

碩士學位論文

2008년 국내 배경지역 PM₁₀ 및 PM_{2.5}
미세먼지의 화학 조성 분석



濟州大學校 大學院

化學科

趙 銀 京

2010年 2月

2008년 국내 배경지역 PM₁₀ 및 PM_{2.5}
미세먼지의 화학 조성 분석

指導教授 姜 昌 禧

趙 銀 京

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2010年 2月

趙銀京의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ ①

委 員 _____ ①

委 員 _____ ①

濟州大學校 大學院

2010年 2月

Analysis of Chemical Compositions of PM₁₀
and PM_{2.5} Fine Dust Particles Collected at
Background Area of Korea in 2008

Eun-Kyung Cho
(Supervised by professor Chang-Hee Kang)

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

2010. 2.

This thesis has been examined and approved.

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

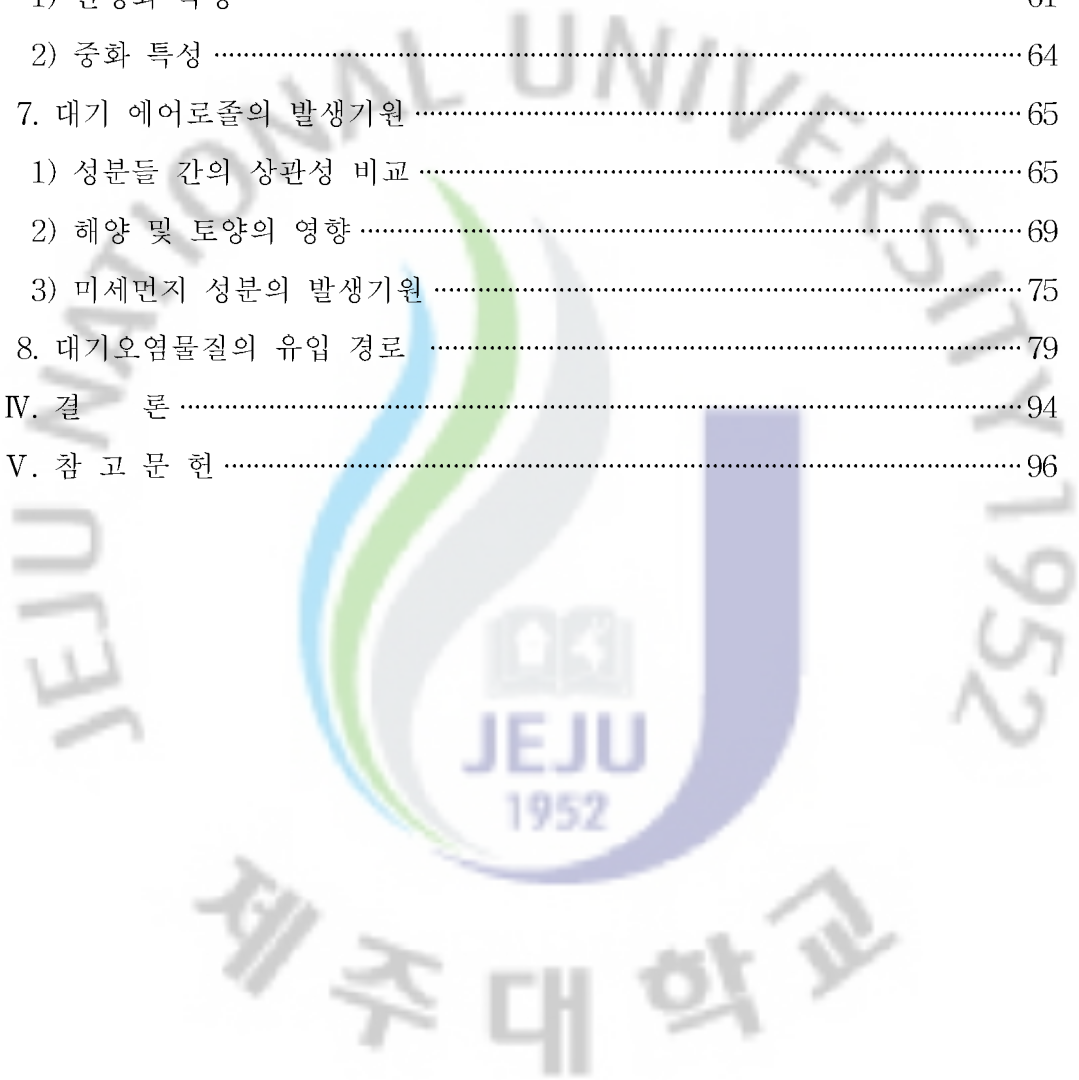
GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	v
ABSTRACT	ix
I. 서 론	1
II. 연구 방법	5
1. 측정소 설비 및 측정기기	5
1) 측정소 설비	5
2) 측정기기	5
2. 대기미세먼지 시료의 채취 및 분석	7
1) PM ₁₀ 미세먼지 시료 채취	7
2) PM _{2.5} 미세먼지 시료 채취	7
3) 질량농도 측정	7
4) 수용성 성분 분석	7
5) 금속 및 황 성분 분석	10
III. 결과 및 고찰	13
1. PM ₁₀ 과 PM _{2.5} 질량농도 측정	13
1) PM ₁₀ 과 PM _{2.5} 질량농도 측정 결과	13
2) 자동측정망 PM ₁₀ 질량농도와의 비교	19
2. 분석 데이터의 이온 수치 비교	21
3. PM ₁₀ 과 PM _{2.5} 미세먼지 분석 결과	24
1) PM ₁₀ 미세먼지의 수용성 성분 분석 결과	24
2) PM ₁₀ 미세먼지의 금속 및 황 성분 분석 결과	29
3) PM _{2.5} 미세먼지의 수용성 성분 분석 결과	34
4) PM ₁₀ 과 PM _{2.5} 농도 비교	39

4. 월별 농도 변화	42
1) 수용성 성분의 월별 농도 비교	42
2) 금속 및 황성분의 월별 농도 비교	49
5. 안개, 박무, 연무 시의 농도 비교	52
6. 산성화와 중화 특성	61
1) 산성화 특성	61
2) 중화 특성	64
7. 대기 에어로졸의 발생기원	65
1) 성분들 간의 상관성 비교	65
2) 해양 및 토양의 영향	69
3) 미세먼지 성분의 발생기원	75
8. 대기오염물질의 유입 경로	79
IV. 결 론	94
V. 참 고 문 헌	96



List of Tables

Table 1. Method detection limit for IC analysis. (n=7)	10
Table 2. Instrumental conditions and method detection limit (MDL) for ICP-AES analysis.	12
Table 3. Mass concentrations of PM ₁₀ and PM _{2.5} fine dust particles and meteorological parameters during the study.	16
Table 4. Concentrations of ionic components in PM ₁₀ fine dust particles.	26
Table 5. Concentrations of metal and sulfur elements in PM ₁₀ fine dust particles.	31
Table 6. Concentrations of ionic components in PM _{2.5} fine dust particles.	36
Table 7. Concentrations and their ratios of ionic components in PM ₁₀ and PM _{2.5} fine dust particles.	41
Table 8. Monthly concentrations of ionic components in PM ₁₀ fine dust particles.	45
Table 9. Monthly concentrations of ionic components in PM _{2.5} fine dust particles.	46
Table 10. Monthly concentrations of metal and sulfur elements in PM ₁₀ fine dust particles.	50
Table 11. Ion concentrations and their ratios in PM ₁₀ fine dust particles during fog, mist, haze and non-event periods.	55
Table 12. Ion concentrations and their ratios in PM _{2.5} fine dust particles during fog, mist, haze and non-event periods.	56
Table 13. Element concentrations and their ratios in PM ₁₀ fine dust particles during fog, mist, haze and non-event periods.	57

Table 14. Comparison between the summations of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in PM ₁₀ and PM _{2.5} fine dust particles.	63
Table 15. Neutralization factors by a few basic cations.	64
Table 16. Cross correlation of PM ₁₀ fine dust particle components.	67
Table 17. Cross correlation of PM _{2.5} fine dust particle components.	68
Table 18. Seawater enrichment factor values for ionic components in PM ₁₀ fine dust particles.	71
Table 19. Seawater enrichment factor values for ionic components in PM _{2.5} fine dust particles.	72
Table 20. Soil enrichment factors for metal elements in PM ₁₀ fine dust particles	74
Table 21. Results of Rotated Varimax factor analysis for PM ₁₀ components.	77
Table 22. Results of Rotated Varimax factor analysis for PM _{2.5} components.	78
Table 23. Sectional concentrations of ionic components of PM ₁₀ fine dust particles corresponding to the inflow pathway of air parcels.	86
Table 24. Sectional concentrations of metal and sulfur elements of PM ₁₀ fine dust particles corresponding to the inflow pathway of air parcels.	87
Table 25. Sectional concentrations of ionic components of PM _{2.5} fine dust particles corresponding to the inflow pathway of air parcels.	88

List of Figures

Figure 1. Variations of PM ₁₀ and PM _{2.5} mass concentrations during the study.	18
Figure 2. Comparison of PM ₁₀ mass concentrations between this study and Gosan Observation Network..	19
Figure 3. Cross correlation of PM ₁₀ mass concentrations between this study and Gosan Observation Network.	20
Figure 4. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM ₁₀ fine dust particles.	22
Figure 5. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM _{2.5} fine dust particles.	23
Figure 6. Variations of ion concentrations in PM ₁₀ fine dust particles.	27
Figure 7. Comparison of ionic component concentrations in PM ₁₀ fine dust particles.	28
Figure 8. Composition ratio of ionic components in PM ₁₀ fine dust particles.	28
Figure 9. Comparison of S, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg concentrations in PM ₁₀ fine dust particles.	32
Figure 10. Comparison of Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Pb, Cr, Cu, Ni, Co, Mo, Cd concentrations in PM ₁₀ fine dust particles.	32
Figure 11. Composition ratio of metal and sulfur elements in PM ₁₀ fine dust particles.	33
Figure 12. Variations of ion concentrations in PM _{2.5} fine dust particles.	37
Figure 13. Comparison of ion concentrations in PM _{2.5} fine dust particles.	38

Figure 14. Composition ratio of ionic components in PM ₁₀ fine dust particles.	38
Figure 15. PM _{2.5} /PM ₁₀ ratios of ionic component concentrations in PM ₁₀ and PM _{2.5} fine dust particles.	41
Figure 16. Comparison of monthly mean concentrations of ionic components in PM ₁₀ fine dust particles.	47
Figure 17. Comparison of monthly mean concentrations of ionic components in PM _{2.5} fine dust particles.	48
Figure 18. Comparison of monthly mean concentrations of metal and sulfur elements in PM ₁₀ fine dust particles.	51
Figure 19. Comparison of ion concentrations and their ratios in PM ₁₀ fine dust particles during fog, mist, haze and non-event periods.	58
Figure 20. Comparison of ion concentrations and their ratios in PM _{2.5} fine dust particles during fog, mist, haze and non-event periods.	59
Figure 21. Comparison of element concentrations and their ratios in PM ₁₀ fine dust particles during fog, mist, haze and non-event periods.	60
Figure 22. Cross correlations between the sums of neutralizing substances and acidic anions.	63
Figure 23. Comparison of seawater enrichment factors for PM ₁₀ ionic components.	71
Figure 24. Comparison of seawater enrichment factors for PM _{2.5} ionic components.	72
Figure 25. Comparison of soil enrichment factors for PM ₁₀ metal elements.	74
Figure 26. Five sector classification of Northeast Asia for backward trajectory analysis starting from Gosan area based on PM ₁₀	

air sampling date.	84
Figure 27. Inflow frequency comparison by sectional pathways of air parcels moving into Gosan area during PM ₁₀ air sampling period.	84
Figure 28. Five sector classification of Northeast Asia for backward trajectory analysis starting from Gosan area based on PM _{2.5} air sampling date.	85
Figure 29. Inflow frequency comparison by sectional pathways of air parcels moving into Gosan area during PM _{2.5} air sampling period.	85
Figure 30. 5-Day backward trajectories corresponding to high 30% (left) and low 30% (right) of nss-SO ₄ ²⁻ concentrations in PM ₁₀ fine dust particles.	89
Figure 31. 5-Day backward trajectories corresponding to high 30% (left) and low 30% (right) of NO ₃ ⁻ concentrations in PM ₁₀ fine dust particles.	89
Figure 32. 5-Day backward trajectories corresponding to high 30% (left) and low 30% (right) of NH ₄ ⁺ concentrations in PM ₁₀ fine dust particles.	90
Figure 33. 5-Day backward trajectories corresponding to high 30% (left) and low 30% (right) of nss-Ca ²⁺ concentrations in PM ₁₀ fine dust particles.	90
Figure 34. 5-Day backward trajectories corresponding to high 30% (left) and low 30% (right) of Pb concentrations in PM ₁₀ fine dust particles.	91
Figure 35. 5-Day backward trajectories corresponding to high 30% (left) and low 30% (right) of nss-SO ₄ ²⁻ concentrations in PM _{2.5} fine dust particles.	92
Figure 36. 5-Day backward trajectories corresponding to high 30% (left)	

and low 30% (right) of NO_3^- concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ fine dust particles.	92
Figure 37. 5-Day backward trajectories corresponding to high 30% (left) and low 30% (right) of NH_4^+ concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ fine dust particles.	93
Figure 38. 5-Day backward trajectories corresponding to high 30% (left) and low 30% (right) of nss-Ca^{2+} concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ fine dust particles.	93



ABSTRACT

The PM₁₀ and PM_{2.5} fine dust particles have been collected at Gosan site, which is one of the background sites in Korea, and their compositions have been analyzed to understand the pollution characteristics and emission sources. The mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} particles at Gosan area were 37.6±20.1 and 22.9±14.3 µg/m³, respectively, showing that the content ratio of PM_{2.5} to PM₁₀ was 61.0%. In the result of ion balance comparison, the correlation coefficients(r) between the sum of cationic equivalent concentrations and the sum of anionic equivalent concentrations were 0.982 and 0.991, respectively, for PM₁₀ and PM_{2.5} fine dust particles, indicating a good correlation. The concentrations of ionic components of PM₁₀ particles were in the order of nss-SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > NH₄⁺ > Na⁺ > HCO₃⁻ > nss-Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺ > CH₃COO⁻ > HCOO⁻ > F⁻ > CH₃SO₃⁻ > H⁺, and those of metal and sulfur elements were in the order of S > Na > Al > Ca > Fe > K > Mg > Zn > Ni > Cr > Pb > Ti > Mn > V > Cu > Sr > Ba > Mo > Co > Cd. The concentrations of ionic components of PM_{2.5} particles have shown the order of nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺ > K⁺ > nss-Ca²⁺ > HCO₃⁻ > Cl⁻ > CH₃COO⁻ > Mg²⁺ > HCOO⁻ > CH₃SO₃⁻ > F⁻ > H⁺. From the study of size-segregated aerosols components, the concentration ratios of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ in PM_{2.5}/PM₁₀ particles were 0.94, 0.56, 1.02, respectively, showing that these components were mostly in the fine particles. The concentration ratios of fog-mist/non-event of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ in PM₁₀ were 0.9, 0.7, 0.9, respectively, and those of haze/non-event were 3.5, 3.4, 4.3, respectively, showing that the concentrations of these components increased highly at haze events. The concentration ratios of fog-mist/non-event of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ in PM_{2.5} were 1.1, 0.7, 1.2,

respectively, and those of haze/non-event were 2.8, 3.8, 3.7, respectively, showing that the concentrations of the anthropogenic components in PM₁₀ and PM_{2.5} fine dust particles have highly been increased at haze events. The acidification contribution of SO₄²⁻ and NO₃⁻ in PM₁₀ was 96.5%, and that in PM_{2.5} was 97.3%. And those of HCOO⁻ and CH₃COO⁻ in PM₁₀ and PM_{2.5} were 2.9% and 2.0%, respectively. On the other hand, the neutralization of NH₃ was 72.8% and 82.3%, and that of CaCO₃ was 22.5% and 13.3% in PM₁₀ and PM_{2.5}, respectively. From the factor analyses to search for the source origins, the PM₁₀ fine dust particles have been found to be mainly influenced by anthropogenic sources, followed by soil and marine sources. Meanwhile, the PM_{2.5} fine dust particles were largely influenced by anthropogenic and soil sources, and followed by biogenic and marine sources. The backward trajectory analyses have been performed in order to investigate the inflow path of the components of PM₁₀ and PM_{2.5} fine dust particles. In the results, the concentrations of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺, and Pb were high when the air parcels had been inflowed from the China continent, and relatively low when they had come through the North Pacific Ocean and East Sea. In consequence, the air quality in Jeju area seems to be influenced largely by the pollution from China.

I. 서 론

대기 중의 입자상 물질은 입자크기가 크고 쉽게 침적되는 강하분진과 비교적 오래 대기 중에 떠있는 부유분진으로 구분된다. 대기 부유분진은 먼지, 매연, 검댕, 액적 등의 고체상 또는 액체상 물질로 구성되어 있고, 성분·조성이나 입자크기에 따라 인간의 건강이나 식물의 생육에 크게 영향을 미친다. 그리고 발생기원에 따라 입자의 크기, 밀도, 흡습성 등 물리적 특성이 다르고, 중금속이나 수용성 성분의 함량 등 화학적 조성이 다른 특징을 나타낸다. 또 빛의 산란, 흡수 등 지구의 복사평형에 영향을 주기 때문에 기후 변화에도 큰 영향을 미친다 (Takamura *et al.*, 2007).

대기 부유 입자는 자연발생원에서 직접 대기 중에 배출되는 해양입자, 토양입자 등의 1차 입자(primary particle)와 주로 연소, 소각 등에 의해 인위적으로 발생된 가스상 물질이 물리적, 화학적 전환과정을 거쳐 생성된 2차 입자(secondary particle)로 구분할 수 있다. 특히 대기 에어로졸은 지구에 도달하는 태양 빛을 산란, 흡수시켜 복사 평형에 중요한 역할을 하고, 또 대기 중 구름 형성에 필요한 응축 핵으로 지구 기후변화에도 영향을 미친다(김평래 등, 2009; Kim *et al.*, 2006). 또한 유해 성분을 포함한 미세입자는 폐포에 침착율이 높고 독성이 강하여 인체 건강에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Hong *et al.*, 2002).

우리나라는 1983년부터 총부유먼지(TSP)의 대기환경기준을 설정하여 관리해 왔다. 그리고 에너지 정책 개선, 배출시설 규제 등으로 대기질이 크게 개선되면서 2001년에는 TSP를 대기환경기준 항목에서 제외하고, 1995년부터는 PM₁₀ 환경기준으로 재정하여 관리하고 있다. 그러나 PM₁₀ 미세먼지 농도는 수도권을 중심으로 도쿄, 런던, 뉴욕, 파리의 2~3배 이상의 수준을 나타내고 있고, EU 기준인 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 훨씬 상회하고 있다. 정부는 2007년부터는 PM₁₀ 대기환경기준을 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 더욱 강화시켜 이러한 대기질 개선에 노력을 기울이고 있다(환경부, 2007).

PM₁₀ 미세먼지는 호흡 시 체내에 흡입되기 쉬우며, 비표면적이 크고 각종 유

해성분을 함유하고 있어 환경보건학적 중요성이 매우 크다. 특히 호흡기질환, 시정 악화, 농작물 등의 생태계에 부정적인 영향을 야기한다는 사실은 널리 알려져 있다(Bahadur *et al.*, 2009). 일례로 2008년 10월 5~20일 사이에 서울을 비롯한 수도권 일대에서 PM₁₀이 경보수준 (200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)은 아니나 평소보다 2~3배 높은 수준으로(일평균 농도 98~155 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 장기간 지속됨에 따라 환경부에서는 정체성 고기압의 영향으로 혼합고가 낮아져(500~800 m) 대기오염 물질이 확산되지 못해 고농도 현상이 지속되고 있다고 보도자료를 발표하기도 하였다(환경부, 2008). 환경부에서는 2007년부터 PM₁₀, NO₂의 대기환경기준을 강화하였으며, PM₁₀의 경우 연평균 기준은 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로, 일평균 기준은 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 개정하여 이들 물질에 대한 오염도 저감에 비중을 강화하였다. 그러나 PM₁₀으로 인한 인체 영향은 장기기준(연평균)을 달성한다 하더라도 단기기준(일평균)을 초과할 경우 더 심각한 것으로 알려져 있어 단기간에 발생하는 고농도 오염물질의 중요도가 크며, 영국과 일본의 경우에는 장기기준 없이 단기기준만 설정되어 있다(황윤정 등, 2009; 백성욱과 구윤서, 2008).

유럽연합에서는 연평균 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 PM₁₀ 환경기준을 2005년부터 2010년까지 연평균 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 낮추는 것을 목표로 하고 있다(Rodriguez *et al.*, 2003). 우리나라는 향후 10년 이내에 수도권지역의 대기환경을 선진국 수준으로 개선하기 위한 '수도권 대기환경개선에 관한 특별법'을 2003년 12월에 제정하고, 2005년 1월부터 시행하고 있다(환경부, 2005). 이 특별법에 의거해 수립된 '수도권 대기환경관리 기본계획'의 목표는 서울시의 PM₁₀ 농도를 2014년까지 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 줄이는 것이다. 이러한 PM₁₀ 저감 대책들이 효과적으로 실행되기 위해서는 우선 기존 측정망 자료 분석을 통해서 PM₁₀ 농도변화 추이와 특성을 이해하고 그 주요 원인을 파악하는 등 PM₁₀ 농도변화를 이해하기 위한 종합적인 연구가 뒷받침 되어야 한다(한지현 등, 2008; 김용표, 2006).

PM_{2.5} 미세먼지는 기체상 전구물질이 이동되는 동안 다양한 물리화학적 반응을 통해 생성되며, 기후변화에 영향을 끼치고, 시정장애 및 호흡기 질환을 일으키는 주요 물질이다(He *et al.*, 2004; Holler *et al.*, 2002). 특히 큰 입자상 물질과는 달리 자연적인 원인보다는 인위적인 원인에 큰 영향을 받는다. 산업시설 등에서 배출된 NH₃, SO₂, NO_x, VOC_s가 이동되는 동안 산화되며 미세입자를 형성한

다. 대기 입자상 물질은 대기오염물질의 장거리 이동 정도와 영향을 결정하는 중요한 인자이며, 그 조성을 통해 오염의 원인 및 특성을 파악할 수 있다(Kim *et al.*, 1999). 이처럼 기후변화 및 질병 유발의 위해성 때문에 선진국에서는 PM_{2.5}의 특성을 파악하고 저감 방안을 마련하기 위해 다양한 연구를 수행하고 있다(황길영 등, 2008; Wilson *et al.*, 2002).

PM_{2.5}의 대기 중 체류시간은 약 7일로 PM₁₀에 비해 2~3배 길기 때문에 (NARSTO, 2003) 국내뿐 아니라 주변국들의 영향을 받는다. 중국의 경우 석탄 사용으로 인한 황산화물의 배출량이 전체 황산화물 배출의 84%를 차지하고, 2000년 기준으로 2,760만 톤에 달하며, 이는 주변국에 비해 월등히 높은 수치이다(Ohara *et al.*, 2007). 특히 겨울철에는 난방연료 사용의 증가로 인해 SO₄²⁻ 배출이 여름 배출량의 2배 정도 된다. 상하이나 베이징과 같은 대도시에서는 PM_{2.5}의 주성분 중 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺가 질량의 50%를 넘는다(Xiaohong *et al.*, 2002).

이처럼 PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지는 물리화학적 특성 및 발생원에서 큰 차이를 보인다. 조대입자(10~2.5 μm)는 주로 바람에 의한 흙먼지나 해염 등 주로 기계적인 현상에 의해 발생된다. 그러나 미세입자(2.5 μm 이하)는 대기 중의 질소산화물, 황산화물, 암모니아, 휘발성유기화합물의 화학반응에 의해 생성된 황산염, 질산염, 비휘발성 유기물 등의 2차 오염물질로 구성되어 있다(고희정 등, 2009). 따라서 입자크기에 따라 조성, 기원이 다르고 계절적 특성도 다르기 때문에 입경분포별로 성분을 비교함으로써 조성을 비교할 필요가 있다(국립환경과학원, 2006). 그리고 입자 크기에 따라 화학조성이나 발생 메커니즘이 확연한 차이로 보이고 있어서 PM_{2.5}와 PM_{2.5-10}의 구성 성분을 구분하여 비교하는 것은 의미가 있다. 또한 대기 에어로졸의 조성은 기상조건이 중요한 변수로 작용하며, 주요 인자로 풍속, 기온, 강수량, 대기안정도 등을 들 수 있다. 특히 연무, 박무와 같은 일기현상은 대기 에어로졸 조성에 중요한 역할을 하는 변수로 작용한다(박기형 등, 2008).

우리나라는 여러 종류의 대기오염물질을 대량 배출하는 중국의 풍하지역에 있기 때문에, 중국에서의 대기오염물질 배출에 대기질의 악화가 우려되고 있다. 따라서 최근 여러 연구기관에서 도시지역뿐만 아니라 배경지역에서 미세입자에 대한 연구를 수행하여 대기 오염물질의 장거리 이동 현상 규명을 위한 기초 자료 확보에 노력을 경주하고 있다. 제주도는 한반도와 100 km 이상, 중국과는

500 km 이상, 일본과는 250 km 이상 떨어져 있고 자체적인 오염원이 거의 없는 청정지역이다. 특히 중국과 일본의 중앙에 위치하고 있어서 동북아시아에서 장거리 이동되는 대기오염물질의 영향을 평가하는데 아주 유리한 조건을 갖추고 있다 (Zhang *et al.*, 2004; Carmichael *et al.*, 1997; Akimoto and Natria, 1994).

최근에 대기오염물질의 장거리 이동과 관련해서 제주도에서 수행된 국제공동 연구로는 1991년 9월의 PEM-West A, 1994년 2월의 PEM-West B, 2001년에 수행된 ACE-Asia 등이 있다 (ACE-Asia Project Prospectus, 2001). 또 2005년 3월부터는 남아시아 지역에서 발생하는 대기오염물질의 장거리 이동을 연구하기 위한 ABC 프로젝트가 UNEP의 주관 하에 진행 중에 있다 (Atmospheric Brown Clouds Gosan Campaign, 2007; 강창희 등, 2007; 송미정 등, 2006).

본 연구는 국내 배경농도 지역에서 대기 미세먼지의 조성을 분석하고, 그 오염 특성을 조사하기 위한 목적으로 수행되었다. 이를 위해 국내 배경농도 지역인 제주도 고산 지역에서 2008년에 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지를 채취하여 수용성 이온, 미량의 유기산 이온, 금속 원소 성분들을 분석하였다. 그리고 그 결과로부터 배경지역 PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지의 오염특성, 발생기원, 기상조건에 따른 조성변화 등을 다각도로 조사하였다.

II. 연구 방법

1. 측정소 설비 및 측정기기

1) 측정소 설비

본 연구에서 PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지 시료는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치한 고산측정소(제주특별자치도 제주시 한경면 고산리 소재 수월봉, 33°28' N, 127°17' E)에서 채취하였다. 연구를 수행한 고산 지역은 국내에서 대표적인 대기 배경농도 지역으로 측정소는 해발 72 m의 해안가 언덕에 위치해 있고, 제주고층레이다기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어져 있다. 측정소 현장에는 5평 크기의 컨테이너가 설치되어 있고, 내부에는 측정기기의 탑재 및 기기 작동에 필요한 에어컨, 제습기, AVR 전원공급 장치 등의 설비를 갖추고 있다.

2) 측정기기

(1) PM₁₀ Air Sampler

입자크기가 10 µm 이하인 PM₁₀ 미세입자는 PM₁₀ Sequential Air Sampler를 사용하여 채취하였다. PM₁₀ Sequential Air Sampler는 국내 APM Engineering사에서 제작한 모델 PMS-102를 사용하였고, 고산 측정소에 설치한 컨테이너 옥상에 설치하여 가동하였다. PM₁₀ 미세입자 시료 채취 시 공기 유속은 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다.

(2) PM_{2.5} Air Sampler

입자크기가 2.5 µm 이하인 PM_{2.5} 미세입자는 PM_{2.5} air sampler를 사용하여 채취하였다. PM_{2.5} air sampler는 미국 URG 사의 Cyclone (모델 URG-2000-30EH), 3단 테프론 filter pack (Savillex Co., 47 mm), 공기흡입 펌프(3/4마력, MeDO,

VP0625. 40 L/min)를 조합하여 구성하였고, 공기의 유속은 임계 오리피스(critical orifice, BGI, DO-10)를 사용하여 초기유속이 16.7 L/min이 되도록 조절하였다.

(3) Ion Chromatograph

미세먼지의 주요 이온 성분들은 Metrohm사의 Ion Chromatograph (모델 Modula IC)와 Dionex사의 Ion chromatograph (모델 DX-500)를 사용하여 분석하였다. 이 때 주요 양이온(NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 분석에는 Metrohm Metrosep Cation 2/150 분리관, 음이온(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) 분석에는 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관을 사용하였다. 그리고 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-)과 미량 이온(F^- , CH_3SO_3^-)은 IonPac AG11/AS11 분리관을 사용하여 분석하였고, 검출기는 모두 전도도검출기를 이용하였다.

(4) Inductively Coupled Plasma Spectrophotometer

미세먼지의 금속 및 황 성분(Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd)은 ICP-AES (Thermo Jarrell Ash사, 모델 IRIS-DUO)를 사용하여 분석하였다. ICP-AES는 simultaneous mode 가능형, radial/axial plasma 선택형이고, 40.68 MHz의 RF frequency를 조사할 수 있도록 구성되어 있다.

(5) Microwave Digestion System

미세먼지의 금속 및 황 원소 성분들은 시료 필터를 혼합산용액에 침적시켜 마이크로파 분해장치로 용출하였으며, 마이크로파 분해장치는 미국 CEM사의 모델 MAR-5를 사용하였다.

(6) pH Meter

초순수로 이온성분을 용출한 시료 용액의 pH는 미국 ORION사의 모델 720A pH meter와 ORION사의 combination pH ross electrode (모델 81-02)를 사용하여 측정하였다.

2. 대기미세먼지 시료의 채취 및 분석

1) PM₁₀ 미세먼지 시료 채취

PM₁₀ 미세먼지 시료는 제주도 고산측정소에 PM₁₀ air sampler를 설치하고 테프론 필터 (Whatman PTFE, 47 mm, 2.0 μm)를 사용하여 2008년 3월부터 2008년 12월까지 24시간 단위로 총 44개를 채취하였다. 시료 채취 시 공기 유속은 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 시료를 채취한 필터는 현장에서 air sampler와 분리하여 플라스틱 페트리디쉬 (SPL life Science, PS, 52.7x12.6 mm)에 넣어 테프론 테입으로 밀봉한 후 실험실로 옮겨 건조 후 무게를 측정하였다.

2) PM_{2.5} 미세먼지 시료 채취

PM_{2.5} 미세먼지 시료는 제주도 고산측정소에 PM_{2.5} air sampler를 설치하고, 테프론 필터 (Whatman PTFE, 47 mm, 2.0 μm)를 사용하여 2008년 1월부터 2008년 12월까지 24시간 단위로 총 58개를 채취하였다. 시료 채취 시 공기의 유속은 ball flow meter를 사용하여 대략 16.7 L/min이 되도록 조절하였으며, 총 공기 유량은 초기유속과 종료유속의 평균값에 채취 시간을 곱하여 계산하였다. 시료를 채취한 필터는 현장에서 air sampler와 분리하여 플라스틱 페트리디쉬 (SPL life Science, PS, 52.7x12.6 mm)에 넣어 테프론 테입으로 밀봉한 후 실험실로 옮겨 건조 후 무게를 측정하였다.

3) 질량농도 측정

미세먼지의 총질량은 미세먼지 채취 전과 후에 필터를 데시케이터에서 항량이 될 때까지(48~96 시간) 건조시키고, 채취 전과 채취 후의 무게 차이를 측정하여 구하였다. 그리고 질량농도는 측정된 질량을 총 유량으로 나누어 단위 부피당 질량값 (μg/m³)으로 환산하였다.

4) 수용성 성분 분석

(1) 시료의 전처리

무게를 측정된 미세먼지 필터는 다시 페트리디쉬에 넣어 테프론 테이프로 밀봉한 후 이를 비닐봉지에 넣어 분석 전까지 -20°C 냉동고에 보관하였다. 냉동 보관한 시료 필터는 일정 주기(1~2 개월 정도)별로 동시에 분석하였다. 이 때 PM_{10} 미세먼지 필터는 분석 직전에 필터를 반으로 이등분하여 한 개는 초순수에 침적시켜 이온 성분 분석용으로 이용하였고, 나머지 한 개는 산 처리 후 금속원소 분석용으로 이용하였다. 반면에 $\text{PM}_{2.5}$ 필터는 전체를 수용성 성분 분석에 이용하였다.

수용성 성분 분석용 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지 필터는 에탄올 0.2 mL 정도를 가하여 습윤시킨 후, 초순수 30 mL에 침적시켰다. 초순수를 가한 시료 용액은 초음파 세척기에서 30분간 초음파를 조사하고, 재차 진탕기(shaker)에서 1시간 동안 진탕하여 수용성 성분들을 용출하였다. 이 때 용기는 125 mL 용량의 HDPE 병(Nalgene사)을 사용하였다. 용출액은 주사기필터(Whatman사, PVDF syringe filter, $0.45\ \mu\text{m}$, 13 mm)로 불용성 입자를 거른 후 여액을 양이온 및 음이온 분석용 시료로 이용하였다. 또 일부는 소량 분취하여 클로로포름 한두 방울을 가한 후 -20°C 냉동고에 보관하고, 유기산 분석에 이용하였다.

(2) 수소이온농도(pH) 측정

앞의 전처리 과정을 거쳐 초순수로 수용성 성분을 용출시킨 이온성분 분석용 용액은 pH를 측정하여 산도를 확인하였다. 이온 분석용 시료 용액 소량을 분취하여 항온조에서 대략 25°C 항온이 되도록 조절한 후 pH 미터를 사용하여 pH를 측정하였다. 이 때 pH 미터는 미국 Orion사에서 제조한 pH 4.10 (25°C), pH 6.97 (25°C) 완충용액을 사용하여 보정하였다.

