creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

**저작자표시**. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

**비영리**. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

**변경금지**. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

**저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.**

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

碩士學位論文

# 국내 배경지역 대기 미세먼지의 기상현상별 화학조성 비교: 2012-2013년 측정

濟州大學校 大學院

化 學 科

玄 炯 林

2014年 8月

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

# 국내 배경지역 대기 미세먼지의 기상현상별 화학조성 비교: 2012-2013년 측정

指導敎授 姜 昌 禧

玄 炯 林

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2014年 8月

玄炯林의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ ㊞

委 員 _____ ㊞

委 員 _____ ㊞

濟州大學校 大學院

2014年 8月

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

# Chemical Composition Comparison of Fine Particulate Matter in Accordance with Meteorological Phenomena at Background Area of Korea during 2012-2013

Dong-Rim Hyeon
(Supervised by Professor Chang-Hee Kang)

A thesis submitted in partial fulfillment of the
requirement for the degree of Master of Science

2014. 8.

This thesis has been examined and approved.

.....

.....

.....

.....
Date

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

# 목 차

List of Tables ····· iii
List of Figures ····· vi
ABSTRACT ····· x

I. 서 론 ····· 1
II. 연구 방법 ····· 4
1. 미세먼지 시료 채취 ····· 4
1.1 시료 채취 지점 ····· 4
1.2 측정기기 ····· 4
2. 미세먼지 시료 채취 및 분석 ····· 6
2.1 $PM_{10}$ 미세먼지 시료 채취 ····· 6
2.2 $PM_{2.5}$ 미세먼지 시료 채취 ····· 6
2.3 미세먼지 질량농도 측정 ····· 6
2.4 수용성 이온성분 분석 ····· 7
2.5 원소성분 분석 ····· 9
III. 결과 및 고찰 ····· 12
1. 미세먼지 질량농도 ····· 12
2. 이온 수지 비교 ····· 14
3. 미세먼지 성분 농도 및 조성 ····· 16
3.1 조대입자 조성 ····· 16
3.2 미세입자 조성 ····· 27
3.3 조대입자와 미세입자 조성 비교 ····· 34
3.4 성분들 간 상관성 비교 ····· 42
3.5 배출원 특성 조사 ····· 47
4. 기상현상별 미세먼지 농도 특성 ····· 52



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

4.1 황사 미세먼지 조성 ····· 52
4.2 연무 미세먼지 조성 ····· 64
4.3 박무 미세먼지 조성 ····· 74
5. 산성화 및 중화 특성 ····· 86
5.1 기상현상별 산성화 특성 ····· 85
5.2 기상현상별 중화특성 ····· 91
Ⅳ. 결 론 ····· 93
Ⅴ. 참 고 문 헌 ····· 95



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

# List of Tables

Table 1. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for IC analysis (n=7). ····· 8

Table 2. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-OES analysis. ····· 10

Table 3. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-MS analysis. ····· 11

Table 4. Mass concentrations of $PM_{10}$, $PM_{2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ at Gosan site (n=99). ····· 13

Table 5. Mass concentrations of $PM_{10}$ and $PM_{2.5}$ fine particulate matter at Gosan and other foreign sites. ····· 13

Table 6. Concentrations of ionic species in $PM_{10-2.5}$ coarse particles. ····· 19

Table 7. Concentrations of elemental species in $PM_{10}$ fine particulate matter. ·· ····· 22

Table 8. Concentrations of elemental species in $PM_{10-2.5}$ coarse particles. ····· 25

Table 9. Concentrations of ionic species in $PM_{2.5}$ fine particles. ····· 28

Table 10. Concentrations of elemental species in $PM_{2.5}$ fine particles. ····· 32

Table 11. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles. ····· 36

Table 12. Mass, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ concentrations and $NO_3^-/SO_4^2$ ratios in coarse and fine particles at Gosan and other sites. ····· 37

Table 13. Concentrations and their ratios of elemental species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles. ····· 40

Table 14. Cross correlations between ionic species of $PM_{10-2.5}$ coarse particles. ····· 44

Table 15. Cross correlations between ionic species of $PM_{2.5}$ fine particles. ···· 44



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 16. Cross correlations between elemental species of $PM_{10-2.5}$ coarse particles. ····· 45
Table 17. Cross correlations between elemental species of $PM_{2.5}$ fine particles. ····· 46
Table 18. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in $PM_{10-2.5}$ coarse particles. ····· 49
Table 19. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in $PM_{2.5}$ fine particles. ····· 49
Table 20. Rotated Varimax factor analysis for elemental species of $PM_{10-2.5}$ coarse particles. ····· 50
Table 21. Rotated Varimax factor analysis for elemental species of $PM_{2.5}$ fine particles. ····· 51
Table 22. Mass concentrations of $PM_{10}$, $PM_{2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ during Asian dust (AD) event days. ····· 54
Table 23. AD/NE ratios of $PM_{10-2.5}$ and $PM_{2.5}$ particles. ····· 55
Table 24. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days. ····· 57
Table 25. Concentrations and their ratios of elemental species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days. ····· 61
Table 26. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during haze (HZ) and non-event (NE) days. ····· 66
Table 27. Concentrations and their ratios of elemental species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during haze (HZ) and non-event (NE) days. ····· 70
Table 28. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during mist (MT) and non-event (NE)



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

days. ····· 76
Table 29. Concentrations and their ratios of elemental species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during mist (MT) and non-event (NE) days. ····· 80
Table 30. Comparison between the sums of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in $PM_{10-2.5}$ and $PM_{2.5}$ particles. ····· 88
Table 31. Neutralization factors by ammonia and calcium carbonate in coarse and fine particles during non-event, Asian dust, haze and mist days. ····· 92



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

# List of Figures

Figure 1. Variations of $PM_{10,}$ $PM_{2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ mass concentrations at Gosan site during the study. ····· 14

Figure 2. Correlations of $\Sigma[Cation]_{eq}$ versus $\Sigma[Anion]_{eq}$ for the analytical data of $PM_{10-2.5}$ coarse particles at Gosan site. ····· 15

Figure 3. Correlations of $\Sigma[Cation]_{eq}$ versus $\Sigma[Anion]_{eq}$ for the analytical data of $PM_{2.5}$ fine particles at Gosan site. ····· 16

Figure 4. Comparison of ionic concentrations in $PM_{10-2.5}$ coarse particles. ····· 19

Figure 5. Composition ratio of ionic species in $PM_{10-2.5}$ coarse particles at Gosan site. ····· 20

Figure 6. Comparison of elemental concentrations in $PM_{10}$ fine particulate matter. ····· 23

Figure 7. Composition ratio of elemental species in $PM_{10}$ fine particulate matter at Gosan site. ····· 23

Figure 8. Comparison of elemental concentrations in $PM_{10-2.5}$ coarse particles. ····· 26

Figure 9. Composition ratio of elemental species $PM_{10-2.5}$ coarse particles at Gosan site. ····· 26

Figure 10. Comparison of ionic concentrations in $PM_{2.5}$ fine particles. ····· 29

Figure 11. Composition ratio of ionic species in $PM_{2.5}$ fine particles at Gosan site. ····· 29

Figure 12. Comparison of elemental concentrations in $PM_{2.5}$ fine particles. ·· 33

Figure 13. Composition ratio of elemental species in $PM_{2.5}$ fine particles at Gosan site. ····· 33

Figure 14. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in coarse and fine particles. ····· 36



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Figure 15. Composition ratios of ionic species in coarse and fine particles. ·· 38
Figure 16. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in coarse and fine particles. ····· 41
Figure 17. Composition ratio of elemental species in coarse (upper) and fine (lower) particles. ····· 41
Figure 18. Comparison of $PM_{10}$, $PM_{2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ mass concentrations, and $PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$ ratios during Asian dust event days. ····· 54
Figure 19. 5-Day back trajectories for the Asian dust event days on Mar 19, Apr 13, Dec 31, 2013 and Jan 1, 2014 at Gosan site. ····· 55
Figure 20. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in coarse particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days. ····· 58
Figure 21. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in fine particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days. 58
Figure 22. Composition ratios of ionic species in coarse particles during Asian dust and non-event days. ····· 59
Figure 23. Composition ratios of ionic species in fine particles during Asian dust and non-event days. ····· 59
Figure 24. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in coarse particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days. ····· 62
Figure 25. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in fine particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days. ····· 62
Figure 26. Composition ratios of elemental species in coarse particles during Asian dust (upper) and non-event (lower) days. ····· 63
Figure 27. Composition ratios of elemental species in fine particles during Asian dust (upper) and non-event (lower) days. ····· 63
Figure 28. Variations of mass concentrations of $PM_{10}$, $PM_{2.5}$, and $PM_{10-2.5}$ at



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Gosan site during haze event days. ····· 66
Figure 29. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in coarse particles during haze (HZ) and non-event (NE) days. ····· 67
Figure 30. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in fine particles during haze (HZ) and non-event (NE) days. ····· 67
Figure 31. Composition ratios of ionic species in coarse particles during haze and non-event days. ····· 68
Figure 32. Composition ratios of ionic species in fine particles during haze and non-event days. ····· 68
Figure 33. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in coarse particles during haze (HZ) and non-event (NE) days. ·· 71
Figure 34. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in fine particles during haze (HZ) and non-event (NE) days. ····· 71
Figure 35. Composition ratios of elemental species in coarse particles during haze (upper) and non-event (lower) days. ····· 72
Figure 36. Composition ratios of elemental species in fine particles during haze (upper) and non-event (lower) days. ····· 72
Figure 37. 5-Day back trajectories for the haze event days on Mar 6, 2012 and Mar 4, 2013 at Gosan site. ····· 74
Figure 38. Variations of mass concentrations of $PM_{10}$, $PM_{2.5}$, and $PM_{10-2.5}$ at Gosan site during mist event days. ····· 76
Figure 39. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in coarse particles during mist (MT) and non-event (NE) days. ····· 77
Figure 40. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in fine particles during mist (MT) and non-event (NE) days. ····· 77
Figure 41. Composition ratios of ionic species in coarse particles during mist and non-event days. ····· 78
Figure 42. Composition ratios of ionic species in fine particles during mist and non-event days. ····· 78



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Figure 43. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in coarse particles during mist (MT) and non-event (NE) days. · 81
Figure 44. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in fine particles during mist (MT) and non-event (NE) days. ····· 81
Figure 45. Composition ratios of elemental species in coarse particles during mist (upper) and non-event (lower) days. ····· 82
Figure 46. Composition ratios of elemental species in fine particles during mist (upper) and non-event (lower) days. ····· 82
Figure 47. Variations of relative humidity and visibility on Mar 7 and May 24, 2013. ····· 84
Figure 48. Comparison of ionic concentrations in coarse particles during mist and non-event days on Mar 7 and May 24, 2013. ····· 84
Figure 49. Comparison of ionic concentrations in fine particles during mist and non-event days on Mar 7 and May 24, 2013. ····· 85
Figure 50. 5-Day back trajectories for mist event days on Mar 7 and May 24, 2013 at Gosan site. ····· 85
Figure 51. Correlations between the sum of neutralizing substances and acidic anions in $PM_{10-2.5}$ coarse particles. ····· 89
Figure 52. Correlations between the sum of neutralizing substances and acidic anions in $PM_{2.5}$ fine particles. ····· 90



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

# ABSTRACT

The $PM_{10}$ and $PM_{2.5}$ samples were collected at Gosan site of Jeju Island, which is one of the background site of Korea, during 2012-2013. Their ionic and elemental species were analyzed, in order to examine the chemical composition characteristics in accordance with the different meteorological phenomena. The mass concentrations of $PM_{10}$ and $PM_{2.5}$ were 34.5 and 15.3 $\mu g/m^3$ and the $PM_{10-2.5}$ mass concentration was 19.2 $\mu g/m^3$. In the result of ion balance comparison, the correlation coefficients(r) between the sum of cationic equivalent concentrations and the sum of anionic equivalent concentrations were 0.959 and 0.958, respectively, for coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particulate matter, indicating a good correlation.

In coarse particles ($PM_{10-2.5}$), the concentrations of secondary pollutants such as nss-$SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, and $NH_4^+$ were 1.60, 1.99 and 0.37 $\mu g/m^3$, respectively. In fine particles ($PM_{2.5}$), their concentrations were 5.64, 1.04, and 2.05 $\mu g/m^3$, respectively, showing 91.3% of those ionic species. Meanwhile, elemental compositions of the coarse particles showed 56.5% for marine (Na, Mg), 21.4% for soil (Al, Fe, Ca), and 18.0% for anthropogenic (S, Pb, Zn), and they were 22.3%, 23.6%, 50.6% for the fine particles.

Based on the study of size-segregated particle compositions, the $PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$ concentration ratios of nss-$SO_4^{2-}$ and $NH_4^+$ were 0.3, 0.2, respectively, indicating that those species were mostly existed in fine particles. On the other hand, $NO_3^-$ was evenly distributed in both fine and coarse particles, and the marine and soil species such as $Na^+$, $Cl^-$, and nss-$Ca^{2+}$ were rich in coarse particle mode.

From the study of source origins by factor analysis, the $PM_{10-2.5}$ ionic species were mostly originated from marine sources, followed by anthropogenic



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

and soil sources. On the other hand, compositions of the $PM_{2.5}$ fine particles were influenced mainly by anthropogenic sources, followed by marine and soil sources.

During Asian dust periods, the concentrations of nss-$Ca^{2+}$ and $NO_3^-$ were increased highly as 13.5 and 3.2 times in coarse particle mode, and 2.5 and 4.9 times in fine particles, respectively, compared to non-event days. Especially, the concentrations of the crustal species such as Al, Fe, Ca, K, Mn, Ba, and Sr showed a noticeable increase during the Asian dust periods. For the haze events days, the concentrations of secondary pollutants were increased 2.1~3.7 and 3.1~6.5 times in coarse and fine particles, respectively. Futhermore, the remarkable increase of $NO_3^-$ concentration was observed in fine particle mode during haze events. The concentrations of the secondary pollutants the mist event days were 2.0~3.4 and 1.5~1.9 times, respectively, in coarse and fine particles than non-event days.

The neutralization factors by $NH_3$ were 0.33, 0.16, 0.43, and 0.52, respectively, for non-events, Asian dust, haze and mist days in coarse particles, besides they were 0.86, 0.71, 0.86, and 0.86, respectively, in fine particles. Meanwhile, those by $CaCO_3$ were 0.26, 0.47, 0.24, and 0.22, respectively, in coarse particles, and 0.03, 0.02, 0.01, and 0.02 in fine particles.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

# Ⅰ. 서 론

대기 입자상 물질은 직경이 0.001~수십 μm로 넓은 분포범위를 나타낸다. 이 중 $PM_{10}$ 미세먼지는 공기역학적 직경(aerodynamic particle diameter, $D_p$)이 10 μm 이하인 입자를 의미하며, 크기에 따라 여과성 입자(filterable particulate matter)와 응축성 입자(condensible particulate matter)로 구분된다. 그리고 직접 대기 중으로 배출된 1차 입자와 대기 중에서 화학반응을 일으켜 생성된 2차 입자를 포함한다. 이 중 여과성 입자는 굴뚝에서 직접 고체나 입자 형태로 배출되지만, 직경이 2.5 μm 이하인 응축성 입자는 주로 기체상으로 배출된 오염물질이 다시 고체나 액체로 전환된 초미세입자이다(Colbeck, 2008; Woo, 2009).

$PM_{10}$에서 조대입자는 주로 토양, 해염 기원의 성분들로 직경이 크고 표면적이 작아 대기 중에 수일 정도만 체류한다. 그리고 유해물질에 대한 흡착성이 작아서 위해성이 상대적으로 낮다. 그러나 연료 연소나 화학작용 또는 대기 광화학반응에 의해 생성되는 2.5 μm 이하의 미세입자는 입자직경이 작고 표면적이 커서 대기 중에 수일에서 수개월까지 체류한다. 그리고 유해물질 흡착성이 크기 때문에 인체 위해성 역시 큰 것으로 나타나고 있다(이용기 등, 2012).

일반적으로 2.5 μm 이상의 조대입자(coarse particles, $2.5 < D_p < 10$ μm)는 주로 지표면에서의 기계적 과정을 거쳐 생성된다. 그러나 2.5 μm 이하의 미세입자(fine particles, $D_p < 2.5$ μm)는 대기물질의 응축, 응집 등과 같은 화학적 과정을 거쳐서 생성된다(McMurry *et al*, 2004; Seinfeld *et al*, 1998; Wolff *et al*, 1985). 특히 $PM_{2.5}$는 산업시설 등에서 배출된 $NH_3$, $SO_2$, $NO_x$ 등의 산화에 의해 생성된 인위적 오염원의 영향을 받기 때문에 조대입자에 비해 더 복잡한 화학조성을 나타낸다(McMurry *et al*, 2004; Hwang *et al*, 2008). 그리고 대부분 기체상 전구물질이 다양한 물리, 화학적 반응을 일으켜 생성된 물질들로 구성되어 있다. 주요 구성성분은 $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$, 유기탄소 등이며, 입자크기가 작고 상대적으로 표면적이 커서 용이하게 각종 중금속과 유해 오염물질들을 흡착할 수 있다(He *et al*, 2004). 특히 산성 가스상 오염물질의 농도가 높은 도시지역의 경우,



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2.5 μm 이하의 미세입자에서 2차 물질의 기여도가 높은 것으로 나타나고 있다(이성희 등, 2012). 이처럼 대기 미세먼지는 크기에 따라 물리적 성질, 화학 조성, 발생 기원 등 그 특성이 다르기 때문에 입자크기에 따라 구성 성분의 조성과 입경별 분포를 비교할 필요가 있다. 그리고 대기 미세먼지의 실태파악이나 소멸기작을 설명하기 위해서는 이에 대한 물리적 특성과 화학조성을 파악할 필요가 있다(Oh *et al*, 2009).

유럽연합(EU)에서는 $PM_{10}$, $PM_{2.5}$ 미세먼지 기준을 연평균 각각 40, 25 μg/m$^3$로 설정하여 규제하고 있다. 그리고 세계보건기구(WHO)에서는 이들 기준치를 일평균 50, 25 μg/m$^3$, 연평균 20, 10 μg/m$^3$로 설정하도록 권고하고 있다(환경부, 2009). 우리나라는 1995년에 $PM_{10}$ 미세먼지에 대한 환경기준을 설정하여 관리해 오고 있고, 2001년과 2007년에 개정을 거쳐 현재 일평균 100 μg/m$^3$와 연평균 50 μg/m$^3$ 기준을 적용하고 있다. 그러나 $PM_{2.5}$ 초미세먼지의 위해성이 부각되고 있는 세계적 추세에 부응하여 환경부에서는 2011년에 환경정책기본법을 새롭게 개정하였다. 환경부에서는 2011년에 초미세먼지의 환경기준을 일평균 50 μg/m$^3$, 연평균 25 μg/m$^3$로 설정하였고, 2015년부터 본격적인 시행을 앞두고 있다(박기형 등, 2012).

동북아 지역의 대기오염물질 배출량은 급속히 증가하고 있는 추세이며, 특히 우리나라와 인접한 중국의 배출량이 큰 비중을 차지하고 있다. 중국의 대기오염물질 배출량은 황산화물($SO_2$)과 질소산화물($NO_x$) 기준으로 아시아지역의 70~80%를 차지하는 것으로 조사되고 있다. 따라서 북서풍 풍하에 위치한 우리나라는 이러한 장거리 이동 오염물질의 영향을 크게 받고 있다(이종훈 등, 1997; Woo *et al*, 2003; Wang *et al*., 2013). 또한 중국대륙에서 발생하는 황사 역시 한반도 대기질에 크게 영향을 미치고 있다. 주로 3~4월에 30~50%, 5월에 20~30%로 봄철에 집중되던 황사가 최근에는 가을, 겨울철에도 빈번히 나타나고 있다(신은상 등, 2002; 김용석, 2012). 그리고 2010년 3월 20일에 발생한 황사의 경우 흑산도에서 기상청 계기관측 기록 중 시간당 최고 농도인 2,712 μg/m$^3$, 11월 11일에는 봄이 아닌 계절에 관측된 황사 중 가장 짙은 농도인 시간당 1,664 μg/m$^3$가 백령도에서 기록되었다(전영신, 2011).

최근에 빈번하게 발생하고 있는 중국발 미세먼지는 이러한 외부 영향을 잘



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

입증하고 있다. 최근에 중국에서 발생한 고농도 초미세먼지 사례를 보면, 2013년 1월에 베이징의 $PM_{2.5}$ 농도가 993 μg/$m^3$, 10월에 하얼빈시의 농도가 1,000 μg/$m^3$에 육박하면서 최고 농도를 기록하였다. 또 중국기상국 발표에 따르면 2013년 초부터 10월까지 중국 전역의 평균 스모그 일수가 4.7일로 52년 만에 최다 빈도를 나타내고 있다. 그리고 베이징, 허난성, 장쑤성 지역의 스모그 일수가 10~20일로 2012년 대비 5~10일 증가 하였다(환경부, 2013; 이대균 2013). 이러한 고농도 미세먼지의 영향으로 국내에도 연무현상이 지속으로 관측되고 있다. 본 연구를 수행한 제주도 고산 지역의 경우 지난 2011년에 13회에서 2012년에 28회, 2013년에 30회의 연무일수가 관측되었고 점차적으로 증가 추세를 나타내고 있다. 또한 기상청 관측 자료에 의하면 2011~2013년 기간에 1월 18회, 2월 11회, 12월 9회 등 주로 겨울철에 연무현상이 많이 나타난 것으로 나타나고 있다. 이러한 이유는 겨울철 난방에 따른 $SO_2$ 발생량 증가, 차량에 의한 $NO_x$ 배출량 증가가 주요 원인인 것으로 추정된다(기상청, 2014; Wang *et al*, 2014).

박무 역시 시정거리를 감소시킴은 물론 미세한 물방울에 인위 오염물질이 용해되어 미세입자의 농도가 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(양지혜 등, 2011). 그리고 풍향, 풍속, 습도, 강우량, 안개 등 여러 기상학적 요인들에 따라 대기에어로졸의 물리적 특성이나 화학조성이 달라질 수 있다. 따라서 기상현상별로 대기 에어로졸의 화학조성을 조사하고 오염특성을 서로 비교해 보는 것은 의미가 있다.

제주도는 자체 오염원이 거의 없어서 국지 오염원의 방해가 적고, 인구밀도가 낮은 청정지역이다. 특히 중국과 일본의 중앙에 위치하고 있어서 동북아지역에서 장거리 이동되는 대기오염물질의 영향을 평가하는데 아주 유리한 조건을 갖추고 있다(Yu *et al*, 2006). 본 연구는 이러한 국내 배경지역에서 $PM_{10}$, $PM_{2.5}$ 미세먼지를 채취하여 그 성분을 분석한 후 미세먼지의 오염 특성과 황사, 연무, 박무 등의 기상현상별 화학조성을 비교한 결과이다. 이러한 연구는 대기오염물질의 장거리 이동 특성을 이해함은 물론 최근에 그 영향이 점차 심화되고 있는 중국발 미세먼지가 한반도 대기질에 미치는 영향을 파악하는데 필요한 자료로 활용될 수 있다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

# Ⅱ. 연구방법

## 1. 미세먼지 시료 채취

### 1.1 시료 채취 지점

$PM_{10}$과 $PM_{2.5}$ 미세먼지 시료는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치한 고산측정소(제주특별자치도 제주시 한경면 고산리 수월봉, 33°17'N, 126°10'E)에서 채취 하였다. 이 지역은 국내 배경지역으로 잘 알려져 있으며 오염원이 적은 청정지역으로 아시아대륙에서 편서풍을 타고 이동하는 대기오염물질을 관찰하는데 적합한 입지적 요건을 갖추고 있다. 측정소는 고산 레이더기상대로부터 서쪽으로 300 m 정도 떨어진 해안가 해발 약 72 m 언덕에 위치해 있다. 측정소에는 컨테이너(5평형)를 설치되어 있고, air sampler는 컨테이너 옥상(약 3m)에 설치하였다.

### 1.2 측정 기기

#### 1.2.1 $PM_{10}$ Air Sampler

$PM_{10}$ 미세먼지 시료는 $PM_{10}$ Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-103, Korea)를 사용하여 채취하였다. Sampler는 컨테이너 옥상 위에 설치하여 가동하였고, 공기유속은 MFC (Mass Flow Controller)가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다.

#### 1.2.2 $PM_{2.5}$ Air Sampler

$PM_{2.5}$ 미세먼지 시료는 이온성분 분석과 원소 분석용 필터를 각각 따로 포집하였으며, 이온 성분 분석용 Sampler는 $PM_{2.5}$ Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-103, Korea)를 사용하여 채취하였고, Inlet 중간 부분에는 $PM_{2.5}$ WINS Impactor가 부착되어 있다. 공기유속은 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 원소분석용 Sampler는 컨테이너 옥상에 설치하였으며, 미국 URG 사의 Cyclone



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

(Model URG-2000-30EH, USA), 3단 Teflon filter pack (URG 1274., 47 mm, USA)과 공기흡입 펌프는 진공펌프(MeDO, VP0625-A1003-A, USA)를 사용하였다.

1.2.3. Ion Chromatograph

미세먼지의 수용성 이온성분은 Ion Chromatograph (Metrohm, Modula IC, Switzerland)를 사용하여 분석하였다. 주요 양이온($NH_4^+$, $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$) 분석에는 Metrohm 818 IC Pump와 819 IC Detector를 사용하였고, 음이온($Cl^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$) 분석에는 881 Compact IC Pro와 819 IC Detector를 사용하였다.

1.2.4 Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrophotometer

미세먼지의 원소성분(Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd)은 ICP-OES (Perkin Elmer, Model OPTIMA 7300DV, USA)를 사용하여 분석하였다. ICP-OES는 simultaneous mode, radial/axial plasma 선택형, 40.0 MHz RF power, Segmented-array CCD (Charge-Coupled device) Detector 부착 형이다.

1.2.5 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer

미세먼지의 저농도 성분(Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Cu, Ni, Co, Mo, Cd 등)은 ICP-MS (Perkin Elmer, Model ELAN DRC-e, USA)를 병행 사용하였으며, 40 MHz RF power와 매질(Matrix) 간섭을 최소화 할 수 있는 DRC (Dynamic Reaction Cell), 그리고 Quadrupole Mass Spectrometer 부착 형이다.

1.2.6 Microwave Digestion System

미세먼지의 원소성분 분석을 위해 전처리는 혼합산과 마이크로파 분해장치(MILESTONE, Model START D, Italy)를 사용하였다.

1.2.7 pH meter

이온성분 용출액의 pH는 pH meter (ORION, Model 720A, USA)와 Combination



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

pH ross electrode (ORION, Model 8102BN, USA)와 ATC probe (ORION, Model 917005, USA)를 사용하여 측정하였다.

## 2. 미세먼지의 시료 채취 및 분석

### 2.1 $PM_{10}$ 미세먼지 시료 채취

$PM_{10}$ 미세먼지 시료는 $PM_{10}$ Sequential air sampler와 테프론 필터(Pall Co., Zeflour™, 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2012년 1월부터 2014년 1월 3일 까지 3일 간격, 24시간 단위로 총 232개를 채취하였다. 시료 채취 공기 유속은 MFC (Mass Flow Controler)가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 시료 필터는 현장에서 플라스틱 Petri Dish (SPL life Science, PS, 60×15 mm)에 넣어 테프론 테잎으로 밀봉한 상태로 실험실로 옮긴 후 데시케이터 에서 건조 시킨 후 무게를 측정하였다.

### 2.2 $PM_{2.5}$ 미세먼지 시료 채취

$PM_{2.5}$ 미세먼지 시료는 이온성분 분석용과 원소분석용 필터를 2 가지를 별도로 채취 하였다. 수용성 이온성분 분석용은 $PM_{2.5}$ Sequential air sampler와 테프론 필터 (Pall Co., Zeflour™, 47 mm , 2.0 μm, USA)를 사용하여 2012년 1월부터 2014년 1월 3일까지 3일 간격, 24 hr 단위로 총 173개를 채취하였다. 원소 분석용은 미국 URG 사의 Cyclone (Model URG-2000-30EH)과 테프론필터(Pall Co., Zeflour™, 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2013년 5월 24일부터 2014년 1월 3일까지 6일 간격, 24 hr 단위로 총 39개를 채취하였다.

### 2.3 미세먼지 질량농도 측정

$PM_{10}$, $PM_{2.5}$ 미세먼지 질량은 테플론 필터를 데시케이터 에서 항량이 될 때까지 (72~96 시간) 건조시킨 후 정밀 저울(METTLER TOLEDO XP205, USA)을 이용하여 시료 채취 전과 후의 무게차이를 측정 하였다. 그리고 미세먼지 질량농도는 측정한 질량을 총 유량으로 나누어 단위 부피당 질량($\mu g/m^3$)으로 환산하였다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2.4 수용성 이온성분 분석

2.4.1 시료의 전처리

무게를 측정한 시료필터는 분석 전까지 페트리디쉬에 넣어 밀봉한 후 분석 전까지 -20℃ 냉동고에 보관하였다. $PM_{10}$ 시료는 필터를 이등분하여 절반은 이온성분 분석에 이용하였고, 나머지 절반은 원소 분석에 이용하였다. 반면에 $PM_{2.5}$ 시료는 필터 전체를 수용성 이온성분 분석에 이용하였다.

수용성 이온성분용 필터는 125 mL HDPE bottle (Nalgene)에서 에탄올 0.2 mL로 침적시킨 후 초순수 30 mL를 첨가하여 수용성 성분을 용출시켰다. 수용성 이온은 초순수를 가한 후 초음파 추출기(Ultrasonicator)에서 30분, 진탕기(Shaker)에서 1시간 동안 진탕(200 rpm)하여 요출하였다. 용출액은 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm)로 불용성 성분을 거른 후 여액을 양이온, 음이온 분석용 시료로 이용하였다.

2.4.2 수용성 성분 분석

$PM_{10}$, $PM_{2.5}$의 수용성 이온성분은 Ion Chromatography (IC)법으로 분석 하였다. 양이온 $NH_4^+$, $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$은 Metrohm Modula IC (818 IC Pump, 819 IC detector)를 사용하여 Metrohm metrosep C4-150 분리관, 0.9 mL/min 유속, 25 μL 주입부피, 4.0 mM $HNO_3$ 용리액의 조건으로 분석하였다. 표준검정곡선은 $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$의 경우 Accustandard사의 1000 ppm 표준용액, $NH_4^+$은 1차표준물질 $(NH_4)_2SO_4$ (Aldrich사, 순도 99.999%)을 사용하여 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 μg/mL 농도로 희석한 용액을 이용하여 작성하였다.

음이온 $Cl^-$, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$은 Metrohm 881 Compact IC Pro를 사용하여 Methrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관, 0.7 mL/min 유속, 50 μL 주입부피, 1.0 mM $NaHCO_3$/3.2 mM $Na_2CO_3$ 용리액, 200 mM $H_2SO_4$ 써프레서용액의 조건으로 분석하였다. 표준검정곡선은 1차 표준물질(Aldrich사 $K_2SO_4$, 99.99%, $KNO_3$ 99.99%, NaCl 99.999%)로 1000 ppm 표준용액을 조제한 후 이를 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 μg/mL 농도로 희석한 용액을 이용하여 작성하였다.

IC 분석 시 기기검출한계(Instrumental Detection Limit)는 표준검정곡선 작성에 사용한 최소농도 표준용액을 7회 반복 분석한 후 표준편차를 구하고, 여기에 Student-t



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

(98% 신뢰수준, 3.14) 값을 곱하여 계산하였다. IC 분석 정밀도는 기기검출한계 측정 시 7회 반복한 데이터의 표준편차와 변동계수(CV, coefficient of variation)를 계산하여 확인하였다. 이렇게 구한 IC 분석의 기기검출한계(IDL)와 변동계수(CV)는 Table 1과 같다.

$$\text{표준편차(standard deviation) } S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \overline{X})^2}{N-1}}$$

$$\text{변동계수(coefficient of variation) } CV = \frac{S}{\overline{X}} \times 100\%$$

$$IDL = S \times 3.14 \text{ (98\% confidence level, n=7)}$$

Table 1. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for IC analysis (n=7).

| Species | $NH_4^+$ | $Na^+$ | $K^+$ | $Ca^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|
| IDL (μg/L) | 5.4~9.6 | 3.1~18.7 | 7.3~17.9 | 2.4~17.7 |
| CV (%) | 0.4~2.1 | 0.8~4.9 | 0.8~5.5 | 0.2~5.6 |
| Species | $Mg^{2+}$ | $SO_4^{2-}$ | $NO_3^-$ | $Cl^-$ |
| IDL (μg/L) | 3.8~11.9 | 1.5~4.8 | 1.2~8.1 | 1.2~3.7 |
| CV (%) | 0.8~2.8 | 0.1~1.5 | 0.1~2.5 | 0.2~0.8 |

2.4.3 수소이온 농도 측정

수용성 이온성분 분석용 시료용액의 수소이온 농도는 pH meter를 이용하여 측정하였다. pH meter는 4.10과 6.97 완충용액(ORION사, low ionic strength buffer, USA)을 사용하여 보정하였고, pH 측정 시 시료용액은 온도가 대략 25℃가 되도록 조절하였다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2.5 원소 성분 분석

2.5.1 시료의 전처리

앞에서 반으로 절단한 $PM_{10}$ 필터와 $PM_{2.5}$ 필터는 마이크로파 산분해법으로 전처리한 후 원소성분을 분석하였다. 전처리 과정은 US EPA의 'Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air (Method IO-3)' 방법에 따라 마이크로파 분해법으로 원소성분을 용출하였다 (Mainey and William, 1999). 시료필터를 잘게 자른 후 테프론(PFA, polyfluoroalkoxy) 용기에 넣고, 여기에 5.55% $HNO_3$/16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가한 후 마이크로파를 조사하여 원소성분을 용출시켰다. 마이크로파는 1000 W RF power를 조사하여 온도를 15 분 동안 180℃로 상승시키고 이 온도에서 15 분간 유지시킨 후 서서히 냉각하였다. 마이크로파 분해를 마친 용액은 주사기필터 (Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm)로 불용성 입자를 거른 후, 3% $HNO_3$/8% HCl 혼합산 5 mL와 초순수를 가하여 용량플라스크 25 mL가 되도록 희석하였다.

