺가 압도적으로 높은 비율을 차지하고 있다. 다른 이온에 비해 연무 발생일의 황산염, 질산염, 암모늄 농도 증가는 상대적으로 높은 습도하에서 그들 전구물질의 빠른 변환과 다양한 반응들을 생성시키기 때문으로 보인다(Sun et al., 2006).

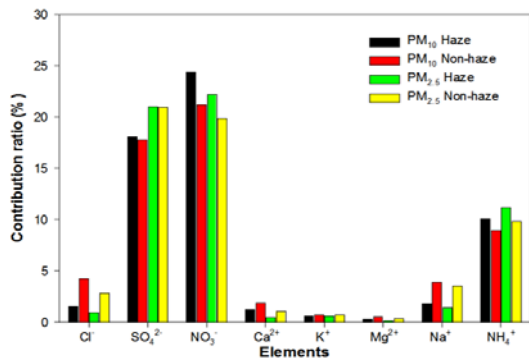
**Fig. 4.** Contribution of water-soluble components in the PM₁₀ and PM_{2.5} during the haze day and non-haze day at a sampling site.

Table 4는 본 연구 지역에서 연무일과 비연무일에 측정된 총 수용성이온(Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)의 PM₁₀과 PM_{2.5}에 대한 기여율과 2차 생성이온인 NSS-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 PM₁₀과 PM_{2.5}에 대한 기여율을 조사하여 나타낸 것이다. PM₁₀에 대한 총 수용성이온의 기여율은 연무일과 비연무일에 각각 58.2%와 61.5%(평균 60.3%)로 비연무일이 연무일에 비해 높았다. PM_{2.5}에 대한 총 수용성이온의 기여율은 연무일과 비연무일에 각각 58.7%와 64.7%(평균 62.4%)로 비연무일이 연무일에 비해 높았다. 또한 본 연구 지역에서 연무와 비연무일의 이차생성이온의 PM₁₀에 대한 기여율은 각각 52.0%와 47.5%(평균 49.3%)로 연무일이 비연무일보다 높았다. PM_{2.5}에 대한 기여율은 각각 54.4%와 53.6%(평균 56.9%)로 연무일이 비연무일보다 약간 높았다. 2007년 부산지역 여름철과 가을철의 PM₁₀에 대한 기여율인 32.5%와 29.9%에 비해 높은 값을 나타내었으며(Jeon et al., 2010), 2011년과 2012년의 27.8%에 비해 매우 높은 값을 나타내었다(Jeon and Hwang, 2014). 이는 본 연구의 시료 채취가 봄철이 아니라 2월초부터 4월초까지로 늦겨울이 포함되어 있고, 또한 대기가 안정하고 미세먼지 농도가 높은 연무 발생일에 측정하였기 때문으로 보인다.

Table 5는 미세먼지 농도 중 화석연료의 연소에 의하여 배출되는 인위적인 오염원의 정량적인 평가를

Table 4. Contribution rate (%) of total inorganic water-soluble ions and contribution rate (%) of secondary ion in PM₁₀ and PM_{2.5} during the haze day and non-haze day at sampling site (Mean±SD)

	Contribution rate (%) of total inorganic water-soluble ions		Contribution rate (%) of secondary ion	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
Haze day	58.2±5.2	58.7±6.0	52.1±4.8	54.4±5.4
Non-haze day	61.5±9.3	64.7±16.1	47.5±6.7	53.6±14.2
Mean	60.3±8.1	62.4±13.4	49.3±6.3	53.9±11.6

