



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

2017년 제주도 한라산 1100고지 PM₁₀,
PM_{2.5} 미세먼지의 장거리 이동 특성

濟州大學校 大學院

化 學 科

金 秀 泳

2019年 2月

2017년 제주도 한라산 1100고지 PM₁₀,
PM_{2.5} 미세먼지의 장거리 이동 특성

指導教授 姜 昌 禧


金 秀 泳

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2018年 12月

金秀泳의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長

金原亨 

委 員

尹景燮 

委 員

姜昌禧 

濟州大學校 大學院

2018年 12月

Characterization of Long-range Transport of PM_{10} and $PM_{2.5}$ at 1100 Site of Mt. Halla, Jeju in 2017

Soo-Young Kim
(Supervised by professor Chang-Hee Kang)

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

2018. 12.

This thesis has been examined and approved.

Won Hyung Kim

Kyung-sup Yoon

Chang Hee Kang

Date

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY



목 차

| | |
|-----------------------------------|-----|
| List of Tables | iii |
| List of Figures | v |
| ABSTRACT | vii |
| | |
| I. 서 론 | 1 |
| II. 연구 방법 | 5 |
| 1. 미세먼지 시료 채취 | 5 |
| 1.1 시료 채취 지점 | 5 |
| 1.2 측정기기 | 5 |
| 2. 미세먼지 시료의 채취 및 분석 | 7 |
| 2.1 PM ₁₀ 시료 채취 | 7 |
| 2.2 PM _{2.5} 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. 미세입자의 질량농도 | 13 |
| 2. 이온 수치 비교 | 15 |
| 3. 미세먼지 조성 | 18 |
| 3.1 조대입자 조성 | 18 |
| 3.2 미세입자 조성 | 26 |
| 3.3 조대입자와 미세입자 조성 비교 | 29 |
| 3.4 성분들 간 상관성 | 32 |
| 3.5 미세먼지 성분의 배출원 특성 | 37 |

| | |
|---------------------------|----|
| 3.6 기류 이동 경로별 조성 비교 | 42 |
| 4. 기상현상별 화학조성 특성 | 45 |
| 4.1 황사 미세먼지의 화학조성 | 45 |
| 4.2 연무 미세먼지의 화학조성 | 56 |
| 4.3 박무 미세먼지의 화학조성 | 65 |
| 5. 해양 및 토양의 영향 | 73 |
| 5.1 해양 농축인자 | 73 |
| 5.2 토양 농축인자 | 76 |
| 6. 산성화 및 중화 특성 | 78 |
| 6.1 기상현상별 산성화 특성 | 78 |
| 6.2 기상현상별 중화 특성 | 82 |
| IV. 결 론 | 84 |
| V. 참 고 문 헌 | 86 |

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 Instrumental detection limit (IDL) for ICP-OES analysis. | 11 |
| Table 3. Instrumental conditions and Instrumental detection limit (IDL) for ICP-MS analysis. | 12 |
| Table 4. Mass concentration of PM ₁₀ and PM _{2.5} at Mt. Halla-1100 site during non-event days (n=75). | 14 |
| Table 5. Comparison of average mass concentrations of PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols at Mt. Halla-1100 and other site. | 14 |
| Table 6. Concentrations of ionic species in PM _{10-2.5} aerosols. | 20 |
| Table 7. Concentrations of elemental species in PM ₁₀ aerosols. | 24 |
| Table 8. Concentrations of ionic species in PM _{2.5} aerosols. | 27 |
| Table 9. Concentrations of ionic species and their ratios in PM _{10-2.5} and PM _{2.5} aerosols. | 30 |
| Table 10. Cross correlations between ionic species of PM _{10-2.5} aerosols. | 34 |
| Table 11. Cross correlations between ionic species of PM _{2.5} aerosols. | 35 |
| Table 12. Cross correlations between elemental species of PM ₁₀ aerosols. | 36 |
| Table 13. Rotated varimax principal component analysis for ionic species in PM _{10-2.5} aerosols. | 39 |
| Table 14. Rotated varimax principal component analysis for ionic species in PM _{2.5} aerosols. | 40 |
| Table 15. Rotated varimax principal component analysis for elemental species of PM ₁₀ aerosols. | 41 |
| Table 16. Sectional concentrations of PM _{10-2.5} and PM _{2.5} ionic species corresponding to airflow pathways. | 44 |

| | |
|---|----|
| Table 17. Mass concentration of PM ₁₀ , PM _{2.5} and PM _{10-2.5} aerosols during Asian dust (AD) days. | 47 |
| Table 18. AD/NE ratios of PM _{10-2.5} and PM _{2.5} aerosols during Asian dust days. | 47 |
| Table 19. Concentrations and ratios of ionic species in PM _{10-2.5} and PM _{2.5} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days. | 50 |
| Table 20. Concentrations and ratios of elemental species in PM ₁₀ aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days. | 54 |
| Table 21. Concentrations and ratios of ionic species in PM _{10-2.5} and PM _{2.5} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days. | 58 |
| Table 22. Concentrations and ratios of elemental species in PM ₁₀ aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days. | 62 |
| Table 23. Concentrations and ratios of ionic species in PM _{10-2.5} and PM _{2.5} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days. | 67 |
| Table 24. Concentrations and ratios of elemental species in PM ₁₀ aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days. | 71 |
| Table 25. Seawater enrichment factors for ionic species in PM _{10-2.5} and PM _{2.5} aerosols. | 75 |
| Table 26. Crustal enrichment factors for elemental species in PM ₁₀ aerosols. | 77 |
| Table 27. Comparison between the sums of equivalent concentration of basic cations and acidic anions in PM _{10-2.5} and PM _{2.5} aerosols. | 79 |
| Table 28. Acidity contributions (%) of acidic anions during non-event, Asian dust, haze and mist days. | 81 |
| Table 29. Neutralization factors by ammonia and calcium carbonate in PM _{10-2.5} and PM _{2.5} aerosols during non-event, Asian dust, haze and mist days. | 83 |

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 $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM_{10} aerosols. | 17 |
| Figure 3. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of $PM_{2.5}$ aerosols. | 17 |
| Figure 4. Comparison of ionic concentrations in $PM_{10-2.5}$ aerosols. | 21 |
| Figure 5. Composition ratio of ionic species in $PM_{10-2.5}$ aerosols. | 21 |
| Figure 6. Comparison of elemental concentrations in PM_{10} aerosols. | 25 |
| Figure 7. Composition ratio of elemental species in PM_{10} aerosols. | 25 |
| Figure 8. Comparison of ionic concentrations in $PM_{2.5}$ aerosols. | 28 |
| Figure 9. Composition ratio of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols. | 28 |
| Figure 10. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in $PM_{10-2.5}$ and $PM_{2.5}$ aerosols. | 31 |
| Figure 11. Composition ratios of ionic species in $PM_{10-2.5}$ and $PM_{2.5}$ aerosols. | 31 |
| Figure 12. 5-Day back trajectories for the Asian dust days on March 6 and 7, 2017 at Mt. Halla-1100 site. | 43 |
| Figure 13. 5-Day back trajectories for the Asian dust days on Mar 6th and 7th, 2015. | 48 |
| Figure 14. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in $PM_{10-2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days. | 51 |
| Figure 15. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days. | 51 |
| Figure 16. Composition ratios of ionic species in $PM_{10-2.5}$ aerosols during Asian dust and non-event days. | 52 |
| Figure 17. Composition ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian | |

| | |
|---|----|
| dust and non-event days. | 52 |
| Figure 18. Comparison of concentrations and ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days. | 55 |
| Figure 19. Composition ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Asian dust and non-event days. | 55 |
| Figure 20. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in $PM_{10-2.5}$ aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days. | 59 |
| Figure 21. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days. | 59 |
| Figure 22. Composition ratios of ionic species in $PM_{10-2.5}$ aerosols during haze and non-event days. | 60 |
| Figure 23. Composition ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during haze and non-event days. | 60 |
| Figure 24. Comparison of concentrations and ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days. | 63 |
| Figure 25. Composition ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during haze and non-event days. | 63 |
| Figure 26. 5-Day back trajectories for the haze days on January 12 and 18, 2017 (upper), and on February 5 and November 26, 2017 (lower) at Mt. Halla-1100 site. | 64 |
| Figure 27. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in $PM_{10-2.5}$ aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days. | 68 |
| Figure 28. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days. | 68 |
| Figure 29. Composition ratios of ionic species in $PM_{10-2.5}$ aerosols during mist and non-event days. | 69 |
| Figure 30. Composition ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during mist and non-event days. | 69 |

Figure 31. Comparison of concentration and their ratios of elemental species
in PM₁₀ aerosols during mist (MT) and non-event days (NE). 72

Figure 32. Composition ratios of elemental species in PM₁₀ aerosols during
mist and non-event days. 72

ABSTRACT

The PM₁₀ and PM_{2.5} samples were collected at the Mt. Halla-1100 site in Jeju Island, which is a background site located at the atmospheric boundary layer (ABL), in 2017. Their ionic and elemental species were analyzed, in order to examine the chemical compositions and emission characteristics of particulate matters. Furthermore, their long-range transport was studied in accordance with the various airflow pathways and meteorological conditions. Mass concentration of PM₁₀ and PM_{2.5} were 20.9±15.1 and 10.7±7.3 µg/m³, respectively, during the non-event days. From the comparison of ionic balance, the correlation coefficients (r) between the sums of cationic and anionic equivalent concentration were 0.976 and 0.987, respectively, for PM₁₀ and PM_{2.5}, indicating the good linear correlations.

In coarse particles (PM_{10-2.5}), the concentrations of secondary pollutants such as NO₃⁻, nss-SO₄²⁻ and NH₄⁺ were 1.47, 0.39 and 0.31 µg/m³, respectively. In fine particles (PM_{2.5}), their concentrations were 3.96, 1.56 and 0.64 µg/m³, respectively, showing 95.9% of those ionic species. Meanwhile, the elemental compositions of PM₁₀ showed 41.0% for anthropogenic (S, Zn, Pb, Ni), 41.3% for soil (Al, Fe, Ca) and 10.8% for marine (Na, Mg) sources.

Based on the study of separated coarse and fine particle compositions, the concentration ratios of PM_{10-2.5}/PM_{2.5} were 0.1 and 0.2 respectively for nss-SO₄²⁻ and NH₄⁺, indicating that those species were mostly existed in fine particles. On the other hand, marine and soil species such as Na⁺, Cl⁻, nss-Ca²⁺, Mg²⁺ were rich in coarse particles.

From the study of source origins by the principal component analysis, the ionic species of coarse particles were mostly originated from mixed soil-anthropogenic sources, followed next by anthropogenic and marine

sources. While the compositions of fine particles were influenced mainly by anthropogenic sources, followed next by marine and soil sources.

The backward trajectory analysis showed that the frequency of airflows from the China was high, and the concentrations of NO_3^- , nss-SO_4^{2-} , and NH_4^+ increased remarkably when the airflow moved from the China continent.

During the Asian dust periods, the concentration of nss-Ca^{2+} were 10.1 and 10.2 times higher, respectively, in coarse and fine particle compared to non-event days. Especially, the concentrations of the crustal species in PM_{10} such as, Al, Fe, Ca, Mn, Ba, and Sr showed a noticeable increase during the Asian dust periods. The back trajectory analysis during Asian dust has shown that the concentration of soil components were increased when airflow moved to Mt. Halla-1100 site from China. For the haze events days, the concentration of the secondary pollutants increased 1.8~5.0 times more in fine particles. It's likely due to the influence of its long-range transport from China continent. Also, those for the mist event days were 1.1~1.8 times higher in fine particles, compared to non-event days. Therefore, the atmosphere of Mt. Halla-1100 site is affected by long-range transport airflows from China.

I. 서 론

세계보건기구(WHO)에서는 대기오염을 “대기 중에 인위적으로 배출된 오염물질이 한 가지 또는 그 이상 존재하여 오염물질의 양, 농도 및 지속시간이 어떤 지역의 불특정 다수인에게 불쾌감을 일으키거나 해당지역에 공중보건상 위해를 끼치고, 인간이나 동식물의 활동에 해를 주어 생활과 재산을 향유할 정당한 권리를 방해 받는 상태”로 정의하고 있다. 대기오염을 일으키는 물질을 대기오염물질이라고 하며 크게 가스상과 입자상 물질로 나누어 볼 수 있다(WHO, 2013). 그 중 입자상 물질(Particulate matter, PM)은 대기 중에 고체 또는 액체 상태로 존재하는 부유입자를 뜻하며, 대기 에어로졸(Atmospheric aerosol)이라고도 한다.

대기 중 입자상물질의 크기는 0.01~100 μm 의 넓은 범위를 갖는 것으로 알려져 있다. 통상 공기역학적 직경(Aerodynamic diameter)에 따라 크게 조대입자(Coarse particle, $2.5 < D_p < 10 \mu\text{m}$), 미세입자(Fine particle, $D_p < 2.5 \mu\text{m}$), 극미세입자(Ultrafine particle, $D_p < 1.0 \mu\text{m}$) 등으로 분류하여 관리되고 있다. 조대입자($\text{PM}_{10-2.5}$)의 경우 토양이나 해양입자 등의 자연적 발생원이나 기계적인 과정에 의해 주로 영향을 받는 것으로 알려져 있으며, 대기 중 체류 시간이 짧고, 체내로 흡입된 경우 코와 후두 내 난류에 의한 관성력으로 제거되어 인체에 주는 피해는 상대적으로 적다(고태웅, 2015). 반면 미세입자($\text{PM}_{2.5}$)는 화석연료의 연소 및 화학물질의 제조과정으로부터 직접 대기 중으로 배출되거나 배출된 가스상 오염물질이 응축, 응집, 화학적 과정에 의해 생성되고 변환된 성분들의 영향을 받으며, 주요 성분은 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 과 중금속(Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe), EC (Elemental carbon), OC (Organic carbon) 등으로 알려져 있다(Wang *et al.*, 2005; Son, 2012). 미세입자는 조대입자에 비해 대기에서 생성되는 양이 상대적으로 많고, 대기 체류시간이 길어 장거리 이동 영향이 더 크다(Donaldson *et al.*, 2001; Choi, 2007). 특히, 유해물질 흡착성이 크기 때문에 호흡기 폐질환, 심근경색, 순환기계 장애 등을 유발하여 인체 위해성이 높을 뿐만 아니라, 조기 사망 영향인자로 작용하여 인체에 영향을 미치기 때문에 WHO에서는 2013년에 이를 1급 발암물질로 규정하였다(한상희 등, 2015; 신수현, 2017).

이처럼 대기 미세먼지는 크기에 따라 물리적 성질, 화학 조성, 발생 기원 등 그 특성이 다르고 대기 미세먼지의 실태 파악과 소멸기전을 설명하기 위해서는 입자 크기에 따라 구성 성분의 조성과 입경별 분포를 비교할 필요가 있다(Oh *et al.*, 2009).

현재 대부분의 나라에서는 입자상 물질의 직경이 작을수록 환경이나 건강에 미치는 영향이 크기 때문에 PM₁₀과 함께 PM_{2.5}의 대기환경기준을 설정하여 관리하고 있다. 유럽연합(EU)에서는 PM₁₀, PM_{2.5} 질량농도 기준을 연평균 각각 40, 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 설정하여 규제하고 있으며, WHO에서는 이들 기준치를 연평균 20, 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 보다 엄격하게 설정하고 있다(환경부, 2009). 또한, 미국은 2006년에 인체영향에 대한 지속적인 연구 결과를 기초로 PM_{2.5} 기준을 추가하여 PM_{2.5}를 일평균 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 기준을 적용하여 관리하고 있다(강공언 등, 2011; 박성현, 2018).

우리나라는 1995년부터 PM₁₀ 미세먼지에 대한 환경기준(일평균 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)을 설정하여 관리해왔으며, 2001년과 2007년에 개정을 거쳐 일평균 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 연평균 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 기준을 적용하였다. 그리고 세계적으로 PM_{2.5} 초미세먼지의 위해성이 부각되고 있는 추세에 부응하여 2011년에 PM_{2.5}의 환경기준을 일평균 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 설정하였고, 2015년부터 시행하고 있다(박기형 등, 2012). 그러나 최근, 수년간 전국 단위의 고농도 미세먼지의 빈번한 발생으로 사회적 환경문제로 이목이 집중되고 있으며, 이에 환경부는 2018년 3월에 “환경정책기본법 시행령”을 발표한 후 2018년 3월 27일부터 PM_{2.5} 일평균 농도를 50에서 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균은 25에서 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 강화된 환경기준으로 관리하고 있다(유근혜 등, 2018).

우리나라는 기후학적으로 편서풍대에 위치하고 있어 서쪽에 위치한 중국의 대기오염물질 유입 가능성 및 영향이 매우 크고, 봄철의 황사는 중국으로부터 유입되는 대기 에어로졸을 시각적으로 확인이 가능하다(고태웅, 2015). 이외에도, 편서풍에 의해 우리나라는 연무, 박무 등의 기상현상에 영향을 받고 있으며, 고농도 미세먼지(Haze episode)는 장거리 이동 오염물질의 영향을 많이 받는 것으로 나타나고 있다(이영재, 2014; NIER, 2011).

황사는 주로 중국 북부나 몽골의 건조한 황토지에서 바람에 날린 미세한 모래

먼지가 대기 중에 퍼져서 하늘을 덮었다가 서서히 강하하는 현상 또는 그 흙먼지를 말한다(KMA, 2009). 지표에서 부유한 황사는 일반적으로 북풍 및 북서풍을 따라 중국의 중남부와 중국의 북동부를 거쳐 타이완을 비롯하여, 한반도와 일본 그리고 미국의 서해안 여러 도시로 수송되어 여러 국가의 대기질에 크게 영향을 미친다(McKendryetal, 2001; Choietal, 2010). 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. 이와 같이, 황사와 중국 본토의 미세먼지가 동시에 유입되어 PM₁₀ 및 PM_{2.5}의 농도가 증가하고 질산염의 증가가 뚜렷하게 나타나며, 지각성분의 농도 또한 5~10배 증가하는 결과를 나타냈다(이영재, 2014; NIER, 2013).

연무는 시정거리 1~10 km 이상이며 습도가 75% 이하로 대기 중에 연기, 먼지 등 미세한 입자가 부유되어 있어 공기의 색이 우윳빛으로 부옇게 보이는 현상을 말한다(KMA, 2009). 중국의 풍하 측에 위치하는 한반도는 최근 연무 발생일수가 꾸준히 증가하는 추세이며, 중국으로부터 유입되는 장거리 이동에 의한 연무는 구름 및 강수변화 가능성까지 제시되고 있다. 우리나라에서 관측된 연무는 2차 오염물질인 암모늄, 질산염, 황산염이 6배 이상 증가하고 미세입자 또한 증가하는 특징을 보인다(이규민 등, 2017; Kang *et al.*, 2004; Chun *et al.*, 2003).

박무는 연무현상과 강도를 구분하는 시정거리는 동일하나 80~90% 이상의 높은 상대습도일 때, 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 도시의 시정을 악화시키고, 풍향, 풍속, 습도, 강우량 등 여러 기상조건에 따라 대기에어로졸의 물리적 특성과 화학조성이 달라질 수 있어 박무 시 화학조성을 조사하고 오염특성을 비교할 필요가 있다(현동립, 2014).

제주도 한라산 1100고지는 해발 1100 m에 위치하고 있으며, 청정배경지역으로 대기경계층 상층부를 통해 이동하는 대기오염물질의 거동을 파악하기 유리한 조건을 갖추고 있다. 본 연구에서는 대기경계층 상층부를 통해 이동하는 미세먼지의 화학조성을 조사하였다. 이를 위해 해발 1100 m에 위치한 한라산 중턱의 측정소에서 PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지 시료를 채취하여, 수용성 이온 성분 및 원소

성분을 분석하였다. 이를 기초로 미세먼지 오염 특성을 조사하고, 기상현상별 황사, 연무, 박무에 따른 화학조성 특징을 비교하였다. 또한, 이러한 연구를 통해 아시아 대륙으로부터 유입되는 장거리 이동 오염물질의 특성을 이해하고, 최근 심화되고 있는 중국발 미세먼지의 장거리 수송 영향에 대하여 파악하고자 하였다.

II. 연구 방법

1. 미세먼지 시료 채취

1.1 시료 채취 지점

PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지 시료는 제주도 한라산 1100고지 측정소(제주특별자치도 제주시 애월읍 광령리 해발고도 1100 m 지점, 33°21'N, 126°27'E)에서 채취하였다. 본 측정소는 한라산 중턱의 1100 m 지점에 위치하여 대기경계층의 상층부를 통해 이동하는 대기오염물질의 거동을 관찰하는데 유리한 배경지역의 조건을 갖추고 있다. 주변으로부터 이동오염원과 점오염원, 면오염원에 의한 영향을 매우 적게 받고 있으며 시내지역과 20 km이상 떨어져 있는 청정지역이다. 측정소 현장에 3 m × 4 m 규격의 컨테이너와 전원설비를 갖추고 있다.

1.2 측정기기

1.2.1 PM₁₀ Air Sampler

PM₁₀ 미세먼지 시료의 경우, 1100고지 현장의 컨테이너 옥상 위에 설치한 PM₁₀ Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-103, PMS-104, Korea)를 사용하여 채취하였다. 공기 유속은 MFC (Mass Flow Controller)가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다.

1.2.2 PM_{2.5} Air Sampler

PM_{2.5} 미세먼지 시료는 PM_{2.5} Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-103, PMS-104, Korea)를 사용하였다. Inlet 중간 부분에는 PM_{2.5} WINS Impactor가 부착되어 있다. 이 샘플러의 공기유속은 MFC가 부착되어 초기부터 종료 시까지 16.7 L/min을 유지하였다.

1.2.3 Ion Chromatograph

미세먼지의 수용성 이온 성분들은 Metrohm사의 Ion Chromatography (Modula IC, Switzerland)를 사용하여 분석하였다. 주요 양이온(NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 분석에는 Metrohm 818 IC Pump와 819 IC Dectector, Metrohm Metrosep Cation-6-150 분리관을 사용하였고, 음이온(Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , CH_3SO_3^-) 및 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-) 분석에는 881 Compact IC Pro와 819 IC Detector, Metrohm Metrosep A-SUPP-16-250 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) Detector 부착 형이다.

1.2.5 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer

원소성분 중에서 상대적으로 농도가 낮은 미량성분들(Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Cu, Ni, Co, Mo, Cd 등)은 ICP-MS (Perkin Elmer, Model ELAN DRC-e, USA)를 사용하여 분석하였다. ICP-MS는 40.0 MHz RF power, DRC (Dynamic Reaction Cell), Quadrupole Mass Spectrometer 부착 형이다.

1.2.6 Microwave Digestion System

미세먼지의 원소성분은 시료 필터를 혼합산 용액에 침적시켜 마이크로파 분해 장치로 용출하였으며, 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 시료 채취

PM₁₀ 미세먼지 시료는 PM₁₀ Sequential air sampler와 테프론 필터(Pall Co., Zeflour™, 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2017년 1월 1일부터 2017년 12월 31일까지 3일 간격, 24시간 단위로 총 108개를 채취하였다. 시료 채취 시 공기 유속은 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 시료 필터는 현장에서 플라스틱 Petri Dish (SPL life Science, PS, 60 × 15 mm)에 넣어 테프론 테이프로 밀봉한 상태로 실험실로 옮긴 후 데시케이터에서 건조시킨 후 무게를 측정하였다.

2.2 PM_{2.5} 시료 채취

PM_{2.5} 시료는 PM_{2.5} Sequential air sampler와 테프론 필터(Pall Co., Zeflour™, 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2017년 1월 1일부터 2017년 12월 31일까지 3일 간격, 24시간 단위로 총 103개를 채취하였다.

2.3 미세먼지 질량농도 측정

PM₁₀, PM_{2.5}, 미세먼지 질량은 테프론 필터를 데시케이터에서 항량이 될 때까지(72~96 시간) 건조시킨 후 0.01 mg 저울(Mettler Toledo, XP205, Switzerland)을 사용하여 시료 채취 전과 후의 무게 차이를 측정하여 구하였다. 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 다시 Petri Dish에 넣어 테프론 테이프로 밀봉한 후 분석 전까지 -20°C 냉동고에 보관하였다. PM_{10} 시료는 필터를 분석 직전에 이등분하여 절반은 이온 성분 분석에 사용하였고, 나머지 절반은 원소 분석으로 사용하였다.