2.5.2 원소 성분 분석

원소성분은 ICP-OES 또는 ICP-MS를 사용하여 Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd 성분을 분석하였다. ICP-OES 분석 시 표준검정곡선 작성용 표준용액은 Accustandard사의 ICP용 1000 μg/mL 용액을 10배 묽혀 100 μg/mL 혼합 저장용액을 만든 후 이를 0.01~10.0 μg/mL 범위의 용액으로 희석하여 조제하였다. 이 때 희석용매는 매트릭스 (matrix) 효과를 최소화하기 위해 시료 전처리 과정에서 사용한 혼합산 용액 3% $HNO_3$/8% HCl를 사용하였다.

ICP-MS 분석 시 표준검정곡선 작성용 표준용액은 Perkin Elmer사의 10 μg/mL Multi-Element Solution 3 (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn)와 10 μg/mL Multi-Element Solution 5 (B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr) 용액을 무게법으로 혼합한 후 1~500 μg/L 범위로 희석하여 사용하였다.

이러한 방법으로 20종의 원소성분을 ICP-OES와 ICP-MS로 분석한 기기조건



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

및 기기검출한계는 Table 2, 3과 같다.

Table 2. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-OES analysis.

Instrument: Perkin Elmer, Model OPTIMA 7300DV

Plasma conditions: RF Frequency = 40 MHz,
RF power = 1.40 kW
Gas Flow rate: Carrier gas = Ar 0.65 L/min,
Auxiliary gas = 0.2 L/min
Coolant gas = 15.0 L/min
Sampling conditions: Pump Rate = 1.5 mL/min
Nebulizer: Ultrasonic (CETAC Tech., U-5000AT)
Detector: Segmented-array Charge-Coupled device Detector

| Element | Wavelength (nm) | Detection Limit (μg/mL) | Element | Wavelength (nm) | Detection Limit (μg/mL) |
|---|---|---|---|---|---|
| Al | 396.153 | ~0.0007 | Fe | 259.939 | ~0.0015 |
| Ca | 396.847 | ~0.0022 | Na | 589.592 | ~0.0030 |
| K | 766.490 | ~0.0035 | Mg | 285.213 | ~0.0012 |
| S | 180.669 | ~0.0283 | | | |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 3. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-MS analysis.

Instrument: Perkin Elmer, Model ELAN DRC-e

Plasma conditions: RF Frequency = 40 MHz,
RF power = 1.50 kW

Gas Flow rate: Carrier = 0.9~1.05 L/min,
Auxiliary = Ar 1.2 L/min,
Coolant = 15.0 L/min

DRC parameters: $NH_3$ reaction gas flow = 0.1~0.6 L/min

Sampling conditions: Sampling depth = 7 mm from work coil,
Sampling cone = Nickel, 1.1 mm orifice diameter
Skimmer cone = Nickel, 0.9 mm orifice diameter
Nebulizer = cross-flow type
Sampling uptake rate = 0.4 mL/min

Detector: Photomultiplier tube (PMT)

| Element | Mass (amu) | Detection Limit (μg/L) | Element | Mass (amu) | Detection Limit (μg/L) |
|---|---|---|---|---|---|
| Ti | 48 | ~0.0942 | Mn | 55 | ~0.0314 |
| Ba | 138 | ~0.0942 | Sr | 88 | ~0.0942 |
| Zn | 66 | ~0.2198 | V | 51 | ~0.0942 |
| Cr | 52 | ~0.0628 | Pb | 208 | ~0.0628 |
| Cu | 63 | ~0.0628 | Ni | 60 | ~0.0942 |
| Co | 59 | ~0.0628 | Mo | 98 | ~0.0314 |
| Cd | 111 | ~0.0942 | | | |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

# III. 결과 및 고찰

## 1. 미세먼지 질량농도

2012년 1월부터 2014년 1월 3일까지 제주도 고산지역에서 채취한 $PM_{10}$과 $PM_{2.5}$의 질량농도를 측정하였다. 연구기간의 $PM_{10}$, $PM_{2.5}$ 질량농도는 각각 41.2±24.8 μg/$m^3$ (n=232), 20.0±13.5 μg/$m^3$ (n=173)로 국내 대기환경기준인 $PM_{10}$의 연간 50 μg/$m^3$보다 낮은 결과를 나타내었다. 또한 2000~2010년에 고산에서 측정한 $PM_{10}$ 25.8 μg/$m^3$과 $PM_{2.5}$ 19.4 μg/$m^3$보다는 다소 높은 농도를 나타내었다(이경은 등, 2012). 이를 국외 타 지역과 비교해 본 결과, 2009~2012년 측정한 중국의 Dinghushan 지역보다는 각각 1.8, 2.6배 낮고, 스페인 Elche 지역에서 2008~2009년에 측정한 결과보다는 1.6, 1.5배 높은 수치를 보이고 있다(Table 5).

또한 전체기간 중 황사일, 연무일, 박무일, 강수일(3 mm 이상)을 제외한 비현상일만의 질량농도는 $PM_{10}$ 34.3±13.4 μg/$m^3$ (n=150), $PM_{2.5}$ 15.5±8.0 μg/$m^3$ (n=107) 이었다. 이 중 시료 채취 시기가 동일한 시료들만을 선택(n=99)하여 질량농도를 비교해 본 결과, 비현상일의 $PM_{10}$, $PM_{2.5}$ 질량농도는 각각 34.5±12.3, 15.3±8.1 μg/$m^3$이었으며, $PM_{2.5}$의 질량농도는 $PM_{10}$의 44.3%를 차지하였다. 그리고 $PM_{10}$에서 $PM_{2.5}$를 뺀 $PM_{10-2.5}$ 조대입자(coarse particle)의 질량농도는 19.2±8.8 μg/$m^3$로 $PM_{10}$의 55.7%를 차지하는 것으로 조사되었다(Figure 1, Table 4).



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 4. Mass concentrations of $PM_{10}$, $PM_{2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ at Gosan site (n=99).

| PM | Concentration (μg/m$^3$) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Mean | S.D. | Median | Max | Min |
| $PM_{10}$ | 34.5 | 12.3 | 31.8 | 75.7 | 9.1 |
| $PM_{2.5}$ | 15.3 | 8.1 | 13.7 | 50.4 | 4.4 |
| $PM_{10-2.5}$ | 19.2 | 8.7 | 17.4 | 52.8 | 1.7 |

Table 5. Mass concentrations of $PM_{10}$ and $PM_{2.5}$ fine particulate matter at Gosan and other foreign sites.

| Site | Country | Sampling time | Concentration (μg/m$^3$) | | $PM_{10}/PM_{2.5}$ Ratio |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $PM_{10}$ | $PM_{2.5}$ | |
| Gosan | Korea | 2012～2013 | 41.2 | 20.0 | 2.06 |
| Washington[a)] | U.S.A. | 2012～2013 | - | 12.8 | - |
| Elche[b)] | Spain | 2008～2009 | 26.2 | 13.6 | 1.93 |
| Dinghushan[c)] | China | 2009～2012 | 76.0 | 51.0 | 1.49 |

[a)]US: Air Quality Statistics Report (2013), [b)]Galindo *et al.* (2013), [c)]Chen *et al.* (2014)



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

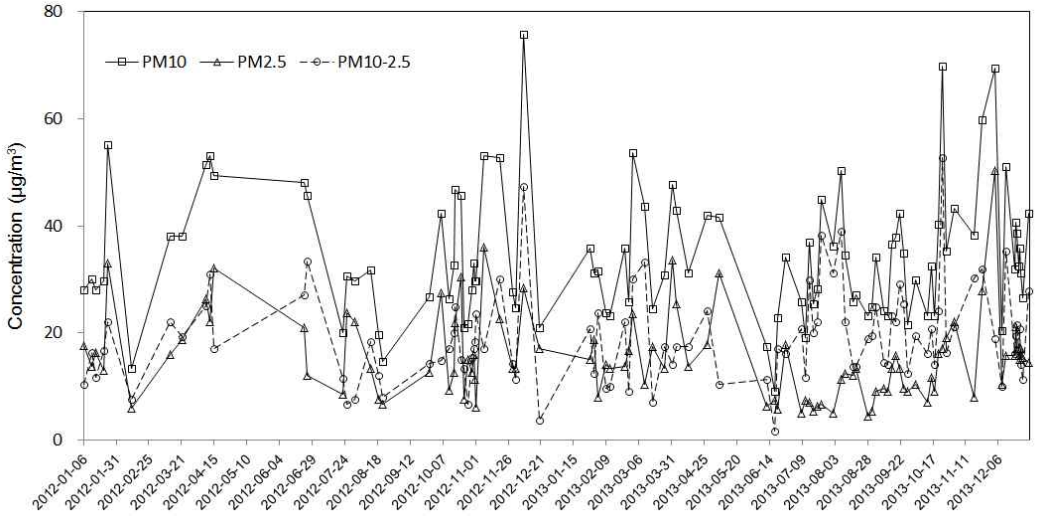



Figure 1. Variations of $PM_{10}$, $PM_{2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ mass concentrations at Gosan site during the study.

## 2. 이온수지 비교

이온분석에서 데이터 정도보증(QA)/정도관리(QC) 방법의 하나로 이온수지(ion balance) 비교법이 많이 이용되고 있다. 수용액은 전기적으로 중성을 띠기 때문에 이론적으로 이온수지 즉 양이온 당량농도합과 음이온 당량농도합은 서로 일치해야 한다. 하지만 실험과정에서는 양이온과 음이온 전 성분을 모두 분석할 수 없기 때문에 또 분석 시의 오차에 기인하여 다소 차이를 보일 수 있다. 그러나 분석 데이터를 이용하여 이론적으로 계산한 두 농의 합 간 상관성이 클수록 대체적으로 정확도가 높다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 주요 양이온과 음이온을 모두 분석하였기 때문에 두 양간의 상관성을 비교하면 데이터의 정확도를 개략적으로 확인할 수 있고, 상관계수가 1에 가까울수록 데이터의 신뢰도도 높은 것으로 판단된다. 이를 확인하기 위하여 다음의 식에 의해 양이온과 당량농도합($T_{Cation}$)과 음이온 당량농도합($T_{Anion}$)을 계산하였다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

$$T_{Cation} = \sum_{i=1}^{m} C_i Z_i / W_i$$

$$T_{Anion} = \sum_{i=m+1}^{n} C_i Z_i / W_i$$

식에서 $C_i$는 이온 i의 농도(μeq/L), Zi는 이온 i의 당량수, Wi는 이온 i의 분자량이며, m은 양이온의 수, n은 양이온과 음이온의 수이다(심상규 등, 1994).

고산에서 채취한 $PM_{10}$, $PM_{2.5}$ 미세먼지의 주요 이온분석 데이터를 기초로 조대입자인 $PM_{10-2.5}$와 미세입자인 $PM_{2.5}$의 이온수지를 조사하였다. Figure 2, 3에 나타낸 결과와 같이 양이온 당량농도합과 음이온 당량농도합 간의 상관계수(r)는 $PM_{10-2.5}$에서 0.959, $PM_{2.5}$에서 0.958로 모두 높은 선형관계를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 본 연구에서 분석한 이온성분들은 비교적 높은 정확도를 나타내고 있는 것으로 판단된다.

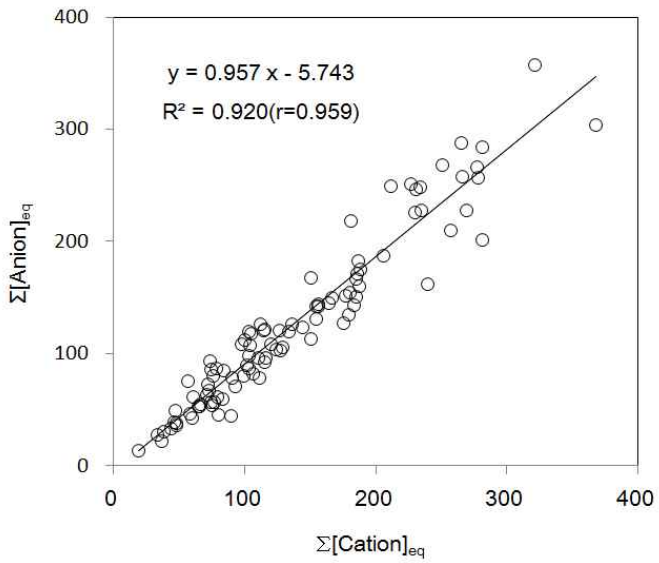



Figure 2. Correlations of $\Sigma[Cation]_{eq}$ versus $\Sigma[Anion]_{eq}$ for the analytical data of $PM_{10-2.5}$ coarse particles at Gosan site.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

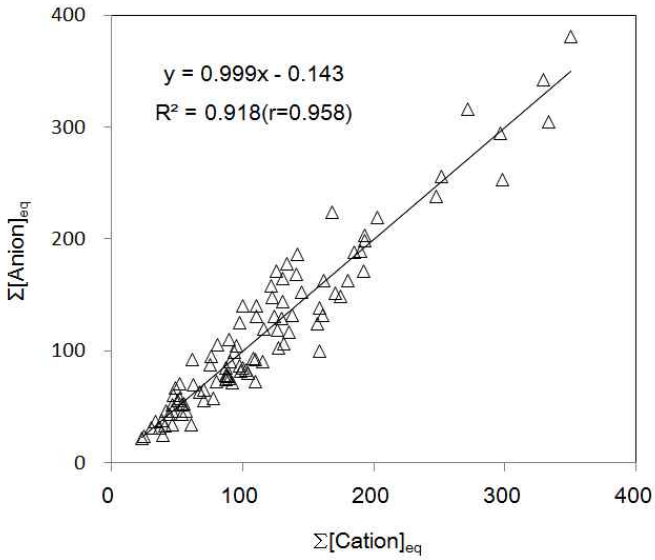



Figure 3. Correlations of $\Sigma[Cation]_{eq}$ versus $\Sigma[Anion]_{eq}$ for the analytical data of $PM_{2.5}$ fine particles at Gosan site.

## 3. 미세먼지 성분 농도 및 조성

### 3.1 조대입자 조성

제주도 고산지역에서 2012년 1월부터 2014년 1월 3일까지 채취한 총 232개 $PM_{10}$ 시료와 총 173개의 $PM_{2.5}$ 시료에 대해 수용성 이온성분을 분석하였다. 그리고 이 중 황사일, 연무일, 박무일, 강우일(3mm 이상)일을 제외하고, 또 $PM_{10}$과 $PM_{2.5}$ 채취일이 동일한 99개의 시료들만을 선택하여 조대입자($PM_{10-2.5}$)의 이온성분 농도를 조사하였다(Table 6, Figure 4). 여기에서 nss-$SO_4^{2-}$와 nss-$Ca^{2+}$는 비해염(non-sea salt) 농도로, '[nss-$SO_4^{2-}$] = [$SO_4^{2-}$] - [$Na^+$] × 0.251'의 식과 '[nss-$Ca^{2+}$] = [$Ca^{2+}$] - [$Na^+$] × 0.04'의 식에 의해 계산하였다(Savioe *et al.*, 1987; Ho *et al.*, 2003). 식에서 $Na^+$은 전적으로 해염성분 임을 가정하여 이를 지표물질로 이용하였다.

$PM_{10-2.5}$ 조대입자의 이온성분 농도는 $Cl^-$ > $Na^+$ > $NO_3^-$ > nss-$SO_4^{2-}$ > $NH_4^+$



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

> $Mg^{2+}$ > nss-$Ca^{2+}$ > $K^{+}$ 순으로 높게 나타났다. 이 중 $Cl^{-}$과 $Na^{+}$이 각각 2.95, 2.42 μg/$m^3$로 가장 높은 농도를 보였고, 이는 고산지역이 해안가에 위치한 지역적인 특성을 잘 나타낸 것으로 판단된다. 그 다음으로는 대표적 2차 오염물질 성분인 $NO_3^{-}$, nss-$SO_4^{2-}$, $NH_4^{+}$이 높은 농도를 나타내었다. 이들 중 $NO_3^{-}$은 1.99 μg/$m^3$의 농도를 나타내었으며, $NO_3^{-}$은 1차 오염 물질인 $NO_x$가 산화과정을 거쳐 생성된 2차 오염물질 이다. 이때 질소산화물의 발생은 주로 NO와 $NO_2$로 배출 되며, 수용액 상태에서는 $NO_3^{-}$로 변환된다. 대부분 석유사용과 관련이 크고, 자동차의 연소와 산업 배출에 의하여 많이 발생된다(Aardenne *et al.*, 1999; Geng *et al.*, 2013). nss-$SO_4^{2-}$은 1.60 μg/$m^3$로 $SO_4^{2-}$의 전체 농도에서 74.8%를 차지해 해염에 존재하는 성분 보다는 대부분 외부에서 유입된 인위적인 오염영향을 받은 것으로 판단된다. $NO_3^{-}$와 마찬가지로 $SO_4^{2-}$은 직접적인 1차 배출오염원이 아니며 전구물질인 $SO_2$가 화석연료 연소나 각종 화학공장과 화산 활동 등 에서 배출이 된 후 물에 용해되어 $SO_4^{2-}$로 전환된다. 또한 대기 중에서 광화학 반응에 의해서도 $H_2SO_4$가 형성되기도 한다(배수야 등, 2003; 황길영 등, 2008). 이러한 황산 성분은 주로 암모니아와 토양지표성분인 칼슘과 잘 결합하여 $(NH_4)_2SO_4$, $CaSO_4$와 같은 염으로 주로 존재한다(Verma *et al.*, 2010; Pio *et al*, 1998; Querol *et al.*, 1998; Moreno *et al.*, 2003).

(1) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$

$SO_3(g) + H_2O(\ell) \rightarrow H_2SO_4(\ell)$

(2) $SO_2(g) + \cdot OH(g) \rightarrow \cdot HOSO_2(g)$

$HOSO_2(g) + O_2(g) \rightarrow \cdot HO_2(g) + SO_3(g)$

$SO_3(g) + H_2O(g) \rightarrow H_2SO_4(\ell)$

(3) $SO_2(g) + h\nu\ (\lambda < 400\ nm) \rightarrow SO_2^{*}(g)$

$SO_2^{*}(g) + O_3^{*}(g) \rightarrow SO_3(g)$

$SO_3(g) + H_2O(\ell) \rightarrow H_2SO_4(\ell)$

$NH_4^{+}$은 0.37 μg/$m^3$의 농도를 나타내었으며, 이 성분은 주로 $NH_3$가 물에 용해되거나 산성 물질과 중화반응을 일으켜 생성된 물질이다. 대기 중의 $NH_3$는 동물



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

의 배설물, 토지경작 및 산업공정 중에 배출이 되며, 산성화 물질에 대해 중성화 기여도가 큰 물질로 알려져 있으며, 황산 또는 질산과 반응하여 염을 형성하기도 한다(방소영 등, 2004). 그리고 비농업 지역의 경우 인구밀도나 교통량 등에 따라 농도 변화가 있을 수 있으며, 온도와 습도에 의해서도 농도와 관련이 있는 것으로 보고되고 있다(이학성 등, 1999; Masiol *et al.*, 2012). 토양 기원 성분인 nss-$Ca^{2+}$은 0.19 μg/$m^3$의 농도를 나타내었고, 전체 $Ca^{2+}$ 농도의 67.9%를 차지하여 해염의 기여도는 낮았다. $K^+$는 0.16 μg/$m^3$의 농도로 가장 낮은 수치를 나타내었으며, K의 경우 지질광물의 주요 구성원소이다. 그러나 수용성 $K^+$ 이온은 전체 분석성분의 10% 정도만이 토양으로부터 유래되고 나머지는 주로 생체소각(biomass burning) 등 인위적 요인에 의해 발생되는 것으로 조사되고 있다(McMurry *et al.*, 2004; 오미석 둥, 2009).

또 $PM_{10-2.5}$의 조성을 발생기원별로 조사해 본 결과, $Na^+$, $Cl^-$의 해염성분이 53.9%로 가장 높은 조성을 나타내었고, 다음으로 인위적 기원인 nss-$SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$의 조성이 39.9%, 토양기원의 nss-$Ca^{2+}$은 1.9%의 조성을 차지하였다(Figure 5). 이러한 결과로 보아 고산지역의 $PM_{10-2.5}$ 조대입자 조성은 해염기원이 가장 많은 영향을 미치고 다음으로 인위적 기원, 토양 기원 순으로 조성비가 높은 것으로 추정된다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 6. Concentrations of ionic species in $PM_{10-2.5}$ coarse particles.

| Species | Concentrations (μg/m$^3$) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Mean | S.D. | Median | Max | Min |
| $NH_4^+$ | 0.37 | 0.47 | 0.19 | 2.41 | BDL |
| $Na^+$ | 2.42 | 1.85 | 1.95 | 10.99 | 0.06 |
| $K^+$ | 0.16 | 0.13 | 0.12 | 0.51 | BDL |
| nss-$Ca^{2+}$ | 0.19 | 0.21 | 0.13 | 0.96 | BDL |
| $Mg^{2+}$ | 0.27 | 0.16 | 0.23 | 0.71 | 0.02 |
| nss-$SO_4^{2-}$ | 1.60 | 2.15 | 0.76 | 10.06 | BDL |
| $NO_3^-$ | 1.99 | 1.39 | 1.69 | 7.68 | BDL |
| $Cl^-$ | 2.95 | 2.44 | 2.22 | 10.26 | 0.20 |

BDL: Below Detection Limit

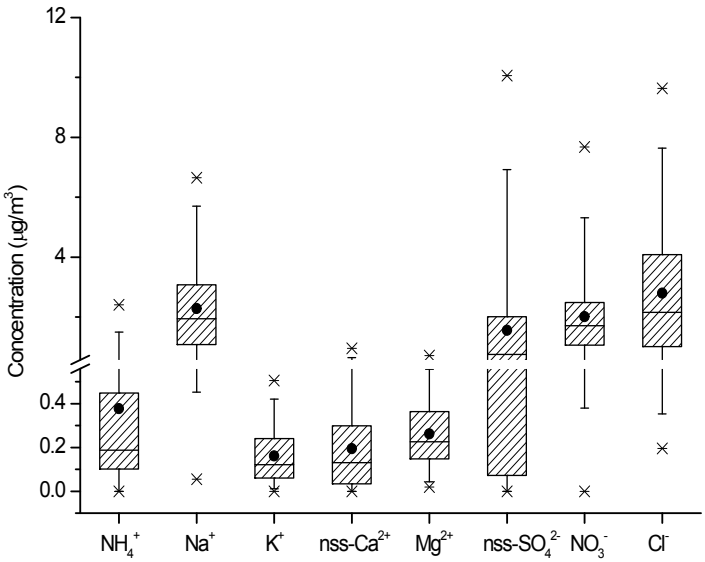



Figure 4. Comparison of ionic concentrations in $PM_{10-2.5}$ coarse particles.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

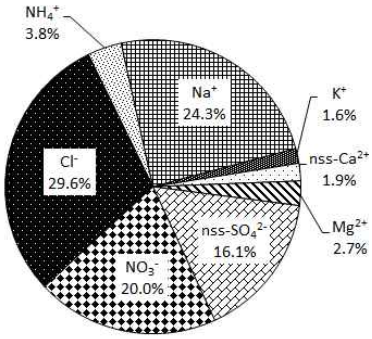



Figure 5. Composition ratio of ionic species in $PM_{10-2.5}$ coarse particles at Gosan site.

미세먼지에는 수용성 이온 성분 외에도 중금속 성분을 포함되어 있으며, 인체에 위해한 성분들을 포함하여 약 80개의 원소가 존재한다. 이 중 약 30 가지 금속 성분이 인체 독성을 발현하는 것으로 알려져 있고 일부 중금속은 발암성을 나타낸다. 또 일부 중금속은 인체조직 내에 지속적으로 잔존하여 다른 유기성 발암물질에 대한 촉진제 (promotor) 또는 공동발암원(cocarcinogen)으로 작용하기도 한다(신동천 등, 1994; 신은상 등, 2002). 대기 중 미량 금속성분은 자연발생적으로 토양의 재비산, 암석의 풍화, 삼림화재, 해양염분의 방출, 식물 등에 의해 유래되며, 인위적 발생원으로는 연료 연소, 제련소 등의 산업시설과 폐기물 소각 등에 의해 발생된다(최배진 등, 2003; 허미숙 등, 2009). 금속 물질은 수중에서 이온, 대기 중에서 증기, 암석과 흙 속에서는 염, 광물 등의 형태로 존재할 수 있고, 유기나 무기물질과 결합하거나 대기 중 입자에 부착될 수 있다. 또, 중금속은 단백질 조직이나 뼈에 축적이 되며, 인체에 배출될 수 있는 이상 흡수될 때 중금속은 각각 특정 부위에 축적되는 경향이 있다. 그 중 카드뮴은 콩팥에, 수은은 간에, 납은 뼈에 축적되어 만성적 독성을 일으키게 된다(김영성, 2003). 그리고 인체 위해성과 관련하여 카드뮴 및 그 화합물, 크롬 6가, 니켈 화합물 등은 Group I (carcinogenic to humans), 무기 납 화합물 등은 Group 2A (probably carcinogenic to humans), 기타 다수의 중금속들은 Group 2B (possibly carcinogenic to humans)로 분류하고 있다(이준복 등, 2008; IARC 2014). 현재



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

우리나라의 대기환경기준에도 중금속이 포함되어 있지만, 납(Pb) 한 가지 물질만 연간 0.5 μg/$m^3$ 이하로 규제하고 있다(환경부 2009).

본 연구에서는 국내 배경지역인 고산측정소에서 채취한 $PM_{10}$ 시료를 대상으로 20여종의 원소성분을 분석하였다. 그리고 황사, 연무, 박무를 제외한 비현상일(n=150)의 농도를 Table 7과 Figure 6에 나타내었다. 시료에서 각 원소성분의 평균농도는 Na > S > Al > Ca > Mg > Fe > K > Zn > Ti > Cr > V > Pb > Ni > Mn > Ba ≈ Cu > Sr > Mo > Co > Cd 순으로 높게 나타났으며, 이 중 해염기원의 Na 농도가 1293.7 ng/$m^3$로 가장 높은 것으로 조사되었다. 그 다음으로는 인위적 기원의 S가 971.3 ng/$m^3$로 높은 농도를 나타내었고, 토양 기원의 Al, Fe, Ca 농도는 각각 258.7, 193.2, 236.0 ng/$m^3$로 조사되었다(Alolayan *et al.*, 2013). 그리고 토양과 해양의 동시 기원을 나타내는 Mg은 209.5 ng/$m^3$의 농도를 보였다(이종훈 등, 1997; Christina *et. al.*, 2006). 또 토양과 생체소각으로 인해 유입되는 것으로 알려진 K은 120.0 ng/$m^3$을 보였다. Zn는 28.6 ng/$m^3$의 농도를 나타내었고, 주로 연료, 타이어 마모 등 자동차에 의한 오염원으로 알려져 있다. Ti는 18.6 ng/$m^3$의 농도를 보였으며, 미량의 지각원소로 알려져 있다(김기주 등, 2014). Cr, V, Ni은 각각 8.8, 8.5, 6.1 ng/$m^3$으로 조사되었고, 이들은 주로 오일연소 및 금속의 부식과 마모에 의해 배출되는 것으로 보고되고 있다. Pb는 7.4 ng/$m^3$로 연료 연소, 제련공정, 여러 산업과정에서 발생한다. 그리고 차량연료의 연소 과정에서 발생하나 우리나라에서는 1988년부터 무연휘발유를 사용하도록 규제하고 있어서 현재 휘발유에는 사용되지 않지만 도로 주변에서는 여전히 높은 농도를 보이고 있는 경우도 있다(Choi, 2006; 전혜리, 등 2012). 이 외에 미량 중금속 성분 Mn, Ba, Cu, Sr, Mo, Co, Cd 등은 각각 5.4, 2.5, 2.5, 1.9, 0.3, 0.2, 0.1 ng/$m^3$의 농도로 낮은 수준을 나타내었다.

또한 $PM_{10}$ 미세먼지의 원소성분 조성을 Figure 7에 비교하였다. 그림의 결과와 같이 원소성분은 주요 해염기원 성분(Na, Mg)이 44.6%, 인위적 기원 성분(S, Pb, Zn)이 29.8%, 토양기원 성분(Al, Fe, Ca)이 20.4%의 조성을 보여 이들 성분이 전체의 94.8%로 대부분을 차지하였다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 7. Concentrations of elemental species in $PM_{10}$ fine particulate matter.

| Species | Concentration ($ng/m^3$) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Mean | S.D. | Median | Max | Min |
| Al | 258.7 | 318.1 | 157.1 | 2588.1 | 2.7 |
| Fe | 193.2 | 203.0 | 129.9 | 1154.6 | 10.3 |
| Ca | 236.0 | 233.2 | 165.7 | 1298.9 | 6.3 |
| Na | 1293.7 | 1210.7 | 874.5 | 6341.0 | 33.8 |
| K | 120.0 | 129.1 | 83.7 | 941.3 | 2.6 |
| Mg | 209.5 | 182.0 | 152.6 | 994.1 | 9.9 |
| S | 971.3 | 729.9 | 818.3 | 3338.5 | 5.8 |
| Ti | 18.6 | 19.4 | 13.2 | 129.4 | 0.7 |
| Mn | 5.4 | 5.9 | 3.6 | 33.9 | $0.0_2$ |
| Ba | 2.5 | 2.6 | 2.0 | 23.3 | $0.0_2$ |
| Sr | 1.9 | 1.8 | 1.4 | 11.4 | $0.0_4$ |
| Zn | 28.6 | 57.0 | 14.8 | 452.0 | 0.2 |
| V | 8.5 | 25.3 | 3.3 | 225.5 | $0.0_5$ |
| Cr | 8.8 | 29.4 | 2.6 | 273.0 | $0.0_3$ |
| Pb | 7.4 | 8.3 | 4.9 | 46.7 | 0.3 |
| Cu | 2.5 | 2.1 | 1.9 | 13.8 | 0.1 |
| Ni | 6.1 | 8.3 | 3.9 | 62.0 | 0.3 |
| Co | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 1.3 | BDL |
| Mo | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 1.8 | BDL |
| Cd | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.6 | BDL |

BDL: Below Detection Limit



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

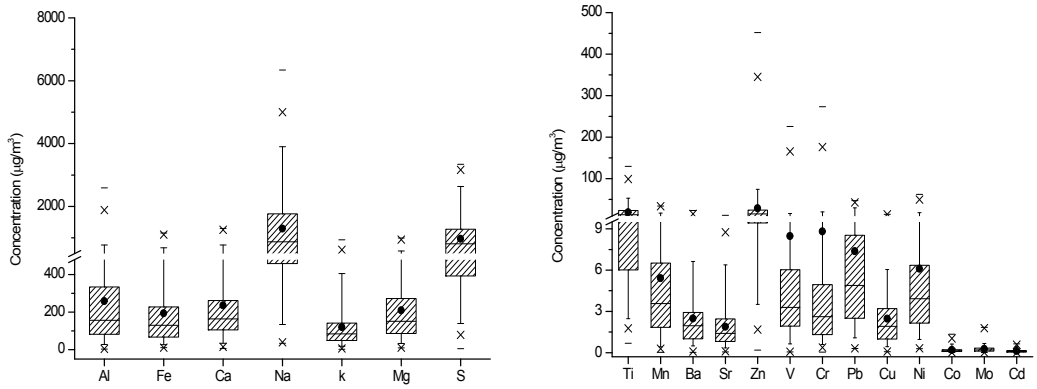



Figure 6. Comparison of elemental concentrations in $PM_{10}$ fine particulate matter.