(3) 양이온과 음이온 분석

PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지의 수용성 성분은 ion chromatography법으로 동시에 분석하였다. IC는 Metrohm사 Modula IC 2대와 autosampler를 동시에 연결시킨 시스템으로, 시료를 1회 주입하여 양이온과 음이온을 동시에 분석할 수 있도록 구성하였다. NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 양이온은 Metrohm Modula IC (907 IC

pump, 732 IC detector)를 사용하여 Metrohm Metrosep C-2-150 column, 1.0 mL/min flow rate, 50 μ L injection volume, 4.0 mM Nitric acid eluent의 조건으로 분석하였다. SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 음이온은 Metrohm Modula IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 column, 1.0 mL/min flow rate, 20 μ L injection volume, 1.8 mM NaHCO_3 /1.7 mM Na_2CO_3 eluent, 0.2% H_2SO_4 suppressor solution의 조건으로 분석하였다. 이 때 이온성분 분석을 위한 IC의 시험검출한계 MDL, 98% 신뢰수준)와 변동계수(CV)는 Table 1과 같다. 시험검출한계(Method Detection Limit)는 IC 분석용 표준용액(최소농도)을 사용하여 7회 반복 분석하여 측정하였다. 그리고 7회 반복 분석한 분석 데이터의 표준편차를 구하고 이 값에 Student-t 값을 곱하여 구하였다(7회 반복 측정에서 98% 신뢰수준에서 Student-t 값 3.143 기준). 정밀도는 측정한 각 값들이 재현성(reproducibility)을 측정하여 비교하였다. IC 분석용 표준용액을 사용하여 동일한 실험조건으로 7회 반복하여 각 성분(NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-)의 농도를 측정하였다. 그리고 이 결과로부터 측정값의 표준편차 및 변동계수(CV, coefficient of variation)를 계산하여 측정 정밀도를 확인하였다.

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

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

$$\text{MDL} = 3.14 \times t \quad (98\% \text{ 신뢰수준, 7회 반복 실험})$$

(4) 유기산 이온 분석 F^- , HCOO^- , CH_3COO^- , CH_3SO_3^- 의 분석

PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지의 극미량 유기산 이온(HCOO^- , CH_3COO^-)과 극미량 F^- , CH_3SO_3^- 이온은 ion chromatography 방법으로 분석하였다. IC는 Dionex사의 모델 DX-500을 사용하였고 각 성분들은 기울기(gradient) 용리법으로 동시에 분석하였다. 검정곡선 작성에 사용한 표준용액의 농도는 네 가지 성분 모두 10, 50, 100, 200 $\mu\text{g/L}$ 이며, 이 때 표준용액은 이들의 나트륨염 또는 산을 초순수에 녹여 실험실에서 조제하였다(Andreae *et al.*, 1987). IC 분석조건은 flow rate = 2.5

mL/min, sample volume = 25 μ L, eluent = 0.25 mM NaOH과 5 mM NaOH이며, 분리관은 IonPac AG11 guard column 및 IonPac AS11, Suppressor는 ASRS (SRS 100mA), 검출기는 conductivity detector (range = 1 μ S)를 사용하였다. 기울기 용리는 처음 5분간 0.25 mM NaOH을 2.5 mL/min 유속으로 용리시켜 각 성분들을 분석하고, 이어 4분 동안 5 mM NaOH로 용리시켜 분리관을 세척한 다음, 다시 7분 이상 0.25 mM NaOH를 용리하여 안정화시켰다(Hofmann *et al.*, 1997 ; Jaffrezo *et al.*, 1998).

Table 1. Method detection limit for IC analysis. (n=7)

Species	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻
MDL(μ g/L)	11.9	6.2	14.1	5.3	10.3	8.1
CV(%)	6.1	3.1	5.1	6.5	3.6	2.2
Species	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻
MDL(μ g/L)	9.8	4.4	1.4	0.7	0.9	1.7
CV(%)	2.7	2.0	0.9	0.4	0.6	1.1

5) 금속 및 황 성분 분석

(1) 시료의 전처리

무게 측정을 마친 PM₁₀ 미세먼지 필터는 밀봉한 후 분석 전까지 -20 $^{\circ}$ C 냉동고에 보관하였다. 분석 시 PM₁₀ 미세먼지 필터는 반으로 이등분하여 한 개는 이온 성분, 나머지 한 개는 금속원소 분석에 이용하였다. 금속 및 황 성분 분석용 필터는 EPA의 'Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air (Method IO-3)' 방법으로 마이크로파 분해장치를 사용하여 용해하였다. 시료가 채취된 필터를 테프론 (PFA, polyfluoroalkoxy) 용기에 넣고, 여기에 5.55% HNO₃ / 16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가한 후, 마이크로파를 조사(1200 W)하였다. 이 때 온도는 10분 동안 180 $^{\circ}$ C로 상승하고, 이 온도에서 10분간 유지시킨 후 서서히 상온으로 냉각하였다. 마이크로파 분해를 거친

용액은 0.45 μm 필터로 불용성 입자를 거르고, 3% HNO_3 / 8% HCl 혼합산 5 mL 및 초순수를 사용하여 세척한 후, 용량플라스크에서 25 mL가 되도록 희석하였다.

(2) 금속 및 황 성분 분석

앞의 방법으로 전처리를 거친 시료 용액을 사용하여 금속 및 황 원소들을 ICP-AES법으로 분석하였다. 분석 대상은 Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Zn, Pb, Mn, Ti, Ba, Cu, Sr, V, Ni, Cr, Mo, Cd, Co 등 19종의 금속원소와 황 성분이다. 이때 ICP 분석용 표준용액은 AccuStandard사의 ICP용 1000 $\mu\text{g/mL}$ 용액을 10배 묽혀 100 $\mu\text{g/mL}$ 저장용액을 만든 후, 이 저장용액을 적절한 농도로 희석하여 조제하였다. 이 때 희석에 사용한 용매는 매질(matrix) 보정을 위하여 시료 전처리 과정에서 사용한 혼합산 매질(3% HNO_3 / 8% HCl)과 동일한 조건이 되도록 조절하였다. 그리고 검정곡선 작성 시 사용한 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.01~5.0 $\mu\text{g/mL}$, 저 농도 성분들은 0.01~1.0 $\mu\text{g/mL}$ 범위로 조제하였다. 이 때 19종의 금속 성분과 황을 분석하기 위한 ICP-AES의 조건 및 검출한계는 Table 2와 같다.

Table 2. Instrumental conditions and method detection limit (MDL) for ICP-AES analysis.

Instrument: Thermo Jarrel Ash, Model IRIS-DUO					
RF power: 1150 W					
RF Frequency: 40.68 MHz					
Ar Flow: Carrier = 0.5L/min, Auxiliary = 1.5 L/min, Coolant = 16.0 L/min					
Pump Rate: 100 rpm					
Operation Mode: Simultaneous or Sequential Mode					
Nublizer: Ultrasonic Nublizer (CETAC Tech., U-5000AT)					
Element	Detection Wavelength (nm)	Detection Limit (µg/mL)	Element	Detection Wavelength (nm)	Detection Limit (µg/mL)
Al	396.152	0.0012	Fe	259.940	0.0007
Ca	396.847	0.0005	Na	589.592	0.0016
K	769.896	0.0015	Mg	279.553	0.0003
Ti	334.904	0.0006	Mn	259.373	0.0003
Ba	233.527	0.0006	Sr	216.596	0.0009
Zn	206.200	0.0009	V	292.402	0.0023
Cr	284.325	0.0006	Pb	220.353	0.0005
Cu	324.754	0.0003	Ni	231.604	0.0016
Co	228.615	0.0007	Mo	202.032	0.0006
Cd	226.502	0.0003	S	180.731	0.0045

III. 결과 및 고찰

1. PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도 측정

1) PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도 측정 결과

2008년 1월부터 12월까지 연구기간의 일별 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도 측정 결과와 이 시기의 기상 상황을 Table 3 및 Figure 1에 나타내었다. 연구기간 동안 PM₁₀ 미세먼지의 평균 질량농도는 $37.6 \pm 20.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, PM_{2.5} 미세먼지의 평균 질량농도는 $22.9 \pm 14.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, PM_{2.5}의 질량농도는 PM₁₀의 약 61.0%를 나타내었다. 그리고 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도 두 값 간의 상관성을 비교해 본 결과, 두 값 간의 상관계수(r)는 0.852로 비교적 양호한 상관성을 나타내었다.

측정기간의 강우량을 조사해 본 결과, 1월에 1일(27일), 2월에 1일(2일), 3월에 3일(9, 18, 24일), 4월에 3일(5, 8, 23일), 6월에 2일(4, 10일), 7월에 1일(28일), 9월에 2일(14, 20일), 11월에 2일(7, 19일), 12월에 2일(19, 31일) 간 비가 내렸으며, 이 중 3 mm 이상으로 강우량이 비교적 많았던 시기는 6일 정도이었다.

강우일 중 비교적 질량농도가 높게 나타난 경우의 기상 특징을 보면, 3월 18일의 경우, 강우량이 오후 9시~10시까지 1시간 동안 10.5 mm의 비가 내렸지만 PM_{2.5}의 질량농도가 $29.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비교적 높은 농도를 보였다. 3월 27일에는 1.0 mm의 강우량에 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도가 각각 34.1, $26.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 4월 5일에는 0.4 mm의 강우량에 PM₁₀, PM_{2.5}가 각각 54.1, $48.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높은 농도를 보였다. 또 4월 8일에는 오전 4시~9시까지 10.5 mm의 강우량을 보였지만 PM₁₀ 질량농도가 $45.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비교적 높게 나타났고, 4월 23일에도 1.5 mm의 강우량을 보였고 PM₁₀, PM_{2.5} 질량농도가 각각 48.7, $29.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비교적 높은 농도를 나타내었다. 이러한 현상은 기상청에서 운영 중인 자동측정망 자료에서도 유사한 결과를 나타낸 것으로 확인되었다. 그리고 이시기의 기단은 대부분 중국 남부 또는 북부에서 발원하거나, 대륙에 정체되어 있다가 제주로 이동하였고, 4월 8일과 23일의 경우에는 박무에 의한 영향도 있었던 것으로 판단된다. 7월 28일의 경우

PM₁₀, PM_{2.5}가 각각 29.1, 28.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 농도가 높고 0.5 mm의 강우량을 보였다. 9월 20일에는 강우량이 18.5 mm로 비교적 많은 양의 비가 내렸지만, PM₁₀의 농도가 33.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 오전 3시~4시까지 1시간 사이에 강우가 집중되어 질량농도에는 크게 영향을 미치지 않았던 것으로 추정된다. 11월 19일에도 농도가 PM₁₀, PM_{2.5} 각각 42.4, 25.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비교적 높게 나타났는데 이날의 강우량은 총 2.6 mm로 비가 서서히 내려 질량농도에는 큰 변화를 보이지 않았던 것으로 판단된다. 12월 7일에는 0.2 mm의 강우량과 36.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 보였고, 31일에는 2.0 mm의 강우량과 27.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 보였다.

또한 측정기간 동안 질량농도가 비교적 높았던 경우를 살펴보면, 1월 9일, 2월 20일, 14일, 3월 12일에 PM_{2.5} 미세먼지의 질량농도가 각각 56.1, 46.6, 32.4, 58.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높은 농도를 보였다. 또한 3월 30일에는 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도가 각각 39.5, 25.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 4월 2일은 농도가 각각 68.6, 28.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 11일은 농도가 각각 72.8, 40.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 14일은 농도가 각각 58.2, 43.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 17일은 PM_{2.5} 농도가 45.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 26일은 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도가 각각 78.2, 48.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 29일은 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도가 각각 41.6, 26.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 또 5월 2일은 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도가 각각 55.7, 27.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 5일은 PM₁₀의 농도가 52.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 8일은 PM₁₀의 농도가 39.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높게 나타났다. 7월 10일에는 PM₁₀의 농도가 41.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 9월 26일에는 PM₁₀의 농도가 36.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 11월 1일은 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도가 각각 42.4, 25.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 12월 13일에는 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도가 각각 49.1, 20.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 25일은 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도가 각각 32.4, 24.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높게 나타났다. 3월 24일에 PM₁₀, PM_{2.5}의 농도가 각각 119.3, 71.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 측정기간 중 가장 높은 농도를 나타내었는데 이 시기의 기단은 중국에서 발원하여 중국의 공업지역에서 약간 정체되어 있다가 제주도로 유입된 것으로 확인되었고, 박무와 연무에 의한 영향도 있었던 것으로 판단된다. 그 외에 질량농도가 높게 나타난 경우에 기단을 살펴본 결과 대부분이 중국을 거쳐 유입되거나 대륙에 정체되어 제주로 이동한 기단임을 알 수 있었다. 또한 박무와 연무 현상이 나타났을 때 공통적으로 농도가 높게 상승하는 경향을 보인 것으로 판단된다.

측정기간 중 기상현상을 보면, 총 58일 중에 총 15일에 박무와 연무가 발생하

였고, 이 중 강우일(3 mm 이상)을 제외한 일자는 총 13일이었다. 그리고 이에 대한 영향을 조사해 본 결과, 박무 또는 연무 발생시에 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 미세먼지의 질량농도가 각각 46.0 ± 31.8 , $36.5 \pm 20.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 반면에 비박무, 비연무 시에는 PM_{10} 질량농도가 $35.7 \pm 15.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $PM_{2.5}$ 질량농도는 $19.7 \pm 9.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 미세먼지의 질량농도가 박무와 연무 시에 증가하는 경향을 보였다.



Table 3. Mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} fine dust particles and meteorological parameters during the study.

Date	PM ₁₀	PM _{2.5}	Temp (°C)	WS (m/s)	RH (%)	Precipit. (mm)	Meteorology
08/01/09	-	56.1	10.3	4.4	60.1		연무
08/01/15	-	18.9	4.5	10.6	57.4		
08/01/27	-	7.5	5.1	7.4	46.6	2.0	
08/02/02	-	6.3	4.1	6.3	66.3	0.5	
08/02/08	-	18.4	4.1	8.9	54.0		
08/02/14	-	32.4	4.5	12.1	47.5		
08/02/20	-	46.6	7.6	8.5	52.1		연무
08/02/26	-	13.5	5.1	17.2	72.3		
08/03/03	-	16.3	7.2	16.1	55.8		황사, 폭풍
08/03/06	-	23.5	8.7	6.1	56.1		
08/03/09	-	8.4	8.5	6.1	75.6	2.5	
08/03/12	-	58.4	12.7	2.9	66.4		박무, 연무
08/03/15	-	12.3	11.5	3.4	65.0		
08/03/18	-	29.7	11.8	2.9	65.4	14.0	
08/03/21	34.9	16.4	12.7	4.9	57.6		
08/03/24	119.3	71.1	12.5	9.7	68.4		박무, 연무
08/03/27	34.1	26.8	10.3	7.8	64.9	1.0	
08/03/30	39.5	25.3	9.0	11.7	80.8		박무
08/04/02	68.6	28.5	11.3	6.4	61.9		
08/04/05	54.1	48.5	12.8	3.1	60.1	0.4	
08/04/08	45.3	14.6	14.4	6.6	57.4	10.5	박무
08/04/11	72.8	40.3	14.4	3.5	74.4		
08/04/14	58.2	43.9	13.8	4.3	73.0		박무
08/04/17	-	45.3	14.2	6.9	81.3		박무
08/04/20	-	16.8	16.6	6.4	55.5		
08/04/23	48.7	29.3	12.3	13.0	74.8	1.5	박무, 폭풍
08/04/26	78.2	48.0	1.4	12.5	59.9		
08/04/29	41.6	26.5	15.5	5.1	84.4		박무

(continued)

Date	PM ₁₀	PM _{2.5}	Temp (°C)	WS (m/s)	RH (%)	Precipit. (mm)	Meteorology
08/05/02	55.7	27.9	17.4	3.7	74.3		
08/05/05	52.0	-	14.0	13.4	67.4		박무
08/05/08	39.1	-	17.6	3.1	75.4		
08/05/11	31.2	-	15.0	5.3	57.6		
08/05/14	-	17.3	13.4	7.6	71.7		
08/05/17	32.0	20.9	17.2	3.3	60.4		
08/06/04	12.9	9.3	20.2	7.3	81.9	1.5	박무
08/06/10	17.0	14.2	21.5	3.3	81.9	5.5	
08/06/16	19.5	18.8	20.9	2.9	76.4		
08/06/22	14.6	8.0	20.4	4.8	89.0		안개, 박무
08/07/10	41.2	18.0	24.5	2.5	80.8		
08/07/16	11.6	9.6	27.0	5.2	80.0		
08/07/28	29.1	28.4	28.6	5.2	78.0	0.5	
08/08/03	27.0	18.4	26.8	6.1	81.9		박무
08/08/27	16.6	14.3	23.5	6.1	69.5		
08/09/08	19.5	10.9	25.2	3.5	59.3		
08/09/14	24.1	4.6	23.2	3.8	86.0	4.9	
08/09/20	33.3	13.4	24.8	2.9	79.0	23.0	
08/09/26	37.4	10.9	19.5	13.4	58.0		
08/10/02	24.1	16.7	21.6	2.9	58.8		
08/10/20	27.4	21.0	20.8	3.3	67.9		
08/10/26	36.6	13.4	18.1	7.5	64.8		
08/11/01	42.4	25.3	16.6	4.7	58.8		
08/11/07	19.5	16.3	16.1	5.5	83.5	22.5	박무
08/11/13	20.0	10.5	16.6	3.5	57.1		
08/11/19	42.8	27.1	6.2	15.8	67.0	2.6	폭풍
08/11/25	21.2	25.2	12.7	9.2	54.8		
08/12/01	33.7	21.8	12.4	4.3	52.1		
08/12/07	36.6	9.6	8.0	4.0	58.9	0.2	

(continued)

Date	PM ₁₀	PM _{2.5}	Temp (°C)	WS (m/s)	RH (%)	Precipit. (mm)	Meteorology
08/12/13	49.1	20.1	9.2	10.1	56.8		
08/12/19	31.2	8.0	9.7	4.8	53.5	0.1	
08/12/25	32.4	24.4	6.9	17.6	54.5		
08/12/31	27.0	14.6	3.9	16.0	62.6	2.0	폭풍
Mean	37.6	22.9	14.0	7.0	66.5		
Median	33.9	18.6	13.4	6.1	65.0		
S.D.	20.1	14.3	6.7	4.1	10.8		
Max	119.3	71.1	28.6	17.6	89.0		
Min	11.6	4.6	1.4	2.5	46.6		
Count	44	58					

* Number of samples: PM₁₀ = 44, PM_{2.5} = 58

** Temp: Temperature, WS: Wind Speed, RH: Relative Humidity, Precipit: Precipitation

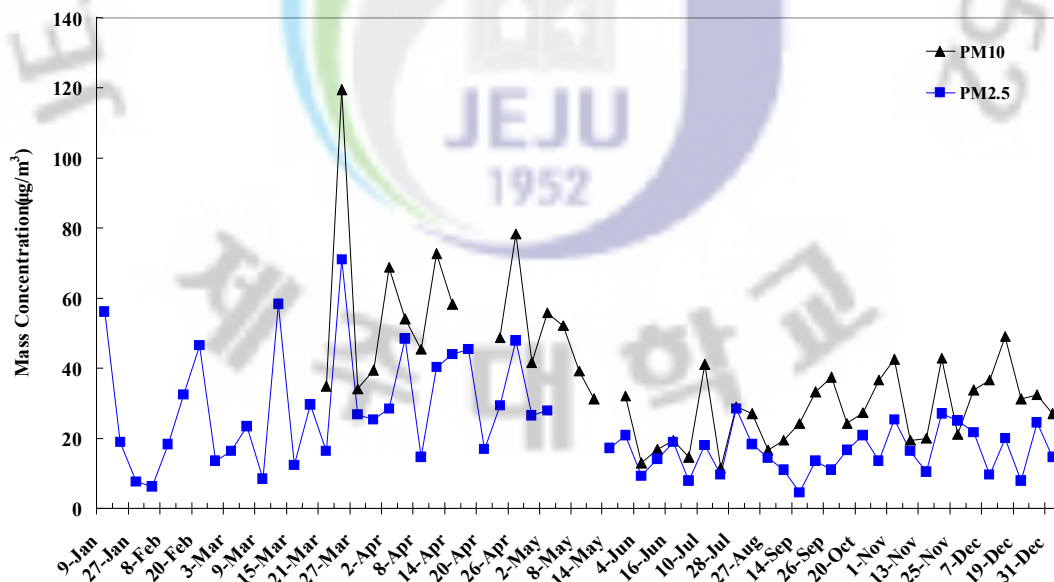


Figure 1. Variations of PM₁₀ and PM_{2.5} mass concentrations during the study.

2) 자동측정망 PM₁₀ 질량농도와의 비교

2008년 3월 21일부터 12월 31일까지 고산지역에서 측정한 본 연구의 PM₁₀ 질량농도를 기상청의 자동측정망 데이터와 상호 비교하였고, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이 측정기간의 농도를 보면, 본 연구에서 측정한 PM₁₀ 질량농도와 자동측정망 데이터는 서로 비슷한 경향을 보이고 있다. 그리고 두 측정 데이터의 PM₁₀ 질량농도는 본 연구에서 평균 $37.6 \pm 20.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=44)을 나타내었고, 자동측정망에서는 $33.9 \pm 16.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=47)를 나타내어, 본 연구에서 다소 더 높은 값을 보이고 있다. 또한 두 측정값 간의 상관성을 비교해 본 결과, 상관계수(r)는 0.812로 비교적 잘 일치하는 결과를 나타내는 것으로 확인되었다 (Figure 3).

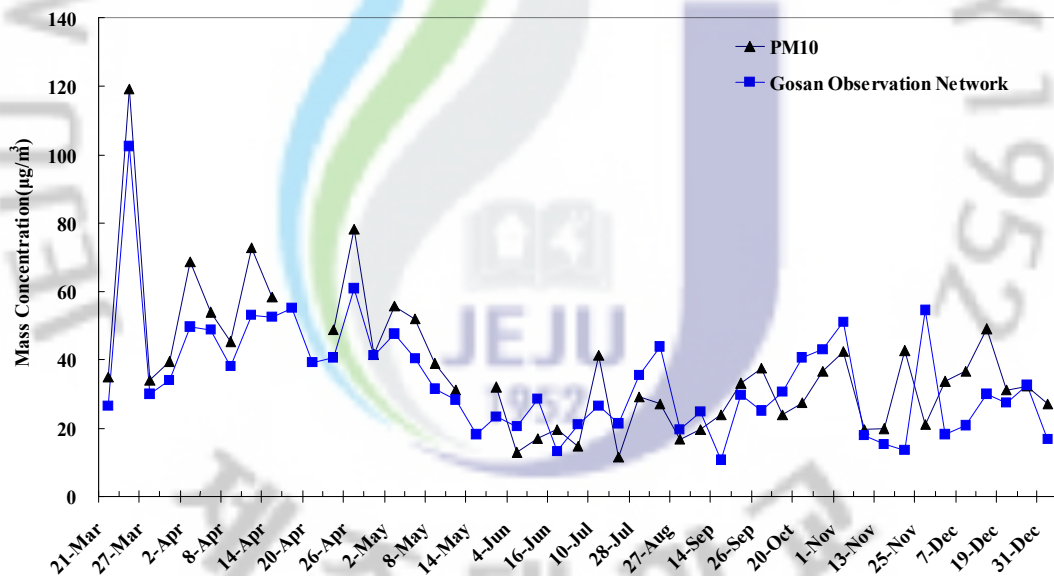


Figure 2. Comparison of PM₁₀ mass concentrations between this study and Gosan Observation Network.

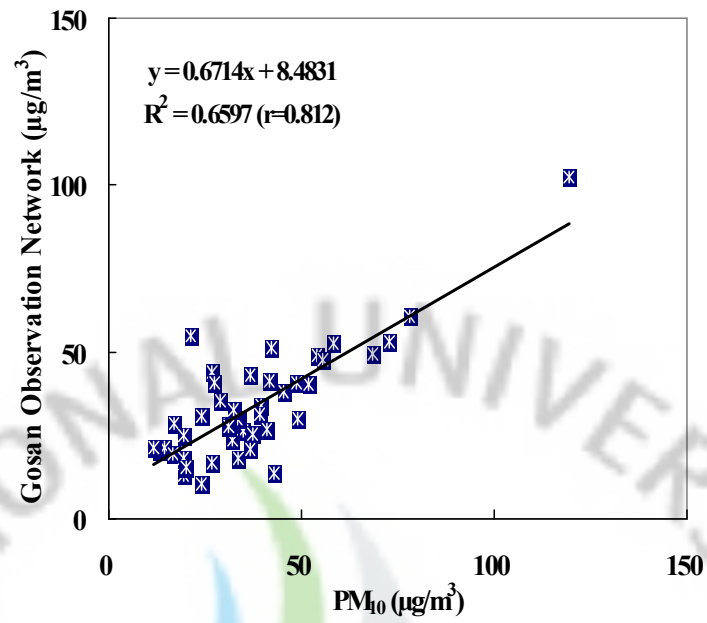


Figure 3. Cross correlation of PM₁₀ mass concentration data between this study and Gosan Observation Network.

2. 분석 데이터의 이온 수지 비교

미세먼지 중의 수용성 성분 분석 데이터는 이온수지(ion balance)를 비교함으로써 간접적으로 신뢰도를 평가할 수 있다. 일반적으로 모든 용액은 전기적으로 중성을 나타내기 때문에 수용성 양이온과 음이온의 당량농도의 합 즉, T_{Cation} 과 T_{Anion} 은 정확히 일치해야 한다. 그러나 시료내의 모든 양이온과 음이온 성분은 모두 분석할 수 없기 때문에 실제 두 값은 약간의 차가 생기게 되며 그 차이가 모든 시료의 분석결과에서 일관성을 보일 경우, 즉 미세먼지의 모든 수용성 성분을 분석하고, 그 결과로부터 수용성 양이온의 당량농도 합(T_{Cation})과 음이온의 당량농도 합(T_{Anion})간의 상관계수를 구했을 때 그 값이 1에 가까울수록 분석 신뢰도가 높다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지의 주요 수용성 성분을 분석하였고, 일부 미량 성분들이 분석에서 제외되었기 때문에 T_{Cation} 과 T_{Anion} 이 정확히 일치하지 않을 수도 있다. 그러나 시료의 매질(matrix)이 서로 비슷하고 주요 구성 성분들이 유사할 경우에는 모든 성분을 전부 분석하지 않더라도 일반적으로 T_{Cation} 과 T_{Anion} 간의 상관성이 큰 경향을 보일 것으로 추측된다. 본 연구의 시료들은 동일 지역에서 채취하였기 때문에 대체적으로 매질이 비슷하고, 또 주요 수용성 성분들은 대부분 분석하였기 때문에 이러한 이온수지 비교법으로 분석 신뢰도를 평가할 수 있을 것으로 보인다. T_{Cation} 과 T_{Anion} 은 다음의 식에 의해 구할 수 있고, 식에서 C_i 는 이온 i 의 농도($\mu\text{eq/L}$), Z_i 는 이온 I 의 당량수, W_i 는 이온 i 의 질량이며, m 은 양이온의 수, n 은 양이온과 음이온의 수이다 (심상규 등, 1994).

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

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

본 연구의 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지에서 분석한 각 이온 성분들의 농도를 당량농도로 바꾸고 이로부터 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합과의 상

관관계를 그래프로 도시한 결과를 Figure 4와 Figure 5에 나타내었다. 그림에는 보는 바와 같이 PM₁₀과 PM_{2.5} 수용성 성분 분석결과에서 상관계수(r)는 각각 0.982, 0.991로 높은 선형관계를 보이고 있다. 그리고 이러한 결과로 보아 본 연구의 분석 데이터는 비교적 양호한 결과를 나타내고 있는 것으로 판단된다.

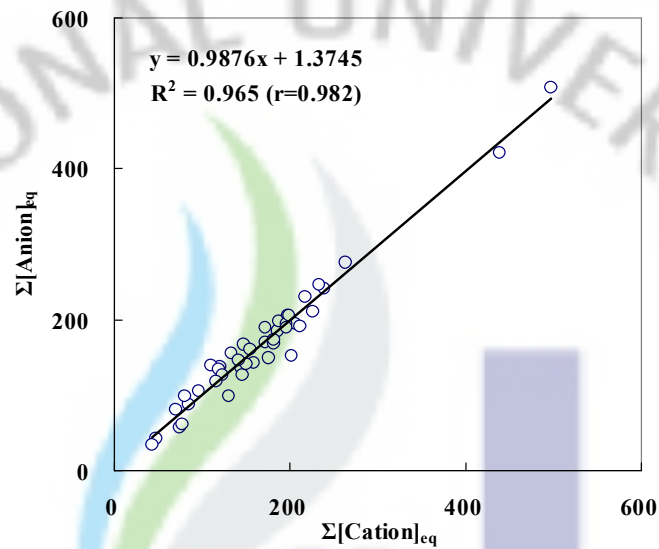


Figure 4. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM₁₀ fine dust particles.

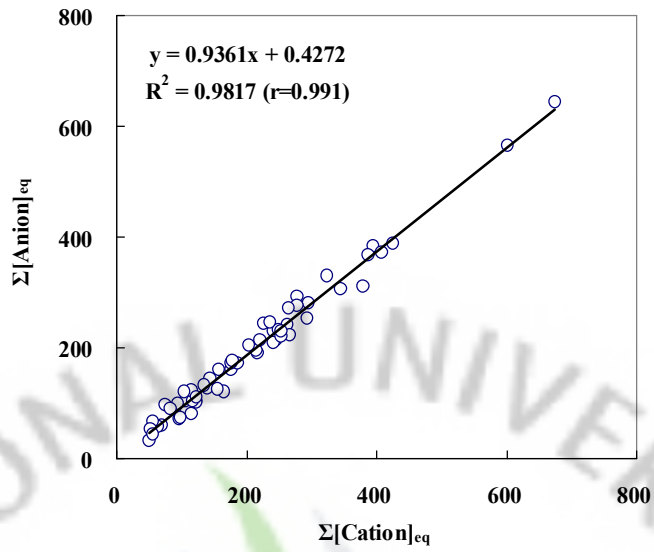
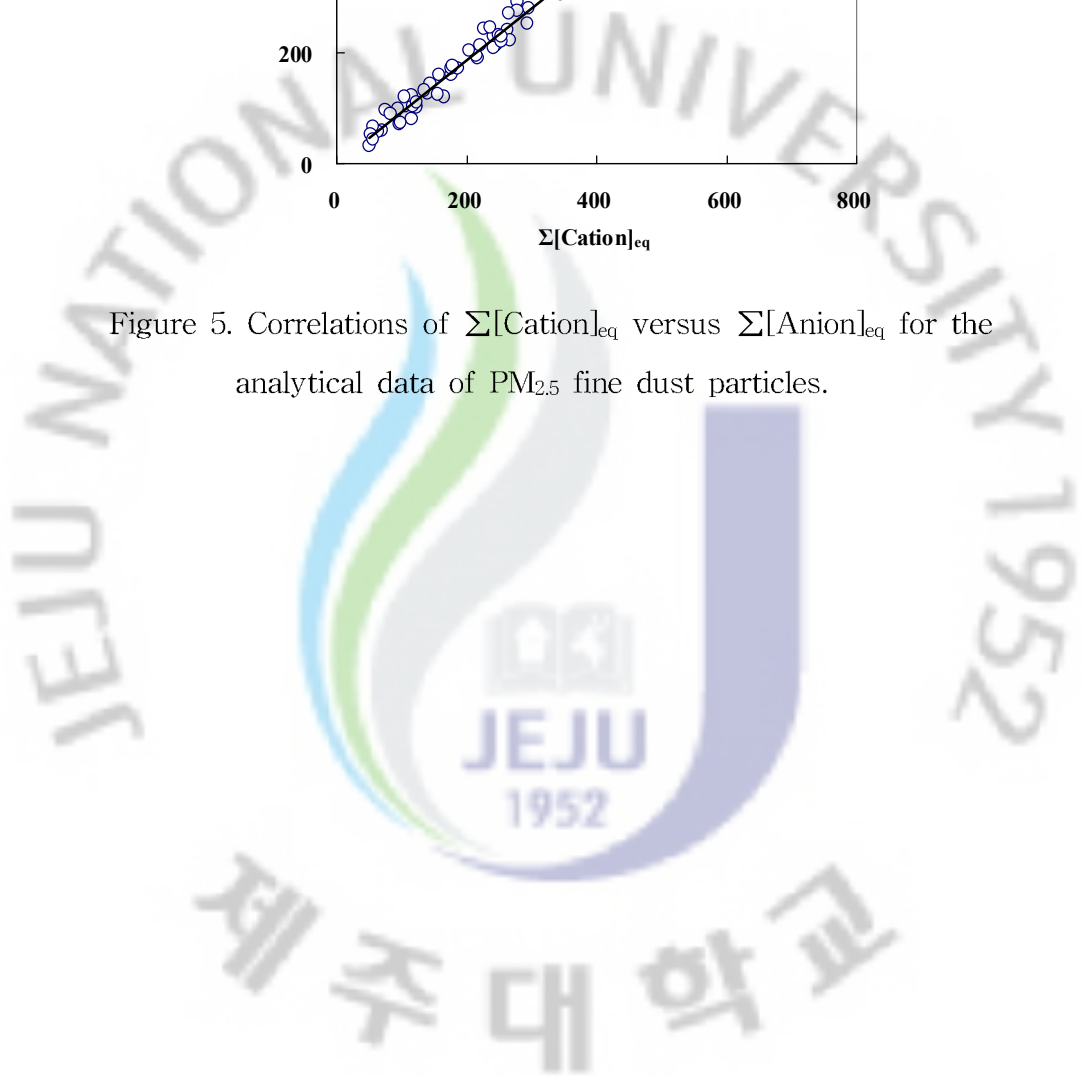


Figure 5. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM_{2.5} fine dust particles.



3. PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지 분석 결과

1) PM₁₀ 미세먼지의 수용성 성분 분석 결과

국내 배경지역인 제주도 고산지역에서 2008년 3월부터 12월까지 채취한 총 44개의 PM₁₀ 미세먼지 시료에 대해 주요 수용성 성분과 유기산의 농도를 분석한 결과를 Table 4와 Figure 6~8에 나타내었다. 분석결과에서는 측정지점이 해안지역인 점을 고려하여 수용성 성분 중 해염입자의 농도를 제외한 비해염 성분(non-sea salt)의 농도를 계산하였다. 이 때 수용성 이온성분 중에서 Na⁺은 전적으로 해염에서 유래된다고 가정하고 이 성분을 지표물질로 이용하였다. 그리고 해수에서 각 성분들의 조성비를 이용하여 다른 성분의 비해염 농도를 계산하였다. 표에서 nss-SO₄²⁻는 비해염(non-sea salt) SO₄²⁻의 농도로, SO₄²⁻의 총 농도에서 해염의 유입에 기인한 SO₄²⁻의 농도를 뺀, $[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.251$ 의 식에 의해 계산하였다. nss-Ca²⁺역시 비해염 Ca²⁺의 농도로 nss-SO₄²⁻의 경우와 유사하게 $[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Na}^+] \times 0.04$ 의 식에 의해 계산된 농도이다(Ho *et al.*, 2003; Nishikawa *et al.*, 1991).

Table 4과 같이 각 성분들의 농도를 보면, 수용성 성분의 평균 농도는 nss-SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > NH₄⁺ > Na⁺ > HCO₃⁻ > nss-Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺ > CH₃COO⁻ > HCOO⁻ > F⁻ > CH₃SO₃⁻ > H⁺ 순으로 높은 농도를 나타내었다.