위하여 [NO₃⁻/SO₄²⁻] 질량농도비를 나타낸 것이다. [NO₃⁻/SO₄²⁻]비는 대기 중에 배출된 고정오염원과 이동오염원의 상대적인 중요성을 나타내는 지시자로 사용되며, 또한 고정오염원의 연료로 사용되는 중유에 포함된 황은 이동오염원의 연료인 가솔린과 경유에 비해 많이 포함되어 있으므로, 화석연료 중 중유의 기여도를 파악하는데 사용되기도 한다(Yao et al., 2002). 부산지역 연무일과 비연무일의 PM₁₀에 대한 [NO₃⁻/SO₄²⁻] 질량농도비는 각각 1.36과 1.19(평균 1.26)로 연무일이 비연무일보다 높은 비를 나타내었다. PM_{2.5}에 대한 [NO₃⁻/SO₄²⁻] 질량농도비는 각각 1.06과 0.94로 연무일이 비연무일보다 높은 비를 나타내었다. 자동차로부터 배출된 질소산화물은 대기 중 입자상 질산염에 중요한 기여자이다. 그러므로 [NO₃⁻/SO₄²⁻] 비는 대기 중 황과 질소의 자동차오염원과 고정오염원의 상대적 중요성을 나타내는 지시자이며, 고정오염원보다 이동오염원이 우세하다는 것을 [NO₃⁻/SO₄²⁻] 비가 높다는 것으로 설명할 수 있다(Arimoto et al., 1996). 황 함유량이 높은 화석연료를 사용하는 중국은 [NO₃⁻/SO₄²⁻] 비가 0.3~0.5로 낮은 것은 황을 함유한 석탄의 사용이 광범위하다는 것을 의미하며, 자동차오염보다는 고정오염원의 비중이 높다는 것을 의미한다(Yao et al., 2002).

Table 6은 본 연구 지역에서 연무일과 비연무일에 측정된 해염농도와 해염의 기여율을 나타낸 것이다. 대기 중의 해염입자는 해수에 존재했던 Cl, Na, S, Mg, Ca, K 등의 물질로 구성되어 있으며, Na는 해염 입자의 지표원소로 사용된다. 미세먼지에 함유된 해염의 농도는 해수성분 이온들의 Na⁺에 대한 질량농도비에 근거한 다음 식(2)을 이용하여 계산하였다(Holland, 1978).

$$[\text{sea salt}] = 1.47 \times [\text{Na}^+] + [\text{Cl}] \quad (2)$$

PM₁₀중 Na⁺와 Cl⁻의 기원은 일반적으로 해수의 물리적 현상에 의해 발생하는 것으로 알려져 있으며, 해수의 Cl⁻/Na⁺ 질량농도비는 이론적으로 1.80(당량비 1.164)이다. 해염입자로 알려진 Na⁺, Cl⁻ 성분의 경우 측정지점이 해안에 바로 인접해 있더라도 해수의 Cl⁻/Na⁺ 비는 1.80보다 훨씬 낮은 값을 나타내는데, 이것은 측정지점으로부터 불어오는 방향과 대기 중으로 유입된 해염입자(NaCl)와 질산가스의 반응으로 인한 Cl⁻성분의 손실 때문이다(Eldering et al., 1991).

본 연구 지역에서 연무일과 비연무일의 PM₁₀에 대한 해염의 농도는 각각 3.64 μg/m³와, 3.34 μg/m³로 거의 비슷한 값을 나타내었으나, 해염의 기여율은 각각

Table 5. Ratio of [NO₃⁻/SO₄²⁻] of water soluble anion in PM₁₀ and PM_{2.5} at sampling site (Mean±SD)

	PM ₁₀	PM _{2.5}
Haze day	1.36±0.28	1.06±0.31
Non haze day	1.19±0.38	0.94±0.42
Mean	1.26±0.35	0.98±0.39

Table 6. Mean sea salt concentration and contribution rate of sea salt of PM₁₀ and PM_{2.5} at sampling site (Mean±SD)

	PM ₁₀			PM _{2.5}		
	Mean sea salt concentration (μg/m ³)	Contribution rate of sea salts (%)	Cl ⁻ /Na ⁺ ratio	Mean sea salt concentration (μg/m ³)	Contribution rate of sea salts (%)	Cl ⁻ /Na ⁺ ratio
Haze day	3.64±0.97	4.42±1.48	0.83±0.26	2.10±0.29	3.27±0.89	0.68±0.26
Non haze day	3.34±1.16	11.61±5.66	1.11±0.96	1.92±0.86	9.55±3.88	0.79±0.99
Mean	3.45±1.09	8.95±5.74	1.00±0.78	2.42±1.08	7.23±4.37	0.75±0.79

4.42%와 11.61%(평균 8.95%)로 비연무일이 연무일에 비해 높게 나타났다. PM_{2.5}에 대한 해염의 농도는 각각 2.10 μg/m³와 1.92 μg/m³이었고, 해염의 기여율은 각각 3.27%와 9.55%로 비연무일이 연무일이 비해 3배정도 높았는데, 이는 비연무일의 질량농도가 연무일에 비해 낮기 때문이다.

