



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

한라산 1100고지 대기 미세먼지의
화학조성 및 배출특성:
2012~2013년 측정

濟州大學校 大學院

化 學 科

朴 成 賢

2018年 2月



한라산 1100고지 대기 미세먼지의
화학조성 및 배출특성:
2012~2013년 측정




指導教授 姜 昌 禧

朴 成 賢

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2018年 2月

朴成賢의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 金原亨 
委 員 卞鍾勳 
委 員 姜昌禧 

濟州大學校 大學院

2018年 2月

Chemical Compositions and Emission
Characteristics of Atmospheric Fine Particulate Matters
at the 1100 Site of Mt. Halla, Jeju during 2012~2013

Sung-Hyun Park
(Supervised by Professor Chang-Hee Kang)

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

2018. 2.

This thesis has been examined and approved.

Won Hyung Kim
Jong chul Byun
Chang Hee Kang

.....
Date

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	v
ABSTRACT	viii
I. 서 론	1
II. 연구 방법	5
1. 미세먼지 시료 채취	5
1.1 시료 채취 지점	5
1.2 측정기기	5
2. 미세먼지의 시료 채취 및 분석	7
2.1 PM ₁₀ 미세먼지 시료 채취	7
2.2 PM _{2.5} 미세먼지 시료 채취	7
2.3 미세먼지 질량농도 측정	7
2.4 수용성 이온성분 분석	8
2.5 원소 성분 분석	10
III. 결과 및 고찰	13
1. 미세먼지 질량농도	13
2. 이온 수치 비교	16
3. 미세먼지 조성	18
3.1 PM ₁₀ 조성	18
3.2 PM _{2.5} 조성	26
3.3 PM ₁₀ 입자와 PM _{2.5} 입자 조성 비교	30
3.4 성분들 간 상관성	34
3.5 미세먼지 성분의 배출원 특성	39
3.6 기류 이동 경로별 조성비교	44

4. 기상현상별 화학조성 특성	47
4.1 황사 미세먼지의 화학조성	47
4.2 연무 미세먼지의 화학조성	59
4.3 박무 미세먼지의 화학조성	68
5. 해양 및 토양의 영향	76
5.1 해양 농축 인자	76
5.2 토양 농축 인자	79
6. 산성화 및 중화 특성	81
6.1 기상현상별 산성화 특성	81
5.1 기상현상별 중화 특성	85
IV. 결 론	87
V. 참 고 문 헌	89

List of Tables

Table 1. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for IC analysis (n=7).	9
Table 2. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-OES analysis.	11
Table 3. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-MS analysis.	12
Table 4. Mass concentrations of PM ₁₀ and PM _{2.5} at Mt. Halla-1100 site during non-event days.	14
Table 5. Mass concentrations of PM ₁₀ and PM _{2.5} at Mt. Halla-1100 and other foreign sites.	15
Table 6. Concentrations of ionic species in PM ₁₀ aerosols at Mt. Halla-1100 site.	20
Table 7. Concentrations of elemental species in PM ₁₀ aerosols at Mt. Halla-1100 site.	24
Table 8. Concentrations of ionic species in PM _{2.5} aerosols at Mt. Halla-1100 site.	28
Table 9. Concentrations and their ratios of ionic species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols at Mt. Halla-1100 site.	32
Table 10. Cross correlations between ionic species of PM ₁₀ aerosols at Mt. Halla-1100 site.	36
Table 11. Cross correlations between ionic species of PM _{2.5} aerosols at Mt. Halla-1100 site.	37
Table 12. Cross correlations between elemental species of PM ₁₀ aerosols at Mt. Halla-1100 site.	38
Table 13. Rotated varimax factor analysis for ionic species in PM ₁₀ aerosols at Mt. Halla-1100 site.	41
Table 14. Rotated varimax factor analysis for ionic species in PM _{2.5} aerosols at Mt. Halla-1100 site.	42
Table 15. Rotated varimax factor analysis for elemental species of PM ₁₀ aerosols at Mt. Halla-1100 site.	43

Table 16. Concentrations of ionic species for the inflow pathways during cluster 1~3.	46
Table 17. Mass concentrations of PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols at Mt. Halla-1100 site during Asian dust (AD) days.	49
Table 18. AD/NE ratios of PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols at Mt. Halla-1100 site during Asian dust days at Mt. Halla-1100 site.	49
Table 19. Concentrations and their ratios of ionic species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	53
Table 20. Concentrations and their ratios of elemental species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	57
Table 21. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.	61
Table 22. Concentrations and their ratios of elemental species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.	65
Table 23. Concentrations and their ratios of ionic species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.	70
Table 24. Concentrations and their ratios of elemental species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.	74
Table 25. Seawater enrichment factors for ionic species of PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols.	78
Table 26. Crustal enrichment factors for elemental species of PM ₁₀	80
Table 27. Comparison between the sums of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols.	82
Table 28. Acidification contributions (%) of acidic anions during non-event, Asian dust, haze and mist days.	84
Table 29. Neutralization factors by ammonia and calcium carbonate in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during non-event, Asian dust, haze and mist days.	86

List of Figures

Figure 1. Variations of PM_{10} , $PM_{2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ mass concentrations at Mt. Halla-1100 site during the study.	15
Figure 2. Correlations of $\Sigma[Cation]_{eq}$ versus $\Sigma[Anion]_{eq}$ for the analytical data of PM_{10} aerosols at at Mt. Halla-1100 site.	17
Figure 3. Correlations of $\Sigma[Cation]_{eq}$ versus $\Sigma[Anion]_{eq}$ for the analytical data of $PM_{2.5}$ aerosols at Mt. Halla-1100 site.	17
Figure 4. Comparison of ionic concentrations in PM_{10} aerosols at Mt. Halla-1100 site.	21
Figure 5. Composition ratio of ionic species in PM_{210} aerosols Comparison of ionic concentrations in PM_{10} aerosols at Mt. Halla-1100 site.	21
Figure 6. Comparison of elemental concentrations in PM_{10} aerosols at Mt. Halla-1100 site.	25
Figure 7. Composition ratio of elemental species in PM_{10} aerosols at Mt. Halla-1100 site.	25
Figure 8. Comparison of ionic concentrations in $PM_{2.5}$ aerosols at Mt. Halla-1100 site.	29
Figure 9. Composition ratio of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols at Mt. Halla-1100 site.	29
Figure 10. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols at Mt. Halla-1100 site.	33
Figure 11. Composition ratios of ionic species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols at Mt. Halla-1100 site.	33
Figure 12. Clustered back trajectories of air masses at Mt. Halla-1100 site. ·	45
Figure 13. 5-Day back trajectories for the Asian dust days oon Mar 19th, 2013, Jan 1th, 2014 at Mt. Halla-1100 site.	50

Figure 14. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	54
Figure 15. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	54
Figure 16. Composition ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during Asian dust and non-event days.	55
Figure 17. Composition ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust and non-event days.	55
Figure 18. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	58
Figure 19. Composition ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Asian dust and non-event days.	58
Figure 20. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.	62
Figure 21. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.	62
Figure 22. Composition ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during haze and non-event days.	63
Figure 23. Composition ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during haze and non-event days.	63
Figure 24. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.	66
Figure 25. Composition ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during haze and non-event days.	66
Figure 26. 5-Day back trajectories for the haze days on Apr 5th, 2012, Mar 4th, Oct 24th and 30th, Nov 5th, 2013 at Mt. Halla-1100 site.	67

Figure 27. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.	71
Figure 28. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.	71
Figure 29. Composition ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.	72
Figure 30. Composition ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.	72
Figure 31. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.	75
Figure 32. Composition ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during mist and non-event days.	75

ABSTRACT

The PM₁₀ and PM_{2.5} samples were collected at the 1100 m site of Mt. Halla in Jeju Island, which is a background site located at the atmospheric boundary layer (ABL), during the period of 2012–2013. Their ionic and elemental species were analyzed, in order to examine the chemical compositions and emission characteristics of fine particulate matters in accordance with the different meteorological phenomena. Mass concentrations of the PM₁₀ and PM_{2.5} were 21.1±11.7 and 12.4±6.9 µg/m³, respectively, during the non-event days. From the comparison of ion balance, the correlation coefficients (r) between the sums of cationic and anionic equivalent concentrations were 0.986 and 0.984, respectively, for PM₁₀ and PM_{2.5} fine particulate matters, indicating the good correlations.

In PM₁₀ fine particulate matters, the concentrations of secondary pollutants such as nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, and NO₃⁻ were 5.51, 1.94 and 1.35 µg/m³, respectively. In PM_{2.5} fine particulate matters, their concentrations were 4.41, 1.65, and 0.53 µg/m³, respectively. Meanwhile, the elemental compositions of PM₁₀ showed 46.6% for anthropogenic (Zn, Pb, Ni), 31.4% for soil (Al, Fe, Ca) sources.

Based on the study of size-fractionated particle compositions, the PM_{2.5}/PM₁₀ concentration ratios of nss-SO₄²⁻ and NH₄⁺ were 0.8, 0.9, respectively, indicating that those species were mostly existed in PM_{2.5} particles. On the other hand, marine and soil species such as Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺, and nss-Ca²⁺ were rich in PM₁₀ particles.

From the study of source origins by the principal component analysis, the ionic species of PM₁₀ fine particulate matters were mostly originated from anthropogenic sources, followed next by marine, plant, and mixed soil-anthropogenic sources. While the compositions of PM_{2.5} fine particulate

matters were influenced mainly by anthropogenic sources, followed next by plant, marine, and mixed soil-anthropogenic sources.

During the Asian dust periods, the concentrations of nss-Ca^{2+} and NO_3^- were increased highly as 12.3 and 3.8 times in PM_{10} , and 3.4 and 5.3 times in $\text{PM}_{2.5}$, respectively, compared to non-event days. Especially, the concentrations of the crustal species such as Al, Fe, Ca, Mn, Ba, and Sr showed a noticeable increase during the Asian dust periods. For the haze events days, the concentrations of secondary pollutants increased 1.9~5.2 and 1.9~7.6 times in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$, respectively. Meanwhile, those for the mist event days were 1.6~2.1 and 1.2~2.1 times higher, respectively, in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$, compared to non-event days.

I. 서 론

세계보건기구(WHO)에서는 기후변화로 인한 대표적인 건강위험 요인으로 오존층 감소와 폭염, 그리고 미세먼지(Particulate Matter, PM) 등에 의한 대기오염을 주요 원인으로 보고 있다. 특히 고농도 미세먼지는 노출 정도에 따라 뇌졸중, 심장마비, 폐질환, 심근경색, 천식을 포함한 만성 또는 급성 호흡기 질병을 일으키고 사망률을 높이는 것으로 나타나고 있다(송정민, 2017; WHO, 2014).

우리나라에서도 미세먼지에 대한 관심이 고조되면서 2015년부터 초미세먼지(PM_{2.5})에 대한 대기환경기준을 새롭게 설정하였다. 그리고 수도권은 물론 각 지자체에서도 다양한 배출량 저감대책 수립에 노력을 기울이고 있다(송정민, 2017; SMA, 2017; MOE, 2017). 하지만 주변지역에서 배출되어 편서풍을 타고 장거리 수송되는 각종 오염물질의 영향으로 관리에 어려움을 겪고 있다. 특히 최근에 빈번한 고농도 미세먼지는 중국 오염 영향을 직접적으로 받고 있는 것으로 나타나고 있다(송정민, 2017; Kim *et al.*, 2016; Koo *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2013).

환경부에서는 이러한 영향을 확인하기 위하여 2016년 5~6월에 미국 항공우주국(NASA)과 합동으로 ‘한-미 협력 국내 대기질 공동조사(KORUS-AQ)’를 실시하였다. KORUS-AQ는 수도권과 한반도 대기질 측정을 위하여 지상, 항공, 해상에서 동시에 3차원 입체관측을 실시하였다. 그리고 이 기간 동안에 서울 올림픽공원에서 측정한 결과를 기초로 고농도 미세먼지(PM_{2.5})의 발생 원인이 국내 52%, 국외 48%인 것으로 추정하였다. 이 중 국외의 경우 중국내륙 34%, 북한 9%, 기타 6% 정도로 영향을 미친 것으로 나타났다(송정민, 2017; NIMR, 2017).

일반적으로 입자상 물질(Particulate Matter)은 직경이 0.001~수십 μm 로 공기역학적 직경(aerodynamic particle diameter) 크기에 따라 크게 TSP (Total Suspended Particle), PM₁₀ (Particulate Matters with aerodynamic diameter less than 10 μm), PM_{2.5} (Particulate Matters with aerodynamic diameter less than 2.5 μm)로 구분하며, 이 중 PM₁₀을 미세먼지, PM_{2.5}를 초미세먼지로 분류하고 있다(배현주, 2014). PM₁₀에서 조대입자(coarse particles, $2.5 < D_p < 10 \mu\text{m}$)는 주로 지표면에서 기계적 과정을 거쳐 생성되는 토양, 해염 기원의 성분들로 직경이

크고 표면적이 작아 대기 체류시간이 짧고, 체내로 흡입되면 코와 후두에서 제거되어 위해성이 상대적으로 낮다. 그러나 연료 연소나 화학작용 또는 대기 광화학 반응에 의해 생성되는 PM_{2.5}는 입자직경이 작고 표면적이 커서 대기 중에 수일에서 수개월까지 체류하여 수백~수천 km까지 주변지역으로 넓게 확산된다. 특히 PM_{2.5}는 연소과정에서 직접 배출되거나 대기 중에서 화학 반응에 의해 휘발성 물질이 응축되어 가스에서 입자로의 전환 등과 같은 과정으로 대기 중에서 새로이 생성되는 이차 입자로 구성된다. 이차 입자의 주요 성분으로는 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺과 같은 수용성 이온이 전체의 1/3 이상을 차지하는 것으로 알려져 있다 (Kang *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 1999; Alpert and Hopke, 1981). 이러한 성분들은 많은 부분이 SO₂, NO_x, NH₃의 직접적인 배출로 인해 생성된다고 알려져 있다 (Yao *et al.*, 2002). 따라서 PM_{2.5}는 유해물질 흡착성이 크기 때문에 폐 깊숙이 유입되어 폐기능 저하, 심혈관계 질환, 만성 기관지염, 천식 등을 유발하는 등 인체 위해성이 높을 뿐만 아니라, 지구에 도달하는 태양빛을 흡수하거나 산란시켜 기후변화에도 영향을 주고 시정을 악화시키는 것으로 알려져 있다(조성환 등, 2016; 이용기 등, 2012). 또 조기 사망 영향인자로 작용하여 인체에 미치는 영향이 크기 때문에 세계보건기구(WHO) 국제암연구소(IARC)에서는 2013년에 이를 1급 발암물질로 규정하였다(황수희, 2015).

현재 대부분의 국가에서는 호흡성 입자(Respirable particle)인 PM₁₀ 질량농도를 기준으로 입자상 물질의 대기환경기준을 설정하고 있다. 유럽연합(EU)에서는 PM₁₀, PM_{2.5} 질량농도 기준을 연평균 각각 40, 25 µg/m³로 설정하여 규제하고 있으며, WHO에서는 이들 기준치를 연평균 20, 10 µg/m³로 보다 엄격하게 설정하고 있다(신수현, 2017; 환경부, 2009). 또 미국은 2006년에 인체영향에 대한 지속적인 연구 결과를 기초로 PM_{2.5} 기준을 추가하여 PM_{2.5}를 일평균 35 µg/m³의 기준을 적용하여 관리하고 있다(강공언 등, 2011).

우리나라는 1995년에 PM₁₀ 미세먼지에 대한 환경기준(일평균 150 µg/m³, 연평균 80µg/m³)을 설정하여 관리해 오고 있고, 2001년과 2007년에 개정을 거쳐 일평균 100 µg/m³와 연평균 50 µg/m³ 기준을 적용하였다. 그리고 PM_{2.5} 초미세먼지의 위해성이 부각되고 있는 세계적 추세에 부응하여 2011년에 초미세먼지의 환경기준을 일평균 50 µg/m³, 연평균 25 µg/m³로 설정하였고, 2015년부터 시행하고

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

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

황사는 주로 타카라마칸, 고비, 알라산 사막과 황하강 유역의 건조한 황토고원 지역에서 기류에 의해 상승한 미세한 모래먼지가 대기 중에 퍼져서 하늘을 덮었다가 서서히 강하하는 현상을 말한다(KMA, 2009). 이렇게 발생한 황사는 편서풍에 의해 우리나라와 일본을 포함한 동아시아 지역에 주로 영향을 미치고 있다. 우리나라에서 관측되는 황사입자는 크기가 1~10 μm 정도이며, 3 μm 내외의 입자가 가장 많은 것으로 나타나고 있어서 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지에 영향을 미치고 있다(Kim, 2006). 특히, 우리나라로 유입되는 황사는 이동경로에 따라 중국 산업·공업단지 지역에 발생하는 대기오염물질의 유기탄소, 수용성 염, 유해 중금속 등의 분포가 다르고, 이에 따른 피해도 다양하게 나타나고 있다(이영재, 2014; NIER, 2011).

연무는 시정이 1~10km 이상, 습도가 75% 이하의 상태로 대기 중에 연기, 먼지 등 건조한 미세입자가 대기에 부유되어 공기가 우유빛으로 흐려 보이는 현상이다(KMA, 2009). 연무는 대부분 도시나 공업지대와 같은 오염 지역에서는 공장과 주택으로부터 발생한 연기, 자동차 배기가스 등 인공적인 오염물질에 의해 발생되며, 이때 이차 오염물질인 암모늄, 질산염, 황산염 등이 증가한다(조현영, 2010; Sun *et al.*, 2006; Kang *et al.*, 2004).

박무는 연무현상과 강도를 구분하는 시정거리는 동일하다. 그러나 80~90% 이상의 높은 상대습도일 때 주로 나타나며, 2.5 μm 이하의 미세한 물방울이나

황산염, 질산염과 같은 흡습성 입자가 대기 중에 떠 있어서 먼 곳의 물체가 흐려 보이는 현상을 말한다(전영신 등, 2003). 이러한 박무는 공단지역 인근과 도시의 시정을 악화시키고, 기온과 습도 등의 기상인자에 의해 입자상 물질로의 입자전환 (gas to particle conversion) 및 입자응집(particle coagulation) 매커니즘에 영향을 준다. 그리고 입자상 물질의 농도 증가에 기여하기 때문에 대기 오염물질의 농도 분포와 연관된 매우 중요한 기상 현상이라고 할 수 있다(이형돈 등, 2013).

이처럼 황사, 연무, 박무 등의 기상현상은 대기 미세먼지의 조성변화에 크게 영향을 미치고 있다. 이 중 황사입자는 오랜 기간 계속된 자연현상이며, 주로 토양기원의 천연성분들이 주성분이다. 그러나 황사와 달리 연무는 자동차 배기가스, 산업체 연료 사용 등 인위적인 오염원으로부터 직접 배출되거나 광화학 스모그 등에 의해 생성된 이차 오염물질을 다량으로 포함한다. 따라서 황사나 연무 등의 기상현상에 따라 대기 미세먼지의 화학조성은 크게 다른 특징을 나타낸다(조현영 등, 2010; 전영신 등, 2003).

한라산 1100고지는 해발 1100m에 위치한 청정지역으로 대기경계층 상부를 통해 이동하는 월경성 대기오염물질의 거동을 파악하기에 적합한 조건을 갖추고 있다. 본 연구에서는 대기경계층 상층부를 통해 이동되는 미세먼지의 화학조성 특성을 조사하였다. 이를 위해 해발 1100m에 위치한 한라산 중턱의 측정소에서 PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지 시료를 채취하였고, 수용성 이온 및 원소 성분을 분석하였다. 그리고 이를 기초로 미세먼지의 오염 특성을 조사하고, 황사, 연무, 박무 등의 기상현상 변화에 따른 화학조성 특성을 비교하였다. 또한 이러한 연구를 통해 아시아 대륙에서 유입되는 오염물질의 장거리 이동특성을 이해하고, 최근 심화되고 있는 중국발 미세먼지의 장거리 수송 영향을 파악하고자 하였다.

II. 연구방법

1. 미세먼지 시료 채취

1.1 시료 채취 지점

PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지 시료는 한라산 1100고지 측정소(제주특별자치도 제주 시 애월읍 광령리 해발고도 1100m지점, 33°21'N, 126°27'E)에서 채취하였다. 한라산 1100고지 측정소는 대기경계층 상층부를 통해 이동하는 대기오염물질의 거동을 관찰하는데 유리한 입지적 조건을 갖추고 있으며, 주변에는 점오염원, 면오염원이 없고 시내지역과 20 km이상 떨어져 있는 청정지역이다. 또 주변 제2 횡단도로와는 서쪽으로 약 500m 떨어져 있어서 이동오염원의 영향을 비교적 적게 받고, 측정소 현장에 약 3m×4m 규격의 컨테이너와 전원설비를 갖추고 있다.

1.2 측정 기기

1.2.1 PM₁₀ Air Sampler

PM₁₀ 미세먼지 시료는 1100고지 현장의 컨테이너 옥상에 PM₁₀ Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-102, Korea)를 설치하여 채취하였고, 공기유속은 MFC (Mass Flow Controller)가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 16.7 L/min을 유지하였다.

1.2.2 PM_{2.5} Air Sampler

PM_{2.5} 미세먼지 시료는 PM_{2.5} WINS Impactor가 부착된 PM_{2.5} Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-103, Korea)를 사용하여 채취하였다. 이 샘플러의 공기유속은 MFC가 부착되어 초기부터 종료 시까지 16.7 L/min을 유지할 수 있는 자동 시스템이다.

1.2.3. Ion Chromatograph

미세먼지의 수용성 이온성분은 Ion Chromatograph (Metrohm, Modula IC, Switzerland)를 사용하여 분석하였다. 주요 양이온(NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 분석에는 Metrohm 818 IC Pump와 819 IC Detector, Metrohm Metrosep Cation-4-150 분리관을 사용하였고, 음이온(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) 분석에는 881 Compact IC Pro와 819 IC Detector, Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관을 사용하였다. 그리고 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-) 및 미량(F^- , CH_3SO_3^-) 성분 분석에는 881 Compact IC Pro와 819 IC Detector, Metrohm Metrosep A-SUPP-16 분리관을 사용하였다.

1.2.4 Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrophotometer

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

1.2.5 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer

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

1.2.6 Microwave Digestion System

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

1.2.7 pH meter

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

2. 미세먼지의 시료 채취 및 분석

2.1 PM₁₀ 미세먼지 시료 채취

PM₁₀ 미세먼지 시료는 PM₁₀ Sequential air sampler와 테프론 필터(Pall Co., Zeflour™, 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2012년 1월부터 2014년 1월 1일 까지 3일 간격, 24시간 단위로 총 223개를 채취하였다. 시료 채취 공기 유속은 MFC (Mass Flow Controler)가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 16.7 L/min을 유지하였다. 시료 필터는 현장에서 플라스틱 Petri Dish (SPL life Science, PS, 60×15 mm)에 넣어 테프론 테잎으로 밀봉한 상태로 실험실로 옮긴 후 데시케이터에서 건조 시킨 후 무게를 측정하였다.

2.2 PM_{2.5} 미세먼지 시료 채취

PM_{2.5} 미세먼지 시료는 PM_{2.5} Sequential air sampler와 테프론 필터(Pall Co., Zeflour™, 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2012년 1월부터 2014년 1월 1일 까지 3일 간격, 24 hr 단위로 총 206개를 채취하였다.

2.3 미세먼지 질량농도 측정

PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지 질량은 테플론 필터를 데시케이터에서 항량이 될 때까지 (72~96 시간) 건조시킨 후 0.01 mg 저울(Mettler Toledo, XP205, Switzerland)을 사용하여 시료 채취 전과 후의 무게 차이를 측정하였다. 그리고 미세먼지 질량농도는 측정된 질량을 총 유량으로 나누어 단위 부피당 질량(μg/m³)으로 환산하였다.

2.4 수용성 이온성분 분석

2.4.1 시료의 전처리

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

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

2.4.2 수용성 성분 분석

PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 의 수용성 이온성분은 Ion Chromatography (IC)법으로 분석 하였다. 양이온 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 은 Metrohm Modula IC (818 IC Pump, 819 IC detector)를 사용하여 Metrohm metrosep C4-150 분리관, 0.9 mL/min 유속, 25 μL 주입부피, 4.0 mM HNO_3 용리액의 조건으로 분석하였다. 표준검정곡선은 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 경우 Accustandard사의 1000 ppm 표준용액, NH_4^+ 은 1차표준물질 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Aldrich사, 순도 99.999%)을 사용하여 0.1 ~ 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 농도로 희석한 용액을 이용하여 작성하였다.

음이온 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 은 Metrohm 881 Compact IC Pro를 사용하여 Methrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관, 0.7 mL/min 유속, 50 μL 주입부피, 1.0 mM $\text{NaHCO}_3/3.2\ \text{mM}\ \text{Na}_2\text{CO}_3$ 용리액, 200 mM H_2SO_4 써프레스용액의 조건으로 분석하였다. 표준검정곡선은 1차 표준물질(Aldrich사 K_2SO_4 , 99.99%, KNO_3 99.99%, NaCl 99.999%)로 1000 ppm 표준용액을 조제한 후 0.1 ~ 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 농도로 희석한 용액을 이용하여 작성하였다.

유기산(HCOO^- , CH_3COO^-) 및 미량(F^- , CH_3SO_3^-)성분은 Metrohm 881 Compact

IC Pro를 사용하여 Metrosep-A-SUPP-16 분리관, 0.8 mL/min 유속, 100 μ L 시료 주입부피, 25.0 mM NaOH/3.0 mM Na₂CO₃ 용리액, 200 mM H₂SO₄ 써프레스용액의 조건으로 분석하였다. 표준용액의 농도는 10, 50, 100, 500 μ g/L이며, 유기산 표준용액은 나트륨염을 초순수에 녹여 조제하였다(Andreae *et al.*, 1997).

IC 분석 시 기기검출한계(Instrumental Detection Limit)는 표준검정곡선 작성에 사용한 최소농도 표준용액을 7회 반복 분석한 후 표준편차를 구하고, 여기에 Student-t (98% 신뢰수준, 3.14) 값을 곱하여 계산하였다. IC 분석 정밀도는 기기검출한계 측정 시 7회 반복한 데이터의 표준편차와 변동계수(CV, coefficient of variation)를 계산하여 확인하였다. 이렇게 구한 IC 분석의 기기검출한계(IDL)와 변동계수(CV)는 Table 1과 같다.