수용성 성분들 중에서는 nss-SO₄²⁻가 8.50 µg/m³로 가장 높은 농도를 나타내었다. 또 전체 SO₄²⁻ 중 nss-SO₄²⁻의 비율은 92.9%로 높은 값을 나타내었고, 이는 고산 지역이 해안에 위치하고 있음에도 불구하고 SO₄²⁻에 대한 해염성분의 기여도가 낮음을 의미한다. SO₄²⁻ 성분은 대부분 화석연료의 연소에 의해 발생한 SO₂가 대기 중 화학반응을 통해 SO₄²⁻형태로 산화되며, 일사량 및 유기 산화물, 탄소, 암모니아 등의 타 오염물질의 농도에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있다(강병욱, 1998). 또한 대기 중으로 방출된 황 화합물은 황산염으로 변화되어 산성우와의 건성침착 등의 형태로 주변지역의 생태계와 자연환경, 인체 건강에 해로운 영향을 미치고, 대기 분진 생성에 중요한 역할을 한다. 또 황산염은 입자상 미세먼지 상태로 존재하여 직접적으로 빛을 산란 혹은 흡수시키고, 간접적으로는 구름의 응결핵으로 작용하여 지구복사에 영향을 미친다(Koch, 2001). 그리고 SO₂

는 NO_x 와 함께 산성비의 주요 원인물질로서 토양, 호수, 하천의 산성화에 영향을 미치며, 식물의 잎맥 손상, 성장저해 및 빌딩이나 기념물 등 각종 구조물의 부식을 촉진시키는 것으로 알려져 있다. 또한 시정장애를 일으키는 미세먼지의 주요 원인물질이기도 하다(대기환경연보, 2008).

다음으로 인위적 기원인 NO_3^- 의 평균농도는 $4.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 nss-SO_4^{2-} 와 함께 높은 농도를 나타내었다. NO_3^- 역시 1차 오염물질인 NO_x 가 산화과정을 거쳐 생성된 2차 오염물질로 SO_4^{2-} 과 마찬가지로 대부분 인위적 요인에 의해 발생된다. NO_3^- 의 경우 낙뢰나 산불(biomass burning)등에 의해 자연적으로 발생되어 미세먼지에 유입되기도 한다. 그러나 NO_3^- 의 발생은 대부분 석유의 사용과 관련이 크고, 난방, 자동차, 산업 활동 등의 영향으로 발생하는 대표적인 인위적인 오염물질이다(Han *et al.*, 2006; 김나경 등, 2004; Anardenne *et al.*, 1999).

또한 NH_4^+ 의 평균농도는 $2.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 보였다. NH_4^+ 는 대부분 동물의 배설물, 비료, 식물의 부식 등에 의해 주로 배출되며 자연적으로 발생된 NH_3 가 대기 중에서 수분에 용해된 후 황산 또는 질산 등과 결합하여 생성되며, 가스상 반응으로 생성되기 때문에 대기 중 농도는 대기 온도와 매우 밀접한 관계가 있다고 알려져 있다.

반면에 대표적인 토양기원 성분인 nss-Ca^{2+} 의 평균농도는 $2.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 해양기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 은 각각 2.58, 3.39, $0.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었다. 그리고 미량 성분인 유기산 HCOO^- 와 CH_3COO^- 의 농도는 각각 0.06, $0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타내었고, 해양에서 유래되는 것으로 알려진 CH_3SO_3^- 는 $0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 아주 낮은 농도를 나타내었다.

또한 PM_{10} 미세먼지의 수용성 성분들의 조성을 보면, 인위적인 기원의 성분(nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)들이 63.0%로 가장 높은 함량을 나타내었다. 다음으로는 해양 기원의 성분(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})들이 25.8%, 토양 기원 성분(nss-Ca^{2+})이 2.4%, 식물 기원 성분인 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-)은 1.6%의 함량을 보였다(Figure 8). 이러한 결과로 보아 고산에서의 PM_{10} 미세먼지의 조성은 인위적 기원의 함량이 가장 높고, 다음으로 해양 기원 성분, 그 다음은 토양, 유기산의 함량이 큰 것으로 추정된다.

Table 4. Concentrations of ionic components in PM₁₀ fine dust particles.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Mean	SD	Median	Max	Min
Mass	37.58	20.09	33.89	119.34	11.64
H ⁺	0.02	0.02	0.00	0.11	BDL
NH ₄ ⁺	2.86	2.27	2.34	11.99	0.09
Na ⁺	2.58	1.92	1.84	8.81	0.29
K ⁺	0.43	0.36	0.33	1.80	0.01
nss-Ca ²⁺	0.60	0.43	0.46	1.82	BDL
Mg ²⁺	0.38	0.23	0.35	0.99	BDL
nss-SO ₄ ²⁻	8.50	5.92	6.95	30.49	0.46
NO ₃ ⁻	4.07	2.86	3.00	14.86	BDL
Cl ⁻	3.39	3.50	1.72	13.06	BDL
HCO ₃ ⁻	1.19	1.52	0.53	5.66	0.02
F ⁻	0.04	0.04	0.03	0.12	BDL
HCOO ⁻	0.06	0.03	0.05	0.16	0.01
CH ₃ COO ⁻	0.34	0.51	0.06	1.70	BDL
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.04	0.03	0.03	0.16	0.01

BDL : Below Detection Limit

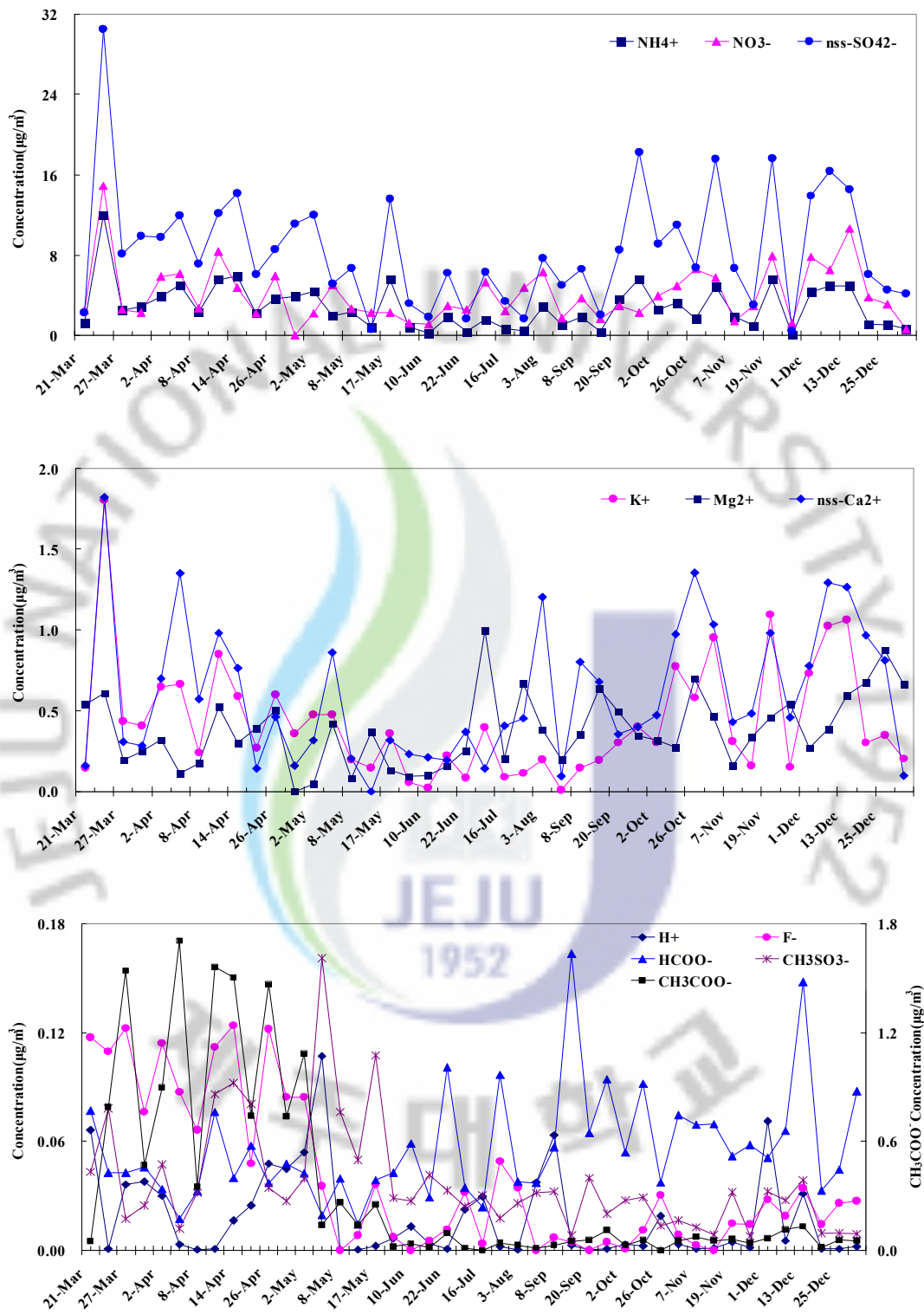


Figure 6. Variations of ion concentrations in PM_{10} fine dust particles.

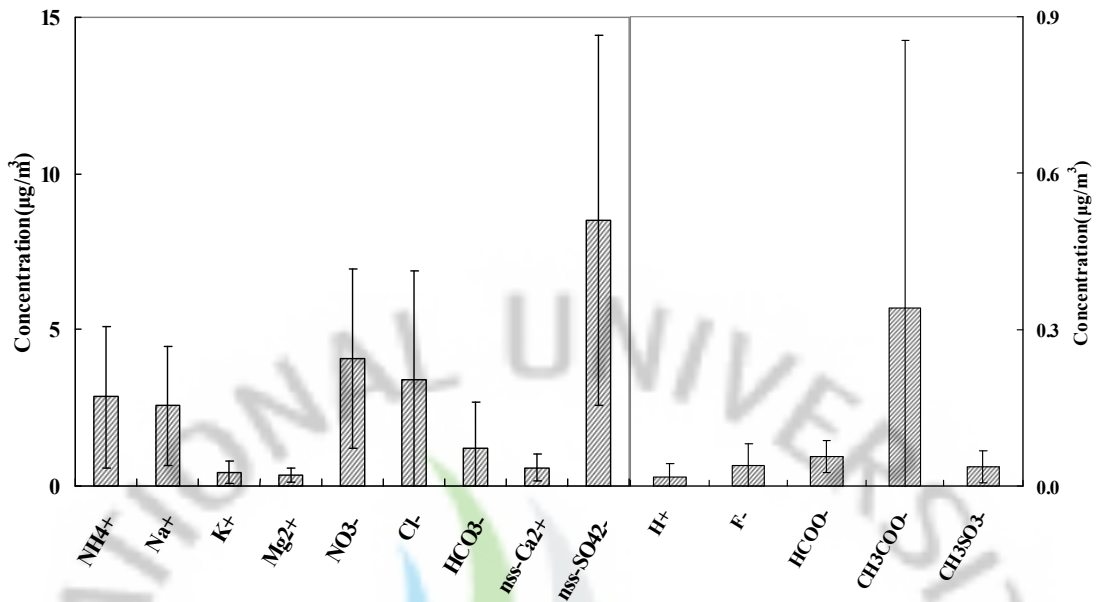


Figure 7. Comparison of ionic component concentrations in PM₁₀ fine dust particles.

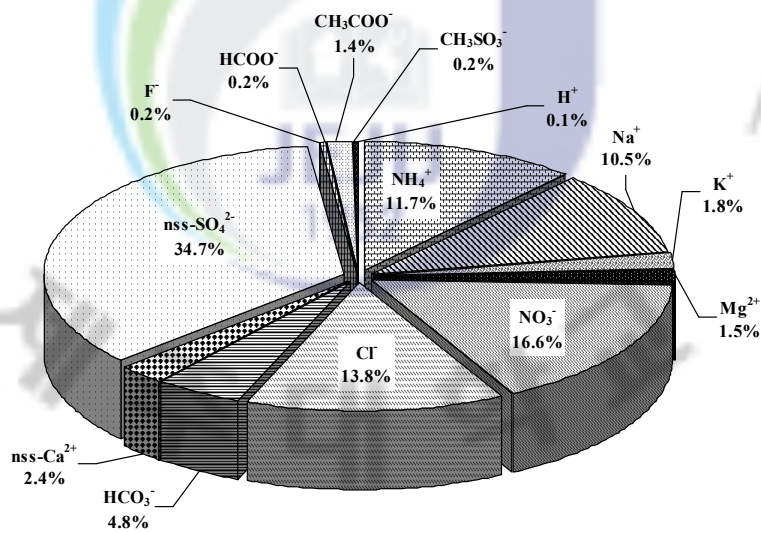


Figure 8. Composition ratio of ionic components in PM₁₀ fine dust particles.

2) PM₁₀ 미세먼지의 금속 및 황 성분 분석 결과

일반적으로 입자크기가 큰 대기 입자들은 주로 토양, 해염 등의 자연발생적인 기원을 나타낸다(전병일 등, 2005). PM₁₀ 미세입자에서 금속 성분들의 발생기원을 보면, Al, Ca, Fe, Mn, Mg 등은 주로 토양의 비산에 의해 대기 에어로졸에 유입되거나, 식물의 개화 시에 화분의 비산에 의해 유입되기도 한다. 또한 Fe은 암석의 풍화 등에 의해 토양으로부터 자연적으로 발생하는 것과 석탄, 중유의 연소, 산화철의 비산 등과 같은 인위적인 오염원으로부터 발생한다(전병일 등, 2005). 또 Ni, V 등은 연료의 연소과정, Pb 성분은 주로 자동차의 배출가스에서 발생되어 대부분 유기금속 화합물로 존재하고, Cu, Cd, Zn, Cr 등은 소각 과정, Na, K, Mg 등은 주로 해염에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다(Oraviisjarvi *et al.*, 2003; Fang *et al.*, 2005).

이러한 금속물질들은 대부분 수중에서는 이온으로, 암석과 흙에서는 염, 광물의 형태로 존재한다. 또 유기물질이나 무기물질과 결합하거나, 대기 중에서는 입자에 흡착된 상태로 존재할 수 있다. 일반적으로 유기오염물질이 주로 지방 조직에 축적되는데 반해 중금속은 단백질 조직이나 뼈에 축적되는 특성을 보인다. 특히 Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, As, Cr, Ni 등의 중금속은 인체에 허용치 이상으로 흡수되면 특정부위에 축적되는 경향이 있다. 그 예로 카드뮴(Cd)은 콩팥, 수은(Hg)은 간, 납(Pb)은 뼈에 축적되어 만성적 독성을 일으키게 된다(김영성 등, 2003). 이러한 중금속은 대기 중에 부유하고 있는 미세먼지 입자들에 흡착되어 성분, 조성이나 입자 크기에 따라 인간의 건강이나 생물의 생육에 크게 영향을 미치고 있다.

본 연구에서는 고산지역에서 채취한 총 44개의 PM₁₀ 미세먼지 시료에서 19종의 금속과 황 성분을 분석하였고, 그 결과를 Table 5와 Figure 9~11에 나타내었다. 연구기간에 이들 각 성분들의 평균농도는 S > Na > Al > Ca > Fe > K > Mg > Zn > Ni > Cr > Pb > Ti > Mn > V > Cu > Sr > Ba > Mo > Co > Cd의 순으로 높은 농도를 보였다. 각 성분들 중에서는 인위적 발생기원을 나타내는 S의 농도가 2.62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높았다. 그 다음으로 해염 기원인 Na, Mg 성분이 각각 1.66, 0.35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 상대적으로 높은 농도를 나타내었고, 그 다음으로 토양기원의 지표성분인 Al, Ca, Fe의 농도가 각각 0.87, 0.83, 0.48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높

은 농도를 보였다. 그 밖에 비교적 높은 농도를 나타낸 성분은 K로 $0.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었고, K는 토양의 구성성분이면서 생체소각(biomass burning) 등과 같은 인위적 발생에 의해서 유입되는 것으로 조사되고 있다. 이외의 나머지 성분들은 대기 미세먼지에서 비교적 낮은 농도로 포함되어 있는 것으로 조사되었다. 그리고 이들 성분들 중에서도 위해성이 큰 중금속 성분들의 농도를 보면, Mn, Zn, Pb, Cr, Cu, Ni, Cd이 각각 16.48, 87.56, 22.30, 25.84, 6.09, 25.89, 1.37 ng/m^3 의 농도를 나타내어, 앞의 다량 성분들보다는 농도가 훨씬 낮은 것으로 조사되었다.

또한 PM_{10} 미세먼지에서 이러한 황과 금속 원소 성분들의 조성을 비교해 본 결과, 인위적 기원(S, Pb, Zn) 성분은 36.8%이었고, 토양기원(Al, Ca, Fe) 성분이 29.4%, 해양기원(Na, Mg) 성분이 27.0%의 함량을 보여, 이들 성분들이 전체 조성의 93.2%를 차지하였다.

Table 5. Concentrations of metal and sulfur elements in PM₁₀ fine dust particles.

Species	Mean	SD	Median	Max	Min
Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
Al	0.87	0.87	0.63	4.51	0.04
Fe	0.48	0.39	0.39	1.66	0.04
Ca	0.83	1.15	0.48	6.95	0.03
Na	1.66	1.09	1.27	4.13	0.19
K	0.40	0.34	0.35	1.48	BDL
Mg	0.35	0.22	0.30	0.86	0.05
S	2.62	2.12	2.21	10.71	0.19
Concentrations (ng/m^3)					
Ti	20.09	18.33	15.58	95.02	BDL
Mn	16.48	13.69	12.45	57.18	0.21
Ba	5.27	3.86	4.80	17.47	0.42
Sr	5.72	6.92	4.07	43.45	0.42
Zn	87.56	79.08	60.76	352.00	11.71
V	6.43	3.79	5.44	15.90	BDL
Pb	22.30	18.22	20.13	87.95	1.26
Cr	25.84	41.06	10.95	247.03	0.42
Cu	6.09	5.50	4.18	30.15	0.42
Ni	25.89	37.78	11.92	215.24	0.21
Co	1.76	2.10	1.46	13.51	BDL
Mo	2.03	2.19	1.05	7.11	BDL
Cd	1.37	0.67	1.25	3.01	0.10

BDL: Below Detection Limit

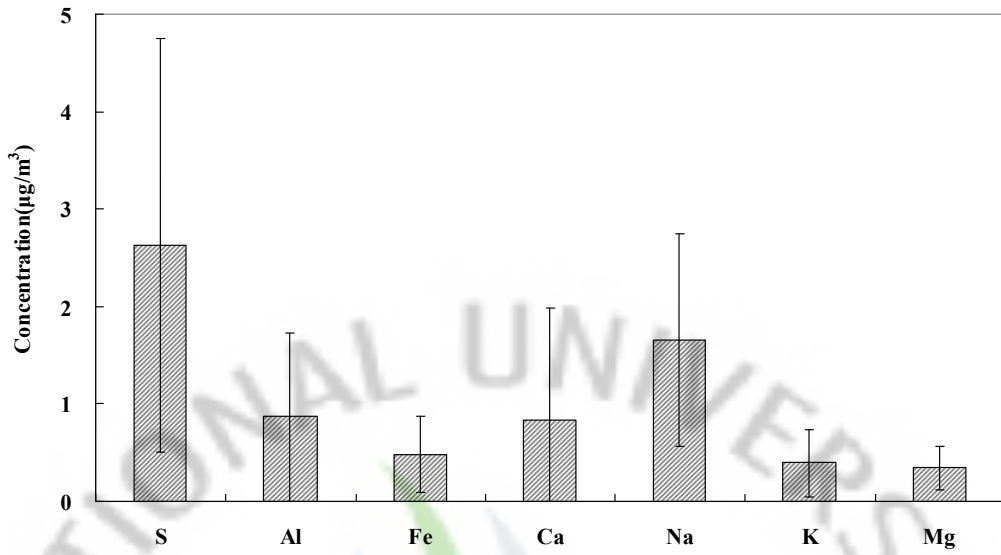


Figure 9. Comparison of S, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg concentrations in PM₁₀ fine dust particles.

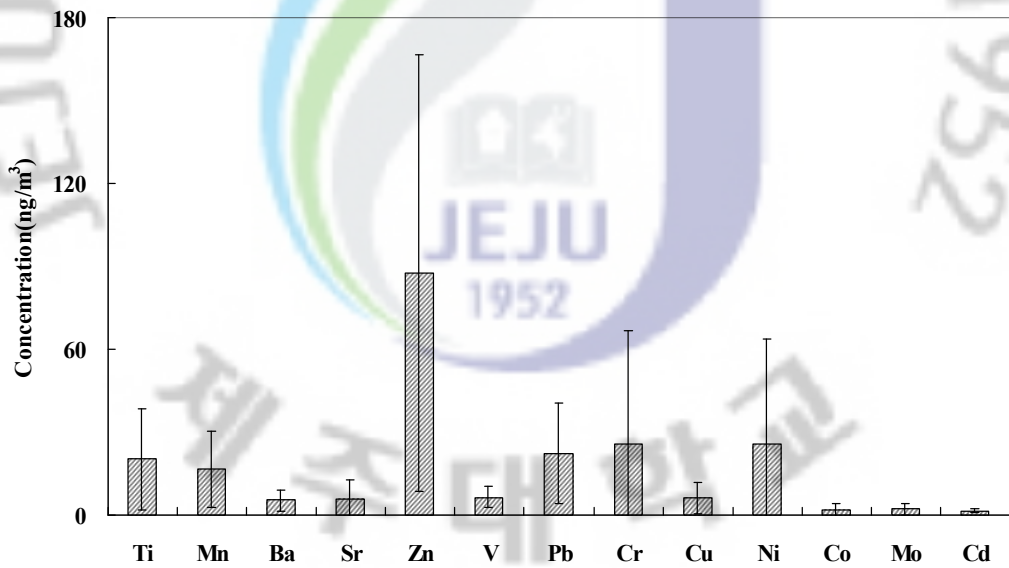


Figure 10. Comparison of Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Pb, Cr, Cu, Ni, Co, Mo, Cd concentrations in PM₁₀ fine dust particles.

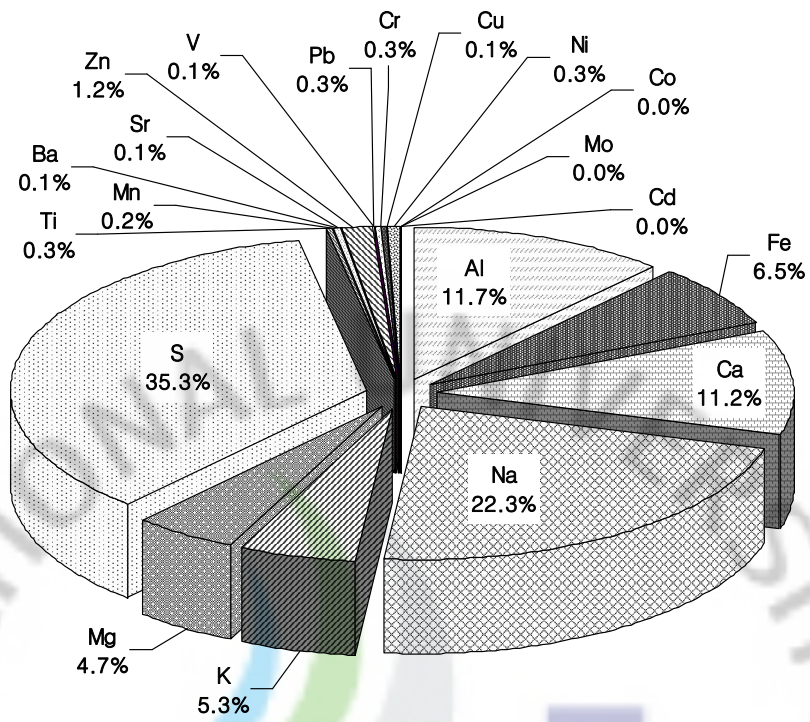


Figure 11. Composition ratio of metal and sulfur elements in PM₁₀ fine dust particles.

3) PM_{2.5} 미세먼지의 수용성 성분 분석 결과

대기 중의 미세먼지의 입자 크기가 2.5 μm미만의 미세입자(PM_{2.5})는 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같이 인위적 발생원에 의해 발생된 오염물질과 가스상 오염물질이 입자상으로 전환된 2차 입자로 구성되어 있다. 때문에 황산(SO₄²⁻), 질산(NO₃⁻), 암모늄(NH₄⁺), 원소탄소(EC), 유기탄소(OC) 등 인위적 기원 성분들의 농도가 상대적으로 높아 PM_{2.5} 미세입자는 조대입자에 비해 상대적으로 위해성 큰 것으로 나타나고 있다(강창희 등, 2003; Lee and Kang, 2001). 또한 PM_{2.5} 미세입자는 지구에 도달하는 태양빛을 흡수하거나 산란시켜 지구 복사 평형에 중요한 역할을 하고, 대기 중 구름형성에 필요한 응결핵으로 작용하여 지구 기후변화에도 영향을 미친다. 그리고 대기에서 발생하는 여러 가지 화학적 반응에 주요한 인자이며 시정을 악화시키는 원인이 되기도 한다(Kim *et al.*, 2006; 이종태, 2003). 또 PM_{2.5} 미세먼지는 금속, 유기물, 산, 이산화질소 그리고 기타 오염물질 등과 결합하여 2차 오염물질인 황산염, 질산염과 비활성 유기물로 변한 후, 인체 흡입 시 기관지 또는 폐포에 침착하기 때문에 그 자체로도 인체에 피해를 유발한다(전병일, 2005). 일부 연구에 의하면 대기 미세먼지는 폐렴, 폐기능 손실, 천식 등 호흡기 질환뿐만 아니라 심장혈관, 암발생과도 크게 관련이 있는 것으로 보고되고 있다. 이처럼 미세입자는 인체에 대한 위해도가 조대입자에 비해 매우 높을 뿐 아니라 PM_{2.5}의 대기 중 체류시간이 약 7일로 PM₁₀에 비해 2~3배 길기 때문에 장거리 이동에 의해 주변국들에게도 영향을 미치는 것으로 조사되고 있다(NARSTO, 2003; 황길영, 2008).

본 연구에서는 고산 지역에서 2008년 1월부터 12월까지 총 58개의 PM_{2.5} 미세먼지 시료를 채취하였고, 이들에 대한 주요 수용성 성분 분석 결과를 Table 6과 Figure 12~14에 나타내었다. 분석 결과를 보면, 전체적으로 PM_{2.5} 수용성 성분들의 평균 농도는 nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺ > K⁺ > nss-Ca²⁺ > HCO₃⁻ > Cl⁻ > CH₃COO⁻ > Mg²⁺ > HCOO⁻ > CH₃SO₃⁻ > F⁻ > H⁺ 순으로 높게 나타났다. 이 중 미세입자의 주요 성분이며 인위적 기원을 나타내는 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ 성분은 각각 7.98, 2.90, 2.28 μg/m³로 가장 높은 농도를 나타내었다. PM_{2.5} 미세먼지에서 전체 SO₄²⁻ 중 nss-SO₄²⁻가 차지하는 비율은 98.5%로, 해염에서 유래된 SO₄²⁻의 양은 미미한 것으로 확인되었다. 또한 PM₁₀

미세먼지보다 PM_{2.5} 미세먼지에서 nss-SO₄²⁻가 차지하는 비율이 더 높게 나타났고, 이는 오염기원의 비해염 황산염이 조대입자에 비해 미세입자에서 상대적으로 더 높은 분포비를 나타내고 있음을 의미한다.

반면에 토양 기원 성분인 nss-Ca²⁺ 농도는 0.36 µg/m³, 해염 영향을 나타내는 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺의 농도는 각각 0.49, 0.33, 0.14 µg/m³로, nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻에 비해 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다. 그리고 미량 성분인 유기산 HCOO⁻, CH₃COO⁻, CH₃SO₃⁻의 농도는 각각 0.06, 0.16, 0.03 µg/m³로 더 낮은 농도를 나타내었다. 이러한 결과들로 보아 PM_{2.5}에서는 PM₁₀과 달리 토양, 해염, 유기산 성분들의 농도가 인위적 기원의 성분들에 비해 훨씬 더 낮은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다.

또한 PM_{2.5} 수용성 성분들의 조성을 살펴보면, 인위적 기원의 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻이 전체의 84.8%를 차지하였고, 반면에 해염기원의 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺이 6.2%, nss-Ca²⁺이 2.3%, HCOO⁻, CH₃COO⁻이 1.4%를 차지하였다. 그리고 PM_{2.5} 미세먼지에서는 인위적 성분의 조성이 훨씬 높고, 다음으로는 해양기원, 토양기원, 유기산 성분들의 순으로 높은 조성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

Table 6. Concentrations of ionic components in PM_{2.5} fine dust particles.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Mean	SD	Median	Max	Min
Mass	22.90	14.27	18.56	71.12	4.62
H ⁺	0.01	0.02	0.01	0.06	BDL
NH ₄ ⁺	2.90	2.43	2.44	12.72	0.08
Na ⁺	0.49	0.56	0.33	3.26	BDL
K ⁺	0.41	0.35	0.34	1.54	0.01
nss-Ca ²⁺	0.36	0.29	0.30	1.30	BDL
Mg ²⁺	0.14	0.10	0.12	0.47	BDL
nss-SO ₄ ²⁻	7.98	5.98	6.70	31.12	0.17
NO ₃ ⁻	2.28	2.22	1.71	10.47	BDL
Cl ⁻	0.33	0.54	0.14	3.35	BDL
HCO ₃ ⁻	0.33	0.29	0.06	2.25	0.01
F ⁻	0.03	0.03	0.02	0.12	BDL
HCOO ⁻	0.06	0.07	0.03	0.31	BDL
CH ₃ COO ⁻	0.16	0.21	0.09	0.84	BDL
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.03	0.05	0.03	0.35	BDL

BDL : Below Detection Limit

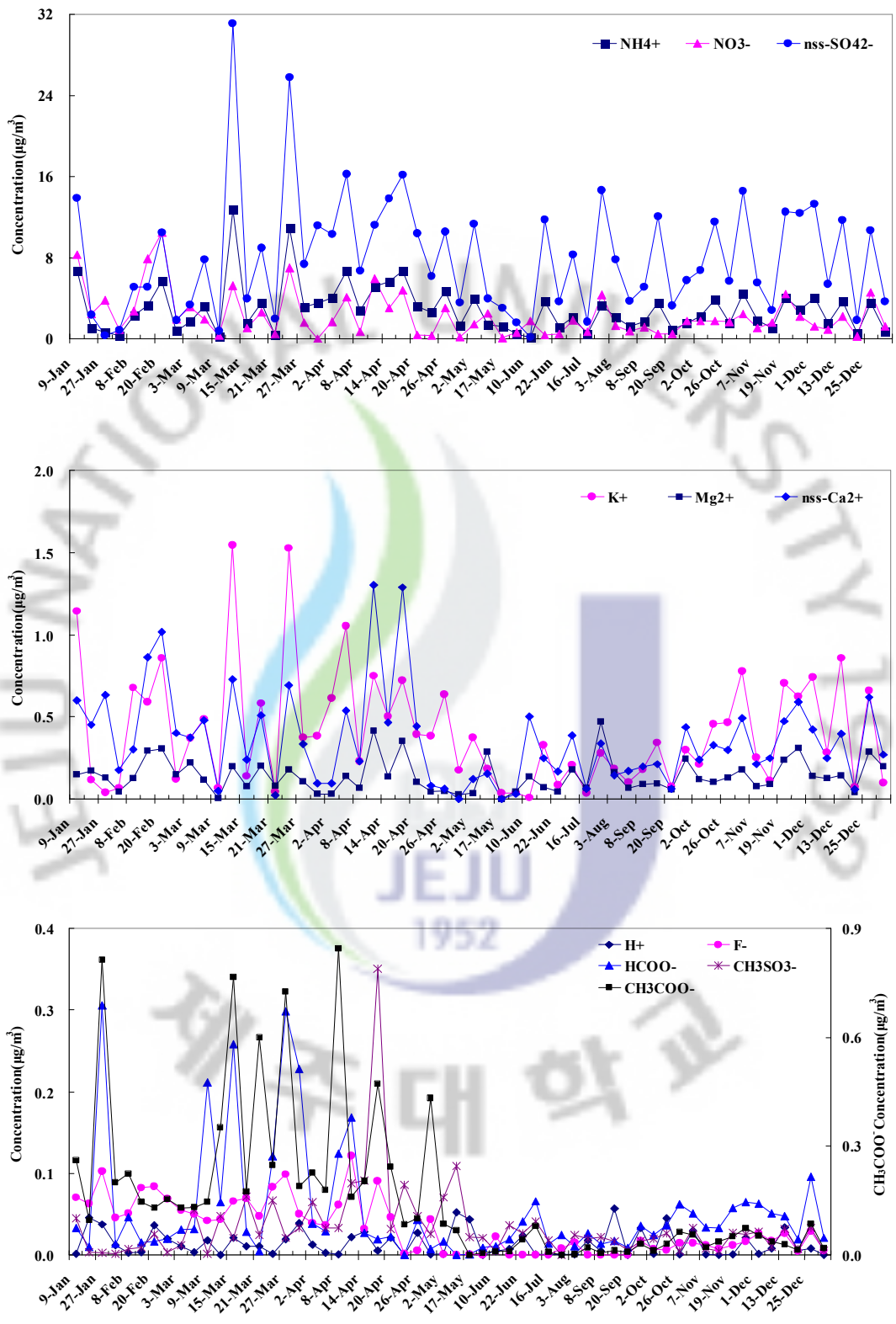


Figure 12. Variations of ion concentrations in PM_{2.5} fine dust particles.

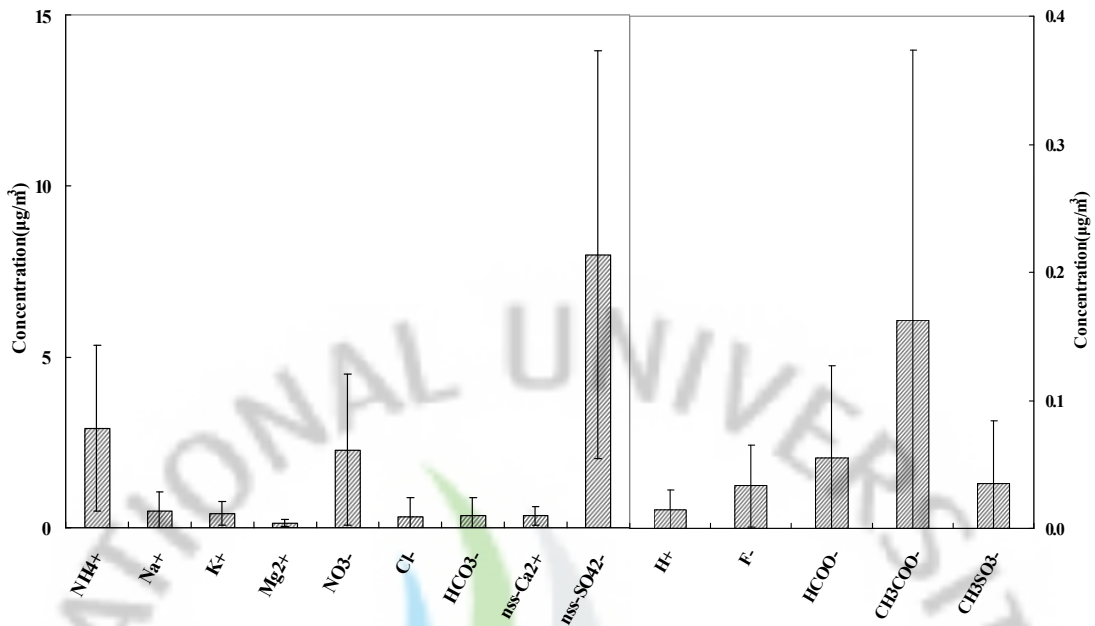


Figure 13. Comparison of ion concentrations in PM_{2.5} fine dust particles.