또한, 부산지역의 연무일과 비연무일의 PM₁₀과 PM_{2.5}에 대한 Cl⁻/Na⁺ 비는 각각 0.83과 1.11 그리고 0.68과 0.79로 비연무일이 연무일보다 높은 값을 나타내었다. 인간활동이 왕성한 지역에서 화석연료 연소(석탄연소)는 Cl⁻의 주요 방출원이다. Cl⁻/Na⁺비는 Cl⁻과 Na⁺의 오염원 정체성을 밝힐 수 있을 뿐만 아니라 해안 도시 지역에서 화석연료 연소의 영향을 알아볼 수 있다. 본 연구에서 Cl⁻/Na⁺비는 연무일의 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 비연무일보다 낮았다. 연구 기간 중 Cl⁻의 형성이 Na⁺보다 작았다. 즉, 해염보다 석탄연소에 의한 Cl⁻의 배출이 약했다는 것을 알 수 있고, 따라서 Cl⁻보다 Na⁺이 미세먼지 중에 더 많이 농축되었다는 것을 보여주었다.

3.3. 미세먼지의 산성도

산성 에어로졸은 인간의 건강에 심각한 위협을 주며, 산성 습성 침적의 기여와 생태계에 피해를 미친다(Hegg et al., 2012). 대기 입자의 산성도에 대한 이해는 산성도가 에어로졸의 흡습 성장, 독성 그리고 불균질 반응에 영향을 주는 중요한 인자인 점에서 매우 의미가 있다. 이온 평형 방법이 연무일과 비연무일의 입자 산성도 또는 중화 상태를 조사하기 위해 사용하였다(Wang et al., 2005). 양이온(CE : Cation Equivalents)과 음이온(AE : Anion Equivalents)의 미등가 농도(micro-equivalent concentrations: μeq/m³)는 다음과

같은 식으로 계산되었다(Gao et al., 2015).

$$CE = NH_4^+/18 + Ca^{2+}/20 + K^+/39 + Mg^{2+}/12 + Na^+/23 \quad (3)$$

$$AE = NO_3^-/62 + SO_4^{2-}/48 + Cl^-/35.5 \quad (4)$$

AE/CE비는 에어로졸의 이온평형을 평가하는 데 사용되며, AE/CE 비가 1에 가까울 때 입자는 이온 평형상태에 있다. 하지만 AE/CE 비가 1 보다 클 때 입자는 산성 상태에 있고, 입자의 산성이 강하다는 것이다. Fig. 5는 본 연구 지역에서 연무일과 비연무일의 PM₁₀과 PM_{2.5}의 AE/CE 비를 나타낸 것이다. PM₁₀의 연무일과 비연무일의 AE/CE 비는 각각 1.09와 1.0이었고, PM_{2.5}의 AE/CE비는 각각 1.12와 1.04이었다. Fig. 5에서 같이 PM₁₀과 PM_{2.5}는 비연무일에는 중립에 가까웠으나, 연무일은 약하게 산성으로 기울었다. 이는 입자 산성도가 2차 에어로졸 생성과 밀접하게 관련이 있다는 것을 나타낸다. 그리고 Table 1에서와 같이 연무일의 높은 상대습도에서 그들의 전구물질(SO₂, NO_x)로부터 황산염과 질산 생성은 산도를 높이는 결과를 초래하였고, 이차오염물질(SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)의 높은 농도는 연무 형성과 시정감소에 영향을 줄 뿐만 아니라 입자의 산성화 향상에도 영향을 미쳤다고 볼 수 있다(Zhang et al., 2016).

3.4. 황산염과 질산염의 형성 메커니즘

대기 중에 부유하는 입자의 기원을 아는 것은 대기 질 관리 차원에서 매우 중요한 의미를 가진다. 대기에 부유하는 입자들의 일부는 가스상 물질이 입자 전이 과정을 거쳐 생성된다. SO₄²⁻, NO₃⁻은 가스상인 SO₂와 NO₂가 대기 중에서 입자상으로 전이된 것으로서