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

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

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

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

Species	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻
IDL (μ g/L)	5.4~9.6	3.1~18.7	7.3~17.9	2.4~17.9	3.8~11.9	1.5~4.8
CV (%)	0.4~2.1	0.8~4.9	0.8~5.5	0.2~5.6	0.8~2.8	0.1~1.5
Species	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻
IDL (μ g/L)	1.2~8.1	1.2~3.7	0.3~1.0	1.0~1.4	1.2~3.2	0.5~1.0
CV (%)	0.1~2.5	0.2~0.8	0.7~2.2	2.1~3.4	2.0~7.9	1.5~2.7

2.4.3 수소이온 농도 측정

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

2.5 원소 성분 분석

2.5.1 시료의 전처리

앞에서 반으로 절단한 PM₁₀ 필터와 PM_{2.5} 필터는 마이크로파 산분해법으로 전처리한 후 원소성분을 분석하였다. 전처리 과정은 US EPA의 'Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air (Method IO-3)' 방법에 따라 마이크로파 분해법으로 원소성분을 용출하였다(Mainey and William, 1999). 시료필터를 잘게 자른 후 테프론(PFA, polyfluoroalkoxy) 용기에 넣고, 여기에 5.55% HNO₃/16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가한 후 마이크로파를 조사하여 원소성분을 용출시켰다. 마이크로파는 1000 W RF power를 조사하여 온도를 15 분 동안 180°C로 상승시키고 이 온도에서 15 분간 유지시킨 후 서서히 냉각하였다. 마이크로파 분해를 마친 용액은 주사기 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 µm)로 불용성 입자를 거른 후, 3% HNO₃/8% HCl 혼합산 5 mL와 초순수를 가하여 용량플라스크 25 mL가 되도록 희석하였다.

2.5.2 원소 성분 분석

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

HNO₃/8% HCl를 사용하였다.

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

이러한 방법으로 20종의 원소성분을 ICP-OES와 ICP-MS로 분석한 기기조건과 기기검출한계는 Table 2, 3과 같다.

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

Instrument: Perkin Elmer, Model OPTIMA 7300DV					
Plasma conditions: RF Frequency = 40 MHz, RF power = 1.40 kW					
Gas Flow rate: Carrier gas = Ar 0.65 L/min, Auxiliary gas = 0.2 L/min Coolant gas = 15.0 L/min					
Sampling conditions: Pump Rate = 1.5 mL/min					
Nebulizer: Ultrasonic (CETAC Tech., U-5000AT)					
Detector: Segmented-array Charge-Coupled device Detector					
Element	Wavelength (nm)	Detection Limit (µg/mL)	Element	Wavelength (nm)	Detection Limit (µg/mL)
Al	396.153	~0.0007	Fe	259.939	~0.0015
Ca	396.847	~0.0022	Na	589.592	~0.0030
K	766.490	~0.0035	Mg	285.213	~0.0012
S	180.669	~0.0283			

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

Instrument: Perkin Elmer, Model ELAN DRC-e					
Plasma conditions: RF Frequency = 40 MHz, RF power = 1.50 kW					
Gas Flow rate: Carrier = 0.9~1.05 L/min, Auxiliary = Ar 1.2 L/min, Coolant = 15.0 L/min					
DRC parameters: NH ₃ reaction gas flow = 0.1~0.6 L/min					
Sampling conditions: Sampling depth = 7 mm from work coil, Sampling cone = Nickel, 1.1 mm orifice diameter Skimmer cone = Nickel, 0.9 mm orifice diameter Nebulizer = cross-flow type Sampling uptake rate = 0.4 mL/min					
Detector: Photomultiplier tube (PMT)					
Element	Mass (amu)	Detection Limit (µg/L)	Element	Mass (amu)	Detection Limit (µg/L)
Ti	48	~0.0942	Mn	55	~0.0314
Ba	138	~0.0942	Sr	88	~0.0942
Zn	64	~0.2198	V	51	~0.0942
Cr	52	~0.0628	Pb	208	~0.0628
Cu	63	~0.0628	Ni	58	~0.0942
Co	59	~0.0628	Mo	98	~0.0314
Cd	111	~0.0942			

III. 결과 및 고찰

1. 미세먼지 질량농도

본 연구에서는 2012년 1월 1일부터 2014년 1월 1일까지 제주도 한라산 1100고지에서 PM₁₀과 PM_{2.5}를 채취하여 질량농도를 측정하였다. 질량농도는 대기오염 공정시험방법에 따라 미세먼지를 필터에 포집하여 포집 전·후의 무게 차이와 공기 유량으로부터 아래 식을 적용하여 미세먼지의 질량 농도를 계산하였다(문지용 등, 2001). 연구기간 중 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도는 각각 25.0±20.0 µg/m³ (n=223)와 13.7±9.7 µg/m³ (n=206)이었고, 2012년부터 2013년 동안에 도내 해안가 배경지역에 위치한 고산지역에서 측정한 PM₁₀ 41.2 µg/m³, PM_{2.5} 20.0 µg/m³보다 각각 1.6, 1.5배 낮은 수치를 보였다(현동림, 2014). 그리고 국외 타 지역과 비교해 본 결과, 한라산 1100고지의 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도는 중국의 Dinghushan 지역보다 각각 3.0, 3.7배 낮은 수치를 보였지만, 스페인의 Elche 지역과는 비슷한 경향을 보였다(Table 5).

또한 전체기간 중 황사일, 연무일, 박무일, 강수일(3 mm 이상)을 제외한 비현상일만의 질량농도는 PM₁₀ 21.9±12.1 µg/m³ (n=120), PM_{2.5} 12.2±6.8 µg/m³ (n=110)이었다. PM_{2.5}의 질량농도는 PM₁₀의 54.8%를 차지하였다. (Figure 1, Table 4). 이 중 시료 채취 시기가 동일한 시료들만을 선택(n=106)하여 질량농도를 비교해 본 결과, 비현상일의 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도는 각각 21.1±11.7 µg/m³, 12.4±6.9 µg/m³ 이었으며, PM_{2.5}의 질량농도의 58.4%를 차지하였다.

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

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

W_f : 포집 후 필터의 무게(g)

W_i : 포집 전 필터의 무게(g)

V : 흡입 공기 유량 (m^3)

Table 4. Mass concentrations of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ at Mt. Halla-1100 site during non-event days(n=106).

PM	Concentration ($\mu\text{g/m}^3$)				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
PM_{10}	21.1	11.7	18.5	59.9	5.8
$\text{PM}_{2.5}$	12.4	6.9	10.8	38.3	2.9

Table 5. Mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols at Mt. Halla-1100 and other foreign sites.

Site	Country	Sampling time	Concentration (μg/m ³)		PM _{2.5} /PM ₁₀ Ratio
			PM ₁₀	PM _{2.5}	
Mt. Halla-1100	Korea	2012~2013	25.0	13.7	0.55
Gosan ^{a)}	Korea	2012~2013	41.2	20.0	0.49
Dinghushan ^{b)}	China	2009~2012	76.0	51.0	0.67
Shanghai ^{c)}	China	2009~2010	149.2	103.3	0.69
Washington ^{d)}	U.S.A.	2012~2013	–	12.8	–
Elche ^{e)}	Spain	2008~2009	26.2	13.6	0.52
Chapineria ^{f)}	Spain	2004~2005	32.0	17.0	0.53

^{a)}Hyeon *et al.* (2014), ^{b)}Chen *et al.* (2014), ^{c)}Wang *et al.* (2013), ^{d)}US: Air Quality Statistics Report (2013), ^{e)}Galindo *et al.* (2013), ^{f)}Salvador *et al.*, (2011)

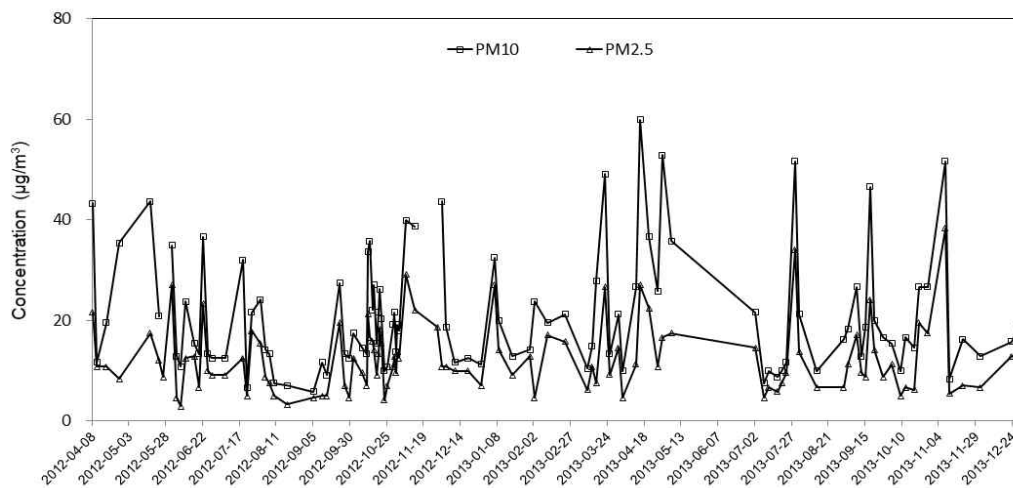


Figure 1. Variations of PM₁₀, and PM_{2.5} mass concentrations at Mt. Halla-1100 during the study

2. 이온수지 비교

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

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

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

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

한라산 1100 고지에서 채취한 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지의 주요 이온분석 데이터를 기초로 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 이온수지를 조사하였다. Figure 2, 3의 결과를 보면, 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합 간의 상관계수(r)는 PM_{10} 에서 0.986, $\text{PM}_{2.5}$ 에서 0.984로 모두 높은 선형관계를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 본 연구에서 분석한 이온성분들은 비교적 높은 정확도를 나타내고 있는 것으로 판단된다.

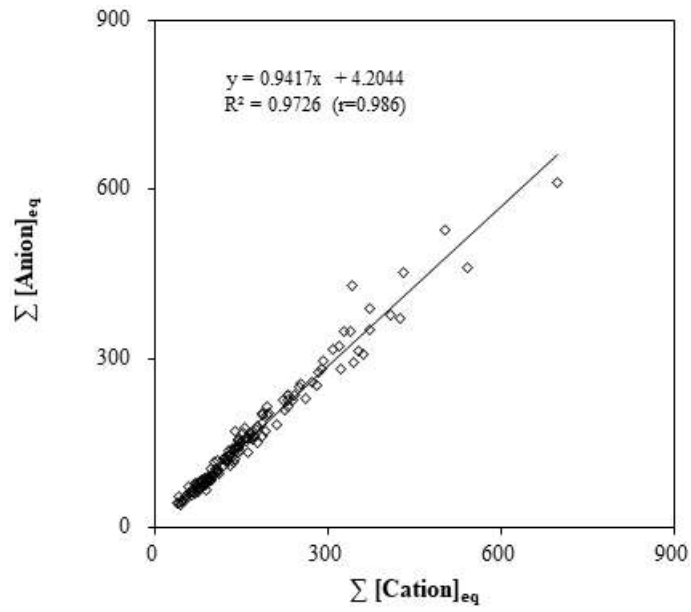


Figure 2. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM_{10} aerosols at Mt. Halla-1100 site.

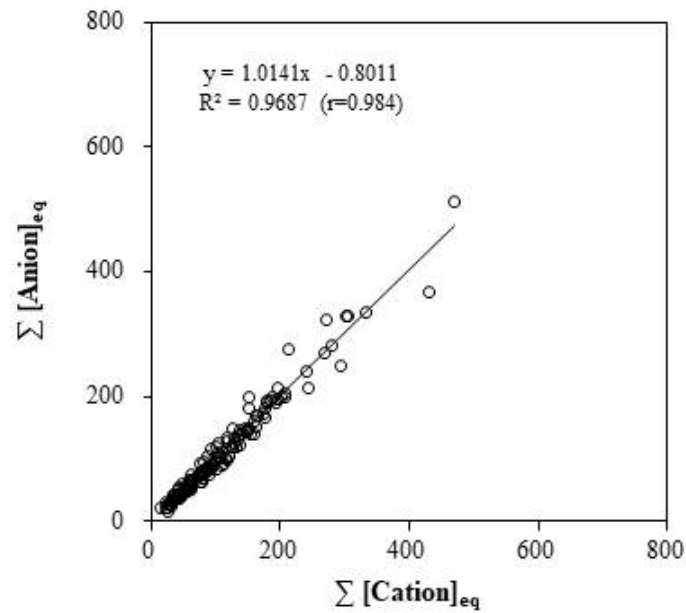


Figure 3. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of $\text{PM}_{2.5}$ aerosols at Mt. Halla-1100 site.

3. 미세먼지 조성

3.1 PM₁₀ 입자 조성

3.1.1 PM₁₀ 이온성분 농도 및 조성

제주도 한라산 1100 고지에서 2012년 1월 1일부터 2014년 1월 1일까지 채취한 총 223개의 PM₁₀ 시료에 대해 수용성 이온성분을 분석하였다. 이 중 황사, 연무, 박무, 강우(3mm 이상)일을 제외하고, 또 PM₁₀ 과 PM_{2.5} 채취일이 동일한 106개의 시료들만을 선택하여 PM₁₀ ($D_p < 10 \mu\text{m}$)의 이온성분 농도를 조사하였고, 그 결과를 Table 6과 Figure 4에 나타내었다. 표에서 nss-SO_4^{2-} 와 nss-Ca^{2+} 는 비해염(non-sea salt) 농도로, $[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.251$ 의 식과 $[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Na}^+] \times 0.04$ 의 식에 의해 계산하였다(Ho *et al.*, 2003; Savoie *et al.*, 1987).

PM₁₀ 입자의 이온성분은 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^- > \text{F}^- > \text{H}^+$ 순으로 높은 농도를 나타내었다. 이 중 nss-SO_4^{2-} 성분이 $5.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 보였고, 다음으로 NH_4^+ 이 $1.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_3^- 이 $1.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 주로 인위적 기원 성분들이 높은 농도를 보였다(Table 6). SO_4^{2-} 은 직접적인 1차 배출오염원이 아니며 전구물질인 SO_2 가 화석연료 연소나 각종 화학공장과 화산 활동 등에서 배출이 된 후 물에 용해되어 SO_4^{2-} 로 전환된다. 또 대기 중에서 광화학 반응에 의해서도 H_2SO_4 가 형성되기도 한다(배수야 등, 2003; 황길영 등, 2008). 그리고 NH_4^+ 은 대기 중 암모니아의 약 90%는 대기 중의 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 염산(HCl) 등과 반응하여 암모늄(NH_4^+) 에어로졸로 전환되며, 약 10 % 정도는 OH 라디칼로 전환된다(Warnecke, P, 1988). 대기 중의 암모늄은 황산이온, 질산이온등과 반응하여 황산암모늄(NH_4HSO_4), 질산암모늄(NH_4NO_3), 염화암모늄(NH_4Cl) 등의 2차 대기오염물질을 생성한다(Adams, P. J *et al.*, 2001). 그리고 비농업 지역의 경우 인구밀도나 교통량 등에 따라 농도 변화가 있을 수 있으며, 온도와 습도에 의해서도 농도와 관련이 있는 것으로 보고되고 있다(Masiol *et al.*, 2012; 이학성 등,

1999).

NO_3^- 은 질소산화물이 오존과 에어로졸 생성의 전구물질이 되는 주요 대기오염 물질로 주로 화석연료의 연소과정에서 발생된다. 최근 중국을 포함한 동아시아에서는 급격한 경제 발전에 따라 질소산화물의 배출량이 증가하고 있는 추세에 기인하는 것으로 판단된다(Van derA *et al.*, 2008; Richter *et al.*, 2005).반면에 해양(Na^+ , Cl^-)과 토양(nss- Ca^{2+} , K) 기원 성분은 2차 오염물질에 비해 훨씬 낮은 농도를 나타내었다. 그러나 수용성 K^+ 이온은 전체 분석성분의 10% 정도만이 토양으로부터 유래되고 나머지는 주로 생체소각(biomass burning) 등 인위적 요인에 의해 발생하는 것으로 보고되고 있다(오미석 등, 2009; 현동림, 2014; McMurry *et al.*, 2004).

PM_{10} 의 조성을 발생기원별로 조사해 본 결과, 인위적 기원 성분(nss- SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)이 81.0%로 가장 높은 조성을 보였다. 그 다음으로 해양성분(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})의 조성이 8.7%, 토양기원 성분(nss- Ca^{2+})이 2.4%, 유기산 성분(CH_3COO^- , HCOO^-)이 1.9%의 조성을 차지하였다. 이러한 결과들을 종합해보면, 한라산 1100 고지의 PM_{10} 조성은 인위적 기원의 영향을 가장 많이 받고, 다음으로 해양 기원, 토양 기원, 식물생장 순으로 조성의 영향을 많이 받는 것으로 조사되었다(Figure 5).

Table 6. Concentrations of ionic species in PM₁₀ aerosols at Mt. Halla-1100 site.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
H ⁺	0.01	0.01	0.01	0.06	0.00 ₁
NH ₄ ⁺	1.94	1.37	1.50	6.67	0.25
Na ⁺	0.46	0.30	0.41	1.43	0.04
K ⁺	0.19	0.12	0.15	0.55	0.05
nss-Ca ²⁺	0.26	0.29	0.17	1.79	BDL
Mg ²⁺	0.14	0.21	0.08	1.46	0.00 ₁
nss-SO ₄ ²⁻	5.51	3.78	4.13	19.86	0.92
NO ₃ ⁻	1.35	1.53	0.89	7.59	0.02
Cl ⁻	0.34	0.28	0.29	1.50	0.02
HCO ₃ ⁻	0.41	0.42	0.28	2.30	0.03
F ⁻	0.01	0.01	0.01	0.07	0.000 ₁
HCOO ⁻	0.08	0.15	0.05	1.46	0.00 ₁
CH ₃ COO ⁻	0.13	0.21	0.11	1.98	BDL
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.02	0.03	0.01	0.14	BDL

BDL: Below Detection Limit

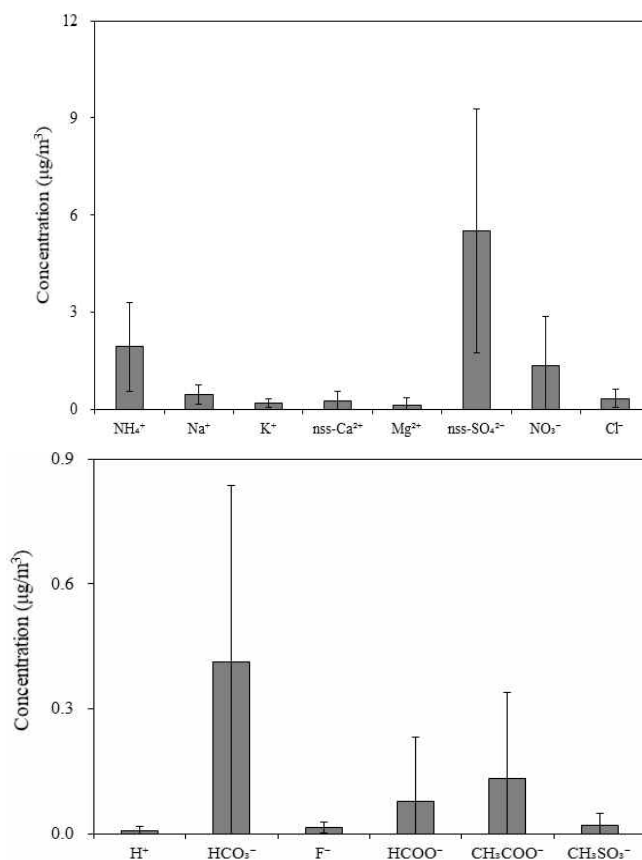
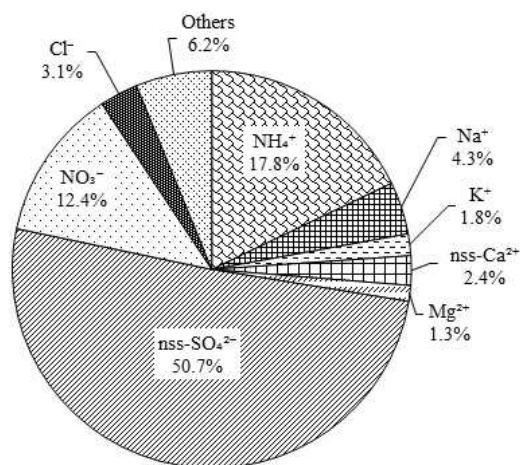


Figure 4. Comparison of ionic concentrations in PM₁₀ aerosols at Mt. Halla-1100 site.



Others : H⁺ 0.08%, HCO₃⁻ 3.8%, F⁻ 0.13%,
HCOO⁻ 0.7%, CH₃COO⁻ 1.2%, CH₃SO₃⁻ 0.2%

Figure 5. Composition ratio of ionic species in PM₁₀ aerosols at Mt. Halla-1100 site.

3.1.2 PM₁₀ 원소성분 농도 및 조성

대기 중 미세먼지는 수용성 이온성분 외에도 약 80개의 중금속 성분을 포함하고 있으며, 미량 금속성분의 방출은 여러 경로를 통해서 일어난다. 자연발생으로 바람에 날리는 먼지, 화산의 폭발이나 용암의 분출, 삼림 화재, 해양 염분의 방출이나 식물 등에서 발생되기도 한다. 반면에 인위적으로는 연료의 연소, 제련소 및 시멘트 공장 등의 산업시설과 폐기물의 소각 등에 의해 영향을 받기도 한다(문지용 등, 2001; 신동천 등, 1994). 이렇게 다양하게 형성된 미세먼지 내 중금속은 인체에 흡입되어 호흡기 및 순환기계 건강장애 뿐만 아니라 정신질환도 일으킬 수 있고, 식물의 기공이나 토양에 흡착되어 식물의 성장에도 많은 장애를 주는 것으로 알려져 있다(Donaldson and MacNee, 2001; Goyer, 1991; Kumar and Jugdutt, 2003).

일반적으로 조대입자들은 주로 토양, 해염 등 자연발생적 기원 성분들의 기여율이 높고 미세입자에서는 인위적 기원 성분들의 기여율이 높은 경향을 보인다. 선행 연구를 보면, PM₁₀ 입자에서 금속원소 성분들은 Al, Ca, Fe, Mn, Mg 등이 주로 토양의 비산에 의해 대기 에어로졸에 유입되거나, 식물의 개화 시에 화분의 비산에 의해 유입되는 것으로 조사되고 있다. 그 중 Fe은 지각 구성물질 중 네 번째로 많은 물질이며, 암석의 풍화 등에 의해 토양으로부터 자연적으로 발생하는 것과 석탄, 중유의 연소, 산화철의 비산 등과 같은 인위적인 오염원으로부터 발생한다(전병일 등, 2005).

Ni, V 등은 연료의 연소과정, Pb 성분은 연료의 연소 및 제련공정을 비롯한 여러 산업과정에서 발생되며(Choi, 2006), Cu, Zn 성분은 도로 주행 시 마찰 또는 마멸 등으로 인하여 발생한다(문지용 등, 2001). 또 Cd, Cr 등은 소각 과정, Na, K, Mg 등은 주로 해염에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다(Oravisjärvi *et al.*, 2003; Fang *et al.*, 2005). 우리나라의 대기환경기준에도 중금속이 포함되어 있지만, 납(Pb) 한 가지 물질만 연간 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하로 규제하고 있다(환경부 2009).

본 연구에서는 한라산 1100 고지에서 채취한 PM₁₀ 시료를 대상으로 20여종의 원소성분을 분석하였다. 그리고 이 중 황사, 연무, 박무를 제외한 비현상일

(n=106)의 농도를 Table 7과 Figure 6에 나타내었다. 분석된 각 원소성분의 평균 농도는 S > Fe > Na > Ca > Al > Mg > K > Zn > Cr > V > Ni > Ti > Pb > Mn > Mo > Cu > Ba > Sr > Co > Cd 순으로 나타내었다. 이 중 인위적 기원의 S 농도가 742.0 ng/m³로 가장 높았고, 그 다음으로는 토양 기원의 Fe, Ca, Al 농도가 각각 229.2, 176.9, 132.4 ng/m³, 해염 기원인 Na은 194.2 ng/m³로 확인되었다. 토양과 해양의 동시 기원을 나타내는 Mg은 66.7 ng/m³의 농도를 보였다(이종훈 등, 1997; Christina *et. al.*, 2006). 또 토양과 생체소각으로 인해 유입되는 것으로 알려진 K은 57.4 ng/m³을 보였다. Zn은 40.3 ng/m³의 농도를 나타내었고, 주로 연료, 타이어 마모 등 자동차에 의한 오염원으로 알려져 있다. 또 Cr, V, Ni은 각각 21.3, 13.7, 12.7 ng/m³으로 조사되었고, 이들은 주로 오일 연소 및 금속의 부식과 마모에 의해 배출되는 것으로 보고되고 있다. Ti는 8.8 ng/m³의 농도를 보였으며, 미량의 지각원소로 알려져 있다(김기주 등, 2014). Pb는 7.6 ng/m³로 연료 연소, 제련과정, 여러 산업과정에서 발생하며 특히 차량연료의 연소 과정에서 발생한다. 이에 우리나라에서는 1988년부터 무연휘발유를 사용하도록 규제하고 있어서 현재 휘발유에는 사용되지 않지만 도로 주변에서는 여전히 높은 농도를 보이고 있는 경우도 있다(전혜리 등, 2012; Choi, 2006). 이 외에 미량 중금속 성분 Mn, Mo, Cu, Ba, Sr, Co, Cd 등은 각각 5.8, 2.0, 1.6, 1.6, 0.9, 0.2, 0.1 ng/m³의 농도로 낮은 수준을 나타내었다.

또한 PM₁₀ 미세먼지의 원소성분 조성을 Figure 7에 비교하였다. 그림의 결과와 같이 원소성분은 주요 인위적 기원 성분(S, Zn, Pb, Ni)이 46.8%, 토양기원 성분(Al, Fe, Ca)이 31.4%, 해염기원 성분(Na, Mg)이 15.2%의 조성을 나타내었고, 이들 성분들은 전체의 93.4%로 대부분을 차지하고 있는 것으로 확인되었다.

Table 7. Concentrations of elemental species in PM₁₀ aerosols at Mt. Halla-1100 site.