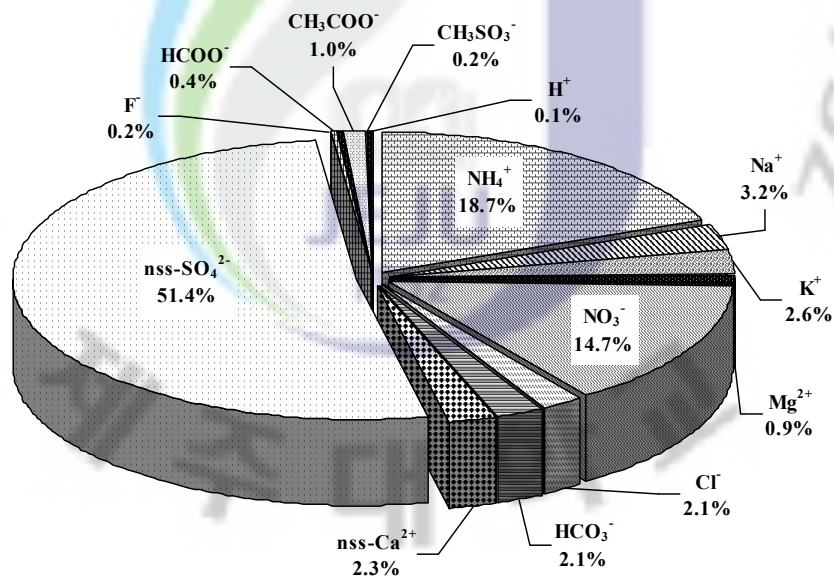


Figure 14. Composition ratio of ionic components in PM₁₀ fine dust particles.

4) PM₁₀과 PM_{2.5} 농도 비교

PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지에서 수용성 성분들의 농도를 비교하기 위하여 각 성분들에 대한 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비를 구하였고, 그 결과를 Table 7과 Figure 15에 나타내었다. 이러한 농도비가 작을수록 이들 성분들은 PM₁₀ 미세먼지에 많이 분포하고, 농도비가 클수록 PM_{2.5} 미세먼지에 더 많이 분포함을 의미한다. 표에서 보인 바와 같이 각 성분들의 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비는 각각 H⁺ 0.78, NH₄⁺ 1.02, Na⁺ 0.19, K⁺ 0.95, nss-Ca²⁺ 0.59, Mg²⁺ 0.38, nss-SO₄²⁻ 0.94, NO₃⁻ 0.56, Cl⁻ 0.10, HCO₃⁻ 0.28, F⁻ 0.84, HCOO⁻ 0.98, CH₃COO⁻ 0.48, CH₃SO₃⁻ 0.94로, 성분들 중에서 NH₄⁺이 가장 높고 Na⁺과 Cl⁻이 가장 낮은 비율을 나타내었다.

먼저 인위적 기원 성분들의 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비를 보면, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 농도비가 각각 0.94, 0.56, 1.02로 이들 성분들은 대체적으로 조대입자 (PM_{2.5}-PM₁₀)보다는 PM_{2.5} 미세입자에 많이 분포하고 있는 것으로 조사되었다. 그러나 NO₃⁻은 nss-SO₄²⁻과 NH₄⁺에 비해 상대적으로 PM_{2.5} 미세입자에 대한 분포비가 낮은 경향을 보이고 있다.

이차 오염물질인 nss-SO₄²⁻과 NO₃⁻의 전구물질인 SO₂와 NO_x의 배출원은 서로 다르기 때문에 두 성분의 미세입자에 대한 상대 기여도를 함께 고려할 필요가 있다. 선행 연구를 보면, SO₄²⁻/NO₃⁻의 성분비는 국내 도시지역인 서울, 청주, 광주에서 각각 1.65, 1.51, 1.16 정도로 조사되고 있다(Park and Kim, 2004). 또 중국 베이징과 상하이에서는 SO₄²⁻/NO₃⁻의 성분비가 각각 1.38, 1.74로 나타나고 있다(Wang *et al.*, 2006, 2005a). 이를 본 연구결과와 비교하면, 고산지역에서는 SO₄²⁻/NO₃⁻의 비가 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 2.25, 3.55로 이들 도시지역과는 큰 차이를 보이고 있다. 이처럼 고산 지역이 대도시 지역에 비해 SO₄²⁻/NO₃⁻의 성분비가 훨씬 더 높게 나타나는 것은 에너지 사용에 따른 인위적 오염물질 배출이 도시지역에 비해 고산이 훨씬 낮기 때문인 것으로 추정된다. 일반적으로 도시지역에서 SO₄²⁻/NO₃⁻의 성분비가 낮은 것은 특히 자동차 운행에 따른 NO_x의 배출이 높기 때문이다. 그리고 질산염이 황산염에 비해 쉽게 휘발되기 때문에 기온이 높은 여름에 질산염의 농도가 감소하여 SO₄²⁻/NO₃⁻가 증가하는 경향을 보인다(Minoura *et al.*, 2006). 또 NO₃⁻이 NH₄⁺, SO₄²⁻에 비해 더 작은 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비를 나타내는 것은 가스상의 질산 등이 조대 입자에 존재하는 알칼리성 토양성

분들과 중화반응을 일으키기 때문이다. 중화된 NO_3^- 은 Ca^{2+} , Mg^{2+} 등과 염을 생성하기 때문에 이 경우, NO_3^- 은 미세입자보다 상대적으로 조대입자에 많이 분포하는 경향을 보이게 된다(Kerminen *et al.*, 1997).

또한 토양의 구성성분이면서 생체소각 등의 인위적 발생 기원을 동시에 나타내는 K^+ 의 경우, 인위적 기원 성분들과 마찬가지로 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 의 농도비가 0.95로, 이 성분 역시 주로 $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자에 분포하는 경향을 나타내었다.

반면에 토양기원의 nss-Ca^{2+} 은 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 농도비가 0.59로, 토양입자들은 인위적 기원 성분들과 달리 대체적으로 조대입자에 분포하는 경향을 보였다. 또 해염기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 성분들의 농도비 역시 각각 0.19, 0.10, 0.38로 대부분 조대입자에 많이 분포하고 있는 것으로 확인되었다.

그러나 유기산을 포함한 극미량 성분들을 살펴보면, F^- , HCOO^- , CH_3COO^- , CH_3SO_3^- 의 $\text{PM}_{10}/\text{PM}_{2.5}$ 농도비가 각각 0.84, 0.98, 0.48, 0.94로, CH_3COO^- 성분을 제외한 나머지 세 성분이 모두 $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자에서 높은 분포비를 나타내었다. 보통 유기산은 90% 이상이 기체상으로 존재하고, 10% 미만만이 입자상에 존재하며, 이 중 80% 정도는 1.0 μm 미만의 미세입자에 존재한다고 알려져 있다(Khwaja, 1995; 홍상범, 1998). 그러나 본 연구에서 CH_3COO^- 성분은 이러한 선행 연구와 다소 다르게 미세입자에 대한 분포비가 조금 낮은 경향을 보이고 있다. 이는 본 연구가 2008년에 총 58개의 시료만을 기준으로 측정된 결과이기 때문에 다소 대표성이 결여된 원인으로 추정된다. 그리고 좀 더 장기적이고 많은 데이터를 축적할 경우, 이러한 분포가 다소 달라질 수 있고 더 대표성이 큰 데이터를 확보할 수 있을 것으로 사료된다.

Table 7. Concentrations and their ratios of ionic components in PM₁₀ and PM_{2.5} fine dust particles.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		PM _{2.5} /PM ₁₀
	PM _{2.5}	PM ₁₀	
H ⁺	0.01	0.02	0.78
NH ₄ ⁺	2.90	2.86	1.02
Na ⁺	0.50	2.58	0.19
K ⁺	0.41	0.43	0.95
nss-Ca ²⁺	0.36	0.60	0.59
Mg ²⁺	0.14	0.38	0.38
nss-SO ₄ ²⁻	7.98	8.50	0.94
NO ₃ ⁻	2.28	4.08	0.56
Cl ⁻	0.33	3.39	0.10
HCO ₃ ⁻	0.33	1.19	0.28
F ⁻	0.03	0.04	0.84
HCOO ⁻	0.06	0.06	0.98
CH ₃ COO ⁻	0.16	0.34	0.48
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.03	0.04	0.94

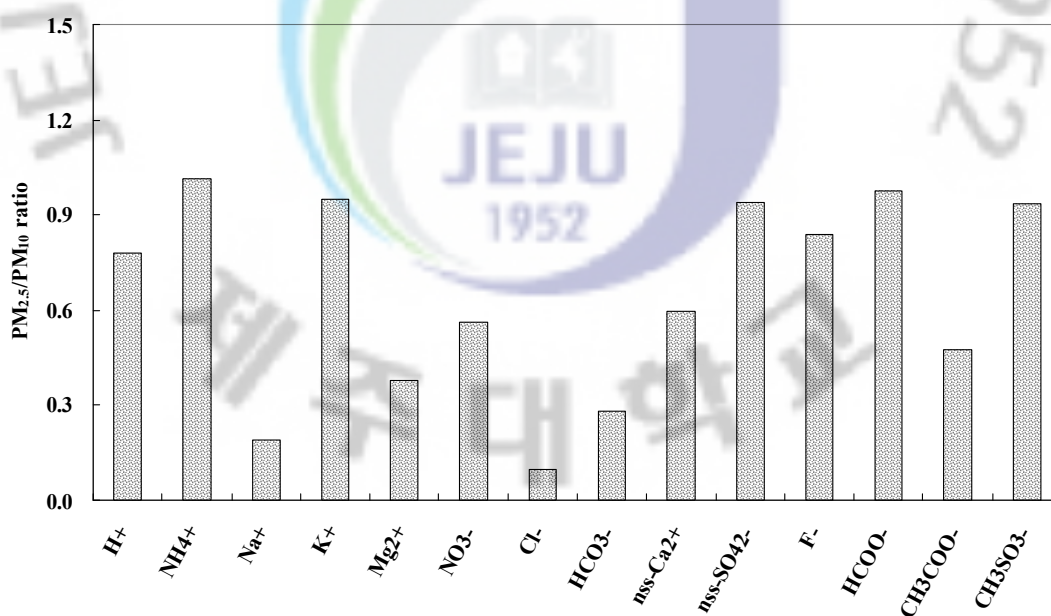


Figure 15. PM_{2.5}/PM₁₀ ratios of ionic component concentrations in PM₁₀ and PM_{2.5} fine dust particles.

4. 월별 농도 변화

1) 수용성 성분의 월별 농도 비교

연구기간 동안 측정된 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지의 수용성 성분 농도를 월별로 평균하여 그 결과를 Table 8~9, Figure 16~17에 나타내었다. PM₁₀ 미세먼지의 수용성 성분들 중 주요 오염물질인 nss-SO₄²⁻ 농도를 월별로 살펴보면, Mar > Apr > Dec > Nov > Oct > Sep > May > Aug > Jul > Jun 순으로, 3월(12.69 µg/m³)에 가장 높고, 6월(3.23 µg/m³)에 가장 낮은 농도를 보였다. 일반적으로 3월과 4월에 농도가 높은 것은 봄철에 우세한 편서풍의 영향으로 중국의 영향을 많이 받은 것으로 추정된다. 그리고 봄철의 경우, 다량의 토양입자 유입에 의해 nss-SO₄²⁻의 상당량이 CaSO₄ 형태로 전환되어 조대입자에 분포하는 특징을 나타내는 것으로 조사되고 있다(Sirois and Fricke, 1992). 그리고 6, 7, 8월 여름철에 낮은 농도를 보이는 것은 여름철 화석연료의 사용량 감소와도 상관이 있고, 또 강우량 증가로 인한 세정효과(wash-out effect)가 크게 영향을 미치기 때문인 것으로 판단된다(한종현, 2006).

또한 NO₃⁻의 농도는 월별로 Mar > Dec > Oct > Apr > Jul > Aug > Nov > May > Sep > Jun 순으로, 3월(5.57 µg/m³)에 가장 높았고, 6월(1.98 µg/m³)에 가장 낮은 농도를 보였다. NO₃⁻은 nss-SO₄²⁻와 함께 대표적인 인위적 기원의 성분이다. NO₃⁻의 경우 3월에 농도가 증가하는 것은 편서풍이 지배적인 봄철에 편서풍을 타고 대륙으로부터 이동하는 대기오염물질의 영향이 크게 나타나기 때문인 것으로 추정된다(Park *et al.*, 2004).

또 NH₄⁺의 농도는 월별로 Mar > Apr > May > Dec > Sep > Nov > Oct > Aug > Jul > Jun 순으로, 3월(4.67 µg/m³)에 가장 높고, 6월(0.82 µg/m³)에 가장 낮은 농도를 나타내었다. NH₄⁺는 비료 사용, 동물의 배설물이나 식물의 부패 등에 의해 발생한 NH₃의 영향을 받기 때문에 일반적으로 봄철과 여름철에 상승하는 것으로 알려져 있다(강창희 등, 2003). 월별로는 대체적으로 6월에 농도가 가장 높은 것으로 나타나고 있다. 그러나 본 연구에서는 오히려 6월에 가장 낮은 농도를 나타내었는데, 이는 본 연구에서 시료를 채취한 6월 측정 기간 전후에 강우량이 집중되었고 이에 의한 세정효과의 영향으로 낮은 농도를 보인 것으로 추

정된다. 그리고 여름철인 7월과 8월의 낮은 농도 영향 역시 측정 시기에 강우가 집중되었던 영향으로 판단된다.

토양 기원의 $nss-Ca^{2+}$ 인 경우, Oct > Dec > Nov > Aug > Mar > Apr > Sep > May > Jul > Jun의 순으로 10월($0.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 농도가 가장 높고, 6월($0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 낮게 나타났다. 고산지역에 대한 타 연구 결과에서는 봄철인 3월에 $nss-Ca^{2+}$ 의 농도가 가장 높게 측정되지만 본 연구에서는 이와는 다소 다른 경향을 나타내었다. 이러한 결과를 공기의 유입 및 기상조건과 관련해서 종합적으로 조사해 본 결과, 본 연구를 수행한 10월 측정 기간에 중국대륙의 영향을 많이 받았고, 특히 농도가 높은 10월 26일에는 공기가 중국의 타클라마칸 사막을 지나 황토고원에서 공기가 하루정도 정체되었다가 제주로 유입된 것을 확인할 수 있었다. 반면에 6월에 농도가 낮은 것은 앞의 여러 성분들과 마찬가지로 측정일 전후에 많은 양의 강우가 집중되었기 때문인 것으로 추정된다.

해염 성분인 Na^+ 와 Cl^- 의 월평균 농도를 보면, Na^+ 의 경우 Jul > Dec > Mar > Sep > Nov > Oct > May > Apr > Jun > Aug 순으로 높게 나타났고, Cl^- 는 Jul > Dec > Nov > Mar > Oct > Sep > Apr > May > Jun > Aug 순으로 나타나 Na^+ 와 Cl^- 성분 모두 7월($5.01, 7.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 높고, 8월($0.66, 0.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 낮은 경향을 보였다.

미량 성분들 중에서 유기산 CH_3COO^- 는 Apr > Mar > May > Dec > Sep > Nov > Jun > Oct > Aug > Jul 순으로 농도가 높았다. 특히 봄철인 3월($0.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 4월($1.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 5월($0.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 CH_3COO^- 농도가 높는데, 이는 봄철을 중심으로 식물의 성장기에 유기산이 많이 생성되기 때문인 것으로 판단된다(홍상범, 1998). 반면에 $HCOO^-$ 는 May > Aug > Apr > Jul > Mar > Jun > Oct > Nov > Dec > Sep 순으로, 월별 변화가 CH_3COO^- 와는 다소 다른 경향을 보이거나 대체적으로 식물의 성장기인 봄과 여름철에 높은 농도를 보이는 것으로 조사되었다.

또한 $PM_{2.5}$ 미세먼지 성분의 농도를 월별로 살펴보면, $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도는 4월에 $10.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 나타내었고, 6월에 $4.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 낮은 농도를 나타내었다. 또 NH_4^+ 성분 역시 $nss-SO_4^{2-}$ 와 마찬가지로 4월에 $4.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높고, 6월에 $1.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 낮은 농도를 나타내어 PM_{10} 미세먼

지와 동일한 경향을 나타내었다. 그러나 NO_3^- 의 경우에는 1월에 $4.84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 농도가 가장 높고, 6월에 $0.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 낮은 농도를 나타내어 PM_{10} 과 다소 다른 경향을 나타내었다.

nss-Ca^{2+} 의 경우에는 1월($0.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 농도가 가장 높고, 5월($0.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 낮게 나타나 PM_{10} 과는 다른 경향을 보이고 있다. 이처럼 nss-Ca^{2+} 농도가 $\text{PM}_{2.5}$ 와 PM_{10} 에서 다른 경향을 보이는 것은 nss-Ca^{2+} 이 주로 조대입자에 분포하고 $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자에는 훨씬 낮은 분포를 나타내기 때문에 그 경향이 차이를 보이고 있는 것으로 추정된다.

해염 기원의 Na^+ 와 Cl^- 성분을 보면, 먼저 Na^+ 은 7월($1.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 높고, 6월($0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 낮게 나타났으며, Cl^- 은 5월($1.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 높고, 8월($0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 낮은 농도를 보였다. 이 또한 nss-Ca^{2+} 와 같이 해염 성분이 대부분 조대입자에 분포하여 $\text{PM}_{2.5}$ 와 다른 경향을 보인 것으로 판단된다.

또 CH_3COO^- 성분의 월별 농도는 1월($0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 3월($0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 4월($0.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$)이 다른 기간에 비해 훨씬 더 높은 농도를 나타내었다. 그리고 HCOO^- 성분의 농도 역시 3월($0.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 1월($0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 4월($0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 상대적으로 높은 농도를 나타내어 CH_3COO^- 성분과 유사한 경향을 보였다. 이처럼 $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자에서 유기산은 겨울과 봄철에 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. 이 때 겨울철의 농도 상승은 주로 인위적 발생기원을 보이고, 반면에 봄철의 농도 상승은 자연발생적 기원을 나타내는 것으로 추정된다. 그러나 PM_{10} 미세먼지 시료는 3월부터 측정을 시작했기 때문에 겨울철의 데이터가 결측되어 있어서 상호 비교가 어렵지만 봄철에 $\text{PM}_{2.5}$ 와 PM_{10} 에서 동시에 유기산의 농도가 상승하는 경향은 일치하는 것으로 보인다.

Table 8. Monthly concentrations of ionic components in PM₁₀ fine dust particles.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)									
	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
H ⁺	0.04	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00	0.02
NH ₄ ⁺	4.67	4.06	3.02	0.82	0.93	1.99	2.84	2.54	2.69	2.85
Na ⁺	3.04	1.88	1.98	1.01	5.01	0.66	2.91	2.51	2.53	4.02
K ⁺	0.70	0.53	0.33	0.10	0.20	0.10	0.26	0.55	0.53	0.61
nss-Ca ²⁺	0.64	0.64	0.34	0.25	0.33	0.65	0.56	0.93	0.68	0.87
Mg ²⁺	0.40	0.29	0.21	0.15	0.62	0.29	0.46	0.43	0.39	0.58
nss-SO ₄ ²⁻	12.69	10.13	7.63	3.23	3.80	6.33	8.86	8.94	9.08	9.93
NO ₃ ⁻	5.57	4.49	2.90	1.98	4.18	4.02	2.65	5.17	3.89	5.42
Cl ⁻	3.62	2.25	2.14	0.94	7.56	0.22	3.55	3.55	3.77	5.89
HCO ₃ ⁻	0.73	0.90	2.30	0.86	0.33	1.86	1.96	0.51	1.34	1.06
F ⁻	0.11	0.09	0.03	0.01	0.03	0.02	0.00	0.01	0.01	0.02
HCOO ⁻	0.05	0.04	0.03	0.06	0.05	0.04	0.09	0.06	0.06	0.07
CH ₃ COO ⁻	0.71	1.12	0.38	0.04	0.02	0.02	0.06	0.03	0.06	0.07
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.04	0.05	0.09	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02

Table 9. Monthly concentrations of ionic components in PM_{2.5} fine dust particles.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)											
	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
H ⁺	0.03	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01
NH ₄ ⁺	2.79	2.45	4.08	4.26	2.17	1.34	1.95	1.66	1.91	2.56	2.85	2.30
Na ⁺	0.30	0.40	0.42	0.29	0.82	0.20	1.52	0.55	0.32	0.43	0.76	0.54
K ⁺	0.43	0.46	0.55	0.54	0.20	0.11	0.17	0.15	0.23	0.38	0.49	0.45
nss-Ca ²⁺	0.56	0.55	0.35	0.45	0.09	0.24	0.26	0.16	0.23	0.29	0.40	0.34
Mg ²⁺	0.15	0.18	0.12	0.14	0.11	0.07	0.24	0.11	0.12	0.12	0.18	0.16
nss-SO ₄ ²⁻	5.51	4.63	10.22	10.51	6.08	4.29	8.19	5.78	6.55	8.01	9.57	7.76
NO ₃ ⁻	4.84	4.79	2.32	2.39	1.34	0.77	2.26	1.03	0.96	1.71	2.33	1.71
Cl ⁻	0.30	0.51	0.29	0.19	1.15	0.14	0.25	0.06	0.08	0.15	0.44	0.48
HCO ₃ ⁻	0.09	0.08	0.18	0.35	0.10	0.44	0.93	0.23	0.58	0.33	0.63	0.27
F ⁻	0.08	0.07	0.06	0.05	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02
HCOO ⁻	0.12	0.02	0.13	0.05	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.04	0.05	0.05
CH ₃ COO ⁻	0.39	0.17	0.35	0.29	0.05	0.02	0.03	0.01	0.01	0.04	0.05	0.04
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.02	0.01	0.04	0.09	0.07	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

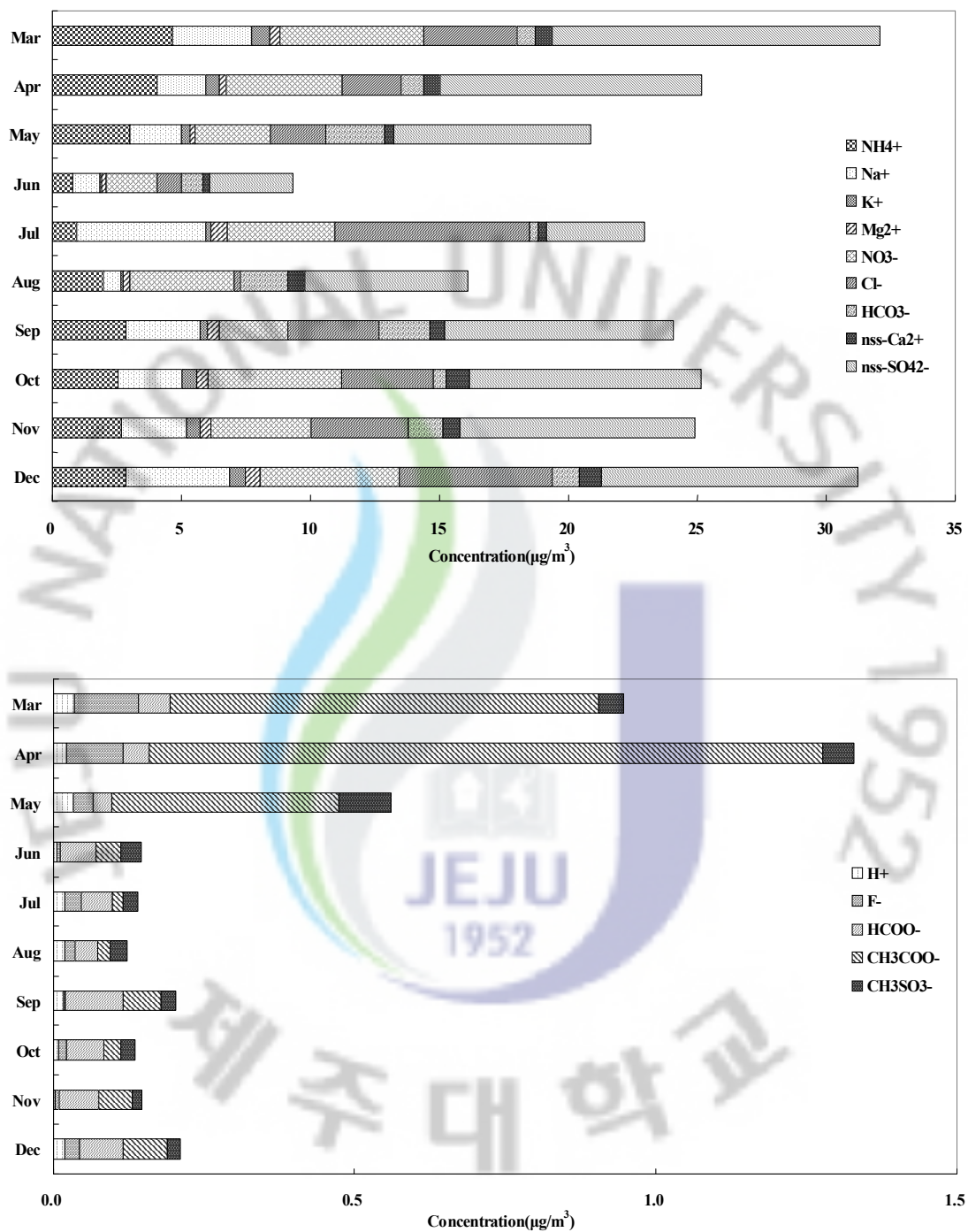


Figure 16. Comparison of monthly mean concentrations of ionic components in PM_{10} fine dust particles.

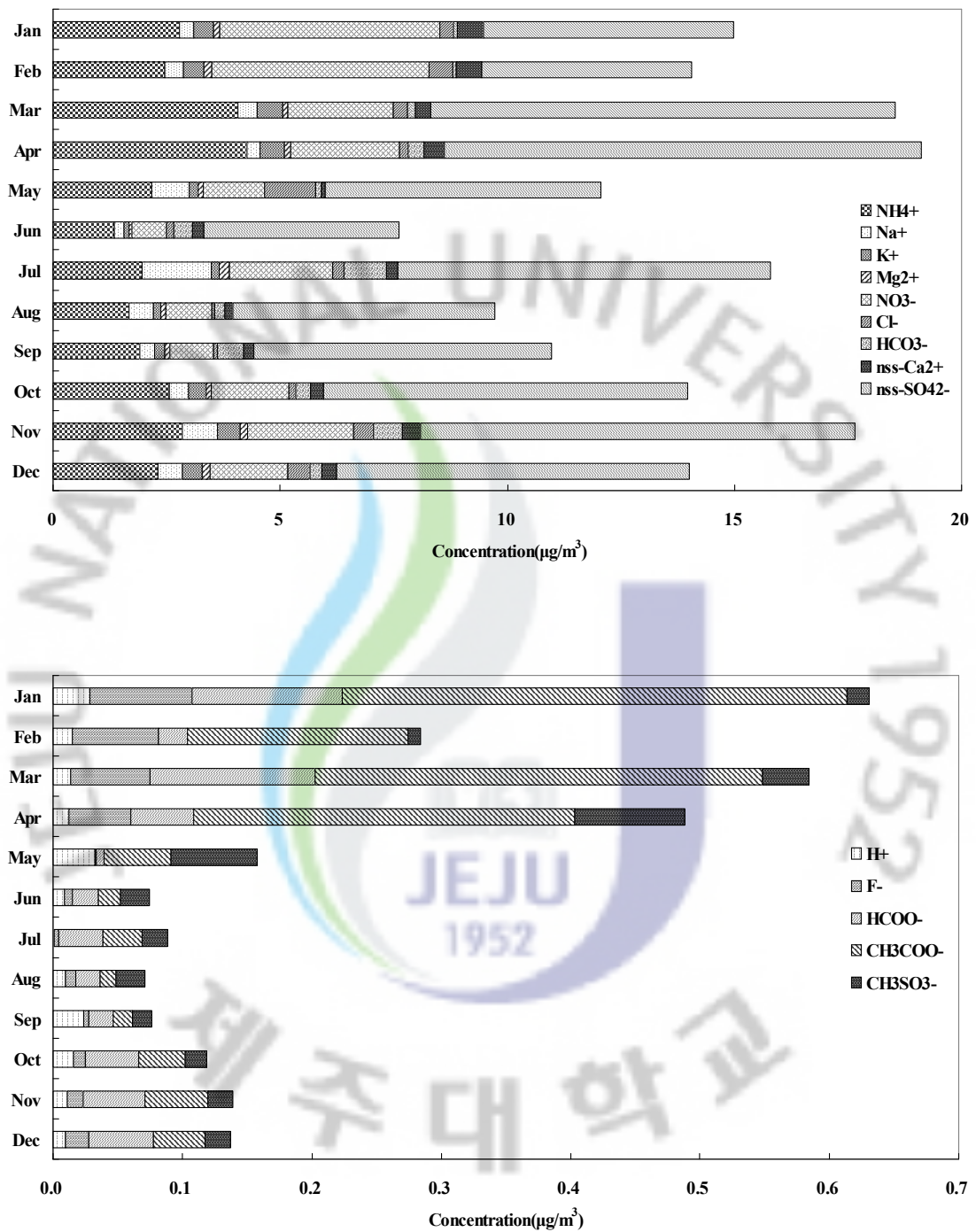


Figure 17. Comparison of monthly mean concentrations of ionic components in PM_{2.5} fine dust particles.

2) 금속 및 황 성분의 월별 농도 비교

PM₁₀ 미세먼지 성분 중에서 19종의 금속과 황 성분의 농도를 월별로 비교하였다. 그리고 그 결과를 Table 10와 Figure 18에 나타내었다.

먼저 인위적 기원 성분들의 농도를 월별로 살펴보면, S는 Mar > Apr > May > Dec > Nov > Sep > Aug > Oct > Jul > Jun 순으로, 3월(5.07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 높은 농도를 보이고, 6월(0.91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 이러한 월별 농도 변화는 수용성 성분에서 nss-SO₄²⁻의 월별 농도 변화와도 일치하는 결과이다. 또 Pb의 월별 농도는 Mar > Apr > Dec > Nov > Oct > Sep > May > Aug > Jul > Jun 순으로, 봄철인 3월(41.53 ng/m^3)과 4월(37.24 ng/m^3)에 높았고, 6월(5.75 ng/m^3)과 7월(5.86 ng/m^3) 여름철에 낮은 농도를 보였다. 또한 부분적으로 인위적 영향을 받는 것으로 알려진 Zn의 농도는 Apr > Mar > Jun > Dec > Oct > Sep > Aug > Nov > Jul > May의 순으로, Pb와 마찬가지로 3월(148.35 ng/m^3)과 4월(167.35 ng/m^3)에 높은 농도를 나타내었다. 이처럼 인위적 기원의 성분들은 대체적으로 4계절 중 봄철인 3월과 4월에 가장 높은 경향을 보였다. 그러나 이러한 인위적 기원의 원소 성분들은 봄철 외의 나머지 기간에는 수용성 성분들과 달리 뚜렷한 계절적 특징을 보이지 않는 것으로 조사되었다.

또한 토양기원의 주요 성분인 Al, Fe, Ca은 4월에 각각 1.50, 0.84, 1.57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 농도가 가장 높고, 7월에 각각 0.13, 0.16, 0.26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 낮은 농도를 나타내었다. 이처럼 토양 지표 성분들이 봄철인 4월에 농도가 높게 나타나는 것은 중국으로 불어오는 편서풍의 영향으로 황사와 같은 토양입자들이 제주지역 대기에 유입되기 때문인 것으로 추정된다. 또 여름철인 7월에 농도가 낮은 것은 여름 장마철 집중 강우의 영향으로 세정 효과가 크게 영향을 미치기 때문인 것으로 사료된다.

Table 10. Monthly concentrations of metal and sulfur elements in PM₁₀ fine dust particles.