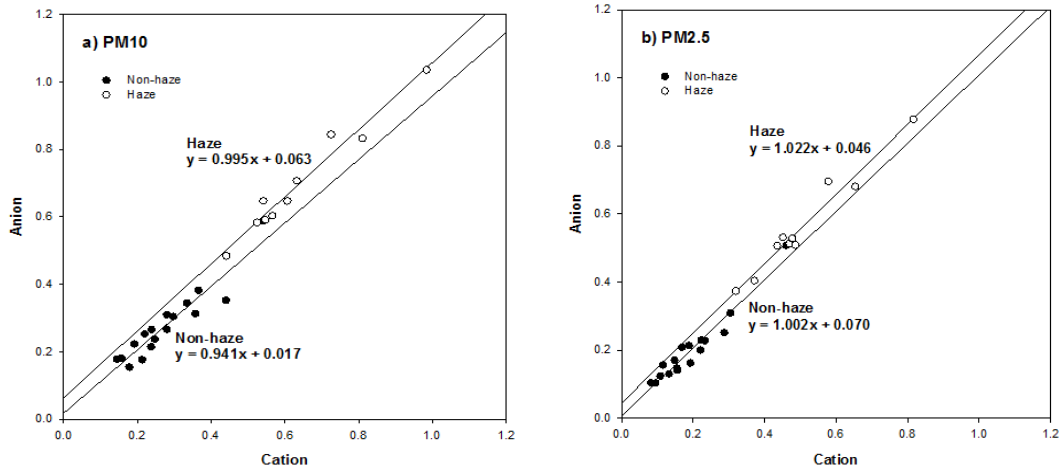


Fig. 5. Ion balance of cationic (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , and NH_4^+) and anionic (SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl^-) species in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ for haze and non haze days.

입자상과 기체상의 농도비를 이용하여 기단의 산화정도를 추측할 수 있으며, 그 전이과정은 명확하게 알려져 있지 않지만, 황산화비(Sulfur Oxidation Ratio : SOR)와 질소산화비(Nitrogen Oxidation Ratio : NOR)는 광화학반응에 의한 SO_2 와 NO_2 의 입자상의 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 로의 변환을 나타내는 중요한 지시자이다 (Kaneyasu et al., 1995). SOR과 NOR은 아래 식과 같이 시료채취지점에서 측정된 가스상 전구물질(SO_2 와 NO_2)로 계산되며, 기단의 산화 정도를 추측할 수 있다 (Lee et al., 2011).

$$\text{SOR} = [\text{nSO}_4^{2-}] / [\text{nSO}_2 + \text{nSO}_4^{2-}] \quad (5)$$

$$\text{NOR} = [\text{nNO}_3^-] / [\text{nNO}_2 + \text{nNO}_3^-] \quad (6)$$

여기서, $[\text{SO}_4^{2-}]$ 는 입자상 황산염의 몰농도(mol/m^3), $[\text{SO}_2]$ 는 가스상 SO_2 의 몰농도(mol/m^3), $[\text{NO}_3^-]$ 는 입자상 질산염의 몰농도(mol/m^3), $[\text{NO}_2]$ 는 가스상 NO_2 의 몰농도(mol/m^3)이다. 본 연구에 사용된 가스상 오염물질인 SO_2 와 NO_2 는 본 연구 지역과 가장 가까운 곳에 위치한 확장동의 자료이며(Fig. 1 참조), ppb를 mol/m^3 으로 변환하여 사용하였다. 입자상 물질의 농도비(SOR, NOR)가 클수록 대기 중에 체류시간이 길었다고 해석할 수 있으며, 일차오염물질이 우세한 도시지역에서는 가스상 오염물질의 상대적인 비중이

높아 SOR이 대개 0.1 이하로 관측되며(Truex et al., 1980), SOR과 NOR이 각각 0.25와 0.1이상일 경우, 대기 중에서 SO_2 와 NO_x 가 대부분 화학적인 산화반응을 일으켜 입자로 전이가 일어난 것으로 평가하고 있다(Colbeck and Harrison, 1984).

