



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](#)

碩士學位論文

2016년 봄철 제주도 고산지역
대기 에어로졸의 기상현상별 화학조성

濟州大學校 大學院

化 學 科

愼 洙 賢

2017年 8月



2016년 봄철 제주도 고산지역
대기 에어로졸의 기상현상별 화학조성

指導教授 姜 昌 禧

愼 洙 賢

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2017年 8月

愼洙賢의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ ①

委 員 _____ ①

委 員 _____ ①

濟州大學校 大學院

2017年 8月

Chemical Compositions of Atmospheric Aerosols in Relation to Meteorological Phenomena at Gosan, Jeju Island in Spring, 2016

Su-Hyun Shin

(Supervised by Professor Chang-Hee Kang)

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

2017. 8.

This thesis has been examined and approved.

.....

.....

.....

.....
Date

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	vi
ABSTRACT	ix
I. 서 론	1
II. 연구 방법	4
1. 미세먼지 시료 채취	4
1.1 시료 채취 지점	4
1.2 측정기기	4
2. 미세먼지의 시료 채취 및 분석	6
2.1 PM ₁₀ 시료 채취	6
2.2 PM _{2.5} 시료 채취	6
2.3 미세먼지 질량농도 측정	6
2.4 수용성 이온성분 분석	7
2.5 원소 성분 분석	9
III. 결과 및 고찰	12
1. 미세먼지 질량농도	12
2. 이온 수치 비교	15
3. 미세먼지 조성	17
3.1 PM ₁₀ 조성	17
3.2 PM _{2.5} 조성	25
3.3 PM ₁₀ 입자와 PM _{2.5} 입자 조성 비교	33
3.4 성분들 간 상관성	40
3.5 미세먼지 성분의 배출원 특성	46

4. 기상현상별 화학조성 특성	52
4.1 황사 미세먼지의 화학조성	52
4.2 연무 미세먼지의 화학조성	65
4.3 박무 미세먼지의 화학조성	75
5. 해양 및 토양의 영향	84
5.1 해양 농축 인자	84
5.2 토양 농축 인자	87
6. 산성화 및 중화 특성	90
6.1 기상현상별 산성화 특성	90
6.2 기상현상별 중화 특성	94
IV. 결 론	96
V. 참 고 문 헌	98

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 and PM _{2.5} at Gosan site during non-event days.	13
Table 5. Mass concentrations of PM ₁₀ and PM _{2.5} at Gosan and other foreign sites.	14
Table 6. Concentrations of ionic species in PM ₁₀ aerosols.	19
Table 7. Concentrations of elemental species in PM ₁₀ aerosols.	23
Table 8. Concentrations of ionic species in PM _{2.5} aerosols.	27
Table 9. Concentrations of elemental species in PM _{2.5} aerosols.	31
Table 10. Concentrations and their ratios of ionic species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols.	35
Table 11. Concentrations and their ratios of elemental species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols.	38
Table 12. Cross correlations between ionic species of PM ₁₀ aerosols.	42
Table 13. Cross correlations between ionic species of PM _{2.5} aerosols.	43
Table 14. Cross correlations between elemental species of PM ₁₀ aerosols. ...	44
Table 15. Cross correlations between elemental species of PM _{2.5} aerosols. ...	45
Table 16. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in PM ₁₀ aerosols.	48

Table 17. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in PM _{2.5} aerosols.	49
Table 18. Rotated Varimax factor analysis for elemental species of PM ₁₀ aerosols.	50
Table 19. Rotated Varimax factor analysis for elemental species of PM _{2.5} aerosols.	51
Table 20. Mass concentrations of PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during Asian dust (AD) days.	54
Table 21. AD/NE ratios of PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during Asian dust days.	55
Table 22. Concentrations and their ratios of ionic species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	58
Table 23. Concentrations and their ratios of elemental species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	62
Table 24. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.	67
Table 25. Concentrations and their ratios of elemental species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.	71
Table 26. Concentrations and their ratios of ionic species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.	77
Table 27. Concentrations and their ratios of elemental species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.	81
Table 28. Seawater enrichment factors for ionic species of PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols.	86
Table 29. Crustal enrichment factors for elemental species of PM ₁₀	88
Table 30. Crustal enrichment factors for elemental species of PM _{2.5}	89
Table 31. Comparison between the sums of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols.	91

Table 32. Acidification contributions (%) of acidic anions during non-event,
Asian dust, haze and mist days. 93

Table 33. Neutralization factors by ammonia and calcium carbonate in PM₁₀ and
PM_{2.5} aerosols during non-event, Asian dust, haze and mist days 95

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 $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM_{10} aerosols at Gosan site.	16
Figure 3. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of $PM_{2.5}$ aerosols at Gosan site.	16
Figure 4. Comparison of ionic concentrations in PM_{10} aerosols.	20
Figure 5. Composition ratio of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols.	20
Figure 6. Comparison of elemental concentrations in PM_{10} aerosols.	24
Figure 7. Composition ratio of elemental species in PM_{10} aerosols.	24
Figure 8. Comparison of ionic concentrations in $PM_{2.5}$ aerosols.	28
Figure 9. Composition ratio of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols.	28
Figure 10. Comparison of elemental concentrations in $PM_{2.5}$ aerosols.	32
Figure 11. Composition ratio of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols.	32
Figure 12. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols.	36
Figure 13. Composition ratios of ionic species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols. ...	36
Figure 14. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols.	39
Figure 15. Composition ratio of elemental species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols.	39
Figure 16. 5-Day back trajectories for the Asian dust days on Apr 16th, 24th, 25th, May 16th, 2016 at Gosan site.	56
Figure 17. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	59

Figure 18. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	59
Figure 19. Composition ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during Asian dust and non-event days.	60
Figure 20. Composition ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust and non-event days.	60
Figure 21. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	63
Figure 22. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	63
Figure 23. Composition ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Asian dust and non-event days.	64
Figure 24. Composition ratios of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust and non-event days.	64
Figure 25. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.	68
Figure 26. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.	68
Figure 27. Composition ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during haze and non-event days.	69
Figure 28. Composition ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during haze and non-event days.	69
Figure 29. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.	72
Figure 30. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.	72
Figure 31. Composition ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during haze and non-event days.	73

Figure 32. Composition ratios of elemental species in PM _{2.5} aerosols during haze and non-event days.	73
Figure 33. 5-Day back trajectories for the haze days on Apr 22th, 2016, May 17th, 30th, and 31th, 2016 at Gosan site	74
Figure 34. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM ₁₀ aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.	78
Figure 35. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM _{2.5} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.	78
Figure 36. Composition ratios of ionic species in PM ₁₀ aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.	79
Figure 37. Composition ratios of ionic species in PM _{2.5} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.	79
Figure 38. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in PM ₁₀ aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.	82
Figure 39. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in PM _{2.5} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.	82
Figure 40. Composition ratios of elemental species in PM ₁₀ aerosols during mist and non-event days.	83
Figure 41. Composition ratios of elemental species in PM _{2.5} aerosols during mist and non-event days.	83

ABSTRACT

PM₁₀ and PM_{2.5} fine particulate matter samples were collected at Gosan Site of Jeju Island, which is one of the background sites of Korea, in spring, 2016. Their ionic and elemental species were analyzed in order to examine the variation of chemical compositions in relation to the different meteorological conditions. Mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} were 30.1±13.9 and 14.4±5.0 µg/m³, respectively, during the non-event days. Concentrations of the secondary air pollutants such as nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ were 6.61, 2.99, 2.57 µg/m³ for PM₁₀, and 5.71, 0.62, 2.20 µg/m³ for PM_{2.5}, respectively. The composition ratios of anthropogenic (Zn, Pb, Ni), soil (Al, Fe, Ca) and marine (Na, Mg) sources occupied 1.2%, 46.5% and 41.2% in PM₁₀ and 4.4%, 39.0%, 32.6% in PM_{2.5}, respectively. From the study of chemical composition according to the particle sizes, nss-SO₄²⁻ and NH₄⁺ were existed mainly in PM_{2.5} fine particulate matter. On the other hand, NO₃⁻, Na⁺, Cl⁻ and nss-Ca²⁺ were rich in PM₁₀. During the Asian dust periods, the concentrations of nss-Ca²⁺ and NO₃⁻ increased highly as 6.9 and 2.9 times in PM₁₀, and 5.8 and 1.8 times in PM_{2.5}, 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 days, concentrations of the secondary air pollutants were increased 2.5~3.0 and 0.4~2.2 times in PM₁₀ and PM_{2.5}, respectively. Furthermore, the remarkable increase of NO₃⁻ concentration was observed in PM_{2.5} during haze events. Concentrations of the secondary pollutants during the mist event days were 1.1~1.2 and 2.3~2.7 times, respectively, in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols, compared to non-event days. The neutralization factors by ammonia were 0.74, 0.67, 0.83, 0.69, respectively, for non-events, Asian dust, haze, and mist days in PM₁₀, besides they were 0.93, 0.87, 0.91, 0.90, respectively, in PM_{2.5}. Meanwhile, those by calcium carbonate were 0.16, 0.22, 0.07, 0.18 in PM₁₀, and 0.04, 0.06, 0.02, 0.05 in PM_{2.5}, respectively. From the study of source origins by the principal component analysis, the PM₁₀ and PM_{2.5} ionic species in spring were mostly originated from anthropogenic source, and followed next by marine and soil sources.

I. 서 론

대기 중에 고체 또는 액체 상태로 존재하는 부유입자들을 총칭하여 입자상 물질 (Particulate matter, PM) 또는 대기 에어로졸 (Atmospheric aerosol)이라 하며, 국내에서는 이를 입자크기에 따라 미세먼지 (PM₁₀)과 초미세먼지 (PM_{2.5})로 분류하고 있다. 대기 에어로졸의 형상은 발생원이나 입자크기에 따라 매우 다양하고 불규칙하며, 화학적 성분은 발생원의 특성을 나타낸다. 그리고 입자크기에 따라 크게 조대입자 (Coarse particle, $2.5 < D_p < 10 \mu\text{m}$), 미세입자 (Fine particle, $D_p < 2.5 \mu\text{m}$), 극미세입자 (Ultrafine particle, $D_p < 1.0 \mu\text{m}$) 등으로 분류하여 관리되고 있다. 조대입자는 토양 입자나 해염 입자 등의 자연적 발생원이나 기계적인 과정에 의해 발생되며, 대기 중 체류시간이 짧고, 체내로 흡입되면 코와 후두에서 제거되기 때문에 인체 피해는 상대적으로 적다 (고태웅, 2015). 그러나 미세입자는 화석연료의 연소 자동차 배기가스, 화학물질 제조과정 등 인위적 기원에 의해 생성된 물질과 기체상 물질이 입자상으로 전환된 2차 오염물질로 구성되어 있다. 이러한 입자는 주로 SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , 유기탄소 (OC), 원소탄소 (EC) 등으로 이 중에서도 SO_4^{2-} 와 유기탄소의 농도가 높은 것으로 나타나고 있다 (Khan *et al.*, 2010; 이순봉 등, 2010; Lighty *et al.*, 2000). 이 성분들은 대부분 SO_2 , NO_x , NH_3 의 직접적인 배출로 인해 생성된다 (Yao *et al.*, 2002). 따라서 미세입자는 대기 중에서 제거가 어렵고 호흡기 폐 깊숙이 유입 되어 폐질환, 심근경색, 순환기계 장애 등을 유발한다. 또 조기 사망 영향인자로 작용하여 인체에 영향을 미치기 때문에 WHO에서는 2013년에 이를 1급 발암물질로 규정하였다.

현재 대부분의 국가에서는 호흡성 입자 (Respirable particle)인 PM₁₀ 질량농도를 기준으로 입자상 물질의 대기환경기준을 설정하고 있다. 그리고 WHO에서는 PM₁₀ 질량농도 권고기준을 연평균 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 일평균 $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 보다 엄격하게 설정하였고 (강공연 등, 2011), 유럽연합은 이를 각각 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 정하고 있다. 또 미국은 1997년에 인체영향에 대한 지속적인 연구 결과를 기초로 PM_{2.5} 기준을 추가하여 PM₁₀은 일평균 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 기준을 적용하여 관리하고 있다. 그리고 유럽연합에서는 현재 연평균 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 인 PM₁₀ 환경기준을 연평균 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 낮추는 것을 검토 중에 있다.

우리나라는 1983년부터 총부유먼지 (TSP)의 대기환경기준을 설정하여 관리해 왔

다. 그러나 1995년부터는 PM₁₀을 환경기준으로 제정하여 현재 일평균 100 µg/m³, 연평균 50 µg/m³로 관리하고 있고, 2001년에 TSP를 대기환경기준 항목에서 제외시켰다. 그리고 2015년부터는 PM_{2.5}의 환경기준을 일평균 50 µg/m³, 연평균 25 µg/m³로 설정하여 관리하고 있다. 이는 WHO의 일평균 25 µg/m³, 연평균 10 µg/m³ 권고 기준보다는 크게 완화된 기준이다(김기주 등, 2014).

PM₁₀과 PM_{2.5}의 경우, 편서풍에 의해 우리나라로 유입되는 황사, 연무, 박무 등의 기상현상의 영향을 받고 있다. 특히 최근에 심화되고 있는 고농도 미세먼지 현상(Haze episode)은 이러한 장거리 이동 오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 나타나고 있다. 그리고 이러한 기상 현상에 의해 발생하는 대기오염물질은 다양한 유기탄소, 수용성 이온성분, 유해 중금속 등을 포함하고 있어서 건강 및 재산상의 피해가 증가하고 있다(이영재, 2014; NIER, 2011).

황사는 대기 중에서 응결핵과 빙정핵으로 작용하여 구름물이에 영향을 주고, 태양 복사선을 흡수, 산란시켜 일사량을 감소시키거나 직접적으로 식물의 기도를 막아 광합성을 방해한다(오용수, 2011; Arao and Ishizaka, 1986). 그리고 먼지농도가 평상시에 비해 매우 높아 시정 악화를 초래하며, 천식과 기관지염 등 호흡기 질환과 안건염과 안구 건조증 및 안질을 크게 악화 시키고, 구제역 등 가축의 전염성 질병을 유발하기도 한다(이미숙, 2012). 황사 발생은 발원지의 기상조건과 지표상태를 비롯한 여러 상황에 따라 다르다(Nickling and Brazel, 1984; Sun *et al.*, 2003; Xu *et al.*, 2006, Wu *et al.*, 2012).

황사는 발원지의 대기 습도, 강수량, 풍속 등 기상조건과 식생 등의 지표면 상태에 따라 발생된다. 발원지에서 발생한 황사가 한반도로 이동하기 위해서는 황사가 부유할 수 있는 강한 저기압의 발달과 부유한 입자가 수송될 수 있는 강한 풍속 등의 기상조건이 갖추어져야 한다. 발원지에서 발생한 황사가 주변지역으로 수송되어 주변지역으로 도달하기까지의 소요시간은 상층기류의 속도, 발원지의 위치 등에 따라 결정된다. 이러한 황사는 국지적이고 지역적인 규모부터 전구규모에 이르기까지 다양한 공간에서 기후에 직간접적인 영향을 미치고 있다(Liu *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2008).

연무는 시정거리 1~10km 이상이고 습도가 75% 이하로 낮을 때 대기 중에 연기, 먼지 등 미세한 입자가 떠 있어서 공기의 색이 우윳빛으로 부엌게 보이는 현상을 말한다(KMA, 2009). 연무를 발생시키는 물질은 자동차 배출가스 등의 인위적인 오

염물질과 광화학 스모그 등의 이차 오염물질들이다(Chun *et al.*, 2003). 따라서 연무 관측 시에는 이차 오염물질인 암모늄, 질산염, 황산염이 4~6배 이상 증가한다(Kang *et al.*, 2004).

박무는 연무현상과 강도를 구분하는 시정거리는 동일하다. 그러나 80~90% 이상의 높은 상대습도와 회색을 띠는 특징을 보이며, 2.5 μm 이하의 미세한 물방울이나 황산염, 질산염과 같은 흡습성 알갱이가 대기 중에 떠 있어서 먼 곳의 물체가 흐려 보이는 현상을 말한다(전영신 등, 2003). 이러한 박무는 공단지역 인근과 도시의 시정을 악화시키고, 기온과 습도 등의 기상인자에 의해 입자상 물질로의 입자전환(gas to particle conversion) 및 입자응집(particle coagulation) 매커니즘에 영향을 준다. 그리고 입자상 물질의 농도 증가에 기여하기 때문에 대기 오염물질의 농도 분포와 연관된 매우 중요한 기상 현상이라고 할 수 있다(이형돈 등, 2013).

이처럼 대기 에어로졸은 입자 크기에 따라 화학조성이나 발생 메커니즘이 확연한 차이를 보이고 있기 때문에 이를 입경별로 구분하여 구성 성분을 비교하는 것은 의미가 있다. 그리고 입자크기에 따라 다양한 에어로졸의 조성과 기원을 입경 분포별로 비교함으로써 조성을 비교할 필요가 있다(국립환경과학원, 2006). 대기 에어로졸의 실태파악이나 소멸기작을 설명하기 위해서는 이에 대한 물리·화학적 자료가 필요하며, 특히 입자크기에 따른 화학 조성 변화를 파악하는 것은 가장 중요한 연구 분야이다(Hidy, 1972, 오미석 등, 2009).

본 연구는 대기 중 미세먼지의 기상현상별 화학조성과 오염특성을 상호비교하기 위한 목적으로 수행되었다. 이를 위해 국내 배경 지역인 제주도 서쪽 끝 지점에 위치한 고산측정소에서 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지를 채취하였고, 주요 이온성분과 원소성분을 분석하였다. 그리고 그 결과로부터 대기 에어로졸의 화학조성과 기상현상 조건에 따른 오염 특성을 조사하였다. 또한 이러한 연구를 통해 최근 심화되고 있는 중국발 미세먼지의 오염 특성과 장거리 이동 대기오염물질의 영향을 이해하고, 그 피해를 평가하는데 필요한 자료로 활용하고자 하였다.

II. 연구방법

1. 미세먼지 시료 채취

1.1 시료 채취 지점

대기 에어로졸 시료는 고산측정소(제주특별자치도 제주시 한경면 고산리 수월봉, 33°17'N, 126°10'E)에서 채취하였다. 제주도 서쪽 끝 지점에 위치해 있는 고산 관측소는 시내에서 약 20 km 이상 떨어져 있어 국지 오염원이 적은 국내 배경지역이다. 또한 아시아대륙에서 편서풍을 타고 이동하는 대기 오염물질의 영향을 평가하기에 적합한 조건을 갖추고 있다. 측정소는 해발 72 m의 해안가 언덕에 위치해 있으며, 제주 고층 레이더 기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어져 있다.

1.2 측정 기기

1.2.1 PM₁₀ Air Sampler

PM₁₀ 시료는 고산측정소 현장의 컨테이너 옥상에 PM₁₀ Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-103, Korea)를 설치하여 채취하였다. Air Sampler의 공기 유속은 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} 시료는 PM_{2.5} WINS Impactor가 부착된 PM_{2.5} Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-103 & PMS-104, Korea)를 사용하여 채취하였다. Air Sampler의 공기유속은 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다.

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 Metrohm Metrosep Cation-6-150 분리관, 음이온(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , CH_3SO_3^-) 및 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-) 분석에는 881 Compact IC Pro와 819 IC Detector, Metrohm Metrosep A-SUPP-16 분리관을 사용하였다.

1.2.4 Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrophotometer

미세먼지의 원소성분(Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, 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

원소성분 중에서 상대적으로 농도가 낮은 미량성분들(Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Cu, Ni, Co, Mo, Cd 등)은 ICP-MS (Perkin Elmer, Model ELAN DRC-e, USA)를 사용하여 분석하였다. 이 ICP-MS는 40 MHz RF power, DRC (Dynamic Reaction Cell), Quadrupole Mass Spectrometer 부착 형이다.

1.2.6 Microwave Digestion System

미세먼지의 원소성분은 필터를 혼합산용액에 침적시켜 마이크로파 분해 장치로 용출시켰으며, 마이크로파 분해 장치는 이탈리아 MILESTONE사의 Model START D를 사용하였다.

1.2.7 pH meter

이온성분 용출액의 pH는 pH meter (ORION, Model 720A, USA)와 Combination pH glass electrode (ORION, Model 8102BN, USA)와 ATC probe (ORION, Model 917005)를 사용하여 측정하였다.

2. 미세먼지의 시료 채취 및 분석

2.1 PM₁₀ 시료 채취

PM₁₀ 시료는 PM₁₀ Sequential air sampler와 테프론 필터(Pall Co., Zeflour™, 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2016년 3월부터 5월까지 3일 간격, 24시간 단위로 총 29개를 채취하였다. 시료 채취 공기 유속은 MFC (Mass Flow Controller)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 데시케이터에서 건조 시킨 후 무게를 측정하였다.

2.2 PM_{2.5} 시료 채취

PM_{2.5} 시료는 이온성분 분석용과 원소분석용 필터를 2가지를 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 2016년 3월부터 5월까지 3일 간격, 24 hr 단위로 총 35개를 채취하였다.

2.3 미세먼지 질량농도 측정

PM₁₀, PM_{2.5} 질량은 테플론 필터를 데시케이터에서 항량이 될 때까지 (72~96 시간) 건조시킨 후 시료 채취 전과 후의 무게 차이를 측정하였다. 그리고 미세먼지 질량농도는 측정된 질량을 총 유량으로 나누어 단위 부피당 질량(μg/m³)으로 환산하였다.

2.4 수용성 이온성분 분석

2.4.1 시료의 전처리

무게를 측정된 시료필터는 분석 전까지 페트리디쉬에 넣어 밀봉한 후 분석 전까지 -20°C 냉동고에 보관하였다. PM_{10} 시료는 필터를 이등분하여 절반은 이온성분 분석에 사용하였고, 나머지 절반은 원소 분석에 사용하였다. 반면에 $\text{PM}_{2.5}$ 시료는 필터 전체를 수용성 이온성분 분석에 사용하였다.

수용성 이온 성분은 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자 시료를 채취한 테프론 필터에 에탄올 0.2 mL 정도를 가하여 습윤시킨 후, 초순수 30 mL를 가하여 수용성 이온성분을 용출시켰다. 수용성 이온은 초순수를 가한 후 초음파추출기에서 30분, 진탕기에서 1시간 동안 진탕(250 rpm)하여 용출하였다. 용출액은 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, $0.45\ \mu\text{m}$)로 불용성 성분을 거른 후 여액을 양이온, 음이온 분석용 시료로 사용하였다.

2.4.2 수용성 성분 분석

PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 의 수용성 이온성분은 Ion Chromatography (IC)법으로 분석 하였다. 양이온 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 은 IC (Metrohm Modula IC, 818 IC Pump/819 IC detector)를 사용하여 Metrohm metrosep C6-150 분리관, 0.9 mL/min 유속, 25 μL 주입부피, 3.6 mM HNO_3 용리액의 조건으로 분석하였다. 표준검정곡선은 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 경우 Accustandard사의 1000 ppm 표준용액을 사용하여 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 농도로 희석한 용액을 이용하여 작성하였다.

음이온 (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , CH_3SO_3^-) 및 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-)은 IC (Metrohm 881 Compact IC Pro)를 사용하여 Methrohm Metrosep A-SUPP-16 분리관, 0.8 mL/min 유속, 100 μL 주입부피, 7.5 mM Na_2CO_3 용리액, 200 mM H_2SO_4 Suppressor 용액의 조건으로 분석하였다. 주요 음이온(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})의 표준검정곡선은 1차 표준물질(Aldrich사 99.99% K_2SO_4 , 99.99% KNO_3 , 99.999% NaCl)로 1000 ppm 표준용액을 조제한 후 이를 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 농도로 희석한 용액을 이용하여 작성하였다. 미량음이온 및 유기산 표준검정곡선은 표준용액의 농도는 10, 50, 100, 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 이며, 유기산 표준용액은 나트륨염을 초순수에 녹여 조제하였다.

IC 분석 시 기기검출한계(Instrumental Detection Limit)는 표준검정곡선 작성에 사용한 최소농도 표준용액을 7회 반복 분석한 후 표준편차를 구하고, 여기에 Student-t (98% 신뢰수준, 3.143) 값을 곱하여 계산하였다. IC 분석 정밀도는 기기 검출한계 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.

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

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

$$IDL = S \times 3.143 \text{ (98\% confidence level, } n=7)$$

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

Species	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻
IDL (µg/L)	1.5	3.4	4.0	8.3	1.2	5.2
CV (%)	0.5	1.1	1.3	2.6	0.4	1.7
Species	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻
IDL (µg/L)	2.0	2.1	0.1	0.5	0.6	0.2
CV (%)	0.6	0.7	0.3	1.5	1.9	0.7

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)을 사용하여 보정하였고, pH 측정 시 시료용액은 온도가 대략 25°C가 되도록 조절하였다.

2.5 원소 성분 분석

2.5.1 시료의 전처리

앞에서 반으로 절단한 PM₁₀ 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% HNO₃/16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가한 후 마이크로파를 조사하여 원소성분을 용출시켰다. 마이크로파는 1000 W RF power를 조사하여 온도를 15 분 동안 180°C로 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% HNO₃/8% 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, 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 10 배 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% HNO₃/8% 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)과 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 19종의 원소성분을 ICP-OES와 ICP-MS로 분석한 기기조건 과 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

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	64	~0.2198	V	51	~0.0942
Cr	52	~0.0628	Pb	208	~0.0628
Cu	63	~0.0628	Ni	58	~0.0942
Co	59	~0.0628	Mo	98	~0.0314
Cd	111	~0.0942			

III. 결과 및 고찰

1. 미세먼지 질량농도

본 연구에서는 2016년 3월 1일부터 5월 31까지 제주도 고산지역에서 채취한 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도를 측정하였다. 질량농도는 대기오염 공정시험방법에 따라 미세먼지를 필터에 포집하여 포집 전·후의 무게 차이와 공기 유량으로부터 아래 식을 적용하여 미세먼지의 질량 농도를 계산하였다(문지용 등, 2001). 연구기간의 황사일, 연무일, 박무일, 강수일(3 mm 이상)을 제외한 비현상일의 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도는 각각 30.1±13.9 µg/m³ (n=7), 14.4±5.0 µg/m³ (n=13)를 나타내었고, 이는 국내 대기환경 연평균 기준인 PM₁₀는 50 µg/m³, PM_{2.5} 25 µg/m³에 비해 낮은 농도로 조사되었다. 그리고 같은 지역인 고산지역에서 2013~2015년 동안에 측정한 PM₁₀ 36.0 µg/m³, PM_{2.5} 15.0 µg/m³와 비슷한 경향을 보였다(이재윤, 2017). 그리고 국외 타 지역과 비교해 본 결과, 고산지역의 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도는 2014~2015년 측정한 중국의 Beijing 지역보다 각각 3.8, 5.2배 낮지만, 스페인의 Elche 지역에서 2008~2009년에 측정한 결과보다는 각각 1.1배, 1.0배 높은 수치를 보였다(Table 5). 그리고 PM_{2.5}의 질량농도는 PM₁₀의 47.8%를 차지하였으며, PM₁₀에서 PM_{2.5}를 뺀 PM_{10-2.5} 조대입자(coarse particle)의 질량농도는 15.7±8.9 µg/m³로 PM₁₀의 52.2%를 차지하는 것으로 조사되었다(Figure 1, Table 4).

$$\text{Mass Concentration} = \frac{W_f - W_i}{V} \times 10^6 \text{ } (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

Mass Concentration : 미세 먼지 질량 농도 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

W_f : 포집 후 필터의 무게(g)

W_i : 포집 전 필터의 무게(g)

V : 흡입 공기 유량 (m^3)

Table 4. Mass concentrations of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ at Gosan site during non-event days.

PM	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
PM_{10} (n=7)	30.1	13.9	26.2	54.0	14.9
$\text{PM}_{2.5}$ (n=14)	14.3	5.0	12.0	26.1	9.9

Table 5. Mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols at Gosan and other foreign sites.