Species	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)										
Al	1.03	1.47	0.92	0.25	0.13	0.21	0.70	0.71	1.50	0.59
Fe	0.70	0.84	0.52	0.15	0.16	0.22	0.56	0.48	0.34	0.40
Ca	0.59	1.57	0.82	0.66	0.26	0.28	0.98	0.71	0.68	0.67
Na	1.93	2.03	1.36	0.75	1.48	0.57	1.97	1.51	1.25	2.50
K	0.64	0.68	0.30	0.12	0.06	0.07	0.22	0.33	0.38	0.48
Mg	0.43	0.53	0.33	0.16	0.22	0.13	0.35	0.32	0.23	0.44
S	5.07	4.69	2.46	0.91	1.22	1.66	1.99	1.26	2.02	2.15
Concentrations (ng/m^3)										
Ti	17.05	40.10	25.16	9.94	8.30	16.52	16.94	16.66	13.72	14.15
Mn	28.02	31.89	15.26	3.24	2.09	7.11	13.07	15.76	11.63	15.10
Ba	7.02	9.25	5.57	2.04	2.02	3.35	3.56	5.16	3.43	5.68
Sr	5.67	10.47	6.28	2.61	2.23	1.88	7.06	4.81	4.81	4.39
Zn	148.35	167.35	49.73	102.60	50.48	52.82	57.05	57.17	50.70	58.50
V	0.69	8.00	8.99	9.88	5.44	9.31	5.65	4.74	3.93	6.17
Pb	41.53	37.24	16.09	5.75	5.86	8.68	17.99	18.27	20.58	24.86
Cr	48.86	35.32	22.66	5.39	8.65	5.54	65.26	28.73	18.16	8.19
Cu	10.76	11.54	6.94	4.60	0.70	2.41	3.61	2.72	5.13	4.08
Ni	30.46	35.71	24.12	56.69	8.99	6.69	39.17	21.20	15.56	7.67
Co	1.46	2.86	1.04	1.53	1.05	0.73	1.99	1.81	1.80	1.36
Mo	4.83	3.43	2.16	0.52	0.28	0.94	2.14	2.23	1.46	0.73
Cd	1.77	1.92	1.02	1.36	1.01	1.36	1.26	1.36	0.98	1.22

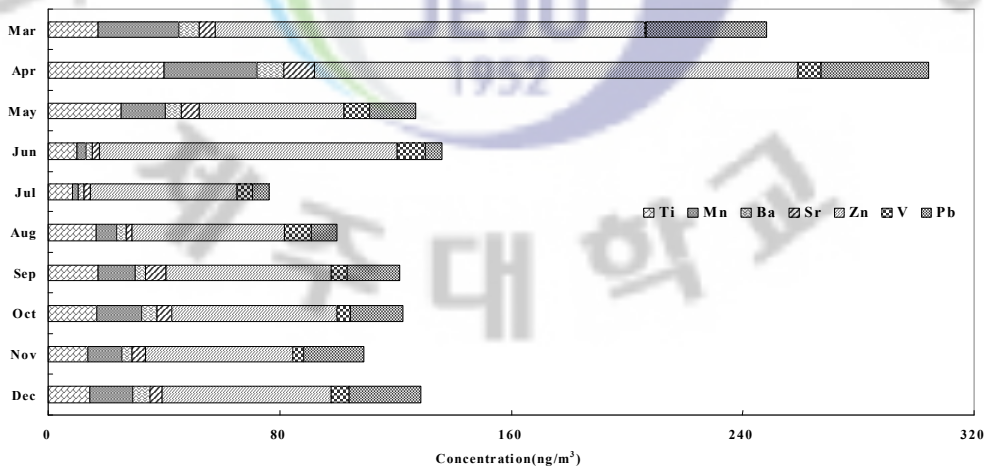
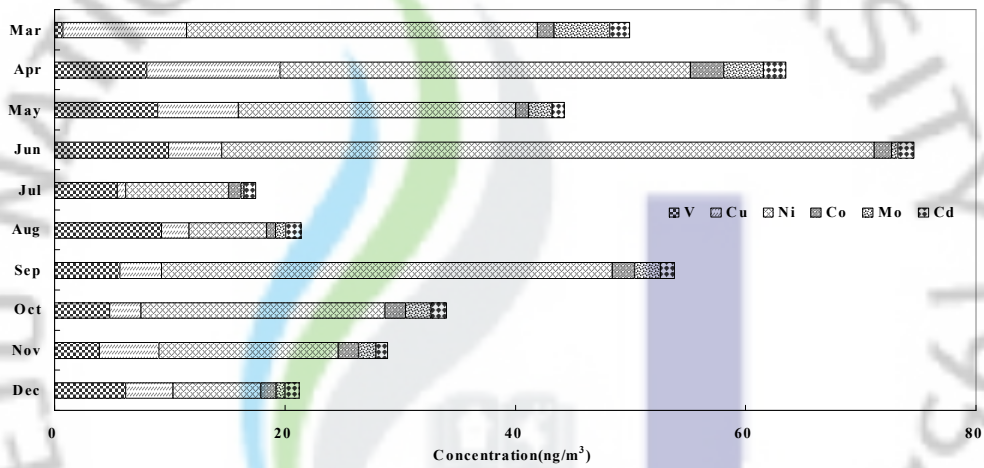
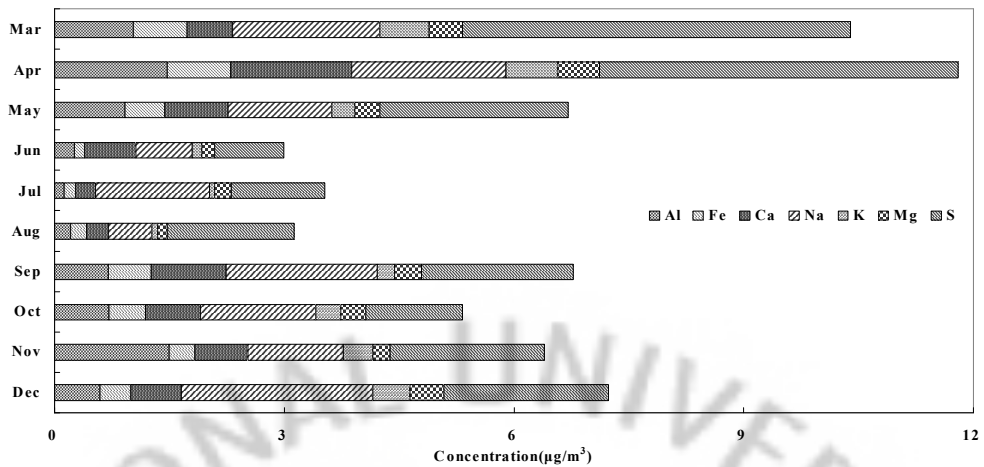


Figure 18. Comparison of monthly mean concentrations of metal and sulfur elements in PM₁₀ fine dust particles.

5. 안개, 박무, 연무 시의 농도 비교

안개(fog), 연무(haze), 박무(mist), 황사, 스모그 등은 수평 시야거리인 시정을 감소시키고, 각종 대기오염 물질을 포함하고 있어서 인체에 서로 다른 위해성을 나타낸다. 또 대기의 혼탁도를 증가시키고, 태양 복사선을 차단하여 복사강제력에도 영향력을 미친다. 우리나라의 경우, 기상 관측자의 육안 판단으로 시정거리 10 km 이내의 기상현상을 안개, 박무, 연무로 구분하고 있으며, 시정 1 km 이내를 안개, 시정 1~10 km를 박무와 연무로 구분하고 있다. 그리고 상대습도에 따라 75% 미만이면 연무, 그 이상이면 박무로 구분하고 있다(이준복 등, 2008). 이 중 박무는 2.5 μm 이하의 미세한 물방울(droplet)이나 황산염, 질산염과 같은 흡습성 알갱이가 대기 중에 떠 있어서 먼 곳의 물체가 흐려 보이는 현상으로, 일반적으로 시정이 1 km 이상, 상대습도가 80~90% 이상인 경우를 의미한다. 또한 박무는 회색을 띠지만 연무는 뿌옇게 우유 빛을 띠는 특징이 있다. 연무는 주로 인위적인 대기 오염 물질인 황산염, 질산염과 같은 작은 입자의 산란과 NO_2 기체의 흡수 등에 의해 발생하여 대도시의 시정에 악영향을 미친다(전영신 등, 2003). 반면에 안개는 매우 작은 물방울이 대기 중에 떠다니고 있는 현상으로 수평시정이 1 km 미만이고 상대습도는 100%에 가깝다(임주연 등, 2004).

본 연구에서는 기상 변화에 따라 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지의 조성이 어떻게 변화하는지를 조사하였다. 이를 위해 제주도 고산지역의 기상 상태를 크게 안개, 박무, 연무 발생시와 정상 시로 구분하고, 이 시기에 채취한 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지 성분들의 화학적 조성을 상호 비교하였다. 이 때 기상인자는 크게 안개-박무일(fog & mist), 연무일(haze), 정상일(non-event)로 구분하였고, 강우량이 3 mm 이상인 일자는 비교 대상에서 제외하였다.

먼저 안개-박무, 연무, 정상일에 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 이온성분의 농도변화를 비교하였고, 그 각각의 농도와 농도비를 Table 11~12과 Figure 19~20에 나타내었다.

PM_{10} 이온성분의 농도를 안개-박무, 연무, 정상일로 분류하여 비교해 본 결과, 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 은 안개-박무일과 정상일의 농도비(FM/N)가 각각 0.9, 0.7, 0.9로 나타나, 안개와 박무 시의 농도는 정상일과 큰 차이를 보이지 않은 것으로 조사되었다. 그러나 고희정 등(2008)이 보고한 선행 연

구에서는 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ 성분의 박무/비박무 농도비가 1.6 정도를 나타내었고, 본 연구의 결과와는 다소 다른 경향을 보인 것으로 조사되었다. 반면에 연무와 정상일의 농도비(H/N)는 이들 성분들이 각각 3.5, 3.4, 4.3으로 연무 시 그 농도가 크게 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 토양의 지표성분인 nss-Ca^{2+} 역시 안개-박무일과 정상일의 농도비(FM/N)가 0.8로 큰 차이를 보이지 않았으나 연무와 정상일의 농도비(H/N)는 3.0으로 인위적 기원의 성분들과 유사하게 연무일에 농도가 상승하는 결과를 나타내었다.

또한 이들 이온성분들 조성을 기상인자별로 비교해 본 결과, 인위적인 기원의 성분들(nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)은 안개-박무, 연무, 정상일에 각각 69.1, 81.5, 61.5%로 연무 시에 훨씬 높고, 안개-박무 일에도 정상일에 비해 다소 높은 조성비를 나타내었다. 그리고 해염기원의 성분(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})들은 안개-박무, 연무, 정상일에 각각 18.8, 8.0, 28.6%의 조성비를 보여 오히려 연무, 안개-박무일이 정상일에 비해 낮은 결과를 나타내었다. 또 토양기원 성분(nss-Ca^{2+})은 안개-박무, 연무, 정상일에 각각 2.6, 2.6, 2.4%를 보여 기상인자에 따른 변화가 거의 없었고, 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-)은 각각 2.8, 1.2, 1.5%의 조성비를 보여 안개-박무 시에 오히려 높은 경향을 나타내었다.

이러한 결과들을 종합해 보면, PM_{10} 이온성분은 특히 연무 발생 시 다른 성분들에 비해 인위적 기원의 성분들의 농도가 크게 상승하고, 대체적으로 연무, 안개, 박무 발생시에 다른 성분들에 비해 인위적 기원의 성분들의 조성비가 증가하는 것으로 확인되었다.

한편, $\text{PM}_{2.5}$ 이온성분의 농도를 안개-박무, 연무, 정상일로 분류하여 비교해 본 결과, 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 은 안개-박무일과 정상일 농도비(FM/N)가 각각 1.1, 0.7, 1.2, 연무일과 정상일 농도비(H/N)각 각각 2.8, 3.8, 3.7로 조사되었다. 그리고 정상일에 비해 연무 시 농도가 크게 상승하고, 안개, 박무 시에도 대체적으로 농도가 증가하는 경향을 보였다. 그리고 토양의 지표성분인 nss-Ca^{2+} 은 안개-박무일과 정상일의 농도비(FM/N)가 0.9로 큰 차이를 보이지 않았으나 연무와 정상일의 농도비(H/N)는 2.3으로, PM_{10} 에어로졸과 유사하게 연무, 안개-박무 시에 농도가 상승하는 경향을 보였다.

또 $\text{PM}_{2.5}$ 이온성분의 조성을 비교해 본 결과, 인위적인 기원의 성분들

(nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)은 안개-박무, 연무, 정상일에 각각 83.5, 90.6, 83.5%로, PM₁₀에 비해 훨씬 더 높은 조성비를 나타내었다. 그리고 안개-박무일에는 서로 비슷한 수준이나 연무 시에 조성비가 더 높게 상승하는 경향을 나타내었다. 다음으로 해염기원의 성분(Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺)들은 안개-박무, 연무, 정상일에 각각 5.1, 2.4, 7.7%, 토양기원 성분(nss-Ca²⁺)은 안개-박무, 연무, 정상일에 각각 2.2, 1.9, 2.4%, 유기산(HCOO⁻, CH₃COO⁻)은 안개-박무, 연무, 정상일에 각각 1.4, 0.7, 1.6%의 조성을 보였다.

또한 PM₁₀ 미세입자의 금속 및 황 원소 성분의 농도를 기상조건에 따라 비교하였고, 그 결과를 Table 13과 Figure 21에 나타내었다. 기상조건에 따라 각 원소성분들의 농도비를 비교해 보면, S, Pb, Zn에 대한 안개-박무일과 정상일 농도비(FM/N)가 각각 1.4, 1.0, 1.1로 별 차이를 보이지 않았다. 그러나 연무와 정상일의 농도비(H/N)는 농도비는 각각 4.5, 4.2, 3.0으로 높게 나타나 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 모두 연무 시에 인위적 기원 성분들의 농도가 크게 상승하는 것으로 조사되었다. 그리고 Al, Fe, Ca 등의 토양성분들 역시 안개-박무일과 정상일 농도비(FM/N)가 각각 0.9, 1.1, 0.8로 안개와 박무 시에 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나 이들 성분들의 연무와 정상일의 농도비(H/N)는 각각 2.1, 3.2, 1.7로 높게 나와 대체적으로 연무 시 토양입자들의 기여도가 증가하는 것으로 조사되었다.

그리고 금속과 황 원소들의 조성비를 비교해 본 결과, 화석연료의 연소, 쓰레기 소각 등 주로 인위적 오염원으로부터 배출되는 것으로 보고된 S, Pb, Zn의 조성비는 안개-박무, 연무, 정상일에 대해 각각 44.3, 52.2, 34.6%로, 높은 조성을 나타내었고, 특히 연무 시에 그 조성비가 증가하는 것으로 조사되었다. 반면에 토양의 지표성분인 Al, Fe, Ca의 조성비는 안개-박무, 연무, 정상일에 각각 25.6, 22.6, 30.3%의 조성을 나타내었고, 기상조건에 따라서 큰 차이를 보이지 않았다. 이러한 결과들로 보아 연무현상 시 대기 미세입자들은 인위적 오염원에 기인한 대기오염물질들이 함유되어 연무입자를 구성하고 있음을 확인할 수 있었다 (임주연 등, 2004).

Table 11. Ion concentrations and their ratios in PM₁₀ fine dust particles during fog, mist, haze and non-event periods.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			FM/N	H/N
	Non-Event	Fog & Mist	Haze		
H ⁺	0.02	0.03	0.00	1.6	0.0
NH ₄ ⁺	2.82	2.62	11.99	0.9	4.3
Na ⁺	2.88	1.51	3.79	0.5	1.3
K ⁺	0.45	0.30	1.80	0.7	4.0
nss-Ca ²⁺	0.61	0.50	1.82	0.8	3.0
Mg ²⁺	0.41	0.26	0.61	0.6	1.5
nss-SO ₄ ²⁻	8.61	7.37	30.49	0.9	3.5
NO ₃ ⁻	4.34	3.06	14.86	0.7	3.4
Cl ⁻	3.97	1.77	1.17	0.4	0.3
HCO ₃ ⁻	1.05	0.85	2.77	0.8	2.6
F ⁻	0.04	0.05	0.11	1.4	2.9
HCOO ⁻	0.06	0.05	0.04	0.9	0.8
CH ₃ COO ⁻	0.33	0.47	0.79	1.4	2.4
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.03	0.06	0.08	1.8	2.4

* FM/N; Fog & Mist/Non-Event

** H/N; Haze/Non-Event

Table 12. Ion concentrations and their ratios in PM_{2.5} fine dust particles during fog, mist, haze and non-event periods.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			FM/N	H/N
	Non-Event	Fog & Mist	Haze		
H ⁺	0.02	0.01	0.01	0.5	0.6
NH ₄ ⁺	2.44	2.85	9.00	1.2	3.7
Na ⁺	0.55	0.40	0.36	0.7	0.7
K ⁺	0.37	0.30	1.27	0.8	3.5
nss-Ca ²⁺	0.33	0.31	0.76	0.9	2.3
Mg ²⁺	0.15	0.12	0.21	0.8	1.4
nss-SO ₄ ²⁻	7.13	7.54	20.29	1.1	2.8
NO ₃ ⁻	2.05	1.50	7.75	0.7	3.8
Cl ⁻	0.38	0.21	0.40	0.6	1.0
HCO ₃ ⁻	0.22	0.69	0.43	3.1	2.0
F ⁻	0.03	0.03	0.07	0.8	2.2
HCOO ⁻	0.06	0.02	0.06	0.3	0.9
CH ₃ COO ⁻	0.15	0.18	0.25	1.2	1.7
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.03	0.09	0.05	3.4	1.8

* FM/N; Fog & Mist/Non-Event

** H/N; Haze / Non-Event

Table 13. Element concentrations and their ratios in PM₁₀ fine dust particles during fog, mist, haze and non-event periods.

Species	Non-Event Fog & Mist Haze			FM/N	H/N
	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
Al	0.88	0.77	1.90	0.9	2.1
Fe	0.43	0.50	1.40	1.1	3.2
Ca	0.87	0.66	1.48	0.8	1.7
Na	1.69	1.45	2.82	0.9	1.7
K	0.38	0.42	1.48	1.1	3.9
Mg	0.34	0.34	0.81	1.0	2.4
S	2.38	3.27	10.71	1.4	4.5
	Concentrations (ng/m^3)				
Ti	17.71	26.07	38.46	1.5	2.2
Mn	14.97	17.39	57.18	1.2	3.8
Ba	4.90	5.27	17.47	1.1	3.6
Sr	5.59	5.48	12.48	1.0	2.2
Zn	82.39	88.32	250.54	1.1	3.0
V	6.12	8.11	1.25	1.3	0.2
Pb	20.97	20.12	87.95	1.0	4.2
Cr	24.73	27.44	46.57	1.1	1.9
Cu	5.49	7.20	14.97	1.3	2.7
Ni	26.44	23.71	29.52	0.9	1.1
Co	2.00	1.15	1.66	0.6	0.8
Mo	1.74	2.64	5.41	1.5	3.1
Cd	1.33	1.40	2.18	1.0	1.6

* FM/N; Fog & Mist/Non-Event

** H/N; Haze / Non-Event

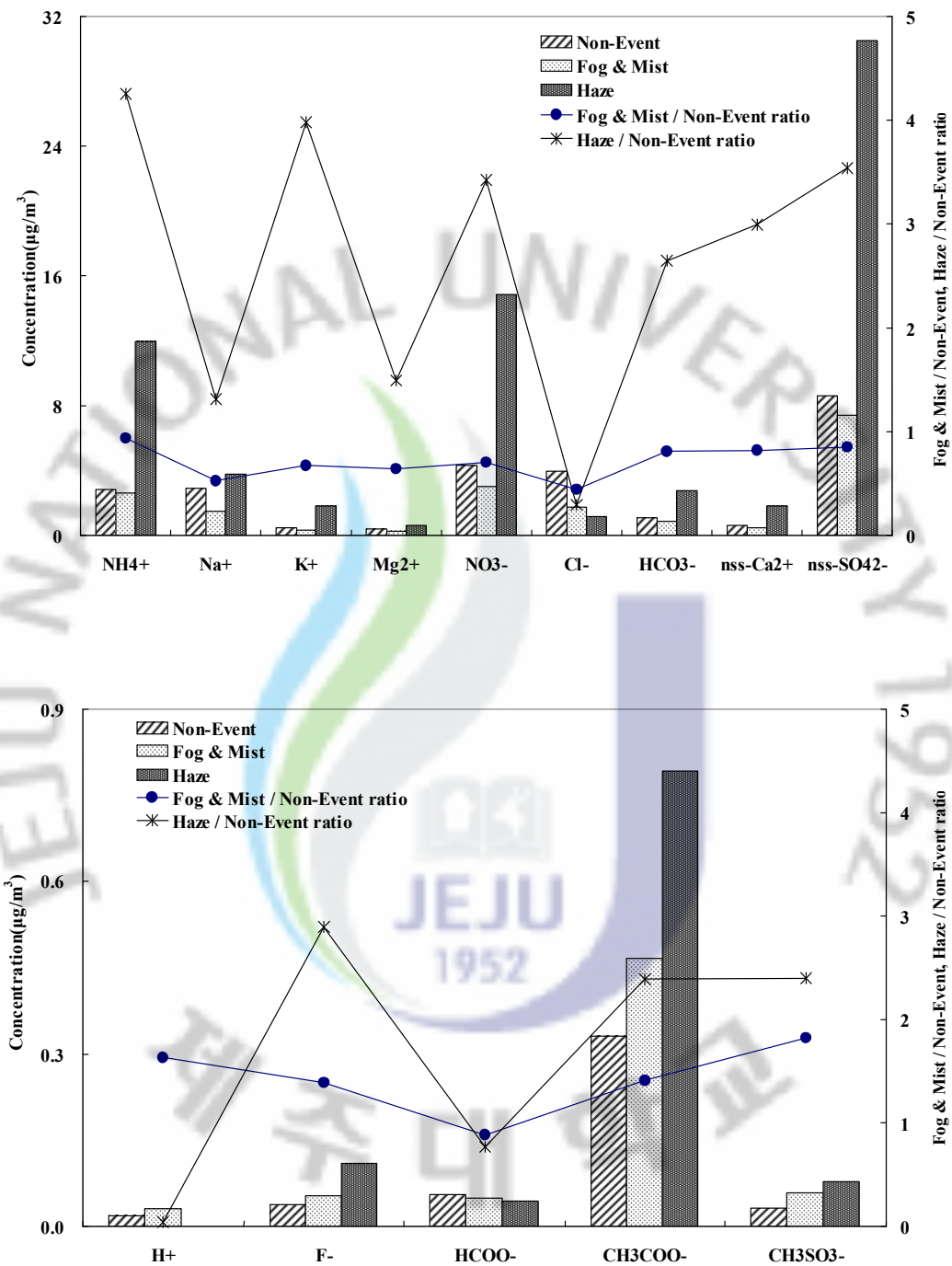


Figure 19. Comparison of ion concentrations and their ratios in PM_{10} fine dust particles during fog, mist, haze and non-event periods.

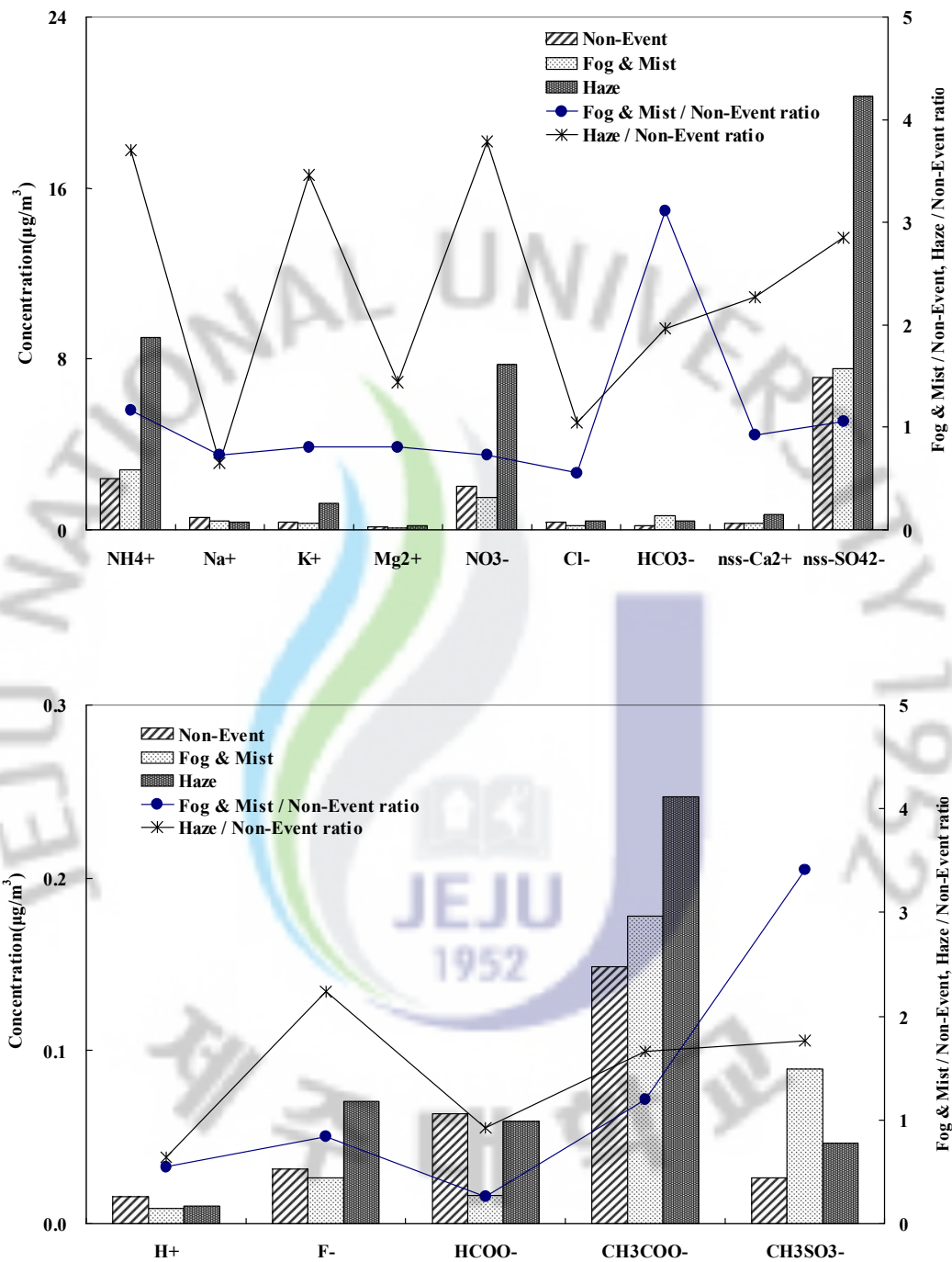


Figure 20. Comparison of ion concentrations and their ratios in $\text{PM}_{2.5}$ fine dust particles during fog, mist, haze and non-event periods.

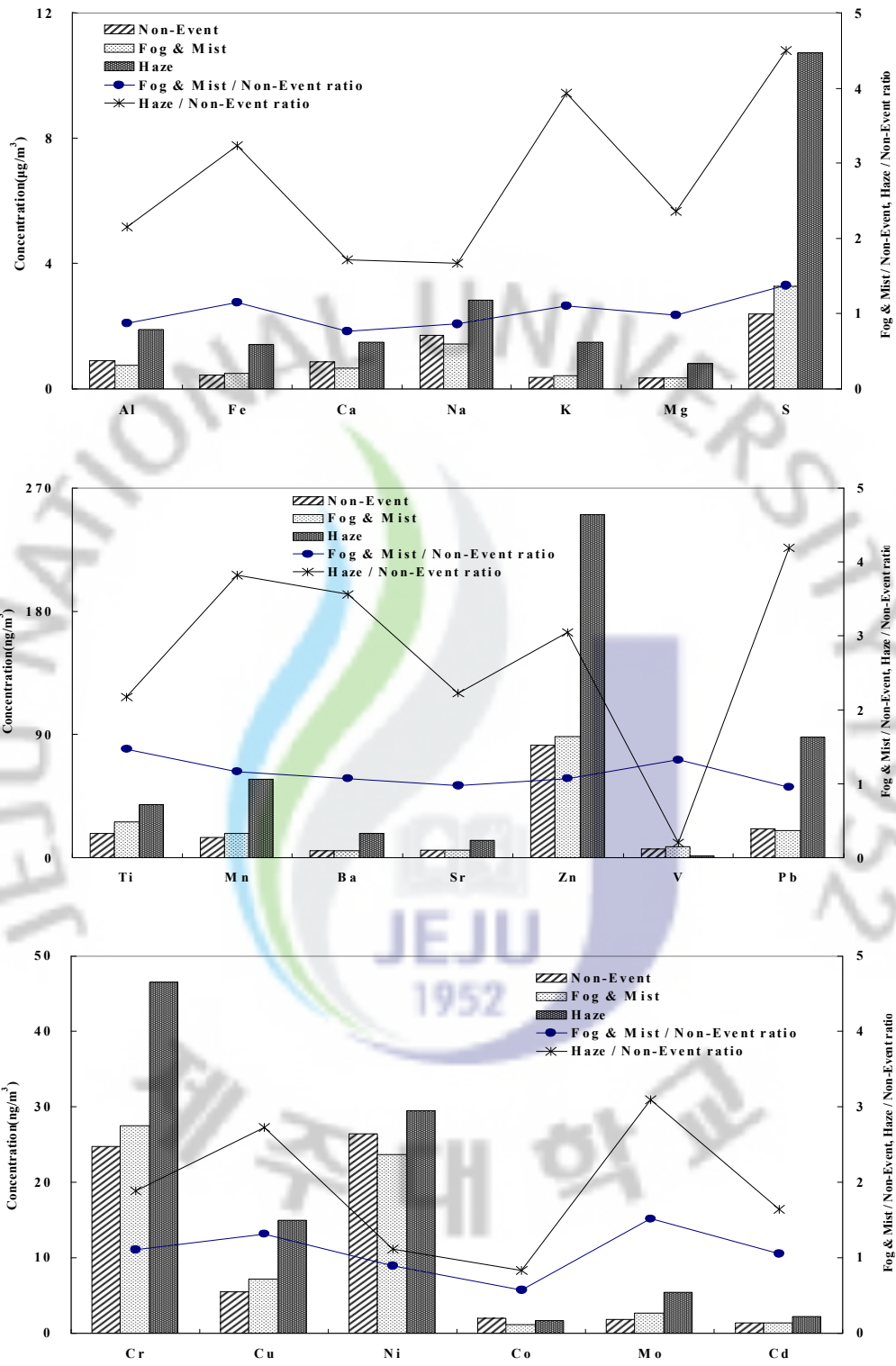


Figure 21. Comparison of element concentrations and their ratios in PM₁₀ fine dust particles during fog, mist, haze and non-event periods.

6. 산성화와 중화 특성

1) 산성화 특성

PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지 성분들 중에서 산성 음이온의 농도와 염기성 양이온의 농도 합을 비교하여 미세먼지의 산성화 특성을 조사하였고, 그 결과를 Table 14에 나타내었다. 만일 대기 에어로졸의 산성화가 표에 포함된 성분들에 의해서만 일어난다면, 이론적으로 이들 음이온 농도의 합과 수소이온을 포함한 양이온 농도의 합은 일치해야 한다. 그러나 산성화에 기여하는 일부 미량 성분들이 분석 대상에서 제외 되었고, 또 분석 데이터 역시 어느 정도 오차를 수반하기 때문에 위의 두 값은 아주 정확히 일치하지는 않는다. 그러나 주요 성분들을 대부분 분석하였고, 데이터가 어느 정도 정확도를 유지할 경우, 두 값은 대체적으로 비슷한 수치를 나타낼 것으로 기대된다.

본 연구에서는 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지의 이온 분석 결과를 이용하여 산성 음이온 당량농도의 합과 염기성 양이온 당량농도의 합을 상호 비교함으로써 미세먼지의 산성화 특성을 조사하였다. 대기 중으로 방출된 황산화물(SO_x)과 질소산화물(NO_x)이 산화과정을 거쳐 주로 H₂SO₄, HNO₃의 형태로 대기 에어로졸에 유입되고, 입자상 황산염과 질산염 형태로 미세입자에 분포한다. 따라서 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 농도를 측정하면 대략적으로 H₂SO₄, HNO₃에 의한 산성화 기여도를 평가할 수 있다. 이를 위해 대표적인 무기산성 음이온 SO₄²⁻과 NO₃⁻을 중심으로 이들의 산성화 기여율을 조사하였다. 본 연구에서는 분석한 모든 산성 음이온의 당량농도 합에 대한 SO₄²⁻과 NO₃⁻ 당량농도 합의 비율을 비교함으로써 두 성분의 산성화 기여율을 평가하였다. 이러한 방법으로 측정된 무기산성음이온 SO₄²⁻과 NO₃⁻의 기여율은 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 96.5%, 97.3%를 나타내었다. 반면에 동일한 방법으로 측정된 유기산 음이온 HCOO⁻, CH₃COO⁻의 기여율은 각각 2.9%, 2.0% 정도로 두 무기산에 비해 훨씬 낮은 비율을 나타내었다. 이러한 결과로 미루어 보아 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세입자의 산성화는 주로 SO₄²⁻과 NO₃⁻의 무기산 음이온들에 의해 좌우되고, 약산인 유기산이 산성화에 미치는 영향은 미소한 것(3.0% 미만)으로 추정해 볼 수 있다. 특히 유기산의 경우, 무기산에 비해 훨씬 약산이고, 그 양도 아주 적을 뿐만 아니라 토양이나 수계, 식물의 표면에서 미생물의

활동으로 쉽게 생분해되기 때문에 환경생태계에 대한 산성화에는 그리 중요하지 않은 것으로 알려져 있다(현진욱, 2005).

또한 이를 기초로 이온 성분들 중에서 수소이온과 중화작용을 나타내는 이온들의 당량농도의 합 ($[H^+] + [NH_4^+] + [nss-Ca^{2+}] + [K^+] + [Mg^{2+}]$)과 주요 산성음이온 당량농도의 합 ($[NO_3^-] + [nss-SO_4^{2-}] + [F^-] + [HCOO^-] + [CH_3COO^-] + [CH_3SO_3^-]$) 간의 상관관계를 조사하였다(Figure 22). 그림에서 보인 결과와 같이 PM_{10} 의 경우, 이들 두 값 간의 상관계수(r)가 0.974, 또 $PM_{2.5}$ 의 경우 이러한 상관계수(r)가 0.977로 아주 큰 상관성을 나타내었다. 이러한 결과들을 종합해 보면, PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 미세먼지에서 산성화는 주로 H_2SO_4 , HNO_3 에 의해 일어나고 있고, 또 이를 중화시키는 역할은 주로 NH_4^+ , $nss-Ca^{2+}$, Mg^{2+} , K^+ 성분들이 관여되어 있음을 알 수 있다.

Table 14. Comparison between the summations of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in PM₁₀ and PM_{2.5} fine dust particles.

PM ₁₀				PM _{2.5}			
Cation (μeq/m ³)		Anion (μeq/m ³)		Cation (μeq/m ³)		Anion (μeq/m ³)	
H ⁺	0.020	nss-SO ₄ ²⁻	0.186	H ⁺	0.014	nss-SO ₄ ²⁻	0.166
nss-Ca ²⁺	0.031	NO ₃ ⁻	0.070	nss-Ca ²⁺	0.018	NO ₃ ⁻	0.037
NH ₄ ⁺	0.167	F ⁻	0.002	NH ₄ ⁺	0.161	F ⁻	0.002
K ⁺	0.012	HCOO ⁻	0.001	K ⁺	0.010	HCOO ⁻	0.001
Mg ²⁺	0.032	CH ₃ COO ⁻	0.006	Mg ²⁺	0.012	CH ₃ COO ⁻	0.003
		CH ₃ SO ₃ ⁻	0.000 ₄			CH ₃ SO ₃ ⁻	0.000 ₄
Total	0.262	Total	0.265	Total	0.215	Total	0.209

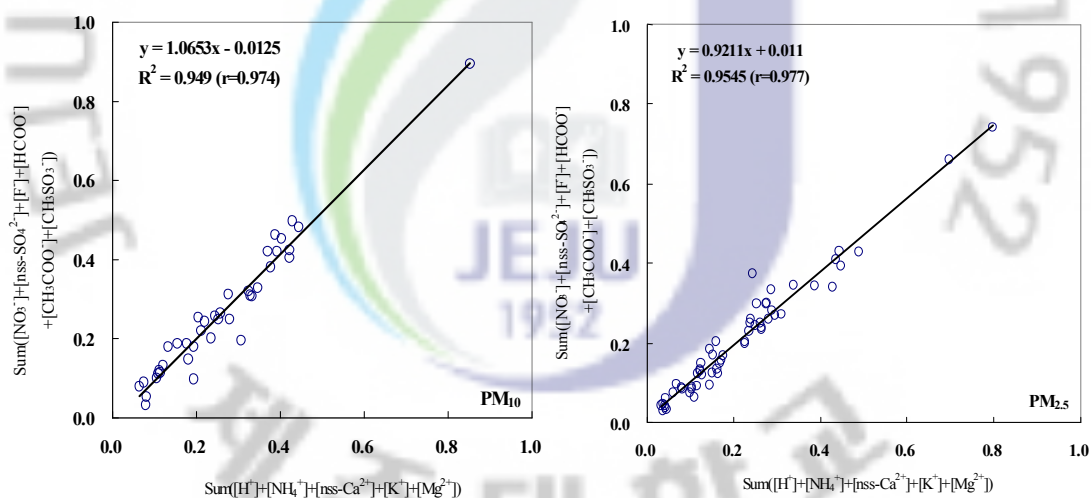


Figure 22. Cross correlations between the sums of neutralizing substances and acidic anions.