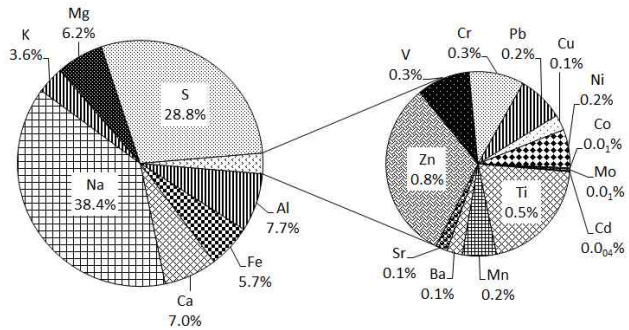



Figure 7. Composition ratio of elemental species in $PM_{10}$ fine particulate matter at Gosan site.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

그리고 $PM_{10}$에서 $PM_{2.5}$를 뺀 $PM_{10-2.5}$ 조대입자(n=19)의 원소성분 결과를 Table 8, Figure 8에 나타내었다. 원소성분의 농도는 Na > S > Al > Mg > Ca > Fe > K > Ti > Zn > Ni > Pb > Mn > Ba > Cu > Sr > V > Cr > Co > Mo > Cd 순으로 조사되었다. 이 중 Na의 농도가 1372.4 ng/$m^3$로 가장 높았고, 이는 해염성분이 주로 조대입자에 많이 분포하고 있음을 암시한다. 또 고산 측정소 위치가 해안가에 위치하고 있어서 해염 영향을 많이 받은 것으로 보인다. 그 다음으로는 인위적 기원 성분인 S가 489.5 ng/$m^3$로 높은 농도를 보였다. 그러나 S의 경우 절대농도가 높기 때문에 조대입자에서 다른 성분들에 비해 높은 농도를 보이나 입경별 분포를 보면 상대적으로 미세입자에서 훨씬 더 높은 농도를 보이고 있다. 토양 지표 성분인 Al, Ca, Fe 등은 각각 295.8, 204.0, 165.6 ng/$m^3$의 농도를 나타내었으며, Mg과 K은 204.0, 81.8 ng/$m^3$의 농도를 보였다. 미량 중금속 중에 Ti와 Zn은 각각 15.7, 8.5 ng/$m^3$이었으며, 이 외에 Ni, Mn, Ba, Sr, V, Cr, Cd 성분 등은 각각 4.0, 3.2, 1.8, 1.8, 1.5, 0.9, 0.1 ng/$m^3$의 농도를 나타내었다.

또한 $PM_{10-2.5}$ 조대입자의 원소성분 조성은 Figure 9의 결과와 같이 해염기원 성분(Na, Mg)이 56.5%로 높은 조성을 차지하였다. 그리고 토양 기원 성분들(Al, Fe, Ca)이 21.4%, 인위적 기원 성분(S, Pb, Zn)은 18.0%로 이들 성분들이 전체적으로 95.9%의 조성을 차지하는 것으로 확인되었다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 8. Concentrations of elemental species in $PM_{10-2.5}$ coarse particles.

| Species | Concentration ($ng/m^3$) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Mean | S.D. | Median | Max | Min |
| Al | 295.8 | 570.3 | 75.1 | 2400.0 | 0.1 |
| Fe | 135.9 | 179.8 | 112.0 | 812.2 | 0.6 |
| Ca | 165.6 | 160.5 | 156.2 | 722.3 | 5.5 |
| Na | 1372.4 | 1291.4 | 806.7 | 4019.6 | 23.9 |
| K | 81.8 | 87.1 | 55.1 | 384.0 | 0.6 |
| Mg | 204.0 | 188.4 | 142.0 | 751.9 | 27.0 |
| S | 489.5 | 472.3 | 227.0 | 1323.1 | 1.1 |
| Ti | 15.7 | 26.5 | 7.2 | 118.6 | 1.2 |
| Mn | 3.2 | 5.3 | 2.3 | 23.1 | 0.1 |
| Ba | 1.8 | 2.8 | 0.7 | 12.2 | 0.1 |
| Sr | 1.8 | 2.3 | 1.0 | 9.9 | $0.0_4$ |
| Zn | 8.5 | 9.0 | 7.2 | 38.8 | 0.1 |
| V | 1.5 | 2.4 | 1.0 | 11.2 | 0.1 |
| Cr | 0.9 | 1.1 | 0.8 | 4.3 | BDL |
| Pb | 3.9 | 5.0 | 1.7 | 19.6 | 0.1 |
| Cu | 1.9 | 2.5 | 1.0 | 11.1 | 0.1 |
| Ni | 4.0 | 7.3 | 1.4 | 30.9 | 0.1 |
| Co | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.6 | $0.0_2$ |
| Mo | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.4 | BDL |
| Cd | 0.1 | 0.1 | $0.0_3$ | 0.4 | BDL |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

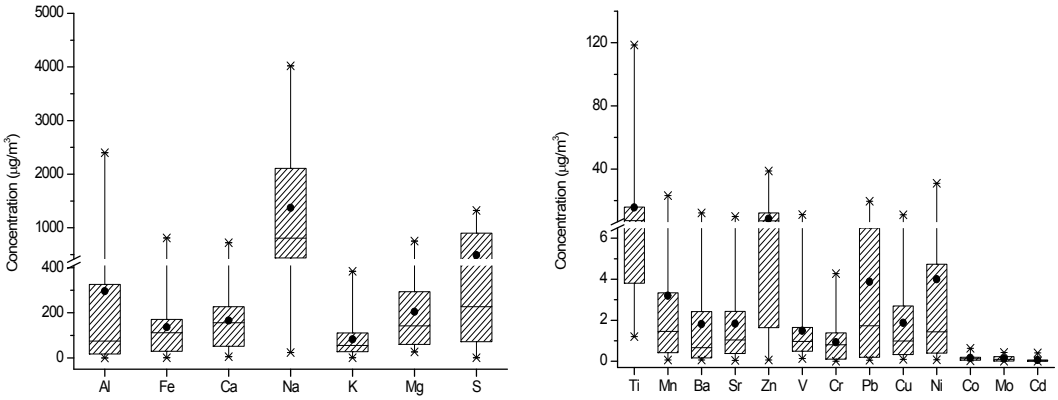



Figure 8. Comparison of elemental concentrations in $PM_{10-2.5}$ coarse particles.

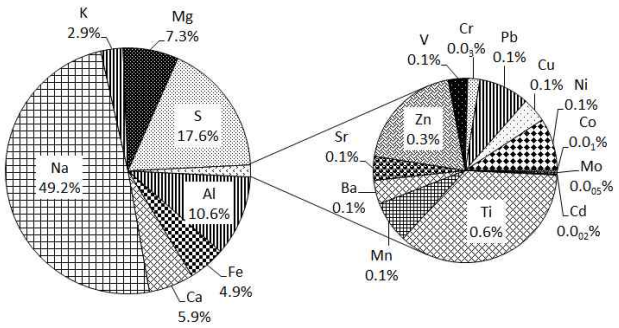



Figure 9. Composition ratio of elemental species $PM_{10-2.5}$ coarse particles at Gosan site.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

### 3.2 미세입자 조성

$PM_{2.5}$ 미세입자는 주로 자동차, 산업장의 연소, 소각로 등 인위적 배출원과 화산활동과 같은 자연적 배출원으로부터 배출된다. 그리고 발생원에서 직접 배출되는 1차 입자(primary particle)와 대기 중 응집, 응축, 가스 상 물질의 화학 반응에 의해 생성된 2차 입자(secondary particle)로 구성된다(정진희 등, 2008). 또 물리·화학적 반응은 물론 장거리 이동(long-range transport)이 가능하며, 광역적 시정감소와 산성비를 유발하는 대기오염의 원인 물질이다(이종훈 등, 1997). 주요 구성성분은 $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$, OC (organic carbon), EC (elemental carbon) 등이 주성분인 것으로 나타나고 있다. 이들은 크기가 작은 대신 상대적으로 표면적이 크기 때문에 각종 중금속과 유해 대기오염물질의 흡착이 용이하여 호흡기 계통의 질병을 일으킬 수 있다. 이러한 특성으로 인해 선진국에서는 다양한 연구를 통해 미세입자에 대한 저감대책을 수립하고 있다(오윤희 등, 2010). 미국 EPA (environment protection agency)에서는 1997년부터 $PM_{2.5}$ 기준을 24시간 평균 65 $\mu g/m^3$, 연평균 15 $\mu g/m^3$로 규제해오고 있으며, 2006, 2012년에 두 차례 개정하여 현재 24시간 평균 35 $\mu g/m^3$(98 percentile, averaged over 3 years), 연평균은 1차 오염 물질이 12.0 $\mu g/m^3$, 2차 오염 물질이 15.0 $\mu g/m^3$(Annual arithmetic mean, averaged over 3 years)로 나뉘어 적용 중이다(EPA 2013). 우리나라도 $PM_{2.5}$에 대한 규제 강화를 위해 2011년부터 대기 농도수준 파악, 성분분석, 관리대책 수립 등 집중적인 연구를 수행해 왔고, 2015년에 본격적인 환경규제를 앞두고 있다.

본 연구에서는 고산지역에서 2012년 1월부터 2014년 1월 3일까지 $PM_{2.5}$ 시료 총 173개를 분석하였다. 이 중 황사일, 연무일, 박무일, 강수일(3 mm 이상)을 제외한 비현상일(n=107)의 주요 이온성분 분석결과를 Table 9, Figure 10에 제시하였다. 연구 기간의 분석 결과를 보면 $nss\text{-}SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > Cl^- > K^+ > nss\text{-}Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 순으로 농도가 높게 나타났다. 인위적 기원의 $nss\text{-}SO_4^{2-}$, $NH_4^+$, $NO_3^-$은 각각 5.64, 2.05, 1.04 $\mu g/m^3$로 높은 농도를 보였고, 이 중 $nss\text{-}SO_4^{2-}$은 전체 $SO_4^{2-}$중에 98.4%를 차지함으로서 해염 성분의 영향이 적은 것으로 확인되었다. 또한, 미세입자 에서의 $nss\text{-}SO_4^{2-}$는 조대입자의 농도 보다 훨



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

씬 높은 농도를 나타내었다. 그리고 해염기원인 $Na^+$과 $Cl^-$은 각각 0.37, 0.21 μg/$m^3$, 토양기원인 nss-$Ca^{2+}$은 0.05 μg/$m^3$의 농도를 나타내어 앞의 인위적 오염물질들에 비해 상대적으로 훨씬 낮은 농도를 나타내었다.

또한 이들의 조성을 확인해 본 결과, 2차 오염물질인 nss-$SO_4^{2-}$, $NH_4^+$, $NO_3^-$의 조성이 91.1%로 가장 높은 비중을 차지하였고, 해염기원 성분인 $Na^+$, $Cl^-$은 6.3%, 토양기원인 nss-$Ca^{2+}$은 0.6%로 상대적으로 낮은 조성을 보였다(Figure 11). 이러한 결과로부터 $PM_{2.5}$ 초미세먼지의 수용성 이온 성분들은 인위적 성분들의 조성이 훨씬 높고, 이에 비해 해염 및 토양 기원 성분들의 조성은 비교적 미미함을 확인할 수 있었다.

Table 9. Concentrations of ionic species in $PM_{2.5}$ fine particles.

| Species | Concentrations (μg/$m^3$) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Mean | SD | Median | Max | Min |
| $NH_4^+$ | 2.05 | 1.47 | 1.82 | 6.72 | 0.14 |
| $Na^+$ | 0.37 | 0.41 | 0.22 | 2.14 | 0.01 |
| $K^+$ | 0.15 | 0.15 | 0.13 | 1.25 | BDL |
| nss-$Ca^{2+}$ | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.32 | BDL |
| $Mg^{2+}$ | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.36 | BDL |
| nss-$SO_4^{2-}$ | 5.64 | 4.01 | 4.93 | 21.04 | 0.69 |
| $NO_3^-$ | 1.04 | 1.58 | 0.44 | 8.59 | BDL |
| $Cl^-$ | 0.21 | 0.27 | 0.14 | 1.99 | 0.01 |

BDL: Below Detection Limit



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

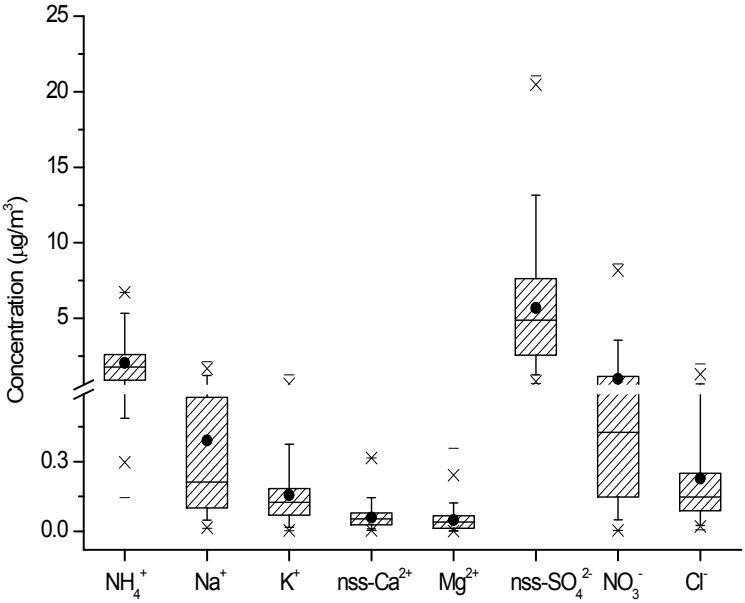



Figure 10. Comparison of ionic concentrations in $PM_{2.5}$ fine particles.

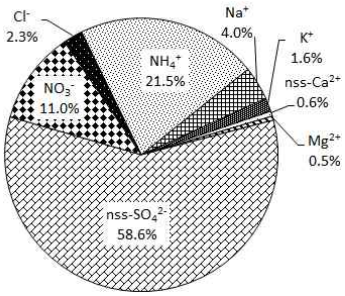



Figure 11. Composition ratio of ionic species in $PM_{2.5}$ fine particles at Gosan site.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

$PM_{2.5}$ 미세입자의 원소성분 분석용 시료는 2013년 5월 24일부터 2014년 1월 3일까지 총 39개의 시료를 채취하였고, 이 중 비현상일 (n=23)의 결과를 Table 10과 Figure 12에 나타내었다.

미세입자의 원소성분 평균농도는 S > Na > Fe > Al > Ca > Mg > K > Zn > V > Ti ≈ Pb > Mn > Cr > Ni > Ba > Cu > Sr > Mo ≈ Co > Cd 순으로 높게 나타났다. 원소성분들 중 인위적 기원의 S 농도가 590.4 μg/$m^3$으로 가장 높고, 해염 기원인 Na, Mg의 농도는 184.8, 36.2 μg/$m^3$, 토양기원의 Al, Fe, Ca는 각각 84.0, 89.6, 38.7 μg/$m^3$의 농도를 보였다. 그 밖에 K는 19.9 μg/$m^3$의 농도를 나타내었다. 또 미량 중금속 성분들인 Zn, V, Ti, Pb, Mn, Cr, Ni, Ba, Cu, Sr, Cd 등은 4.7, 2.5, 2.4, 2.4, 2.3, 2.2, 1.5, 1.0, 0.7, 0.3, $0.0_4$ μg/$m^3$의 농도로 조사되었다. 또한 $PM_{2.5}$ 미세입자의 원소성분 조성은 주요 인위적 기원 성분(S, Pb, Zn)이 56.1%로 가장 높은 조성을 차지하였다. 반면에 해염기원 성분(Na, Mg)은 20.8%, 토양기원 성분(Al, Fe, Ca)은 19.9%의 조성을 보여 이들 성분들이 전체 96.8%를 차지하였고, 인위적 성분의 비율이 상대적으로 높은 경향을 보였다(Figure 13).

중금속 원소의 배출은 다양한 오염원으로부터 발생되는 것으로 나타나고 있다. Zn의 경우 각종 산업공정에서 이용되고 있고, 차량 타이어 마모 뿐만 아니라 염소 등 다른 화학물질과 결합하여 공기, 물, 토양에 분포한다. 또 화석연료의 연소와 철 금속 산업공정 등의 인위적 오염원에 의해 발생되고, 화산폭발 및 비산먼지 역시 대기 중 Zn의 농도 증가에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Allen *et al.*, 2001). Ba는 금속의 마모 뿐 아니라 연료 및 엔진의 산화와 매연 억제제 그리고 $BaSO_4$의 화합물의 경우 브레이크 라이닝 필터에도 사용되고 있다(Garg *et al.*, 2000; Bem *et al.*, 2003; Pey *et. al.*, 2010; Khan *et. al.*, 2010). Cd은 산소, 염소, 황 등과 반응하여 산화카드뮴, 염화카드뮴, 황화카드뮴 등으로 존재하며, 대기 중에는 주로 미세입자에 산화카드뮴 형태로 포함된다. 그리고 일반 대기 중의 Cd 농도는 0.1~500 ng/$m^3$ 정도로 매우 낮은 수준으로 검출된다. Cd은 주로 아연함금의 부산물로부터 발생되고, 이 중 약 34%는 전기도금공정에서, 약 15%는 니켈-카드뮴전지로, 약 15%는 PVC 안정화로, 약 8%는 납땜, 합금 등의 형태로 발생되며, 특히 폐기물 처리시설이나 소각시설에서도 발생한다(Jaakko, 1991). 호



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

흡으로 인해 폐에 침착된 Cd은 폐에서 흡수가 일어나고 약 30~50% 정도가 혈액에 용해된다. 일단 Cd이 인체에 유입되면 체내의 축적능력이 아주 강하여 극소량이더라도 장기간에 걸쳐 노출되면 신장담석증과 같은 신장질환, 폐질환 등 심각한 영향을 받을 수 있다. 이 외에 Cu의 경우에는 자연적으로 바위나 토양, 물, 대기 중에 존재하고, 인위적배출로는 전기 도금과정, 쓰레기 소각, 다양한 금속 합금 과정에서로 발생한다. 오랜 기간 Cu에 노출이 되면 코나 입, 눈에 자극을 가져오며, 두통과 현기증, 구토, 설사 등의 증상을 발생시키기도 한다.(김병화 1999).



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 10. Concentrations of elemental species in $PM_{2.5}$ fine particles.

| Species | Concentration ($ng/m^3$) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Mean | SD | Median | Max | Min |
| Al | 84.0 | 146.7 | 13.5 | 489.9 | 1.5 |
| Fe | 89.6 | 149.8 | 38.5 | 672.9 | 6.8 |
| Ca | 38.7 | 43.3 | 24.3 | 163.9 | 1.2 |
| Na | 184.8 | 179.7 | 90.6 | 592.1 | 7.8 |
| K | 19.9 | 34.7 | 8.3 | 152.8 | 0.2 |
| Mg | 36.2 | 41.2 | 19.8 | 190.1 | 3.3 |
| S | 590.4 | 738.3 | 289.3 | 3172.9 | 6.7 |
| Ti | 2.4 | 2.8 | 1.4 | 10.8 | 0.4 |
| Mn | 2.3 | 3.4 | 1.4 | 13.1 | $0.0_4$ |
| Ba | 1.0 | 0.8 | 0.8 | 3.2 | 0.2 |
| Sr | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 1.5 | $0.0_1$ |
| Zn | 4.7 | 5.7 | 2.6 | 20.2 | 0.2 |
| V | 2.5 | 1.3 | 2.1 | 5.1 | 0.6 |
| Cr | 2.2 | 3.2 | 1.2 | 14.6 | 0.1 |
| Pb | 2.4 | 3.8 | 1.2 | 14.6 | 0.1 |
| Cu | 0.7 | 0.6 | 0.6 | 2.7 | 0.1 |
| Ni | 1.5 | 1.2 | 1.2 | 6.3 | 0.2 |
| Co | 0.1 | 0.2 | $0.0_2$ | 1.0 | BDL |
| Mo | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.5 | BDL |
| Cd | $0.0_4$ | 0.1 | $0.0_2$ | 0.2 | BDL |

BDL: Below Detection Limit



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

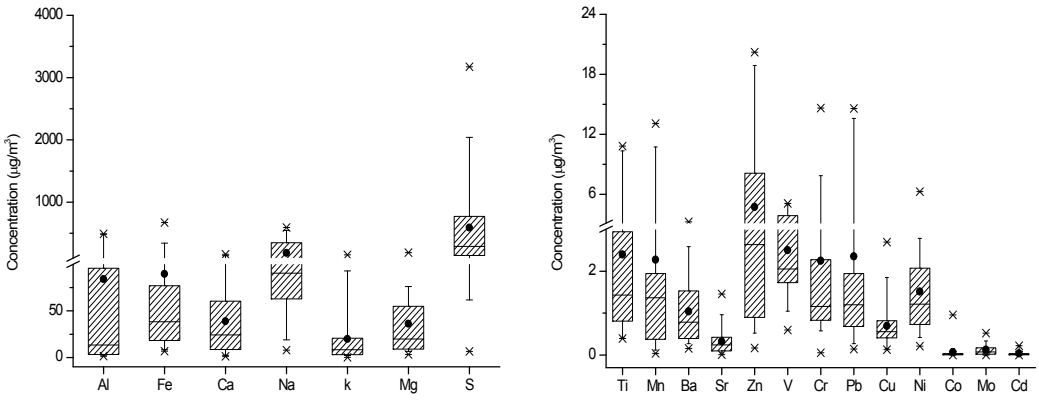



Figure 12. Comparison of elemental concentrations in $PM_{2.5}$ fine particles.

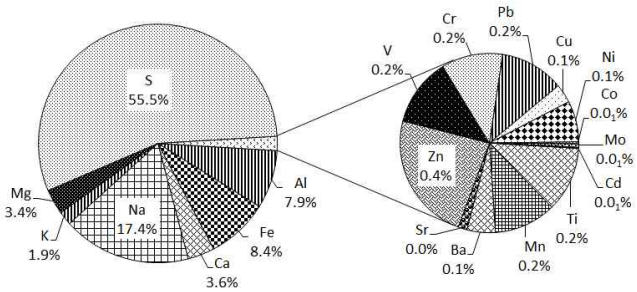



Figure 13. Composition ratio of elemental species in $PM_{2.5}$ fine particles at Gosan site.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

### 3.3 조대입자와 미세입자 조성 비교

$PM_{10}$과 $PM_{2.5}$ 미세먼지는 물리적 특성과 화학적 특성이 서로 다른 차이를 나타내며, 배출원 특성 또한 다른 경향을 보인다. 일반적으로 $PM_{10-2.5}$ 조대입자에는 토양입자나 해염 등과 같이 자연적으로 배출된 물질들이 상대적으로 많이 포함되어 있다. 그러나 $PM_{2.5}$ 미세입자에는 질소산화물, 황산화물, 암모늄염, 휘발성 유기화합물 등 1차 오염물질이 화학반응에 의해 전환된 2차 오염물질들이 주류를 이루고 있다(이순봉 등, 2011).

본 연구에서는 조대입자와 미세입자의 조성 특성을 알아보기 위하여 수용성 이온농도를 상호 비교하였고, 그 결과를 Table 11과 Figure 14에 나타내었다. 결과에서 보듯이 $NH_4^+$, nss-$SO_4^{2-}$농도는 조대입자에서 각각 0.37, 1.60 μg/$m^3$이나 미세입자에서 각각 2.05, 5.64 μg/$m^3$로 미세입자에서 훨씬 더 높은 농도를 나타내었다. 그리고 $PM_{10-2.5}$/$PM_{2.5}$ 농도비가 각각 0.2, 0.3로 다른 성분들에 비해 미세입자에서 많이 분포하는 특징을 보이는 것으로 확인되었다. 또 $NO_3^-$은 조대입자와 미세입자에서 각각 1.99, 1.04 μg/$m^3$로 미세입자에 비해 조대입자에서 다소 더 높은 농도를 나타내었다. $NO_3^-$은 주로 인간 활동에 의해 인위적 기원으로 발생되며, 미세입자와 조대입자에서 이산형 분포를 나타내는 것으로 조사되고 있다. 미세입자에서 $NO_3^-$는 주로 $HNO_3$와 $NH_3$가 반응한 $NH_4NO_3$와 같은 염 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 그러나 조대입자에서는 $NO_3^-$이 다음의 반응과 같이 $Na^+$, $Mg^{2+}$, nss-$Ca^{2+}$ 등과 결합된 $NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$ 질산염 형태로 분포되는 것으로 보고되고 있다(Verma *et al.*, 2010; Arsene *et al.*, 2011). 본 연구에서 $NO_3^-$이 조대입자에서 더 높은 농도를 나타내는 것은 제주지역 미세먼지가 도시지역과 달리 해염과 토양 입자의 영향을 많이 받았기 때문인 것으로 추정된다.

$$2HNO_3(g) + MgCl_2 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + 2HCl(g)$$

$$HNO_3(g) + NaCl \rightarrow NaNO_3 + HCl(g)$$

$$2HNO_3(aq) + CaCO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O(\ell) + CO_2(g)$$



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

또한 $NO_3^-$와 $SO_4^{2-}$의 전구물질인 $SO_2$와 $NO_x$은 배출원은 서로 다르기 때문에 $NO_3^-/SO_4^{2-}$ 농도비로 이들의 상대적 기여도를 비교해 볼 필요가 있다. 일반적으로 질소산화물($NO_x$)은 자동차의 석유연소와 관련이 크고, 황산화물($SO_2$)은 주로 석탄과 같은 화석연료로부터 유래되고 있어서 서로 다른 발생기원을 나타낸다. 본 연구에서 조대입자의 $NO_3^-/SO_4^{2-}$ 농도비는 0.93으로 두 성분의 농도가 거의 비슷한 수준을 나타내었다. 일본의 Yokohama 지역에서는 $NO_3^-/SO_4^{2-}$ 농도비가 고산보다 4.9배, 인도의 Raipur 지역에서는 1.3배 높은 수치를 보이고 있다. 이처럼 두 도시지역의 $NO_3^-/SO_4^{2-}$농도비가 높은 이유는 자동차 운행과 각종 산업활동에 따라 $NO_x$의 배출량이 많기 때문이다. 그러나 미세입자에서 $NO_3^-/SO_4^{2-}$ 농도비는 0.18로 다른 지역들에 비해 낮은 비율을 나타내었다. 특히 베이징과 상하이에서는 $NO_3^-/SO_4^{2-}$ 농도비가 각각 0.67, 0.60으로 고산 지역에 비해 훨씬 높은 비율을 보이고 있다. 이러한 차이는 도시지역과 배경지역의 오염특성 차이에 기인하는 것으로 고산지역이 자동차 등 이동오염원에 의한 영향을 적게 받기 때문인 것으로 추정된다(Table 12). 또 $K^+$은 $PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$ 농도비가 1.1로 조대입자와 미세입자에 고르게 분포하고 있는 경향을 보였다. 그러나 $Na^+$, $Cl^-$, nss-$Ca^{2+}$성분은 조대입자에서 각각 2.42, 2.95, 0.19 μg/$m^3$, 미세입자에서 각각 0.37, 0.21, 0.05 μg/$m^3$로 조대입자에서 6.5, 14.0, 3.8배 더 높은 농도를 나타내었다. 이는 해염과 토양 기원 성분들이 인위적 기원의 성분들에 비해 주로 조대입자에 분포되기 때문이다.

이처럼 조대입자와 미세입자에서 수용성 이온조성 특성을 조사해 본 결과, 해양과 토양 기원의 1차 오염물질 성분들은 주로 조대입자에서 많이 분포하지만, 인위적 기원의 2차 오염물질 성분들은 미세입자에서 더 많이 분포하는 특성을 나타내는 것으로 조사되었다.

또한 조대입자와 미세입자의 수용성 이온성분들 간의 조성을 Figure 15에 비교하였다. nss-$SO_4^{2-}$와 $NH_4^+$의 조성은 조대입자에서 각각 16.1, 3.8%이었고, 미세입자에서 각각 59.0, 21.4%로 그 조성이 미세입자에서 높은 경향을 보였다. 그러나 $NO_3^-$은 조대입자와 미세입자에서의 조성이 각각 20.0, 10.9%로 조대입자에서 더 높은 경향을 보였다. 그리고 $Na^+$, $Cl^-$, nss-$Ca^{2+}$ 성분은 조대입자에서 각각 24.3, 29.6, 1.9%, 미세입자에서 각각 3.9, 2.2, 0.6%로 조대입자에서 훨씬 더 높은 조성을 나타내었다. 이처럼 조대입자에서는 인위적 기원 성분(nss-$SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$)의 조



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

성비가 39.9%, 해염기원 성분($Na^+$, $Cl^-$) 53.9%, 토양 성분(nss-$Ca^{2+}$) 1.9%이었다. 반면에 미세입자에서는 이들 조성비가 각각 91.3, 6.1, 0.6%로 이온성분들의 조성은 두 입자에서 서로 다른 경향을 나타내었다.

Table 11. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles.

| Species | Concentration (μg/$m^3$) | | $PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$ Ratio |
|---|---|---|---|
| | $PM_{10-2.5}$ | $PM_{2.5}$ | |
| $NH_4^+$ | 0.37 | 2.05 | 0.2 |
| $Na^+$ | 2.42 | 0.37 | 6.5 |
| $K^+$ | 0.16 | 0.15 | 1.1 |
| nss-$Ca^{2+}$ | 0.19 | 0.05 | 3.8 |
| $Mg^{2+}$ | 0.27 | 0.05 | 6.8 |
| nss-$SO_4^{2-}$ | 1.60 | 5.64 | 0.3 |
| $NO_3^-$ | 1.99 | 1.04 | 1.9 |
| $Cl^-$ | 2.95 | 0.21 | 14.0 |

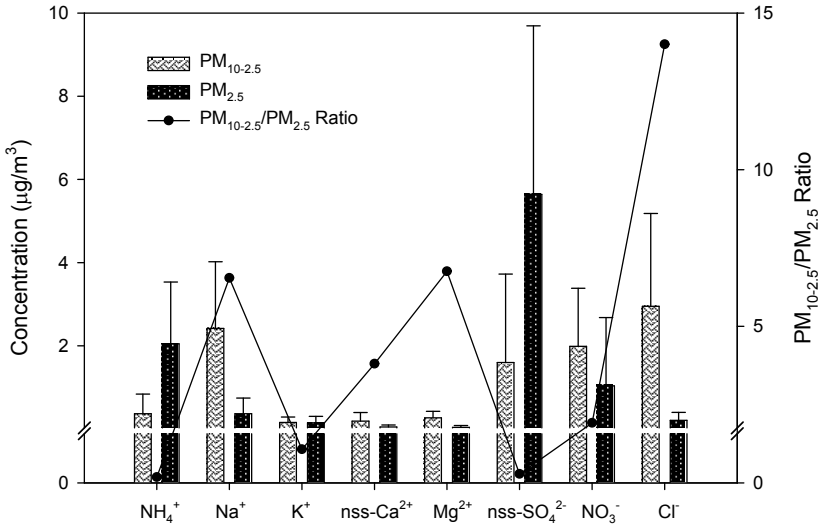



Figure 14. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in coarse and fine particles.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 12. Mass, $NO_3^-$, $SO_4^{2-}$ concentrations and $NO_3^-/SO_4^{2}$ ratios in coarse and fine particles at Gosan and other sites.

| | Site | Sample Period | Mass | $NO_3^-$ | $SO_4^{2-}$ | $NO_3^-/SO_4^{2-}$ | References |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $PM_{10-2.5}$ | Gosan, Jeju | 2012 to 2013 | 19.2 | 1.99 | 2.14 | 0.93 | This study |
| | Raipur, India | Oct 2008 to Sep 2009 | 200.7 | 21.61 | 17.89 | 1.21 | Deshmukh *et al.*, 2013 |
| | Yokohama, Japan | Sep 2007 to Aug 2008 | 9.55 | 1.01 | 0.22 | 4.60 | Khan *et al.*, 2010 |
| | Hong Kong, China | Oct 2004 to Sep 2005 | 25.9 | 1.90 | 1.40 | 1.36 | Cheng *et al.*, 2013 |
| $PM_{2.5}$ | Gosan, Jeju | 2012 to 2013 | 15.3 | 1.04 | 5.74 | 0.18 | This study |
| | Raipur, India | Oct 2008 to Sep 2009 | 185.9 | 13.45 | 36.75 | 0.37 | Deshmukh *et al.*, 2013 |
| | Shanghai, China | Sep 2003 to Jan 2005 | 94.6 | 6.23 | 10.39 | 0.60 | Wang *et al.*, 2006 |
| | Beijing, China | 2001 to 2003 | 154.3 | 11.52 | 17.07 | 0.67 | Wang *et al.*, 2005 |
| | Mt. Heng, China | Mar to May, 2009 | 38.4 | 1.47 | 8.02 | 0.18 | Gao *et al.*, 2012 |
| | Yokohama, Japan | Sep 2007 to Aug 2008 | 20.6 | 0.96 | 3.80 | 0.25 | Khan *et al.*, 2010 |
| | New York, US | 2002 to 2003 | 13.2 | 2.04 | 4.29 | 0.48 | Qin *et al.*, 2006 |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

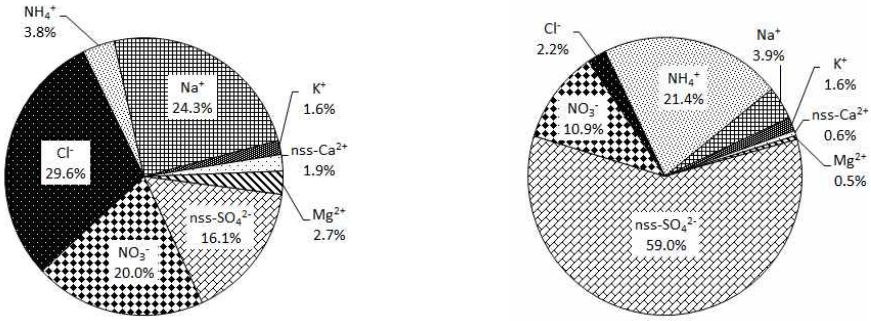



Figure 15. Composition ratios of ionic species in coarse and fine particles.