Site	Country	Sampling time	Concentration (µg/m ³)		PM _{2.5} /PM ₁₀ Ratio
			PM ₁₀	PM _{2.5}	
Gosan	Korea	2016	30.1	14.3	0.48
Gosan ^{a)}	Korea	2013-2015	45.5	21.1	0.46
Shanghai ^{b)}	China	2009-2010	149.2	103.3	0.69
Washington ^{c)}	U.S.A.	2012~2013	-	12.8	-
Elche ^{d)}	Spain	2008~2009	26.2	13.6	0.52
Chapineria ^{e)}	Spain	2004~2005	32.0	17.0	0.53

^{a)}Lee *et al.* (2017), ^{b)}Wang *et al.* (2013), ^{c)}US: Air Quality Statistics Report (2013),

^{d)}Galindo *et al.* (2013), ^{e)}Salvador *et al.*, (2011)

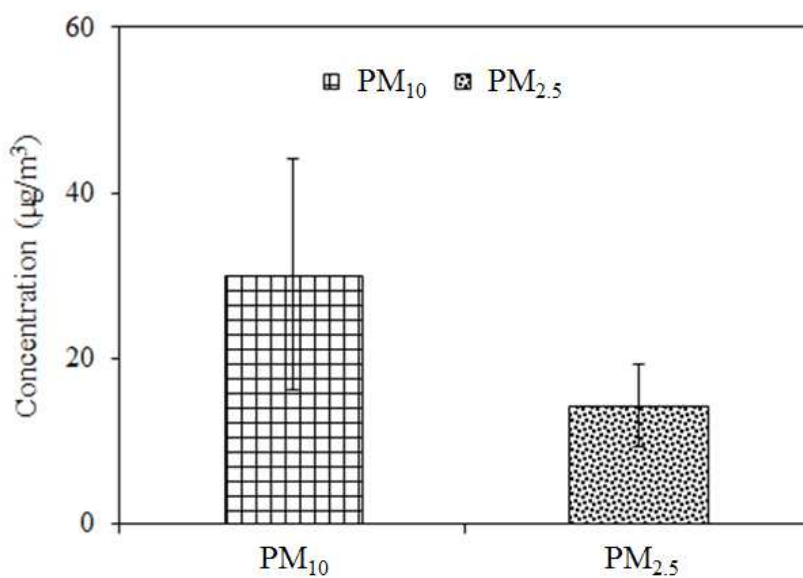


Figure 1. Variations of PM₁₀ and PM_{2.5} mass concentrations at Gosan site during the study

2. 이온수지 비교

수용성 이온성분 분석 데이터는 이온수지를 비교함으로써 간접적으로 신뢰도를 평가하고 정도관리(QA/QC)에 이용할 수 있다. 일반적으로 모든 용액은 전기적으로 중성을 나타내기 때문에 양이온의 당량농도 합(T_{Cation})과 음이온의 당량농도 합(T_{Anion})은 정확히 일치해야 한다. 양이온의 당량농도 합(T_{Cation})과 음이온의 당량농도 합(T_{Anion}) 간의 상관계수(r)가 1에 가까울수록 분석 정확도가 높다고 볼 수 있다 (Kang *et al.*, 2006, 2003, 2002).

본 연구에서는 주요 양이온과 음이온을 모두 분석하였기 때문에 두 양간의 상관성을 비교하면 데이터의 정확도를 개략적으로 확인할 수 있고, 이를 확인하기 위하여 다음의 식에 의해 양이온과 당량농도 합(T_{Cation})과 음이온 당량농도 합(T_{Anion})을 계산하였다.

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

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

식에서 C_i 는 이온 i 의 농도($\mu\text{eq/L}$), Z_i 는 이온 i 의 당량수, W_i 는 이온 i 의 분자량이며, m 은 양이온의 수, n 은 양이온과 음이온의 수이다(심상규 등, 1994).

고산에서 채취한 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 의 주요 이온분석 데이터를 기초로 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 이온수지를 조사하였다. Figure 2, 3의 결과를 보면, 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합 간의 상관계수(r)는 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 모두 0.991로 모두 높은 선형관계를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 본 연구에서 분석한 이온성분들은 비교적 높은 정확도를 나타내고 있는 것으로 판단된다.

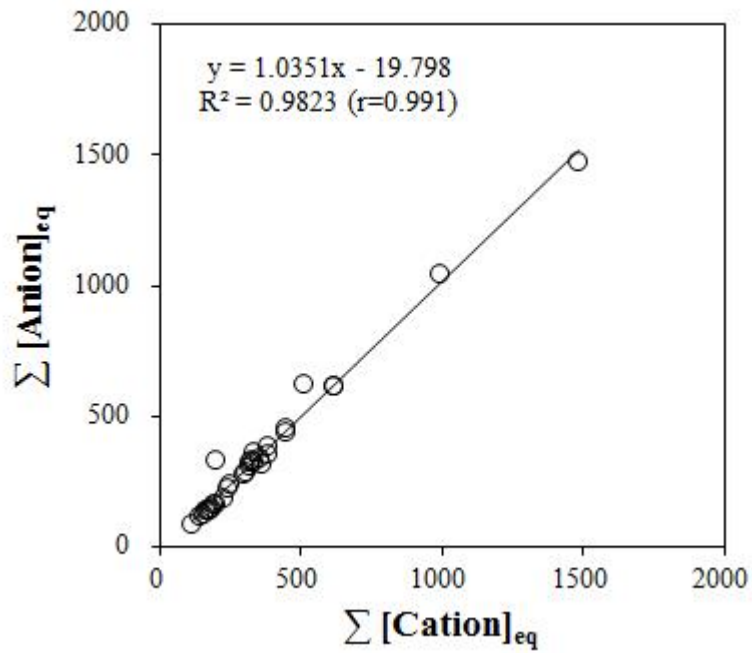


Figure 2. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM_{10} aerosols at Gosan site.

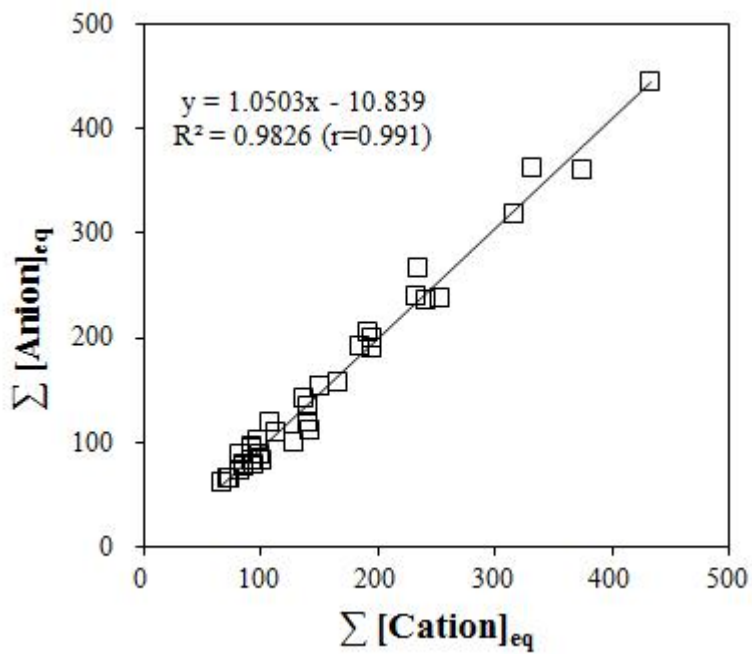


Figure 3. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of $\text{PM}_{2.5}$ aerosols at Gosan site

3. 미세먼지 조성

3.1 PM₁₀ 조성

3.1.1 PM₁₀ 이온성분 농도 및 조성

제주도 고산지역에서 2016년 3월 1일부터 5월 31일까지 채취한 총 29개의 PM₁₀ 시료와 총 35개의 PM_{2.5} 시료에 대해 수용성 이온성분을 분석하였다. 그리고 황사, 연무, 박무, 강우(3mm 이상)일을 제외한 시료들만을 선택하여 PM₁₀ ($D_p < 10 \mu\text{m}$)의 이온성분 농도를 조사하였고, 그 결과를 Table 6과 Figure 4에 나타내었다. 여기에서 nss-SO₄²⁻와 nss-Ca²⁺는 비해염(non-sea salt) 농도로, $[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.251$ 의 식과 $[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Na}^+] \times 0.04$ 의 식에 의해 계산하였다(Ho *et al.*, 2003; Savoie *et al.*, 1987).

PM₁₀의 이온성분은 nss-SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > Na⁺ > Cl⁻ > nss-Ca²⁺ > HCO₃⁻ > K⁺ > Mg²⁺ > HCOO⁻ > CH₃COO⁻ > CH₃SO₃⁻ > F⁻ > H⁺ 순으로 높은 농도를 보였다. 이때 인위적 기원 성분인 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺이 각각 6.61, 2.99, 2.57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높은 농도를 나타내었다. 이때 nss-SO₄²⁻성분은 SO₄²⁻ 전체 농도의 95.1%를 차지하는 것으로 확인되었고, 이는 SO₄²⁻성분이 해염의 영향보다는 외부에서 유입된 인위적인 영향을 받는 것으로 판단된다. 또한 NO₃⁻은 1차 오염 물질인 NO_x가 산화과정을 거쳐 생성된 2차 오염물질로 질소산화물의 발생은 주로 NO와 NO₂로 배출되며, 수용액 상태에서는 NO₃⁻로 변환된다. 대부분 석유사용과 관련이 크고, 자동차의 연소와 산업 배출에 의하여 많이 발생된다(Aardenne *et al.*, 1999; Geng *et al.*, 2013). 최근 중국을 포함한 동아시아에서는 급격한 경제 발전에 의해 질소산화물의 배출량이 증가하고 있는 추세에 기인하는 것으로 판단된다(Van der A *et al.*, 2008; Richter *et al.*, 2005).

그리고 NH₄⁺ 성분은 대기 중 암모니아의 약 90%는 대기 중의 황산(H₂SO₄), 질산(HNO₃), 염산(HCl) 등과 반응하여 암모늄(NH₄⁺) 에어로졸로 전환되며, 약 10% 정도는 OH 라디칼로 전환된다(Warmeck, P, 1988). 암모늄은 대기 중 황산이온, 질산이온등과 반응하여 황산암모늄(NH₄H₂SO₄), 질산암모늄(NH₄NO₃), 염화암모늄(NH₄Cl) 등의 2차 대기오염물질을 생성한다(Adams, P. J *et al.*, 2001). 또한 비농업

지역의 경우 인구밀도나 교통량 등에 따라 농도 변화가 있을 수 있으며, 온도와 습도에 의해서도 농도와 관련이 있는 것으로 보고되고 있다(Masiol *et al.*, 2012; 이학성 등, 1999).

그 다음으로 해염 성분인 Na^+ 과 Cl^- 의 농도가 각각 $1.37, 0.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 농도가 높았고, 이렇게 두 성분의 농도가 높게 나타난 이유는 측정소가 해안가에 근접해 있어서 지역적인 특성을 잘 나타낸 것으로 판단된다.(현동림, 2014)

토양 기원 성분인 nss-Ca^{2+} 은 $0.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$, K^+ 는 $0.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 다른 성분들에 비해 비교적 낮은 수치를 나타내었다. nss-Ca^{2+} , K^+ 은 지질광물의 주요 구성원소로 알려진 성분이다. 그러나 수용성 K^+ 이온은 전체 분석성분의 10% 정도만이 토양으로부터 유래되고 나머지는 주로 생체소각(biomass burning) 등 인위적 요인에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다(오미석 등, 2009; McMurry *et al.*, 2004).

또한 PM_{10} 의 조성을 발생기원별로 조사해 본 결과, nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 의 인위적 기원 성분이 76.2%로 가장 높은 조성을 보였다. 그 다음으로 해염성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 의 조성이 15.5%, 토양기원의 nss-Ca^{2+} 이 2.9%, 조성을 차지하였다. 이러한 결과로 보아 고산지역의 PM_{10} 조성은 인위적 기원의 영향을 가장 많이 받고, 다음으로 해염 기원, 토양 기원 순으로 조성의 영향을 많이 받는 것으로 보인다(Figure 5).

Table 6. Concentrations of ionic species in PM₁₀ aerosols.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
H ⁺	0.01	0.00 ₂	0.01	0.01	0.00 ₃
NH ₄ ⁺	2.57	1.37	2.18	4.63	1.16
Na ⁺	1.37	0.60	1.34	2.04	0.75
K ⁺	0.29	0.10	0.30	0.40	0.18
nss-Ca ²⁺	0.46	0.12	0.47	0.59	0.26
Mg ²⁺	0.27	0.13	0.25	0.49	0.14
nss-SO ₄ ²⁻	6.61	3.20	6.24	12.2	3.49
NO ₃ ⁻	2.99	1.75	2.36	5.42	1.46
Cl ⁻	0.84	0.62	0.62	1.85	0.20
HCO ₃ ⁻	0.39	0.13	0.41	0.57	0.25
F ⁻	0.00 ₂	0.00 ₁	0.00 ₂	0.00 ₄	0.00 ₁
HCOO ⁻	0.06	0.06	0.04	0.17	0.01
CH ₃ COO ⁻	0.05	0.07	0.03	0.19	0.01
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.05	0.02	0.05	0.08	0.03

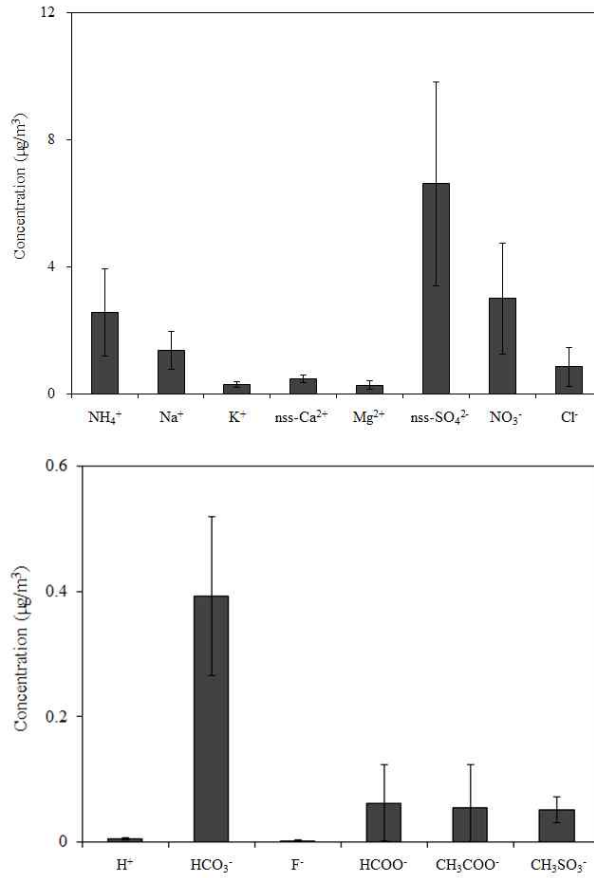
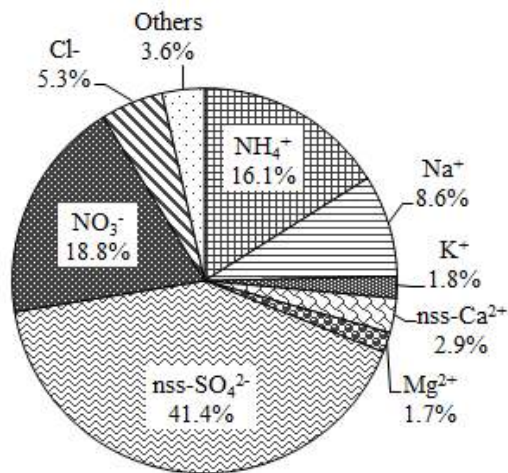


Figure 4. Comparison of ionic concentrations in PM_{10} aerosols.



Others : H^+ 0.04%, HCO_3^- 2.5%, F^- 0.02%,
 HCOO^- 0.4%, CH_3COO^- 0.3%, CH_3SO_3^- 0.3%

Figure 5. Composition ratio of ionic species in PM_{10} aerosols.

3.1.2 PM₁₀ 원소성분 농도 및 조성

대기 중 미세먼지는 수용성 이온 성분 외에도 중금속 성분을 포함하고 있다. 미세먼지는 물리화학적 특성 및 발생기원이 다르며, 입자크기에 따라 조성과 기원, 그리고 계절적 특성도 차이를 보인다. 그리고 기상현상에 따라 그 물리적 특성이나 화학 조성이 다르게 나타난다(고희정 등, 2016). 자연발생원으로는 토양의 재 비산, 암석의 풍화, 삼림화재, 해양 염분의 방출, 식물 등에 의해 발생한다(문지용 등, 2001). 그리고 인위적 발생원으로는 연료의 연소, 제련소 등의 산업 시설, 폐기물 소각 등에 의해 발생된다. 특히 도심환경에서 발견되는 미량 무기 성분은 다양한 인위적인 배출원에 의해 배출되고 있고, 도시지역 미세먼지 중에는 중금속을 비롯한 여러 위해성 물질들이 함유되어 있어서 인체에 피해를 주고 있다(최배진 등, 2003; 봉춘근 등, 2002).

미세먼지 중의 금속 물질은 수중에서 이온으로, 암석과 흙에서는 염, 광물의 형태로 존재할 수 있고, 유기물질이나 무기물질과 결합하거나, 대기 중 입자에 부착된 상태로 존재할 수 있다. 이러한 중금속은 인체에 배출될 수 있는 이상으로 흡수될 때 단백질 조직이나, 뼈 등 특정 부위에 축적되는 경향이 있다. 또한, Pb, Cd, Mn, Zn, Ni, Cr 등의 미세먼지에 함유되어 있는 중금속은 인체에 흡수되어 활성산소를 생성하는 등 여러 가지 기전을 통해 호흡기 및 순환기계 뿐만 아니라 정신적인 질환을 야기할 수 있다는 보고들이 계속해서 발표되고 있다(Kumar and Jugdutt, 2003; Donaldson and MacNee, 2001).

본 연구에서는 국내 배경지역인 고산측정소에서 채취한 PM₁₀ 시료를 대상으로 19여종의 원소성분을 분석하였다. 그리고 이 중 황사, 연무, 박무를 제외한 비현상일(n=7)의 농도를 Table 7과 Figure 6에 나타내었다. 분석된 각 원소성분의 평균농도는 Na > Al > Fe > Ca > K > Mg > Zn > Ti > Mn > V > Pb > Ni > Ba > Cu > Cr > Sr > Cd > Mo > Co 순으로 높게 조사되었다.

이 중 해염기원의 Na 농도가 641.4 ng/m³로 가장 높게 나타났다. 그 다음으로는 토양 기원의 Al, Fe, Ca이 각각 462.7, 257.4, 179.3 ng/m³로 높은 농도를 보였고, 토양, 인위적 기원으로 알려진 K는 177.0 ng/m³을 나타내었다. 또한, 토양과 해양의 동시 기원을 나타내는 Mg은 154.9 ng/m³의 농도를 보였으며, 주로 연료, 타이어 마모 등 자동차에 의한 오염원으로 알려진 Zn는 15.7 ng/m³조사 되었다. Ti는 14.5

ng/m³의 농도를 보였으며, 미량의 지각 원소로 알려져 있다(김기주 등, 2014). 또한 오일 연소 및 금속의 부식과 마모에 의해 배출되는 것으로 알려져 있는 V, Ni, Cr 은 각각 6.2, 4.0, 2.1 ng/m³으로 조사되었다. Pb는 4.3 ng/m³로 연료 연소, 제련과정, 여러 산업과정에서 발생하며 특히 차량연료의 연소 과정에서 발생한다. 이에 1988년부터 우리나라에서는 무연휘발유를 사용하도록 규제하고 있어서 현재 휘발유에는 사용되지 않지만 도로 주변에서는 여전히 높은 농도를 보이고 있는 경우도 있다(전혜리 등, 2012; Choi, 2006). 이 외에 미량 중금속 성분 Mn, Ba, Cu, Sr, Cd, Mo, Co등은 각각 7.7, 3.0, 2.2, 1.4, 0.7, 0.3, 0.1 ng/m³로 낮은 수준의 농도를 나타내었다.

또한 PM₁₀의 원소성분 조성을 Figure 7에 비교하였다. 그림의 결과와 같이 원소 성분은 주요 해양기원 성분(Na, Mg)이 41.2%, 토양기원 성분(Al, Fe, Ca)이 46.5%, 인위적 기원 성분(Zn, Pb, Ni)이 1.2%의 조성을 보여 이들 성분이 전체의 88.9%로 대부분을 차지하고 있는 것으로 조사되었다.

Table 7. Concentrations of elemental species in PM₁₀ aerosols.

Species	Concentration (ng/m ³)				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
Al	462.7	304.5	549.2	745.3	18.9
Fe	257.4	209.5	207.1	530.0	15.0
Ca	179.3	147.6	147.5	411.6	21.6
Na	641.4	267.3	634.2	1079.3	257.9
K	177.0	126.4	127.3	329.0	39.1
Mg	154.9	81.5	154.0	257.6	51.5
Ti	14.5	9.5	17.8	25.3	1.8
Mn	7.7	5.5	5.9	14.6	1.7
Ba	3.0	2.3	2.4	6.0	0.7
Sr	1.4	0.9	1.2	2.8	0.3
Zn	15.7	9.8	19.9	29.0	3.7
V	6.2	5.2	4.5	16.1	1.6
Cr	2.1	1.5	2.4	4.7	0.2
Pb	4.3	2.9	4.3	7.4	0.0 ₂
Cu	2.2	0.7	2.5	2.7	1.0
Ni	4.0	2.3	4.3	7.9	1.0
Co	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0 ₁
Mo	0.3	0.1	0.3	0.4	0.1
Cd	0.7	0.9	0.4	2.7	0.1

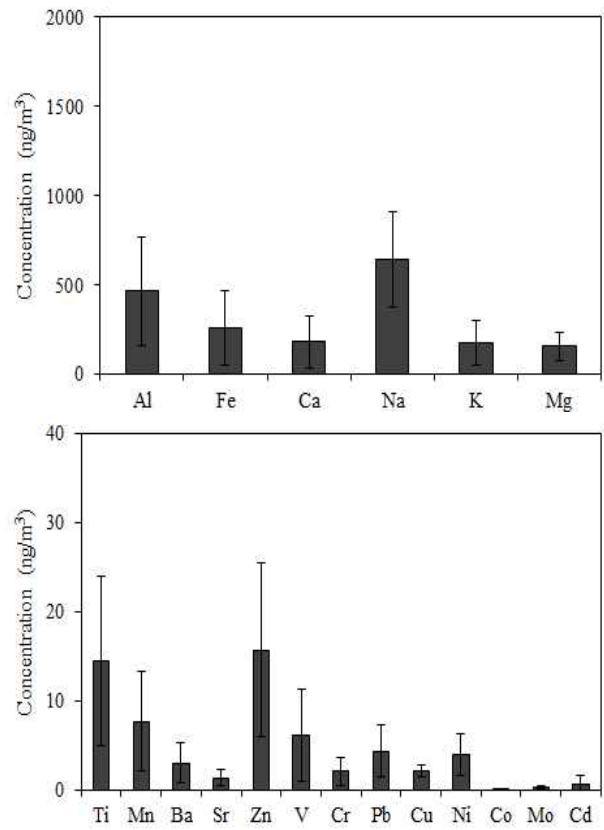


Figure 6. Comparison of elemental concentrations in PM₁₀ aerosols.

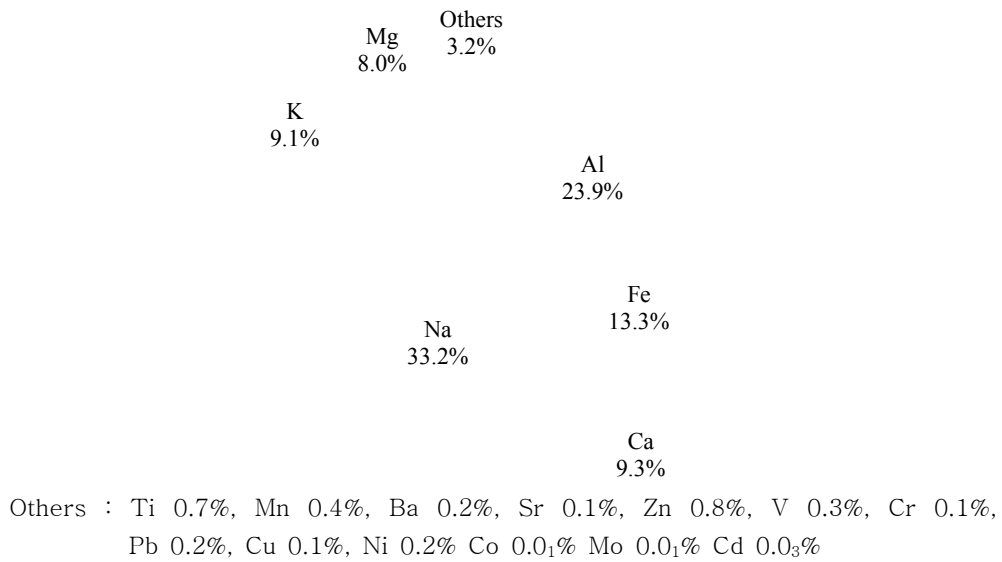


Figure 7. Composition ratio of elemental species in PM₁₀ aerosols.

3.2 PM_{2.5} 조성

3.2.1 PM_{2.5} 이온성분 농도 및 조성

PM_{2.5} 미세입자는 주로 화석연료의 연소, 자동차 배기가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 의해 배출된 오염물질과 가스상 오염물질이 입자상으로 전환된 2차입자로 구성되어 있다. 이러한 황산(SO₄²⁻), 질산(NO₃⁻), 암모늄(NH₄⁺), 유기탄소(OC), 원소탄소(EC) 등의 인위적 기원 성분들은 농도가 상대적으로 높고, PM_{2.5} 미세입자는 조대입자에 비해 상대적으로 위해성도 큰 것으로 알려져 있다(강창희 등, 2003; lee and Kang., 2001). 그러나 대기오염은 날로 심각해지고 이로 인한 천식 및 비염과 같은 호흡기 계통의 환자뿐만 아니라 심혈관 계통의 환자수도 빠르게 증가하고 있다(임득용, 2014) PM_{2.5}는 호흡 시 코나 기관지에서 걸러지지 않고 폐 속 깊숙이 침투하여 폐의 기능을 약화시키고, 모세혈관을 타고 혈액에 침투하여 심혈관계 질환에 의한 사망률을 증가시킨다(Anderson, 2009; Park et al., 2008; Dockery and Stone, 2007).

미국은 1997년에 PM₁₀ 환경기준 이외에 PM_{2.5}의 기준을 신설하여 24시간 평균 35 µg/m³, 연평균 15 µg/m³을 초과하지 않도록 관리하고 있다. 또한 2013년에는 세계보건기구 산하의 국제암연구소(IARC)에서 PM_{2.5}를 1군 발암물질(Group 1)로 지정하였다. 우리나라 역시 PM_{2.5}의 위해성이 부각되고 있는 세계적 추세에 따라 2011년에 환경기준을 일평균 50 µg/m³, 연평균 25 µg/m³로 설정하였고, 2015년부터 본격적으로 시행하고 있다(이재윤, 2017).

본 연구에서는 고산지역에서 2016년 3월 1일부터 2016년 5월 31일까지 PM_{2.5} 시료 총 14개를 분석하였다. 이 중 황사일, 연무일, 박무일, 강수일(3 mm 이상)을 제외하고 주요 수용성 이온성분의 농도를 조사하였다. 이러한 이온성분의 농도를 Table 8과 Figure 8에 비교하였다. 결과에서 보듯이 PM_{2.5} 미세입자의 이온성분 농도는 nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > HCO₃⁻ > Na⁺ > K⁺ > nss-Ca²⁺ > Cl⁻ > HCOO⁻ > CH₃COO⁻ > CH₃SO₃⁻ > Mg²⁺ > H⁺ > F⁻ 순으로 높게 나타났다. 인위적 기원을 나타내는 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻은 각각 5.71, 2.20, 0.62 µg/m³로 높은 농도를 보였다. 이 중 nss-SO₄²⁻은 전체 SO₄²⁻중에 99.1%의 비율을 보여, 해염 성분의 영향이 적은 것으로 확인되었다. 또한 PM_{2.5} 입자에서의 nss-SO₄²⁻는 PM₁₀ 입자에

서의 농도보다 차지하는 비율이 훨씬 더 높은 것으로 나타났다.