2) 중화 특성

대기 중의 산성물질들은 대부분 NH_3 , CaCO_3 , MgCO_3 등과 같은 염기성 물질에 의해 중화되며, 이중 NH_3 , CaCO_3 이 주로 중화에 기여하고 있는 것으로 알려져 있다. 이들 두 물질에 의한 중화는 다음 식으로부터 중화인자(neutralization factor, NF)를 구하여 그 정도를 평가할 수 있다.

$$NF_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]}$$

$$NF_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{[\text{nss-Ca}^{2+}]}{[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-]}$$

식에서 $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{nss-Ca}^{2+}]$ 는 각 성분의 당량농도를 나타낸다(Galloway *et al.*, 1989). 본 연구에서는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자의 이온성분 분석 결과로부터 위 식에 의해 중화인자를 구하여 주요 염기성 인자들에 의한 중화율을 조사하였다(Table 15). 표의 결과와 같이 본 연구에서 NH_3 에 의한 중화율은 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 72.8%, 82.3%로 염기성 성분들 중 가장 큰 기여율을 나타내었다. 반면에 CaCO_3 에 의한 중화율은 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 22.5%, 13.3%, MgCO_3 에 의한 중화율은 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 모두 5% 정도로, 이들 두 성분은 NH_3 보다는 훨씬 낮은 기여율을 나타내었다. 그리고 이러한 결과들로부터 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지에서 산성물질의 중화는 주로 NH_3 , CaCO_3 두 성분에 의해 일어나고 있음을 알 수 있었다.

Table 15. Neutralization factors by a few basic cations.

Species	$NF_{\text{NH}_4^+}$	$NF_{\text{Ca}^{2+}}$	$NF_{\text{Mg}^{2+}}$
PM_{10}	0.73	0.23	0.05
$\text{PM}_{2.5}$	0.80	0.14	0.05

7. 대기 에어로졸의 발생기원

1) 성분들 간의 상관성 비교

대기 에어로졸 성분들의 발생기원과 조성 특성을 살펴보기 위하여 구성성분들 간의 상관계수를 구하였다. SPSS 12 통계프로그램을 이용하여 연구기간에 측정된 PM₁₀과 PM_{2.5} 에어로졸의 수용성 성분과 금속 및 황 성분들 간의 상관계수(r)를 구하고, 그 결과를 Table 16~17에 나타내었다.

먼저 PM₁₀ 에어로졸의 수용성 성분들에 대한 상관관계를 보면, nss-SO₄²⁻는 NH₄⁺과의 상관계수(r)가 0.96으로 가장 높은 상관성을 보여, 이들 두 성분은 (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄등과 같은 염 상태로 대기 에어로졸에 존재하고 있는 것으로 추정되고, nss-SO₄²⁻와 K⁺의 상관성 역시 0.88로 높은 값을 보여 이들 두 성분은 K₂SO₄ 등의 염 형태로 대기 에어로졸에 존재하고 있을 것으로 추정된다. 또 NO₃⁻은 K⁺과 상관계수가 0.86, NH₄⁺과 0.71로 높게 나왔고, nss-Ca²⁺과의 상관계수가 0.82로 높게 나타났다. 일반적으로 NO₃⁻은 주로 인간 활동에 기인한 인위적 기원 성분이다. 반면에 nss-Ca²⁺은 대표적인 토양 기원의 성분으로 두 물질의 발생기원은 전혀 다르다. 그러나 이처럼 발생기원이 전혀 다른 두 성분이 큰 상관성을 나타내는 것은 두 성분이 동일한 경로로 대기 중에 유입되고 있음을 의미한다. 따라서 이는 중국에서 발생한 질소산화물이 이동 중에 산화되어 산화물질을 생성하고, 이러한 산성물질이 염기성 토양성분과 반응하여 Ca(NO₃)₂과 같은 질산염을 생성했을 가능성이 큰 것으로 추정된다(Ro *et al.*, 2001). 해양 기원의 Na⁺은 Mg²⁺, Cl⁻과 각각 0.92, 0.95의 상관성을 보였고, 이들 성분들은 대체적으로 해양의 영향에 의해 유입된 것으로 판단된다. 유기산을 살펴보면, CH₃COO⁻와 F⁻가 상관계수가 0.83으로 높은 값을 나타내 동일 기원이라 추측할 수 있고, CH₃COO⁻의 경우에는 수용성 성분들 중 NH₄⁺, K⁺, nss-SO₄²⁻ 성분들과의 상관계수가 0.46, 0.33, 0.33으로 낮은 값이지만 다른 유기산 성분들에 비해 높은 값을 보였다.

PM₁₀ 에어로졸의 금속 및 황 성분들 간의 상관계수에서는 토양의 지표성분인 Al이 Fe, K, Ti, Mn, Mo과의 상관계수가 각각 0.60, 0.61, 0.60, 0.61로 나타났다. 그리고 역시 토양의 지표성분인 Fe은 K, Mg, Ti, Mn, Ba과의 상관계수가 각각 0.76, 0.79, 0.76, 0.90, 0.81로 높았다. 그러나 이들 중 Mg은 토양과 해양 기원을

동시에 나타내기 때문에 그 기여도를 상호 비교해 볼 필요가 있다. 이를 위해 Mg과 대표적 토양기원 성분인 Al, Fe, Ca과의 상관관계를 비교해 본 결과, 상관계수는 0.53, 0.79, 0.54로 나타났다. 그러나 Mg와 해염 기원의 Na과의 상관계수는 0.88로 높은 값을 보였다. 이러한 결과로 보아 Mg은 상대적으로 토양 입자에서 유래되고 있지만, 해염 기원에 의한 유입이 더 많은 것으로 추정된다. S은 NH_4^+ , K^+ , nss-SO_4^{2-} , K, Zn, Pb 성분들과의 상관계수가 0.84, 0.70, 0.77, 0.61, 0.86으로 인위적인 발생기원을 나타내는 성분들끼리 상호 높은 상관성을 보였다.

또한 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸 수용성 성분들 간의 상관성을 보면, NH_4^+ 과 nss-SO_4^{2-} 의 상관계수가 0.95로 가장 높은 상관성을 보였다. 그리고 NH_4^+ 과 K^+ 도 상관계수가 0.93으로 높게 나타났고, NO_3^- 과 상관계수가 0.63으로 PM_{10} 에어로졸에서와 마찬가지로 이들 인위적 성분들 간의 상관성이 비교적 큰 것으로 조사되었다. 또 K^+ 에 대한 다른 인위적 기원 성분들의 상관성을 보면, nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 과의 상관계수가 0.88, 0.93, 0.69로 비교적 높은 경향을 보여, 이들 성분들은 상호 상관성이 크고, 유사한 기원으로 유래되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다. 반면에 토양기원의 nss-Ca^{2+} 은 Mg^{2+} 과의 상관계수가 0.75로 비교적 큰 값을 나타내어 $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸에서 Mg^{2+} 은 부분적으로 토양에서 유래되었을 가능성이 있는 것으로 추정된다. 그리고 nss-Ca^{2+} 은 NO_3^- 와 상관계수가 0.78로 높게 나와 PM_{10} 에어로졸과 유사한 경향을 보였다. 또한 해양 기원의 Na^+ 은 Cl^- 와의 상관계수가 0.63으로 높은 값을 나타내었고, 이들 두 성분은 해양으로부터 유입되고 있음을 알 수 있었다. 그리고 유기산 음이온들(HCOO^- , CH_3COO^-) 간의 상관성을 조사해 본 결과, 이들 간의 상관계수는 0.62로 나타났고, F^- 는 HCOO^- 와 상관계수가 0.52, CH_3COO^- 와는 0.66을 나타내었다. 이는 두 성분이 동일한 기원에서 비롯되거나 동일한 전구물질에서 유래되었을 가능성이 높음을 의미한다.

Table 16. Cross correlation of PM₁₀ fine dust particle components.

Species	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Pb	Cr	Cu	Ni	Co	Mo	Cd				
H ⁺	1.00																																					
NH ₄ ⁺	-0.03	1.00																																				
Na ⁺	-0.04	-0.20	1.00																																			
K ⁺	-0.01	0.86	0.06	1.00																																		
nss-Ca ²⁺	-0.10	0.58	0.01	0.75	1.00																																	
Mg ⁺	-0.11	-0.06	0.92	0.21	0.29	1.00																																
nss-SO ₄ ²⁻	-0.05	0.96	-0.19	0.88	0.60	-0.03	1.00																															
NO ₃ ⁻	0.02	0.71	0.16	0.86	0.36	0.69	1.00																															
Cl ⁻	0.01	-0.38	0.95	-0.10	-0.07	0.85	-0.38	0.02	1.00																													
HCO ₃ ⁻	-0.54	0.03	0.01	-0.09	0.00	0.04	-0.04	-0.01	-0.06	1.00																												
F ⁻	0.31	0.45	0.01	0.37	0.16	0.00	0.32	0.31	-0.02	-0.23	1.00																											
HCOO ⁻	-0.19	-0.06	0.23	0.07	0.08	0.27	-0.01	0.03	0.28	-0.05	-0.19	1.00																										
CH ₃ COO ⁻	0.13	0.46	-0.22	0.33	0.14	-0.22	0.33	0.22	-0.27	-0.13	0.83	-0.24	1.00																									
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.36	0.35	-0.15	0.21	0.04	-0.15	0.22	0.23	-0.20	0.03	0.27	-0.26	0.25	1.00																								
Al	0.20	0.13	0.02	0.19	0.20	0.02	0.06	0.18	0.01	-0.08	0.32	-0.11	0.32	0.11	1.00																							
Fe	0.24	0.38	0.08	0.47	0.43	0.10	0.31	0.39	-0.02	-0.13	0.51	0.02	0.50	0.27	0.60	1.00																						
Ca	0.23	0.16	-0.03	0.23	0.26	0.00	0.12	0.27	-0.07	-0.12	0.25	-0.16	0.19	0.24	0.47	0.50	1.00																					
Na	0.08	0.01	0.60	0.22	0.18	0.58	-0.01	0.25	0.52	0.01	0.21	0.13	0.11	0.02	0.37	0.51	0.32	1.00																				
K	0.26	0.61	0.13	0.75	0.54	0.20	0.57	0.67	0.00	-0.15	0.56	-0.10	0.49	0.31	0.51	0.76	0.53	0.58	1.00																			
Mg	0.16	0.28	0.38	0.44	0.40	0.42	0.22	0.45	0.27	-0.02	0.47	-0.03	0.39	0.24	0.53	0.79	0.54	0.88	0.80	1.00																		
S	0.12	0.84	-0.15	0.70	0.37	-0.09	0.78	0.54	-0.33	-0.05	0.66	-0.23	0.64	0.33	0.33	0.58	0.28	0.22	0.77	0.50	1.00																	
Ti	0.25	0.19	-0.07	0.22	0.30	-0.05	0.12	0.25	-0.10	0.01	0.39	-0.21	0.31	0.30	0.61	0.76	0.54	0.27	0.54	0.56	0.36	1.00																
Mn	0.26	0.61	-0.02	0.66	0.50	0.04	0.54	0.57	-0.15	-0.12	0.65	-0.11	0.64	0.32	0.60	0.90	0.53	0.49	0.92	0.80	0.80	0.70	1.00															
Ba	0.21	0.64	-0.02	0.69	0.62	0.08	0.58	0.66	-0.17	-0.06	0.60	-0.23	0.57	0.38	0.53	0.81	0.64	0.42	0.87	0.77	0.76	0.70	0.93	1.00														
Sr	0.28	0.19	0.04	0.27	0.28	0.06	0.14	0.29	-0.02	-0.11	0.32	-0.12	0.23	0.29	0.53	0.58	0.97	0.39	0.60	0.60	0.32	0.60	0.61	0.68	1.00													
Zn	0.15	0.46	-0.07	0.43	0.22	-0.05	0.38	0.42	-0.16	-0.20	0.55	-0.23	0.50	0.34	0.35	0.51	0.70	0.25	0.63	0.52	0.61	0.39	0.64	0.64	0.63	1.00												
V	0.06	-0.01	-0.17	-0.07	0.00	-0.12	-0.05	0.00	-0.16	-0.09	0.02	-0.16	0.12	0.21	0.12	0.12	0.29	-0.08	0.03	0.10	0.05	0.24	0.09	0.22	0.21	0.23	1.00											
Pb	0.22	0.77	-0.03	0.82	0.59	0.06	0.73	0.73	-0.18	-0.14	0.58	-0.10	0.54	0.28	0.40	0.72	0.50	0.37	0.93	0.65	0.86	0.48	0.90	0.88	0.55	0.67	-0.05	1.00										
Cr	0.08	-0.12	0.22	-0.02	0.01	0.15	-0.14	-0.09	0.22	-0.17	0.16	0.35	0.17	-0.05	0.40	0.70	0.22	0.50	0.29	0.50	0.09	0.33	0.42	0.23	0.30	0.15	-0.04	0.22	1.00									
Cu	0.32	0.37	-0.13	0.33	0.17	-0.14	0.29	0.26	-0.18	-0.26	0.61	-0.28	0.47	0.38	0.57	0.62	0.75	0.29	0.70	0.55	0.62	0.62	0.72	0.70	0.77	0.75	0.19	0.66	0.27	1.00								
Ni	0.10	-0.07	-0.04	-0.04	-0.07	-0.09	-0.09	-0.03	-0.05	-0.17	0.09	-0.04	0.10	0.13	0.35	0.41	0.62	0.24	0.22	0.36	0.10	0.31	0.30	0.25	0.50	0.70	0.33	0.17	0.42	0.53	1.00							
Co	0.10	0.12	0.05	0.23	0.17	0.04	0.11	0.20	0.02	-0.22	0.28	-0.03	0.20	0.03	0.51	0.45	0.88	0.35	0.49	0.49	0.26	0.48	0.49	0.55	0.88	0.62	0.25	0.44	0.28	0.73	0.53	1.00						
Mo	0.27	0.15	0.07	0.19	0.06	0.00	0.09	0.07	0.03	-0.24	0.49	0.02	0.45	0.14	0.61	0.75	0.33	0.52	0.57	0.62	0.46	0.45	0.70	0.50	0.43	0.40	-0.01	0.48	0.80	0.57	0.40	0.41	0.33	1.00				
Cd	0.07	0.56	-0.07	0.50	0.33	0.03	0.51	0.51	-0.16	-0.25	0.46	-0.09	0.42	0.26	0.11	0.36	0.40	0.29	0.60	0.46	0.64	0.18	0.55	0.53	0.39	0.67	0.18	0.64	0.10	0.58	0.30	0.41	0.33	1.00				

Table 17. Cross correlation of PM_{2.5} fine dust particle components.

Species	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ⁺	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻
H ⁺	1.00													
NH ₄ ⁺	-0.06	1.00												
Na ⁺	-0.02	-0.06	1.00											
K ⁺	-0.09	0.93	-0.02	1.00										
nss-Ca ²⁺	0.03	0.56	0.00	0.59	1.00									
Mg ⁺	0.02	0.33	0.61	0.38	0.75	1.00								
nss-SO ₄ ²⁻	-0.06	0.95	0.07	0.88	0.48	0.36	1.00							
NO ₃ ⁻	-0.02	0.63	0.18	0.69	0.78	0.67	0.49	1.00						
Cl ⁻	0.24	-0.05	0.63	0.03	0.18	0.51	-0.06	0.28	1.00					
HCO ₃ ⁻	-0.51	-0.05	0.08	-0.09	-0.22	-0.13	-0.03	-0.15	-0.08	1.00				
F ⁻	0.08	0.32	-0.20	0.35	0.65	0.33	0.15	0.54	0.01	-0.36	1.00			
HCOO ⁻	0.18	0.06	-0.16	0.05	0.15	-0.03	0.03	0.04	-0.14	-0.20	0.52	1.00		
CH ₃ COO ⁻	0.01	0.13	-0.20	0.06	0.16	-0.07	0.03	0.09	-0.12	-0.18	0.66	0.62	1.00	
CH ₃ SO ₃ ⁻	-0.01	0.43	-0.03	0.31	0.46	0.30	0.38	0.23	0.17	-0.05	0.25	-0.08	0.19	1.00

2) 해양 및 토양의 영향

(1) 해양의 영향

대기 에어로졸의 구성 성분은 발생기원에 따라 차이가 있지만 크게 해염, 토양 및 오염기원 입자들로 나눌 수 있다. 그리고 이러한 입자들이 어떤 기원 입자에 속하는지를 판단하는 방법은 각 기원의 농축인자(enrichment factor, EF)를 계산하여 각 기원에 대한 상대적인 농축 정도를 갖고 판단하는 것이다. 또한 각 기원의 지시성분과의 상관계수를 살펴봄으로써 가능하다. 에어로졸 입자는 일반적으로 해염성분이 상당량 함유되어 있으며, 제주지역 에어로졸의 경우 그 영향이 클 것으로 예상된다. 이를 보다 정량적으로 확인하기 위하여 Na^+ 을 지표성분으로 하여 주요 수용성 성분들에 대하여 해양농축계수를 다음의 식에 의해 계산하였다(김원형, 2003).

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

식에서 $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ 는 해수 중 Na^+ 와 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 의 농도비이고, $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}}$ 는 에어로졸 중의 Na^+ 와 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 의 농도비이다. 이렇게 계산된 농축인자는 그 값이 1에 가까울수록 SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ 성분들이 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 측정된 각 성분들의 농도와 기상현상에서 안개-박무일, 연무일, 그리고 이를 제외한 정상일(non-Event)로 나누어 계산한 평균농도로부터 구한 해양농축계수를 Table 18~19와 Figure 23~24에 나타내었다. 본 연구의 해양농축계수를 보면, Cl^- 과 Mg^{2+} 의 농축계수는 PM_{10} 에어로졸에서 0.2~0.6, 1.3~2.5의 범위를 보였고, $\text{PM}_{2.5}$ 에어로졸에서 0.5~0.5, 3.7~5.3범위를 나타내, 이 성분들은 주로 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다. 반면에 SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ 의 EF 값은 그 범위가 각각 PM_{10} 에어로졸에서 22.7~44.4, 10.1~21.9, 6.5~11.9로

나타났고, PM_{2.5} 에어로졸에서 99.0~296.4, 35.1~59.5, 30.5~108.5로 비교적 큰 값을 나타내었다. 이 성분들 중에서도 SO₄²⁻는 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 EF 값이 가장 높게 조사되었고, 특히 PM₁₀ 에어로졸에서는 박무 시의 SO₄²⁻, Ca²⁺의 EF값이 가장 높았다. 그리고 PM_{2.5} 에어로졸에서는 연무 시의 SO₄²⁻, Ca²⁺, K⁺성분의 EF값이 가장 높았다. 이처럼 이들 성분들이 큰 EF 값을 나타내는 것은 해염입자가 아닌 다른 외부 요인들에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다. 일반적으로 이들 성분들 중에서 SO₄²⁻은 인위적 기원, Ca²⁺은 토양기원, K⁺은 인위적 기원과 토양 기원을 동시에 나타내고 있는 것으로 보고되고 있다.



Table 18. Seawater enrichment factor values for ionic components in PM₁₀ fine dust particles.

X	Seawater ratio	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$			
		Overall	Fog & Mist	Haze	Non-Event
K ⁺	0.04	6.8	8.9	11.9	6.5
Ca ²⁺	0.04	12.2	21.9	13.0	10.1
Mg ²⁺	0.12	1.5	2.5	1.3	1.3
SO ₄ ²⁻	0.25	26.5	44.4	33.2	22.7
Cl ⁻	1.8	0.6	0.5	0.2	0.6

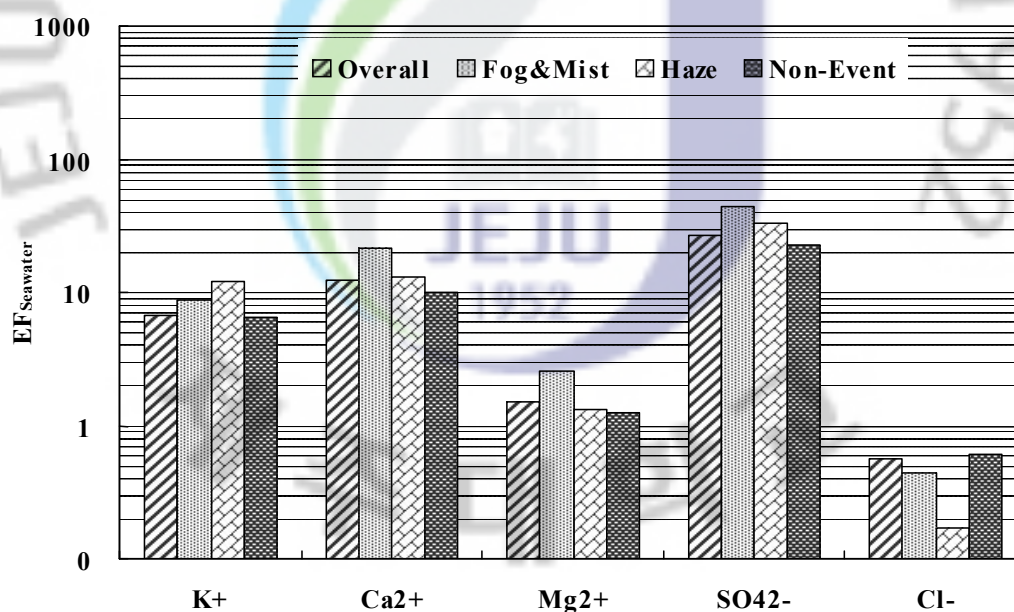


Figure 23. Comparison of seawater enrichment factors for PM₁₀ ionic components.

Table 19. Seawater enrichment factor values for ionic components in PM_{2.5} fine dust particles.

X	Seawater ratio	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$			
		Overall	Fog & Mist	Haze	Non-Event
K ⁺	0.04	35.4	33.1	108.5	30.5
Ca ²⁺	0.04	39.7	44.1	59.5	35.1
Mg ²⁺	0.12	4.0	4.4	5.3	3.7
SO ₄ ²⁻	0.25	117.1	138.0	296.4	99.0
Cl ⁻	1.8	0.4	0.5	0.5	0.3

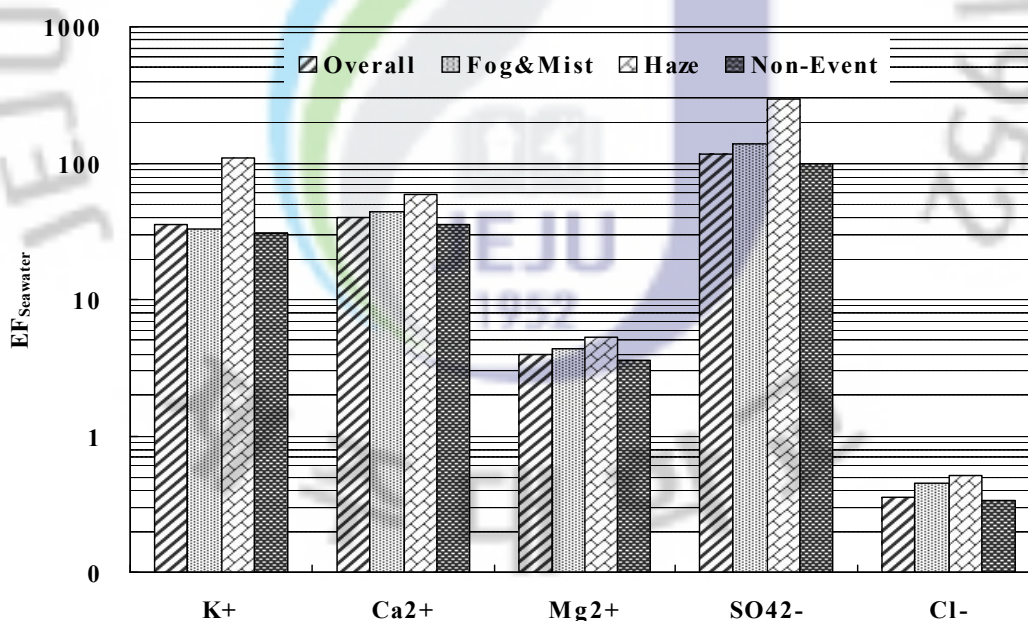


Figure 24. Comparison of seawater enrichment factors for PM_{2.5} ionic components.

(2) 토양의 영향

대기 에어로졸은 주로 토양, 해염, 검댕, 비산재 등이 주성분이며, 이외에 각종 성분들이 흡착 또는 반응된 상태로 대기 중에 부유된다. 이 중 토양의 영향은 토양의 주요 성분인 Al, Ca, Fe을 기준으로 토양농축인자를 구하여 확인할 수 있다. 본 연구에서는 Al을 토양의 지표성분으로 이용하여 다음의 식으로부터 토양농축인자를 구하였다(김원형 등, 2003).

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

식 (1)에서 $(C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$ 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.

연구기간 중 각 금속 성분들의 전체 평균농도 및 기상현상별 평균농도로부터 구한 농축계수를 비교한 결과를 Table 20과 Figure 25에 나타내었다. 결과에서 보듯이 토양 발생기원의 Fe과 Ca에 대한 EF 값은 각각 1.6~1.7, 2.1~3.1의 범위로 비교적 작은 값을 나타내었다. 따라서 이들 성분들은 대체적으로 암석의 풍화, 토양의 재비산 등에 의해 대기 에어로졸에 유입되고 있는 것으로 추정된다. 또 K, Mg, Ti, Mn, Cu, Cd 등의 EF 값은 각각 1.0~2.2, 2.2~4.9, 2.8~4.0, 2.6~4.4, 1.0~4.1의 범위를 나타내어 이들 성분들 역시 토양으로부터 유입되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다. 반면에 Na, Zn, V, Pb, Ni, Co 등은 각각 4.1~14.9, 146.9~199.5, 0.9~38.1, 147.1~232.0, 77.9~200.7, 8.8~29.8 범위의 높은 EF 값을 보였고, 이들 성분들은 토양보다는 다른 요인들에 의해 대기 에어로졸에 유입되었을 가능성이 큰 것으로 보인다. 그리고 기상조건에 따라 전체, 박무, 연무, 평상시로 구분하여 비교해 본 결과에서도 다소간의 차이는 있지만 대체적으로 비슷한 EF 범위를 나타내어 이들 성분들의 유입 기원은 기상현상과 무관하게 동일한 경향을 보이는 것으로 확인되었다.

Table 20. Soil enrichment factor values for metal elements in PM₁₀ fine dust particles.

X	Crust ratio	$(C_x/C_{Al})_{\text{Aerosol}}/(C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$			
		Overall	Fog & Mist	Haze	Non-Event
Fe	0.4353	1.7	1.6	1.7	1.7
Ca	0.3731	3.0	2.9	2.1	3.1
Na	0.3595	13.0	7.7	4.1	14.9
K	0.3483	1.6	1.0	2.2	1.7
Mg	0.1654	4.8	3.5	2.6	5.3
Ti	0.0093	4.0	4.9	2.2	3.8
Mn	0.0075	3.1	2.8	4.0	3.1
Zn	0.0009	199.5	187.5	146.9	204.7
V	0.0007	31.0	38.1	0.9	29.8
Pb	0.0002	201.4	147.1	232.0	216.9
Cu	0.0003	4.3	39.6	26.3	43.9
Ni	0.0002	189.9	165.4	77.9	200.7
Co	0.0001	24.2	29.8	8.8	22.9
Cd	0.0012	3.9	3.5	1.0	4.1

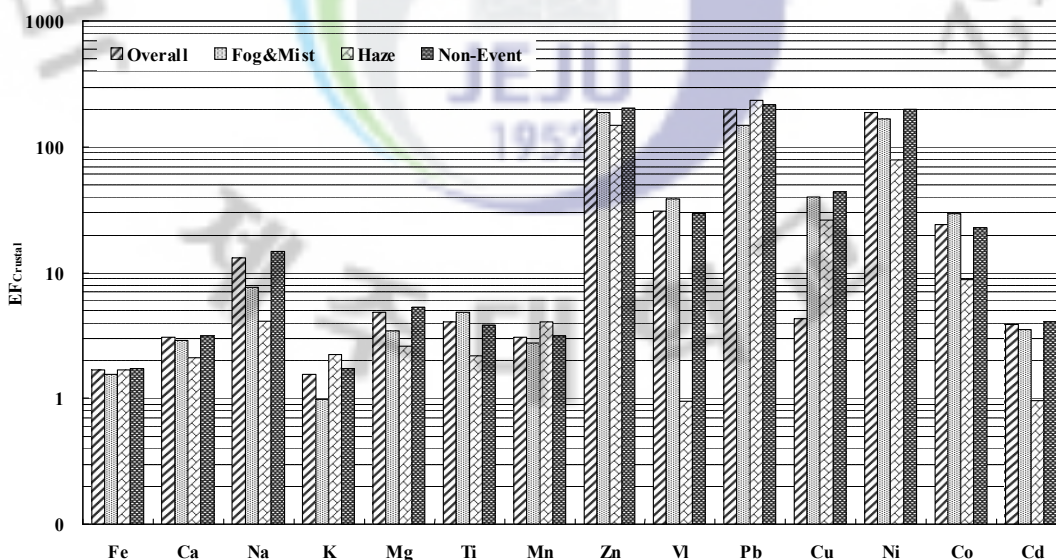


Figure 25. Comparison of soil enrichment factors for PM₁₀ metal elements.

3) 미세먼지 성분의 발생기원

고산지역 대기 미세먼지 성분의 발생기원 및 특성을 확인하기 위하여 통계 프로그램(SPSS 12)을 이용하여 요인분석(factor analysis)을 실시하였다. 요인분석은 변수들 간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대기분진 구성 물질의 기원을 분별하고 유추하는데 매우 유용하게 사용된다(Oravisjärvi *et al.*, 2003; 강창희 등, 2003). 요인분석은 일련의 관측된 변수에 근거하여 직접 관찰할 수 없는 요인을 확인하기 위한 것이다. 또한 요인 분석은 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하는 것이 그 목적이며 구체적으로 다음과 같은 목적으로 이용된다. 첫째, 변수들의 축소로써 여러 개의 관련 있는 변수들이 하나의 요인으로 묶여지므로 많은 변수들이 적은 수의 요인으로 줄어들게 된다. 둘째, 불필요한 변수들의 제거로써, 요인에 포함되지 않거나 포함되더라도 중요도가 낮은 변수들을 찾을 수 있으므로 불필요한 변수를 제거한다. 셋째, 변수들의 특성과약으로써, 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 등, 2003; 김나경, 2004). 대개 여러 변수들 간의 상관 matrix에서 인자 적재치가 클수록 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론 할 수 있다.

본 연구에서는 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지 분석결과를 이용하여 요인분석을 실시하였다. 요인분석 시 최적인자의 수는 고유값(eigenvalue) 1 이상으로 각각에 대해 3개의 인자를 추출하였고 베리맥스 (varimax) 회전법을 이용하여 산출하였다. 이렇게 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지 각각에 대해 요인분석을 실시한 결과를 Table 2 1~22에 수록하였다.

먼저 PM₁₀ 미세먼지 성분의 요인분석 결과를 보면, 전체 인자 중 63.7%의 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자는 26.5%의 설명력을 보였고, NH₄⁺, K⁺, nss-Ca²⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, K, S, Mn, Ba, Pb, Cd등이 높은 적재값을 나타내었다. 이들 성분들은 대체적으로 자동차, 난방연료, 산업체, 비료 등 대부분이 인위적 오염기원 성분들이다. 두 번째 인자는 25.1%의 설명력을 보였고, 토양의 주요

성분들인 Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Sr, Zn, Cr, Cu, Ni, Co, Mo 등이 높은 적재값을 나타내었다. 그리고 세 번째 인자는 12.1%의 설명력을 보였고, 대표적인 해염성분들인 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , Na 이 큰 적재값을 나타내었다. 이러한 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, 고산지역의 PM_{10} 미세먼지는 인위적인 영향을 주로 받고, 다음으로 토양의 영향, 그 다음으로 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다.

$\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지 성분의 요인분석 결과에서 67.1% 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자는 31.7%의 설명력을 보였고, NH_4^+ , K^+ , nss-Ca^{2+} , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 성분이 높은 적재값을 나타내어, 인위적 기원 성분과 부분적으로 토양 성분이 혼재된 결과를 보였다. 두 번째 인자는 18.1%의 설명력을 보였고, F^- , HCOO^- , CH_3COO^- 등이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자는 17.2%의 설명력을 보였고, 대표적 해염성분인 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 이 높은 적재값을 나타내었다. 이러한 요인분석 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지는 인위적 기원의 영향이 가장 크고, 다음으로 토양, 그리고 다음으로 생물기원 (biogenic) 성분 및 해양 기원 성분의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다.

이와 같이 인자분석을 통해 고산지역 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지의 특징을 비교해 본 결과, PM_{10} 미세먼지는 인위적 요인의 영향을 가장 많이 받고, 다음으로는 토양의 영향, 해염의 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 반면에 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지의 경우 인위적 요인과 토양 영향, 다음으로 생물기원, 해염의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다. 그리고 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지의 발생기원이 다소 다르기는 하지만 아주 큰 차이를 보이지는 않는 것으로 추정된다.

Table 21. Results of Rotated Varimax factor analysis for PM₁₀ components.