조대입자와 미세입자의 원소성분을 동일기간에 채취된 총 19개 시료의 분석 결과로부터 비교하였고, 이를 Table 13, Figure 16에 나타내었다. 먼저, Al, Ca, Na, K, Mg 성분들은 $PM_{10-2.5}$에서 각각 295.8, 165.6, 1372.4, 81.8, 204.0 μg/m$^3$, $PM_{2.5}$에서 각각 91.2, 43.3, 184.0, 21.8, 38.1 μg/m$^3$로 조대입자인 $PM_{10-2.5}$에서 3.2, 3.8, 7.5, 3.8, 5.4배 높은 농도를 나타내었다. 이는 주로 토양 및 해염 기원 성분들이 미세입자 보다는 조대입자에 많이 분포되고 있음을 의미한다. Ti, Sr 역시 조대입자에서 각각 15.7, 1.8 μg/m$^3$, 미세입자에서 각각 2.1, 0.3 μg/m$^3$로 조대입자에서 7.5, 6.0배 높은 농도를 보였다. Ti는 고강도, 내부식성 등의 특성으로 인한 항공우주, 자동차, 해양 및 바이오 산업 분야에 쓰이는 등 대부분 합금으로 주로 사용되고, Sr은 바위, 흙먼지, 석탄, 석유등에서 배출되며, 도자기 및 유리제품, 불꽃, 페인트 안료, 형광등, 의약품 등을 만드는데도 사용된다(홍재근 등, 2010; ASDTR, 2011). 그러나 이들 두 원소는 주로 토양에서 많이 분포하고 있고, 공기 중에서 미세먼지에 부착되어 농도가 증가하는 것으로 보고되고 있어서 이에 대한 원인으로 추정된다(Pey *et al.*, 2010; 문광주 등, 2011).

V, Cr 농도는 조대입자에서 각각 1.5, 0.9 μg/m$^3$, 미세입자에서 각각 2.5, 2.5 μg/m$^3$로 미세입자에서 각각 1.7, 2.8배 더 높은 농도를 나타내었다. 이 두 금속원소는 모두 인위적인 기원에 의해 발생되며, 이때 V은 보통 오일연소에 의해 발



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

생된다. 그리고 Cr은 토양이나 화산폭발로 인한 먼지와 가스 등 자연적으로 발생하거나, 제철이나 각종 철강산업, 석유, 석탄의 연소에 의해 인위적으로 발생하기도 한다(김병화 등, 1999; Gatari *et al.*, 2006).

또한 조대입자와 미세입자에서 원소성분의 조성을 비교하였으며, 그 결과를 Figure 17에 나타내었다. 그림의 결과와 같이 조대입자에서 주요 해염기원 성분(Na, Mg)은 56.5%, 토양기원 성분(Al, Fe, Ca)은 21.4%, 인위적 기원 성분(S, Zn, Pb)은 18.0%의 조성을 보였다. 그러나 미세입자에서는 이들 성분들이 각각 22.3, 23.6, 50.6%로 조대입자에서는 해염기원 성분들이 높은 조성을 보였지만 미세입자에서는 인위적 기원 성분의 조성이 높게 나타내는 것으로 확인되었다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 13. Concentrations and their ratios of elemental species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles.

| Species | Concentration ($ng/m^3$) | | $PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$ Ratio |
|---|---|---|---|
| | $PM_{10-2.5}$ | $PM_{2.5}$ | |
| Al | 295.8 | 91.2 | 3.2 |
| Fe | 135.9 | 100.3 | 1.4 |
| Ca | 165.6 | 43.3 | 3.8 |
| Na | 1372.4 | 184.0 | 7.5 |
| K | 81.8 | 21.8 | 3.8 |
| Mg | 204.0 | 38.1 | 5.4 |
| S | 489.5 | 495.2 | 1.0 |
| Ti | 15.7 | 2.1 | 7.5 |
| Mn | 3.2 | 2.4 | 1.3 |
| Ba | 2.0 | 0.9 | 2.0 |
| Sr | 1.8 | 0.3 | 6.0 |
| Zn | 8.5 | 5.3 | 1.6 |
| V | 1.5 | 2.5 | 0.6 |
| Cr | 0.9 | 2.5 | 0.4 |
| Pb | 3.9 | 2.6 | 1.5 |
| Cu | 1.9 | 0.7 | 2.7 |
| Ni | 4.0 | 1.7 | 2.4 |
| Co | 0.2 | 0.1 | 2.0 |
| Mo | 0.1 | 0.1 | 1.3 |
| Cd | 0.1 | $0.0_4$ | 2.5 |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

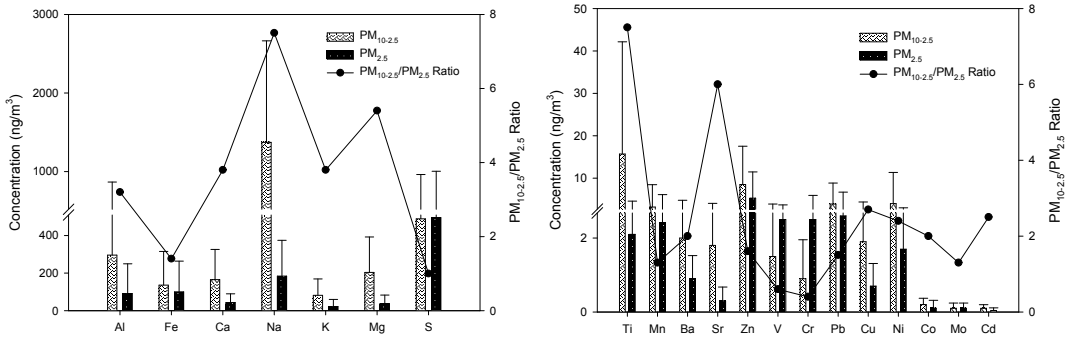



Figure 16. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in coarse and fine particles.

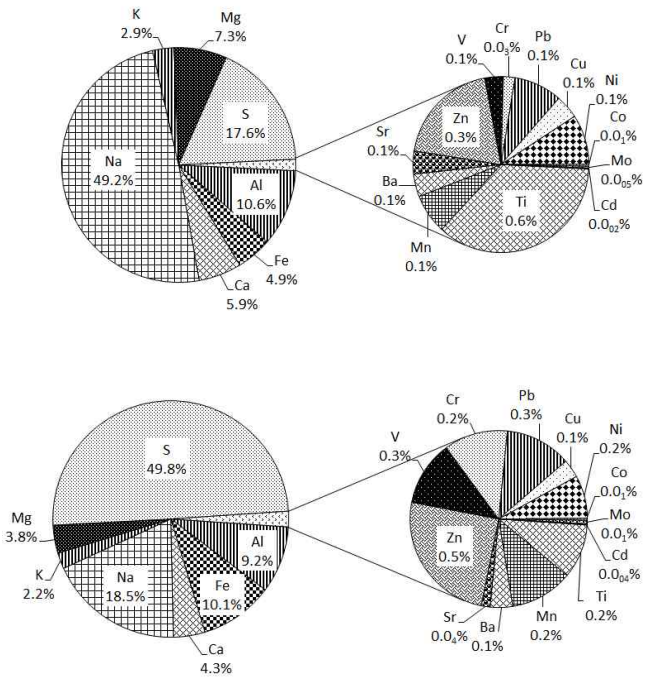



Figure 17. Composition ratio of elemental species in coarse (upper) and fine (lower) particles.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

3.4 성분들 간 상관성 비교

조대입자와 미세입자 구성 성분들 간의 상관성을 확인하기 위하여 통계프로그램(SPSS 12)을 이용하여 각 성분들 간 상관계수(r)를 구하였고, 그 결과를 Table 14～15에 수록하였다.

먼저 조대입자에서 이온성분들 간의 상관관계를 살펴 본 결과, $NH_4^+$은 nss-$SO_4^{2-}$, $NO_3^-$와의 상관계수(r)가 각각 0.66, 0.59로 비교적 높았다. 이러한 결과는 아래 반응과 같이 $NH_4^+$이 nss-$SO_4^{2-}$와 결합하여 $NH_4HSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ 등의 염 형태로, 또 $NO_3^-$와 결합하여 $NH_4NO_3$ 등의 염 형태로 존재하고 있을 가능성을 의미한다(박진수 등, 2010; Szigeti *et al*, 2013).

$$NH_3(g) + H_2SO_4(g) \rightleftharpoons NH_4HSO_4(s)$$
$$2NH_3(g) + H_2SO_4(g) \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_4(s)$$
$$NH_3(g) + HNO_3(g) \rightleftharpoons NH_4NO_3(s)$$

해양 기원의 $Na^+$은 $Mg^{2+}$, $Cl^-$과 각각 0.72, 0.92의 상관성을 보였고, $Mg^{2+}$은 $Cl^-$와 0.70의 상관성을 보여 이들 세 성분들은 대체적으로 해염의 유입에 의한 것으로 판단된다.

또한 미세입자에서는 $NH_4^+$이 nss-$SO_4^{2-}$와 $NO_3^-$의 상관계수가 각각 0.89, 0.66으로 높은 상관성을 보여 앞의 조대입자에서와 마찬가지로 황산암모늄, 질산암모늄 등의 염 형태로 존재하는 것으로 보인다. 그리고 $K^+$은 $NH_4^+$과 0.67의 양호한 상관성을 보였고, nss-$SO_4^{2-}$, $NO_3^-$과는 각각 0.59, 0.65의 상관성을 나타내었다. 따라서 이들 성분들은 $K_2SO_4$, $KNO_3$와 같은 염을 형성하고 있을 것으로 추정된다. 또 $K^+$이 대체적으로 $NH_4^+$, nss-$SO_4^{2-}$, $NO_3^-$과 상관성이 높게 나타나는 것은 이들 성분들이 유사한 경로로 대기 중에 유입되었을 가능성이 있음을 의미한다. 반면에 해염기원인 $Na^+$는 $Cl^-$과의 상관계수가 0.63으로 해염의 유입 영향을 받았으나 $Mg^{2+}$과의 상관성은 낮아 조대입자와 다른 특성을 나타내었다. $Mg^{2+}$의 경우 오히려 nss-$Ca^{2+}$과의 상관계수가 0.64로 높아 미세입자에서 $Mg^{2+}$은 해양보다는 토양입자에서 유래되었을 가능성이 더 큰 것으로 판단된다.

한편 원소성분의 상관성을 같은 방법으로 조사하였고, 그 결과를 Table 16～17



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

에 제시하였다. 먼저 조대입자 원소성분들의 경우 토양 지표물질인 Al이 Fe, Ca, Mg과의 상관계수가 각각 0.80, 0.73, 0.65로 높게 나타났다. 또 미량 원소성분 중에는 Ti, Ba, Sr과의 상관계수가 각각 0.95, 0.92, 0.85로 높아 이들 성분들은 대부분 토양입자로부터 유입되었을 것으로 추정된다. Fe 성분 역시 Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr과의 상관계수가 각각 0.91, 0.79, 0.84, 0.97, 0.89, 0.81로 이들 토양성분들끼리 높은 상관성을 나타내고 있다. 그러나 Fe는 Zn, V, Cr, Pb, Cu 등의 인위적 기원 성분들과도 0.83, 0.76, 0.76, 0.80, 0.94의 상관계수를 나타내어 부분적으로 다른 유입경로 유래되었을 가능성도 있어 보인다. 반면에 Mg은 Na과의 상관계수가 0.89로 토양보다는 해염의 영향이 더 큰 것으로 추정된다. 또 K은 V, Cr, Cu 등과의 상관계수가 각각 0.76, 0.74, 0.80으로 높고 토양 지표성분들과도 비교적 높은 상관관계를 나타내어 인위적인 영향과 토양입자의 영향을 동시에 받고 있는 것으로 추측된다. 그리고 V은 Cu와의 상관계수가 각각 0.86, 0.87로 두 성분들 간에 높은 상관성을 보였다.

또 미세입자에서 원소성분들 간의 상관관계를 조사한 결과에서는 Fe 성분과 Mn, V, Cr, Mo, Co와의 상관계수가 각각 0.93, 0.62, 0.73, 0.92, 0.91로 나타났다. 그리고 Ca 성분은 K, S, Ti, Sr, Zn, Pb, Cu와 각각 0.84, 0.81, 0.73, 0.90, 0.80, 0.82, 0.81의 상관성을 보였다. 이들 성분들은 대부분 토양 기원의 성분들이지만 K, S, Zn, Pb, Cu 등은 인위적인 기원 성분들이다. 이처럼 두 기원이 성분들이 상관성이 혼재되어 나타나는 것은 미세입자에서 원소성분 농도가 너무 낮아서 뚜렷한 상관성을 보이지 않기 때문인 것으로 판단된다. 반면에 Na은 Mg과의 상관계수가 0.83으로 높아 해염 성분들 간에는 비교적 양호한 상관성을 나타내었다. 그리고 S은 Zn, Pb, Cu, Cd과의 상관계수가 각각 0.66, 0.83, 0.83, 0.85로 인위적 기원 성분들 간의 비교적 양호한 상관성을 보이고 있다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 14. Cross correlations between ionic species of $PM_{10-2.5}$ coarse particles.

| Spices | $NH_4^+$ | $Na^+$ | $K^+$ | nss-$Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $NO_3^-$ | $Cl^-$ | nss-$SO_4^{2-}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NH_4^+$ | 1.00 | | | | | | | |
| $Na^+$ | -0.16 | 1.00 | | | | | | |
| $K^+$ | 0.11 | 0.31 | 1.00 | | | | | |
| nss-$Ca^{2+}$ | 0.06 | -0.12 | -0.03 | 1.00 | | | | |
| $Mg^{2+}$ | -0.13 | 0.72 | 0.25 | 0.30 | 1.00 | | | |
| nss-$SO_4^{2-}$ | 0.66 | 0.24 | 0.28 | 0.07 | 0.16 | 1.00 | | |
| $NO_3^-$ | 0.59 | -0.06 | -0.06 | 0.28 | 0.20 | 0.22 | 1.00 | |
| $Cl^-$ | -0.21 | 0.92 | 0.35 | -0.13 | 0.70 | 0.10 | -0.09 | 1.00 |

Table 15. Cross correlations between ionic species of $PM_{2.5}$ fine particles.

| Spices | $NH_4^+$ | $Na^+$ | $K^+$ | nss-$Ca^{2+}$ | $Mg^{2+}$ | $NO_3^-$ | $Cl^-$ | nss-$SO_4^{2-}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NH_4^+$ | 1.00 | | | | | | | |
| $Na^+$ | -0.14 | 1.00 | | | | | | |
| $K^+$ | 0.67 | 0.10 | 1.00 | | | | | |
| nss-$Ca^{2+}$ | 0.10 | -0.09 | 0.12 | 1.00 | | | | |
| $Mg^{2+}$ | 0.08 | 0.38 | 0.10 | 0.64 | 1.00 | | | |
| nss-$SO_4^{2-}$ | 0.89 | -0.14 | 0.59 | 0.19 | 0.14 | 1.00 | | |
| $NO_3^-$ | 0.66 | 0.00 | 0.65 | 0.02 | 0.09 | 0.37 | 1.00 | |
| $Cl^-$ | -0.07 | 0.63 | 0.10 | -0.17 | 0.19 | -0.15 | 0.11 | 1.00 |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 16. Cross correlations between elemental species of $PM_{10-2.5}$ coarse particles.

| | Al | Fe | Ca | Na | K | Mg | S | Ti | Mn | Ba | Sr | Zn | V | Cr | Pb | Cu | Ni | Co | Mo | Cd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Al | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0.80 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | 0.73 | 0.91 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na | 0.36 | 0.17 | 0.39 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | 0.70 | 0.79 | 0.85 | 0.50 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mg | 0.65 | 0.51 | 0.65 | 0.89 | 0.80 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | |
| S | -0.10 | 0.12 | 0.16 | -0.13 | 0.10 | -0.11 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | |
| Ti | 0.95 | 0.84 | 0.77 | 0.36 | 0.72 | 0.68 | -0.13 | 1.00 | | | | | | | | | | | | |
| Mn | 0.76 | 0.97 | 0.93 | 0.20 | 0.82 | 0.54 | 0.17 | 0.81 | 1.00 | | | | | | | | | | | |
| Ba | 0.92 | 0.89 | 0.83 | 0.39 | 0.78 | 0.68 | -0.07 | 0.96 | 0.87 | 1.00 | | | | | | | | | | |
| Sr | 0.85 | 0.81 | 0.85 | 0.65 | 0.84 | 0.87 | -0.03 | 0.90 | 0.82 | 0.91 | 1.00 | | | | | | | | | |
| Zn | 0.49 | 0.83 | 0.84 | 0.04 | 0.69 | 0.29 | 0.49 | 0.49 | 0.86 | 0.58 | 0.55 | 1.00 | | | | | | | | |
| V | 0.86 | 0.76 | 0.71 | 0.43 | 0.76 | 0.75 | -0.18 | 0.92 | 0.75 | 0.86 | 0.85 | 0.41 | 1.00 | | | | | | | |
| Cr | 0.78 | 0.76 | 0.68 | 0.43 | 0.74 | 0.68 | -0.33 | 0.81 | 0.75 | 0.86 | 0.83 | 0.43 | 0.79 | 1.00 | | | | | | |
| Pb | 0.43 | 0.80 | 0.82 | 0.03 | 0.68 | 0.27 | 0.46 | 0.43 | 0.85 | 0.54 | 0.51 | 0.98 | 0.37 | 0.42 | 1.00 | | | | | |
| Cu | 0.87 | 0.94 | 0.91 | 0.33 | 0.80 | 0.65 | 0.14 | 0.92 | 0.93 | 0.93 | 0.90 | 0.74 | 0.84 | 0.77 | 0.70 | 1.00 | | | | |
| Ni | 0.35 | 0.49 | 0.55 | 0.22 | 0.37 | 0.35 | 0.22 | 0.49 | 0.45 | 0.50 | 0.51 | 0.36 | 0.32 | 0.24 | 0.29 | 0.56 | 1.00 | | | |
| Co | 0.59 | 0.72 | 0.67 | 0.17 | 0.60 | 0.46 | 0.11 | 0.70 | 0.68 | 0.70 | 0.65 | 0.49 | 0.56 | 0.45 | 0.45 | 0.75 | 0.87 | 1.00 | | |
| Mo | 0.38 | 0.48 | 0.67 | 0.52 | 0.57 | 0.58 | 0.19 | 0.42 | 0.52 | 0.45 | 0.64 | 0.52 | 0.28 | 0.38 | 0.48 | 0.51 | 0.53 | 0.53 | 1.00 | |
| Cd | 0.49 | 0.86 | 0.85 | 0.07 | 0.72 | 0.34 | 0.27 | 0.57 | 0.90 | 0.66 | 0.62 | 0.90 | 0.47 | 0.58 | 0.89 | 0.74 | 0.44 | 0.58 | 0.58 | 1.00 |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 17. Cross correlations between elemental species of $PM_{2.5}$ fine particles.

| | Al | Fe | Ca | Na | K | Mg | S | Ti | Mn | Ba | Sr | Zn | V | Cr | Pb | Cu | Ni | Co | Mo | Cd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Al | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | -0.04 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | 0.31 | 0.16 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na | 0.25 | 0.17 | 0.41 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | 0.25 | 0.37 | 0.84 | 0.56 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mg | 0.42 | 0.30 | 0.72 | 0.83 | 0.88 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | |
| S | 0.08 | 0.22 | 0.81 | 0.33 | 0.85 | 0.66 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | |
| Ti | 0.35 | 0.46 | 0.73 | 0.57 | 0.94 | 0.91 | 0.73 | 1.00 | | | | | | | | | | | | |
| Mn | 0.12 | 0.93 | 0.38 | 0.16 | 0.60 | 0.46 | 0.45 | 0.66 | 1.00 | | | | | | | | | | | |
| Ba | 0.45 | 0.42 | 0.73 | 0.46 | 0.93 | 0.83 | 0.69 | 0.93 | 0.68 | 1.00 | | | | | | | | | | |
| Sr | 0.54 | 0.26 | 0.90 | 0.63 | 0.90 | 0.91 | 0.71 | 0.88 | 0.46 | 0.87 | 1.00 | | | | | | | | | |
| Zn | -0.08 | 0.09 | 0.80 | 0.23 | 0.58 | 0.49 | 0.66 | 0.50 | 0.22 | 0.38 | 0.58 | 1.00 | | | | | | | | |
| V | 0.04 | 0.62 | 0.36 | -0.13 | 0.39 | 0.19 | 0.37 | 0.46 | 0.72 | 0.48 | 0.31 | 0.26 | 1.00 | | | | | | | |
| Cr | -0.19 | 0.73 | -0.14 | -0.29 | -0.08 | -0.20 | -0.15 | 0.00 | 0.62 | -0.02 | -0.16 | 0.09 | 0.53 | 1.00 | | | | | | |
| Pb | 0.19 | 0.33 | 0.82 | 0.35 | 0.96 | 0.73 | 0.83 | 0.88 | 0.59 | 0.90 | 0.84 | 0.55 | 0.46 | -0.05 | 1.00 | | | | | |
| Cu | 0.20 | 0.46 | 0.81 | 0.25 | 0.89 | 0.71 | 0.83 | 0.88 | 0.70 | 0.86 | 0.79 | 0.66 | 0.57 | 0.11 | 0.91 | 1.00 | | | | |
| Ni | -0.20 | 0.92 | -0.05 | -0.03 | 0.18 | 0.09 | 0.04 | 0.29 | 0.81 | 0.21 | 0.04 | 0.03 | 0.65 | 0.84 | 0.18 | 0.32 | 1.00 | | | |
| Co | -0.09 | 0.91 | -0.11 | -0.06 | 0.04 | -0.01 | -0.04 | 0.12 | 0.79 | 0.13 | -0.05 | -0.07 | 0.56 | 0.87 | 0.01 | 0.19 | 0.91 | 1.00 | | |
| Mo | -0.08 | 0.08 | 0.10 | -0.08 | 0.28 | 0.16 | 0.31 | 0.38 | 0.21 | 0.24 | 0.10 | 0.31 | 0.31 | 0.32 | 0.33 | 0.30 | 0.22 | 0.04 | 1.00 | |
| Cd | 0.19 | 0.30 | 0.82 | 0.33 | 0.94 | 0.70 | 0.85 | 0.84 | 0.57 | 0.88 | 0.82 | 0.57 | 0.44 | -0.01 | 0.99 | 0.88 | 0.15 | 0.02 | 0.37 | 1.00 |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

### 3.5 배출원 특성 조사

대기 미세먼지 성분의 배출원 특성을 확인하기 위하여 통계프로그램(SPSS ver. 12)을 이용하여 요인분석(Factor analysis)을 실시하였다. 요인분석은 일련의 관측된 변수에 근거하여 직접 관찰할 수 없는 요인을 확인하기 위한 통계적인 방법이다. 요인분석을 이용하면 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화할 수 있고, 다음과 같은 목적으로 이용된다. 첫째, 변수들의 축소로써 여러 개의 관련 있는 변수들이 하나의 요인으로 묶여지므로 많은 변수들이 적은 수의 요인으로 줄어들게 된다. 둘째, 불필요한 변수들의 제거로써, 요인에 포함되지 않거나 포함되더라도 중요도가 낮은 변수들을 찾을 수 있으므로 불필요한 변수를 제거한다. 셋째, 변수들의 특성파악으로써 관련된 변수들이 묶여져 요인을 이루고 이들 요인들은 상호 독립적인 특성을 가지게 되므로 변수들의 특성이 밝혀진다. 넷째, 측정도구의 타당성 변수들은 하나의 요인으로 묶을 수 있다.  따라서 이러한 특성으로 묶이지 않는 변수들은 다른 특성을 가진다고 판단할 수 있다(김나경 등, 2003). 이러한 방법으로 변수들 간의 상관관계와 서로 유사한 변수들을 묶어 줌으로써 미세먼지 구성성분의 배출기원을 확인하기 위한 목적으로 요인분석법이 종종 이용되고 있다(Marcazzan *et al.*, 2001).

본 연구에서는 조대입자인 $PM_{10-2.5}$와 미세입자인 $PM_{2.5}$의 분석결과를 바탕으로 요인분석을 실시하였다. 요인분석 시 최적인자의 수는 고유값이 1 이상인 인자를 추출하였고, 베리멕스(Varimax) 회전법을 이용하여 산출하였다(Table 18~21).

우선 조대입자의 이온성분 요인분석 결과를 살펴보면, 3개의 인자를 추출하였으며, 총 77.2%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자에서는 35.0%의 설명력을 보였고, $Na^+$, $Mg^{2+}$, $Cl^-$등이 높은 적재값을 나타내어 이들은 해염기원의 성분임을 확인하였다. 두 번째 인자는 24.4%의 설명력을 보였고, $NH_4^+$, nss-$SO_4^{2-}$등이 높은 적재값을 나타내는 것으로 보아 이들은 인위적인 성분들임을 확인하였다. 세 번째 인자는 17.8%로 nss-$Ca^{2+}$, $NO_3^-$가 높은 것으로 보아 토양과 인위적 기원이 혼재되어 있는 것으로 조사되었다. 따라서 조대입자의 배출원 특성은 해염성분의 영향을 주로 받고, 다음으로 인위적인 영향과 토양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

또한 미세입자에서는 3개의 인자를 추출하였을 때 총 80.4%의 설명력을 보였



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

다. 첫 번째 인자는 36.6%의 설명력을 보였고, $NH_4^+$, $K^+$, nss-$SO_4^{2}$, $^-NO_3^-$가 높은 적재값을 나타내어 인위적 성분의 특징임을 확인하였다. 두 번째 인자는 22.9%의 설명력을 보였으며, $Na^+$, $Cl^-$등의 해염기원이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자는 20.9%의 설명력을 보였고, nss-$Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ 등의 토양기원의 성분들이 높은 적재값을 나타내는 것으로 조사되었다. 이러한 요인분석 결과를 기초로 미세입자들의 배출원 특성을 추정해 보면, 인위적인 기원의 영향이 가장 크고, 그 다음으로 해염, 토양의 영향을 받고 있는 것으로 판단된다.

또 조대입자의 원소성분 분석결과를 이용하여 요인분석을 실시하였다. 총 3개의 인자를 추출하였을 때 총 85.4%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자에서는 40.9%의 설명력을 보였으며, 토양 기원의 성분들인 Al, Fe, Ca, K, Mg, Ti, Mn, Ba, Sr 등이 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자는 27.6%의 설명력을 보였고, 인위적 기원의 성분인 S, Zn, Pb 등이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자는 16.9%의 설명력을 보였으며, Na, Mg가 높은 적재값을 보여 해염성분의 기원으로 확인되었다. 따라서 조대입자에서는 토양기원 성분들의 영향이 크고, 그 다음으로 인위적 기원과 해염의 영향을 받는 것으로 조사되었다.

반면에 미세입자 원자성분의 경우, 모두 3개의 인자를 추출하였고, 총 82.8%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자에서는 44.4%의 설명력을 보였고, Ca, K, Mg, S, Ti, Ba, Sr, Zn, Pb, Cu 등이 높은 적재값을 보여 토양과 인위적인 성분이 혼재되어 있는 것으로 판단된다. 두 번째 인자에서는 25.1%의 설명력을 보였으며, Fe, Mn, V, Cr, Ni 등이 높은 적재값을 보여 두 번째 인자 또한 토양과 인위적인 영향 혼재되어 있는 것으로 추정된다. 세 번째 인자에서는 13.3%의 설명력을 보였고, Al, Na 등이 높은 것으로 보아 토양과 해염의 영향이 혼재 되어 있는 특징을 보였다. 이처럼 조대입자에서와 달리 미세입자 성분들은 주요 토양기원 성분들이 각 인자에 혼재되는 현상을 나타내었다. 이러한 이유는 미세입자에서 대부분의 원소성분이 조대입자에 비해 훨씬 낮은 미량농도이기 때문에 발생하는 것으로 판단된다. 즉 미량분석 시의 오차 때문에 동일한 토양기원 성분들이 서로 다른 적재 인자에 분산되어 나타나는 것으로 추정된다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 18. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in $PM_{10-2.5}$ coarse particles.

| Species | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 |
|---|---|---|---|
| $NH_4^+$ | -0.21 | 0.92 | 0.15 |
| $Na^+$ | 0.95 | 0.03 | -0.09 |
| $K^+$ | 0.47 | 0.36 | -0.28 |
| nss-$Ca^{2+}$ | 0.01 | -0.03 | 0.85 |
| $Mg^{2+}$ | 0.85 | -0.02 | 0.42 |
| nss-$SO_4^{2-}$ | 0.21 | 0.84 | -0.02 |
| $NO_3^-$ | -0.06 | 0.52 | 0.64 |
| $Cl^-$ | 0.94 | -0.06 | -0.11 |
| Eigenvalue | 2.80 | 1.96 | 1.42 |
| Variance (%) | 35.0 | 24.4 | 17.8 |
| Cumulative (%) | 35.0 | 59.4 | 77.2 |

Table 19. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in $PM_{2.5}$ fine particles.

| Species | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 |
|---|---|---|---|
| $NH_4^+$ | 0.94 | -0.14 | 0.05 |
| $Na^+$ | -0.05 | 0.89 | 0.14 |
| $K^+$ | 0.86 | 0.14 | 0.05 |
| nss-$Ca^{2+}$ | 0.06 | -0.19 | 0.91 |
| $Mg^{2+}$ | 0.07 | 0.32 | 0.88 |
| nss-$SO_4^{2-}$ | 0.82 | -0.22 | 0.18 |
| $NO_3^-$ | 0.79 | 0.14 | -0.05 |
| $Cl^-$ | 0.03 | 0.89 | -0.07 |
| Eigenvalue | 2.93 | 1.83 | 1.67 |
| Variance (%) | 36.6 | 22.9 | 20.9 |
| Cumulative (%) | 36.6 | 59.5 | 80.4 |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 20. Rotated Varimax factor analysis for elemental species of $PM_{10-2.5}$ coarse particles.

| Species | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 |
|---|---|---|---|
| Al | 0.88 | 0.20 | 0.22 |
| Fe | 0.75 | 0.64 | 0.11 |
| Ca | 0.61 | 0.64 | 0.37 |
| Na | 0.26 | -0.19 | 0.87 |
| K | 0.64 | 0.45 | 0.44 |
| Mg | 0.57 | 0.01 | 0.77 |
| S | -0.41 | 0.69 | 0.08 |
| Ti | 0.89 | 0.23 | 0.27 |
| Mn | 0.71 | 0.67 | 0.14 |
| Ba | 0.87 | 0.33 | 0.28 |
| Sr | 0.76 | 0.28 | 0.56 |
| Zn | 0.34 | 0.90 | 0.05 |
| V | 0.90 | 0.10 | 0.26 |
| Cr | 0.89 | 0.11 | 0.21 |
| Pb | 0.32 | 0.89 | 0.02 |
| Cu | 0.77 | 0.53 | 0.28 |
| Ni | 0.16 | 0.45 | 0.52 |
| Co | 0.45 | 0.49 | 0.39 |
| Mo | 0.13 | 0.48 | 0.72 |
| Cd | 0.45 | 0.81 | 0.10 |
| Eigenvalue | 8.2 | 5.5 | 3.4 |
| Variance(%) | 40.9 | 27.6 | 16.9 |
| Cumulative(%) | 40.9 | 68.5 | 85.4 |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 21. Rotated Varimax factor analysis for elemental species of $PM_{2.5}$ fine particles.

| Species | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 |
|---|---|---|---|
| Al | 0.13 | -0.07 | 0.67 |
| Fe | 0.18 | 0.95 | 0.16 |
| Ca | 0.89 | -0.05 | 0.21 |
| Na | 0.32 | -0.06 | 0.73 |
| K | 0.92 | 0.15 | 0.33 |
| Mg | 0.72 | 0.07 | 0.63 |
| S | 0.90 | 0.01 | 0.03 |
| Ti | 0.84 | 0.26 | 0.39 |
| Mn | 0.45 | 0.86 | 0.17 |
| Ba | 0.80 | 0.25 | 0.44 |
| Sr | 0.81 | 0.04 | 0.54 |
| Zn | 0.77 | -0.04 | -0.21 |
| V | 0.43 | 0.67 | -0.17 |
| Cr | -0.09 | 0.86 | -0.34 |
| Pb | 0.93 | 0.15 | 0.16 |
| Cu | 0.90 | 0.30 | 0.10 |
| Ni | 0.05 | 0.96 | -0.08 |
| Co | -0.11 | 0.97 | 0.01 |
| Mo | 0.44 | 0.15 | -0.45 |
| Cd | 0.93 | 0.13 | 0.12 |
| Eigenvalue | 8.9 | 5.0 | 2.7 |
| Variance(%) | 44.4 | 25.1 | 13.3 |
| Cumulative(%) | 44.4 | 69.5 | 82.8 |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

## 4. 기상현상별 미세먼지 농도 특성

### 4.1 황사 미세먼지 조성

황사는 매우 건조한 봄철 3~5월 사이에 주로 중국의 서북쪽에 위치하고 있는 타카라마칸사막, 중국북부와 몽고의 남부에 걸쳐 있는 고비사막, 오르도스사막, 로에스 몽골고원, 중국 내몽고의 황토고원 등지에서 발생한다. 이때 황사의 발원은 기상조건과 지표 상태를 비롯한 여러 조건에 따라 발생 정도가 달라질 수 있다. 즉, 발원 지역의 대기 건조도, 강수량, 적설 상태, 풍속 등의 기상조건에 의해 좌우된다(김선영 등, 2013). 그리고 황사는 지표부근의 습도가 30% 이하, 지표면 부근의 표층풍속이 10 m/s 이상일 때 대량의 황사가 발원한다. 이렇게 발생된 황사는 지상 약 3 km 고도까지 상승한 후 북서풍을 타고 중국 북부, 남동부를 거친 후 한국과 일본으로 이동된다(Lin 2001; Song, 2004; Choi *et al.*, 2008; 이미숙 등, 2012). 발생한 황사 중 30%는 발원지 주변에 재침적되고, 20%는 발원지에서 국지적인 규모로 이동하는 것으로 알려져 있다. 또한 나머지 50%는 북동아시아지역을 비롯한 북태평양 지역으로 장거리 이동되어 광역적 환경오염 현상으로 진행된다(고희정, 2010).