PM_{2.5}의 경우, 도시지역에서의 NO₃⁻는 nss-SO₄²⁻에 비해 기여율이 상대적으로 높은 경향을 보인다. 이는 NO₃⁻ 발생이 에너지 사용량과 관련성이 크고, 특히 이동 오염원의 영향이 크기 때문이다. 선행연구를 보면, 도시지역인 서울, 춘천, 베이징, 상하이에서 PM_{2.5} 미세입자의 nss-SO₄²⁻/NO₃⁻의 비가 각각 1.37, 1.62, 1.48, 1.66의 값을 나타낸다(차용호, 2008; 정진희 등, 2008; Wang *et al.*, 2005, 2006). 이처럼 도시지역에서 nss-SO₄²⁻/NO₃⁻의 비가 낮은 이유는 자동차 운행에 따른 NO_x의 배출량이 많기 때문이다. 본 연구에서 고산지역의 nss-SO₄²⁻/NO₃⁻ 비는 PM_{2.5} 미세입자에서 9.20으로 선행 연구 결과들에 비해 다소 높은 값을 보였다. 이처럼 고산지역에서 nss-SO₄²⁻/NO₃⁻ 농도비가 상대적으로 더 큰 값을 나타내는 것은 자동차 등에 의한 인위적 오염 배출 영향이 다른 도시지역에 비해 낮기 때문인 것으로 사료된다.

해염 기원 성분인 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺의 농도는 각각 0.20, 0.07, 0.05 µg/m³를 보였고, 토양 기원 성분인 nss-Ca²⁺은 0.08 µg/m³의 농도를 나타내었다. PM_{2.5}에서는 PM₁₀과 달리 토양, 해염 성분들의 농도가 인위적 기원의 성분들에 비해 훨씬 더 낮은 농도를 보이는 것으로 조사되었다.

또한 Figure 9의 결과, PM_{2.5} 이온성분의 조성은 인위적 기원의 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻의 조성이 전체의 87.7%로 가장 높은 비중을 차지하였고, 반면에 해염기원 성분인 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺은 3.3%, 토양기원인 nss-Ca²⁺은 0.9%를 나타내었다. PM_{2.5} 미세입자에서는 인위적 성분들의 조성이 훨씬 높고, 다음으로는 해염, 토양 기원 성분들의 순으로 높은 조성을 확인할 수 있었다.

Table 8. Concentrations of ionic species in PM_{2.5} aerosols.

Species	Concentrations (µg/m ³)				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
H ⁺	0.00 ₅	0.01	0.00 ₄	0.02	BDL
NH ₄ ⁺	2.20	0.89	1.79	3.95	1.30
Na ⁺	0.20	0.11	0.15	0.42	0.07
K ⁺	0.18	0.11	0.15	0.45	0.09
nss-Ca ²⁺	0.08	0.06	0.06	0.27	0.03
Mg ²⁺	0.05	0.03	0.05	0.10	0.02
nss-SO ₄ ²⁻	5.71	2.84	4.53	11.9	3.07
NO ₃ ⁻	0.62	0.64	0.30	2.12	0.11
Cl ⁻	0.07	0.03	0.05	0.13	0.03
HCO ₃ ⁻	0.42	0.59	0.16	2.05	0.08
F ⁻	0.00 ₂	0.00 ₂	0.00 ₂	0.01	BDL
HCOO ⁻	0.07	0.19	0.01	0.71	0.00 ₂
CH ₃ COO ⁻	0.06	0.19	0.01	0.72	0.00 ₃
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.05	0.02	0.06	0.09	0.02

BDL: Below Detection Limit

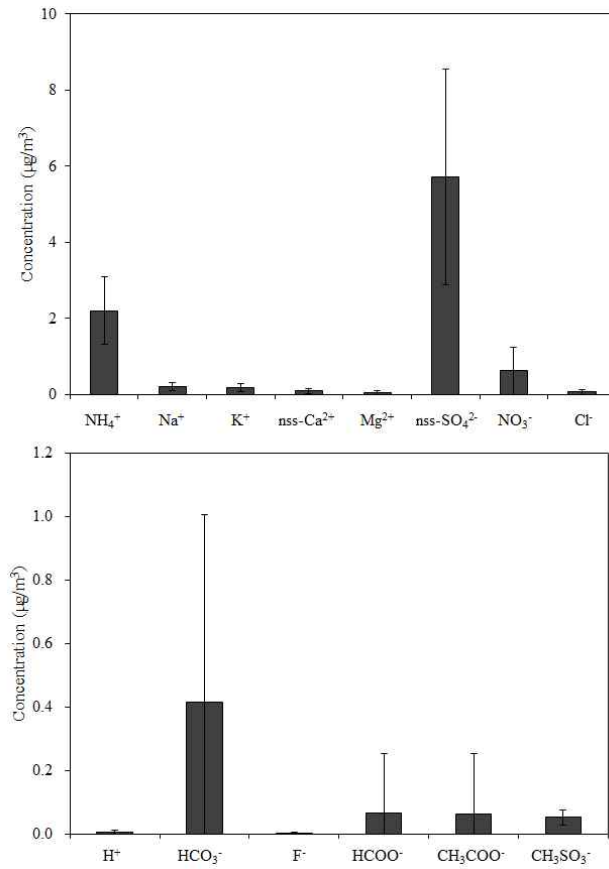
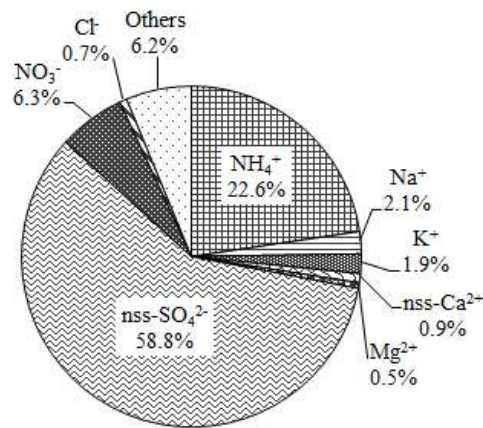


Figure 8. Comparison of ionic concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols.



Others : H^+ 0.05%, HCO_3^- 4.3%, F^- 0.02%,
 HCOO^- 0.7%, CH_3COO^- 0.7%, CH_3SO_3^- 0.5%

Figure 9. Composition ratio of ionic species in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols.

3.2.2 PM_{2.5} 원소성분 농도 및 조성

PM_{2.5} 미세입자의 원소성분은 분석용 시료는 2016년 3월 1일부터 2016년 5월 31일까지 총 23개를 채취하였다. 그리고 이 중 황사, 연무, 박무를 제외한 비현상일(n=7)의 농도를 Table 9와 Figure 10에 수록하였다.

연구기간에 이들 미세입자의 원소성분 평균농도는 Na > K > Al > Fe > Mg > Ca > Zn > V > Ti ≈ Pb > Mn > Cr > Ni > Ba > Cu > Cd > Mo ≈ Sr > Co 순으로 높게 나타났다. 이들 원소성분들 중 해염 기원의 Na 성분의 농도가 64.1 ng/m³으로 가장 높았으며, 토양기원의 Al, Fe, Ca는 각각 45.6, 39.9, 15.6 ng/m³농도를 보였다. 다른 해염기원 성분인 Mg의 농도는 20.6 ng/m³농도를 나타내었고, 토양 발생 성분인 K가 49.7 ng/m³를 보였다(조은경, 2010). 그 밖에 미량 중금속 성분들 중 Zn, V, Ti, Pb, Mn, Cr, Ni, Ba, Cu, Cd 등은 7.5, 3.2, 2.6, 2.6, 2.0, 1.5, 1.2, 1.1, 0.7, 0.6 ng/m³로 앞의 다량 성분들보다는 훨씬 낮은 농도로 조사되었다.

또한 고산지역 PM_{2.5} 미세입자의 원소성분 조성은 토양기원(Al, Fe, Ca) 성분이 46.0% 로 가장 높은 조성을 차지하였다. 그 다음으로 해염기원(Na, Mg)성분이 30.0%, 인위적 기원(Zn, Pb, Ni) 성분이 4.0%의 조성을 보였으며, 이들 성분들이 전체 83.4%를 차지하였다(Figure 11).

중금속 원소의 배출은 다양한 오염원으로부터 발생하는 것으로 나타나고 있다. Zn는 각종 산업공정에서 이용되어, 차량 타이어 마모뿐만 아니라 염소 등 다른 화학물질과 결합하여 공기, 물, 토양에 분포한다. 또한 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 BaSO₄의 화합물의 경우 브레이크 라이닝 필터에도 사용되고 있다(Pey *et al.*, 2010; Khan *et al.*, 2010; Bem *et al.*, 2003; Garg *et al.*, 2000). Cr의 경우에는 도금 및 합금 시멘트 제조, 잉크 산업 등에서 발생하며, 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/m³ 정도로 매우 낮은 수준으로 검

출된다. Cd은 주로 아연합금의 부산물로부터 발생되고, 이 중 약 34%는 전기도금공정, 약 15%는 니켈-카드뮴전지, 약 15%는 PVC 안정화로, 약 8%는 납땀과 합금 등의 형태, 폐기물 처리시설이나 소각시설에서도 발생한다(나덕재 등, 2000; Jaakko, 1991). 호흡으로 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 Cu는 자동차 타이어 및 부품의 합금 등에 필수적으로 사용되어 도로 주행 시 마찰 또는 마멸과 제련공정 및 가공공정에서 발생되는 것으로 알려져 있다(문지용 등, 2002).

Table 9. Concentrations of elemental species in PM_{2.5} aerosols.

Species	Concentration (ng/m ³)				
	Mean	SD	Median	Max	Min
Al	45.6	67.7	25.5	196.5	6.5
Fe	39.9	48.4	24.0	142.8	3.4
Ca	15.6	15.3	12.4	46.9	1.4
Na	64.1	45.2	47.5	134.2	10.6
K	49.7	26.6	42.7	97.9	24.5
Mg	20.6	19.3	11.8	50.9	5.5
Ti	2.6	2.7	1.7	8.4	0.8
Mn	2.0	2.1	1.3	6.4	0.2
Ba	1.1	1.3	0.5	4.0	0.1
Sr	0.2	0.2	0.1	0.5	0.1
Zn	7.5	5.5	5.0	15.4	1.9
V	3.2	2.6	3.5	7.6	0.4
Cr	1.5	0.7	1.0	2.3	0.8
Pb	2.6	1.8	1.7	5.5	0.4
Cu	0.7	0.5	0.6	1.6	0.3
Ni	1.2	0.8	1.1	2.9	0.3
Co	0.0 ₃	0.0 ₃	0.0 ₃	0.1	0.0 ₁
Mo	0.2	0.1	0.2	0.4	0.0 ₂
Cd	0.6	0.5	0.4	1.6	0.1

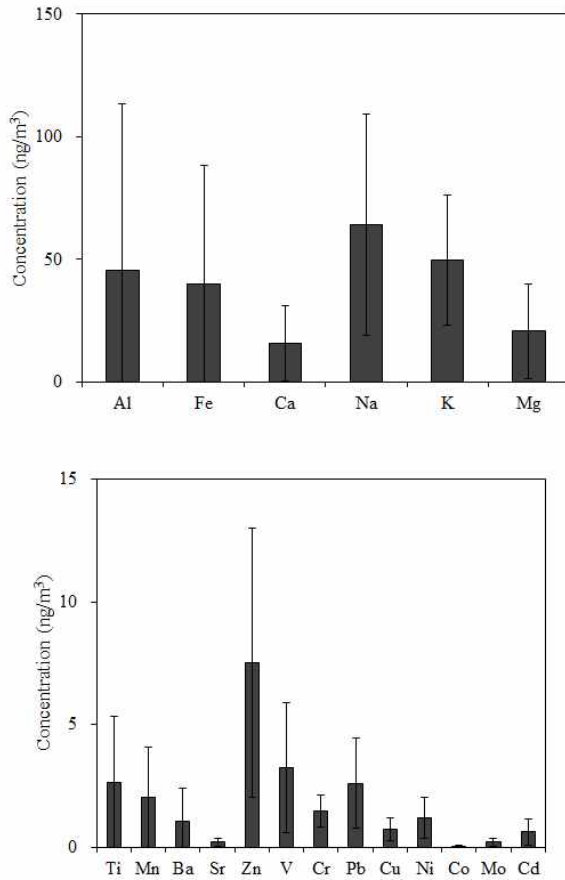
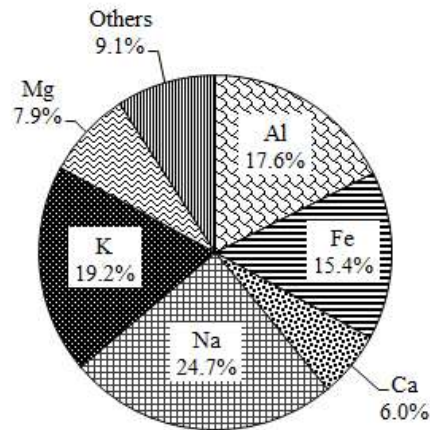


Figure 10. Comparison of elemental concentrations in PM_{2.5} aerosols.



Others : Ti 0.9%, Mn 0.7%, Ba 0.4%, Sr 0.1%, Zn 2.7%, V 1.1%, Cr 0.5%,
Pb 0.9%, Cu 0.3%, Ni 0.4%, Co 0.01%, Mo 0.1%, Cd 0.2%

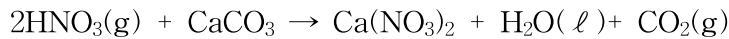
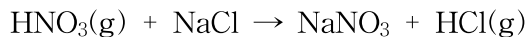
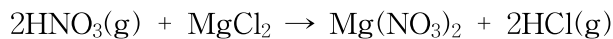
Figure 11. Composition ratio of elemental species in PM_{2.5} aerosols.

3.3 PM₁₀ 입자와 PM_{2.5} 입자 조성 비교

대기 중 미세먼지는 입자크기에 따라 물리적 특성과 화학적 특성이 서로 다르며, 배출원 특성 또한 다른 경향을 보인다. PM₁₀ 입자는 자연적 발생 성분인 토양 입자나 해염 등이 많이 포함되어 있는 반면, PM_{2.5} 입자에는 질소산화물, 황산화물, 암모늄염, 휘발성 유기화합물 등 1차 오염물질이 화학반응에 의해 전환된 2차 오염물질들이 주류를 이루고 있다(이순봉 등, 2011).

본 연구에서 측정된 조대입자와 미세입자의 조성 특성을 알아보기 위해 수용성 이온농도를 Table 10과 Figure 12에 상호 비교하였다. 결과 값은 대표적인 인위적 기원 성분인 NH₄⁺와 nss-SO₄²⁻은 PM₁₀ 입자에서 각각 2.57, 6.61 µg/m³보였으며, PM_{2.5} 입자에서 각각 2.20, 5.71 µg/m³의 농도가 나왔다. 그리고 두 성분의 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비가 각각 0.9, 0.9로 다른 성분들에 비해 PM_{2.5} 입자에서 더 많이 분포하는 특징을 보이는 것으로 확인되었다.

그러나 NO₃⁻의 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비가 0.2으로 nss-SO₄²⁻과 NH₄⁺에 비해 상대적으로 PM₁₀ 입자에 분포비가 높은 것으로 확인되었다. NO₃⁻는 PM_{2.5} 입자에서 주로 HNO₃와 NH₃가 반응한 NH₄NO₃와 같은 염 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 그러나 PM₁₀ 입자에서는 NO₃⁻이 다음의 반응과 같이 Na⁺, Mg²⁺, nss-Ca²⁺ 등과 결합된 NaNO₃, Mg(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂ 질산염 형태로 분포되는 것으로 보고되고 있다(Arsene *et al.*, 2011; Verma *et al.*, 2010). 또한 본 연구에서는 NO₃⁻가 PM₁₀ 입자에서 더 분포하는 것으로 확인되었고, 고산지역 PM₁₀는 자연적 발생 성분인 해염과 토양 입자의 영향을 많이 받았기 때문인 것으로 사료된다.



그리고 토양의 구성성분이면서 생체소각 등의 인위적 발생 기원을 동시에 나타내는 K⁺은 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비가 0.6으로 확인되었고, 토양기원인 nss-Ca²⁺ 성분의 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비는 0.2으로 토양입자들은 인위적 기원 성분들과 달리 주로 PM₁₀ 입자에 분포하는 것으로 조사되었다. 또 해염기원의 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺ 성분들의 농도

비 역시 0.1, 0.1, 0.2으로 $nss-Ca^{2+}$ 과 동일하게 조대입자에서 주로 분포하고 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과로 제주도 고산지역 미세먼지 성분은 토양과 해염기원과 같은 자연적 발생 성분들은 주로 PM_{10} 입자, 인위적 발생 성분들은 $PM_{2.5}$ 입자에서 많이 분포하고 있음을 확인할 수 있었다.

한편 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 입자의 수용성 이온의 화학조성을 Figure 13에 비교하였다. 그림의 결과와 같이 NH_4^+ 과 $nss-SO_4^{2-}$ 의 조성은 PM_{10} 입자에서 각각 16.1, 41.4%이었고, $PM_{2.5}$ 입자에서는 각각 22.6, 58.8%로 $PM_{2.5}$ 입자에서는 1.4배 높은 것으로 조사되었다. 반면 NO_3^- 은 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 입자에서의 조성이 각각 18.8, 6.3%로 NH_4^+ 과 $nss-SO_4^{2-}$ 성분과 달리 PM_{10} 입자에서 더 높은 경향을 보였다. 그리고 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , $nss-Ca^{2+}$ 성분은 PM_{10} 입자에서 각각 8.6, 5.3, 2.9%로 $PM_{2.5}$ 입자에 비해 각각 4.1, 7.6, 3.2배 높은 조성비를 나타내었다. 이처럼 미세먼지의 주요 이온성분들은 NH_4^+ 과 $nss-SO_4^{2-}$ 성분은 주로 $PM_{2.5}$ 에서 높은 조성을 보이는 반면, Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , $nss-Ca^{2+}$ 은 상대적으로 PM_{10} 에서 높은 조성을 보여 서로 상반된 경향을 보였다.

Table 10. Concentrations and their ratios of ionic species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols.

Species	Concentration (μg/m ³)		PM _{2.5} /PM ₁₀ Ratio
	PM ₁₀	PM _{2.5}	
H ⁺	0.01	0.00 ₅	0.8
NH ₄ ⁺	2.57	2.20	0.9
Na ⁺	1.37	0.20	0.1
K ⁺	0.29	0.18	0.6
nss-Ca ²⁺	0.46	0.08	0.2
Mg ²⁺	0.27	0.05	0.2
nss-SO ₄ ²⁻	6.61	5.71	0.9
NO ₃ ⁻	2.99	0.62	0.2
Cl ⁻	0.84	0.07	0.1
HCO ₃ ⁻	0.39	0.42	1.1
F ⁻	0.00 ₂	0.00 ₂	0.9
HCOO ⁻	0.06	0.07	1.1
CH ₃ COO ⁻	0.05	0.06	1.2
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.05	0.05	1.0

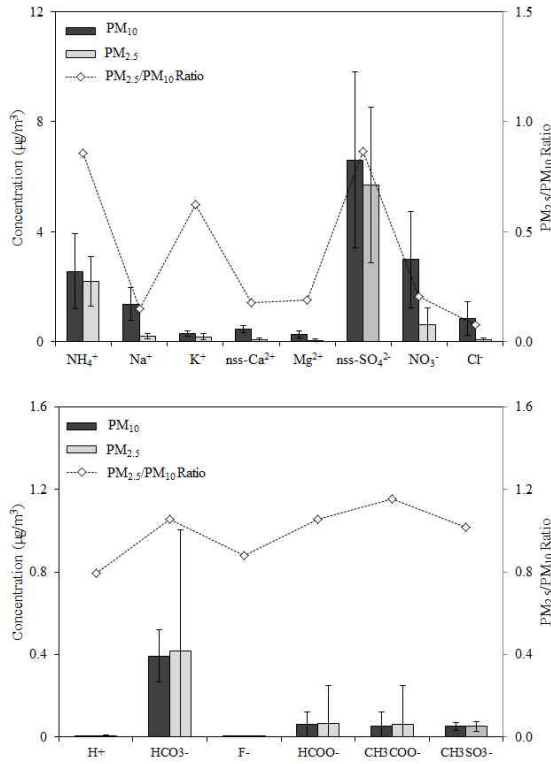


Figure 12. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols.

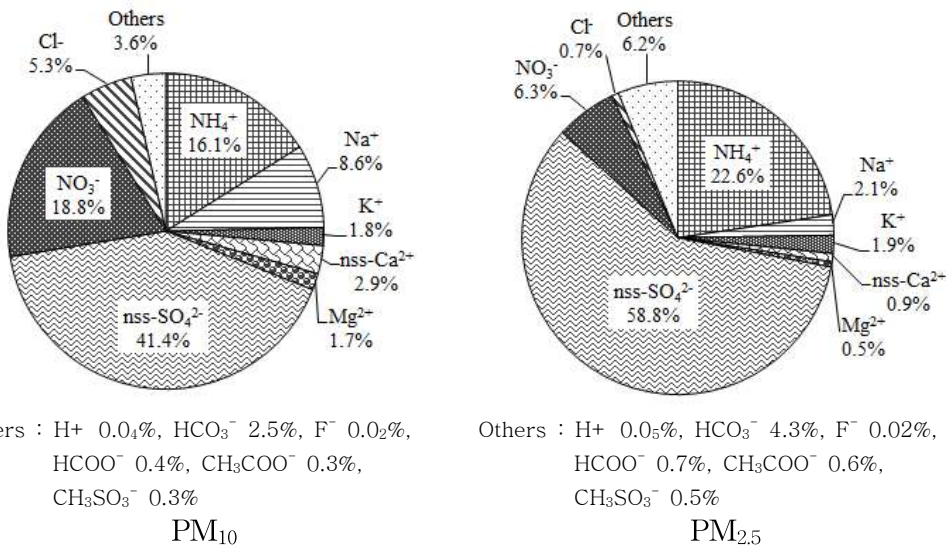


Figure 13. Composition ratios of ionic species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols.

PM₁₀과 PM_{2.5} 원소성분의 농도를 상호 비교 하였고, 그 결과를 Table 11 및 Figure 14에 나타내었다.

먼저 PM₁₀ 입자에서의 Al, Fe, Ca, Na, K, Mg 성분들의 분포를 보면, 각각 462.7, 257.4, 179.3, 641.4, 177.0, 154.9 ng/m³의 농도를 보였다. 반면에 PM_{2.5} 입자에서는 이들 성분들의 농도가 각각 45.6, 39.9, 15.6, 64.1, 49.7, 20.6 ng/m³로 PM₁₀ 입자가 각각 10.1, 6.5, 11.5, 10.0, 3.6, 7.5배 높은 농도를 보였다. 이들 성분들은 주로 토양 및 해염 기원 성분들로 주로 PM₁₀ 입자에 많이 분포하는 특징을 보이고 있다. 또 토양기원의 Ti, Sr 성분 역시 PM₁₀ 입자에서 각각 14.5, 1.4 ng/m³의 농도로 PM_{2.5} 입자에서 비해 각각 5.6, 7.0배 높은 농도를 보였다.

또한 원소성분의 조성은 Figure 15의 결과와 같이 PM₁₀ 입자에서 주요 해염기원 성분(Na, Mg) 41.2%, 토양기원 성분(Al, Fe, Ca) 46.5%, 인위적 기원 성분(Zn, Pb, Ni) 1.2%의 조성을 보였다. 반면에 PM_{2.5} 입자에서 이들 각 성분들은 각각 32.7, 39.0, 4.4%의 조성비를 나타내었다. 이처럼 원소성분 조성은 PM₁₀ 입자에서는 해염 기원성분(Na, Mg)이 PM_{2.5} 입자에 비해 1.3배 높은 특징을 나타내었다. 반면에 인위적 기원 성분(Zn, Pb, Ni)의 조성은 이와 반대로 PM₁₀ 입자에 비해 PM_{2.5} 입자에서 3.7배 더 높은 특징을 보이고 있다.

Table 11. Concentrations and their ratios of elemental species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols.

Species	Concentration (ng/m ³)		PM _{2.5} /PM ₁₀ Ratio
	PM ₁₀	PM _{2.5}	
Al	462.7	45.6	0.1
Fe	257.4	39.9	0.2
Ca	179.3	15.6	0.1
Na	641.4	64.1	0.1
K	177.0	49.7	0.3
Mg	154.9	20.6	0.1
Ti	14.5	2.6	0.2
Mn	7.7	2.0	0.3
Ba	3.0	1.1	0.4
Sr	1.4	0.2	0.1
Zn	15.7	7.5	0.5
V	6.2	3.2	0.5
Cr	2.1	1.5	0.7
Pb	4.3	2.6	0.6
Cu	2.2	0.7	0.3
Ni	4.0	1.2	0.3
Co	0.1	0.0 ₃	0.3
Mo	0.3	0.2	0.7
Cd	0.7	0.6	0.9

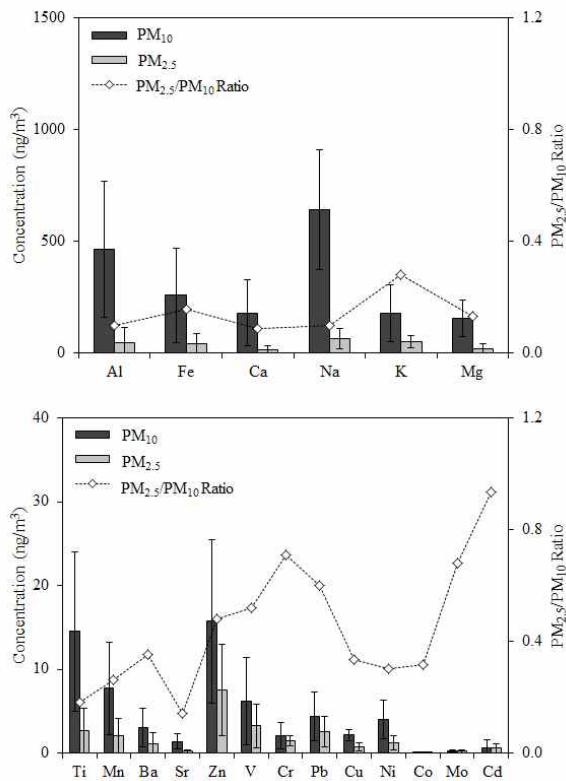


Figure 14. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols.