Species	factor 1	factor 2	factor 3
H ⁺	-0.01	0.39	-0.13
NH ₄ ⁺	0.93	-0.04	-0.21
Na ⁺	-0.03	0.03	0.91
K ⁺	0.94	0.01	0.11
nss-Ca ²⁺	0.74	-0.02	0.20
Mg ²⁺	0.14	-0.05	0.91
nss-SO ₄ ²⁻	0.91	-0.12	-0.17
NO ₃ ⁻	0.86	0.00	0.21
Cl ⁻	-0.21	0.03	0.88
HCO ₃ ⁻	0.00	-0.26	0.06
F ⁻	0.50	0.44	-0.10
HCOO ⁻	-0.05	-0.17	0.44
CH ₃ COO ⁻	0.47	0.38	-0.28
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.28	0.25	-0.28
Al	0.17	0.67	0.07
Fe	0.48	0.72	0.17
Ca	0.19	0.78	-0.06
Na	0.20	0.48	0.70
K	0.76	0.54	0.17
Mg	0.46	0.66	0.46
S	0.83	0.30	-0.20
Ti	0.26	0.68	-0.05
Mn	0.71	0.64	0.04
Ba	0.75	0.58	-0.01
Sr	0.24	0.80	0.02
Zn	0.46	0.64	-0.19
V	-0.07	0.30	-0.26
Pb	0.86	0.42	0.00
Cr	-0.07	0.59	0.38
Cu	0.37	0.80	-0.21
Ni	-0.12	0.71	-0.08
Co	0.15	0.76	0.03
Mo	0.19	0.72	0.15
Cd	0.59	0.34	-0.10
Eigenvalue	9.0	8.5	4.1
Variance(%)	26.5	25.1	12.1
Cummulative(%)	26.5	51.5	63.7

Table 22. Results of Rotated Varimax factor analysis for PM_{2.5} components.

Species	factor 1	factor 2	factor 3
H ⁺	-0.18	0.45	0.28
NH ₄ ⁺	0.94	-0.02	-0.13
Na ⁺	0.00	-0.23	0.80
K ⁺	0.93	-0.01	-0.05
nss-Ca ²⁺	0.75	0.36	0.28
Mg ²⁺	0.53	0.11	0.75
nss-SO ₄ ²⁻	0.89	-0.14	-0.08
NO ₃ ⁻	0.76	0.21	0.35
Cl ⁻	0.01	0.04	0.86
HCO ₃ ⁻	-0.02	-0.60	-0.18
F ⁻	0.43	0.80	-0.02
HCOO ⁻	0.02	0.73	-0.23
CH ₃ COO ⁻	0.11	0.73	-0.29
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.50	0.09	0.09
Eigenvalue	4.4	2.5	2.4
Variance(%)	31.7	18.1	17.2
Cummulative(%)	31.7	49.8	67.1

8. 대기오염물질의 유입 경로

역궤적(backward trajectory) 분석을 실시하여 연구 기간에 채취한 대기미세먼지 성분의 유입경로를 추적하였다. 제주도는 인구밀도가 낮고 자체 오염원이 거의 없는 청정지역이다. 그러나 제주도 대기질은 외부에서 유입된 미세입자나 여러 오염물질의 영향을 받고 있는 것으로 나타나고 있다. 따라서 측정 기간 동안에 기단의 이동 경로를 추적하면 이러한 오염물질의 장거리 이동 경로를 파악할 수 있다. 이를 위해 본 연구에서 역궤적 분석은 미국 해양대기국 (NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model을 이용하고, 기상자료는 GDAS (Global Data Assimilation System)를 이용하였다. 또 중국에서 발생한 대기오염물질의 경우 대략 4일 이내에 한반도에 도달한다는 점을 감안하여 역궤적 분석의 모사시간을 5일(120시간), 그리고 측정 지점의 좌표는 고산 (33.28 °N, 127.17 °E)을 기점으로 설정하였다. 또 출발점 고도는 850 mb 면인 1500 m로 설정하였고, 출발시간은 해당 날짜의 매 00 UTC로 정하였다(국립환경과학원, 2006).

이러한 역궤적 분석에 의해 공기덩어리(air parcel)의 이동경로를 조사하고, 이에 따른 미세먼지의 조성 변화를 조사하였다. 제주지역을 중심으로 공기의 유입 경로를 5개의 구간으로 나누어 각 구간별로 그 조성을 비교하였다. 이동경로는 타이완지역을 포함한 중국남부지역(I 구간), 중국북부지역(II구간), 한반도 및 시베리아 지역(III구간), 동해 및 일본지역(IV구간), 북태평양지역(V구간) 등으로 분류하고, 역궤적 분석을 통해 공기 덩어리의 이동경로를 추적하였다.

먼저 PM₁₀의 경우를 보면, 3월 21일부터 12월 31일까지 총 44일에 걸쳐 시료를 채취하였고, 이 시기의 역궤적분석 결과는 구간별로 I 구간 9.1%, II구간 40.9%, III구간 18.2%, IV구간 13.6%, V구간 2.3%, 기타 15.9%의 빈도를 보였다(Figure 26, 27). 그리고 PM_{2.5} 미세먼지는 1월 9일부터 12월 31일까지 총 58일간 시료를 채취하였고, 이 시기의 역궤적분석 결과는 구간별로 I 구간 6.9%, II구간 53.4%, III구간 13.8%, IV구간 13.8%, V구간 1.7%, 기타 10.3%의 빈도를 나타내었다(Figure 28, 29). 이처럼 공기 덩어리의 이동경로를 추적해 본 결과, 연구기

간 동안 중국대륙으로부터 유입된 경우가 가장 많았고, 이 때 기타 구간은 두 개 이상의 구간을 동시에 경유한 것으로 어느 한 구간으로 분류가 곤란한 경우이다.

PM₁₀ 미세먼지 주요 성분들의 농도를 앞에서와 같이 공기의 이동경로에 따라 크게 5개 구간으로 분류하고, 각 구간별 평균농도를 상호 비교하였다(Table 23~24).

표에서 보는 바와 같이 PM₁₀ 미세먼지에서 인위적 기원의 nss-SO₄²⁻은 I 구간에서 6.78 µg/m³, II구간에서 10.29 µg/m³, III구간에서 8.32 µg/m³, IV구간에서 5.52 µg/m³, V구간에서 1.70 µg/m³의 농도를 나타내었다. 그리고 기타 구간의 경우, III~IV구간에서 10.57 µg/m³, IV~II구간에서 7.19 µg/m³로 나타났다. 이처럼 공기 덩어리의 이동경로에 따라 구간별로 농도를 비교해 보면, 대체적으로 nss-SO₄²⁻은 II구간(중국북부지역) > III구간(한반도 및 시베리아지역) > I구간(중국남부지역) > IV구간(동해 및 일본지역) > V구간(북태평양지역) 순으로 높게 나타났고, 공기가 중국 북부지역에서 제주도로 유입되었을 때 가장 높은 농도를 나타내었다. 반면에 북태평양 구간에서 공기가 유입되었을 때에는 II, III구간(중국북부 및 한반도)에 비해 훨씬 더 낮은 농도를 나타내었다. 이 외의 기타 구간에서는 III과 IV구간을 동시에 통과한 경우에 높은 농도를 보였고, 다음으로는 IV~II구간을 경유하여 유입되었을 때 nss-SO₄²⁻이 높은 농도를 나타내었다.

마찬가지로 NO₃⁻ 성분의 농도는 I 구간에서 2.58 µg/m³, II구간에서 4.86 µg/m³, III구간에서 4.77 µg/m³, IV구간에서 2.12 µg/m³, V구간에서 4.82 µg/m³의 농도를 나타내었다. 이러한 농도 크기를 구간별로 비교해 보면, 대체적으로 II구간(중국북부지역), III구간(한반도 및 시베리아 지역)을 통과했을 때 높고, 상대적으로 IV구간(동해 및 일본지역)을 통과했을 때 낮은 경향을 보였다. 그러나 V구간에서 NO₃⁻ 농도가 예상보다 높게 나타난 것은 공기가 V구간을 경유한 경우가 단지 7월 28일 하루뿐이고, 특히 이 시기에 예외적으로 NO₃⁻ 성분의 농도가 높게 나타났기 때문인 것으로 판단된다. 이처럼 예외적인 경우를 제외하여 V구간 배제하면, 중국북부지역의 공기(II구간)의 영향을 받을 때 농도가 높은 것을 알 수 있다. 그리고 기타 구간의 경우, III~IV구간에서 5.42 µg/m³, IV~II구간에서 2.36 µg/m³로 NO₃⁻ 성분 또한 여러 구간을 동시에 통과한 경우에 더 높은 경향을 보이는 것으로 조사되었다.

주요 토양 지표성분인 $nss-Ca^{2+}$ 은 I 구간에서 $0.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$, II 구간에서 $0.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$, III 구간에서 $0.52 \mu\text{g}/\text{m}^3$, IV 구간에서 $0.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$, V 구간에서 $0.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었다. 이처럼 $nss-Ca^{2+}$ 농도 역시 대체적으로 II 구간과 III, I 구간에서 높은 농도를 나타내고, IV 구간, V 구간을 통과했을 때 상대적으로 농도가 낮은 경향을 보였다. 또 III~IV 구간에서 $0.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$, IV~II 구간에서 $0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었다. 이를 종합적으로 보면, 대체적으로 $nss-Ca^{2+}$ 성분은 II 구간에서 가장 높고, IV 구간에서 가장 낮은 농도를 보이는 것으로 조사되었다.

또한 PM_{10} 미세먼지의 금속 성분 중 Pb를 대상으로 구간별 농도를 비교해 본 결과, I 구간에서 $12.25 \text{ ng}/\text{m}^3$, II 구간에서 $28.01 \text{ ng}/\text{m}^3$, III 구간에서 $22.25 \text{ ng}/\text{m}^3$, IV 구간에서 $13.80 \text{ ng}/\text{m}^3$, V 구간에서 $2.51 \text{ ng}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었다. 그리고 기타 구간의 경우, III~IV 구간에서 $26.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$, IV~II 구간에서 $21.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 그리고 구간별 Pb 농도는 대체적으로 II 구간(중국북부지역) > III 구간(한반도 및 시베리아지역) > I 구간(중국남부지역) > IV 구간(동해 및 일본지역) > V 구간(북태평양지역) 순으로 나타나, 중국북부지역에서 공기가 유입되었을 때 가장 높은 농도를 나타내었고, 수용성 성분인 $nss-SO_4^{2-}$ 와도 동일한 경향을 보였다. 이 외의 기타 구간에서는 III과 IV 구간을 동시에 통과한 경우에 높은 농도를 보였고, 다음으로는 IV~II 구간을 경유한 경우에 높은 농도를 나타내었다.

마찬가지 방법으로 $PM_{2.5}$ 미세먼지의 수용성 성분들에 대해 5개 구간별로 평균농도를 상호 비교하였고 그 결과를 Table 25에 수록하였다. 표에서 보인 바와 같이 인위적 기원의 지표 성분인 $nss-SO_4^{2-}$ 은 I 구간에서 $5.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, II 구간에서 $9.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$, III 구간에서 $3.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$, IV 구간에서 $8.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$, V 구간에서 $14.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었다. 그리고 기타 구간의 경우, III~IV 구간에서 $8.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$, IV~II 구간에서 $7.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 구간별 농도를 비교해 보면, 대체적으로 $nss-SO_4^{2-}$ 농도는 V 구간(북태평양지역) > II 구간(중국북부지역) > IV (동해 및 일본지역) > I 구간(중국남부지역) > III 구간(한반도 및 시베리아지역) 순으로 나타나 PM_{10} 미세먼지와는 다른 경향을 보였다. 그러나 북태평양의 V 구간에서 농도가 가장 높은 것은 공기가 V 구간을 경유한 경우가 단지 7월 28일 하루뿐이고, 이 시기에 특이하게 $nss-SO_4^{2-}$ 농도가 높게 나타났기 때문에 이에

의한 원인으로 추정된다. 만일 7월 28일의 데이터를 제외하면, PM_{2.5} 미세먼지의 nss-SO₄²⁻ 농도 역시 PM₁₀과 마찬가지로 중국 북부지역(Ⅱ구간)을 통과했을 때 가장 농도가 높은 경향을 보이고 있다. 이 외의 기타 구간에서는 Ⅲ과 Ⅳ구간을 동시에 통과한 경우에 높은 농도를 보였고, 다음으로는 Ⅳ~Ⅱ구간을 통과한 미세먼지가 높은 농도를 나타내었다.

NO₃⁻ 성분의 농도는 Ⅰ구간에서 0.72 µg/m³, Ⅱ구간에서 3.03 µg/m³, Ⅲ구간에서 1.59 µg/m³, Ⅳ구간에서 1.12 µg/m³, Ⅴ구간에서 4.33 µg/m³의 농도를 나타내었다. 구간별로 비교해 보면, 대체적으로 Ⅱ구간(중국북부지역), Ⅲ구간(한반도 및 시베리아 지역)을 통과했을 때 높고, 상대적으로 Ⅳ구간(동해 및 일본지역)과 Ⅰ구간을 통과했을 때 낮은 경향을 보였다. Ⅴ구간에서 NO₃⁻ 농도가 비교적 높게 나타난 결과 역시 앞의 nss-SO₄²⁻과 마찬가지로 7월 28일의 높은 농도에 기인하는 것으로 사료된다. 그리고 기타 구간의 경우, Ⅲ~Ⅳ구간에서 2.70 µg/m³, Ⅳ~Ⅱ구간에서 0.47 µg/m³로 NO₃⁻ 성분 또한 여러 구간을 동시에 통과한 경우에 더 높은 경향을 보이는 것으로 조사되었다.

주요 토양기원의 nss-Ca²⁺ 농도는 Ⅰ구간에서 0.13 µg/m³, Ⅱ구간에서 0.42 µg/m³, Ⅲ구간에서 0.27 µg/m³, Ⅳ구간에서 0.31 µg/m³, Ⅴ구간에서 0.34 µg/m³의 농도를 나타내었다. nss-Ca²⁺ 농도는 대체적으로 Ⅱ구간과 Ⅴ, Ⅳ구간에서 높은 농도를 나타내었고, Ⅲ구간, Ⅰ구간을 통과했을 때 농도가 약간 낮은 경향을 보였다. 또 Ⅲ~Ⅳ구간에서 0.56 µg/m³, Ⅳ~Ⅱ구간에서 0.16 µg/m³의 농도를 나타내었다. 이를 종합적으로 보면, 대체적으로 nss-Ca²⁺ 성분은 공기 덩어리가 Ⅱ구간을 통과했을 때 가장 높은 농도를 나타내고, Ⅰ구간을 경유했을 때 낮은 농도를 나타내는 경향을 보이고 있다.

또한 역궤적 분석 결과와 고산 지역 PM₁₀ 미세먼지의 분석결과를 이용하여 주요 오염 성분들의 유입 경로를 추적하였다. 이를 위해 인위적 기원의 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, Pb 성분과 토양 지표성분인 nss-Ca²⁺을 대상으로 전체 데이터 중에서 이들 성분들의 농도가 가장 높은 상위 30%(14개)와 농도가 낮은 하위 30%(14개) 시료를 선택하였다. 그리고 이들 시료 채취 일을 기준으로 이 시기의 공기 덩어리의 이동궤적을 추적함으로써 이들 성분들의 유입 경로를 추정하였다(Figure 30~34). 이 때 상위 30%의 평균농도는 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺,

nss-Ca²⁺ 네 성분이 PM₁₀에서 각각 15.34, 7.37, 5.46, 1.12 µg/m³이었고, Pb의 경우 43.26 ng/m³의 농도를 나타내었다. 반면에 농도가 낮은 하위 25%의 경우, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺ 네 성분의 농도가 각각 2.80, 1.62, 0.73, 0.18 µg/m³, Pb의 경우 6.07 ng/m³의 농도를 나타내었다.

마찬가지 방법으로 역궤적 분석 결과와 고산 지역 PM_{2.5} 미세먼지의 분석결과를 이용하여 주요 오염물질의 유입 경로를 추적하였다. 이를 위해 인위적 기원의 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺과 토양 지표성분인 nss-Ca²⁺을 대상으로 이들 성분들의 농도가 가장 높은 상위 30%(18개)와 농도가 낮은 하위 30%(18개) 시료를 선택하였다. 그리고 이들 시료 채취 일을 기준으로 이 시기의 공기 덩어리의 이동궤적을 추적함으로써 이들 성분들의 유입 경로를 추정하였다(Figure 35~38). 이때 상위 30%의 평균농도는 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺ 네 성분이 각각 14.72, 4.87, 5.56, 0.68 µg/m³이었고, 하위 25%의 농도는 각각 2.25, 0.45, 0.77, 0.09 µg/m³를 나타내었다.

그림의 결과에서 보듯이 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺, Pb 성분은 농도가 높을 때 대체적으로 공기가 중국대륙으로부터 고산 지역으로 이동했음을 알 수 있다. 반면에 이들 성분들의 농도가 낮은 시기에는 공기 덩어리가 상대적으로 북태평양, 일본과 동해, 한반도 및 시베리아지역으로부터 유입된 빈도가 증가하는 경향을 보이고 있다.

이러한 역궤적 분석 결과들을 종합해 보면, 고산지역 PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지 중 오염물질과 토양 성분은 대체적으로 공기 덩어리가 중국대륙으로부터 유입되었을 때 농도가 높고, 상대적으로 북태평양이나 동해를 통과 했을 때 농도가 낮은 경향을 보이고 있다. 그리고 이러한 역궤적 분석 결과로부터 제주지역 대기질은 중국의 오염 영향을 크게 받고 있음을 확인할 수 있었다.

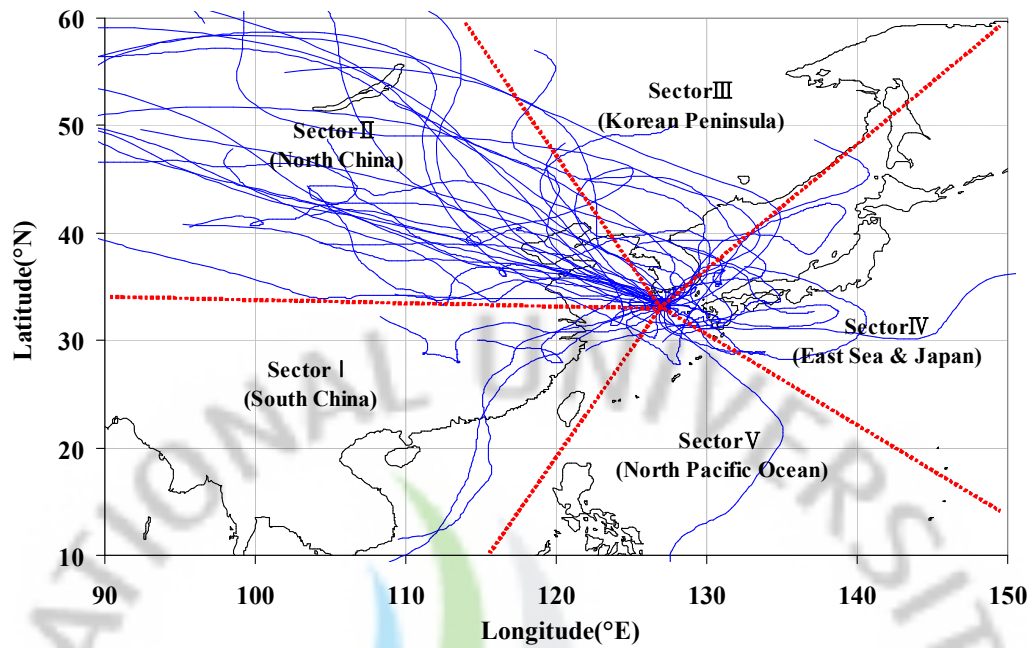


Figure 26. Five sector classification of Northeast Asia for backward trajectory analysis starting from Gosan area based on PM₁₀ air sampling date.

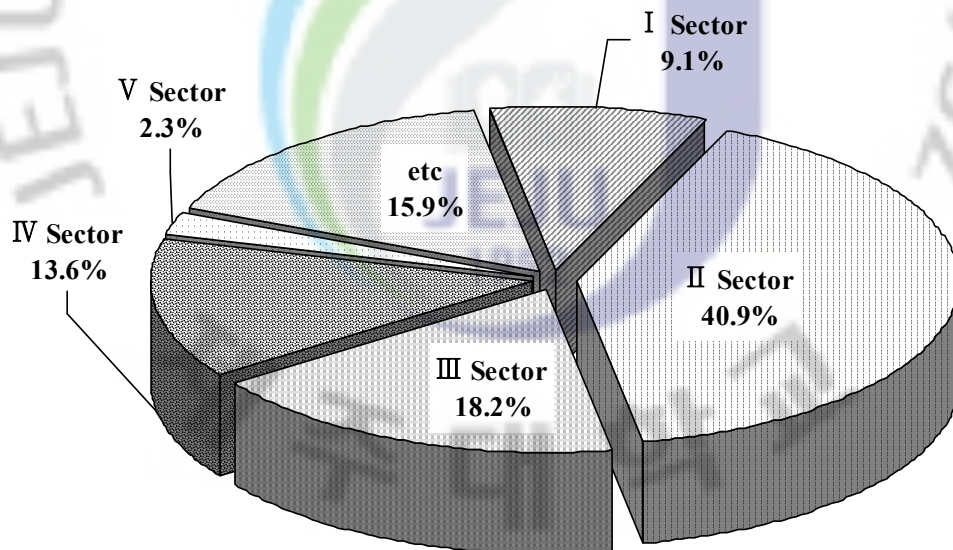


Figure 27. Inflow frequency comparison by sectional pathways of air parcels moving into Gosan area during PM₁₀ air sampling period.

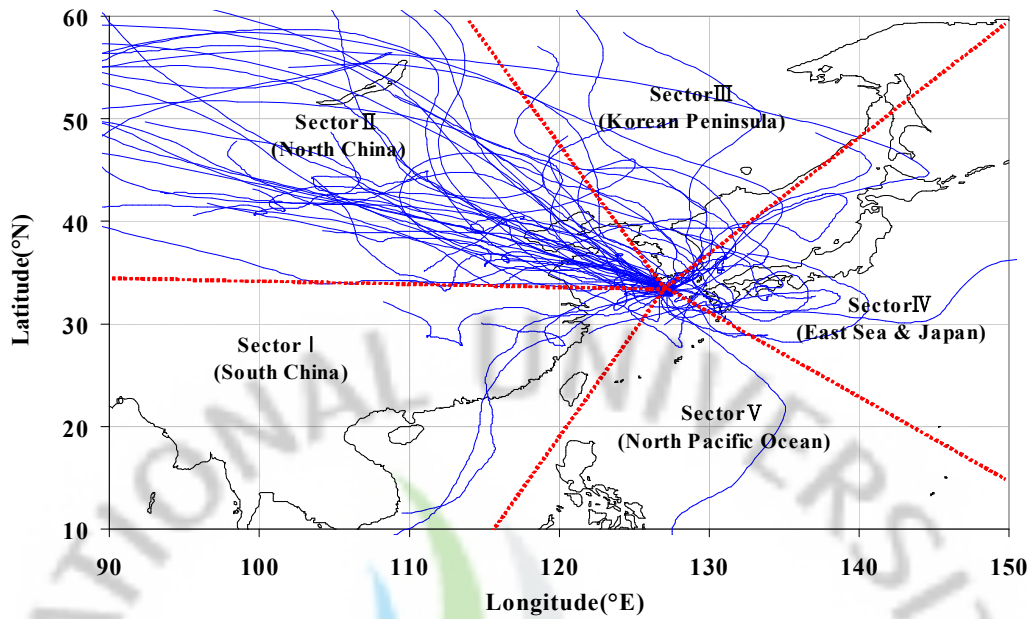


Figure 28. Five sector classification of Northeast Asia for backward trajectory analysis starting from Gosan area based on PM_{2.5} air sampling date.

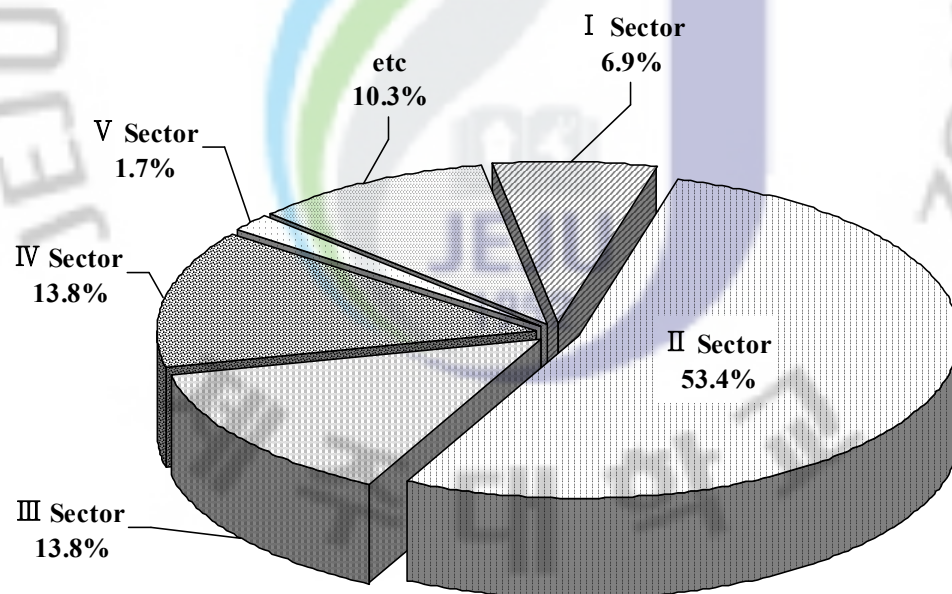


Figure 29. Inflow frequency comparison by sectional pathways of air parcels moving into Gosan area during PM_{2.5} air sampling period.

Table 23. Sectional concentrations of ionic components of PM₁₀ fine dust particles corresponding to the inflow pathway of air parcels.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						
	I Sector	II Sector	III Sector	IV Sector	V Sector	III ~ IV Sector	IV ~ II Sector
H ⁺	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.02
NH ₄ ⁺	2.27	3.40	2.95	1.72	0.49	4.14	2.17
Na ⁺	0.78	2.90	3.57	2.03	5.08	2.34	1.30
K ⁺	0.24	0.57	0.44	0.22	0.11	0.64	0.21
nss-Ca ²⁺	0.54	0.78	0.52	0.33	0.45	0.77	0.29
Mg ⁺	0.20	0.44	0.46	0.25	0.67	0.43	0.18
nss-SO ₄ ²⁻	6.78	10.29	8.32	5.52	1.70	10.57	7.19
NO ₃ ⁻	2.58	4.86	4.77	2.12	4.82	5.42	2.36
Cl ⁻	0.92	4.00	4.82	2.65	8.92	2.47	0.67
HCO ₃ ⁻	2.30	0.74	1.34	0.28	0.90	2.63	2.12
F ⁻	0.03	0.04	0.05	0.03	0.05	0.04	0.04
HCOO ⁻	0.06	0.06	0.05	0.06	0.10	0.08	0.04
CH ₃ COO ⁻	0.23	0.37	0.33	0.32	0.04	0.56	0.27
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.02	0.04	0.04	0.04	0.02	0.05	0.04

Table 24. Sectional concentrations of metal and sulfur elements of PM₁₀ fine dust particles corresponding to the inflow pathway of air parcels.

Species	I Sector	II Sector	III Sector	IV Sector	V Sector	III ~ IV Sector	IV ~ II Sector
Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
Al	0.45	0.89	1.22	0.84	0.06	0.75	0.83
Fe	0.24	0.51	0.42	0.65	0.09	0.57	0.55
Ca	0.67	1.06	0.67	0.78	0.19	0.86	0.50
Na	0.61	1.99	1.44	1.72	2.66	1.62	1.36
K	0.12	0.56	0.31	0.32	0.09	0.46	0.31
Mg	0.15	0.41	0.29	0.36	0.38	0.39	0.31
S	2.07	2.95	2.42	1.98	0.52	3.08	3.27
Concentrations (ng/m^3)							
Ti	18.15	21.42	16.27	19.44	4.39	19.04	33.86
Mn	8.13	18.97	14.60	14.87	0.84	21.68	19.82
Ba	3.44	6.45	4.56	3.96	1.05	6.46	5.31
Sr	4.28	7.10	5.50	4.42	1.88	6.39	3.85
Zn	60.37	88.16	93.98	110.18	23.64	106.42	67.08
V	6.79	6.71	3.23	9.16	1.88	7.30	6.94
Pb	12.25	28.01	22.25	13.80	2.51	26.62	21.22
Cr	8.14	17.80	25.21	67.50	14.43	17.76	27.46
Cu	3.02	7.30	5.52	5.81	0.63	4.24	8.06
Ni	13.01	17.58	24.49	67.79	5.23	25.02	22.00
Co	1.15	2.21	1.60	1.71	0.00	1.67	0.88
Mo	1.39	1.72	2.21	3.37	0.42	1.60	2.76
Cd	0.99	1.56	1.15	1.25	1.57	1.56	1.25

Table 25. Sectional concentrations of ionic components of PM_{2.5} fine dust particles corresponding to the inflow pathway of air parcels.

Species	Concentrations($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						
	I Sector	II Sector	III Sector	IV Sector	V Sector	III ~ IV Sector	IV ~ II Sector
H ⁺	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	0.02
NH ₄ ⁺	1.60	3.48	1.14	3.07	3.23	3.33	2.47
Na ⁺	0.39	0.54	0.42	0.27	3.26	0.29	0.26
K ⁺	0.17	0.55	0.12	0.33	0.28	0.43	0.24
nss-Ca ²⁺	0.13	0.42	0.27	0.31	0.34	0.56	0.16
Mg ⁺	0.08	0.16	0.11	0.10	0.47	0.19	0.06
nss-SO ₄ ²⁻	5.14	9.08	3.48	8.89	14.60	8.69	7.17
NO ₃ ⁻	0.72	3.03	1.59	1.12	4.33	2.70	0.47
Cl ⁻	0.06	0.47	0.20	0.17	0.39	0.23	0.09
HCO ₃ ⁻	0.47	0.19	0.43	0.64	0.43	0.73	0.17
F ⁻	0.02	0.04	0.03	0.02	0.01	0.04	0.04
HCOO ⁻	0.02	0.05	0.08	0.01	0.02	0.07	0.13
CH ₃ COO ⁻	0.13	0.16	0.23	0.12	0.00	0.07	0.35
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.02	0.03	0.02	0.08	0.00	0.04	0.03

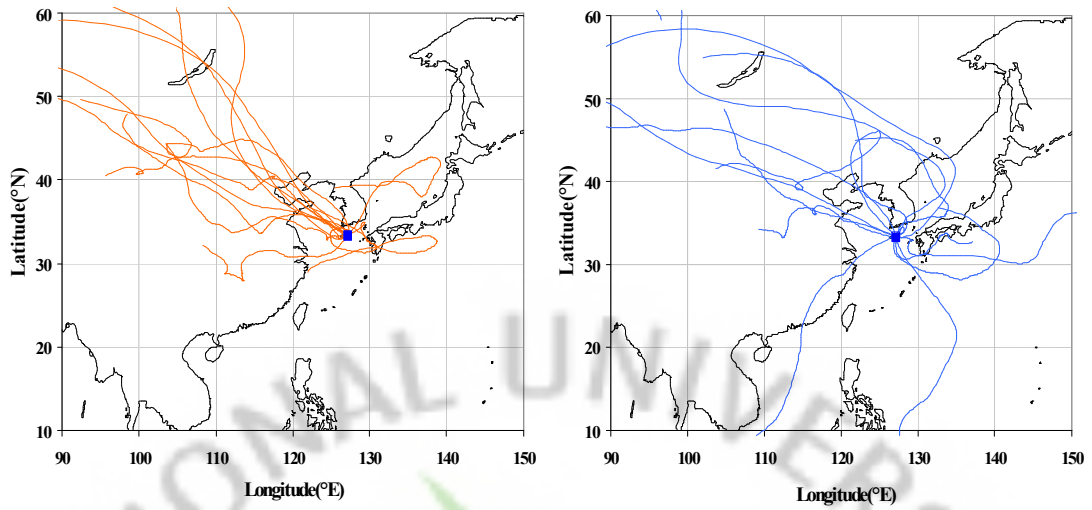


Figure 30. 5-Day backward trajectories corresponding to high 30% (left) and low 30% (right) of nss-SO_4^{2-} concentrations in PM_{10} fine dust particles.

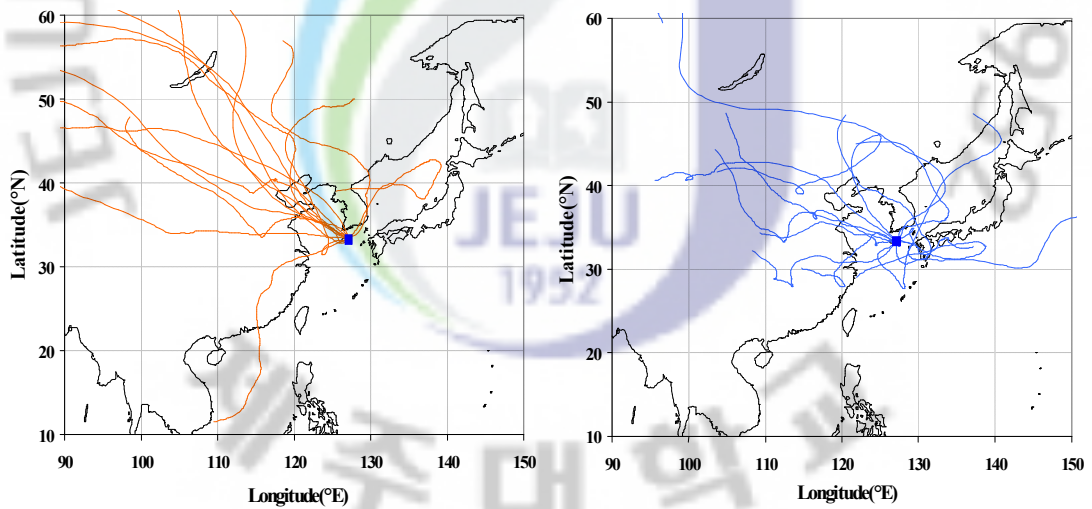


Figure 31. 5-Day backward trajectories corresponding to high 30% (left) and low 30% (right) of NO_3^- concentrations in PM_{10} fine dust particles.

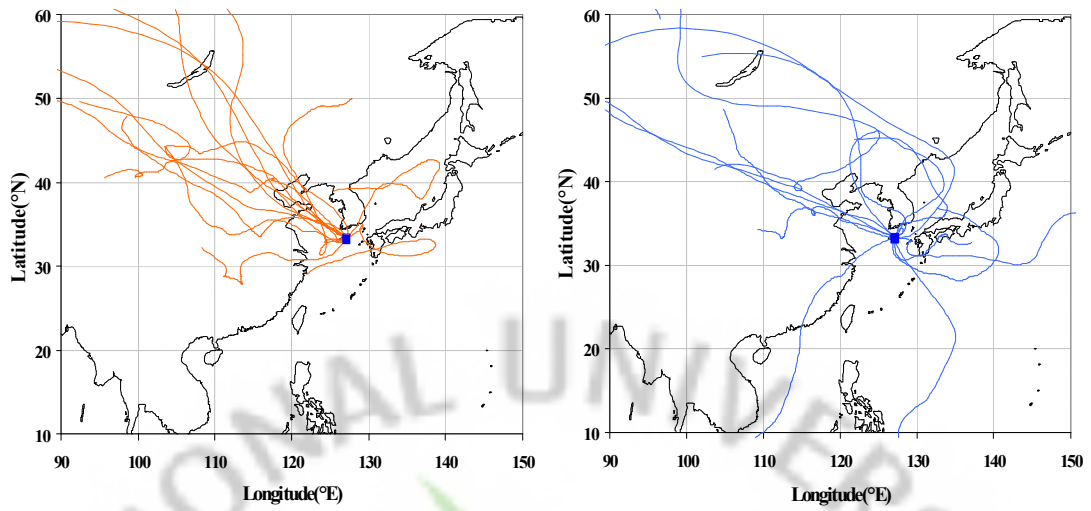


Figure 32. 5-Day backward trajectories corresponding to high 30% (left) and low 30% (right) of NH_4^+ concentrations in PM_{10} fine dust particles.