Table 7은 본 연구 지역과 서울, 광주 그리고 베이징의 연무일과 비연무일에 대한 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 SOR과 NOR를 나타낸 것이다. 먼저 본 연구 지역에서 PM_{10} 의 연무일과 비연무일의 SOR은 각각 0.32와 0.17이었고, $\text{PM}_{2.5}$ 의 SOR은 각각 0.30과 0.15이었다. 그리고 PM_{10} 의 연무일과 비연무일의 NOR은 각각 0.17과 0.08이었고, $\text{PM}_{2.5}$ 의 NOR은 각각 0.13과 0.06이었다. 연무일은 비연무일에 비해 PM_{10} 의 경우, SOR은 1.9배, NOR은 2.1배 각각 높았고, $\text{PM}_{2.5}$ 의 경우, SOR은 2.0배, NOR은 2.2배 각각 높았다. 따라서 연무일은 비연무일보다 2배 정도 산화가 진행된 기단이 유입되었거나 체류시간이 길었다고 볼 수 있다. SOR과 NOR값이 높다는 것은 전구기체의 광화학산화가 황산염과 질산염이 포함된 2차 에어로졸 입자의 형성을 유도하였다고 할 수 있다(Zhang et al., 2011). 부산 지역의 PM_{10} 에 대한 SOR과 NOR은 서울 지역과 비교하면 약간 높거나 비슷한 값을 나타내고 있다(Song et al., 2015). PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 NOR은 SOR보다 상당히 낮는데, 이는 황산염과 질산염이 풍부한 입자의

Table 7. SOR and NOR for each case at a sampling site

		Haze day		None haze day	
		SOR	NOR	SOR	NOR
This study	PM ₁₀	0.32	0.17	0.17	0.08
This study	PM _{2.5}	0.30	0.13	0.15	0.06
Seoul (Lee et al., 2011)	PM ₁₀	0.22	0.19	0.13	0.03
Seoul (Lee et al., 2011)	PM _{1.0}	0.18	0.07	0.10	0.03
Seoul (Song et al., 2015)	PM ₁₀	0.31	0.18	0.18	0.03
Guangzhou (Tan et al., 2009a)	PM ₁₀	0.16	0.15	0.10	0.06
Guangzhou (Tan et al., 2009b)	PM _{2.5}	0.29	0.24	0.22	0.09
Beijing (Wang et al., 2006)	PM _{2.5}	0.24	0.15	0.22	0.13
Beijing (Han et al., 2015)	PM ₁₀	0.56	0.26	0.13	0.11
Beijing (Zhang et al., 2016)	PM _{2.5}	0.78	0.34	0.61	0.16

생성과 제거가 다르다는 것을 의미한다. 그리고 기상 인자 또한 이차입자 오염물질의 형성에 중요한 역할을 하며, 예를 들어 높은 오존농도, HONO 그리고 강한 태양복사는 강한 산화력에 믿을 만한 설명을 준다. 더욱이 낮은 대기혼합층은 대기오염물질을 경계층 공기에 집적할 수 있는 좋은 조건을 만들어준다(Du et al., 2011).

4. 요약 및 결론

2016년 2월부터 4월까지 부산지역에서 연무 발생일과 비연무 발생일의 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도와 금속성분 그리고 수용성 성분의 화학적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 연무일과 비연무일의 PM₁₀농도는 각각 85.75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 33.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, PM_{2.5} 농도는 각각 68.24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 23.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 연무일과 비연무일의 PM_{2.5}/PM₁₀ 비는 각각 0.80과 0.71이었다.

2) 금속성분의 PM₁₀의 연무일/비연무일 농도비는 Zn이 2.07로 가장 높았으며, 다음으로 Pb, Mn, Ca, Ti, Co, Fe, Sr, Mg 순이었다. PM_{2.5}의 농도비는 K이 2.39로 가장 높았으며, 다음으로 Pb, Zn, Mn, Co, Fe, Mg, V 순이었다.

3) 연무일과 비연무일에 PM₁₀에서 가장 높은 농도를 보인 이온 성분은 NO₃⁻이었으며, 다음으로 SO₄²⁻, NH₄⁺이었다. PM_{2.5} 역시 연무일과 비연무일에 가장

높은 농도를 보인 이온은 NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ 순이었다.

4) PM₁₀과 PM_{2.5} 농도에 대한 이온성분들의 기여도를 보면, PM₁₀의 경우, 연무일과 비연무일에 NO₃⁻이 가장 높았으며, 다음으로 SO₄²⁻이었다. PM_{2.5}의 경우, 연무일은 NO₃⁻, 비연무일은 SO₄²⁻이었다. 다음으로 연무일은 각각 SO₄²⁻(21.0%), 비연무일은 NO₃⁻(19.8%)이었다.

5) PM₁₀에 대한 총 수용성이온의 기여율은 연무일과 비연무일에 각각 58.2%와 61.5%이었으며, PM_{2.5}의 기여율은 각각 58.7%와 64.7%이었다. 연무일과 비연무일의 이차생성이온의 PM₁₀에 대한 기여율은 각각 52.1%와 47.5%이었고, PM_{2.5}에 대한 기여율은 각각 54.4%와 53.6%이었다.