최근 10년간(2002~2011년) 우리나라에서 황사 발생일수를 분석한 연구에 의하면, 황사일수가 총 93회로 매년 점차 증가하는 추세로 보고되고 있으며, 대부분(약 80%)의 황사는 고비사막과 내몽골에서 발원한 것으로 조사되었다(기상청 2012). 또한 최근 100년간 지구 평균 기온이 약 0.74℃ 상승하였고, 특히 북반구 고위도 지역에서 기온상승 경향이 심하게 나타나고 있다(Solomon, 2007). 이러한 기온상승은 지구 온난화의 가속화로 인해 사막 지역 확대, 강한 황사의 발생 빈도를 증가시킬 수 있으며, 우리나라에 황사 피해 또한 증가될 수 있을 것으로 예측되고 있다(김선영 등, 2009).

현재 황사의 대기환경 기준은 $PM_{10}$ 미세먼지 농도가 400 μg/$m^3$ 이하이면 옅은황사, 400~800 μg/$m^3$이면 짙은 황사, 800 μg/$m^3$ 이상이면 매우짙은 황사로 구분하고 있다. 또한 황사 특보 기준은 $PM_{10}$ 시간평균농도가 400 μg/$m^3$ 이상인 상태가 2시간 이상 지속되면 황사주의보, 시간평균농도가 800 μg/$m^3$ 이상인 상태로 2시간 이상 지속되면 황사경보를 발령하고 있다(기상청, 2014).



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

본 연구기간에는 2013년 3월 19일(1차), 4월 9일(2차), 12월 31일(3차), 2014년 1월 1일(4차)에 황사가 발생하였다(Table 22). 황사 시 $PM_{10}$ 질량농도는 모두 80 $\mu g/m^3$ 이상을 보여 옅은 황사에 해당하는 등급으로 확인되었으며, 특히 2013년 12월 31일(3차)에는 197.7 $\mu g/m^3$로 가장 높은 농도를 나타내었다. 그리고 $PM_{2.5}$ 초미세먼지는 2013년 3월 19일(1차)에 52.8 $\mu g/m^3$로 가장 높고, 2013년 4월 9일(2차)에 20.4 $\mu g/m^3$로 아주 낮은 농도를 나타내었다. 또한 $PM_{10-2.5}$ 조대입자는 이들 황사 시에 각각 47.8, 61.5, 167.6, 111.4 $\mu g/m^3$의 농도를 나타낸 것으로 조사되었다.

미세입자와 조대입자 간 질량농도비를 보면 $PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$ 농도비가 4회의 황사기간에 각각 0.9, 3.0, 5.5, 3.2로 주로 조대입자에 많이 분포하였다(Figure 18). 그러나 2013년 3월 19일의 1차 황사 시에는 $PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$ 농도비가 0.9로 $PM_{2.5}$ 질량이 다소 더 높은 것으로 조사되었다. 이때 황사의 이동경로를 역궤적으로 확인해 본 결과 Figure 19와 같이 다른 황사가 모두 고비사막과 내몽골 고원 근처에서 편서풍을 타고 중국 중부 및 동부 지방을 거쳐 유입되었지만, 1차 황사는 고비사막 근처에서 발원한 후 중국의 주요 공단지역인 산시성, 허베이성, 산둥성 지방을 거쳐 제주도로 유입된 것으로 확인되었다. 이 시기에 $PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$ 농도비가 낮은 것은 이처럼 공단을 경유하는 과정에서 초미세먼지의 유입이 영향을 미친 것으로 추정된다. 또한 황사 시 조대입자와 미세입자 농도를 비현상일과 비교해 보면, 조대입자 질량농도는 4회의 황사일에 각각 2.5, 3.2, 8.7, 5.8배 증가하였지만, 미세입자에서는 각각 3.5, 1.3, 2.0, 2.3배 증가하였다. 이처럼 황사 시 질량농도는 미세입자에 비해 조대입자에서 더 높은 증가율을 보이고 있다(Table 23).



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 22. Mass concentrations of $PM_{10}$, $PM_{2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ during Asian dust (AD) event days.

| Particulate Matter | Concentrations (μg/m$^3$) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $PM_{10}$ | $PM_{2.5}$ | $PM_{10-2.5}$ | $PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$ Ratio |
| 1st AD | 100.6 | 52.8 | 47.8 | 0.9 |
| 2nd AD | 81.9 | 20.4 | 61.5 | 3.0 |
| 3rd AD | 197.7 | 30.2 | 167.6 | 5.5 |
| 4th AD | 146.4 | 34.9 | 111.4 | 3.2 |
| NE[1)] | 34.5 | 15.3 | 19.2 | 1.3 |

[1)]NE: Non-Event

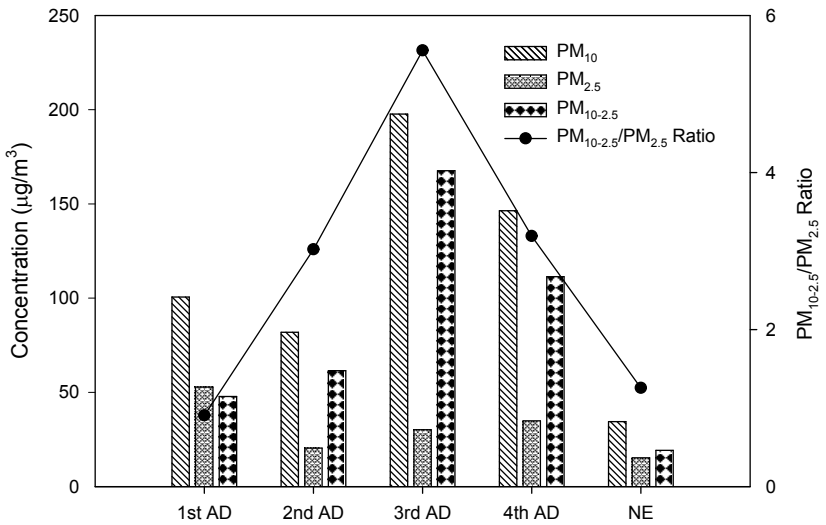



Figure 18. Comparison of $PM_{10}$, $PM_{2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ mass concentrations, and $PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$ ratios during Asian dust event days.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 23. AD/NE ratios of $PM_{10-2.5}$ and $PM_{2.5}$ particles.

| Particulate Matter | AD/NE Ratio | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1st AD | 2nd AD | 3rd AD | 4th AD |
| $PM_{10-2.5}$ | 2.5 | 3.2 | 8.7 | 5.8 |
| $PM_{2.5}$ | 3.5 | 1.3 | 2.0 | 2.3 |

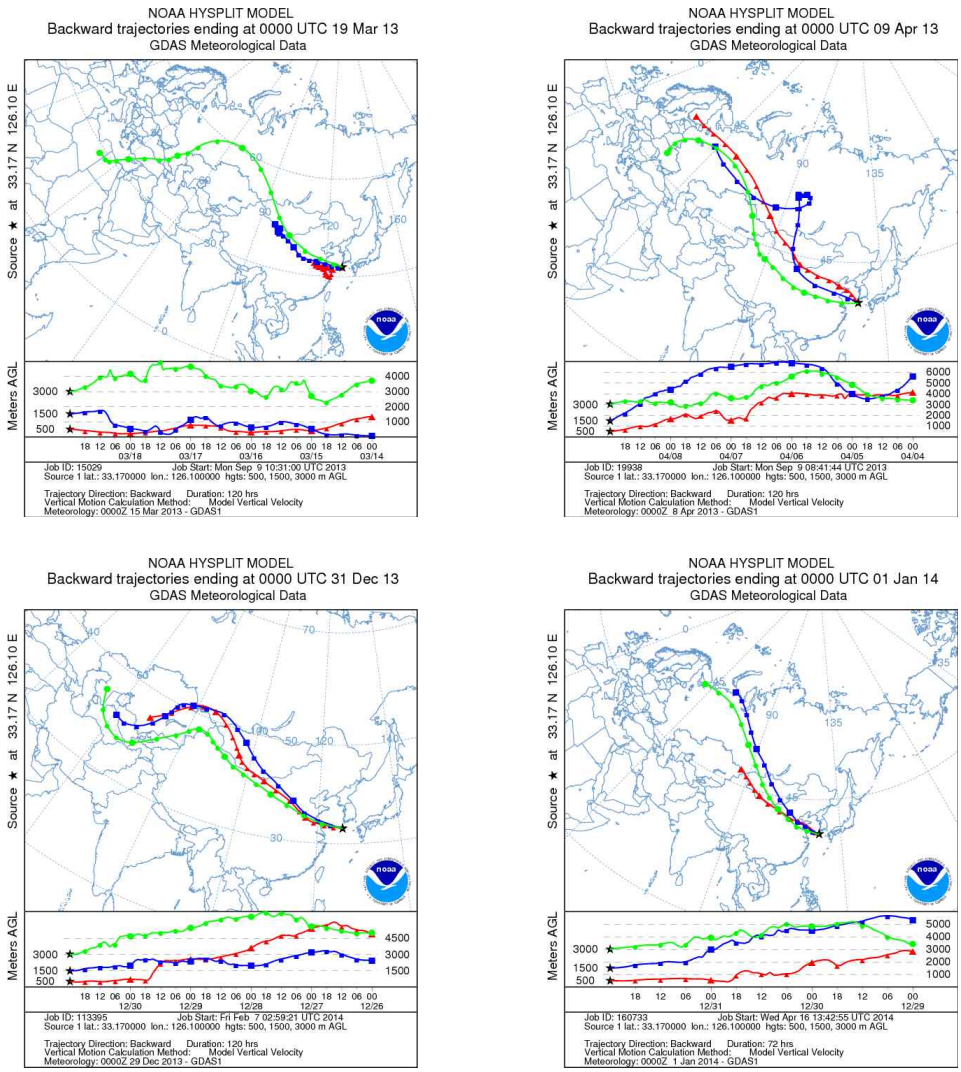



Figure 19. 5-Day back trajectories for the Asian dust event days on Mar 19, Apr 13, Dec 31, 2013 and Jan 1, 2014 at Gosan site.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

황사 시 수용성 이온성분들의 농도를 Table 24, Figure 20~21에 수록하였다. 결과에서 보듯이 수용성 이온성분의 농도는 조대입자에서 nss-$SO_4^{2-}$ > $NO_3^-$ > $Cl^-$ > $Na^+$ > nss-$Ca^{2+}$ > $NH_4^+$ > $Mg^{2+}$ > $K^+$ 순이었고, 미세입자에서는 nss-$SO_4^{2-}$ > $NO_3^-$ > $NH_4^+$ > $K^+$ > $Na^+$ > $Cl^-$ > nss-$Ca^{2+}$ > $Mg^{2+}$ 순으로 높게 나타났다. 황사와 비현상일의 주요 이온성분 농도를 보면, nss-$SO_4^{2-}$이 황사 시 조대입자와 미세입자에서 각각 7.43, 11.80 μg/$m^3$로 비현상일의 1.60, 5.64 μg/$m^3$에 비해 각각 4.6, 2.1배 높은 농도를 보였다. $NO_3^-$은 황사 시 조대입자와 미세입자에서 각각 6.34, 5.06 μg/$m^3$, 비현상일에 각각 1.99, 1.04 μg/$m^3$로 황사 시에 3.2, 4.9배 더 높은 농도를 보였다. nss-$SO_4^{2-}$와 $NO_3^-$는 인위적인 기원 물질로서 미세입자에 많이 분포하는 것으로 알려져 있으나 조대입자에서도 증가율이 비교적 높은 이유는 황사 시 nss-$Ca^{2+}$와 함께 황산화물이나 질소산화물이 입자 표면에 부착되거나 화학반응을 일으켜 이동했기 때문인 것으로 추정된다. 그리고 $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4$와 같은 염 형태로 조대입자에 분포되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다 (신선아 등, 2005; Rengarajan *at al.*, 2011).

$NH_4^+$은 황사 시 조대입자와 미세입자가 비현상일에 비해 각각 1.7, 2.3배로, 미세입자가 더 증가하는 경향을 보였다. 그리고 일반적으로 대기중의 $NH_3$는 가스 형태로 존재하다가 산성물질과 중화반응을 일으켜 주로 $NH_4HSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4NO_3$의 염 형태로 존재 하는 것으로 알려져 있다(박진수 등, 2010).

nss-$Ca^{2+}$은 조대입자에서 황사와 비현상일에 각각 2.57, 0.19 μg/$m^3$로 황사 시에 농도가 13.5배 높았고, 미세입자에서는 각각 0.13, 0.05 μg/$m^3$로 황사 시에 2.6배의 높은 농도를 보였다. 이 결과 nss-$Ca^{2+}$은 조대입자와 미세입자에서 모두 황사 시에 높은 농도를 보였고, 입자별로는 조대입자가 미세입자에 비해 nss-$Ca^{2+}$ 성분이 더 많이 분포하는 것으로 확인되었다. 또 $K^+$은 황사 시 조대입자와 미세입자에서 각각 1.9, 3.2배로 미세입자가 비현상일에 비해 더 높은 농도 차이를 나타내어 인위적 기원 오염물질의 영향을 많이 받은 것으로 판단된다.

또한 황사 입자의 조성을 확인해 본 결과, 2차 오염물질인 nss-$SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$은 황사 시 조대입자에서 전체 성분 중 50.4%를 나타내었고, 미세입자에서는 전체 성분 중 93.6%를 차지하여 미세입자에서 훨씬 더 높은 조성을 보였다. nss-$Ca^{2+}$은 조대입자에서 9.0%로 비현상일에 비해 높은 조성을 보였고, 미세입



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

자에서는 nss-$Ca^{2+}$이 황사와 비현상일 시에 모두 0.6%로 큰 차이를 보이지 않았다(Figure 22～23).

해염 성분인 $Na^{+}$, $Cl^{-}$ 조성비는 황사 시 조대입자에서 각각 17.5, 19.8%, 비현상일 시에 각각 24.3, 29.6%로 비현상일 보다 낮은 조성을 보였다. 그리고 미세입자에서 또한 황사 시에 각각 2.0, 1.3%, 비현상일에 각각 3.9, 2.2%로 황사 시 해염기원성분의 조성은 조대입자 뿐만 아니라 미세입자에서도 낮은 조성을 나타내었다.

Table 24. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

| Species | Concentrations (μg/$m^3$) | | | | Ratio | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Coarse | | Fine | | Coarse | Fine |
| | AD | NE | AD | NE | AD/NE | AD/NE |
| $NH_4^{+}$ | 0.63 | 0.37 | 4.63 | 2.05 | 1.7 | 2.3 |
| $Na^{+}$ | 5.01 | 2.42 | 0.46 | 0.37 | 2.1 | 1.2 |
| $K^{+}$ | 0.30 | 0.16 | 0.48 | 0.15 | 1.9 | 3.2 |
| nss-$Ca^{2+}$ | 2.57 | 0.19 | 0.13 | 0.05 | 13.5 | 2.6 |
| $Mg^{2+}$ | 0.62 | 0.27 | 0.06 | 0.04 | 2.3 | 1.5 |
| nss-$SO_4^{2-}$ | 7.43 | 1.60 | 11.80 | 5.64 | 4.6 | 2.1 |
| $NO_3^{-}$ | 6.34 | 1.99 | 5.06 | 1.04 | 3.2 | 4.9 |
| $Cl^{-}$ | 5.67 | 2.95 | 0.31 | 0.21 | 1.9 | 1.5 |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

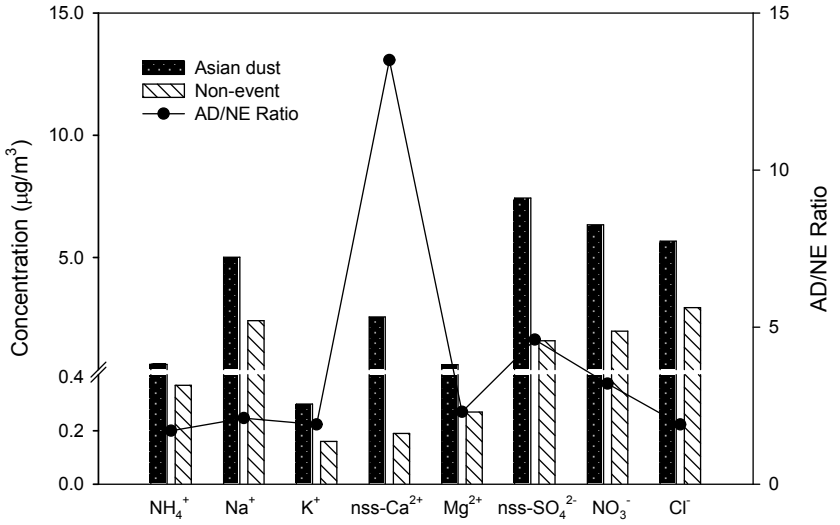



Figure 20. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in coarse particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

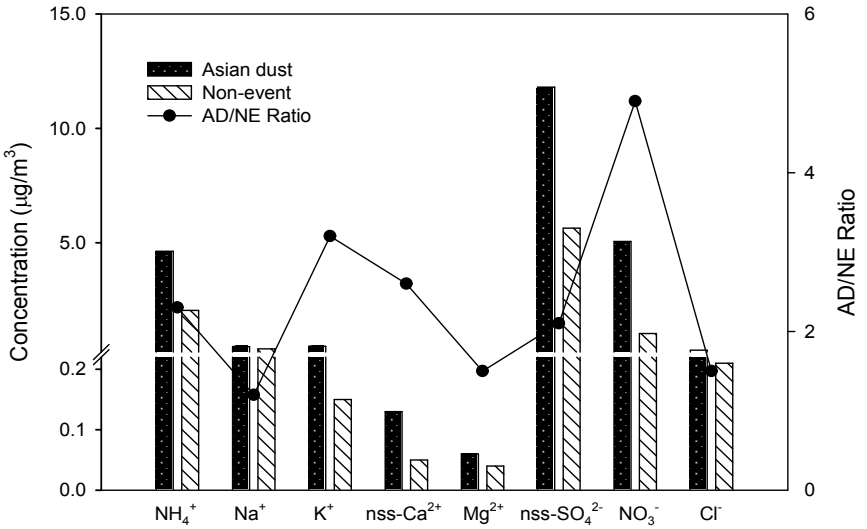
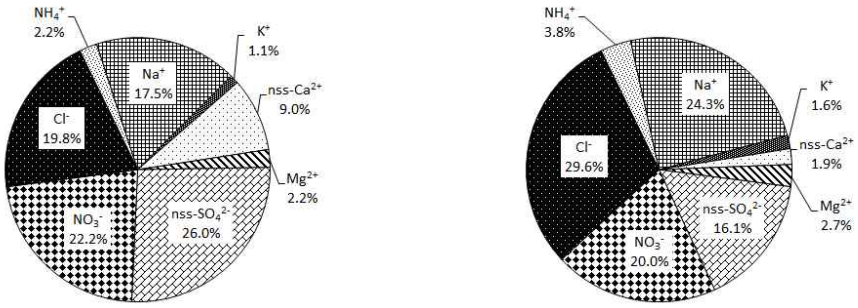



Figure 21. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in fine particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

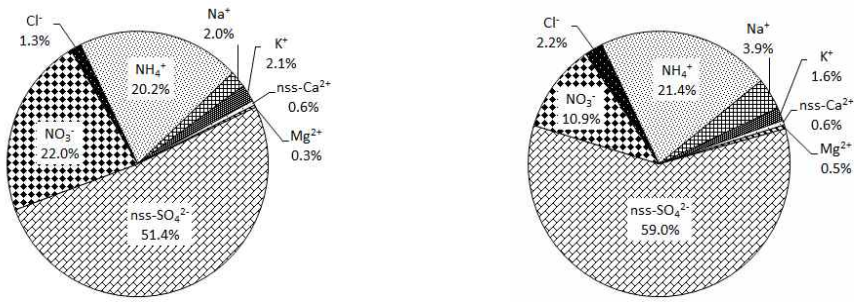


제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY




Asian dust Non-event

Figure 22. Composition ratios of ionic species in coarse particles during Asian dust and non-event days.




Asian dust Non-event

Figure 23. Composition ratios of ionic species in fine particles during Asian dust and non-event days.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

황사 원소성분은 2014년 1월 1일(4차)에 채취한 $PM_{10}$ 시료를 분석하여 비교하였다. 황사의 원소성분 농도는 조대입자에서 Ca > Na > Al > Fe > Mg > S > K > Ti > Zn > Mn > Ba > Pb > Ni > Sr > Cu > V > Cr > Co > Cd > Mo 순이었다. 그리고 미세입자에서는 S > Ca > Fe > Al > K > Na > Mg > Zn > Pb > Mn > Ti > Ba > V > Ni > Cu > Sr > Cr > Cd > Mo > Co 순으로 농도가 높게 나타났다(Table 25, Figure 24~25).

일반적으로 주요 원소성분들 중 Al, Fe, Ca와 미량의 Mn, Ba, Sr 등은 주로 토양으로부터 유입되는 것으로 알려져 있다. 황사 시에 조대입자에서 이들 성분들은 비현상일에 비해 각각 14.9, 26.3, 38.7, 17.7, 17.0, 12.7배 증가하였다. 또 미세입자에서는 각각 4.9, 6.7, 16.1, 11.0, 10.6, 16.0배 더 농도가 증가한 것으로 확인되었다. 그리고 Na와 Mg는 황사 시 조대입자와 미세입자에서 각각 3.3, 8.6와 2.2, 6.2배의 증가를 나타내었다. 그러나 인위적 기원 성분인 K, S, Ti, Zn, Pb, Cd 등은 조대입자와 미세입자에서 비현상일에 비해 각각 16.9, 2.9, 8.1, 9.5, 7.4, 7.0배, 20.5, 4.0, 10.6, 9.8, 17.3, 22.5배로 조대입자보다 미세입자에서 더 높은 농도 증가를 나타내었다. 이처럼 2014년 1월 1일에 발생한 황사는 토양기원 뿐만 아니라 인위적인 기원 성분들의 농도도 함께 증가하는 하는 것으로 조사되었다. 이러한 옅은 황사 시에 인위적인 기원의 성분들 또한 증가하는 이유는 2014년 1월 1일 발생한 황사가 중국 동부 산업지역을 거치면서 다량의 인위적 오염물질이 같이 유입되었기 때문인 것으로 추정된다.

각 원소 성분들의 조성을 비교해 본 결과, 대표적인 토양 기원 성분인 Al, Fe, Ca의 비율이 조대입자에서 황사와 비현상일에 각각 60.1, 21.4%를 차지하였다. 반면에 미세입자에서는 황사와 비현상일에 각각 35.9, 23.6%를 차지하여 특히 황사 시에 조대입자에서 조성비가 더 높은 것으로 확인되었다. 대표적 인위적 기원 성분들(S, Zn, Pb)의 비율은 조대입자에서 황사와 비현상일에 각각 6.4, 18.0%, 미세입자에서는 각각 40.8, 50.6%이었다. 이처럼 인위 기원 성분들은 황사 시에 조대입자에서 조성비가 낮고, 오히려 미세입자에서는 조성비가 증가하여 앞의 토양성분들과는 반대의 경향을 보이고 있다. 또 해염 성분들(Na, Mg)은 황사 시 조대입자와 미세입자에서 비율이 각각 26.5, 12.8%, 비현상일에 각각 56.5, 22.3%를 차지하여 황사 시에 조성비가 더 낮은 것으로 조사되었다(Figure 26~27).



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 25. Concentrations and their ratios of elemental species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

| Species | Concentration (ng/m$^3$) | | | | Ratio | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Coarse | | Fine | | Coarse | Fine |
| | AD | NE | AD | NE | AD/NE | AD/NE |
| Al | 4399.1 | 295.8 | 449.8 | 91.2 | 14.9 | 4.9 |
| Fe | 3580.0 | 135.9 | 672.2 | 100.3 | 26.3 | 6.7 |
| Ca | 6411.2 | 165.6 | 695.0 | 43.3 | 38.7 | 16.1 |
| Na | 4592.9 | 1372.4 | 407.8 | 184.0 | 3.3 | 2.2 |
| K | 1382.8 | 81.8 | 447.5 | 21.8 | 16.9 | 20.5 |
| Mg | 1746.2 | 204.0 | 235.5 | 38.1 | 8.6 | 6.2 |
| S | 1432.9 | 489.5 | 1971.7 | 495.2 | 2.9 | 4.0 |
| Ti | 127.4 | 15.7 | 22.3 | 2.1 | 8.1 | 10.6 |
| Mn | 56.7 | 3.2 | 26.3 | 2.4 | 17.7 | 11.0 |
| Ba | 30.6 | 1.8 | 9.5 | 0.9 | 17.0 | 10.6 |
| Sr | 22.9 | 1.8 | 4.8 | 0.3 | 12.7 | 16.0 |
| Zn | 80.6 | 8.5 | 51.7 | 5.3 | 9.5 | 9.8 |
| V | 9.9 | 1.5 | 7.3 | 2.5 | 6.6 | 2.9 |
| Cr | 7.0 | 0.9 | 3.3 | 2.5 | 7.8 | 1.3 |
| Pb | 29.0 | 3.9 | 45.1 | 2.6 | 7.4 | 17.3 |
| Cu | 14.1 | 1.9 | 5.4 | 0.7 | 7.4 | 7.7 |
| Ni | 27.0 | 4.0 | 5.7 | 1.7 | 6.8 | 3.4 |
| Co | 1.5 | 0.2 | 0.4 | 0.1 | 7.5 | 4.0 |
| Mo | 0.3 | 0.1 | 0.7 | 0.1 | 3.0 | 7.0 |
| Cd | 0.7 | 0.1 | 0. 0.9 | $0.0_4$ | 7.0 | 22.5 |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

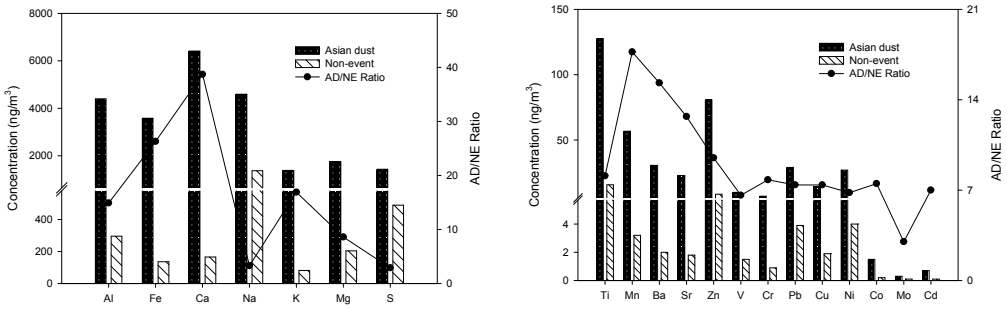



Figure 24. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in coarse particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

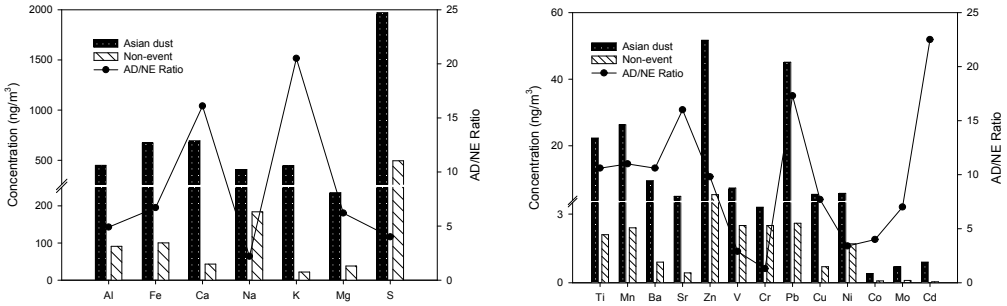



Figure 25. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in fine particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

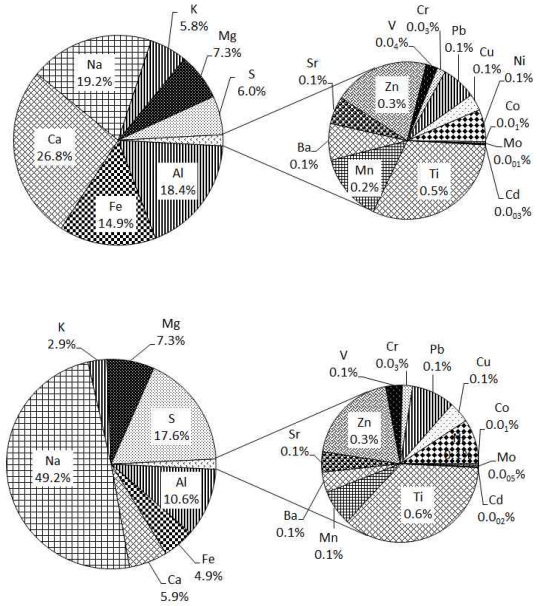



Figure 26. Composition ratios of elemental species in coarse particles during Asian dust (upper) and non-event (lower) days.

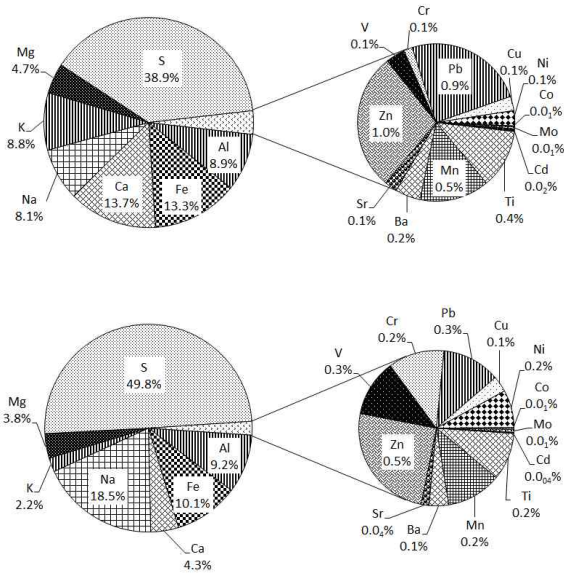



Figure 27. Composition ratios of elemental species in fine particles during Asian dust (upper) and non-event (lower) days.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

4.1 연무 미세먼지 조성

최근 빈번하게 발생하고 있는 스모그 현상은 고농도 미세먼지에 기인하고 있으며, 대부분 중국에서 발생하여 한반도로 이동하고 있는 것으로 추정되고 있다. 이러한 고농도 미세먼지는 대체적으로 연무(Haze)의 형태를 띠고 있으며, 2013년 1~10월 중국의 스모그 일수는 전역 평균 4.7일로 52년 만에 최다를 나타내고 있다. 특히 베이징, 허난성, 장쑤성 등의 스모그 일수는 10~20일로 전년 대비 5~10일 증가한 것으로 나타나고 있다(환경부, 2013).

우리나라에서 발생하는 연무 역시 자체 배출뿐만 아니라 중국대륙의 장거리 이송 영향을 받고 있다. 중국 동부지역은 이미 짙은 연무 현상이 자주 발생하고 있고, 장거리 이동 징후가 위성관측을 통해 빈번히 확인되고 있다. 이러한 연무 현상은 장거리 이동에 의해 한반도 대기질에 미치는 영향이 앞으로 더욱 커질 것으로 예상된다(이권호 등, 2005; 노영민 등, 2007). 그리고 이러한 중국의 고농도 연무현상에 대한 지속적인 감시와 관리가 필요해 보인다.