Species	Concentration (ng/m ³)				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
Al	132.4	162.8	77.5	1,015.7	2.1
Fe	229.2	299.0	129.8	2,387.7	2.1
Ca	176.9	200.0	107.8	1,216.4	4.2
Na	194.2	163.2	146.7	852.5	5.2
K	57.4	69.6	30.1	375.7	1.0
Mg	66.7	68.4	47.0	358.7	2.1
S	742.0	825.5	514.8	5,142.1	15.2
Ti	8.8	9.8	4.9	51.2	0.2
Mn	5.8	5.6	4.3	27.4	0.0 ₃
Ba	1.6	1.3	1.2	7.2	0.1
Sr	0.9	1.1	0.5	7.1	0.0 ₄
Zn	40.3	118.5	14.4	929.9	0.0 ₄
V	13.7	20.4	7.9	112.8	0.0 ₁
Cr	21.3	29.0	10.6	180.4	0.0 ₄
Pb	7.6	17.4	2.9	139.4	0.1
Cu	1.6	1.7	1.1	9.0	0.0 ₁
Ni	12.7	18.5	6.0	126.2	0.1
Co	0.2	0.2	0.1	1.4	0.0 ₀₂
Mo	2.0	3.8	0.6	30.6	0.0 ₀₁
Cd	0.1	0.2	0.0	1.3	0.0 ₀₄

BDL: Below Detection Limit

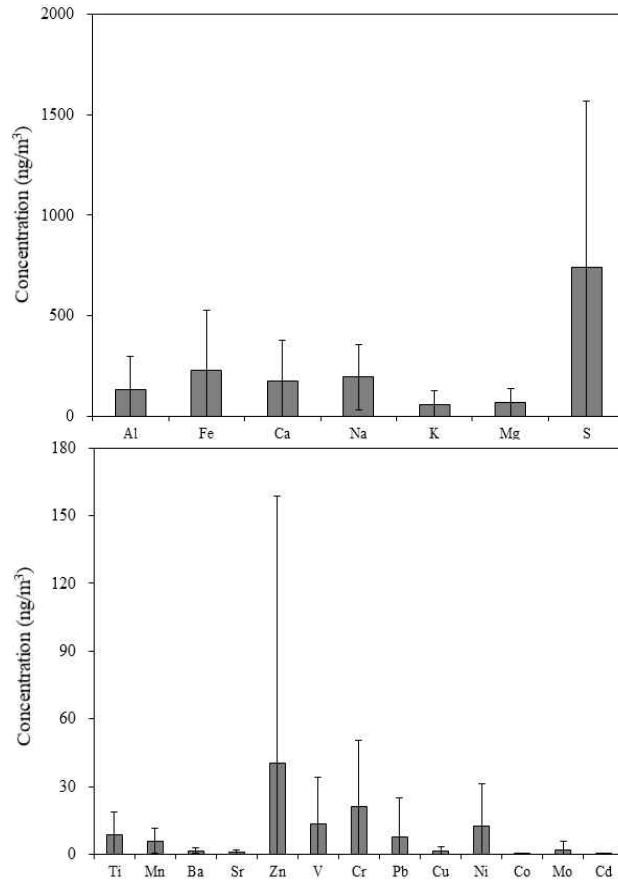
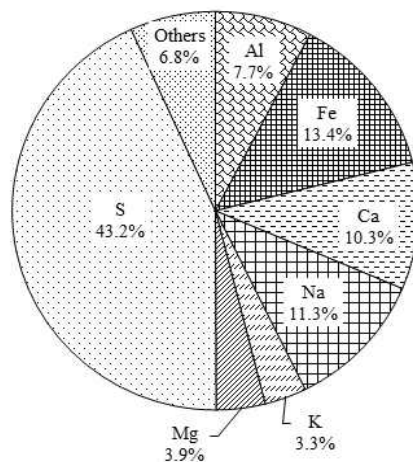


Figure 6. Comparison of elemental concentrations in PM₁₀ aerosols at Mt. Halla-1100 site.



Others : Ti 0.5%, Mn 0.3%, Ba 0.1%, Sr 0.1%, Zn 2.3%, V 0.8%, Cr 1.2%, Pb 0.4%, Cu 0.1%, Ni 0.7%, Co 0.01%, Mo 0.12%, Cd 0.01%

Figure 7. Composition ratio of elemental species in PM₁₀ aerosols at Mt. Halla-1100 site.

3.2 PM_{2.5} 조성

3.2.1 PM_{2.5} 이온성분 농도 및 조성

PM_{2.5} 미세입자는 자동차, 공장, 화력발전소, 소각 등 연료 연소, 그리고 화산활동 등에서 직접 배출되는 1차 입자(primary aerosol)와 대기 중 화학반응에 의해 형성되는 2차 입자(secondary aerosol)로 구성된다(조성환 등, 2016; Aldabe et al., 2011; Pandolfi et al., 2011; Myles et al., 2010, 2009). PM_{2.5}의 2차 입자 성분의 많은 부분이 직접 배출된 SO₂, NO_x, NH₃ 등의 1차 오염물질이 대기 중에서 반응을 일으켜 생성된 2차 오염물질이다(정진희 등, 2008; Yao *et al.*, 2002).

특히 2.5 μm 이하의 미세분진은 비표면적이 커서 입자 표면에 각종 유해가스 및 중금속 등 흡착이 용이한 물리적 특성 때문에 유해 대기오염물질을 인체에의 전달 매개체로서의 역할을 하며, 인체 폐포 깊숙이 침투하여 건강상에 위해를 주는 것으로 보고되고 있다. 뿐만 아니라 직·간접적인 빛의 산란, 흡수로 인한 시정 저하 및 기후 변화에의 영향 등 인간 삶의 질에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다(임효지 등, 2015; 진형아 등, 2012).

본 연구에서는 한라산 1100고지에서 2012년 1월 1일부터 2014년 1월 1일까지 PM_{2.5} 시료 총 206개를 분석하였다. 이 중 황사일, 연무일, 박무일, 강수일(3 mm 이상)을 제외하고 PM₁₀ 과 PM_{2.5} 채취일이 동일한 106개의 시료들만을 선택하여 주요 수용성 이온성분의 농도를 조사하였다. 이러한 이온성분의 농도를 Table 8 과 Figure 8에 비교하였다. 결과에서 보듯이 PM_{2.5} 미세입자의 이온성분 농도는 $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > HCO_3^- > K^+ > Na^+ > Cl^- > CH_3COO^- > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+} > HCOO^- > CH_3SO_3^- > F^- > H^+$ 순으로 높게 나타났다. 이들 성분 중 인위적 기원을 나타내는 $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+ , NO_3^- 은 각각 4.41, 1.65, 0.53 μg/m³로 높은 농도를 보였다. 특히 $nss-SO_4^{2-}$ 은 전체 SO_4^{2-} 중에 99.4%의 비율을 차지하였고, 해염에서 유래된 SO_4^{2-} 의 양은 아주 미미한 것으로 확인되었다.

일반적으로 도시지역 미세입자의 경우, $nss-SO_4^{2-}$ 에 비해 NO_3^- 의 기여율이 상대적으로 높은 경향을 보인다. 이는 NO_3^- 발생이 에너지 사용량과 관련성이 크고, 특히 이동 오염원의 영향이 크기 때문이다. 선행연구 결과를 살펴보면, 도시

지역인 서울, 춘천, 광주, 뉴욕, 베이징, 상하이에서 $PM_{2.5}$ 미세입자의 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 의 비가 각각 0.55, 1.39, 0.94, 1.99, 1.48, 1.66의 값을 보이고 있다(조성환, 2016; 이영재, 2014; Z. H. Shon *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2005, 2006). 이처럼 도시 지역에서 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 의 비가 낮은 것은 자동차 운행에 따른 NO_x 의 배출량이 많기 때문이다. 국내 배경지역인 백령도와 덕적도는 각각 3.34, 3.57의 값으로 도시 지역보다는 다소 높은 값을 보였다(이동원 등, 2010; 이승복 등, 2002). 본 연구에서 한라산 1100 고지의 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 비는 $PM_{2.5}$ 미세입자에서 8.40로 선행 연구 결과들에 비해 더 큰 값을 나타내고 있다. 이처럼 한라산 1100 고지에서 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 농도비가 상대적으로 더 큰 값을 나타내는 것은 자동차 등에 의한 인위적 오염 배출 영향이 다른 도시지역에 비해 낮기 때문인 것으로 추정된다.

해염 기원 성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 의 농도는 각각 0.11, 0.09, 0.04 $\mu g/m^3$ 를 보였고, 토양 기원 성분인 $nss-Ca^{2+}$ 은 0.05 $\mu g/m^3$ 의 농도를 나타내었다. 이처럼 $PM_{2.5}$ 에서는 PM_{10} 과 달리 토양, 해염 성분들의 농도가 인위적 기원의 성분들에 비해 훨씬 더 낮은 농도를 보이는 것으로 조사되었다.

그리고 Figure 9의 결과와 같이 $PM_{2.5}$ 이온성분의 조성은 인위적 기원의 오염물질인 $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+ , NO_3^- 의 조성이 전체의 89.0%로 가장 높은 비중을 차지하였다. 반면에 해염기원 성분(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})은 3.3%, 유기산 성분 ($HCOO^-$, CH_3COO^-)은 1.4%, 토양기원($nss-Ca^{2+}$)은 0.7%로 상대적으로 낮은 조성을 보였다. 이러한 결과로부터 $PM_{2.5}$ 미세입자에서는 인위적 성분들의 높은 조성을 보였고, 해염, 식물생장 및 토양 기원 성분들의 조성은 상대적으로 낮은 조성을 나타내었다.

Table 8. Concentrations of ionic species in PM_{2.5} aerosols at Mt. Halla-1100 site.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
H ⁺	0.00 ₄	0.00 ₄	0.00 ₃	0.03	0.00 ₀₃
NH ₄ ⁺	1.65	1.22	1.27	5.50	0.24
Na ⁺	0.11	0.09	0.09	0.72	0.00 ₄
K ⁺	0.12	0.08	0.10	0.38	0.01
nss-Ca ²⁺	0.05	0.05	0.04	0.20	0.00
Mg ²⁺	0.04	0.04	0.03	0.21	0.00
nss-SO ₄ ²⁻	4.41	3.44	3.36	18.94	0.64
NO ₃ ⁻	0.53	1.10	0.15	6.43	0.00 ₂
Cl ⁻	0.09	0.10	0.09	1.01	0.01
HCO ₃ ⁻	0.26	0.32	0.15	1.42	0.01
F ⁻	0.01	0.01	0.00 ₃	0.05	BDL
HCOO ⁻	0.03	0.04	0.02	0.32	BDL
CH ₃ COO ⁻	0.07	0.08	0.06	0.49	BDL
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.01	0.01	0.01	0.04	BDL

BDL: Below Detection Limit

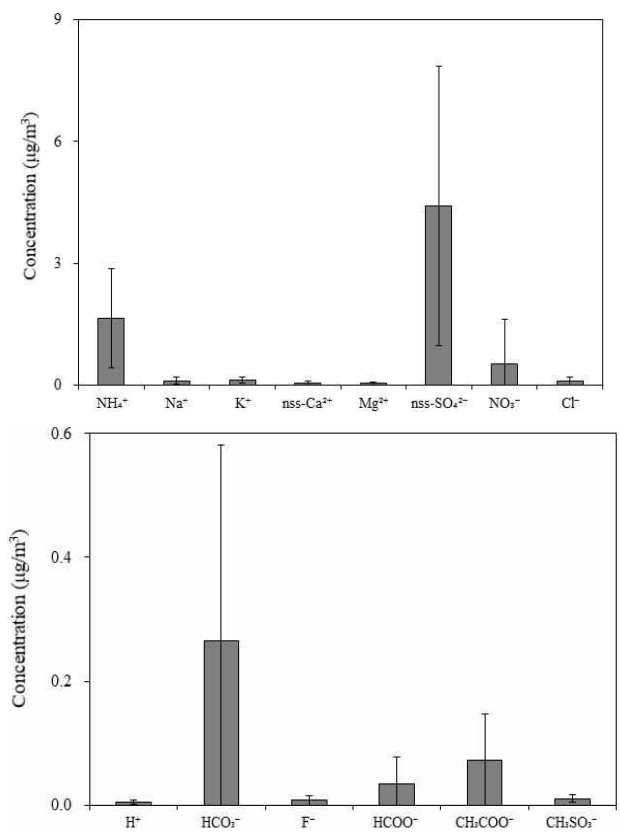
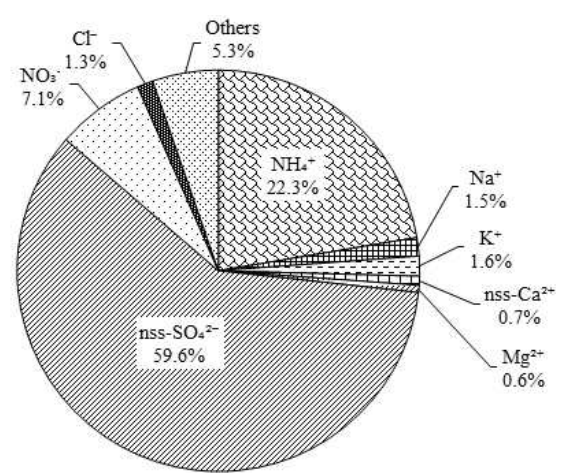


Figure 8. Comparison of ionic concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols at Mt. Halla-1100 site.



Others : H^+ 0.1%, HCO_3^- 3.6%, F^- 0.1%,
 HCOO^- 0.5%, CH_3COO^- 1.0%, CH_3SO_3^- 0.1%

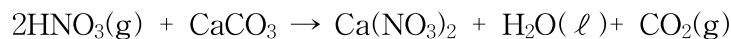
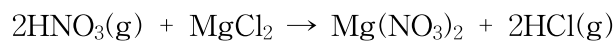
Figure 9. Composition ratio of ionic species in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols at Mt. Halla-1100 site.

3.3 PM₁₀ 입자와 PM_{2.5} 입자 조성 비교

PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지는 물리적 특성과 화학적 특성이 서로 다른 차이를 나타내며, 배출원 특성 또한 다른 경향을 보인다. 일반적으로 PM₁₀ 조대입자에는 토양입자나 해염 등과 같이 자연적으로 배출된 물질들이 상대적으로 많이 포함되어 있다. 그러나 PM_{2.5} 미세입자에는 질소산화물, 황산화물, 암모늄염, 휘발성 유기화합물 등 1차 오염물질이 화학반응에 의해 전환된 2차 오염물질들이 주류를 이루고 있다(이순봉 등, 2011).

연구기간에 측정된 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지의 농도를 Table 9과 Figure 10에 비교하였다. 결과와 같이 보듯이 대표적인 인위적 기원 성분인 NH₄⁺와 nss-SO₄²⁻은 PM₁₀ 입자에서 각각 1.94, 5.51 µg/m³, PM_{2.5} 입자에서 각각 1.65, 4.41 µg/m³의 농도를 보였다. 이 때 두 성분의 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비가 각각 0.9, 0.8로 다른 성분들에 비해 PM_{2.5} 입자에서 많이 분포하는 특징을 보이는 것으로 조사되었다.

그러나 NO₃⁻의 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비는 0.4으로 nss-SO₄²⁻과 NH₄⁺에 비해 상대적으로 PM₁₀ 입자에 분포비가 높은 것으로 확인되었다. 선행 연구에서는 NO₃⁻성분이 조대입자 영역에도 상당량 존재하는 것으로 보고되고 있다(김나경, 2003). 이는 가스상 질산 등이 조대 입자에 존재하는 알칼리성 토양성분들과 중화반응을 일으키기 때문이다. 중화된 NO₃⁻는 Ca²⁺, Mg²⁺ 등과 염을 생성하기 때문에 NO₃⁻는 미세입자보다 상대적으로 조대입자에 많이 분포하는 경향을 보인다(이순봉 등, 2011; Kerminen *et al.*, 1997).



또한 토양의 구성성분이면서 생체소각 등의 인위적 발생 기원을 동시에 나타내는 K⁺은 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비가 0.6로 PM_{2.5} 입자에 분포하는 경향을 보였다. 반면에 토양기원인 nss-Ca²⁺ 성분의 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비는 0.2으로 토양입자들은 인위적 기원 성분들과 달리 대체적으로 PM₁₀ 입자에 분포하는 것으로 조사되었다.

또 해염기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 성분들의 농도비 역시 0.2, 0.3, 0.3으로 nss-Ca^{2+} 과 같이 조대입자에서 주로 분포하고 있는 것으로 나타났다. 하지만 유기산의 경우에는 토양과 해염기원 성분에 비해 $\text{PM}_{2.5}$ 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 연구결과 또한 이러한 선행 연구와 일치하고 있음을 알 수 있었다.

한편 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 입자의 수용성 이온의 화학조성을 Figure 11에 비교하였다. 그림의 결과와 같이 NH_4^+ 과 nss-SO_4^{2-} 의 조성은 PM_{10} 입자에서 각각 17.8, 50.7% 이었고, $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서는 각각 22.3, 59.6%로 $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서 각각 1.3, 1.2배 높은 것으로 조사되었다. 그러나 NO_3^- 은 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서의 조성이 각각 12.4, 7.1%로 NH_4^+ 과 nss-SO_4^{2-} 성분과 달리 PM_{10} 입자에서 더 높은 경향을 보였다. 그리고 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , nss-Ca^{2+} 성분은 PM_{10} 입자에서 각각 4.3, 3.1, 1.3, 2.4%로 $\text{PM}_{2.5}$ 입자에 비해 각각 2.9, 2.4, 2.3, 3.3배 높은 조성비를 나타내었다. 이처럼 미세먼지의 주요 이온성분들은 NH_4^+ 과 nss-SO_4^{2-} 성분은 주로 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 높은 조성을 보이는 반면, Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , nss-Ca^{2+} 은 상대적으로 PM_{10} 입자에서 높은 조성을 보여 서로 상반된 경향을 보였다.

이런 결과들로 보아 한라산 1100고지의 미세먼지 성분은 토양과 해염기원 성분들은 주로 PM_{10} 입자, 인위적 오염물질과 식물생장기원 성분들은 $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서 많이 분포하고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 9. Concentrations and their ratios of ionic species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols at Mt. Halla-1100 site.

Species	Concentration (µg/m ³)		PM _{2.5} /PM ₁₀ Ratio
	PM ₁₀	PM _{2.5}	
H ⁺	0.01	0.00 ₄	0.5
NH ₄ ⁺	1.94	1.65	0.9
Na ⁺	0.46	0.11	0.2
K ⁺	0.19	0.12	0.6
nss-Ca ²⁺	0.26	0.05	0.2
Mg ²⁺	0.14	0.04	0.3
nss-SO ₄ ²⁻	5.51	4.41	0.8
NO ₃ ⁻	1.35	0.53	0.4
Cl ⁻	0.34	0.09	0.3
HCO ₃ ⁻	0.41	0.26	0.6
F ⁻	0.01	0.01	0.5
HCOO ⁻	0.08	0.03	0.4
CH ₃ COO ⁻	0.13	0.07	0.5
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.02	0.01	0.5

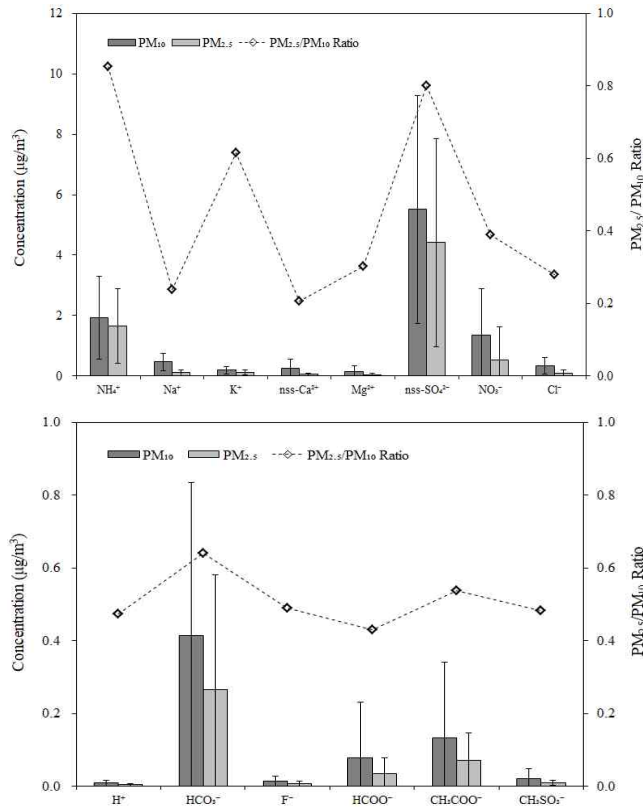


Figure 10. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols at Mt. Halla-1100 site.

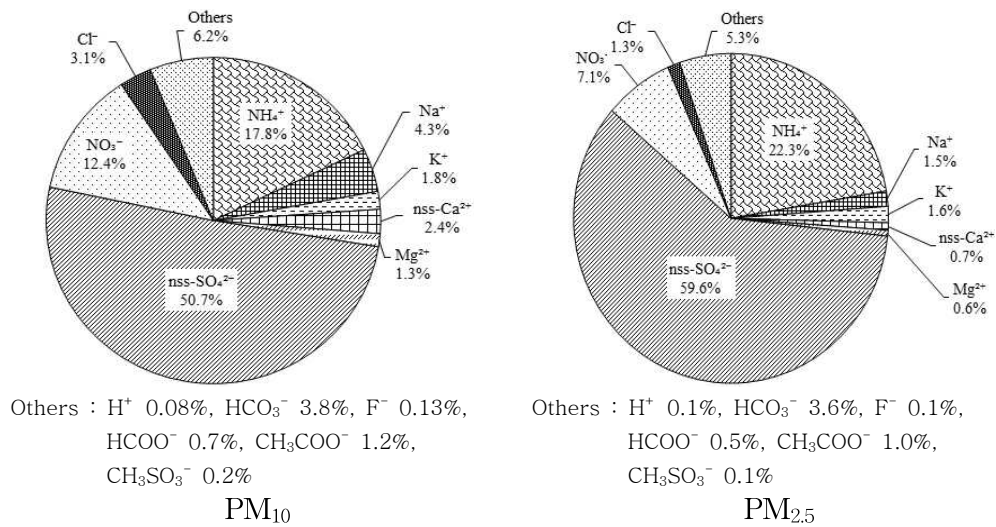


Figure 11. Composition ratios of ionic species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols at Mt. Halla-1100 site.

3.4 성분들 간 상관성

PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지의 이온성분들 간의 상관성을 확인하기 위하여 통계프로그램(SPSS 12.0)을 이용하여 각 성분들 간 상관계수(r)를 구하였고, 그 결과를 Table 10~11에 수록하였다.

한라산 1100 고지 PM₁₀ 과 PM_{2.5} 미세먼지의 이온성분들 간 상관성은 NH₄⁺과 nss-SO₄²⁻의 상관계수(r)가 각각 0.93, 0.94로 높은 상관성을 나타내었다. 이들 두 성분은 NH₄HSO₄, (NH₄)₂SO₄ 등과 같은 염 상태로 대기 에어로졸에 존재하고 있는 것으로 알려져 있다. NH₃는 대기 중에서 H₂SO₄와의 반응성이 아주 커서 빠른 속도로 염을 생성하는 것으로 알려져 있으며, H₂SO₄ 외에도 HNO₃, HCl 같은 산성물질과 반응이 일어난다(Zhuang and Huebert, 1996). 이러한 반응으로 생성된 NH₄NO₃, NH₄HSO₄, (NH₄)₂SO₄ 등이 응고나 배기와 같은 물리적 과정을 통해서도 PM₁₀으로 이동한다고 알려져 있다(Szigeti *et al.*, 2013; 박진수 등, 2010; Yeatman *et al.*, 2001). 본 연구에서 역시 NH₄⁺과 nss-SO₄²⁻은 이러한 중화반응에 의해 염 형태로 미세먼지에 존재하는 것으로 보인다.

Na⁺와 Cl⁻의 상관계수는 PM₁₀에서 0.82로 높은 상관성을 보이는 반면 PM_{2.5} 입자에서는 0.35으로 PM₁₀에 비해 낮은 상관성을 보였고, 이 성분들은 대체적으로 해염으로부터 유입된 것으로 판단된다.

토양성분인 nss-Ca²⁺은 PM₁₀에서 NO₃⁻의 상관계수가 0.57로 비교적 큰 상관성을 보이고 있다. 반면에 PM_{2.5}에서는 이들 간의 상관계수가 0.25로 PM₁₀에 비해 훨씬 더 낮은 상관성을 나타내었다. 이러한 원인은 nss-Ca²⁺와 함께 질소산화물이 입자 표면에 부착되거나 화학반응을 일으켜 Ca(NO₃)₂와 같은 염 형태로 PM₁₀에 분포되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다(신선아 등, 2005; Rengarajan *at al.*, 2011). 그리고 이러한 반응은 토양기원의 탄산칼슘이 주로 PM₁₀에 분포하기 때문에 PM₁₀에서 더 활발한 것으로 추정된다. 또 질소산화물이 주로 이동오염원에 의해 발생되고, 1100고지 지역이 이동오염원 영향이 비교적 낮은 배경지역임을 감안하면, 탄산칼슘과 질산의 중화반응은 장거리 이동 영향일 가능성이 커 보인다. 유기산의 경우에는 HCOO⁻와 CH₃COO⁻의 두 성분들 간에만 상관계수가 PM₁₀에서 0.94, PM_{2.5} 입자에서는 0.76으로 큰 것으로 확인되었다.

그리고 K^+ 성분은 $PM_{2.5}$ 에서 NH_4^+ 과의 상관계수가 0.66, $nss-SO_4^{2-}$ 과의 상관계수가 각각 0.63로 비교적 높은 상관성을 나타내는 것으로 조사되었다. 따라서 이들 두 성분은 K_2SO_4 등의 염 형태로 존재하고 있을 것으로 추정된다.

또한 원소성분의 상관성을 동일한 방법으로 비교하였고, 그 결과를 Table 12에 수록하였다. 표에서의 결과와 같이 PM_{10} 원소성분들의 경우 토양 지표물질인 Al 이 Fe, Ca, K, Mg과의 상관계수가 각각 0.54, 0.73, 0.71, 0.79로 높은 상관성을 보였다. 미량 원소성분 중에는 Ba, Sr과의 상관계수가 각각 0.69, 0.75로 비교적 상관성이 높은 것으로 보아, 이들 성분들은 대부분 토양입자로부터 유입되었을 것으로 추정된다. 또 K은 Mg, Mn, Ba, Sr 등과의 상관계수가 각각 0.82, 0.76, 0.80 0.84으로 나타났고, 이는 인위적인 영향과 토양의 영향이 혼재되어 영향을 받는 것으로 사료된다.

Table 10. Cross correlations between ionic species of PM₁₀ aerosols at Mt. Halla-1100 site.