6) 연무일과 비연무일의 PM₁₀에 대한 해염의 농도는 각각 3.64 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와, 3.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 해염의 기여율은 각각 4.42%와 11.61%이었다. PM_{2.5}에 대한 해염의 농도는 각각 2.10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 1.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 해염의 기여율은 각각 3.27과 9.55이었다.

7) PM₁₀의 연무일과 비연무일의 AE/CE 비는 각각 1.09와 1.0이었고, PM_{2.5}의 AE/CE비는 각각 1.12와 1.04이었다. PM₁₀의 연무일과 비연무일의 SOR은 각각 0.32와 0.17이었고, PM_{2.5}의 SOR은 각각 0.30과 0.15이었다. PM₁₀의 NOR은 각각 0.17과 0.08이었고, PM_{2.5}의 NOR은 각각 0.13과 0.06이었다.

8) 향후 본 연구는 도시 지역에 연무 현상 발생 시 미세먼지 특성을 체계적으로 이해한다면 도시대기질

관리와 대책 수립에 통찰력을 제공할 것으로 사료된다.

REFERENCES

- Arimoto, R., Duce, R. A., Savoie, D. L., Prospero, J. M., Talbot, R., Cullen, J. D., Tomza, U., Lewis, N. F., Ray, B. J., 1996, Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during Pem-West A, *Geophys. Res.*, 101, 2011-2023.
- Colbeck, I., Harrison, R. M., 1984, Ozone-secondary aerosol visibility relationships in North-West England, *Sci. Total Environ.*, 34, 87-100.
- Du, H. H., Kong, L. D., Cheng, T. T., Chen, J. M., Du, J. F., Li, L., Xia, X., Leng, C., Huang, G., 2011, Insights into summertime haze pollution events over Shanghai based on online water-soluble ionic composition of aerosols, *Atmos. Environ.*, 45, 5131-5137.
- Eldering, A., Solomon, P. A., Salmon, L. G., Fall, T., Cass, G. R., 1991, Hydrochloric acid: A Regional perspective on concentrations and formation in the atmosphere of southern California, *Atmos. Environ.*, 25, 2091-2102.
- Gao, J. J., Tian, H. Z., Cheng, K., Lu, L., Zheng, M., Wang, S. X., Hao, J. M., Wang, K., Hua, S. B., Zhu, C. Y., Wang, Y., 2015, The variation of chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ and formation causes during two haze pollution events in urban Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 107, 1-8.
- Hegg, D. A., Covert, D. S., Jonsson, H. H., Woods, R. H., 2012, A Simple relationship between cloud drop number concentration and precursor aerosol concentration for the regions of Earth's large marine stratocumulus decks, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1229-1238.
- Holland, H. D., 1978, *The chemistry of the atmosphere and ocean*, John Wiley, Hoboken, New Jersey, USA, 321-325.
- Jeon, B. I., Hwang, Y. S., 2014, Characteristics of metallic and ionic concentration in PM₁₀ and PM_{2.5} in Busan, *Environ. Sci. Inter.*, 23, 819-827.
- Jeon, B. I., Hwang, Y. S., Oh, K. J., 2010, Characteristics of metallic and ionic concentration in PM₁₀ at inland and seashore in Busan, *Environ. Imp. Assess.*, 19, 323-333.
- Kaneyasu, N., Ohta, S., Murao, N., 1995, Seasonal variation in the chemical composition of atmospheric aerosols and gaseous species in Sapporo, Japan *Atmos. Environ.*, 29, 1559-1568.
- Kang, C. M., Lee, H. S., Kang, B. W., Lee, S. K., Sunwoo, Y., 2004, Chemical characteristics of acidic gas pollutants and PM_{2.5} species during hazy episodes in Seoul, South Korea, *Atmos. Environ.*, 38, 4749-4760.
- KMA, 2013, *The weather encyclopedia*.
- Lee, H. Y., Kim, S. B., Kim, S. M., Song, S. J., Chun, Y. S., 2011, The aerosol characteristics in coexistence of Asian dust and haze during 15~17 March, 2009 in Seoul, Kor. *Soc. Atmos. Environ.*, 27, 168-180.
- Lim, H. J., Lee, T. J., Kim, D. S., 2015, Study on chemical characterization of PM_{2.5} based on long-term database(1990~2012) and development of chemical species profiles during haze days and Asian dust days in Yongin-Suwon area, *Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 31, 223-238.
- Lim, J. Y., Chun, Y. S., Cho, K. M., Lee, S. S., Shin, H. J., 2004, The meteorological, physical, and chemical characteristics of aerosol during haze event in May 2003, *Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 20, 697-711.
- Millero, F. J., Sohn, M. L., 1992, *Chemical oceanography*, CRC Press, Boca Raton FL, 112-115.
- Okada, K., Ikegami, M., Zaizen, Y., Makino, Y., Jensen, J. B., Gras, J. L., 2001, The mixture state of individual aerosol particles in the 1997 Indonesian haze episode, *Aerosol Sci.*, 32, 1269-1279.
- Schichtel, B. A., Husar, R. B., Falke, S. R., Wilson, W. E., 2001, Haze trends over the United States, 1980-1995, *Atmos. Environ.*, 35, 5205-5210.
- Senaratne, I., Shooter, D., 2004, Elemental composition in source identification of brown haze in Auckland, New Zealand, *Atmos. Environ.*, 38, 3049-3059.
- Song, J. M., Bu, J. O., Yang, S. H., Lee, J. Y., Kim, W. H., Kang, C. H., 2016, Influences of Asian dust, haze, and mist events on chemical compositions of fine particulate matters at Gosan site, Jeju island in 2014, *Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 32, 67-81.
- Song, S. J., Kim, J. E., Lim, E. H., Cha, J. W., Kim, J., 2015, Physical, chemical and optical properties of an Asian dust and haze episodes observed at Seoul in 2010, *Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 31, 131-142.
- Sun, Y. L., Wang, Z. F., Fu, Q. P., Yang, T., Dong, H. B.,