연무는 대기 중에 연기, 먼지 등 미세하고 건조한 고체입자가 부유되어 공기의 색이 우유빛으로 흐려지고 가시거리가 짧아지는 현상으로 시정거리가 1~10 km, 습도가 75% 이하인 대기 상태를 의미한다(조현영 등, 2010). 연무 현상은 황사와 달리 자연적 배출뿐만 아니라 도시나 공업지역에서 배출된 연기, 자동차 배기가스 등 인위적 오염물질이 부유되기 때문에 발생하며, 미세먼지가 빛을 흡수, 산란시켜 대기질을 악화시킨다(Sun *et al.*, 2006). 일반적인 연무의 생성 조건은 바람이 약하고 역전층이 존재하는 등 하층대기가 안정된 기상조건하에서 황산화물이나 질소산화물 등의 농도가 높아질 때 발생한다. 그리고 미세입자의 수농도가 상대적으로 높아지는 경향을 보인다(전영신 등, 2003; 이해영 등, 2011). 이러한 연무현상은 계절에 관계없이 발생하기도 하며, 특정 지역 내 자체 배출 혹은 오염물질의 광화학 반응에 의한 발생뿐만 아니라 장거리 수송에 따른 직간접적인 영향을 주기도 한다(조현영 등, 2011).

본 연구기간 중 연무 관측일수는 총 13일이며, 이 시기의 질량농도를 Figure 28에 수록하였다. 연무일의 $PM_{10}$ 미세먼지 평균질량농도는 75.1 μg/m$^3$이었으며, 이를 조대입자($PM_{10-2.5}$)와 미세입자($PM_{2.5}$)로 구분한 질량농도는 각각 30.5, 44.6 μg/m$^3$를 나타내었다. 또한 연무 시 이온성분 농도는 조대입자에서 $NO_3^-$ >



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

nss-$SO_4^{2-}$ > $Na^+$ > $Cl^-$ > $NH_4^+$ > nss-$Ca^{2+}$ > $Mg^{2+}$ > $K^+$ 순으로 $NO_3^-$이 가장 높았다. 반면에 미세입자에서는 nss-$SO_4^{2-}$ > $NO_3^-$ > $NH_4^+$ > $K^+$ > $Na^+$ > $Cl^-$ > nss-$Ca^{2+}$ > $Mg^{2+}$ 순으로 이 중 nss-$SO_4^{2-}$가 가장 높은 농도를 나타내었다 (Table 26와 Figure 29~30). 또 주요 인위기원 성분(nss-$SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$)의 농도가 조대입자에서 2.1~3.7배, 미세입자에서 3.1~6.5배 상승하여 다른 성분들보다 훨씬 더 높게 증가하는 경향을 보였다. 이 중에서도 $NO_3^-$의 농도 증가가 두드러진 것으로 나타났으며, 특히 미세입자에서 6.5배의 높은 증가율을 보였다.

또 Figure 31~32의 결과와 같이 연무 시 nss-$SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$ 성분의 비율은 조대입자에서 각각 22.2, 37.2, 9.0%로 전체 성분 중에 68.4%의 조성을 차지하였다. 그러나 미세입자에서는 이들 성분들의 비율이 각각 53.2, 20.7, 22.3%로 전체 조성의 96.2%를 차지하여 연무 시에 이들 성분들의 조성이 크게 높은 것을 확인할 수 있었다. 이처럼 연무 발생 시에는 해염, 토양 기원의 성분들의 영향은 크지 않으나 인위적 기원의 2차 오염물질 성분들은 큰 비중을 차지하고, 특히 조대입자보다 미세입자에서 그 영향이 큰 것으로 조사되었다.

반면에 해염 기원의 $Na^+$, $Cl^-$은 연무 시 조대입자에서 각각 12.2, 11.9%, 미세입자에서 각각 1.0, 0.7%로 오히려 조대입자와 미세입자에서 모두 비현상일에 비해 낮은 조성비를 나타내었다. 토양기원의 nss-$Ca^{2+}$ 역시 연무 시 조대입자에서는 4.0%로 비현상일의 1.9%에 비해 높지만, 미세입자에서는 연무 시 0.2%, 비현상일 0.6%로 오히려 낮은 비율을 보였다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

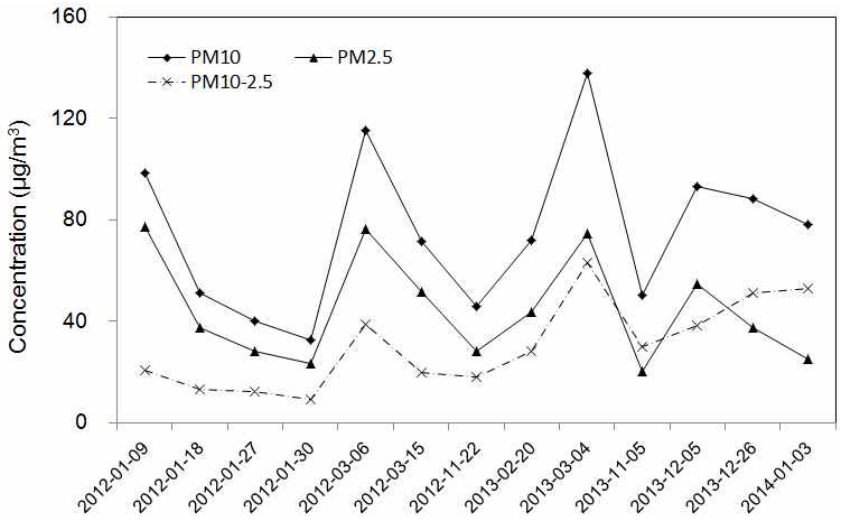



Figure 28. Variations of mass concentrations of $PM_{10}$, $PM_{2.5}$, and $PM_{10-2.5}$ at Gosan site during haze event days.

Table 26. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during haze (HZ) and non-event (NE) days.

| Species | Concentrations (μg/m$^3$) | | | | Ratio | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Coarse | | Fine | | Coarse | Fine |
| | HZ | NE | HZ | NE | HZ/NE | HZ/NE |
| $NH_4^+$ | 1.35 | 0.37 | 7.28 | 2.05 | 3.7 | 3.6 |
| $Na^+$ | 1.82 | 2.42 | 0.31 | 0.37 | 0.8 | 0.8 |
| $K^+$ | 0.19 | 0.16 | 0.54 | 0.15 | 1.2 | 3.6 |
| nss-$Ca^{2+}$ | 0.59 | 0.19 | 0.07 | 0.05 | 3.1 | 1.4 |
| $Mg^{2+}$ | 0.35 | 0.27 | 0.08 | 0.04 | 1.3 | 2.0 |
| nss-$SO_4^{2-}$ | 3.32 | 1.60 | 17.38 | 5.64 | 2.1 | 3.1 |
| $NO_3^-$ | 5.56 | 1.99 | 6.76 | 1.04 | 2.8 | 6.5 |
| $Cl^-$ | 1.78 | 2.95 | 0.23 | 0.21 | 0.6 | 1.1 |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

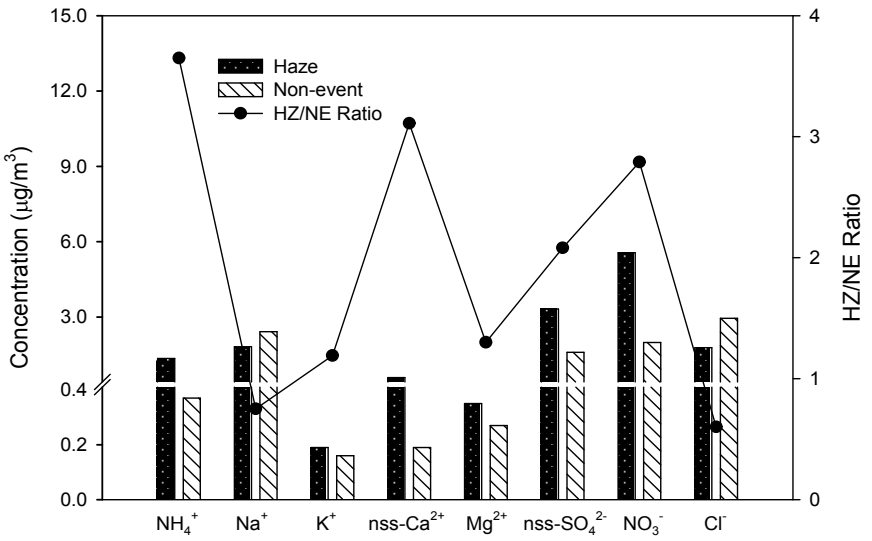



Figure 29. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in coarse particles during haze (HZ) and non-event (NE) days.

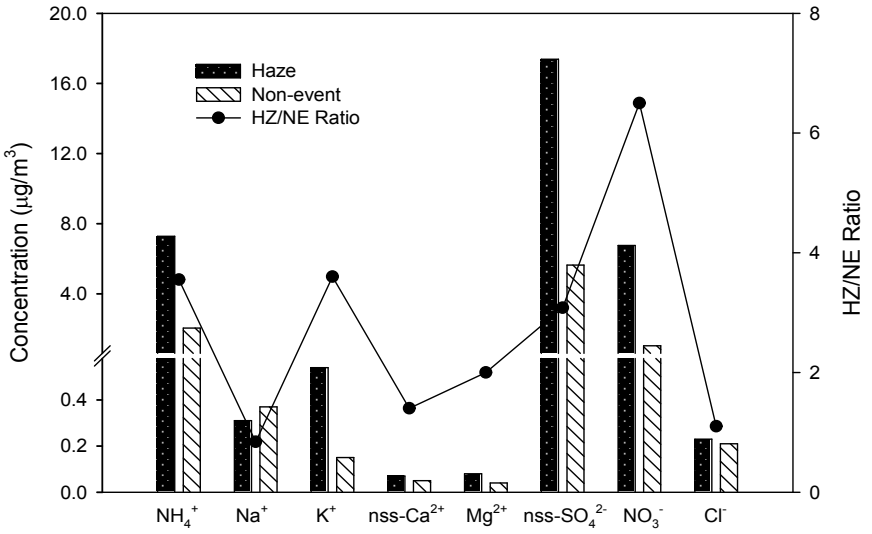
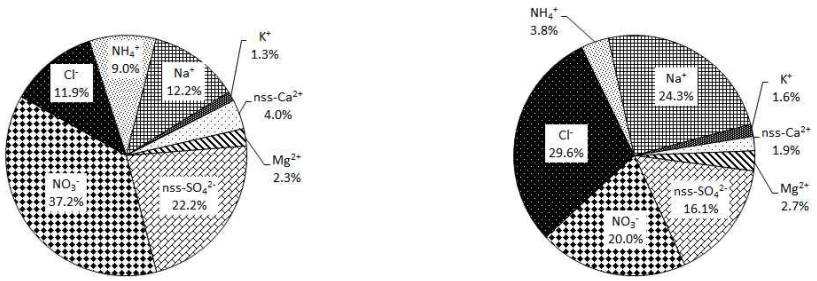



Figure 30. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in fine particles during haze (HZ) and non-event (NE) days.

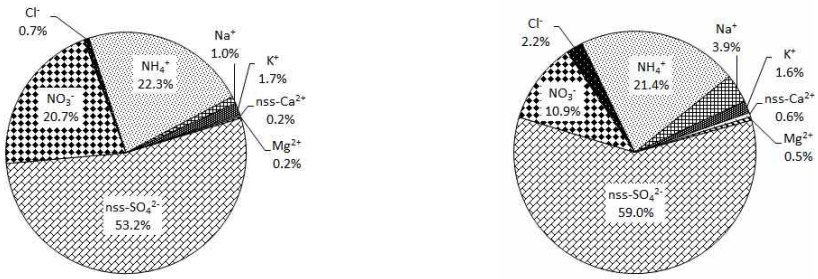


제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY




Haze Non-event

Figure 31. Composition ratios of ionic species in coarse particles during haze and non-event days.




Haze Non-event

Figure 32. Composition ratios of ionic species in fine particles during haze and non-event days.

연무일 중 $PM_{10}$과 $PM_{2.5}$ 시료를 동시에 채취한 시기는 2013년 11월 5일(1차), 12월 5일(2차), 12월 26일(3차), 2014년 1월 3일(4차)로 총 4일간이다. 이 시기에 채취한 연무 시료의 원소성분 분석농도를 비현상일과 비교하여 Table 27과 Figure 33~34에 제시하였다.

연무 시 원소성분은 조대입자에서 Na > S > Al > Fe > Ca > Mg > K > Zn > Ti > Pb > Mn > Ni > Ba > Cu > Sr > V > Cr > Mo > Co ≈ Cd의 농도 순위를 나타내었다. 반면에 미세입자에서는 S > Na > Fe > K > Ca > Al > Mg > Pb > Zn > Mn > Ti > V > Ba > Cr > Cu > Ni > Sr > Mo ≈ Cd > Co 순으로 높은 농도를 나타내었다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

연무 시 원소성분들 중에는 S, Zn, Pb 등의 인위적 기원 성분들이 비현상일에 비해 조대입자에서 각각 3.0, 5.0, 5.6배, 미세입자에서 각각 3.2, 3.7, 7.7배 더 증가하는 특징을 나타내었다. 또 연무 시 K은 비현상일에 비해 조대입자에서 3.9배, 미세입자에서 5.5배로 미세입자에서의 더 높은 농도 증가를 나타내어 K이 인위적인 배출에 의해 발생했을 가능성이 큰 것으로 추정된다. 반면에 Al, Fe, Ca 등의 토양기원 성분들은 연무 시 비현상일에 비해 조대입자에서각각 4.4, 5.9, 4.8,배, 미세입자에서 0.9, 1.7, 2.0배로 오히려 조대입자에서 농도가 더 증가한 것으로 조사되었고, Ti, Ba, Sr 등은 조대입자와 미세입자에서 각각 2.5, 3.7, 2.8배, 2.5, 3.3, 2.7배로 비슷한 농도 증가 추세를 보였다.

또한 원소성분들의 조성은 Figure 35~36의 결과와 같이 전체 성분들 중 인위적 성분(S, Zn, Pb)은 조대입자에서 연무 와 비현상일에 각각 22.0, 18.0%, 미세입자에서 연무 와 비현상일에 각각 69.3, 50.6%로 연무 시에 조성비가 증가하였고, 특히 미세입자에서 더 높은 조성비를 나타내었다. 그러나 토양 지표성분(Al, Fe, Ca)의 조성비는 조대입자에서 연무와 비현상일에 각각 41.7, 21.4%, 미세입자에서 각각 14.3, 23.6%로 연무 시에 조대입자에서는 조성비가 높으나 미세입자에서는 낮은 경향을 보였다. 또 K은 조대입자에서 연무와 비현상일에 4.6, 2.9%, 미세입자에서 5.1, 2.5%로 연무 시에 두 입자 모두에서 조성비가 높은 경향을 보였다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 27. Concentrations and their ratios of elemental species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during haze (HZ) and non-event (NE) days.

| Species | Concentration ($ng/m^3$) | | | | Ratio | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Coarse | | Fine | | Coarse | Fine |
| | HZ | NE | HZ | NE | HZ/NE | HZ/NE |
| Al | 1295.5 | 295.8 | 82.5 | 91.2 | 4.4 | 0.9 |
| Fe | 807.3 | 135.9 | 165.5 | 100.3 | 5.9 | 1.7 |
| Ca | 798.1 | 165.6 | 86.9 | 43.3 | 4.8 | 2.0 |
| Na | 1735.1 | 1372.4 | 183.7 | 184.0 | 1.3 | 1.0 |
| K | 322.3 | 81.8 | 119.4 | 21.8 | 3.9 | 5.5 |
| Mg | 382.2 | 204 | 48.3 | 38.1 | 1.9 | 1.3 |
| S | 1469.8 | 489.5 | 1574.4 | 495.2 | 3.0 | 3.2 |
| Ti | 39.6 | 15.7 | 5.2 | 2.1 | 2.5 | 2.5 |
| Mn | 15.2 | 3.2 | 9.2 | 2.4 | 4.8 | 3.8 |
| Ba | 6.6 | 1.8 | 3.0 | 0.9 | 3.7 | 3.3 |
| Sr | 5.0 | 1.8 | 0.8 | 0.3 | 2.8 | 2.7 |
| Zn | 42.9 | 8.5 | 19.6 | 5.3 | 5.0 | 3.7 |
| V | 4.0 | 1.5 | 4.2 | 2.5 | 2.7 | 1.7 |
| Cr | 3.5 | 0.9 | 2.3 | 2.5 | 3.9 | 0.9 |
| Pb | 21.9 | 3.9 | 19.9 | 2.6 | 5.6 | 7.7 |
| Cu | 6.4 | 1.9 | 2.1 | 0.7 | 3.4 | 3.0 |
| Ni | 9.8 | 4.0 | 2.0 | 1.7 | 2.5 | 1.2 |
| Co | 0.4 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 2.0 | 1.0 |
| Mo | 0.5 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 5.0 | 3.0 |
| Cd | 0.4 | 0.1 | 0. 0.3 | $0.0_4$ | 4.0 | 7.5 |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

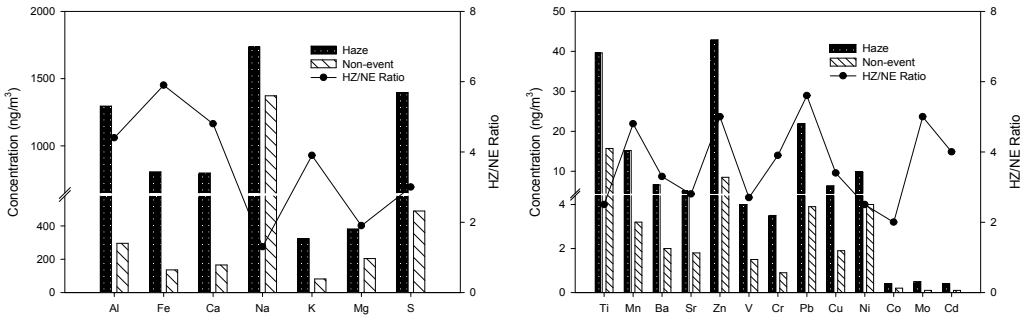



Figure 33. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in coarse particles during haze (HZ) and non-event (NE) days.

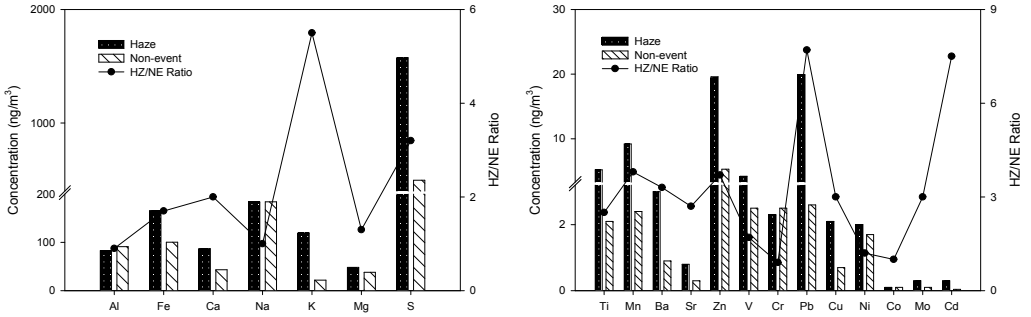



Figure 34. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in fine particles during haze (HZ) and non-event (NE) days.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

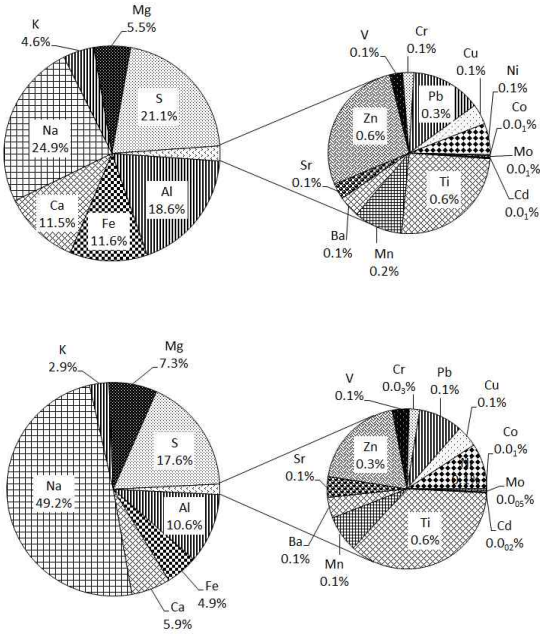



Figure 35. Composition ratios of elemental species in coarse particles during haze (upper) and non-event (lower) days.

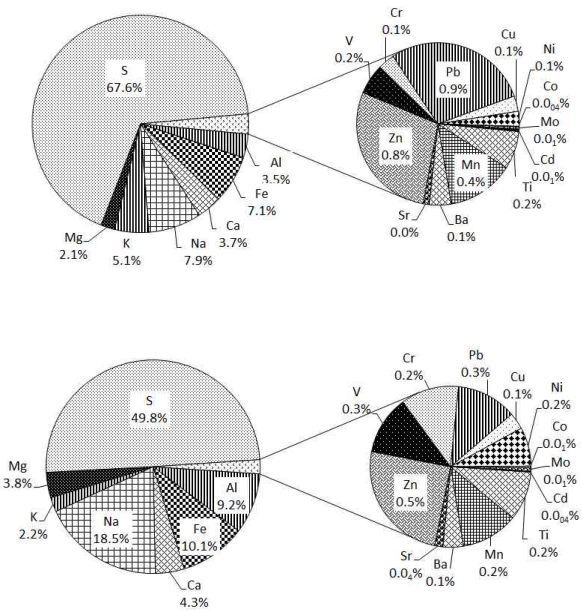



Figure 36. Composition ratios of elemental species in fine particles during haze (upper) and non-event (lower) days.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

연무 기간 중 2012년 3월 6일과 2013년 3월 4일에는 $PM_{10}$ 질량농도가 각각 115.5 μg/$m^3$와 138.1 μg/$m^3$로 미세먼지가 100 μg/$m^3$ 이상의 고농도를 나타내었다. 또 조대입자($PM_{10-2.5}$)에서 각각 38.9, 63.2 μg/$m^3$, 미세입자($PM_{2.5}$)에서 각각 76.6, 74.9 μg/$m^3$로 조대입자보다 미세입자에서 2.0, 1.2배 더 높은 농도 증가를 나타내었다. 이 시기의 기류이동을 역궤적 분석을 통해 확인해 본 결과, Figure 37과 같이 500 m와 1500 m 고도에서 모두 중국 동부의 공단지역을 거쳐 제주로 유입되었음을 알 수 있었다. 특히 중국 동부지역에서 장기간 정체되었던 기류가 하루 만에 북서풍을 타고 빠르게 이동했음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 보아 이 시기의 고농도 연무현상은 중국 동부의 고농도 미세먼지의 유입에 의한 것으로 판단된다.

특히 2012년 3월 6일에 nss-$SO_4^{2-}$ 농도가 비현상일에 비해 미세입자에서 5.5배 더 증가하여 이러한 고농도 현상을 잘 반영한 결과를 나타내었다. 그러나 미세입자와 달리 조대입자에서는 nss-$SO_4^{2-}$ 농도가 큰 차이를 보이지 않았다. 이러한 이유는 nss-$SO_4^{2-}$이 주로 1.0 μm 이하의 미세입자에 분포되고 조대입자에서는 아주 낮은 분포를 나타내기 때문에 큰 차이를 보이지 않은 것으로 추측된다. 그리고 $NO_3^-$ 농도 역시 조대입자와 미세입자에서 각각 3.6, 6.4배 증가하여 두드러진 고농도 사례를 나타내었다. 또한 2013년 3월 4일의 연무 시 역시 nss-$SO_4^{2-}$ 농도가 비현상일에 비해 미세입자에서는 5.5배 증가하였고, 조대입자에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 그리고 $NO_3^-$ 농도 역시 미세입자에서 25.1배 증가하였고, 조대입자에서는 큰 차이를 보이지 않았다.

이러한 결과를 기초로 고농도 연무 시 대기 미세먼지는 중국의 오염물질 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단되며, 특히 고농도 연무 시 대기질 관리에 어려움이 따를 것으로 사료된다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

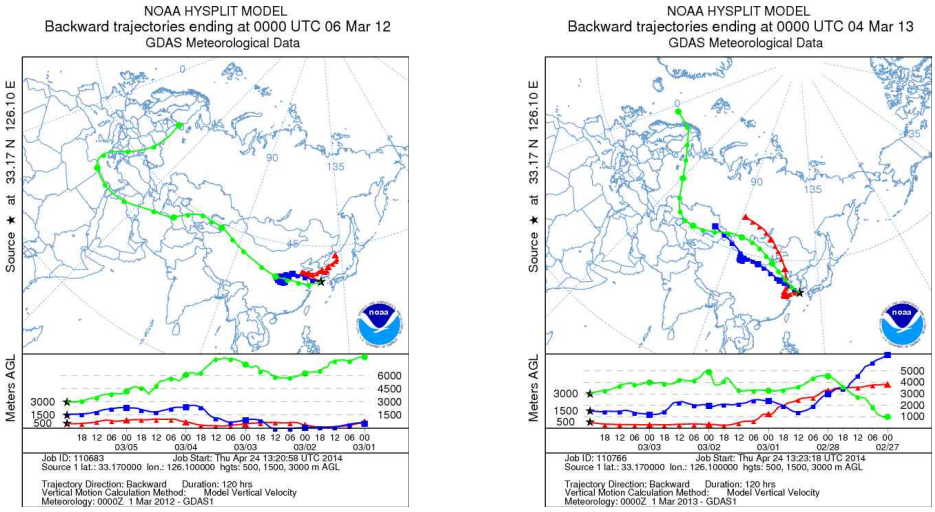



Figure 37. 5-Day back trajectories for the haze event days on Mar 6, 2012 and Mar 4, 2013 at Gosan site.

4.1 박무 미세먼지 조성

박무(mist)는 2.5 μm 이하의 미세한 물방울(droplet)이나 황산염, 질산염과 같은 흡습성 알갱이가 대기 중에 떠 있어서 먼 곳의 물체가 흐려 보이는 현상으로 일반적으로 상대습도가 80~90%일 때 주로 나타난다(전영신 등, 2003). 이러한 박무현상은 연무현상과 시정거리는 동일하지만 습도에서는 약간의 차이를 보인다. 이때 박무입자에 포함된 각종 대기오염물질은 인체에 대한 위해성 뿐만 아니라 태양 복사선을 차단하여 복사강제력에도 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(고희정 등, 2008; 이준복 등, 2008).

본 연구에서는 박무현상 시 $PM_{10}$과 $PM_{2.5}$ 미세먼지 시료를 총 24회에 걸쳐 채취하였고, 박무 시 채취된 시료의 질량농도를 Figure 38에 비교하였다. 박무 시 $PM_{10}$과 $PM_{2.5}$의 질량농도는 각각 53.9, 25.3 μg/m$^3$로 비현상일의 34.5, 15.3 μg/m$^3$보다 각각 1.6, 1.7배 더 높은 질량농도를 나타내었다. 이를 조대입자($PM_{10-2.5}$)와 미세입자($PM_{2.5}$)로 구분하여 박무와 비현상일을 비교한 결과에서 조대입자는 박무 시 질량농도가 비현상일에 비해 1.5배 높았고, 미세입자에서는 1.7배 높은 것으로 나타났다. 이처럼 $PM_{10}$과 $PM_{2.5}$ 미세먼지에서 질량농도가 높은 이유는 가스



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

상 물질이 수분 존재 하에서 2차 에어로졸을 전환되는 반응이 더 활발히 일어났기 때문인 것으로 사료된다(정진희 등, 2008).

박무 시 수용성 이온성분의 농도는 Table 28, Figure 39～40와 같이 조대입자에서 $NO_3^-$ > nss-$SO_4^{2-}$ > $Na^+$ > $Cl^-$ > $NH_4^+$ > nss-$Ca^{2+}$ > $Mg^{2+}$ > $K^+$ 순으로 $NO_3^-$이 가장 높은 농도(3.89 μg/$m^3$)를 나타내었다. 반면에 미세입자는 nss-$SO_4^{2-}$ > $NH_4^+$ > $NO_3^-$ > $Na^+$ > $Cl^-$ > $K^+$ > nss-$Ca^{2+}$ > $Mg^{2+}$ 순으로 높은 농도를 나타내었고, 이 중 nss-$SO_4^{2-}$이 가장 높은 농도(10.24 μg/$m^3$)를 나타낸 것으로 확인되었다.

박무 시 주요 인위적 기원 성분들 (nss-$SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$)의 농도는 비현상일에 비해 조대입자에서 각각 2.1, 2.0, 3.4배, 미세입자에서 1.8, 1.5, 1.9배 높았고, 앞의 연무 시와는 다르게 미세입자보다 조대입자에서 농도 증가가 더 큰 것으로 조사되었다. 이러한 이유는 $Na^+$, nss-$Ca^{2+}$ 등의 조대입자 성분들이 응결핵으로 작용하여 수증기와 결합한 후 황산염($Na_2SO_4$, $CaSO_4$ 등)과 질산염($NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ 등)을 생성하기 때문인 것으로 추정된다(이영옥 등, 1994; 윤마병 등, 1995).

그리고 박무 시 해염기원의 $Na^+$은 비현상일에 비해 조대입자에서 1.3배, 미세입자에서 1.1배 높았고, $Cl^-$은 두 입자에서 모두 농도 차이를 보이지 않았다. 또 박무 시 nss-$Ca^{2+}$ 농도는 조대입자와 미세입자에서 모두 2.0배 증가하여 비현상일에 비해 다소 높은 농도를 나타내었다.

또한 이온 성분들의 조성비는 Figure 41～42의 결과와 같이 조대입자에서는 nss-$SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$ 비율이 박무 시 각각 22.1, 25.5, 8.3%, 비현상일에 16.1, 20.0, 3.8%로 박무 시에 인위기원 성분들의 농도가 다소 높은 경향을 보였다. 또 미세입자에서는 박무 시 각각 61.8, 9.6, 22.9%, 비현상일에 각각 59.0, 10.9, 21.4%로 앞의 연무 시와는 다르게 nss-$SO_4^{2-}$와 $NH_4^+$은 박무 시에 조금 더 높았고, $NO_3^-$은 미소하게 낮은 조성비를 나타내었다.

$Na^+$, $Cl^-$은 박무 시 조대입자에서 각각 20.1, 18.3%, 비현상일에 각각 24.3, 29.6%를 보였다. 그리고 미세입자에는 박무 시 각각 2.4, 1.2%, 비현상일에 각각 3.9, 2.2%로 조대입자와 미세입자 모두 오히려 박무 시 더 낮은 조성비를 나타내었다. 또 nss-$Ca^{2+}$은 조대입자에서 박무 시 2.5%, 비현상일에 1.9%로 박무 시에



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

다소 높고, 미세입자에서는 박무 시와 비현상일에 모두 0.6%로 큰 차이를 보이지 않았다.

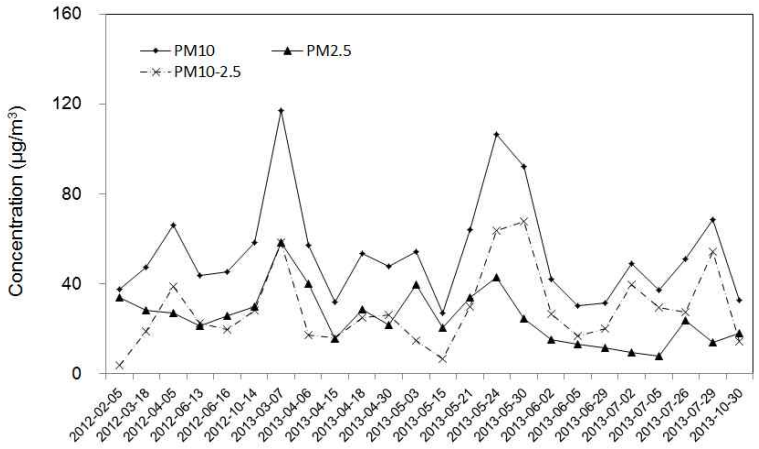



Figure 38. Variations of mass concentrations of $PM_{10}$, $PM_{2.5}$, and $PM_{10-2.5}$ at Gosan site during mist event days.