수용성 이온 성분은 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자 시료를 채취한 테프론 필터에 Isopropanol 0.2 mL를 가하여 습윤시킨 후, 초순수 20 mL를 가하여 수용성 이온 성분을 용출시켰다. 초순수를 가한 후 초음파세척기에서 30분, 진탕기(shaker)에서 1시간동안 진탕(250 rpm)시켜 수용성 성분들을 용출시켰다. 용출액은 주사기 필터(Whatman, PVDF syringe filter, $0.45\ \mu\text{m}$)로 여과하여 불용성 성분을 거른 후 여액을 양이온과 음이온 성분 분석에 사용하였다.

2.4.2 수용성 성분 분석

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

음이온(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , CH_3SO_3^-) 및 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-)은 IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-16-250 분리관, 0.8 mL/min 유속, 100 μL 주입부피, 7.5 mM Na_2CO_3 용리액, 200 mM H_2SO_4 suppressor 용액의 조건으로 분석하였다. 주요 음이온(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})의 표준검정곡선은 1차 표준물질(Aldrich사 K_2SO_4 , 99.99%, KNO_3 99.99%, NaCl 99.999%)로 1000 ppm 표준용액을 조제한 후 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 농도로 희석한 용액을 이용하여 작성하였다. 미량음이온(F^- , CH_3SO_3^-) 및 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-)의 표준용액의 농도는 10, 50, 100, 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 이며, 유기산 표준용액은 나트륨염을 초순수에 녹여 조제하

였다.

IC 분석 시 기기검출한계(Instrument Detection Limit)는 표준검정곡선 작성에 사용한 최소농도 표준용액을 7회 반복 분석하여 분석데이터의 표준편차를 구하고, 여기에 Student-t (98% 신뢰수준, 3.14) 값을 곱하여 계산하였다. 분석 정밀도는 기기 검출한계 측정 시 7회 반복한 데이터의 표준편차와 변동계수 (CV, coefficient of variation)를 계산하였다. 이 결과로부터 IC 분석의 기기검출한계 (IDL)와 변동계수(CV)는 Table 1과 같다.

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

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

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

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

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

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, USA)을 사용하여 보정하였고, pH 측정 시 시료용액은 온도가 대략 25℃가 되도록 조절하였다.

2.5 원소 성분 분석

2.5.1 시료의 전처리

앞에서 반으로 절단한 PM₁₀ 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. 시료필터를 잘게 자른 후 테프론(PFA, polyfluoroalkoxy) 용기에 넣고, 여기에 5.5% HNO₃/16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가한 후 마이크로파를 조사하여 원소성분을 용출시켰다. 마이크로파는 1000W RF power를 조사하여 온도를 15 분 동안 180℃로 상승시키고 이온도에서 15 분간 유지시킨 후 서서히 냉각하였다. 마이크로파 분해를 마친 용액은 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm)로 불용성 입자를 거른 후, 초순수를 가하여 용량플라스크 20 mL가 되도록 희석하였다.

2.5.2 원소 성분 분석

원소성분은 ICP-OES와 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 저장용액을 만든 후, 이 저장용액을 0.01~10.0 μg/mL 범위의 용액으로 희석하여 조제하였다. 이 때 희석에 사용한 용매는 매질(matrix) 효과를 최소화시키기 위하여 시료 전처리 과정에서 사용한 혼합산 용액(3% HNO₃/8% HCl)을 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 혼합하여 1~500 µg/L 범위로 희석하여 사용하였다.

이러한 방법으로 19종의 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/L) | Element | Wavelength (nm) | Detection Limit (µg/L) |
| Al | 396.157 | ~0.766 | Fe | 259.939 | ~0.486 |
| Ca | 396.846 | ~0.581 | Na | 589.611 | ~0.485 |
| K | 766.490 | ~0.890 | Mg | 279.557 | ~0.269 |
| S | 181.971 | ~6.286 | | | |

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 = 1.40 kW | | | | | |
| Gas Flow rate: Carrier gas = 0.9~1.05 L/min Auxiliary gas = Ar 1.2 L/min Coolant gas = 15.0 L/min | | | | | |
| DRC parameters: NH ₃ reaction gas flow = 0.~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 | Wavelength (nm) | Detection Limit (ng/L) | Element | Wavelength (nm) | Detection Limit (ng/L) |
| Ti | 48 | 69.1 | Mn | 55 | 47.1 |
| Ba | 138 | 15.7 | Sr | 88 | 6.3 |
| Zn | 64 | 69.1 | V | 51 | 37.7 |
| Cr | 52 | 62.9 | Pb | 208 | 12.6 |
| Cu | 63 | 56.6 | Ni | 58 | 31.4 |
| Co | 59 | 15.7 | Mo | 98 | 18.9 |
| Cd | 111 | 22.0 | | | |

III. 결과 및 고찰

1. 미세먼지 질량농도

본 연구에서는 제주도 한라산 1100고지에서 2017년 1월 1일부터 12월 31일까지 PM₁₀과 PM_{2.5}를 채취하여 질량농도를 측정하였다. 대기오염 공정시험방법에 따라 필터에 포집한 미세먼지의 전·후 무게 차이와 공기 유량으로부터 다음 식을 적용하여 미세먼지의 질량농도를 계산하였다(문지용 등, 2001).

연구기간에 측정한 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도는 각각 22.5±16.9 µg/m³ (n=108)와 11.8±7.6 µg/m³ (n=103)를 나타내었고, 국내 대기환경 연평균 기준인 PM₁₀ 50 µg/m³, PM_{2.5} 15 µg/m³에 비해 낮은 농도를 나타내었다. 그리고 2013년부터 2015년 동안에 제주도 해안가 배경지역에 위치한 고산지역에서 측정한 PM₁₀ 45.5 µg/m³, PM_{2.5} 21.1 µg/m³보다 각각 2.0배, 1.8배 낮은 수치를 보였다(이재운, 2017).

국의 타 지역과 비교해 본 결과, 한라산 1100고지의 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도는 중국의 Chifeng 지역보다 각각 2.9배, 3.1배 낮은 수치를 보였지만, 이탈리아의 Monte Martano 지역보다 각각 1.5배, 1.1배 높은 수치를 보였다(Table 5).

또한, 연구기간의 황사일, 연무일, 박무일, 강수일(3 mm 이상)을 제외한 비현상일의 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도는 각각 20.3±14.7 µg/m³ (n=86), 10.7±7.1 µg/m³ (n=81)이었다. 이 중 시료 채취 시기가 동일한 시료들만을 선택(n=75)하여 질량농도를 비교해 본 결과, 비현상일의 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도는 각각 20.9±15.1 µg/m³, 10.5±7.3 µg/m³ 이었으며, PM_{2.5}의 질량농도는 PM₁₀의 50.2%를 차지하였다(Figure 1, Table 4). PM₁₀에서 PM_{2.5}를 뺀 PM_{10-2.5} 조대입자(coarse particle)의 질량농도는 10.4±10.4 µg/m³로 PM₁₀의 49.8%를 차지하는 것으로 조사되었다.

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

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

W_f : 포집 후 필터의 무게(g)

W_i : 포집 전 필터의 무게(g)

V : 흡입 공기 유량 (m^3)

Table 4. Mass concentration of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ at Mt. Halla-1100 site during non-event days (n=75).

| PM | Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | | |
|-------------------|--|------|--------|------|-----|
| | Mean | S.D | Median | Max | Min |
| PM_{10} | 20.9 | 15.1 | 17.0 | 76.5 | 4.2 |
| $\text{PM}_{2.5}$ | 10.5 | 7.3 | 8.4 | 33.7 | 0.8 |

Table 5. Comparison of average mass concentrations of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ aerosols at Mt. Halla-1100 and other site.

| Site | Country | Sampling time | Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ Ratio |
|-----------------------------|---------|---------------|--|-------------------|--|
| | | | PM_{10} | $\text{PM}_{2.5}$ | |
| Mt. Halla-1100 | Korea | 2017 | 22.5 | 11.8 | 0.52 |
| Gosan ^{a)} | Korea | 2013~2015 | 45.5 | 21.1 | 0.46 |
| Chifeng ^{b)} | China | 2016~2017 | 65.8 | 36.2 | 0.55 |
| Niigata ^{c)} | Japan | 2016 | - | 9.3 | - |
| Monte Martano ^{d)} | Spain | 2013 | 14.6 | 10.9 | 0.75 |

^{a)}Lee *et al.* (2017), ^{b)}Hao *et al.* (2018) ^{c)}Li *et al.* (2015) ^{d)}Beatrice *et al.* (2015)

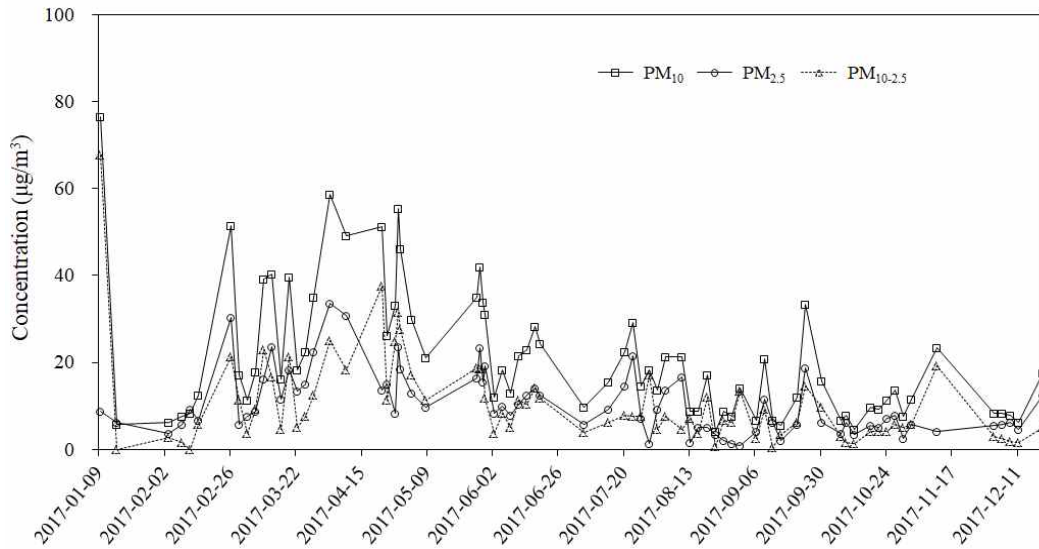


Figure 1. Variations of PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{10-2.5} mass concentrations at Mt. Halla-1100 Site during the study.

2. 이온수지 비교

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

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

한라산 1100고지에서 채취한 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지의 주요 이온분석 데이터를 기초로 하여 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 이온수지를 조사하였다. Figure 2, 3의 결과를 보면, 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합 간의 상관관계수(r)는 PM_{10} 에서 0.976, $\text{PM}_{2.5}$ 에서 0.987로 모두 높은 선형관계를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 본 연구에서 분석한 이온성분들은 비교적 높은 정확도를 나타내고 있는 것으로 판단된다.

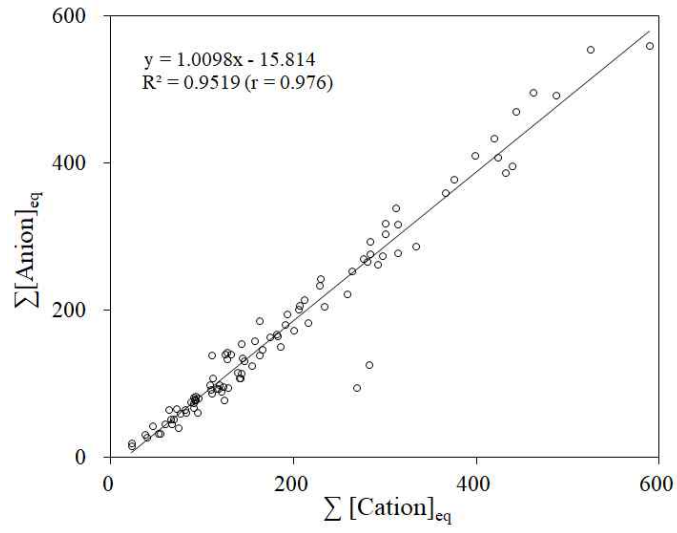


Figure 2. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM_{10} aerosols.

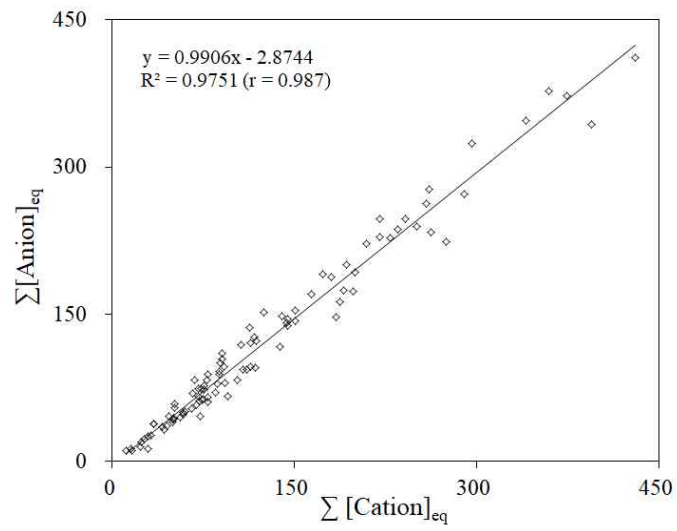


Figure 3. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of $\text{PM}_{2.5}$ aerosols.

3. 미세먼지 조성

3.1 조대입자 조성

3.1.1 조대입자 이온성분 농도 및 조성

제주도 한라산 1100고지에서 2017년 1월부터 12월까지 채취한 총 108개 PM₁₀ 시료와 총 103개의 PM_{2.5} 시료에 대해 수용성 이온성분을 분석하였다. 그리고 이 중 황사일, 연무일, 박무일, 강우일(3 mm 이상)을 제외하고, PM₁₀과 PM_{2.5} 채취일이 동일한 75개의 시료들만을 선택하여 조대입자(PM_{10-2.5})의 이온성분 농도를 조사하였다(Table 6, Figure 4). 표에서 nss-SO₄²⁻와 nss-Ca²⁺는 비해염(non-sea salt) 농도로 SO₄²⁻와 Ca²⁺의 총 농도에서 해염 농도를 뺀, '[nss-SO₄²⁻] = [SO₄²⁻] - [Na⁺] × 0.251'의 식과 '[nss-Ca²⁺] = [Ca²⁺] - [Na⁺] × 0.04'의 식에 의해 계산하였다(Ho *et al.*, 2003; Savoie *et al.*, 1987).

PM_{10-2.5} 조대입자의 이온성분은 NO₃⁻ > nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > nss-Ca²⁺ > Na⁺ > Cl⁻ > CH₃COO⁻ > Mg²⁺ > K⁺ > HCOO⁻ > F⁻ > CH₃SO₃⁻ 순으로 높은 농도를 나타냈다. 이온 성분들 중에서는 NO₃⁻가 1.47 µg/m³로 가장 높게 나타났고, 다음으로는 nss-SO₄²⁻성분이 0.39 µg/m³, NH₄⁺성분이 0.31 µg/m³로 2차 오염물질 성분들이 높은 농도를 나타내었다.

이 중 NO₃⁻는 대부분 화석연료의 연소 및 차량 운행 중 배출된 NO_x가 대기 중 산화과정을 거쳐 생성되는데 특히 저온고습인 대기 상태에서 농도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 1차 오염물질인 NO_x가 산화과정을 거쳐 생성된 2차 오염물질로 질소산화물은 주로 NO와 NO₂로 배출되며, 수용액 상태에서는 NO₃⁻로 변환된다(Aardenne *et al.*, 1999; Geng *et al.*, 2013; 서영화, 2015). SO₄²⁻는 직접적인 1차 배출오염원이 아닌, 화석연료 연소나 각종 화학공장과 화산 활동 등에서 배출된 SO₂가 대기 중에서 OH 라디칼의 광화학 산화 과정과 액체 또는 습한 에어로졸 입자 표면의 수용액 상태에서 H₂O₂와 O₃에 의한 SO₂의 산화과정을 통해서 SO₄²⁻로 화학적 변환이 발생한다(배수야 등, 2003; 황길영 등, 2008; 유근혜 등, 2018).

다음으로 토양기원 성분인 nss-Ca²⁺은 0.28 µg/m³로 농도가 높았고, 전체 Ca²⁺ 중 nss-Ca²⁺의 비율은 96.6%로 해염의 기여도는 낮았다. 해염(Na⁺, Cl⁻)과 토양(nss-Ca²⁺, K⁺) 기원 성분은 2차 오염물질에 비해 낮은 농도를 나타냈으며 그 중 K⁺은 전체 분석성분의 10% 정도가 토양기원이며 나머지는 주로 생체소각(biomass burning) 등 인위적 요인에 의해 발생하는 것으로 보고되고 있다 (McMurry *et al.*, 2004; 오미석 등, 2009)

조대입자의 조성을 발생 기원별로 조사한 결과, 인위적 기원 성분(NO₃⁻, nss-SO₄²⁻, NH₄⁺)이 68.2%로 가장 높은 조성을 나타냈으며, 그 다음으로는 해염 기원 성분(Na⁺, Cl⁻)의 조성이 14.8%. 토양기원 성분(nss-Ca²⁺)이 8.7%, 유기산 성분(CH₃COO⁻, HCOO⁻)이 5.5%의 조성을 차지하였다. 이러한 결과를 보아, 한라산 1100고지의 조대입자 조성은 인위적 기원의 영향을 가장 많이 받고 다음으로 해염 기원, 토양 기원, 식물생장 순으로 조성비가 높은 것으로 추정된다(Figure 5).

Table 6. Concentrations of ionic species in PM_{10-2.5} aerosols.

| Species | Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | | |
|--|---|-------------------|-------------------|------|-------------------|
| | Mean | S.D. | Median | Max | Min |
| NH ₄ ⁺ | 0.31 | 0.36 | 0.17 | 1.65 | 0.00 ₄ |
| Na ⁺ | 0.24 | 0.17 | 0.20 | 0.88 | 0.00 ₁ |
| K ⁺ | 0.03 | 0.05 | 0.02 | 0.35 | BDL |
| nss-Ca ²⁺ | 0.28 | 0.36 | 0.12 | 1.79 | BDL |
| Mg ²⁺ | 0.05 | 0.03 | 0.04 | 0.14 | 0.01 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 0.39 | 0.60 | 0.23 | 4.24 | 0.01 |
| NO ₃ ⁻ | 1.47 | 1.85 | 0.60 | 6.94 | 0.01 |
| Cl ⁻ | 0.23 | 0.27 | 0.12 | 1.38 | 0.01 |
| F ⁻ | 0.00 ₄ | 0.01 | 0.00 ₁ | 0.04 | BDL |
| HCOO ⁻ | 0.01 | 0.02 | 0.00 ₄ | 0.13 | BDL |
| CH ₃ COO ⁻ | 0.16 | 0.21 | 0.06 | 0.76 | BDL |
| CH ₃ SO ₃ ⁻ | 0.00 ₂ | 0.00 ₃ | 0.00 ₁ | 0.02 | BDL |

BDL: Below Detection Limit

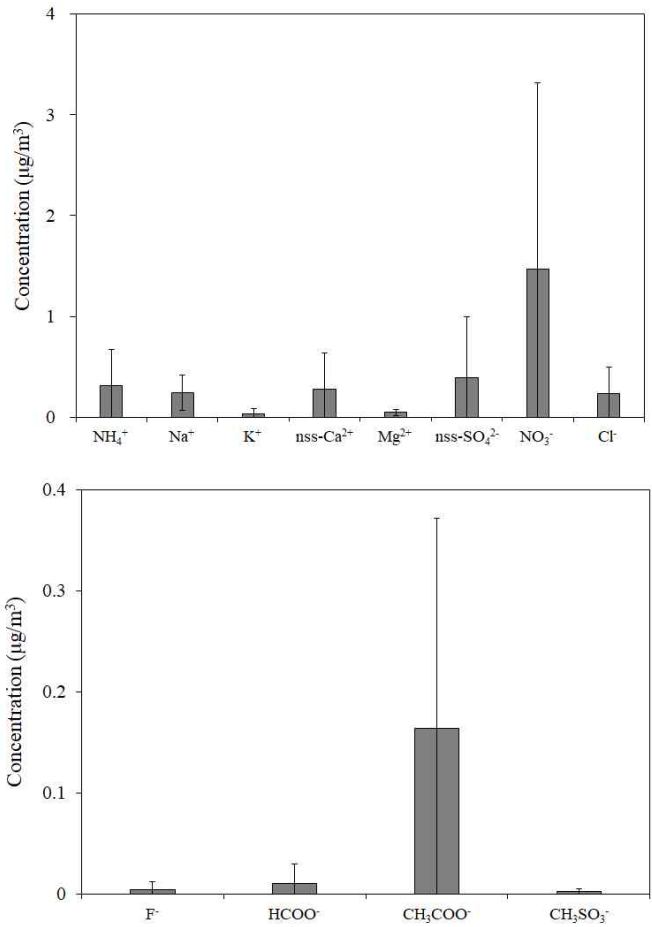
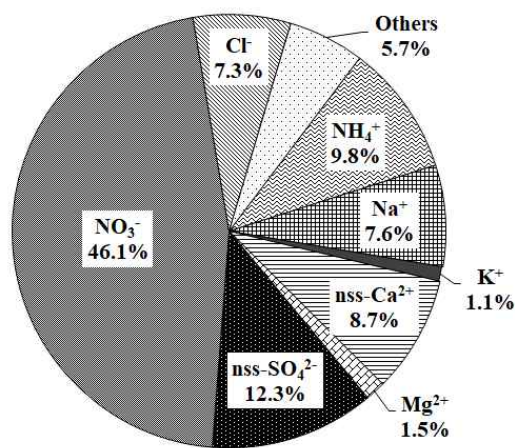


Figure 4. Comparison of ionic concentrations in $\text{PM}_{10-2.5}$ aerosols.



Others : F^- 0.1%, HCOO^- 0.3%, CH_3COO^- 5.2%, CH_3SO_3^- 0.1%

Figure 5. Composition ratio of ionic species in $\text{PM}_{10-2.5}$ aerosols.

3.1.2 PM₁₀ 원소성분의 농도 및 조성

대기미세먼지에는 수용성 이온성분 외에 중금속 성분이 포함되어 있으며, 일반적으로 입자크기가 큰 조대입자들은 주로 토양, 해염 등 자연발생적 기원 성분들의 기여율이 높은 반면 미세입자에서는 인위적 기원 성분들의 기여율이 높은 경향을 보인다. PM₁₀ 입자에서 금속원소 성분들은 자연적 현상으로 바람에 의한 먼지, 화산 폭발, 산림 화재, 해양 염분, 식물 등에 의해 유입되는 것으로 조사되고 있다. 반면에 인위적으로는 연료의 연소, 제련소 및 시멘트 공장 등의 산업시설, 폐기물 소각장 등에 의한 영향을 받는다(문지용, 등 2001; 신동천 등, 1994.)

이러한 금속성분들은 수중에서 이온, 대기 중에서 증기, 암석과 흙에서는 염, 광물 등의 형태로 존재할 수 있으며, 유기나 무기물질과 결합하거나, 대기 중 입자에 흡착된 상태로 존재할 수 있다. 또한, 유기오염물질이 지방 조직에 축적되는 반면, 중금속은 단백질 조직과 뼈에 축적되어 인체에서 배출될 수 있는 이상 흡수될 때 중금속은 각각 특정 부위에 축적되어 만성적 독성을 일으킬 수 있다(김영성, 2003). 미세먼지에 함유되어 있는 중금속 중 Pb, Cd, Mn, Zn, Ni, Cr 등은 인체에 흡수되어 활성산소를 생성하는 등 여러 가지 기전을 통해 호흡기 및 순환기계 뿐만 아니라 정신적인 질환을 야기할 수 있다는 보고들이 계속해서 발표되고 있으며, 특히 Cd과 Pb는 배경농도보다 크게 높지 않은 수준에서도 독성을 나타낸다(Kumar and Jugdutt, 2003; Donaldson and MacNee, 2001; AMAP, 2001).