Spices	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss- Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss- SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻
NH ₄ ⁺	1.00											
Na ⁺	-0.08	1.00										
K ⁺	0.60	0.03	1.00									
nss-Ca ²⁺	0.36	0.13	0.52	1.00								
Mg ²⁺	0.33	0.25	0.00	-0.02	1.00							
nss-SO ₄ ²⁻	0.93	-0.02	0.58	0.35	0.43	1.00						
NO ₃ ⁻	0.49	0.18	0.44	0.57	0.07	0.27	1.00					
Cl ⁻	-0.10	0.82	-0.01	0.15	0.20	-0.11	0.26	1.00				
F ⁻	0.04	0.02	0.14	0.34	-0.16	0.00	0.28	-0.01	1.00			
HCOO ⁻	-0.04	-0.12	0.00	0.05	-0.01	-0.09	-0.05	-0.09	-0.05	1.00		
CH ₃ COO ⁻	-0.11	-0.16	-0.09	-0.02	-0.07	-0.16	-0.09	-0.15	0.09	0.94	1.00	
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.09	-0.33	0.04	0.08	-0.03	0.09	-0.15	-0.39	0.08	0.28	0.35	1.00

Table 11. Cross correlations between ionic species of PM_{2.5} aerosols at Mt. Halla-1100 site.

Spices	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss- Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss- SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻
NH ₄ ⁺	1.00											
Na ⁺	0.23	1.00										
K ⁺	0.66	0.29	1.00									
nss-Ca ²⁺	0.37	0.07	0.49	1.00								
Mg ²⁺	0.32	0.01	0.08	0.18	1.00							
nss-SO ₄ ²⁻	0.94	0.32	0.63	0.37	0.32	1.00						
NO ₃ ⁻	0.38	0.03	0.28	0.25	-0.03	0.09	1.00					
Cl ⁻	0.11	0.35	0.23	0.20	0.12	0.09	0.12	1.00				
F ⁻	-0.03	-0.01	-0.13	0.17	-0.02	-0.05	0.10	-0.21	1.00			
HCOO ⁻	0.09	0.03	0.04	0.06	-0.10	0.07	0.06	-0.02	0.05	1.00		
CH ₃ COO ⁻	-0.04	-0.02	-0.12	0.13	-0.14	-0.04	0.02	-0.12	0.39	0.76	1.00	
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.32	-0.09	0.12	0.04	0.16	0.32	-0.04	-0.19	0.09	0.13	0.20	1.00

Table 12. Cross correlations between elemental species of PM₁₀ aerosols at Mt. Halla-1100 site.

	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Cr	Pb	Cu	Ni	Co	Mo	Cd
Al	1.00																			
Fe	0.54	1.00																		
Ca	0.73	0.54	1.00																	
Na	0.28	0.32	0.38	1.00																
K	0.71	0.55	0.82	0.44	1.00															
Mg	0.79	0.51	0.91	0.57	0.82	1.00														
S	0.59	0.84	0.63	0.43	0.68	0.64	1.00													
Ti	0.25	0.08	0.25	0.03	0.32	0.27	0.16	1.00												
Mn	0.57	0.53	0.76	0.43	0.76	0.76	0.56	0.16	1.00											
Ba	0.69	0.54	0.83	0.39	0.80	0.82	0.64	0.35	0.73	1.00										
Sr	0.75	0.54	0.93	0.46	0.84	0.92	0.69	0.31	0.79	0.85	1.00									
Zn	-0.03	-0.07	-0.01	0.14	-0.03	0.01	0.03	0.17	-0.09	0.05	-0.03	1.00								
V	0.03	0.32	0.20	0.30	0.20	0.15	0.16	-0.17	0.45	0.08	0.15	-0.03	1.00							
Cr	0.01	0.37	0.11	0.21	0.11	0.07	0.14	-0.11	0.46	0.06	0.07	-0.01	0.86	1.00						
Pb	0.12	0.17	0.27	0.23	0.21	0.23	0.23	0.01	0.22	0.25	0.22	0.50	0.08	0.03	1.00					
Cu	0.53	0.62	0.51	0.30	0.55	0.49	0.59	0.19	0.61	0.55	0.54	0.00	0.20	0.21	0.10	1.00				
Ni	0.14	0.77	0.14	0.17	0.16	0.07	0.47	-0.10	0.31	0.11	0.11	0.00	0.64	0.73	-0.01	0.42	1.00			
Co	0.34	0.50	0.55	0.27	0.44	0.46	0.38	0.08	0.73	0.43	0.49	0.02	0.74	0.83	0.19	0.38	0.57	1.00		
Mo	0.18	0.81	0.12	0.19	0.18	0.09	0.55	-0.10	0.23	0.13	0.14	-0.07	0.43	0.49	-0.01	0.41	0.92	0.32	1.00	
Cd	0.38	0.48	0.49	0.40	0.56	0.49	0.65	0.10	0.42	0.45	0.54	0.58	0.16	0.08	0.58	0.41	0.28	0.29	0.31	1.00

3.5 미세먼지 성분의 배출원 특성

PM₁₀과 PM_{2.5} 성분의 발생기원 및 배출원 특성을 조사하기 위하여 통계프로그램(SPSS 12.0)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 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하는 것이 그 목적이며 구체적으로 다음과 같은 목적으로 이용된다. 첫째, 변수들의 축소로써 여러 개의 관련 있는 변수들이 하나의 요인으로 묶여지므로 많은 변수들이 적은 수의 요인으로 줄어들게 된다. 둘째, 불필요한 변수들의 제거로써, 요인에 포함되지 않거나 포함되더라도 중요도가 낮은 변수들을 찾을 수 있으므로 불필요한 변수를 제거한다. 셋째, 변수들의 특성파악으로써, 관련된 변수들이 묶여져 요인을 이루고 이들 요인들은 상호 독립적인 특성을 가지게 되므로 변수들의 특성이 밝혀진다. 넷째, 측정도구의 타당성 판정으로써, 하나의 특성을 측정하기 위해 관측된 변수들은 하나의 요인으로 묶여진다. 따라서 이 같은 특성을 이용하여 묶여지지 않는 변수들은 다른 특성을 가진다고 판단된다(김나경, 2004; 김나경 등, 2003). 대개 여러 변수들 간의 상관 matrix에서 인자 적재치가 클수록 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론 할 수 있다.

본 연구에서는 PM₁₀과 PM_{2.5} 성분들의 분석결과를 이용하여 요인분석을 실시하였으며, 요인분석 시 최적인자의 수는 고유값이 1 이상인 인자를 추출하였고, 베리맥스(Varimax) 회전법을 이용하여 산출하였고, 그 결과를 Table 13~15에 수록하였다.

먼저 PM₁₀의 이온성분의 요인분석 결과를 살펴본 결과, 4개의 인자를 추출하였으며, 총 75.2%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자는 22.6%의 설명력을 보였고, NH₄⁺, nss-SO₄²⁻의 주요 이차 오염물질 성분이 높은 적재값을 나타내었다. 그리고 두 번째 인자는 18.4%의 설명력을 보였고, Na⁺, Cl⁻이 높은 적재값을 나타내어 이들은 해염기원의 성분임을 확인하였다. 그리고 세 번째와 네 번째 인자에서

는 각각 17.2, 17.0%로 HCOO^- , CH_3COO^- , nss-Ca^{2+} 가 높은 적재값을 나타내는 것으로 보아 식물생장 기원, 토양성분과 인위적 성분이 혼재된 기원의 영향을 받는 것으로 판단된다. 이러한 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, 한라산 1100 고지의 PM_{10} 입자는 인위, 해염, 식물생장, 토양과 인위적 성분이 혼재된 오염원의 영향을 받고 있는 것으로 조사되었다.

$\text{PM}_{2.5}$ 의 이온성분 결과에서는 총 65.8% 설명력을 보였고, PM_{10} 입자와 마찬가지로 4개의 인자를 추출하였다. 첫 번째 인자에서는 21.6%의 설명력을 보였고, NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} 가 높은 적재값을 나타내어, 인위적 기원 성분으로 판단되고, 두 번째 인자는 15.9%의 설명력으로 HCOO^- , CH_3COO^- 가 높은 적재 값으로 보아 식물생장 기원의 영향을 받는 것으로 조사되었다. 세 번째 인자는 설명력이 14.4%로 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 등이 높은 적재값을 나타내어 이들은 해염기원의 성분임을 확인하였고, 네 번째 인자는 13.9%로 nss-Ca^{2+} 와 NO_3^- 가 높은 적재값을 나타내는 것으로 보아 토양성분과 인위적 성분이 혼재 되어있는 것으로 판단된다. 따라서 이러한 $\text{PM}_{2.5}$ 입자의 배출원 특성을 보면, 인위적 오염원의 영향을 가장 많이 받고, 식물생장, 해염과 토양과 인위적 영향이 혼재되어 영향을 받는 것으로 추정된다.

또 PM_{10} 의 원소성분 분석결과를 이용하여 요인분석을 실시하였다. 이때 총 3개의 인자를 추출하였으며, 설명력은 총 70.6%를 보였다. 첫 번째 인자에서는 37.2%의 설명력을 보였으며, Al, Ca, K, Mg, S, Mn, Ba, Sr 등이 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자는 설명력이 22.4%로 V, Cr, Ni, Co, Mo 등이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자는 11.1%의 설명력을 보였으며, Zn, Pb, Cd가 높은 적재값을 나타내는 것으로 확인되었다.

Table 13. Rotated varimax factor analysis for ionic species in PM₁₀ aerosols at Mt. Halla-1100 site.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
NH ₄ ⁺	0.92	-0.11	-0.04	0.23
Na ⁺	0.01	0.90	-0.05	0.04
K ⁺	0.59	-0.06	-0.03	0.54
nss-Ca ²⁺	0.31	0.15	0.04	0.76
Mg ²⁺	0.60	0.37	0.07	-0.41
nss-SO ₄ ²⁻	0.94	-0.10	-0.08	0.10
NO ₃ ⁻	0.35	0.27	-0.04	0.67
Cl ⁻	-0.05	0.93	-0.04	0.09
F ⁻	-0.15	-0.07	0.03	0.69
HCOO ⁻	-0.02	-0.04	0.96	0.01
CH ₃ COO ⁻	-0.12	-0.11	0.96	0.03
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.12	-0.52	0.42	-0.05
Eigenvalue	2.72	2.21	2.06	2.04
Variance (%)	22.6	18.4	17.2	17.0
Cumulative (%)	22.6	41.1	58.2	75.2

Table 14. Rotated varimax factor analysis for ionic species in PM_{2.5} aerosols at Mt. Halla-1100 site.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
NH ₄ ⁺	0.84	0.02	0.19	0.37
Na ⁺	0.14	0.12	0.70	0.03
K ⁺	0.56	-0.05	0.41	0.45
nss-Ca ²⁺	0.28	0.07	0.12	0.68
Mg ²⁺	0.53	-0.21	-0.06	-0.06
nss-SO ₄ ²⁻	0.88	0.05	0.24	0.19
NO ₃ ⁻	0.00	-0.03	0.04	0.76
Cl ⁻	-0.05	-0.07	0.75	0.13
F ⁻	-0.11	0.30	-0.47	0.45
HCOO ⁻	0.03	0.90	0.12	-0.02
CH ₃ COO ⁻	-0.07	0.93	-0.15	0.10
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.62	0.27	-0.37	-0.17
Eigenvalue	2.59	1.91	1.73	1.67
Variance (%)	21.6	15.9	14.4	13.9
Cumulative (%)	21.6	37.5	51.9	65.8

Table 15. Rotated varimax factor analysis for elemental species of PM₁₀ aerosols at Mt. Halla-1100 site.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Al	0.83	0.04	0.00
Fe	0.55	0.64	0.12
Ca	0.92	0.11	0.09
Na	0.44	0.22	0.29
K	0.89	0.13	0.11
Mg	0.94	0.05	0.10
S	0.70	0.36	0.25
Ti	0.38	-0.23	0.06
Mn	0.78	0.39	0.01
Ba	0.89	0.05	0.12
Sr	0.95	0.08	0.09
Zn	-0.10	-0.07	0.87
V	0.05	0.82	0.01
Cr	-0.01	0.88	-0.03
Pb	0.16	0.01	0.79
Cu	0.60	0.36	0.06
Ni	0.06	0.94	0.06
Co	0.42	0.70	0.03
Mo	0.10	0.80	0.07
Cd	0.45	0.20	0.78
Eigenvalue	7.43	4.47	2.21
Variance(%)	37.2	22.4	11.1
Cumulative(%)	37.2	59.5	70.6

3.6 기류 이동경로별 조성 비교

미세먼지의 성분의 유입 및 이동 경로를 파악하기 위하여 비현상일을 대상으로 역궤적 분석을 실시하였다. 역궤적분석은 미국 NOAA의 HYSPLIT4 (HYbrid Single-particle Lagrangian Intergrated Trajectory) 모델과 GDAS (Global Data Assimilation System) 자료를 이용하여 군집분석을 실시하였다(Draxler and Rolph, 2013; 송정민 등, 2016). 역궤적 분석의 모사시간은 120시간으로 정하였고, 출발 시간은 해당날짜의 매 00 UTC로 설정하였다.

역궤적 군집 분석 결과를 기초로 하여 기류의 유입경로를 3개 군집, 즉 Cluster 1(중국대륙), Cluster 2(북태평양), Cluster 3(동해 및 일본)로 분류하였다 (Figure 12). 그림의 결과와 같이 Cluster 1(67%, 71일), Cluster 2(9%, 10일), Cluster 3(24%, 25일) 빈도를 보였고 연구기간에 중국대륙으로부터의 기류 유입 빈도가 67%로 가장 많은 것으로 조사되었다.

PM₁₀과 PM_{2.5} 입자의 주요 이온성분 농도를 군집별로 조사하여 기류의 이동경로별 변화를 비교하였고, 그 결과를 Table 16에 수록하였다. nss-SO₄²⁻의 농도는 PM₁₀입자에서 Cluster 1(5.74 µg/m³) > Cluster 2(5.15 µg/m³) > Cluster 3(5.00 µg/m³)순이었고, PM_{2.5} 입자에서는 Cluster 1(4.64 µg/m³) > Cluster 2(4.42 µg/m³) > Cluster 3(3.77 µg/m³) 순으로 높은 농도를 보였다. NH₄⁺성분 또한 nss-SO₄²⁻와 같은 경향으로 보였으며, PM₁₀ 입자에서 Cluster 1(2.07 µg/m³) > Cluster 2(1.671 µg/m³) > Cluster 3(1.670 µg/m³)순이었고, PM_{2.5} 입자에서도 Cluster 1(1.79 µg/m³) > Cluster 2(1.44 µg/m³) > Cluster 3(1.34 µg/m³) 순으로 조사되었다. NO₃⁻성분도 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺와 같은 경향을 보였으며, PM₁₀ 입자에서 Cluster 1(1.70 µg/m³) > Cluster 2(0.72 µg/m³) > Cluster 3(0.61 µg/m³) 순으로, PM_{2.5} 입자에서 Cluster 1(0.71 µg/m³) > Cluster 2(0.21 µg/m³) > Cluster 3(0.13 µg/m³) 순으로, PM₁₀과 PM_{2.5} 입자 모두 동일한 경향을 나타내었다. 따라서 인위적 기원 성분들은 중국대륙의 공업지대 영향을 많이 받는 것으로 추정된다. 또한, 토양기원 성분인 nss-Ca²⁺도 PM₁₀, PM_{2.5} 입자에서 모두 Cluster 1 > Cluster 2 > Cluster 3 순으로 높은 농도를 나타내었다.

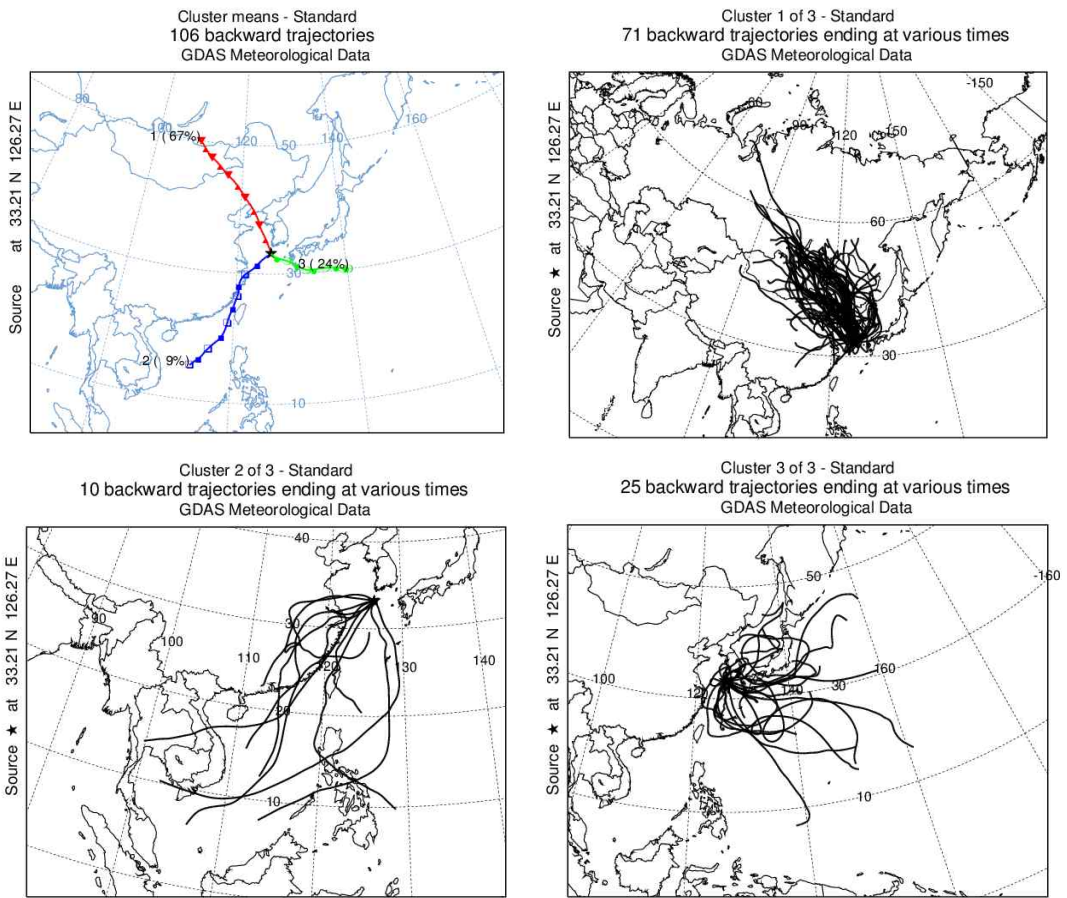


Figure 12. Clustered back trajectories of air masses at Mt. Halla-1100 site.

Table 16. Concentrations of ionic species for the inflow pathways of cluster 1~3.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
	Cluster 1		Cluster 2		Cluster 3	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
H ⁺	0.01	0.00 ₅	0.01	0.01	0.01	0.00 ₃
NH ₄ ⁺	2.07	1.79	1.67	1.44	1.67	1.34
Na ⁺	0.47	0.10	0.50	0.18	0.42	0.10
K ⁺	0.22	0.14	0.14	0.11	0.14	0.08
nss-Ca ²⁺	0.33	0.06	0.14	0.04	0.12	0.03
Mg ²⁺	0.13	0.04	0.20	0.04	0.14	0.05
nss-SO ₄ ²⁻	5.74	4.64	5.15	4.42	5.00	3.77
NO ₃ ⁻	1.70	0.71	0.72	0.21	0.61	0.13
Cl ⁻	0.38	0.11	0.29	0.08	0.23	0.06
HCO ₃ ⁻	0.39	0.25	0.51	0.40	0.43	0.25
F ⁻	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
HCOO ⁻	0.07	0.03	0.07	0.04	0.10	0.03
CH ₃ COO ⁻	0.12	0.07	0.10	0.08	0.19	0.08
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.01	0.01	0.02	0.01	0.04	0.01

4. 기상현상별 화학조성 특성

4.1 황사 미세먼지의 화학조성

황사는 매우 건조한 봄철 3~5월 사이에 주로 중국의 서북쪽에 위치하고 있는 타카라마칸사막, 중국북부와 몽고의 남부에 걸쳐 있는 고비사막, 오르도스사막, 몽골고원, 중국 내몽고의 황토고원 등지에서 발생한다. 황사가 주로 봄철에 나타나는 이유는 겨울 내내 얼어있던 건조한 토양이 녹으면서 잘 부서져 부유하기 쉬운 모래 먼지가 많이 발생하기 때문이다. 황사가 발원지에서부터 우리나라에 도달하는데 소요되는 시간은 1~8일이 소요된다(정용승, 1996; 최진수 등, 1995). 이때 황사의 발원은 기상조건과 지표 상태를 비롯한 여러 조건에 따라 발생 정도가 달라질 수 있다. 즉, 발원 지역의 대기 건조도, 강수량, 적설 상태, 풍속 등의 기상조건에 의해 좌우된다(김선영 등, 2013). 그리고 황사는 지표부근의 습도가 30% 이하, 지표면 부근의 표층풍속이 10 m/s 이상일 때 대량의 황사가 발원한다.

이렇게 발생한 황사는 지상 약 3 km 고도까지 상승한 후 북서풍을 타고 중국 북부, 남동부를 거친 후 한국과 일본으로 이동된다(이미숙 등, 2012; Choi *et al.*, 2008; Song, 2004; Lin 2001). 발생한 황사 중 30%는 발원지 주변에 재침적되고, 20%는 발원지에서 국지적인 규모로 이동하는 것으로 알려져 있다. 또한 나머지 50%는 북동아시아지역을 비롯한 북태평양 지역으로 장거리 이동되어 광역적 환경오염 현상으로 진행된다(고희정, 2010).

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

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

현재 기상청에서는 PM_{10} 미세먼지의 농도가 일정농도 이상이거나 가시적으로 흙먼지를 관찰할 수 있을 때 이를 황사현상으로 판단하고 있으며, 황사의 대기환경 기준은 PM_{10} 미세먼지 농도가 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하이면 옅은 황사, 400~800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이면 짙은 황사, 800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상이면 매우 짙은 황사로 구분하고 있다. 또한 황사 특보 기준은 PM_{10} 시간평균농도가 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상인 상태가 2시간 이상 지속되면 황사주의보, 시간평균농도가 800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상인 상태로 2시간 이상 지속되면 황사경보를 발령하고 있다(기상청, 2007; 기상청, 2014; 현동립, 2014).

본 연구기간에는 2013년 3월 19일(1차), 2014년 1월 1일(2차)에 걸쳐 총 2회 황사가 발생하였고, 이 때 채취된 PM_{10} 의 평균질량농도는 118.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났고, 이는 옅은 황사에 해당하는 수준인 것으로 조사되었다. 특히, 2013년 3월 19일에는 PM_{10} 질량농도가 132 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 보였고, $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서는 2014년 1월 1일의 질량농도가 32.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높았다(Table 17).

PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 입자로 구분하여 질량농도를 상호 비교한 결과, 황사기간 중 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 농도비 평균이 0.26으로 주로 황사 시에는 PM_{10} 입자에 많이 분포하는 것으로 조사되었다. 또 황사 시 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 입자 농도를 구분하여 비현상일과 비교해 보면, 황사 시 PM_{10} 입자 평균 질량농도는 118.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일 21.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 약 5.6배 증가하였고, $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서는 비현상일에 비해 약 2.5배 증가한 것으로 나타났다. 그리고 Table 18과 같이 황사 시 비현상일과 비교한 결과, $\text{PM}_{2.5}$ 입자의 비가 높은 증가율을 보이는 것으로 보아 중국의 동부 공업지대를 거쳐 제주도로 유입되어 상대적으로 미세입자의 비율이 높아진 것으로 추정된다.

Table 17. Mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols at Mt. Halla-1100 site during Asian dust (AD) days.

Particulate Matter	Concentrations (µg/m ³)		
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM _{2.5} /PM ₁₀ Ratio
1st AD(13.03.19)	132.0	30.3	0.23
2nd AD(14.01.01)	104.4	32.0	0.31
Mean AD	118.2	31.1	0.26
NE ¹⁾	21.1	12.4	0.59

¹⁾NE: Non-Event

Table 18. AD/NE ratios of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols at Mt. Halla-1100 site during Asian dust days.

Particulate Matter	AD/NE Ratio	
	PM ₁₀	PM _{2.5}
1st AD	6.3	2.4
2nd AD	4.9	2.6
Mean	5.6	2.5

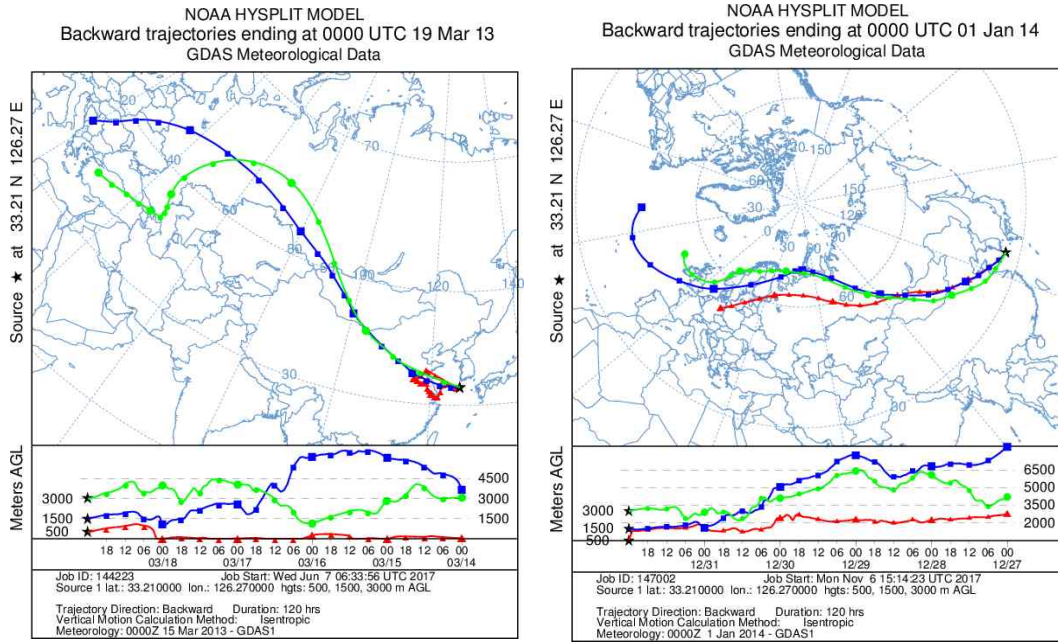


Figure 13. 5-Day back trajectories for the Asian dust days on Mar 19th, 2013, Jan 1th, 2014 at Mt. Halla-1100 site.