Table 28. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during mist (MT) and non-event (NE) days.

| Species | Concentrations (μg/m$^3$) | | | | Ratio | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Coarse | | Fine | | Coarse | Fine |
| | MT | NE | MT | NE | MT/NE | MT/NE |
| $NH_4^+$ | 1.27 | 0.37 | 3.79 | 2.05 | 3.4 | 1.9 |
| $Na^+$ | 3.06 | 2.42 | 0.40 | 0.37 | 1.3 | 1.1 |
| $K^+$ | 0.14 | 0.16 | 0.20 | 0.15 | 0.9 | 1.3 |
| nss-$Ca^{2+}$ | 0.37 | 0.19 | 0.10 | 0.05 | 2.0 | 2.0 |
| $Mg^{2+}$ | 0.34 | 0.27 | 0.05 | 0.04 | 1.3 | 1.3 |
| nss-$SO_4^{2-}$ | 3.37 | 1.60 | 10.24 | 5.64 | 2.1 | 1.8 |
| $NO_3^-$ | 3.89 | 1.99 | 1.60 | 1.04 | 2.0 | 1.5 |
| $Cl^-$ | 2.79 | 2.95 | 0.20 | 0.21 | 1.0 | 1.0 |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

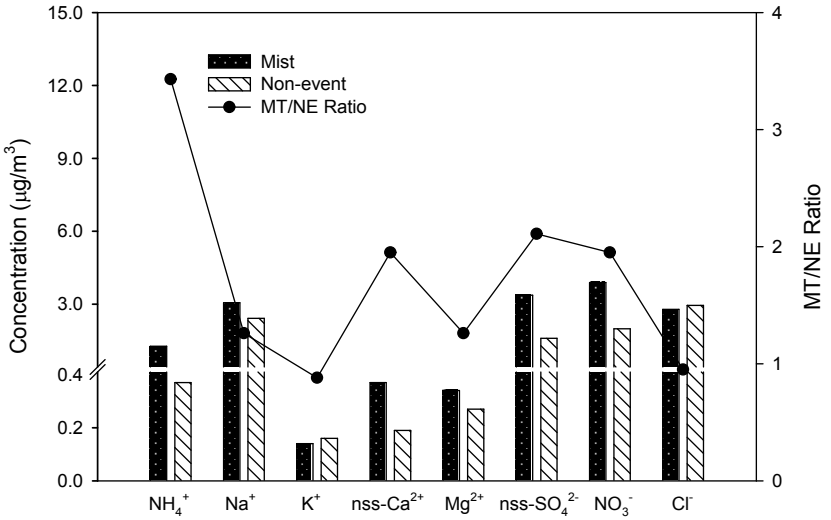



Figure 39. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in coarse particles during mist (MT) and non-event (NE) days.

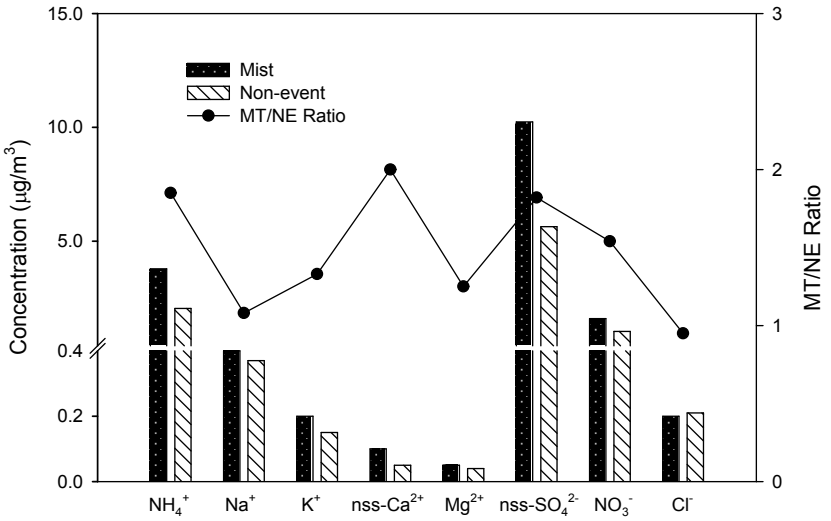
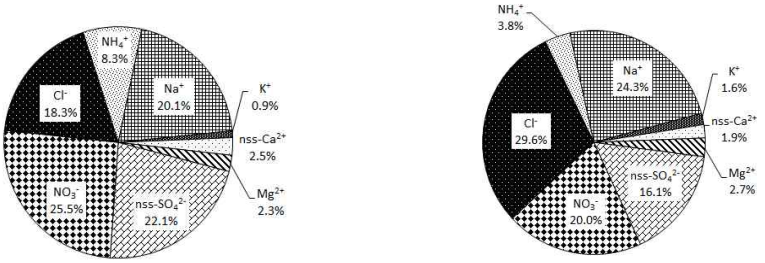



Figure 40. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in fine particles during mist (MT) and non-event (NE) days.

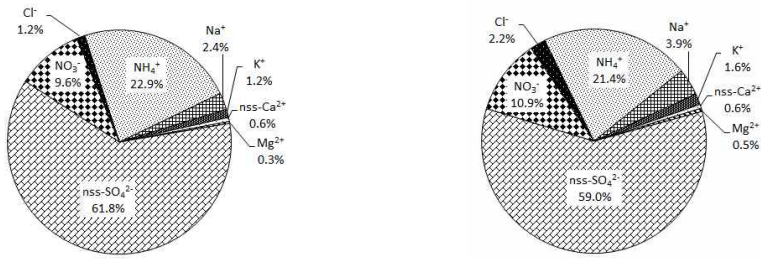


제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY




Mist Non-event

Figure 41. Composition ratios of ionic species in coarse particles during mist and non-event days.




Mist Non-event

Figure 42. Composition ratios of ionic species in fine particles during mist and non-event days.

또한 박무 시에 총 7일 간 $PM_{10}$과 $PM_{2.5}$ 시료를 동시에 채취하였고, 이들의 원소성분 분석 농도를 Table 29, Figure 43~44에 제시하였다. 이들 원소성분 역시 조대입자와 미세입자로 구분하여 비교하였고, 조대입자에서는 S > Na > Al > Fe > Mg > Ca > K > Zn > Ti > Mn > Cu > V > Pb ≈ Ni > Cr > Sr > Ba > Mo > Co > Cd 순으로 높은 농도를 나타내었다. 또한 미세입자의 원소성분은 S > Na > Fe > Ca > Al > Mg > K > Zn > V > Pb > Ti > Mn > Ni > Cr > Ba ≈ Cu > Sr > Mo ≈ Cd ≈ Co 순으로 농도가 높게 나타났다. 주로 화석연료 연소, 쓰레기 소각 등 인위적 오염원으로부터 배출되는 S, Zn, Pb는 박무 시 조대입자에서 각각 1034.2, 15.8, 2.5 μg/$m^3$, 미세입자에서 각각 1071.1, 31.5, 3.8 μg/$m^3$로 비현상일에 비해 각각 0.6~2.1배, 1.5~ 5.9배 높았고,



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

조대입자보다 미세입자에서 농도가 더 증가하였다. 그리고 토양 기원의 Al, Fe, Ca 등은 박무 시 조대입자에서 각각 298.5, 270.4, 164.3 μg/$m^3$, 미세입자에서 각각 61.6, 72.1, 65.7 μg/$m^3$로 비현상일에 비해 각각 1.0~2.0배, 0.7~1.5배로 조대입자에서 농도가 다소 증가하는 경향을 보였다. K은 박무 시 비현상일에 비해 조대입자에서 0.9배, 미세입자에서 2.1배로 미세입자에서 더 높게 증가하였다. V, Cu 등은 박무 시 비현상일에 비해 조대입자에서 각각 1.7, 1.5배, 미세입자에서 1.7, 1.4배 높아 조대입자와 미세입자에서 서로 비슷한 경향을 보였다. 이러한 결과를 종합해 보면, 박무 발생 시 원소성분의 농도가 인위 기원의 성분들이 자연발생 성분들에 비해 더 높은 증가를 나타내는 것으로 판단된다.

그리고 원소성분들의 조성을 비교하여 그 결과를 Figure 45~46에 나타내었다. 전체 성분들 중 S, Zn, Pb 성분들은 박무 시 조대입자와 미세입자에서 각각 36.1, 66.6%, 비현상일에는 조대입자와 미세입자에서 각각 18.0, 50.6%로 박무 시 조성비가 더 큰 것을 확인 할 수 있었다. 또한 Al, Fe, Ca 등은 박무 시에 조대입자와 미세입자에서 각각 25.1, 12.0%, 비현상일에 조대입자와 미세입자에서 각각 21.4, 23.6%로 박무 시 조대입자에서 더 높은 경향을 나타내었다. K은 박무 시에 조대입자와 미세입자에서 각각 2.5, 2.8%, 비현상일에는 이들 두 입자에서 각각 2.9, 2.2%로 박무 시에 미세입자에서 다소 높은 경향을 보였다. 이러한 결과를 종합해 보면, 박무 시 원소성분의 조성비는 대체적으로 조대입자보다 미세입자에서 더 높은 비율을 차지하고 있음을 알 수 있었다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 29. Concentrations and their ratios of elemental species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during mist (MT) and non-event (NE) days.

| Species | Concentration ($ng/m^3$) | | | | Ratio | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Coarse | | Fine | | Coarse | Fine |
| | MT | NE | MT | NE | MT/NE | MT/NE |
| Al | 298.5 | 295.8 | 61.6 | 91.2 | 1.0 | 0.7 |
| Fe | 270.4 | 135.9 | 72.1 | 100.3 | 2.0 | 0.7 |
| Ca | 164.3 | 165.6 | 65.7 | 43.3 | 1.0 | 1.5 |
| Na | 861.0 | 1372.4 | 243.0 | 184.0 | 0.6 | 1.3 |
| K | 72.3 | 81.8 | 46.8 | 21.8 | 0.9 | 2.1 |
| Mg | 167.3 | 204 | 48.0 | 38.1 | 0.8 | 1.3 |
| S | 1034.2 | 489.5 | 1071.1 | 495.2 | 2.1 | 2.2 |
| Ti | 9.0 | 15.7 | 2.6 | 2.1 | 0.6 | 1.2 |
| Mn | 4.2 | 3.2 | 2.5 | 2.4 | 1.3 | 1.0 |
| Ba | 1.3 | 1.8 | 1.0 | 0.9 | 0.7 | 1.1 |
| Sr | 1.5 | 1.8 | 0.6 | 0.3 | 0.8 | 2.0 |
| Zn | 15.8 | 8.5 | 31.5 | 5.3 | 1.9 | 5.9 |
| V | 2.6 | 1.5 | 4.2 | 2.5 | 1.7 | 1.7 |
| Cr | 1.8 | 0.9 | 1.9 | 2.5 | 2.0 | 0.8 |
| Pb | 2.5 | 3.9 | 3.8 | 2.6 | 0.6 | 1.5 |
| Cu | 2.8 | 1.9 | 1.0 | 0.7 | 1.5 | 1.4 |
| Ni | 2.5 | 4.0 | 2.0 | 1.7 | 0.6 | 1.2 |
| Co | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 1.0 | 1.0 |
| Mo | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 3.0 | 1.0 |
| Cd | 0.1 | 0.1 | 0. 0.1 | $0.0_4$ | 1.0 | 2.5 |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

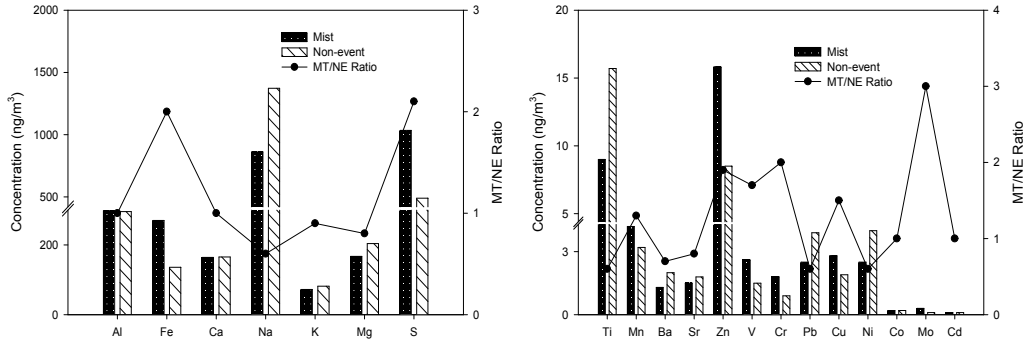



Figure 43. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in coarse particles during mist (MT) and non-event (NE) days.

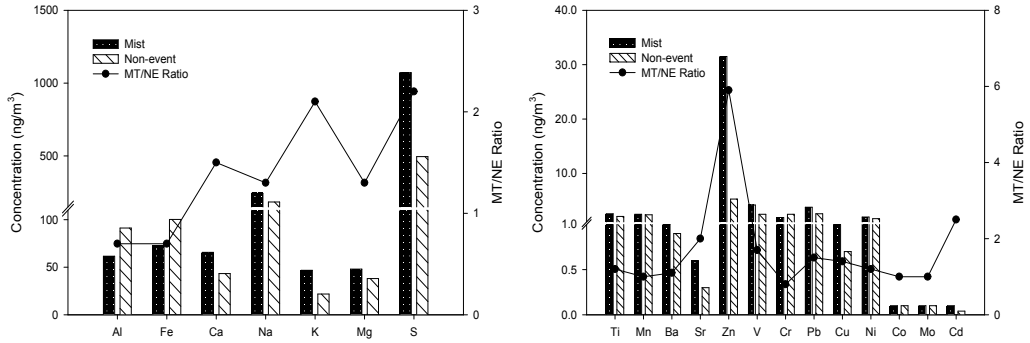



Figure 44. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in fine particles during mist (MT) and non-event (NE) days.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

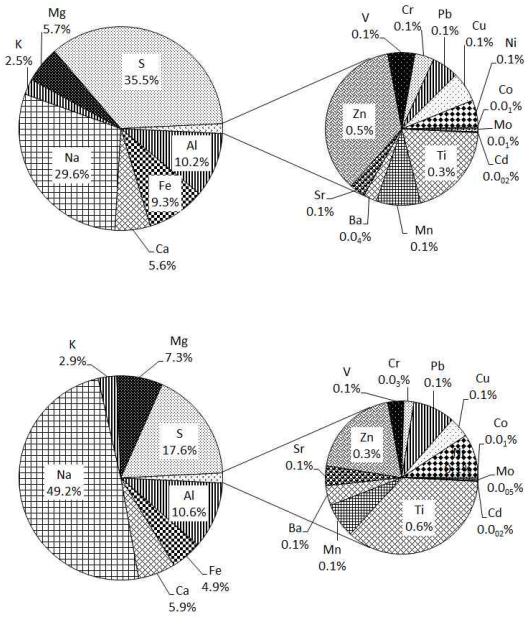



Figure 45. Composition ratios of elemental species in coarse particles during mist (upper) and non-event (lower) days.

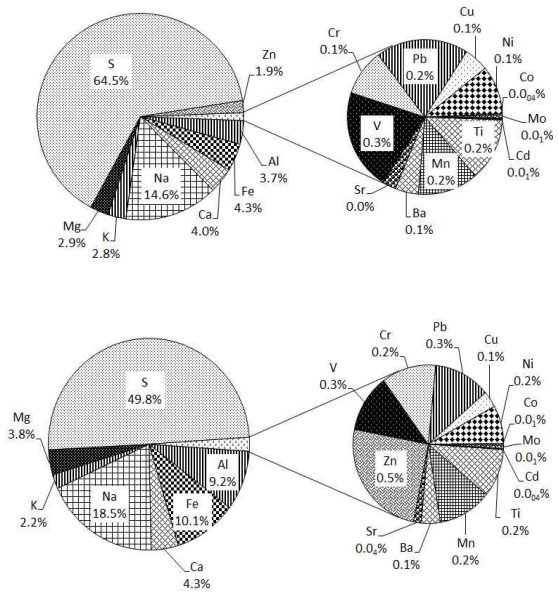



Figure 46. Composition ratios of elemental species in fine particles during mist (upper) and non-event (lower) days.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

박무기간 중 2013년 3월 7일과 5월 24일에는 $PM_{10}$ 질량농도가 각각 117.3, 106.5 μg/$m^3$, $PM_{2.5}$가 각각 58.6, 42.8 μg/$m^3$로 평상시보다 3.4, 3.1배, 3.8, 2.8배 높았다. 그리고 이처럼 질량농도가 100 μg/$m^3$을 초과하는 고농도 사례 시의 기상조건을 기상 관측자료를 통하여 검토해 본 결과, 2013년 3월 7일에는 오후 12시부터 시정거리가 감소하기 시작하였고, 상대습도 또한 증가하여 다음날 새벽까지 안개가 형성되었다. 5월 24일에는 오후 12~13시에 상대습도가 증가하였고, 오전 9시부터 13시까지 시정거리가 10 km 미만을 유지하였다. 또 새벽 21, 24시에 시정거리가 감소하였고, 습도는 다소 높은 수치를 보였다(Figure 47). 이러한 고농도 사례 시 주요 이온성분의 농도를 비교하여, Figure 48~49에 나타내었다. 이 결과 2차 오염물질인 $NH_4^+$, nss-$SO_4^{2-}$의 농도가 조대입자와 미세입자에서 모두 증가하는 경향을 보였고, $NO_3^-$ 또한 이 시기에 농도가 크게 증가하였다. 그러나 5월 24일에 미세입자에서는 $NO_3^-$ 농도가 평상시보다 낮아 다소 다른 경향을 보였다. 또한 역궤적 분석을 실시하여 이 시기의 기류 이동을 조사해 본 결과, 2013년 3월 7일에는 500 m 상층에 북태평양 기류의 정체가 있었고, 이로 인해 박무가 형성된 것으로 판단된다. 또 고층 기류는 중국의 공업지역을 중심으로 정체 현상이 지속되다가 빠르게 제주지역으로 유입된 것으로 조사되었다. 2013년 5월 24일 또한 북태평양 기류의 정체현상이 있었으며, 기류가 중국의 화북 공업지역과 한반도 서쪽지역을 거쳐 유입되었다. 이러한 기류의 이동 과정에서 오염물질이 미세먼지에 유입되었을 가능성이 큰 것으로 추정된다(Figure 50).



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

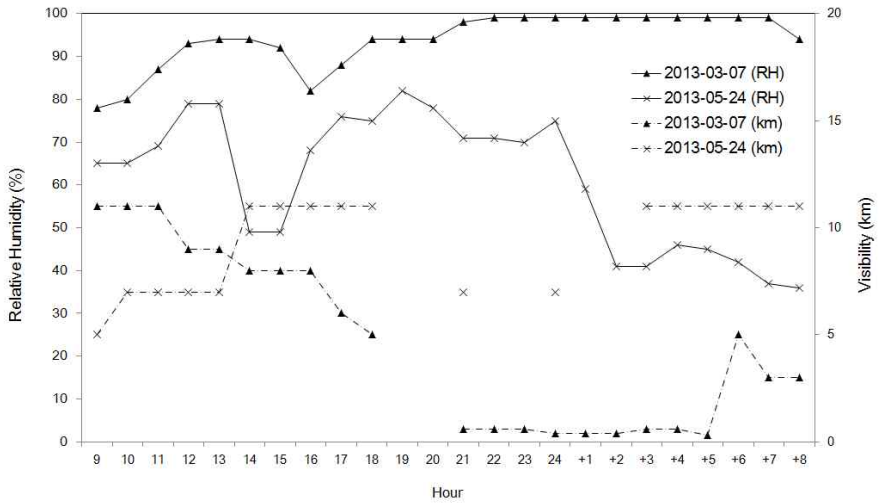



Figure 47. Variations of relative humidity and visibility on Mar 7 and May 24, 2013.

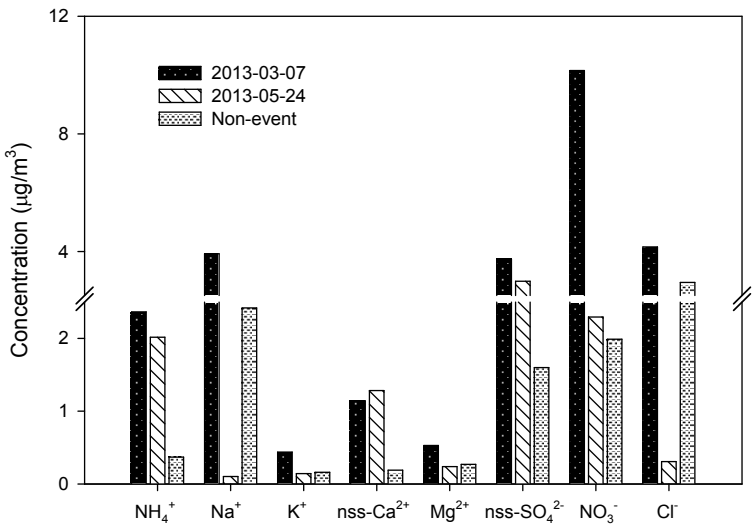



Figure 48. Comparison of ionic concentrations in coarse particles during mist and non-event days on Mar 7 and May 24, 2013.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

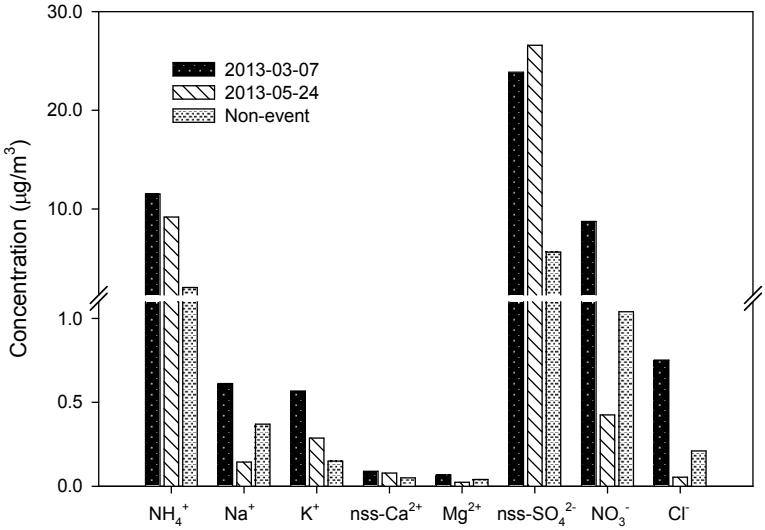



Figure 49. Comparison of ionic concentrations in fine particles during mist and non-event days on Mar 7 and May 24, 2013.

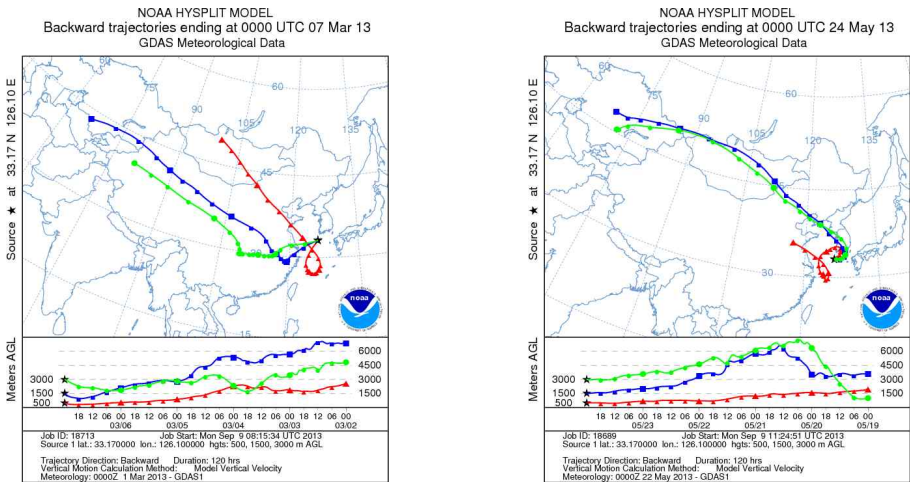



Figure 50. 5-Day back trajectories for mist event days on Mar 7 and May 24, 2013 at Gosan site.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

## 5.1 산성화 및 중화 특성

### 5.1.1 기상현상별 산성화 특성

미세먼지의 주요 이온성분들은 산성 음이온과 염기성 양이온들로 구성되어 있다. 따라서 양이온과 음이온 당량농도 합을 상호 비교하면 미세먼지의 산성화 및 중화 특성을 유추할 수 있다. 일반적으로 대기로 방출된 황산화물과 질소산화물은 대기 중에서 광화학 반응을 거쳐 산화반응 생성물인 $H_2SO_4$ 또는 $HNO_3$으로 전환된다. 그리고 $NH_3$나 토양중의 염기성 물질($CaCO_3$, CaO, $Mg(OH)_2$ 등)과 반응하여 입자상 황산염 또는 질산염으로 전환되어 미세먼지에 분포한다(이동은 등, 2011). 따라서 $SO_4^{2-}$와 $NO_3^-$의 농도를 측정하면 대략적으로 $H_2SO_4$, $HNO_3$에 의한 산성화 기여도를 평가할 수 있다.

이를 위해 조대입자와 미세입자의 수소이온 및 각 이온의 당량농도를 기상현상별로 구분하여 비교하였다. Table 30의 결과와 같이 비현상일에 양이온과 음이온의 당량농도 합은 조대입자에서 각각 0.045, 0.065 μeq/$m^3$, 미세입자에서 각각 0.125, 0.135 μeq/$m^3$로 두 입자에서 모두 대체적으로 비슷한 당량농도의 합을 나타내었다.

기상현상별로는 황사 시 조대입자에서 양이온과 음이온의 당량농도 합은 각각 0.239, 0.257 μeq/$m^3$로 나타났으며, 미세입자에서는 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.276, 0.327 μeq/$m^3$로 미세입자에서 다소 더 큰 차이를 나타내었다. 연무 시에는 조대입자에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.156, 0.163 μeq/$m^3$로 비슷한 수치를 보였으며, 미세입자에서의 당량농도 합 역시 각각 0.440, 0.471 μeq/$m^3$로 유사한 수치를 나타내었다. 또 박무 시에는 조대입자와 미세입자에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.105, 0.133과 0.222, 0.239 μeq/$m^3$로 조사되었다.

이처럼 조대입자와 미세입자 모두에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 서로 비슷한 값을 나타내고 있는 것으로 보아 미세먼지 성분들은 주로 $H_2SO_4$과 $HNO_3$에 의해 산성화를 일으킨 것으로 판단된다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

또한 이온성분들 중에서 수소이온과 염기성 양이온들의 당량농도 합($[H^+]+[NH_4^+]+[nss-Ca^{2+}]+[nss-Mg^{2+}]$)과 주요 산성 음이온 당량농도 합($[nss-SO_4^{2-}]+[NO_3^-]$) 간의 상관관계를 기상현상별로 조사하였다. Figure 51～52의 결과와 같이 두 당량농도 합 간의 상관계수(r)는 기상현상별로 조대입자에서 0.649～0.941, 미세입자에서 0.963～0.983의 범위를 나타내었고, 대체적으로 양호한 상관성을 나타내었다.

또 염기성 양이온과 산성 음이온 당량농도 합 간의 회귀분석 추세선의 기울기를 조사하여 간접적으로 산성화도를 조사하였다. 이 결과 비현상일에는 조대입자와 미세입자에서 각각 1.1069, 1.0434로 1에 가까운 수치를 나타내었고, 조대입자에서 음이온 합이 다소 큰 결과를 나타내었다. 황사 시에는 조대입자와 미세입자에서 각각 0.7438, 0.7738로 1보다 작은 기울기를 나타내었고, 이러한 이유는 토양 성분 중 염기성인 $CaCO_3$ 유래의 $nss-Ca^{2+}$ 증가에 기인한 것으로 보인다. 또한 연무와 박무 시에는 조대입자에서의 기울기가 각각 0.9650, 0.6817로 미세입자에서의 기울기 1.0480, 0.9832에 비해 다소 낮은 결과를 나타내었다. 이러한 이유 역시 황사 시와 유사하게 미세입자에 비해 조대입자에서 토양기원의 $CaCO_3$ 유래 $nss-Ca^{2+}$ 농도가 높기 때문인 것으로 판단된다.

이러한 결과들을 종합해 보면, 미세먼지의 산성화는 주로 무기산 음이온인 $nss-SO_4^{2-}$, $NO_3^-$이 영향을 미쳤으며, 이를 중화시키는 주요 성분은 $H^+$과 $NH_4^+$, $nss-Ca^{2+}$, $nss-Mg^{2+}$ 등의 염기성 양이온이 관여하고 있음을 알 수 있었다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 30. Comparison between the sums of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in $PM_{10-2.5}$ and $PM_{2.5}$ particles.

| | $PM_{10-2.5}$ | | | | $PM_{2.5}$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cation (μeq/m$^3$) | | Anion (μeq/m$^3$) | | Cation (μeq/m$^3$) | | Anion (μeq/m$^3$) | |
| Non-event | $H^+$ | 0.011 | nss-$SO_4^{2-}$ | 0.033 | $H^+$ | 0.007 | nss-$SO_4^{2-}$ | 0.118 |
| | $NH_4^+$ | 0.021 | $NO_3^-$ | 0.032 | $NH_4^+$ | 0.114 | $NO_3^-$ | 0.017 |
| | nss-$Ca^{2+}$ | 0.010 | | | nss-$Ca^{2+}$ | 0.003 | | |
| | nss-$Mg^{2+}$ | 0.003 | | | nss-$Mg^{2+}$ | 0.001 | | |
| | Total | 0.045 | Total | 0.065 | Total | 0.125 | Total | 0.135 |
| Asian dust | $H^+$ | 0.068 | nss-$SO_4^{2-}$ | 0.155 | $H^+$ | 0.011 | nss-$SO_4^{2-}$ | 0.246 |
| | $NH_4^+$ | 0.035 | $NO_3^-$ | 0.102 | $NH_4^+$ | 0.257 | $NO_3^-$ | 0.082 |
| | nss-$Ca^{2+}$ | 0.128 | | | nss-$Ca^{2+}$ | 0.007 | | |
| | nss-$Mg^{2+}$ | 0.008 | | | nss-$Mg^{2+}$ | 0.001 | | |
| | Total | 0.239 | Total | 0.257 | Total | 0.276 | Total | 0.327 |
| Haze | $H^+$ | 0.039 | nss-$SO_4^{2-}$ | 0.073 | $H^+$ | 0.030 | nss-$SO_4^{2-}$ | 0.362 |
| | $NH_4^+$ | 0.075 | $NO_3^-$ | 0.090 | $NH_4^+$ | 0.403 | $NO_3^-$ | 0.109 |
| | nss-$Ca^{2+}$ | 0.030 | | | nss-$Ca^{2+}$ | 0.003 | | |
| | nss-$Mg^{2+}$ | 0.012 | | | nss-$Mg^{2+}$ | 0.004 | | |
| | Total | 0.156 | Total | 0.163 | Total | 0.440 | Total | 0.471 |
| Mist | $H^+$ | 0.010 | nss-$SO_4^{2-}$ | 0.070 | $H^+$ | 0.006 | nss-$SO_4^{2-}$ | 0.213 |
| | $NH_4^+$ | 0.070 | $NO_3^-$ | 0.063 | $NH_4^+$ | 0.210 | $NO_3^-$ | 0.026 |
| | nss-$Ca^{2+}$ | 0.019 | | | nss-$Ca^{2+}$ | 0.005 | | |
| | nss-$Mg^{2+}$ | 0.006 | | | nss-$Mg^{2+}$ | 0.001 | | |
| | Total | 0.105 | Total | 0.133 | Total | 0.222 | Total | 0.239 |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

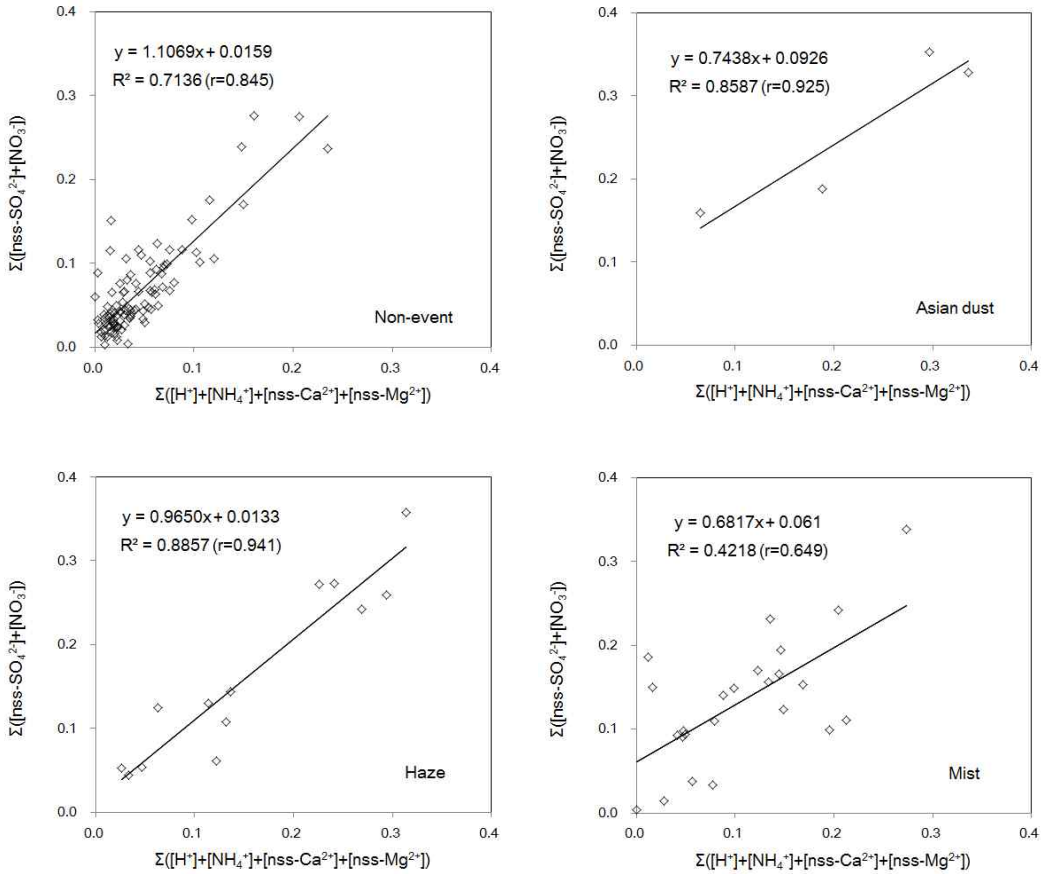



Figure 51. Correlations between the sums of neutralizing substances and acidic anions in $PM_{10-2.5}$ coarse particles.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