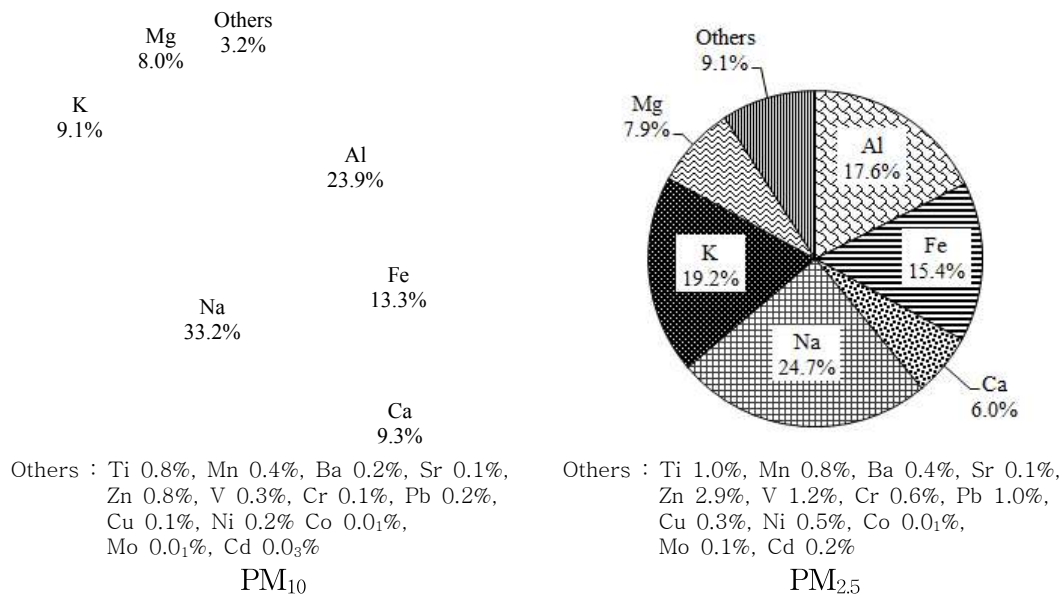


Figure 15. Composition ratio of elemental species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols.

3.4 성분들 간 상관성

통계프로그램(SPSS 12)을 이용하여 이온성분들 간 상관계수(r)를 구하여 조대입자와 미세입자에서 이온성분들의 상관성을 조사하였다. 그리고 그 결과를 Table 12~13에 수록하였다.

이온 성분들 중에서는 NH_4^+ 과 nss-SO_4^{2-} 의 상관계수(r)가 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 0.96, 0.96으로 높은 상관성을 나타내었다. 이들 두 성분은 NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 등과 같은 염 상태로 대기 에어로졸에 존재하고 있는 것으로 알려져 있다. NH_3 는 대기 중에서 H_2SO_4 와의 반응성이 아주 커서 빠른 속도로 염을 생성하는 것으로 알려져 있으며, H_2SO_4 외에도 HNO_3 , HCl 같은 산성물질과 반응이 일어난다(Zhuang and Huebert, 1996). 이러한 반응으로 생성된 NH_4NO_3 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 등이 응고나 배기와 같은 물리적 과정을 통해서도 PM_{10} 으로 이동한다고 알려져 있다(Szigeti *et al.*, 2013; 박진수 등, 2010; Yeatman *et al.*, 2001). 본 연구에서 역시 NH_4^+ 과 nss-SO_4^{2-} 은 이러한 중화반응에 의해 염 형태로 미세먼지에 존재하는 것으로 보인다.

Na^+ 와 Cl^- 의 상관계수는 PM_{10} 에서 0.88, $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서는 0.59로 높은 상관성을 보였고, 이 성분들은 대체적으로 해염으로부터 유입된 것으로 판단된다.

토양성분인 nss-Ca^{2+} 은 PM_{10} 에서 NO_3^- 의 상관계수가 0.86으로 비교적 큰 상관성을 보이고 있다. 반면에 $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 이들 간의 상관계수가 0.33로 PM_{10} 에 비해 훨씬 더 낮은 상관성을 나타내었다. 이러한 원인은 nss-Ca^{2+} 와 함께 질소산화물이 입자 표면에 부착되거나 화학반응을 일으켜 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 와 같은 염 형태로 PM_{10} 에 분포되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다(신선아 등, 2005; Rengarajan *at al.*, 2011). 그리고 이러한 반응은 토양기원의 탄산칼슘이 주로 PM_{10} 에 분포하기 때문에 PM_{10} 에서 더 활발한 것으로 추정된다. 또 질소산화물이 주로 이동오염원에 의해 발생되고, 고산지역이 이동오염원 영향이 비교적 낮은 배경지역임을 감안하면, 탄산칼슘과 질산의 중화반응은 장거리 이동 영향일 가능성이 커 보인다.

또한 원소성분의 상관성을 동일한 방법으로 비교하였고, 그 결과를 Table 14~15에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 PM_{10} 원소성분들의 경우 토양 지표물질인 Al이 Fe, Ca, Mg과의 상관계수가 각각 0.92, 0.91, 0.97로 높은 상관성을 보였다. 미량 원소성분 중에는 Ti, Sr과의 상관계수가 각각 0.89, 0.93으로 비교적 상관성이 높

은 것으로 보아, 이들 성분들은 대부분 토양입자로부터 유입되었을 것으로 추정된다. 토양 지표성분인 Fe 역시 Ca, Mn, Ba, Sr과의 상관계수가 각각 0.93, 0.98, 0.98, 0.95로 이들 토양성분들 간의 높은 상관성을 나타내고 있다. 반면에 Mg은 Na과의 상관계수가 0.63으로 토양의 영향보다는 해염의 영향이 더 클 것으로 판단된다. 또 K은 Mn, Ba, Sr, Zn, Pb 등과의 상관계수가 각각 0.99, 0.97, 0.93, 0.82, 0.55로 나타났고, 이는 인위적인 영향과 토양입자의 영향을 동시에 받고 있는 것으로 추측된다.

또 PM_{2.5} 입자에서 원소성분들 간의 상관관계를 조사한 결과, Al 성분은 대부분 성분들과 높은 상관성을 보였고, Fe 성분은 Mn, Sr, Ni과 상관계수가 각각 0.99, 0.90, 0.92로 양호한 상관성을 나타내었다. 그리고 Ca 성분은 Mg, Ti, Ba, Sr, Cu와 각각 0.82, 0.95, 0.90, 0.87, 0.71의 상관성을 보였다. 반면에 Na은 Mg과의 상관계수가 0.85로 높아 해염 성분들 간에는 높은 상관성을 나타내었다.

Table 12. Cross correlations between ionic species of PM₁₀ aerosols.

Spices	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss ⁻ Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss ⁻ SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
NH ₄ ⁺	1.00							
Na ⁺	0.28	1.00						
K ⁺	0.19	0.09	1.00					
nss-Ca ²⁺	0.86	-0.16	0.41	1.00				
Mg ²⁺	0.00	0.06	-0.24	-0.20	1.00			
nss-SO ₄ ²⁻	0.96	0.39	0.24	0.75	0.23	1.00		
NO ₃ ⁻	0.94	0.16	0.06	0.86	-0.23	0.81	1.00	
Cl ⁻	0.46	0.88	-0.02	-0.02	0.20	0.59	0.29	1.00

Table 13. Cross correlations between ionic species of PM_{2.5} aerosols.

Spices	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss ⁻ Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss ⁻ SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
NH ₄ ⁺	1.00							
Na ⁺	0.02	1.00						
K ⁺	0.33	0.45	1.00					
nss-Ca ²⁺	-0.34	-0.10	-0.11	1.00				
Mg ²⁺	-0.37	0.24	0.18	0.70	1.00			
nss-SO ₄ ²⁻	0.96	-0.03	0.21	-0.38	-0.44	1.00		
NO ₃ ⁻	-0.11	0.11	0.25	0.33	0.59	-0.32	1.00	
Cl ⁻	-0.28	0.59	0.14	-0.07	0.21	-0.31	0.10	1.00

Table 14. Cross correlations between elemental species of PM₁₀ aerosols.

	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Cr	Pb	Cu	Ni	Co	Mo	Cd
Al	1.00																		
Fe	0.92	1.00																	
Ca	0.91	0.93	1.00																
Na	0.73	0.47	0.56	1.00															
K	0.89	0.95	0.91	0.52	1.00														
Mg	0.97	0.97	0.96	0.63	0.93	1.00													
Ti	0.89	0.93	0.83	0.55	0.80	0.92	1.00												
Mn	0.90	0.98	0.94	0.48	0.99	0.96	0.84	1.00											
Ba	0.88	0.98	0.92	0.41	0.97	0.95	0.84	0.99	1.00										
Sr	0.93	0.95	1.00	0.56	0.93	0.98	0.87	0.96	0.94	1.00									
Zn	0.85	0.72	0.82	0.71	0.82	0.81	0.54	0.80	0.76	0.80	1.00								
V	0.24	0.40	0.11	-0.01	0.42	0.27	0.23	0.39	0.45	0.17	0.21	1.00							
Cr	0.41	0.42	0.54	0.55	0.63	0.47	0.29	0.56	0.47	0.51	0.57	0.13	1.00						
Pb	0.30	0.36	0.51	0.33	0.55	0.39	0.11	0.52	0.45	0.47	0.59	0.27	0.84	1.00					
Cu	0.81	0.80	0.80	0.65	0.85	0.84	0.65	0.85	0.82	0.81	0.84	0.52	0.66	0.74	1.00				
Ni	0.78	0.88	0.71	0.1	0.89	0.81	0.72	0.88	0.90	0.75	0.68	0.77	0.45	0.46	0.87	1.00			
Co	0.98	0.95	0.92	0.70	0.93	0.98	0.93	0.94	0.91	0.94	0.79	0.26	0.51	0.34	0.80	0.80	1.00		
Mo	0.44	0.46	0.39	0.25	0.56	0.44	0.17	0.54	0.56	0.40	0.67	0.76	0.34	0.63	0.77	0.75	0.37	1.00	
Cd	0.35	0.53	0.22	-0.02	0.56	0.38	0.39	0.52	0.58	0.28	0.23	0.90	0.16	0.12	0.43	0.80	0.42	0.57	1.00

Table 15. Cross correlations between elemental species of PM_{2.5} aerosols.

	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Cr	Pb	Cu	Ni	Co	Mo	Cd
Al	1.00																		
Fe	0.96	1.00																	
Ca	0.92	0.79	1.00																
Na	0.77	0.81	0.66	1.00															
K	0.80	0.69	0.88	0.68	1.00														
Mg	0.80	0.73	0.82	0.85	0.72	1.00													
Ti	0.98	0.93	0.95	0.80	0.80	0.88	1.00												
Mn	0.94	0.99	0.74	0.75	0.61	0.66	0.89	1.00											
Ba	0.97	0.92	0.90	0.70	0.71	0.74	0.95	0.92	1.00										
Sr	0.93	0.90	0.87	0.90	0.77	0.95	0.96	0.85	0.88	1.00									
Zn	0.66	0.82	0.41	0.87	0.36	0.64	0.65	0.80	0.60	0.75	1.00								
V	0.74	0.79	0.62	0.58	0.37	0.45	0.71	0.82	0.82	0.62	0.67	1.00							
Cr	0.68	0.73	0.55	0.92	0.47	0.89	0.74	0.68	0.61	0.88	0.87	0.48	1.00						
Pb	0.70	0.82	0.46	0.54	0.45	0.31	0.60	0.84	0.62	0.53	0.73	0.73	0.41	1.00					
Cu	0.89	0.94	0.71	0.81	0.54	0.67	0.86	0.95	0.92	0.85	0.83	0.89	0.72	0.72	1.00				
Ni	0.84	0.92	0.73	0.69	0.51	0.59	0.84	0.94	0.92	0.77	0.75	0.97	0.60	0.78	0.96	1.00			
Co	0.98	0.94	0.90	0.68	0.80	0.69	0.94	0.93	0.97	0.87	0.58	0.73	0.55	0.70	0.87	0.86	1.00		
Mo	0.77	0.87	0.55	0.82	0.35	0.68	0.76	0.88	0.79	0.81	0.92	0.82	0.84	0.66	0.94	0.89	0.70	1.00	
Cd	0.15	0.06	0.30	0.26	0.14	0.62	0.31	-0.02	0.08	0.35	0.14	-0.04	0.51	-0.20	-0.03	0.00	-0.01	0.15	1.00

3.5 미세먼지 성분의 배출원 특성

PM₁₀과 PM_{2.5} 성분의 발생기원 및 특성을 확인하기 위하여 통계 프로그램 (SPSS 12)을 이용하여 요인분석(factor analysis)을 실시하였다. 요인분석은 변수들 간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대기 분진 구성 물질의 기원을 분별하고 유추하는데 매우 유용하게 사용된다 (Oravisjärvi *et al.*, 2003; 강창희 등, 2003).

요인분석은 일련의 관측된 변수에 근거하여 직접 관찰할 수 없는 요인을 확인하기 위한 것이다. 또한 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하는 것이 그 목적이며 구체적으로 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 판정으로써, 하나의 특성을 측정하기 위해 관측된 변수들은 하나의 요인으로 묶여진다. 따라서 이 같은 특성을 이용하여 묶여지지 않는 변수들은 다른 특성을 가진다고 판단된다(김나경, 2004; 김나경 등, 2003). 대개 여러 변수들 간의 상관 matrix에서 인자 적재치가 클수록 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론 할 수 있다.

본 연구에서는 PM₁₀과 PM_{2.5} 성분들의 분석결과를 이용하여 요인분석을 실시하였으며, 요인분석 시 최적인자의 수는 고유값이 1 이상인 인자를 추출하였고, 베리맥스(Varimax) 회전법을 이용하여 산출하였고, 그 결과를 Table 16~19에 나타내었다.

먼저 PM₁₀의 이온성분의 요인분석 결과를 살펴본 결과, 3개의 인자를 추출하였으며, 총 88.2%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자는 44.7%의 설명력을 보였고, NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻ 등이 높은 적재값을 나타내어 이들은 인위적 기원 성분임을 확인하였다. 그리고 두 번째 인자는 26.7%의 설명력을 보였고, Na⁺, Cl⁻ 등이 높은 것으로 보아 해염기원 성분으로 판단된다. 세 번째 인자는 16.8%로 토양에

서 유래되는 생체소각(biomass burning)등 인위적 요인에 의해 발생하는 K가 높은 적재값을 나타내었다. 이러한 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, 고산지역의 PM₁₀ 입자는 인위, 해염, 토양오염원의 영향을 받고 있는 것으로 조사되었다.

PM_{2.5}의 이온성분 결과에서는 총 79.4% 설명력을 보였고, PM₁₀ 입자와 마찬가지로 3개의 인자를 추출하였다. 첫 번째 인자에서는 28.2%의 설명력을 보였고, NH₄⁺, nss-SO₄²⁻등이 높은 적재값을 나타내어 인위적 기원의 성분임을 확인하였다. 두 번째 인자는 27.6%의 설명력으로 nss-SO₄²⁻, Mg²⁺, NO₃⁻ 높은 적재값을 나타내어 이들은 토양과 해염, 인위적 기원이 혼재 되어 있는 것으로 조사되었다. 세 번째 인자는 설명력이 23.6%로 Na⁺, Cl⁻가 높은 적재 값으로 보아 해염기원 성분의 영향임을 보였다.

또 PM₁₀의 원소성분 분석결과를 이용하여 요인분석을 실시하였다. 이때 총 3개의 인자를 추출하였으며, 설명력은 총 91.8%를 보였다. 첫 번째 인자에서는 52.7%의 설명력을 보였으며, Al, Fe, Ca, K, Mg, Ti, Mn, Ba, Sr, Co 등이 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자는 설명력이 19.6%로 Cr, Pb 등이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자는 19.5%의 설명력을 보였으며, V, Ni, Mo, Cd 가 높은 적재값을 나타내는 것으로 확인되었다.

반면에 PM_{2.5}의 원소성분 요인분석 결과에서는 모두 3개의 인자를 추출하였고, 총 93.4%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자에서는 41.6%의 설명력을 보였고, Fe, Mn, Zn, V, Pb, Cu, Ni, Mo 등이 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자에서는 설명력이 34.4%로 Al, Ca, K, Ti, Ba, Co 등이 높은 적재값을 보였다. 세 번째 인자에서는 17.4%의 설명력을 보였고, Mg, Cr, Cd 등이 높은 것으로 나타났다.

Table 16. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in PM₁₀ aerosols.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH ₄ ⁺	0.97	0.25	0.03
Na ⁺	0.03	0.98	0.06
K ⁺	0.18	0.10	0.75
nss-Ca ²⁺	0.93	-0.20	0.28
Mg ²⁺	0.01	0.15	-0.81
nss-SO ₄ ²⁻	0.90	0.40	-0.08
NO ₃ ⁻	0.94	0.08	0.11
Cl ⁻	0.24	0.94	-0.14
Eigenvalue	3.58	2.14	1.34
Variance (%)	44.7	26.7	16.8
Cumulative (%)	44.7	71.4	88.2

Table 17. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in PM_{2.5} aerosols.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH ₄ ⁺	0.95	-0.19	-0.07
Na ⁺	0.09	0.08	0.89
K ⁺	0.57	0.31	0.54
nss-Ca ²⁺	-0.28	0.76	-0.25
Mg ²⁺	-0.22	0.88	0.19
nss-SO ₄ ²⁻	0.88	-0.33	-0.13
NO ₃ ⁻	0.03	0.78	0.14
Cl ⁻	-0.34	-0.04	0.82
Eigenvalue	2.25	2.21	1.89
Variance (%)	28.2	27.6	23.6
Cumulative (%)	28.2	55.8	79.4

Table 18. Rotated Varimax factor analysis for elemental species of PM₁₀ aerosols.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Al	0.93	0.24	0.15
Fe	0.92	0.16	0.34
Ca	0.90	0.36	0.05
Na	0.58	0.48	-0.20
K	0.82	0.39	0.37
Mg	0.95	0.26	0.18
Ti	0.96	-0.05	0.14
Mn	0.86	0.33	0.35
Ba	0.85	0.24	0.42
Sr	0.92	0.32	0.10
Zn	0.66	0.61	0.14
V	0.07	0.10	0.97
Cr	0.29	0.82	0.02
Pb	0.12	0.93	0.19
Cu	0.62	0.63	0.39
Ni	0.65	0.27	0.70
Co	0.95	0.23	0.16
Mo	0.15	0.56	0.72
Cd	0.26	-0.08	0.91
Eigenvalue	10.02	3.72	3.70
Variance(%)	52.7	19.6	19.5
Cumulative(%)	52.7	72.3	91.8

Table 19. Rotated Varimax factor analysis for elemental species of PM_{2.5} aerosols.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Al	0.57	0.78	0.23
Fe	0.76	0.60	0.21
Ca	0.27	0.92	0.26
Na	0.61	0.40	0.58
K	0.13	0.89	0.21
Mg	0.30	0.59	0.75
Ti	0.50	0.78	0.37
Mn	0.80	0.56	0.12
Ba	0.60	0.76	0.14
Sr	0.52	0.66	0.54
Zn	0.87	0.08	0.44
V	0.82	0.38	-0.02
Cr	0.56	0.23	0.78
Pb	0.81	0.33	-0.14
Cu	0.84	0.48	0.17
Ni	0.83	0.50	0.07
Co	0.56	0.82	0.06
Mo	0.88	0.22	0.38
Cd	0.23	0.10	0.85
Eigenvalue	7.90	6.54	3.30
Variance(%)	41.64	34.4	17.4
Cumulative(%)	41.64	76.0	93.4

4. 기상현상별 화학조성 특성

4.1 황사 미세먼지의 화학조성

최근 중국 동부 및 남부지역의 산업 활동에 따른 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여, 인위적인 대기오염물질의 배출이 크게 증가하고 있으며, 대기환경이 날로 악화되고 있는 실정이다(이평구 등, 2012). 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. 황사가 주로 봄철에 나타나는 이유는 겨울 내내 얼어있던 건조한 토양이 녹으면서 잘 부서져 부유하기 쉬운 모래 먼지가 많이 발생하기 때문이다. 황사가 발원지에서부터 우리나라에 도달하는데 소요되는 시간은 1~8일이 소요된다(정용승, 1996; 최진수 등, 1995). 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(이미숙 등, 2012; Choi *et al.*, 2008; Song, 2004; Lin 2001). 우리나라는 황사 발원지인 내몽고의 고비사막으로부터 약 2,000 km, 중국의 서북지방인 타클라마칸사막으로부터 약 5,000 km이상 떨어져 있어, 황사가 바람에 실려 우리나라에 오기까지는 짧게는 하루이내, 길게는 8일이 소요되며, 소요시간은 발원지까지의 거리와 상층의 풍속에 크게 좌우된다(권태순, 2005). 이렇게 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°C 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).

황사입자는 중국과 몽골의 사막, 황토고원, 만주 등에서 비산된 토양이 편서풍을 타고 장거리를 이동하여 한반도 대기 중으로 유입되고 있다. 기상청에서는 PM₁₀의 농도가 일정농도 이상이거나 가시적으로 흙먼지를 관찰할 수 있을 때 이를 황사현상으로 판단하고 있다(기상청 보도자료, 2007). 황사는 햇빛을 산란, 흡수하는 경향이 있어 햇빛을 가려 하늘을 황갈색으로 변화시키고 뿌옇게 하여 시정을 악화 시킨다. 맑고 깨끗한 날 시정거리는 10 km를 넘으나 황사가 발생하면 1~4 km로 시정을 악화시킨다(2007, 김정숙). 또한 황사는 알칼리 성분을 포함하고 있어 산성비와 산성 토양을 중화시키고, 해양 플랑크톤에 무기염류를 제공하며, 마그네슘 등의 성분이 식물성장을 촉진시킨다는 긍정적인 측면도 있다. 반면, 시정 장애, 호흡기와 안질환, 강수와 토양에의 영향, 식물의 성장 장애 등은 물론 항공 및 정밀 산업에 많은 영향을 미친다.

현재 황사의 대기환경 기준은 PM₁₀ 농도가 400 µg/m³ 이하이면 옅은 황사, 400~800 µg/m³이면 짙은 황사, 800 µg/m³ 이상이면 매우 짙은 황사로 구분하고 있다. 또한 황사 특보 기준은 PM₁₀ 시간평균농도가 400 µg/m³ 이상인 상태가 2시간 이상 지속되면 황사주의보, 시간평균농도가 800 µg/m³ 이상인 상태로 2시간 이상 지속되면 황사경보를 발령하고 있다(현동립, 2014; 기상청, 2014).

본 연구기간에는 2016년 3월 6일(1차), 4월 17일(2차), 4월 23일(3차), 4월 24일(4차), 4월 25일(5차), 5월 7일, 5월 8일(7차)에 걸쳐 7회 황사가 발생하였고, 이때 채취된 PM₁₀의 평균질량농도는 87.7 µg/m³으로 나타났고, 이는 옅은 황사에 해당하는 수준인 것으로 조사되었다. 특히, 4월 24일(4차)에는 PM₁₀ 질량농도가 143.1 µg/m³로 가장 높은 농도를 보였고, PM_{2.5}에서는 4월 23일(3차)질량농도가 53.2 µg/m³로 가장 높았다(Table 20).

PM₁₀과 PM_{2.5} 입자로 구분하여 질량농도를 상호 비교한 결과, 황사기간 중 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비 평균이 0.48로 주로 황사 시에는 PM₁₀ 입자에 많이 분포하는

것으로 조사되었다. 또한 황사 시 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 입자 농도를 구분하여 비현상일과 비교해 보면, 황사 시 PM_{10} 입자 평균 질량농도는 $87.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일 $30.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 약 2.9배 증가하였고, $PM_{2.5}$ 입자에서는 비현상일에 비해 약 1.5배 증가한 것으로 나타났다. 그리고 Table 22과 같이 황사별로 비현상일과 비교한 결과, 1차, 3차에서는 $PM_{2.5}$ 입자의 비가 3.0이상으로 높은 증가율을 보였다. 이는 중국의 동부 공업지대를 거쳐 제주도로 유입되어 상대적으로 미세입자의 비율이 높아진 것으로 추정된다(Kim *et al.*, 2008).

Table 20. Mass concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) days.

Particulate Matter	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	PM_{10}	$PM_{2.5}$	$PM_{2.5}/PM_{10}$ Ratio
1st AD(16.03.06)	73.1	27.3	0.37
2nd AD(16.04.17)	88.2	21.6	0.24
3rd AD(16.04.23)	92.5	53.2	0.37
4th AD(16.04.24)	143.1	17.0	0.19
5th AD(16.04.25)	72.5	13.4	0.18
6th AD(16.05.07)	80.4	10.0	0.12
7th AD(16.05.08)	64.0	12.9	0.21
Mean AD	87.7	22.2	0.25
NE ¹⁾	30.1	14.4	0.48

¹⁾NE: Non-Event

Table 21. AD/NE ratios of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during Asian dust days.

Particulate Matter	AD/NE Ratio	
	PM ₁₀	PM _{2.5}
1st AD	2.4	1.9
2nd AD	2.9	1.5
3rd AD	3.1	3.7
4th AD	4.7	1.2
5th AD	2.4	0.9
6th AD	2.7	0.7
7th AD	2.1	0.9
Mean AD	2.9	1.5

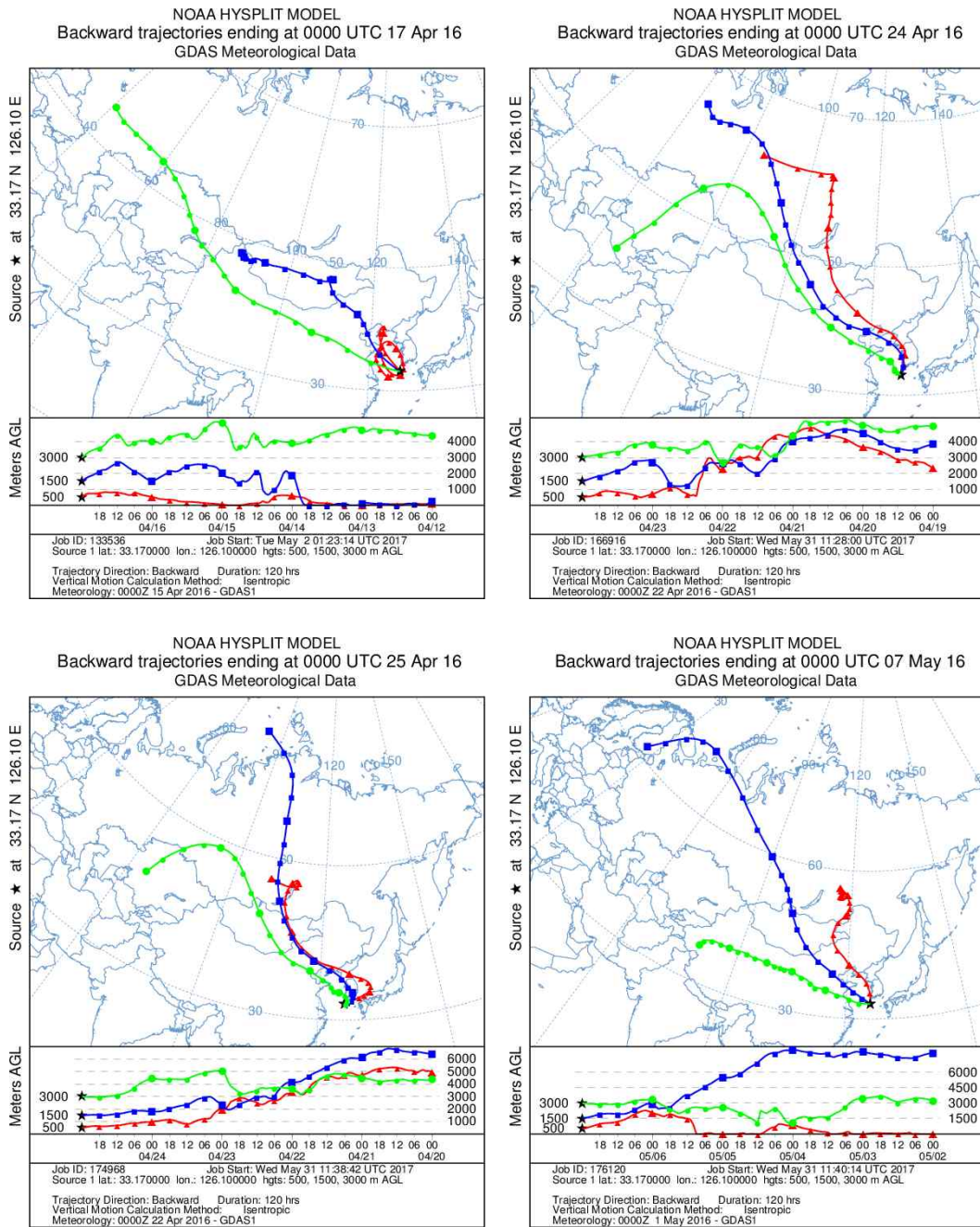


Figure 16. 5-Day back trajectories for the Asian dust days on Apr 16th, 24th, 25th, May 16th at Gosan site.

