



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



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

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

대기경계층 미세먼지의 화학조성  
특성 : 2012년 가을 집중측정

濟州大學校 大學院

化學科

李尹想

2014年 2月

대기경계층 미세먼지의 화학조성  
특성 : 2012년 가을 집중측정

指導教授 姜 昌 禧

李 尹 想

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2014年 2月

李尹想의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 \_\_\_\_\_ (印)

委 員 \_\_\_\_\_ (印)

委 員 \_\_\_\_\_ (印)

濟州大學校 大學院

2014年 2月

**Chemical Composition Characteristics of Fine  
Particulate Matter at Atmospheric Boundary Layer  
during Intensive Study in Fall, 2012**

**Yoon Sang Lee  
(Supervised by Professor Chang-Hee Kang)**

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

**2014. 2.**

**This thesis has been examined and approved.**

.....  
.....  
.....

.....  
**Date**

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
GRADUATE SCHOOL  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY**

# 목 차

List of Tables .....	iii
List of Figures .....	v
ABSTRACT .....	vii
I. 서 론 .....	1
II. 연구 방법 .....	4
1. 측정소 및 기기 .....	4
1) 측정소 설비 .....	4
2) 측정기기 .....	4
2. 미세먼지 시료 채취 및 분석 .....	5
1) 미세먼지 시료 채취 .....	5
2) 질량농도 측정 .....	6
3) 이온성분 분석 .....	6
4) 원소성분 분석 .....	9
III. 결과 및 고찰 .....	12
1. 미세먼지 질량농도 .....	12
2. 이온 수치 비교 .....	14
3. 미세먼지 성분 농도 .....	16
1) PM <sub>10</sub> 이온성분의 농도 및 조성 .....	16
2) PM <sub>10</sub> 원소성분의 농도 및 조성 .....	20
3) PM <sub>2.5</sub> 이온성분의 농도 및 조성 .....	23
4) PM <sub>10-2.5</sub> 이온성분 농도 및 조성 .....	27
5) PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub> 농도 비교 .....	30
6) 조대입자와 미세입자 농도 비교 .....	32
4. 산성화 및 중화 특성 .....	37
1) 산성화 특성 .....	37

2) 중화 기여도 .....	40
5. 미세먼지 성분 발생기원 .....	41
1) 미세먼지 성분들 간의 상관성 비교 .....	41
2) 해양 및 토양의 영향 .....	44
3) 미세먼지 성분 발생기원 .....	47
6. 한라산 1100 고지와 고산 지역 비교 .....	50
IV. 결    론 .....	57
V. 참 고 문 헌 .....	59

## List of Tables

Table 1. Instrumental conditions for IC analysis. ....	8
Table 2. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for IC analysis (n=7). ....	9
Table 3. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-OES analysis. ....	11
Table 4. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-MS analysis. ....	11
Table 5. Mass concentrations of PM <sub>10</sub> , PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>10-2.5</sub> particles at Mt. Halla-1100 Site (n=24). ....	12
Table 6. Comparison of mass concentrations of PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> fine particulate matter at Mt. Halla-1100 and other Sites. ....	13
Table 7. Concentrations of ionic species in PM <sub>10</sub> fine particulate matter. ....	18
Table 8. Concentrations of elemental species in PM <sub>10</sub> fine particulate matter. .....	21
Table 9. Concentrations of ionic species in PM <sub>2.5</sub> fine particles. ....	25
Table 10. Concentrations of ionic species in PM <sub>10-2.5</sub> coarse particles. ....	28
Table 11. Concentrations and their ratios of ionic species in PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> fine particulate matter. ....	31
Table 12. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse (PM <sub>10-2.5</sub> ) and fine (PM <sub>2.5</sub> ) particles ....	34
Table 13. Equivalent concentrations of major cationic and anionic species in PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> fine particulate matter. ....	39
Table 14. Neutralization factors by NH <sub>3</sub> and CaCO <sub>3</sub> in PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> fine particulate matter. ....	40
Table 15. Correlation between the ionic species in PM <sub>10</sub> fine particulate matter. ....	42

Table 16. Correlation between ionic species of PM <sub>2.5</sub> fine particles. ....	43
Table 17. Correlations between ionic species of PM <sub>10-2.5</sub> coarse particles. ....	44
Table 18. Seawater enrichment factors for major ionic species in PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> fine particulate matter. ....	45
Table 19. Crustal enrichment factors for elemental species in PM <sub>10</sub> fine particulate matter. ....	47
Table 20. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in coarse particles .....	49
Table 21. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in fine particles. .....	50
Table 22. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse and fine particles at Mt. Halla-1100 Site and Gosan Site. ....	52



## List of Figures

Figure 1. Variations of PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> mass concentrations at Mt. Halla-1100 Site during the study. ....	13
Figure 2. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ vs. $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM <sub>10</sub> fine particulate matter at Mt. Halla-1100 Site. ....	15
Figure 3. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ vs. $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM <sub>2.5</sub> fine particulate matter at Mt. Halla-1100 Site. ....	15
Figure 4. Concentration comparison of ionic species in PM <sub>10</sub> fine particulate matter. ....	19
Figure 5. Composition ratio of in PM <sub>10</sub> fine particulate matter at Mt. Halla-1100 Site. ....	19
Figure 6. Comparison of Na, Al, Fe, Ca, K, Mg and S concentrations in PM <sub>10</sub> fine particulate matter. ....	22
Figure 7. Comparison of Zn, Pb, Ti, Mn, Ba, Sr, V, Cr, Cu, Ni, Co, Mo and Cd concentrations in PM <sub>10</sub> fine particulate matter. ....	22
Figure 8. Elemental Compositions of PM <sub>10</sub> fine particulate matter at Mt. Halla-1100 Site. ....	23
Figure 9. Concentration comparison of ionic species in PM <sub>2.5</sub> fine particles. ....	26
Figure 10. Composition ratio of PM <sub>2.5</sub> fine particles at Mt. Halla-1100 Site. ....	26
Figure 11. Concentration comparison of ionic species in PM <sub>10-2.5</sub> coarse particles. ....	29
Figure 12. Composition ratio of PM <sub>10-2.5</sub> coarse particles at Mt. Halla-1100 Site. ....	29
Figure 13. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> fine particulate matter. ....	32

Figure 14. Comparison of Concentrations and their ratios of ionic species in coarse and fine particles. ....	35
Figure 15. Concentration comparison of ionic species in coarse (upper) and fine (lower) particles. ....	36
Figure 16. Correlation between the sums of neutralizing substances and counter anions in PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> fine particulate matter. ....	39
Figure 17. Concentration comparison of ionic species in PM <sub>10-2.5</sub> coarse particles at Mt. Halla-1100 Site. ....	53
Figure 18. Concentration comparison of ionic species in PM <sub>10-2.5</sub> coarse particles at Gosan Site. ....	53
Figure 19. Concentration comparison of ionic species in PM <sub>2.5</sub> fine particles at Mt. Halla-1100 Site. ....	54
Figure 20. Concentration comparison of ionic species in PM <sub>2.5</sub> fine particles at Gosan Site. ....	54
Figure 21. Composition ratios of PM <sub>10-2.5</sub> coarse particle at Mt. Halla-1100 Site (upper) and Gosan Site (lower). ....	55
Figure 22. Composition ratios of PM <sub>2.5</sub> fine particles at Mt. Halla-1100 Site (upper) and Gosan Site (lower). ....	56

## ABSTRACT

The collection of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> samples for the intensive study was made at the 1100 Site of Mt. Halla of Jeju Island in Korea, which is a background Site located at the atmospheric boundary layer (ABL), during October and November of 2012. The ionic and elemental species were analyzed, in order to investigate the chemical composition characteristics.

The mass concentrations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> fine particulate matter were 22.4 and 13.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  respectively, and that of PM<sub>10-2.5</sub> was 8.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . The concentrations of the secondary pollutants nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in PM<sub>10</sub> were 6.11, 2.36, and 2.18  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectively. Furthermore, the elemental compositions of PM<sub>10</sub> occupied 91.1%, 40.6% for anthropogenic (S, Pb, Zn), 33.7% for soil (Al, Ca, Fe), and 16.8% for marine (Na, Mg) sources.

The concentrations of nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> were 4.81, 1.97, and 1.23  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in PM<sub>2.5</sub> fine particles, showing 91.7% of the total ionic components. On the other hand, their concentrations were 0.63, 0.21 and 1.10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in PM<sub>10-2.5</sub> coarse particles. The comparative study of size distribution resulted that NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>, and CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> were mostly existed in fine particles, and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> was distributed in both fine and coarse particles, but Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup> were in coarse particle mode.

The acidity contributions by sulfuric and nitric acids were 76.5% and 21.1% in PM<sub>10</sub>, and those in PM<sub>2.5</sub> were 80.6% and 16.1%, respectively. Meanwhile the acidity contributions by formic and acetic acids were 1.8% in PM<sub>10</sub>, and 2.4% in PM<sub>2.5</sub>, respectively. On the other hand, the neutralization factors by ammonia and calcium carbonate were 76.5% and 9.9% in PM<sub>10</sub>, and those in PM<sub>2.5</sub> were 86.2% and 3.8%, respectively.

Based on the factor analyses for the examination of the source origins, the PM<sub>10-2.5</sub> coarse particles were influenced mainly by marine sources, followed

by soil and anthropogenic sources. On the other hand, PM<sub>2.5</sub> fine particles were influenced mostly by both anthropogenic and soil sources, followed by marine sources.

The comparison between mountainous Mt. Halla-1100 Site and coastal Gosan Site showed that the coarse particles at the atmospheric boundary layer were influenced less than at coastal area.

## I. 서 론

대기 입자상 물질은 직경이 수 nm~100  $\mu\text{m}$  범위의 입경분포를 나타내며, 2.5  $\mu\text{m}$  이상의 조대입자(coarse particle)는 주로 지표면에서의 기계적 과정을 거쳐 생성되지만, 2.5  $\mu\text{m}$  이하의 미세입자(fine particle)는 대기물질의 응축, 응집 등과 같은 화학적 과정에 의해 생성된다(McMurry, 2004; Seinfeld and Pandis, 1998; Wolff *et al.*, 1985; Willeke and Whitby, 1975). 그리고 크기에 따라 침강특성과 여러 물리적 성질이 다르고, 화학조성이나 발생 메커니즘, 그리고 환경에 미치는 영향도 확연히 다른 차이를 보인다. 이러한 대기 입자상 물질은 직접 대기 중으로 배출되는 1차 입자와 대기 중에서 화학반응을 일으켜 생성되는 2차 입자를 포함한다. 또 PM<sub>10</sub>은 크기에 따라 여과성 입자(PM filterable)와 응축성 입자(PM condensible)로 구분되며, 여과성 입자는 굴뚝에서 직접 고체나 입자 형태로 배출되지만, 응축성 입자는 주로 기체상으로 배출된 입자가 다시 고체나 액체로 전환된 PM<sub>2.5</sub> 입자를 의미한다(우정현, 2009; Colbeck, 2008).

대기 미세먼지는 태양광을 산란, 흡수하여 시정감소의 주요 원인물질로 작용하며 구름에 혼입되어 구름의 반사율을 변화시킨다(Kim *et al.*, 2006). 또 호흡기로 흡입되어 천식, 폐암 등 인체에 직접적인 피해를 유발한다. 특히 PM<sub>2.5</sub>는 산업 시설 등에서 배출된 NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 등의 산화에 의해 생성된 인위적 오염원의 영향을 받기 때문에 조대입자에 비해 더 복잡한 화학조성을 나타낸다(황길영 등, 2008; McMurry *et al.*, 2004). 그리고 대부분 기체상 전구물질이 다양한 물리 화학적 반응을 일으켜 생성된 물질들로 구성되어 있다. 주요 구성성분은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 유기탄소 등이며, 입자크기가 작고 상대적으로 표면적이 커서 용이하게 각종 중금속과 유해 오염물질들을 흡착할 수 있다(He *et al.*, 2004). 이처럼 대기 중의 미세먼지는 크기에 따라 물리적 성질, 화학조성, 발생기원 등 그 특성이 다르기 때문에 입경별로 구분하여 구성 성분의 조성과 입경별 분포를 비교할 필요가 있다. 그리고 대기 미세먼지의 실태파악이나 소멸기작을 설명하기 위해서는 이에 대한 물리적 특성과 화학조성을 파악해야 한다(오미석 등, 2009).

현재 대부분의 국가에서 호흡성 입자(Respirable particle)인 PM<sub>10</sub> 미세먼지의

질량농도를 기초로 입자상 물질의 대기환경기준을 설정하고 있다. 그리고 WHO에서는 PM<sub>10</sub> 질량농도 권고기준을 연평균 20 µg/m<sup>3</sup>, 일평균 50 µg/m<sup>3</sup>로 정하고 있고, 유럽연합은 이를 각각 40 µg/m<sup>3</sup>, 50 µg/m<sup>3</sup>로 정하고 있다. 또 미국은 1997년에 인체영향에 대한 지속적인 연구 결과를 기초로 직경 2.5 µm 이하 입자의 기준을 추가하여 PM<sub>10</sub>은 일평균 150 µg/m<sup>3</sup>이나 PM<sub>2.5</sub>는 연평균 15 µg/m<sup>3</sup>, 일평균 35 µg/m<sup>3</sup>의 기준을 적용하여 관리하고 있다. 그리고 유럽연합에서는 현재 연평균 40 µg/m<sup>3</sup>인 PM<sub>10</sub> 환경기준을 연평균 20 µg/m<sup>3</sup>로 낮추는 것을 검토 중에 있다(Rodriguez *et al.*, 2003).

우리나라는 1983년부터 총부유먼지(TSP)의 대기환경기준을 설정하여 관리해 왔다. 그러나 1995년부터는 PM<sub>10</sub>을 환경기준으로 제정하여 현재 일평균 100 µg/m<sup>3</sup>, 연평균 50 µg/m<sup>3</sup>로 관리하고 있고, 2001년에 TSP를 대기환경기준 항목에서 제외시켰다. 그리고 2011년에는 ‘환경정책기본법 시행령(제2조)’을 개정하여 PM<sub>2.5</sub> 초미세먼지의 환경기준을 설정하였고, 2015년부터 본격적인 시행을 앞두고 있다. PM<sub>2.5</sub> 초미세먼지의 경우 환경기준을 일평균 50 µg/m<sup>3</sup>, 연평균 25 µg/m<sup>3</sup>로 설정하였고, 이는 WHO의 일평균 25 µg/m<sup>3</sup>, 연평균 10 µg/m<sup>3</sup> 권고기준보다는 다소 완화된 기준이다(박기형 등, 2012).

또한 환경부에서는 2003년 12월에 수도권지역의 대기환경을 선진국 수준으로 개선하기 위한 ‘수도권 대기환경개선에 관한 특별법’을 제정하여 2005년 1월부터 시행하고 있다(MOE, 2005). 이 특별법에 따라 수립된 ‘수도권 대기환경관리 기본계획’의 목표는 서울시의 PM<sub>10</sub> 농도를 2014년까지 40 µg/m<sup>3</sup>로 줄이는 것이다(한지현 등, 2008; 김용표, 2006). 이에 따라 2007년에는 PM<sub>10</sub> 대기환경기준을 연평균 70 µg/m<sup>3</sup>에서 50 µg/m<sup>3</sup>로, 일평균 농도는 150 µg/m<sup>3</sup>에서 100 µg/m<sup>3</sup>로 강화하여 대기질 개선에 노력을 기울이고 있다(MOE, 2007; 황윤정 등, 2009). 그러나 우리나라의 PM<sub>10</sub> 미세먼지 농도는 여전히 수도권을 중심으로 도쿄, 런던, 뉴욕, 파리의 2~3배 이상의 수준을 나타내고 있고, 유럽연합 기준인 40 µg/m<sup>3</sup>을 훨씬 상회하고 있다.

우리나라에서 대기 미세먼지는 월경성 미세입자의 영향을 많이 받고 있는 것으로 나타나 관리에 어려움이 따른다. 최근에 빈번하게 발생하고 있는 중국발 미세먼지는 이러한 외부 영향을 잘 입증하고 있다. 한반도는 동북아시아와 중국의

풍하측에 위치하여 풍상에서 배출된 장거리 이동 오염물질과 자체 오염원에 의한 오염물질의 영향을 동시에 받고 있다(박기형 등, 2012). 따라서 이러한 장거리 이동 오염물질의 영향을 평가할 수 있는 지속적인 상시 모니터링 시스템 구축이 필요하다. 그리고 상시측정을 통해 풍상측의 대기오염 배출지역별 오염물질의 화학적 특성과 이동 경로에 따른 대기오염물질의 특성을 정량적으로 파악할 수 있어야 한다.

제주도는 국지 오염원의 방해가 적고, 인구밀도가 낮은 청정지역이다. 특히 한라산 1100 고지는 해발 1100 m에 위치하고 있어서, 대기경계층 상층부를 통해 이동되는 대기오염물질의 영향을 평가하기에 적합한 조건을 갖추고 있다. 본 연구에서는 이러한 국내 배경지역에서 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지를 채취하여 그 성분을 분석하였다. 그리고 그 결과를 기초로 대기 미세먼지의 화학조성과 오염 특성을 조사하였다. 이러한 연구는 대기오염물질의 장거리 이동 특성을 이해함은 물론 최근에 그 영향이 점차 심화되고 있는 중국발 미세먼지가 한반도 대기질에 미치는 영향을 파악하는데 필요한 기본 자료로 활용될 수 있다.

## II. 연구방법

### 1. 측정소 및 기기

#### 1) 측정소 설비

본 연구에서는 국내 배경지역인 제주도 한라산 1100 고지와 고산 측정소 두 지역에서  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$  미세먼지 시료를 채취하였다. 한라산 1100 고지 측정소는 해발고도 1100 m 지점(33°21'N, 126°27'E)에 위치하고 있고, 대기경계층 상층부를 통해 이동하는 대기오염물질의 거동을 관찰하는데 유리한 입지적 조건을 갖추고 있다. 측정소 주변에는 점오염원, 면오염원이 없고 시내에서도 멀리(20 km 이상) 떨어진 대표적인 청정지역이다. 주변 제2횡단도로와는 서쪽으로 약 500 m 떨어져 있어서 이동오염원의 영향을 비교적 적게 받고, 측정소 현장에는 면적이 3평 정도인 소형 트레일러와 전원 설비를 갖추고 있다. 또한 고산 측정소는 제주도 서쪽 끝 지점인 한경면 고산리 소재 수월봉(33°17'N, 126°10'E)에 위치하고 있다. 측정소는 해발고도 72 m의 해안가 언덕에 위치하고 있고, 주변에 이동오염원, 점오염원, 면오염원이 거의 없는 청정한 지역이다.

#### 2) 측정기기

##### (1) $PM_{10}$ Air Sampler

$PM_{10}$  미세먼지 시료는  $PM_{10}$  Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-102, Korea)를 사용하여 채취하였다. Sampler는 측정소 트레일러 옥상에 설치하여 가동하였고, 공기유속은 MFC (Mass Flow Controller)가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다.

##### (2) $PM_{2.5}$ Air Sampler

$PM_{2.5}$  초미세먼지 시료는  $PM_{2.5}$  Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-103, Korea)를 사용하여 채취하였다. Sampler에는  $PM_{2.5}$  WINS Impactor가 부착되어 있고, 공기유속은 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다.



### (3) Ion Chromatograph

미세먼지의 이온성분 분석에는 대기 에어로졸의 주요 이온성분 분석에는 Ion Chromatograph (Metrohm, 모델 Modula IC, 스위스)를 사용하였다. 양이온 분석에는 Metrohm Metrosep Cation-4-150 분리관, 음이온 분석에는 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관을 사용하였으며, 검출기는 전기전도도 검출기(819 IC detector)를 사용하였다.

### (4) Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrophotometer

미세먼지의 원소성분 분석에는 ICP-OES (Perkin Elmer, OPTIMA 7300 DV, USA)를 사용하였다. ICP-OES는 simultaneous mode 가능형, radial/axial plasma 선택형이며, 40.0 MHz RF frequency를 조사할 수 있도록 구성되어 있다.

### (5) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer

미세먼지의 미량 원소성분 분석에는 ICP-MS (Perkin Elmer, ELAN DRC-e, USA)를 사용하였고, ICP-MS는 40 MHz RF power, Quadrupole Mass Spectrometer 부착형이다.

### (6) Microwave Digestion System

미세먼지의 원소성분 분석 시 시료의 혼합산 전처리에는 Microwave Digestion System (Milestone, START D, Italy)를 사용하였다.

### (7) pH Meter

수용성 이온 용출용액의 pH는 pH meter (ORION, 720A, USA)와 Combination pH ross electrode (ORION, 81-02, USA)를 사용하여 측정하였다.

## 2. 미세먼지 채취 및 분석

### 1) 미세먼지 시료 채취

PM<sub>10</sub> 미세먼지 시료는 PM<sub>10</sub> air sampler와 테프론 필터(Whatman PTFE,

47 mm, 2.0  $\mu\text{m}$ )를 사용하여 2012년 10월 2일부터 11월 30일까지 24시간 단위로 한라산 1100고지와 고산지역에서 각각 35개, 23개를 채취하였다. 시료를 채취한 필터는 현장에서 PVC 페트리디쉬(SPL life Science, PS, 52.7×12.6 mm)에 넣어 테프론 테입으로 밀봉한 후 실험실로 옮겨 건조 후 무게를 측정하였다.

PM<sub>2.5</sub> 미세먼지 시료는 PM<sub>2.5</sub> air sampler와 테프론 필터(Whatman PTFE, 47 mm, 2.0  $\mu\text{m}$ )를 사용하여 2012년 10월 2일부터 11월 30일까지 24시간 단위로 한라산 1100고지와 고산지역에서 각각 34개, 19개를 채취하였다. 시료를 채취한 필터는 PM<sub>10</sub>과 동일하게 PVC 페트리디쉬에 넣어 테프론 테입으로 밀봉한 후 실험실로 옮겨 건조 후 무게를 측정하였다.

## 2) 질량농도 측정

PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지의 질량농도는 필터를 데시케이터에서 항량이 될 때까지 (48~96시간) 건조시킨 후 시료 채취 전과 후의 무게 차이를 측정하여 구하였다. 그리고 질량농도는 측정된 질량을 총 유량으로 나누어 단위 부피당 질량( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )으로 환산하였다.

## 3) 이온성분 분석

### (1) 시료의 전처리

무게 측정이 끝난 필터는 다시 페트리디쉬에 넣어 테프론 테입으로 밀봉한 후, 지퍼팩에 넣어 분석 전까지 -20°C 냉동고에 보관하였고, 냉동 보관된 시료는 동시에 분석하였다. 이 때 PM<sub>10</sub> 미세먼지 시료는 분석 직전에 시료를 이등분하여 한 개는 초순수에 침적시켜 이온성분 분석에 이용하였고, 나머지 한 개는 산처리 후 원소 분석용으로 이용하였다. 그리고 PM<sub>2.5</sub> 미세먼지 시료는 전체를 초순수에 침적시켜 수용성 이온성분만을 분석하였다.

수용성 이온성분은 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지 시료를 채취한 테프론 필터에 에탄올 0.2 mL 정도를 가하여 습윤시킨 후, 초순수 30 mL를 가하여 수용성 이온성분을 용출시켰다. 초순수를 가한 필터는 초음파세척기에서 30분, 다시 진탕기(shaker)에서 1시간 진탕(200 rpm)시켜 수용성 이온성분들을 용출시켰다. 그리고 이 용출액을 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45  $\mu\text{m}$ )로 여과하여

불용성 성분을 거른 후 여액을 이온성분 분석에 이용하였다.

### (2) 수소이온농도 측정

전처리 과정을 거쳐 초순수로 수용성 성분을 용출시킨 이온성분 분석용 용액의 pH를 측정하였다. 이온분석용 시료 소량을 분취하여 항온조에서 대략 25℃ 항온이 되도록 조절한 후 pH meter를 사용하여 pH를 측정하였다. 이 때 pH meter는 미국 Orion사에서 제조한 pH 4.10 (25℃), pH 6.97 (25℃) 완충용액을 사용하여 교정하였다.

### (3) 양이온과 음이온 분석

PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지의 이온성분은 ion chromatography법으로 분석하였다. 이온성분 분석을 위한 기기조건은 Table 1과 같다. 양이온 Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>은 Metrohm Modula IC (818 IC pump, 819 IC detector)를 사용하여 Metrohm Metrosep C4-150 column, 1.0 mL/min flow rate, 50 µL injection volume, 4.0 mM HNO<sub>3</sub> eluent의 조건으로 분석하였다. 양이온의 표준검정곡선은 Accustandrd사의 1차 표준물질과 초순수를 사용하여 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 µg/mL 범위로 표준용액을 제조 후 작성하였다.

음이온 Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 Metrohm Modula IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 column, 0.7 mL/min flow rate, 50 µL injection volume, 1.0 mM NaHCO<sub>3</sub>/3.2 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eluent, 200 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suppressor solution의 조건으로 분석하였다. 음이온의 표준검정곡선은 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 µg/mL 표준용액을 사용하여 작성하였고, 표준용액은 1차 표준물질(Aldrich사, 99.999% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 99.99% KNO<sub>3</sub>, 99.99% NaCl)과 초순수를 사용하여 조제하였다.

기기검출한계는 IC 검정곡선 작성에 사용한 최소농도 표준용액을 7회 반복 분석한 후 데이터의 표준편차를 구하고, 여기에 Student-t(98% 신뢰수준에서 3.14)를 곱하여 구하였다. 분석 정밀도는 검출한계 측정에 사용한 표준용액을 7회 반복 분석한 결과로부터 데이터의 표준편차와 변동계수(CV, coefficient of variation)를 계산하여 측정하였다. 이 때 이온성분 분석을 위한 IC의 기기검출한계(Instrumental Detection Limit, IDL)와 변동계수(CV)는 Table 2와과 같다.

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

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

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

#### (4) 유기산 및 미량 이온 분석

PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지의 유기산(HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) 및 미량(F<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 성분은 -20℃에 냉동 보관한 시료를 4℃ 냉장실에서 녹인 후 Ion Chromatograph로 분석하였다. 표준검정곡선 작성 시 표준용액의 농도는 10, 50, 100, 500 µg/L이며, 유기산 표준용액은 나트륨염을 초순수에 녹여 조제하였다(Andreae *et al.*, 1987). 유기산 및 미량 성분은 Metrohm IC와 Metrosep-A-SUPP-16 column을 사용하여 200 mM sulfuric acid suppressor solution, 55℃ column temperature의 조건으로 4종 성분을 동시에 분석하였다. IC분석시 용리 조건은 유속 1.5 mL/min, 시료주입부피 50 µL, 0.75 mM NaOH/7.5 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용리액이다. 이 때 IC 분석을 위한 기기검출한계와 변동계수는 Table 2와 같다.

Table 1. Instrumental conditions for IC analysis.

Instrument	Cation	Anion	Organic acid
Ion Chromatograph	Metrohm Modula IC	Metrohm Modula IC	Metrohm IC
Column	Metrosep Cation C4-150	Metrosep A-SUPP-5	Metrosep A-SUPP-16
Eluent	4.0 mM nitric acid	1.0 mM NaHCO <sub>3</sub> , 3.2 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25.0 mM NaOH, 3.0 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Suppressor		Metrohm 753 (100 mM, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Metrohm 753 (200 mM, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
Flow rate	1.0 mL/min	0.7 mL/min	1.5 mL/min
Injection volume	50 µL	50 µL	100 µL

Table 2. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for IC analysis (n=7).

Species	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
IDL (µg/L)	3.9~6.0	3.5~6.4	5.7~7.3	4.7~16.7	4.4~9.4	4.2~4.8
CV (%)	1.3~2.1	1.0~1.9	1.7~2.4	1.4~4.9	1.4~2.9	1.3~1.5
Species	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
IDL (µg/L)	4.9~8.1	1.7~1.5	~2.9	~4.1	~2.8	~2.7
CV (%)	1.5~2.5	0.4~0.4	~2.5	~3.0	~1.8	~1.7

#### 4) 원소 성분 분석

##### (1) 시료 전처리

채취된 PM<sub>10</sub> 미세먼지 시료는 밀봉한 후 분석 전까지 -20℃ 냉동고에 보관하였다. 전처리 시 미세먼지 필터를 이등분하여 한 개는 이온성분, 나머지 한 개는 원소분석에 이용하였다. 원소성분은 US EPA의 ‘Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air’ 방법에 따라 마이크로파 산분해법으로 분석하였다(Mainey and William, 1999). 시료필터를 잘게 자른 후 이를 테프론(PFA, polyfluoroalkoxy) 용기(100 mL)에 넣고, 여기에 5.55% HNO<sub>3</sub>/16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가한 후 마이크로파(Milestone, STARTD, USA)를 조사하여 원소성분을 용출하였다. 마이크로파는 1000 W로 조사하였고, 온도를 185℃로 상승(5분)시킨 후 이 온도에서 약 10분간 유지시키고 서서히 상온까지 냉각시켰다. 마이크로파 산분해를 거친 용출용액은 볼텍스 믹서에서 혼합 후 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 µm)를 사용하여 불용성 입자를 여과하였다. PFA 용기는 3% HNO<sub>3</sub>/8% HCl 혼합산 5 mL 및 초순수를 사용하여 세척하였고, 이를 여액과 합친 후 용량플라스크에서 25 mL가 되도록 초순수로 희석하여 분석용 시료로 이용하였다.

## (2) 원소 성분 분석

앞의 방법으로 전처리를 거친 시료 용액을 사용하여 원소들을 ICP-OES와 ICP-MS으로 분석하였다. 대상 원소성분은 20여종(S, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Zn, Pb, Mn, Ti, Ba, Cu, Sr, V, Ni, Cr, Mo, Cd, Co)이며, 이 중 비교적 다량인 성분들은 ICP-OES, 극미량 성분들은 ICP-MS 법으로 분석하였다. ICP-OES 분석 표준용액은 AccuStandard사의 ICP용 1000 µg/mL 용액을 10배 묽혀 먼저 100 µg/mL 저장용액을 조제한 후, 이를 적절한 농도로 희석하여 조제하였다. 이때 희석에 사용한 용매는 매질 보정을 위하여 시료 전처리 과정에서 사용한 혼합산 매질(3% HNO<sub>3</sub>/8% HCl 또는 25% HNO<sub>3</sub>)과 동일한 조건이 되도록 조절하였다. 그리고 검정곡선 작성 시 사용한 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.05~5.0 µg/L, 저농도 성분들은 1~500 ng/L 범위로 조제하였다. ICP-MS 분석용 표준용액은 Perkin Elmer사의 ICP-MS용 10 µg/mL 용액을 무게법으로 희석하여 조제하였고, 검정곡선 작성용 표준용액의 농도범위는 1~500 ng/L이다. 이 때 20종의 원소성분을 분석하기 위한 ICP-OES와 ICP-MS 조건 및 검출한계는 Table 3~4와 같다.

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

Instrument: Perkin Elmer, Model OPTIMA 7300DV					
Plasma conditions: RF Frequency = 40 MHz, RF power = 1.40 kW					
Gas Flow rate: Carrier gas = Ar 0.65 L/min, Auxiliary gas = 0.2 L/min					
Coolant gas = 15.0 L/min					
sampling conditions: Pump Rate = 1.5 mL/min					
Nebulizer: Ultrasonic (CETAC Tech., U-5000AT)					
Element	Wavelength (nm)	Detection Limit (µg/mL)	Element	Wavelength (nm)	Detection Limit (µg/L)
Al	396.153	~0.0003	Fe	259.939	~0.0012
Ca	393.366	~0.0003	Na	589.592	~0.0009
K	766.490	~0.0030	Mg	285.213	~0.0003
S	181.975	~0.0066			

Table 4. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-MS analysis.

Instrument: Perkin Elmer, Model ELAN DRC-e					
Plasma conditions: RF Frequency = 40 MHz, RF power = 1.50 kW					
Gas Flow rate: Carrier = 0.9~1.05 L/min, Auxiliary = Ar 1.2 L/min,					
Coolant = 15.0 L/min					
DRC parameters: NH <sub>3</sub> reaction gas flow = 0.1~0.6 L/min					
Sampling conditions: Sampling depth = 7 mm from work coil,					
Sampling cone = Nickel, 1.1 mm orifice diameter					
Skimmer cone = Nickel, 0.9 mm orifice diameter					
Nebulizer = cross-flow type					
Sampling uptake rate = 0.4 mL/min					
Element	Mass (amu)	Detection Limit (µg/mL)	Element	Mass (amu)	Detection Limit (µg/L)
Ti	48	~0.0006	Mn	55	~0.0003
Cu	65	~0.0006	Ba	138	~0.0006
Ni	60	~0.0009	Sr	88	~0.0006
Co	59	~0.0003	V	50	~0.0003
Mo	95	~0.0006	Cr	52	~0.0009
Cd	111	~0.0003	Zn	66	~0.0018
Pb	208	~0.0012			

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 미세먼지 질량농도

2012년 10월 2일부터 11월 30일까지 제주도 한라산 1100 고지에서 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 시료를 채취하여 질량농도를 측정하였다. 연구기간의 미세먼지 질량농도는 PM<sub>10</sub> 22.4±11.6 µg/m<sup>3</sup> (n=35), PM<sub>2.5</sub> 12.6±6.2 µg/m<sup>3</sup> (n=34)이었다. 그러나 이 중 강수일(3 mm 이상)을 제외한 질량농도는 PM<sub>10</sub> 23.3±9.8 µg/m<sup>3</sup> (n=27), PM<sub>2.5</sub> 13.8±4.9 µg/m<sup>3</sup> (n=26)로 PM<sub>2.5</sub> 질량농도는 PM<sub>10</sub>의 약 59.2%를 차지하였다. 이러한 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 질량농도는 도내 청정지역인 고산보다 각각 1.6, 1.5배, 서울보다는 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 모두 1.8배 정도 더 낮은 수준을 나타내었다(Table 6). 또한 채취 시기가 동일한 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 시료(n=24)만을 대상으로 측정한 질량농도는 PM<sub>10</sub> 22.4±8.7 µg/m<sup>3</sup>, PM<sub>2.5</sub> 13.9±4.7 µg/m<sup>3</sup>로 PM<sub>2.5</sub> 질량농도는 PM<sub>10</sub>의 약 62.1%를 차지하였다. 그리고 PM<sub>10</sub>에서 PM<sub>2.5</sub>를 뺀 PM<sub>10-2.5</sub> 조대입자(coarse particle)의 질량농도는 8.5±4.9 µg/m<sup>3</sup>로 PM<sub>10</sub>의 약 37.9%를 차지하는 것으로 조사되었다(Figure 1, Table 5).

Table 5. Mass concentrations of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10-2.5</sub> particles at Mt. Halla-1100 Site (n=24).

PM	concentration (µg/m <sup>3</sup> )				
	Mean	SD	Median	Max	Min
PM <sub>10</sub>	22.4	8.7	21.4	44.1	10.0
PM <sub>2.5</sub>	13.9	4.7	13.6	22.2	4.2
PM <sub>10-2.5</sub>	8.5	4.9	6.4	22.3	3.7



Table 6. Comparison of mass concentrations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> fine particulate matter at Mt. Halla-1100 and other Sites.

Site	Sampling time	Concentration (µg/m <sup>3</sup> )		PM <sub>2.5</sub> /PM <sub>10</sub> Ratio
		PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>	
Mt. Halla-1100	2012	13.8	23.3	0.59
Gosan <sup>a)</sup>	2010~2011	20.4	38.0	0.53
Seoul <sup>b)</sup>	2012	25.2	41.0	0.61
New York <sup>c)</sup>	2012	13.9	-	-
Yokohama <sup>d)</sup>	2007~2008	20.6	30.2	0.68

<sup>a)</sup>이승훈 (2013), <sup>b)</sup>환경부 (2013), 서울특별시 대기환경연보 (2012), <sup>c)</sup>US: air Quality Statics Report (2012), <sup>d)</sup>Khan *et al.* (2010)

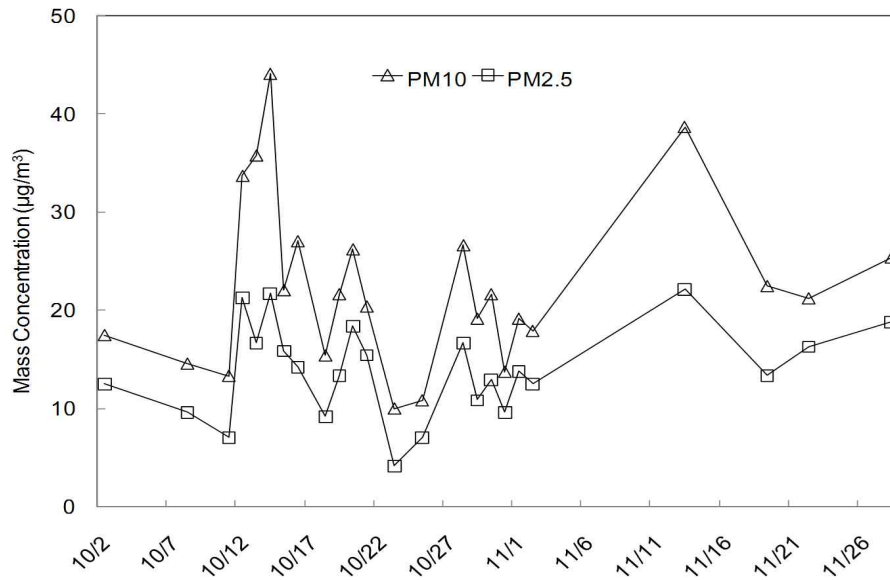


Figure 1. Variations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> mass concentrations at Mt. Halla-1100 Site during the study.

## 2. 이온 수치 비교

미세먼지의 이온 분석에서 양이온의 당량농도 합( $T_{\text{Cation}}$ )과 음이온의 당량농도 합( $T_{\text{Anion}}$ ) 간의 상관계수가 1에 가까울수록 즉 이온수지(ion balance)가 잘 일치할수록 분석 신뢰도가 높다고 볼 수 있다.  $T_{\text{Cation}}$ 과  $T_{\text{Anion}}$ 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).

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

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

한라산 1100 고지  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$  미세먼지의 이온성분 농도를 당량농도로 바꾸고 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합과의 상관성을 조사하였다 (Figure 2~3). 그림에서 보는 바와 같이  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$  이온성분들 간의 상관계수( $r$ )는 모두 0.990, 0.994로 높은 선형관계를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 본 연구의 분석 데이터는 양호한 결과를 나타내고 있는 것으로 판단된다.

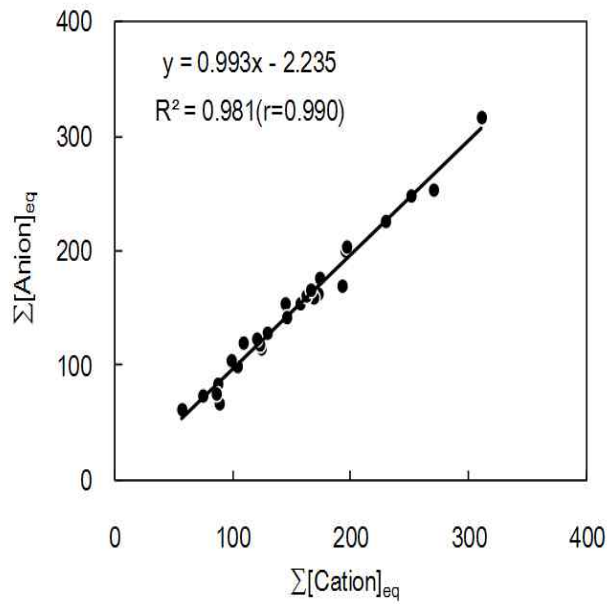


Figure 2. Correlations of  $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$  vs.  $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$  for the analytical data of PM<sub>10</sub> fine particulate matter at Mt. Halla-1100 Site.

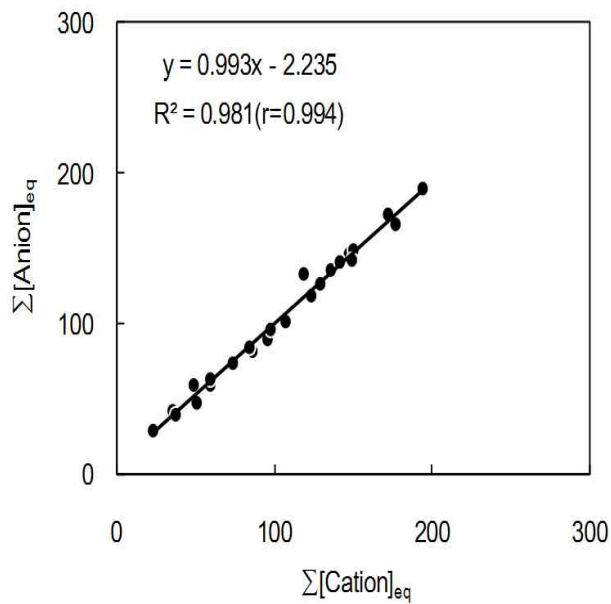


Figure 3. Correlations of  $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$  vs.  $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$  for the analytical data of PM<sub>2.5</sub> fine particulate matter at Mt. Halla-1100 Site.

### 3. 미세먼지 성분 농도

#### 1) PM<sub>10</sub> 이온성분 농도 및 조성

제주도 한라산 1100 고지에서 2012년 10월 1일부터 11월 30일까지 35개의 PM<sub>10</sub> 미세먼지를 채취하였고, 이들 시료의 수용성 이온성분을 분석하였다. 그리고 이 중 강우일(3 mm 이상)을 제외한 27개 시료의 분석결과를 기초로 PM<sub>10</sub> 이온성분의 농도를 조사하였다. 그리고 그 결과를 Table 7과 Figure 4에 수록하였다. 표에서 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 비해염(non-sea salt) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도로, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 총 농도에서 해염에 기인한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도를 뺀, '[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] - [Na<sup>+</sup>] × 0.251'의 식에 의해 계산하였다. nss-Ca<sup>2+</sup> 역시 비해염 Ca<sup>2+</sup>의 농도로, '[nss-Ca<sup>2+</sup>] = [Ca<sup>2+</sup>] - [Na<sup>+</sup>] × 0.04'의 식에 의해 계산하였다(김행범, 2013; Ho *et al.*, 2003; Nishikawa *et al.*, 1991). 이 때 Na<sup>+</sup>은 전적으로 해염에서 유래된다고 가정하고 이 성분을 지표물질로 이용하였다.

PM<sub>10</sub> 이온성분의 농도는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > Mg<sup>2+</sup> > HCOO<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> > F<sup>-</sup> 순으로 높게 나타났다. 이온 성분들 중에서는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 6.11 µg/m<sup>3</sup>로 가장 높았고, 전체 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 중 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 비율은 98.0%를 나타내어 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 대한 해염성분의 기여도가 낮은 것으로 확인되었다. 또 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 농도는 2.36 µg/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었고, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도는 평균 2.18 µg/m<sup>3</sup>의 값을 나타내었다. 이들 세 성분은 대표적인 인위적 기원의 2차 오염물질이다. 일반적으로 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 주로 석탄, 경유 등과 같은 화석연료의 연소 과정에서 발생된 SO<sub>2</sub>가 대기 중에서 광화학 반응을 일으켜 생성된다(황길영 등, 2008). 반면에 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 동물의 배설물, 토지경작, 산업공정 등에 의해 배출되며, 산성 강하물에 대해 중화 기여도가 큰 물질이다(방소영 등, 2004). 자연적으로 발생된 NH<sub>3</sub>는 대기 중에서 수분에 용해된 후 황산 또는 질산 등과 중화 반응을 일으키며, 가스상 반응으로 생성되기 때문에 대기 중 농도는 대기온도와 매우 밀접한 관계가 있다. 그리고 비 농업지역의 경우 인구 밀도나 교통량 등과 관련된다는 보고도 있다(이학성 등, 1999; Suh *et al.*, 1994). 또 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 1차 오염물질인 NO<sub>x</sub>가 산화과정을 거쳐 생성된 2차 오염물질로 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 마찬가지로 대부분 인위적 요인에 의해 발생된다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 발생은 대부분 석유의 사용과 관련이

크고, 난방, 자동차, 산업 활동 등의 영향으로 발생하는 대표적인 인위적인 오염 물질이다(Anardenne *et al.*, 1999).

반면에 해양 기원의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 각각 0.49, 0.43  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 앞의 2차 오염물질에 비해 훨씬 낮은 농도를 나타내었다. 또 토양기원 성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 농도 역시 0.30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 낮게 나타났고, 전체  $\text{Ca}^{2+}$  중  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 비율은 93.8%로 해염에 의한 기여도는 낮았다. 그리고 유기산  $\text{HCOO}^-$ 와  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 의 농도는 각각 0.05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 0.15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타내었고, 해양에서 유래되는 것으로 알려진  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 는 0.02  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 낮은 농도를 보였다. 일반적으로 대기 중의 유기산 성분은 약 90%가 기체 상태로 존재하고, 10% 미만이 입자상으로 존재하며, 이 중 80%가 1.0  $\mu\text{m}$  미만의 미세입자에 존재한다고 알려져 있다(Khwaja, 1995).

또한  $\text{PM}_{10}$  미세먼지의 이온성분들의 조성을 Figure 5에 나타내었다. 인위적인 기원의 성분( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ )들이 86.0%로 가장 높은 함량을 나타내었고, 다음으로 해염기원의 성분( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ )들이 7.4%, 토양기원 성분( $\text{nss-Ca}^{2+}$ )이 2.4%, 식물 기원 성분인 유기산( $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )은 1.6%의 함량을 보였다. 이러한 결과로 보아 한라산 1100 고지에서의  $\text{PM}_{10}$  미세입자의 조성은 인위적 기원성분의 함량이 가장 높고, 다음으로 해양 기원 성분, 그 다음은 토양, 유기산 순으로 함량이 큰 것으로 나타났다.

Table 7. Concentrations of ionic species in PM<sub>10</sub> fine particulate matter.

Species	Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				
	Mean	SD	Median	Max	Min
$\text{NH}_4^+$	2.36	1.26	2.29	5.54	0.25
$\text{Na}^+$	0.49	0.28	0.41	1.08	0.09
$\text{K}^+$	0.22	0.12	0.21	0.54	0.07
nss- $\text{Ca}^{2+}$	0.30	0.17	0.26	0.69	0.02
$\text{Mg}^{2+}$	0.11	0.04	0.10	0.20	0.04
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	6.11	3.66	5.67	17.37	0.93
$\text{NO}_3^-$	2.18	1.78	1.81	6.95	0.15
$\text{Cl}^-$	0.43	0.32	0.36	1.33	0.06
$\text{F}^-$	0.02	0.02	0.02	0.07	0.01
$\text{HCOO}^-$	0.05	0.03	0.05	0.14	0.01
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	0.15	0.08	0.14	0.32	0.01
$\text{CH}_3\text{SO}_3^-$	0.02	0.01	0.02	0.06	0.01

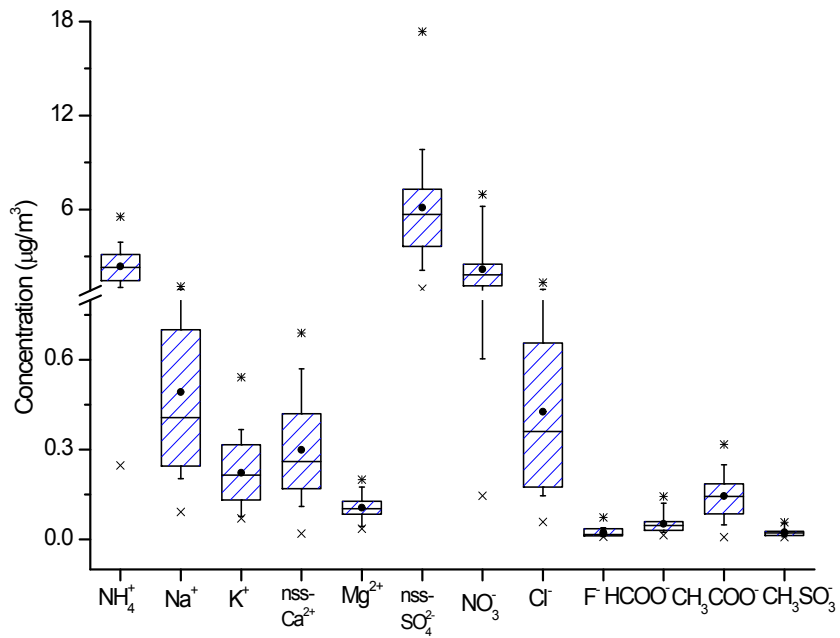


Figure 4. Concentration comparison of ionic species in PM<sub>10</sub> fine particulate matter.

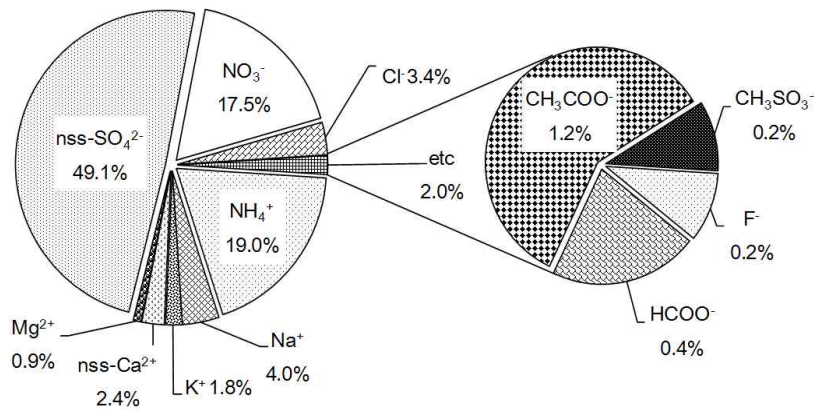


Figure 5. Composition ratio of in PM<sub>10</sub> fine particulate matter at Mt. Halla-1100 Site.

## 2) PM<sub>10</sub> 원소성분 농도 및 조성

대기 중 미량 금속성분의 방출은 여러 경로를 통해서 일어난다. 자연발생적으로는 토양의 재 비산, 암석의 풍화, 삼림화재, 해양 염분의 방출, 식물 등에 의해 발생한다(문지용 등, 2001). 반면에 인위적으로는 연료의 연소, 제련소 등의 산업 시설, 폐기물 소각 등에 의해 발생된다. 특히 도심환경에서 발견되는 미량 무기 성분은 다양한 인위적인 배출원에 의해 배출되고 있고, 도시지역 미세먼지 중에는 중금속을 비롯한 여러 위해성 물질들이 함유되어 있어서 인체에 피해를 주고 있다(최배진 등, 2003; 봉춘근 등, 2002).

미세먼지 중의 금속원소 성분들은 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 카드뮴은 콩팥, 수은은 간, 납은 뼈에 축적되어 만성적 독성을 일으키게 된다(김영성, 2003). 이러한 중금속은 대기 중에 부유하고 있는 미세먼지 입자들에 흡착되어 성분, 조성이나 입자 크기에 따라 인간의 건강이나 생물의 생육에 크게 영향을 미치고 있다.

한라산 1100 고지에서 채취한 35개의 PM<sub>10</sub> 미세먼지 시료에 대해 20종의 원소 성분을 분석하였고, 그 결과를 Table 8과 Figure 6~7에 나타내었다. 원소성분의 농도는 S > Ca > Fe > Na > Al > K > Mg > Cr > V > Zn > Ni > Pb > Mn > Ti > Ba > Cu > Mo > Sr > Co > Cd 순으로 높게 나타났다. 원소 성분들 중 Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S 등의 원소들은 다른 원소성분들에 비해 상대적으로 높은 농도를 나타내었다.

특히 인위적 기원의 S 농도가 702.26 ng/m<sup>3</sup>로 가장 높고, 그 다음으로 토양 기원의 Ca, Fe의 농도가 각각 259.58, 242.95 ng/m<sup>3</sup>, 그리고 해염 기원인 Na, Mg가 228.00, 105.00 ng/m<sup>3</sup>으로 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. 그 밖에 K이 76.00 ng/m<sup>3</sup>로 비교적 높은 농도를 나타내었으며, 이 성분은 토양성분이면서 생체소각(Biomass burning) 등과 같은 인위적 발생에 의해서 유입되는 것으로 조사되고 있다(황은영, 2013; 조은경, 2010). 또 주요 중금속 성분들은 Cr, Zn, Ni,



Pb, Mn, Cu, Cd이 각각 25.84, 20.81, 13.78, 11.42, 8.13, 1.71, 0.12 ng/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었다.

또한 PM<sub>10</sub> 미세먼지에서 이러한 원소성분들의 조성을 비교해 본 결과, 주요 인위적 기원 성분(S, Pb, Zn)이 40.6%, 토양기원 성분(Al, Ca, Fe)이 33.7%, 해양기원 성분(Na, Mg)이 16.8%의 조성을 보여 이들 성분들이 전체적으로 91.1%를 차지하였다(Figure 8).

Table 8. Concentrations of elemental species in PM<sub>10</sub> fine particulate matter.

Species	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )				
	Mean	SD	Median	Max	Min
S	702.3	503.3	702.3	2098.9	129.9
Na	228.6	182.4	228.6	852.5	52.0
Al	106.0	81.6	106.0	280.7	14.6
Fe	243.0	204.8	243.0	773.5	43.7
Ca	259.6	127.0	259.6	578.0	104.0
K	79.4	75.1	79.4	290.0	7.3
Mg	76.9	48.8	76.9	210.0	22.9
Ti	5.8	3.4	4.8	13.7	1.5
Mn	8.1	5.4	6.6	20.8	1.4
Ba	1.8	1.0	1.6	3.7	0.1
Sr	0.9	0.7	0.6	2.6	0.2
Zn	20.8	8.4	18.8	47.3	11.7
V	20.8	27.1	9.3	112.9	3.1
Cr	25.9	38.8	10.1	180.4	3.7
Pb	11.4	26.3	5.7	139.4	0.9
Cu	1.7	1.7	1.4	8.1	0.2
Ni	13.8	16.1	8.2	68.8	2.2
Co	0.2	0.3	0.2	1.4	0.1
Mo	1.6	2.3	0.9	9.8	0.0 <sub>3</sub>
Cd	0.1	0.1	0.1	0.5	0.0 <sub>2</sub>

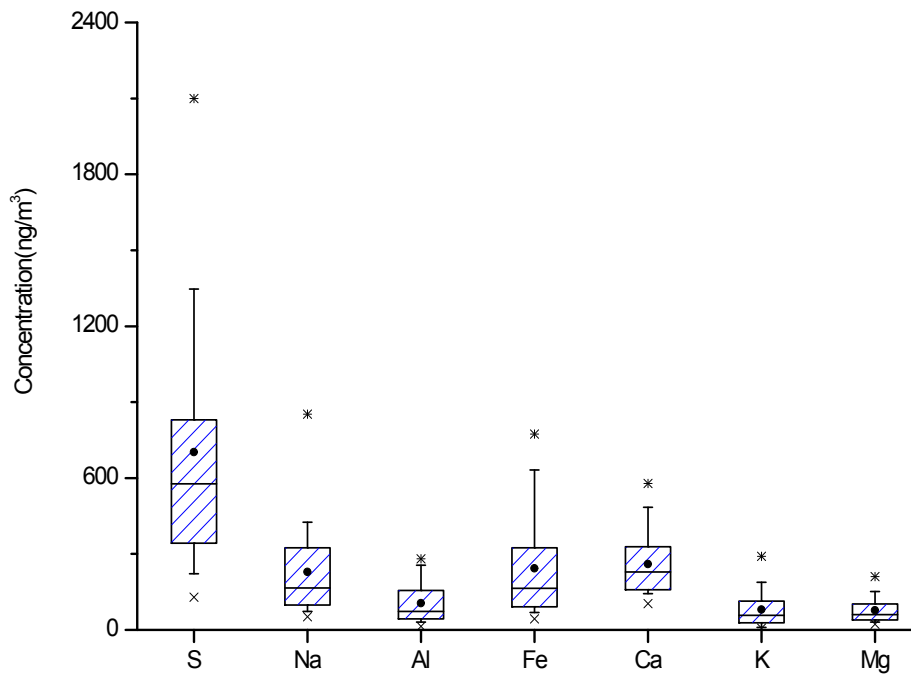


Figure 6. Comparison of Na, Al, Fe, Ca, K, Mg and S concentrations in PM<sub>10</sub> fine particulate matter.

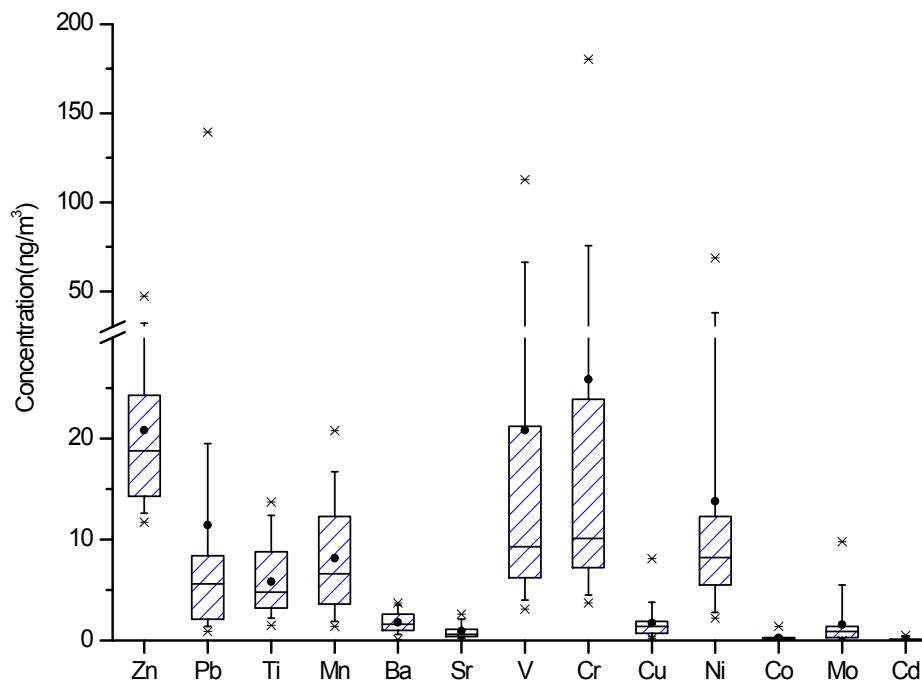


Figure 7. Comparison of Zn, Pb, Ti, Mn, Ba, Sr, V, Cr, Cu, Ni, Co, Mo and Cd concentrations in PM<sub>10</sub> fine particulate matter.

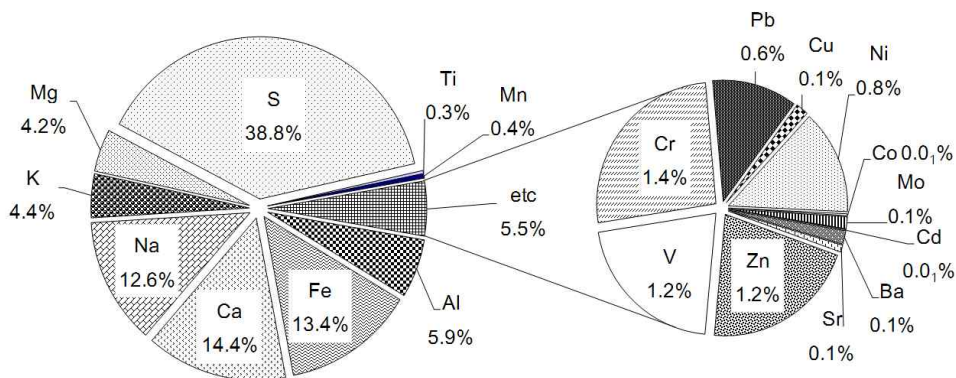


Figure 8. Elemental Compositions of PM<sub>10</sub> fine particulate matter at Mt. Halla-1100 Site.

### 3) PM<sub>2.5</sub> 이온성분 농도 및 조성

입자 크기가 2.5  $\mu\text{m}$  미만인 PM<sub>2.5</sub> 초미세먼지는 기체상 전구물질이 대기 중 에서 다양한 물리화학적 반응을 일으켜 생성되며, 기후변화에 영향을 미치고, 시 정장애 및 호흡기 질환을 일으키는 주요 물질이다(He *et al.*, 2004; Holler *et al.*, 2002). 대기오염물질의 경우 배출원에서 대기 중으로 직접 배출되는 1차 오염물 질보다는 대기 중에서 각종 화학반응에 의해 생성되는 2차 오염물질이 더 중요 한 의미를 갖는다(박기형 등, 2009). 따라서 PM<sub>2.5</sub> 초미세먼지는  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , EC (elemental carbon), OC (organic carbon) 등 인위적 기원 성분들을 더 많이 포함하고 있고, 조대입자에 비해 상대적으로 위해성이 큰 것으로 나타나고 있다(강창희 등, 2003; Lee and Kang, 2001). 또 대기 미세먼지는 폐렴, 폐 기능 손실, 천식 등 호흡기 질환뿐만 아니라 심장혈관, 암 발생과도 크게 관련이 있는 것으로 보고되고 있다. 이처럼 미세먼지는 인체에 대한 위해도가 조대입자에 비 해 매우 높을 뿐 아니라 PM<sub>2.5</sub>의 대기 중 체류시간이 약 7일로 PM<sub>10</sub>에 비해 2~3배 길기 때문에 장거리 이동에 의해 주변국들에게도 영향을 미치는 것으로 조사 되고 있다(NARSTO, 2003).

한라산 1100 고지에서 2012년 10월2일부터 11월 30일까지 집중측정 기간에 채취한 26개 미세먼지 시료의 이온성분을 분석하였다. 그리고 그 결과를 Table 9

와 Figure 9에 나타내었다. 한라산 1100 고지에서 PM<sub>2.5</sub> 초미세먼지의 수용성 이온성분 농도는  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > K^+ > Cl^- > Na^+ > CH_3COO^- > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+} > HCOO^- > F^- > CH_3SO_3^-$  순으로 높게 나타났다. 초미세먼지의 주요 성분이며 인위적 기원을 나타내는  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$  성분은 각각 4.81, 1.97, 1.23  $\mu g/m^3$ 로 높은 농도를 나타내었다. 그리고 PM<sub>2.5</sub> 초미세먼지에서 전체  $SO_4^{2-}$  중  $nss-SO_4^{2-}$ 가 차지하는 비율은 99.3%를 나타내었다. 반면에  $Cl^-$ ,  $Na^+$ 의 농도는 각각 0.15, 0.13  $\mu g/m^3$ ,  $nss-Ca^{2+}$  농도는 0.08  $\mu g/m^3$ 로 이들 해염과 토양 성분은 PM<sub>2.5</sub> 초미세먼지에서 앞의 인위오염물질에 비해 훨씬 낮은 농도를 나타내었다. 또  $HCOO^-$ 와  $CH_3COO^-$  유기산 이온의 농도 역시 각각 0.03  $\mu g/m^3$ , 0.11  $\mu g/m^3$ 로 낮은 수준을 보이는 것으로 조사되었다.

또한 PM<sub>2.5</sub> 초미세먼지에서 수용성 이온 조성은 인위적 기원의  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ 가 전체의 91.7%를 차지하였고, 해양기원의  $Na^+$ ,  $Cl^-$ 이 3.2%, 토양기원의  $nss-Ca^{2+}$ 이 0.9%, 식물 기원의 유기산( $HCOO^-$ ,  $CH_3COO^-$ )은 1.7%의 함량을 보였다. 이러한 결과로부터 PM<sub>2.5</sub> 초미세먼지의 수용성 이온성분들은 인위적 성분의 조성이 훨씬 높고, 다음으로는 해양기원, 유기산 성분, 토양기원 성분들의 순으로 높은 조성을 나타내고 있음을 알 수 있었다(Figure 10).

Table 9. Concentrations of ionic species in PM<sub>2.5</sub> fine particles.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				
	Mean	SD	Median	Max	Min
$\text{NH}_4^+$	1.97	0.99	1.94	3.82	0.24
$\text{Na}^+$	0.13	0.05	0.11	0.28	0.04
$\text{K}^+$	0.16	0.09	0.14	0.42	0.07
nss- $\text{Ca}^{2+}$	0.08	0.05	0.07	0.19	0.01
$\text{Mg}^{2+}$	0.04	0.02	0.04	0.09	0.00
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	4.81	2.35	4.62	9.66	0.83
$\text{NO}_3^-$	1.23	1.67	0.56	6.43	0.06
$\text{Cl}^-$	0.15	0.20	0.10	1.01	0.03
$\text{F}^-$	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00
$\text{HCOO}^-$	0.03	0.02	0.03	0.12	0.01
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	0.11	0.05	0.10	0.26	0.03
$\text{CH}_3\text{SO}_3^-$	0.01	0.01	0.01	0.02	BDL

BDL : Below Detection Limit

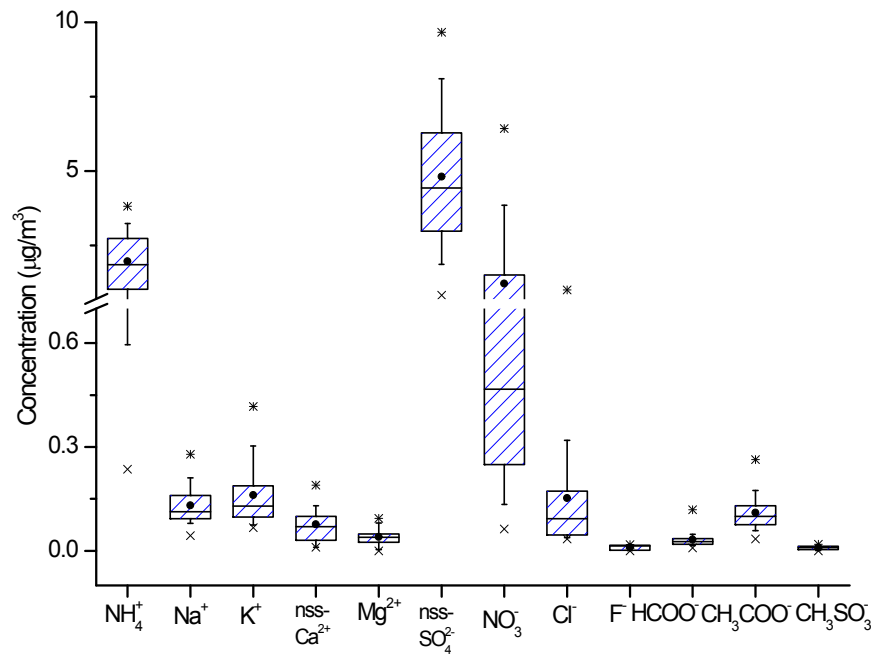


Figure 9. Concentration comparison of ionic species in PM<sub>2.5</sub> fine particles.

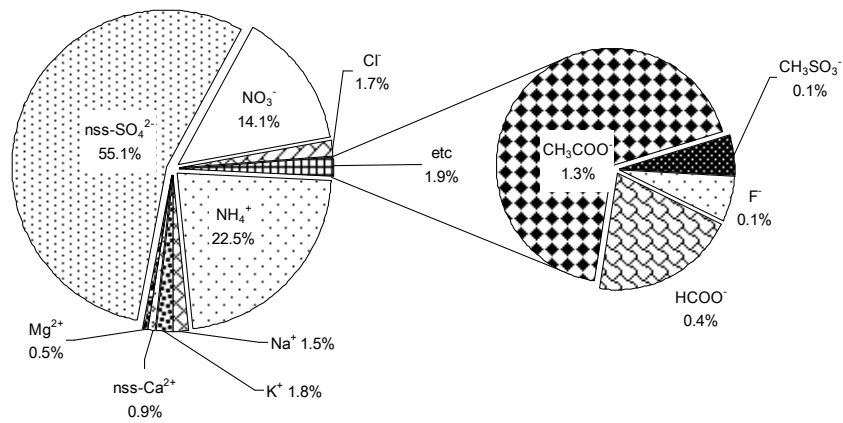


Figure 10. Composition ratio of PM<sub>2.5</sub> fine particles at Mt. Halla-1100 Site.

#### 4) PM<sub>10-2.5</sub> 이온성분 농도 및 조성

미국은 1997년에 미세먼지의 인체영향에 대한 연구를 기초로 직경 2.5  $\mu\text{m}$  이하 입자의 기준을 설정하였고, PM<sub>2.5</sub>는 연평균 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 일평균 35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 기준을 적용하여 관리해오고 있다. 특히 2006년에는 PM<sub>2.5</sub>의 기준을 24시간 평균 65  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 강화하였다. 또한 미국 EPA에서는 동역학적 직경이 2.5 ~ 10  $\mu\text{m}$ 인 입자를 “흡입 가능한 거대입자(inhalable coarse particulate matter)”로 구분하여 관리할 계획을 세워 놓고 있다. 미국의 PM<sub>10</sub> 일일평균 기준은 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 유지하고 있다. 그러나 PM<sub>10</sub>이 부분적으로 PM<sub>2.5</sub>과 중복되는 점을 고려하여 새롭게 PM<sub>10-2.5</sub> 기준을 제정하려 하고 있으며, 24시간 평균 70  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 기준이 제안된 상태이다. 이러한 PM<sub>10-2.5</sub> 기준 제정은 교통이 밀집한 포항 도로, 산업 시설 또는 건설현장에서 재 비산되는 먼지 등을 규제하기 위한 목적으로 시행된다. 따라서 비포장도로, 시골 노천지 등의 비산먼지나 농경지, 광산에서 발생되는 먼지는 규제대상에서 제외시키고 있다. 하지만 아직까지 흡입 가능한 거대입자로 정의 되는 PM<sub>10-2.5</sub> 기준은 최종 승인을 남겨두고 있고, 2009년부터 2012년까지 3년간의 수집 자료를 토대로 대기환경기준을 건의할 예정이다. 그리고 2016년 이후에는 미달지역에 대해 주정부별로 저감대책을 세우도록 유도할 예정이다(우정현, 2009; Page, 2006).

본 연구에서는 한라산 1100 고지에서 집중측정을 통해 채취한 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>를 기초로 PM<sub>10-2.5</sub> 농도를 구하여 그 결과를 Table 10과 Figure 11에 나타내었다. 채취 시간이 동일한 24개 시료를 대상으로 PM<sub>10-2.5</sub> 조대입자의 이온성분 농도는  $\text{NO}_3^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCOO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$  순으로 높게 나타났다. 그리고 이러한 조대입자에서는 자연적 기원인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$  등의 농도가 높게 분포하는 경향을 보이는 것으로 확인되었다. 반면에 인위적 기원의  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ 의 농도는 PM<sub>2.5</sub>에 비해 상대적으로 낮은 경향을 보였다.

또한 PM<sub>10-2.5</sub> 조대입자의 조성은 Figure 12의 결과와 같이 인위적인 기원의 성분( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ )들이 63.9%로 가장 높은 함량을 나타내었고, 다음으로 해양기원의 성분( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ )들이 22.3%, 토양기원 성분( $\text{nss-Ca}^{2+}$ )이 7.0%, 식물기원 성분인 유기산( $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )은 2.1%의 함량을 보였다. 이러한 결과로

보아 한라산 1100 고지에서 조대입자의 조성은 인위적 기원 성분이 높은 비율을 차지하고, 다음으로 해양 기원 성분, 그 다음은 토양, 유기산 성분의 함량이 큰 것으로 보인다. 그러나 이러한 조성비는 PM<sub>2.5</sub> 미세입자에 비해 인위적 성분의 비율이 상대적으로 더 낮고, 해염, 토양기원 성분의 조성은 오히려 더 높은 경향을 보이고 있다.

Table 10. Concentrations of ionic species in PM<sub>10-2.5</sub> coarse particles.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				
	Mean	SD	Median	Max	Min
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.21	0.18	0.19	0.73	BDL
Na <sup>+</sup>	0.38	0.25	0.30	0.89	0.04
K <sup>+</sup>	0.05	0.05	0.05	0.19	BDL
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.21	0.14	0.18	0.62	0.01
Mg <sup>2+</sup>	0.07	0.03	0.07	0.13	0.01
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.63	0.53	0.51	1.74	BDL
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.10	0.74	0.91	3.00	0.11
Cl <sup>-</sup>	0.30	0.28	0.23	0.96	BDL
F <sup>-</sup>	0.02	0.01	0.01	0.06	BDL
HCOO <sup>-</sup>	0.02	0.02	0.02	0.09	BDL
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.05	0.05	0.03	0.18	BDL
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.01	0.01	BDL	0.05	BDL

BDL : Below Detection Limit



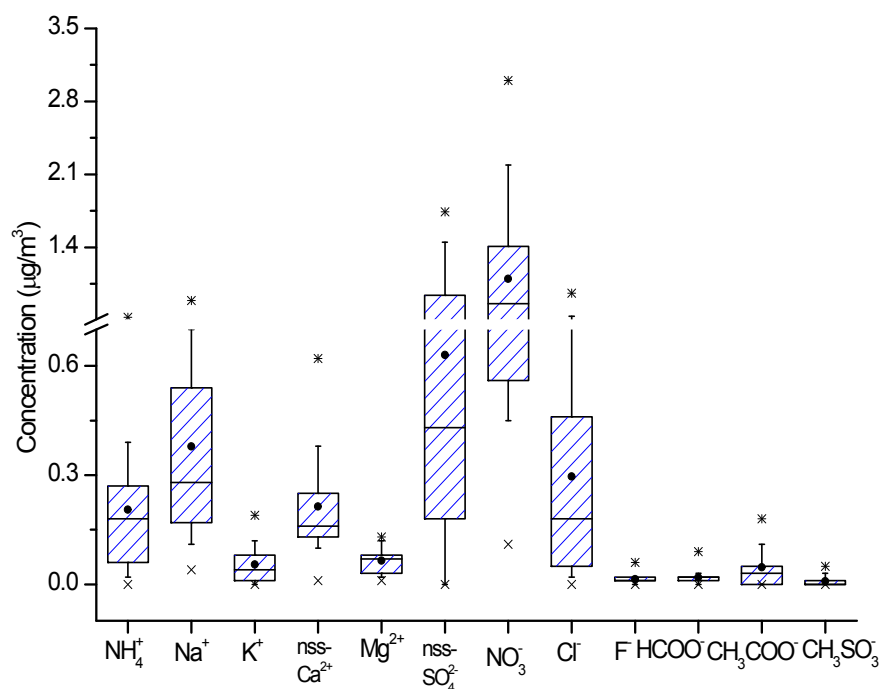


Figure 11. Concentration comparison of ionic species in PM<sub>10-2.5</sub> coarse particles.

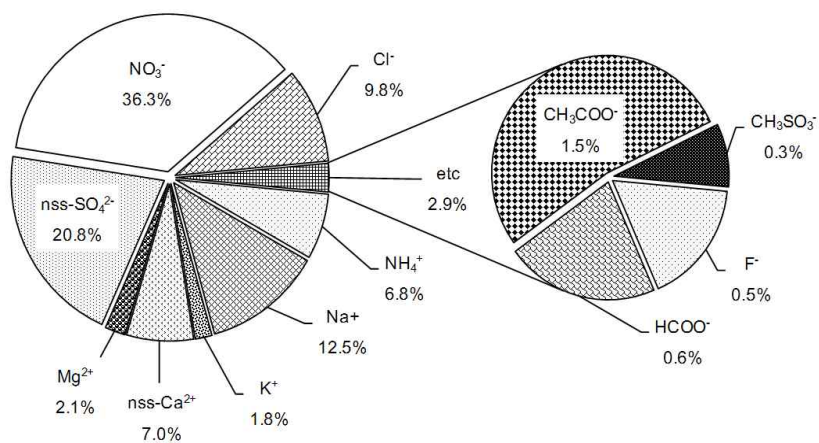


Figure 12. Composition ratio of PM<sub>10-2.5</sub> coarse particles at Mt. Halla-1100 Site.

##### 5) PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 농도 비교

PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 미세먼지는 물리화학적 특성이 차이를 보이고 배출원 특성이 다소 다른 특징을 나타낸다. 따라서 미세먼지를 입자크기에 따라 구분하고 입경별로 조성을 조사함으로써 입자의 특성을 비교할 필요가 있다. 이를 위해 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 미세먼지의 이온성분에 대해 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 농도비를 구하여 이들의 입경분포를 비교하였고, 그 결과를 Table 11과 Figure 13에 나타내었다.

표에서 보는 바와 같이 각 성분의 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 농도비는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 0.91, Na<sup>+</sup> 0.26, K<sup>+</sup> 0.78, nss-Ca<sup>2+</sup> 0.27, Mg<sup>2+</sup> 0.39, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.89, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0.54, Cl<sup>-</sup> 0.34, F<sup>-</sup> 0.42, HCOO<sup>-</sup> 0.64, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 0.72, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0.38이었다. 그리고 이들 이온성분들 중에는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>의 성분비가 상대적으로 높은 값을 나타내어 이들 성분들은 주로 PM<sub>2.5</sub> 미세입자에 분포되는 것으로 조사되었다.

그러나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 이들과 달리 PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> 농도비가 0.54로 조대입자와 미세입자에 고르게 분포하는 것으로 나타났다. 선행 연구를 보면 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>성분은 조대입자 영역에도 상당량 존재하는 것으로 보고되고 있다(김나경, 2003). 이는 가스상 질산 등이 조대 입자에 존재하는 알칼리성 토양성분들과 중화반응을 일으키기 때문이다. 중화된 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 등과 염을 생성하기 때문에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 미세입자보다 상대적으로 조대입자에 많이 분포하는 경향을 보인다(이순봉 등, 2011; Kerminen *et al.*, 1997).

일반적으로 도시지역 미세입자의 경우, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 비해 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 기여율이 상대적으로 높은 경향을 보인다. 이는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 발생이 에너지 사용량과 관련성이 크기 때문이다. 선행 연구를 보면, PM<sub>10</sub>에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 성분비는 도시지역인 서울, 청주, 광주에서 각각 1.65, 1.51, 1.16의 값을 보이고 있다(이보경 등, 2005; Park *et al.*, 2004). 또 중국 베이징과 상하이에서는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 성분비가 각각 1.38, 1.74로 낮은 것은 자동차 운행에 따른 NO<sub>x</sub>의 배출량이 많기 때문이다(Wang, 2005; Wang, 2006). 본 연구에서는 한라산 1100 고지의 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 비가 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>에서 각각 2.30, 3.81로 선행 연구 결과들에 비해 더 큰 값을 나타내었다. 이처럼 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 상대적으로 더 큰 농도비를 나타내는 것은 자동차 등에 의한 인위적 오염 배출 영향이 다른 도시지역에 비해 낮기 때문인 것으로 추정된다.

반면에  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  농도비가 0.34 이하의 값을 보이고 있고, 앞의 주요 2차 오염물질 성분들과 다르게 대부분  $\text{PM}_{10-2.5}$ 의 조대입자에 많이 분포하는 경향을 보이고 있다.

또한 유기산의 경우에도  $\text{PM}_{2.5}$  미세입자에 많이 분포되는 경향을 보였다. 보통 유기산은 90% 이상이 기체상으로 존재하고, 10% 미만만이 입자상에 존재하며, 이 중 80% 정도는  $1.0 \mu\text{m}$  미만의 미세입자에 존재한다고 알려져 있다(홍상범, 1998; Khwaja, 1995). 본 연구 결과 역시 이러한 선행 연구와 일치하고 있음을 알 수 있었다. 반면에 토양기원인  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은 농도비가 0.27조대입자인  $\text{PM}_{10}$ 에 많이 분포하고 있었고, 마찬가지로 해염기원인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 의 농도비가 0.26, 0.34로 조대입자인  $\text{PM}_{10}$ 에 많이 분포하고 있었다.

Table 11. Concentrations and their ratios of ionic species in  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{PM}_{2.5}$  fine particulate matter.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		$\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ Ratio
	$\text{PM}_{2.5}$	$\text{PM}_{10}$	
$\text{NH}_4^+$	1.98	2.18	0.91
$\text{Na}^+$	0.13	0.51	0.26
$\text{K}^+$	0.16	0.21	0.78
$\text{nss-Ca}^{2+}$	0.08	0.29	0.27
$\text{Mg}^{2+}$	0.04	0.11	0.39
$\text{nss-SO}_4^{2-}$	4.84	5.45	0.89
$\text{NO}_3^-$	1.27	2.37	0.54
$\text{Cl}^-$	0.15	0.44	0.34
$\text{F}^-$	0.01	0.03	0.42
$\text{HCOO}^-$	0.03	0.05	0.64
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	0.11	0.16	0.72
$\text{CH}_3\text{SO}_3^-$	0.01	0.03	0.38

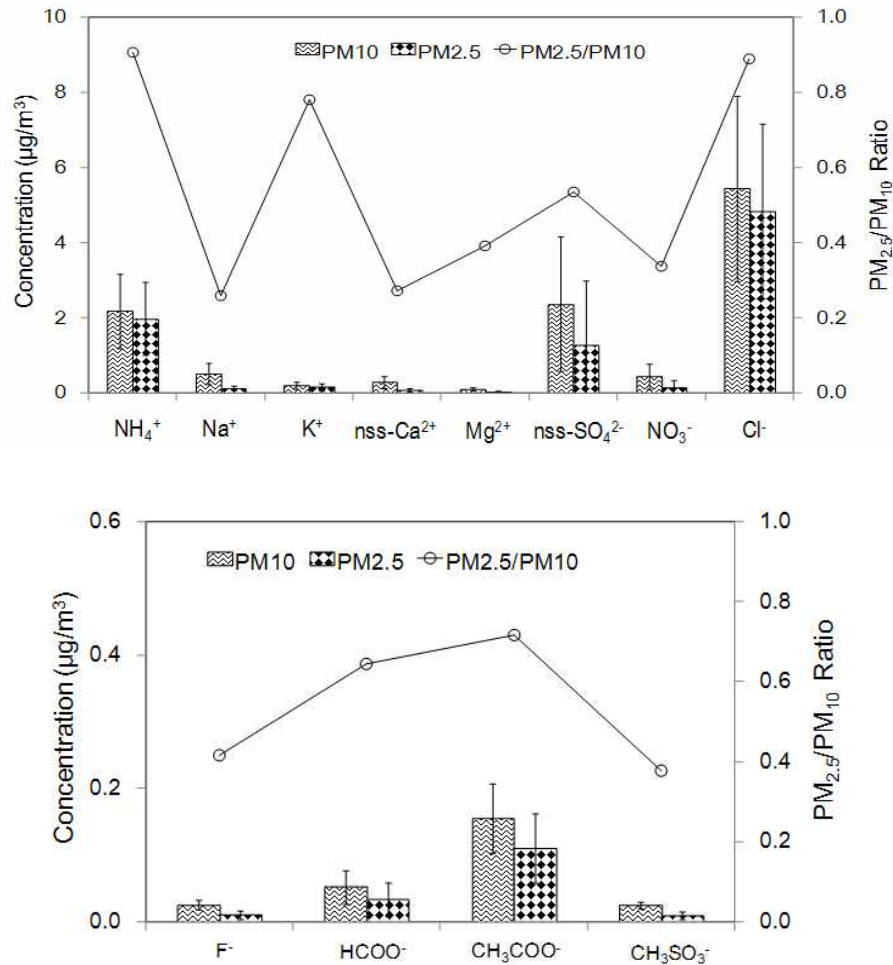


Figure 13. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> fine particulate matter.

#### 6) 조대입자와 미세입자 농도 비교

채취 시간이 동일한 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 미세먼지 시료(n=24)를 대상으로 조대입자 (PM<sub>10-2.5</sub>) 성분의 농도를 구하였고, 이를 미세입자(PM<sub>2.5</sub>) 성분과 비교하여 Table 12와 Figure 14에 나타내었다. 이러한 결과에서 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup> 농도는 PM<sub>10-2.5</sub>에서 각각 0.21, 0.63, 0.05 µg/m<sup>3</sup>이었다. 반면에 PM<sub>2.5</sub>에서는 이들 성분들이 각각 1.98, 4.84, 0.16 µg/m<sup>3</sup> 농도를 나타내어 PM<sub>2.5</sub> 미세입자에서 각각 9.4, 7.7, 3.2배 더 높은 농도를 나타내었다. 유기산 HCOO<sup>-</sup>와 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 역시 PM<sub>10-2.5</sub>에서 각각 0.02, 0.05 µg/m<sup>3</sup>, PM<sub>2.5</sub>에서 각각 0.03, 0.11 µg/m<sup>3</sup>로 조대보다는 미세

입자에서 1.5, 2.2배 더 높은 농도를 보였다. 이처럼 주요 2차 오염물질과 유기산 성분들은 대부분 조대입자보다는 미세입자에서 훨씬 더 높은 농도 분포를 보이는 것으로 조사되었다.

또  $\text{NO}_3^-$ 는  $\text{PM}_{10-2.5}$ 와  $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 1.10,  $1.27\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 조대입자와 미세입자에서 고르게 분포되는 경향을 보이고 있다. 반면에  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은  $\text{PM}_{10-2.5}$ 에서 각각 0.38, 0.30,  $0.21\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 0.13, 0.15,  $0.08\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 조대입자인  $\text{PM}_{10-2.5}$ 에서 2.9, 2.0, 2.6배 더 높은 농도를 나타내어 앞의 인위 기원의 성분들에 비해 이들 해염, 토양 성분들은 주로 조대입자에 분포하는 경향을 보이는 것으로 확인되었다.

이러한 결과로 보아 해양과 토양 기원의 1차 오염물질 성분은 주로  $\text{PM}_{10-2.5}$  조대입자에 분포하지만, 인위적 기원의 2차 오염물질들은 주로  $\text{PM}_{2.5}$  미세입자에서 높게 분포하는 것으로 추정된다.

또한 수용성 이온성분들의 조성을 조대입자와 미세입자로 구분하여 비교해 보았고, 그 결과를 Figure 15에 나타내었다. 그림의 결과와 같이  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 은 조대입자에서 20.8%의 조성비를 보인 반면 미세입자에서는 54.9%의 조성을 나타내어 큰 차이를 보였다. 마찬가지로  $\text{NH}_4^+$ 의 경우에도 조대입자에서 6.8%, 미세입자에서 22.4%의 조성비를 보여 이 역시  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 와 같이 미세입자에서 더 높은 조성비를 보였다.

반면에 해염기원의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 조대입자에서 22.3%, 토양기원의  $\text{nss-Ca}^{2+}$  역시 조대입자에서 7.0%로 미세입자의 3.2%, 0.9%에 비해 조대입자에서 훨씬 더 높은 조성비를 나타내었다.

이러한 결과로부터 한라산 1100 고지에서 조대입자 조성은 인위적 기원 성분 ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ )이 63.9%, 해염기원 성분( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) 22.3%, 토양 성분 ( $\text{nss-Ca}^{2+}$ ) 7.0%의 조성을 보이지만, 미세입자에서는 이들 조성비가 각각 91.7%, 3.2%, 0.9%로 그 분포가 큰 차이를 보이는 것으로 확인되었다. 또한 유기산 성분 ( $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )은 조대입자에서 2.1%, 미세입자에서 1.7%의 조성비를 보여 앞의 성분들에 비해 조대입자와 미세입자에서의 분포 비율이 큰 차이를 보이지 않는 것으로 조사되었다.

Table 12. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse (PM<sub>10-2.5</sub>) and fine (PM<sub>2.5</sub>) particles.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		Coarse/Fine Ratio
	Coarse	Fine	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.21	1.98	0.11
Na <sup>+</sup>	0.38	0.13	2.92
K <sup>+</sup>	0.05	0.16	0.31
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.21	0.08	2.63
Mg <sup>2+</sup>	0.07	0.04	1.75
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.63	4.84	0.13
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.10	1.27	0.87
Cl <sup>-</sup>	0.30	0.15	2.00
F <sup>-</sup>	0.02	0.01	2.00
HCOO <sup>-</sup>	0.02	0.03	0.67
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.05	0.11	0.45
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.01	0.01	1.00

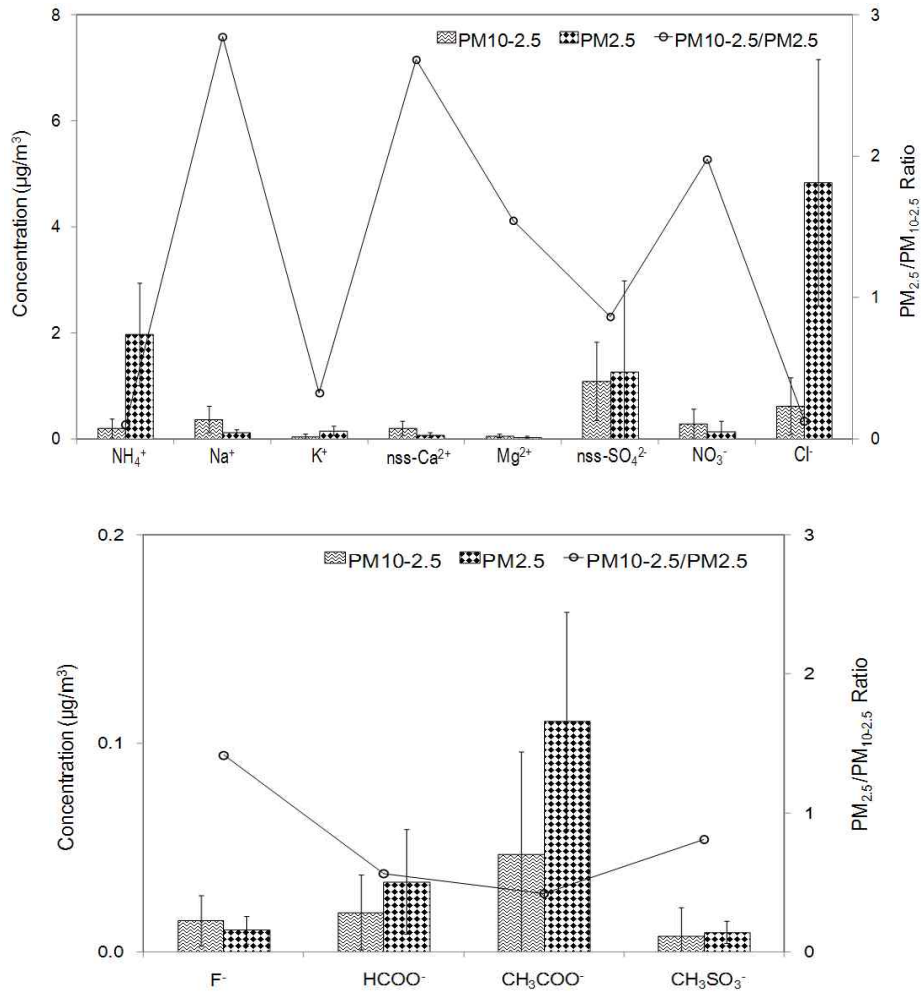


Figure 14. Comparison of Concentrations and their ratios of ionic species in coarse and fine particles.

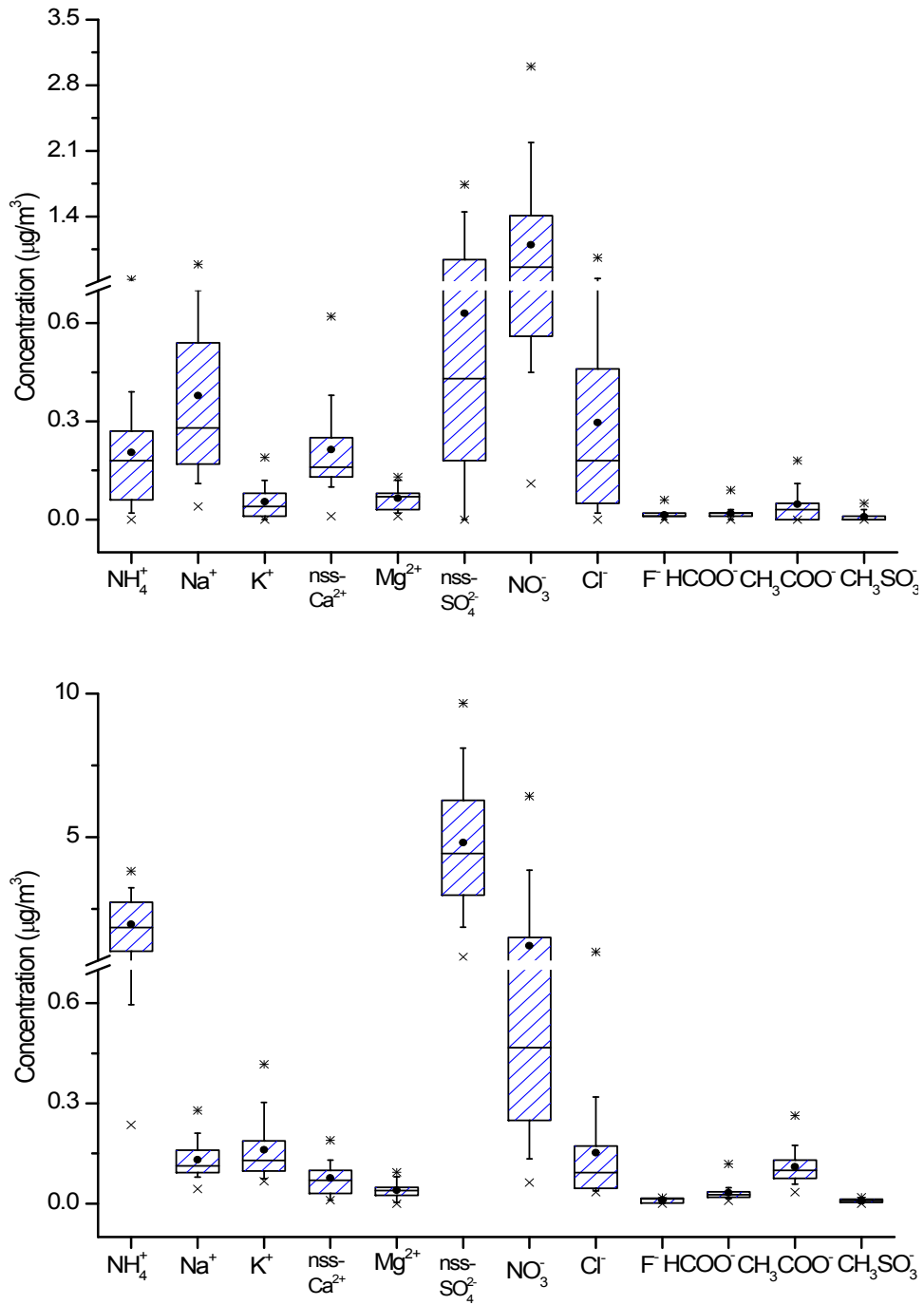


Figure 15. Concentration comparison of ionic species in coarse (upper) and fine (lower) particles.



#### 4. 산성화 및 중화 특성

##### 1) 산성화 특성

PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 미세먼지 성분들 중에서 산성 음이온의 농도와 염기성 양이온의 농도 합을 비교하여 미세먼지의 산성화 특성을 조사하였다. 일반적으로 대기 중으로 방출된 황산화물과 질소산화물은 산화과정을 거쳐 주로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>의 형태로 대기 에어로졸에 유입된다. 그리고 대기 중의 암모니아나 토양 중의 염기성 물질(CaCO<sub>3</sub>, CaO, Mg(OH)<sub>2</sub> 등)과 반응하여 입자상 황산염 또는 질산염으로 전환되어 미세입자에 분포한다.

따라서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도를 측정하면 대략적으로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>에 의한 산성화 기여도를 평가할 수 있다. 본 연구에서는 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 이온성분 분석 결과로부터 무기산 음이온인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>과 주요 유기산 음이온 HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>를 중심으로 이들의 산성화 기여율을 조사해 보았다. 즉, 분석한 모든 산성 음이온의 당량농도 합에 대한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 또는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 당량 농도비를 비교하는 방법으로 두 성분의 산성화 기여도를 평가하였다. 이러한 방법으로 측정된 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 무기산 음이온의 기여율은 PM<sub>10</sub>에서 97.6%이었고, PM<sub>2.5</sub>에서 96.7%를 나타내었다. 그리고 PM<sub>10</sub>에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 기여율은 각각 76.5%, 21.1%이었고, PM<sub>2.5</sub>에서는 각각 80.6%, 16.1%를 나타내었다. 이러한 결과로부터 대기 미세입자의 산성화는 거의 대부분 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> 등의 무기산에 의해 일어나고 있음을 확인할 수 있었다(홍상범 등, 2011).

또한 유기산의 산성화 기여율을 위와 동일한 방법으로 조사하였다. 대기 중의 유기산은 aliphatic acid, olefinic acid, aromatic acid 등 100종 이상의 다양한 카르복시산 형태로 존재하며, 이 중에서 가장 다량 성분은 포름산(HCOOH)과 아세트산(CH<sub>3</sub>COOH)인 것으로 알려져 있다(이동은 등, 2011). 본 연구에서는 HCOO<sup>-</sup>와 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>의 당량농도를 기준으로 유기산 음이온인 산성화 기여율을 조사하였다. 그 결과 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>에서 두 성분의 산성화 기여율은 각각 1.8%와 2.4%로 무기산에 비해 훨씬 낮은 기여도를 보였다. 이러한 결과로 보아 한라산 1100 고지 미세먼지의 산성화는 주로 강산인 무기산 음이온에 의해 영향을 크게 받고, 약산인 유기산이 산성화의 미치는 영향은 훨씬 낮음을 알 수 있었다.

만일 대기 미세먼지의 산성화가 황산, 질산, 유기산들에 의해서만 일어난다면, 이론적으로 이들 음이온 농도의 합과 수소이온을 포함한 양이온 농도의 합은 일치해야한다. 그러나 산성화에 기여하는 일부 미량 성분들은 분석 대상에서 제외하였고, 분석데이터 역시 오차를 수반하기 때문에 어느 정도의 오차가 있을 것으로 판단된다. 그러나 주요 성분들의 대부분을 분석하였고, 데이터가 어느 정도 정확도를 유지할 경우, 두 값은 대체적으로 비슷한 값을 나타낼 것으로 보인다.

본 연구에서는  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$  미세먼지의 이온분석 결과를 이용하여 산성 음이온 당량농도 합과 염기성 양이온 당량농도의 합을 서로 비교하여 미세먼지의 산성화 및 중화 특성을 조사하였다(Table 13).

Table 13의 결과와 같이  $PM_{10}$ 의 경우 양이온 당량농도의 합은  $0.169 \mu\text{eq}/\text{m}^3$ , 음이온 당량농도의 합은  $0.166 \mu\text{eq}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 또  $PM_{2.5}$ 에서는 이 값이 각각  $0.125$ ,  $0.124 \mu\text{eq}/\text{m}^3$ 로  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$  모두 양이온과 음이온 당량농도의 합은 매우 잘 일치하였다. 또한 이들 산성 음이온 당량농도 합과 염기성 양이온 당량농도의 합 간의 상관성을 Figure 16에 나타내었다. 그림에서 보듯이 이들 상호 간의 상관성은  $PM_{10}$ 에서  $r=0.992$ 이었다. 또  $PM_{2.5}$ 에서 산성 음이온 당량농도 합과 염기성 양이온 당량농도의 합 간의 상관성은  $r=0.995$ 로 양호한 상관성을 나타내는 것으로 확인되었다. 이러한 결과를 기초로 판단해 보면, 본 연구를 수행한 한라산 1100 고지에서  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$  미세먼지의 산성화와 중화는 주로 이들 성분들에 의해 일어나고 있음을 알 수 있다.

Table 13. Equivalent concentrations of major cationic and anionic species in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> fine particulate matter.

Concentration ( $\mu\text{eq}/\text{m}^3$ )							
PM <sub>10</sub>				PM <sub>2.5</sub>			
Cation		Anion		Cation		Anion	
H <sup>+</sup>	0.008	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.127	H <sup>+</sup>	0.005	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.100
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.015	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.035	nss-Ca <sup>2+</sup>	0.004	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.020
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.131	HCOO <sup>-</sup>	0.001	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.109	HCOO <sup>-</sup>	0.001
K <sup>+</sup>	0.006	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.002	K <sup>+</sup>	0.004	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.002
Mg <sup>2+</sup>	0.009	F <sup>-</sup>	0.001	Mg <sup>2+</sup>	0.003	F <sup>-</sup>	0.001
Total	0.169		0.166	Total	0.125		0.124

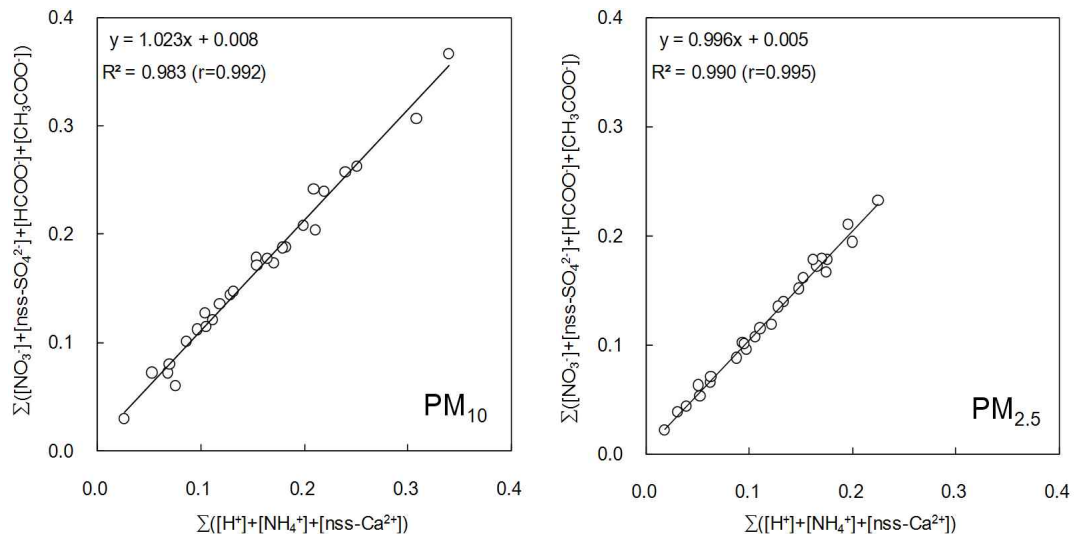


Figure 16. Correlation between the sums of neutralizing substances and counter anions in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> fine particulate matter.

2) 중화 기여도

대기 중의 산성 물질들은 대부분  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  등과 같은 염기성 물질에 의해 중화되고, 이 중  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ 이 주로 중화에 기여하고 있는 것으로 알려져 있다(Kang *et al.*, 2009). 따라서 다음의 식에 의해 중화인자(Neutralization Factor, NF)를 구할 수 있고, 이를 비교하면  $\text{NH}_3$ 와  $\text{CaCO}_3$ 에 의한 중화 기여율을 개략적으로 평가할 수 있다(이동은 등, 2011; Galloway *et al.*, 1989). 식에서  $[X]$ 는  $\text{NH}_4^+$ 과  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 당량농도이며,  $[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{NO}_3^-]$ ,  $[\text{HCOO}^-]$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 는 각  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  성분의 당량농도이다.

$$NF = \frac{[X]}{[\text{nss-SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{HCOO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

본 연구에서 분석한  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$  이온 농도로부터 위 식에 의해 중화인자를 계산하였다. 이 결과에서 암모니아에 의한 중화율은  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 76.5, 86.2%로 염기성 성분들 중 가장 큰 기여율을 나타내었다. 반면에 탄산칼슘에 의한 중화율은  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 9.9, 3.8%로  $\text{NH}_3$ 보다는 기여율이 훨씬 낮은 것으로 조사되었다. 그리고 암모니아에 의한 중화율은  $\text{PM}_{10}$ 보다  $\text{PM}_{2.5}$ 에서 더 큰 경향을 보이거나 탄산칼슘에 의한 중화율은  $\text{PM}_{2.5}$ 보다 오히려  $\text{PM}_{10}$ 에서 더 큰 특징을 나타내었다.

Table 14. Neutralization factors by  $\text{NH}_3$  and  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{PM}_{2.5}$  fine particulate matter.

Neutralization Factor	$\text{PM}_{10}$	$\text{PM}_{2.5}$
$\text{NF}_{\text{NH}_4^+}$	0.77	0.86
$\text{NF}_{\text{Ca}^{2+}}$	0.10	0.04

## 5. 미세먼지 성분 발생기원

### 1) 미세먼지 성분들 간의 상관성 비교

대기 미세먼지 성분들의 조성 특성을 살펴보기 위하여 구성 성분들 간의 상관성을 조사하였다. 통계프로그램(SPSS 12)을 이용하여  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$  미세먼지의 이온성분들 간의 상관계수( $r$ )를 구하여 그 결과를 Table 15에 나타내었다. 또  $PM_{10}$  원소성분들 간의 상관계수를 구하여 그 결과를 Table 16에 나타내었다.

한라산 1100 고지  $PM_{10}$  미세먼지의 이온성분들 간 상관성은  $nss-SO_4^{2-}$ 과  $NH_4^+$ 의 상관계수가 0.88로 높게 나타났다. 이들 두 성분은  $NH_4HSO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  등과 같은 염 상태로 대기 입자에 존재하는 것으로 판단된다. 또한  $nss-SO_4^{2-}$ 와  $K^+$ 의 상관계수가 0.60으로 높은 값을 보여 이들 두 성분은  $K_2SO_4$  등의 염 형태로 존재 할 것으로 추정된다.

다음으로  $NH_4^+$ 과  $NO_3^-$ 과의 상관성을 보면, 두 성분 간의 상관계수가 0.61로 비교적 높은 값을 나타내었다. 미세먼지에서  $NO_3^-$ 는 주로  $HNO_3$ 와  $NH_3$ 가 반응하여 생성된  $NH_4NO_3$ 으로 존재한다고 알려져 있다. 또한 해염성분의 농도가 높으면  $HNO_3$ 은  $NaCl$ 과 반응하여 조대입자에서 안정한  $NaNO_3$ 을 생성한다(Wall *et al.*, 1988).

해염성분인  $Na^+$ 과  $Cl^-$ 의 상관계수는 0.88로 높은 상관관계를 나타냈으며, 이들 성분들은 대체적으로 해염의 영향에 의해 미세먼지 입자에 유입된 것으로 판단된다. 또 대표적 토양성분인  $nss-Ca^{2+}$ 과  $nss-SO_4^{2-}$ 는 상관계수가 0.51,  $NO_3^-$ 의 상관계수는 0.68로  $CaSO_4$  또는  $Ca(NO_3)_2$  등의 염 형태로 존재 할 것으로 추정된다. 토양기원인  $nss-Ca^{2+}$ 이 인위적 기원의  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ 와 큰 상관성을 나타내는 것은 이들 성분들이 동일한 경로로 대기 중에 유입되고 있음을 의미한다(조은경, 2010). 그러나 유기산의 경우에는  $HCOO^-$ 와  $CH_3COO^-$ 의 두 성분들 간에만 상관계수가 0.56으로 비교적 큰 것으로 확인되었다.

또한  $PM_{2.5}$  초미세먼지의 이온성분들에 대한 상관성을 보면,  $nss-SO_4^{2-}$ 와  $NH_4^+$ 과의 상관계수가 0.84로 가장 높은 상관성을 보였다. 그리고 이들 두 성분은  $NH_4HSO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  등의 염 상태로 대기 입자에 존재하는 것으로 추정된다.  $NH_4^+$ 과  $NO_3^-$  두 성분 간의 상관계수는 0.56으로  $HNO_3$ 와  $NH_3$ 가 반응하여 생성

된 질산암모늄 형태의 염이 포함되어 있음을 의미하는 결과이다. nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 K<sup>+</sup>의 상관계수는 0.71로 높은 결과를 보여 이들 두 성분은 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등의 염 형태로 존재 할 것으로 추정된다. 해염성분인 Na<sup>+</sup>과 Cl<sup>-</sup>의 상관계수 역시 0.73로 높은 상관성을 나타내었고, 이는 이들 성분들이 대체적으로 해염의 영향에 의해 미세먼지 입자에 유입되고 있음을 의미한다.

한편 PM<sub>10</sub> 이온농도에서 PM<sub>2.5</sub> 이온농도를 뺀 결과로부터 PM<sub>10-2.5</sub> 조대입자에서 각 성분들의 상관성을 비교해 보았다. 그 결과 Na<sup>+</sup>과 Cl<sup>-</sup>의 상관계수가 0.75로 가장 높았고, 이들 조대입자는 대체적으로 해염이 크게 영향을 미치고 있는 것으로 판단된다. 이에 비해 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 상관계수는 0.49로 PM<sub>2.5</sub> 초미세입자에 비해 훨씬 더 낮은 상관성을 보였다. 이러한 결과로 보아 이들 2차 오염물질들은 조대입자에서 그 영향이 그리 크지 않은 것으로 추정된다(Table 17).

Table 15. Correlation between the ionic species in PM<sub>10</sub> fine particulate matter.

Spices	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.00									
Na <sup>+</sup>	-0.37	1.00								
K <sup>+</sup>	0.58	-0.28	1.00							
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.67	-0.17	0.51	1.00						
Mg <sup>2+</sup>	0.20	0.20	0.07	0.59	1.00					
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.88	-0.40	0.60	0.51	0.10	1.00				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.61	-0.03	0.32	0.68	0.44	0.20	1.00			
Cl <sup>-</sup>	-0.27	0.88	-0.19	0.06	0.29	-0.37	0.12	1.00		
HCOO <sup>-</sup>	0.12	0.11	0.16	0.06	-0.22	0.13	0.03	-0.04	1.00	
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-0.36	0.03	-0.04	-0.07	0.00	-0.26	-0.27	-0.09	0.56	1.00

Table 16. Correlation between ionic species in PM<sub>2.5</sub> fine particles.

Spices	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	nss <sup>-</sup> Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	nss <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.00									
Na <sup>+</sup>	-0.08	1.00								
K <sup>+</sup>	0.64	0.16	1.00							
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.46	0.02	0.41	1.00						
Mg <sup>2+</sup>	0.52	0.03	0.54	0.89	1.00					
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.84	0.10	0.71	0.47	0.53	1.00				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.56	-0.28	0.15	0.18	0.21	0.03	1.00			
Cl <sup>-</sup>	0.03	0.75	0.15	0.10	-0.03	0.07	-0.05	1.00		
HCOO <sup>-</sup>	0.13	0.14	0.28	-0.10	-0.17	0.29	-0.20	0.08	1.00	
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.12	-0.04	0.15	0.20	0.11	0.26	-0.15	-0.14	0.85	1.00

Table 17. Correlations between ionic species in PM<sub>10-2.5</sub> coarse particles.

Spices	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.00									
Na <sup>+</sup>	0.21	1.00								
K <sup>+</sup>	-0.07	-0.08	1.00							
nss-Ca <sup>2+</sup>	-0.35	-0.08	0.05	1.00						
Mg <sup>2+</sup>	-0.15	0.49	-0.08	0.40	1.00					
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.49	-0.11	-0.05	0.12	0.31	1.00				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.39	0.38	-0.03	0.25	0.02	-0.08	1.00			
Cl <sup>-</sup>	-0.16	0.75	-0.06	0.12	0.47	-0.23	0.17	1.00		
HCOO <sup>-</sup>	0.22	0.30	0.10	0.34	0.38	0.32	0.31	0.19	1.00	
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-0.29	0.18	-0.04	-0.07	0.29	-0.12	-0.23	0.22	0.34	1.00

## 2) 해양 및 토양의 영향

### (1) 해양 농축인자

대기 미세먼지의 구성 성분은 발생기원에 따라 차이가 있지만 크게 해양, 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. 미세먼지 입자는 일반적으로 해양성분이 상당량 함유되어 있으며, 제주지역 미세먼지의 경우 그 영향이 클 것으로 예상된다. 이를 보다 정량적으로 확인하기 위하여 Na<sup>+</sup>을 지표성분으로 하여 주요 수용성 성분들에 대하여 해양농축계수를 다음의 식에 의해 계산하였다(김원형, 2003).

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



식에서  $(C_x/C_{Na^+})_{\text{Seawater}}$ 는 해수 중  $\text{Na}^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 의 농도비이고,  $(C_x/C_{Na^+})_{\text{Aerosol}}$ 는 에어로졸 중의  $\text{Na}^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 의 농도비이다. 이렇게 계산된 농축인자는 그 값이 1에 가까울수록  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 성분들이 해염으로부터 유입되고, 1보다 클수록 이들 성분들이 해염보다는 다른 요인에 의해 미세먼지에 유입되고 있음을 의미한다.

연구기간 중 측정된 각 성분들의 농도와 계산한 평균농도로부터 구한 해양농축계수를 Table 18에 나타내었다. 한라산 1100 고지의 해양농축계수를 보면,  $\text{Cl}^-$ 과  $\text{Mg}^{2+}$ 의 농축계수는  $\text{PM}_{10}$  미세먼지에서 0.5, 2.6의 EF값을 보였고,  $\text{PM}_{2.5}$  초미세먼지에서 0.6, 2.9의 EF값을 나타내고 있어 이 성분들은 주로 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다. 반면에  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 EF 값은 각각  $\text{PM}_{10}$  미세먼지에서 17.5, 25.8, 81.2로 나타났고,  $\text{PM}_{2.5}$  초미세먼지는 34.8, 17.5, 171.5로 비교적 큰 값을 나타내었다. 따라서,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 는  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$ 에서 1보다는 큰 값을 나타내어 해염의 영향보다는 다른 기원의 영향을 받고 있는 것으로 추정된다.

Table 18. Seawater enrichment factors for major ionic species in  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{PM}_{2.5}$  fine particulate matter.

X	Seawater Ratio	$\text{PM}_{10}$	$\text{PM}_{2.5}$
$\text{K}^+$	0.04	17.5	34.8
$\text{Ca}^{2+}$	0.04	25.8	17.5
$\text{Mg}^{2+}$	0.12	2.6	2.9
$\text{Cl}^-$	1.80	0.5	0.6
$\text{SO}_4^{2-}$	0.25	81.2	171.5

## (2) 토양 농축인자

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

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

식에서  $(C_x/C_{Al})_{Crust}$ 는 Taylor와 McLennan (1985)가 분석한 지각 성분의 조성을 기준으로 계산하였다. 이렇게 계산된 농축인자는 그 값이 1에 가까울수록 토양으로부터 유입이 큼을 의미하고 1보다 클수록 토양보다는 다른 요인에 의해 미세먼지에 유입되고 있음을 의미한다. 연구기간 중 각 금속 성분들의 전체 평균 농도로부터 구한 농축계수를 비교한 결과를 Table 19에 나타내었다.

한라산 1100 고지의 경우, 결과에서 보듯이 토양 발생기원의 Fe과 Ca에 대한 EF 값은 각각 5.3, 6.6로 비교적 작은 값을 나타내었다. 또 Na, K, Mg, Ti, Mn, Cu등의 EF 값은 각각 6.0, 2.2, 4.4, 5.9, 10.2, 5.4를 나타내었고, 이들 성분들은 대체적으로 암석의 풍화, 토양의 비산 등에 의해 대기 미세먼지에 유입되고 있는 것으로 추정된다. 반면에 Zn, V, Pb, Ni, Co 등은 각각 218.2, 280.6, 539.2, 650.3, 22.8의 높은 EF 값을 보였고, 이들 성분들은 토양보다는 다른 요인들에 의해 대기 미세먼지에 유입되었을 가능성이 큰 것으로 보인다.

Table 19. Crustal enrichment factors for elemental species in PM<sub>10</sub> fine particulate matter.

X	Crustal Ratio	PM <sub>10</sub>
Fe	0.4353	5.3
Ca	0.3731	6.6
Na	0.3595	6.0
K	0.3483	2.2
Mg	0.1654	4.4
Ti	0.0093	5.9
Mn	0.0075	10.2
Zn	0.0009	218.2
V	0.0007	280.6
Pb	0.0002	539.2
Cu	0.0003	5.4
Ni	0.0002	650.3
Co	0.0001	22.8

### 3) 미세먼지 성분 발생기원

한라산 1100 고지 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). 대개 여러 변수들 간의 상관 matrix에서 인자 적재치가 클수록 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론 할 수 있다.

본 연구에서는  $PM_{10-2.5}$ 와  $PM_{2.5}$  미세먼지의 이온성분 분석결과를 이용하여 요인분석을 실시하였다. 요인분석 시 최적인자의 수는 고유값(eigenvalue) 1 이상으로 각각에 대해  $PM_{10-2.5}$ 에서 3개의 인자와  $PM_{2.5}$ 에서 3개의 인자를 추출하였고 베리맥스(Varimax) 회전법을 이용하여 산출하였다. 한라산 1100 고지  $PM_{10-2.5}$ 와  $PM_{2.5}$  미세먼지 성분들에 대해 요인분석을 실시한 결과를 Table 20~21에 수록하였다.

먼저  $PM_{10-2.5}$  조대입자 성분의 요인분석 결과를 보면, 전체 인자 중 61.2%의 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자는 21.2%의 설명력을 보였고, 대표적인 해양기원 성분인  $Na^+$ ,  $Cl^-$ 과 인위적 기원성분인  $NO_3^-$ 가 큰 적재 값을 나타내었다. 그리고 두 번째 인자는 20.9%의 설명력을 보였고, 토양 기원성분인  $nss-Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ 의 적재 값이 크게 나타났다. 세 번째 인자는 18.3%의 설명력을 보였고,  $NH_4^+$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ 성분이 높은 적재값을 나타내어 인위적인 오염원의 특성을 나타내었다. 이러한 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, 한라산 1100 고지의  $PM_{10-2.5}$  조대입자는 해양, 토양, 인위 순으로 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다.

또한  $PM_{2.5}$  미세입자의 요인분석에서는 모두 3개 인자를 추출 했을 때 74.6% 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자는 35.3%의 설명력을 보였고,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,

nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 성분과 Mg<sup>2+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>이 높은 적재값을 나타내어 인위적 성분과 토양성분의 혼재 되어 있는 특징을 보였다. 두 번째 인자는 20.6%의 설명력을 보였고, 유기산 성분인 HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 성분이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자는 18.8%의 설명력을 보였고, 대표적 해염성분인 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>이 높은 적재값을 나타내었다. 이러한 요인분석 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, PM<sub>2.5</sub> 미세입자는 인위적 기원과 토양의 영향이 크고, 그 다음으로 해염의 유입 영향을 받고 있는 것으로 판단된다.

Table 20. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in coarse particles

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.21	-0.02	0.91
Na <sup>+</sup>	0.93	0.19	0.00
K <sup>+</sup>	-0.18	0.07	-0.05
nss-Ca <sup>2+</sup>	-0.16	0.68	-0.18
Mg <sup>2+</sup>	0.32	0.75	-0.24
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.31	0.56	0.56
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.51	0.13	0.47
Cl <sup>-</sup>	0.79	0.21	-0.36
HCOO <sup>-</sup>	0.21	0.75	0.18
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.15	0.28	-0.54
Eigenvalue	2.1	2.1	1.9
Variance (%)	21.2	20.9	19.2
Cumulative (%)	21.2	42.1	61.2

Table 21. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in fine particles.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.87	0.06	-0.12
Na <sup>+</sup>	0.03	0.06	0.94
K <sup>+</sup>	0.77	0.23	0.18
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.78	-0.08	0.03
Mg <sup>2+</sup>	0.84	-0.14	-0.02
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.81	0.32	0.10
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.41	-0.37	-0.35
Cl <sup>-</sup>	0.08	-0.09	0.89
HCOO <sup>-</sup>	0.04	0.96	0.09
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.14	0.90	-0.14
Eigenvalue	3.5	2.1	1.9
Variance (%)	35.3	20.5	18.8
Cumulative (%)	35.3	55.8	74.6

## 6. 한라산 1100 고지와 고산 지역 비교

한라산 1100 고지 측정소와 고산 측정소는 제주도 내에서도 대표적인 청정지역에 위치하고 있다. 그러나 이 두 측정소는 산간 고지대(해발 1100 m)와 해안가 저지대(해발 72 m)에 위치하고 있어서 이곳에서 채취한 미세먼지는 서로 다른 화학조성 특성을 나타낼 것으로 예측된다. 이를 비교하기 위하여 본 연구에서는 2012년 10월 2일~11월 30일의 시료 중 두 지역에서 채취 시간이 일치하는 비현상일 시료(12개)를 대상으로 그 화학조성을 상호 비교하였다.

먼저 미세먼지의 질량농도는 PM<sub>10</sub>이 한라산 1100 고지와 고산 지역에서 각각 21.7±8.7 µg/m<sup>3</sup>, 37.5±11.9 µg/m<sup>3</sup>이었다. 그리고 PM<sub>2.5</sub>는 두 지역에서 각각 13.1±4.8, 17.4±8.9 µg/m<sup>3</sup>로 미세먼지 농도는 한라산 1100 고지가 고산지역보다

더 낮은 경향을 보였다. 또 PM<sub>10</sub>에 대한 PM<sub>2.5</sub>의 질량농도 비율은 한라산 1100 고지와 고산 지역에서 각각 60.4%, 46.4%로 상대적으로 한라산 1100 고지에서 미세입자 비율이 더 높게 나타났다. 그러나 PM<sub>10-2.5</sub> 조대입자 질량농도는 두 지역에서 각각 8.6±5.0, 20.1±5.4 µg/m<sup>3</sup>로 PM<sub>10</sub>의 39.6%, 53.6%를 차지하였으며, 한라산 1100 고지에서 오히려 더 낮은 비율을 나타내었다. 이처럼 미세먼지의 질량농도는 한라산 1100 고지가 고산 측정소보다 낮고, 한라산 1100 고지에서는 미세입자, 고산 지역에서는 조대입자 비율이 더 큰 특징을 나타내었다.

또한 두 지역의 미세먼지 이온성분 농도를 조대입자와 미세입자로 구분하여 각 성분별 농도를 Table 22와 Figure 17~20에 비교하였다. 결과에서 PM<sub>10-2.5</sub> 조대입자(n=12)의 이온성분 농도는 한라산 1100 고지에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Na<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > K<sup>+</sup> > HCOO<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 순이었다. 그리고 고산지역에서는 Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Mg<sup>2+</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > K<sup>+</sup> > HCOO<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 순으로 두 지역 간에 다소의 차이를 나타내었다. 그리고 이들 이온성분들의 농도는 대부분 한라산 1100 고지에서 더 낮은 경향을 보였고, 단지 조대입자에서 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>만이 한라산 1100 고지에서 다소 높은 농도를 나타내었다. 특히 해염기원의 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup> 성분들은 한라산 1100 고지/고산 지역의 농도비가 조대입자에서 각각 0.19, 0.12, 0.22로 다른 성분들에 비해 현저한 차이를 보였다. 그리고 조대입자에서 해염입자의 유입 영향은 한라산 1100 고지에 비해 고산지역이 훨씬 큰 것으로 확인되었다.

또 Figure 20의 결과에서 보듯이 조대입자 조성은 한라산 1100 고지와 고산 지역에서 2차 오염물질(nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)이 각각 59.1%, 38.9%, 해염물질(Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>)이 24.9%, 52.3%로 1100 고지에서는 인위성분 조성이 해염 조성보다 큰 반면에 고산지역에서는 해염이 인위성분보다 더 큰 조성비를 나타내었다. 그리고 토양성분(nss-Ca<sup>2+</sup>)의 조성은 두 지역에서 8.3%, 2.7%로 한라산 1100 고지가 고산에 비해 더 큰 조성비를 나타내었다.

PM<sub>2.5</sub> 미세입자 이온성분의 농도는 한라산 1100 고지의 경우 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > HCOO<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 순으로 높게 나타났다. 그리고 고산지역에서는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> >

$\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^- > \text{F}^-$  순으로 조대입자에 그 차이가 적은 경향을 보였다. 미세입자에서는  $\text{NO}_3^-$ 만이 한라산 1100 고지에서 다소 높은 농도를 나타내었고, 해염기원의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  성분들은 한라산 1100 고지/고산 지역의 농도비가 미세입자에서 각각 0.18, 0.48, 0.43로 다른 성분들에 비교적 큰 차이를 보였다.

그리고 미세입자에서 이온성분의 조성비는 Figure 21의 결과와 같이 2차 오염물질( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ )이 한라산 1100 고지와 고산지역에서 각각 92.4%와 87.2%를 차지하여 조대입자보다 1.6배, 2.2배 더 높았다. 그러나 해염( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )은 두 지역에서 각각 2.6%, 8.3%로 상반된 경향을 보였고, 토양( $\text{nss-Ca}^{2+}$ ) 성분은 0.8%, 0.7%의 조성을 나타내었다. 그리고 미세입자에서 역시 2차 오염물질의 조성은 한라산 1100 고지에서 더 높으나 해염성분의 조성은 고산지역이 훨씬 더 높은 경향을 보이는 것으로 조사되었다.

Table 22. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse and fine particles at Mt. Halla-1100 Site and Gosan Site.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )					
	Coarse ( $\text{PM}_{10-2.5}$ )			Fine ( $\text{PM}_{2.5}$ )		
	Mt. Halla -1100 (H)	Gosan (G)	H/G	Mt. Halla -1100 (H)	Gosan (G)	H/G
$\text{NH}_4^+$	0.14	0.38	0.37	1.92	2.19	0.88
$\text{Na}^+$	0.36	1.88	0.19	0.12	0.65	0.18
$\text{K}^+$	0.05	0.08	0.63	0.16	0.20	0.80
$\text{nss-Ca}^{2+}$	0.23	0.24	0.96	0.07	0.07	1.00
$\text{Mg}^{2+}$	0.06	0.27	0.22	0.03	0.07	0.43
$\text{nss-SO}_4^{2-}$	0.58	0.37	1.57	4.73	5.80	0.82
$\text{NO}_3^-$	0.92	2.71	0.34	1.22	1.06	1.15
$\text{Cl}^-$	0.33	2.78	0.12	0.10	0.21	0.48
$\text{HCOO}^-$	0.02	0.03	0.67	0.03	0.05	0.60
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	0.06	0.13	0.46	0.11	0.06	1.83



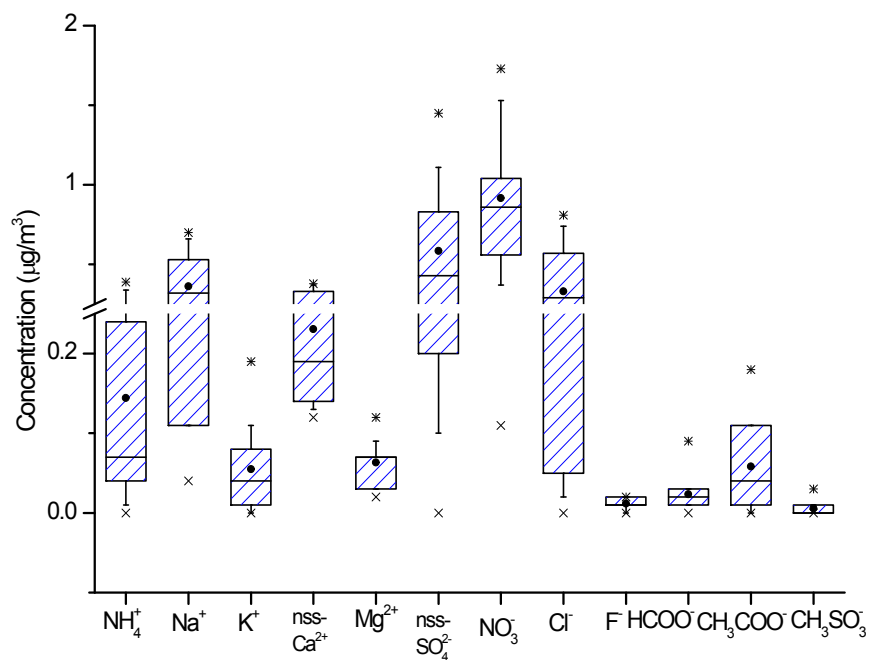


Figure 17. Concentration comparison of ionic species in PM<sub>10-2.5</sub> coarse particles at Mt. Halla-1100 Site.

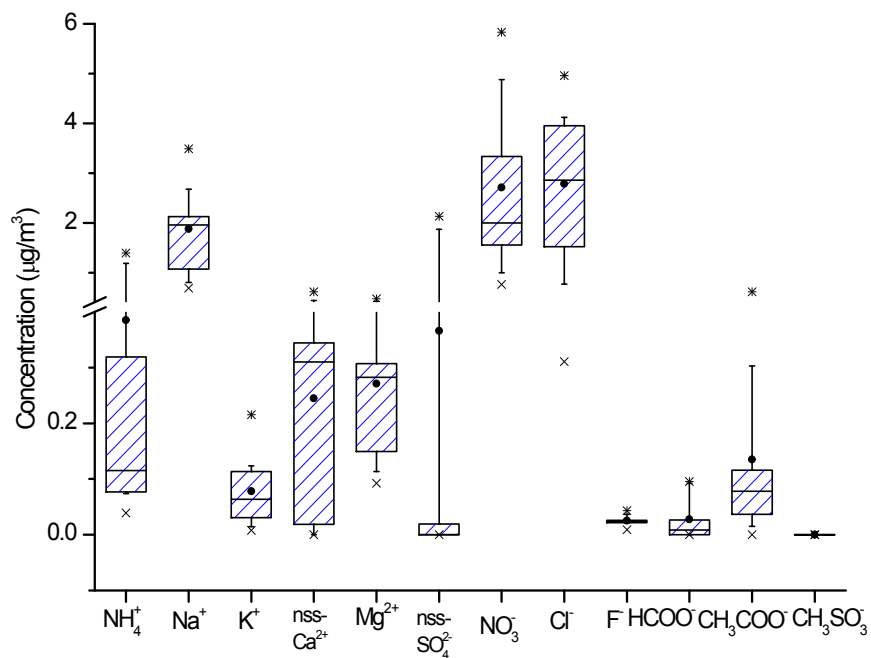


Figure 18. Concentration comparison of ionic species in PM<sub>10-2.5</sub> coarse particles at Gosan Site.

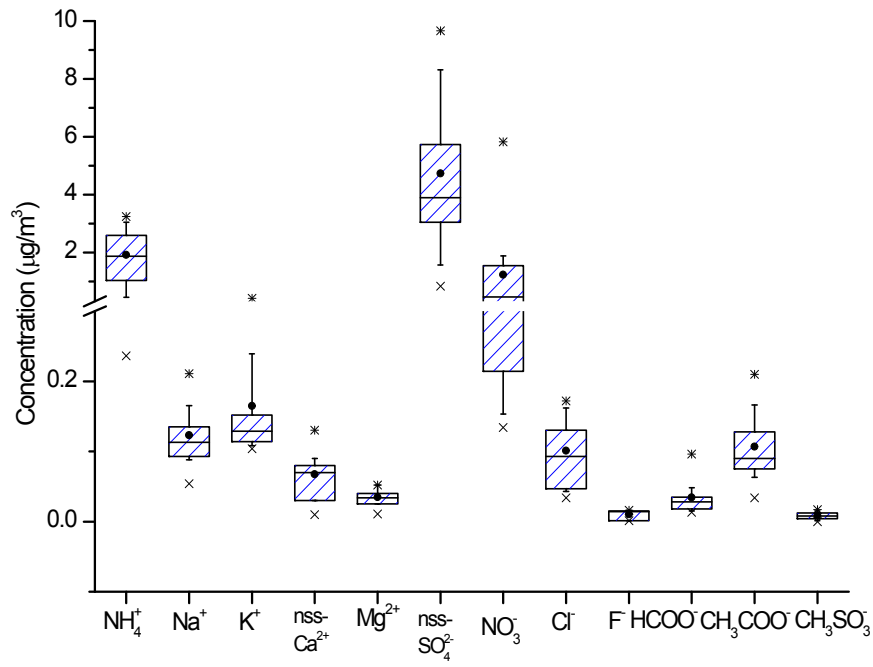


Figure 19. Concentration comparison of ionic species in PM<sub>2.5</sub> fine particles at Mt. Halla-1100 Site.

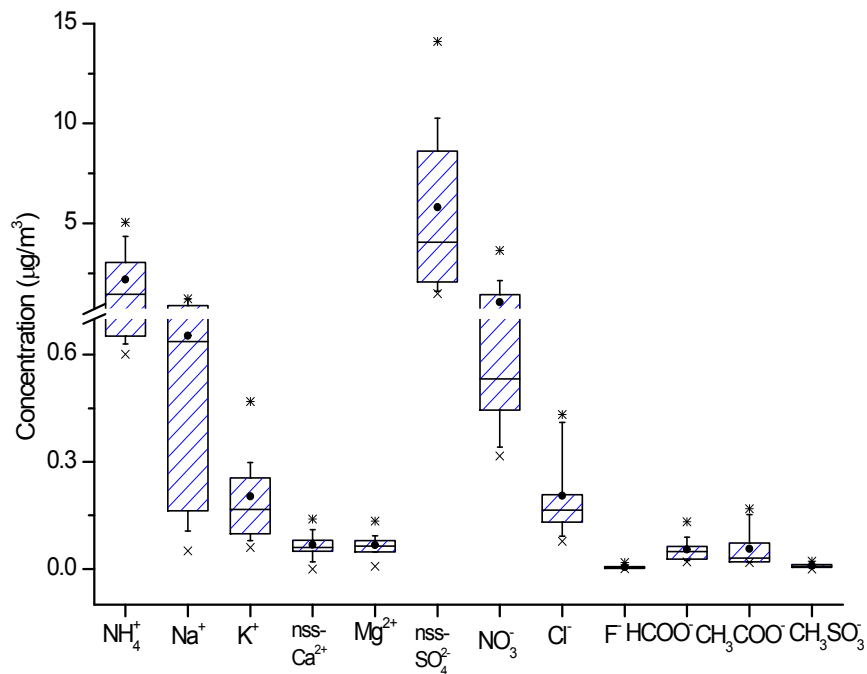


Figure 20. Concentration comparison of ionic species in PM<sub>2.5</sub> fine particles at Gosan Site.

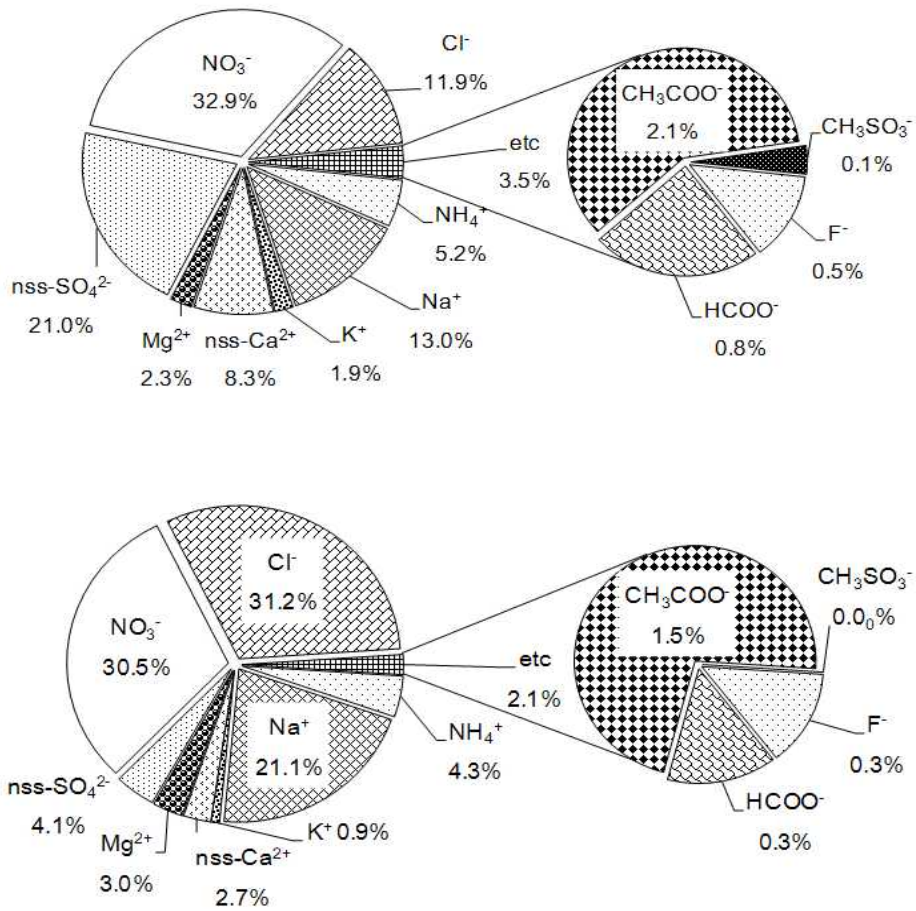


Figure 21. Composition ratios of PM<sub>10-2.5</sub> coarse particle at Mt. Halla-1100 Site (upper) and Gosan Site (lower).

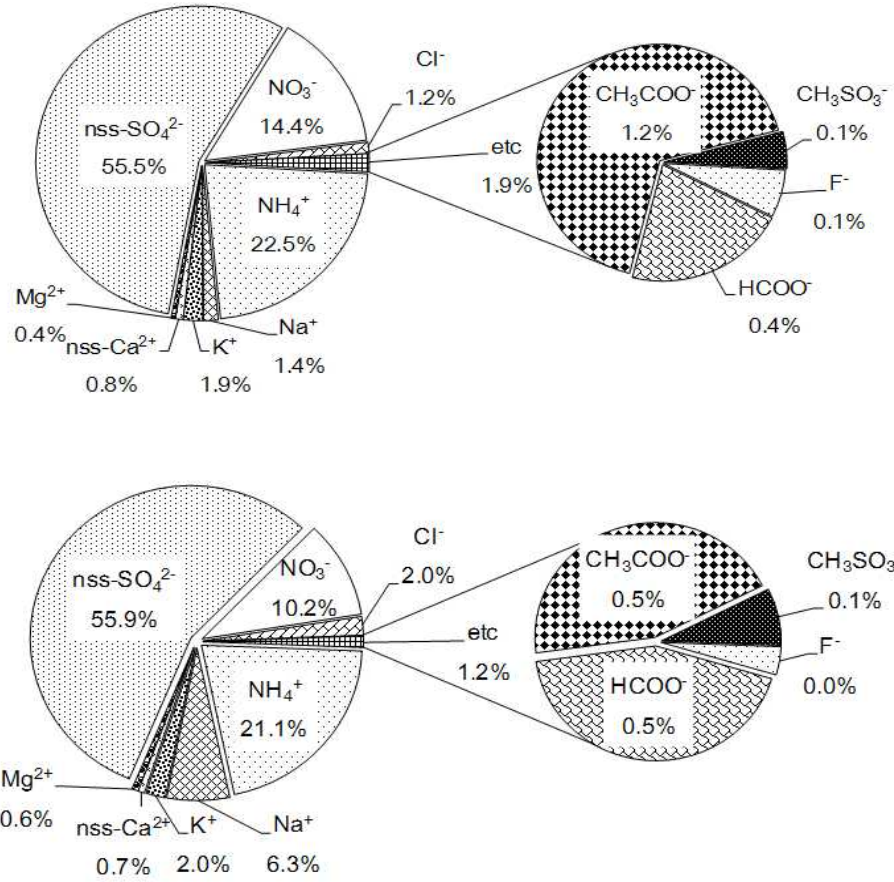


Figure 22. Composition ratios of PM<sub>2.5</sub> fine particles at Mt. Halla-1100 Site (upper) and Gosan Site (lower).

## IV. 결 론

대기 경계층에 위치한 제주도 한라산 1100 고지 배경지역에서 2012년 가을철에 미세먼지 시료를 채취, 분석하여 미세먼지의 화학조성과 오염특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

한라산 1100고지의 미세먼지 질량농도는  $PM_{10}$   $22.4 \pm 8.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $PM_{2.5}$   $13.9 \pm 4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고,  $PM_{2.5}$  미세입자 질량농도는  $PM_{10}$ 의 약 62.1%를 차지하였다. 또  $PM_{10-2.5}$  조대입자의 질량농도는  $8.5 \pm 4.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로  $PM_{10}$ 의 약 37.9%를 차지하였다.

$PM_{10}$  미세먼지 이온성분 농도는  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 가  $6.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{NH}_4^+$ 이  $2.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{NO}_3^-$ 이  $2.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높았고 이온성분의 86.0%를 차지하였다. 원소성분은 인위적 기원 성분(S, Pb, Zn)이 40.6%, 토양 성분(Al, Ca, Fe)이 33.7%, 해염 성분(Na, Mg)이 16.8%로 이들이 전체 원소성분의 91.1%를 차지하였다. 또  $PM_{2.5}$  미세입자에서는  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  농도가 각각  $4.81$ ,  $1.97$ ,  $1.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높았고, 전체 이온성분의 91.7%를 차지하였다. 반면에  $PM_{10-2.5}$  조대입자에서는  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ 은 농도가  $PM_{2.5}$ 에 비해 더 낮고 전체 이온성분의 69.6%를 차지하였으나  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$  농도는  $PM_{2.5}$ 에 비해 더 높게 분포하는 경향을 보였다. 한라산 1100 고지 미세먼지에서  $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  비는  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$ 에서 각각 2.30, 3.81로 도시지역에 비해 더 큰 값을 나타내었고, 자동차 등에 의한 인위적 오염 배출 영향이 낮은 것으로 조사되었다.

미세먼지에서 무기산의 산성화 기여율은  $PM_{10}$ 에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 과  $\text{NO}_3^-$ 이 각각 76.5%, 21.1%이었고,  $PM_{2.5}$ 에서는 80.6%, 16.1%이었다. 반면에  $\text{HCOO}^-$ 와  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  유기산의 산성화 기여율은  $PM_{10}$ 에서 1.8%,  $PM_{2.5}$ 에서 2.4%로 무기산에 비해 훨씬 낮았다. 또한 중화율은 암모니아에 의한 중화율이  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$ 에서 각각 76.5, 86.2%, 탄산칼슘에 의한 중화율이 각각 9.9, 3.8%로  $\text{NH}_3$ 에 의한 기여율이 훨씬 큰 것으로 조사되었다.

요인분석법으로 미세먼지 성분의 발생기원을 조사해본 결과,  $PM_{10-2.5}$  조대입자는 해염, 토양, 인위 순으로 영향을 많이 받고 있으나,  $PM_{2.5}$  미세입자는 인위적 기원과 토양의 영향이 더 크고, 그 다음으로 해염의 유입 영향을 받고 있는

것으로 추정되었다.

한라산 1100고지와 고산 지역의 조대입자와 미세입자 조성을 비교해 본 결과, 고산지역은 조대입자와 미세입자 모두 해염의 영향을 많이 받았고, 한라산 1100 고지는 미세입자에서 2차 오염물질의 영향이 큰 특징을 나타내었다.

## V. 참 고 문 헌

1. 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997-2001년 제주도 고산지역 PM<sub>2.5</sub>미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
2. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003) 고산에서 측정한 입자상 질산염 농도 특성. 한국대기환경학회 추계학술대회 논문집, 293-294.
3. 김영성 (2003) 대기 중 잔류성 유기오염물질과 중금속의 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 19(2), 113-132.
4. 김용표 (2006) 서울의 미세먼지에 의한 대기오염, 한국대기환경학회지, 22(5), 535-553.
5. 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) [논문]제주도 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
6. 김행범 (2011) 제주도 고산지역과 한라산 1100 고지 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 에어로졸 성분의 배경농도 비교, 제주대학교 대학원, 석사학위 논문.
7. 대기환경연구회, 대기오염개론 (1995).
8. 문지용, 김영복, 이지영, 정기호. (2001) 울산 대기 중 중금속 분포특성, 분석과 학, 14(5), 442-450
9. 박기형, 조정구 (2009) 부산지역 대기 중 초미세먼지의 화학적 조성과 오염특성 평가 연구(I), 보건환경연구원보, 19(1), 187-198.
10. 박기형, 정재원, 조정구 (2012) 부산지역 대기 중 미세먼지(PM<sub>2.5</sub>)의 화학적 조성과 오염특성 평가 연구(III) 보건환경연구원보, 22(1), 142-159.
11. 방소영, 백광욱, 정진도, 남재철 (2004) 한반도 서해안 배경지역 미세입자의 화학적 특성 연구, 한국환경보건학회지, 30(5), 455-468.
12. 봉춘근, 김동술 (2002) 미세먼지의 물리·화학적 특성과 오염원 관리, 첨단환경기술, 6-17.
13. 서울특별시 대기환경정보 (2012). <http://cleanair.seoul.go.kr/>
14. 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서 빗물 이온 농도 분석, 한국대기환경학회지, 10(2), 98-104

15. 오미석, 이태정, 김동술 (2009) PMF 모델을 이용한 용인-수원경계지역에서의 부유분진의 크기별 오염원 확인, 한국대기환경학회지, 25(2), 108-121.
16. 우정현 (2009) 수도권 미세먼지 환경 개선을 위한 미국의 대기환경정책 사례 조사 연구, 한국대기환경학회지, 25(6), 579-593.
17. 이동은, 김원형, 조은경, 한중현, 강창희, 김기현 (2011) 제주도 고산지역 대기 미세먼지의 산성화 및 중화 특성, 한국대기환경학회지, 27(5), 603-613.
18. 이보경, 김영훈, 하재윤, 이동수 (2005) 자동연속측정시스템 개발 및 이 시스템을 이용한 서울 대기 중 PM<sub>2.5</sub>의 화학적 조성과 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 21(4), 439-458.
19. 이순봉, 정덕상, 조은경, 김현아, 황은영, 강창희 (2011) PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지의 조성 및 오염 특성, 분석과학, 24(4), 310-318.
20. 이승훈 (2013) 2010~2011년 제주도 고산지역 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지의 화학 조성, 제주대학교 대학원, 석사학위 논문.
21. 이학성, 강충민, 강병욱, 김희강 (1999) 서울지역 여름철과 겨울철 산성 오염 물질의 농도 특성에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 15(2), 113-120.
22. 조은경 (2010) 2008년 국내 배경지역 PM<sub>10</sub> 및 PM<sub>2.5</sub> 미세먼지의 화학 조성 분석, 제주대학교 대학원, 석사학위 논문.
23. 주재희, 황인조 (2011) 통계학적 해석을 통한 강하분진의 화학적 특성과약과 공간분포에 관한 연구, 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, 265-265.
24. 진형아, 이주형, 이경미, 이향경, 김보은, 이동원, 홍유덕 (2012) 국내 배출원 별 PM<sub>2.5</sub> 배출량 산정 및 배출 기여도 분석, 한국대기환경학회지, 28(2), 211-221.
25. 최배진, 김기현 (2003) [환경] 대기 분진 중 중금속 성분의 공간적 농도분포 특성 비교 : 서울시 7개 관측점을 중심으로, 분석과학, 16(2), 143-151.
26. 한지현, 이미혜, 김영성 (2008) 전국 도시대기 측정망의 2000-2005년 PM<sub>10</sub> 농도 군집분석, 한국대기환경학회지, 24(3), 300-309.
27. 허미숙, 김영호, 신덕영, 윤호균, 정호진, 김홍주, 정권 (2009) 서울시 대기 중 미세먼지(PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>)에 함유된 무기원소 원소성분의 발생원 평가, 한국대기환경학회 학술대회논문집, 321-323.



28. 허화영 (2005) 인천시 대기 중 미세먼지 농도측정 및 발생원별 기여도 추정  
에 관한 연구, 인하대학교 석사학위 논문.
29. 홍상범, 정덕상, 이순봉, 이동은, 신승희, 강창희 (2011). 제주도 해안과 산간  
지역 대기 에어러솔의 이온조성 비교, 분석과학, 24(1), 24-37.
30. 홍상범 (1998) 제주지역 빗물의 특성 연구 : 1997-1998년 강수의 산성화 및  
중화 특성, 제주대학교 대학원, 석사학위논문.
31. 환경부 (2013) <http://www.me.go.kr/>
32. 황길영, 이미혜, 신범철, 이강웅, 이재학 심재설 (2008) 이어도 해양과학기지  
에서 관측된 PM<sub>2.5</sub> 농도와 이온조성, 한국대기환경학회지, 24(5), 501-511.
33. 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
34. 황은영 (2013) 제주도 고산지역 TSP, PM<sub>2.5</sub> 에어로졸의 계절별 화학조성 비  
교, 제주대학교 대학원, 석사학위논문.
35. Aardenne, J.A.van., G.R. Carmichael, H.L. II<sup>c</sup>, D. Streets, and L. Hordijk  
(1999) Anthropogenic NO<sub>x</sub> emissions in asia in the period 1990 - 2020.  
*Atmospheric Environment*, 33(4), 633-646.
36. Colbeck. I. (2008a) Environmental Chemistry of Aerosols, Blackwell Publishing  
Ltd., U.K., 3-11.
37. Galloway, J.N. and W.C. Keene (1989) Processes controlling the concentrations  
of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, HCOO<sub>T</sub> and CH<sub>3</sub>COO<sub>T</sub> in precipitation on Bermuda,  
*Tellus*, 41B, 427-443.
38. He, Z., Y.J. Kim, K.O. Ogunjobi, J.E. Kim, and S.Y. Ryu (2004) Carbonaceous  
aerosol characteristics of PM<sub>2.5</sub> particles in North eastern Asia in summer 2002,  
*Atmospheric Environment*, 38, 1795-1800.
39. Ho, K.F., S.C. Lee, C.K. Chan, J.C. Yu, J.C. Chow, and X.H. Yao (2003)  
Characterization of chemical species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Hong  
Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31-39.
40. Holler, R., S. Tohno, M. Kasahara, and R. Hitzenberger (2002) Long-term

- characterization of carbonaceous aerosol in Uji, Japan, *Atmospheric Environment*, 36(8), 1267-1275.
41. Kang, C.H., W.H. Kim, H.J. Ko, and S.B. Hong (2009) Asian Dust effects on Total Suspended Particulate (TSP) compositions at Gosan in Jeju Island, Korea, *Atmospheric Research*, 94(2), 345-355.
  42. Kermien, V.M., T.A. Pakkanen and R.E. Hillamo (1997) Interactions between inorganic trace gases and supermicrometer particles at a coastal site, *Atmospheric Environment*, 31(17), 2753-2765.
  43. Khan, M.F., Y. Shirasuna, K. Hirano, and S. Masunaga (2010) Characterization of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5-10</sub> and PM > 10 in ambient air, Yokohama, Japan, *Atmospheric Research*, 96(1), 159-172.
  44. Khwaja, H.A. (1995) Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site, *Atmospheric Environment*, 29(1), 127-139.
  45. Kim, Y.J., K.W. Kyung, S.D. 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, *Atmospheric Environment*, 40, 593-605.
  46. Lee H.S. and B.W. Kang (2001) Chemical characteristics of principal PM<sub>2.5</sub> species in Chongju, south Korea, *Atmospheric Environment*, 35, 739-746.
  47. Mainey, A. and T. William (1999) Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: (Chapter IO-3) Chemical Species Analysis of Filter-Collected Suspended Particulate Matter, *US Environmental Protection Agency EPA/625/R-96/010a*, 1-27.
  48. McMurry, P., M. Shepherd, and J. Vickery (2004) Particulate Matter Science for Policy Makers; a NARSTO Assessment (Chapter 3), Cambridge University Press., U.K.
  49. MOE, Ministry of Environment (2005) 2005 White Paper of Environment, 375-378.

50. NARSTO (2003) Particulate Matter Science for Policy Makers: A NARSTO Assessment Chapter 3 (see <http://www.cgenv.com/Narsto/>).
51. Nishikawa M., S. Kanamori, N. Kanamori, T. Mizoguchi (1991) Kosa aerosol as eolian carrier of anthropogenic material, *Science of the Total Environment*, 107, 13-27.
52. Oravisjärvi, K., K.L. Timonen, T. Wiikinkoski, A.R. Ruuskanen, K. Heinänen, and J. Ruuskanen (2003) Source contributions to PM<sub>2.5</sub> particles in the urban air of a town situated close to a steel works, *Atmospheric Environment*, 37(8), 1013-1022.
53. Page, S. (2006) EPA's proposal to revise the PM standards, *Environ. Manage.*, June 2006, 11-14.
54. Park, M.H., Y.P. Kim, C.H. Kang and S.G. Shim (2004) Aerosol composition change between 1992 and 2002 at Gosan, Korea, *Journal of Geophysical Research*, 109(D19S13), 1-7.
55. 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(2), 216-222.
56. Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) Atmospheric Chemistry and Physics, John Wiley and Sons, Inc., New York, U.S.A., 408.
57. Suh, H.H., G.A. Allen, B. Aurian-Blájeni, P. Koutrakis, and R.M. Burton (1994) Field method comparison for the characterization of acid aerosols and gases. *Atmospheric Environment*, 28(18), 2981-2989.
58. Taylor, S.R., S.M. McLennan (1985) The Continental Crust: Its Composition and Evolution, *Blackwell Sci.*, Cambridge, Mass., 312.
59. US; air Quality Statics Report (2012)
60. Wall, S.M., W. John, J.L. Ondo (1988) Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species, *Atmospheric Environment*, 22, 1649-1656.

61. Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Suna, S. Chen, and A. Zheng (2005) The ion chemistry and the source of PM<sub>2.5</sub> aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment*, 39, 3771-3784.
62. 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<sub>2.5</sub> and TSP aerosol in Shanghai, *Atmospheric Environment*, 40(16), 2935 - 2952.
63. Willeke, K. and K.T. Whitby (1975) Atmospheric aerosols: size distribution interpretation, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 25(5), 529-534.
64. Wolff G.T, Korsog P.E, Kelly N.A and Ferman M.A (1985) Relationship between Fine Particulate Species, Gaseous Pollutants and Meteorological Parameters in Detroit, *Atmospheric Environment*, 19(8), 1341-1349.

## 감사의 글

2년 동안의 짧지만 길었던 석사생활을 마무리하면서 무사히 졸업을 할 수 있도록 많은 도움을 주셨던 분들께 감사의 말씀 전합니다.

우선 부족한 점이 많은 저를 여기까지 이끌어 주신 강창희 지도교수님께 진심으로 감사의 말씀드립니다. 그리고 항상 열정적인 모습으로 지도해주신 정덕상 교수님, 변종철 교수님, 김덕수 교수님, 이선주 교수님, 김원형 교수님, 이남호 교수님께 감사의 말씀 드립니다.

연구실 생활 하면서 항상 신경써주면서 많은 것을 가르쳐 주신 회정 선생님과 항상 힘내라고 격려해주시는 승주선생님 고맙습니다. 논문 작업할 때 밤늦게까지 같이 고생하시고 격려해주신 이동은 선생님, 송정민 선생님, 김기주 선생님께서도 감사의 말씀 드립니다. 그리고 많이 가르쳐 주고 든든한 지원해준 내 동기 승훈이, 석사생활을 항상 웃을 수 있게 해준 은영이, 현아, 준오 그리고 내 부족한 부분을 채워준 동림이와 함께 기쁨을 나누고 싶습니다.

실험실 일을 열심히 도와 논문이 나올 수 있도록 밑거름이 되었던 수현이, 은옥이, 재윤이, 통일이에게도 고마운 마음을 전합니다. 힘들 때 의지가 될 수 있는 04학번 동기들 준환, 민국, 은경, 유미, 주희, 은정 모두 고마워. 내 친구 무종이도 내짜증 받아주느라 고마웠다. 그리고 다음에 졸업하실 승혁형 형수형 좀만 더 고생하세요. 이번에 논문 쓰느라 고생한 성천이, 정환이, 승준이도 고생했고 고마웠었어. 또 믿고 의지가 되는 우리 학술부 형민이 승희 고마워.

마지막으로 항상 날 믿어주는 미정아, 짜증 다 받아주는 누나한테도 고맙다고 전하고 싶고, 이제까지 잘 키워주신 우리 어머니 아버지, 그리고 우리 성할머니, 외할아버지 외할머니 모두 고맙고 사랑합니다.