황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자의 이온성분 농도를 Table 19, Figure 14~15에 나타내었다. 먼저 PM₁₀ 입자의 이온성분은 $nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > nss-Ca^{2+} > Na^+ > HCO_3^- > Cl^- > K^+ > Mg^{2+} > HCOO^- > CH_3COO^- > F^- > CH_3SO_3^- > H^+$ 순이었고, PM_{2.5} 입자에서는 $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > K^+ > HCO_3^- > nss-Ca^{2+} > HCOO^- > Na^+ > CH_3COO^- > Cl^- > Mg^{2+} > CH_3SO_3^- > F^- > H^+$ 순으로 조대입자와 미세입자의 농도는 서로 다른 경향을 나타내고 있다.

황사와 비현상일의 입자별로 이온성분을 비교한 결과, 토양기원의 $nss-Ca^{2+}$ 은 PM₁₀ 입자에서 황사와 비현상일에 각각 3.21, 0.26 $\mu g/m^3$, PM_{2.5} 입자는 각각 0.21, 0.05 $\mu g/m^3$ 로 황사 시에 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에서 각각 12.3배, 3.8배로 농도가 크게 증가하는 것으로 조사되었다. 그리고 인위적 기원의 $nss-SO_4^{2-}$ 이 황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에서 각각 11.86, 8.49 $\mu g/m^3$ 로 비현상일의 5.51, 4.41 $\mu g/m^3$ 에 비해 각각 2.2, 1.9배 농도가 높았다. NO_3^- 성분 역시 황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에서 각각 9.70, 3.31 $\mu g/m^3$ 로 비현상일에 비해 각각 7.2, 6.3배 높은 것으로 나타났다. 이 두 성분은 인위적인 기원 물질로서 PM_{2.5} 입자에 많이 분포하는 것으로 알려져 있으나 PM₁₀ 입자에서도 증가율이 비교적 높은 이유는 황사 시 $nss-Ca^{2+}$ 와 함께 황산화물이나 질소산화물이 입자 표면에 부착되거나 화학반응을 일으켜 $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4$ 와 같은 염 형태로 PM₁₀ 입자에 분포되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다(Rengarajan *at al.*, 2011; 신선아 등, 2005). 또한 NH_4^+ 은 황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자가 비현상일에 비해 각각 2.0, 2.2배로 PM₁₀ 입자에서 보다 PM_{2.5} 입자에 더 증가하는 경향을 보였다. 그리고 일반적으로 대기중의 NH_3 는 가스 형태로 존재하다가 산성물질과 중화반응을 일으켜 주로 NH_4HSO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 의 염 형태로 존재 하는 것으로 알려져 있다(박진수 등, 2010). 또 K^+ 은 황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에서 각각 3.7, 3.6배씩 높은 것으로 확인되었다.

황사 시 입자 크기에 따른 조성을 확인해 본 결과, 2차 오염물질인 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ 은 황사 시 PM₁₀ 입자에서 전체 성분 중 76.0%를 나타내었다. 반면에 PM_{2.5} 입자에서는 전체 성분 중 90.2%를 차지하여 PM_{2.5} 입자에서 훨씬 더 높은 조성을 보였다. 또한 $nss-Ca^{2+}$ 은 PM₁₀ 입자에서 9.6%로 비현상일에 비해 4.0배 높은 조성을 나타내었고, PM_{2.5} 입자에서는 $nss-Ca^{2+}$ 이 황사와 비현상일에 각각

1.2, 0.7%로 1.6배 높았다.(Figure 16~17).

해염 성분(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})의 조성비는 황사 시 PM_{10} 입자에서 8.2%로 비현상일 시 조성인 8.7%보다 낮은 조성을 보였고, $\text{PM}_{2.5}$ 입자 또한 황사 시에 2.2%로 비현상일에 비해 낮은 조성을 나타내었다. 하지만 식물생장 성분인 HCOOH , CH_3COOH 조성비는 황사 시 PM_{10} 입자에서 0.7%로 비현상일 시 조성인 1.9%보다 낮은 조성을 보였고, 반면 $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서 황사 시에 2.1%로 비현상일에 비해 1.4배 높은 것으로 조사되었다.

Table 19. Concentrations and their ratios of ionic species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during Asian dust(AD) and non-event(NE) days.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	AD	NE	AD	NE	AD/NE	AD/NE
H ⁺	0.00 ₂	0.01	0.00 ₂	0.00 ₄	0.2	0.4
NH ₄ ⁺	3.87	1.94	3.71	1.65	2.0	2.2
Na ⁺	1.39	0.46	0.19	0.11	3.0	1.7
K ⁺	0.71	0.19	0.42	0.12	3.7	3.6
nss-Ca ²⁺	3.21	0.26	0.21	0.05	12.3	3.8
Mg ²⁺	0.33	0.14	0.06	0.04	2.4	1.4
nss-SO ₄ ²⁻	11.86	5.51	8.49	4.41	2.2	1.9
NO ₃ ⁻	9.70	1.35	3.31	0.53	7.2	6.3
Cl ⁻	1.01	0.34	0.14	0.09	3.0	1.5
HCO ₃ ⁻	1.02	0.41	0.29	0.26	2.5	1.1
F ⁻	0.10	0.01	0.01	0.01	7.0	1.8
HCOO ⁻	0.12	0.08	0.19	0.03	1.5	5.5
CH ₃ COO ⁻	0.11	0.13	0.17	0.07	0.8	2.3
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.02	0.02	0.02	0.01	0.9	1.7

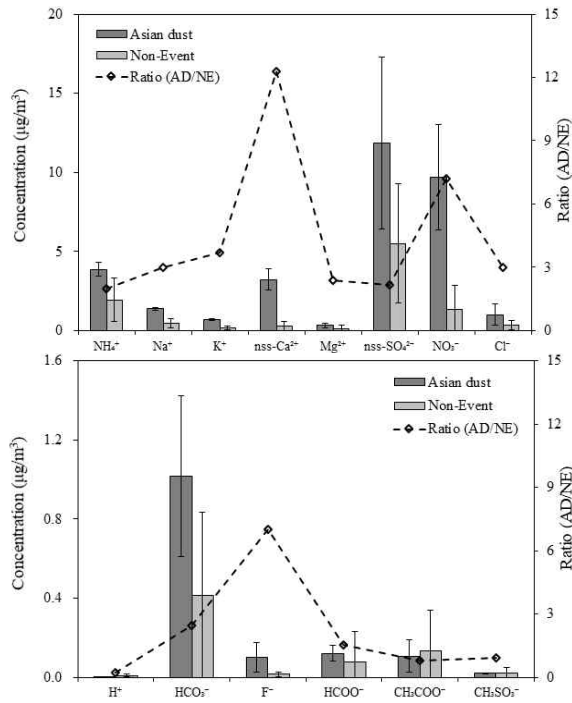


Figure 14. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

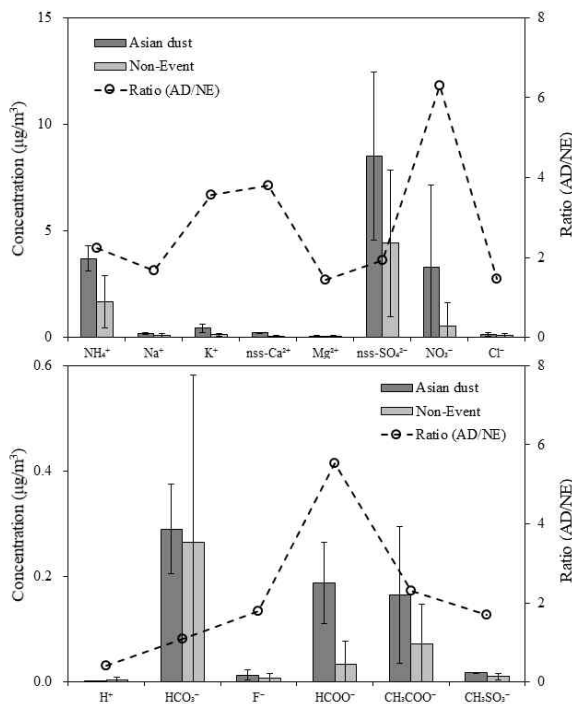
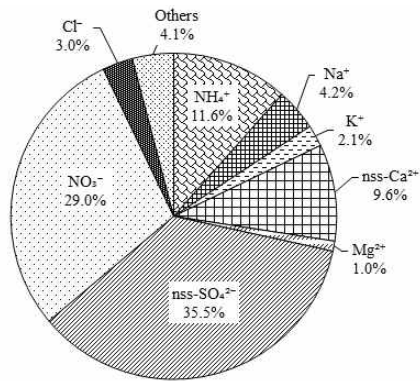
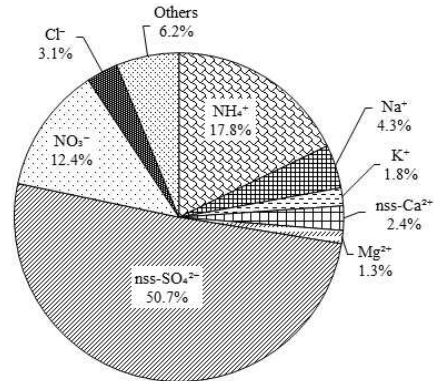


Figure 15. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.



Others : H⁺ 0.01%, HCO₃⁻ 3.0%, F⁻ 0.3%,
HCOO⁻ 0.4%, CH₃COO⁻ 0.3%,
CH₃SO₃⁻ 0.1%

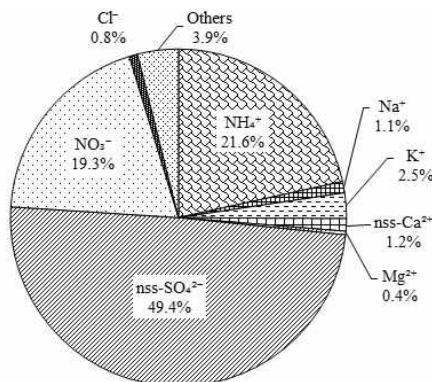
Asian dust



Others : H⁺ 0.08%, HCO₃⁻ 3.8%, F⁻ 0.13%,
HCOO⁻ 0.7%, CH₃COO⁻ 1.2%,
CH₃SO₃⁻ 0.2%

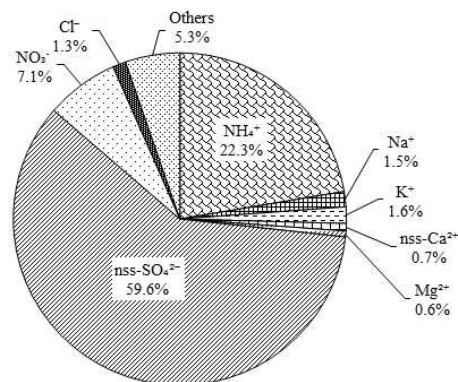
Non-event

Figure 16. Composition ratios of ionic species in PM₁₀ aerosols during Asian dust and non-event days.



Others : H⁺ 0.01%, HCO₃⁻ 1.7%, F⁻ 0.07%,
HCOO⁻ 1.1%, CH₃COO⁻ 1.0%,
CH₃SO₃⁻ 0.1%

Asian dust



Others : H⁺ 0.1%, HCO₃⁻ 3.6%, F⁻ 0.1%,
HCOO⁻ 0.5%, CH₃COO⁻ 1.0%,
CH₃SO₃⁻ 0.1%

Non-event

Figure 17. Composition ratios of ionic species in PM_{2.5} aerosols during Asian dust and non-event days.

황사 시 PM₁₀ 입자의 원소 성분을 비교한 결과에서는 Ca > S > Fe > Al > Mg > Na > K > Ti > Mn > Zn > Cr > Pb > Ni > Ba > Sr > V > Cu > Mo > Co > Cd 순으로 농도가 높았다(Table 20, Figure 18).

황사 시 토양의 주요 원소성분인 Al, Fe, Ca, K과 Ti, Mn, Ba, Sr 등의 미량 성분은 비현상일에 비해 PM₁₀ 입자에서 각각 8.7, 5.5, 11.5, 5.7, 6.1, 6.5, 7.6, 12.3 배 증가하였다. 그리고 Na 성분은 황사 시 2.3배 증가하였고, Mg 성분은 9.1배 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 인위적 기원 성분인 S, Pb, Ni, Cd 등은 비현상일에 비해 각각 2.1, 2.6, 1.2, 3.4배 농도가 증가하는 경향을 보였다. 이러한 인위적인 기원의 성분들이 증가하는 이유는 황사가 발원하여 중국 동부 산업지대를 거치면서 다량의 인위적 오염물질이 같이 유입된 것으로 추정된다.

각 원소 성분들의 조성을 비현상일과 비교해 본 결과, 토양 기원 성분(Al, Fe, Ca)이 PM₁₀ 입자에 58.5%로 비현상일에 비해 1.9배 높았다. 반면에 인위적 기원 성분들(Zn, Pb, Ni)은 21.2%로 황사 시에 2.2배 낮은 조성비를 보였으며, 토양 성분들과는 상반된 경향을 나타내었다. 또 해염 성분들(Na, Mg)은 황사 시 조성이 13.9%, 비현상일에 15.2%로 황사 시에 조성비가 더 낮은 것으로 조사되었다(Figure 19).

Table 20. Concentrations and their ratios of elemental species in PM₁₀ aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

Species	Concentration (ng/m ³)		Ratio
	PM ₁₀		PM ₁₀
	AD	NE	AD/NE
Al	1158.2	132.4	8.7
Fe	1254.4	229.2	5.5
Ca	2038.1	176.9	11.5
Na	449.1	194.2	2.3
K	328.7	57.4	5.7
Mg	608.0	66.7	9.1
S	1554.6	742.0	2.1
Ti	53.8	8.8	6.1
Mn	37.9	5.8	6.5
Ba	12.3	1.6	7.6
Sr	10.8	0.9	12.3
Zn	25.6	40.3	0.6
V	9.6	13.7	0.7
Cr	25.0	21.3	1.2
Pb	19.9	7.6	2.6
Cu	5.5	1.6	3.3
Ni	15.2	12.7	1.2
Co	1.0	0.2	5.3
Mo	2.4	2.0	1.2
Cd	0.4	0.1	3.4

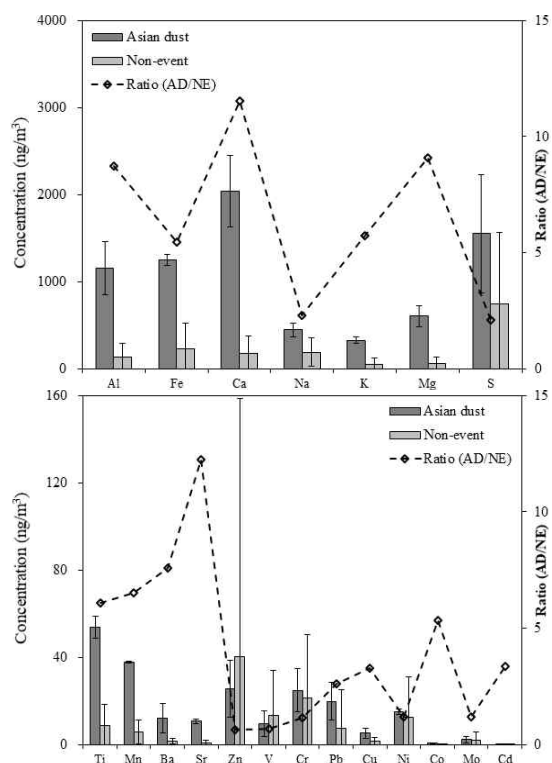


Figure 18. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

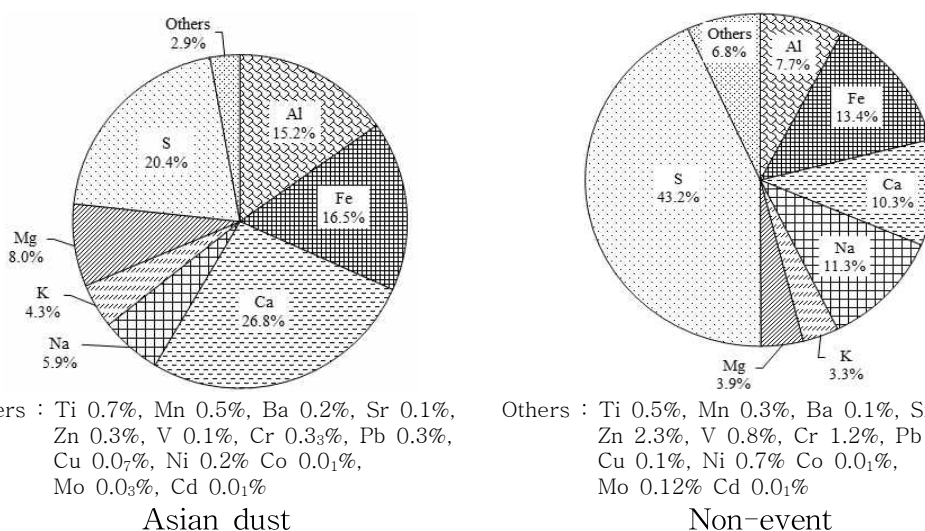


Figure 19. Composition ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Asian dust and non-event days.

4.2 연무 미세먼지의 화학조성

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

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

연무는 대기 중에 연기, 먼지 등 미세하고 건조한 고체입자가 부유되어 공기의 색이 우유빛으로 흐려지고 가시거리가 짧아지는 현상으로 시정거리가 1~10 km, 습도가 75% 이하인 대기 상태를 의미한다(조현영 등, 2010). 연무 현상은 황사와 달리 자연적 배출뿐만 아니라 도시나 공업지역에서 배출된 연기, 자동차 배기가스 등 인위적 오염물질이 부유되기 때문에 발생하며, 미세먼지가 빛을 흡수, 산란시켜 대기질을 악화시킨다(Sun *et al.*, 2006). 또한 연무는 호흡기질환, 식물성장 등에도 악영향을 미친다(Watson, 2002). 일반적인 연무의 생성 조건은 바람이 약하고 역전층이 존재하는 등 하층대기가 안정된 기상조건하에서 황산화물이나 질소산화물 등의 농도가 높아질 때 발생한다. 그리고 미세입자의 수농도가 상대적으로 높아지는 경향을 보인다(전영신 등, 2003; 이해영 등, 2011). 이러한 연무 현상은 계절에 관계없이 발생하기도 하며, 특정 지역 내 자체 배출 혹은 오염물질의 광화학 반응에 의한 발생뿐만 아니라 장거리 수송에 따른 직간접적인 영향을 주기도 한다(조현영 등, 2011).

본 연구기간 중 연무 관측일수는 총 5일로, 이때 연무일의 PM₁₀ 미세먼지 평균 질량농도는 59.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 이는 비현상일 21.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 약 2.8배 높았

고, PM_{2.5}는 36.2 µg/m³로 비현상일 12.4 µg/m³에 비해 2.9배 높은 것으로 조사되었다. PM_{2.5}/PM₁₀의 비를 확인한 결과, 0.61으로 PM₁₀ 입자에 비해 PM_{2.5} 입자의 농도가 높은 것으로 나타났다. 또한 연무 시 이온성분 농도는 PM₁₀ 입자에서 nss-SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > nss-Ca²⁺ > Na⁺ > Cl⁻ > K⁺ > CH₃COO⁻ > HCO₃⁻ > HCOO⁻ > Mg²⁺ > F⁻ > H⁺ > CH₃SO₃⁻ 순으로 높은 농도를 보였다. 반면에 PM_{2.5} 입자에서는 nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > K⁺ > Cl⁻ > Na⁺ > HCOO⁻ > HCO₃⁻ > CH₃COO⁻ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺ > CH₃SO₃⁻ > H⁺ > F⁻ 순으로 높은 농도를 나타내었다(Table 21, Figure 20~21). 그리고 인위적 기원 성분(NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻)은 PM₁₀ 입자에서 1.9~5.2배, PM_{2.5} 입자에서 1.9~7.6배 농도가 증가하여 다른 성분들보다 훨씬 높게 증가하는 경향을 보였다. 이는 연무 시 인위적인 기원의 오염물질들이 토양, 해염기원의 오염물질에 비해 높은 비중을 차지하는 것으로 판단된다.

또 Figure 22~23의 결과와 같이 연무 시 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻성분의 비율은 PM₁₀ 입자에서 각각 20.0, 40.5, 26.9%로 전체 성분 중에 87.4%의 조성을 차지하였다. 그러나 PM_{2.5} 입자에서는 이들 성분들의 비율이 각각 24.8, 46.2, 22.3%로 전체 조성의 93.4%로 연무 시에 이들 성분들의 조성이 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이처럼 연무 발생 시에는 인위적 기원성분들은 주로 PM_{2.5} 입자가 PM₁₀ 입자에 비해 영향이 클 것으로 사료된다.

반면에 해염 기원의 Na⁺, Cl⁻은 연무 시 PM₁₀ 입자에서 각각 2.4, 2.3%, PM_{2.5} 입자에서 각각 1.2, 1.5%로 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에서 모두 비현상일에 비해 낮은 조성비를 나타내었다. 토양기원의 nss-Ca²⁺ 역시 연무 시 PM₁₀ 입자에서는 2.6%로 비현상일의 2.4%에 비해 높지만, PM_{2.5} 입자에서는 연무 시 0.3%, 비현상일 0.7%로 낮은 비율로 확인되었다.

Table 21. Concentrations and their ratios of ionic species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	HZ	NE	HZ	NE	HZ/NE	HZ/NE
H ⁺	0.02	0.01	0.01	0.00 ₄	1.8	2.5
NH ₄ ⁺	5.26	1.94	4.47	1.65	2.7	2.7
Na ⁺	0.63	0.46	0.22	0.11	1.4	2.0
K ⁺	0.60	0.19	0.35	0.12	3.1	2.9
nss-Ca ²⁺	0.68	0.26	0.06	0.05	2.6	1.1
Mg ²⁺	0.15	0.14	0.03	0.04	1.1	0.7
nss-SO ₄ ²⁻	10.66	5.51	8.30	4.41	1.9	1.9
NO ₃ ⁻	7.08	1.35	4.01	0.53	5.2	7.6
Cl ⁻	0.62	0.34	0.28	0.09	1.8	2.9
HCO ₃ ⁻	0.20	0.41	0.08	0.26	0.5	0.3
F ⁻	0.03	0.01	0.01	0.01	2.2	0.7
HCOO ⁻	0.17	0.08	0.08	0.03	2.2	2.4
CH ₃ COO ⁻	0.21	0.13	0.06	0.07	1.6	0.9
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.01	0.02	0.02	0.01	0.7	1.6

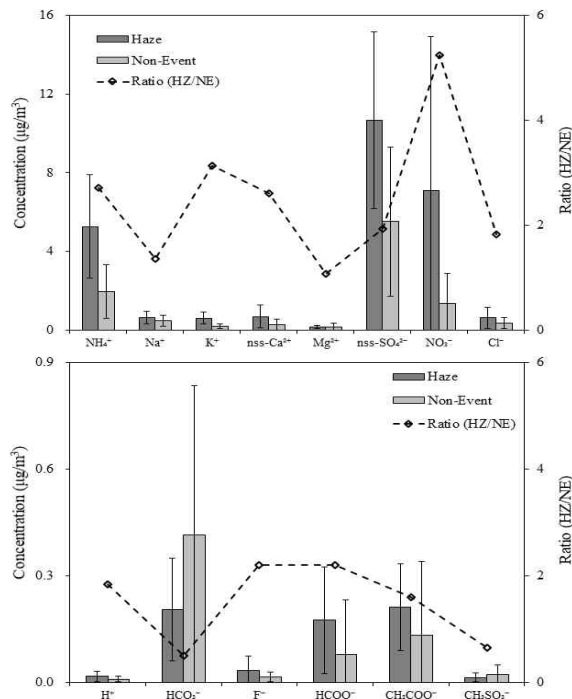


Figure 20. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.

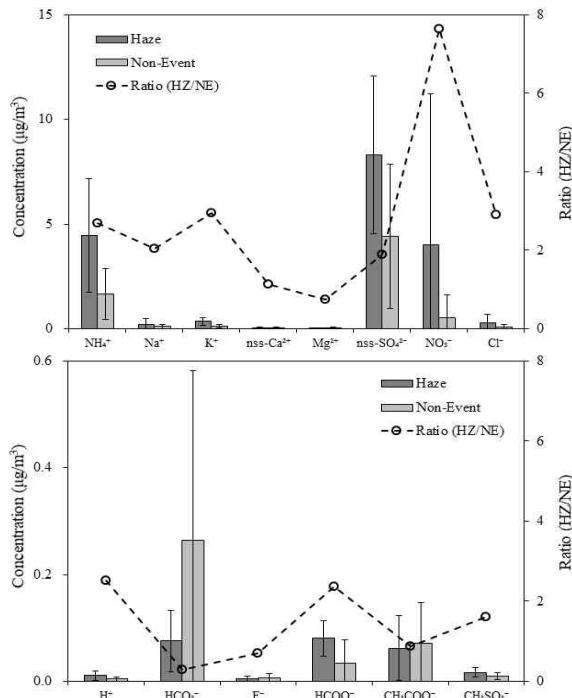
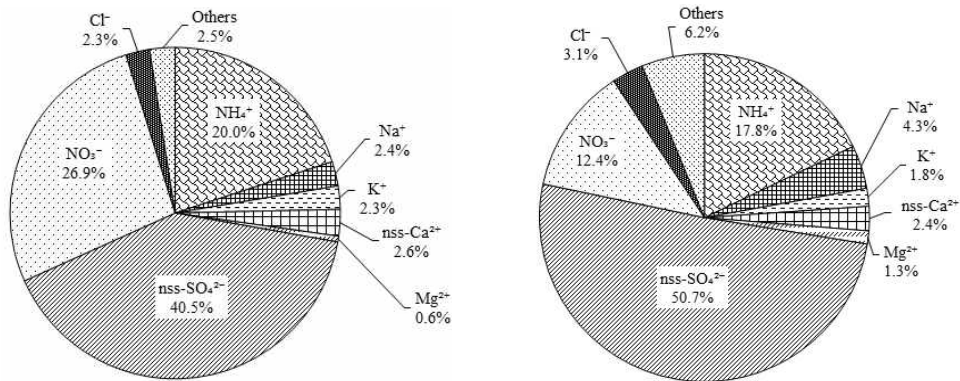


Figure 21. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.



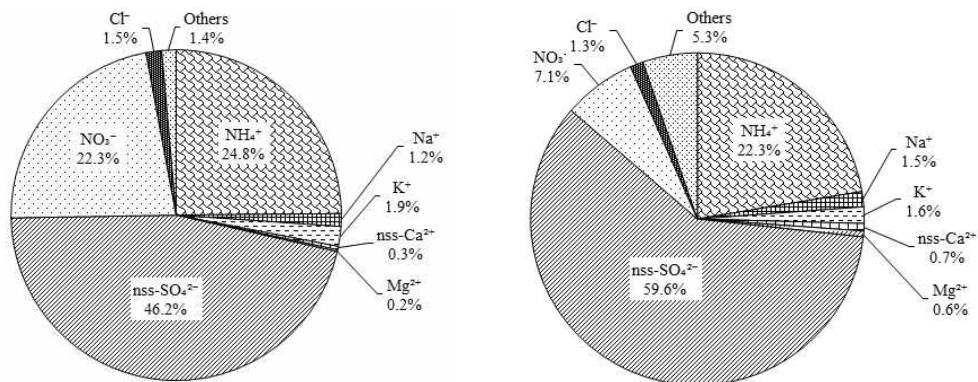
Others : H⁺ 0.0%, HCO₃⁻ 0.8%, F⁻ 0.1%,
HCOO⁻ 0.7%, CH₃COO⁻ 0.8%,
CH₃SO₃⁻ 0.1%

Haze

Others : H⁺ 0.0%, HCO₃⁻ 3.8%, F⁻ 0.1%,
HCOO⁻ 0.7%, CH₃COO⁻ 1.2%,
CH₃SO₃⁻ 0.2%

Non-event

Figure 22. Composition ratios of ionic species in PM₁₀ aerosols during haze and non-event days.



Others : H⁺ 0.0%, HCO₃⁻ 0.4%, F⁻ 0.0%,
HCOO⁻ 0.4%, CH₃COO⁻ 0.3%,
CH₃SO₃⁻ 0.1%

Haze

Others : H⁺ 0.1%, HCO₃⁻ 3.6%, F⁻ 0.1%,
HCOO⁻ 0.5%, CH₃COO⁻ 1.0%,
CH₃SO₃⁻ 0.1%

Non-event

Figure 23. Composition ratios of ionic species in PM_{2.5} aerosols during haze and non-event days.

연무 시 PM_{10} 입자의 원소성분을 비교하였고, 그 결과를 Table 22와 Figure 24~25에 나타내었다. 연무 시 PM_{10} 입자의 원소성분 농도는 $S > Ca > Fe > Al > Na > Mg > K > Zn > Cr > Ti > Mn > Pb > Ni > V > Ba > Cu > Sr > Mo > Co > Cd$ 순으로 높게 나타났다.

연무 시 토양기원 성분인 Al, Fe, Ca은 비현상일에 비해 PM_{10} 입자에서 각각 2.9, 2.1, 2.8배 증가하였다. 그리고 Ti, Mn, Ba, Sr 성분은 2.4~3.1배 높은 농도 증가 추세를 보였다. 반면에 인위적 기원인 S, Pb, Cd 성분은 비현상일에 비해 각각 1.4, 1.8, 2.3배 더 증가하는 특징을 나타내었다. 또한, 연무 시 K은 비현상일에 비해 PM_{10} 입자에서 2.7배 높은 증가율을 보였다.

또한 연무 시 각 원소 성분들의 조성을 비현상일과 비교해 본 결과, 인위적 성분(Zn, Pb, Ni)은 PM_{10} 입자에 35.9%로 비현상일 46.8%에 비해 1.3배 낮았다. 그러나 토양 지표성분(Al, Fe, Ca)의 조성비는 PM_{10} 입자에서 연무와 비현상일에 각각 44.6, 31.4%로 연무 시에 비현상일보다 높은 조성비를 보였다.

또한 역궤적 분석을 통해 연무일 중 고농도 연무 발생 시(12년 4월 5일, 13년 3월 4일, 13년 10월 30일, 13년 11월 05일)의 기류(air mass) 이동경로를 확인해 보았다. 그 결과, Figure 34와 같이 500 m와 1500 m 고도에서 모두 중국 동부의 공단지역을 거쳐 제주로 유입되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과로 보아 중국 동부에서 발생한 고농도 미세먼지가 기류를 따라 유입되고 있는 것으로 보이며, 연무현상 시 우리나라 대기질은 중국의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

Table 22. Concentrations and their ratios of elemental species in PM₁₀ aerosols during Asian dust (HZ) and non-event (NE) days.

Species	Concentration (ng/m ³)		Ratio
	PM ₁₀		PM ₁₀
	HZ	NE	HZ/NE
Al	380.8	132.4	2.9
Fe	487.2	229.2	2.1
Ca	503.6	176.9	2.8
Na	200.3	194.2	1.0
K	155.2	57.4	2.7
Mg	163.1	66.7	2.4
S	1,040.2	742.0	1.4
Ti	21.6	8.8	2.4
Mn	15.3	5.8	2.6
Ba	4.1	1.6	2.5
Sr	2.8	0.9	3.1
Zn	37.9	40.3	0.9
V	7.6	13.7	0.6
Cr	25.3	21.3	1.2
Pb	14.0	7.6	1.8
Cu	3.3	1.6	2.0
Ni	13.3	12.7	1.0
Co	0.3	0.2	1.8
Mo	2.0	2.0	1.0
Cd	0.3	0.1	2.3

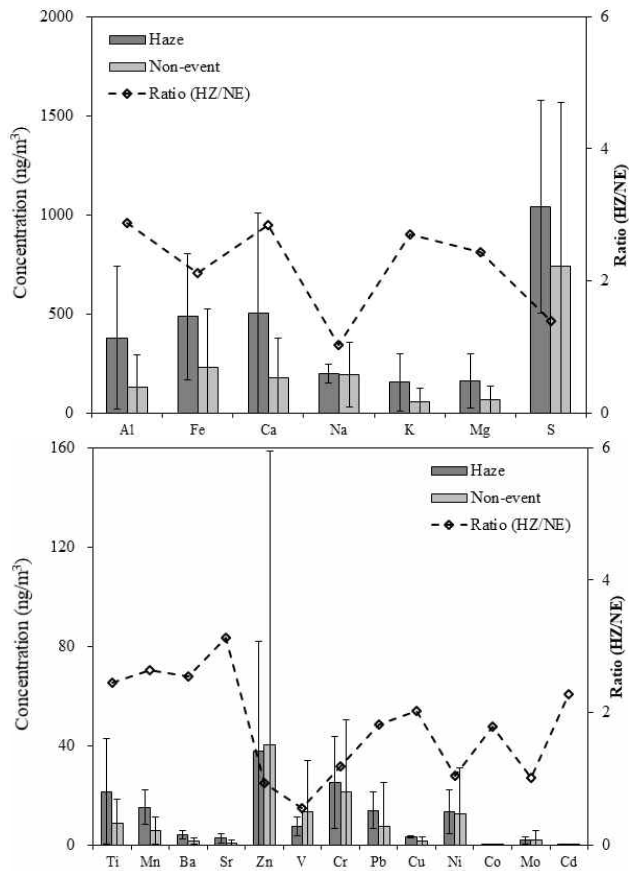


Figure 24. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in PM₁₀ aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.

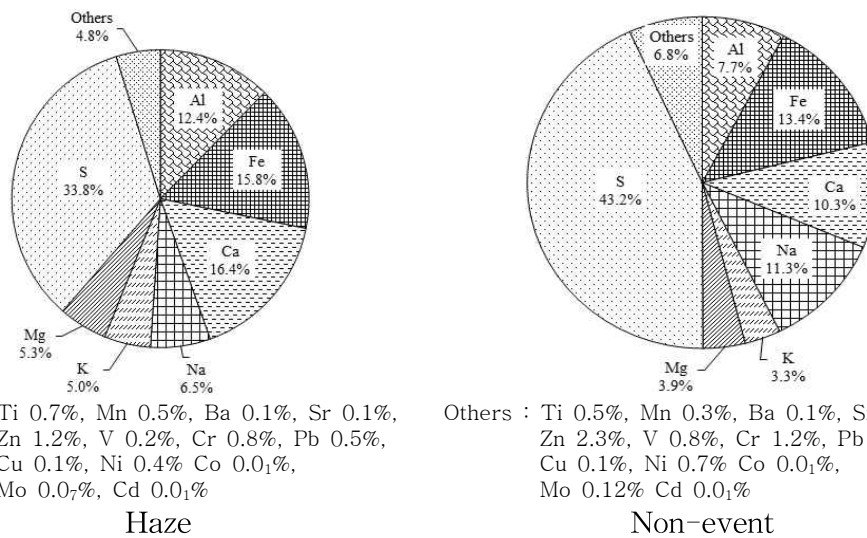


Figure 25. Composition ratios of elemental species in PM₁₀ aerosols during haze and non-event days.

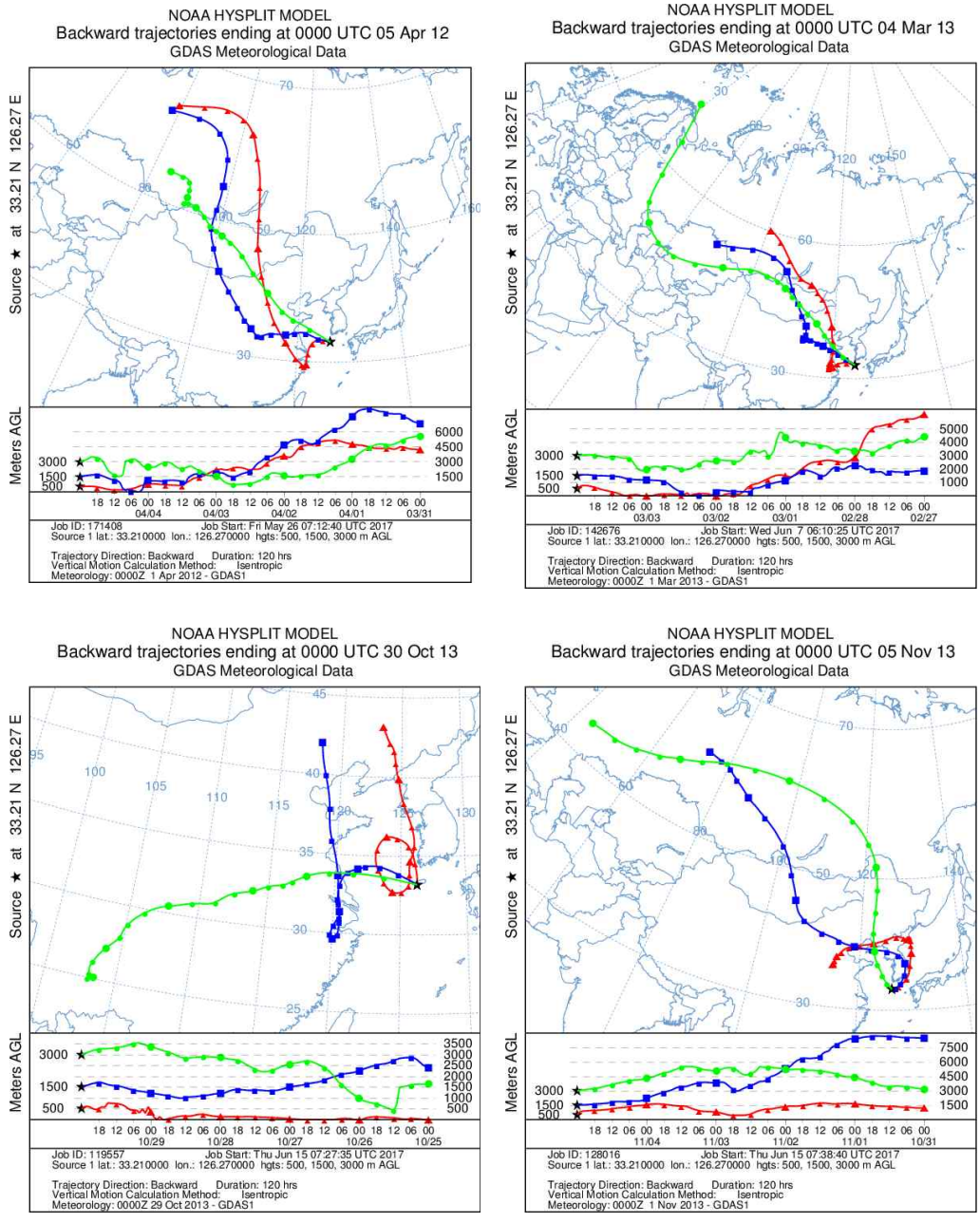


Figure 26. 5-Day back trajectories for the haze days on Apr 5th, 2012, Mar 4th, Oct 24th and 30th, Nov 5th, 2013 at Mt. Halla-1100 site.

4.3 박무 미세먼지의 화학조성

박무(mist)는 2.5 μm 이하의 미세한 물방울(droplet)이나 황산염, 질산염과 같은 흡습성 알갱이가 대기 중에 떠 있어서 먼 곳의 물체가 흐려 보이는 현상으로 일반적으로 상대습도가 80~90%일 때 주로 나타난다(전영신 등, 2003). 이러한 박무현상은 연무현상과 시정거리의 동일하지만 습도에서는 약간의 차이를 보인다. 이때 박무입자에 포함된 각종 대기오염물질은 인체에 대한 위해성 뿐만 아니라 태양 복사선을 차단하여 복사강제력에도 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(고희정 등, 2008; 이준복 등, 2008). 일반적으로 2차 오염물질에 의해 발생하는 박무현상은 도시의 시정을 악화시키고 기온과 습도 등의 기상인자에 의해 입자상 물질로의 입자전환 및 입자응집 매커니즘에 영향을 주어 입자상 물질의 농도 증가에도 기여하기 때문에 대기오염물질의 농도 분포와 연관된 매우 중요한 기상 현상이라고 할 수 있다(Park *et al.*, 2008)

본 연구에서는 박무현상 시 동일기간에 채취한 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지 시료를 총 30회에 걸쳐 채취하였다. 박무 시 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 질량농도는 각각 40.7, 22.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일의 21.1, 12.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 각각 1.9, 1.8배 더 높은 질량농도를 나타내었다. 이때 $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서 질량농도가 높은 이유는 가스상 물질이 수분 존재 하에서 2차 에어로졸을 전환되는 반응이 더 활발히 일어났기 때문인 것으로 사료된다(정진희 등, 2008).

박무 시 채취된 시료를 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 입자로 구분하여 이온성분의 농도를 Table 23, Figure 27~28에 나타내었다. PM_{10} 입자의 이온성분은 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{HCO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^- > \text{F}^- > \text{H}^+$ 순으로 높은 농도를 보였다. 반면에 $\text{PM}_{2.5}$ 입자는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^- > \text{H}^+ > \text{F}^-$ 순으로 높은 농도를 나타내었다.

박무 시 이온성분들의 농도를 입자 크기 별로 구분하여 비현상일과 상호 비교한 결과, 인위적 기원 성분들(NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^-)의 농도는 비현상일에 비해 PM_{10} 입자에서 각각 2.0, 2.1, 1.6배, $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서 2.0, 2.1, 1.2배 높았고, 앞의

연무 시와는 다르게 비슷한 증가율을 보이는 것으로 조사되었다. 그리고 박무 시 해염기원 성분의 Na^+ , Cl^- 는 PM_{10} 입자에서 비현상일에 비해 0.9, 0.7배로 감소하였고, $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서는 0.9, 1.1배로 비슷한 농도 수준을 보였다. 또 박무 시 nss-Ca^{2+} 농도는 PM_{10} 입자에서 비현상일에 비해 2.5배, $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서는 1.4배 증가 하는 것으로 조사되었다.

박무 시 이온 성분들의 조성비를 비현상일과 비교한 결과, PM_{10} 입자에서는 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , 성분이 박무 시 각각 19.4, 56.5, 11.0%, 비현상일에 17.8, 50.7, 12.4%로 박무 시에 인위기원 성분들의 농도가 다소 높은 경향을 보였다. 또 $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서는 박무 시 각각 23.2, 65.6, 4.5%, 비현상일에는 각각 22.3, 59.6, 7.1%로 NH_4^+ 와 nss-SO_4^{2-} 는 박무 시에 높은 조성을 보였지만, NO_3^- 은 감소 하는 것으로 조사되었다(Figure 29~30).

Na^+ , Cl^- 은 박무 시 PM_{10} 입자에서 각각 2.0, 1.3%, 비현상일에 각각 4.3, 3.1%로 비현상일에 비해 다소 낮은 조성비를 보였고, $\text{PM}_{2.5}$ 입자는 박무 시 각각 0.7%씩, 비현상일에 각각 1.5, 1.3%로 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 입자 모두 박무 시 더 낮은 조성비를 나타내었다. 또 nss-Ca^{2+} 은 박무 시 $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서 0.5%로 비현상일에 비해 낮은 조성비를 보인 반면, PM_{10} 입자에서는 박무 시 3.2%, 비현상일에 2.4%로 비현상일에 비해 높은 조성비를 보였다.

Table 23. Concentrations and their ratios of ionic species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	MT	NE	MT	NE	MT/NE	MT/NE
H ⁺	0.01	0.01	0.00 ₅	0.00 ₄	1.2	1.1
NH ₄ ⁺	3.91	1.94	3.29	1.65	2.0	2.0
Na ⁺	0.40	0.46	0.10	0.11	0.9	0.9
K ⁺	0.32	0.19	0.22	0.12	1.6	1.9
nss-Ca ²⁺	0.64	0.26	0.08	0.05	2.5	1.4
Mg ²⁺	0.19	0.14	0.05	0.04	1.4	1.2
nss-SO ₄ ²⁻	11.38	5.51	9.30	4.41	2.1	2.1
NO ₃ ⁻	2.22	1.35	0.64	0.53	1.6	1.2
Cl ⁻	0.25	0.34	0.10	0.09	0.7	1.1
HCO ₃ ⁻	0.61	0.41	0.28	0.26	1.5	1.1
F ⁻	0.01	0.01	0.00	0.01	0.9	0.4
HCOO ⁻	0.07	0.08	0.04	0.03	0.9	1.2
CH ₃ COO ⁻	0.09	0.13	0.05	0.07	0.7	0.7
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.02	0.02	0.01	0.01	1.0	1.3

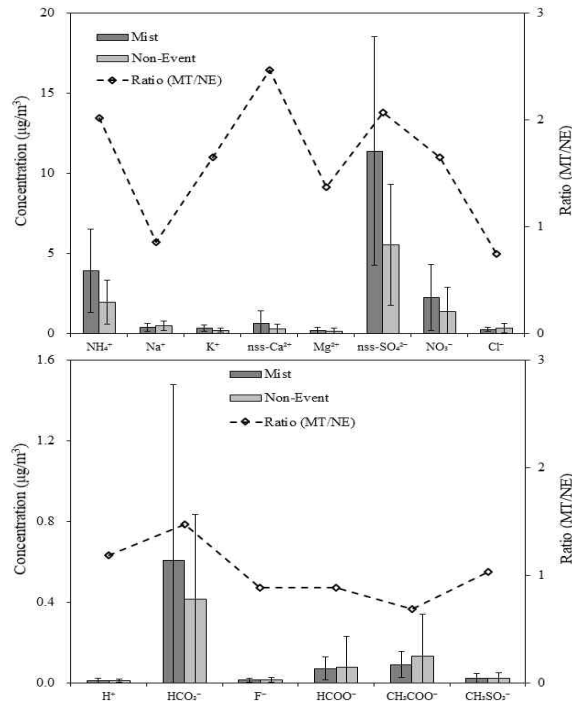


Figure 27. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in PM_{10} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.

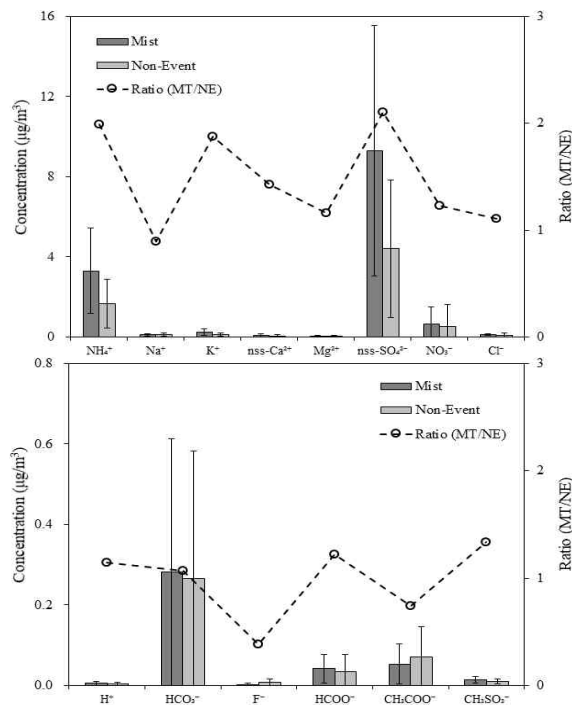


Figure 28. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.

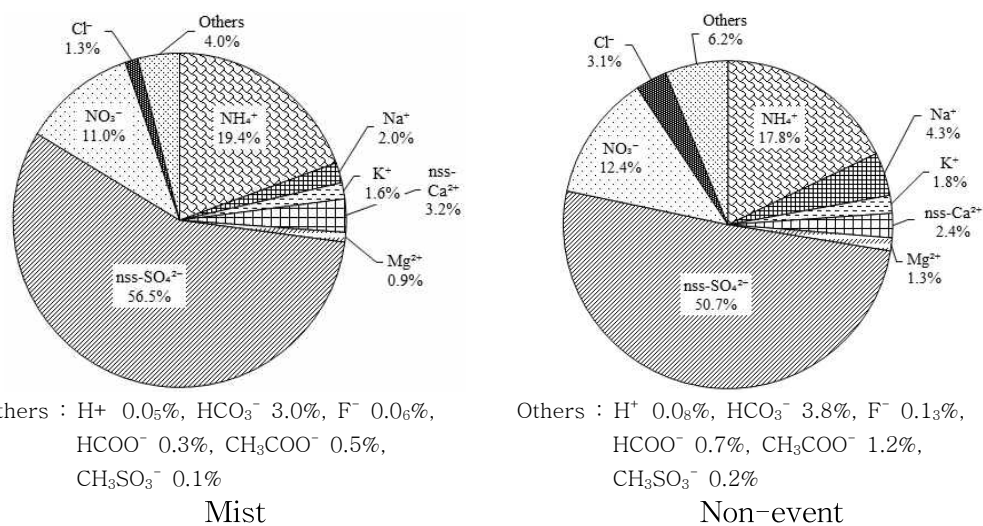


Figure 29. Composition ratios of ionic species in PM₁₀ aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.

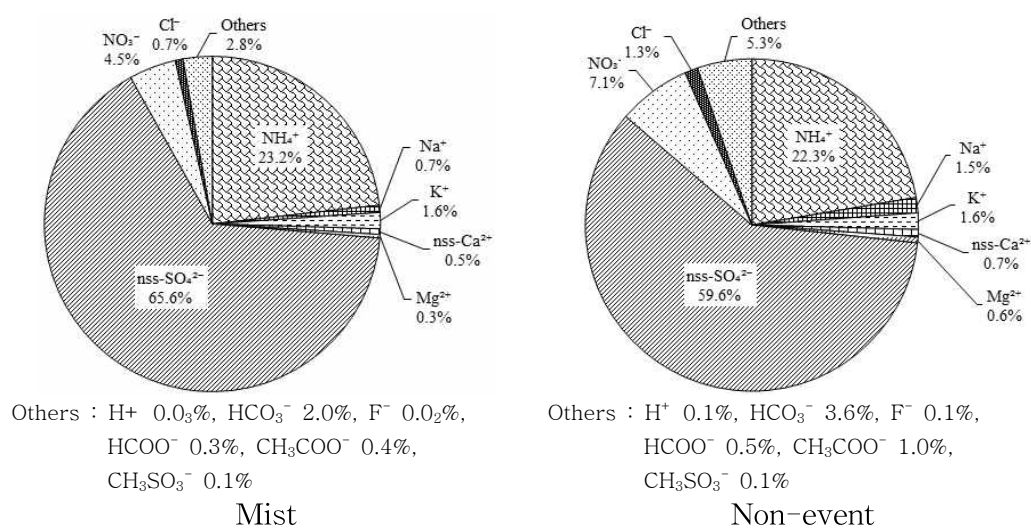


Figure 30. Composition ratios of ionic species in PM_{2.5} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.

박무 시 분석된 원소성분들을 비현상일과 비교하였고, 그 결과를 Table 24과 Figure 31에 나타내었다. PM₁₀ 입자의 원소성분은 S > Ca > Fe > Al > Na > Mg > K > Zn > Cr > Ti > V > Ni > Mn > Pb > Ba > Cu > Mo > Sr > Co > Cd 순으로 높은 농도를 나타내었다. 이때 주로 화석연료 연소, 쓰레기 소각 등 인위적 오염원으로부터 배출되는 S, Zn, Pb 농도는 박무 시 PM₁₀ 입자에서 각각 1,672.0, 65.6, 9.2 ng/m³로 비현상일에 비해 각각 2.3, 1.6, 1.2배 높았다.

토양 기원의 Al, Fe, Ca은 박무 시 PM₁₀ 입자에서 각각 318.7, 417.9, 431.1ng/m³로 비현상일에 비해 1.8~2.4배로 다소 증가하였다. 또한, 해염 기원의 Na, Mg 성분은 비현상일보다 1.1~2.2배 농도 수준으로 확인되었다. 이러한 결과를 종합해 보면, 박무 발생 시 원소성분의 농도는 인위 기원의 성분들이 자연발생 성분들에 비해 농도가 더 증가하는 경향을 보이는 것으로 판단된다.

원소성분들의 조성을 비교한 결과에서는 대표적 인위적인 기원(Zn, Pb, Ni) 성분들은 박무 시 PM₁₀ 입자에서 50.1%, 비현상일에는 46.8%로 박무 시 조성비와 유사한 경향을 나타내었다. 그리고 토양 기원(Al, Fe, Ca) 성분은 박무 시에 33.2%, 비현상일에 31.4%로 인위적 기원성분과 유사한 경향을 보였다. 해염 기원(Na, Mg)는 10.2%로 비현상일에 비해 낮은 경향을 보이는 것으로는 확인되었다 (Figure 32).

Table 24. Concentrations and their ratios of elemental species in PM₁₀ aerosols during Asian dust (MT) and non-event (NE) days.

Species	Concentration (ng/m ³)		Ratio
	PM ₁₀		PM ₁₀
	MT	NE	MT/NE
Al	318.7	132.4	2.4
Fe	417.9	229.2	1.8
Ca	431.1	176.9	2.4
Na	213.6	194.2	1.1
K	130.1	57.4	2.3
Mg	144.6	66.7	2.2
S	1672.0	742.0	2.3
Ti	25.5	8.8	2.9
Mn	11.2	5.8	1.9
Ba	3.6	1.6	2.2
Sr	2.3	0.9	2.6
Zn	65.6	40.3	1.6
V	19.4	13.7	1.4
Cr	31.3	21.3	1.5
Pb	9.2	7.6	1.2
Cu	3.4	1.6	2.1
Ni	18.5	12.7	1.5
Co	0.3	0.2	1.9
Mo	2.8	2.0	1.4
Cd	0.2	0.1	1.6

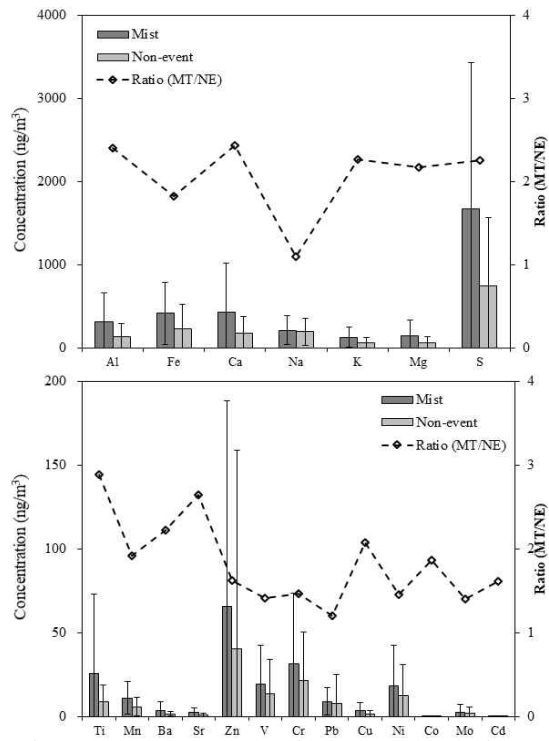
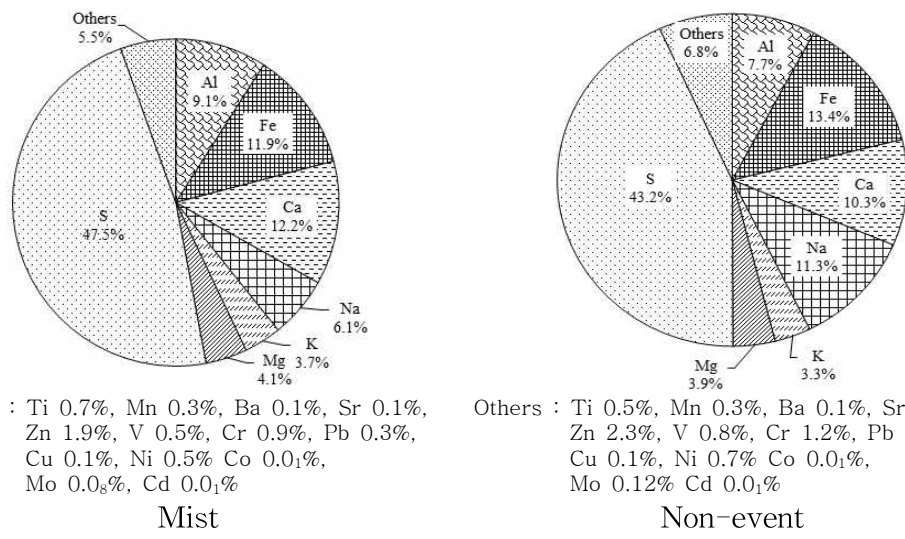


Figure 31. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.



Others : Ti 0.7%, Mn 0.3%, Ba 0.1%, Sr 0.1%, Zn 1.9%, V 0.5%, Cr 0.9%, Pb 0.3%, Cu 0.1%, Ni 0.5%, Co 0.01%, Mo 0.08%, Cd 0.01%

Others : Ti 0.5%, Mn 0.3%, Ba 0.1%, Sr 0.1%, Zn 2.3%, V 0.8%, Cr 1.2%, Pb 0.4%, Cu 0.1%, Ni 0.7%, Co 0.01%, Mo 0.12%, Cd 0.01%

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

5. 해양 및 토양의 영향

5.1 해양 농축인자

대기 미세먼지의 구성 성분은 발생기원에 따라 차이가 있지만 크게 해염, 토양 및 오염기원 입자들로 나눌 수 있다. 그리고 농축인자(enrichment factor, EF)를 계산하여 이런 입자들이 어떤 기원에 의해 유래되는지를 추정할 수 있다. 일반적으로 미세먼지 입자는 해염성분을 상당량 함유하고 있으며, 제주지역 미세먼지의 경우 그 영향이 클 것으로 예상된다. 그러나 본 연구의 경우 1100m 산간고지대에서 미세먼지를 시료를 채취하였기 때문에 저지대에서 채취했을 때보다는 상대적으로 해양영향보다는 토양영향을 많이 받을 것으로 예측된다. 이를 보다 정량적으로 확인하기 위하여 Na^+ 을 지표성분으로 하여 주요 수용성 성분들에 대하여 해양농축계수를 다음의 식에 의해 계산하였다(김원형 등, 2003).

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

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

연구기간 중 측정된 기상현상별 각 성분들의 해양농축계수를 Table 25에 나타내었다. 먼저 한라산 1100 고지의 PM_{10} 입자 해양농축계수를 살펴보면, Mg^{2+} 와 Cl^- 는 비현상일의 경우 각각 2.5, 0.4이었고, 황사 시 각각 2.03, 0.4 이었고, 연무 시 2.0, 0.5, 박무 시 4.0, 0.4로 모두 1의 가까운 EF 값을 보아 해염의 영향을 받

은 것으로 판단되었다. K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} 의 EF를 비교해 본 결과, 모든 기상현상에 1보다는 큰 값을 나타내어 해염의 영향보다는 다른 기원의 영향을 받은 것으로 추정된다.

$PM_{2.5}$ 입자의 해양농축계수를 살펴보면 조대입자와 마찬가지로 Mg^{2+} 와 Cl^- 는 각각 비현상일의 경우 각각 3.2, 0.5, 황사 시에는 2.7, 0.4, 연무 시에는 1.2, 0.7, 박무 시에는 4.1, 0.6로 모두 1과 가까운 EF값을 나타내어 해염의 영향을 받은 것으로 판단되어 진다. 그러나 K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} 의 경우 모두 1보다는 큰 값을 나타내어 해염의 영향보다는 다른 기원의 영향을 받은 것으로 추정된다.

Table 25. Seawater enrichment factors for ionic species of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols.

X (PM ₁₀)	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$			
	Non-event	Asian Dust	Haze	Mist
K ⁺	10.3	12.7	23.9	19.9
Ca ²⁺	15.1	58.7	28.1	41.7
Mg ²⁺	2.5	2.0	2.0	4.0
SO ₄ ²⁻	48.5	35.1	69.0	115.9
Cl ⁻	0.4	0.4	0.5	0.4

X (PM _{2.5})	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$			
	Non-event	Asian Dust	Haze	Mist
K ⁺	26.8	57.0	38.8	56.2
Ca ²⁺	13.2	28.7	7.9	20.6
Mg ²⁺	3.2	2.7	1.2	4.1
SO ₄ ²⁻	161.1	184.5	149.2	378.6
Cl ⁻	0.5	0.4	0.7	0.6

5.2 토양 농축인자

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

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

식에서 $(C_x/C_{Al})_{Crust}$ 는 Taylor와 McLennan(1985)가 분석한 지각 성분의 조성을 기준으로 계산하였다. 이렇게 계산된 농축인자는 그 값이 1에 가까울수록 토양으로부터 유입이 큼을 의미하고 1보다 클수록 토양보다는 다른 요인에 의해 미세먼지에 유입되고 있음을 의미한다. 연구기간 중 각 금속 성분들의 토양 농축 계수를 비교한 결과를 Table 26에 나타내었다.

PM₁₀ 입자의 경우, 모든 기상 현상에서 토양 기원으로 알려진 Fe, Ca과 미량 원소인 K, Mg, Ti, Mn은 비교적 작은 EF값을 나타내어 이들 성분들은 대체적으로 암석의 풍화, 토양의 비산 등에 의해 대기 에어로졸에 유입되고 있는 것으로 추정된다. 반면에 Zn, V, Pb, Cu, Ni 등은 높은 EF 값을 보였고, 이들 성분들은 토양보다는 다른 요인들에 의해 대기 에어로졸에 유입되었을 가능성이 큰 것으로 보인다(Table 26).

Table 26. Crustal enrichment factors for elemental species of PM₁₀ aerosols.

X	$(C_x/C_{Al})_{\text{Aerosol}}/(C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$			
	Non-event	Asian Dust	Haze	Mist
Fe	4.0	2.5	2.9	3.0
Ca	3.6	4.7	3.5	3.6
Na	4.1	1.1	1.5	1.9
K	1.2	0.8	1.2	1.2
Mg	3.0	3.2	2.6	2.7
Ti	7.2	5.0	6.1	8.6
Mn	5.9	4.4	5.4	4.7
Zn	337.9	24.5	110.5	228.6
V	147.4	11.8	28.3	86.8
Pb	288.0	86.0	183.2	143.6
Cu	41.5	15.7	29.2	35.7
Ni	480.6	65.7	175.2	289.8
Co	13.9	8.5	8.7	10.8

6. 산성화 및 중화 특성

6.1 기상현상별 산성화 특성

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

이를 위해 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 입자의 산성 음이온($nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , $HCOO^-$, CH_3COO^-)과 염기성 양이온(H^+ , NH_4^+ , $nss-Ca^{2+}$)의 당량농도를 기상현상별로 구분하여 Table 27에 수록하였다. 결과와 같이 비현상일에 양이온과 음이온의 당량농도 합은 각각 0.130 , $0.140 \mu eq/m^3$, 미세입자에서 각각 0.099 , $0.102 \mu eq/m^3$ 로 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 모두 대체적으로 비슷한 당량농도 합을 나타내었다.

기상현상 별로는 황사 시 PM_{10} 에서 양이온과 음이온의 당량농도 합은 각각 0.377 , $0.408 \mu eq/m^3$ 로 나타났으며, $PM_{2.5}$ 입자에서는 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.218 , $0.237 \mu eq/m^3$ 로 PM_{10} 에서 다소 더 큰 차이를 나타내었다. 연무 시에는 PM_{10} 입자에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.342 , $0.344 \mu eq/m^3$ 로 비슷한 수치를 보였으며, $PM_{2.5}$ 입자에서의 당량농도 합 역시 각각 0.261 , $0.240 \mu eq/m^3$ 로 유사한 수치를 나타내었다. 또 박무 시에는 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.260 , 0.276 과 0.191 , $0.206 \mu eq/m^3$ 로 조사되었다.

Table 27. Comparison between the sums of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols.

		Equivalent concentration ($\mu\text{eq}/\text{m}^3$)							
		PM ₁₀				PM _{2.5}			
		Cation		Anion		Cation		Anion	
Non- event	H ⁺	0.009	nss-SO ₄ ²⁻	0.115	H ⁺	0.004	nss-SO ₄ ²⁻	0.092	
	NH ₄ ⁺	0.108	NO ₃ ⁻	0.022	NH ₄ ⁺	0.092	NO ₃ ⁻	0.008	
	nss-Ca ²⁺	0.013	HCOO ⁻	0.002	nss-Ca ²⁺	0.003	HCOO ⁻	0.001	
			CH ₃ COO ⁻	0.002			CH ₃ COO ⁻	0.001	
	Total	0.130	Total	0.140	Total	0.099	Total	0.102	
Asian Dust	H ⁺	0.002	nss-SO ₄ ²⁻	0.247	H ⁺	0.002	nss-SO ₄ ²⁻	0.177	
	NH ₄ ⁺	0.215	NO ₃ ⁻	0.156	NH ₄ ⁺	0.205	NO ₃ ⁻	0.053	
	nss-Ca ²⁺	0.160	HCOO ⁻	0.003	nss-Ca ²⁺	0.010	HCOO ⁻	0.004	
			CH ₃ COO ⁻	0.002			CH ₃ COO ⁻	0.003	
	Total	0.377	Total	0.408	Total	0.218	Total	0.237	
Haze	H ⁺	0.017	nss-SO ₄ ²⁻	0.222	H ⁺	0.011	nss-SO ₄ ²⁻	0.173	
	NH ₄ ⁺	0.292	NO ₃ ⁻	0.114	NH ₄ ⁺	0.248	NO ₃ ⁻	0.065	
	nss-Ca ²⁺	0.034	HCOO ⁻	0.004	nss-Ca ²⁺	0.003	HCOO ⁻	0.002	
			CH ₃ COO ⁻	0.004			CH ₃ COO ⁻	0.001	
	Total	0.342	Total	0.344	Total	0.261	Total	0.240	
Mist	H ⁺	0.011	nss-SO ₄ ²⁻	0.237	H ⁺	0.005	nss-SO ₄ ²⁻	0.194	
	NH ₄ ⁺	0.217	NO ₃ ⁻	0.036	NH ₄ ⁺	0.182	NO ₃ ⁻	0.010	
	nss-Ca ²⁺	0.032	HCOO ⁻	0.002	nss-Ca ²⁺	0.004	HCOO ⁻	0.001	
			CH ₃ COO ⁻	0.002			CH ₃ COO ⁻	0.001	
	Total	0.260	Total	0.276	Total	0.191	Total	0.206	

또한 PM₁₀과 PM_{2.5} 이온성분 분석 결과로부터 무기산 음이온은 SO₄²⁻, NO₃⁻와 주요 유기산 음이온 HCOO⁻, CH₃COO⁻를 중심으로 이들의 산성화 기여율을 조사해 보았다(Table 28). 즉, 분석한 산성 음이온의 당량농도 합에 대한 무기산 음이온과 유기산 음이온의 당량 농도비를 비교하는 방법으로 두 성분의 산성화 기여도를 평가하였다. SO₄²⁻의 산성화 기여율은 PM₁₀ 입자에서 비현상일, 황사, 연무, 박무 시 각각 81.7, 60.5, 64.6, 85.9%로 나타났고, PM_{2.5}입자에서는 각각 89.8, 74.5%, 71.9%, 94.1%로 PM₁₀과 PM_{2.5} 모두 박무 시 가장 높은 산성화 기여도를 보였다. 반면에 NO₃⁻의 산성화 기여율은 PM₁₀ 입자에서 비현상일, 황사, 연무, 박무 시 각각 15.5, 38.3, 33.2, 13.0%이고, PM_{2.5} 입자에서 각각 8.3, 22.5, 26.9, 5.0%로 확인되었다.

유기산의 산성화 기여율을 위와 동일한 방법으로 조사하였다. 대기 중의 유기산은 aliphatic acid, olefinic acid, aromatic acid 등 100종 이상의 다양한 카르복시산 형태로 존재하며, 이중 가장 다량성분으로 알려진 포름산(HCOOH)과 아세트산(CH₃COOH)인 것으로 알려져 있다(이동은 등, 2011). 본 연구에서는 HCOO⁻와 CH₃COO⁻의 당량농도를 기준으로 유기산 음이온의 산성화 기여율을 조사하였다. 유기산의 산성화 기여율은 PM₁₀ 입자에서는 비현상일, 황사, 연무, 박무 시 각각 2.8, 1.1, 2.2, 1.1%이고, PM_{2.5} 입자에서는 각각 1.9, 2.9, 1.2, 0.9%로 무기산에 비해 훨씬 낮은 기여도를 보였다.

이러한 결과들을 종합해 보면, 한라산 1100 고지 미세먼지의 산성화는 주로 무기산 음이온인 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻에 의한 영향을 크게 받으며, 이를 중화 시키는 주요 성분은 H⁺, NH₄⁺, nss-Ca²⁺ 등의 염기성 양이온이 관여하고 있음을 알 수 있었다.

Table 28. Acidification contributions (%) of acidic anions during non-event, Asian dust, haze and mist days.

		Acidification contribution (%)							
		PM ₁₀				PM _{2.5}			
		Inorganic acid		Organic cid		Inorganic acid		Organic cid	
Non-event	nss-SO ₄ ²⁻	81.7	HCOO ⁻	1.2	nss-SO ₄ ²⁻	89.8	HCOO ⁻	0.7	
	NO ₃ ⁻	15.5	CH ₃ COO ⁻	1.6	NO ₃ ⁻	8.3	CH ₃ COO ⁻	1.2	
	Total	97.2	Total	2.8	Total	98.1	Total	1.9	
Asian Dust	nss-SO ₄ ²⁻	60.5	HCOO ⁻	0.7	nss-SO ₄ ²⁻	74.5	HCOO ⁻	1.8	
	NO ₃ ⁻	38.3	CH ₃ COO ⁻	0.4	NO ₃ ⁻	22.5	CH ₃ COO ⁻	1.2	
	Total	98.9	Total	1.1	Total	97.1	Total	2.9	
Haze	nss-SO ₄ ²⁻	64.6	HCOO ⁻	1.1	nss-SO ₄ ²⁻	71.9	HCOO ⁻	0.7	
	NO ₃ ⁻	33.2	CH ₃ COO ⁻	1.0	NO ₃ ⁻	26.9	CH ₃ COO ⁻	0.4	
	Total	97.8	Total	2.2	Total	98.8	Total	1.2	
Mist	nss-SO ₄ ²⁻	85.9	HCOO ⁻	0.6	nss-SO ₄ ²⁻	94.1	HCOO ⁻	0.4	
	NO ₃ ⁻	13.0	CH ₃ COO ⁻	0.6	NO ₃ ⁻	5.0	CH ₃ COO ⁻	0.4	
	Total	98.9	Total	1.1	Total	99.1	Total	0.9	

6.2 기상현상별 중화 특성

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

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

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

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

비현상일 기간 동안 암모니아에 의한 중화인자는 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 입자에서 각각 0.77, 0.90로 나타났으며, 탄산칼슘에 의한 중화인자는 각각 0.09, 0.03으로 나타나, PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 입자 모두 암모니아에 의한 중화인자가 높게 나타나며, 탄산칼슘의 경우 PM_{10} 입자에서 $PM_{2.5}$ 입자 보다 중화인자가 높은 것으로 조사되었다.

황사, 연무, 박무 시 PM_{10} 입자에서는 암모니아에 의한 중화인자는 각각 0.53, 0.85, 0.79이고, 탄산칼슘에 의한 중화인자는 각각 0.39, 0.10, 0.12으로 황사 시에 탄산칼슘에 의한 중화인자가 가장 높게 나타났다. 또한 $PM_{2.5}$ 입자에서 암모니아에 의한 중화인자는 황사, 연무, 박무 시 각각 0.87, 1.03, 0.89로 나타났으며, 탄산칼슘에 의한 중화인자는 각각 0.04, 0.01, 0.02로 연무 시 암모니아에 의한 중화인자가 가장 높게 나타났다. 이러한 결과들을 종합해보면, PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 입자에서 산성물질의 중화는 주로 암모니아에 의해 일어나며, 탄산칼슘에 의한 중화는 PM_{10} 입자에서 주로 일어나고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 29. Neutralization factors by ammonia and calcium carbonate in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during non-event, Asian dust, haze and mist days.

Neutralization Factor	NF_{NH_3}		NF_{CaCO_3}	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
Non-event	0.77	0.90	0.09	0.03
Asian Dust	0.53	0.87	0.39	0.04
Haze	0.85	1.03	0.10	0.01
Mist	0.79	0.89	0.12	0.02

IV. 결 론

대기경계층에 위치한 한라산 1100 고지에서 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지를 채취하여 화학조성 및 오염특성을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

비현상일의 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도는 각각 21.1±11.7 µg/m³, 12.4±6.9 µg/m³이었다.

PM₁₀ 이온성분 농도는 nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺ > HCO₃⁻ > Cl⁻ > nss-Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺ > CH₃COO⁻ > HCOO⁻ > CH₃SO₃⁻ > F⁻ > H⁺ 순으로 높았고, nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻이 각각 5.51, 1.94, 1.35 µg/m³로 높은 농도를 나타내었다. 이온성분 조성은 인위적 기원 성분(nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)이 81.0%로 가장 높고, 다음으로 해양기원 성분(Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺)이 8.7%, 토양기원 성분(nss-Ca²⁺)이 2.4%, 유기산기원 성분(HCOO⁻, CH₃COO⁻) 1.9%의 조성비를 나타내었다. 그리고 원소성분의 조성은 인위적 성분(S, Zn, Pb, Ni) 46.8%, 토양 성분(Al, Fe, Ca) 31.4%, 해양 성분(Na, Mg) 15.2%의 조성비를 보였다.

PM_{2.5} 이온성분 농도는 nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > HCO₃⁻ > K⁺ > Na⁺ > Cl⁻ > CH₃COO⁻ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺ > HCOO⁻ > CH₃SO₃⁻ > F⁻ > H⁺ 순으로 높았고, nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻이 각각 4.41, 1.65, 0.53 µg/m³로 높은 농도를 나타내었다. 이온성분 조성은 인위적 성분(nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻)이 89.0%, 해양기원(Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺)은 3.3%, 유기산 기원(HCOO⁻, CH₃COO⁻)이 1.4%, 토양기원(nss-Ca²⁺)이 0.7%를 차지하였다.

PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비는 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺이 각각 0.8, 0.9로 대부분 PM_{2.5} 초미세 먼지에 분포하였고, Na⁺, Cl⁻, nss-Ca²⁺, Mg²⁺은 각각 0.2, 0.3, 0.2, 0.3으로 주로 PM₁₀ 미세먼지에 분포하는 경향을 보였다.

요인분석법으로 배출원 특성을 비교해 본 결과, PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지는 대체적으로 인위적 오염원의 영향이 가장 크고, 다음으로 해양, 토양의 영향을 받는 것으로 조사되었다.

역궤적 군집분석으로 기류의 이동경로를 추적해 본 결과 중국대륙으로부터 유입이 67%로 가장 높은 빈도를 차지하였고, 이때 토양(nss-Ca²⁺)과 인위

(nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻) 성분의 농도가 높은 경향을 보였다.

기상현상별로는 황사 시에 PM₁₀ 질량농도가 4.9~6.3배 증가하였고, PM_{2.5}는 2.4~2.6배 상승하였다. nss-Ca²⁺ 농도는 PM₁₀ 입자에서 12.3배, PM_{2.5} 입자에서 3.8배 높았고, 원소성분은 Al, Fe, Ca, Mn, Ba, Sr의 농도가 PM₁₀ 입자에서 5.5~12.3배 증가하였다.

연무 시에는 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻ 농도가 PM₁₀ 입자에서 각각 1.9~5.2배, PM_{2.5} 입자에서 1.9~7.6배로 PM₁₀ 입자에 비해 PM_{2.5} 입자에서 농도가 크게 증가하였다. 박무 시에는 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻의 농도가 PM₁₀ 입자에서 1.6~2.1배, PM_{2.5} 입자에서 1.2~2.1배 증가하였다. 이처럼 한라산 1100고지 미세먼지는 황사 시에 PM₁₀ 입자에서 토양입자의 유입이 높고, 연무와 박무 시에는 PM_{2.5} 입자에서 이차 오염물질의 농도가 증가하는 특징을 나타내었다.

V. 참 고 문 헌

1. 강공언, 김남송, 신은상 (2011) 익산지역 대기 중 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 계절별 특성, 한국환경보건학회지 37(1), 29-43.(서론)
2. 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997 ~ 2001년 제주도 고산지역 $PM_{2.5}$ 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273
3. 고희정 (2010) 제주도 고산지역 대기 총부유분진의 화학 조성에 미치는 영향 인자 연구, 제주대학교 박사학위 논문.
4. 고희정, 강창희, 김원형, 이민영, 조은경, 홍상범, 김용표 (2008) 박무발생 시 배경지역 대기 에어로졸의 화학 조성, 한국대기환경학회 2008 추계학술대회 논문집, 127-128.
5. 공부주, 김상균, 박진수, 이상덕, 김종춘, 김정수, 이동원, 이석조, 신은상 (2010) 배경지역의 미세먼지 생성 특성 연구, 환경관리학회지 16(2), 97-105.
6. 기상청, 2002: 기상용어해설, 204 pp
7. 기상청 (2012) 황사특보제 시행 10년(2012.04.01 보도자료), 황사연구과.
8. 기상청 (2014) 부울경, 울 들어 세 번째 황사, (2014. 3. 18), 부산지방기상청 예보과.
9. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003) 고산에서 측정된 $PM_{2.5}$ 이온 농도 특성: 1998~2002년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(3), 333-343.
10. 김나경 (2004) 고산에서 측정된 입자상 질산염 농도특성, 이화여자대학교 과학기술대학원 석사학위 청구논문.
11. 김선영, 이승호, (2009) 한국의 황사 출현에 영향을 미치는 요인에 관한 연구, 대한지리학회지, 44(6), 675-690.
12. 김선영, 이승호 (2013) 한국에 출현한 황사의 발원지별 기상 특성 분석, 대한지리학회지 48(2), 167-183.

13. 김병화 (1999) 수원지역 대기질 관리를 위한 PM_{2.5}와 PM₁₀의 화학적 특성의 통계분석, 경희대학교 석사학위 논문 .
14. 김광식 등, 1992: 기상학사전, 735 pp
15. 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
16. 김기주, 이승훈, 현동림, 고희정, 김원형, 강창희 (2014) 황사와 연무 시 PM₁₀ 및 PM_{2.5} 미세먼지 조성 비교: 2010-2011년 고산지역 측정, 한국분석과학회, 27(1), 1-10.
17. 김민영 (2006) 황사 발생 시 서울 대기미세먼지의 농도변화, 설비저널 35(4), 16-20.
18. 나덕재, 이병규 (2000) 산업도시 대기 중 PM₁₀의 농도 및 금속원소 성분의 특성 연구, 한국대기환경학회지, 16(1) 23-35.
19. 노영민, 김영준, Detlef, M., (2007) GIST 다파장 Raman Lidar를 이용한 2005년 10월에 관측된 연무 현상의 광학적·미세물리적 특성 관측, 한국광학회 2007년도 동계학술발표회 논문집, 339-340.
20. 류성윤, 김영준 (2005) 3-Stage DRUM 샘플러를 이용한 광주 도심지역의 봄철과 여름철 PM_{2.5} 원소적 조성비교, 한국대기환경학회지, 21(6), 699-708.
21. 문지용, 김영복, 이지영, 정기호 (2001) 울산대기 중 중금속 분포 특성, Analytical science & technology, 14(5) 442-450.
22. 박승명, 문광주, 박종성, 김현재, 안준영, 김정수 (2012) 2009년 서울지역 황사 및 고농도 미세먼지 사례 시 미세먼지의 화학성분 특성, 한국대기환경학회지 28(3), 282-293.
23. 박진수, 김창환, 이정주, 김진호, 황의현, 김신도 (2010) 서울지역 미세먼지의 화학적 구성 특성에 관한 연구, 한국도시환경학회지, 10(3), 293-303.
24. 박기형, 정재원, 조정구 (2012) 부산지역 대기 중 미세먼지(PM_{2.5})의 화학적 조성 및 오염특성 평가 연구(III), The annual Report of Busan metropolitan

city Institute of Health & Environment, 22(1), 142-159.

25. 배수야, 김용표 (2003) 수도권에서 아황산가스의 황산염으로 전환시 각 과정의 상대적 기여도, 한국대기환경학회, 19(4), 451-465.
26. 배현주 (2014) 서울시 미세먼지(PM₁₀)와 초미세먼지(PM_{2.5})의 단기노출로 인한 사망영향, 한국환경보건학회지 40(5), 346-354
27. 송정민 (2008) 2006년 한라산 1100고지 대기 에어로졸의 입경별 조성 특성, 제주대학교 석사학위 논문.
28. 송정민, 부준오, 김원형, 고희정, 강창희(2016) 한라산 1100고지 대기 미세먼지의 조성 및 배출 특성: 2011~2012년 측정, 분석과학학회, 32(3), 289-304.
29. 송정민, 부준오, 신수현, 김원형, 강창희(2017) 제주도 배경지역의 2016년 봄철 황사, 연무 에어로졸 오염특성, 한국환경분석학회, 20(4), 200-210.
30. 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기환경학회지, 10(2), 98-104.
31. 신동천, 정 용, 김종만, 임영욱, (1994) 서울시 대기부유분진 중 중금속에 대한 발암 위해성 평가, 한국대기보전학회지, 10(2), 105-115.
32. 신선아, 한진석, 홍유덕, 안준영, 문광주, 이석조, 김신도 (2005) 2000~2002년 우리나라에서 관측된 황사의 화학 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 21(1), 119-129.
33. 신수현 (2017) 2016년 봄철 제주도 고산지역 대기 에어로졸의 기상현상별 화학조성, 제주대학교 석사학위 논문.
34. 오미석, 이태정, 김동술 (2009) 수원지역 분진의 입경별 이온성분 분포특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 25(1), 46-56.
35. 오용수 (2011) 2010년 봄철 제주지역 황사의 입경별 화학조성 특성, 제주대학교 대학원, 석사학위 논문.
36. 이권호, 정현록, 김민정, 김영준 (2005) 인공위성과 지상 관측자료를 이용한 2004년 두 가지 연무 현상에 대한 비교 분석, 한국대기환경학회 2005 춘계학

술대회 논문집, 314-314.

37. 이동원 (2010) 배경지역(백령도)에서의 대기오염물질 특성 연구(Ⅲ), 국립환경과학원 보고서.
38. 이미숙, 정진도 (2012) 고비사막으로부터 황사수송이 가을에 강릉시의 시간별 PM_{10} , $PM_{2.5}$, PM_1 간의 농도차비와 상관관계에 미치는 영향, 한국환경과학회지, 21(2), 217-231.
39. 이승복, 배귀남, 김용표, 진현철, 윤용석, 문길주 (2002) 황해상 덕적도의 대기 에어로졸 특성, 한국대기환경학회지, 18(4), 305-316.
40. 이순봉, 정덕상, 조은경, 김현아, 황은영, 강창희 (2011) PM_{10} , $PM_{2.5}$ 미세먼지의 조성 및 오염 특성: 2008년 제주도 고산지역 측정 결과, 한국분석과학회, 24(4), 310-318.
41. 이용기, 이기중, 이재성, 신은상 (2012) 미세먼지 입경농도 분포의 지역별 특성, 한국대기환경학회지, 28(6), 666-674.
42. 이영재, 정선아, 조미라, 김선정, 박미경, 안준영, 유영숙, 최원준, 홍유덕, 한진석, 임재현 (2014) 광주지역 고농도 및 황사 시의 미세먼지 화학적 성분 특성 한국대기환경학회지 30(5), 434-448.
43. 이종훈, 김용표, 문길주, 김희강, 정용승, 이종범 (1997) 우리 나라 청정지역에서 측정된 $PM_{2.5}$ 입자의 특성, 한국대기환경학회, 13(6), 439-450.
44. 이준복, 강미혜, 안미진, 김영호, 유승성, 신덕영, 전은미, 김홍주, 정 권 (2008) 2007년 서울지역 연무 사례 조사, 한국대기환경학회 2008 춘계학술대회 논문집, 540-541
45. 이학성, 강충민, 강병욱, 김희강 (1999) 서울지역 여름철과 겨울철 산성 오염물질의 농도특성에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 15(2), 113-120.
46. 이형돈, 이규홍, 김인득, 강지순, 오광중 (2013) 온산공업단지 주변의 박무와 해풍발생이 대기오염물질의 이동 및 농도분포에 미치는 영향, 한국청정기술학회, 청정기술 19(2), 95-104.

47. 이해영, 김승범, 김수민, 송승주, 전영신 (2011) 짙은 황사와 연무가 공존한 대기의 에어로솔 특성: 2009년 3월 15~17일, 한국대기환경학회지, 27(2), 160-168
48. 이재윤 (2017) 국내 배경지역 미세먼지의 화학조성 및 배출특성: 2013~2015년 측정, 제주대학교 석사학위 논문.
49. 임효지, 이태정, 김동술 (2015) 장기간 (1989 ~ 2012) 측정자료를 이용한 용인-수원지역에서의 PM₁₀ 및 PM_{2.5}의 오염특성 분석, 한국대기환경학회지, 31(3), 209-222
50. 전병일, 황용식, 이혁우, 양아름, 김현정, 설재환, 강영진, 김택훈, 장현석 (2005) 2004년 부산지역 미세먼지(PM₁₀, PM_{2.5})중의 금속 농도 특성, Jour. Korean Earth Society, 59(6) 573-583.
51. 전영신, 김지영, 최재천, 신도식 (2009) 황사시 서울과 안면도의 대기 중 에어로졸 수농도 특성, 한국대기환경학회지 15(5), 575-586.
52. 전영신, 임주연, 최병철 (2003) 황사현상과 연무현상에 따른 서울의 봄철 에어로솔 특성, 한국기상학회지, 39, 459-474.
53. 전해리, 최수현, 임지영, 박희진, 홍은주, 손부순 (2012) 대기중 PM_{2.5} 중금속 성분의 화학적 특성, 한국환경보건학회지, 39(3), 233-240.
54. 정용승 (1996) 한·중 대기모니터링. 과학기술부 1996, 171
55. 정진희, 한영지 (2008) 춘천시 PM_{2.5}의 질량 농도 및 이온성분 농도의 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 24(6), 682-692.
56. 조성환 (2016) 강원도 춘천에서 측정한 PM_{2.5}의 탄소 및 이온성분 농도 특성 및 고농도 사례 분석, 한국대기환경학회지, 32(4), 435-447
57. 조은경 (2010) 2008년 국내 배경지역 PM₁₀ 및 PM_{2.5} 미세먼지의 화학 조성 분석, 제주대학교 석사학위 청구논문.
58. 조현영, 김철의 (2010) 연무와 연관된 동아시아의 종관기상 특성, *Atmosphere*, 20(2), 161-172.

59. 조현영, 김철희 (2011) 장거리 수송 연무 발생과 연관된 우리나라 대도시 대기질 특성, 한국대기환경학회지, 27(1), 73-86.
60. 진형아, 이주형, 이경미, 이향경, 김보은, 이동원, 홍유덕 (2012) 국내 배출원별 PM_{2.5} 배출량 산정 및 배출 기여도 분석, 한국대기환경학회지, 28(2), 211-221
61. 차용호 (2008) 서울지역 미세입자 중 수용성 이온성분의 2차 생성 입자 구성 비율 추정, 서울시립대학교 석사 학위논문.
62. 최순호, 최용주, 김영성 (2009) 군집분석을 이용한 1997-2005년 7개 도시 황사일의 역궤적 분석, 한국대기환경학회 2009 춘계학술대회 논문집, 633-634.
63. 최진수, 황승만, 백성옥 (1995) 대구지역 대기 중 부유먼지에 함유된 화학성분의 입도별 분포특성, 대한환경공학회지 1995; 11: 279-290
64. 한상희, 김용표 (2015) 서울시 대기 중 초미세먼지(PM_{2.5})질량과 화학성분 농도의 장기 변동 추이, 한국대기환경학회지 31(2), 143-156.
65. 한진석, 김영성, 문광주, 안준영, 김정은, 류성운, 김영준, 공부주, 이석조 (2004) 2001년 11월 오염시기와 2002년 봄 황사시기 제주도 고산에서의 미량원소 농도변화, 한국대기환경학회지, 20(2), 143-151.
66. 홍상범, 정덕상, 이순봉, 이동은, 신승희, 강창희 (2011). 제주도 해안과 산간지역 대기 에어로솔의 이온조성 비교, 분석과학, 24(1), 24-37.
67. 현동립 (2014) 국내 배경지역 대기 미세먼지의 기상현상별 화학조성 비교: 2012-2013년 측정, 제주대학교 대학원, 석사학위 논문.
68. 환경부 (2009) PM2.5 대기환경기준설정 공청회 개최(2009.06.29 보도자료).
69. 환경부 (2013) 최근 미세먼지 현황 및 대응방향(2013.11.05. 보도자료).
70. 환경부 (2017) 2022년까지 국내 배출량 30% 이상 감축, 나쁨일수 70% 줄인다(새정부 「미세먼지 관리 종합대책」 발표)(2017.09.26. 보도자료).
71. 황길영, 이미혜, 신범철, 이강웅, 이재학, 심재설 (2008) 이어도 해양과학기지

에서 관측된 PM_{2.5} 농도와 이온조성, 한국대기환경학회지, 24(5), 501-511.

72. Adams, P. J., J. H. Seinfeld, D. Koch, L. Mickley, and D. Jacob (2001) General circulation model assessment of direct radiative forcing by the sulphatenitrate -ammonium-water inorganic aerosol system, *J. Geophys. Res. Atmos*, 106, 1097-1111.
73. Aldabe, J., D. Elustondo, C. Santamaria, E. Lasheras, M. Pandolfi, A. Alastuey, X. Querol, and J.M. Santamaria (2011) Chemical characterisation and source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ at rural, urban and traffic sites in Navarra (North of Spain), *Atmos. Res.*, 102(1), 191-205.
74. Allen, A. G., E. Nemitz, J. P. Shi, R. M. Harrison, and J. C. Greenwood (2001) Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, 35, 4581-4591.
75. Alpert, D. J. and P. K. Hopke (1981) A determination of the sources of airborne particles collected during the regional air pollution study, *Atmos. Environ.*, 15, 675-687.
76. Andreae, M.O., Crutzen, P.J. (1997) Atmospheric aerosols : biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science* 276, 1052-1058.
77. Arao, K., Y. Ishizaka (1986) Volume and mass of yellow sand dust in the air over Japan as estimated from atmospheric turbidity, *Journal of the Meteorological Society of Japan*, 79-94.
78. Arsene, C., R. I. Olariu, P. Zarmpas, M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos (2011) Ion composition of coarse and fine particles in Iasi, north-eastern Romania: Implications for aerosols chemistry in the area. *Atmospheric Environment*, 45, 906-916.
79. Bae, H. J. (2010) Effect of Reduced Ambient PM₁₀ Level in the Health of Children in Lower-income Families, *Journal of Environmental Health Sciences*, 36(3), 182-190. (in Korean with English abstract)

80. Bem, H., M. Gallorini, E. Rizzio, and M. Krzeminska (2003) Comparative studies on the concentrations of some elements in the urban air particulate matter in Lodz City of Poland and in Milan, Italy, *Environment International*, 29, 423-428.
81. Chen, J., J. Xin, J. An, Y. Wang, Z. Liu, N. Chao, and Z. Meng (2014) Observation of aerosol optical properties and particulate pollution at background station in the Pearl River Delta region, *Atmos. Res.*, 143, 216-227.
82. Choi, G. H., K. H. Kim, C. H. Kang, and J. H. Lee (2003) The influence of the Asian dust on the metallic composition of fine and coarse particle fractions, *Korean J. Atmos. Environ.*, 19(1), 45-56.
83. Choi, H., and Y. H. Zhang (2008) Predicting duststorm evolution with the vorticity theory, *Atmospheric Research*, 89, 338-350.
84. Choi, Y. N. (2006) Comparison of metal contents in respirable particulate mass by particle size and season in Seoul and Asan City. [dissertation]. [Asan]: Soon-chunhyang University.
85. Christina, P., T. Athanasios, K. Themistoklis, and S. Constantini (2006) Trace elements in atmospheric particulate matter over a coal burning power production area of western Macedonia, Greece, *Chemosphere*, 65, 2233-2243.
86. Donaldson K, and Stone V, (2003) Current hypotheses on the mechanism of toxicity of ultrafine particles. *Ann Ist Super Sanit.* 39(3), 405-410
87. Donaldson, K., and W. MacNee (2001) Potential mechanisms of adverse pulmonary and cardiovascular effects of particulate air pollution (PM₁₀), *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 203, 411-415
88. Donaldson, K., and W. MacNee (2001) Potential mechanisms of adverse pulmonary and cardiovascular effects of particulate air pollution (PM₁₀), *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 203, 411-415

89. 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.
90. Garg, B. D., S. H. Cadle, P. A. Mulawa, P. J. Groblicki, C. Laroo, and G.A. Parr (2000) Brake wear particulate matter emissions. *Environmental Science and Technology*, 34, 4463–4469.
91. Galindo, N., J. Gil-Moltó, M. Varea, C. Chofre, E. Yubero (2013) Seasonal and interannual trends in PM levels and associated inorganic ions in southeastern Spain, *Microchemical Journal*, 110, 81–88.
92. Galloway, J.N. and W.C. Keene (1989) Processes controlling the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , HCOO_T and CH_3COO_T in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427–443.
93. Goyer, R. A. (1991) "Toxic Effects of Mealtals" 4nd ed, Pergamon Press Inc., New York U.S.A., 623–631.
94. 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 $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31–39.
95. Husar, R. B., D. M. Tratt, B. A. Schichtel, S. R. Falke, F. Li, D. Jaffe, S. Gassó, T. Gill, N. S. Laulainen, F. Lu, M. C. Reheis, Y. Chun, D. Westphal, B. N. Holben, C. Gueymard, I. MaKendry, N. Kuring, G. C. Feldman, C. McClain, R. J. Frouin, J. Merrill, D. DuBois, F. Vignola, T. Murayama, S. Nickovic, W. E. Wilson, K. Sassen, N. Sugimoto, and W. C. Malm (2001) Asian dust events of April 1998, *Journal of Geophysical Reaserch*, 106, 18317–18330.
96. Jaakko, P. (1991) Chemical Ecotoxicology, 16–17.
97. J. H. Kim, D. R. Choi, Y. S. Koo, J. B. Lee, H. J. Park, "Analysis of Domestic and Foreign Contributions using DDM in CMAQ during Particulate

Matter Episode Period of February 2014 in Seoul", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 2016, 32, 82-99

98. Kang, C. M., B. W. Kang, and H. S. Lee (2006) Source identification and trends in concentrations of gaseous and fine particulate principal species in Seoul, South Korea, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 56, 911-921.
99. Kang, C. H., and W. H. Kim (2002) Studies on pollution characteristics and sources of precipitation in Jeju Island, *J. Kor. Soc. Atmos. Envi.*, 18(E4), 191-201.
100. Kang, C. H., S. B. Hong, W. H. Kim, H. J. Ko, S. B. Lee, and J. M. Song (2006) Study on acidification and neutralization characteristics of precipitation in Jeju City between 1997 and 2005, *J. Kor. Soc. Atmos. Envi.*, 22(4), 487-498.
101. Kang, C. H., W. H. Kim, and W. Lee (2003) Chemical composition characteristics of precipitation at two sites in Jeju Island, *B. Kor. Che. Soc.*, 24(3), 363-368.
102. Kang, C.H., W.H. Kim, H.J. Ko, and S.B. Hong (2009) Asian Dust effect on Total Suspended Particulate (TSP) compositions at Gosan in Jeju Island, Korea, *Atmospheric Research*, 94(2), 345-355.
103. Khan, M. F., K. Hirano, and S. Masunaga (2010) Quantifying the sources of hazardous elements of suspended particulate matter aerosol collected in Yokohama, Japan, *Atmospheric environment*, 44(21-22), 2646-2657.
104. Khwaja, H.A. (1995) Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site, *Atmospheric Environment*, 29(1), 127-139.
105. Kim, H. S., Y. S. Chung, and S. G. Lee (2012) Characteristics of aerosol types during large-scale transport of air pollution over the Yellow Sea region and at Cheongwon, Korea, in 2008, *Environ Monit Assess*, 184, 1973-1984.

106. Kong, S., B. Han, Z. Bai, L. Chen, J. Shi, Z. Xu (2010) Receptor modeling of PM_{2.5}, PM₁₀ and TSP in different seasons and long-range transport analysis at a coastal site of Tianjin, China, *Science of the Total Environment*, 408, 4681-4694
107. Kumar, D., and Jugdutt B. I. (2003) Apoptosis and oxidants in the heart, *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, 142, 288-297.
108. Lee, H. S., C. M. Kang, B. W. Kang, and H. K. Kim (1999) Seasonal variations of acidic air pollutants in Seoul, South Korea, *Atmos. Environ.*, 33, 3143-3152.
109. Lee, J. G. (1993) Synoptic analyses of the yellow sand events observed over the Korean peninsula during 22~24 April, 1993, *Journal of the Environmental Sciences*, 2(3), 161-177.
110. Lin, T.H (2001) Long-range transport of yellow sand to Taiwan in Spring 2000: observed evidence and simulation, *Atmos. Environ.*, 35(34), 5873-5882.
111. Masiol, M., S. Squizzato, D. Ceccato, G. Rampazzo, and B. Pavoni (2012) Determining the influence of different atmospheric circulation patterns on PM₁₀ chemical composition in a source apportionment study, *Atmospheric environment*, 63, 117-124.
112. Myles, L., R.J. Dobosy, T.P. Meyers, and W.R. Pendergrass (2009) Spatial variability of sulfur dioxide and sulfate over complex terrain in East Tennessee, USA, *Atmos. Environ.*, 43, 3024-3028.
113. Myles, L., W.R. Pendergrass, C.A. Vogel, A. Yerramilli, V.B.R. Dodal, B.R. Dodla, H.P. Dasari, V.S. Challa, F. Tuluri, J.M. Baham, R. Hughes, C. Patrick, J. Young, and S.J. Swanier (2010) J3. 4 Evaluation of PM_{2.5} source regions over the Mississippi Gulf Coast using WRF/HYSPLIT modeling approach. 16th Conference on Air Pollution Meteorology, 17-21 January 2010, Atlanta, GA, USA.

114. McMurry, P., M. Shepherd, and J. Vickery (2004) Particulate Matter Science for Policy Makers; a NARSTO Assessment (Chapter 3), *Cambridge University Press*, U.K.
115. McMurry, P. H., M. F. Shepherd, and J. S. Vickery (2004) Particulate Matter Science for Policy Makers, *Cambridge University Press*, 235–281.
116. Ministry of Environment (MOE), Fine Dust Counter-measure Plan, <http://www.me.go.kr/issue/finedust> (accessed on Feb. 23, 2017), 2017.
117. NARSTO (2003) Particulate Matter Science for Policy Makers. A NARSTO Assessment, EPRI 1007735, <http://www.cgenv.com/Narsto/> (accessed in May 2003).
118. NIER (2011) 2010 The Annual report for operating result of air pollution intensive monitoring stations
119. Oravisjärvi, K., K. L. Timonen, T. Wilkinkoski, A. R. Ruuskanen, K. Heinänen, and J. Ruuskanen (2003) Source contributions to PM_{2.5} particles in the urban air of a town situated close to a steel works, *Atmospheric Environment*, 31(8), 1013–1022.
120. Pandolfi, M., Y.G. Castanedo, A. Alastuey, J.D. ed la Rosa, E. Mantilla, A.S. de la Campa, X. Querol, J. Pey, F. Amato, and T. Moreno (2011). Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 18(2), 260–269.
121. Park, S.S., D. Harrison, J.P. Pancras, and J.M. Ondov (2005) Highly time-resolved organic and elemental carbon measurements at the Baltimore Supersite in 2002, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110(D7), D07S06-1–D07S06-16
122. Park, G. H., B. G. Lee, S. G. Jung, and Y. S. Ham (2008) “Comparison of Characteristics of Heavy Metals in the Ambient TSP on Mist and

- Clear Days”, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment Proceeding*.
123. Park, S. S., K. H. Lee, Y. J. Kim, T. Y. Kim, S. Y. Cho, and S. J. Kim (2008) High time-resolution measurements of carbonaceous species in PM_{2.5} at an urban site of Korea, *Atmos. Environ.*, 89, 48–61.
 124. Park, S. S., S. A. Jung, B. J. Gong, S. Y. Cho, and S. J. Lee (2013) Characteristics of PM_{2.5} haze episodes revealed by highly time-resolved measurements at an air pollution monitoring Supersite in Korea, *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 957–976.
 125. Pey, J., X. Querol, and A. Alastuey (2010) Discriminating the regional and urban contributions in the North-Western Mediterranean: PM levels and composition, *Atmospheric Environment*, 44(13), 1587–1596.
 126. P. Salvador, B. Artíñano, M. M. Viana, X. Querol, A. Alastuey, I. González - Fernández, R. Alonso (2011) Spatial and temporal variations in PM₁₀ and PM_{2.5} across Madrid metropolitan area in 1999–2008, *Procedia Environmental Sciences* 4, 198–208
 127. Richter, A., J. P. Burrows, H. Nub, C. Granier, and U. Niemeier (2005) Increase in tropospheric nitrogen dioxide levels over China observed from space, *Nature*, 437, 129–132.
 128. Rengarajan, R., A. K. Sudheer, and M. M. Sarin (2011), Wintertime PM_{2.5} and PM₁₀ carbonaceous and inorganic constituents from urban site in western India. *Atmospheric Research*, 102(4), 420–431.
 129. R. R. Draxler and G. D. Rolph, HYSPLIT (HYbird Single-particle Lagrangian Intergrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Websit, http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php, 2013
 130. Salma, I., W. Maenhaut, E. Zemplén-Papp and G. Zaray (2001) Comprehensive characterization of atmospheric aerosols in Budapest, Hungary: physicochemical properties of inorganic species, *Atmospheric*

- Environment*, 35, 4367 - 4378.
131. Savoie, D. L., J. M. Preospero, and R. T. Nees (1987) Nitrate, non sea-salt, and mineral aerosol over the northwestern Indian ocean. *Journal of Geophysical Research*, 92(D1), 933-942.
 132. Seinfeld, J. H., and S. N. Pandis (1998) Atmospheric Chemistry and Physics, *John Wiley & Sons*, New York, U.S.A., 408.
 133. SMA, <http://cleanair.seoul.go.kr/> (accessed on Feb. 3, 2017), 2017.
 134. Solomon, S. (2007) Climate Change 2007-the physical science basis: Working group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC,
 135. Song, Z. (2004) A numerical simulation of dust storms in China, *Environmental Modelling & Software*, 19(2), 141-151.
 136. Sun, Y., G. Zhuang, A. Tang, Y. Wang, and Z. An (2006) Chemical Characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in Haze-Fog Episodes in Beijing, *Environmental Science & Technology*, 40, 3148-3155.
 137. S. U. Park, J. H. Cho, M. S. Park, "Analyses of high aerosol concentration events (dense haze/mist) occurred in East Asia during 10-16 January 2013 using the data simulated by the Aerosol Modeling System" *In International Journal of Chemistry*, 2013, 3, 10-26
 138. Szigeti, T., V. G. Mihucz, M. Óvári, A. Baysal, S. Atilgan, S. Akman, and G. Zárny (2013) Chemical characterization of PM_{2.5} fractions of urban aerosol collected in Budapest and Istanbul, *Microchemical Journal*, 107, 86-94.
 139. Van der A, R. J., H. J. Eskes, K. F. Boersma, T. P. C. van Noije, M. Van Roozendaal, I. De Smedt, D. H. M. U. Peters, and E. W. Meijer (2008) Trends, seasonal variability and dominant NO_x source derived from a ten year record of NO₂ measured from space, *J.Geophys.Res.*, 113, D04302.

140. Verma, S. K., M. K. Deb, Y. Suzuki, and Y. I. Tsai (2010) Ion chemistry and source identification of coarse and fine aerosols in an urban area of eastern central India, *Atmospheric Research*, 95(1), 65-76.
141. US; air Quality Statics Report (2013)
142. Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen, and A. Zheng (2005) The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment*, 39, 3771-3784.
143. Wang, Y., G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen, and Z. An (2006) The ion chemistry, seasonal cycle, and source of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai, *Atmospheric Environment*, 40, 2935-2952.
144. Wang, J., Z. Hu, Y. Chen, Z. Chen, and S. Xu (2013) Contamination characteristics and possible sources of PM₁₀ and PM_{2.5} in different functional areas of Shanghai, China, *Atmos. Environ.*, 68, 221-229.
145. Warneck, P. (1988) Chemistry of the Natural Atmosphere, Academic Press, New York, 426-441.
146. Wolff G. T., P. E. Korsog, N. A. Kelly, and M. A. Ferman (1985) Relationships between fine particulate species, gaseous pollutants and meteorological parameters in detroit, *Atmos. Envrion.*, 19(8), 1341-1349.
147. World Health Organization (WHO), Using climate to predict infectious disease outbreak: 1 review. Geneva: World Health Organization Press, 2004, 37-42.
148. World Health Organization (WHO), Ambient (outdoor) air quality and health. Fact sheet No. 313. 2014.
149. Watson, J. G. (2002) Visibility: science and regulation, J. Air Waste Manage. Assoc., 52, 628-713.
150. Yao, X., C. K. Chan, M. Fang, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa, K. He, and B. Ye (2002) The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in

- Shanghai and Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 36, 4223-4234.
151. Yeatman, S. G., L. J. Spokes, and T. D. Jickells (2001) Comparisons of coarse-mode aerosol nitrate and ammonium at two polluted coastal sites, *Atmospheric Environment*, 35, 1321-1335
152. Y. S. Koo, D. R. Choi, H. Y. Kwon, Y. K. Jang, and J. S. Han, "Improvement of PM₁₀ prediction in East Asia using inverse modeling", *Atmospheric Environment*, 2015, 106, 318-328
153. Zhuang, L and B. J. Huebert (1996) Lagrangian analysis of the total ammonia budget during Atlantic Stratocumulus Transition Experiment/Marine Aerosol and Gas Exchange, *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH Atmospheres*, 101, 4341-4350
154. Z. H. Shon, K. H. Kim, S. K. Song, K. Jung, N. J. Kim, J. B. Lee, "Relationship between water-soluble ions in PM_{2.5} and their precursor gases in Seoul megacity", *Atmospheric Environment*, 2012, 59, 540-550.