황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자의 이온성분 농도를 Table 22, Figure 17~18에 나타내었다. 먼저 PM₁₀ 입자의 이온성분은 $nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > HCO_3^- > NH_4^+ > Cl^- > Na^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+} > HCOO^- > CH_3SO_3^- > CH_3COO^- > F^- > H^+$ 순이었으며, PM_{2.5} 입자에서는 $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > HCO_3^- > Na^+ > nss-Ca^{2+} > CH_3SO_3^- > Cl^- > Mg^{2+} > HCOO^- > K^+ > F^- > CH_3COO^- > H^+$ 순으로 높게 나타났다. 황사와 비현상일의 입자별로 이온성분을 비교한 결과, 토양기원의 $nss-Ca^{2+}$ 은 PM₁₀ 입자에서 황사와 비현상일에 각각 1.11, 0.46 $\mu g/m^3$, PM_{2.5} 입자는 각각 0.16, 0.08 $\mu g/m^3$ 로 황사 시에 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에서 각각 6.9배, 5.8배로 농도가 크게 증가하는 것으로 조사되었다. 그리고 인위적 기원의 $nss-SO_4^{2-}$ 이 황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에서 각각 9.06, 8.27 $\mu g/m^3$ 로 비현상일의 6.61, 5.71 $\mu g/m^3$ 에 비해 각각 1.4, 1.5배 농도가 높았다. NO_3^- 성분 역시 황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에서 각각 8.53, 1.12 $\mu g/m^3$ 로 비현상일에 비해 각각 2.9, 1.8배 높은 것으로 나타났다. 이 두 성분은 인위적인 기원 물질로서 PM_{2.5} 입자에 많이 분포하는 것으로 알려져 있으나 PM₁₀ 입자에서도 증가율이 비교적 높은 이유는 황사 시 $nss-Ca^{2+}$ 와 함께 황산화물이나 질소산화물이 입자 표면에 부착되거나 화학반응을 일으켜 $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4$ 와 같은 염 형태로 PM₁₀ 입자에 분포되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다(Rengarajan *at al.*, 2011; 신선아 등, 2005). 그리고 NH_4^+ 은 황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자가 비현상일에 비해 각각 1.6, 1.4배로 PM_{2.5} 입자에서 보다 PM₁₀ 입자에 더 증가하는 경향을 보였다. 또 K^+ 은 황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에서 각각 1.5배씩 높은 것으로 확인 되었다.

또한 황사 시 입자 크기에 따른 조성을 확인해 본 결과, 2차 오염물질인 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ 은 황사 시 PM₁₀ 입자에서 전체 성분 중 66.5%를 나타내었고, PM_{2.5} 입자에서는 전체 성분 중 89.5%를 차지하여 PM_{2.5} 입자에서 훨씬 더 높은 조성을 보였다. 또한 $nss-Ca^{2+}$ 은 PM₁₀ 입자에서 3.4%로 비현상일에 비해 1.2배 높은 조성을 보였고, PM_{2.5} 입자에서는 $nss-Ca^{2+}$ 이 황사와 비현상일에 각각 0.9, 1.2%로 큰 차이를 보이지 않았다(Figure 20~21).

해염 성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 조성비는 황사 시 초대입자에서 15.3%로 비현상일 시 조성인 55.2%보다 낮은 조성을 보였고, PM_{2.5} 입자 또한 황사 시에 3.7%로 비현상일에 비해 낮은 조성을 나타내었다.

Table 22. Concentrations and their ratios of ionic species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during Asian dust(AD) and non-event(NE) days.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	AD	NE	AD	NE	AD/NE	AD/NE
H ⁺	0.00 ₂	0.01	0.00 ₄	0.00 ₅	0.3	0.0 ₁
NH ₄ ⁺	4.12	2.57	3.01	2.20	1.6	1.4
Na ⁺	2.26	1.37	0.37	0.20	1.7	1.8
K ⁺	0.43	0.29	0.27	0.18	1.5	1.5
nss-Ca ²⁺	1.11	0.46	0.16	0.08	2.4	1.9
Mg ²⁺	0.42	0.27	0.06	0.05	1.6	1.2
nss-SO ₄ ²⁻	9.06	6.61	8.27	5.71	1.4	1.5
NO ₃ ⁻	8.53	2.99	1.12	0.62	2.8	1.8
Cl ⁻	2.30	0.84	0.08	0.07	2.7	1.3
HCO ₃ ⁻	4.19	0.39	0.41	0.42	10.7	1.0
F ⁻	0.02	0.00 ₂	0.00 ₅	0.00 ₂	6.5	2.3
HCOO ⁻	0.08	0.06	0.01	0.07	1.3	0.1
CH ₃ COO ⁻	0.05	0.05	0.00 ₄	0.06	0.9	0.1
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.08	0.05	0.09	0.05	1.5	1.6

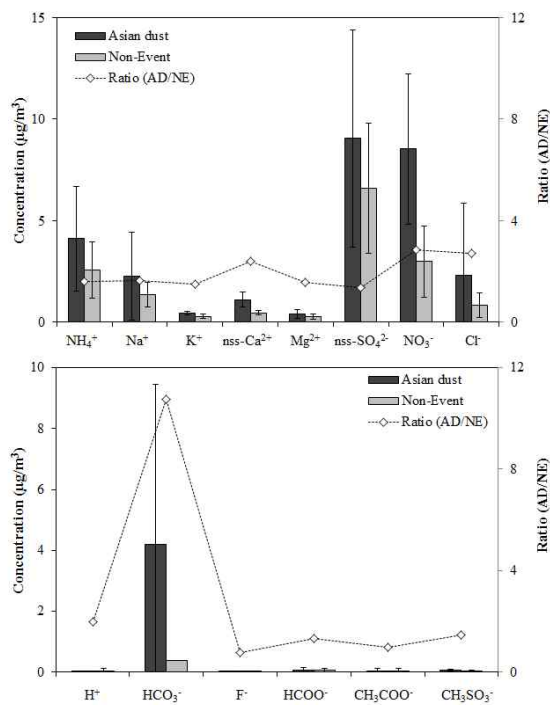


Figure 17. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

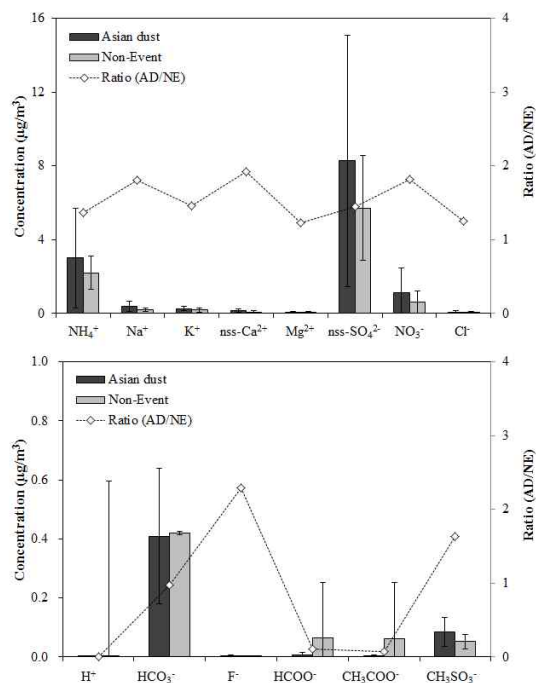


Figure 18. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

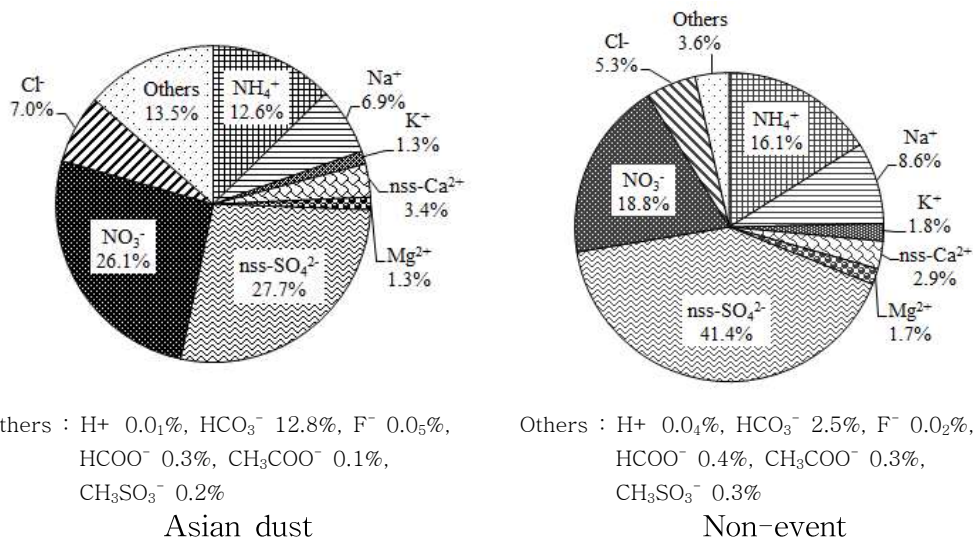


Figure 19. Composition ratios of ionic species in PM₁₀ aerosols during Asian dust and non-event days.

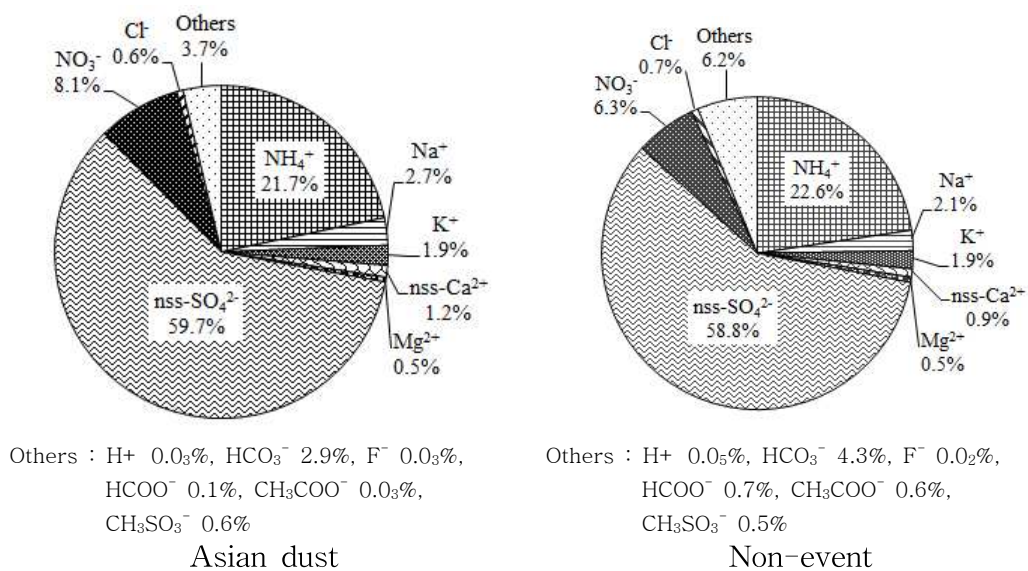


Figure 20. Composition ratios of ionic species in PM_{2.5} aerosols during Asian dust and non-event days.

황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자의 원소 성분을 비교한 결과에서는 PM₁₀ 입자에서는 Al > Na > Fe > K > Ca > Mg > Ti > Zn > Mn > Ba > Pb > Ni > V > Sr > Cu > Cr > Cd > Mo > Co 순으로 농도를 보였고, PM_{2.5} 입자에서는 Al > Fe > K > Na > Ca > Mg > Zn > Ti > Pb > Mn > V > Cu > Ba > Cr > Ni > Sr > Cd > Mo > Co 순으로 높은 농도를 나타내었다(Table 24, Figure 21~22). 황사 시 토양의 주요 원소성분인 Al, Fe, Ca, K과 Ti, Mn, Ba, Sr 등의 미량 성분은 비현상일에 비해 PM₁₀ 입자에서 각각 6.2, 7.6, 6.8, 7.6, 5.2, 6.9, 6.3, 6.3배 증가하였다. 또 PM_{2.5} 입자에서는 각각 5.9, 5.8, 7.1, 3.4, 3.9, 4.2, 2.7, 5.1배 더 농도가 증가한 것으로 조사되었다. 그리고 Na 성분은 황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에서 각각 3.1, 2.4배 증가하였고, Mg 성분은 각각 5.7, 4.5배 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 인위적 기원 성분인 Zn, Pb, Ni, Cd 등은 PM₁₀ 입자에서 비현상일에 비해 각각 4.0, 4.1, 4.4, 1.9배, PM_{2.5} 입자에서는 각각 3.4, 3.5, 1.9, 1.0배 농도가 증가하는 경향을 보였다. 이때 Ni, Cd 성분은 PM_{2.5} 입자에 비해 PM₁₀ 입자에서 높게 증가하였고, Zn, Pb 성분은 PM_{2.5} 입자에서 더 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 인위적인 기원의 성분들 또한 증가하는 이유는 황사가 발원하여 중국 동부 산업지대를 거치면서 다량의 인위적 오염 물질이 같이 유입된 것으로 추정된다.

각 원소 성분들의 조성을 입자크기에 따라 비교해 본 결과, 토양 기원 성분(Al, Fe, Ca)이 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에 각각 57.5, 55.7%로 비현상일에 비해 1.2배, 1.4배 높은 것으로 나타내었다. 반면에 인위적 기원 성분들(Zn, Pb, Ni)은 PM₁₀ 입자에서 0.9%, PM_{2.5} 입자에서는 3.4%로 인위적 기원성분은 황사 시에 PM₁₀ 입자에서 조성비가 낮고, 오히려 PM_{2.5} 입자에서는 조성비가 증가하여 앞의 토양성분들과는 반대의 경향을 보이고 있다. 또 해염 성분들(Na, Mg)은 황사 시 조대입자와 미세입자에서 조성이 각각 27.1, 22.63%, 비현상일에 각각 41.2, 32.7%로 황사 시에 조성비가 더 낮은 것으로 조사되었다(Figure 24~25).

Table 23. Concentrations and their ratios of elemental species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

Species	Concentration (ng/m ³)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	AD	NE	AD	NE	AD/NE	AD/NE
Al	2882.6	462.7	268.1	45.6	6.2	5.9
Fe	1963.2	257.4	229.6	39.9	7.6	5.8
Ca	1216.3	179.3	111.4	15.6	6.8	7.1
Na	1977.7	641.4	152.0	64.1	3.1	2.4
K	1337.6	177.0	170.3	49.7	7.6	3.4
Mg	877.6	154.9	92.2	20.6	5.7	4.5
Ti	76.1	14.5	10.2	2.6	2.4	3.9
Mn	53.2	7.7	8.6	2.0	5.2	4.2
Ba	19.3	3.0	2.9	1.1	6.9	2.7
Sr	8.6	1.4	1.0	0.2	6.3	5.1
Zn	63.5	15.7	25.6	7.5	4.0	3.4
V	14.7	6.2	4.0	3.2	2.4	1.2
Cr	5.1	2.1	2.6	1.5	2.5	1.8
Pb	17.9	4.3	9.1	2.6	4.1	3.5
Cu	7.2	2.2	3.3	0.7	3.3	4.6
Ni	17.7	4.0	2.3	1.2	4.4	1.9
Co	0.7	0.1	0.1	0.0 ₃	6.4	3.4
Mo	0.7	0.3	0.3	0.2	2.5	1.7
Cd	1.2	0.7	0.6	0.6	1.9	1.0

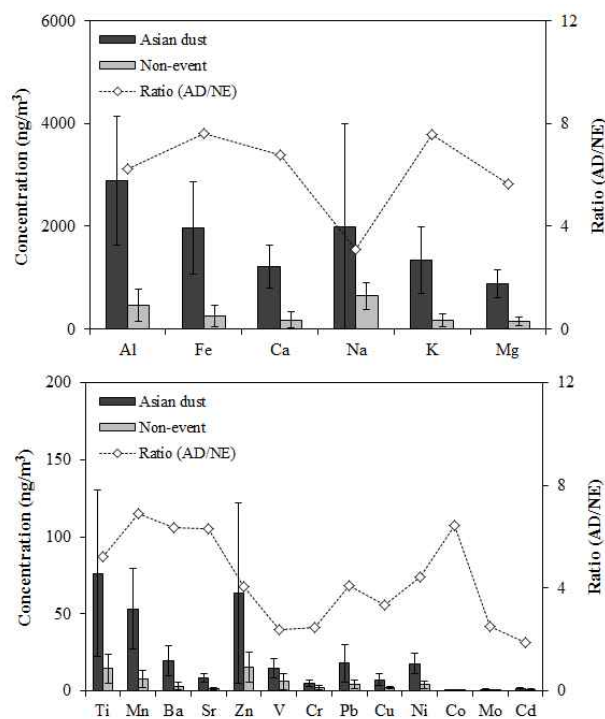


Figure 21. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

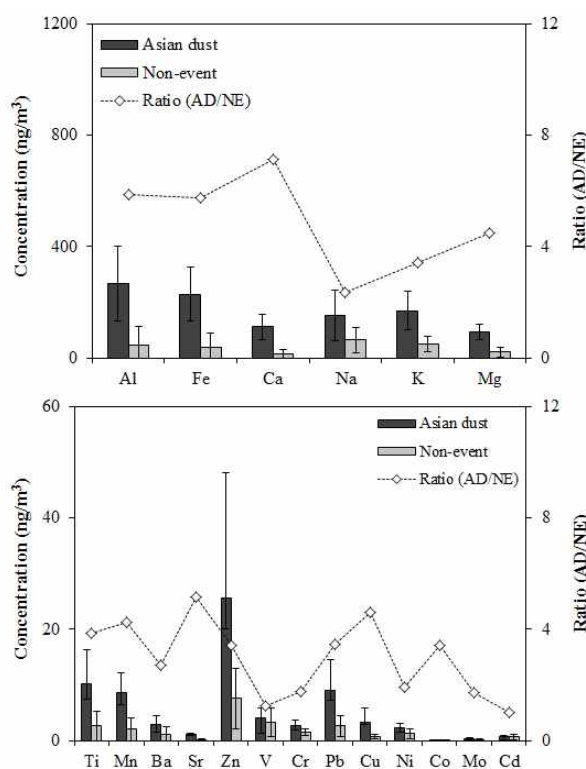
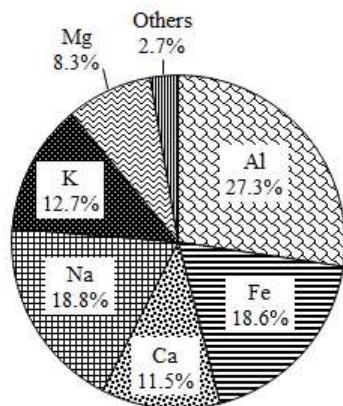
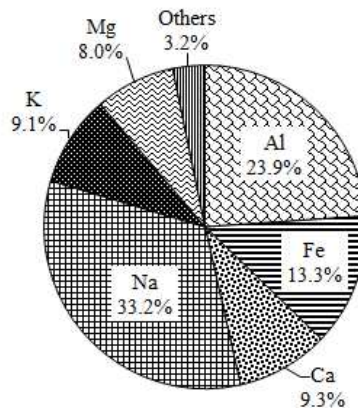


Figure 22. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.



Others : Ti 0.7%, Mn 0.5%, Ba 0.2%, Sr 0.1%,
Zn 0.6%, V 0.1%, Cr 0.05%, Pb 0.2%,
Cu 0.1%, Ni 0.2%, Co 0.01%,
Mo 0.01%, Cd 0.01%

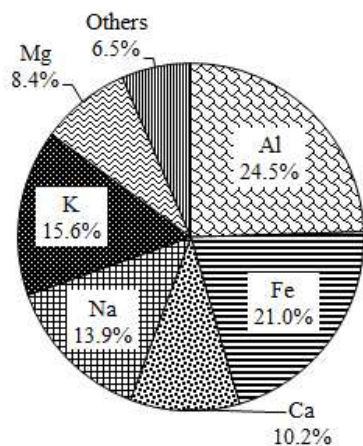
Asian dust



Others : Ti 0.8%, Mn 0.4%, Ba 0.2%, Sr 0.1%,
Zn 0.8%, V 0.3%, Cr 0.1%, Pb 0.2%,
Cu 0.1%, Ni 0.2%, Co 0.01%,
Mo 0.01%, Cd 0.03%

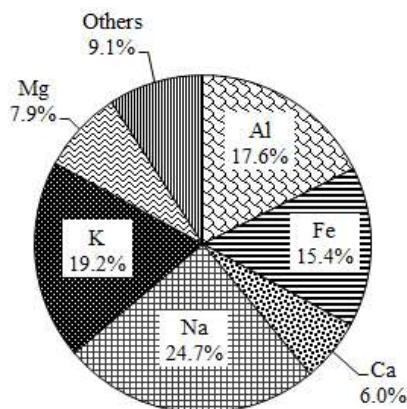
Non-event

Figure 23. Composition ratios of elemental species in PM₁₀ aerosols during Asian dust and non-event days.



Others : Ti 0.9%, Mn 0.8%, Ba 0.3%, Sr 0.1%,
Zn 2.3%, V 0.4%, Cr 0.2%, Pb 0.8%,
Cu 0.3%, Ni 0.2%, Co 0.01%,
Mo 0.03%, Cd 0.1%

Asian dust



Others : Ti 0.5%, Mn 0.6%, Ba 0.2%, Sr 0.1%,
Zn 1.4%, V 0.5%, Cr 0.3%, Pb 0.9%,
Cu 0.2%, Ni 0.3%, Co 0.01%,
Mo 0.04%, Cd 0.1%

Non-event

Figure 24. Composition ratios of elemental species in PM_{2.5} aerosols during Asian dust and non-event days.

4.2 연무 미세먼지의 화학조성

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 최고치를 나타내고 있다. 특히 베이징, 허난성, 장쑤성 등의 스모그 일수는 10~20일로 전년 대비 5~10일 증가한 것으로 나타나고 있다(환경부, 2013).

최근 국내에서 발생하는 연무현상은 국지적인 영향뿐만 아니라, 중국의 빠른 산업화 진행과 석탄 사용량 증가, 중국 또는 러시아의 대규모 산불 등의 영향을 받고 있다(Park *et al.*, 2013; Park *et al.*, 2008). 중국 동부지역은 이미 짙은 연무 현상이 자주 발생하고 있고, 장거리 이동 징후가 위성관측을 통해 빈번히 확인되고 있다. 이러한 연무현상은 장거리 이동에 의해 한반도 대기질에 미치는 영향이 앞으로 더욱 커질 것으로 예상된다(노영민 등, 2007; 이권호 등, 2005). 그리고 이러한 중국의 고농도 연무현상에 대한 지속적인 감시와 관리가 필요해 보인다.

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). 또한 연무는 호흡기질환, 식물성장 등에도 악영향을 미친다(Watson, 2002). 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 10일로, 이때 연무일의 PM₁₀ 평균 질량농도는 51.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 이는 비현상일 30.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 약 1.7배 높은 것으로 조사되었고, PM_{2.5}의 질량농도는 34.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일 14.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 2.4배 높았다. PM_{2.5}/PM₁₀의 비를 확인한 결과, 1.51으로 PM₁₀ 입자에 비해 PM_{2.5}

입자의 농도가 높은 것으로 나타났다. 또한 연무 시 이온성분 농도는 PM₁₀ 입자에서 $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Cl^- > HCO_3^- > Mg^{2+} > CH_3SO_3^- > CH_3COO^- > HCOO^- > H^+ > F^-$ 순으로 높은 농도를 보였다. 반면에 PM_{2.5} 입자에서는 $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Cl^- > HCO_3^- > Mg^{2+} > CH_3SO_3^- > CH_3COO^- > HCOO^- > H^+ > F^-$ 순으로 높은 농도를 나타내었다(Table 24, Figure 25~26). 그리고 인위기원 성분(NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻)은 PM₁₀ 입자에서 2.5~3.0배, PM_{2.5} 입자에서 0.4~2.2배 농도가 증가하여 다른 성분들보다 훨씬 높게 증가하는 경향을 보였다. 이는 연무 시 인위적인 기원의 오염물질들이 토양, 해염기원의 오염물질에 비해 높은 비중을 차지하는 것으로 판단된다.

또 Figure 28~29의 결과와 같이 연무 시 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻성분의 비율은 PM₁₀ 입자에서 각각 20.8, 50.4, 19.9%로 전체 성분 중에 91.0%의 조성을 차지하였다. 그러나 PM_{2.5} 입자에서는 이들 성분들의 비율이 각각 23.2, 63.1, 5.6%로 전체 조성의 91.8%로 연무 시에 이들 성분들의 조성이 다소 증가하는 것으로 나타났다. 이처럼 연무 발생 시에는 인위적 기원성분들은 주로 PM_{2.5} 입자가 PM₁₀ 입자에 비해 영향이 클 것으로 생각되어진다.

반면에 해염 기원의 Na⁺, Cl⁻은 연무 시 PM₁₀ 입자에서 각각 2.7, 1.1%, PM_{2.5} 입자에서 각각 1.0, 0.3%로 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에서 모두 비현상일에 비해 낮은 조성비를 나타내었다. 토양기원의 nss-Ca²⁺ 역시 연무 시 PM₁₀ 입자에서는 1.7%로 비현상일의 0.5%에 비해 높지만, PM_{2.5} 입자에서는 연무 시 0.5%, 비현상일 1.2%로 오히려 낮은 비율을 보였다.

Table 24. Concentrations and their ratios of ionic species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	HZ	NE	HZ	NE	HZ/NE	HZ/NE
H ⁺	0.01	0.01	0.01	0.01	1.0	0.9
NH ₄ ⁺	7.68	2.57	5.46	2.57	3.0	2.1
Na ⁺	1.01	1.37	0.24	1.37	0.7	0.2
K ⁺	0.45	0.29	0.35	0.29	1.5	1.2
nss-Ca ²⁺	0.62	0.46	0.12	0.46	1.3	0.3
Mg ²⁺	0.24	0.27	0.07	0.27	0.9	0.2
nss-SO ₄ ²⁻	18.6	6.61	14.83	6.61	2.8	2.2
NO ₃ ⁻	7.35	2.99	1.30	2.99	2.5	0.4
Cl ⁻	0.40	0.84	0.06	0.84	0.5	0.1
HCO ₃ ⁻	0.27	0.40	0.63	0.40	0.7	1.6
F ⁻	0.01	0.00 ₂	0.00 ₃	0.00 ₂	3.3	1.4
HCOO ⁻	0.06	0.06	0.13	0.06	0.9	2.0
CH ₃ COO ⁻	0.08	0.05	0.12	0.05	1.4	2.2
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.20	0.05	0.20	0.05	3.9	3.9

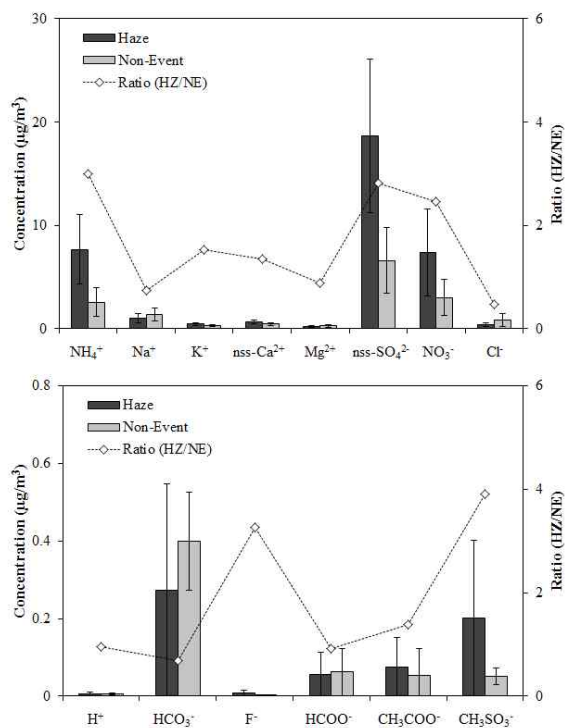


Figure 25. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.