- Li, T., Jia, J. J., 2013, Aerosol composition, sources and processes during wintertime in Beijing, China. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 4577-4592.
- Sun, Y. L., Zhuang, G. S., Tang, A. H., Wang, Y., An, Z. S., 2006, Chemical characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in haze-fog episodes in Beijing, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3148-3155.
- Tan, J. H., Duan, J. C., Chen, D. H., Wang, X. H., Guo, S. J., Bi, X. H., Sheng, G. Y., He, K. B., Fu, J. M., 2009a, Chemical characteristics of haze during summer and winter in Guangzhou, *Atmos. Res.*, 94, 238-245.
- Tan, J. H., Duan, J. C., He, K. B., Ma, Y. L., Duan, F. K., Chen, Y. A., Fu, J. M., 2009b, Chemical characteristics of PM_{2.5} during a typical haze episode in Guangzhou, *Environ. Sci.*, 21, 774-781.
- Tian, S. L., Pan, Y. P., Liu, Z. R., Wen, T. X., Wang, Y. S., 2014, Size-resolved aerosol chemical analysis of extreme haze pollution events during early 2013 in urban Beijing, China, *Hazard Mater.*, 279, 452-460.
- Truex, T. J., Pierson, W. R., McKee, D. E., 1980, Sulfate in diesel exhaust, *Environ. Sci. Tech. Lett.*, 14, 1118-1121.
- Wang, Y., Zhuang, G., Sun, Y., Zheng, A., 2006, The variation of characteristics and formation mechanisms of aerosols in dust, haze, and clear days in Beijing, *Atmos. Environ.*, 40, 6579-6591.
- Wang et al., 2005, The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing, *Atmos. Environ.*, 39, 3771-3784.
- Watson, J. G., 2002, Visibility: Science and regulation, *Air Waste Manag. Assoc.*, 52, 628-713.
- Yao, X., Chan, C. K., Fang, M., Cadle, T. C., Mulawa, P., He, K., Ye, B., 2002, The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 36, 4223-4234.
- Zhang, T., Cao, J. J., Tie, X. X., Shen, Z. X., Liu, S. X., Ding, H., Han, Y. M., Wang, G. H., Ho, K. F., Qiang, J., Li, W. T., 2011, Water-soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi'an, China: Seasonal variations and sources, *Atmos. Res.*, 102, 110-119.
- Zhang, Y., Huang, W., Cai, T., Fang, D., Wang, Y., Song, J., Hu, M., Zhang, Y., 2016, Concentrations and chemical compositions of fine particles (PM_{2.5}) during haze and non-haze days in Beijing, *Atmos. Res.*, 174-175, 62-69.