본 연구에서는 한라산 1100고지에서 채취한 PM₁₀ 시료에 대해 20여종의 원소성분을 분석하였다. 이 중 황사, 연무, 박무를 제외한 비현상일(n=55)의 농도를 나타내었다(Table 7, Figure 6). 연구기간의 각 원소성분들의 평균 농도는 S > Al > Ca > Fe > Na > K > Mg > Zn > Ti > Mn > V > Pb > Cu > Ba > Ni > Cr > Sr > Cd > Mo > Co 순으로 높은 농도를 보였다. 각 성분들 중에서 인위적 발생기원을 나타내는 S의 농도가 1077.6 ng/m³로 가장 높았다. 그 다음으로는 토양기원의 Al, Ca, Fe의 농도가 각각 435.8, 386.8, 292.7 ng/m³이며, 해염 기원인 Na 성분은 187.3 ng/m³로 확인되었다. 토양과 해양의 동시 기원인 Mg은 106.0 ng/m³로 나타났다. 토양 및 생체소각으로 인해 유입되는 K은 146.2

ng/m³로 확인되었다. Zn은 21.1 ng/m³의 농도를 나타내었고, 주로 타이어와 도로 표면의 마모에 의해 발생하는 자동차에 의한 오염원으로 알려져 있다(Adachi. K, 2003). 또한 V, Ni, Cr은 각각 6.1, 3.7, 3.6 ng/m³으로 주로 기름 연소에 의해 배출되는 것으로 조사되었다. Ti는 11.1 ng/m³의 농도를 보였으며, 미량의 지각 원소로 알려져 있다(유근혜 등, 2015). Pb는 5.9 ng/m³로 연료 연소, 제련공정, 여러 산업과정에서 발생하며 특히 차량연료의 연소 과정에서 발생한다. 이외에 미량 중금속 성분 Mn, Cu, Ba, Sr, Cd, Co 등은 각각 8.5, 4.3, 4.0, 1.4, 1.0, 0.1 ng/m³의 농도로 낮은 수준을 나타내었다.

또한 PM₁₀의 원소성분 조성을 비교해 보았다(Figure 7). 그림의 결과와 같이 원소 성분은 주요 인위적 기원 성분(S, Zn, Pb, Ni)이 41.0%, 주요 해양기원 성분(Na, Mg)이 10.8%, 토양기원 성분(Al, Fe, Ca)이 41.3%의 조성을 보여 이들 성분이 전체의 93.1%로 대부분을 차지하고 있는 것으로 조사되었다.

Table 7. Concentrations of elemental species in PM₁₀ aerosols.

| Species | Concentrations (ng/m ³) | | | | |
|---------|-------------------------------------|-------|--------|--------|-------------------|
| | Mean | S.D. | Median | Max | Min |
| Al | 435.8 | 420.8 | 339.3 | 2218.6 | 6.5 |
| Fe | 292.7 | 258.5 | 215.3 | 1396.6 | 6.4 |
| Ca | 386.8 | 318.7 | 372.1 | 1466.0 | 5.1 |
| Na | 187.3 | 163.8 | 145.7 | 882.8 | 16.5 |
| K | 146.2 | 118.5 | 106.4 | 516.8 | 11.2 |
| Mg | 106.0 | 81.3 | 83.9 | 337.1 | 6.1 |
| S | 1077.6 | 777.3 | 828.3 | 3885.6 | 148.0 |
| Ti | 11.1 | 8.6 | 8.8 | 30.5 | 0.5 |
| Mn | 8.5 | 7.4 | 6.5 | 32.9 | 0.3 |
| Ba | 4.0 | 3.2 | 3.3 | 12.5 | 0.2 |
| Sr | 1.4 | 1.1 | 1.0 | 4.7 | 0.1 |
| Zn | 21.2 | 22.6 | 12.7 | 121.9 | 0.9 |
| V | 6.1 | 5.2 | 4.6 | 22.3 | 0.3 |
| Cr | 3.6 | 5.9 | 2.2 | 31.5 | 0.0 ₃ |
| Pb | 5.9 | 5.1 | 4.1 | 18.0 | 0.7 |
| Cu | 4.3 | 8.7 | 2.5 | 63.3 | 0.1 |
| Ni | 3.7 | 2.7 | 3.3 | 13.9 | 0.3 |
| Co | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.6 | BDL |
| Mo | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 1.4 | 0.0 ₂ |
| Cd | 1.0 | 1.8 | 0.4 | 10.5 | 0.0 ₀₃ |

BDL: Below Detection Limit

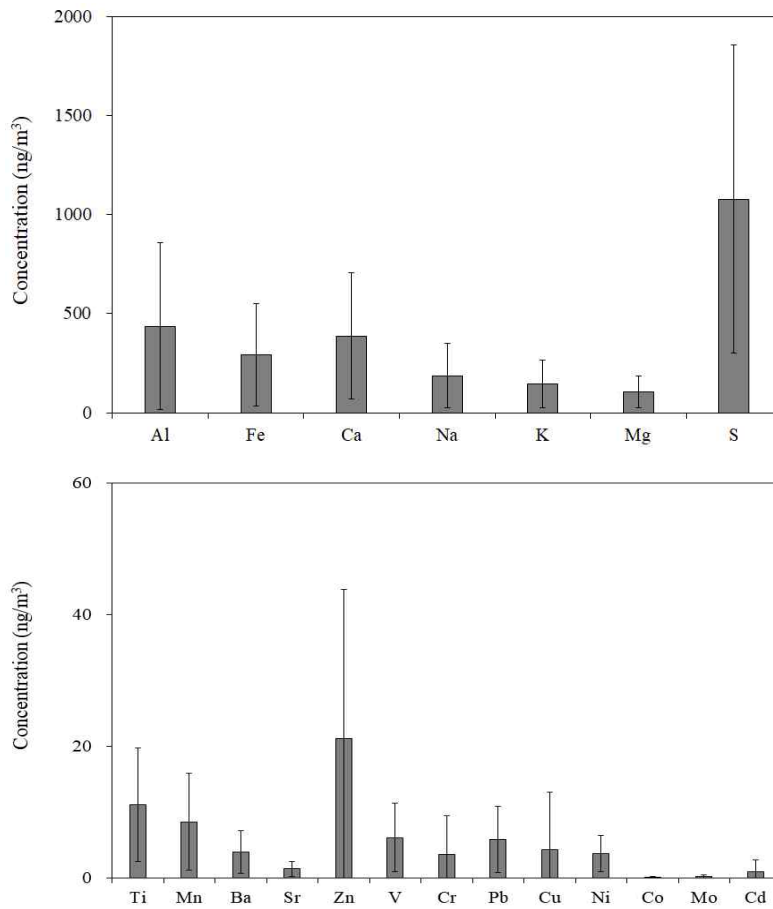
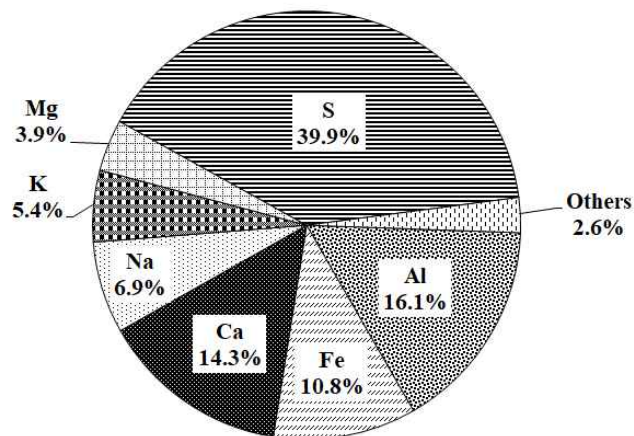


Figure 6. Comparison of elemental concentrations in PM_{10} aerosols.



Others : Ti 0.4%, Mn 0.3%, Ba 0.1%, Sr 0.1%, Zn 0.8%, V 0.2%, Cr 0.1%,
Pb 0.2%, Cu 0.2%, Ni 0.1% Co 0.01% Mo 0.01% Cd 0.04%

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

3.2 미세먼지 조성

3.2.1 미세먼지 이온성분의 농도 및 조성

PM_{2.5} 미세먼지는 주로 자동차, 산업장의 연소, 소각로 등 인위적 배출원과 화산활동과 같은 자연적 배출원으로부터 배출된다. 발생원에서 직접 배출되는 1차 입자(primary aerosol)와 대기 중 응집, 응축, 가스상 물질의 화학반응에 의해 생성된 2차 입자(secondary aerosol)로 구성된다(정진희 등, 2008; Yao *et al.*, 2002). PM_{2.5}는 PM₁₀에 비해 대기 중에서 생성되는 2차 오염물질이 상대적으로 많고 대기체류시간이 길어 장거리 이동 영향이 크다. 특히, 질량대비 비표면적이 커서 입자 표면에 각종 유해가스와 중금속 등 흡착이 용이하기 때문에, 유해한 대기오염물질이 호흡을 통해 폐의 깊은 곳까지 침투하여 인체에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다(변진여 등, 2018; 한상희 등, 2015).

본 연구에서는 제주도 한라산 1100고지에서 2017년 1월 1일부터 2017년 12월 31일까지 채취한 총 103개의 PM_{2.5} 시료를 분석하였다. 이 중 황사일, 연무일, 박무일, 강우일(3 mm 이상)일을 제외하고, PM₁₀과 PM_{2.5} 채취일이 동일한 75개의 시료들만을 선택하여 미세먼지(PM_{2.5})의 이온성분 농도를 비교하였다(Table 8, Figure 8). PM_{2.5} 미세먼지의 이온성분 농도는 $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > K^+ > nss-Ca^{2+} > CH_3COO^- > Cl^- > CH_3SO_3^- > Mg^{2+} > HCOO^- > F^-$ 순으로 높게 나타났다. 성분들 중 인위적 기원을 나타내는 $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+ , NO_3^- 는 각각 3.96, 1.56, 0.64 $\mu g/m^3$ 로 높은 농도를 보였다. 특히, $nss-SO_4^{2-}$ 는 전체 SO_4^{2-} 중 99.5%의 비율을 차지하는 것으로 보아, 해염으로부터 유래된 SO_4^{2-} 는 아주 미미한 것으로 확인되었다. 또한, 미세먼지에서 $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도는 조대입자보다 훨씬 높게 나타났다. 그리고 해염기원인 Na^+ 과 Cl^- 는 각각 0.08, 0.02 $\mu g/m^3$, 토양기원인 $nss-Ca^{2+}$ 은 0.03 $\mu g/m^3$ 의 농도를 나타내었고, 조대입자의 농도보다 낮게 나타났으며 앞의 인위적 오염물질들에 비해 상대적으로 낮은 농도를 나타내었다.

이들의 조성을 확인해 본 결과, 인위적 기원 성분(NO_3^- , $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+)이 95.9%로 가장 높은 조성을 나타냈으며, 해염기원 성분(Na^+ , Cl^-)은 1.5%. 토양기

원 성분(nss-Ca²⁺)이 0.5%, 유기산 성분(CH₃COO⁻, HCOO⁻)이 0.5%의 조성을 차지하였다. 이러한 결과로부터 PM_{2.5} 미세입자의 조성은 인위적 성분들의 영향이 가장 높은 조성을 나타냈고, 이에 비해 해염 기원, 토양 기원 및 식물생장의 조성은 비교적 낮은 조성비를 나타내는 것으로 확인할 수 있었다(Figure 9).

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

| Species | Concentrations (µg/m ³) | | | | |
|--|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------|-------------------|
| | Mean | S.D. | Median | Max | Min |
| NH ₄ ⁺ | 1.56 | 1.21 | 1.15 | 5.54 | 0.03 |
| Na ⁺ | 0.08 | 0.05 | 0.07 | 0.26 | BDL |
| K ⁺ | 0.07 | 0.05 | 0.06 | 0.25 | BDL |
| nss-Ca ²⁺ | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.13 | BDL |
| Mg ²⁺ | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | BDL |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 3.96 | 2.83 | 3.07 | 13.36 | 0.24 |
| NO ₃ ⁻ | 0.64 | 1.58 | 0.21 | 10.76 | 0.04 |
| Cl ⁻ | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.11 | BDL |
| F ⁻ | 0.00 ₂ | 0.00 ₃ | 0.00 ₁ | 0.02 | BDL |
| HCOO ⁻ | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.00 ₁ |
| CH ₃ COO ⁻ | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.08 | 0.00 ₁ |
| CH ₃ SO ₃ ⁻ | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.06 | 0.00 ₃ |

BDL: Below Detection Limit

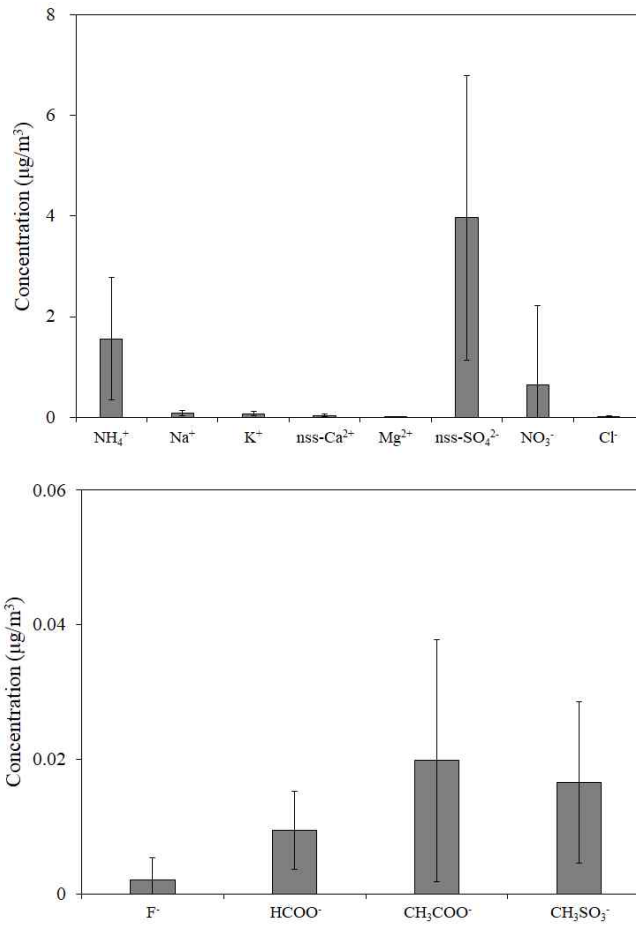
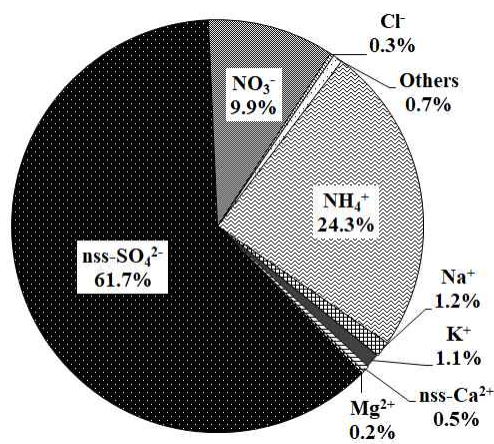


Figure 8. Comparison of ionic concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ aerosols.



Others : F^- 0.03%, HCOO^- 0.1%, CH_3COO^- 0.3%, CH_3SO_3^- 0.3%

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

3.3 조대입자와 미세입자 조성 비교

대기 중 미세먼지는 입자크기에 따라 물리적 특성과 화학적 특성이 서로 다르게 나타나며, 배출원 특성 또한 다른 경향을 보인다. $PM_{10-2.5}$ 와 같은 조대입자는 자연적 발생 성분인 토양입자나 해염입자 등이 상대적으로 많이 포함되어 있다. 반면에, $PM_{2.5}$ 입자에는 질소산화물, 황산화물, 암모늄염, 휘발성 유기화합물 등 1차 오염물질이 대기 중의 화학반응에 의해 2차 오염물질로 전환된 물질들이 주류를 이루고 있다(신수현, 2017).

본 연구에서 조대입자와 미세입자의 농도를 알아보기 위하여 수용성 이온농도를 상호 비교하였다(Table 9, Figure 10). 결과에서 보듯이 NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$ 농도는 조대입자에서 각각 0.31, 0.39 $\mu g/m^3$ 이며, 미세입자에서는 각각 1.56, 3.96 $\mu g/m^3$ 로 미세입자에서 훨씬 높은 농도를 나타냈다. 이 때 $PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$ 농도비는 각각 0.2, 0.1로 다른 성분들에 비해 미세입자에서 많이 분포하는 것으로 확인되었다. 반면에 NO_3^- 농도는 조대입자와 미세입자에서 각각 1.47, 0.64 $\mu g/m^3$ 이며 농도비는 2.3으로 미세입자에 비해 조대입자에서 분포비가 높은 특징을 보이는 것으로 조사되었다. 이는 NO_3^- 가 가스상의 질산 등이 조대입자에 존재하는 알칼리성 토양성분들과 중화반응을 일으킨다. 이 때, 중화된 NO_3^- 는 Ca^{2+} , Mg^{2+} 등과 염을 생성하면서 미세입자보다 상대적으로 조대입자에 많이 분포하는 경향을 나타나게 된다(이순봉 등, 2011).

또한, 토양의 구성성분이며 생체소각 등의 인위적 오염원을 동시에 나타내는 K^+ 은 $PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$ 농도비는 0.4로 미세입자에 분포하는 경향을 나타냈다. 반면에 토양기원인 $nss-Ca^{2+}$ 성분의 $PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$ 농도비는 9.3으로 토양성분들은 인위적 기원 성분들과 달리 조대입자에 분포하는 것으로 조사되었다. 그리고 해염기원인 Na^+ , Cl^- 성분들의 농도비 역시 각각 3.0, 11.5로 토양기원성분인 $nss-Ca^{2+}$ 과 같이 조대입자에서 주로 분포하는 것으로 확인되었다.

이런 결과들을 보아 한라산 1100고지의 미세먼지 성분은 토양과 해염기원 성분들은 $PM_{10-2.5}$ 와 같은 조대입자에 주로 분포하며, 인위적 기원의 2차 오염물질은 미세입자에서 더 많이 분포하는 특성을 나타내는 것으로 조사되었다.

Table 9. Concentrations of ionic species and their ratios in PM_{10-2.5} and PM_{2.5} aerosols.

| Species | Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | PM _{10-2.5} /PM _{2.5} Ratio |
|--|---|-------------------|--|
| | PM _{10-2.5} | PM _{2.5} | |
| NH ₄ ⁺ | 0.31 | 1.56 | 0.2 |
| Na ⁺ | 0.24 | 0.08 | 3.0 |
| K ⁺ | 0.03 | 0.07 | 0.4 |
| nss-Ca ²⁺ | 0.28 | 0.03 | 9.3 |
| Mg ²⁺ | 0.05 | 0.01 | 5.0 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 0.39 | 3.96 | 0.1 |
| NO ₃ ⁻ | 1.47 | 0.64 | 2.3 |
| Cl ⁻ | 0.23 | 0.02 | 11.5 |
| F ⁻ | 0.00 ₄ | 0.00 ₂ | 2.0 |
| HCOO ⁻ | 0.01 | 0.01 | 1.0 |
| CH ₃ COO ⁻ | 0.16 | 0.02 | 8.0 |
| CH ₃ SO ₃ ⁻ | 0.00 ₂ | 0.02 | 0.1 |

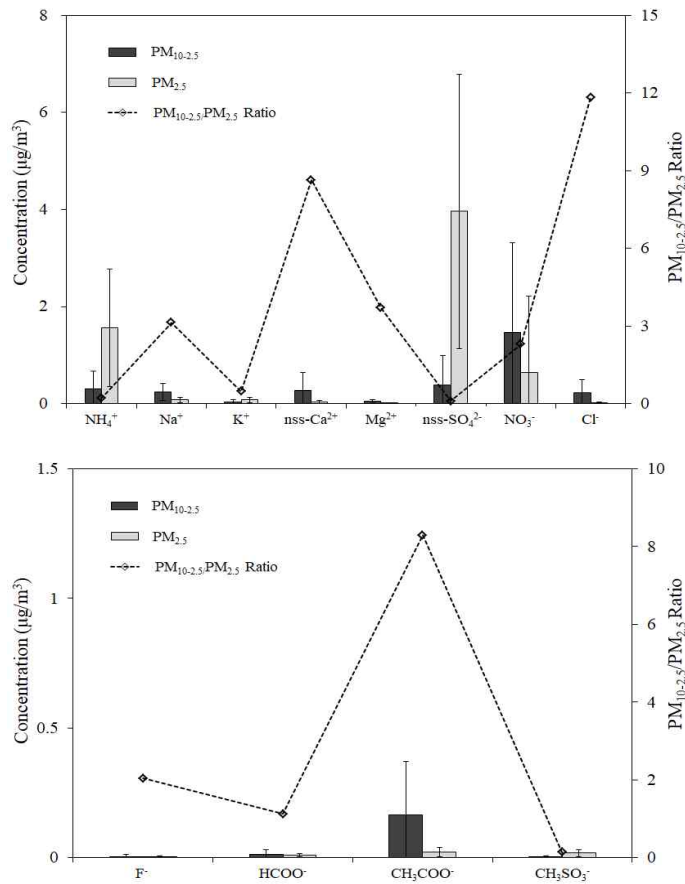


Figure 10. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in $PM_{10-2.5}$ and $PM_{2.5}$ aerosols.

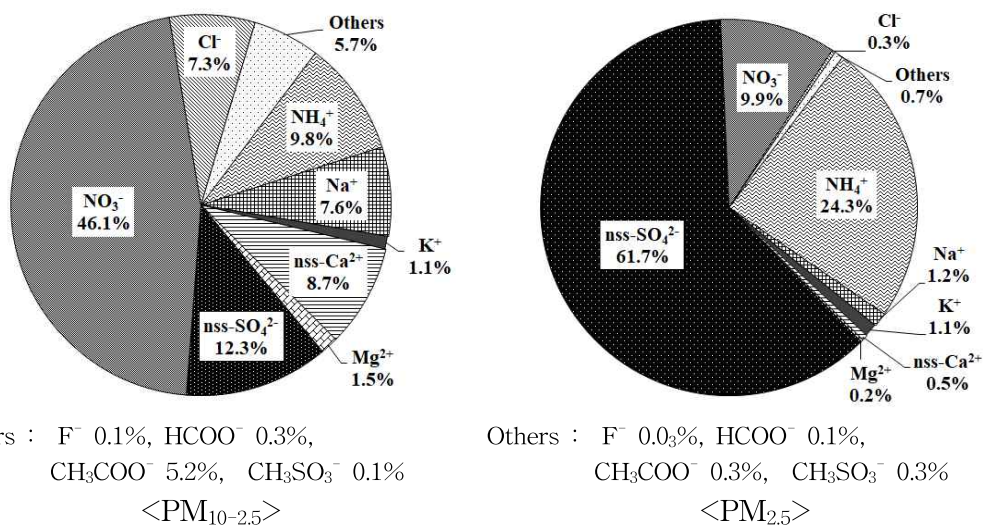


Figure 11. Composition ratios of ionic species in $PM_{10-2.5}$ and $PM_{2.5}$ aerosols.

3.4 성분들 간 상관성

미세먼지 이온성분들의 상관성을 확인하기 위하여 SPSS 18.0 통계프로그램을 이용하여 각 성분들 간의 상관계수(r)를 구하였다. (Table 12, Table 13). 먼저 조대입자에서 이온성분들 간의 상관성은 NH_4^+ 이 NO_3^- 와의 상관계수(r)가 0.78로 높게 나타내었다. 이러한 결과는 NH_4NO_3 과 같은 염의 형태로 존재하고 있을 가능성을 의미한다. NH_3 는 대기 중에서 HNO_3 , HCl 같은 산성 물질과 반응이 일어나서 염을 생성하는 것으로 알려져 있다. 이러한 반응을 통해 생성된 NH_4NO_3 가 응고 또는 배기와 같은 물리적인 과정에 의해 조대입자로 이동한다고 알려져 있다 (Yeatman *et al.*, 2001).

Na^+ 와 Cl^- 의 상관계수는 0.58로 높은 상관성을 보였고, 이 성분들은 대부분 해염으로부터 유입된 것으로 판단된다.

토양성분인 nss-Ca^{2+} 은 NO_3^- 의 상관계수가 0.75로 높은 상관성을 나타내었다. 이는 nss-Ca^{2+} 이 질소산화물과 반응하여 질산염형태의 토양혼합입자로 변화되어 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 와 같은 염의 형태로 입자에 NO_3^- 가 흡수되었음을 의미한다(신선아 등, 2005; 김수민 등, 2010). 이와 같은 반응은 토양기원인 탄산칼슘이 주로 조대입자에 분포하기 때문에 조대입자에서 더 활발한 것으로 추정된다. 또한, 질소산화물이 이동오염원에 의해 주로 발생되고, 한라산 1100고지 지역은 이동오염원의 영향을 비교적 적게 받는 배경지역임을 감안하면, CaCO_3 와 HNO_3 의 중화반응은 장거리 이동 영향일 가능성이 높다.

미세입자에서는 NH_4^+ 이 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 상관계수가 각각 0.92, 0.54로 높은 상관성을 보여 NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ 등의 결합 형태로 대기 중에 존재하는 것으로 알려져 있다(강충민 등, 2001; Utsunomiya *et al.*, 1996). 그리고 K^+ 은 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 와 각각 0.64, 0.52의 상관성을 나타내었다. 따라서 K^+ 은 K_2SO_4 , KNO_3 와 같은 염의 형태로 존재하는 것으로 추정된다.

또한, 원소성분의 상관성을 동일한 방법으로 비교하였다(Table 12). 표에서의 결과와 같이 PM_{10} 원소성분들의 경우 토양 지표물질인 Al이 Fe, Ca, K, Mg과의 상관계수가 각각 0.55, 0.55, 0.61, 0.67로 높은 상관성을 보였다. 미량 원소성분 중에는 Ti, Sr과의 상관계수가 각각 0.70, 0.67로 상관성이 높은 것으로 보아,

이들 성분들은 대부분 토양입자로부터 유입되었을 것으로 추정된다. 토양 지표성분인 Fe 역시 Ca, K, Mg, Ti, Sr과의 상관계수가 각각 0.90, 0.87, 0.91, 0.85, 0.92로 토양성분들 간의 높은 상관성을 나타내고 있다. 또 K은 Mg, Ti, Ba, Sr, Pb 등과의 상관계수가 각각 0.84, 0.84, 0.80, 0.90, 0.85로 나타났고, 이는 인위적인 영향과 토양의 영향이 혼재되어 영향을 받는 것으로 사료된다.

Table 10. Cross correlations between ionic species of PM_{10-2.5} aerosols.

| Species | 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 ⁺ | 0.03 | 1.00 | | | | | | | | | | |
| K ⁺ | 0.04 | -0.07 | 1.00 | | | | | | | | | |
| nss-Ca ²⁺ | 0.54 | -0.08 | 0.42 | 1.00 | | | | | | | | |
| Mg ²⁺ | 0.43 | 0.55 | 0.24 | 0.68 | 1.00 | | | | | | | |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 0.13 | 0.09 | -0.01 | -0.01 | -0.01 | 1.00 | | | | | | |
| NO ₃ ⁻ | 0.78 | 0.02 | 0.17 | 0.75 | 0.63 | -0.07 | 1.00 | | | | | |
| Cl ⁻ | 0.04 | 0.58 | -0.11 | 0.03 | 0.42 | -0.23 | 0.17 | 1.00 | | | | |
| F ⁻ | 0.57 | -0.12 | 0.18 | 0.86 | 0.56 | -0.08 | 0.68 | 0.05 | 1.00 | | | |
| HCOO ⁻ | 0.26 | 0.11 | 0.08 | 0.34 | 0.26 | 0.03 | 0.23 | -0.03 | 0.34 | 1.00 | | |
| CH ₃ COO ⁻ | 0.35 | 0.03 | 0.16 | 0.50 | 0.33 | 0.04 | 0.46 | 0.02 | 0.42 | 0.40 | 1.00 | |
| CH ₃ SO ₃ ⁻ | 0.22 | 0.16 | 0.10 | 0.07 | 0.10 | 0.79 | 0.01 | -0.28 | 0.02 | 0.15 | 0.24 | 1.00 |

Table 11. Cross correlations between ionic species of PM_{2.5} aerosols.

| Species | NH ₄ ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | nss ⁻ Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | nss ⁻ SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | F ⁻ | HCOO ⁻ | CH ₃ COO ⁻ | CH ₃ SO ₃ ⁻ |
|--|------------------------------|-----------------|----------------|--------------------------------------|------------------|---|------------------------------|-----------------|----------------|-------------------|----------------------------------|--|
| NH ₄ ⁺ | 1.00 | | | | | | | | | | | |
| Na ⁺ | 0.27 | 1.00 | | | | | | | | | | |
| K ⁺ | 0.69 | 0.33 | 1.00 | | | | | | | | | |
| nss-Ca ²⁺ | 0.29 | 0.19 | 0.48 | 1.00 | | | | | | | | |
| Mg ²⁺ | 0.04 | 0.56 | 0.29 | 0.61 | 1.00 | | | | | | | |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 0.92 | 0.25 | 0.64 | 0.33 | 0.07 | 1.00 | | | | | | |
| NO ₃ ⁻ | 0.54 | 0.21 | 0.52 | 0.09 | 0.06 | 0.24 | 1.00 | | | | | |
| Cl ⁻ | -0.19 | 0.46 | -0.07 | 0.03 | 0.28 | -0.31 | 0.13 | 1.00 | | | | |
| F ⁻ | 0.31 | 0.19 | 0.41 | 0.31 | 0.15 | 0.17 | 0.57 | 0.30 | 1.00 | | | |
| HCOO ⁻ | 0.46 | 0.23 | 0.76 | 0.37 | 0.21 | 0.48 | 0.20 | -0.09 | 0.16 | 1.00 | | |
| CH ₃ COO ⁻ | 0.06 | 0.41 | 0.26 | 0.17 | 0.30 | 0.10 | 0.03 | 0.14 | 0.01 | 0.35 | 1.00 | |
| CH ₃ SO ₃ ⁻ | 0.73 | 0.37 | 0.58 | 0.32 | 0.21 | 0.78 | 0.28 | -0.29 | 0.27 | 0.37 | 0.12 | 1.00 |

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

| Species | Al | Fe | Ca | Na | K | Mg | S | Ti | Mn | Ba | Sr | Zn | V | Cr | Pb | Cu | Ni | Co | Mo | Cd |
|---------|------|-------|------|------|-------|------|-------|------|------|------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| Al | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe | 0.55 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | 0.55 | 0.90 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Na | 0.22 | 0.19 | 0.25 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K | 0.61 | 0.87 | 0.82 | 0.26 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mg | 0.67 | 0.91 | 0.89 | 0.38 | 0.84 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | | |
| S | 0.57 | 0.46 | 0.45 | 0.30 | 0.66 | 0.43 | 1.00 | | | | | | | | | | | | | |
| Ti | 0.70 | 0.85 | 0.86 | 0.44 | 0.84 | 0.91 | 0.52 | 1.00 | | | | | | | | | | | | |
| Mn | 0.58 | 0.78 | 0.79 | 0.16 | 0.69 | 0.70 | 0.53 | 0.76 | 1.00 | | | | | | | | | | | |
| Ba | 0.45 | 0.78 | 0.75 | 0.19 | 0.80 | 0.68 | 0.53 | 0.75 | 0.84 | 1.00 | | | | | | | | | | |
| Sr | 0.67 | 0.92 | 0.91 | 0.25 | 0.90 | 0.95 | 0.52 | 0.88 | 0.74 | 0.77 | 1.00 | | | | | | | | | |
| Zn | 0.47 | 0.30 | 0.46 | 0.29 | 0.37 | 0.30 | 0.64 | 0.46 | 0.60 | 0.46 | 0.34 | 1.00 | | | | | | | | |
| V | 0.10 | -0.07 | 0.05 | 0.40 | -0.13 | 0.00 | -0.04 | 0.17 | 0.23 | 0.05 | -0.09 | 0.40 | 1.00 | | | | | | | |
| Cr | 0.05 | 0.10 | 0.14 | 0.09 | 0.01 | 0.01 | 0.10 | 0.17 | 0.50 | 0.48 | 0.01 | 0.43 | 0.48 | 1.00 | | | | | | |
| Pb | 0.58 | 0.73 | 0.73 | 0.17 | 0.85 | 0.64 | 0.79 | 0.68 | 0.68 | 0.72 | 0.80 | 0.52 | -0.12 | 0.07 | 1.00 | | | | | |
| Cu | 0.19 | 0.12 | 0.19 | 0.59 | 0.10 | 0.22 | 0.22 | 0.37 | 0.19 | 0.14 | 0.13 | 0.45 | 0.43 | 0.10 | 0.13 | 1.00 | | | | |
| Ni | 0.59 | 0.80 | 0.75 | 0.33 | 0.73 | 0.76 | 0.54 | 0.84 | 0.80 | 0.71 | 0.74 | 0.51 | 0.25 | 0.32 | 0.67 | 0.34 | 1.00 | | | |
| Co | 0.43 | 0.72 | 0.67 | 0.26 | 0.72 | 0.67 | 0.50 | 0.71 | 0.61 | 0.64 | 0.69 | 0.31 | 0.03 | 0.05 | 0.66 | 0.25 | 0.71 | 1.00 | | |
| Mo | 0.29 | 0.55 | 0.52 | 0.27 | 0.70 | 0.44 | 0.65 | 0.52 | 0.48 | 0.68 | 0.56 | 0.38 | -0.08 | 0.12 | 0.70 | 0.18 | 0.45 | 0.58 | 1.00 | |
| Cd | 0.12 | 0.19 | 0.15 | 0.20 | 0.36 | 0.13 | 0.38 | 0.25 | 0.21 | 0.40 | 0.23 | 0.19 | -0.08 | 0.05 | 0.36 | 0.02 | 0.13 | 0.31 | 0.78 | 1.00 |

3.5 미세먼지 성분의 배출원 특성

조대입자와 미세입자의 발생기원 및 배출원 특성을 확인하기 위해서 통계프로그램(SPSS 18)을 이용하여 주성분분석(Principal component analysis)을 실시하였다. 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).

주성분분석은 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 축소를 통해 여러 개의 관련 있는 변수들이 하나의 요인으로 묶여지므로 많은 변수들이 적은 수의 요인으로 줄어들게 된다. 둘째, 불필요한 변수들의 제거를 통해 요인에 포함되지 않거나 포함되더라도 중요도가 낮은 변수들을 찾을 수 있으므로 불필요한 변수를 제거한다. 셋째, 변수들의 특성과약으로써, 관련된 변수들이 묶여져 요인을 이루고 이들 요인들은 상호 독립적인 특성을 가지게 되므로 변수들의 특성이 밝혀진다. 넷째, 측정도구의 타당성 판정으로써, 하나의 특성을 측정하기 위해 관측된 변수들은 하나의 요인으로 묶여진다. 따라서 이 같은 특성을 이용하여 묶여지지 않는 변수들은 다른 특성을 가진다고 판단된다(김나경, 2004; 김나경 등, 2003). 대개 여러 변수들 간의 상관 matrix에서 인자 적재치가 클수록 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론할 수 있다.

본 연구에서 조대입자와 미세입자 성분들의 이온분석 결과를 바탕으로 요인 분석을 실시하였다. 주성분분석 시 최적인자의 수는 1 이상의 고유값을 나타내는 인자를 추출하였고, 베리맥스(Varimax) 회전법을 이용하여 산출하였다(Table 13, Table 14, Table 15).

조대입자의 이온성분 주성분분석 결과를 살펴본 결과, 4개의 인자를 추출하였으며, 총 75.7%의 설명력을 나타냈다. 첫 번째 인자는 33.3%의 설명력을 보였고, NH_4^+ , nss-Ca^{2+} , NO_3^- 가 높은 적재값을 나타내어 이들은 토양과 인위적 기원이 혼재되어 있는 것으로 조사되었다. 그리고 두 번째 인자는 16.3%의 설

명력을 보였고, nss-SO_4^{2-} 가 높은 것으로 보아 인위적 기원 성분으로 판단된다. 세 번째 인자는 16.2%의 설명력을 나타냈으며, Na^+ , Cl^- 이 높은 적재값으로 보아 해염기원 성분의 영향임을 보였다. 분석 결과를 기초로 조대입자 성분들의 발생기원을 추정해보면, 한라산 1100고지의 조대입자는 인위적 성분과 토양이 혼재된 오염원, 인위적 성분, 해염의 영향을 받고 있는 것으로 조사되었다.

미세입자의 주성분분석 결과에서는 총 76.8% 설명력을 보였고, 4개의 인자를 추출하였다. 첫 번째 인자는 31.6%의 설명력을 보였고, NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} 가 높은 적재값을 나타내어 인위적 성분임을 확인하였다. 두 번째 인자는 15.8%의 설명력을 보였으며, NO_3^- 가 높은 것으로 보아 인위적 기원 성분으로 판단된다. 세 번째 인자는 15.3%의 설명력으로 Na^+ , Cl^- 이 높은 적재값을 나타내어 해염기원의 영향을 받는 것으로 확인하였다. 네 번째 인자는 14.1%의 설명력을 보였으며, 토양기원 성분인 nss-Ca^{2+} 가 높은 적재값을 나타내었다. 이러한 분석 결과를 토대로 미세입자의 배출원 특성을 보면, 인위적 오염원의 영향을 가장 많이 받고, 해염과 토양의 영향을 받는 것으로 추정된다.

또한, PM_{10} 의 원소성분 분석결과를 이용하여 동일한 방법으로 주성분분석을 실시하였다(Table 15). 이때 총 3개의 인자를 추출하였으며, 전체 설명력은 73.8%를 나타내었다. 첫 번째 인자는 44.2%의 설명력을 보였으며 Al, Fe, Ca, K, Mg, Ti, Mn, Ba, Sr, Pb, Ni, Co가 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자는 설명력이 15.0%로 Mo, Cd 등이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자는 14.6%의 설명력을 보였으며, Zn, V Cr, Cu가 높은 적재값을 나타내는 것으로 확인되었다.

Table 13. Rotated varimax principal component analysis for ionic species in PM_{10-2.5} aerosols.

| Species | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 | Factor 4 |
|--|----------|----------|----------|----------|
| NH ₄ ⁺ | 0.81 | 0.14 | 0.02 | -0.25 |
| Na ⁺ | -0.05 | 0.20 | 0.92 | -0.02 |
| K ⁺ | 0.15 | 0.02 | -0.05 | 0.93 |
| nss-Ca ²⁺ | 0.87 | -0.06 | 0.01 | 0.37 |
| Mg ²⁺ | 0.63 | 0.01 | 0.63 | 0.24 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 0.00 | 0.91 | -0.04 | -0.04 |
| NO ₃ ⁻ | 0.90 | -0.11 | 0.11 | -0.03 |
| Cl ⁻ | 0.05 | -0.31 | 0.82 | -0.12 |
| F ⁻ | 0.87 | -0.13 | -0.05 | 0.11 |
| HCOO ⁻ | 0.45 | 0.17 | 0.06 | 0.08 |
| CH ₃ COO ⁻ | 0.61 | 0.17 | 0.02 | 0.14 |
| CH ₃ SO ₃ ⁻ | 0.13 | 0.94 | -0.01 | 0.06 |
| Eigenvalue | 3.99 | 1.96 | 1.95 | 1.18 |
| Variance (%) | 33.3 | 16.3 | 16.2 | 9.9 |
| Cumulative (%) | 33.3 | 49.6 | 65.8 | 75.7 |

Table 14. Rotated varimax principal component analysis for ionic species in PM_{2.5} aerosols.

| Species | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 | Factor 4 |
|--|----------|----------|----------|----------|
| NH ₄ ⁺ | 0.89 | 0.31 | 0.02 | -0.04 |
| Na ⁺ | 0.18 | 0.24 | 0.80 | 0.17 |
| K ⁺ | 0.76 | 0.32 | 0.19 | 0.29 |
| nss-Ca ²⁺ | 0.29 | 0.09 | -0.01 | 0.89 |
| Mg ²⁺ | 0.01 | 0.06 | 0.43 | 0.79 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 0.92 | 0.04 | 0.02 | 0.05 |
| NO ₃ ⁻ | 0.34 | 0.79 | 0.06 | -0.11 |
| Cl ⁻ | -0.48 | 0.51 | 0.53 | 0.11 |
| F ⁻ | 0.14 | 0.83 | -0.03 | 0.23 |
| HCOO ⁻ | 0.63 | -0.01 | 0.29 | 0.24 |
| CH ₃ COO ⁻ | 0.17 | -0.18 | 0.77 | 0.08 |
| CH ₃ SO ₃ ⁻ | 0.82 | 0.10 | 0.07 | 0.13 |
| Eigenvalue | 3.79 | 1.89 | 1.84 | 1.70 |
| Variance (%) | 31.6 | 15.8 | 15.3 | 14.1 |
| Cumulative (%) | 31.6 | 47.4 | 62.7 | 76.8 |

Table 15. Rotated varimax principal component analysis for elemental species of PM₁₀ aerosols.

| Species | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 |
|----------------|----------|----------|----------|
| Al | 0.68 | 0.10 | 0.20 |
| Fe | 0.94 | 0.16 | 0.00 |
| Ca | 0.91 | 0.13 | 0.13 |
| Na | 0.19 | 0.13 | 0.58 |
| K | 0.86 | 0.41 | -0.03 |
| Mg | 0.95 | 0.03 | 0.07 |
| S | 0.45 | 0.64 | 0.22 |
| Ti | 0.89 | 0.16 | 0.29 |
| Mn | 0.76 | 0.21 | 0.37 |
| Ba | 0.72 | 0.43 | 0.22 |
| Sr | 0.95 | 0.20 | -0.02 |
| Zn | 0.30 | 0.34 | 0.67 |
| V | -0.06 | -0.20 | 0.84 |
| Cr | 0.04 | 0.08 | 0.63 |
| Pb | 0.72 | 0.54 | 0.04 |
| Cu | 0.12 | 0.02 | 0.69 |
| Ni | 0.81 | 0.12 | 0.39 |
| Co | 0.71 | 0.32 | 0.11 |
| Mo | 0.40 | 0.85 | 0.08 |
| Cd | 0.03 | 0.87 | 0.01 |
| Eigenvalue | 8.84 | 3.00 | 2.92 |
| Variance (%) | 44.2 | 15.0 | 14.6 |
| Cumulative (%) | 44.2 | 59.2 | 73.8 |

3.6 기류 이동경로별 조성 비교

미세먼지의 성분의 유입 및 이동 경로를 파악하기 위하여 비현상일을 대상으로 역궤적 분석을 실시하였다. 역궤적 분석은 미국해양대기국(NOAA)의 HYSPLIT4 (HYbrid Single-particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 이용하였다(Draxler and Rolph, 2013). 역궤적 분석의 모사시간은 120시간으로 정하였고, 출발 시간은 해당날짜의 매 00 UTC로 설정하였다.

본 연구에서는 비현상일의 조대입자($PM_{10-2.5}$), 미세입자($PM_{2.5}$) 시료를 동시에 채취한 시기를 중심으로 역궤적 분석을 실시하여 기류 이동궤적별 이동경로를 권역별로 비교하였다. 그 결과 기단의 권역별 유입빈도는 I 구간이 65.5%, II 구간 25.3%, III구간 5.3%, IV구간 4.0%의 빈도를 나타내어, 연구기간동안에 기류가 주로 중국대륙으로부터 이동한 것으로 확인되었다.

조대입자와 미세입자의 주요 이온성분 농도를 기단 권역별로 조사하여 기류의 이동경로별 변화를 비교하였다(Table 16). 조대입자에서 $nss-SO_4^{2-}$ 의 농도는 II구간($0.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > I 구간($0.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > IV구간($0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > III구간($0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 순이었고, 미세입자에서는 I 구간($4.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > II구간($3.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > IV구간($3.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > III구간($1.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 순으로 높은 농도를 보였다. NH_4^+ 성분은 조대입자에서 I 구간($0.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > II구간($0.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > III구간($0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > IV구간($0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 순이었고, 미세입자에서는 I 구간($1.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > II구간($1.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > IV구간($1.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > III구간($0.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 순으로 높은 농도를 보였다. NO_3^- 는 조대입자에서 I 구간($1.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > II구간($1.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > III구간($1.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > IV구간($0.97 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 순이었고, 미세입자에서는 II구간($0.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > I 구간($0.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > III구간($0.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$) > IV구간($0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 순으로 높은 농도를 보였다. 이처럼 조대입자와 미세입자 모두 I 구간과 II구간의 농도가 높은 경향을 나타내었으며, 특히 인위적 기원 성분들은 중국대륙과 한반도 지역으로부터 기류가 유입 될 때 높은 농도를 나타낸 것으로 조사되었다.

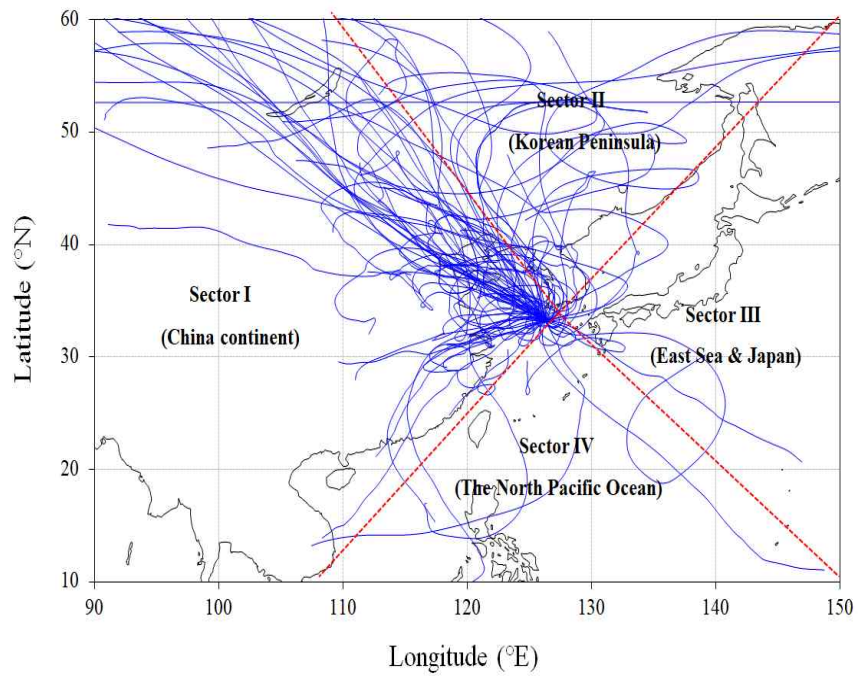


Figure 12. 5-Day back trajectories of airflows corresponding to the sampling date at Mt. Halla-1100 site.

Table 16. Sectional concentrations of PM_{10-2.5} and PM_{2.5} ionic species corresponding to airflow pathways.

| Species | Sector I | | Sector II | | Sector III | | Sector IV | |
|--|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
| | PM _{10-2.5} | PM _{2.5} | PM _{10-2.5} | PM _{2.5} | PM _{10-2.5} | PM _{2.5} | PM _{10-2.5} | PM _{2.5} |
| NH ₄ ⁺ | 0.33 | 1.66 | 0.32 | 1.50 | 0.24 | 0.72 | 0.05 | 1.38 |
| Na ⁺ | 0.20 | 0.07 | 0.28 | 0.08 | 0.44 | 0.15 | 0.32 | 0.11 |
| K ⁺ | 0.04 | 0.08 | 0.02 | 0.08 | 0.03 | 0.05 | 0.02 | 0.03 |
| nss-Ca ²⁺ | 0.29 | 0.0 ₃₂ | 0.34 | 0.0 ₃₅ | 0.06 | 0.02 | 0.02 | 0.03 |
| Mg ²⁺ | 0.04 | 0.01 | 0.05 | 0.02 | 0.06 | 0.02 | 0.05 | 0.01 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 0.38 | 4.32 | 0.53 | 3.60 | 0.07 | 1.78 | 0.18 | 3.33 |
| NO ₃ ⁻ | 1.54 | 0.59 | 1.44 | 0.93 | 1.08 | 0.22 | 0.97 | 0.20 |
| Cl ⁻ | 0.18 | 0.01 | 0.29 | 0.02 | 0.48 | 0.06 | 0.33 | 0.03 |
| F ⁻ | 0.00 ₄ | 0.0 ₀₂ | 0.01 | 0.0 ₀₃ | 0.0 ₀₀₅ | 0.0 ₀₁ | 0.0 ₀₁ | 0.0 ₀₁ |
| HCOO ⁻ | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.0 ₀₄ | 0.0 ₀₂ |
| CH ₃ COO ⁻ | 0.19 | 0.02 | 0.15 | 0.02 | 0.05 | 0.04 | 0.03 | 0.01 |
| CH ₃ SO ₃ ⁻ | 0.00 ₂ | 0.02 | 0.0 ₀₂ | 0.02 | 0.0 ₀₀₄ | 0.01 | 0.0 ₀₁ | 0.02 |

4. 기상현상별 화학조성 특성

4.1 황사 미세먼지의 화학조성

중국의 빠른 산업화 진행과 석탄 사용량 및 자동차 배출가스 증가 등으로 인한 고농도 미세먼지 발생으로 대기오염 현상에 그치지 않고 중대한 사회적 문제로 대두되고 있는 실정이다. 황사(Asian dust)는 매우 건조한 봄철 3~5월 사이에 주로 중국의 서북쪽에 위치하고 있는 타클라마칸사막, 중국 북부와 몽고의 남부에 걸쳐 있는 고비사막, 오르도스사막, 로에스 몽골고원, 중국 내몽고의 황토고원 등지에서 발생하여 미세한 모래먼지가 대기 중에서 북서풍 및 편서풍을 타고 장거리로 이동되어 대기오염을 일으키는 주요한 요인이 되어 왔다. 황사 시에는 강풍과 함께 건조한 대기가 유입되기 때문에 습도가 낮아지고 조대입자가 증가한다. 화학 성분으로는 토양에서 기원한 칼슘, 알루미늄, 철 등과 더불어 질산염 등이 뚜렷하게 증가한다(송승주 등, 2015; 임철수 등, 2016; KMA, 2009). 이렇게 발생한 황사는 지상 약 3 km 고도까지 상승한 후 북서풍을 타고 중국북부, 남동부를 거친 후 한국과 일본으로 이동된다(이미숙 등, 2012; Choi *et al.*, 2008). 우리나라에서 관측된 황사의 경우, 그 발원지가 내몽골고원 39%, 고비사막 23%, 만주 16%, 황토고원 14%, 타클라마칸사막 8%로서 내몽골고원이 주 발원지로 밝혀졌다. 최근에는 만주지역의 황사 발생 횟수가 크게 증가하고 있으며, 이런 경우 12시간 이내에 서해 또는 북한을 거쳐 우리나라로 빠르게 도달한다. 고비사막과 내몽골고원에서 발원한 황사의 경우도 서해중북부를 거쳐 우리나라 전역에 영향을 주며, 24시간 내에 도달하는 것으로 보고 있다(강공언, 2009). 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 환경오염을 일으킨다(Husar *et al.*, 2001; Xiao, 1998; Zhang, 1995).

현재 기상청에서는 PM₁₀ 미세먼지의 농도가 일정농도 이상이거나 가시적으로 흙먼지를 관찰할 수 있을 때 황사현상으로 판단하고 있다. 황사의 대기환경 기준은 PM₁₀ 미세먼지의 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. 황사 특보 기준은 PM_{10} 시간 평균 농도가 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상인 상태로 2시간 이상 지속되면 황사주의보이며, $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상인 상태에서 2시간 이상 지속되면 황사 경보를 발령하고 있다(환경부, 2014).

본 연구기간에는 2017년 5월 6일(1차), 2017년 5월 7일(2차)에 걸쳐 총 2회 황사가 발생하였고, 이 때 채취한 PM_{10} 평균 질량농도는 $80.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다으며, 이는 열은 황사에 해당하는 수준인 것으로 확인되었다. 특히 2017년 5월 6일(1차)에는 $94.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 나타내었다. $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 2017년 5월 7일(2차)에서 $19.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 가장 높게 나타내었다(Table 17).

조대입자와 미세입자로 구분하여 질량농도비를 상호 비교한 결과, 황사기간 $\text{PM}_{10-2.5}/\text{PM}_{2.5}$ 농도비가 2회의 황사기간에 각각 6.6, 2.4로 주로 조대입자에 많이 분포하였다. 특히, 2017년 5월 7일 2차 황사 시에는 농도비가 2.4로 $\text{PM}_{2.5}$ 질량이 더 높은 것으로 확인되었다. 이 때 황사의 이동경로를 역궤적으로 확인 해본 결과, 1차 황사는 고비사막과 내몽골 고원 지역으로부터 편서풍을 타고 중국 중부 및 동부지방을 거쳐 유입되었지만, 2차 황사 경우에는 고비사막 근처에서 발원한 후 중국의 주요 공단지역이 밀집되어 있는 산시성, 허베이성, 산둥성지방 등을 거쳐 제주도로 유입된 것으로 조사되었다(Figure 13).

황사 시 조대입자와 미세입자의 농도를 구분하여 비현상일과 비교해보면, 황사 시 조대입자 평균질량농도는 $64.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일 $10.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 약 6.2배 증가하였고, 미세입자는 $16.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일에 비해 1.5배 증가한 것으로 확인되었다. 이처럼 황사 시 질량농도는 조대입자가 미세입자에 비하여 더 높은 증가율을 나타내는 것으로 조사되었다(Table 18).

Table 17. Mass concentration of PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{10-2.5} aerosols during Asian dust (AD) days.

| Particulate Matter | Concentration (µg/m ³) | | | |
|--------------------|------------------------------------|-------------------|----------------------|---|
| | PM ₁₀ | PM _{2.5} | PM _{10-2.5} | PM _{10-2.5} /PM _{2.5} Ratio |
| 1st AD (17.05.06) | 94.4 | 12.5 | 81.9 | 6.57 |
| 2nd AD (17.05.07) | 66.8 | 19.6 | 47.1 | 2.40 |
| Mean AD | 80.6 | 16.1 | 64.5 | 4.48 |
| NE ¹⁾ | 20.9 | 10.5 | 10.4 | 1.49 |

¹⁾NE: Non-Event

Table 18. AD/NE ratios of PM_{10-2.5} and PM_{2.5} aerosols during Asian dust days.

| Particulate Matter | AD/NE Ratio | |
|--------------------|----------------------|-------------------|
| | PM _{10-2.5} | PM _{2.5} |
| 1st AD (17.05.06) | 7.9 | 1.2 |
| 2nd AD (17.05.07) | 4.5 | 1.9 |
| Mean | 6.2 | 1.5 |

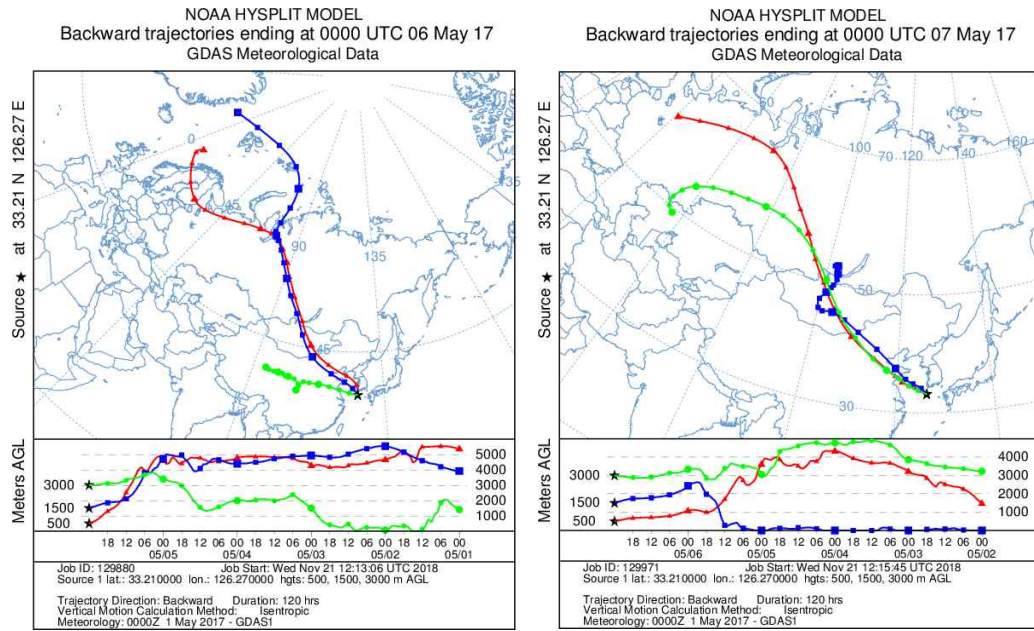


Figure 13. 5-Day back trajectories for the Asian dust days on March 6 and 7, 2017 at Mt. Halla-1100 site.

황사 시 조대입자(PM_{10-2.5})와 미세입자(PM_{2.5})의 수용성 이온성분 농도를 나타내었다(Table 19, Figure 14, Figure 15).

먼저 조대입자의 이온성분은 $nss-Ca^{2+} > NO_3^- > K^+ > nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > Na^+ > CH_3COO^- > Mg^{2+} > Cl^- > F^- > HCOO^- > CH_3SO_3^-$ 순이었고, 미세입자에서는 $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > nss-Ca^{2+} > NO_3^- > K^+ > Na^+ > Mg^{2+} > CH_3COO^- > Cl^- > CH_3SO_3^- > HCOO^- > F^-$ 순으로 조대입자와 미세입자의 농도는 서로 다른 경향을 나타내었다.

황사와 비현상일의 조대입자와 미세입자별로 이온성분들을 비교한 결과, 토양기원인 $nss-Ca^{2+}$ 은 조대입자에서 황사와 비현상일에 각각 2.83, 0.28 $\mu g/m^3$, 미세입자는 각각 0.33, 0.03 $\mu g/m^3$ 로 황사 시에 조대입자가 10.1배, 미세입자는 11.0배로 농도가 크게 증가하는 것으로 조사되었다. 그리고 인위적 기원 성분인 $nss-SO_4^{2-}$ 는 황사 시 조대입자와 미세입자에서 각각 0.29, 2.13 $\mu g/m^3$ 로 비현상일의 0.39, 3.96 $\mu g/m^3$ 에 비해 각각 1.3 1.9배 낮은 것으로 조사되었다. NO_3^- 성분 역시 황사 시 조대입자와 미세입자에서 각각 1.35, 0.31 $\mu g/m^3$ 로 비현상일에 비해 각각 1.1, 2.1배 낮은 것으로 나타났다. 또한 황사 시의 NH_4^+ 은 조대입자와 미세입자에서 비현상일에 비해 각각 1.1, 2.8배 낮은 것으로 나타내었다.

황사 시 조대입자와 미세입자에 따른 조성을 확인해 본 결과, 2차 오염물질인 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ 은 황사 시 조대입자에서 전체 성분 중 32.6%를 나타내었고, 미세입자에서는 전체 성분 중 83.6%를 차지하여 미세입자에서 훨씬 높은 조성을 나타내었다. 토양기원 성분인 $nss-Ca^{2+}$ 은 조대입자에서 48.1%로 비현상일에 비해 5.5배 높은 조성을 보였고, 미세입자 역시 비현상일에 비해 황사 시 9.2%로 훨씬 높은 조성을 나타내는 것으로 조사되었다. 해염 성분(Na^+ , Cl^-)의 조성비는 황사 시 조대입자에서 5.6% 비현상일 시 조성인 14.9%보다 낮은 조성을 나타내었다. 미세입자에서는 황사 시 2.3%로 비현상일과 큰 차이를 보이지 않았다(Figure 16, Figure 17).

Table 19. Concentrations and ratios of ionic species in PM_{10-2.5} and PM_{2.5} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

| Species | Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | | Ratio | |
|--|--|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
| | PM _{10-2.5} | | PM _{2.5} | | PM _{10-2.5} | PM _{2.5} |
| | AD | NE | AD | NE | AD/NE | AD/NE |
| NH ₄ ⁺ | 0.27 | 0.31 | 0.55 | 1.56 | 0.9 | 0.4 |
| Na ⁺ | 0.23 | 0.24 | 0.07 | 0.08 | 0.9 | 0.9 |
| K ⁺ | 0.33 | 0.03 | 0.07 | 0.07 | 9.7 | 1.0 |
| nss-Ca ²⁺ | 2.83 | 0.28 | 0.33 | 0.03 | 10.1 | 10.2 |
| Mg ²⁺ | 0.21 | 0.05 | 0.05 | 0.01 | 4.5 | 4.1 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 0.29 | 0.39 | 2.13 | 3.96 | 0.7 | 0.5 |
| NO ₃ ⁻ | 1.35 | 1.47 | 0.31 | 0.64 | 0.9 | 0.5 |
| Cl ⁻ | 0.10 | 0.23 | 0.01 | 0.02 | 0.4 | 0.7 |
| F ⁻ | 0.02 | 0.00 ₄ | 0.01 | 0.00 ₂ | 5.1 | 3.9 |
| HCOO ⁻ | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 1.0 | 1.2 |
| CH ₃ COO ⁻ | 0.22 | 0.16 | 0.02 | 0.02 | 1.3 | 1.1 |
| CH ₃ SO ₃ ⁻ | 0.00 ₂ | 0.00 ₂ | 0.01 | 0.02 | 1.1 | 0.7 |

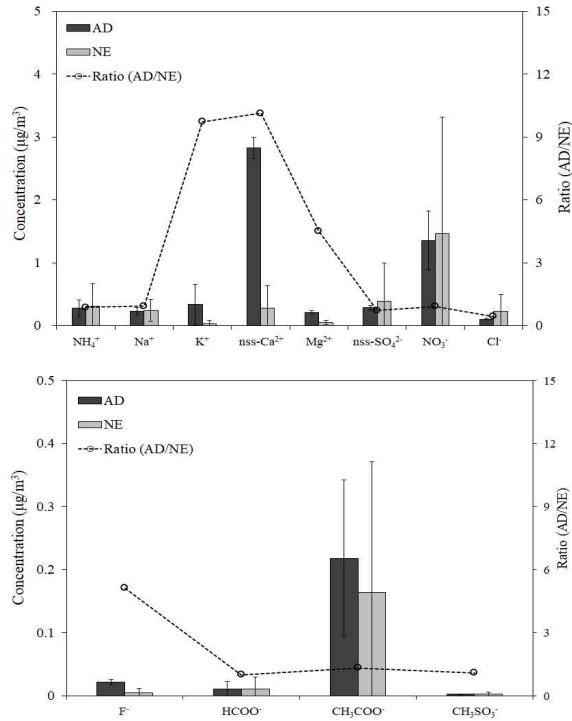


Figure 14. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in PM_{10-2.5} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

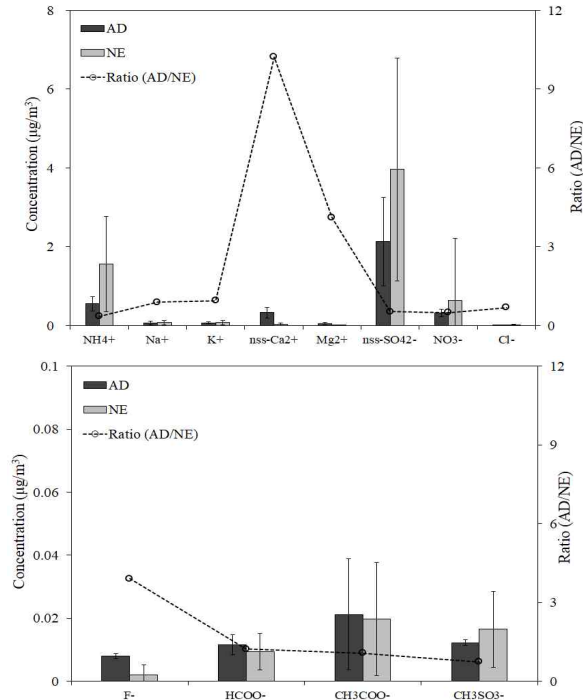


Figure 15. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in PM_{2.5} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

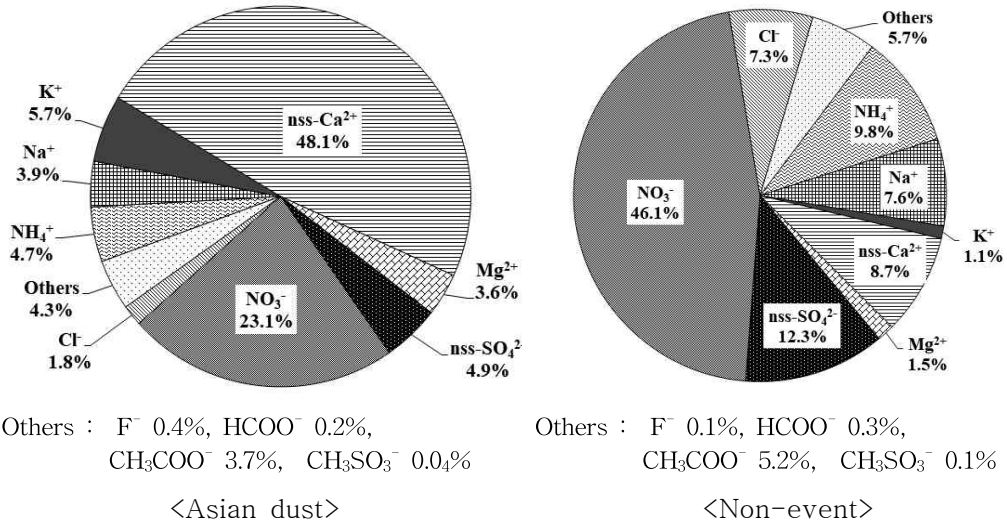


Figure 16. Composition ratios of ionic species in PM_{10-2.5} aerosols during Asian dust and non-event days.

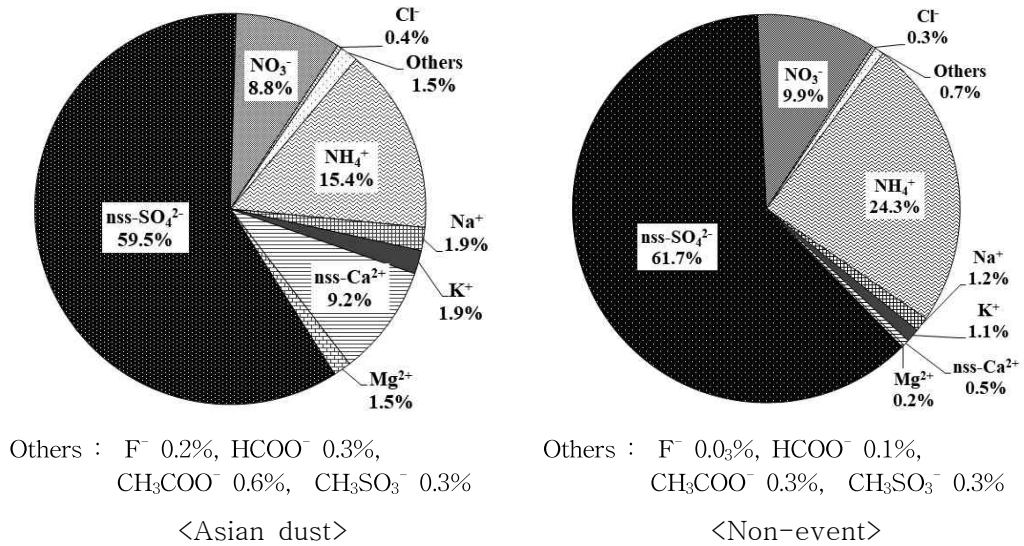


Figure 17. Composition ratios of ionic species in PM_{2.5} aerosols during Asian dust and non-event days.

황사 시 PM₁₀ 입자의 원소 성분을 비교한 결과에서는 Ca > Al > Fe > Mg > S > K > Na > Mn > Ti > Ni > Ba > Zn > Sr > Pb > Cr > Cu > V > Co > Cd > Mo 순으로 농도가 높았다(Table 19, Figure 17).

황사 시 토양의 주요 원소성분인 Al, Fe, Ca, K과 Ti, Mn, Ba, Sr 등의 미량 성분들은 비현상일에 비해 각각 4.3, 5.9, 5.2, 3.5, 3.6, 5.0, 3.1, 6.8배 증가하였다. 해염기원 성분인 Na와 Mg은 황사 시 비현상일에 비해 각각 1.1, 7.9배 농도가 증가하는 것으로 조사되었다. 그리고 인위적 기원 성분은 S, Pb, Ni, Cd등은 비현상일에 비해 S, Pb, Cd는 각각 0.5, 0.8, 0.1배로 낮게 나타났으며, Ni는 3.7배 높은 농도를 나타내었다.

각 원소 성분들의 조성을 비현상일과 비교해 본 결과, 토양 기원 성분(Al, Fe, Ca)이 PM₁₀ 입자에 71.5%로 비현상일에 비해 1.7배 높았다. 반면에 인위적 기원성분들(S, Zn, Pb, Ni)은 7.1%로 황사 시에 5.8배 낮은 조성비를 보였으며, 토양성분들과는 상반된 경향을 나타내었다. 그리고 해염 성분들(Na, Mg)은 황사 시 조성이 13.4%, 비현상일에 10.8%로 황사 시에 조성비가 더 높은 것으로 조사되었다(Figure 19).

Table 20. Concentrations and 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 | 1863.5 | 435.8 | 4.3 |
| Fe | 1720.2 | 292.7 | 5.9 |
| Ca | 2027.8 | 386.8 | 5.2 |
| Na | 208.8 | 187.3 | 1.1 |
| K | 513.3 | 146.2 | 3.5 |
| Mg | 840.2 | 106.0 | 7.9 |
| S | 530.2 | 1077.6 | 0.5 |
| Ti | 40.2 | 11.1 | 3.6 |
| Mn | 42.6 | 8.5 | 5.0 |
| Ba | 12.5 | 4.0 | 3.1 |
| Sr | 9.6 | 1.4 | 6.8 |
| Zn | 10.5 | 21.2 | 0.5 |
| V | 3.7 | 6.1 | 0.6 |
| Cr | 4.4 | 3.6 | 1.2 |
| Pb | 4.5 | 5.9 | 0.8 |
| Cu | 4.1 | 4.3 | 1.0 |
| Ni | 13.5 | 3.7 | 3.7 |
| Co | 0.6 | 0.1 | 4.6 |
| Mo | 0.1 | 0.3 | 0.4 |
| Cd | 0.1 | 1.0 | 0.1 |

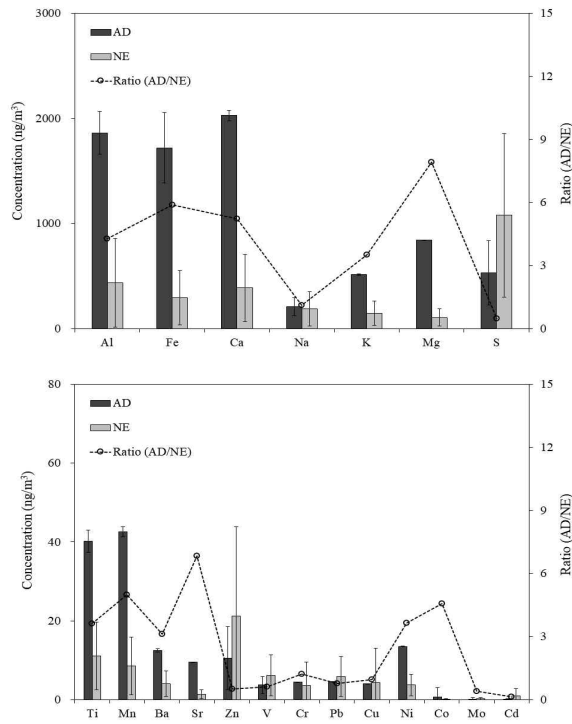
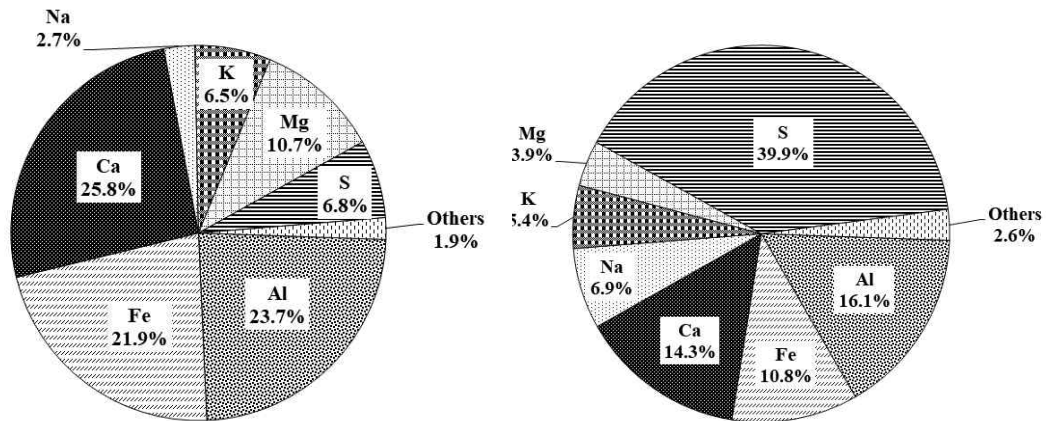


Figure 18. Comparison of concentrations and ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.



Others : Ti 0.5%, Mn 0.5%, Ba 0.2%,
 Sr 0.1%, Zn 0.1%, V 0.05%,
 Cr 0.1%, Pb 0.1%, Cu 0.1%,
 Ni 0.2% Co 0.01%, Mo 0.001%,
 Cd 0.002%

<Asian dust>

Others : Ti 0.4%, Mn 0.3%, Ba 0.1%,
 Sr 0.1%, Zn 0.8%, V 0.2%,
 Cr 0.1%, Pb 0.2%, Cu 0.2%,
 Ni 0.1% Co 0.01%, Mo 0.01%,
 Cd 0.04%

<Non-event>

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, 중국의 풍하 측에 위치하고 있는 한반도는 대부분 중국에서 발생한 고농도 미세먼지가 장거리 이동하여 유입되는 것으로 추정되고 있다. 이러한 고농도 미세먼지는 대체적으로 연무(Haze)의 형태를 띠고 있으며, 최근 연무 발생일 수가 꾸준히 증가하고 있다. 2013년 1~10월 중국의 스모그 일수는 전역 평균 4.7일로 52년 만에 최다를 나타내고 있으며, 특히 베이징, 허난성, 장쑤성 등의 스모그 발생일수는 10~20일로 전년 대비 5~10일 증가한 것으로 나타나고 있다(환경부, 2013; Shi *et al.*, 2016).

연무 현상은 황사와 달리 주로 도시나 공업지대로부터 연기, 자동차 배기가스 등 인위적 오염물질에 의해 발생하는 먼지까지 포함하는 개념으로, 우리나라의 경우 장거리 수송에 따른 직·간접적인 영향을 모두 받는다. 특성 지역 내 자체 배출 혹은 오염물질의 광화학 반응에 의한 발생뿐만 아니라 풍상 측에서 장거리 이동하여 발생하기도 하며, 기록상 동아시아에서 발생한 연무가 심지어 서태평양까지 장거리 수송되기도 한다. 이러한 현상은 위성연구를 통한 장거리 이동에 대해 빈번히 지적되고 있으며 연무현상의 장거리 이동에 의해 한반도 대기질에 대한 기여도는 앞으로 더욱 클 것으로 예상된다(UNEP, 2002; 노영민 등, 2006). 연무는 시정거리가 1~10 km 사이로, 습도가 75% 이하로 비교적 낮을 때 대기 중에 연기, 먼지 등 미세한 입자가 부유되고 공기의 색이 우윳빛으로 뿌옇게 보이는 현상을 말한다(KMA, 2009). 연무를 발생시키는 물질은 자동차 배출가스와 같은 인위적 오염물질과 광화학스모그 등의 2차 오염물질이며, 연무 관측 시에는 2차 오염물질인 암모늄, 질산염, 황산염이 4~6배 이상 증가 한다(송승주 등, 2015). 연무는 봄철에 가장 빈번히 관측되는 황사와 달리 계절적 차이가 거의 없이 모든 계절에 고루 발생하며 미세입자 증가를 동반하는 연무는 건강에 악영향을 미치고 시정장애 등의 중요한 사회적인 문제를 일으키고 있다(조현영 등, 2011; Lee *et al.*, 2017).

본 연구기간 중 연무 관측일수는 총 5일로, 이 때 연무일의 PM₁₀ 평균질량농도는 38.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났으며, 이는 비현상일 20.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 1.9배 높은

것으로 조사되었고, PM_{2.5} 평균질량농도는 23.9 µg/m³로 비현상일 10.5 µg/m³에 비해 2.3배 높았다.

본 연무 시 이온성분 농도는 조대입자(PM_{10-2.5})에서 NO₃⁻ > NH₄⁺ > Cl⁻ > nss-Ca²⁺ > Na⁺ > nss-SO₄²⁻ > CH₃COO⁻ > Mg²⁺ > K⁺ > HCOO⁻ > F⁻ > CH₃SO₃⁻ 순으로 높은 농도를 보였다. 반면에 미세입자에서는 nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > K⁺ > Na⁺ > nss-Ca²⁺ > Cl⁻ > CH₃SO₃⁻ > Mg²⁺ > HCOO⁻ > CH₃COO⁻ > F⁻ 순으로 높은 농도를 보였다(Table 21, Figure20, Figure 21). 그리고 인위적 기원 성분(NO₃⁻, nss-SO₄²⁻, NH₄⁺)은 비현상일에 비해 조대입자에서 NO₃⁻와 NH₄⁺이 각각 2.5, 2.6배, 미세입자(PM_{2.5})에서 NO₃⁻, nss-SO₄²⁻, NH₄⁺ 각각 5.0, 1.8, 2.2배 상승하여 다른 성분들보다 훨씬 더 높게 증가하는 경향을 보였다. 이 중에서도 NO₃⁻의 농도 증가가 두드러진 것으로 나타났으며, 특히 미세입자에서 5.0배의 높은 증가율을 나타내었다.

연무 시 NO₃⁻, nss-SO₄²⁻, NH₄⁺ 성분의 조성은 조대입자에서 각각 59.1, 41, 4.7%로 전체 성분 중 76.1%의 조성을 차지하였다. 미세입자에서 이들 성분들의 비율이 각각 22.2, 50.6, 23.8%의 조성을 나타냈으며 전체 조성의 96.5%를 차지하며 연무 시에 이들 성분들의 조성이 매우 크게 증가하는 것으로 조사되었다. 이처럼 연무 발생 시에는 인위적 기원성분들이 주로 미세입자가 조대입자에 비해 영향이 큰 것으로 판단된다.

반면에 해염 기원의 Na⁺, Cl⁻은 연무 시 조대입자에서 각각 5.5, 8.9%로 비현상일과 미세입자에서는 각각 0.9, 0.3%로 조대입자와 미세입자에서 모두 비현상일과 비슷한 경향을 나타내었다. 그리고 토양기원의 nss-Ca²⁺은 조대입자와 미세입자에서 각각 6.0, 0.4%로 모두 비현상일에 비해 낮은 조성비를 보였다.

Table 21. Concentrations and ratios of ionic species in PM_{10-2.5} and PM_{2.5} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.

| Species | Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | | Ratio | |
|--|--|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
| | PM _{10-2.5} | | PM _{2.5} | | PM _{10-2.5} | PM _{2.5} |
| | HZ | NE | HZ | NE | HZ/NE | HZ/NE |
| NH ₄ ⁺ | 0.82 | 0.31 | 3.40 | 1.56 | 2.6 | 2.2 |
| Na ⁺ | 0.35 | 0.24 | 0.13 | 0.08 | 1.5 | 1.7 |
| K ⁺ | 0.05 | 0.03 | 0.20 | 0.07 | 1.4 | 2.7 |
| nss-Ca ²⁺ | 0.38 | 0.28 | 0.05 | 0.03 | 1.4 | 1.6 |
| Mg ²⁺ | 0.07 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 1.5 | 1.3 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 0.26 | 0.39 | 7.24 | 3.96 | 0.7 | 1.8 |
| NO ₃ ⁻ | 3.74 | 1.47 | 3.17 | 0.64 | 2.5 | 5.0 |
| Cl ⁻ | 0.56 | 0.23 | 0.04 | 0.02 | 2.4 | 2.3 |
| F ⁻ | 0.00 ₄ | 0.00 ₄ | 0.00 ₃ | 0.00 ₂ | 0.9 | 1.4 |
| HCOO ⁻ | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.7 | 1.8 |
| CH ₃ COO ⁻ | 0.09 | 0.16 | 0.01 | 0.02 | 0.5 | 0.7 |
| CH ₃ SO ₃ ⁻ | 0.00 ₁ | 0.00 ₂ | 0.02 | 0.02 | 0.4 | 1.4 |

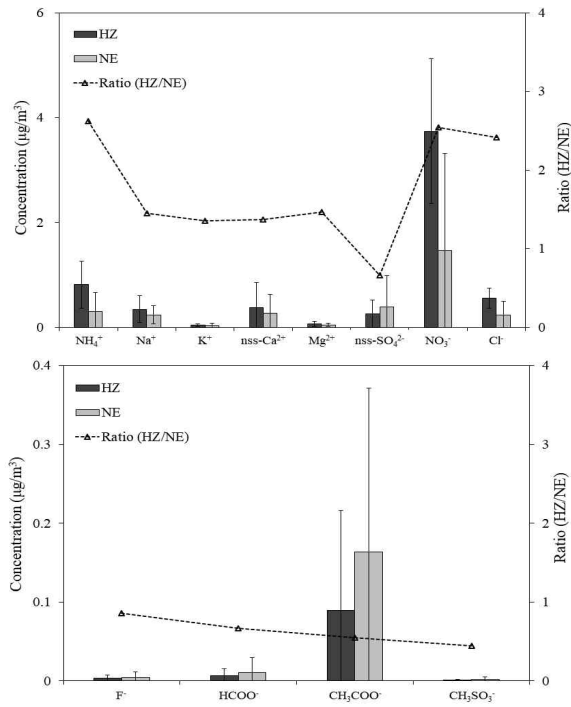


Figure 20. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in $PM_{10-2.5}$ aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.

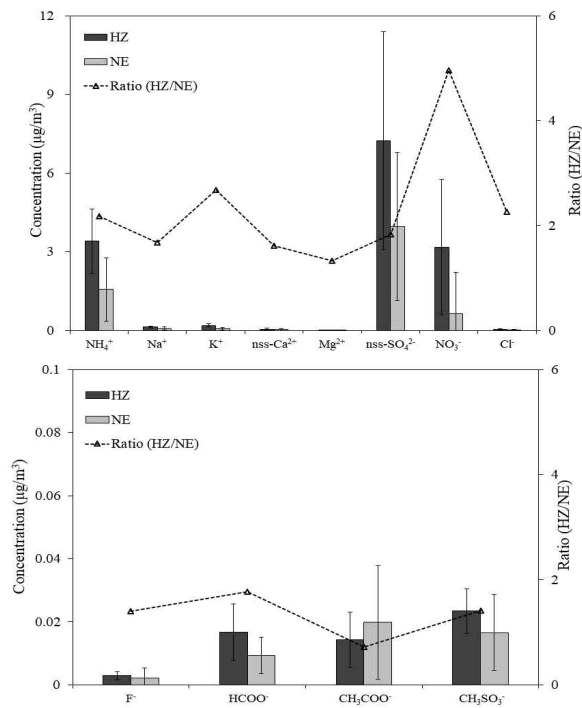
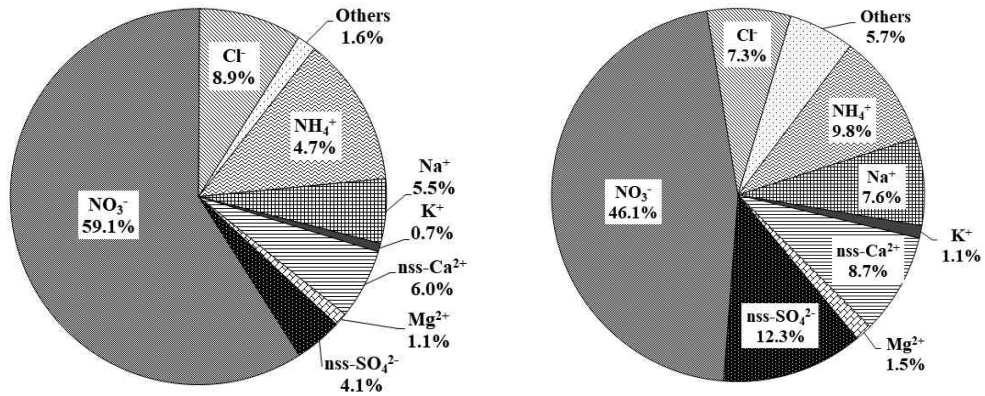


Figure 21. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.



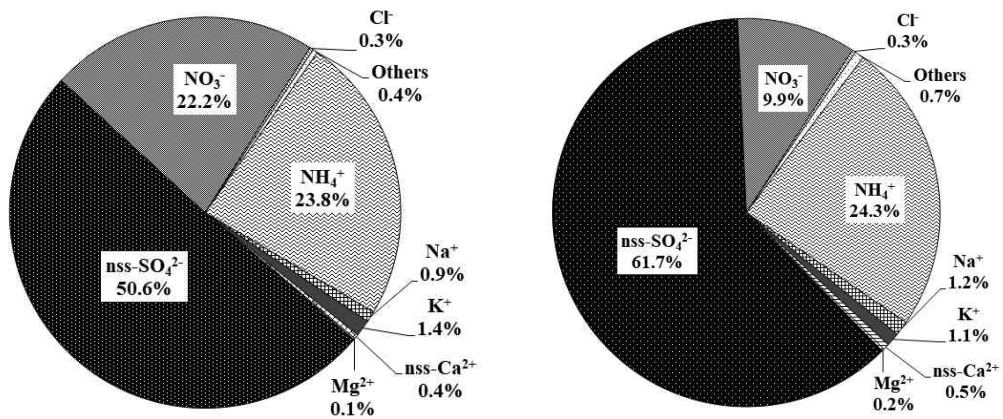
Others : F⁻ 0.06%, HCOO⁻ 0.1%,
CH₃COO⁻ 1.4%, CH₃SO₃⁻ 0.02%

<Haze>

Others : F⁻ 0.1%, HCOO⁻ 0.3%,
CH₃COO⁻ 5.2%, CH₃SO₃⁻ 0.1%

<Non-event>

Figure 22. Composition ratios of ionic species in PM_{10-2.5} aerosols during haze and non-event days.



Others : F⁻ 0.02%, HCOO⁻ 0.1%,
CH₃COO⁻ 0.1%, CH₃SO₃⁻ 0.2%

<Haze>

Others : F⁻ 0.03%, HCOO⁻ 0.1%,
CH₃COO⁻ 0.3%, CH₃SO₃⁻ 0.3%

<Non-event>

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

연무 시 PM₁₀ 입자의 원소성분을 비교하였고, PM₁₀의 원소성분 농도는 S > Al > Ca > Na > Fe > K > Mg > Zn > Mn > Pb > V > Ti > Cr > Ni > Cu > Ba > Sr > Cd > Mo > Co 순으로 높게 나타내었다(Table 22, Figure 25).

연무 시 토양기원 성분인 Al, Fe, Ca은 비현상일에 비해 PM₁₀ 입자에서 각각 1.3, 0.8, 0.8배를 나타내었다. 그리고 Ti, Mn, Ba, Sr 성분은 0.7~1.4배로 비슷한 경향을 나타내었다. 반면에 인위적 기원인 S, Pb, Ni 성분은 비현상일에 비해 각각 1.3, 1.9, 1.1배 증가하는 특징을 보였다. 또한, 연무 시 K은 비현상일에 비해 1.3배 높은 증가율을 나타내었다.

또한 연무 시 각 원소성분들의 조성을 비현상일과 비교해 본 결과, PM₁₀에서 인위적 성분(S, Zn, Pb, Ni)은 46.2%로 비현상일의 41.0%에 비해 1.1배 높게 확인되었다. 그러나 토양 지표성분(Al, Fe, Ca)의 조성비는 연무 시 35.0%로 비현상일의 41.3%에 비해 낮은 조성비를 나타내었다.

역궤적 분석을 통해 연무일 중 고농도 연무 발생 시(17년 1월 12일, 17년 1월 18일, 17년 2월 5일, 17년 11월 26일)의 기류(air mass) 이동경로를 확인해 본 결과, 1500 m 고도에서 모두 중국 동부의 공단지역을 거쳐 제주로 유입된 것으로 조사되었다(Figure 26). 이러한 결과로 보아 중국 동부에서 발생한 고농도 미세먼지로부터 기류가 유입된 것으로 확인되었으며, 연무 시 우리나라의 대기질은 중국의 영향을 받는 것으로 판단된다.

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

| Species | Concentration (ng/m ³) | | Ratio |
|---------|------------------------------------|--------|------------------|
| | PM ₁₀ | | PM ₁₀ |
| | HZ | NE | HZ/NE |
| Al | 564.9 | 435.8 | 1.3 |
| Fe | 238.4 | 292.7 | 0.8 |
| Ca | 300.4 | 386.8 | 0.8 |
| Na | 260.0 | 187.3 | 1.4 |
| K | 185.9 | 146.2 | 1.3 |
| Mg | 100.4 | 106.0 | 0.9 |
| S | 1414.8 | 1077.6 | 1.3 |
| Ti | 7.8 | 11.1 | 0.7 |
| Mn | 12.3 | 8.5 | 1.4 |
| Ba | 2.8 | 4.0 | 0.7 |
| Sr | 1.5 | 1.4 | 1.0 |
| Zn | 23.6 | 21.2 | 1.1 |
| V | 10.6 | 6.1 | 1.7 |
| Cr | 6.1 | 3.6 | 1.7 |
| Pb | 11.3 | 5.9 | 1.9 |
| Cu | 4.0 | 4.3 | 0.9 |
| Ni | 4.1 | 3.7 | 1.1 |
| Co | 0.1 | 0.1 | 0.7 |
| Mo | 0.2 | 0.3 | 0.8 |
| Cd | 0.3 | 1.0 | 0.4 |

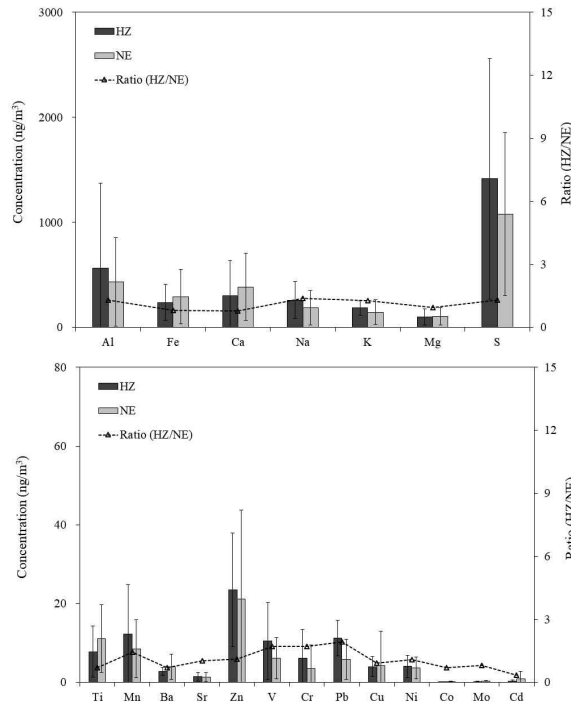


Figure 24. Comparison of concentrations and ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.

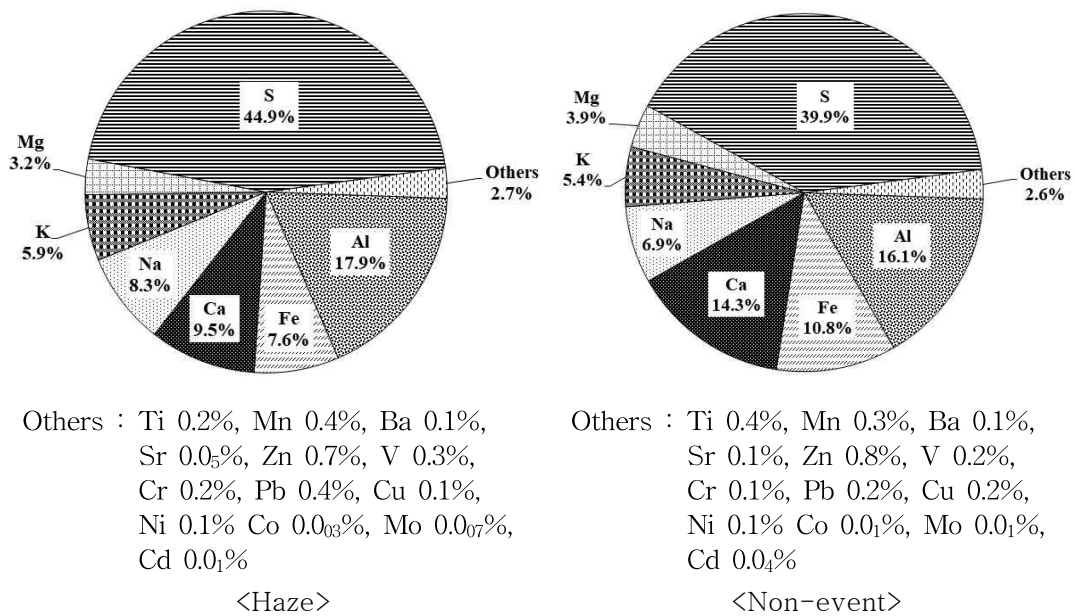


Figure 25. Composition ratios of elemental species in PM_{10} aerosols during haze and non-event days.

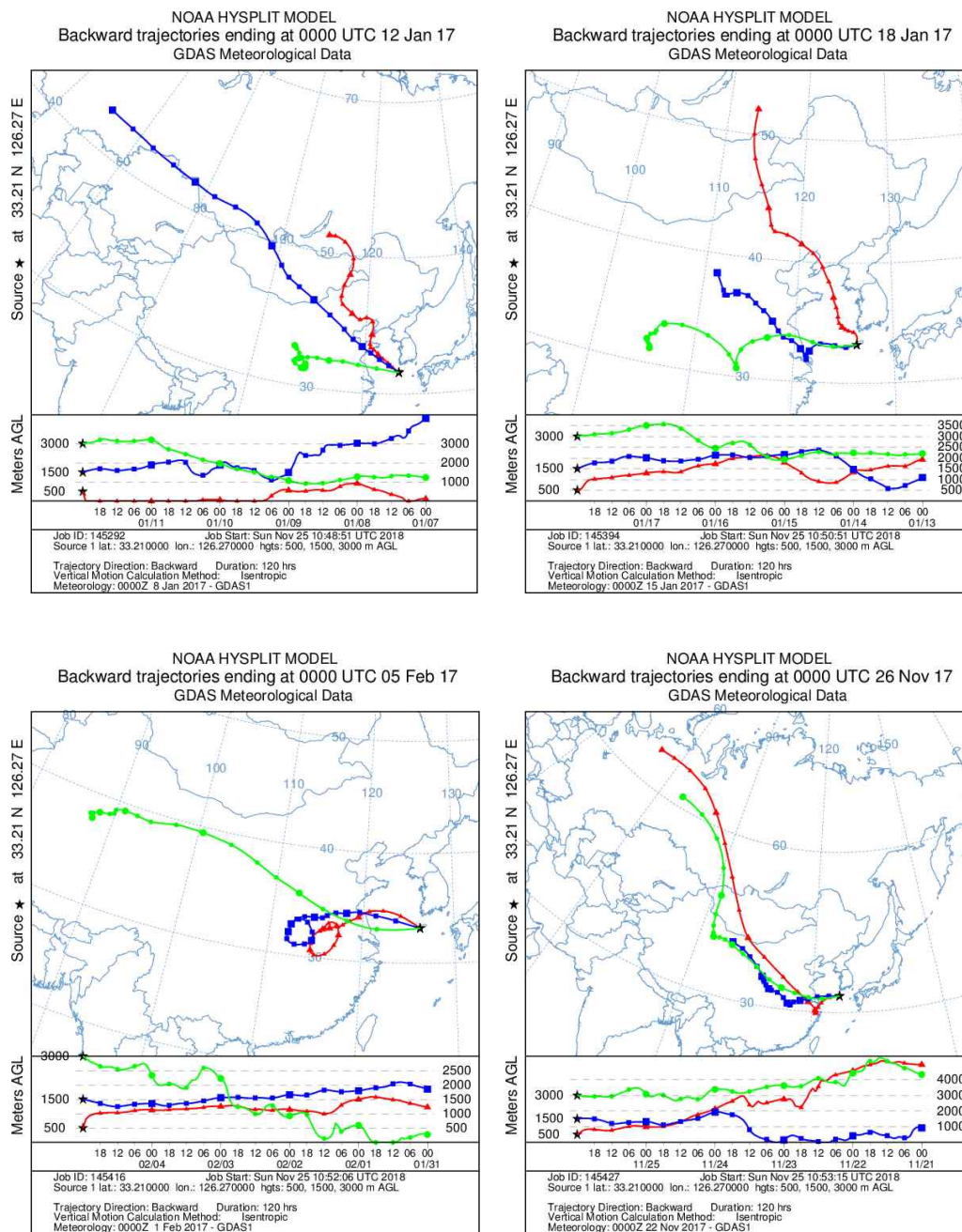


Figure 26. 5-Day back trajectories for the haze days on January 12 and 18, 2017 (upper), and on February 5 and November 26, 2017 (lower) at Mt. Halla-1100 site.

4.3 박무 미세먼지 화학조성

박무(mist)는 높은 습도일 때 2.5 μm 이하의 미세한 물방울(droplet)이나 황산염, 질산염과 같은 흡습성 알갱이가 대기 중에 떠 있어서 먼 곳의 물체가 흐려 보이는 현상이다(전영신 등, 2003).

박무입자는 대기의 혼탁도를 증가시켜 시정장애 현상 중 가장 큰 요인의 하나로 국민이 느끼는 체감 대기오염도는 크게 증가하고 그에 따른 삶의 질 평가는 낮아지고 있으며 대기오염물질이 섞이면서 호흡기 질환의 유발과 악화 등 건강 위해성을 초래한다. 또한, 박무 입자들은 태양복사를 차단하여 지면 부근의 일사량을 감소시키는 것으로 보고되고 있다(김미혜 등, 2006; 윤마병 등, 1995). 박무는 연무현상과 강도를 구분하는 시정거리는 동일하지만, 80~90% 이상의 높은 상대습도와 대기가 회색을 띠는 특징을 가진다. 일반적으로 2차 오염물질에 의해 발생하는 박무현상은 기온과 습도 등의 기상인자에 입자상물질로의 입자전환 및 입자응집 매커니즘에 영향을 주어 입자상 물질의 농도 증가에도 기여하기 때문에 대기오염물질의 농도 분포와 연관된 중요한 기상현상이라고 할 수 있다(Park *et al.*, 2008).

본 연구에서는 박무현상 시 동일기간에 채취한 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지 시료를 총 15회에 걸쳐 채취하였다. 박무 시 PM_{10} 질량농도는 21.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일 질량농도 20.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 비교하여 비슷한 농도를 보였다. 반면에, $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도는 각각 박무 시 13.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일 질량농도 10.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 높은 농도를 보였다. $\text{PM}_{2.5}$ 입자에서 질량농도가 높은 이유는 가스상 물질이 수분 존재 하에서 2차 에어로졸 전환되는 반응이 더 활발히 일어났기 때문인 것으로 사료된다(정진희 등, 2008).

박무 시 채취된 시료를 조대입자($\text{PM}_{10-2.5}$)와 미세입자($\text{PM}_{2.5}$)로 구분하여 이온성분의 농도를 나타내었다(Table 23, Figure 27, Figure 28). 조대입자의 이온성분은 $\text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 순으로 NO_3^- 가 가장 높은 농도를 보였다. 반면에 미세입자에서는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{Na}^+ >$

$nss-Ca^{2+} > Cl^{-} > CH_3SO_3^{-} > HCOO^{-} > CH_3COO^{-} > Mg^{2+} > F^{-}$ 순으로, 이 중 $nss-SO_4^{2-}$ 가 $4.39 \mu g/m^3$ 로 가장 높은 농도를 나타내었다.

박무 시 주요 인위적 기원 성분들(NO_3^{-} , $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^{+})의 농도는 비현상일에 비해 조대입자에서 NO_3^{-} , NH_4^{+} 은 각각 1.2, 1.4배, 미세입자에서 NO_3^{-} , $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^{+} 각각 1.8, 1.1, 1.2배 높게 나타났다. 그리고 박무 시 해염기원 성분인 Na^{+} , Cl^{-} 의 농도는 비현상일에 비해 조대입자에서 각각 0.8, 0.8배로 감소하였고, 미세입자에서는 1.0, 1.2배로 비슷한 농도 수준을 보였다.

박무 시 이온성분들의 조성비를 비현상일과 비교한 결과, 조대입자에서는 NO_3^{-} , $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^{+} 성분이 박무 시 각각 53.2, 10.7, 12.4%의 조성을 나타내었고, 비현상일에는 46.1, 12.3, 9.8%로 박무 시에 인위적 기원 성분들의 농도가 높은 경향을 나타내었다. 미세입자에서는 박무 시에 14.6, 57.0, 24.3%, 비현상일에는 9.9, 61.7, 24.3%로 $nss-SO_4^{2-}$ 는 박무 시에 높은 조성을 나타내는 것으로 조사되었다(Figure 29, Figure 30).

Na^{+} , Cl^{-} 의 조성은 박무 시 조대입자에서 각각 5.4, 5.4%로 비현상일보다 낮은 조성비를 나타내었고, 미세입자에서 1.0, 0.3%로 비현상일과 비슷한 경향을 나타내었다. 또한, $nss-Ca^{2+}$ 은 조대입자와 미세입자에서 각각 7.5, 0.5%로 비현상일에 비해 조성비가 비슷한 경향을 보였다.

Table 23. Concentrations and ratios of ionic species in PM_{10-2.5} and PM_{2.5} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.

| Species | Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | | | Ratio | |
|--|--|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
| | PM _{10-2.5} | | PM _{2.5} | | PM _{10-2.5} | PM _{2.5} |
| | MT | NE | MT | NE | MT/NE | MT/NE |
| NH ₄ ⁺ | 0.42 | 0.31 | 1.87 | 1.56 | 1.4 | 1.2 |
| Na ⁺ | 0.19 | 0.24 | 0.08 | 0.08 | 0.8 | 1.0 |
| K ⁺ | 0.03 | 0.03 | 0.11 | 0.07 | 0.9 | 1.5 |
| nss-Ca ²⁺ | 0.26 | 0.28 | 0.04 | 0.03 | 0.9 | 1.2 |
| Mg ²⁺ | 0.04 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.9 | 0.9 |
| nss-SO ₄ ²⁻ | 0.37 | 0.39 | 4.39 | 3.96 | 0.9 | 1.1 |
| NO ₃ ⁻ | 1.82 | 1.47 | 1.82 | 0.64 | 1.2 | 1.8 |
| Cl ⁻ | 0.18 | 0.23 | 0.18 | 0.02 | 0.8 | 1.2 |
| F ⁻ | 0.00 ₄ | 0.00 ₄ | 0.00 ₄ | 0.00 ₂ | 0.8 | 0.7 |
| HCOO ⁻ | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.7 | 1.5 |
| CH ₃ COO ⁻ | 0.10 | 0.16 | 0.10 | 0.02 | 0.6 | 0.7 |
| CH ₃ SO ₃ ⁻ | 0.00 ₂ | 0.00 ₂ | 0.00 ₂ | 0.02 | 0.8 | 1.0 |

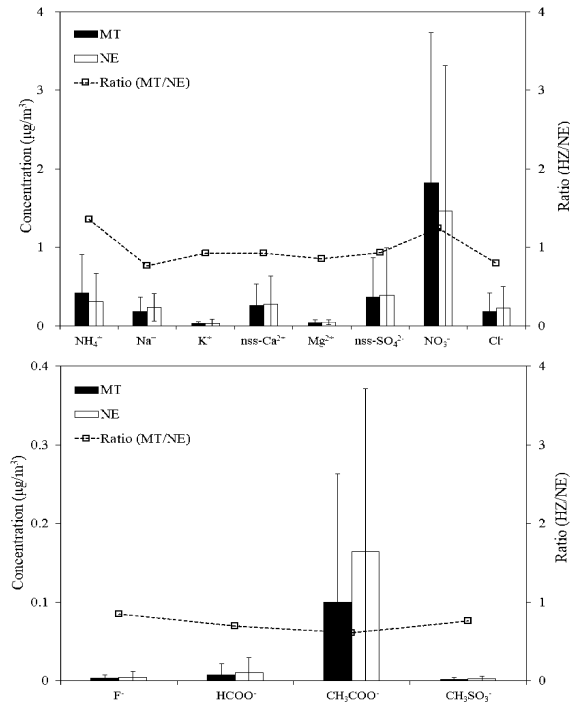


Figure 27. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in $PM_{10-2.5}$ aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.

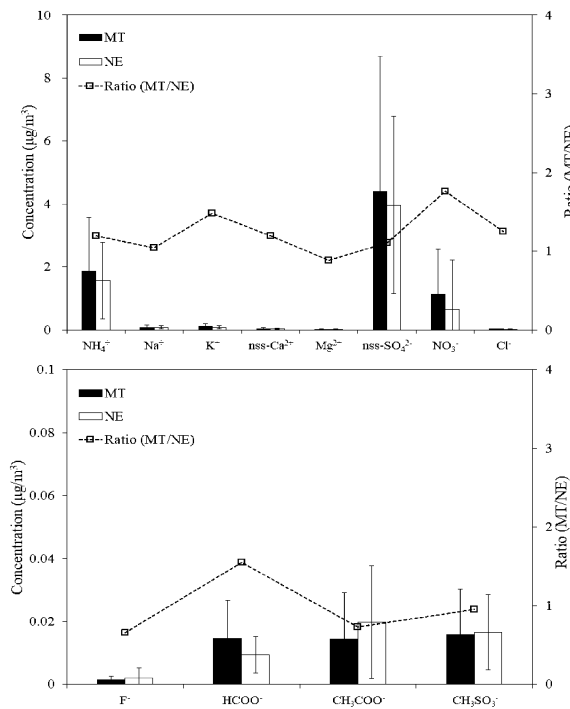
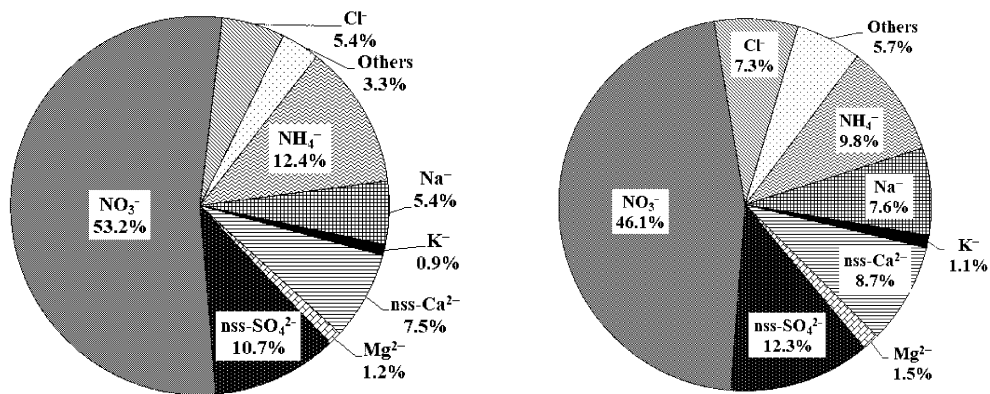


Figure 28. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.



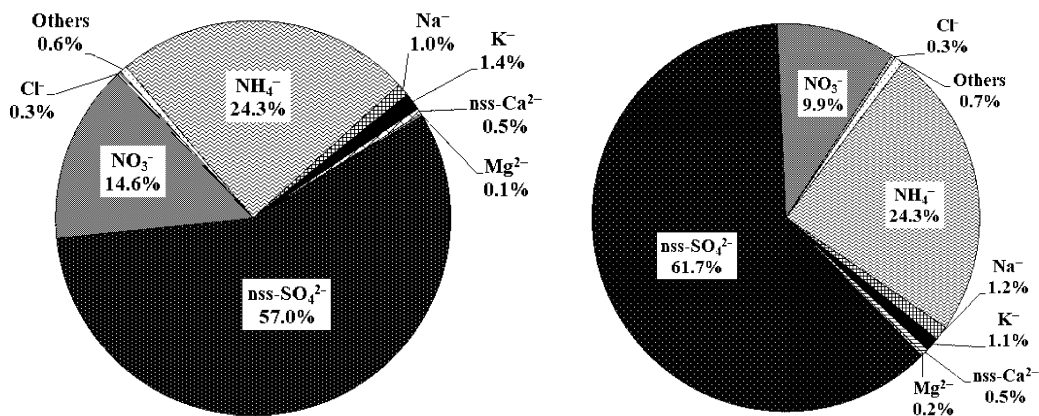
Others : F⁻ 0.1%, HCOO⁻ 0.2%,
CH₃COO⁻ 2.9%, CH₃SO₃⁻ 0.05%

<Mist>

Others : F⁻ 0.1%, HCOO⁻ 0.3%,
CH₃COO⁻ 5.2%, CH₃SO₃⁻ 0.1%

<Non-event>

Figure 29. Composition ratios of ionic species in PM_{10-2.5} aerosols during mist and non-event days.



Others : F⁻ 0.02%, HCOO⁻ 0.2%,
CH₃COO⁻ 0.2%, CH₃SO₃⁻ 0.2%

<Mist>

Others : F⁻ 0.03%, HCOO⁻ 0.1%,
CH₃COO⁻ 0.3%, CH₃SO₃⁻ 0.3%

<Non-event>

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

박무 시 PM_{10} 입자의 원소성분은 $S > Ca > Al > Fe > Na > K > Mg > Zn > Cu > V > Ti > Mn > Pb > Cr > Ni > Ba > Sr > Cd > Mo > Co$ 순으로 높은 농도를 나타내었다(Table 24, Figure 31). 인위적 오염원으로부터 배출되는 S, Zn, Pb는 박무 시 PM_{10} 입자에서 각각 966.1, 26.3, 5.5 ng/m^3 로 비현상일에 비해 0.9~1.2배로 비슷한 경향을 나타내었다. 토양 기원의 Al, Fe, Ca은 박무 시 259.1, 209.5, 318.0 ng/m^3 로 비현상일에 비해 0.6~0.8배로 낮은 농도를 나타내었다. 또한, 해염 기원의 Na, Mg 성분은 비현상일보다 각각 0.9, 0.7배 농도로 나타내었다.

박무 시 원소성분들의 조성을 비교한 결과, 대표적 인위적 기원성분(S, Zn, Pb, Ni)은 45.3%로 비현상일의 41.0%보다 높은 조성비를 나타내었다. 반면에, 토양기원(Al, Fe, Ca) 성분은 박무 시 35.6%, 비현상일에는 41.3%로 박무가 낮은 경향을 나타내었다. 해염 기원(Na, Mg)은 11.4%로 비현상일과 유사한 경향을 보였다(Figure 32).

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

| Species | Concentration (ng/m ³) | | Ratio |
|---------|------------------------------------|--------|------------------|
| | PM ₁₀ | | PM ₁₀ |
| | MT | NE | MT/NE |
| Al | 259.1 | 435.8 | 0.6 |
| Fe | 209.5 | 292.7 | 0.7 |
| Ca | 318.0 | 386.8 | 0.8 |
| Na | 174.0 | 187.3 | 0.9 |
| K | 125.3 | 146.2 | 0.9 |
| Mg | 78.6 | 106.0 | 0.7 |
| S | 966.1 | 1077.6 | 0.9 |
| Ti | 7.9 | 11.1 | 0.7 |
| Mn | 7.5 | 8.5 | 0.9 |
| Ba | 2.1 | 4.0 | 0.5 |
| Sr | 1.0 | 1.4 | 0.7 |
| Zn | 26.3 | 21.2 | 1.2 |
| V | 9.4 | 6.1 | 1.5 |
| Cr | 4.8 | 3.6 | 1.3 |
| Pb | 5.5 | 5.9 | 0.9 |
| Cu | 10.5 | 4.3 | 2.4 |
| Ni | 3.3 | 3.7 | 0.9 |
| Co | 0.1 | 0.1 | 0.9 |
| Mo | 0.2 | 0.3 | 0.6 |
| Cd | 0.6 | 1.0 | 0.6 |

5. 해양 및 토양의 영향

5.1 해양 농축인자

대기 미세먼지의 구성 성분은 발생기원에 따라 차이가 있지만 크게 해양, 토양 및 오염기원 입자들로 나눌 수 있다. 그리고 농축인자(enrichment factor, EF)를 계산하여 입자들이 어떤 기원으로부터 유래되는지를 추정할 수 있다. 일반적으로 미세먼지 입자는 해양성분을 상당량 함유하고 있으며, 제주지역 미세먼지의 경우 그 영향이 클 것으로 예상된다. 그러나 본 연구의 경우 1100 m 산간 고지대에서 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, 2003).

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

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

연구기간 중 측정된 기상현상별 각 성분들의 해양농축계수를 나타내었다(Table 25). 한라산 1100고지의 조대입자($\text{PM}_{10-2.5}$) 해양농축계수를 보면, Mg^{2+} 와 Cl^- 는 비현상일의 경우 각각 1.6, 0.5이었고, 황사 시 각각 7.9, 0.3이었고, 연무 시 1.7, 0.9, 박무 시 1.8, 0.6로 황사 시 Mg^{2+} 을 제외한 모든 EF는 1에

가까운 값을 나타냈으며 해염의 영향을 받은 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. 미세입자($PM_{2.5}$)의 해양농축계수를 살펴보면 조대입자와 마찬가지로 Mg^{2+} 와 Cl^- 는 각각 비현상일의 경우 각각 1.4, 0.1, 황사 시에는 6.4, 0.1, 연무 시에는 1.1, 0.2, 박무 시에는 1.2, 0.2로 황사 시 Mg^{2+} 을 제외하고 모두 1에 가까운 EF값을 나타내어 해염의 영향을 받은 것으로 판단되었다. 반면에 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 in PM_{10-2.5} and PM_{2.5} aerosols.

| Species | $(C_x/C_{Na^+})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{Na^+})_{\text{Seawater}}$ | | | |
|-------------------------------|--|------------|------|------|
| | Non-event | Asian dust | Haze | Mist |
| K ⁺ | 3.6 | 36.9 | 3.3 | 4.3 |
| Ca ²⁺ | 29.9 | 312.8 | 28.3 | 35.9 |
| Mg ²⁺ | 1.6 | 7.9 | 1.7 | 1.8 |
| SO ₄ ²⁻ | 7.5 | 6.1 | 4.0 | 8.9 |
| Cl ⁻ | 0.5 | 0.3 | 0.9 | 0.6 |

| Species | $(C_x/C_{Na^+})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{Na^+})_{\text{Seawater}}$ | | | |
|-------------------------------|--|------------|-------|-------|
| | Non-event | Asian dust | Haze | Mist |
| K ⁺ | 23.8 | 25.4 | 38.1 | 33.8 |
| Ca ²⁺ | 11.4 | 120.9 | 11.1 | 13.0 |
| Mg ²⁺ | 1.4 | 6.4 | 1.1 | 1.2 |
| SO ₄ ²⁻ | 206.6 | 125.2 | 225.7 | 219.4 |
| Cl ⁻ | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.2 |

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 다음 의 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 나타내었다(Table 26).

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 등으로 대기 에어로졸에 유입되고 있는 것으로 추정된다. 반면에 Zn, V, Pb, Ni 등은 높은 EF 값을 나타내었고, 이들 성분들은 토양보다는 다른 요인들에 의해 대기 에어로졸에 유입되는 가능성이 큰 것으로 추정된다.

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

| Species | $(C_x/C_{Al})_{\text{Aerosol}}/(C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$ | | | |
|---------|---|------------|------|-------|
| | Non-event | Asian dust | Haze | Mist |
| Fe | 1.5 | 2.1 | 1.0 | 1.9 |
| Ca | 2.4 | 2.9 | 1.4 | 3.3 |
| Na | 1.2 | 0.3 | 1.3 | 1.9 |
| K | 1.0 | 0.8 | 0.9 | 1.4 |
| Mg | 1.5 | 2.7 | 1.1 | 1.8 |
| Ti | 2.7 | 2.3 | 1.5 | 3.3 |
| Mn | 2.6 | 3.0 | 2.9 | 3.9 |
| Zn | 54.1 | 6.3 | 46.3 | 112.6 |
| V | 20.1 | 2.8 | 26.7 | 52.0 |
| Pb | 67.2 | 12.1 | 99.8 | 105.9 |
| Cu | 3.3 | 0.7 | 2.4 | 13.6 |
| Ni | 42.4 | 36.3 | 36.0 | 63.1 |
| Co | 3.2 | 3.4 | 1.8 | 4.7 |

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 조대입자($PM_{10-2.5}$), 미세입자($PM_{2.5}$) 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 나타내었다(Table 27). 다음, 결과와 같이 비현상일에 양이온과 음이온의 당량농도 합은 조대입자에서 각각 0.033, 0.035 $\mu eq/m^3$, 미세입자에서 각각 0.092, 0.093 $\mu eq/m^3$ 로 미세입자에서 모두 대체적으로 비슷한 당량농도 합을 나타내었다. 기상현상별로는 황사 시 조대입자에서 양이온과 음이온의 당량농도 합은 각각 0.156, 0.032 $\mu eq/m^3$ 로 나타났으며, 미세입자에서는 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.048, 0.050 $\mu eq/m^3$ 로 조대입자에서 다소 더 큰 차이를 나타내었다. 연무 시에는 조대입자에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.067, 0.067 $\mu eq/m^3$ 로 비슷한 수치를 보였으며, 미세입자에서의 당량농도 합은 각각 0.196, 0.203 $\mu eq/m^3$ 로 유사한 수치를 나타내었다. 또 박무 시에는 조대입자와 미세입자에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.039, 0.039와 0.110, 0.110 $\mu eq/m^3$ 로 조사되었다.

Table 27. Comparison between the sums of equivalent concentration of basic cations and acidic anions in PM_{10-2.5} and PM_{2.5} aerosols.

| Meteorology | Equivalent Concentration ($\mu\text{eq}/\text{m}^3$) | | | | | | | |
|---------------|--|--------------------|-----------------------------------|--------------------|------------------------------|-------|-----------------------------------|--------------------|
| | PM _{10-2.5} | | | | PM _{2.5} | | | |
| | Cation | | Anion | | Cation | | Anion | |
| Non- event | H ⁺ | 0.002 | nss-SO ₄ ²⁻ | 0.008 | H ⁺ | 0.004 | nss-SO ₄ ²⁻ | 0.082 |
| | NH ₄ ⁺ | 0.017 | NO ₃ ⁻ | 0.024 | NH ₄ ⁺ | 0.087 | NO ₃ ⁻ | 0.010 |
| | nss-Ca ²⁺ | 0.014 | HCOO ⁻ | 0.000 ₂ | nss-Ca ²⁺ | 0.002 | HCOO ⁻ | 0.000 ₂ |
| | | | CH ₃ COO ⁻ | 0.003 | | | CH ₃ COO ⁻ | 0.000 ₃ |
| | Total | 0.033 | Total | 0.035 | Total | 0.092 | Total | 0.093 |
| Asian Dust | H ⁺ | 0.000 ₁ | nss-SO ₄ ²⁻ | 0.006 | H ⁺ | 0.001 | nss-SO ₄ ²⁻ | 0.044 |
| | NH ₄ ⁺ | 0.015 | NO ₃ ⁻ | 0.022 | NH ₄ ⁺ | 0.031 | NO ₃ ⁻ | 0.005 |
| | nss-Ca ²⁺ | 0.141 | HCOO ⁻ | 0.000 ₂ | nss-Ca ²⁺ | 0.016 | HCOO ⁻ | 0.000 ₃ |
| | | | CH ₃ COO ⁻ | 0.004 | | | CH ₃ COO ⁻ | 0.000 ₄ |
| | Total | 0.156 | Total | 0.032 | Total | 0.048 | Total | 0.050 |
| Haze | H ⁺ | 0.002 | nss-SO ₄ ²⁻ | 0.005 | H ⁺ | 0.005 | nss-SO ₄ ²⁻ | 0.151 |
| | NH ₄ ⁺ | 0.045 | NO ₃ ⁻ | 0.060 | NH ₄ ⁺ | 0.189 | NO ₃ ⁻ | 0.051 |
| | nss-Ca ²⁺ | 0.019 | HCOO ⁻ | 0.000 ₂ | nss-Ca ²⁺ | 0.003 | HCOO ⁻ | 0.000 ₄ |
| | | | CH ₃ COO ⁻ | 0.002 | | | CH ₃ COO ⁻ | 0.000 ₂ |
| | Total | 0.067 | Total | 0.067 | Total | 0.196 | Total | 0.203 |
| Mist | H ⁺ | 0.002 | nss-SO ₄ ²⁻ | 0.008 | H ⁺ | 0.004 | nss-SO ₄ ²⁻ | 0.091 |
| | NH ₄ ⁺ | 0.023 | NO ₃ ⁻ | 0.029 | NH ₄ ⁺ | 0.104 | NO ₃ ⁻ | 0.018 |
| | nss-Ca ²⁺ | 0.013 | HCOO ⁻ | 0.000 ₂ | nss-Ca ²⁺ | 0.002 | HCOO ⁻ | 0.000 ₃ |
| | | | CH ₃ COO ⁻ | 0.002 | | | CH ₃ COO ⁻ | 0.000 ₂ |
| | Total | 0.039 | Total | 0.039 | Total | 0.110 | Total | 0.110 |

또한, 조대입자와 미세입자의 이온성분 분석 결과로부터 무기산 음이온 SO_4^{2-} , NO_3^- 와 주요 유기산 음이온 HCOO^- , CH_3COO^- 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. SO_4^{2-} 의 산성화 기여율은 조대입자에서 비현상일, 황사, 연무, 박무 시 각각 23.4, 18.8, 8.0, 19.6%로 나타났고, 미세입자에서는 각각 88.4, 88.6%, 74.4%, 83.0%로 조대입자에서는 비현상일 시 높게 나타났고, 미세입자에서는 황사 시 가장 높은 산성화 기여도를 보였다. 그리고 NO_3^- 의 산성화 기여율은 조대입자에서 비현상일, 황사, 연무, 박무 시 각각 68.0, 68.9, 89.5, 75.6%로 나타났고, 미세입자에서 각각 11.0, 10.1, 25.3, 16.5%로 조대입자와 미세입자 모두 연무 시 가장 높은 산성화 기여도를 나타내었다. 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(CH_3COOH)인 것으로 알려져 있다(이동은 등, 2011). 본 연구에서는 HCOO^- 와 CH_3COO^- 의 당량농도를 기준으로 유기산 음이온의 산성화 기여율을 조사하였다. 유기산의 산성화 기여율은 조대입자에서는 비현상일, 황사, 연무, 박무 시 각각 8.7, 12.4, 2.5, 4.8%이고, 미세입자에서는 각각 0.6, 1.2, 0.3, 0.5%로 무기산에 비해 훨씬 낮은 기여도를 보였다.

이러한 결과들을 종합해 보면, 한라산 1100고지 미세먼지의 산성화는 주로 무기산 음이온인 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 에 의한 영향을 크게 받으며, 이를 중화 시키는 주요 성분은 H^+ , NH_4^+ , nss-Ca^{2+} 등의 염기성 양이온이 관여하고 있음을 알 수 있었다.

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

| Meteorology | Acidity Contributions (%) | | | | | | | |
|-------------|-----------------------------------|------|----------------------------------|------|-----------------------------------|------|----------------------------------|-----|
| | PM _{10-2.5} | | | | PM _{2.5} | | | |
| | Inorganic acid | | Organic acid | | Inorganic acid | | Organic acid | |
| Non-event | nss-SO ₄ ²⁻ | 23.4 | HCOO ⁻ | 0.7 | nss-SO ₄ ²⁻ | 88.4 | HCOO ⁻ | 0.2 |
| | NO ₃ ⁻ | 68.0 | CH ₃ COO ⁻ | 8.0 | NO ₃ ⁻ | 11.0 | CH ₃ COO ⁻ | 0.4 |
| | Total | 91.3 | Total | 8.7 | Total | 99.4 | Total | 0.6 |
| Asian Dust | nss-SO ₄ ²⁻ | 18.8 | HCOO ⁻ | 0.7 | nss-SO ₄ ²⁻ | 88.6 | HCOO ⁻ | 0.5 |
| | NO ₃ ⁻ | 68.9 | CH ₃ COO ⁻ | 11.6 | NO ₃ ⁻ | 10.1 | CH ₃ COO ⁻ | 0.7 |
| | Total | 87.6 | Total | 12.4 | Total | 98.8 | Total | 1.2 |
| Haze | nss-SO ₄ ²⁻ | 8.0 | HCOO ⁻ | 0.2 | nss-SO ₄ ²⁻ | 74.4 | HCOO ⁻ | 0.2 |
| | NO ₃ ⁻ | 89.5 | CH ₃ COO ⁻ | 2.3 | NO ₃ ⁻ | 25.3 | CH ₃ COO ⁻ | 0.1 |
| | Total | 97.5 | Total | 2.5 | Total | 99.7 | Total | 0.3 |
| Mist | nss-SO ₄ ²⁻ | 19.6 | HCOO ⁻ | 0.4 | nss-SO ₄ ²⁻ | 83.0 | HCOO ⁻ | 0.3 |
| | NO ₃ ⁻ | 75.6 | CH ₃ COO ⁻ | 4.4 | NO ₃ ⁻ | 16.5 | CH ₃ COO ⁻ | 0.2 |
| | Total | 95.2 | Total | 4.8 | Total | 99.5 | Total | 0.5 |

6.2 기상현상별 중화 특성

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

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

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

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

비현상일 기간 동안 암모니아에 의한 중화인자는 조대입자와 미세입자에서 각각 0.53, 0.94로 나타났으며, 탄산칼슘에 의한 중화인자는 각각 0.43, 0.02로 나타났으며 조대입자와 미세입자 모두 암모니아에 의한 중화인자가 높게 나타났다. 탄산칼슘의 경우 조대입자에서 미세입자 보다 중화인자가 높은 것으로 조사되었다.

황사, 연무, 박무 시 조대입자에서 암모니아에 의한 중화인자는 각각 0.51, 0.71, 0.62이고, 탄산칼슘에 의한 중화인자는 각각 4.48, 0.28, 0.51로 황사 시에 탄산칼슘에 의한 중화인자가 가장 높게 나타났다. 또한 미세입자에서 암모니아에 의한 중화인자는 황사, 연무, 박무 시 각각 0.64, 0.96, 0.92로 나타났으며, 탄산칼슘에 의한 중화인자는 각각 0.34, 0.02, 0.05로 연무 시 암모니아에 의한 중화인자가 가장 높게 나타났다. 이러한 결과들을 종합해보면, 조대입자와 미세입자에서 산성물질의 중화는 주로 암모니아에 의해 일어나며, 탄산칼슘에 의한 중화는 조대입자에서 주로 일어나고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 29. Neutralization factors by ammonia and calcium carbonate in $PM_{10-2.5}$ and $PM_{2.5}$ aerosols during non-event, Asian dust, haze and mist days.

| Meteorology | Neutralization Factor | | | |
|-------------|-----------------------|------------|---------------|------------|
| | NF_{NH_3} | | NF_{CaCO_3} | |
| | $PM_{10-2.5}$ | $PM_{2.5}$ | $PM_{10-2.5}$ | $PM_{2.5}$ |
| Non-event | 0.53 | 0.43 | 0.94 | 0.02 |
| Asian Dust | 0.51 | 4.48 | 0.64 | 0.34 |
| Haze | 0.71 | 0.28 | 0.96 | 0.02 |
| Mist | 0.62 | 0.51 | 0.92 | 0.05 |

IV. 결 론

제주도 한라산 1100 고지에서 2017년에 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에어로졸을 채취, 분석하여 대기 미세먼지의 조성 및 장거리 이동 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

한라산 1100 고지에서 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 질량농도는 비현상일을 기준으로 각각 $20.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 조대입자($PM_{10-2.5}$)의 이온성분 농도는 $\text{NO}_3^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{HCOO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 순으로 높았다. 조성은 인위적 성분이 가장 높고, 다음으로 토양, 해염 순으로 높은 경향을 보였다. 또 PM_{10} 에서 원소성분 역시 이와 비슷한 특성을 나타내었다.

미세입자($PM_{2.5}$)의 이온성분 농도는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{HCOO}^- > \text{F}^-$ 순으로 높았다. 이온조성은 인위적 성분, 해염, 토양 성분 순으로 높아 조대입자에 비해 인위적 성분의 비율이 높고, 상대적으로 해염과 토양 성분은 낮은 특징을 나타내었다.

$PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$ 농도비는 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ 이 각각 0.1, 0.2로 두 성분은 대부분 미세입자에 분포하고, NO_3^- , Na^+ , Cl^- , nss-Ca^{2+} , Mg^{2+} 은 상대적으로 조대입자에 더 많이 분포하는 경향을 보였다.

역래적 분석 결과 연구기간의 기류는 주로 중국대륙으로부터 유입(65.5%)되었고, 이때 인위적 기원 성분들의 농도가 높게 나타났다. 주성분분석 결과, 조대입자는 토양과 인위적 기원 성분의 영향이 더 크고 다음으로 해염입자 유입 영향이 큰 것으로 조사되었다. 반면에 미세입자는 인위적 영향이 가장 크고, 그 다음으로는 해염, 토양 입자 유입 영향이 큰 것으로 나타났다.

황사 시 기류가 주로 고비사막과 내몽골 지역에서 유입되었고, 질량농도는 비현상일에 비해 조대입자가 4.5~7.9배, 미세입자는 1.2~1.9배 증가하였다. 성분별로는 nss-Ca^{2+} 농도가 조대입자에서 10.1배, 미세입자에서 10.2배 높고, 원

소 성분은 Al, Fe, Ca, Mn, Ba, Sr의 농도가 PM₁₀에서 3.1~6.8배 증가하였다.

연무 시에는 기류가 주로 중국 동부를 거쳐 유입되었고, 인위적 기원 성분의 농도가 증가하는 특징을 보였다. 특히 2차 오염물질(NO_3^- , nss-SO_4^{2-} , NH_4^+) 농도가 조대입자에서 2.6배, 미세입자에서 1.8~5.0배로 미세입자에서 크게 증가하였다. 또한 박무 시에는 2차 오염물질 농도가 조대입자에서 1.4배, 미세입자에서 1.1~1.8배 증가하였다.

본 연구를 통해 제주도 한라산 1100고지의 대기질은 장거리 기류 이동을 통해 중국으로부터 유입되는 기류의 영향을 받는 것으로 확인할 수 있었다. 또한 황사 시에는 조대입자에서 토양입자의 유입이 크고, 연무와 박무 시에는 미세입자에서 2차 오염물질을 중심으로 인위적 기원 성분의 농도가 증가하는 특징을 나타내었다.

V. 참 고 문 헌

1. 강공언 (2009) 황사 에피소드 발생 시 대기먼지의 농도 특성과 인체 영향, 한국환경보건학회지, 35(1), 21-35.
2. 강공언, 김남송, 신은상 (2011) 익산지역 대기 중 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 계절별 특성, 한국환경보건학회지 37(1), 29-43.
3. 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997~2001년 제주도 고산지역 $PM_{2.5}$ 미세먼진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
4. 강충민, 이혁수, 선우영 (2001) 1997년 겨울철 및 여름철 기간 중 서울시 미세입자의 수용성 이온성분 특성, 대기환경공학회지, 24(7), 1209-1218.
5. 고태웅 (2015) 제주시 도심지역에서 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 조성 특성, 제주대학교 석사학위 논문.
6. 김나경 (2004) 고산에서 측정 한 입자상 질산염 농도특성, 이화여자대학교 과학기술대학원 석사학위 청구논문.
7. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003) 고산에서 측정 한 $PM_{2.5}$ 이온 농도 특성: 1998~2002년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(3), 333-343.
8. 김미혜, 윤호균, 박후경, 신덕영, 김영호, 이순희, 정권, 김주형 (2006) 박무기간 중 서울시 대기 입자상물질의 분포, 한국대기환경학회 2006 추계학술대회논문집.
9. 김수민, 전영신, 김승범 (2010) 만주에서 발원한 황사현상(II)-2001년 이후 사례를 중심으로-, 한국기상학회, 20(3), 273-286.
10. 김영성 (2003) 대기 중 잔류성 유기오염물질과 중금속 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 19(2), 113-132.

11. 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
12. 노영민, 정진상, 김정은, 김준 (2006) GIST 다과장 Raman Lidar를 이용한 2005년 10월에 관측된 연무 현상의 광학적·미세물리적 특성 관측, 한국기상학회 학술회 논문집, 102-103.
13. 문지용, 김영복, 이지영, 정기호 (2001) 울산대기 중 중금속 분포 특성, Analytical science & technology, 14(5), 442-450.
14. 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.
15. 박성현 (2018) 한라산 1100고지 대기 미세먼지의 화학조성 및 배출특성: 2012~2013년 측정, 제주대학교 석사학위 논문.
16. 배수야, 김용표 (2003) 수도권에서 아황산가스의 황산염으로 전환시 각 과정의 상대적 기여도, 한국대기환경학회, 19(4), 451-465.
17. 변진여, 조성환, 김현웅, 한영지 (2018) 춘천시 대기 중 PM2.5 및 금속성분의 장기간 농도 특성, 한국대기환경학회지, 34(3), 406-417.
18. 서영화 (2015) 고농도 초미세먼지 현상 시 황산이온, 질산이온, 암모늄이온 농도 변화와의 관계 분석, 환경관리학회지, 21(1), 1-7.
19. 송승주, 김정은, 임은하, 차주완, 김준 (2015) 2010년 서울에서 관측한 황사와 연무사례의 물리, 화학, 광학적 특성비교, 한국대기환경학회지, 31(2), 131-142.
20. 신동천, 정 용, 김종만, 임영욱, (1994) 서울시 대기부유분진 중 중금속에 대한 발암 위해성 평가, 한국대기보전학회지, 10(2), 105-115.
21. 신선아, 한진석, 홍유덕, 안준영, 문광주, 이석조, 김신도 (2005) 2000~2002년 우리나라에서 관측된 황사의 화학 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 21(1), 119-129.

22. 신수현 (2017) 2016년 봄철 제주도 고산지역 대기 에어로졸의 기상현상별 화학조성, 제주대학교 대학원, 석사학위 논문.
23. 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기환경학회지, 10(2), 98-104.
24. 오미석, 이태정, 김동술 (2009) 수원지역 분진의 입경별 이온성분 분포특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 25(1), 46-56.
25. 유근혜, 박승식, 박종성, 박승명, 송인호, 오준, 신혜정, 이민도, 임형배, 김현웅, 최진영 (2018) 겨울 및 여름철 백령도와 서울에서 측정된 PM_{2.5} 오염 특성, 한국대기환경학회지, 34(1), 38-55.
26. 유근혜, 박승식, 정선아, 조미라, 임용재, 신혜정, 이상보, 김영성 (2018) 광주 지역에서 2015년 10월에 발생한 PM_{2.5} 고농도 사례 특성 분석, 한국대기환경학회지, 34(4), 567-587.
27. 유근혜, 손세창, 조성용, 박승식 (2015) 초미세먼지의 지각원소 지시자로서 희토류 원소의 사용 가능성 조사, 한국환경분석학회지, 18(1), 1-11.
28. 윤마병, 정용승 (1995) 청주-청원 지역에서 관측한 안개와 박무의 특성 연구, 한국대기보전학회지, 12(1), 15-21.
29. 이규민, 은승희, 김병곤, 장문정, 박진수, 안준영, 정경원, 박일수 (2017) 2011~2013년 한반도에서 관측된 다양한 연무의 분류 및 광학특성, 한국기상학회, 27(2), 225-233.
30. 이동은, 김원형, 조은경, 한종현, 강창희, 김기현 (2011) 제주도 고산지역 대기 미세입자의 산성화 및 중화 특성: 2008년 측정 결과, 한국대기환경학회지, 27(5), 603-613.
31. 이순봉, 정덕상, 조은경, 김현아, 황은영, 강창희 (2011) PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지의 조성 및 오염 특성: 2008년 제주도 고산지역 측정 결과, 한국분석과학회, 24(4), 310-318.
32. 이영재, 정선아, 조미라, 김선정, 박미경, 안준영, 유영숙, 최원준, 홍유덕, 한

- 진석, 임재현 (2014) 광주지역 고농도 및 황사 시의 미세먼지 화학적 성분 특성, 한국대기환경학회지, 30(5), 434-448.
33. 이재운 (2017) 국내 배경지역 미세먼지의 화학조성 및 배출특성: 2013~2015년 측정, 제주대학교 대학원, 석사학위 논문.
34. 임철수, 정선아, 조미라, 신혜정, 신은상, 홍유덕, 홍지형 (2016) 광주지역 미세먼지 및 황사 사례의 발생 특성 분석-2016년 4월 사례를 중심으로-, 한국도시환경학회지, 16(4), 415-429.
35. 전영신, 김지영, 최재천, 신도식 (2009) 황사 시 서울과 안면도의 대기 중 에어 로졸 수농도 특성, 한국대기환경학회지, 15(5), 575-586.
36. 정진희, 한영지 (2008) 춘천시 PM_{2.5}의 질량농도 및 이온성분 농도의 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 24(6), 682-692.
37. 조현영, 김철희 (2011) 장거리 수송 연무 발생과 연관된 우리나라 대도시 대기질 특성, 한국대기환경학회지, 27(1), 73-86.
38. 최만식, 조성록, 이동수 (1989) 서해안 대기 분진의 화학 조성 및 기원에 대한 연구 (I), 한국대기보전학회지, 5(2), 72-83.
39. 한상희, 김용표 (2015) 서울시 대기 중 초미세먼지(PM_{2.5}) 질량과 화학성분 농도의 장기 변동 추이, 한국대기환경학회지, 31(2), 143-156.
40. 현동립 (2014) 국내 배경지역 대기 미세먼지의 기상현상별 화학조성 비교: 2012-2013년 측정, 제주대학교 석사학위 논문.
41. 환경부 (2013) 최근 미세먼지 현황 및 대응방향 (2013.11.05. 보도자료).
42. 환경부 (2014) 황사 바로알기 (2014.03.18 발행물), 기후대기정책과.
43. 환경부 (2009) PM_{2.5} 대기환경기준설정 공청회 개최(2009.06.29. 보도자료).
44. 황길영, 이미혜, 신범철, 이강웅, 이재학, 심재설 (2008) 이어도 해양과학기

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

45. Aardenne, J.A., G.R. Carmichael, H. Levyll, D.Streers, and L. Hordijk (1999) Anthropogenic NO_x emissions in Asia in the period 1990-2020, *Atmospheric Environment*, 33, 633-646.
46. Adachi, K., Tainosho, Y. (2003) Characterization of Heavy Metal Particles Embedded in Tire Dust Environment International, 30, 1009-1017.
47. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme) (2001) Persistent organic pollutants URL <http://www.amap.no/assess/soaer6.htm>; Heavy metals URL <http://www.amap.no/assess/soaer7.htm>(accessed in December 2001).
48. Beatrice, M., S. Castellini, S. Crocchianti, A. Piazzalunga, P. Fermo, F. Scardazza, and D. Cappelletti (2015) Ground-based measurement of long-range transported aerosol at the rural regional background site of Monte Martano, *Atmos. Res*, 155, 26-36.
49. Choi, H. S. (2007) "A Study on the Characterization of PM_{2.5}, PM₁₀ concentration in Asan area", Masters's thesis, Hoseo University, Asan, Korea.35) Choi, H., and Y.H. Zhang (2008) Predicting dust storm evolution with the vorticity theory, *Atmospheric Research* , 89, 338-350.
50. Choi, H., and Y.H. Zhang (2008) Predicting dust storm evolution with the vorticity theory, *Atmospheric Research* , 89, 338-350.
51. Chun, Y., K. Boo, J. Kim, S. Park, and M. Lee (2001) Synopsis, Transport, and physical characteristics of Asian dust in Korea, *J. Geophys. Res.*, 106, 18461-18469.
52. Chun Y., J.-Y. Lim, and B.-C. Choi (2003) The features of aerosol in Seoul by Asian dust and haze during springtime from 1998 to 2002, *J. Korean Meteorol. Soc.*, 39, 459-474.

53. Donaldson, K., and MacNee, W (2001) "Potential mechanisms of adverse pulmonary and cardiovascular effects of particulate air pollution PM₁₀", *International Hygiene and Environmental Health*, 203(5), 411~415.
54. Geng, N., J. Wang, Y. Xu, W. Zhang, C. Chen, and R. Zhang (2013) PM_{2.5} in an industrial district of Zhengzhou, China: *Chemical composition and source apportionment*, *Particuology*, 11(1), 99-109.
55. Galloway, J.N. and W.C. Keene (1989) Processes controlling the concentrations of SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, H⁺, HCOO_T and CH₃COO_T in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427-443.
56. Hao, Y., X. Meng, X. Yu, M. Lei, W. Li, F. Shi, W. Yang, S. Zhang, and S. Xie (2018) Characteristics of trace elements in PM_{2.5} and PM₁₀ of Chifeng, northeast China: Insights into spatiotemporal variations and sources, *Atmos. Res.*, 213, 550-561.
57. Ho, K. F., S. C. Lee, C. K. Chan, J. C. Chow, and X. H Yao (2003) Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31-39.
58. 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. McKendry, 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, W.C. Malm (2001) Asian dust event of April 1998, *Journal of Geophysical Research*, 106(D16), 18317-18331.
59. 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.
60. 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.

61. Kang, C.-M., H. S. Lee, B.-W. Kang, S.-K. Lee, and Y. Sunwoo (2004) Chemical characteristics of acidic gas pollutions and PM_{2.5} species during hazy episode in Seoul, South Korea. *Atmos. Environ.*, 38, 4749-4760.
62. Korea Meteorological Administration (2009) Meteorological encyclopedia.
63. Kumar, D., and Jugdutt B. I. (2003) Apoptosis and oxidants in the heart, *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, 142, 288-297.
64. Lee, K. M., S. H. Eun, B. G. Kim, W. Zhang, J. S. Park, J. Y. Ahn, K. W. Chung, and I. S. Park, 2017: Classification of various severe hazes and its optical properties in Korea for 2011~2013, *Atmosphere*, 27, 225-223.
65. Li, P., Sato, K., Hasegawa, H., Huo, M., Minoura, H., Inomata, Y., Take, N., Yuba, A., Futami, M., Takahashi, T., and Kotake, Y (2018) Chemical Characteristics and Source Apportionment of PM_{2.5} and Long-range Transport from Northeast Asia Continent to Niigata in Eastern Japan, *Aerosol and Air Quality Research*, 18, 938-956.
66. McKendry, I.G., J. P. Hacker, R. Stull, S. Sakiyama, D. Mignacca and K. Reid (2001) Long-range transport of Asian dust to the lower Fraser Valley, British Columbia, Canada, *Journal of Geophysical Research*, 106(D16), 18361-18370.
67. McMurry, P. H., M. F. Shepherd, and J. S. Vickery (2004) Particulate Matter Science for Policy Makers, Cambridge University Press , 235-281.
68. NIER (National Institute of Environmental Research (2013) A study on the characteristics of the air pollutants at the Korean background regions.
69. NIER (2011) 2010 The Annual report for operating result of air pollution intensive monitoring stations.

70. Oravisjärvi, K., K. L. Timonen, T. Wiikinkoski, A. R. Ruuskanen, K. Heinänen, and J. Ruuskanen (2003) Source contributions to PM_{2.5} particles in the urban air of a town situated close to a steel works, *Atmospheric Environment*, 31(8), 1013–1022.
71. 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*.
72. 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.
73. Shi, H., S.-S. Lee, H.-W. Chun, H.-J. Song, Y.-C. Noh, and B.-J. Sohn, 2016: Optical properties of aerosols related to haze events over Seoul inferred from sky radiometer and satellite-borne measurements, *Atmosphere*, 26, 289–299.
74. Son, I. S (2012) “The study of tendency to PM₁₀ emission and the concentration quality of ion components and the micro pollution of metallic components in Busan coastal area”, Masters’s thesis, Donggeui University, Busan, Korea.
75. United Nation Environment Programme (2002) *The Asian Brown Cloud: Climate and Other Environmental impacts*.
76. Utsunomiya, A. and Wakamatsu, S (1996) Temperature and Humidity Dependence on Aerosol Composition in the Northern Kyushu, Japan, *Atmos. Environ.*, 30(13), 2379~2386.
77. Wang, Y., Zhuang, G., Tang, A., Yuan, H., Sun, Y., Chen, S., and Zheng, A. (2005) “The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing”, *Atmospheric Environment*, 39(21), 3771~3784.

78. WHO (World Health Organization) (2013) Health effects of particulate matter, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
79. Xiao, Y.Z (1998) A core project of the international geosphere-biosphere programme, 6-10.
80. 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.
81. 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.
82. Zhang. D (1995) Paleoclimate and environmental records available from Chinese historical documents. In: Mikami, T., Matsumoto, E., Ohata. S., Sweda. T.(Eds). *Paleoclimate and Environmental Variability in Austral-Asian Transect during the Past 2000 years*, Nagoya University, Japan, 20-26.