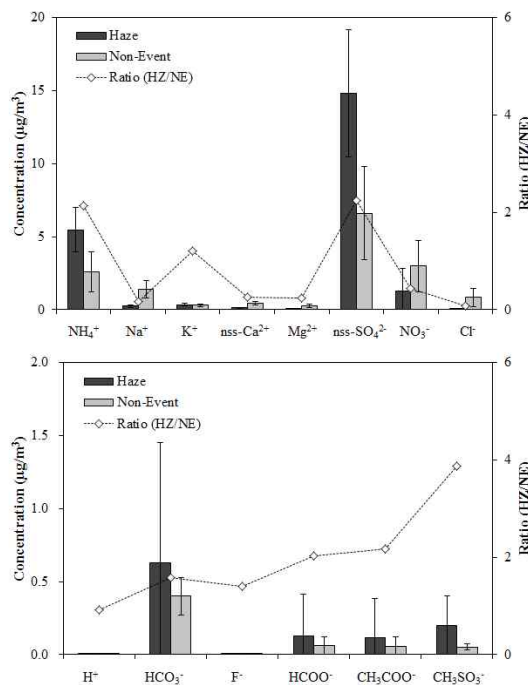


Figure 26. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.

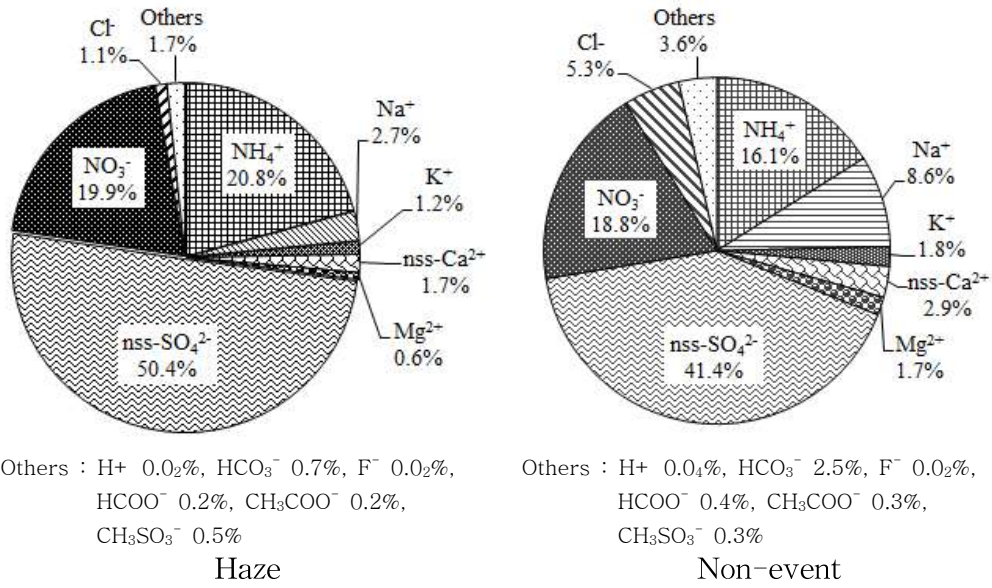


Figure 27. Composition ratios of ionic species in PM₁₀ aerosols during haze and non-event days.

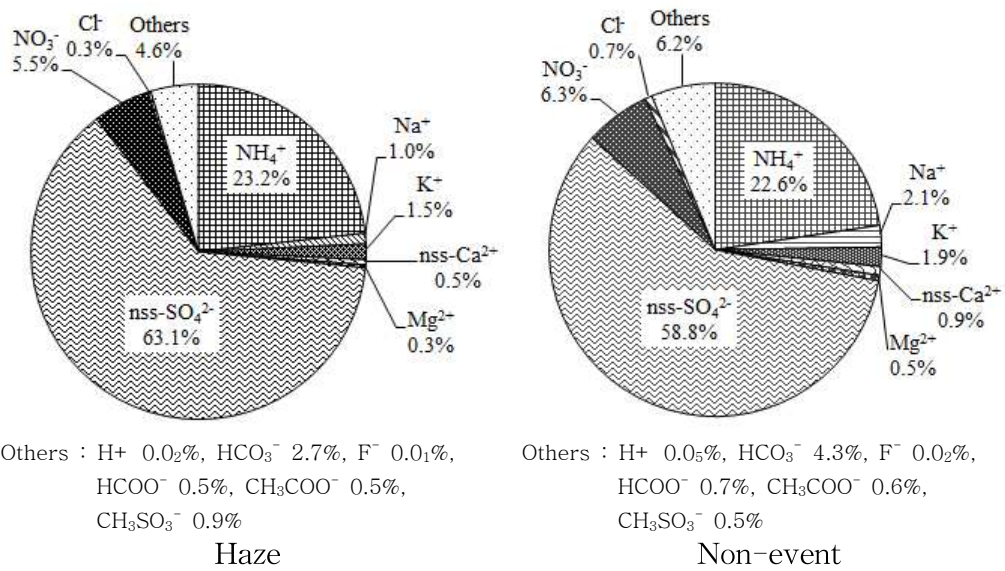


Figure 28. Composition ratios of ionic species in PM_{2.5} aerosols during haze and non-event days.

연무 시 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자의 원소성분을 상호 비교하였고, 그 결과를 Table 25와 Figure 29~30에 나타내었다. 연무 시 PM₁₀ 입자의 원소성분 농도는 Na > Al > Fe > K > Ca > Mg > Zn > Pb > Mn > Ti > V > Ni > Cu > Ba > Cr > Sr > Cd > Mo > Co 순으로 높게 나타났다. PM_{2.5} 입자에서는 Na > Al > Fe > K > Ca > Mg > Zn > Pb > Mn > Ti > V > Ni > Cu > Ba > Cr > Sr > Cd > Mo > Co 순으로 높은 농도를 나타내었다.

연무 시 토양기원 성분인 Al, Fe, Ca은 비현상일에 비해 PM₁₀ 입자에서 각각 0.7, 1.3, 1.6배, PM_{2.5} 입자에서 1.9, 3.5, 3.0배 증가하였다. 그리고 Ti, Mn, Ba, Sr 성분은 PM₁₀ 입자에서 0.9~1.7배 높았고, PM_{2.5} 입자에서는 비현상일에 비해 2.0~5.7배로 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에서 비슷한 농도 증가 추세를 보였다. 반면에 인위적 기원인 Zn, Pb 성분은 비현상일에 비해 PM₁₀ 입자에서 각각 3.8, 3.7배, PM_{2.5} 입자에서 각각 7.4, 6.2배로 PM_{2.5} 입자보다 PM₁₀ 입자에서 비현상일에 비해 더 증가하는 특징을 나타내었다. 또한, 연무 시 K은 비현상일에 비해 PM₁₀ 입자에서 1.7배, PM_{2.5} 입자에서 3.7배로 PM_{2.5} 입자에서 높은 증가율을 보였다.

또한 연무 시 입자별 원소성분들의 조성을 비교하여 Figure 31~32에 나타내었다. 결과와 같이 연무 시 인위적 성분(Zn, Pb, Ni)은 PM_{2.5} 입자가 PM₁₀ 입자보다 조성이 2.6배 높았다. 그리고 연무와 비현상일을 비교한 결과, PM₁₀ 입자에서는 연무와 비현상일에 각각 3.8, 1.2%, PM_{2.5} 입자는 각각 18.4, 4.4%로 PM_{2.5} 입자가 PM₁₀ 입자에 비해 더 높은 조성비를 나타내었다. 그러나 토양 지표성분(Al, Fe, Ca)의 조성비는 PM₁₀ 입자에서 연무와 비현상일에 각각 45.1, 46.5%, PM_{2.5} 입자에서 각각 35.5, 39.0%로 연무 시에 PM₁₀ 입자보다 PM_{2.5} 입자에서 낮은 조성비를 보였다.

또한 역궤적 분석을 통해 연무일 중 고농도 연무 발생 시(16년 4월 22일, 5월 17일, 5월 30일, 5월 31일)의 기류(air mass) 이동경로를 확인해 보았다. 그 결과, Figure 34와 같이 500 m와 1500 m 고도에서 모두 중국 동부의 공단지역을 거쳐 제주로 유입되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과로 보아 중국 동부에서 발생한 고농도 미세먼지가 기류를 따라 유입되고 있는 것으로 보이며, 연무현상 시 우리나라 대기질은 중국의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

Table 25. Concentrations and their ratios of elemental species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.

Species	Concentration (ng/m ³)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	HZ	NE	HZ	NE	HZ/NE	HZ/NE
Al	346.7	462.7	84.9	45.6	0.7	1.9
Fe	343.2	257.4	141.2	39.9	1.3	3.5
Ca	295.4	179.3	47.3	15.6	1.6	3.0
Na	557.6	641.4	160.4	64.1	0.9	2.5
K	304.4	177.0	181.9	49.7	1.7	3.7
Mg	160.2	154.9	36.6	20.6	1.0	1.8
Ti	12.7	14.5	5.4	2.6	0.9	2.1
Mn	13.1	7.7	11.4	2.0	1.7	5.7
Ba	4.6	3.0	2.1	1.1	1.5	2.0
Sr	1.9	1.4	0.7	0.2	1.4	3.3
Zn	59.3	15.7	55.8	7.5	3.8	7.4
V	10.6	6.2	10.0	3.2	1.7	3.1
Cr	2.5	2.1	3.9	1.5	1.2	2.6
Pb	16.2	4.3	16.2	2.6	3.7	6.2
Cu	4.8	2.2	4.6	0.7	2.2	6.4
Ni	6.0	4.0	3.9	1.2	1.5	3.2
Co	0.4	0.1	0.5	0.0 ₃	3.8	14.1
Mo	0.5	0.3	0.8	0.2	1.8	3.9
Cd	1.1	0.7	2.5	0.6	1.7	4.2

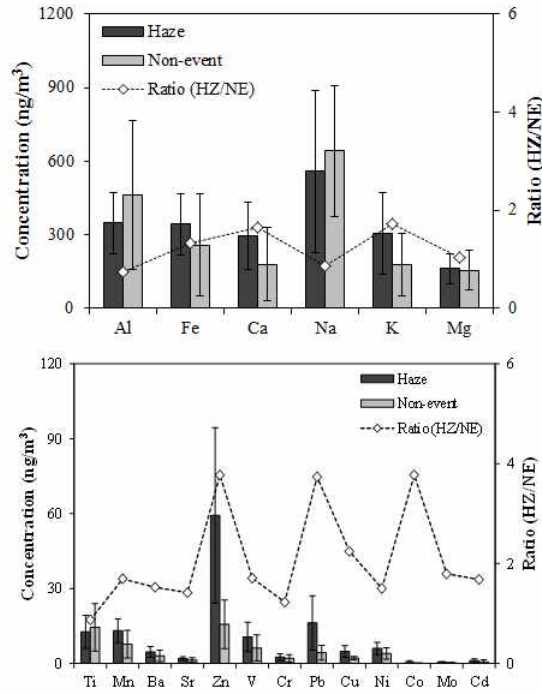


Figure 29. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.

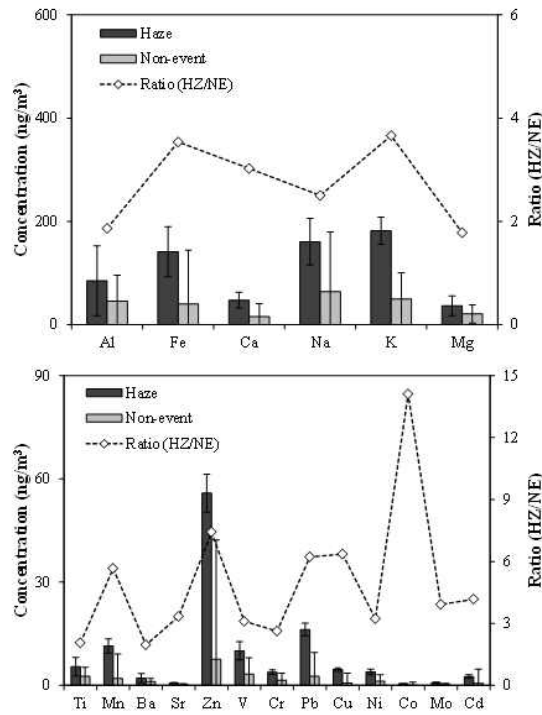
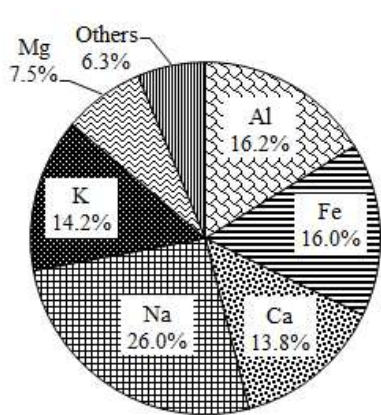
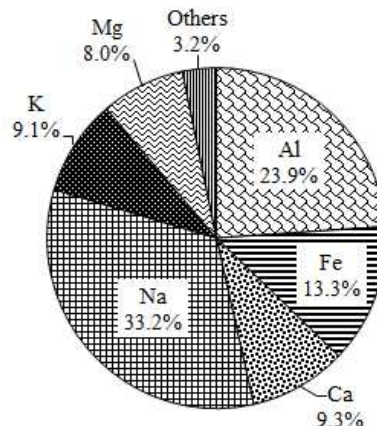


Figure 30. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.



Others : Ti 0.6%, Mn 0.6%, Ba 0.2%, Sr 0.1%,
Zn 2.8%, V 0.5%, Cr 0.1%, Pb 0.8%,
Cu 0.2%, Ni 0.3%, Co 0.02%,
Mo 0.02%, Cd 0.1%

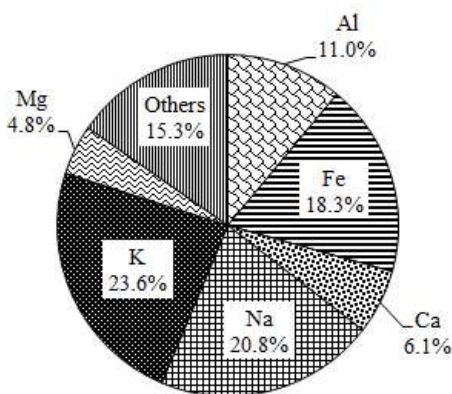
Haze



Others : Ti 0.7%, Mn 0.4%, Ba 0.2%, Sr 0.1%,
Zn 0.8%, V 0.3%, Cr 0.1%, Pb 0.2%,
Cu 0.1%, Ni 0.2%, Co 0.01%,
Mo 0.01%, Cd 0.03%

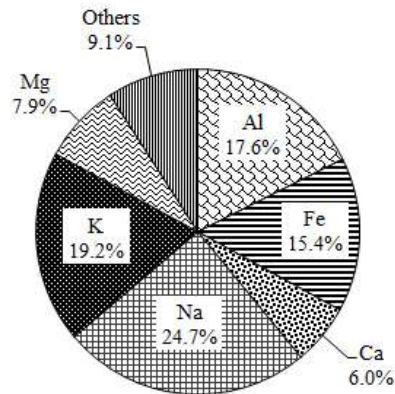
Non-event

Figure 31. Composition ratios of elemental species in PM₁₀ aerosols during haze and non-event days.



Others : Ti 0.7%, Mn 1.5%, Ba 0.3%, Sr 0.1%,
Zn 7.2%, V 1.3%, Cr 0.5%, Pb 2.1%,
Cu 0.6%, Ni 0.5%, Co 0.1%,
Mo 0.1%, Cd 0.3%

Haze



Others : Ti 1.0%, Mn 0.8%, Ba 0.4%, Sr 0.1%,
Zn 2.9%, V 1.2%, Cr 0.6%, Pb 1.0%,
Cu 0.3%, Ni 0.5%, Co 0.01%,
Mo 0.1%, Cd 0.2%

Non-event

Figure 32. Composition ratios of elemental species in PM_{2.5} aerosols during haze and non-event days.

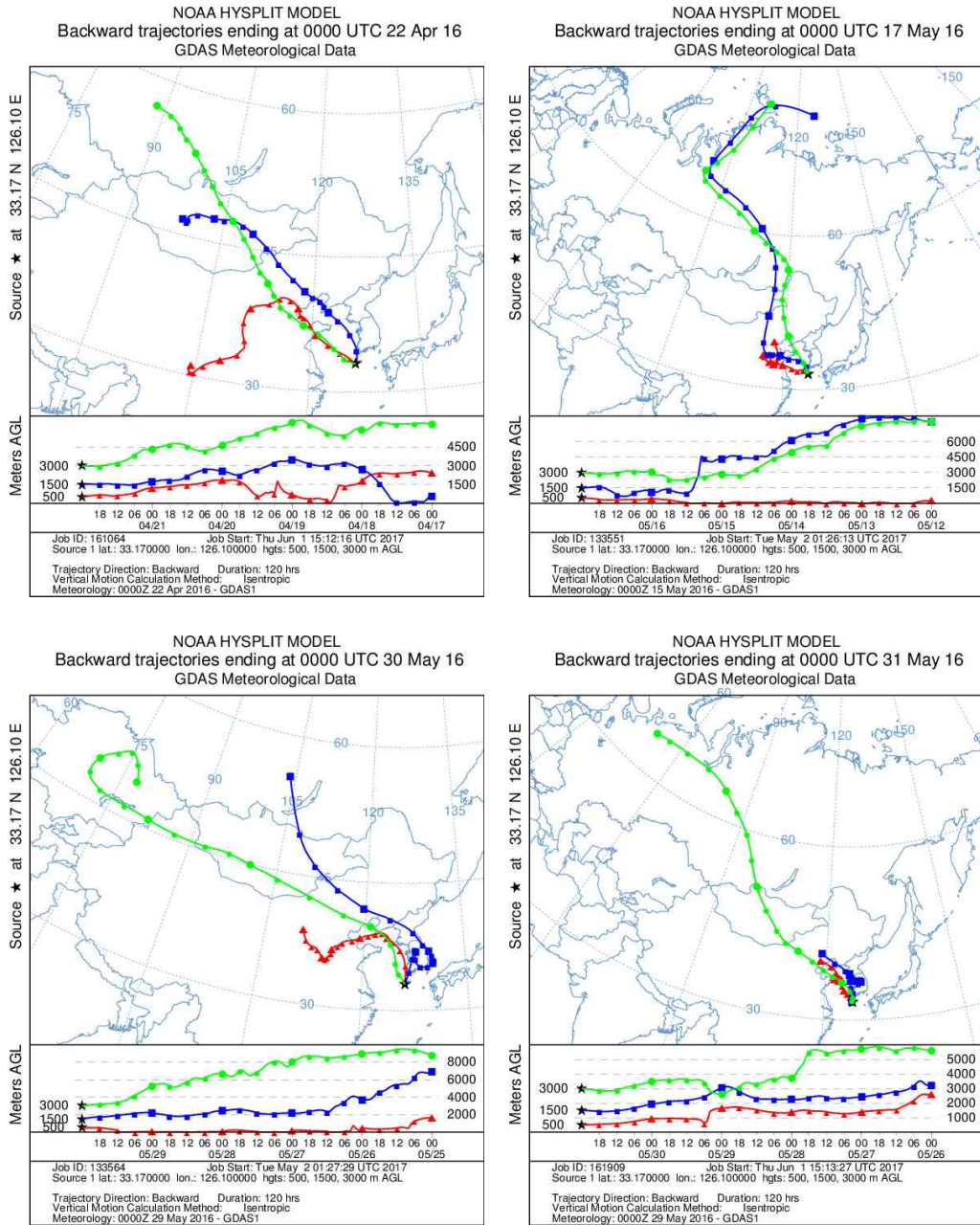


Figure 33. 5-Day back trajectories for the haze days on Apr 22th, 2016, May 17th, 30th, and 31th, 2016 at Gosan site.

4.3 박무 미세먼지의 화학조성

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 시정거리의 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). 일반적으로 2차 오염물질에 의해 발생하는 박무현상은 도시의 시정을 악화시키고 기온과 습도 등의 기상인자에 의해 입자상 물질로의 입자전환 및 입자응집 매커니즘에 영향을 주어 입자상 물질의 농도 증가에도 기여하기 때문에 대기오염물질의 농도 분포와 연관된 매우 중요한 기상 현상이라고 할 수 있다(Park *et al.*, 2008)

본 연구에서는 박무현상 시 동일기간에 채취한 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 시료를 각각 6회, 7회에 걸쳐 채취하였다. 박무 시 PM_{10} 질량농도는 $41.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일 질량농도인 $30.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 높은 농도를 보였다. $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도는 $19.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일 질량농도인 $14.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 1.3배 높은 결과를 나타내었다. 이때 $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서 질량농도가 높은 이유는 가스상 물질이 수분 존재 하에서 2차 에어로졸을 전환되는 반응이 더 활발히 일어났기 때문인 것으로 사료된다(정진희 등, 2008).

박무 시 채취된 시료를 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 입자로 구분하여 이온성분의 농도를 Table 26, Figure 35~36에 나타내었다. PM_{10} 입자의 이온성분은 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{HCO}_3^- > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{CH}_3\text{SO}_3^- > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{H}^+$ 순으로 높은 농도를 보였다. 반면에 $\text{PM}_{2.5}$ 입자는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{CH}_3\text{SO}_3^- > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{H}^+ > \text{F}^-$ 순으로 높은 농도를 나타내었다.

박무 시 이온성분들의 농도를 입자 크기 별로 구분하여 비현상일과 상호 비교한 결과, 인위적 기원성분 중 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} 는 PM_{10} 입자에서 비현상일에 비해 각각 1.2, 1.1배 증가하였고, $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서는 2.3, 2.7배로 증가하여 비슷한

증가율을 보였다. 반면에, 다른 인위적 기원성분인 NO_3^- 는 PM_{10} 입자에서 비현상일에 비해 2.1배 증가한 반면, $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서는 0.7배로 감소하는 것으로 나타내었다. 그리고 박무 시 해염기원 성분은 Na^+ , Cl^- 는 PM_{10} 입자에서 비현상일에 비해 1.6, 2.0배로 비슷한 농도 수준을 보였고, $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서는 0.6, 0.3배로 감소하는 경향을 보였다. 또 박무 시 nss-Ca^{2+} 농도는 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서 비현상일에 비해 각각 1.6배, 1.0배로 비슷한 농도 수준으로 조사되었다.

박무 시 이온 성분들의 조성비를 비현상일과 비교한 결과, PM_{10} 입자에서는 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , 성분이 박무 시 각각 20.6, 48.0, 17.0%, 비현상일에 16.1, 41.4, 18.8%로 박무 시에 인위기원 성분들의 농도가 다소 높은 경향을 보였다. 또 $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서는 박무 시 각각 23.9, 62.7, 5.5%, 비현상일에는 각각 22.6, 58.8, 6.3%로 NH_4^+ 와 nss-SO_4^{2-} 는 박무 시에 높은 조성을 보였지만, NO_3^- 은 감소하는 것으로 조사되었다(Figure 35~36).

Na^+ , Cl^- 은 박무 시 PM_{10} 입자에서 각각 9.7, 7.4%, 비현상일에 각각 8.6, 5.8%로 비현상일에 비해 다소 낮은 조성비를 보였고, $\text{PM}_{2.5}$ 입자는 박무 시 각각 3.7, 1.7%, 비현상일에 각각 2.1, 0.7%로 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 입자 모두 박무 시 더 낮은 조성비를 나타내었다. 또 nss-Ca^{2+} 은 박무 시 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서 각각 3.3, 1.0%로 비현상일에 비해 조성비가 낮은 것으로 나타났다.

Table 26. Concentrations and their ratios of ionic species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	MT	NE	MT	NE	MT/NE	MT/NE
H ⁺	0.01	0.01	0.01	0.00 ₅	0.9	1.1
NH ₄ ⁺	3.19	2.57	5.46	2.37	1.2	2.3
Na ⁺	2.22	1.37	0.24	0.42	1.6	0.6
K ⁺	0.39	0.29	0.35	0.21	1.3	1.6
nss-Ca ²⁺	0.75	0.46	0.12	0.11	1.6	1.0
Mg ²⁺	0.35	0.27	0.07	0.08	1.3	0.9
nss-SO ₄ ²⁻	7.25	6.61	14.8	5.52	1.1	2.7
NO ₃ ⁻	6.31	2.99	1.30	1.95	2.1	0.7
Cl ⁻	1.68	0.84	0.06	0.20	2.0	0.3
HCO ₃ ⁻	0.45	0.40	0.63	0.42	1.1	1.5
F ⁻	0.01	0.00 ₂	0.00 ₃	0.00 ₃	2.6	1.0
HCOO ⁻	0.05	0.06	0.13	0.04	0.9	3.6
CH ₃ COO ⁻	0.05	0.05	0.12	0.04	0.9	3.0
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.16	0.05	0.20	0.12	3.2	1.6

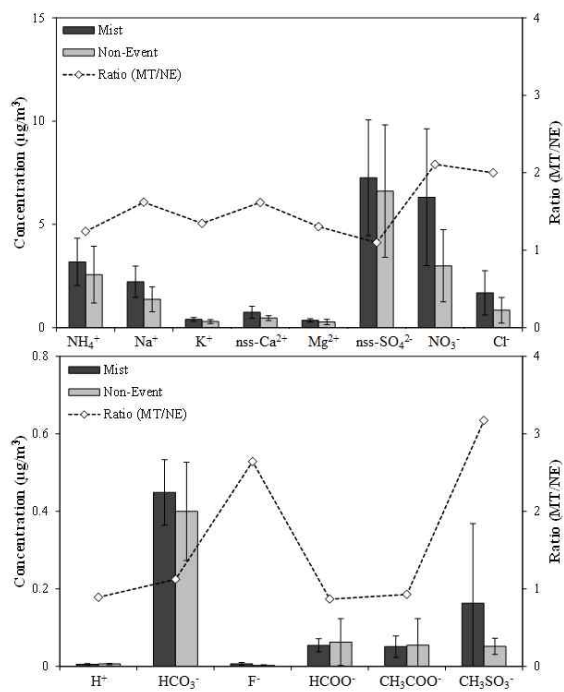


Figure 34. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.

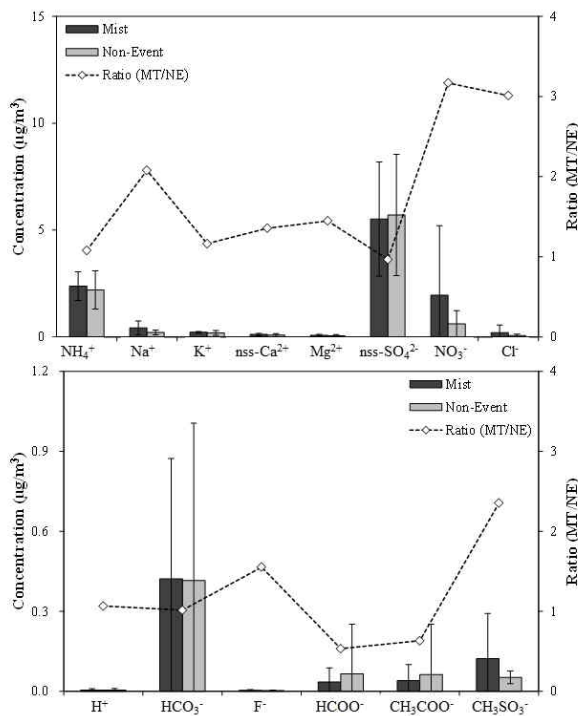
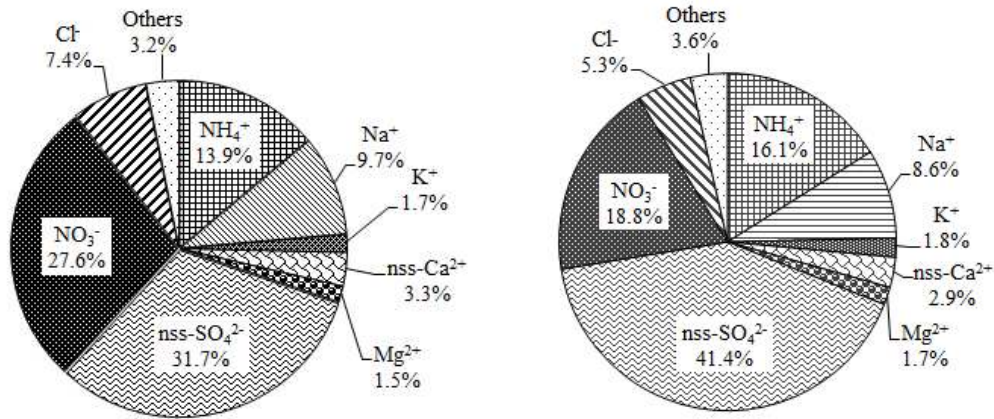


Figure 36. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.



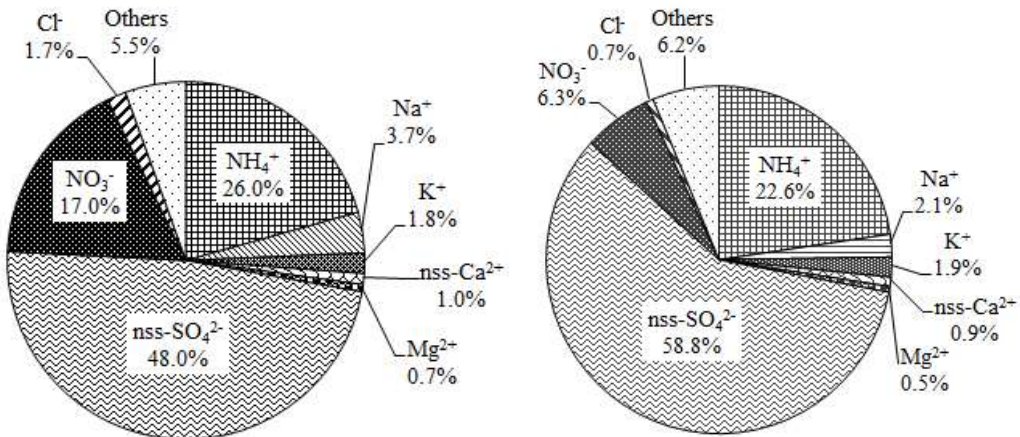
Others : H⁺ 0.02%, HCO₃⁻ 0.2%, F⁻ 0.03%,
 HCOO⁻ 0.2%, CH₃COO⁻ 0.2%,
 CH₃SO₃⁻ 0.7%

Mist

Others : H⁺ 0.04%, HCO₃⁻ 2.5%, F⁻ 0.02%,
 HCOO⁻ 0.4%, CH₃COO⁻ 0.3%,
 CH₃SO₃⁻ 0.3%

Non-event

Figure 36. Composition ratios of ionic species in PM₁₀ aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.



Others : H⁺ 0.02%, HCO₃⁻ 20%, F⁻ 0.03%,
 HCOO⁻ 0.2%, CH₃COO⁻ 0.2%,
 CH₃SO₃⁻ 0.7%

Mist

Others : H⁺ 0.05%, HCO₃⁻ 4.3%, F⁻ 0.02%,
 HCOO⁻ 0.7%, CH₃COO⁻ 0.6%,
 CH₃SO₃⁻ 0.5%

Non-event

Figure 37. Composition ratios of ionic species in PM_{2.5} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.

박무 시 분석된 원소성분들을 조대입자와 미세입자로 구분하여 비교하였고, 그 결과를 Table 27과 Figure 39~40에 나타내었다. PM₁₀ 입자의 원소성분은 Na > Al > Fe > Ca > K > Mg > Zn > Ti > Mn > Pb > V > Ni > Ba > Cu > Cr > Sr > Cd > Mo > Co 순으로 높은 농도를 나타내었고, PM_{2.5} 입자에서는 Na > K > Al > Fe > Mg > Ca > Zn > Pb > Mn > Ti > V > Cr > Ni > Ba > Cu > Cd > Sr > Mo > Co 순으로 Na 성분이 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자 모두 농도가 높게 나타났다. 이때 박무 시 PM₁₀ 입자에서 Zn, Pb 농도는 각각 24.5, 8.9 ng/m³로 비현상일에 비해 각각 1.6, 1.2배 높은 것으로 나타났다. 그리고 이들 성분들은 PM_{2.5} 입자에서는 비현상일에 비해 각각 1.7, 1.3배 농도가 높은 것으로 조사되었다..

토양 기원의 Al, Fe, Ca은 박무 시 PM₁₀ 입자에서 각각 721.9, 412.2, 390.0 ng/m³로 비현상일에 비해 0.7~1.6 배로 비슷한 농도를 나타내었고, PM_{2.5} 입자에서도 1.9~3.3배로 비현상일과 비슷한 수준의 농도로 보였다. 또한, 해염 기원의 Na, Mg 성분은 PM₁₀, PM_{2.5} 입자 모두 비현상일과 비슷한 농도 수준으로 확인되었다. 이러한 결과를 종합해 보면, 박무 발생 시 원소성분의 농도는 인위 기원의 성분들이 자연발생 성분들에 비해 농도가 더 증가하는 경향을 보이는 것으로 판단된다.

원소성분들의 조성을 비교한 결과에서는 대표적 인위적인 기원(Zn, Pb, Ni) 성분들은 박무 시 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에서 각각 3.8, 5.1%, 비현상일에는 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에서 각각 1.2, 4.4%로 박무 시 조성비가 각각 3.1배, 1.2배 더 큰 것으로 나타났다. 그리고 토양 기원(Al, Fe, Ca) 성분은 박무 시에 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에서 각각 46.0, 32.1%, 비현상일에 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에서 각각 46.5, 39.0%로 두 입자 모두 박무에 비해 비현상일에 더 높은 조성을 보였다. 해염 기원(Na, Mg)는 박무 시에 조대입자와 미세입자의 조성비는 각각 33.5, 40.3%로 비현상일에 비해 낮은 경향을 보이는 것으로는 확인되었다(Figure 40~41).

Table 27. Concentrations and their ratios of elemental species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.

Species	Concentration (ng/m ³)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	MT	NE	MT	NE	MT/NE	MT/NE
Al	346.7	462.7	88.7	45.6	0.7	1.9
Fe	343.2	257.4	88.3	39.9	1.3	2.2
Ca	295.4	179.3	52.4	15.6	1.6	3.3
Na	557.6	641.4	231.8	64.1	0.9	3.6
K	304.4	177.0	139.0	49.7	1.7	2.8
Mg	160.2	154.9	55.4	20.6	1.0	2.7
Ti	12.7	14.5	4.7	2.6	0.9	1.8
Mn	13.1	7.7	4.9	2.0	1.7	2.5
Ba	4.6	3.0	1.7	1.1	1.5	1.6
Sr	1.9	1.4	0.5	0.2	1.4	2.6
Zn	59.3	15.7	26.6	7.5	3.8	3.5
V	10.6	6.2	4.1	3.2	1.7	1.3
Cr	2.5	2.1	2.6	1.5	1.2	1.8
Pb	16.2	4.3	7.7	2.6	3.7	2.9
Cu	4.8	2.2	1.5	0.7	2.2	2.0
Ni	6.0	4.0	1.8	1.2	1.5	1.5
Co	0.4	0.1	0.1	0.03	3.8	2.3
Mo	0.5	0.3	0.3	0.2	1.8	1.8
Cd	1.1	0.7	1.3	0.6	1.7	2.2

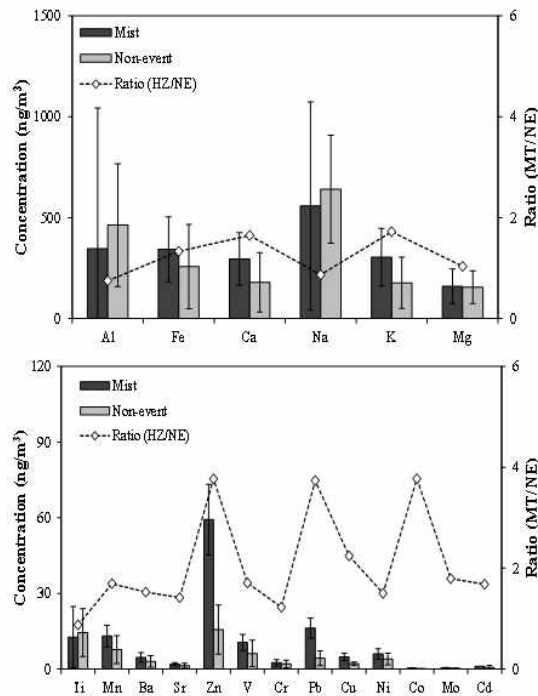


Figure 38. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.

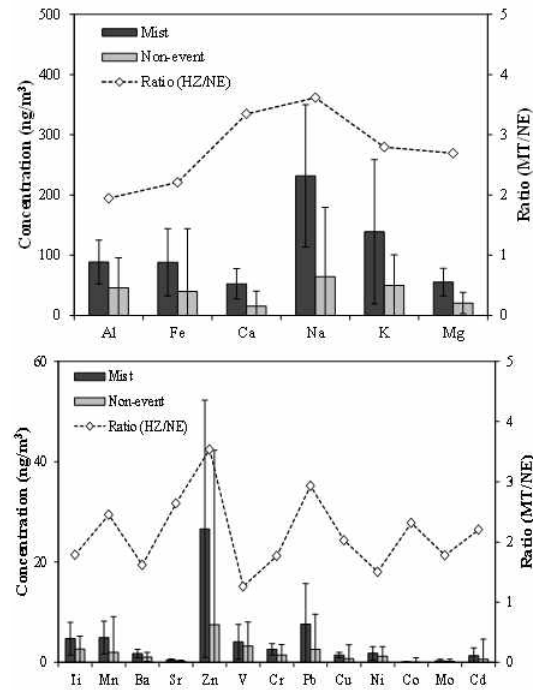
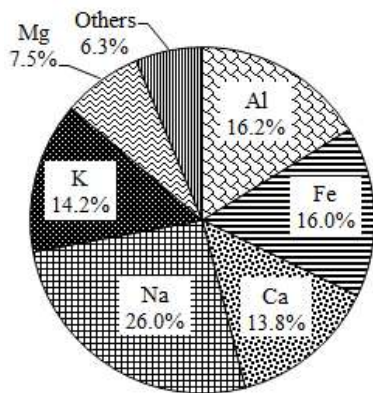
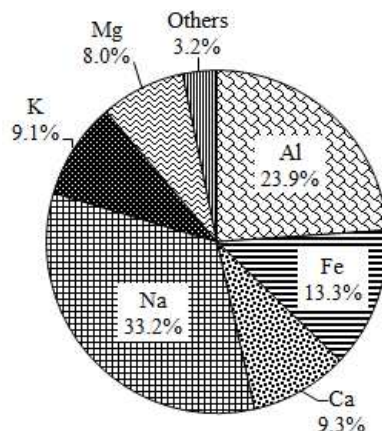


Figure 39. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.



Others : Ti 0.6%, Mn 0.6%, Ba 0.2%, Sr 0.1%,
Zn 2.8%, V 0.5%, Cr 0.1%, Pb 0.8%,
Cu 0.2%, Ni 0.3%, Co 0.0%,
Mo 0.0%, Cd 0.1%

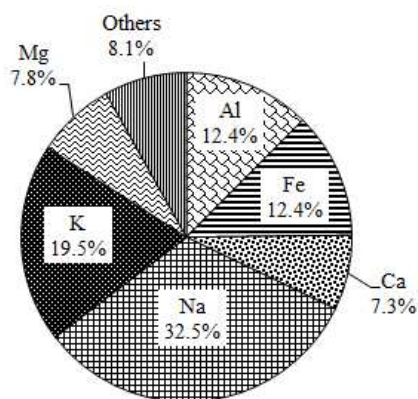
Mist



Others : Ti 0.7%, Mn 0.4%, Ba 0.2%, Sr 0.1%,
Zn 0.8%, V 0.3%, Cr 0.1%, Pb 0.2%,
Cu 0.1%, Ni 0.2%, Co 0.0%,
Mo 0.0%, Cd 0.0%

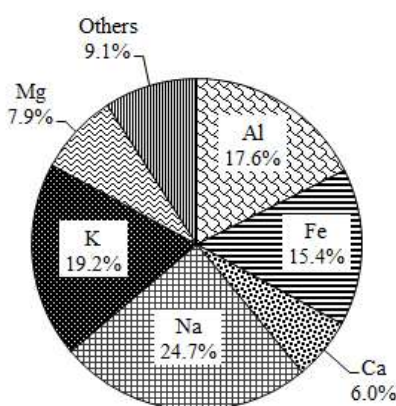
Non-event

Figure 40. Composition ratios of elemental species in PM₁₀ aerosols during mist and non-event days.



Others : Ti 0.7%, Mn 0.7%, Ba 0.2%, Sr 0.1%,
Zn 3.7%, V 0.6%, Cr 0.4%, Pb 1.1%,
Cu 0.2%, Ni 0.3%, Co 0.0%,
Mo 0.0%, Cd 0.2%

Mist



Others : Ti 1.0%, Mn 0.8%, Ba 0.4%, Sr 0.1%,
Zn 2.9%, V 1.2%, Cr 0.6%, Pb 1.0%,
Cu 0.3%, Ni 0.5%, Co 0.0%,
Mo 0.1%, Cd 0.2%

Non-event

Figure 41. Composition ratios of elemental species in PM_{2.5} aerosols during mist and non-event days.

5. 해양 및 토양의 영향

5.1 해양 농축인자

대기 미세먼지의 구성 성분은 발생기원에 따라 차이가 있지만 크게 해염, 토양 및 오염기원 입자들로 나눌 수 있다. 그리고 이러한 입자들이 어떤 기원에 의해 유래되고 있는지는 농축인자(enrichment factor, EF)를 계산하면 추정할 수 있다. 미세먼지 입자는 일반적으로 해염성분이 상당량 함유되어 있으며, 제주지역 미세먼지의 경우 그 영향이 클 것으로 예상된다. 이를 보다 정량적으로 확인하기 위하여 Na^+ 을 지표성분으로 하여 주요 수용성 성분들에 대하여 해양농축계수를 다음의 식에 의해 계산하였다(김원형 등, 2003).

$$EF = \frac{(C_x / C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}}}{(C_x / C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}}$$

식에서 $(C_x / C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ 와 $(C_x / C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}}$ 는 각각 해수와 에어로졸 중의 Na^+ 와 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 의 농도비이다. 농축인자를 해석하는 방법에 있어, 그 값이 1에 가까울수록 각 기원에 따른 유입이 큼을 의미한다. 그리고 농축인자가 1보다 커질수록 각 기원보다는 다른 요인에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다. 그러나 일반적으로 각 성분들에 대해 구한 EF 값은 지표성분에 따라 다소 차이를 보이기 때문에 편차범위를 생각하여 일반적으로 EF값이 3~5이하의 성분들은 지표성분과 같은 기원을 갖고, 그 이상의 값을 나타내면 다른 기원에 의해 유래된 것으로 추정하고 있다(송정민, 2008).

연구기간 중 측정된 기상현상별 각 성분들의 해양농축계수를 Table 28에 나타내었다. 먼저 고산 지역의 PM_{10} 입자 해양농축계수를 살펴보면, Mg^{2+} 와 Cl^- 는 비현상일의 경우 각각 1.6, 0.3이었고, 황사 시 각각 1.6, 0.6 이었고, 연무 시 2.0, 0.2, 박무 시 1.3, 0.4로 모두 1의 가까운 EF 값을 보아 해염의 영향을 받은 것으로 판단되었다. Ca^{2+} , SO_4^{2-} 의 EF를 비교해 본 결과, 모든 기상현상에 1보다는 큰

값을 나타내어 해염의 영향보다는 다른 기원의 영향을 받은 것으로 추정된다. K^+ 의 EF는 비현상일과 박무 기간에 각각 5.6, 4.4을 나타내어 해염의 영향을 받는다고 판단된다. 그러나 연무와 박무의 경우 K^+ 의 EF 값은 각각 11.1, 4.4을 나타내어 K^+ 은 해염의 영향이 아닌 다른 기원에 영향을 받는 것으로 추정된다.

$PM_{2.5}$ 입자의 해양농축계수를 살펴보면 조대입자와 마찬가지로 Mg^{2+} 와 Cl^- 는 각각 비현상일의 경우 각각 0.3, 0.3 황사 시에는 0.4, 0.2, 연무 시에는 0.5, 0.3, 박무 시에는 0.3, 0.5로 모두 1과 가까운 EF값을 나타내어 해염의 영향을 받은 것으로 판단되어 진다. 그러나 Ca^{2+} , SO_4^{2-} , K^+ 의 경우 모두 1보다는 큰 값을 나타내어 해염의 영향보다는 다른 기원의 영향을 받은 것으로 추정된다.

Table 28. Seawater enrichment factors for ionic species of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols.

X (PM ₁₀)	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$			
	Non-event	Asian Dust	Haze	Mist
K ⁺	5.6	4.8	11.1	4.4
Ca ²⁺	9.3	12.3	15.5	8.4
Mg ²⁺	0.19	0.19	0.24	0.16
SO ₄ ²⁻	4.85	4.00	18.51	3.3
Cl ⁻	0.59	1.02	0.40	0.76

X (PM _{2.5})	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$			
	Non-event	Asian Dust	Haze	Mist
K ⁺	22.6	18.1	38.3	12.5
Ca ²⁺	10.0	10.8	13.1	6.6
Mg ²⁺	2.2	1.4	2.6	1.6
SO ₄ ²⁻	114.2	89.7	260.0	52.1
Cl ⁻	0.2	0.1	0.1	0.3

5.2 토양 농축인자

대기 미세먼지는 토양, 해염, 검댕, 비산재 등이 주성분이며, 이외에도 각종 성분들이 흡착 또는 반응된 상태로 대기 중에 부유된다. 이 중 토양의 주요 성분인 Al, Ca, Fe을 기준으로 다른 성분들에 대한 토양농축인자를 구하면 그 발생기원을 추정해 볼 수 있다. 본 연구에서는 Al을 토양의 지표성분으로 이용하여 다음의 식으로부터 토양 농축인자를 구하였다(김원형 등, 2003).

$$EF = \frac{(C_x/C_{Al})_{Aerosol}}{(C_x/C_{Al})_{Crust}}$$

식에서 $(C_x/C_{Al})_{Crust}$ 는 Taylor와 McLennan(1985)가 분석한 지각 성분의 조성을 기준으로 계산하였다. 이렇게 계산된 농축인자는 그 값이 1에 가까울수록 토양으로부터 유입이 큼을 의미하고 1보다 클수록 토양보다는 다른 요인에 의해 미세먼지에 유입되고 있음을 의미한다. 연구기간 중 각 금속 성분들의 토양 농축계수를 비교한 결과를 Table 29~30에 나타내었다.

PM₁₀ 입자의 경우, 모든 기상 현상에서 토양 기원으로 알려진 Fe, Ca과 미량 원소인 K, Mg, Ti, Mn은 5.0이하의 EF값을 나타내어 이들 성분들은 대체적으로 암석의 풍화, 토양의 비산 등에 의해 대기 에어로졸에 유입되고 있는 것으로 추정된다. 반면에 Zn, V, Pb, Cu, Ni 등은 높은 EF 값을 보였고, 이들 성분들은 토양보다는 다른 요인들에 의해 대기 에어로졸에 유입되었을 가능성이 큰 것으로 보인다(Table 29).

미세입자의 결과 Ca이 비현상일, 황사, 연무, 박무 시 각각 1.8, 2.0, 1.1, 1.8로 1의 가까운 EF 값을 나타내었다. 따라서 Ca은 주로 토양입자로부터 유입되었을 것으로 추정된다(Table 30).

Table 29. Crustal enrichment factors for elemental species of PM₁₀ aerosols.

X	$(C_x/C_{Al})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$			
	Non-event	Asian Dust	Haze	Mist
Fe	1.3	1.6	2.3	1.3
Ca	1.0	1.1	2.3	1.4
Na	3.9	1.9	4.5	5.2
K	1.1	1.3	2.5	1.4
Mg	2.0	1.8	2.8	2.5
Ti	3.4	2.8	3.9	3.1
Mn	2.2	2.5	5.0	2.2
Zn	37.7	24.5	189.9	39.0
V	19.2	7.3	43.8	12.1
Pb	47.0	31.0	234.3	48.2
Cu	1.5	0.8	4.6	1.5
Ni	43.2	30.7	86.6	37.8
Co	2.3	2.4	11.8	2.4

Table 30. Crustal enrichment factors for elemental species of PM_{2.5} aerosols.

X	$(C_x/C_{Al})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$			
	Non-event	Asian Dust	Haze	Mist
Fe	2.0	2.0	1.4	2.3
Ca	0.9	1.1	1.5	1.6
Na	13.7	1.6	5.3	7.3
K	3.1	1.8	6.1	4.5
Mg	2.7	37.0	2.6	3.8
Ti	6.2	4.1	6.9	5.7
Mn	5.9	4.3	17.9	7.4
Zn	183.4	106.1	730.5	333.4
V	101.5	21.3	169.0	65.7
Pb	286.2	169.2	955.5	431.3
Cu	5.2	4.1	17.9	5.5
Ni	132.3	43.2	229.0	102.3
Co	7.5	4.4	57.0	9.0

6. 산성화 및 중화 특성

6.1 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 방출되는 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 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 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 입자의 상성 음이온($nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , $HCOO^-$, CH_3COO^-)과 염기성 양이온(H^+ , NH_4^+ , $nss-Ca^{2+}$)의 당량농도를 기상현상별로 구분하여 Table 31에 나타내었다. 다음, 결과와 같이 비현상일에 양이온과 음이온의 당량농도 합은 각각 0.012, 0.165 $\mu eq/m^3$, 미세입자에서 각각 0.130, 0.131 $\mu eq/m^3$ 로 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 모두 대체적으로 비슷한 당량농도 합을 나타내었다.

기상현상 별로는 황사 시 PM_{10} 에서 양이온과 음이온의 당량농도 합은 각각 0.005, 0.259 $\mu eq/m^3$ 로 나타났으며, $PM_{2.5}$ 입자에서는 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.178, 0.191 $\mu eq/m^3$ 로 PM_{10} 에서 다소 차이를 나타내었다. 연무 시에는 PM_{10} 입자에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.020, 0.426 $\mu eq/m^3$ 로 비슷한 수치를 보였으며, $PM_{2.5}$ 입자에서의 당량농도 합 역시 각각 0.314, 0.342 $\mu eq/m^3$ 로 유사한 수치를 나타내었다. 또 박무 시에는 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.014, 0.202과 0.142, 0.148 $\mu eq/m^3$ 로 조사되었다.

Table 31. Comparison between the sums of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols.

		Equivalent concentration ($\mu\text{eq}/\text{m}^3$)							
		PM ₁₀				PM _{2.5}			
		Cation		Anion		Cation		Anion	
Non- event	H ⁺	0.006	nss-SO ₄ ²⁻	0.024	H ⁺	0.004	nss-SO ₄ ²⁻	0.119	
	NH ₄ ⁺	0.006	NO ₃ ⁻	0.139	NH ₄ ⁺	0.122	NO ₃ ⁻	0.010	
	nss-Ca ²⁺	0.001	HCOO ⁻	0.000 ₁	nss-Ca ²⁺	0.004	HCOO ⁻	0.001	
			CH ₃ COO ⁻	0.002			CH ₃ COO ⁻	0.001	
	Total	0.012	Total	0.165	Total	0.130	Total	0.131	
Asian Dust	H ⁺	0.002	nss-SO ₄ ²⁻	0.056	H ⁺	0.004	nss-SO ₄ ²⁻	0.172	
	NH ₄ ⁺	0.002	NO ₃ ⁻	0.200	NH ₄ ⁺	0.167	NO ₃ ⁻	0.018	
	nss-Ca ²⁺	0.001	HCOO ⁻	0.001	nss-Ca ²⁺	0.008	HCOO ⁻	0.000 ₂	
			CH ₃ COO ⁻	0.002			CH ₃ COO ⁻	0.000 ₁	
	Total	0.005	Total	0.259	Total	0.178	Total	0.191	
Haze	H ⁺	0.009	nss-SO ₄ ²⁻	0.031	H ⁺	0.005	nss-SO ₄ ²⁻	0.309	
	NH ₄ ⁺	0.009	NO ₃ ⁻	0.393	NH ₄ ⁺	0.303	NO ₃ ⁻	0.021	
	nss-Ca ²⁺	0.002	HCOO ⁻	0.000 ₄	nss-Ca ²⁺	0.006	HCOO ⁻	0.003	
			CH ₃ COO ⁻	0.001			CH ₃ COO ⁻	0.002	
	Total	0.020	Total	0.426	Total	0.314	Total	0.342	
Mist	H ⁺	0.007	nss-SO ₄ ²⁻	0.037	H ⁺	0.005	nss-SO ₄ ²⁻	0.115	
	NH ₄ ⁺	0.005	NO ₃ ⁻	0.163	NH ₄ ⁺	0.132	NO ₃ ⁻	0.031	
	nss-Ca ²⁺	0.002	HCOO ⁻	0.000 ₃	nss-Ca ²⁺	0.006	HCOO ⁻	0.001	
			CH ₃ COO ⁻	0.001			CH ₃ COO ⁻	0.001	
	Total	0.014	Total	0.202	Total	0.142	Total	0.148	

또한, PM₁₀과 PM_{2.5} 이온성분 분석 결과로부터 무기산 음이온은 SO₄²⁻, NO₃⁻와 주요 유기산 음이온 HCOO⁻, CH₃COO⁻를 중심으로 이들의 산성화 기여율을 조사해 보았다(Table 32). 즉, 분석한 산성 음이온의 당량농도 합에 대한 무기산 음이온과 유기산 음이온의 당량 농도비를 비교하는 방법으로 두 성분의 산성화 기여도를 평가하였다. SO₄²⁻의 산성화 기여율은 PM₁₀ 입자에서 비현상일, 황사, 연무, 박무 시 각각 14.8, 21.5, 7.3, 18.6%로 나타났고, PM_{2.5}입자에서는 각각 90.5, 90.4%, 92.3%, 77.7%로 PM₁₀과 PM_{2.5} 모두 박무 시 가장 높은 산성화 기여도를 보였다. 반면에 NO₃⁻의 산성화 기여율은 PM₁₀ 입자에서 비현상일, 황사, 연무, 박무 시 각각 84.2, 77.5, 92.3, 80.7%이고, PM_{2.5} 입자에서 각각 7.6, 9.5, 6.3, 21.3%로 나타났다.

또한 유기산의 산성화 기여율을 위와 동일한 방법으로 조사하였다. 대기 중의 유기산은 aliphatic acid, olefinic acid, aromatic acid 등 100종 이상의 다양한 카르복시산 형태로 존재하며, 이중 가장 다량성분으로 알려진 포름산(HCOOH)과 아세트산(CH₃COOH)인 것으로 알려져 있다(이동은 등, 2011). 본 연구에서는 HCOO⁻와 CH₃COO⁻의 당량농도를 기준으로 유기산 음이온의 산성화 기여율을 조사하였다. 유기산의 산성화 기여율은 PM₁₀ 입자에서는 비현상일, 황사, 연무, 박무 시 각각 1.0, 1.0, 0.4, 0.8%이고, PM_{2.5} 입자에서는 각각 1.9, 0.1, 1.4, 1.0%로 무기산에 비해 훨씬 낮은 기여도를 보였다.

이러한 결과들을 종합해 보면, 고산지역 미세먼지의 산성화는 주로 무기산 음이온인 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻에 의한 영향을 크게 받으며, 이를 중화 시키는 주요 성분은 H⁺, NH₄⁺, nss-Ca²⁺ 등의 염기성 양이온이 관여하고 있음을 알 수 있었다.

Table 32. Acidification contributions (%) of acidic anions during non-event, Asian dust, haze and mist days.

		Acidification contribution (%)							
		PM ₁₀				PM _{2.5}			
		Inorganic acid		Organic cid		Inorganic acid		Organic cid	
Non-event	nss-SO ₄ ²⁻	14.8	HCOO ⁻	0.1	nss-SO ₄ ²⁻	90.5	HCOO ⁻	1.1	
	NO ₃ ⁻	84.2	CH ₃ COO ⁻	0.9	NO ₃ ⁻	7.6	CH ₃ COO ⁻	0.8	
	Total	99.0	Total	1.0	Total	98.1	Total	1.9	
Asian Dust	nss-SO ₄ ²⁻	21.5	HCOO ⁻	0.3	nss-SO ₄ ²⁻	90.4	HCOO ⁻	0.1	
	NO ₃ ⁻	77.5	CH ₃ COO ⁻	0.7	NO ₃ ⁻	9.5	CH ₃ COO ⁻	0.0	
	Total	99.0	Total	1.0	Total	99.9	Total	0.1	
Haze	nss-SO ₄ ²⁻	7.3	HCOO ⁻	0.1	nss-SO ₄ ²⁻	92.3	HCOO ⁻	0.8	
	NO ₃ ⁻	92.3	CH ₃ COO ⁻	0.3	NO ₃ ⁻	6.3	CH ₃ COO ⁻	0.6	
	Total	99.6	Total	0.4	Total	98.6	Total	1.4	
Mist	nss-SO ₄ ²⁻	18.6	HCOO ⁻	0.2	nss-SO ₄ ²⁻	77.7	HCOO ⁻	0.5	
	NO ₃ ⁻	80.7	CH ₃ COO ⁻	0.6	NO ₃ ⁻	21.3	CH ₃ COO ⁻	0.5	
	Total	99.2	Total	0.8	Total	99.0	Total	1.0	

6.2 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). 이들 두 물질에 의한 중화는 다음의 식에 의해 중화인자(Neutralization Factor, NF)를 구하여 그 정도를 개략적으로 평가할 수 있다(Galloway et al., 1989).

$$NF_{NH_3} = \frac{[NH_4^+]}{[nss - SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [HCOO^-] + [CH_3COO^-]}$$

$$NF_{CaCO_3} = \frac{[nss - Ca^{2+}]}{[nss - SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [HCOO^-] + [CH_3COO^-]}$$

위의 식에서 $[NH_4^+]$, $[nss - Ca^{2+}]$, $[nss - SO_4^{2-}]$, $[NO_3^-]$ 는 각 성분의 당량농도를 나타낸다.

비현상일 기간 동안 암모니아에 의한 중화인자는 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 입자에서 각각 0.74, 0.93로 나타났으며, 탄산칼슘에 의한 중화인자는 각각 0.16, 0.04로 나타나, PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 입자 모두 암모니아에 의한 중화인자가 높게 나타나며, 탄산칼슘의 경우 PM_{10} 입자에서 $PM_{2.5}$ 입자 보다 중화인자가 높은 것으로 조사되었다.

황사, 연무, 박무 시 PM_{10} 입자에서는 암모니아에 의한 중화인자는 각각 0.67, 0.83, 0.69이고, 탄산칼슘에 의한 중화인자는 각각 0.22, 0.07, 0.18으로 황사 시에 탄산칼슘에 의한 중화인자가 가장 높게 나타났다. 또한 $PM_{2.5}$ 입자에서 암모니아에 의한 중화인자는 황사, 연무, 박무 시 각각 0.87, 0.91, 0.90로 나타났으며, 탄산칼슘에 의한 중화인자는 각각 0.06, 0.02, 0.025로 연무 시 암모니아에 의한 중화인자가 가장 높게 나타났다. 이러한 결과들로 보아 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 입자에서 산성물질의 중화는 주로 암모니아에 의해 일어나며, 탄산칼슘에 의한 중화는 $PM_{2.5}$ 입자 보다 PM_{10} 입자에서 일어나고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 33. Neutralization factors by ammonia and calcium carbonate in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during non-event, Asian dust, haze and mist days.

Neutralization Factor	NF_{NH_3}		NF_{CaCO_3}	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
Non-event	0.74	0.93	0.16	0.04
Asian Dust	0.67	0.87	0.22	0.06
Haze	0.83	0.91	0.07	0.02
Mist	0.69	0.90	0.18	0.05

IV. 결 론

국내 배경지역인 제주도 고산측정소에서 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에어로졸을 채취하여 대기 미세먼지의 기상현상별 화학조성을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

제주도 고산지역의 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 질량농도는 비현상일을 기준으로 각각 $30.1 \pm 13.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $14.4 \pm 5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다.

PM_{10} 입자의 이온성분 농도는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{HCO}_3^- > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^- > \text{F}^- > \text{H}^+$ 순으로 높고, 이 중 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 이 각각 6.61, 2.99, 2.57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 상대적으로 높은 농도를 보였다. PM_{10} 입자의 이온성분 조성은 인위적 기원 성분(nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)이 76.2%로 가장 높고, 다음으로 해양기원 성분(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})이 15.5%, 토양기원 성분(nss-Ca^{2+})이 2.9%의 조성비를 나타내었다. 그리고 원소성분의 조성은 해염 성분(Na , Mg) 41.2%, 토양 성분(Al , Fe , Ca) 46.5%, 인위 성분(Zn , Pb , Ni) 1.2%의 조성비를 나타내었다.

$PM_{2.5}$ 입자의 이온성분 농도는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{F}^-$ 순으로 높게 나타났고, 이 중 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 의 농도가 각각 5.71, 2.20, 0.62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높은 경향을 보였다. 미세입자의 이온성분 조성은 인위적 기원 성분(nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^-)이 전체의 87.7%, 해양기원(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})은 3.3%, 토양기원(nss-Ca^{2+})이 0.9%를 차지하였다. 원소성분은 인위 성분(Zn , Pb , Ni) 4.0%, 해염 성분(Na , Mg) 30.0%, 토양 성분(Al , Fe , Ca) 46.0%의 조성비를 나타내었다.

$PM_{2.5}/PM_{10}$ 농도비는 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ 이 각각 0.9, 0.9로 대부분 미세입자에 분포하였고, Na^+ , Cl^- , nss-Ca^{2+} , Mg^{2+} 은 각각 0.1, 0.62, 0.2, 0.1로 주로 조대입자에 분포하는 경향을 보였다.

요인분석법에 의한 배출원 조사 결과, PM_{10} 미세먼지는 해염의 영향이 가장 크고, 다음으로 인위, 해염, 토양 오염원 영향을 많이 받고 있는 것으로 조사되었다. 반면에 $PM_{2.5}$ 초미세먼지는 인위적 오염원의 영향이 가장 크고, 토양, 해염

순으로 영향을 받는 것으로 조사되었다.

기상현상별로 미세먼지 조성을 비교해 본 결과, 황사 시 PM_{10} 질량농도는 비현상일에 비해 2.1~4.8배 높았고, $PM_{2.5}$ 는 0.7~3.7배 증가하였다. 성분별로는 $nss-Ca^{2+}$ 농도가 PM_{10} 입자에서 6.9배, $PM_{2.5}$ 입자에서 5.8배 높았고, 원소성분은 Al, Fe, Ca, Mn, Ba, Sr의 농도가 PM_{10} 에서 4.4~9.5배 증가하였다.

연무 시에는 NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , 농도가 PM_{10} 에서 각각 1.3~3.0배, $PM_{2.5}$ 에서 0.4~2.2배로 PM_{10} 입자에 비해 $PM_{2.5}$ 입자에서 농도가 크게 증가하였다. 박무 시에는 NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- 의 농도가 PM_{10} 에서 1.1~2.1배, $PM_{2.5}$ 에서 0.7~2.7배 증가하였다. 이처럼 고산지역의 미세먼지의 조성은 황사 시에 조대입자에서 토양입자의 유입이 높고, 연무와 박무 시에는 미세입자에서 2차 오염물질의 영향이 큰 것으로 나타나 서로 상반된 경향을 보였다.

V. 참 고 문 헌

1. 강공언, 김남송, 신은상 (2011) 익산지역 대기 중 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 계절별 특성, 한국환경보건학회지, 37, 29-43
2. 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997 ~ 2001년 제주도 고산지역 $PM_{2.5}$ 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273
3. 고희정 (2010) 제주도 고산지역 대기 총부유분진의 화학 조성에 미치는 영향 인자 연구, 제주대학교 박사학위 논문.
4. 고희정, 강창희, 김원형, 이민영, 조은경, 홍상범, 김용표 (2008) 박무발생 시 배경지역 대기 에어로졸의 화학 조성, 한국대기환경학회 2008 추계학술대회 논문집, 127-128.
5. 고태웅 (2015) 제주시 도심지역에서 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 조성 특성, 제주대학교 석사학위 논문
6. 기상청, 2002: 기상용어해설, 204 pp
7. 기상청 (2014) 부울경, 올 들어 세 번째 황사, (2014. 3. 18), 부산지방기상청 예보과.
8. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003) 고산에서 측정된 $PM_{2.5}$ 이온 농도 특성: 1998~2002년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(3), 333-343.
9. 김나경 (2004) 고산에서 측정된 입자상 질산염 농도특성, 이화여자대학교 과학기술대학원 석사학위 청구논문.
10. 김선영, 이승호, (2009) 한국의 황사 출현에 영향을 미치는 요인에 관한 연구, 대한지리학회지, 44(6), 675-690.
11. 김선영, 이승호 (2013) 한국에 출현한 황사의 발원지별 기상 특성 분석, 대한지리학회지 48(2), 167-183.
12. 김병화 (1999) 수원지역 대기질 관리를 위한 $PM_{2.5}$ 와 PM_{10} 의 화학적 특성의

통계분석, 경희대학교 석사학위 논문 .

13. 김광식 등, 1992: 기상학사전, 735 pp
14. 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
15. 김기주, 이승훈, 현동립, 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.
16. 김민영 (2006) 황사 발생 시 서울 대기미세먼지의 농도변화, 설비저널 35(4), 16-20.
17. 김행범 (2011) 제주도 고산지역과 한라산 1100고지 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 에어로졸 성분의 배경농도 비교, 제주대학교 석사학위 논문
18. 나덕재, 이병규 (2000) 산업도시 대기 중 PM_{10} 의 농도 및 금속원소 성분의 특성 연구, 한국대기환경학회지, 16(1) 23-35.
19. 노영민, 김영준, Detlef, M., (2007) GIST 다과장 Raman Lidar를 이용한 2005년 10월에 관측된 연무 현상의 광학적·미세물리적 특성 관측, 한국광학회 2007년도 동계학술발표회 논문집, 339-340.
20. 류성윤, 김영준 (2005) 3-Stage DRUM 샘플러를 이용한 광주 도심지역의 봄철과 여름철 $PM_{2.5}$ 원소적 조성비교, 한국대기환경학회지, 21(6), 699-708.
21. 문지용, 김영복, 이지영, 정기호 (2001) 울산대기 중 중금속 분포 특성, Analytical science & technology, 14(5) 442-450.
22. 박승명, 문광주, 박종성, 김현재, 안준영, 김정수 (2012) 2009년 서울지역 황사 및 고농도 미세먼지 사례 시 미세먼지의 화학성분 특성, 한국대기환경학회지 28(3), 282-293.
23. 박진수, 김창환, 이정주, 김진호, 황의현, 김신도 (2010) 서울지역 미세먼지의 화학적 구성 특성에 관한 연구, 한국도시환경학회지, 10(3), 293-303.
24. 박기형, 정재원, 조정구 (2012) 부산지역 대기 중 미세먼지($PM_{2.5}$)의 화학적

조성과 오염특성 평가 연구(III), The annual Report of Busan metropolitan city Institute of Health & Environment, 22(1), 142-159.

25. 배현주 (2014) 서울시 미세먼지(PM_{10})와 초미세먼지($PM_{2.5}$)의 단기노출로 인한 사망영향, 한국환경보건학회지 40(5), 346-354
26. 송정민 (2008) 2006년 한라산 1100고지 대기 에어로졸의 입경별 조성 특성, 제주대학교 석사학위 논문.
27. 송정민, 부준오, 김원형, 고희정, 강창희 한라산 1100고지 대기 미세먼지의 조성 및 배출 특성: 2011~2012년 측정, 분석과학학회, 32(3), 289-304.
28. 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기환경학회지, 10(2), 98-104.
29. 신선아, 한진석, 홍유덕, 안준영, 문광주, 이석조, 김신도 (2005) 2000~2002년 우리나라에서 관측된 황사의 화학 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 21(1), 119-129.
30. 오미석, 이태정, 김동술 (2009) 수원지역 분진의 입경별 이온성분 분포특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 25(1), 46-56.
31. 오용수 (2011) 2010년 봄철 제주지역 황사의 입경별 화학조성 특성, 제주대학교 대학원, 석사학위 논문.
32. 이권호, 정현록, 김민정, 김영준 (2005) 인공위성과 지상 관측자료를 이용한 2004년 두 가지 연무 현상에 대한 비교 분석, 한국대기환경학회 2005 춘계학술대회 논문집, 314-314.
33. 이동원 (2010) 배경지역(백령도)에서의 대기오염물질 특성 연구(III), 국립환경과학원 보고서.
34. 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.
35. 이승복, 배귀남, 김용표, 진현철, 윤용석, 문길주 (2002) 황해상 덕적도의 대기

- 에어로졸 특성, 한국대기환경학회지, 18(4), 305-316.
36. 이순봉, 정덕상, 조은경, 김현아, 황은영, 강창희 (2011) PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지의 조성 및 오염 특성: 2008년 제주도 고산지역 측정 결과, 한국분석과학회, 24(4), 310-318.
 37. 이영재, 정선아, 조미라, 김선정, 박미경, 안준영, 유영숙, 최원준, 홍유덕, 한진석, 임재현 (2014) 광주지역 고농도 및 황사 시의 미세먼지 화학적 성분 특성 한국대기환경학회지 30(5), 434-448.
 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. 이형돈, 이규홍, 김인득, 강지순, 오광중 (2013) 온산공업단지 주변의 박무와 해풍발생이 대기오염물질의 이동 및 농도분포에 미치는 영향, 한국청정기술학회, 청정기술 19(2), 95-104.
 41. 이해영, 김승범, 김수민, 송승주, 전영신 (2011) 짙은 황사와 연무가 공존한 대기의 에어로졸 특성: 2009년 3월 15~17일, 한국대기환경학회지, 27(2), 160-168
 42. 전병일, 황용식, 이혁우, 양아름, 김현정, 설재환, 강영진, 김택훈, 장현석 (2005) 2004년 부산지역 미세먼지(PM₁₀, PM_{2.5})중의 금속 농도 특성, Jour. Korean Earth Society, 59(6) 573-583.
 43. 전영신, 김지영, 최재천, 신도식 (2009) 황사시 서울과 안면도의 대기 중 에어로졸 수농도 특성, 한국대기환경학회지 15(5), 575-586.
 44. 전영신, 임주연, 최병철 (2003) 황사현상과 연무현상에 따른 서울의 봄철 에어로졸 특성, 한국기상학회지, 39, 459-474.
 45. 전해리, 최수현, 임지영, 박희진, 홍은주, 손부순 (2012) 대기중 PM_{2.5} 중금속 성분의 화학적 특성, 한국환경보건학회지, 39(3), 233-240.

46. 정용승 (1996) 한·중 대기모니터링. 과학기술부 1996, 171
47. 정진희, 한영지 (2008) 춘천시 PM_{2.5}의 질량 농도 및 이온성분 농도의 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 24(6), 682-692.
48. 조은경 (2010) 2008년 국내 배경지역 PM₁₀ 및 PM_{2.5} 미세먼지의 화학 조성 분석, 제주대학교 석사학위 청구논문.
49. 조현영, 김철희 (2010) 연무와 연관된 동아시아의 중관기상 특성, *Atmosphere*, 20(2), 161-172.
50. 조현영, 김철희 (2011) 장거리 수송 연무 발생과 연관된 우리나라 대도시 대기질 특성, 한국대기환경학회지, 27(1), 73-86.
51. 진형아, 이주형, 이경미, 이향경, 김보은, 이동원, 홍유덕 (2012) 국내 배출원 별 PM_{2.5} 배출량 산정 및 배출 기여도 분석, 한국대기환경학회지, 28(2), 211-221
52. 차용호 (2008) 서울지역 미세입자 중 수용성 이온성분의 2차 생성 입자 구성 비율 추정, 서울시립대학교 석사 학위논문.
53. 최순호, 최용주, 김영성 (2009) 군집분석을 이용한 1997~2005년 7개 도시 황사일의 역계적 분석, 한국대기환경학회 2009 춘계학술대회 논문집, 633-634.
54. 최진수, 황승만, 백성욱 (1995) 대구지역 대기 중 부유먼지에 함유된 화학성분의 입도별 분포특성, 대한환경공학회지 1995; 11: 279-290
55. 한상희, 김용표 (2015) 서울시 대기 중 초미세먼지(PM_{2.5})질량과 화학성분 농도의 장기 변동 추이, 한국대기환경학회지 31(2), 143-156.
56. 한진석, 김영성, 문광주, 안준영, 김정은, 류성윤, 김영준, 공부주, 이석조 (2004) 2001년 11월 오염시기와 2002년 봄 황사시기 제주도 고산에서의 미량원소 농도변화, 한국대기환경학회지, 20(2), 143-151..
57. 현동립 (2014) 국내 배경지역 대기 미세먼지의 기상현상별 화학조성 비교: 2012-2013년 측정, 제주대학교 대학원, 석사학위 논문.

58. 환경부 (2013) 최근 미세먼지 현황 및 대응방향(2013.11.05. 보도자료).
59. Adams, P. J., J. H. Seinfeld, D. Koch, L. Mickley, and D. Jacob (2001) General circulation model assessment of direct radiative forcing by the sulphatenitrate -ammonium-water inorganic aerosol system, *J. Geophys. Res. Atmos*, 106, 1097-1111.
60. 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.
61. Alpert, D. J. and P. K. Hopke (1981) A determination of the sources of airborne particles collected during the regional air pollution study, *Atmos. Environ.*, 15, 675-687.
62. Arao, K., Y. Ishizaka (1986) Volume and mass of yellow sand dust in the air over Japan as estimated from atmospheric turbidity, *Journal of the Meteorological Society of Japan*, 79-94.
63. 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.
64. Bae, H. J. (2010) Effect of Reduced Ambient PM₁₀ Level in the Health of Children in Lower-income Families, *Journal of Environmental Health Sciences*, 36(3), 182-190. (in Korean with English abstract)
65. 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.
66. 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.
67. Choi, G. H., K. H. Kim, C. H. Kang, and J. H. Lee (2003) The influence of the Asian dust on the metallic composition of fine and coarse particle fractions, *Korean J. Atmos. Environ.*, 19(1), 45–56.
68. Choi, H., and Y. H. Zhang (2008) Predicting duststorm evolution with the vorticity theory, *Atmospheric Research*, 89, 338–350.
69. 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.
70. Donaldson K, and Stone V, (2003) Current hypotheses on the mechanism of toxicity of ultrafine particles. *Ann Ist Super Sanit.* 39(3), 405–410
71. Donaldson, K., and W. MacNee (2001) Potential mechanisms of adverse pulmonary and cardiovascular effects of particulate air pollution (PM₁₀), *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 203, 411–415
72. Fang, G. C., Y. S. Wu, S. H. Huang, and J. Y. Rau (2005) Review of atmospheric metallic elements in Asia during 2000–2004, *Atmospheric Environment*, 39, 3003–3013.
73. 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.
74. 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.
75. Goyer, R. A. (1991) "Toxic Effects of Mealtals" 4nd ed, Pergamon Press Inc., New York U.S.A., 623–631.
76. 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 PM₁₀ aerosols in

Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31-39.

77. Husar, R. B., D. M. Tratt, B. A. Schichtel, S. R. Falke, F. Li, D. Jaffe, S. Gassó, T. Gill, N. S. Laulainen, F. Lu, M. C. Reheis, Y. Chun, D. Westphal, B. N. Holben, C. Gueymard, I. MaKendry, N. Kuring, G. C. Feldman, C. McClain, R. J. Frouin, J. Merrill, D. DuBois, F. Vignola, T. Murayama, S. Nickovic, W. E. Wilson, K. Sassen, N. Sugimoto, and W. C. Malm (2001) Asian dust events of April 1998, *Journal of Geophysical Research*, 106, 18317-18330.
78. Jaakko, P. (1991) *Chemical Ecotoxicology*, 16-17.
79. Kang, C. M., B. W. Kang, and H. S. Lee (2006) Source identification and trends in concentrations of gaseous and fine particulate principal species in Seoul, South Korea, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 56, 911-921.
80. Kang, C. H., and W. H. Kim (2002) Studies on pollution characteristics and sources of precipitation in Jeju Island, *J. Kor. Soc. Atmos. Envi.*, 18(E4), 191-201.
81. Kang, C. H., S. B. Hong, W. H. Kim, H. J. Ko, S. B. Lee, and J. M. Song (2006) Study on acidification and neutralization characteristics of precipitation in Jeju City between 1997 and 2005, *J. Kor. Soc. Atmos. Envi.*, 22(4), 487-498.
82. Kang, C. H., W. H. Kim, and W. Lee (2003) Chemical composition characteristics of precipitation at two sites in Jeju Island, *B. Kor. Che. Soc.*, 24(3), 363-368.
83. 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.
84. Kim, H. S., Y. S. Chung, and S. G. Lee (2012) Characteristics of aerosol types during large-scale transport of air pollution over the Yellow Sea region and at Cheongwon, Korea, in 2008, *Environ Monit Assess*, 184,

1973-1984.

85. Kong, S., B. Han, Z. Bai, L. Chen, J. Shi, Z. Xu (2010) Receptor modeling of PM_{2.5}, PM₁₀ and TSP in different seasons and long-range transport analysis at a coastal site of Tianjin, China, *Science of the Total Environment*, 408, 4681-4694
86. Kumar, D., and Jugdutt B. I. (2003) Apoptosis and oxidants in the heart, *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, 142, 288-297.
87. Lee, H. S., C. M. Kang, B. W. Kang, and H. K. Kim (1999) Seasonal variations of acidic air pollutants in Seoul, South Korea, *Atmos. Environ.*, 33, 3143-3152.
88. Lee, J. G. (1993) Synoptic analyses of the yellow sand events observed over the Korean peninsula during 22~24 April, 1993, *Journal of the Environmental Sciences*, 2(3), 161-177.
89. 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.
90. Masiol, M., S. Squizzato, D. Ceccato, G. Rampazzo, and B. Pavoni (2012) Determining the influence of different atmospheric circulation patterns on PM₁₀ chemical composition in a source apportionment study, *Atmospheric environment*, 63, 117-124.
91. McMurry, P., M. Shepherd, and J. Vickery (2004) Particulate Matter Science for Policy Makers; a NARSTO Assessment (Chapter 3), *Cambridge University Press*, U.K.
92. McMurry, P. H., M. F. Shepherd, and J. S. Vickery (2004) Particulate Matter Science for Policy Makers, *Cambridge University Press*, 235-281.
93. NARSTO (2003) Particulate Matter Science for Policy Makers. A NARSTO Assessment, EPRI 1007735, <http://www.cgenv.com/Narsto/> (accessed in May 2003).

94. NIER (2011) 2010 The Annual report for operating result of air pollution intensive monitoring stations
95. Oravisjärvi, K., K. L. Timonen, T. Wiikinkoski, A. R. Ruuskanen, K. Heinänen, and J. Ruuskanen (2003) Source contributions to PM_{2.5} particles in the urban air of a town situated close to a steel works, *Atmospheric Environment*, 31(8), 1013-1022.
96. Park, G. H., B. G. Lee, S. G. Jung, and Y. S. Ham (2008) “Comparison of Characteristics of Heavy Metals in the Ambient TSP on Mist and Clear Days”, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment Proceeding*.
97. Park, S. S., K. H. Lee, Y. J. Kim, T. Y. Kim, S. Y. Cho, and S. J. Kim (2008) High time-resolution measurements of carbonaceous species in PM_{2.5} at an urban site of Korea, *Atmos. Environ.*, 89, 48-61.
98. Park, S. S., S. A. Jung, B. J. Gong, S. Y. Cho, and S. J. Lee (2013) Characteristics of PM_{2.5} haze episodes revealed by highly time-resolved measurements at an air pollution monitoring Supersite in Korea, *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 957-976.
99. 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.
100. P. Salvador, B. Artíñano, M. M. Viana, X. Querol, A. Alastuey, I. González - Fernández, R. Alonso (2011) Spatial and temporal variations in PM₁₀ and PM_{2.5} across Madrid metropolitan area in 1999-2008, *Procedia Environmental Sciences* 4, 198-208
101. Richter, A., J. P. Burrows, H. Nub, C. Granier, and U. Niemeier (2005) Increase in tropospheric nitrogen dioxide levels over China observed from space, *Nature*, 437, 129-132.
102. Rengarajan, R., A. K. Sudheer, and M. M. Sarin (2011), Wintertime PM_{2.5}

- and PM₁₀ carbonaceous and inorganic constituents from urban site in western India. *Atmospheric Research*, 102(4), 420-431.
103. R. R. Draxler and G. D. Rolph, HYSPLIT (HYbird Single-particle Lagrangian Intergrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Websit, http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php, 2013
 104. Salma, I., W. Maenhaut, E. Zemplen-Papp and G. Zaray (2001) Comprehensive characterization of atmospheric aerosols in Budapest, Hungary: physicochemical properties of inorganic species, *Atmospheric Environment*, 35, 4367 - 4378.
 105. Savoie, D. L., J. M. Preospero, and R. T. Nees (1987) Nitrate, non sea-salt, and mineral aerosol over the northwestern Indian ocean. *Journal of Geophysical Research*, 92(D1), 933-942.
 106. Seinfeld, J. H., and S. N. Pandis (1998) Atmospheric Chemistry and Physics, *John Wiley & Sons*, New York, U.S.A., 408.
 107. Solomon, S. (2007) Climate Change 2007-the physical science basis: Working group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC,
 108. Song, Z. (2004) A numerical simulation of dust storms in China, *Environmental Modelling & Software*, 19(2), 141-151.
 109. Sun, Y., G. Zhuang, A. Tang, Y. Wang, and Z. An (2006) Chemical Characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in Haze-Fog Episodes in Beijing, *Environmental Science & Technology*, 40, 3148-3155.
 110. Szigeti, T., V. G. Mihucz, M. Óvári, A. Baysal, S. Atılgan, S. Akman, and G. Záray (2013) Chemical characterization of PM_{2.5} fractions of urban aerosol collected in Budapest and Istanbul, *Microchemical Journal*, 107, 86-94.
 111. Van der A, R. J., H. J. Eskes, K. F. Boersma, T. P. C. van Noije, M. Van Roozendaal, I. De Smedt, D. H. M. U. Peters, and E. W. Meijer

- (2008) Trends, seasonal variability and dominant NO_x source derived from a ten year record of NO₂ measured from space, *J.Geophys.Res.*, 113, D04302.
112. 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.
113. 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.
114. 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 Shanghai, *Atmospheric Environment*, 40, 2935-2952.
115. Warneck, P. (1988) Chemistry of the Natural Atmosphere, Academic Press, New York, 426-441.
116. 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.
117. Watson, J. G. (2002) Visibility: science and regulation, J. Air Waste Manage. Assoc., 52, 628-713.
118. Yao, X., C. K. Chan, M. Fang, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa, K. He, and B. Ye (2002) The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 36, 4223-4234.
119. Yeatman, S. G., L. J. Spokes, and T. D. Jickells (2001) Comparisons of coarse-mode aerosol nitrate and ammonium at two polluted coastal sites, *Atmospheric Environment*, 35, 1321-1335
120. Zhuang, L and B. J. Huebert (1996) Lagrangian analysis of the total ammonia budget during Atlantic Stratocumulus Transition Experiment/Marine Aerosol and Gas Exchange, *JOURNAL OF*

GEOPHYSICAL RESEARCH Atmospheres, 101, 4341-4350