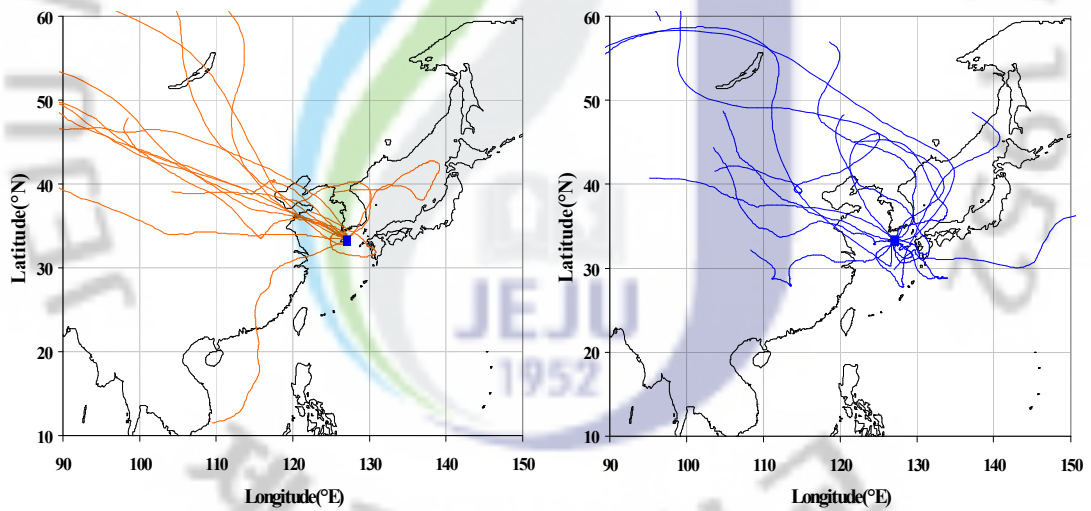


Figure 33. 5-Day backward trajectories corresponding to high 30% (left) and low 30% (right) of nss-Ca^{2+} concentrations in PM_{10} fine dust particles.

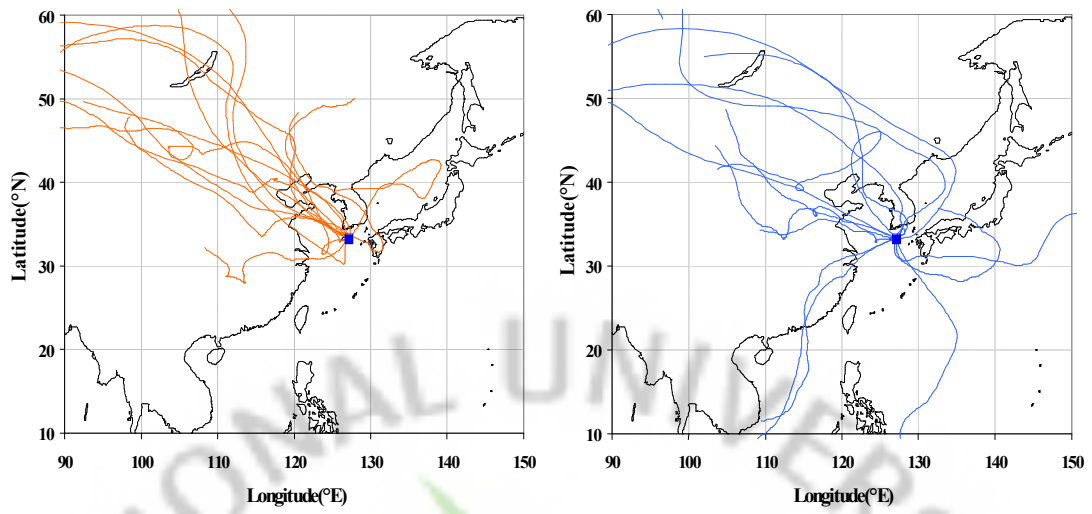
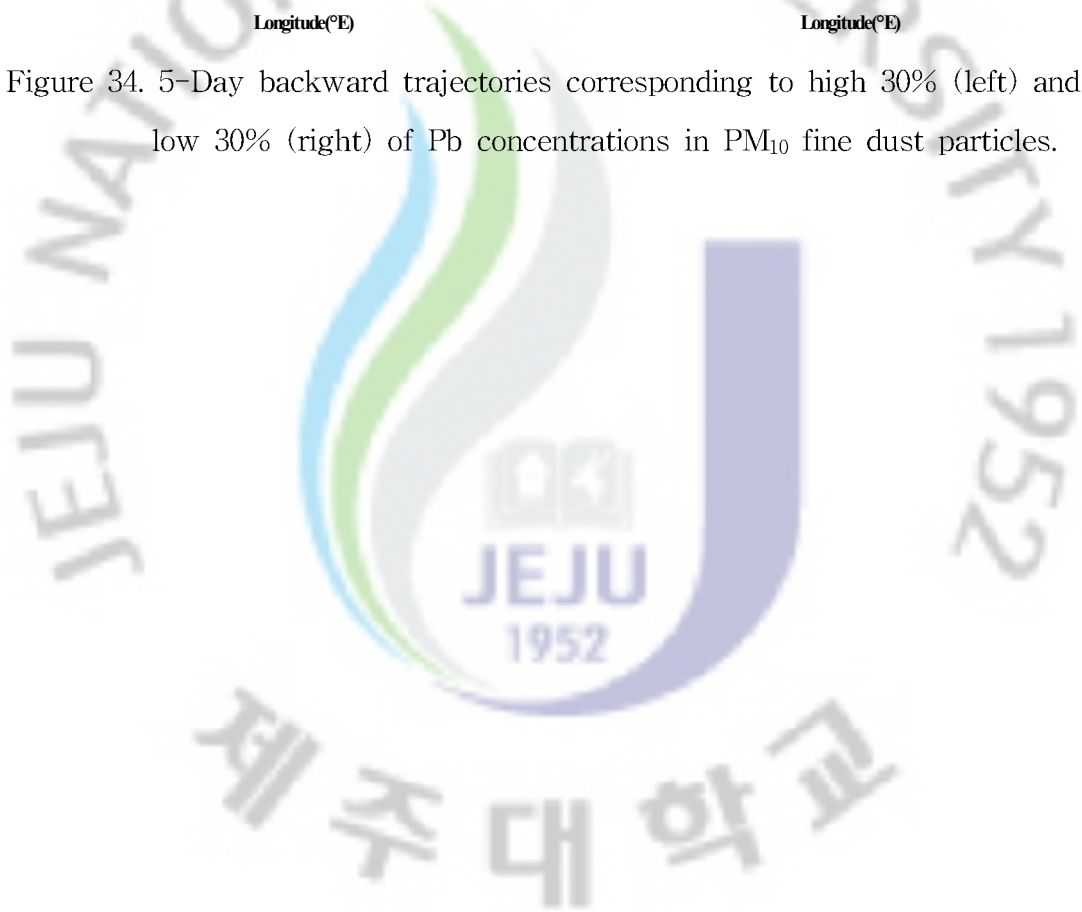


Figure 34. 5-Day backward trajectories corresponding to high 30% (left) and low 30% (right) of Pb concentrations in PM₁₀ fine dust particles.



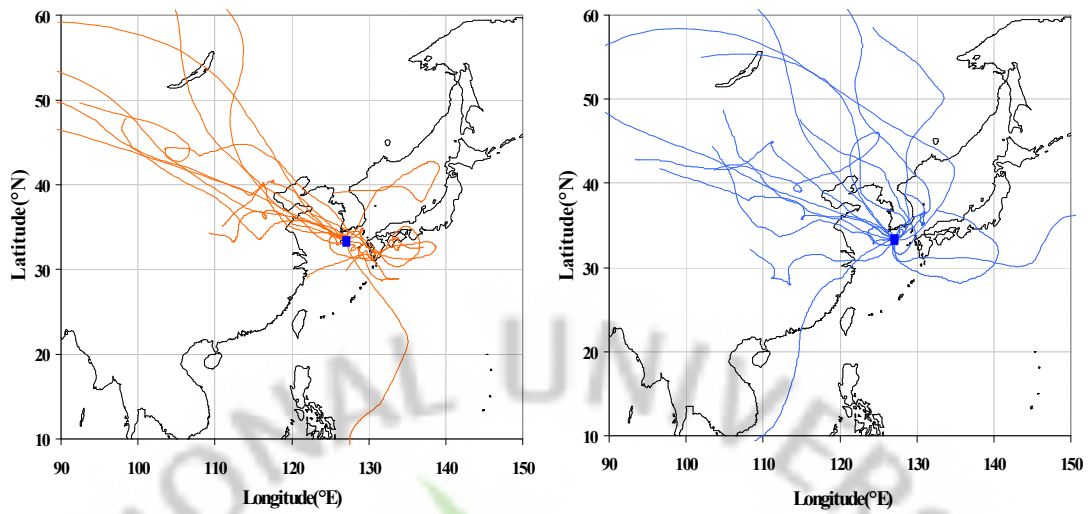


Figure 35. 5-Day backward trajectories corresponding to high 30% (left) and low 30% (right) of nss-SO_4^{2-} concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ fine dust particles.

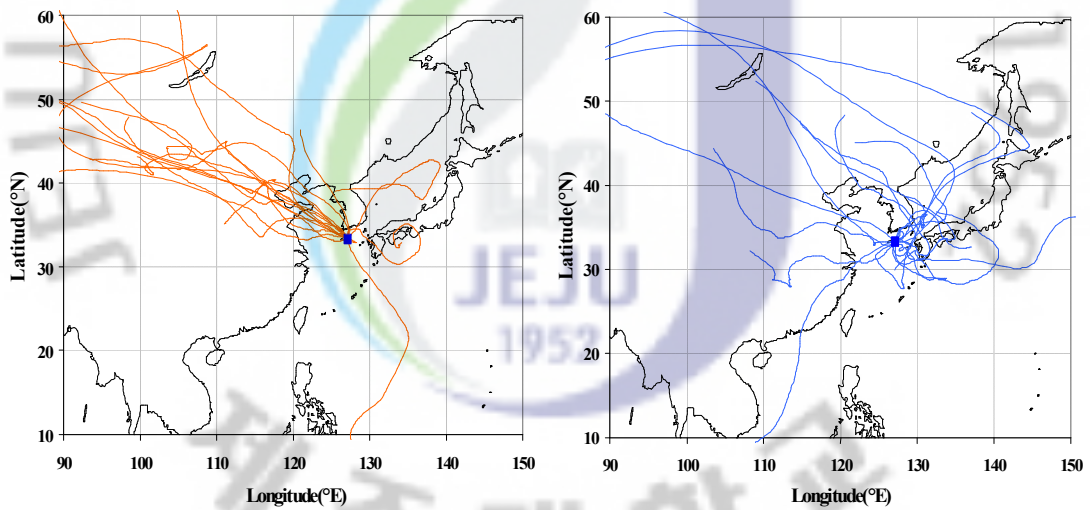


Figure 36. 5-Day backward trajectories corresponding to high 30% (left) and low 30% (right) of NO_3^- concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ fine dust particles.

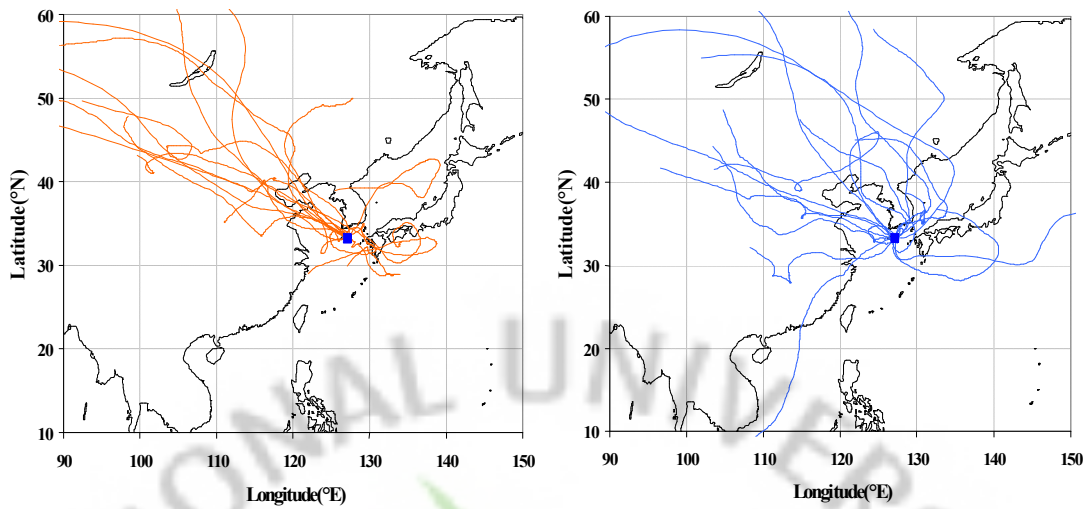


Figure 37. 5-Day backward trajectories corresponding to high 30% (left) and low 30% (right) of NH_4^+ concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ fine dust particles.

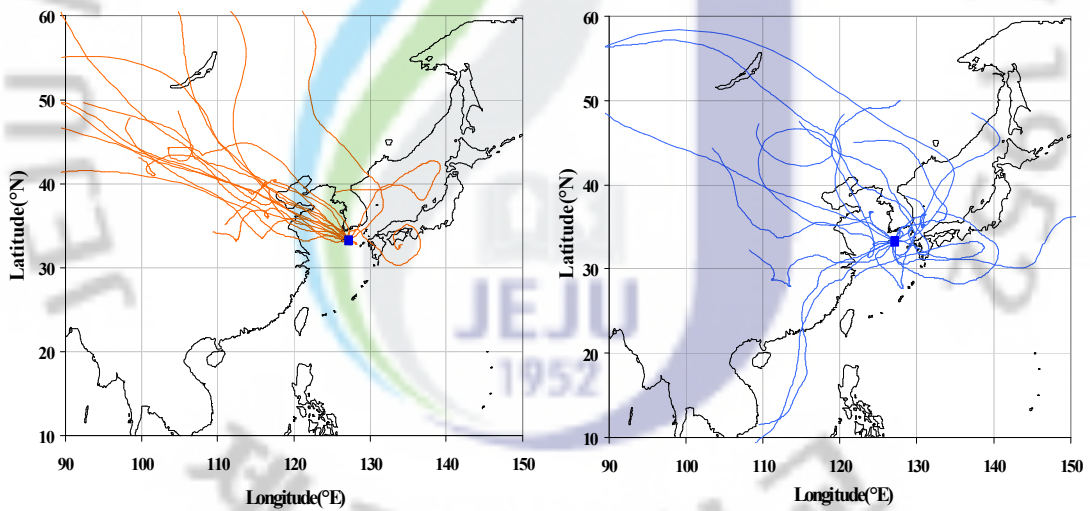


Figure 38. 5-Day backward trajectories corresponding to high 30% (left) and low 30% (right) of nss-Ca^{2+} concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ fine dust particles.

IV. 결 론

국내 배경지역인 제주도 고산측정소에서 PM₁₀, PM_{2.5} air sampler를 설치하여, 2008년 1월부터 12월까지 PM₁₀ 미세먼지 시료 44개, PM_{2.5} 미세먼지 시료 58개를 채취 및 분석하였다. 분석 결과로부터 대기미세먼지의 조성과 발생기원을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고산 지역 대기미세먼지의 PM₁₀ 질량농도는 $37.6 \pm 20.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, PM_{2.5}의 질량농도는 $22.9 \pm 14.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, PM_{2.5}의 농도는 PM₁₀의 약 61.0%를 나타내었다. 그리고 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도 간의 상관계수는 0.85로 양호한 상관성을 나타내었다.
2. 주요 수용성 성분의 이온수지를 비교한 결과, 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합 간의 상관계수(r)가 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지에서 각각 0.982, 0.991로, 큰 상관성을 보였고 분석 데이터의 신뢰도는 양호한 것으로 나타났다.
3. PM₁₀ 미세먼지의 수용성 성분 농도는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{HCO}_3^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCOO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^- > \text{H}^+$ 순으로 높고, 원소 성분의 농도는 $\text{S} > \text{Na} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Cu} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Mo} > \text{Co} > \text{Cd}$ 순으로 높은 농도를 나타내었다.
4. PM_{2.5} 미세먼지의 수용성 성분 농도는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^- > \text{F}^- > \text{H}^+$ 순으로 높게 나타났다.
5. PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비를 조사해 본 결과, 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 은 각각 0.94, 0.56, 1.02로 주로 PM_{2.5} 미세입자에 많이 분포하고, 토양기원의 nss-Ca^{2+} 은 0.59로 인위적 기원 성분들에 비해 상대적으로 조대입자에 많이 분포하는 경향을 보였다. 해양기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 성분들은 각각 0.19, 0.10, 0.38로 대부분 조대입자에 많이 분포하고, F^- , HCOO^- , CH_3COO^- , CH_3SO_3^- 성

분들은 각각 0.84, 0.98, 0.48, 0.94의 농도비를 나타내었다.

6. 기상조건에 따른 농도변화를 비교한 결과, PM₁₀에서 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺은 안개-박무일/정상일의 농도비가 각각 0.9, 0.7, 0.9, 연무일/정상일 농도비는 3.5, 3.4, 4.3으로 연무 시에 농도가 크게 증가하였다. PM_{2.5}에서 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺은 안개-박무일/정상일의 농도비가 각각 1.1, 0.7, 1.2, 연무일/정상일 농도비는 2.8, 3.8, 3.7로, 연무 시에 PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지에서 인위적 기원 성분의 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다.
7. 산성화 기여율을 조사해 본 결과, 무기 산성음이온인 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 기여율은 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 96.5%, 97.3%, 유기산 HCOO⁻, CH₃COO⁻의 기여율은 각각 2.9%, 2.0% 정도로 나타나 미세먼지의 산성화는 주로 무기산들에 의해 일어나는 것으로 확인되었다.
8. 중화 기여율을 조사해 본 결과, NH₃에 의한 중화율은 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 72.8%, 82.3%, CaCO₃에 의한 중화율은 각각 22.5%, 13.3%로, 미세먼지에서 산성물질의 중화는 주로 이들 두 성분에 의해 일어나고 있음을 알 수 있었다.
9. 인자분석법으로 고산지역 PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지의 발생기원을 조사해 본 결과, PM₁₀ 미세먼지는 인위적 요인의 영향을 가장 많이 받고, 다음으로는 토양의 영향, 해염의 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 반면에 PM_{2.5} 미세먼지는 인위적 요인과 토양 영향, 다음으로 생물기원, 해염의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.
10. 역궤적 분석을 실시하여 고산지역 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지 성분들의 유입경로를 조사해 본 결과, 고산지역 PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지의 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, nss-Ca²⁺, Pb 성분들은 대체적으로 공기 덩어리가 중국대륙으로부터 유입되었을 때 농도가 높고, 상대적으로 북태평양이나 동해를 통과 했을 때 농도가 낮은 경향을 보였으며, 제주지역 대기질은 중국의 오염 영향을 크게 받고 있음을 확인할 수 있었다.

V. 참 고 문 헌

- 1) 강병욱 (1998) 수용모델을 이용한 $PM_{2.5}$ 의 배출원 추정-청주지역을 중심으로, 건국대학교 박사학위 청구논문.
- 2) 강창희, 고희정, Wlodek Zahorowski (2007) 제주도 고산지역의 라돈 및 TSP 에어로졸 농도 특성: 2001-2004년 측정, 한국대기환경학회지, 23(5), 612-624.
- 3) 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997 ~ 2001년 제주도 고산지역 $PM_{2.5}$ 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
- 4) 고희정, 강창희, 김원형, 조은경, 이순봉, 이동은, 오용수, 강혜림 (2009) 제주도 고산지역 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 의 수용성 유기산 분석, 한국대기환경학회 2009 추계학술대회 논문집, 211-212.
- 5) 고희정, 강창희, 김원형, 이민영, 조은경, 홍상범, 김용표 (2008) 박무발생 시 배경지역 대기 에어로졸의 화학 조성, 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 127-128.
- 6) 국립환경과학원 (2006) 대도시 대기질 관리방안 조사 연구: 미세먼지 생성과정 규명과 저감대책 수립.
- 7) 국립환경과학원 (2006) 장거리이동 입자상 물질의 화학적 특성과 거동에 관한 연구, 국립환경과학원 보고서.
- 8) 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2004) 고산에서 측정한 입자상 질산염 농도 특성; 1998~2002년 $PM_{2.5}$ 와 TSP 측정자료, 한국대기환경학회지, 20(1),119-128.
- 9) 김나경 (2004) 고산에서 측정한 입자상 질산염 농도특성, 이화여자대학교 과학기술대학원 석사학위 청구논문.
- 10) 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003) 고산에서 측정한 $PM_{2.5}$ 이온 농도 특성: 1998 ~ 2002년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(3), 333-343.
- 11) 김영성 (2003) 대기 중 잔류성 유기오염물질과 중금속의 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 19(2), 113-132.
- 12) 김용표 (2006) 서울의 미세먼지에 의한 대기오염, 한국대기환경학회지, 22(5), 535-553.

- 13) 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
- 14) 김평래, 한영지 (2009) 춘천시 미세먼지와 그 이온성분의 입경분포에 대한 연구, 한국대기환경학회 2009 추계학술대회 논문집, 379-380.
- 15) 대기환경연보(2008) p.11
- 16) 박기형, 이병규, 정수근, 함유식 (2008) 박무현상시 맑은 날의 대기 중 중금속 농도 특성 비교, 한국대기환경학회 2008 추계학술대회 논문집, 537-539.
- 17) 백성욱, 구윤서 (2008) 수도권 대기환경 개선사업-진단과 제언, 한국대기환경학회지, 24(1), 108-121.
- 18) 송미정, 이미혜, 문광주, 한진석, 김경렬, 이강웅 (2006) ABC-EAREX2005 미세 에어로졸의 화학적 특성, 한국대기환경학회지, 22(5), 604-613.
- 19) 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기보전학회지, 10(2), 98-104.
- 20) 이준복, 강미혜, 안미진, 김영호, 유승성, 심덕영, 전은미, 김홍주, 정 권(2008) 2007년 서울지역 연무 사례 조사, 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집.
- 21) 이종태 (2003) 미세먼지 건강영향에 대한 국내 역학연구 사례, 한국환경독성학회 추계학술대회, 129-142.
- 22) 임주연, 전영신, 조경미, 이상삼, 신혜정 (2004) 2003년 5월의 연무 관측시 에어로졸의 기상 · 물리 · 화학 특성, 한국대기환경학회지, 20(5), 697-711.
- 23) 전병일, 황용식, 이혁우, 양아름, 김현정, 설재환, 강영진, 김택훈, 장현석 (2005) 2004년 부산지역 미세먼지(PM_{10} , $PM_{2.5}$)중의 금속 농도 특성, Jour. Korean Earth Society, V. 26, no. 6, p. 573-583, August 2005.
- 24) 전영신, 임주연, 최병철 (2003) 황사현상과 연무현상에 따른 서울의 봄철 에어로졸 특성, 한국기상학회지, 39, 459-474.
- 25) 최만식, 조성록, 이동수 (1989) 서해안 대기 분진의 화학 조성 및 기원에 대한 연구(I), 한국대기보전학회지, 5(2), 72-83.
- 26) 한종현 (2006) 2001~2004년 제주도 배경농도 지역 TSP 에어로졸의 조성 비교, 제주대학교 교육대학원 석사학위 청구논문.
- 27) 한지현, 이미혜, 김영성 (2008) 전국 도기대기 측정망의 2000~2005년 PM_{10} 농도 군집분석, 한국대기환경학회지, 24(3), 300-309.

- 28) 현진욱 (2005) 1997~2003년 제주지역 강수 오염 물질의 발생기원에 관한 연구, 제주대학교 일반대학원 석사학위 청구논문.
- 29) 홍상범 (1998) 제주지역 빗물의 특성 연구: 1997~1998년 강수의 산성화 및 중화 특성, 제주대학교 일반대학원 석사학위 청구논문.
- 30) 환경부 (2008) 대기환경연보 2007, 311.
- 31) 환경부 (2007) <http://www.me.go.kr/>
- 32) 환경부 (2005) 수도권 대기환경과리 기본계획, 서울.
- 33) 황길영, 이미혜, 신범철, 이강웅, 이재학, 심재설 (2008) 이어도 해양과학기지 에서 관측된 PM_{2.5} 농도와 이온조성, 한국대기환경학회지, 24(5), 501-511.
- 34) 황윤정, 이순진, 도화석, 이윤기, 손태정, 권택규, 한정욱, 강동훈, 김종우 (2009) 대구지역 대기 중 미세먼지의 오염도 분석 및 기상인자에 따른 영향 평가, 한국대기환경학회지, 25(5), 459-471.
- 35) ACE-Asia Project Prospectus, Feb 26, 2001 (<http://saga.pmel.noaa.gov/aceasia/prospectus022601.html>).
- 36) Anardenne, J. A., G. R. Carmichael, H. Levyl, D. Streers and L. Hordijk (1999) Anthropogenic NO_x emissions in Asia in the period 1990-2020, Atmospheric Environment, 33, 633-646.
- 37) Andreae M. O., R. W. Talbot, and S. M. Li (1987), Atmospheric measurements of Pyruvic and Formic Acid, *J. Geophys. Res.*, 92(D6), 6639~6641.
- 38) Atmospheric Brown Clouds (ABC) Gosan Campaign: East Asian Regional Experiment 2007 (2007) <http://abc-gosan.snu.ac.kr>.
- 39) Bahadur, R., G. Habib, and L.M. Russell (2009) Climatology of PM_{2.5} organic carbon concentrations from a review of ground-based atmospheric measurements by evolved gas analysis, Atmospheric Environment, 43(9), 1591-1602.
- 40) Carmichael, G.R., M.S. Hong, H. Ueda. L.L. Chen, K. Murano, J.K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shin (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6047-6053.
- 41) Fang, G.C., Y.S. Wu, S.H. Huang and J.Y. Rau (2005) Review of

- atmospheric metallic elements in Asia during 2000–2004, *Atmospheric Environment*, 39, 3003–3013.
- 42) Galloway, J.N., and W.C. Keene, (1989) Processes controlling the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , HCOOH_T and CH_3COO_T in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427~443.
- 43) Han, Z., H. Ueda and T. Sakurai (2006) Model study on acidifying wet deposition in East Asia during wintertime, *Atmospheric Environment*, 40(13), 2360–2373.
- 44) He, Z., Y.J. Kim, K.O. Ogunjobi, J.E. Kim, and S.Y. Ryu (2004) Carbonaceous aerosol characteristics of PM_{2.5} particles in Northeastern Asia in summer 2002, *Atmospheric Environment*, 38, 1795–1800.
- 45) Hofmann U., D. Weller, C. Ammann, E. Jork, J. Kesselmeier (1997), Cryogenic trapping of atmospheric organic acids under laboratory and field conditions, *Atmospheric Environment*, 31(9), 1277~1278.
- 46) Ho, K.F., S.C. Lee, C.K. Chan, J.C. Yu, J.C. Chow, X.H. Yao (2003) Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Hong-Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31–39.
- 47) Hong, Y.C., J.T Lee, H. Kim, E.H. Ha, J. Schwartz, and D.C. Cristiani (2002) Effect of air pollutions on acute atroke mortality. *Environ. Health Persp.*
- 48) Jaffrezo J. L., N. Calas, M. Bouchet (1998), Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmospheric Environment*, 32(14/15), 2705~2708.
- 49) Kerminen, V.M., T.A. Parkkanen, and R.E. Hillamo (1997) Interactions between inorganic trace gases and supermicrometer particles at a coastal sites, *Atmospheric Environment*, 31(17), 2753–2765.
- 50) Khwaja H. (1995), Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a Semiurban site, *Atmospheric Environment*, 29(1), 127~139.
- 51) Kim, Y.J., K.W. Kim, B.K. Lee, and J.S. Han (2006) Fine particulate

- matter characteristics and its impact on visibility impairment at two urban sites in Korea : Seoul and Incheon. *Atmos. Environ.* 40, S593-S605.
- 52) Kim, Y.P., K.C. Moon, J.H. Lee, and N.J. Baik (1999) Concentrations of carbonaceous species in particles at Seoul and Cheju in Korea, *Atmospheric Environment*, 33, 2751-2758.
- 53) Koch, D (2001) Transport and direct radiative forcing of carbonaceous and sulfate aerosols in the GISSGCM, *Journal of Geophysical Research*, 106, 20311-20332.
- 54) Lee H. S. and B. W. Kang (2001) Chemical characteristics of principal PM_{2.5} species in Chongju, south Korea *Atmospheric Environment*, 35, 739-746.
- 55) Minoura, H., K. Takahashi, J.C. Chow, and J.G. Watson (2006) Multi-year trend in fine and coarse particle mass, carbon, and ions in downtown Tokyo, Japan, *Atmospheric Environment*, 3
- 56) NARSTO(2003) Particulate Matter Science for Policy Makers: A NARSTO Assessment Chapter 3 (see <http://www.cgenv.com/Narsto/>).
- 57) Ohara, T., H. Akimoto, J. Kurokawa, N. Horii, K. Yamaji, X. Yan, and T. Hayasaka (2007) An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980~2020, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7, 6843-6902.
- 58) Oravisjärvi, K., K.L. Timonen, T. Wiikinkoski, A.R. Ruuskanen, K. Heinänen, J. Ruuskanen (2003) Source contributions to PM_{2.5} particles in the urban air of a town situated close to a steel works, *Atmospheric Environment*, 31(8), 1013-1022.
- 59) Park, Min Ha, Yong Pyo Kim, Chang-Hee Kang, and Shang-Gyu Shim (2004) Aerosol Composition Change between 1992 and 2002 at Gosan, Korea, *J. Geophys. Res.*, 109(D19S13), 1-7.
- 60) Ro C. U., K.Y. Oh, H.K. Kim, Y. Chun, J. Osan, J. Hoog, and R. Grieken (2001) Chemical speciation of individual atmospheric particles using low-Z electron probe X-ray microanalysis: characterizing Asian Dust deposited

- with rainwater in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 4995–5005.
- 61) Rodriguez, S., X. Querol, A. Alastuey, and M.-M. Viana (2003) Events affecting levels and seasonal evolution of airborne particulate matter concentrations in the western mediterranean, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 216–222.
- 62) Sirois, A. and W. Fricke (1992) Regionally representative daily air concentration of acid-related substances in Canada, *Atmospheric Environment*, 26A(4), 593–607
- 63) Takamura, T., N. Sugimoto, A. Shimizu, A. Uchiyama, A. Yamazaki, K. Aoki, T. Nakajima, B.J. Shon and H. Takenaka, *J. Geophys. Res.*, 112(D22S36), doi: 10. 1029/2007JD008506. 1–12(2007).
- 64) Wang, Y., G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen, and Z. An (2006) The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai, *Atmospheric Environment*, 40(16), 2935–2952.
- 65) Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen, and A. Zheng (2005a) The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment*, 39(21), 3771–3784.
- 66) Wilson, W.E., J.C. Chow, C. Claiborn, W. Fusheng, J. Engelbrecht, and J.G. Watson (2002) Monitoring of particulate matter outdoors, *Chemosphere*, 49, 1009–1043.
- 67) Xiaohong, Y., C.K. Chan, M. Fang, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa, K. He, and B. Ye (2002) The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 36, 4223–4234.
- 68) Zhang, M., I. Uno, Y. Yoshida, Y. Xu, Z. Wang, H. Akimoto, T. Bates, T. Quinn, A. Bandy, and B. Blomquist (2004) Transport and transformation of sulfur compounds over East Asia during the TRACE-P and ACE-Asia campaigns, *Atmospheric Environment*, 38, 6947–6959.

감사의 글

어느덧 짧지 않은 대학원 시절을 마무리 하면서, 이렇게 무사히 졸업을 할 수 있도록 주변에서 많은 도움을 주신 분들께 지면을 통해서 감사의 말씀 전합니다.

먼저 논문이 완성되기 까지 늘 부족했던 저에게 세심한 지도와 많은 격려로 이끌어 주시고, 감기로 몸이 아프셔도 끝까지 저의 논문을 포기하지 않고 봐주신 지도교수님 강창희 교수님께 진심으로 감사드립니다. 또한 바쁘신 가운데서도 많은 조언을 해주시고 논문심사를 해주신 김원형 교수님과 김덕수 교수님, 정말 감사합니다. 힘든 대학원 생활 시절 상담을 해주셨던 정덕상 교수님, 늘 한결같은 신 변종철 교수님, 항상 편하게 대해주신 이선주 교수님, 항상 웃음으로 대해주셨던 이남호 교수님께도 진심으로 감사드립니다.

대학원 생활을 하면서 많은 가르침을 주신 홍상범 선생님, 첫 실험실 생활할 때부터 지금까지 항상 신경써주고 이번 논문작업 때문에 고생 많이 한 희정언니, 같이 조교 생활하면서 많은 도움 준 순봉오빠, 그리고 실험실에 찾아오셔서 항상 좋은 조언을 해주신 이동은 선생님, 희철오빠, 정민오빠, 희곤오빠, 민영언니에게도 감사의 말을 전합니다. 언제나 나의 언돌핀인 헤림이, 앞으로 고생 많이 할 행범오빠, 용수오빠, 승희, 그리고 이쁜 효정, 수영이와 회장이 된 준오에게도 고마운 마음을 전합니다.

아울러 학부와 대학원생활을 보내면서 같이 웃고 울었던 주희, 항상 나에게 힘이 되는 04학번동기들인 은정, 수복, 유미, 승훈, 준환, 민국, 윤상, 동림이..정말 고맙고 사랑합니다.

항상 따끔한 충고와 격려를 아끼지 않았던 충훈선생님, 정미선생님, 진석선생님, 희정선생님, 상숙선생님께도 감사의 말씀드립니다.

그리고 논문이 완성되기까지 옆에서 힘들어 할 때나 짜증낼 때마다 다 받아주고 용기를 불어넣어 주었던 용주오빠에게 사랑한다는 말을 전합니다.

끝으로 논문이 나오기까지 저에 대한 무한한 사랑과 희생으로 항상 힘이 되어 주셨던 사랑하는 아빠, 엄마... 그리고 온갖 짜증 다 받아준 오빠, 막둥이 두현이에게 정말 고맙고 이 모든 영광을 바칩니다.