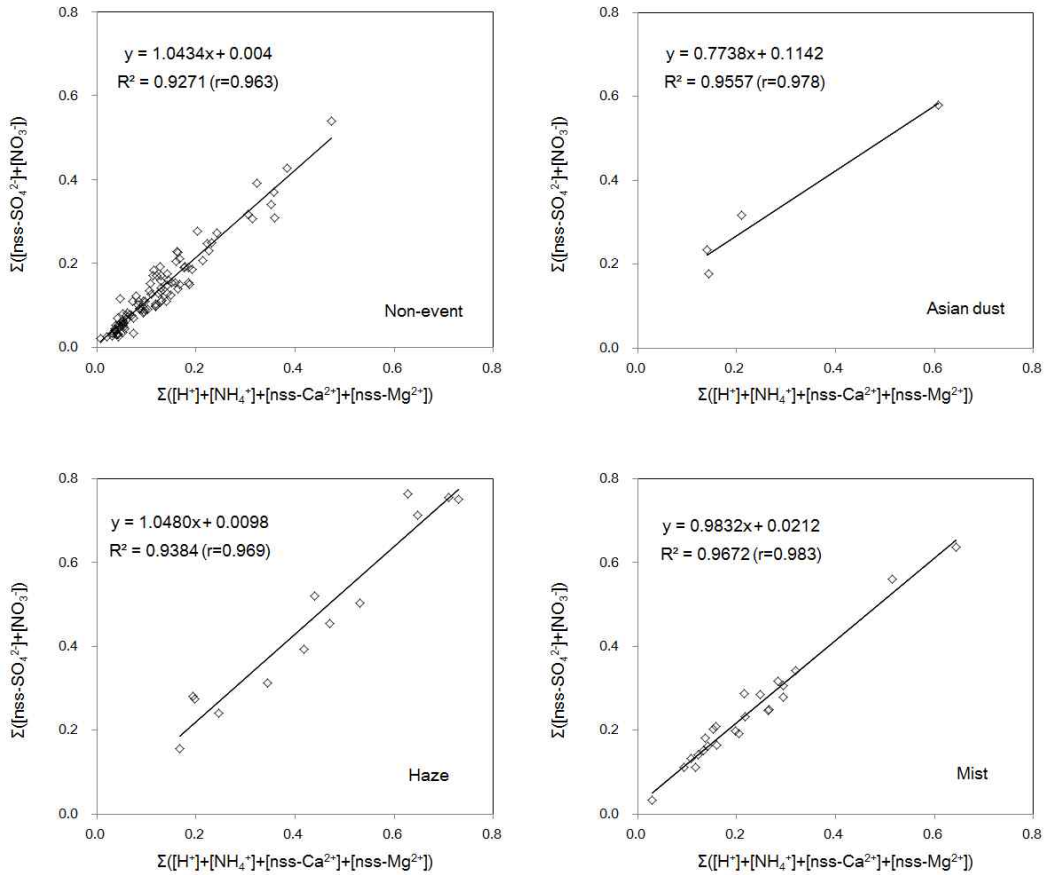



Figure 52. Correlations between the sums of neutralizing substances and acidic anions in $PM_{2.5}$ fine particles.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

5.1.2 기상현상별 중화 특성

일반적으로 대기 중의 황산화물과 질소산화물은 $H_2SO_4$, $HNO_3$으로 전환되어 대기 입자상 물질에 유입된다. 그리고 대부분 $NH_3$, $CaCO_3$, $MgCO_3$ 등과 같은 염기성 물질에 의해 중화되며, 이 중 $NH_3$, $CaCO_3$이 주로 중화에 기여하고 있는 것으로 알려져 있다(Kang *et al.*, 2009). 이 들 두 물질에 의한 중화는 다음의 식에 의해 중화인자(Neutralization Factor, NF)를 구하여 그 정도를 개략적으로 평가할 수 있다(Galloway *et al.,* 1989).

$$NF_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+]}{[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-]}$$

$$NF_{Ca^{2+}} = \frac{[nss-Ca^{2+}]}{[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-]}$$

위의 식에서 $[NH_4^+]$, $[nss\text{-}Ca^{2+}]$, $[nss\text{-}SO_4^{2-}]$, $[NO_3^-]$는 각 성분의 당량농도를 나타낸다. 먼저 비현상일의 중화반응 특징을 보면, Table 31의 결과와 같이 암모니아에 의한 중화율이 조대입자와 미세입자에서 각각 0.33, 0.86으로 암모니아에 의한 중화율은 미세입자에서 더 활발하게 일어나고 있음을 알 수 있다. 그러나 반대로 탄산칼슘에 의한 중화인자는 두 입자에서 각각 0.26, 0.03으로 대부분 조대입자에서 중화반응을 일으키는 것으로 조사되었다.

또한 황사 시에는 암모니아에 의한 중화인자가 조대입자와 미세입자에서 각각 0.16, 0.71이고, 탄산칼슘에 의한 중화인자는 두 입자에서 각각 0.47, 0.02를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 황사 시에도 미세입자에서는 주로 암모니아에 의한 중화가 일어나고, 조대입자에서는 탄산칼슘에 의한 중화가 훨씬 우세함을 알 수 있었다. 연무와 박무 시 암모니아에 의한 중화율은 조대입자에서 각각 0.43, 0.52, 미세입자에서 각각 0.86, 0.86으로 미세입자에서의 중화율이 높았다. 반면에 탄산칼슘에 의한 중화인자는 조대입자에서 각각 0.24, 0.22, 미세입자에서는 각각 0.01, 0.02로 탄산칼슘에 의한 중화율은 조대입자에서 더 높은 것으로 확인되었다. 이러한 결과들로 보아 미세입자에서 산성물질의 중화는 주로 암모니아에 의



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

해 일어나고 있고, 조대입자에서는 탄산칼슘에 의해 중화되고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 31. Neutralization factors by ammonia and calcium carbonate in coarse and fine particles during non-event, Asian dust, haze and mist days.

| Neutralization Factor | $NF_{NH_3}$ | | $NF_{CaCO_3}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | Coarse | Fine | Coarse | Fine |
| Non-event | 0.33 | 0.86 | 0.26 | 0.03 |
| Asian dust | 0.16 | 0.71 | 0.47 | 0.02 |
| Haze | 0.43 | 0.86 | 0.24 | 0.01 |
| Mist | 0.52 | 0.86 | 0.22 | 0.02 |



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

# Ⅳ. 결　론

국내 배경지역인 제주도 고산측정소에서 2012~2013년에 대기 미세먼지의 기상현상별 화학조성을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

미세먼지 질량농도는 $PM_{10}$ 34.5±12.3 μg/$m^3$, $PM_{2.5}$ 15.3±8.1μg/$m^3$이었고, 조대입자인 $PM_{10-2.5}$ 질량농도는 19.2±8.8 μg/$m^3$이었다.

조대입자($PM_{10-2.5}$)의 이온성분 농도는 해염성분인 $Na^+$, $Cl^-$이 각각 2.42, 2.95 μg/$m^3$로 53.9%를 차지하였고, 2차 오염물질인 nss-$SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$은 각각 1.60, 1.99, 0.37 μg/$m^3$이었다. 원소성분은 Na이 1372.4 μg/$m^3$, S이 489.5 μg/$m^3$로 높은 농도를 보였고, 해염 성분(Na, Mg) 56.5%, 토양 성분(Al, Fe, Ca) 21.4%, 인위 성분(S, Zn, Pb) 18.0%의 조성비를 나타내었다. 반면에 미세입자($PM_{2.5}$)의 이온성분 농도는 nss-$SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$이 각각 5.64, 1.04, 2.05 μg/$m^3$로 전체 이온성분의 91.3%를 차지하였다. 원소성분은 S가 495.2 μg/$m^3$로 가장 높고, 인위 성분(S, Zn, Pb) 50.6%, 토양 성분(Al, Fe, Ca) 23.6%, 해염 성분(Na, Mg) 22.3%의 조성비를 나타내었다.

조대입자와 미세입자의 농도비($PM_{10-2.5}$/$PM_{2.5}$)는 nss-$SO_4^{2-}$, $NH_4^+$이 각각 0.28, 0.18로 대부분 미세입자에 분포하였고, $Na^+$, $Cl^-$, nss-$Ca^{2+}$은 각각 6.5, 14.1, 3.8로 주로 조대입자에 분포하는 경향을 보였다.

요인분석법으로 미세먼지 성분의 배출원을 조사해 본 결과, 조대입자에서는 해염, 인위, 토양 순으로 영향을 많이 받지만, 미세입자에서는 인위, 해염, 토양 순의 영향을 받고 있는 것으로 조사되었다.

기상현상별로 미세먼지 조성을 비교해 본 결과, 황사 시 조대입자 질량농도는 비현상일에 비해 2.5~8.7배 높았고, 미세입자 질량농도는 1.3~3.5배 증가하였다. 성분별로는 nss-$Ca^{2+}$ 농도가 조대입자에서 13.5배, 미세입자에서 2.6배 증가하였고, 원소성분은 Al, Fe, Ca, Mn, Ba, Sr의 농도가 12.7~38.7배 증가하였다. 연무 시에는 nss-$SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$ 농도가 조대입자에서 각각 2.1, 2.8, 3.7배, 미세입자에서 3.1, 6.5, 3.6배 상승하여 미세입자에서 농도가 크게 증가하였다. 박무 시



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

에는 nss-$SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$ 농도가 조대입자에서 2.0~3.4배, 미세입자에서 1.5~1.9배 증가하였다.

기상현상별로 중화인자를 비교해 본 결과, 암모니아에 의한 중화율은 비현상일, 황사, 연무, 박무 시에 조대입자에서 각각 0.33, 0.16, 0.43, 0.52, 미세입자에서는 각각 0.86, 0.71, 0.86, 0.86으로 미세입자에서 더 큰 중화율을 나타내었다. 반면에 탄산칼슘에 의한 중화율은 비현상일, 황사, 연무, 박무 시에 조대입자에서 각각 0.26, 0.47, 0.24, 0.22, 미세입자에서 각각 0.03, 0.02, 0.01, 0.02로 조대입자에서 더 큰 중화율을 나타내었다.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

# V. 참 고 문 헌


1. 고희정, 강창희, 김원형, 이민영, 조은경, 홍상범, 김용표 (2008) 박무발생 시 배경지역 대기 에어로졸의 화학 조성, 한국대기환경학회 2008 추계학술대회 논문집, 127-128.
2. 고희정 (2010) 제주도 고산지역 대기 총부유분진의 화학 조성에 미치는 영향 인자 연구, 제주대학교 박사학위 논문.
3. 기상청 (2012) 황사특보제 시행 10년(2012.04.01 보도자료), 황사연구과.
4. 기상청 (2014) www.kma.go.kr (고산 지상관측자료)
5. 기상청 (2014) 부울경, 올 들어 세 번재 황사, (2014. 3. 18), 부산지방기상청 예보과.
6. 김기주, 이승훈, 현동림, 고희정, 김원형, 강창희 (2014) 황사와 연무 시 $PM_{10}$ 및 $PM_{2.5}$ 미세먼지 조성 비교: 2010-2011년 고산지역 측정, 한국분석과학회, 27(1), 1-10.
7. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003) 고산에서 측정한 PM2.5 이온 농도 특성: 1998~2002년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(3), 333-343.
8. 김병화 (1999) 수원지역 대기질 관리를 위한 $PM_{2.5}$와 $PM_{10}$의 화학적 특성의 통계분석, 경희대학교 석사학위 논문 .
9. 김선영, 이승호 (2013) 한국에 출현한 황사의 발원지별 기상 특성 분석, 대한지리학회지 48(2), 167-183.
10. 김선영, 이승호, (2009) 한국의 황사 출현에 영향을 미치는 요인에 관한 연구,대한지리학회지, 44(6), 675-690.
11. 김영성 (2003) 대기 중 잔류성 유기오염물질과 중금속 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 19(2), 113-132.
12. 김용석 (2012) 공업지역과 상업지역에서의 미세먼지($PM_{10}$)와 초미세먼지($PM_{2.5}$) 발생원 추정에 관한 연구, 동아대학교 박사학위 논문.
13. 노영민, 김영준, Detlef, M., (2007) GIST 다파장 Raman Lidar를 이용한 2005년 10월에 관측된 연무 현상의 광학적·미세물리적 특성 관측, 한국광학회 2007년도 동계학술발표회 논문집, 339-340.
14. 문광주, 박승명, 박종성, 송인호, 장성기, 김종춘, 이석조 (2011) 2010년도 서




제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

울시 대기 중 $PM_{2.5}$의 성분특성 및 발생원 추정에 관한 연구. 한국대기환경학회지 27(6), 711-722.
15. 박기형, 정재원 조정구 (2012) 부산지역 대기 중 미세먼지(PM2.5)의 화학적 조성과 오염특성 평가 연구(III), The annual Report of Busan metropolitan city Institute of Health & Environment, 22(1), 142-159.
16. 박진수, 김창환, 이정주, 김진호, 황의현, 김신도 (2010) 서울지역 미세먼지의 화학적 구성 특성에 관한 연구, 한국도시환경학회지, 10(3), 293-303.
17. 방소영, 백광욱, 정진도, 남재철 (2004) 한반도 서해안 배경지역 미세입자의 화학적 특성 연구, 한국환경보건학회지, 30(5), 455-468.
18. 배수야, 김용표 (2003) 수도권에서 아황산가스의 황산염으로 전환시 각 과정의 상대적 기여도, 한국대기환경학회, 19(4), 451-465.
19. 신동천, 정 용, 김종만, 임영욱, (1994) 서울시 대기부유분진 중 중금속에 대한 발암 위해성 평가, 한국대기보전학회지, 10(2), 105-115.
20. 신선아, 한진석, 홍유덕, 안준영, 문광주, 이석조, 김신도 (2005) 2000~2002년 우리나라에서 관측된 황사의 화학 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 21(1), 119-129.
21. 신은상, 최민규, 선우 영, 정용삼 (2002) 서울지역의 $PM_{10}$ 중 미량원소의 특성 평가, 한국대기환경학회지, 18(5), 363-372.
22. 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서 빗물 이온 농도 분석, 한국대기환경학회지, 10(2), 98-104.
23. 양지혜, 김성락, 정진희, 한영지 (2011) 춘천시 미세먼지 농도의 장기변동 추세, 한국대기환경학회지, 27(5), 494-503.
24. 오미석, 이태정, 김동술 (2009) 수원지역 분진의 입경별 이온성분 분포특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 25(1), 46-56.
25. 오윤희, 정영림, 김순근, 최 원, 박현희, 손종렬 (2010) 2009년 서울지역 PM-2.5 중 중금속 농도 특성, 한국대기환경학회 2010 춘계학술대회 논문집, 649-649.
26. 윤마병, 정용승 (1995) 청주-청원 지역에서 관측한 안개와 박무의 특성 연구, 한국대기보전학회지, 12(1), 15-21.
27. 이경은, 김영준, 이광열, Mylene, G.C., Tsatsral, B. (2012) 김관철, 이석조, 김종춘, 장임석, 김성용, 배경농도 지역에서의 $PM_{2.5}$와 $PM_{10}$ 특성 분석(2000~2010년), 2012년 한국대기환경학회 추계학술대회 발표논문집, 99-99.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

28. 이권호, 정현록, 김민정, 김영준 (2005) 인공위성과 지상 관측자료를 이용한 2004년 두 가지 연무 현상에 대한 비교 분석, 한국대기환경학회 2005 춘계학술대회 논문집, 314-314.
29. 이대균 (2013) 중국 스모그, 국내 영향 없어...(2013.10.23 보도자료).
30. 이동은, 김원형, 조은경, 한종헌, 강창희, 김기현 (2011) 제주도 고산지역 대기 미세입자의 산성화 및 중화 특성: 2008년 측정 결과, 한국대기환경학회지, 27(5), 603-613.
31. 이미숙, 정진도 (2012) 고비사막으로부터 황사수송이 가을에 강릉시의 시간별 $PM_{10}$, $PM_{2.5}$, $PM_1$ 간의 농도차비와 상관관계에 미치는 영향, 한국환경과학회지, 21(2), 217-231.
32. 이순봉, 정덕상, 조은경, 김현아, 황은영, 강창희 (2011) $PM_{10}$, $PM_{2.5}$ 미세먼지의 조성 및 오염 특성: 2008년 제주도 고산지역 측정 결과, 한국분석과학회, 24(4), 310-318.
33. 이성희, 강병욱, 연익준, 최준락, 박현필, 박상찬, 이학성, 조병렬 (2012) 충주시 미세입자($PM_{2.5}$) 농도특성에 대한 사례 연구, 한국대기환경학회지, 28(5), 595-605.
34. 이영옥, 정용승 (1994) 대구의 저시정과 대기오염에 관하여: Ⅰ. 시정감소, 한국기상학회, 30(1), 21-26.
35. 이용기, 이기종, 이재성, 신은상 (2012) 미세먼지 입경농도 분포의 지역별 특성, 한국대기환경학회지, 28(6), 666-674.
36. 이종훈, 김용표, 문길주, 김희강, 정용승, 이종범 (1997) 우리 나라 청정지역에서 측정한 $PM_{2.5}$ 입자의 특성, 한국대기환경학회, 13(6), 439-450.
37. 이준복, 허미숙, 신덕영, 이순희, 정호진, 정 권, 김주형 (2008) 서울시 대기중 중금속 장기 농도 특성, 한국대기환경학회지 2008 추계학술대회 논문집, 333-334.
38. 이준복, 강미혜, 안미진, 김영호, 유승성, 신덕영, 전은미, 김홍주, 정 권 (2008) 2007년 서울지역 연무 사례 조사, 한국대기환경학회 2008 춘계학술대회 논문집, 540-541
39. 이학성, 강충민, 강병욱, 김희강 (1999) 서울지역 여름철과 겨울철 산성 오염물질의 농도특성에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 15(2), 113-120
40. 이해영, 김승범, 김수민, 송승주, 전영신 (2011) 짙은 황사와 연무가 공존한 대기의 에어로솔 특성: 2009년 3월 15~17일, 한국대기환경학회지, 27(2),



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

168-160.
41. 전영신 (2011) 2010년 황사, 미세먼지 농도 짙어져(2011/03/25 보도자료), 기상청.
42. 전영신, 임주연, 최병철 (2003) 황사(黃砂)현상과 연무(煙霧)현상에 따른 서울의 봄철 에어러솔 특성, 한국기상학회지, 39(4), 459-474.
43. 전혜리, 최수현, 임지영, 박희진, 홍은주, 손부순 (2012) 대기중 PM2.5 중금속 성분의 화학적 특성, 한국환경보건학회지, 39(3), 233-240.
44. 정진희, 한영지 (2008) 춘천시 $PM_{2.5}$의 질량농도 및 이온성분 농도의 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 24(6), 682-692.
45. 조현영, 김철의 (2010) 연무와 연관된 동아시아의 종관기상 특성, *Atmosphere*, 20(2), 161-172.
46. 조현영, 김철희 (2011) 장거리 수송 연무 발생과 연관된 우리나라 대도시 대기질 특성, 한국대기환경학회지, 27(1), 73-86.
47. 최배진, 김기현 (2003) 대기 분진 중 중금속 성분의 공간적 농도분포 특성비교: 서울시 7개 관측점을 중심으로, 한국분석과학회, 16(2), 143-151.
48. 환경부 (2013) 최근 미세먼지 현황 및 대응방향(2013.11.05 보도자료).
49. 환경부 (2009) PM2.5 대기환경기준설정 공청회 개최(2009.06.29 보도자료).
50. 허미숙, 김영호, 신덕영, 윤호균, 정호진, 김흫주, 이승천, 정 권 (2009) 서울시 대기 미세먼지($PM_{10}$, $PM_{2.5}$)에 함유된 무기원소 원소성분의 발생원 평가, 한국대기환경학회 2009 춘계학술대회 논문집, 321-322.
51. 홍재근, 김정한, 염종택, 박노광 (2010) 분말압연을 이용한 저비용 타이타늄 판재 제조기술, 한국소성가공학회 2010년도 춘계학술대회 논문집, 68-71.
52. 황길영, 이미혜, 신범철, 이강웅, 이재학, 심재설 (2008) 이어도 해양과학기지에서 관측된 $PM_{2.5}$ 농도와 이온조성, 한국대기환경학회지, 24(5), 501-511.
53. Allen, A.G., E. Nemitz, J.P. Shi, R.M. Harrison, and J.C. Greenwood (2001) Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, 35, 4581-4591.
54. Alolayan, M.A., K.W. Brown, J.S. Evans, W.S. Bouhamra, and P. Koutrakis (2013) Source apportionment of fine particles in Kuwait City, *Science of the Total Environment*. 448, 14-25.
55. Aardenne, J.A., G.R. Carmichael, H. Levyll, D. Streers, and L. Hordijk (1999) Anthropogenic NOx emissions in Asia in the period 1990-2020,



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

*Atmospheric Envirionment*, 33, 633-646

56. ASDTR(Agency for Toxic Substances and Diesease Registry) (2011) Toxicological profile for strontium, Public Health Statement.
57. Arsene, C., R.I. Olariu, P. Zarmpas, M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos (2011) Ion composition of coarse and fine particles in Iasi, north-eastern Romania: Implications for aerosols chemistry in the area. *Atmospheric Environment*, 45, 906-916
58. Bem, H., M. Gallorini, E. Rizzio, and M. Krzeminska (2003) Comparative studies on the concentrations of some elements in the urban air particulate matter in Lodz City of Poland and in Milan, Italy, *Environment International*, 29, 423-428.
59. Chen, J., J. Xin, J. An, Y. Wang, Z. Liu, N. Chao, and Z. Meng (2014) Observation of aerosol optical properties and particulate pollution at background station in the Pearl River Delta region, *Atmos. Res.*, 143, 216-227.
60. Cheng, Y., S. Lee, Z. Gu, K. Ho, Y. Zhang, Y. Huang, J.C. Chow, J.G. Watson, J. Cao, and R. Zhang (2013) $PM_{2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ chemical composition and source apportionment near a Hong Kong roadway, *Particuology*, 1-9.
61. Choi, H., and Y.H. Zhang (2008) Predicting duststorm evolution with the vorticity theory, *Atmospheric Research*, 89, 338-350.
62. Choi, Y.N., (2006) Comparison of metal contents in respirable particulate mass by particle size and season in Seoul and Asan City. [dissertation]. [Asan]: Soon-chunhyang University; 2006.
63. Christina, P., T. Athanasios, K. Themistoklis, and S. Constantini (2006) Trace elements in atmospheric particulate matter over a coal burning power production area of western Macedonia, Greece, *Chemosphere*, 65, 2233-2243.
64. Colbeck, (2008) I. *Environmental Chemistry of Aerosols*, Blackwell Publising Ltd. U.K, 3-11.
65. Deshmukh, D.K., K.D. Manas, S. Yukio, and N.K. Giorgos (2013) Water-soluble ionic composition of PM2.5-10 and PM2.5 aerosols in the lower troposphere of an industrial city Raipur, the eastern central India,



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

*Air Qual Atmos Health*, 6, 95-110.

66. EPA 2013 http://www.epa.gov/ttn/naaqs/standards/pm/s_pm_history.html#2
67. Galindo, N., J. Gil-Moltó, M. Varea, C. Chofre, E. Yubero (2013) Seasonal and interannual trends in PM levels and associated inorganic ions in southeastern Spain, *Microchemical Journal*, 110, 81-88.
68. Galloway, J.N. and W.C. Keene (1989) Processes controlling the concentrations of $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $NH_4^+$, $H^+$, $HCOO_T$ and $CH_3COO_T$ in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427-443.
69. Gao, X., L. Xue, X. Wang, T. Wang, C. Yuan, R. Gao, Y. Zhou, W. Nie, Q. Zhang, and W. Wang (2012) Aerosol ionic components at Mt. Heng in central southern China: Abundances, size distribution, and impacts of long-range transport, *Science of the Total Environment*, 433, 498-506.
70. Garg, B.D., S.H. Cadle, P.A. Mulawa, P.J. Groblicki, C. Laroo, and G.A. Parr (2000) Brake wear particulate matter emissions. *Environmental Science and Technology*, 34, 4463-4469.
71. Gatari, M.J., J. Boman, A. Wagner, S. JanhällJohan, and J. Isakson (2006) Assesment of inorganic content of $PM_{2.5}$ particles sampled in a rural area north-east of Hanoi, Vietnam, *Sic. of the Total Environ.,* 368(2-3), 675-685.
72. Geng, N., J. Wang, Y. Xu, W. Zhang, C. Chen, and R. Zhang (2013) $PM_{2.5}$ in an industrial district of Zhengzhou, China: Chemical compostion and source apportionment, *Particuology*, 11(1), 99-109.
73. Hwang, G., M. Lee, B. Shin, G. Lee, J. Lee, and J. Shim (2008) Mass concentration and Ionic Composition of $PM_{2.5}$ Observed at Ieodo Ocean Research Station, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 24(5), 501-511.
74. He, Z., Y.J. Kim, K.O. Ogunjobi, J.E. Kim, and S.Y. Ryu (2004) Carbonaceous aerosol characteristics of PM2.5 particles in Northeastern Asia in Summer 2002, *Atmospheric Environment*, 38(12), 1795-1800.
75. Ho, K.F., S.C. Lee, C.K. Chan, J.C. Yu, J.C. Chow, and X.H Yao. (2003) Characterization of chemical species in $PM_{2.5}$ and $PM_{10}$ aerosols in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31-39.
76. IARC(International Agency for Research on Cancer) website (2014) List of



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

classifications by Group, <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification>.
77. Jaakko, P. (1991) Chemical Ecotoxicology, 16-17.
78. Kang, C.H., W.H. Kim, H.J. Ko, and S.B. Hong (2009) Asian Dust effect on Total Suspended Particulate (TSP) compositions at Gosan in Jeju Island, Korea, *Atmospheric Research*, 94(2), 345-355.
79. Khan, M.F., K. Hirano, and S. Masunaga (2010) Characterization of $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ and $PM_{>10}$ in ambient air, Yokohama, Japan, *Atmospheric Research*, 96(1), 159-172.
80. Khan, M.F., K. Hirano, and S. Masunaga (2010) Quantifying the sources of hazardous elements of suspended particulate matter aerosol collected in Yokohama, Japan, *Atmospheric environment*, 44(21-22), 2646-2657.
81. Lin, T.H (2001) Long-range transport of yellow sand to Taiwan in Spring 2000: observed evidence and simulation, *Atmos. Environ.*, 35(34), 5873-5882.
82. Mainey, A. and T. William (1999) Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: (Chapter IO-3) Chemical Species Analysis of Filter-Collected Suspended Particulate Matter, *US Environmental Protection Agency* EPA/625/R-96/010a, 1-27.
83. Marcazzan, G.M., S. Vaccaro, G. Valli, and R. Vecchi (2001) Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy), *Atmospheric Environment*, 35, 4639-4650.
84. Masiol, M., S. Squizzato, D. Ceccato, G. Rampazzo, and B. Pavoni (2012) Determining the influence of different atmospheric circulation patterns on $PM_{10}$ chemical composition in a source apportionment study, *Atmospheric environment*, 63, 117-124.
85. McMurry, P., M. Shepherd, and J. Vickery (2004) *Particulate Matter Science for Policy Makers; a NARSTO Assessment* (Chapter 3), Cambridge University Press, U.K.
86. McMurry, P.H., M.F. Shephered, and J.S. Vickery (2004) *Particulate Matter Science for Policy Makers*, Cambridge University Press, 235-281.
87. Moreno, T., W. Gibbons, T. Jones, and R. Richard (2003) The geology of ambient aerosols: characterizing urban and rural/coastal silicate $PM_{10-2.5}$ and $PM_{2.5}$ using high-volume cascade collection and scanning electron



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

microscopy, *Atmospheric Environment*, 37(30), 4265-4276.

88. Oh, M.S., T.J. Lee, and D.S. Kim (2009) Source Identification of Ambient Size-by-Size Particulate Using the Positive Matrix Factorization Model on the Border of Yongin and Suwon, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 25(2), 108-121.
89. Pey, J., X. Querol, and A. Alastuey (2010) Discriminating the regional and urban contributions in the North-Western Mediterranean: PM levels and composition, *Atmospheric Environment*, 44(13), 1587-1596.
90. Pio, C,A., and D.A. Lopes (1998) Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere, *Journal of Geophysical Research*, 103, 25263-25272.
91. Qin, Y., Kim, E, Hopke, P.K. (2006) The concentrations and sources of PM2.5 in metropolitan New York City, *Atmos. Environ.*, 40, S312-S332.
92. Querol, X., A. Alastuey, J. Puicercus, E. Mantilla, C.R. Ruiz, A. Lopez-Soler, F. Plana, and R. Juan (1998) Seasonal evolution of atmospheric suspended particles around a coal fire power station: chemical characterization, *Atmospheric Environment*, 32(4), 719-731.
93. Rengarajan. R., A.K. Sudheer, and M.M. Sarin (2011), Wintertime $PM_{2.5}$ and $PM_{10}$ carbonaceous and inorganic constituents from urban site in western India. *Atmospheric Research*, 102(4), 420-431.
94. Savoie, D.L., J.M. Preospero, and R.T. Nees (1987) Nitrate, nonsea-salt, and mineral aerosol over the northwestern Indian ocean. *Journal of Geophysical Research*, 92(D1), 933-942.
95. Seinfeld, J.H., and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons: New York, U.S.A., 408.
96. Solomon, S (2007) Climate Change 2007-the physical sicence basis: Working group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC,
97. Song, Z (2004) A numerical simulation of dust storms in China, *Environmental Modelling & Software*, 19(2), 141-151.
98. Sun, Y., G. Zhuang, A. Tang, Y. Wang, and Z. An (2006) Chemical Characteristics of $PM_{2.5}$ and $PM_{10}$ in Haze-Fog Episodes in Beijing, *Environmental Science & Technology*, 40, 3148-3155.
99. Szigeti, T., V.G. Mihucz, M. Óvári, A. Baysal, S. Atılgan, S. Akman, and



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

G. Záray (2013) Chemical characterization of PM2.5 fractions of urban aerosol collected in Budapest and Istanbul, *Microchemical Journal*, 107, 86-94.

100. US; air Quality Statics Report (2013)
101. Verma, S.K., M.K. Deb, Y. Suzuki, and Y.I. Tsai (2010) Ion chemistry and source identification of coarse and fine aerosols in an urban area of eastern central India, *Atmospheric Research*, 95(1), 65-76.
102. Wang, H., S. Tan, Y. Wang, C. Jiang, G. Shi, M. Zhang, and H. Che (2014) A multisource observation study of the severe prolonged regional haze episode over eastern China in January 2013, *Atmospheric Environment*, 89, 807-815.
103. Wang, J., Z. Hu, Y. Chen, Z. Chen, and S. Xu (2013) Contamination characteristics and possible sources of PM10 and PM2.5 in different functional areas of Shanghai, China, *Atmos. Environ.*, 68, 221-229.
104. Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen, and A. Zheng (2005) The ion chemistry and the source of $PM_{2.5}$ aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment*, 39, 3771-3784.
105. Wang, Y., G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen, and Z. An (2006) The ion chemistry, seasonal cycle, and source of $PM_{2.5}$ and TSP aerosol in Shanhai, *Atmospheric Environment*, 40, 2935-2952.
106. Wolff G.T., P.E. Korsog, N.A. Kelly, and M.A. Ferman (1985) Relationships between fine particulate species, gaseous pollutants and meteorological parameters in detroit, *Atmos. Envrion.*, 19(8), 1341-1349.
107. Woo, J.H. (2009) *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 25(6), 579-593.
108. Woo, J.H., J.M. Baek, J.W. Kim, G.R. Carmichael, N. Thongboonchoo, S.T. Kim, and J.H. An (2003) Development of a multi-resoultion emission inventory and its impact on sulfur distribution for northeast asia, Water, Air, and Soil Pollution, 148, 259-278.
109. Yu, X., T. Cheng, J. Chen, and Y. Liu (2006) A comparison of dust properties between China continent and Korea, Japan, in East Asia, *Atmospheric Environment*, 40, 5787-5797.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY