creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

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

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

Disclaimer

dCollection

碩士學位論文

제주도 고산지역 대기 에어로졸의 기상 현상별 화학 조성 및 오염 특성 : 2017년 측정

濟州大學校 大學院

化 學 科

金 侖 慶

2019年 2月

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

제주도 고산지역 대기 에어로졸의 기상 현상별 화학 조성 및 오염 특성 : 2017년 측정

指導敎授 姜 昌 禧

金 侖 慶

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2018年 12月

金 侖 慶의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 玄昌久 ㊞

委　　員 卞鍾轍 ㊞

委　　員 姜昌禧 ㊞

濟州大學校 大學院

2018年 12月

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Chemical Compositions and Emission Characteristics of Atmospheric Aerosols in Relation to Meteorology at Gosan Site of Jeju, Korea in 2017

Lyun-Kyung Kim
(Supervised by professor Chang-Hee Kang)

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

2018. 12.

This thesis has been examined and approved.

CHANG-GU HYUN

Jong Chul Byun

Chang Hee Kang

Date

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

목 차

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

I. 서 론 ····· 1
II. 연구 방법 ····· 4
1. 대기 에어로졸 시료 채취 ····· 4
1.1 시료 채취 지점 ····· 4
1.2 측정기기 ····· 4
2. 대기 에어로졸 시료의 채취 및 분석 ····· 6
2.1 PM_{10} 시료 채취 ····· 6
2.2 $PM_{2.5}$ 시료 채취 ····· 6
2.3 질량농도 측정 ····· 6
2.4 수용성 이온성분 분석 ····· 7
2.5 원소 성분 분석 ····· 9
III. 결과 및 고찰 ····· 12
1. 미세입자의 질량농도 ····· 12
2. 이온 수지 비교 ····· 15
3. 미세먼지 조성 ····· 17
3.1 PM_{10} 조성 ····· 17
3.2 $PM_{2.5}$ 조성 ····· 25
3.3 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 조성 비교 ····· 33
3.4 성분들 간 상관성 ····· 40
3.5 미세먼지 성분의 배출원 특성 ····· 45
3.6 기류 이동 경로별 조성 비교 ····· 51

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

4. 기상현상별 화학조성 특성 ····· 54
4.1 황사 미세먼지의 화학조성 ····· 54
4.2 연무 미세먼지의 화학조성 ····· 67
4.3 박무 미세먼지의 화학조성 ····· 77
5. 해양 및 토양의 영향 ····· 86
5.1 해양 농축인자 ····· 86
5.2 토양 농축인자 ····· 89
6. 산성화 및 중화 특성 ····· 92
6.1 기상현상별 산성화 특성 ····· 92
6.2 기상현상별 중화 특성 ····· 96
Ⅳ. 결론 및 요약 ····· 98
Ⅴ. 참 고 문 헌 ····· 100

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

List of Tables

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

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

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

Table 4. Mass concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols at Gosan and others Site. ····· 13

Table 5. Comparison of average mass concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols at Gosan and other site. ····· 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 $PM_{2.5}$ Aerosols. ····· 31

Table 10. Concentrations of ionic species and their ratios in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols. ····· 35

Table 11. Concentrations of elemental species and their ratios in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols. ····· 38

Table 12. Cross correlations between ionic species of PM_{10} aerosols. ····· 41

Table 13. Cross correlations between ionic species of $PM_{2.5}$ aerosols. ····· 42

Table 14. Cross correlations between elemental species of PM_{10} aerosols. ····· 43

Table 15. Cross correlations between elemental species of $PM_{2.5}$ aerosols. ····· 44

Table 16. Rotated varimax principal component analysis for ionic species in PM_{10} aerosols. ····· 47

Table 17. Rotated varimax principal component analysis for ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols. ····· 48

Table 18. Rotated varimax principal component analysis for elemental species in PM_{10} aerosols. ····· 49

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 19. Rotated varimax principal component analysis for elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols. ····· 50
Table 20. Sectional concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ ionic species corresponding to airflow pathways. ····· 53
Table 21. Mass concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) days. ····· 57
Table 22. AD/NE ratios of PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust days. ····· 57
Table 23. Concentrations of ionic species and their ratios in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days. ····· 60
Table 24. Concentrations of elemental species and their ratios in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days. ····· 64
Table 25. Concentrations of ionic species and their ratios in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Haze (HZ) and Non-event (NE) days. ····· 69
Table 26. Concentrations of elemental species and their ratios in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Haze (HZ) and Non-event (NE) days. ····· 73
Table 27. Concentrations of ionic species and their ratios in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Mist (MT) and Non-event (NE) days. ····· 79
Table 28. Concentrations of elemental species and their ratios in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Mist (MT) and Non-event (NE) days. ····· 83
Table 29. Seawater enrichment factors for ionic species of PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols. ····· 88
Table 30. Crustal enrichment factors for elemental species in PM_{10} aerosols. ····· 90
Table 31. Crustal enrichment factors for elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols. ····· 91
Table 32. Comparison between the sums of equivalent concentration of basic cations and acidic anions in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols. ····· 93

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 33. Acidity contributions of acidic anions during Non-event, Asian dust, Haze and Mist days. ····· 95
Table 34. Neutralization factors by ammonia and calcium carbonate in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Non-event, Asian dust, Haze and Mist days. ··· 97

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

List of Figures

Figure 1. Variations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ mass concentrations at Gosan site during the study. ····· 14
Figure 2. Correlations of $\Sigma[Cation]_{eq}$ versus $\Sigma[Anion]_{eq}$ for the analytical data of PM_{10} aerosols at Gosan site. ····· 16
Figure 3. Correlations of $\Sigma[Cation]_{eq}$ versus $\Sigma[Anion]_{eq}$ 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_{10} 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 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 ratios of elemental species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols. ····· 39
Figure 15. Composition ratios of elemental species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols. 39
Figure 16. 5-Day back trajectories of airflows corresponding to the sampling date at Gosan site. ····· 52
Figure 17. 2-Day back trajectories for the Asian dust on January 17 and May 7, 2017 at Gosan site. ····· 58
Figure 18. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days. ····· 61
Figure 19. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days. ····· 61

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Figure 20. Composition ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during Asian dust and Non-event days. ····· 62
Figure 21. Composition ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust and Non-event days. ····· 62
Figure 22. Comparison of concentrations and ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days. ····· 65
Figure 23. Comparison of concentrations and ratios of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days. ····· 65
Figure 24. Composition ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Asian dust and Non-event days. ····· 66
Figure 25. Composition ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Asian dust and Non-event days. ····· 66
Figure 26. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during Haze (HZ) and Non-event (NE) days. ····· 70
Figure 27. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Haze (HZ) and Non-event (NE) days. ····· 70
Figure 28. Composition ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during Haze and Non-event days. ····· 71
Figure 29. Composition ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Haze and Non-event days. ····· 71
Figure 30. Comparison of concentrations and ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Haze (HZ) and Non-event (NE) days. ····· 74
Figure 31. Comparison of concentrations and ratios of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during Haze (HZ) and Non-event (NE) days. ····· 74
Figure 32. Composition ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Haze and Non-event days. ····· 75
Figure 33. Composition ratios of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during Haze and Non-event days. ····· 75
Figure 34. 4-Day back trajectories for the Haze days on January 12 and 18, 2017 (Upper), and on February 5 and November 8, 2017 (lower) at

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Gosan site ····· 76
Figure 35. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during Mist (MT) and Non-event (NE) days. ····· 80
Figure 36. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Mist (MT) and Non-event (NE) days. ····· 80
Figure 37. Composition ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during Mist and Non-event days. ····· 81
Figure 38. Composition ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Mist and Non-event days. ····· 81
Figure 39. Comparison of concentrations and ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Mist (MT) and Non-event (NE) days. ····· 84
Figure 40. Comparison of concentrations and ratios of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during Mist (MT) and Non-event (NE) days. ····· 84
Figure 41. Composition ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Mist and Non-event days. ····· 85
Figure 42. Composition ratios of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during Mist and Non-event days. ····· 85

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

ABSTRACT

The collection of atmospheric PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols was made at Gosan site of Jeju Island, which is one of the background sites of korea, in 2017. Their ionic and elemental species were analyzed, in order to examine the chemical composition and emission characteristics in accordance with the various meteorological phenomena. The mass concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ were 21.0±9.2 and 11.9±6.6 μg/m^3 respectively during non-event days.

Concentrations of the secondary pollutants such as nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, and NH_4^+ were 3.38, 2.36, 1.61 μg/m^3 for PM_{10}, and 3.27, 0.94, 1.42 μg/m^3 for $PM_{2.5}$, respectively. The compositions ratios of anthropogenic (S, Zn, Pb, Ni), Soli (Al, Fe, Ca) and marine (Na, Mg) sources occupied 59.3%, 15.2%, 19.8% and 63%, 15.4%, 10.8% in $PM_{2.5}$, respectively.

Based on the study of particle size distribution, the concentration ratios of $PM_{2.5}/PM_{10}$ for nss-SO_4^{2-} and NH_4^+ were 1.0, 0.9, respectively, indicating that those species were existed mainly in $PM_{2.5}$ aerosols. On the other hand, NO_3^-, Na^+, Cl^- and nss-Ca^{2+} were rich in PM_{10} aerosols.

From the study of source origins by the principal component analysis, the PM_{10} aerosols were originated from marine sources, followed by anthropogenic and soil sources. The compositions of $PM_{2.5}$ aerosols were influenced mainly by marine sources, next by anthropogenic and soil sources.

During the Asian dust periods, the concentrations of nss-Ca^{2+} and NO_3^- increased highly as 13.7 and 1.7 times in PM_{10}, 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, the concentrations of the secondary air pollutants were increased 2.3～3.7 and 3.5～3.9 times in PM_{10} and $PM_{2.5}$, respectively. Concentrations of the anthropogenic species such as S, Zn, Pb showed a noticeable increase during the Haze periods.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

The neutralization factors by ammonia were 0.78, 0.21, 0.84, 0.84, respectively, for non-events, Asian dust, haze and mist days in PM_{10}, besides they were 0.92, 0.47, 0.95, 0.98, respectively, in $PM_{2.5}$. Meanwhile, those by calcium carbonate were 0.10, 0.67, 0.04, 0.08 in PM_{10}, and 0.02, 0.22, 0.01, 0.04 in $PM_{2.5}$, respectively.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

I. 서 론

대기 중 입자상물질(particulate matter, PM)은 배출원의 다양성 및 배출 후 대기 중에서의 물리, 화학적 반응에 의해 구성 성분이 다양하고, 크기도 수십 nm에서 수십 μm까지의 넓은 직경 범위에 걸쳐 분포한다. 이들 대기 입자들은 그 크기에 따라 침강, 산란, 충돌 특성과 같은 여러 물리적 성질이 달라지며, 이에 따라 인간 건강에 악영향을 미칠 뿐 아니라 가시도 저하, 기후변화 등에 중요한 영향은 입자의 크기에 좌우된다(조성환 등, 2016; 오세원, 2011).

입자상 물질은 공기역학적 직경에 따라 크게 TSP (Total Suspended Particle), PM_{10} (Particulate Matters with aerodynamic diameter less than 10 μm), $PM_{2.5}$ (Particulate Matters with aerodynamic diameter less than 2.5 μm)로 구분되고 있다(배현주, 2014). 미세먼지는 기류의 흐름에 따라 기도를 지나는데 주로 기관지 또는 기관지 분지에 직접적인 충돌로 인하여 미세먼지가 침착되기 쉽고, 미세먼지의 입자 크기와 무게에 따른 중력 침강현상으로 인하여 입자기 기도 내에 침착되어 상피세포에 증가된 염증을 유발하고, 기도과민성을 증가시켜 천식 및 만성 폐쇄성 폐질환을 일으키며, 심장 질환 및 뇌혈관 질환 유발 가능성이 있다는 사실은 많은 연구에서 확인되었다(명준표, 2016).

일반적으로 2.5 μm 이상의 조대입자(coarse particles, $2.5 < Dp < 10$ μm)는 주로 지표면에서의 기계적 과정을 거쳐 생성된다. 그러나 2.5 μm 이하의 미세입자(fine particles, $Dp < 2.5$ μm)는 대기 물질의 응축, 응집 등과 같은 화학적 과정을 거쳐서 생성하며, 이들을 구성하는 주요 성분은 황산염, 질산염, 암모늄과 같은 이온 성분, 탄소 성분, 지각 성분 등 지역의 특성에 따라 구성 성분이 차이가 난다(현동림, 2014; 오세원, 2011).

우리나라는 1995년에 PM_{10} 미세먼지에 대한 환경기준(일평균 150 μg/m^3, 연평균 80μg/m^3)을 설정하여 관리해 오고 있고, 2001년과 2007년에 개정을 거쳐 일평균 100 μg/m^3와 연평균 50 μg/m^3 기준을 적용하였다. 그리고 $PM_{2.5}$ 초미세먼지의 위해성이 부각되고 있는 세계적 추세에 부응하여 2011년에 초미세먼지의 환경기준을 일평균 50 μg/m^3, 연평균 25 μg/m^3로 설정하였고, 2015년부터 시행하고 있다(박기형

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

등, 2012). 또한 최근 정부에서는 이러한 미세먼지의 저감 및 고농도위해성을 관리하기 위해 「미세먼지 관리 종합대책」을 발표하여 이전에 비해 훨씬 강력한 감축조치를 시행할 계획이다(환경부, 2017).

PM_{10}과 $PM_{2.5}$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 황하 상류 지역의 황토 지역과 오르도스, 타클라마칸, 고비 사막 주변지역의 작은 모래 먼지가 봄이 되면 가열이 되어 대류가 일어나기 쉬운 상태가 되었을 때 강한 고기압권에서 한랭 전선이 생성되어 강풍을 동반하여 많은 모래먼지가 고도 3~6 km의 대기 중에 비산되어 우리나라에 장거리 이동되는 현상을 말한다.(신은상 등, 1992). 황사가 나타날 때, 시정이 악화되는 현상은 유입되는 분진이 가시광선 소산시키기 때문이다. 더욱 중국 동부해안 지역의 급속한 공업화 추진으로 황사의 기류가 이 지역을 통과할 우, 공업지대에서 방출되는 오염물질과 대기오염물이 결합된 채로 장거리 이동을 하게 되어 황사의 유입은 황토성분의 증가를 통해 미세먼지 성분의 조성을 변화시킬 수 있다(김기현 등, 2002)

연무는 시정이 1 km 이상이고 상대습도가 75% 이하일 때 대기 중에 연기, 먼지 등 미세하고 건조한 고체입자가 떠 있어서 대기의 색이 우윳빛으로 흐려 보이는 현상을 말한다(KMA, 2013). 연무 현상은 황사와 달리 주로 도시나 공업지대로부터 연기, 자동차 배기가스 등 인위적 오염물질에 의해 발생하는 먼지까지 포함하는 개념으로, 우리나라의 경우 장거리 수송에 직·간접적인 영향을 모두 받는 등 그 현상을 설명하기 힘든 경우가 많다. 연무현상은 특정 지역 내 자체 배출 혹은 오염물질의 광화학 반응 등에 의해 발생뿐만 아니라 장거리 이동하여 발생하기도 하는데, 기록상 동아시아에서 발생한 연무가 심지어 서태평양까지 장거리 수송되기도 한다(UNEP, 2002). $PM_{2.5}$ 구성성분 중 2차 생성 미세먼지는 약 50% 수준에 비하여 연무와 같은 고농도 사례에는 무려 80%에 이르는 것으로 나타난다(최진수 등, 2016).

박무는 연무현상과 강도를 구분하는 시정거리는 동일하지만 80~90% 이상의 높은 상대습도와 회색을 띄는 특징을 보이며, 2.5 μm 이하의 미세한 물방울이나 황산

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

염, 질산염과 같은 흡습성 알갱이가 대기 중에 떠 있어서 먼 곳의 물체가 흐려 보이는 현상을 말하며, 이러한 박무는 공단지역 인근과 도시의 시정을 악화시키고, 기온과 습도 등의 기상인자에 의해 입자상 물질로의 입자전환 (gas to particle conversion) 및 입자응집(particle coagulation) 메커니즘에 영향을 준다. 그리고 입자상 물질의 농도 증가에 기여하기 때문에 대기 오염물질의 농도 분포와 연관된 매우 중요한 기상 현상이라고 할 수 있다(이재윤, 2017).

본 연구는 기상현상에 따라 대기 미세먼지의 화학 조성의 차이를 조사하였다. 이를 위해 제주도 서쪽 끝 지점에 위치한 고산측정소에서 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 미세먼지를 채취하여 이온 성분과 원소 성분을 분석하였다. 그 결과로부터 대기 에어로졸의 오염특성을 조사하고, 황사, 연무, 박무 등 기상현상별 화학조성 변화특성을 상호 비교하였다. 이러한 연구를 통해 장거리 이동 오염물질의 특성을 이해하고, 중국발 미세먼지의 오염 특성을 평가하는데 중요한 기초 자료가 될 것으로 판단된다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Ⅱ. 연구 방법

1. 대기 에어로졸 시료 채취

1.1 시료 채취 지점

PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 대기 에어로졸 시료는 고산 측정소(제주특별자치도 제주시 한경면 고산리 수월봉, 33.29°N,127.16°E)에서 채취하였다. 고산 측정소는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치해 있으며, 시내에서 약 20 km 이상 떨어져 있어 국지 오염원이 적은 국내 배경지역이다. 또한 아시아대륙에서 편서풍을 타고 이동하는 대기오염물질의 영향을 평가하기에 적합한 조건을 갖추고 있다. 측정소는 해발 72 m의 해안가 언덕에 위치해 있고, 제주 고층 레이더 기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어져 있다.

1.2 측정기기

1.2.1 PM_{10} Air Sampler

PM_{10} 시료는 고산 측정소 현장에 PM_{10} Sequential Air Sampler (APM Engineering, Model PMS-103, 104, 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, Model PMS-103, 104, Korea)를 사용하여 채취하였다. 공기 유속은 MFC (Mass Flow Controller)가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다.

1.2.3 Ion Chromatograph

미세먼지의 수용성 이온 성분들은 Ion Chromatograph (Metrohm, Model Modula IC, Switzerland)를 사용하여 분석하였다. 이 때 주요 양이온(NH_4^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) 분석에는 Metrohm 818 IC Pump와 819 IC Detector를 사용하였고 Metrohm Metrosep

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

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, 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 분해장치로 용출하였으며, 마이크로파 분해 장치는 이탈리아 MILESTONE사의 Model START D를 사용하였다.

1.2.7 pH meter

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

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2. 대기 에어로졸 시료의 채취 및 분석

2.1 PM_{10} 시료 채취

PM_{10} 시료는 고산측정소에서 PM_{10} Sequential air sampler와 테프론 필터(Pall Co., Zeflour^{TM}, 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2017년 1월부터 2017년 12월까지 3일 간격, 24시간 단위로 총 91개를 채취하였다. 시료 채취 시 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 SScience, PS, 60×15 mm)에 넣어 테프론 테잎으로 밀봉한 후 실험실로 옮긴 후 데시케이터에서 건조 후 무게를 측정하였다.

2.2 $PM_{2.5}$ 시료 채취

$PM_{2.5}$ 시료는 고산측정소에서 $PM_{2.5}$ Sequential air sampler와 테프론 필터(Pall Co., Zeflour^{TM}, 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2017년 1월부터 2017년 12월까지 3일 간격, 24시간 단위로 총 90개를 채취하였다. 시료 채취 시 공기 유속은 MFC (Mass Flow Controller)가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 시료를 채취한 필터는 현장에서 플라스틱 Petri Dish (SPL, life SScience, PS, 60×15 mm)에 넣어 테프론 테잎으로 밀봉한 후 실험실로 옮긴 후 데시케이터에서 건조 후 무게를 측정하였다.

2.3 질량농도 측정

PM_{10}, $PM_{2.5}$ 질량은 테프론 필터를 데시케이터에서 항량이 될 때까지(72~96 시간) 건조시킨 후 0.01 mg 저울 (Mettler Toledo, XP205, Switzerland)을 사용하여 시료 채취 전과 후의 무게 차이를 측정하였다. 그리고 질량농도는 측정한 질량을 총 유량으로 나누어 단위 부피당 질량값(μg/m^3)으로 환산하였다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2.4 수용성 이온성분 분석

2.4.1 시료의 전처리

무게를 측정한 시료필터는 분석 전까지 페트리디쉬에 넣어 밀봉한 후 분석 전까지 -20℃ 냉동고에 보관하였다. 냉동 보관된 시료 필터는 동시에 분석하였다. 이 때 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 에어로졸 시료는 분석 직전에 시료를 이등분하여 한 개는 초순수에 침적시켜 이온 성분 분석에 이용하였고, 나머지 한 개는 산 처리 후 원소 분석용으로 이용하였다.

수용성 이온 성분은 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 에어로졸 시료를 채취한 테프론 필터에 Isopropanol 0.2 mL 정도를 가하여 습윤시킨 후, 초순수 20 mL를 가하여 수용성 이온성분을 용출시켰다. 초순수를 가한 필터는 초음파세척기에서 30분, 다시 진탕기에서 1시간 동안 진탕(250 rpm)시켜 수용성 이온성분들을 용출시켰다. 그리고 용출액을 실린지필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm)로 불용성 성분을 거른 후 여액을 양이온, 음이온 분석용 시료로 사용하였다.

2.4.2 수용성 성분 분석

PM_{10}, $PM_{2.5}$의 이온성분은 Ion chromatography (IC)법으로 분석하였다. 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 Accustandrd사의 1000 ppm 표준용액을 사용하여 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 μg/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 Metrohm 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, 99.9% KNO_3, 99.999% NaCl)로 1000 ppm 표준용액을 조제한 후 이를 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 μg/mL 농도로 희석한 용액을 이용하여 작성하였다. 미량음이온 및 유기산 표준검정곡선은 표준 용액의 농도는 10, 50, 100, 500 μg/mL이며, 유기산 표준용액은 나트륨염을 초순수에 녹여 조제

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

하였다.

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 기기검출한계 측정 시 7회 반복한 데이터의 표준편차와 변동계수(CV, coefficient of variation)를 계산하여 확인하였다. 이렇게 구한 IC 분석의 기기검출한계(IDL)와 변동계수(CV)는 Table 1과 같다.

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

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

IDL = S × 3.14 (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)	5.4~9.6	3.1~18.7	7.3~17.9	2.4~17.9	3.8~11.9	1.5~4.8
CV(%)	0.4~2.1	0.8~4.9	0.8~5.5	0.2~5.6	0.8~2.8	0.1~1.5
Species	NO_3^-	Cl^-	F^-	$HCOO^-$	CH_3COO^-	$CH_3SO_3^-$
IDL(μg/L)	1.2~8.1	1.2~3.7	0.3~1.0	1.0~1.4	1.2~3.2	0.5~1.0
CV(%)	0.1~2.5	0.2~0.8	0.7~2.2	2.1~3.4	2.0~7.9	1.5~2.7

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2.4.2 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℃가 되도록 조절하였다.

2.5 원소 성분 분석

2.5.1 시료의 전처리

앞에서 반으로 절단한 PM_{10} 필터와 $PM_{2.5}$ 필터는 마이크로파 산분해법으로 전처리한 후 원소성분을 분석하였다. 전처리 과정은 US EPA의 Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air (Method IO-3)' 방법에 따라 마이크로파 원소 성분을 용출하였다 (Mainey and William, 1999). 시료필터를 잘게 자른 후 테프론(PFA, polyfluoroalkoxy) 용기에 넣고 여기에 5.55% HNO_3/ 16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가한 후 마이크로파를 조사하여 원소성분을 용출시켰다. 마이크로파는 1000 W RF power를 조사하여 온도를 15분 동안 180℃로 상승시키고 이 온도에서 15분간 유지시킨 후 서서히 냉각하였다. 마이크로파 분해를 마친 용액은 주시기 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm)로 불용성 입자를 거른 후, 초순수를 가하여 용량플라스크 20 mL가 되도록 희석하였다.

2.5.2 원소 성분 분석

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

ICP-MS 분석시 표준검정곡선 작성용 표준용액은 Perkin Elmer사의 10 μg/mL

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

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 20종의 원소성분을 ICP-OES와 ICP-MS로 분석한 기기조건과 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 0.65L/min,
Auxiliary gas = 0.2 L/min
Coolant gas = 15.0 L/min
sampling conditions: Pump Rate = 1.5mL/min
Nebulizer: Ultrasonic (CETAC Tech., U-5000AT)
Detector: Segmented-array Charge-Coupled device Detector

Element	Wavelength (nm)	Detection Limit (μg/L)	Element	Wavelength (nm)	Detection Limit (μg/L)
Al	396.157	~0.766	Fe	259.939	~0.486
Ca	396.846	~0.581	Na	589.611	~0.485
K	766.490	~0.890	Mg	279.557	~0.269
S	181.971	~6.286			

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

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

Instrument: Perkin Elmer, Model ELAN DRC-e

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

Gas Flow rate: Carrier gas = 0.9 ~ 1.05 L/min,
Auxiliary gas = Ar 1.2 L/min,
Coolant gas = 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	~69.1	Mn	55	~47.1
Ba	138	~15.7	Sr	88	~6.3
Zn	64	~69.1	V	51	~37.7
Cr	52	~62.9	Pb	208	~12.6
Cu	63	~56.6	Ni	58	~31.4
Co	59	~15.7	Mo	98	~18.9
Cd	114	~22.0			

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

III. 결과 및 고찰

1. 미세먼지 질량농도

PM_{10} 미세먼지와 $PM_{2.5}$ 초미세먼지는 호흡을 통해 폐의 깊숙이 침투하여 건강에 피해를 주며 지금까지 알려진 위해성은 PM_{10}보다 $PM_{2.5}$가 큰 것으로 나타나고 있다. 미국 등 선진국에서는 $PM_{2.5}$를 대기환경 기준으로 설정하여 관리하고 있다. 우리나라 역시 2015년도부터는 $PM_{2.5}$를 대기환경 기준에 포함하였고, 24시간 평균 50 $\mu g/m^3$, 연평균 25 $\mu g/m^3$의 기준을 설정하였다(한상희 등, 2015).

환경부는 최근 2018년 3월 27일 크기 2.5 μm 이하인 초미세먼지($PM_{2.5}$) 환경기준을 미국과 일본과 동일하게 일평균 35 $\mu g/m^3$ 및 연평균 15 $\mu g/m^3$ 로 강화한 '환경정책기본법 시행령'을 발령하였다(환경부, 2018).

본 연구에서는 2017년 1월 3일부터 2017년 12월 31일 까지 제주도 고산지역에서 채취한 PM_{10}과 $PM_{2.5}$를 채취하여 질량농도를 측정하였다. 질량농도는 대기오염 공정시험방법에 따라 미세먼지를 필터에 포집하여 포집 전·후의 무게 차이와 공기 유량으로부터 아래의 식을 적용하여 미세먼지의 질량농도를 계산하였다(문지용 등, 2001). 연구기간의 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 질량농도는 각각 23.0 ± 14.0 $\mu g/m^3$ (n=91)와 13.5 ± 8.5 $\mu g/m^3$ (n=90)이였고, 2012년부터 2013년 동안 한라산 1100고지에서 측정한 PM_{10} 25.0 $\mu g/m^3$, $PM_{2.5}$ 13.0 $\mu g/m^3$ 보다 각각 1.1, 1.0배 낮은 수치를 보였다(박성현, 2017).이는 국내 대기환경 기준치보다 낮은 결과이다. 그리고 국외 타 지역과 비교해 본 결과, 고산지역의 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 질량농도는 중국의 배경지역인 토오지섬(Tuoji Island) 보다 각각 4.1, 4.6배 높은 것으로 나타났다(Table 5).

또한 전체기간 중 황사일, 연무일, 박무일, 강수일(3 mm 이상)을 제외한 비현상일만의 질량농도는 PM_{10} 21.0 ± 9.2 $\mu g/m^3$ (n=67), $PM_{2.5}$ 11.9 ± 6.6 $\mu g/m^3$ (n=67) 이었다. $PM_{2.5}$의 질량농도는 PM_{10}의 56.7%를 차지하였다. (Figure 1, Table 4)

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

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

Mass Concentration : 미세 입자 질량 농도 (μg/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 $PM_{2.5}$ fine particles at Gosan Site during non-event days.

	Mean	SD	Median	Max	Min
PM_{10} (n=67)	21.0	9.2	19.2	52.4	8.7
$PM_{2.5}$ (n=67)	11.9	6.6	10.8	32.1	0.8

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 5. Comparison of average mass concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols at Gosan and other site

Site	Country	Sampling time	Concentration ($\mu g/m^3$)		$PM_{2.5}/PM_{10}$ Ratio
			PM_{10}	$PM_{2.5}$	
Gosan	Korea	2017	23.0	13.5	0.59
Yeondong[a)]	Korea	2013~2016	32.2	20.0	0.62
Mt. Halla-1100[b)]	Korea	2012~2013	25.0	13.7	0.56
Tuoji Island[c)]	China	2014	94.4	62.0	0.66
Dongsi[d)]	China	2014~2015	125.0	83.2	0.67
Dingling[d)]	China	2014~2015	85.5	67.6	0.79

[a)] Hu *et al.* (2018), [b)] Hyeon *et al.* (2014), [c)] Zhnag *et al.* (2016), [d)] Guo *et al.* (2017)

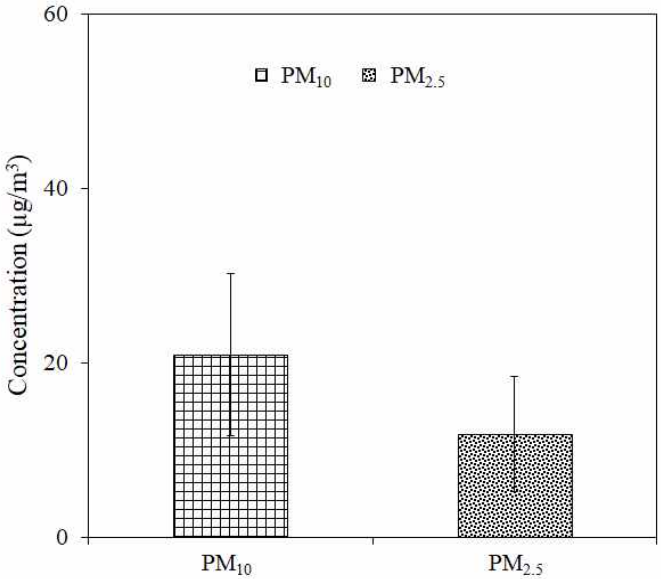


Figure 1. Variations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ mass concentrations at Gosan site during the study.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2. 이온수지 비교

수용성 이온 성분 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 당량 농도 합과 음이온의 당량농도 합 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.

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

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

식에서 C_i는 이온 i의 농도(μg/m^3), Z_i는 이온 i의 당량수, W_i는 이온 i의 질량이며, m은 양이온의 수, n은 양이온과 음이온의 수이다(심상규 등, 1994).

고산에서 채취한 PM_{10}, $PM_{2.5}$의 주요 이온분석 데이터를 기초로 PM_{10}, $PM_{2.5}$의 이온수지를 조사하였다. Figure 2, 3의 결과를 보면, 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합 간의 상관계수(r)는 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 모두 0.996로 높은 선형관계를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 본 연구에서 분석한 이온성분들은 비교적 높은 정확도를 나타내고 있는 것으로 판단된다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

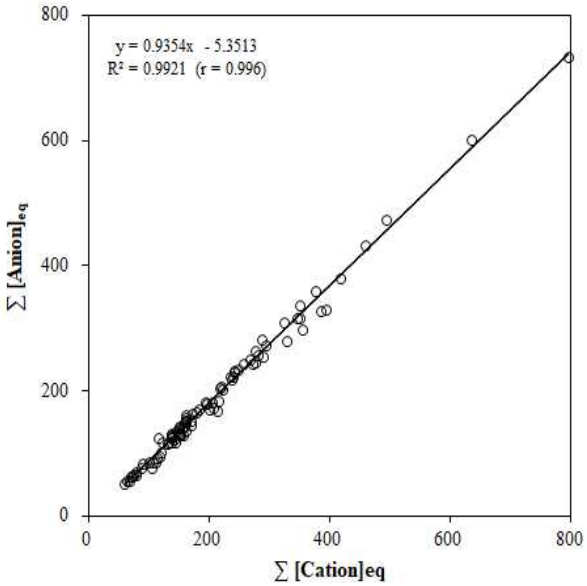


Figure 2. Correlations of $\Sigma[Cation]_{eq}$ versus $\Sigma[Anion]_{eq}$ for the analytical data of PM_{10} aerosols at Gosan site.

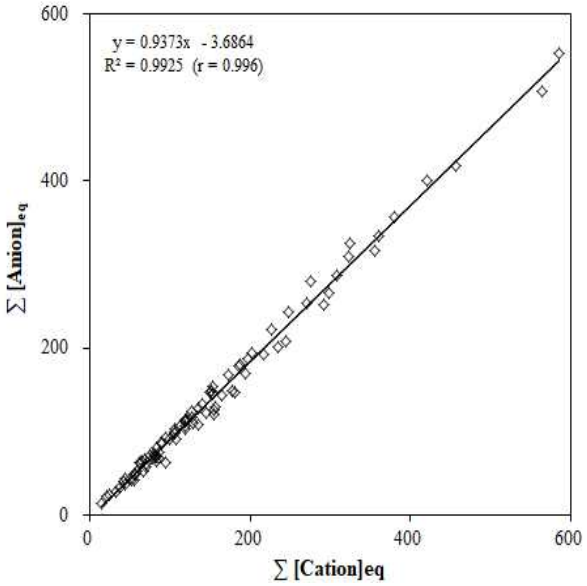


Figure 3. Correlations of $\Sigma[Cation]_{eq}$ versus $\Sigma[Anion]_{eq}$ for the analytical data of $PM_{2.5}$ aerosols at Gosan site.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

3. 미세먼지 조성

3.1 PM_{10} 조성

3.1.1 PM_{10} 이온성분 농도 및 조성

제주도 고산지역에서 2017년 1월 3일부터 2017년 12월 31일까지 채취한 총 91개의 PM_{10} 시료와 총 90개의 $PM_{2.5}$ 시료에 대해 수용성 이온성분을 분석하였다. 그리고 황사, 연무, 박무, 강우(3 mm 이상)일을 제외한 시료들만을 선택하여 PM_{10} (D_P < 10 μm)의 이온성분 농도를 조사하였고, 그 결과를 Table 6과 Figure 4에 나타내었다. 여기에서 nss-SO_4^{2-}와 nss-Ca^{2+}는 비해염(non-sea salt) 농도로, '[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - [Na^+] × 0.251'의 식과 '[nss-Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - [Na^+] × 0.04'의 식에 의해 계산하였다 (Ho *et al.*, 2003; Savoie *et al.*, 1987).

PM_{10}의 이온성분은 nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Cl^- > Na^+ > K^+ > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+} > CH_3COO^- > $HCOO^-$ > $CH_3SO_3^-$ > F^- 순으로 높은 농도를 보였다. 이 중 인위적 기원 성분인 nss-SO_4^2, NO_3^-, NH_4^+ 이 각각 3.41, 2.01, 1.54 μg/m^3 높은 농도를 나타내었다(Table 6). 이때 nss-SO_4^{2-}성분은 SO_4^{2-} 전체의 농도의 92.7%를 차지하는 것으로 확인 되었고, 이는 SO_4^{2-}성분이 해염의 영향보다는 외부에서 유입된 인위적인 영향을 받은 것으로 판단된다. SO_4^{2-}은 직접적인 1차 배출오염원이 아니며 전구물질인 SO_2가 화석연료의 연소나 각종 화학공장에서, 자연적으로는 화산활동 등에서 배출된 후 물에 용해되어 SO_4^{2-}로 전환된다. 또 대기 중에서 광화학 반응으로 인하여 OH 라디칼과 반응하여 H_2SO_4가 형성되기도 하며, SO_2에서 SO_4^{2-}로의 변환은 광화학 산화 반응보다는 SO_2의 불균일 산화 반응을 통해 더 많이 이루어진다고 한다.(유근혜 등, 2018; 배수야 등, 2003; 황길영 등, 2008). 또한 NH_4^+ 성분은 대기 중 암모니아의 약 90%는 대기 중의 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 염산(HCl) 등과 반응하여 암모늄(NH_4^+) 에어로졸로 전환되며, 황산암모늄(NH_4HSO), 질산암모늄(NH_4NO_3), 염화암모늄(NH_4Cl) 등의 2차 대기오염물질을 생성한다. 약 10% 정도는 OH 라디칼로 전환된다(Adams, P. J *et al.*, 2001, Warmeck, P, 1988).

그 다음 Cl^-, Na^+ 성분이 각각 1.15, 1.05 μg/m^3로 높은 농도를 나타났다. 이렇게 두 성분의 농도가 높게 나타는 이유는 측정소가 해안가 근접해 있어서 해염 입자의

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

영향을 받은 것으로 판단된다.

토양 기원 성분인 nss-Ca^{2+}은 0.14 μg/m^3 ,K^+은 0.14 μg/m^3으로 다른 성분들에 비해 비교적 낮은 수치를 나타내었다. nss-Ca^{2+}, K^+은 지질광물의 주요 구성원소이다. 그러나 수용성 K^+ 이온은 전체 분석성분의 10% 정도만 토양에서 유래되고 나머지는 주로 생체소각(biomass burning) 등 인위적 요인에 의해 발생하는 것으로 보고되고 있다(현동림, 2014).

PM_{10}의 조성을 발생기원별로 조사해 본 결과, 인위적 기원 성분(nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+)이 71.4%로 가장 높은 조성을 보였다. 그 다음으로 해염 기원 성분(Na^+, Cl^-)이 22.5%, 토양 기원 성분(nss-Ca^{2+}) 1.4%의 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).

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 6. Concentrations of ionic species in PM_{10} Aerosols.

Species	Concentrations (μg/m^3)				
	Mean	SD	Median	Max	Min
NH_4^+	1.54	1.10	1.13	5.59	0.18
Na^+	1.05	0.78	0.88	4.32	0.02
K^+	0.14	0.10	0.11	0.55	0.04
nss-Ca^{2+}	0.14	0.17	0.07	0.88	0.00
Mg^{2+}	0.14	0.11	0.11	0.54	0.00
nss-SO_4^{2-}	3.41	2.12	2.61	9.08	0.28
NO_3^-	2.01	2.32	1.25	11.73	0.24
Cl^-	1.15	1.26	0.61	7.19	0.02
F^-	0.00_3	0.00_4	0.00_2	0.02	0.00_{03}
$HCOO^-$	0.04	0.05	0.02	0.27	0.00_1
CH_3COO^-	0.10	0.08	0.08	0.35	0.01
$CH_3SO_3^-$	0.03	0.03	0.02	0.19	0.00_1

BDL: Below Detection Limit

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

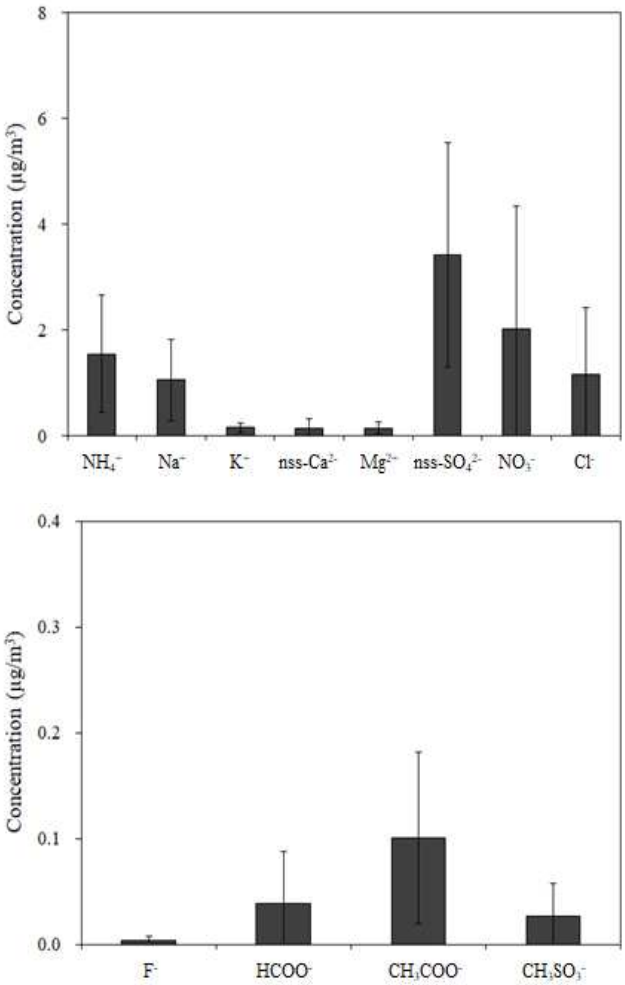
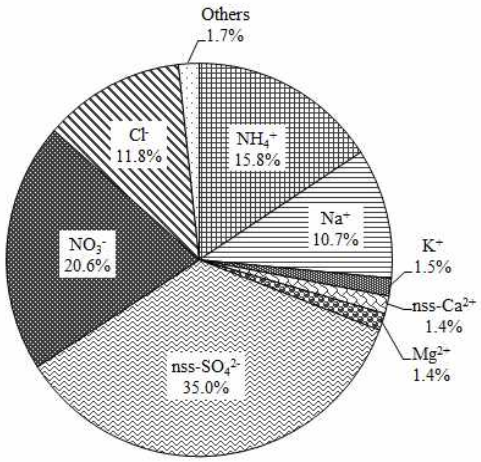


Figure 4. Comparison of ionic concentrations in PM_{10} aerosols.



Others : F^- 0.0$_4$%, $HCOO^-$ 0.4%,
CH_3COO^- 1.0%, $CH_3SO_3^-$ 0.3%

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

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

3.1.2 PM_{10} 원소성분 농도 및 조성

대기 중 중금속은 입자상 물질에 흡착되어 부유하는 물질이다. 가장 오래전부터 알려진 독성물질로서 주기율표 내 원소 중 약 80개의 원소가 중금속으로 분류되며 유해 중금속의 경우 위장과, 신장, 혈액학적 및 신경계 독성 등의 치명적인 영향을 주는 것 뿐 아니라 식물의 기공이나 토양에 흡착되어 식물 성장에도 많은 장애를 주는 것으로 알려져 있다(Jeon *et al.*, 2010; 나덕재 등 2000).

본 연구에서는 국내 배경지역인 고산측정소에서 채취한 PM_{10} 시료를 대상으로 10 여종의 원소성분을 분석하였다. 그리고 이 중 황사, 연무, 박무를 제외한 비현상일(n=37)의 농도를 Table 7과 Figure 6에 나타내었다. 분석된 각 원소성분의 평균 농도는 S > Na > Al > K > Fe > Ca > Mg > Zn > Ti > Mn > Pb > V > Ni > Ba > Cr > Sr > Cd > Mo > Co 순으로 높게 나타났다.

이 중 인위적 기원의 S 농도가 2712.2 ng/m^3로 가장 높았으며, 그 다음으로 해염 기원의 Na이 760.9 ng/m^3 높은 농도를 보였다. 토양 기원인 Al은 290.3 ng/m^3로 나타났다. 다른 토양 기원 성분인 Fe, Ca은 각각 217.6, 196.1 ng/m^3로 조사되었다. 그 밖에 비교적 높은 성분은 토양, 소각, 유리 제조업, 생체소각(Biomass burning) 인해 유입되는 것으로 알려진 K이 223.5 ng/m^3의 농도를 보였다. 토양과 해양의 동시 기원을 나타내는 Mg은 154.6 ng/m^3의 농도를 보였다. 또 Zn는 16.3 ng/m^3의 농도를 나타내었고, 주로 연료, 타이어 마모 등 자동차에 의한 오염원으로 알려져 있다. Ti는 11.3 ng/m^3의 농도를 보였으며, 미량의 지각원소로 알려져 있다(김기현 등, 2002, Chow, 1995; Huang *et al.,* 1994).

Cr, V, Ni은 각각 3.4, 5.9, 4.9 ng/m^3으로 조사되었고, 이들은 주로 오일 연소 및 금속의 부식과 마모에 의해 배출되는 것으로 보고되고 있다. Pb는 6.3 ng/m^3로 연료 연소, 제련공정, 여러 산업과정에서 발생하며 특히 차량연료의 연소 과정에서 발생한다. 이에 우리나라에서는 1988년부터 무연휘발유를 사용하도록 규제하고 있어서 현재 휘발유에는 사용되지 않지만 도로 주변에서는 여전히 높은 농도를 보이고 있는 경우도 있다(전혜리 등, 2012; Choi, 2006). 이 외 미량 중금속 성분 Mn, Ba, Sr, Mo, Co, Cd 등은 각각 7.5, 4.5, 1.9, 0.3, 0.1, 0.5 ng/m^3로 낮은 수준의 농도를 나타내었다.

또한 PM_{10}의 원소성분 조성을 Figure 7에 비교하였다. 그림의 결과와 같이 원소

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

성분은 주요 인위적 기원 성분(S, Zn, Pb, Ni)이 59.3%, 해염기원 성분(Na, Mg)이 19.8%, 토양기원 성분(Al, Fe, Ca)이 15.2%의 조성을 보여 이들 성분이 전체의 94.3%로 대부분을 차지하고 있는 것으로 조사되었다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 7. Concentrations of elemental species in PM_{10} Aerosols.

Species	Concentrations (ng/m^3)				
	Mean	SD	Median	Max	Min
Al	290.3	252.7	215.7	1247.3	32.2
Fe	217.6	176.4	144.5	715.6	56.1
Ca	196.1	186.6	152.3	1016.0	7.9
Na	760.9	602.9	543.6	2785.9	47.5
K	223.5	239.6	132.5	921.2	42.2
Mg	154.6	99.6	136.6	362.4	15.8
S	2712.2	4972.8	988.8	20098.6	482.4
Ti	11.3	17.8	7.3	111.0	1.2
Mn	7.5	5.7	5.3	26.5	1.8
Ba	4.5	3.0	4.2	14.2	0.1
Sr	1.9	1.8	1.4	8.9	0.1
Zn	16.3	10.1	14.1	54.9	5.2
V	5.9	13.7	5.3	14.7	0.3
Cr	3.4	4.2	1.8	20.6	0.0
Pb	6.3	4.3	5.3	22.6	1.6
Ni	4.9	5.8	3.1	34.7	0.7
Co	0.1	0.1	0.1	0.4	0.0_{02}
Mo	0.3	0.2	0.2	0.9	0.0_{5}
Cd	0.5	0.4	0.4	2.0	0.1

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

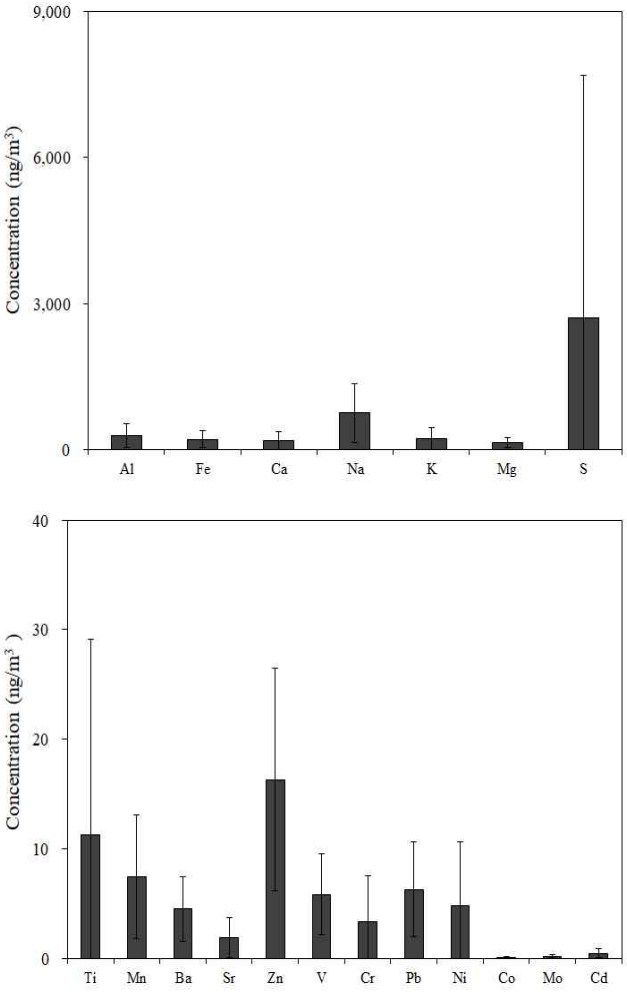
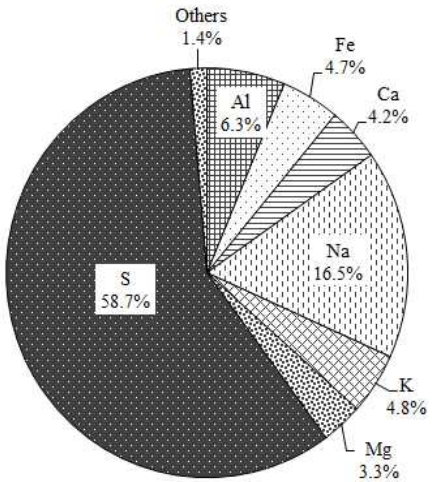


Figure 6. Comparison of elemental concentrations in PM_{10} aerosols.



Others : Ti 0.2%, Mn 0.2%, Ba 0.1%, Sr 0.0_4%, Zn 0.4%, V 0.1%, Cr 0.1%, Pb 0.1%, Ni 0.1%, Co 0.0_2%, Mo 0.0_1%, Cd 0.0_1%

Figure 7. Composition ratio of elemental species in PM_{10} aerosols.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

3.2 $PM_{2.5}$ 조성

3.2.1 $PM_{2.5}$ 이온성분 농도 및 조성

$PM_{2.5}$는 자동차, 공장, 화력발전소, 소각 등 연료 연소에서 직접 배출되는 1차 입자(primary areosol)와 대기 중 화학반응에 의해 형성되는 2차 입자(secondary aerosol)로 구성된다(강병욱 등, 2015; Aldabe *et al.,* 2011; Pandolfi *et al.,* 2011; Myles *et al.,* 2010, 2009). $PM_{2.5}$의 2차 이온성분(SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+)은 중요한 구성성분들이며, PM 질량의 35~60%를 차지한다(유근혜 등, 2018).

특히 $PM_{2.5}$는 대기 중에서 제거되기 어렵고, 입경이 작을수록 상대적으로 표면적이 커져 각종 중금속이나 유해가스 등 오염물질을 흡착할 수 있다. 그리고 이를 호흡 시 폐포 깊숙이 전달하는 매개체 역할을 하여 인체에 치명적인 피해를 주는 것으로 보고되고 있다(임지혜 등, 2016; Dockery *et al,* 2007).

본 연구에서는 고산지역에서 2017년 1월 3일부터 2017년 12월 31일까지 $PM_{2.5}$ 시료 총 67개를 분석하였다. 이 중 황사일, 연무일, 박무일, 강수일(3 mm 이상)을 제외하고 주요 수용성 이온성분의 농도를 조사하였다. 이러한 이온 성분 농도를 Table 8과 Figure 8에 비교 하였다. 결과에서 보듯이 $PM_{2.5}$ 미세입자의 이온성분 농도는 nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > Cl^- > K^+ > Mg^{2+} > CH_3COO^- > $CH_3SO_3^-$ > nss-Ca^{2+} > $HCOO^-$ > F^- 순으로 높게 나타났다. 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^-은 각각 3.27, 1.42, 0.94 μg/m^3로 높은 농도를 보였다. nss-SO_4^{2-}는 전체에 SO_4^{2-} 중 97.9%의 비율을 보이며, 해염 성분의 영향이 미미한 것으로 확인되었다. 또한 nss-SO_4^{2-}는 PM_{10} 보다 $PM_{2.5}$입자에서 차지하는 비율이 훨씬 높은 것으로 나타났다.

$PM_{2.5}$의 경우, 도시지역에서의 NO_3^-는 nss-SO_4^{2-}에 비해 기여율이 상대적으로 높은 경향을 보인다. 이는 NO_3^- 발생이 에너지 사용량과 관련성이 크고, 특히 이동오염원의 영향이 크기 때문이다. 선행연구를 보면, 도시지역인 서울, 춘천, 베이징, 상하이에서 $PM_{2.5}$ 미세입자의 nss-SO_4^{2-}/NO_3^-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-SO_4^{2-}/NO_3^-의 비가 낮은 이유는 국지적으로 자동차 배기가스를 포함한 화석연료의 연소과정을 통해 배출된 질소산화물의 농도가 높기 때문에 화학적 변환

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

과정을 통해 생성된 NO_3^-의 증가 때문이다(유근혜 등, 2018). 본 연구에서 고산지역의 nss-SO_4^{2-}/NO_3^- 비는 $PM_{2.5}$ 미세입자에서 3.47으로 선행 연구 결과들에 비해 높은 값을 보였다. 이처럼 고산지역에서 nss-SO_4^{2-}/NO_3^- 농도비가 상대적으로 더 높은 값을 나타내는 것은 자동차 등에 의한 인위적 오염 배출 영향이 다른 도시지역에 비해 낮기 때문인 것으로 사료 된다.

해염 기원 성분인 Na^+, Cl^-의 농도는 각각 0.26, 0.22 μg/m^3를 보였고, 토양 기원 성분인 nss-Ca^{2+}은 0.03 μg/m^3의 농도를 나타냈다. $PM_{2.5}$에서는 PM_{10}과 다르게 토양, 해염 기원의 농도가 인위적 기원의 성분들에 비해 훨씬 더 낮은 농도를 보이는 것으로 조사되었다.

또한 $PM_{2.5}$의 조성을 확인해본 결과, 인위적 기원인 nss-SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^-의 조성이 전체의 89.1%로 가장 높은 비중을 차지하였다. 반면에 해염 기원인 Na^+, Cl^-은 7.4%, 토양 기원 성분인 nss-Ca^{2+}은 0.4%의 조성을 나타내었다. 이러한 결과로부터 $PM_{2.5}$ 미세입자에서는 인위적 기원 성분들의 조성이 높게 나타내며, 해염과 토양기원 성분들의 조성은 상대적으로 낮은 조성을 나타내었다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

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

Species	Concentrations (μg/m^3)				
	Mean	SD	Median	Max	Min
NH_4^+	1.42	1.13	1.08	5.20	0.15
Na^+	0.26	0.28	0.16	1.84	0.01
K^+	0.09	0.09	0.06	0.52	0.00
nss-Ca^{2+}	0.03	0.02	0.02	0.13	0.00
Mg^{2+}	0.04	0.05	0.01	0.22	0.00
nss-SO_4^{2-}	3.27	2.48	2.58	11.41	0.37
NO_3^-	0.94	1.42	0.45	8.34	0.04
Cl^-	0.22	0.44	0.07	2.84	0.00_2
F^-	0.00_2	0.00_2	0.00_1	0.01	0.00_{01}
$HCOO^-$	0.02	0.03	0.01	0.20	0.00_{01}
CH_3COO^-	0.03	0.04	0.01	0.22	0.00_{04}
$CH_3SO_3^-$	0.03	0.03	0.02	0.18	0.00_{01}

BDL: Below Detection Limit

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

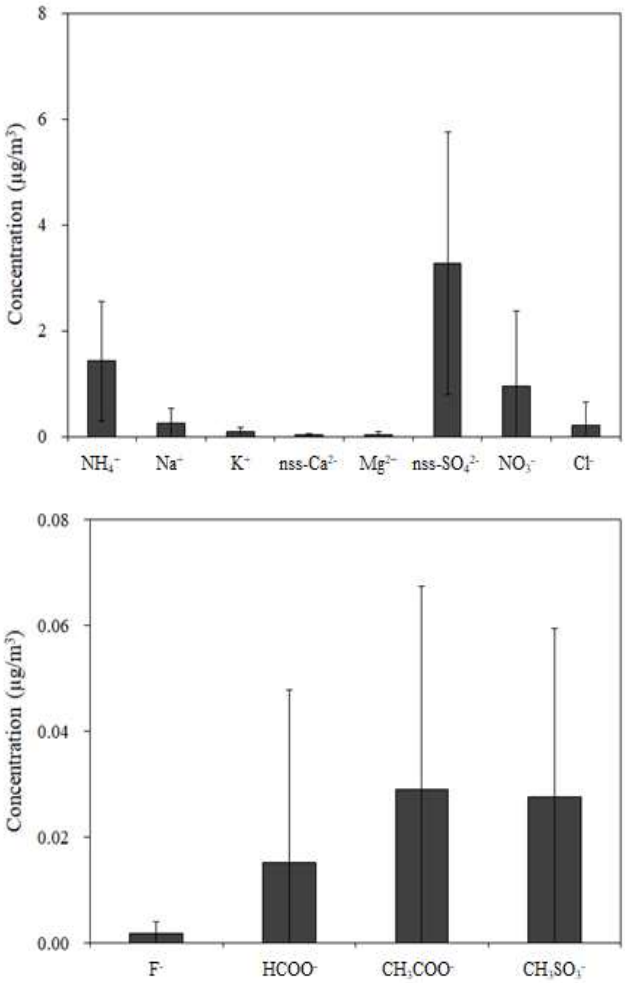
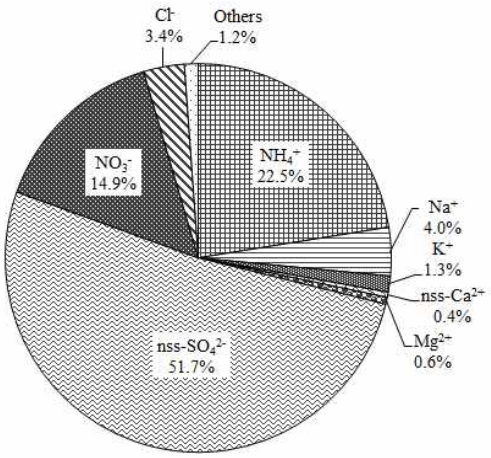


Figure 8. Comparison of ionic concentrations in $PM_{2.5}$ aerosols.



Others : F^- 0.0$_3$%, $HCOO^-$ 0.3%,
CH_3COO^- 0.5%, $CH_3SO_3^-$ 0.4%

Figure 9. Composition ratio of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

3.2.2 $PM_{2.5}$ 원소성분 농도 및 조성

본 연구에서 $PM_{2.5}$ 미세입자의 원소성분은 분석용 시료는 2017년 1월 3일부터 2017년 12월 31일까지 총 44개를 채취하였다. 그리고 이 중 황사, 연무 박무를 제외한 비현상일(n=28)의 농도를 Table 9와 Figure 10에 수록하였다.

연구기간에 이들 미세입자의 원소성분 평균 농도는 S > K > Na > Ca > Fe > Al > Mg > Zn > Pb > V > Mn > Ti > Ni > Cr > Ba > Cd > Sr > Mo > Co 순으로 높게 조사되었다. 이들 원소성분들 중 인위적 기원의 S 농도가 945.2 ng/m^3으로 가장 높은 농도를 나타났다, 그 다음으로 토양의 구성성분이면서 생체소각(Biomass burning) 등과 같은 인위적 발생에 유입되는 K은 139.1 ng/m^3로 높은 농도를 보였고, 해염 기원의 Na 성분의 농도가 132.9 ng/m^3을 나타내었다. 또한, 토양 기원의 Ca, Fe, Al이 각각 96.5, 93.6, 51.7 ng/m^3의 농도를 보였으며, 토양과 해양의 동시 기원을 나타내는 Mg은 36.9 ng/m^3로 조사되었다. 주로 연료, 타이어 마모 등 자동차에 의한 오염원으로 알려진 Zn는 34.6 ng/m^3으로 나타났다. 그리고 나머지 미량 중금속 성분들 중 V, Mn, Ti, Ni, Cr, Ba, Cd, Sr, Mo, Co 등은 6.3, 5.9, 3.0, 2.9, 2.8, 2.5, 0.8, 0.6, 0.4, 0.1 ng/m^3로 앞의 다량 성분들보다는 훨씬 낮은 농도를 나타내었다.

중금속 원소 배출은 다양한 오염원으로부터 발생되는 것으로 나타나고 있다. Pb, Cu, Cd, Zn, V, Mn, Cr 등은 1차 생성 입자와는 달리 대기 중에서 황산 가스나 휘발성 유기화합물 등이 응축과정을 거쳐 가스 상에서 입자상으로 변환되어 생성된다(류성윤 등, 2005; Allen *et al.,* 2001). Zn의 경우 각종 산업공정에서 이용되고 있고, 차량 타이어 마모 뿐만 아니라 염소 등 다른 화학물질과 결합하여 공기, 물 토양에 분포한다. 또 화석연료의 연소와 철 금속공정 등의 인위적 오염원에 의해 발생되고, 화산폭발 및 비산먼지 역시 대기 중 Zn의 농도 증가에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Allen *et al.,* 2001). Ba은 금속의 마모 뿐 아니라 연료 및 엔진의 산화와 매연 억제제 그리고 $BaSO_4$의 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 등에 발생하며, Cd은 산소, 염소, 황 등과 반응하여 산화카드뮴, 염화카드뮴, 황화카드뮴 등으로 존재하며, 대기 중에는 주로 미세입자에 산화카드뮴 형태로 포함된다. 그리고 일반 대기 중의 Cd 농도

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

는 0.1~500 ng/m^3 정도로 매우 낮은 수준으로 검출된다. Cd는 주로 아연함금의 부산물로부터 발생되고, 이 중 약 34%는 전기도금공정, 약 15%는 니켈-카드뮴전지로, 약 15%는 PVC 안정화로, 약 8%는 납땜과 합금 등의 형태, 폐기물 처리시설이나 소각시설에서도 발생한다(나덕재 등, 2000; Jaakko, 1991). 호흡으로 인해 폐에 침착된 Cd는 폐에서 흡수가 일어나고 약 30~50% 정도가 혈액에 용해된다. 일단 Cd가 인체에 유입되면 체내의 축적능력이 아주 강하여 극소량이더라도 장기간에 걸쳐 노출되면 신장담석증과 같은 신장질환, 폐질환 등 심각한 영향을 받을 수 있다(김병화 1999).

또한 고산지역에서 $PM_{2.5}$ 미세입자의 원소성분들의 조성은 인위적 기원(S, Zn, Pb, Ni) 성분이 63%로 가장 높은 조성을 차지하였다. 그 다음으로 토양 기원(Al, Fe, Ca) 성분이 15.4%, 해염 기원(Na, Mg) 성분이 10.8%의 조성을 보였으며 이들 성분들이 전체 89.7%를 차지하였다(Figure 11).

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

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

Species	Concentrations (ng/m^3)				
	Mean	SD	Median	Max	Min
Al	51.7	47.8	37.2	221.0	10.9
Fe	93.6	52.3	82.6	226.9	17.6
Ca	96.5	141.5	46.9	575.1	1.1
Na	132.9	94.2	92.3	347.6	2.6
K	139.1	91.8	109.6	337.1	14.4
Mg	36.9	28.8	30.6	143.4	4.9
S	945.2	636.8	856.2	3319.5	97.7
Ti	3.0	2.1	2.8	7.8	0.4
Mn	5.9	4.2	4.5	15.2	0.4
Ba	2.5	3.9	1.1	18.3	0.3
Sr	0.6	1.0	0.3	5.7	0.1
Zn	34.6	33.8	25.3	167.3	3.1
V	6.3	4.7	5.4	20.5	0.5
Cr	2.8	3.8	1.5	16.4	0.0_2
Pb	10.0	7.9	7.0	29.0	1.7
Ni	2.9	2.0	2.2	8.8	0.3
Co	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0_1
Mo	0.4	0.3	0.2	1.2	0.0_{05}
Cd	0.8	0.7	0.6	3.5	0.2

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

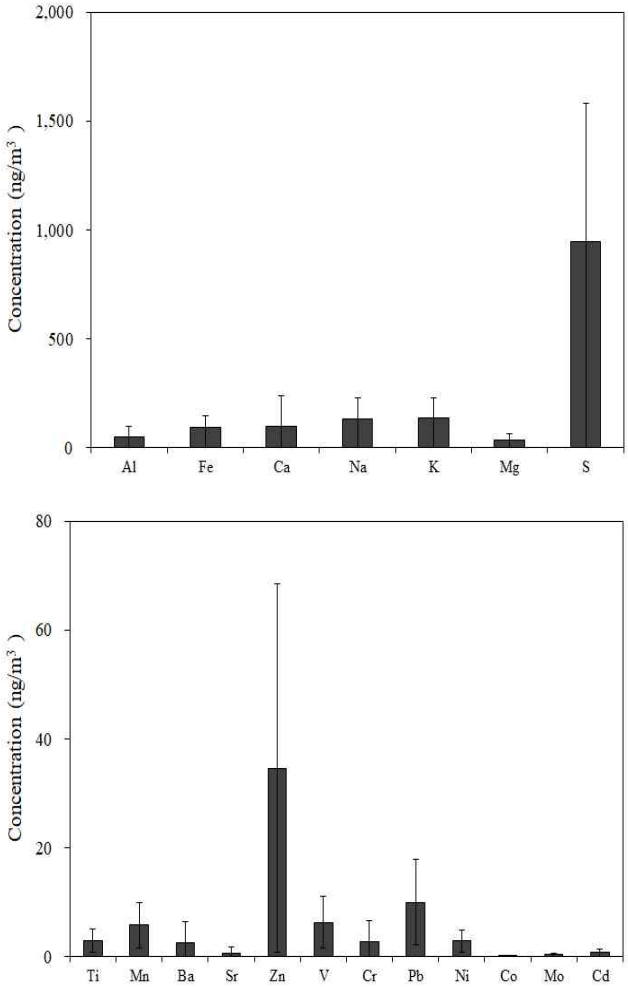
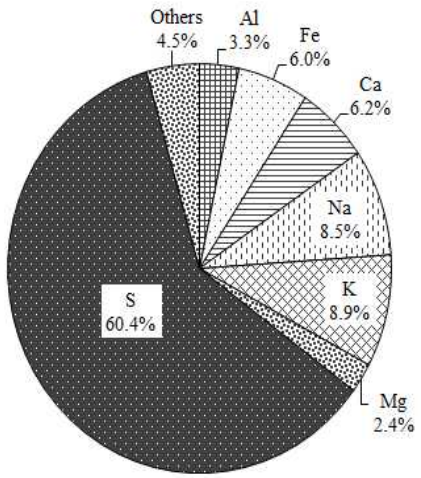


Figure 10. Comparison of elemental concentrations in $PM_{2.5}$ aerosols.



Others : Ti 0.2%, Mn 0.4%, Ba 0.2%, Sr 0.0_4%, Zn 2.2%, V 0.4%,
Cr 0.2%, Pb 0.6%, Ni 0.2%, Co 0.0_1%, Mo 0.0_2%, Cd 0.0_5%

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

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

3.3 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 조성 비교

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

연구기간 동안 측정한 PM_{10}과 $PM_{2.5}$의 조성 특성을 알아보기 위해 수용성 이온농도를 Table 10과 Figure 12에 비교하였다. 결과에서 인위적인 기원 성분인 NH_4^+과 nss-SO_4^{2-}은 PM_{10}입자에서 각각 1.54, 3.41 μg/m^3 $PM_{2.5}$입자에서 각각 1.42, 3.27 μg/m^3의 농도를 보였다. 이 때 두성분의 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 농도비가 각각 0.9, 1.0으로 다른 성분들에 비해 $PM_{2.5}$에 주로 분포하는 특징을 보이는 것으로 확인되었다. 반면에 NO_3^-의 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 농도비는 0.5으로 NH_4^+과 nss-SO_4^{2-}에 비해 상대적으로 PM_{10}입자와 $PM_{2.5}$입자에 고르게 분포하는 경향을 보였다.

또한 토양의 구성성분이면서 생체소각 등의 인위적 발생 기원을 동시에 나타내는 K^+은 $PM_{2.5}/PM_{10}$ 농도비가 0.6으로 $PM_{2.5}$에 분포하는 것으로 나타났다. 반면에 토양기원 성분인 nss-Ca^{2+}의 농도비는 0.2으로 토양입자들은 인위적 기원 성분들과 다르게 대체적으로 PM_{10}에 분포하는 것으로 조사되었다.

Na^+, Cl^-와 같은 해염기원의 성분의 농도비는 0.2으로 토양기원성분과 같이 조대입자에 주로 분포하는 것으로 나타났다.

한편 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자의 수용성 이온의 화학조성을 Figure 13에 비교하였다. 그림의 결과와 같이 NH_4^+, nss-SO_4^{2-}의 조성은 PM_{10} 입자에서 각각 15.8, 39.0% 이었고, $PM_{2.5}$ 입자에서는 각각 22.5, 51.7%로 $PM_{2.5}$ 입자에서 각각 1.4배, 1.5배 높은 것으로 조사되었다. 그러나 NO_3^-은 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자에서의 조성이 각각 20.6, 14.9%로 NH_4^+과 nss-SO_4^{2-}성분과 다르게 PM_{10}입자에서 더 높은 조성을 보였다. 그리고 Na^+, Cl^-, nss-Ca^{2+} 성분은 PM_{10}입자에서 10.7, 11.8, 1.4%로 $PM_{2.5}$입자에 비해 각각 2.7, 3.5, 3.5배 높은 조성비를 나타내었다. 이처럼 미세먼지의 주요 이온성분들 중 NH_4^+, nss-SO_4^{2-} 성분은 주로 $PM_{2.5}$에서 높은 조성을 보이는 반면, Na^+, Cl^-, nss-Ca^{2+}은 상대적으로 PM_{10}에 높은 조성을 보여 서로 상반된 경향을 보였다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

이러한 결과를 통해 제주도 고산지역 미세먼지 성분은 해염과 토양 기원 성분들은 주로 PM_{10} 입자, 인위적 오염물질들은 $PM_{2.5}$ 입자에 많이 분포하고 있음을 확인할 수 있었다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

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

Species	Concentrations (μg/m^3)		$PM_{2.5}/PM_{10}$ Ratio
	PM_{10}	$PM_{2.5}$	
NH_4^+	1.54	1.42	0.9
Na^+	1.05	0.26	0.2
K^+	0.14	0.09	0.6
nss-Ca^{2+}	0.14	0.03	0.2
Mg^{2+}	0.14	0.04	0.3
nss-SO_4^{2-}	3.41	3.27	1.0
NO_3^-	2.01	0.94	0.5
Cl^-	1.15	0.22	0.2
F^-	0.00_3	0.00_2	0.5
$HCOO^-$	0.04	0.02	0.4
CH_3COO^-	0.10	0.03	0.3
$CH_3SO_3^-$	0.03	0.03	1.0

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

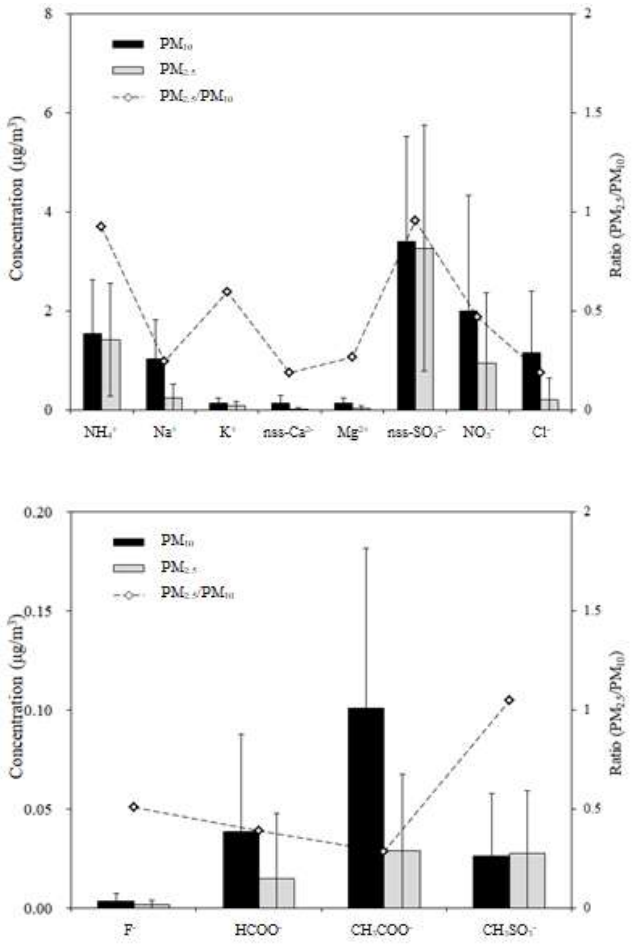
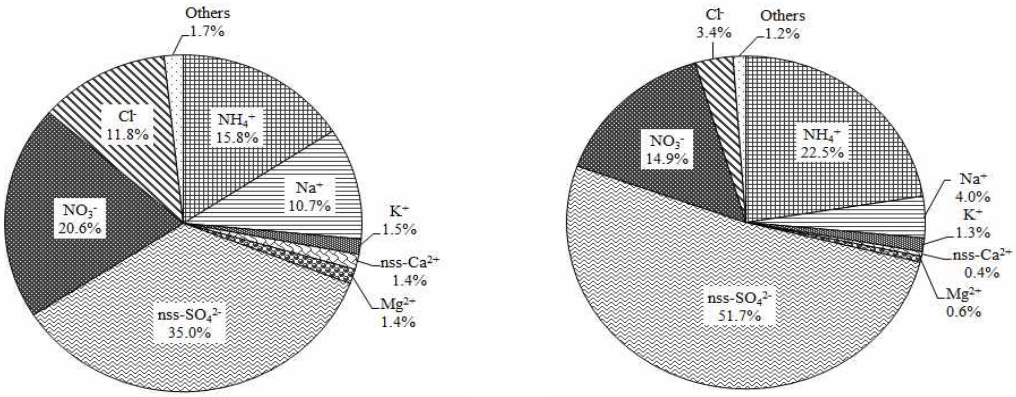


Figure 12. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols.



Others : F^- 0.0₄%, $HCOO^-$ 0.4%, CH_3COO^- 1.0%, $CH_3SO_3^-$ 0.3%
<PM_{10}>

Others : F^- 0.0₃%, $HCOO^-$ 0.3%, CH_3COO^- 0.5%, $CH_3SO_3^-$ 0.4%
<$PM_{2.5}$>

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

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

원소성분의 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자에서의 농도를 서로 비교하였고, Table11, Figure 14에 나타내었다.

Al, Fe, Ca, Na, K, Mg 성분들의 분포를 보면, PM_{10} 입자에서 각각 290.3, 217.6, 196.1, 760.9, 223.5, 154.6 ng/m^3의 농도를 보였다. 반면에 $PM_{2.5}$ 입자에서는 이들의 성분들의 농도가 각각 51.7, 93.6, 96.5, 132.9, 139.1, 6.9 ng/m^3로 PM_{10} 입자가 각각 5.6, 2.3, 2.0, 5.7, 1.6, 4.2배 높은 농도를 보였다. 이들 성분들은 전형적인 토양 및 해염 기원 성분들로 주로 PM_{10} 입자에 많이 분포하는 특징을 보이고 있다. 또 토양 기원의 Ti, Sr 성분 역시 PM_{10} 입자에서 각각 11.3, 1.9 ng/m^3의 농도로 $PM_{2.5}$ 입자에서 비해 각각 3.8, 3.0배 높은 농도를 보였다.

원소성분의 조성은 Figure 15의 결과와 같이 PM_{10} 입자에서 인위적 기원 성분(S, Zn, Pb, Ni) 59.3%, 해염기원 성분(Na, Mg) 19.8%, 토양기원 성분(Al, Fe, Ca) 15.2%의 조성을 보였다. 반면에 $PM_{2.5}$ 입자에서 이들 각 성분들은 각각 63.4, 10.8, 15.4 % 조성비를 나타내었다. 이처럼 원소성분 조성은 PM_{10} 입자에서는 해염기원 성분(Na, Mg)이 $PM_{2.5}$ 입자에 비해 1.8배 높은 조성을 나타내었다. 반면에 인위적 기원 성분(S, Zn, Pb, Ni)의 조성은 이와 반대로 PM_{10}입자에 비해 $PM_{2.5}$ 입자에서 1.1배 높은 조성을 보이고 있다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 11. Concentrations of elemental species and their ratios in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols.

Species	Concentrations (ng/m^3)		$PM_{2.5}/PM_{10}$ Ratio
	PM_{10}	$PM_{2.5}$	
Al	290.3	51.7	0.2
Fe	217.6	93.6	0.4
Ca	196.1	96.5	0.5
Na	760.9	132.9	0.2
K	223.5	139.1	0.6
Mg	154.6	36.9	0.2
S	2712.2	945.2	0.3
Ti	11.3	3.0	0.3
Mn	7.5	5.9	0.8
Ba	4.5	2.5	0.6
Sr	1.9	0.6	0.3
Zn	16.3	34.6	2.1
V	5.9	6.3	1.1
Cr	3.4	2.8	0.8
Pb	6.3	10.0	1.6
Ni	4.9	2.9	0.6
Co	0.1	0.1	0.7
Mo	0.3	0.4	1.4
Cd	0.5	0.8	1.6

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

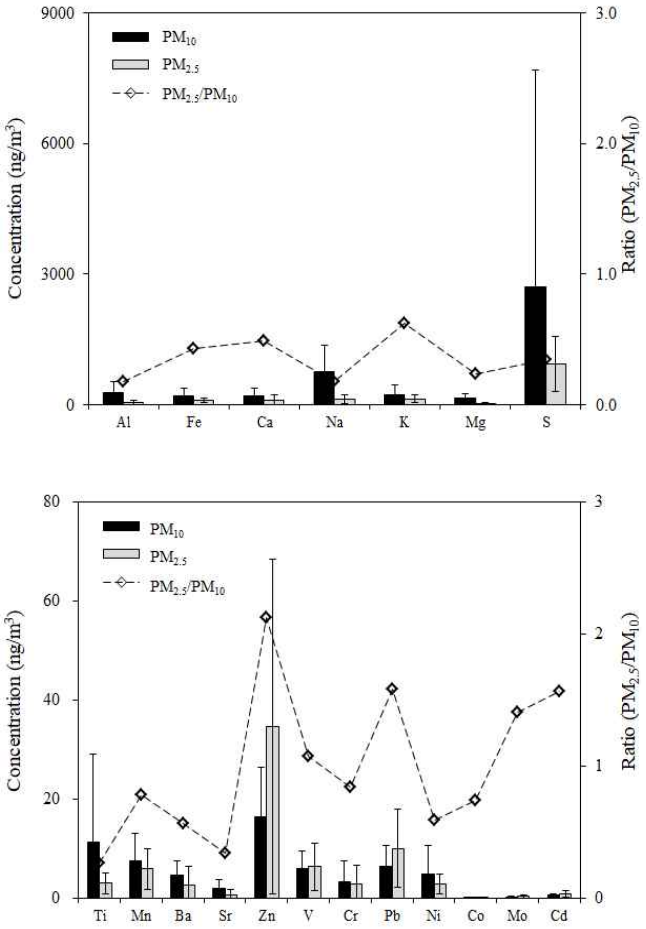
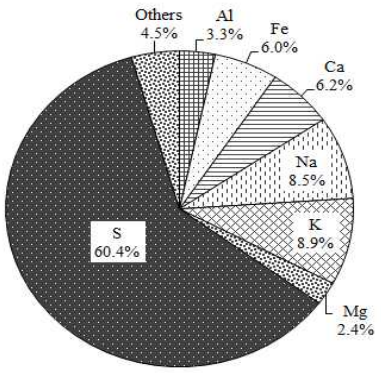
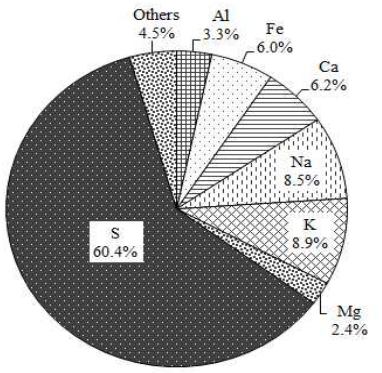


Figure 14. Comparison of concentrations and ratios of elemental species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols.



Others : Ti 0.2%, Mn 0.2%, Ba 0.1%,
Sr 0.0_4%, Zn 0.4%, V 0.1%,
Cr 0.1%, Pb 0.1%, Ni 0.1%
Co 0.0_2%, Mo 0.0_1%, Cd 0.0_1%

<PM_{10}>



Others : Ti 0.2%, Mn 0.4%, Ba 0.2%,
Sr 0.0_4%, Zn 2.2%, V 0.4%,
Cr 0.2%, Pb 0.6%, Ni 0.2%,
Co 0.0_1%, Mo 0.0_2%, Cd 0.0_5%

<$PM_{2.5}$>

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

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

3.4 성분들 간 상관성

미세먼지 이온성분의 상관성을 확인하기 위해 SPSS 18.0 통계프로그램을 이용하여 각 성분들 간 상관계수(r)를 구하였고, 그 결과를 Table 12~13에 수록하였다.

제주도 고산지역 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 미세먼지의 이온성분들 간 상관성은 NH_4^+와 nss-SO_4^{2-}의 상관계수(r)가 각각 0.81, 0.91로 높은 상관성을 나타내었다. 이들 두 성분은 NH_4HSO_4, $(NH_4)_2SO_4$등과 같은 염 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다. NH_3는 대기 중에서 H_2SO_4와 반응성이 커서 빠른 속도로 염을 생성하는 것으로 알려져 있으며, H_2SO_4 이외에도 HNO_3, HCl 같은 상성물질과 반응이 일어난다(Zhuang and Huebert, 1996). 이러한 반응으로 생성 된 NH_4NO_3, NH_4HSO_4, $(NH_4)_2SO_4$ 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} 입자에서 0.96, $PM_{2.5}$에서는 로 높은 상관성을 보였고, 이 성분들은 대체적으로 해염으로부터 유입된 것으로 판단된다. Mg^{2+} 성분은 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자에서 Cl^-과의 상관계수가 각각 0.87, 0.77로 비교적 높은 상관성을 나타내는 것으로 조사되었다. 따라서 $MgCl_2$ 염 형태로 존재하고 있을 것으로 추정된다.

또한 원소성분의 상관성을 동일한 방법으로 비교 하였고, 결과를 Table 14~15에 나타내었다. PM_{10} 원소성분들의 경우 토양 지표물질인 Al이 Fe, Ca, Mg과의 상관계수가 각각 0.81, 0.72, 0.65높게 나타났다. Fe성분에서 Mg, Ti과의 상관계수가 각각 0.59, 0.67로 이들 토양성분들끼리 높은 상관성을 나타내어, 이들 성분들은 대부분 토양입자로부터 유입되었을 것으로 추정된다. K은 S, Sr, Pb와의 상관계수가 각각 0.94, 0.84, 0.62로 나타났고, 이는 인위적인 영향과 토양입자의 영향을 동시에 받는 것으로 추측된다.

$PM_{2.5}$ 입자에서 원소성분들 간의 상관성을 확인해본 결과, Al 성분은 Na과 0.70로 높은 상관성을 보였다. Fe은 K, Mn, Ni, Co, Mo과의 상관계수가 각각 0.77, 0.85, 0.58, 0.66, 0.64로 나타났다. K은 Mg, S, Mn, Pb, Co, Mo과 각각 0.57, 0.55, 0.69, 0.94, 0.60, 0.63로 나타났다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 12. Cross correlations between ionic species of PM_{10} aerosols.

Species	NH_4^+	Na^+	K^+	nss-Ca^{2+}	Mg^{2+}	nss-SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	$HCOO^-$	CH_3COO^-	$CH_3SO_3^-$
NH_4^+	1.00											
Na^+	-0.28	1.00										
K^+	0.22	0.25	1.00									
nss-Ca^{2+}	0.10	0.11	0.49	1.00								
Mg^{2+}	-0.22	0.94	0.45	0.23	1.00							
nss-SO_4^{2-}	0.81	-0.19	0.36	0.19	-0.09	1.00						
NO_3^-	0.75	-0.07	0.23	0.19	0.00	0.30	1.00					
Cl^-	-0.39	0.96	0.13	0.04	0.87	-0.33	-0.18	1.00				
F^-	0.12	0.33	0.50	0.61	0.48	0.29	0.12	0.26	1.00			
$HCOO^-$	0.05	0.13	0.51	0.55	0.20	0.14	0.02	0.04	0.27	1.00		
CH_3COO^-	-0.23	0.09	-0.04	0.07	0.04	-0.15	-0.24	0.06	-0.11	0.57	1.00	
$CH_3SO_3^-$	0.29	-0.12	0.33	0.27	-0.10	0.40	0.16	-0.26	0.14	0.34	0.25	1.00

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

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

Species	NH_4^+	Na^+	K^+	nss-Ca^{2+}	Mg^{2+}	nss-SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	$HCOO^-$	CH_3COO^-	$CH_3SO_3^-$
NH_4^+	1.00											
Na^+	-0.17	1.00										
K^+	0.32	0.03	1.00									
nss-Ca^{2+}	0.17	0.26	0.33	1.00								
Mg^{2+}	-0.11	0.83	0.41	0.34	1.00							
nss-SO_4^{2-}	0.91	-0.08	0.38	0.13	0.01	1.00						
NO_3^-	0.66	-0.11	0.23	0.30	-0.04	0.32	1.00					
Cl^-	-0.18	0.93	-0.05	0.22	0.77	-0.16	-0.06	1.00				
F^-	0.17	0.20	0.27	0.39	0.36	0.15	0.30	0.13	1.00			
$HCOO^-$	0.29	0.00	0.72	0.30	0.20	0.32	0.18	-0.09	0.17	1.00		
CH_3COO^-	0.05	0.23	0.14	0.22	0.21	0.04	0.10	0.21	0.05	0.40	1.00	
$CH_3SO_3^-$	0.41	-0.18	0.18	0.01	-0.25	0.45	0.12	-0.26	0.00	0.20	0.12	1.00

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 14. Cross correlations between elemental species of PM_{10} aerosols.

Species	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Cr	Pb	Ni	Co	Mo	Cd
Al	1.00																		
Fe	0.81	1.00																	
Ca	0.72	0.84	1.00																
Na	0.19	0.03	0.22	1.00															
K	0.25	0.18	0.08	0.23	1.00														
Mg	0.65	0.59	0.66	0.79	0.30	1.00													
S	0.02	-0.03	-0.10	0.14	0.94	0.06	1.00												
Ti	0.60	0.67	0.82	0.12	0.11	0.46	0.02	1.00											
Mn	0.65	0.73	0.49	-0.08	0.18	0.37	0.00	0.44	1.00										
Ba	0.18	0.11	0.04	-0.01	0.10	0.13	0.00	0.13	0.17	1.00									
Sr	0.28	0.27	0.34	0.44	0.84	0.53	0.75	0.29	0.10	0.16	1.00								
Zn	0.51	0.44	0.26	-0.03	0.25	0.24	0.11	0.34	0.65	0.30	0.05	1.00							
V	-0.02	0.06	0.06	-0.09	-0.50	-0.05	-0.44	0.18	0.01	0.18	-0.39	-0.03	1.00						
Cr	0.03	0.04	-0.08	-0.16	-0.26	-0.18	-0.19	0.15	0.20	0.46	-0.28	0.27	0.48	1.00					
Pb	0.45	0.40	0.17	0.08	0.62	0.38	0.41	0.07	0.53	0.25	0.45	0.63	-0.34	-0.17	1.00				
Ni	0.30	0.18	0.10	0.05	-0.11	0.16	-0.11	0.18	0.19	0.25	-0.12	0.21	0.55	0.21	-0.02	1.00			
Co	0.75	0.88	0.79	0.01	0.01	0.54	-0.19	0.68	0.73	0.15	0.14	0.37	0.24	0.07	0.34	0.27	1.00		
Mo	0.18	0.35	0.02	-0.26	0.05	-0.02	-0.01	0.07	0.44	0.51	-0.10	0.56	0.23	0.52	0.39	0.19	0.24	1.00	
Cd	-0.09	-0.05	-0.16	-0.24	0.02	-0.18	0.04	-0.04	0.19	0.16	-0.15	0.15	0.14	-0.04	0.33	0.00	0.03	0.28	1.00

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

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

Species	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Cr	Pb	Ni	Co	Mo	Cd
Al	1.00																		
Fe	0.38	1.00																	
Ca	0.00	-0.15	1.00																
Na	0.70	0.48	0.05	1.00															
K	0.27	0.77	-0.06	0.37	1.00														
Mg	0.45	0.47	0.00	0.48	0.57	1.00													
S	0.32	0.42	0.40	0.34	0.55	0.31	1.00												
Ti	0.33	0.37	0.58	0.08	0.42	0.29	0.64	1.00											
Mn	0.31	0.85	0.00	0.36	0.69	0.28	0.48	0.43	1.00										
Ba	0.28	0.22	0.05	0.27	0.36	0.73	0.10	0.30	0.03	1.00									
Sr	0.14	0.30	-0.01	0.24	0.49	0.84	0.17	0.13	0.15	0.82	1.00								
Zn	0.08	0.24	0.72	-0.03	0.32	0.08	0.55	0.77	0.44	0.01	0.03	1.00							
V	0.12	0.23	0.05	-0.17	0.06	0.02	0.30	0.40	0.17	0.01	-0.03	0.37	1.00						
Cr	0.11	0.36	-0.25	0.19	-0.07	-0.07	0.07	0.09	0.23	-0.07	-0.15	-0.10	0.33	1.00					
Pb	0.24	0.78	-0.15	0.24	0.94	0.52	0.48	0.39	0.70	0.25	0.43	0.32	0.14	-0.07	1.00				
Ni	0.27	0.58	0.01	0.11	0.30	0.10	0.43	0.46	0.49	0.05	0.02	0.41	0.87	0.48	0.36	1.00			
Co	0.18	0.66	0.15	0.21	0.60	0.22	0.33	0.37	0.82	0.13	0.26	0.45	-0.04	-0.03	0.62	0.25	1.00		
Mo	0.32	0.64	0.21	0.38	0.63	0.22	0.54	0.43	0.77	0.13	0.26	0.58	0.39	0.05	0.59	0.59	0.70	1.00	
Cd	0.26	0.41	-0.25	0.28	0.32	0.73	0.10	0.08	0.18	0.67	0.78	-0.06	0.36	0.29	0.31	0.43	0.12	0.29	1.00

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

3.5 미세먼지 성분의 배출원 특성

PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 성분의 발생기원 및 특성을 확인하기 위하여 통계프로그램(SPSS 18.0)으로 주성분분석(Principal component analysis)을 실시하였다. 주성분분석은 변수들 간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대기분진 구성 물질의 기원을 분별하고 유추하는데 매우 유용하게 사용된다(신수현, 2017).

주성분분석은 일련의 관측된 변수에 근거하여 직접 관찰할 수 없는 요인을 확인하기 위한 것이다. 또한 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로서 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). 대게 여러 변수들 간의 상관 matrix에서 인자 적재치가 클수록 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론 할 수 있다.

본 연구에서는 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 성분들의 분석결과를 이용하여 주성분분석을 실시하였으며, 주성분분석 시 최적인자의 수는 고유값이 1 이상인 인자를 추출하였고 베리멕스(Varimax) 회전법을 이용하여 산출하였고, 그 결과를 Table 16~19에 나타내었다.

PM_{10}의 이온성분의 주성분분석 결과를 살펴본 결과, 4개의 인자를 추출하였으며, 총 80.0%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자는 24.7%의 설명력을 보였고, Na^+, Cl^-등이 높은 적재값을 나타내어 이들은 해염기원 성분임을 확인하였다. 두 번째 인자는 20.3% 설명력을 보였고, NH_4^+, nss-SO_4^{2-}, NO_3^-등이 높은 것으로 보아 인위적 기원성분임으로 판단된다. 세 번째 인자는 19.2%로 토양 기원성분인 nss-Ca^{2+}과 토양에서 유래되는 생체소각(biomass burning)등 인위적 요인에 발생되는 K이 높은 적재

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

값을 나타내며, 네 번째 인자는 $HCOO^-$, CH_3COO^-, $CH_3SO_3^-$가 높은 적재값을 보이는 것으로 보아 식물 생장 기원으로 판단된다. 이러한 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, 고산지역의 PM_{10} 입자는 해염기원의 영향을 가장 많이 받고, 인위, 토양, 식물생장 영향을 받고 있는 것으로 조사되었다.

$PM_{2.5}$의 이온성분의 주성분분석 결과에서 총 74.4% 설명력을 보였고, PM_{10} 입자와 동일하게 4개의 인자를 추출하였다. 첫 번째 인자에서는 22.9% 설명력을 보였고, Na^+, Cl^-등이 높은 적재값을 나타내어 해염기원 성분으로 확인하였다. 두 번째 인자는 20.1% 설명력을 보였고 NH_4^+, nss-SO_4^{2-}, NO_3^-등이 높은 적재값을 나타내어 인위적 기원 성분으로 확인하였다. 세 번째 인자는 16.4%로 $HCOO^-$, CH_3COO^-와 K^+이 높은 적재값을 나타내어 식물생장과 토양오염원이 혼재되어 있는 것으로 조사되었다. 네 번째 인자는 설명력이 15.0%로 nss-Ca^{2+}과 NO_3^-가 높은 적재값으로 나타내어 토양과 인위가 혼재되어 들어온 것으로 판단된다. 따라서 이러한 $PM_{2.5}$ 입자의 배출원 특성을 보면, 해염, 인위, 식물 생장과 토양오염원, 토양과 인위적 영향이 혼재되어 영향을 받는 것으로 추정된다.

PM_{10}의 원소 성분 분석결과를 이용하여 주성분분석을 실시하였다. 이 때 총 3개의 인자를 추출했다. 총 설명력은 64.8%로 첫 번째 인자에서는 29.0% 설명력을 보였으며, Al, Fe, Ca, Na, Mg, Ti, Mn, Co 등이 높은 적재 값을 나타내었다. 두 번째 인자는 설명력이 19.7%로 K, S, Sr, Pb 등이 높은 적재 값을 보였다. 세 번째 인자는 16.2% 설명력을 보였으며, Mn, Ba, Zn, Cr, Pb, Mo, Cd가 높은 적재값을 나타내는 것으로 확인되었다.

반면에 $PM_{2.5}$의 원소성분 요인 분석 결과에서는 모두 3개의 인자를 추출하였고, 총 65.8%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자에서는 25.3% 설명력을 보였고, Fe, Na, K, Mg, Ba. Sr, Pb, Cd가 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자에서는 24.9%, Ca, K, S, Ti, Mn, Zn, Pb, Co, Mo 등이 높은 적재값을 보였다. 마지막 세 번째 인자에서는 15.6% 설명력을 보였으며, Fe, V, Cr, Ni이 높은 것으로 나타났다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 16. Rotated varimax principal component analysis for ionic species in PM_{10} aerosols.

Species	Factor1	Factor2	Factor3	Factor4
NH_4^+	-0.20	0.95	0.05	-0.02
Na^+	0.98	-0.09	0.10	0.04
K^+	0.25	0.33	0.66	0.22
nss-Ca^{2+}	-0.01	0.04	0.86	0.20
Mg^{2+}	0.93	-0.02	0.30	0.01
nss-SO_4^{2-}	-0.18	0.76	0.26	0.08
NO_3^-	0.03	0.79	0.04	0.10
Cl^-	0.94	-0.24	0.04	-0.06
F^-	0.27	0.12	0.82	-0.10
$HCOO^-$	0.07	0.01	0.47	0.76
CH_3COO^-	0.07	-0.25	-0.13	0.88
$CH_3SO_3^-$	-0.18	0.38	0.20	0.58
Eigenvalue	2.97	2.51	2.32	1.80
Variance(%)	24.7	20.3	19.2	15.1
Cumulative(%)	24.7	45.7	64.9	80.0

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 17. Rotated varimax principal component analysis for ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols.

Species	Factor1	Factor2	Factor3	Factor4
NH_4^+	-0.11	0.92	0.06	0.28
Na^+	0.97	-0.08	0.04	0.06
K^+	-0.01	0.17	0.75	0.39
nss-Ca^{2+}	0.22	0.03	0.31	0.62
Mg^{2+}	0.83	-0.13	0.27	0.31
nss-SO_4^{2-}	-0.02	0.89	0.17	0.12
NO_3^-	-0.10	0.51	-0.05	0.60
Cl^-	0.96	-0.11	-0.06	0.05
F^-	0.15	0.04	0.07	0.76
$HCOO^-$	-0.07	0.16	0.89	0.18
CH_3COO^-	0.29	0.08	0.59	-0.16
$CH_3SO_3^-$	-0.16	0.64	0.25	-0.26
Eigenvalue	2.75	2.41	1.96	1.80
Variance(%)	22.9	20.1	16.4	15.0
Cumulative(%)	22.9	43.0	59.4	74.4

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 18. Rotated varimax principal component analysis for elemental species in PM_{10} aerosols.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Al	0.86	0.12	0.17
Fe	0.90	0.04	0.21
Ca	0.92	-0.01	-0.14
Na	0.33	0.31	-0.45
K	0.13	0.93	0.14
Mg	0.79	0.29	-0.21
S	-0.10	0.86	0.10
Ti	0.79	-0.05	0.02
Mn	0.65	0.07	0.52
Ba	0.12	0.00	0.57
Sr	0.33	0.82	-0.13
Zn	0.41	0.17	0.67
V	0.14	-0.71	0.19
Cr	0.02	-0.44	0.52
Pb	0.31	0.63	0.52
Ni	0.29	-0.32	0.23
Co	0.88	-0.14	0.19
Mo	0.13	-0.08	0.84
Cd	-0.16	0.03	0.50
Eigenvalue	5.50	3.74	3.07
Variance(%)	29.0	19.7	16.2
Cumulative(%)	29.0	48.6	64.8

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 19. Rotated varimax principal component analysis for elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Al	0.44	0.19	0.22
Fe	0.55	0.42	0.57
Ca	-0.24	0.68	-0.41
Na	0.54	0.13	0.13
K	0.65	0.54	0.15
Mg	0.91	0.13	-0.08
S	0.20	0.72	0.17
Ti	0.11	0.79	0.10
Mn	0.34	0.62	0.47
Ba	0.78	0.01	-0.20
Sr	0.88	0.04	-0.20
Zn	-0.11	0.90	0.01
V	-0.09	0.24	0.67
Cr	-0.02	-0.17	0.75
Pb	0.59	0.51	0.24
Ni	0.09	0.37	0.83
Co	0.33	0.64	0.14
Mo	0.31	0.69	0.39
Cd	0.77	-0.14	0.33
Eigenvalue	4.81	4.73	2.97
Variance(%)	25.3	24.9	15.6
Cumulative(%)	25.3	50.2	65.8

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

3.6. 기류 이동 경로별 조성 비교

미세먼지의 성분의 유입 및 이동 경로를 파악하기 위하여 역궤적 분석을 실시하였다. 제주도 대기질은 장거리 이동 오염물질, 특히 아시아 대륙에서 이동하는 대기오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 나타나고 있다. 따라서 주요 에어로졸 성분들의 장거리 이동 및 유입 경로를 파악하는 것은 의미가 있다.

기류의 이동경로는 Figure16과 같이 제주도 고산지역을 중심으로 중국 대륙(Ⅰ구간), 한반도(Ⅱ구간), 동해 및 일본지역(Ⅲ구간), 북태평양지역(Ⅳ구간) 4개의 권역으로 구분 하였다(Figure 16). 그리고 역궤적 분석 결과를 이용하여 기류 이동궤적별 이동경로를 권역별로 비교하였다. 역궤적 분석은 미국해양대기국(NOAA)의 HY-SPLIT4 (HYbrid Single-particle Lagrangian Intergrated Trajectory) 모델을 이용하였다. 그리고 중국에서 발생한 대기오염물질의 경우 약4~5일 이내 한반도에 도달하는 점을 고려하여 역궤적 분석의 모사시간을 5일(120시간), 측정 지점의 좌표는 고산(33.29°N,127.16°E)을 기준으로 설정하였다(국립환경과학원,2007).

본 연구에서는 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 에어로졸 시료를 동시에 채취한 시기를 중심으로 기류의 이동궤적을 추적하였다. 그림의 결과와 같이 Ⅰ구간이 67.2%, Ⅱ구간 23.0%, Ⅲ구간 3.3%, Ⅳ구간 6.3%의 빈도를 보였고, 연구기간에 중국대륙으로부터 이동한 기류 유입 빈도는 65.6%를 나타내었다. 또 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자의 주요 이온성분 농도를 구간 별로 조사한 결과를 Table 20에 수록하였다. nss-SO_4^{2-}의 농도는 PM_{10}입자에서 Ⅰ구간 (3.75 μg/m^3) > Ⅱ구간 (2.74 μg/m^3) > Ⅳ구간 (2.22 μg/m^3) > Ⅲ구간 (1.13 μg/m3) 순이었고, $PM_{2.5}$ 입자에서는 Ⅰ구간 (3.52 μg/m3) > Ⅱ구간 (2.69 μg/m^3) > Ⅳ구간 (2.01 μg/m^3) > Ⅲ구간 (0.79 μg/m^3) 순으로 높은 농도를 보였다. NH_4^+성분 PM_{10} 입자에서 구간 (1.71 μg/m^3) > Ⅱ구간 (1.38 μg/m^3) > Ⅳ구간 (1.00 μg/m^3) > Ⅲ구간 (0.55 μg/m^3) 순이었고, $PM_{2.5}$ 입자에서도 구간 (1.56 μg/m^3) > Ⅱ구간 (1.14 μg/m^3) > Ⅳ구간 (0.86 μg/m^3) > Ⅲ구간 (0.36 μg/m^3) 순으로 조사되었다. NO_3^-성분도 nss-SO_4^{2-}, NH_4^+와 같은 경향을 나타내었다.

이처럼 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자 모두 Ⅰ구간 > Ⅱ구간 > Ⅳ구간 > Ⅲ구간 순으로 동일한 경향을 나타내었다. 특히 인위적 기원 성분들이 중국의 영향을 많이 받은 것으로 나타났으며, 토양기원의 nss-Ca^{2+}역시 PM_{10}, $PM_{2.5}$입자에 모두 Ⅰ구간에서 상대적으로 높은 농도를 나타내었다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

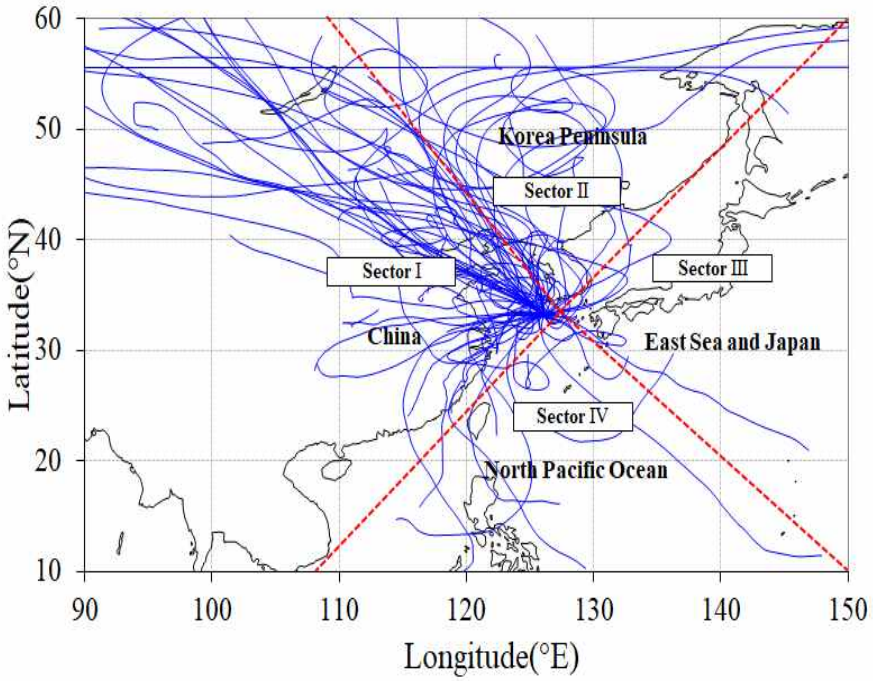


Figure 16. 5-Day back trajectories of airflows corresponding to the sampling date at Gosan site.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 20. Sectional concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ ionic species corresponding to airflow pathways.

Species	Sector Ⅰ		Sector Ⅱ		Sector Ⅲ		Sector Ⅳ	
	PM_{10}	$PM_{2.5}$	PM_{10}	$PM_{2.5}$	PM_{10}	$PM_{2.5}$	PM_{10}	$PM_{2.5}$
NH_4^+	1.71	1.56	1.38	1.14	0.55	0.36	1.00	0.86
Na^+	1.12	0.25	1.01	0.24	1.15	0.27	1.05	0.20
K^+	0.16	0.09	0.15	0.09	0.10	0.03	0.07	0.02
nss-Ca^{2+}	0.17	0.03	0.10	0.02	0.07	0.01	0.02	0.01
Mg^{2+}	0.15	0.04	0.13	0.03	0.14	0.02	0.12	0.02
nss-SO_4^{2-}	3.75	3.52	2.74	2.69	1.13	0.79	2.22	2.01
NO_3^-	2.34	1.00	2.13	0.72	0.52	0.19	0.80	0.39
Cl^-	1.18	0.24	1.16	0.23	1.70	0.28	1.47	0.20
F^-	0.0_{04}	0.0_{02}	0.0_{02}	0.0_{01}	0.0_{01}	0.0_{01}	0.0_{01}	0.0_{01}
$HCOO^-$	0.04	0.02	0.03	0.01	0.04	0.003	0.03	0.0_{02}
CH_3COO^-	0.10	0.02	0.08	0.03	0.16	0.03	0.15	0.08
$CH_3SO_3^-$	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01	0.02	0.03

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

4. 기상현상별 화학조성 특성

4.1 황사 미세먼지의 화학조성

중국을 비롯한 아시아 여려 국가의 경제성장은 무분별한 개발을 야기하며 그로 인해 각종 환경오염이 발생이 된다. 그 중 대기오염은 주변으로 확산되기 쉽고 장거리 이동을 통해 국제간의 문제를 야기하여 그 심각성이 점점 강해지고 있다(박태현 등, 2017).

황사는 매우 건조한 봄철 3~5월 사이에 주로 중국의 서북쪽에 위치하고 있는 타카라마칸사막, 중국북부와 몽고의 남부에 걸쳐 있는 고비사막, 오르도스사막, 몽골고원, 중국 내몽고의 황토고원 등에서 발생한다. 황사가 주로 봄철에 나타나는 이유는 겨울 내내 얼어있던 고조한 토양이 녹으면서 잘 부서져 부유하기 쉬운 모래 먼지가 많이 발생하기 때문이다. 발원한 황사는 편서풍과 기압배치에 따른 이동형태에 따라 중국본토 뿐만이 아닌 한반도, 일본 등 주변국에 영향을 주고, 태평양을 횡단하여 북미대륙까지 영향을 주는 것으로 알려져 있다.

황사가 발원지에서부터 우리나라에 도달하는데 소요되는 시간은 1~8일이 소요되며, 우리나라에는 주로 내몽골고원이나 황토고원에서 큰 영향을 주며, 타클라마칸사막은 한반도에서 멀리 떨어져 있어서 우리나라에 주는 영향이 적은 편이다.(신동호 등, 2016; 환경부, 2014; 정용승, 1996; 최진수 등, 1955). 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 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). 고비사막이나 내몽고 등지에서 황사가 발생한 후 지상으로 부유하면서 약 30% 정도가 발원지 부근에 침착되고, 강한 서풍 및 지상으로 부유하면서 약 30% 정도가 발원지 부근에 침착되고, 강한 서풍 및 북서풍에 의해 20%는 중국내륙의 여러 지역으로 수송되며, 나머지 50% 정도가 북서풍에 의해 황사의 이동 경로 상에 위치한 지역과 국가에 침착되어 그 지역의 시정을 1 km 이하

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

로 악화시키고 있다(Zhang *et al.*, 1993; Kotamarthi *et al.*, 1990).

최근 10년(2002~2011년) 동안 우리나라에서 황사 발생일수를 분석한 연구에 의하면 황사일수가 연평균 9.8일로 매년 점차 증가하는 추세로 보고되고 있으며, 대부분(약 80%)의 황사는 고비사막과 내몽골 고원에서 발원되며, 2000년대 중반부터 만주에서 발생하는 황사의 경우, 12시간 이내 빠르게 국내에 유입하는 빈도가 증가하는 것으로 조사되었다(환경부, 2013). 지난 100년간 전 지구 평균 기온은 약 0.74℃ 상승하였으며, 특히 북반구 고위도 지역에서 기온상승 경향이 심하게 나타나고 있다(IPCC, 2007). 계속되는 지구 온난화는 황사 발원지인 사막의 확대를 초래할 수 있으며 북반구 평균 기온의 상승은 강도가 강한 황사의 발생 빈도를 증가 시킬 수 있다. 그로인하여 우리나라에 강도가 강한 황사의 발생 빈도가 더욱 증가할 수 있을 것이며 그로 인한 피해 또한 증가될 수 있다(김선영 등, 2009).

황사는 알칼리 성분을 포함하고 있어 산성비와 산성 토양을 중화시키고, 해양 플랑크톤에 무기염류를 제공하며, 마그네슘 등의 성분이 식물성장을 촉진시킨다는 긍정적 측면도 있다. 그러나 황사는 시정 장애, 호흡기와 안질환, 강수와 토양에의 영향, 식물의 생장 장애 등은 물론 항공 및 정밀 산업에 많은 영향을 미친다. 그리고 황사의 입자는 크기가 20 μm보다 큰 경우 쉽게 침강할 수 있으나 비교적 크기가 작은 입자는 대기 중으로 부유하여 상층부까지 상승한다. 우리나라에서 관측되는 황사입자는 크기가 1~10 μm 정도이며, 3 μm 내외의 입자가 가장 많은 것으로 나타나고 있어서 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 농도에 영향을 미치고 있다(김민영, 2006).

우리나라에서 황사는 미세먼지 농도를 기준으로 PM_{10}농도가 400 μg/m^3 미만일 때 옅은 황사, 400~800 μg/m^{3}이면 짙은 황사, 800 μg/m^3 이상일 때, 매우 짙은 황사로 구분하고 있다. 황사 특보의 경우 시간평균농도가 400 μg/m^3 이상이 2시간 이상 지속되면 황사주의보, 시간당평균농도가 800 μg/m^3 이상인 상태로 2시간이상 지속되면 황사경보를 발령하고 있다(환경부, 2014; 기상청, 2014; 현동림, 2014).

본 연구기간에는 2017년 1월 27일(1차), 5월 6일(2차)에 걸쳐 2회 황사가 발생하였고, 이때 채취된 PM_{10}의 평균질량농도는 66.6 μg/m^{3}로 나타났고, 이는 옅은 황사에 해당하는 수준인 것으로 조사되었다. 특히, 2017년 5월 6일(2차) PM_{10} 질량농도가 102.3 μg/m^3 로 가장 높은 농도를 보였고, 동일기간의 $PM_{2.5}$ 또한 질량농도가 21.7 μg/m^{3}로 가장 높았다(Table 21).

PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자로 구분하여 질량농도를 상호 비교한 결과, 황사기간 중

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

$PM_{2.5}/PM_{10}$ 농도비 평균이 0.22로 주로 황사 시에는 PM_{10} 입자에 많이 분포하는 것으로 조사되었다. 또한 황사 시 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자 농도를 구분하여 비현상일과 비교해 보면, 황사 시 PM_{10} 평균 질량농도는 66.6 $\mu g/m^3$로 비현상일 21.0 $\mu g/m^3$에 비해 약 3.2배 증가하였고, $PM_{2.5}$ 입자에서는 비현상일에 비해 1.2배 증가한 것으로 나타났다. 황사별로 비현상일과 비교한 결과(Table 22), $PM_{2.5}$입자 비가 증가하는 것으로 보아 중국의 동부 공업지대를 거쳐 제주도로 유입되어 상대적으로 $PM_{2.5}$의 비율이 높아진 것으로 추정된다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 21. Mass concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) days.

Particulate Matter	Concentrations (μg/m^3)		
	PM_{10}	$PM_{2.5}$	$PM_{2.5}/PM_{10}$ Ratio
1st AD(17.01.27)	30.9	6.8	0.22
2st AD(17.05.06)	102.3	21.7	0.21
Mean AD	66.6	14.3	0.22
NE[1)]	21.0	11.9	0.57

[1)]NE: Non-Event

Table 22. AD/NE ratios of PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust days.

Particulate Matter	AD/NE Ratio	
	PM_{10}	$PM_{2.5}$
1st AD	1.5	0.6
2st AD	4.9	1.8
Mean AD	3.2	1.2

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

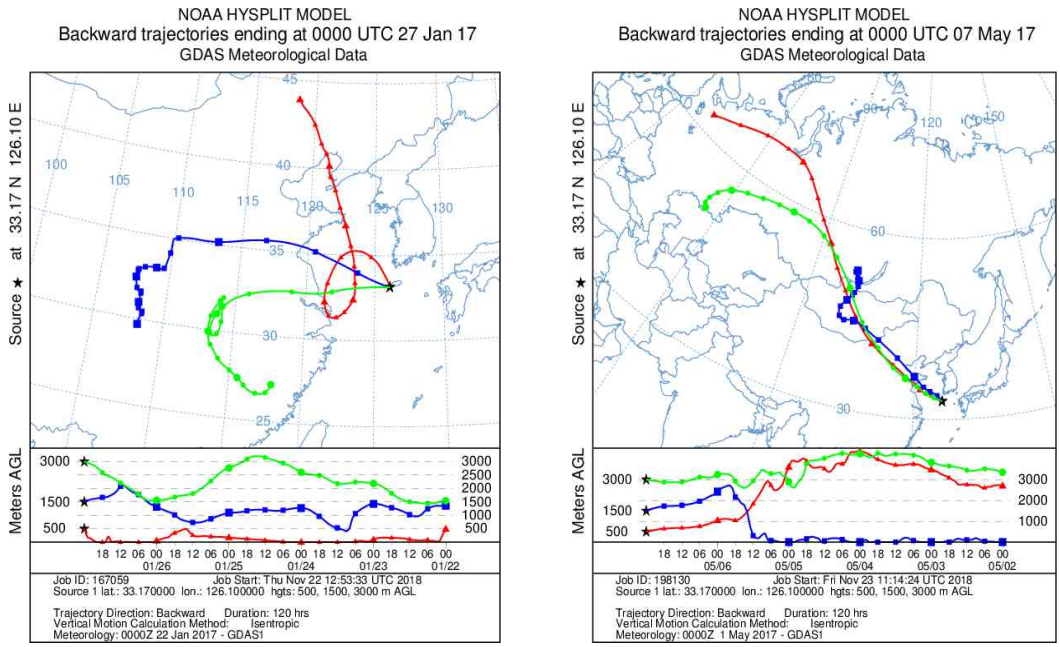


Figure 17. 2-Day back trajectories for the Asian dust on January 17 and May 7, 2017 at Gosan site.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 23, Figure 18~19에 황사 시 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자의 이온성분 농도를 나타내었다. 먼저 PM_{10} 입자의 이온성분은 NO_3^- > nss-SO_4^{2-} > nss-Ca^{2+} > Cl^- > Na^+ > NH_4^+ > K^+ > Mg^{2+} > CH_3COO^- > $CH_3SO_3^-$ > F^- > $HCOO^-$ 순이었고, $PM_{2.5}$ 입자에서는 nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Na^+ > Cl^- > nss-Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+} > CH_3COO^- > $CH_3SO_3^-$ > F^- > $HCOO^-$ 순으로 PM_{10}과 $PM_{2..5}$의 농도는 서로 다른 경향을 나타내었다.

황사와 비현상일의 입자별로 이온성분을 비교한 결과, 토양기원의 nss-Ca^{2+}은 PM_{10} 입자에서 황사와 비현상일에 각각 1.93, 0.14 μg/m^3, $PM_{2.5}$ 입자에서는 각각 0.32, 0.03 μg/m^3로 황사 시에 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자에서 각각 13.7배, 12.0배로 농도가 크게 증가하는 것으로 조사되었다. 그리고 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-}이 황사 시 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자에서 각각 3.30, 1.80 μg/m^3로 비현상일의 3.41, 3.27 μg/m^3에 비해 각각 1.0배, 1.8배 농도가 낮았다. NO_3^-성분은 황사 시 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자 각각 3.46, 0.89 μg/m^3로 비현상일에 비해 1.7배, 0.9배 높은 것으로 나타났다. NH_4^+은 황사 시 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자가 비현상일에 비해 각각 3.1배, 3.2배 낮은 농도를 나타내었다.

또한 Figure 20~21을 통해 황사 시 입자 크기에 따른 조성을 확인해 본 결과, 2차 오염물질인 nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+은 황사 시 PM_{10} 입자에서 전체 성분 중 52.5%를 나타내었다. 반면에 $PM_{2.5}$ 입자에서는 전체 성분 중 68.7%를 차지하여 $PM_{2.5}$에서 훨씬 더 높은 조성을 나타내었다. 또한 토양기원 성분인 nss-Ca^{2+}은 PM_{10} 입자에서 14.0%로 비현상일에 비해 10배 높은 조성을 보였고, $PM_{2.5}$ 입자에서도 nss-Ca^{2+}이 황사와 비현상일에 각각 6.9%, 0.4%로 17.3배 높은 조성을 나타내었다.

해염 성분인 Na^+, Cl^- 조성비는 황사 시 PM_{10}에서 27.4%로 비현상일 시 조성인 22.5%봐 높은 조성을 보였고, $PM_{2.5}$ 입자 또한 황사가 시 16.7%로 비현상일에 비해 높은 조성을 나타내었다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 23. Concentrations of ionic species and their ratios in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days.

Species	Concentrations (μg/m^3)				Ratio	
	PM_{10}		$PM_{2.5}$		PM_{10}	$PM_{2.5}$
	AD	NE	AD	NE	AD/NE	AD/NE
NH_4^+	0.50	1.54	0.45	1.42	0.3	0.3
Na^+	1.86	1.05	0.41	0.26	1.8	1.6
K^+	0.37	0.14	0.18	0.09	2.6	2.1
nss-Ca^{2+}	1.93	0.14	0.32	0.03	13.7	12.0
Mg^{2+}	0.34	0.14	0.08	0.04	2.4	2.3
nss-SO_4^{2-}	3.30	3.41	1.80	3.27	1.0	0.6
NO_3^-	3.46	2.01	0.89	0.94	1.7	0.9
Cl^-	1.92	1.15	0.35	0.22	1.7	1.6
F^-	0.03	0.00_3	0.01	0.00_2	8.4	3.0
$HCOO^-$	0.02	0.04	0.00_3	0.02	0.4	0.2
CH_3COO^-	0.06	0.10	0.05	0.03	0.6	1.7
$CH_3SO_3^-$	0.03	0.03	0.03	0.03	1.3	1.2

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

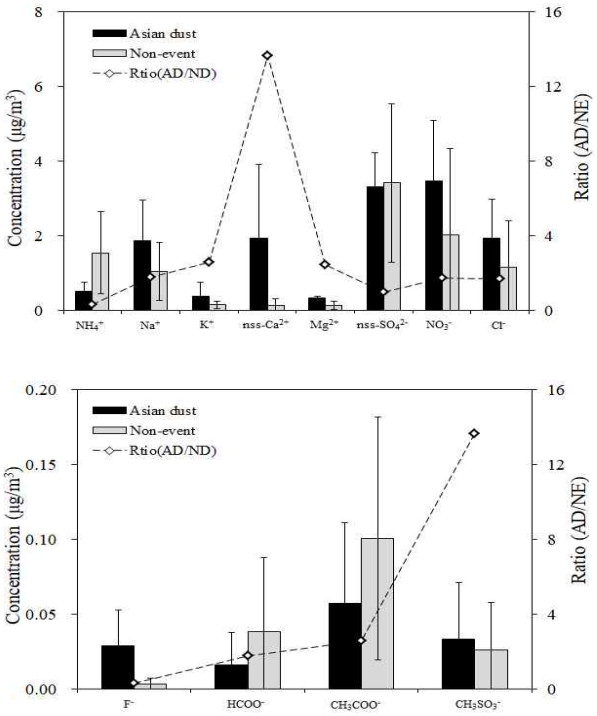


Figure 18. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days.

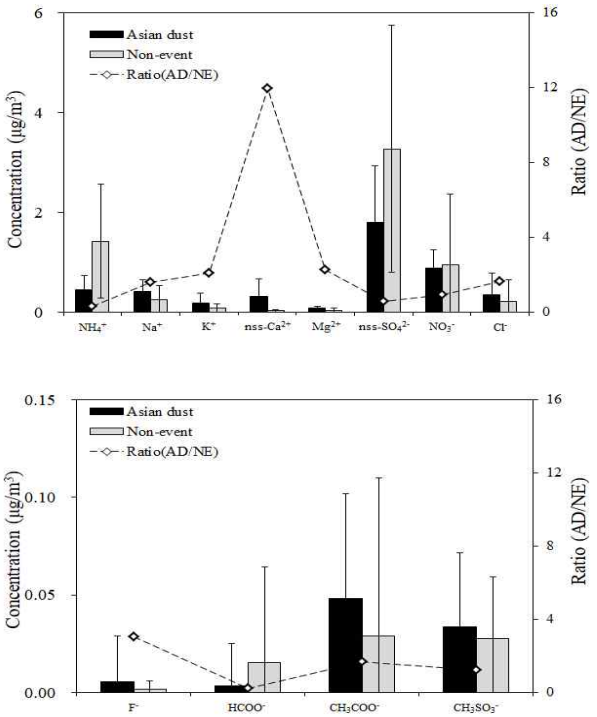
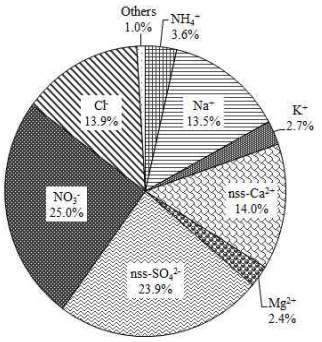


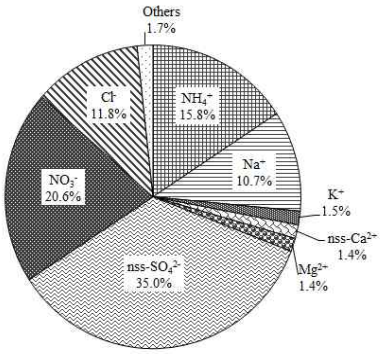
Figure 19. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY



Others : F^- 0.2%, $HCOO^-$ 0.1%, CH_3COO^- 0.4%, $CH_3SO_3^-$ 0.2%

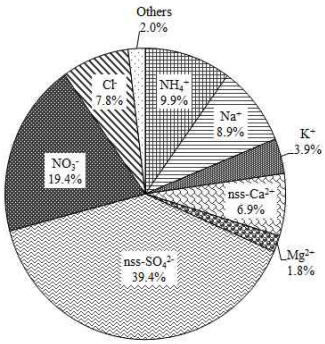
Asian dust



Others : F^- 0.0$_4$%, $HCOO^-$ 0.4%, CH_3COO^- 1.0%, $CH_3SO_3^-$ 0.3%

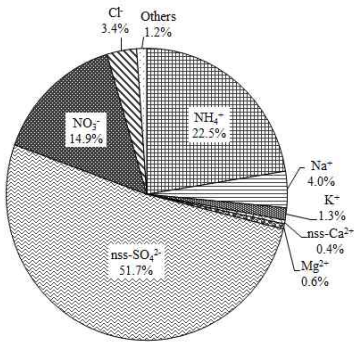
Non-event

Figure 20. Composition ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during Asian dust and Non-event days.



Others : F^- 0.1%, $HCOO^-$ 0.0$_8$%, CH_3COO^- 1.1%, $CH_3SO_3^-$ 0.7%

Asian dust



Others : F^- 0.0$_3$%, $HCOO^-$ 0.3%, CH_3COO^- 0.5%, $CH_3SO_3^-$ 0.4%

Non-event

Figure 21. Composition ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust and Non-event days.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

황사 시 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자의 원소 성분을 비교한 결과에서는 PM_{10} 입자에서 Al > Fe > Ca > Na > Mg > S > K > Ti > Mn > Ba > Ni > Zn > Sr > V > Pb > Cr > Cd > Co > Mo 순으로 농도를 보였고, $PM_{2.5}$ 입자에서는 Al > S > Fe > Ca > Mg > Na > K > Ti > Mn > Zn > Ni > Ba > Pb > V > Sr > Cr > Cd > Co > Mo 순으로 높은 농도를 나타내었다(Table 24, Figure 22~23).

황사 시 토양의 주요 원소성분과 미량성분인 Al, Fe, Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr 등은 비현상일에 비해 PM_{10} 입자에서 각각 7.5, 8.1, 8.9, 3.0, 4.0, 4.7, 3.8, 5.0배 증가하였다. $PM_{2.5}$ 입자에서는 K, Mn을 제외한 토양의 주요 원소와 미량성분인 Al, Fe, Ca, Ti, Mn, Ba Sr 성분이 각각 13.0, 2.9, 1.8, 3.2, 1.2, 2.1배 농도가 증가한 것으로 조사되었다. 그리고 Na 성분은 PM_{10}에서 1.8배 농도가 증가하였고, $PM_{2.5}$ 입자에서는 1.2배 낮은 농도를 나타났다. 인위적 기원 성분인 S, Zn, Pb, Ni, Cd 중 Ni, Cd 성분은 PM_{10} 입자에서 비현상일에 비해 각각 2.6, 1.6배 증가 하였고, $PM_{2.5}$ 입자에서는 Ni 성분이 1.4배로 농도가 증가하는 경향을 보였다. 반면에 S, Zn, Pb는 PM_{10}에서 각각 692.5, 10.6, 5.0 ng/m^3로 비현상일의 2712.2, 16.3, 6.3 ng/m^3에 비해 각각 3.9, 1.5, 1.3배 낮은 것으로 조사되었다. $PM_{2.5}$에서는 S, Zn, Pb, Cd 성분이 비현상일에 비해 각각 2.5, 5.1, 1.6배 농도가 낮은 경향을 보였다. 황사 시 S, Ni, Cd 성분은 $PM_{2.5}$ 입자에 비해 PM_{10} 입자에서 농도가 높았으며, Zn, Pb 성분은 $PM_{2.5}$ 입자에서 높은 농도를 나타내었다. 이러한 인위적인 기원의 성분들이 증가하는 이유는 황사가 발원하여 중국 동부 산업지대를 거치면서 다량의 인위적 오염물질이 같이 유입된 것으로 추정된다.

각 원소 성분들의 조성을 입자크기에 따라 비교해 본 결과, 토양 기원 성분(Al, Fe, Ca)이 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자에 각각 59.8, 59.7%로 비현상일에 비해 3.9배 높은 것으로 나타내었다. 반면에 인위적 기원성분들(S, Zn, Pb, Ni)은 PM_{10}입자에서 7.6%, $PM_{2.5}$ 입자에서 20.8%로 인위적 기원성분들은 황사 시에 PM_{10}입자에서 조성비가 낮고 $PM_{2.5}$ 입자에서 조상비가 증가하여 앞의 토양성분들과는 반대의 경향을 보이고 있다. 또 해염 성분(Na, Mg)은 황사 시 조대입자와 미세입자에서 조성이 각각 24.4, 13.0%, 비현상일에 각각 19.8, 10.8%로 황사 시에 조성비가 더 높은 것으로 조사되었다(Figure 24~25).

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 24. Concentrations of elemental species and their ratios in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days.

Species	Concentrations (ng/m^3)				Ratio	
	PM_{10}		$PM_{2.5}$		PM_{10}	$PM_{2.5}$
	AD	NE	AD	NE	AD/NE	AD/NE
Al	2180.8	290.3	673.3	51.7	7.5	13.0
Fe	1764.5	217.6	276.2	93.6	8.1	2.9
Ca	1753.1	196.1	174.9	96.5	8.9	1.8
Na	1399.3	760.9	108.1	132.9	1.8	0.8
K	674.1	223.5	101.4	139.1	3.0	0.7
Mg	922.4	154.6	136.0	36.9	6.0	3.7
S	692.5	2712.2	381.0	945.2	0.3	0.4
Ti	45.7	11.3	9.4	3.0	4.0	3.2
Mn	34.9	7.5	5.6	5.9	4.7	0.9
Ba	17.1	4.5	3.0	2.5	3.8	1.2
Sr	9.6	1.9	1.4	0.6	5.0	2.1
Zn	10.6	16.3	5.0	34.6	0.6	0.1
V	5.0	5.9	1.6	6.3	0.9	0.3
Cr	2.8	3.4	0.5	2.8	0.8	0.2
Pb	5.0	6.3	2.0	10.0	0.8	0.2
Ni	12.8	4.9	4.0	2.9	2.6	1.4
Co	0.8	0.1	0.1	0.1	7.4	1.6
Mo	0.1	0.3	0.1	0.4	0.5	0.3
Cd	0.9	0.5	0.5	0.8	1.9	0.6

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

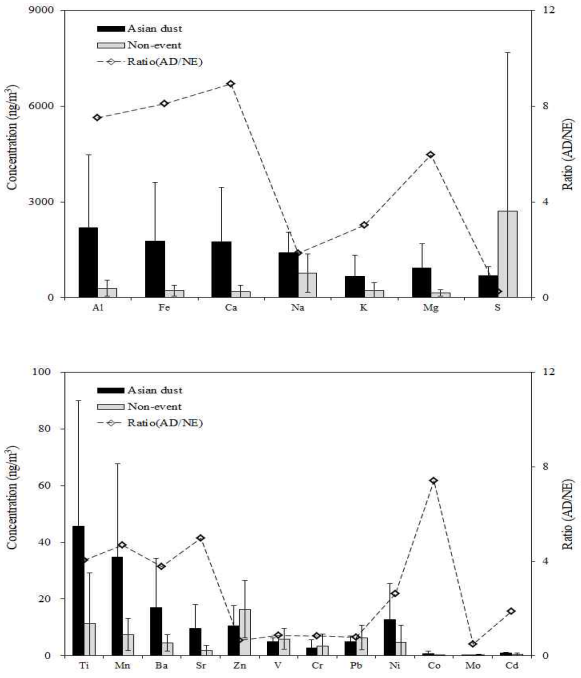


Figure 22. Comparison of concentrations and ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days.

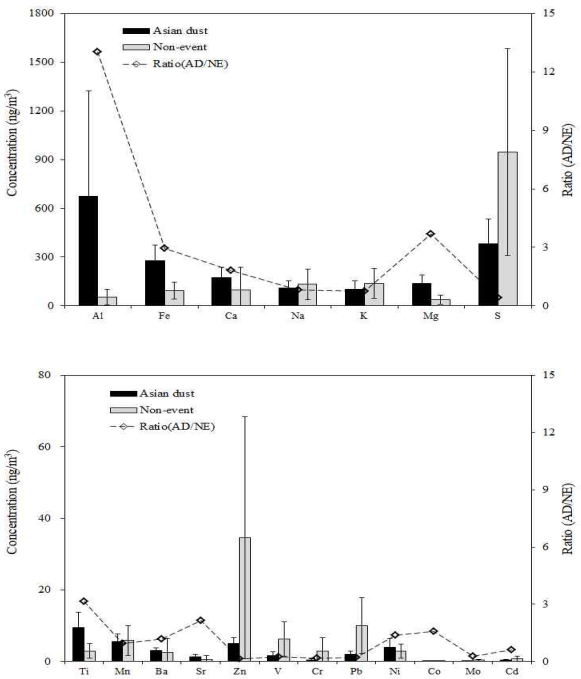
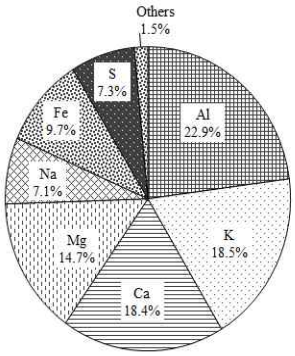


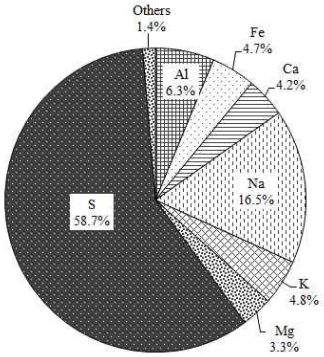
Figure 23. Comparison of concentrations and ratios of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY



Others : Ti 0.5%, Mn 0.4%, Ba 0.2%,
Sr 0.1%, Zn 0.1%, V 0.0_5%,
Cr 0.0_3%, Pb 0.0_5%, Ni 0.1%,
Co 0.0_1%, Mo 0.0_{01}%, Cd 0.0_1%

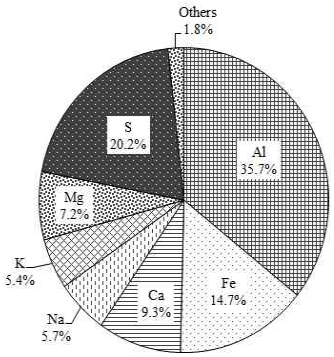
Asian dust



Others : Ti 0.2%, Mn 0.2%, Ba 0.1%,
Sr 0.0_4%, Zn 0.4%, V 0.1%,
Cr 0.1%, Pb 0.1%, Ni 0.1%,
Co 0.0_2%, Mo 0.0_1%, Cd 0.0_1%

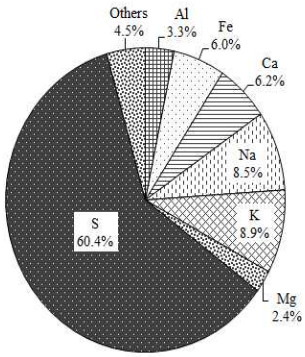
Non-event

Figure 24. Composition ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Asian dust and Non-event days.



Others : Ti 0.5%, Mn 0.3%, Ba 0.2%,
Sr 0.0_7%, Zn 0.3%, V 0.0_8%,
Cr 0.0_3%, Pb 0.1%, Ni 0.2%,
Co 0.0_1%, Mo 0.0_1%, Cd 0.0_3%

Asian dust



Others : Ti 0.2%, Mn 0.4%, Ba 0.2%,
Sr 0.0_4%, Zn 2.2%, V 0.4%,
Cr 0.2%, Pb 0.6%, Ni 0.2%,
Co 0.0_1%, Mo 0.0_2%,Cd 0.0_5%

Non-event

Figure 25. Composition ratios of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust and Non-event days.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

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).

연무 현상은 햇빛을 흡수하거나 산란시켜 시야를 흐릿하게 만들어 비행기의 이·착륙이 지연되기도 하며, 식물의 광합성에 필요한 햇빛을 차단하여 식물의 성장을 방해하고, 연무 속에 포함한 산성 물질은 직접 식물세포를 파괴하기도 한다. 또한 미세한 입자의 연무는 폐의 깊은 부분 곳까지 도달하여 호흡기나 심장질환자에게 매우 위험하며, 어린이나 노약자에게 건강상의 심각한 무제를 야기할 수 있으며, 최근 국내에서 발생하는 연무현상은 국내 영향뿐만 아니라, 중국의 산업화 진행과 석탄 사용량 증가, 중국 또는 러시아의 대규모 산불 등에 의해서도 영향을 받고 있다(Park, 2013; Waston, 2002).

연무는 시정 거리가 1~10 km 이상이고 상대습도가 75% 이하일 때 대기 중에 연기, 먼지 등 미세하고 건조한 고체입자가 떠 있어서 대기의 색이 우윳빛으로 흐려보이는 현상을 말한다(조현영 등, 2010). 연무 현상은 화산분출물이나 바람에 날린 먼지, 황사 등 자연의 먼지가 공기 중에 섞여 발생하지만, 도시나 공업지대와 같은 오염지역에서는 공장과 주택으로부터 연기, 자동차의 배기가스 등 인간 활동에 의한 인공적 오염물질에 의해서도 발생 하며, 도시지역의 연무는 인위적인 오염원에 의해 배출된 미세먼지 뿐만 아니라 가스상 물질의 입자로 변환에 의해서 발생한다(Gao *et al.,* 2015; Watson, 2002). 일반적으로 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). 그리고 연무 현상은 시정악화와 공공위생에 대한 영향 그리고 심지

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

어 지구기후에도 심각한 악영향을 미치므로 과거 수년간 전 세계의 관심이 되어왔다(전병일, 2017).

본 연구기간 중 연무 관측일수는 총 4일로, 이때 연무일의 PM_{10} 평균 질량농도는 47.4 μg/m^3이었으며, 이는 비현상일 21.0 μg/m^3에 비해 약 2.3배 높은 것으로 조사되었고, $PM_{2.5}$의 질량농도는 35.1 μg/m^3로 비현상일 11.9 μg/m^3에 비해 2.9배 높았다. $PM_{2.5}/PM_{10}$의 비를 확인한 결과 0.74으로 PM_{10} 입자에 비해 $PM_{2.5}$ 입자의 농도가 높은 것으로 나타났다. 또한 연무 시 PM_{10} 입자에서 이온성분 농도는 $nss\text{-}SO_4^{2-}$ > NO_3^- > NH_4^+ > Na^+ > Cl^- > K^+ > $nss\text{-}Ca^{2+}$ > Mg^{2+} > $HCOO^-$ > CH_3COO^- > $CH_3SO_3^-$ > F^- 순으로 높은 농도를 보였다. 반면에 $PM_{2.5}$ 입자에서는 $nss\text{-}SO_4^{2-}$ > NH_4^+ > NO_3^- > K^+ > Na^+ > $HCOO^-$ > Mg^{2+} > Cl^- > CH_3COO^- > $CH_3SO_3^-$ > $nss\text{-}Ca^{2+}$ > F^- 순으로 높은 농도를 나타내었다(Table 25, Figure 26~27). 그리고 인위적 기원 성분(NH_4^+, $nss\text{-}SO_4^{2-}$, NO_3^-)은 PM_{10} 입자에서 2.7~3.7배, $PM_{2.5}$ 입자에서 3.5~3.9배 농도가 증가하여 다른 성분들보다 훨씬 높게 증가하는 경향을 보였다. 이는 연무 시 인위적인 기원의 오염물질들이 토양, 해염기원의 비해 높은 비중을 차지하는 것으로 판단된다.

Figure 28~29의 결과와 같이 연무 시 PM_{10} 입자에서 NH_4^+, $nss\text{-}SO_4^{2-}$, NO_3^-성분의 비율은 각각 19.2%, 46.1%, 20.1%로 전체 성분 중에 85.3%의 조성을 차지하였다. 그러나 $PM_{2.5}$ 입자에서는 이들 성분들의 비율이 각각 23.8%, 53.5%, 17.5%로 전체 조성의 94.7%로 연무 시에 이들 성분들의 조성이 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이처럼 연무 발생 시에는 인위적 기원성분들은 주로 $PM_{2.5}$ 입자가 PM_{10} 입자에 비해 영향이 클 것으로 생각된다.

반면에 해염 기원의 Na^+, Cl^-은 연무 시 PM_{10} 입자에서 각각 5.9%, 4.1%, $PM_{2.5}$ 입자에서 각각 1.6%, 0.3%로 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자에서 모두 비현상일에 비해 낮은 조성비를 나타내었다. 토양기원의 $nss\text{-}Ca^{2+}$ 역시 PM_{10} 입자에서 0.9%, $PM_{2.5}$ 입자에서 0.1%로 비현상일에 비해 낮은 비율을 나타내었다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 25. Concentrations of ionic species and their ratios in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Haze (HZ) and Non-event (NE) days.

Species	Concentrations ($\mu g/m^3$)				Ratio	
	PM_{10}		$PM_{2.5}$		PM_{10}	$PM_{2.5}$
	HZ	NE	AD	NE	AD/NE	AD/NE
NH_4^+	5.22	1.54	5.05	1.42	3.4	3.6
Na^+	1.60	1.05	0.33	0.26	1.5	1.3
K^+	0.51	0.14	0.40	0.09	3.6	4.7
nss-Ca^{2+}	0.23	0.14	0.03	0.03	1.7	1.1
Mg^{2+}	0.23	0.14	0.06	0.04	1.7	1.6
nss-SO_4^{2-}	12.55	3.41	11.37	3.27	3.7	3.5
NO_3^-	5.47	2.01	3.71	0.94	2.7	3.9
Cl^-	1.11	1.15	0.06	0.22	1.0	0.3
F^-	0.02	0.00_3	0.01	0.00_2	5.5	4.5
$HCOO^-$	0.18	0.04	0.16	0.02	4.5	10.3
CH_3COO^-	0.08	0.10	0.06	0.03	0.8	2.0
$CH_3SO_3^-$	0.04	0.03	0.04	0.03	1.5	1.4

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

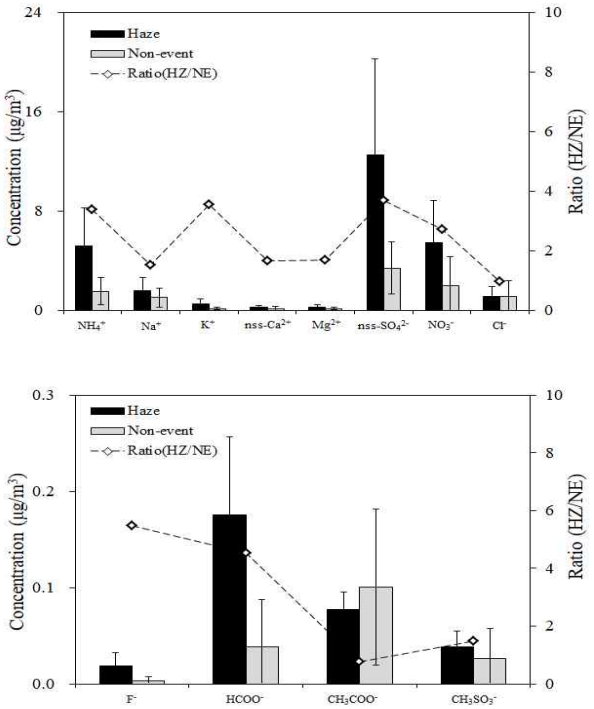


Figure 26. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during Haze (HZ) and Non-event (NE) days.

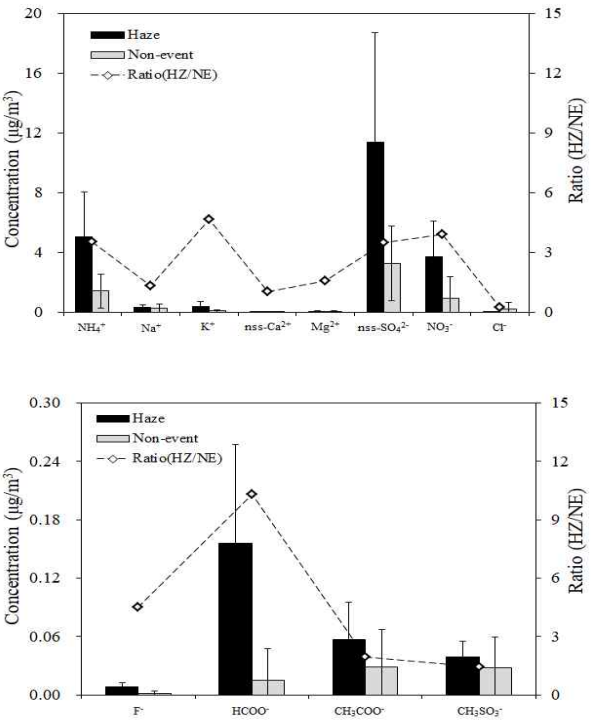
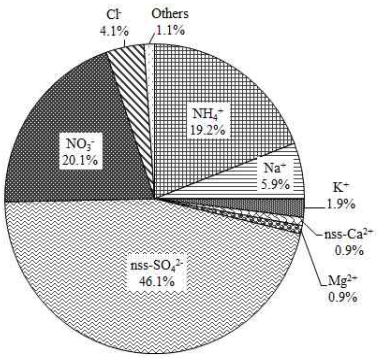


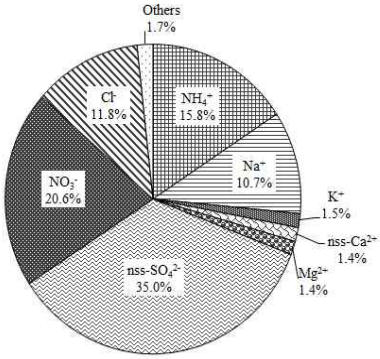
Figure 27. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Haze (HZ) and Non-event (NE) days.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY



Others : F^- 0.0$_7$%, $HCOO^-$ 0.4%, CH_3COO^- 0.3%, $CH_3SO_3^-$ 0.1%

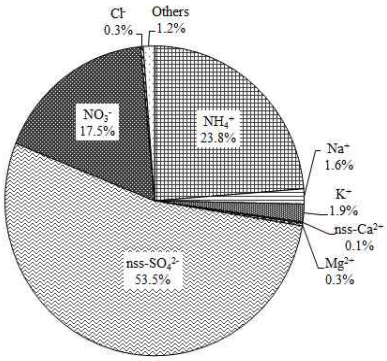
Haze



Others : F^- 0.0$_4$%, $HCOO^-$ 0.4%, CH_3COO^- 1.0%, $CH_3SO_3^-$ 0.3%

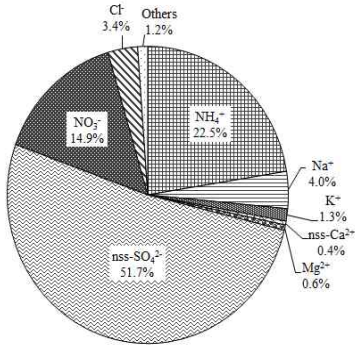
Non-event

Figure 28. Composition ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during Haze and Non-event days.



Others : F^- 0.0$_4$%, $HCOO^-$ 0.7%, CH_3COO^- 0.3%, $CH_3SO_3^-$ 0.2%

Haze



Others : F^- 0.0$_3$%, $HCOO^-$ 0.3%, CH_3COO^- 0.5%, $CH_3SO_3^-$ 0.4%

Non-event

Figure 29. Composition ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Haze and Non-event days.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

연무 시 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자의 원소성분을 상호 비교 하였고, 그 결과를 Table 26와 Figure 30~31에 나타내었다. 연무 시 PM_{10} 입자의 원소성분 농도는 S > Na > K > Al > Fe > Ca > Mg > Zn > Pb > Mn > Ti > Ba > Ni > V > Cr > Sr > Cd > Mo >Co 순으로 높게 나타났다. PM2.5에서는 S > Na > K > Al > Fe > Ca > Mg > Zn > Pb > Mn > Ba > Ti > Ni > V > Cd > Cr > Sr > Mo >Co 순으로 높은 농도를 나타내었다.

연무 시 토양기원 성분인 Al, Fe, Ca은 비현상일에 비해 PM_{10} 입자에서 각각 1.2, 1.5, 1.2배, $PM_{2.5}$ 입자에서 Al, Fe은 3.0, 1.4배 증가 하였다. 인위적 기원 성분인 S, Zn, Pb, Cd은 비현상일에 비해 PM_{10} 입자에서 각각 0.9, 2.5, 4.3, 2.8배, $PM_{2.5}$ 입자에서 각각 1.3, 1.0, 1.9, 2.0배로 $PM_{2.5}$ 입자 보다 PM_{10} 입자에서 비현상일에 비해 더 증가하는 특징을 나타내었다. 그리고 Ti, Mn, Ba, Sr 성분은 PM_{10} 입자에서 1.0~3.0배, $PM_{2.5}$ 입자에서 1.1~2.6배로 비슷한 농도 증가 추세를 보였다.

또한 원소성분들의 조성은 Figure 32~33의 결과에 나타내었다. 전체 성분들 중 인위적 성분(S, Zn, Pb, Ni)은 $PM_{2.5}$ 입자가 PM_{10}입자 보다 조성이 1.1배 높았다. 그리고 연무와 비현상일을 비교한 결과, PM_{10} 입자에서 연무와 비현상일에 각각 52.6, 59.3%, $PM_{2.5}$ 입자에서는 각각 55.9, 63.4%로 $PM_{2.5}$입자가 PM_{10} 입자에 비해 더 높은 조성비를 나타내었다. 그러나 토양 기원성분(Al, Fe, Ca)의 조성비는 PM_{10} 입자에서 연무와 비현상일에 각각 19.7, 15.2%, $PM_{2.5}$ 입자에서 각각 15.8 15.4%로 연무시에 PM_{10}입자보다 $PM_{2.5}$ 입자에서 낮은 조성비를 보였다.

또한 역궤적 분석을 통해 연무 발생 시(17년 1월 12일, 18일, 17년 2월 5일. 17년 11월 8일)의 기류(air mass) 이동경로를 확인해 보았다. 그 결과, Figure 34와 같이 500m, 1500m, 3000m 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.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 26. Concentrations of elemental species and their ratios in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Haze (HZ) and Non-event (NE) days.

Species	Concentrations (ng/m^3)				Ratio	
	PM_{10}		$PM_{2.5}$		PM_{10}	$PM_{2.5}$
	AD	NE	AD	NE	HZ/NE	HZ/NE
Al	350.3	290.3	153.7	51.7	1.2	3.0
Fe	330.9	217.6	134.4	93.6	1.5	1.4
Ca	238.0	196.1	64.4	96.5	1.2	0.7
Na	105.1	760.9	281.3	132.9	0.9	2.1
K	389.2	223.5	272.1	139.1	1.7	2.0
Mg	153.2	154.6	49.8	36.9	1.0	1.3
S	2386.5	2712.2	1188.4	945.2	0.9	1.3
Ti	11.0	11.3	4.3	3.0	1.0	1.5
Mn	22.5	7.5	9.6	5.9	3.0	1.6
Ba	6.0	4.5	6.6	2.5	1.3	2.6
Sr	2.2	1.9	0.7	0.6	1.1	1.1
Zn	40.6	16.3	33.0	34.6	2.5	1.0
V	4.4	5.9	1.8	6.3	0.7	0.3
Cr	4.3	3.4	1.3	2.8	1.3	0.5
Pb	27.1	6.3	18.9	10.0	4.3	1.9
Ni	5.5	4.9	2.3	2.9	1.1	0.8
Co	0.2	0.1	0.1	0.1	2.0	1.2
Mo	0.6	0.3	0.2	0.4	2.5	0.6
Cd	1.4	0.5	1.6	0.8	2.8	2.0

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

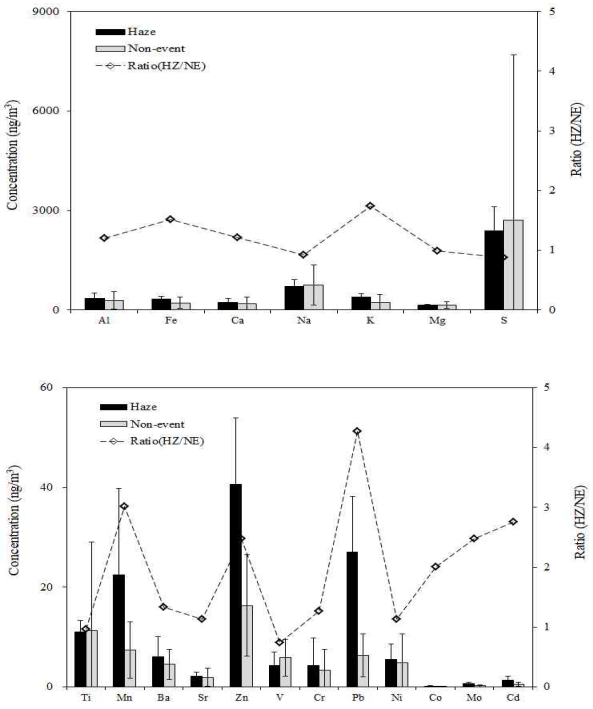


Figure 30. Comparison of concentrations and ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Haze (HZ) and Non-event (NE) days.

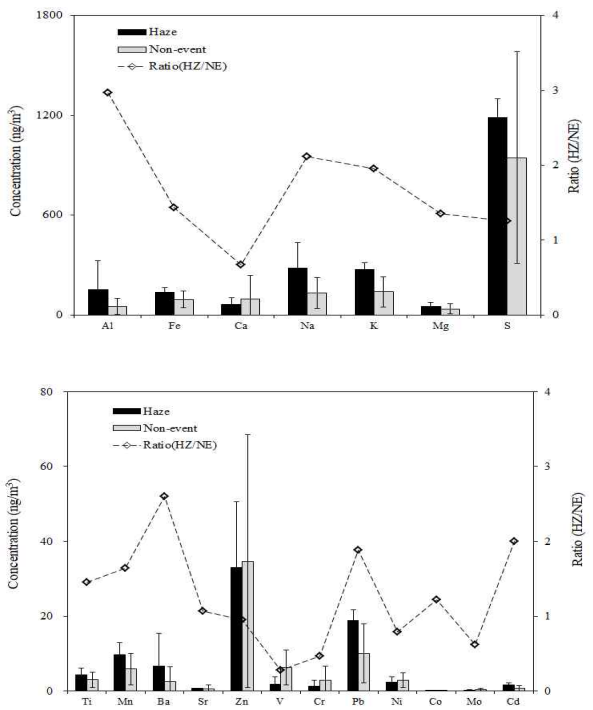
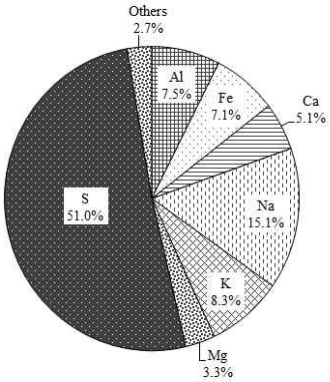


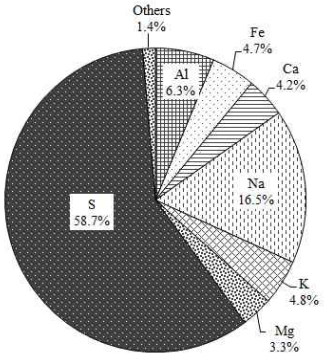
Figure 31. Comparison of concentrations and ratios of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during Haze (HZ) and Non-event (NE) days.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY



Others : Ti 0.2%, Mn 0.5%, Ba 0.1%, Sr 0.0_5%, Zn 0.9%, V 0.1%, Cr 0.1%, Pb 0.6%, Ni 0.1%, Co 0.0_5%, Mo 0.0_1%, Cd 0.0_3%

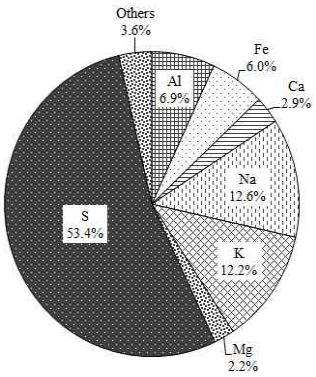
Haze



Others : Ti 0.2%, Mn 0.2%, Ba 0.1%, Sr 0.0_4%, Zn 0.4%, V 0.1%, Cr 0.1%, Pb 0.1%, Ni 0.1%, Co 0.0_2%, Mo 0.0_1%, Cd 0.0_1%

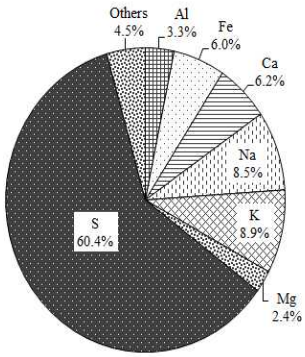
Non-event

Figure 32. Composition ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Haze and Non-event days.



Others : Ti 0.2%, Mn 0.4%, Ba 0.3%, Sr 0.0_3%, Zn 1.5%, V 0.1%, Cr 0.1%, Pb 0.8%, Ni 0.1%, Co 0.0_{04}%, Mo 0.0_1%, Cd 0.0_7%

Haze



Others : Ti 0.2%, Mn 0.4%, Ba 0.2%, Sr 0.0_4%, Zn 2.2%, V 0.4%, Cr 0.2%, Pb 0.6%, Ni 0.2%, Co 0.0_1%, Mo 0.0_2%,Cd 0.0_5%

Non-event

Figure 33. Composition ratios of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during Haze and Non-event days.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

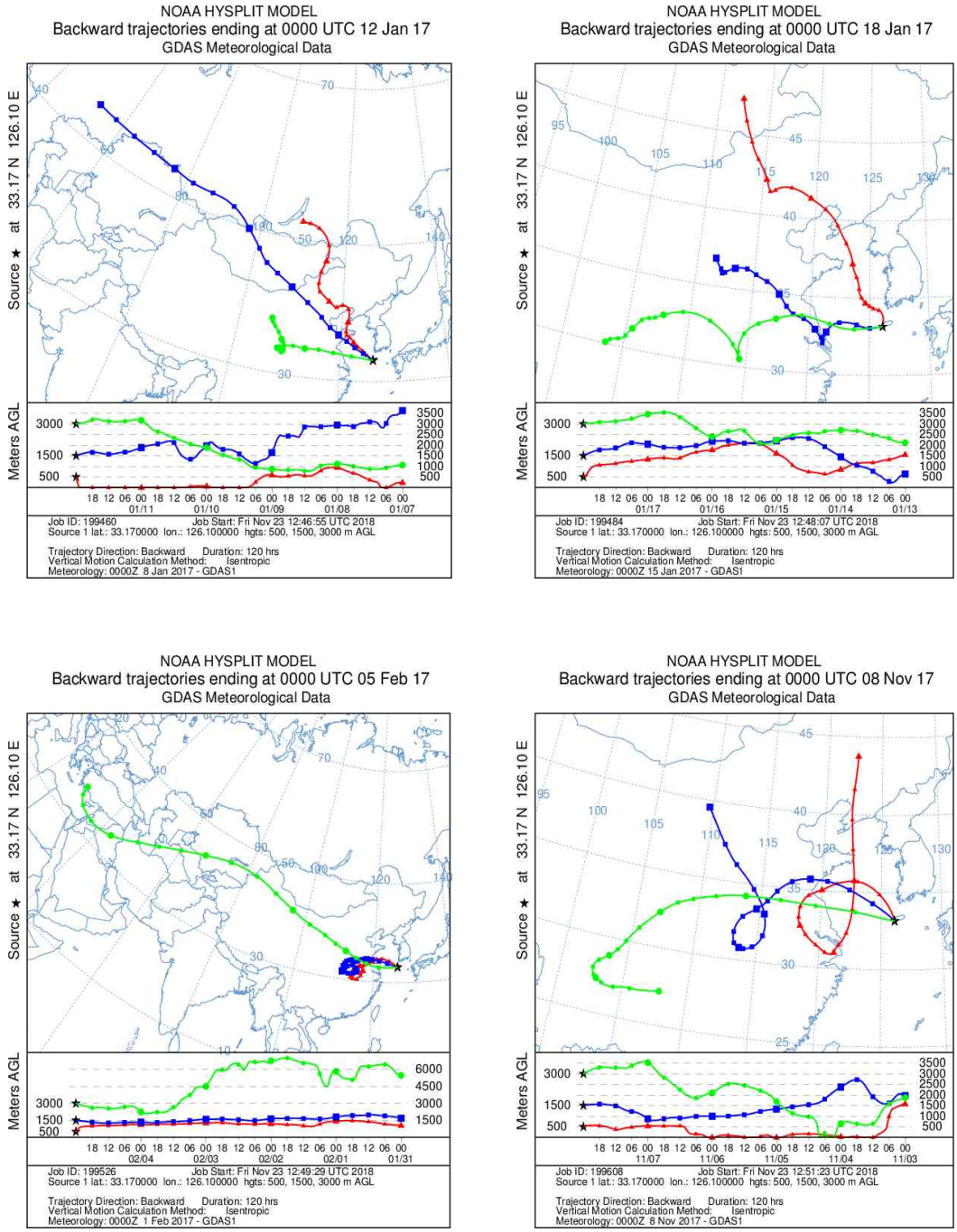


Figure 34. 4-Day back trajectories for the Haze days on January 12 and 18, 2017 (Upper), and on February 5 and November 8, 2017 (lower) at Gosan site

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

4.3 박무 미세먼지의 화학조성

박무는 2.5 μm 이하의 미세한 물방울이나 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).

박무는 연무와 시정거리는 동일하지만 습도에서 차이를 보인다. 2차 오염물질에 의해 발생하는 박무는 공단지역 인근과 도시의 시정을 악화시키고 기온과 습도 등의 기상인자에 의해 입자상물질로의 입자전환 및 입자응집 메커니즘에 영향을 주어 입자상 물질의 농도 증가에도 기여하며, 대기의 혼탁도를 증가시키고, 태양복사를 차단하여 지면부근의 일사량을 감소시킨다. 시정장애 현상 중 가장 큰 요인의 하나로 일반국민이 느끼는 체감 대기오염도는 크게 증가하여 그에 따른 삶의 질 평가는 낮아지고 있다(이준복 등, 2008; Park *et al.*, 2008; 윤마병 등, 1995; 강미혜 등, 2006).

본 연구에서 박무현상 시 동일기간에 채취한 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 시료를 각각 15회, 14회에 걸쳐 채취하였다. 박무 시 PM_{10} 질량농도는 21.4 μg/m^{3}로 비현상일 질량농도인 21.0 μg/m^{3}와 비교하여 비슷한 농도를 보였다. $PM_{2.5}$ 질량 농도는 15.1 μg/m^{3}로 비현상일 질량농도인 11.9 μg/m^{3}에 비해 1.3배 높은 결과를 나타내었다. 이때 $PM_{2.5}$ 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 $PM_{2.5}$ 입자로 구분하여 이온성분의 농도를 Table 27, Figure 35~36에 나타내었다. PM_{10} 입자의 이온성분은 nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > Cl^- > K^+ > nss-Ca^{2+} > $CH_3SO_3^-$ > Mg^{2+} > $HCOO^-$ > CH_3COO^- > F^- 순으로 높은 농도를 보였다. 반면에 $PM_{2.5}$ 입자는 nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > Cl^- > K^+ > CH_3COO^- > nss-Ca^{2+} > $HCOO^-$ > Mg^{2+} > $CH_3SO_3^-$ > F^- 순으로 높은 농도를 나타났다.

박무 시 이온성분들의 농도를 입자 크기 별로 구분하여 비현상일과 상호 비교 한 결과, 인위적 기원 성분 중 NH_4^+, nss-SO_4^{2-}는 PM_{10} 입자에서 비현상일에 비해 각각 1.2, 1.3배 증가하였고, $PM_{2.5}$ 입자에서는 두 성분 모두 1.0배로 비슷한 농도 수준을 보였다. 반면에, NO_3^-은 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 입자에서 비현상일에 비해 각각 1.3, 1.1배 낮은 것으로 나타났다. 해염기원 성분(Na^+, Cl^-)은 PM_{10} 입자에서 각각 1.1, 1.2배,

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

$PM_{2.5}$ 입자에서도 각각 1.6, 2배 낮은 것으로 보였다. nss-Ca^{2+} 농도는 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자에서 비현상일에 비해 각각 1.0, 1.6배 증가 하는 것으로 조사되었습니다.

박무 시 이온성분들의 조성비를 비현상일과 비교한 결과(Table 37~38), NH_4^+, nss-SO_4^{2-}, NO_3^- 성분이 PM_{10} 입자에서 박무 시 각각 17.7%, 42.0%, 15.6%의 조성을 나타내었고 비현상일에는 15.8%, 35.0%, 20.6% 비해 박무 시 이차오염물질의 조성이 높은 경향을 보였다. $PM_{2.5}$ 입자에서는 박무 시 각각 24.0%, 53.7%, 13.9%, 비현상일에는 22.5%, 51.7%, 14.9%로 NO_3^-은 박무 시 감소하는 것으로 조사되었다.

박무 시 Na^+, Cl^-은 PM_{10} 입자에서 각각 9.3%, 9.2%, 비현상일에 비해 각각 10.7%, 11.8%로 비현상일에 비해 낮은 조성비를 보였고, $PM_{2.5}$ 입자는 박무 시 각각 2.5%, 1.8%, 비현상일에 각각 4.0%, 3.4%로 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자 모두 박무 시 더 낮은 조성비를 나타내었다. nss-Ca^{2+}은 박무 시 PM_{10}입자에서 1.3%로 비현상일에 비해 조성이 낮은 반면, $PM_{2.5}$에서는 0.7% 비현상일에 비해 높은 조성을 보였다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 27. Concentrations of ionic species and their ratios in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Mist (MT) and Non-event (NE) days.

Species	Concentrations ($\mu g/m^3$)				Ratio	
	PM_{10}		$PM_{2.5}$		PM_{10}	$PM_{2.5}$
	MT	NE	MT	NE	MT/NE	MT/NE
NH_4^+	1.81	1.54	1.47	1.42	1.2	1.0
Na^+	0.96	1.05	0.16	0.26	0.9	0.6
K^+	0.17	0.14	0.09	0.09	1.2	1.1
nss-Ca^{2+}	0.15	0.14	0.04	0.03	1.0	1.6
Mg^{2+}	0.11	0.14	0.02	0.04	0.8	0.6
nss-SO_4^{2-}	4.22	3.41	3.28	3.27	1.2	1.0
NO_3^-	1.62	2.01	0.85	0.94	0.8	0.9
Cl^-	0.99	1.15	0.11	0.22	0.9	0.5
F^-	0.00_3	0.00_3	0.00_2	0.00_2	0.9	0.9
$HCOO^-$	0.06	0.04	0.02	0.02	1.7	1.5
CH_3COO^-	0.12	0.10	0.05	0.03	1.1	1.7
$CH_3SO_3^-$	0.02	0.03	0.02	0.03	0.9	0.6

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

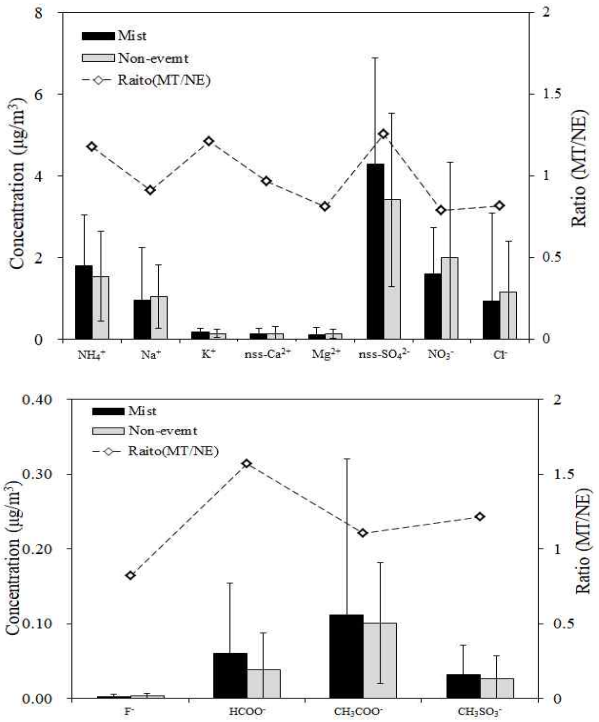


Figure 35. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during Mist (MT) and Non-event (NE) days.

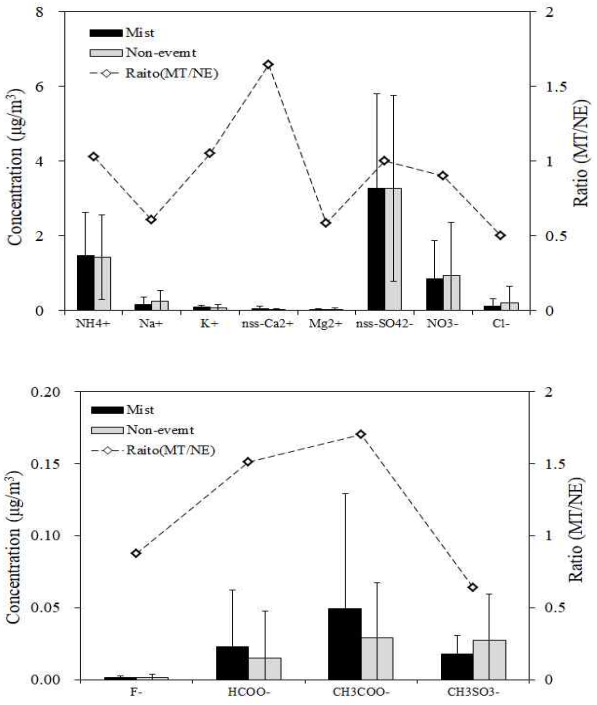
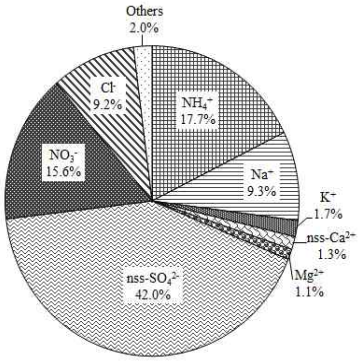


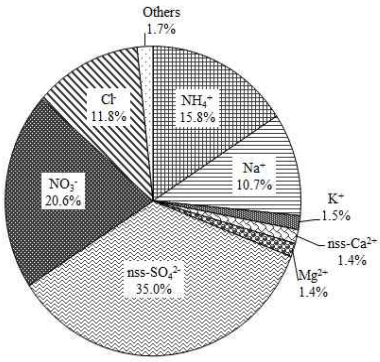
Figure 36. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Mist (MT) and Non-event (NE) days.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY



Others : F^- 0.0$_3$%, $HCOO^-$ 0.6%, CH_3COO^- 1.1%, $CH_3SO_3^-$ 0.3%

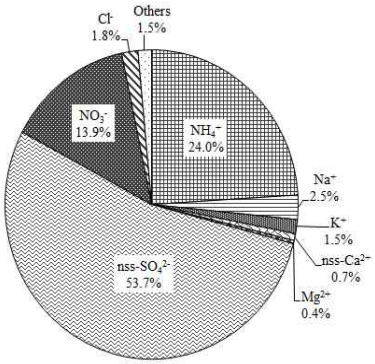
Mist



Others : F^- 0.0$_4$%, $HCOO^-$ 0.4%, CH_3COO^- 1.0%, $CH_3SO_3^-$ 0.3%

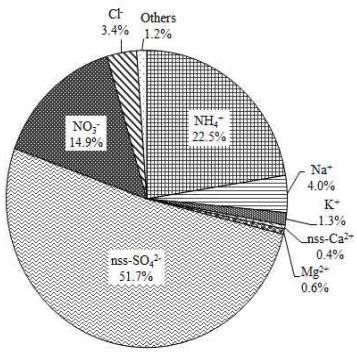
Non-event

Figure 37. Composition ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during Mist and Non-event days.



Others : F^- 0.0$_3$%, $HCOO^-$ 0.4%, CH_3COO^- 0.8%, $CH_3SO_3^-$ 0.3%

Haze



Others : F^- 0.0$_3$%, $HCOO^-$ 0.3%, CH_3COO^- 0.5%, $CH_3SO_3^-$ 0.4%

Non-event

Figure 38. Composition ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Mist and Non-event days.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

박무 시 분석된 원소성분들의 입자별 상호 비교한 결과를 Table 28과 Figure 39~40에 나타내었다. PM_{10} 입자의 원소성분은 S > Na > K > Al > Fe > Ca > Mg > Cr > Zn > Ti > Pb > Mn > Ba > V > Ni > Sr > Cd > Mo > Co 순으로 나타내었고, $PM_{2.5}$ 입자에서는 S > Na > Ca > K > Al > Fe > Zn > Mg > Pb > Mn > Ti > Ba > V > Ni > Cr > Cd > Sr > Mo > Co 순으로 S 성분이 조대입자와 미세입자 모두 농도가 높게 나타났다. Zn 성분이 PM_{10}과 $PM_{2.5}$입자에서 농도가 각각 21.5, 37.6 ng/m^3로 비현상일에 비해 각각 1.3, 1.1배 높은 것으로 조사되었다.

토양 기원의 Al, Fe, Ca은 박무 시 PM_{10} 입자에서 각각 220.4, 182.2, 171.0 ng/m^3로 비현상일에 비해 1.1~1.3배 낮은 농도를 나타내었고, $PM_{2.5}$ 입자에서는 Fe은 비현상일에 비해 1.5배 낮은 농도를 보였으나, Al, Ca 성분은 1.3, 1.7배 높은 농도를 보였다. 또한, 해염 기원의 Na, Mg 성분은 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 입자 모두 비현상일과 비슷한 농도 수준을 확인되었다. 이러한 결과를 종합해 보면, 박무 발생 시 원소성분의 농도는 인위적 기원의 성분들이 자연 발생 성분들에 비해 농도가 더 증가하는 경향을 보이는 것으로 판단된다.

원소성분들의 조성을 비교한 결과에서는 대표적 인위적 기원인(S, Zn, Pb Ni) 성분들은 박무 시 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자에서 각각 55.4%, 57.5%, 비현상일에는 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자에서 59.3%, 63.4%로 박무 시 조성비가 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 입자에서 1.1배 비현상일 비해 낮은 수치를 나타났다. 그리고 토양 기원(Al, Fe, Ca) 성분은 박무 시에 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자에서 각각 13.0%, 19.4%, 비현상일에는 각각 15.2%, 15.4%로 PM_{10}에서는 높은 조성을 보이는 반면, $PM_{2.5}$ 입자에서는 박무 시 높은 조성을 보였다. 해염 기원(Na, Mg)는 박무 시에 조대입자와 미세입자의 조성비는 각각 24.0%, 14.0%로 비현상일에 비해 높은 경향을 보이는 것으로 확인되었다(Figure 41~42).

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 28. Concentrations of elemental species and their ratios in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Mist (MT) and Non-event (NE) days.

Species	Concentrations (ng/m^3)				Ratio	
	PM_{10}		$PM_{2.5}$		PM_{10}	$PM_{2.5}$
	AD	NE	AD	NE	MT/NE	MT/NE
Al	220.4	290.3	67.4	51.7	0.8	1.3
Fe	18.2	217.6	61.2	93.6	0.8	0.7
Ca	171.0	196.1	159.5	96.5	0.9	1.7
Na	887.9	760.9	173.7	132.9	1.2	1.3
K	268.9	223.5	115.9	139.1	1.2	0.8
Mg	170.9	154.6	34.0	36.9	1.1	0.9
S	2413.9	2712.2	807.4	945.2	0.9	0.9
Ti	10.4	11.3	4.3	3.0	0.9	1.4
Mn	6.5	7.5	4.5	5.9	0.9	0.8
Ba	5.5	4.5	4.0	2.5	1.2	1.6
Sr	2.0	1.9	0.4	0.6	1.1	0.7
Zn	21.5	16.3	37.6	34.6	1.3	1.1
V	5.5	5.9	3.7	6.3	0.9	0.6
Cr	39.7	3.4	1.5	2.8	11.8	0.5
Pb	7.9	6.3	7.8	10.0	1.3	0.8
Ni	3.9	4.9	2.2	2.9	0.8	0.8
Co	0.1	0.1	0.1	0.1	1.1	0.9
Mo	0.8	0.3	0.2	0.4	3.4	0.6
Cd	1.0	0.5	0.6	0.8	2.0	0.7

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

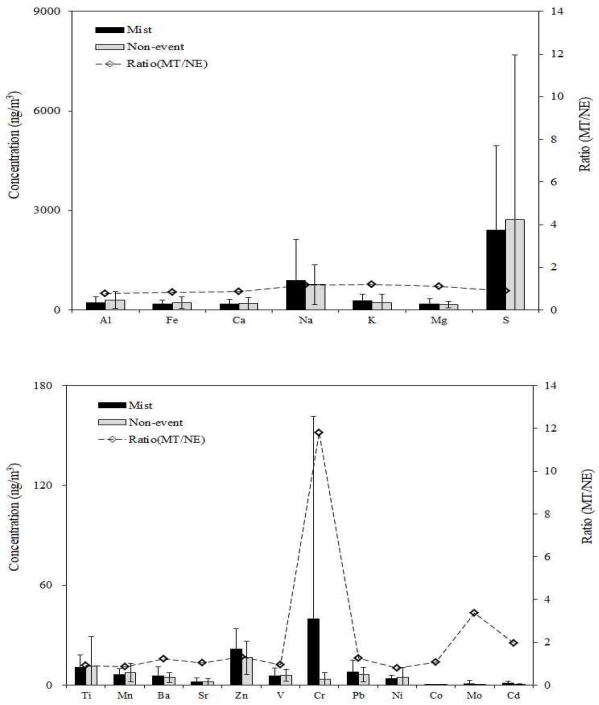


Figure 39. Comparison of concentrations and ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Mist (MT) and Non-event (NE) days.

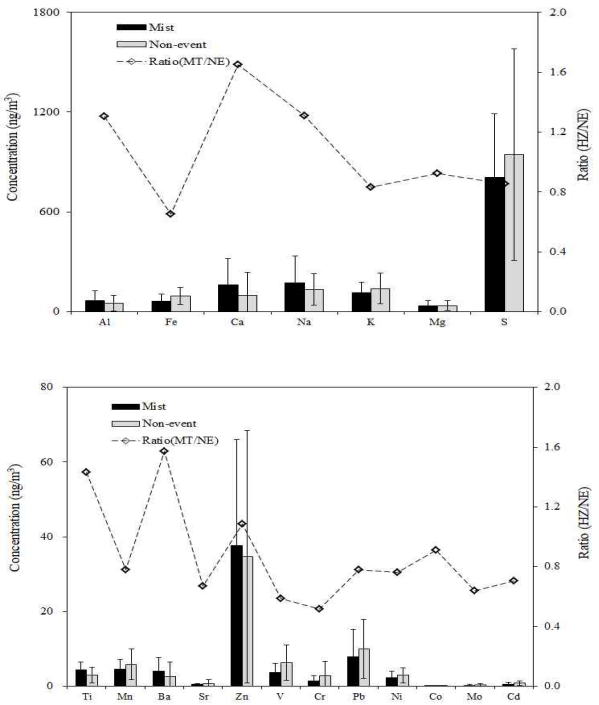
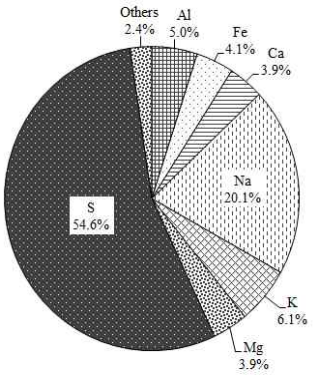


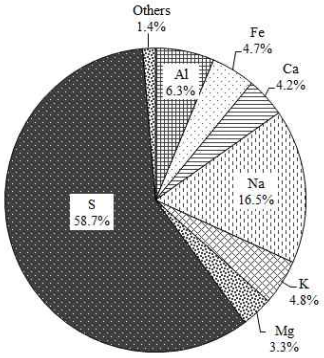
Figure 40. Comparison of concentrations and ratios of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during Mist (MT) and Non-event (NE) days.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY



Others : Ti 0.2%, Mn 0.1%, Ba 0.1%, Sr 0.0_5%, Zn 0.5%, V 0.1%, Cr 0.9%, Pb 0.2%, Ni 0.1%, Co 0.0_{03}%, Mo 0.0_2%, Cd 0.0_2%

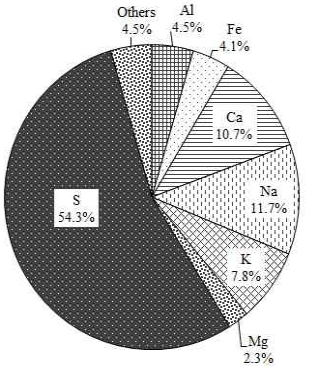
Mist



Others : Ti 0.2%, Mn 0.2%, Ba 0.1%, Sr 0.0_4%, Zn 0.4%, V 0.1%, Cr 0.1%, Pb 0.1%, Ni 0.1%, Co 0.0_2%, Mo 0.0_1%, Cd 0.0_1%

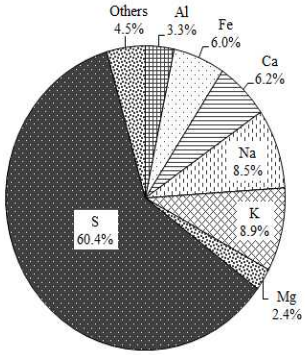
Non-event

Figure 41. Composition ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Mist and Non-event days.



Others : Ti 0.3%, Mn 0.3%, Ba 0.3%, Sr 0.0_3%, Zn 2.5%, V 0.2%, Cr 0.1%,Pb 0.5%, Ni 0.1%, Co 0.0_{05}%, Mo 0.0_2%, Cd 0.0_4%

Mist



Others : Ti 0.2%, Mn 0.4%, Ba 0.2%, Sr 0.0_4%, Zn 2.2%, V 0.4%, Cr 0.2%, Pb 0.6%, Ni 0.2%, Co 0.0_1%, Mo 0.0_2%,Cd 0.0_5%

Non-event

Figure 42. Composition ratios of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during Mist and Non-event days.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

5. 해양 및 토양의 영향

5.1 해양 농축인자

대기 에어로졸의 구성 성분은 발생기원에 따라 차이가 있지만 크게 해염, 토양, 오염기원 입자들로 나눌 수 있다. 그리고 이러한 입자들이 어떤 기원에 의해 유래되고 있는지는 농축인자(Enrichment Factor, EF)를 계산하면 추정할 수 있다. 일반적으로 에어로졸 입자에는 해염성분이 상당량 함유되며, 제주지역의 경우 그 영향이 클 것으로 예상된다. 이를 보다 정량적으로 확인하기 위하여 Na^+을 지표성분으로 하여 주요 이온성분들에 대하여 해양농축계수를 다음의 식에 의해 계산하였다(김원형 등, 2003).

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

식에서 $(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$는 해수 중 Na^+와 SO_4^{2-}, Cl^-, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+의 농도비이고, $(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}$는 에어로졸 중의 Na^+와 SO_4^{2-}, Cl^-, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+의 농도비이다. 이렇게 계산된 농축인자는 그 값이 1에 가까울수록 해염으로부터 유입되고, 1보다 클수록 이들 성분들이 해염보다는 다른 요인에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다. 그러나 EF 값이 지표성분에 따라 다소 차이를 보이기 때문에 대체적으로 EF 값이 3~5 이하의 원소들은 지표성분과 같은 기원을 갖고 그 이상의 값을 나타내면 다른 기원에 의해 유래된 원소라고 해석하고 있다(최만식 등, 1989).

연구기간 중 측정한 기상현상별 각 성분들의 해양농축계수를 Table29에 나타내었다. 고산 지역의 PM_{10} , $PM_{2.5}$입자에 해양농축계수를 살펴보면, Mg^{2+}, Cl^-는 비현상일의 경우 각각 1.1, 0.6이었고, 황사 시 각각 1.5, 0.6 이었고, 연무 시 1.2, 0.4, 박무 시 1.0, 0.6로 모두 1의 가까운 EF 값을 보아 해염의 영향을 받은 것으로 판단된다. SO_4^{2-}의 EF를 비교해 본 결과, 모든 기상현상이 1보다는 큰 값을 나타내어 해염의 영향보다는 다른 기원의 영향을 받은 것으로 추정된다. K^+의 EF는 비현상일, 황사, 박무 기간에 각각 3.4, 5.0, 4.5를 나타내어 해염의 영향을 받는 다고 판단된다. 그러나 연무의 경우 8.0을 나타내어 해염의 영향이 아닌 다른 기원에 영향을 받는 것으

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

로 추정된다. Ca^{2+}의 EF는 비현상일, 박무 시 각각 4.6, 4.4로 해염의 영향을 받는다고 판단된다. 그러나 황사, 연무의 경우 각각 50.1, 7.5을 나타내어 Ca^{2+}은 해염의 영향이 아닌 다른 기원의 영향을 받는 것으로 추정된다.

$PM_{2.5}$ 입자의 해양농축계수를 살펴보면 PM_{10} 입자와 마찬가지로 Mg^{2+}와 Cl^{-}는 각각 비현상일의 경우 각각 1.2, 0.5, 황사 시 1.7, 0.5, 연무 시 1.5, 0.1, 박무 시 1.2, 0.4로 모두 1과 가까운 EF값을 나타내어 해염의 영향을 받은 것으로 판단되어 진다. Ca^{2+}의 EF는 비현상일, 박무, 연무의 경우 1에 가까운 값을 나타내어 해염의 영향을 받는 것으로 판단된다. 반면에 황사 시에 8.3의 값을 나타내어 해염이 아닌 다른 기원의 영향을 받는 것으로 추정된다. K^{+}, SO_4^{2-}의 경우 모두 1보다 큰 값을 나타내어 해염의 영향보다는 다른 기원의 영향을 받은 것으로 예상된다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 29. Seawater enrichment factors for ionic species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols.

Species	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$			
	Non-event	Asian Dust	Haze	Mist
K^+	3.4	5.0	8.0	4.5
Ca^{2+}	4.6	50.1	7.5	4.4
Mg^{2+}	1.1	1.5	1.2	1.0
SO_4^{2-}	14.7	15.1	51.8	18.1
Cl^-	0.6	0.6	0.4	0.6

Species	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$			
	Non-event	Asian Dust	Haze	Mist
K^+	8.3	10.9	29.6	14.4
Ca^{2+}	0.9	8.3	1.0	1.2
Mg^{2+}	1.2	1.7	1.5	1.2
SO_4^{2-}	13.3	7.6	45.8	13.3
Cl^-	0.5	0.5	0.1	0.4

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

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 토양의 지표성분으로 Al을 이용하여 다음의 식으로부터 토양농축인자를 구하였다(김원형 등, 2003).

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

식 에서 $(C_x/C_{Al})_{Crust}$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 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다. Kang *et al.*(2011)은 EF<2를 보인 원소들은 지각토양에서 유래한 것으로 판단하여 이러한 원소들을 SOMs(Soil-Originated Metals), 2<EF ≤10의 범위를 지닌 원소들은 토양먼지와 인위 배출원의 영향이 혼재하여 나타난 것으로 판단하여 MSMs(Mixed Sourced Metals)라고 분류하였다. EF>10으로 높은 농축을 보이는 원소들은 주된 배출원이 지각을 구성하는 토양이 아닌 다양한 배출원들이 대기 부하에 기여한다고 판단하여 이들을 AOMs(Anthropogenic-Originated Metals)라고 분류하기도 하였다(이기호 등, 2018). Table 30~31에 연구기간 중 각 금속 성분들의 토양 농축 계수를 비교한 결과를 나타내었다.

PM_{10} 입자의 경우, 비현상일, 황사 박무 시 토양 기원으로 알려진 Fe, Ca과 미량원소인 K, Mg, Ti, Mn, 연무 시에는 Fe, Ca, K, Mg, Ti이 5.0에 가까운 EF값을 나타내었다. 비교적 작은 EF값을 나타내어 이들 성분들은 대체적으로 암석의 풍화, 토양의 비산 등에 의해 대기 에어로졸에 유입되고 있는 것으로 추정된다. 반면에 Zn, V, Pb, Ni 등은 높은 EF 값을 보였고, 이들 성분들은 토양보다는 다른 요인들에 의해 대기 에어로졸에 유입되었을 가능성이 큰 것으로 보인다(Table 29).

$PM_{2.5}$ 입자의 결과, Ca이 비현상일, 황사, 연무, 박무 시 5이하의 EF값을 나타내어 주로 Ca는 토양입자로부터 유입되었을 것으로 추정된다(Table 30).

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 30. Crustal enrichment factors for elemental species in PM_{10} aerosols.

Species	$(C_x/C_{Al})_{Aerosol}/(C_x/C_{Al})Crust$			
	Non-event	Asian Dust	Haze	Mist
Fe	1.7	1.9	2.2	1.9
Ca	1.8	2.2	1.8	2.1
Na	7.3	1.8	5.6	1.2
K	2.2	0.9	3.2	3.5
Mg	3.2	2.6	2.6	4.7
Ti	4.2	2.3	3.4	5.1
Mn	3.4	2.1	8.5	3.9
Zn	62.6	5.4	128.6	108.5
V	28.9	3.3	17.8	35.8
Pb	109.2	11.4	386.6	180.3
Ni	83.6	29.3	78.2	87.8
Co	3.7	3.7	6.2	5.2

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 31. Crustal enrichment factors for elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols.

Species	$(C_x/C_{Al})_{Aerosol}/(C_x/C_{Al})Crust$			
	Non-event	Asian Dust	Haze	Mist
Fe	4.2	0.9	2.0	2.1
Ca	5.0	0.7	1.1	6.3
Na	7.1	0.4	5.1	7.2
K	7.7	0.4	5.1	4.9
Mg	4.3	1.2	2.0	3.1
Ti	6.2	1.5	3.0	6.8
Mn	15.1	1.1	8.3	9.0
Zn	744.4	8.2	238.6	620.1
V	173.7	3.4	16.5	78.2
Pb	968.4	14.7	614.0	579.5
Ni	278.6	29.3	74.0	162.3
Co	15.5	1.9	6.4	10.8

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

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_3으로 전환된다. 그리고 NH_3나 토양 중의 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_3에 의한 산성화 기여도를 평가할 수 있다.

이를 위해 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 입자의 산성 음이온(nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, $HCOO^-$, CH_3COO^-)과 염기성 양이온(H^+, NH_4^+, nss-Ca^{2+})의 당량농도를 기상현상별로 구분하여 Table 32에 수록하였다. 결과와 같이 비현상일에 양이온과 음이온의 당량농도 합은 각각 0.098, 0.106 μeq/m^3, 미세입자에서 각각 0.085, 0.084 μg/m^3로 PM_{10}과 $PM_{2.5}$에서 모두 대체적으로 비슷한 당량농도 합을 나타내었다.

기상현상 별로 황사 시 PM_{10}에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 0.127, 0.126μg/m^3로 나타났으며, $PM_{2.5}$ 입자에서는 양이온과 음이온 당량농도 합이 각각 0.045, 0.053 μg/m^3로 비슷한 수치를 보였다. 연무 시에는 PM_{10} 입자에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.322, 0.355 μg/m^3로 비슷한 수치를 보였으며, $PM_{2.5}$입자에서의 당량 농도 합 역시 각각 0.303, 0.301 μg/m^3로 유사한 수치를 나타내었다. 또 박무 시에는 PM_{10}과 $PM_{2.5}$에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.114, 0.118과 0.088, 0.083 μg/m^3로 조사되었다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 32. Comparison between the sums of equivalent concentration of basic cations and acidic anions in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols.

Meteorology	Equivalent Concentration (%)							
	PM_{10}				$PM_{2.5}$			
	Cation		Anion		Cation		Anion	
Non-event	H^+	0.006	$nss\text{-}SO_4^{2-}$	0.071	H^+	0.004	$nss\text{-}SO_4^{2-}$	0.068
	NH_4^+	0.085	NO_3^-	0.032	NH_4^+	0.079	NO_3^-	0.015
	$nss\text{-}Ca^{2+}$	0.007	$HCOO^-$	0.001	$nss\text{-}Ca^{2+}$	0.001	$HCOO^-$	0.000_3
			CH_3COO^-	0.002			CH_3COO^-	0.000_5
	Total	0.098	Total	0.106	Total	0.085	Total	0.084
Asian Dust	H^+	0.003	$nss\text{-}SO_4^{2-}$	0.069	H^+	0.004	$nss\text{-}SO_4^{2-}$	0.038
	NH_4^+	0.028	NO_3^-	0.056	NH_4^+	0.025	NO_3^-	0.014
	$nss\text{-}Ca^{2+}$	0.096	$HCOO^-$	0.000_4	$nss\text{-}Ca^{2+}$	0.016	$HCOO^-$	0.000_1
			CH_3COO^-	0.001			CH_3COO^-	0.001
	Total	0.127	Total	0.126	Total	0.045	Total	0.053
Haze	H^+	0.021	$nss\text{-}SO_4^{2-}$	0.261	H^+	0.021	$nss\text{-}SO_4^{2-}$	0.237
	NH_4^+	0.289	NO_3^-	0.088	NH_4^+	0.280	NO_3^-	0.060
	$nss\text{-}Ca^{2+}$	0.012	$HCOO^-$	0.004	$nss\text{-}Ca^{2+}$	0.001	$HCOO^-$	0.003
			CH_3COO^-	0.001			CH_3COO^-	0.001
	Total	0.322	Total	0.355	Total	0.303	Total	0.301
Mist	H^+	0.007	$nss\text{-}SO_4^{2-}$	0.089	H^+	0.005	$nss\text{-}SO_4^{2-}$	0.068
	NH_4^+	0.100	NO_3^-	0.026	NH_4^+	0.081	NO_3^-	0.014
	$nss\text{-}Ca^{2+}$	0.007	$HCOO^-$	0.001	$nss\text{-}Ca^{2+}$	0.002	$HCOO^-$	0.001
			CH_3COO^-	0.002			CH_3COO^-	0.001
	Total	0.114	Total	0.118	Total	0.088	Total	0.083

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

또한, PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 이온성분 분석 결과로부터 무기산 SO_4^{2-}, NO_3^-와 주요 유기산 음이온($HCOO^-$, CH_3COO^-)을 중심으로 이들의 산성화 기여율을 조사해 보았다(Table 33). 즉, 분석한 산성 음이온의 당량농도 합에 대한 무기산 음이온과 유기산 음이온의 당량 농도비를 비교하는 방법으로 두 성분의 산성화 기여도를 평가하였다. SO_4^{2-}의 산성화 기여울은 PM_{10} 입자에서 비현상일, 황사, 연무, 박무 시 각각 67.0, 54.6, 73.7, 75.6%로 나타났고, $PM_{2.5}$ 입자에서는 각각 80.9, 71.2, 78.6, 81.9%로 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 모두 박무 시 가장 높은 산성화 기여도를 보였다. 반면에 NO_3^-의 산성화 기여율은 PM_{10} 입자에서 비현상일, 황사, 연무 박무 시 각각 30.6, 44.4, 24.9, 21.7%이었고, $PM_{2.5}$ 입자에서 각각 18.1, 27.1, 19.9, 16.5%로 연무 시 PM_{10}과 $PM_{2.5}$에서 가장 높은 산성화 기여율을 보였다.

또한 유기산의 산성화 기여율을 위와 동일한 방법으로 조사하였다. 대기 중의 유기산을 aliphatic acid, olefinic acid, aromatic acid 등 100종 이상의 다양한 카르복시산 형태로 존재하며, 이중 가장 다량성분으로 알려진 포름산(HCOOH)과 아세트산(CH_3COOH)인 것으로 알려져 있다(이동은 등, 2011). 본 연구에서는 $HCOO^-$와 CH_3COO^-의 당량농도를 기준으로 유기산 음이온의 산성화 기여율을 조사하였다. 유기산의 산성화 기여율은 PM_{10} 입자에서는 비현상일, 황사, 연무, 박무 시 각각 2.4, 1.1, 1.5, 2.7%이고, $PM_{2.5}$ 입자에서는 각각 1.0, 1.7, 1.5, 1.6%로 무기산에 비해 훨씬 낮은 기여도를 보였다.

이러한 결과들을 종합해 보면, 고산지역 미세먼지의 산성화는 주로 무기산 음이온인 nss-SO_4^{2-}, NO_3^-에 의한 영향을 크게 받으며, 이를 중화시키는 주요 성분은 H^+, NH_4^+, nss-Ca^{2+} 등의 염기성 양이온이 관여하고 있음을 알 수 있었다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 33. Acidity contributions of acidic anions during Non-event, Asian dust, Haze and Mist days.

Meteorology	Acidity Contributions(%)							
	PM_{10}				$PM_{2.5}$			
	Inorganic acid		Organic acid		Inorganic acid		Organic acid	
Non-event	$nss\text{-}SO_4^{2-}$	67.0	$HCOO^-$	0.81	$nss\text{-}SO_4^{2-}$	80.9	$HCOO^-$	0.40
	NO_3^-	30.6	CH_3COO^-	1.61	NO_3^-	18.1	CH_3COO^-	0.58
	Total	97.6	Total	2.4	Total	99.0	Total	1.0
Asian Dust	$nss\text{-}SO_4^{2-}$	54.6	$HCOO^-$	0.28	$nss\text{-}SO_4^{2-}$	71.2	$HCOO^-$	0.15
	NO_3^-	44.4	CH_3COO^-	0.77	NO_3^-	27.1	CH_3COO^-	1.55
	Total	98.9	Total	1.1	Total	98.3	Total	1.7
Haze	$nss\text{-}SO_4^{2-}$	73.7	$HCOO^-$	1.10	$nss\text{-}SO_4^{2-}$	78.6	$HCOO^-$	1.15
	NO_3^-	24.9	CH_3COO^-	0.37	NO_3^-	19.9	CH_3COO^-	0.32
	Total	98.5	Total	1.5	Total	98.5	Total	1.5
Mist	$nss\text{-}SO_4^{2-}$	75.6	$HCOO^-$	1.14	$nss\text{-}SO_4^{2-}$	81.9	$HCOO^-$	0.61
	NO_3^-	21.7	CH_3COO^-	1.60	NO_3^-	16.5	CH_3COO^-	1.00
	Total	97.3	Total	2.7	Total	98.4	Total	1.6

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

6.2 기상현상별 중화 특성

일반적으로 대기 중의 황산화물과 질소산화물은 H_2SO_4, HNO_3으로 전환되어 대기 입자상 물질에 유입된다. 그리고 대부분 NH_3, $CaCO_3$, $MgCO_3$ 등과 같은 염기성 물질에 의해 중화되어, 이 중 NH_3, $CaCO_3$이 주로 중화에 기여하고 있는 것으로 알려져 있다(Kang *et al.,* 2009). 이 들 두 물질에 의한 중화는 다음의 식에 의해 중화인자(Nutralization 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 $[NH_4^+]$, $[nss\text{-}Ca^{2+}]$, $[nss\text{-}SO_4^{2-}]$, $[NO_3^-]$는 각 성분의 당량농도를 나타낸다.

비현상일 기간 동안 암모니아에 의한 중화인자는 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자에서 각각 0.78, 0.07로 나타났으며, 탄산칼슘에 의한 중화인자는 각각 0.07, 0.02로 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} 입자에서 암모니아 중화인자는 각각 0.21, 0.84, 0.84로 연무와 박무 시 높은 중화인자를 나타내었다. 탄산칼슘에 의한 중화인자는 각각 0.07, 0.67, 0.04, 0.08로 황사 시에 탄산칼슘의 중화인자가 가장 높게 나타났다. 또한 $PM_{2.5}$ 입자에서 암모니아 중화인자는 각각 0.47, 0.95, 0.98로 나타났으며, 탄산칼슘에 의한 중화인자는 각각 0.25, 0.01, 0.04로 연무, 박무 시 암모니아에 의한 중화인자가 높게 나타났다. 이러한 결과들을 종합해보면, PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 입자에서 산성물질의 중화는 주로 암모니아에 의해 일어나며, 탄산칼슘에 의한 중화는 PM_{10} 입자에서 주로 일어나고 있음을 확인 할 수 있었다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 34. Neutralization factors by ammonia and calcium carbonate in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols during Non-event, Asian dust, Haze and Mist days.

Meteorology	Neutralization Factors			
	NF_{NH_3}		NF_{CaCO_3}	
	PM_{10}	$PM_{2.5}$	PM_{10}	$PM_{2.5}$
Non-event	0.78	0.92	0.07	0.02
Asian Dust	0.21	0.47	0.67	0.25
Haze	0.84	0.95	0.04	0.01
Mist	0.84	0.98	0.08	0.04

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Ⅳ. 결론 및 요약

제주도 고산에서 2017년에 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 에어로졸을 채취하여 기상현상별 화학조성을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

제주도 고산지역의 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 질량농도는 비현상일을 기준으로 각각 21.0 μg/m^3, 11.9 μg/m^3이었다. PM_{10} 입자의 이온성분은 nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Cl^- > Na^+ > K^+ > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+} > CH_3COO^- > $HCOO^-$ > $CH_3SO_3^-$ > F^- 순으로 높았다. 이온성분 조성은 인위적 성분이 가장 높고, 다음으로 해염, 토양 성분으로 높은 조성을 나타내었다. 원소성분 역시 인위적 성분, 해염 성분, 토양 성분 순으로 높은 조성을 차지하였다.

$PM_{2.5}$ 입자의 이온성분 농도는 nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > Cl^- > K^+ > Mg^{2+} > CH_3COO^- > $CH_3SO_3^-$ > nss-Ca^{2+} > $HCOO^-$ > F^- 순으로 높았다. $PM_{2.5}$ 이온조성 역시 PM_{10}과 유사하게 인위적 성분. 해염, 토양 성분 순으로 높았고, PM_{10}에 비해 상대적으로 인위적 성분의 조성이 더 높은 반면 해염, 토양 성분 조성은 낮은 특징을 보였다. 원소성분의 조성은 인위적 기원 성분이 훨씬 높고 다음으로 토양 성분, 해염 성분이 순으로 높은 조성비를 나타내었다.

$PM_{2.5}/PM_{10}$ 농도비는 nss-SO_4^{2-}, NH_4^+이 각각 0.9, 1.0으로 이들 성분들은 주로 $PM_{2.5}$에 많이 분포하고, nss-Ca^{2+}, Na^+, Cl^-은 상대적으로 PM_{10}에 많이 분포하는 경향을 보였다.

역궤적 분석 결과에서는 연구기간에 기류가 대부분 중국대륙에서 유입(67.2%)되었고, 이 시기에 인위적 기원 성분들의 농도가 높은 농도를 나타내었다. 주성분분석(PCA) 결과, PM_{10}, $PM_{2.5}$ 입자 조성은 모두 해염 영향이 가장 큰 것으로 나타났으며, 그 다음으로 인위적 영향과 토양입자 유입 영향이 큰 것으로 조사되었다.

기상현상별로는 황사 시 PM_{10} 질량농도가 비현상일에 비해 1.5~4.9배, $PM_{2.5}$ 질량농도는 2차 황사 시(2017년 5월 6일) 1.8배까지 증가하였다. 성분별로는 nss-Ca^{2+} 농도가 PM_{10}에서 13.7배, $PM_{2.5}$에서 12.0배 높고, 원소 성분은 Al, Fe, Ca, Mn, Ba, Sr 농도가 PM_{10} 입자에서 3.8~8.9배 증가하였다. 연무 시에는 nss-SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^- 농도가 PM_{10}에서 2.7~3.7배, $PM_{2.5}$에서 3.5~3.9배로 PM_{10}에 비해 $PM_{2.5}$에서 농도가 크게 증가하였다. 박무 시에는 nss-SO_4^{2-}, NH_4^+ 농도가 PM_{10}에서 1.2배, $PM_{2.5}$에서 1.0배 증가하였다. 이처럼 제주도 고산지역의 미세먼지는 황사 시에 PM_{10}

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

에서 토양 성분, 연무와 박무 시에는 $PM_{2.5}$에서 2차 오염물질의 농도가 증가하는 기상현상별 특성을 나타내었다.

본 연구를 통해 국내 대표 청정지역인 제주도 고산지역 대기질은 중국으로부터 유입되는 기류의 영향을 받고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 연무와 박무 시에 $PM_{2.5}$에서 인위적 기원 성분의 농도가 크게 증가하고, 황사 시에는 PM_{10}에서 토양 입자의 유입이 높게 상승하는 특징을 나타내었다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

V. 참 고 문 헌

1. 강미혜, 윤호균, 박후경, 신덕영, 김영호, 이순희, 정권, 김주형 (2006), 박무기간 중 서울시 대기 입자상물질의 분포, 한국대기환경학회 2006년 추계학술대회논문집, 399-400.
2. 강병욱, 이항성 (2015), 충주시 초미세먼지($PM_{2.5}$)의 배출원 기여도 추정에 관한 연구 한국대기환경학회지. 31(5), 437-448.
3. 국립환경과학원 (2007), 장거리이동 입자상물질의 화학적 특징과 거동에 관한 연구(Ⅲ).
4. 기상청 (2014) 부울경, 올 들어 세 번재 황사, (2014. 3. 18), 부산지방기상청 예보과.
5. 김기현, 최규훈, 강창희 (2002), 2001년 봄철 서울시 북동부지점에서 관측한 중금속성분의 농도분포, 23(6), 한국지구과학학회지, 514-525.
6. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003), 고산에서 측정한 $PM_{2.5}$ 이온 농도 특성: 1998~2002년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(3), 333-343.
7. 김나경 (2004), 고산에서 측정한 입자상 질산염 농도특성, 이화여자대학교 과학기술대학원 석사학위 청구논문.
8. 김병화 (1999), 수원지역 대기질 관리를 위한 $PM_{2.5}$와 PM_{10}의 화학적 특성의 통계분석, 경희대학교 석사학위 논문.
9. 김선영, 이승호 (2013), 한국에 출현한 황사의 발원지별 기상 특성 분석, 대한지리학회지 48(2), 167-183.
10. 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003), 제주도 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
11. 나덕재, 이병규 (2000), 산업도시 대기 중 PM_{10}의 농도 및 금속원소 성분의 특성 연구, 16(1), 23-35.
12. 류성윤, 김영준 (2005), 3-Stage DRUM 샘플러를 이용한 광주 도심지역의 봄철과 여름철 $PM_{2.5}$ 원소적 조성비교, 한국대기환경학회지, 21(6), 699-708.
13. 명준표 (2016), 미세먼지와 건강 장애, 대한내과학회지, 91(2), 106-113.
14. 문지용, 김영복, 이지영, 정기호 (2001), 울산대기 중 중금속 분포 특성, Analytical science & technology, 14(5) 442-450.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

15. 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.
16. 박성현 (2018), 한라산 1100고지 대기 미세먼지의 화학조성 및 배출특성 : 2012~2013년 측정, 제주대학교 석사학위 논문.
17. 박태현, 안준영, 최진수, 임용재, 박진수, 김정호, 오준, 이용환, 홍유덕, 홍지형, 최용주, 이태형 (2017), 한반도 서부유입권역에서 대기 중 에어로졸 성분의 물리·화학적 특성 연구 Ⅲ. 화학적 거동 및 장거리 이동, 한국대기환경학회지, 32(2), 124-13.
18. 배수야, 김용표 (2003), 수도권에서 아황산가스의 황산염으로 전환 시 각 과정의 상대적 기여도, 한국대기환경학회, 19(4), 451-465.
19. 배현주 (2014), 서울시 미세먼지(PM_{10})와 초미세먼지($PM_{2.5}$)의 단기노출로 인한 사망영향, 한국환경보건학회지 40(5), 346-354.
20. 신동호, 노영민 (2016), 황사 발원지에서 선포토미터를 활용한 에어로졸의 광학적 특성 산출과 미세먼지 속 황사구분, 대한원격탐사학회지, 32(3), 245-251.
21. 신수현 (2017), 2016년 봄철 제주도 고산지역 대기 에어로졸의 기상현상별 화학조성, 제주대학교 석사학위 논문.
22. 신은상, 김희강 (1992), 서울시에서의 대기부유먼지에 대한 황사의 영향, 한국대기보전학회지, 8(1), 52-57.
23. 심상규, 강창희, 김용표 (1994), 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기환경학회지, 10(2), 98-104.
24. 오세원 (2011), 천안시 대기 입자 중 수용성 이온성분의 계절적 특성 및 요인분석을 통한 오염기여도 평가, 12(2), 1020-1026.
25. 유근혜. 박승식, 김영성, 신혜정, 임철수, 반수진, 유정아, 강현정, 서영교, 강경식, 조미라, 정선아, 이민희, 황태경, 강병철, 김효선 (2018), 대기오염집중측정소별 2013 ~2015년 사이의 $PM_{2.5}$ 화학적 특성 차이 및 유발인자 조사, 한국대기환경학회지, 34(1), 16-37.
26. 윤마병, 정용승 (1995), 청주-청원 지역에서 관측한 안개와 박무의 특성연구, 한국대기보전학회지, 12(1), 15-21.
27. 이기호, 허철구 (2018), 제주시 미세먼지($PM_{2.5}$)에 함유된 원소의 조성 특성 및

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

오염원, 한국환경과학회지, 27(7), 543-554.
28. 이동은, 김원형, 조은경, 한종헌, 강창희, 김기현 (2011), 제주도 고산지역 대기 미세입자의 산성화 및 중화 특성: 2008년 측정 결과, 한국대기환경학회지, 27(5), 603-613.
29. 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.
30. 이순봉, 정덕상, 조은경, 김현아, 황은영, 강창희 (2011), PM_{10}, $PM_{2.5}$ 미세먼지의 조성 및 오염 특성: 2008년 제주도 고산지역 측정 결과, 한국분석과학회, 24(4), 310-318.
31. 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.
32. 이준복, 강미혜 안미진, 김영호, 유승성, 신덕영, 전은미, 김홍주, 정권 (2008), 2007년 서울지역 연무 사례 조사, 한국대기환경학회 2008년 춘계학술대회논문집, 540-541.
33. 이재윤 (2017), 국내 배경지역 미세먼지의 화학조성 및 배출 특성: 2013~2015년 측정, 제주대학교 석사학위 논문.
34. 이해영, 김승범, 김수민, 송승주, 전영신 (2011), 짙은 황사와 연무가 공존한 대기의 에어로솔 특성: 2009년 3월 15~17일, 한국대기환경학회지, 27(2), 160-168.
35. 임지혜, 안준영, 서석준, 서영교, 홍유덕, 한진석 (2016), PMF 모델을 이용한 2015년 백령도 지역 $PM_{2.5}$의 배출원 확인 및 기여도 추정, 한국도시환경학회지, 16(4), 461-471.
36. 전병일 (2017), 부산 지역 연무 발생일의 미세먼지 중금속과 이온 성분 농도 특성, 한국환경과학회지, 26(6), 767-778.
37. 전영신, 임주연, 최병철 (2003), 황사현상과 연무현상에 따른 서울의 봄철 에어러솔 특성, 한국기상학회지, 39, 459-474.
38. 전혜리, 최수현, 임지영, 박희진, 홍은주, 손부순 (2012), 대기중 $PM_{2.5}$ 중금속성분의 화학적 특성, 한국환경보건학회지, 39(3), 233-240.
39. 정용승 (1996), 한·중 대기모니터링. 과학기술부 1996, 171.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

40. 정진희, 한영지 (2008), 춘천시 $PM_{2.5}$의 질량 농도 및 이온성분 농도의 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 24(6), 682-692.
41. 조성환, 김현웅, 한영지, 김우진 (2016), 강원도 춘천과 영월에서 측정한 미세먼지 농도 특성 및 고농도 원인 분석, 한국대기환경학회지, 32(1), 100-113.
42. 조현영, 김철의 (2010), 연무와 연관된 동아시아의 종관기상 특성, Atmosphere, 20(2), 161-172.
43. 조현영, 김철희 (2011), 장거리 수송 연무 발생과 연관된 우리나라 대도시 대기질 특성, 한국대기환경학회지, 27(1), 73-86.
44. 차용호 (2008), 서울지역 미세입자 중 수용성 이온성분의 2차 생성 입자 구성비율 추정, 서울시립대학교 석사 학위논문.
45. 최만식, 조성록, 이동수 (1989), 서해안 대기 분진의 화학 조성 및 기원에 대한 연구(Ⅰ), 한국대기보전학회지, 5(2), 72-83.
46. 최진수, 황승만, 백성옥 (1995), 대구지역 대기 중 부유먼지에 함유된 화학성분의 입도별 분포특성, 대한환경공학회지 1995; 11: 279-290.
47. 최진수, 김정호, 이태형, 최용주, 박태현, 오준, 박진수, 안준영, 전하은, 구윤서, 김신도, 홍유덕, 홍지형 (2016), 한반도 서부유입권역에서 대기 중 에어로졸 성분의 화학적 특성 연구 Ⅰ. PM 농도 및 화학 성분 특성, 한국대기환경학회지, 32(5), 469-484.
48. 한상희, 김용표 (2015), 서울시 대기 중 초미세먼지($PM_{2.5}$)질량과 화학성분 농도의 장기 변동 추이, 한국대기환경학회지, 31(2), 143-156.
49. 허철구, 이기호 (2018), 제주시 도심지역 미세먼지의 화학적 조성 특성, 한국환경과학회지, 27(7), 597-610.
50. 현동림 (2014), 국내 배경지역 대기 미세먼지의 기상현상별 화학조성 비교: 2012-2013년 측정, 제주대학교 대학원, 석사학위 논문.
51. 환경부 (2013), 제2차황사피해방지종합대책(2013.03.14., 정책자료).
52. 환경부 (2013), 최근 미세먼지 현황 및 대응방향(2013.11.05. 보도자료).
53. 환경부 (2014), 황사 바로알기(2014.03.18. 발행물), 기후대기정책과
54. 환경부 (2017), 2022년까지 국내 배출량 30% 이상 감축, 나쁨일수 70% 줄인다 (새정부「미세먼지 관리 종합대책」발표)(2017.09.26. 보도자료).
55. 환경부 (2018), 미세먼지[$PM_{2.5}$] 환경기준 미국 일본 수준으로 강화(2018.03.21.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

보도자료).

56. 황길영, 이미혜, 신범철, 이강웅, 이재학, 심재설 (2008), 이어도 해양과학기지 에서 관측된 $PM_{2.5}$ 농도와 이온조성, 한국대기환경학회지, 24(5), 501-511.
57. 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.
58. Aldabe, J., D. Elustondo, C. Santamaria, E. Lasheras, M. Pandolfi, A. Alastuey, X. Querol, and J.M. Santamaria (2011), Chemical characterisation and source apportionment of $PM_{2.5}$ and PM_{10} at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain), Atmos. Res., 102(1), 191-205.
59. 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.
60. 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.
61. Choi, H., and Y. H. Zhang (2008), Predicting duststorm evolution with the vorticity theory, Atmospheric Research, 89, 338-350.
62. Choi, Y. N. (2006), Comparison of metal contents in respirable particulate mass by particle size and season in Seoul and Asan City. [dissertation]. [Asan]: Soon-chunhyang University.
63. Chow, J.C. (1995), Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, J. Air & Waste Manage. Assoc.,45, 320-382.
64. Dockery, D. W. and Stone, P. H., “Cardiovascular risks from fine particulate air pollution”, New England Journal of Medicine, 356(5), 511-513(2007).
65. Galloway, J.N. and W.C. Keene (1989), Processes controlling the concentrations of SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+, H^+, $HCOO_T$ and CH_3COO_T in

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

precipitation on Bermuda, Tellus, 41B, 427-443.

66. Gao, J. J., Tian, H. Z., Cheng, K., Lu, L., Zheng, M., Wang, S. X., Hao, J. M., Wang, K., Hua, S. B., Zhu, C. Y., Wang, Y., (2015), The variation of chemical characteristics of $PM_{2.5}$ and PM_{10} and formation causes during two haze pollution events in urban Beijing, China, Atmos. Environ., 107, 1-8.
67. 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.
68. Hao Guo, Yungang Wang, Hongliang Zhang (2017), Characterization of criteria air pollutants pollutants in Beijing during 2014-2015, 154, 334-344.
69. Ho, K. F., S. C. Lee, C. K. Chan, J. C. Yu, J. C. Chow, and X. H Yao (2003), Characterization of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Hong Kong, Atmospheric Environment, 37(1), 31-39.
70. Huang, X., I. Olmez, N.K. Aras, and G.E. Gorden (1994), Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile, Atmos. Environ., 28(8), 1385-1391.
71. IPCC, 2007, Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp.
72. Jaakko, P. (1991), Chemical Ecotoxicology, 16-17.
73. Jeon, J. M., Kang, B. W., Lee, H. S., Lee, C. M., (2010), Health risk assessment of heavy metals in $PM_{2.5}$ in industrial areas. Korean Journal of Environmental Health Sciences 36(4), 294-305. (in Korean with English abstract)
74. Junmei Zhang, L.Yang, A.Mellouki, L.Wen, Y.Yang, Y.Gao, P.Jiang, Y.Li, W.Wang (2016), Chemical characteristics and influence of continental outflow on $PM_{1.0}$, $PM_{2.5}$ and PM_{10} measured at Tuoji island in the Bohai Sea, Science

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

of the Total Environment, 573, 699-706.

75. 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.
76. 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.
77. 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.
78. Kang, C.H., W.H. Kim, H.J. Ko, and S.B. Hong (2009), Asian Dust effect on Total Suspended Particulate (TSP) compositions at Gosan in Jeju Island, Korea, Atmospheric Research, 94(2), 345-355.
79. Khan, M. F., K. Hirano, and S. Masunaga (2010), Quantifying the sources of hazardous elements of suspended particulate matter aerosol collected in Yokohama, Japan, Atmospheric environment, 44(21-22), 2646-2657.
80. Kang, J., Choi, M. S., Yi, H. I., Song, Y. H., Lee, D., Cho, J. H., (2011), A Five-year observation of atmospheric metals on Ulleung Island in the East/Japan Sea:Temporal variability and source identification, Atmos. Environ., 45, 4252-4262.
81. KMA, (2013), The weather encyclopedia.
82. Kotamarthi, V.R. and G.R.Carmichael, (1990), The long range transport of pollutants in the Pacific rim region, *Atmospheric Enviornment*, 24A(6), 1521-1534.
83. 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.
84. NIER (2011), 2010 The Annual report for operating result of air pollution intensive monitoring stations.
85. Myles, L., R.J. Dobosy, T.P. Meyers, and W.R. Pendergrass (2009), Spatial

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

variability of sulfur dioxide and sulfate over complex terrain in East Tennessee, USA, Atmos. Environ., 43, 3024-3028.

86. Myles, L., W.R. Pendergrass, C.A. Vogel, A. Yerramilli, V.B.R Dodal, B.R. Dodla, H.P. Dasari, V.S. Challa, F. Tuluri, J.M. Baham, R. Hughes, C. Patrick, J. Young, and S.J. Swanier (2010), J3. 4 Evaluation of $PM_{2.5}$ source regions over the Mississippi Gulf Coast using WRF/HYSPLIT modeling approach. 16th Conference on Air Pollution Meteorology, 17-21 January 2010, Atlanta, GA, USAN.

87. Pandolfi, M., Y.G. Castanedo, A. Alastuey, J.D. ed la Rosa, E. Mantilla, A.S. de la Campa, X. Querol, J. Pey, F. Amato, and T. Moreno (2011). Source apportionment of PM_{10} and $PM_{2.5}$ at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions, Environ. Sci. Pollut. Res., 18(2), 260-269.

88. 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.

89. 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, pp957-976.

90. 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.

91. 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.

92. Song, Z. (2004) A numerical simulation of dust storms in China, Environmental Modelling & Software, 19(2), 141-151.

93. Szigeti, T., V. G. Mihucz, M. Ovari, A. Baysal, S. Atılgan, S. Akman, and G. Zaray (2013), Chemical characterization of PM2.5 fractions of urban aerosol

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

collected in Budapest and Istanbul, Microchemical Journal, 107, 86-94.

94. United Nation Environment Programme (2002), The Asian Brown Cloud: Climate and Other Environmental impacts.

95. 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.

96. Wang, Y., G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen, and Z. An (2006), The ion chemistry, seasonal cycle, and source of $PM_{2.5}$ and TSP aerosol in Shanhai, Atmospheric Environment, 40, 2935-2952.

97. Warmeck, P. (1988), Chemistry of the Natural Atmosphere, Academic Press, New York, 426-441.

98. Watson, J. G., (2002), Visibility: Science and regulation, Air Waste Manag. Assoc., 52, 628-713.

99. 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.

100. Zhang, X. and R. Arimoto, 1993, Atmospheric trace elements over source regions for Chinese dust: concentrations sources and atmospheric deposition on the losses plateau, Amospheric Environment, 27A(13), 2051-2067.

101. 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.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY