



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

국내 배경지역 대기 경계층 미세먼지의  
화학조성 : 2017~2018년 측정

濟州大學校 大學院

化 學 科

朴 淑 英

2020年 2月

# 국내 배경지역 대기 경계층 미세먼지의 화학조성 : 2017~2018년 측정



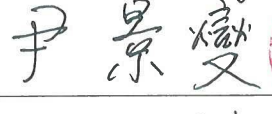



指導教授 姜 昌 禧

朴 淑 英

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2019年 12月

朴淑英의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長    
委 員    
委 員  

濟州大學校 大學院

2019年 12月

Chemical Compositions of Fine Particulate Matters  
Observed in Atmospheric Boundary Layer of  
Background Site, Korea during 2017-2018

Sook-Young Park  
(Supervised by professor Chang-Hee Kang)

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

2019. 12.

This thesis has been examined and approved.

*Duk Soo 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 .....	viii
I. 서 론 .....	1
II. 연구 방법 .....	5
1. 미세먼지 시료 채취 .....	5
1.1 시료 채취 지점 .....	5
1.2 측정기기 .....	5
2. 미세먼지 시료의 채취 및 분석 .....	7
2.1 PM <sub>10</sub> 시료 채취 .....	7
2.2 PM <sub>2.5</sub> 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. 미세먼지의 질량농도 .....	13
2. 이온 수치 비교 .....	15
3. 미세먼지 조성 .....	18
3.1 초대입자 조성 .....	18
3.2 미세입자 조성 .....	26
3.3 초대입자와 미세입자 조성 비교 .....	29
3.4 성분들 간 상관성 .....	33
3.5 미세먼지 성분의 배출원 특성 .....	38

3.6 기류 이동 경로별 조성 비교 .....	43
4. 기상현상별 화학조성 특성 .....	46
4.1 황사 미세먼지의 화학조성 .....	46
4.2 연무 미세먼지의 화학조성 .....	57
4.3 박무 미세먼지의 화학조성 .....	66
5. 해양 및 토양의 영향 .....	74
5.1 해양 농축인자 .....	74
5.2 토양 농축인자 .....	77
6. 산성화 및 중화 특성 .....	79
6.1 기상현상별 산성화 특성 .....	79
6.2 기상현상별 중화 특성 .....	83
IV. 결    론 .....	85
V. 참  고  문  헌 .....	87

## List of Tables

Table 1. Instrument 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 <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> at Mt. Halla-1100 site during non-event days (n=106). ....	14
Table 5. Comparison of average mass concentrations of PM <sub>10</sub> and PM <sub>2.5</sub> particles at Mt. Halla-1100 and other site. ....	14
Table 6. Concentrations of ionic species in coarse particles (PM <sub>10-2.5</sub> ). ....	20
Table 7. Concentrations of elemental species in PM <sub>10</sub> particles. ....	24
Table 8. Concentrations of ionic species in fine particles (PM <sub>2.5</sub> ). ....	27
Table 9. Concentrations of ionic species and their ratios in coarse (PM <sub>10-2.5</sub> ) and fine (PM <sub>2.5</sub> ) particles. ....	31
Table 10. Cross correlations between ionic species of coarse particles (PM <sub>10-2.5</sub> ) .....	35
Table 11. Cross correlations between ionic species of fine particles (PM <sub>2.5</sub> ). ....	36
Table 12. Cross correlations between elemental species of PM <sub>10</sub> particles. ....	37
Table 13. Results of principal component analysis for ionic species in coarse particles. ....	40
Table 14. Results of principal component analysis for ionic species in fine particles. ....	41
Table 15. Results of principal component analysis for elemental species of	

PM <sub>10</sub> particles. ....	42
Table 16. Concentrations of ionic species for the inflow pathways of Cluster 1~5. ....	45
Table 17. Mass concentrations of PM <sub>10</sub> , PM <sub>10-2.5</sub> and PM <sub>2.5</sub> particles for Asian dust (AD) days. ....	48
Table 18. AD/NE ratios of PM <sub>10-2.5</sub> and PM <sub>2.5</sub> particles during Asian dust days. ....	48
Table 19. Concentrations and ratios of ionic species in coarse and fine particles for Asian dust (AD) and non-event (NE) days. ....	51
Table 20. Concentrations and ratios of elemental species in PM <sub>10</sub> particles for Asian dust (AD) and non-event (NE) days. ....	55
Table 21. Concentrations and ratios of ionic species in coarse and fine particles for haze (HZ) and non-event (NE) days. ....	59
Table 22. Concentrations and ratios of elemental species in PM <sub>10</sub> particles for haze (HZ) and non-event (NE) days. ....	63
Table 23. Concentrations and ratios of ionic species in coarse and fine particles for mist (MT) and non-event (NE) days. ....	68
Table 24. Concentrations and ratios of elemental species in PM <sub>10</sub> particles for mist (MT) and non-event (NE) days. ....	72
Table 25. Seawater enrichment factors for ionic species in PM <sub>10-2.5</sub> and PM <sub>2.5</sub> particles. ....	76
Table 26. Crustal enrichment factors for elemental species in PM <sub>10</sub> particles. ....	78
Table 27. Comparison between the sums of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in coarse and fine particles. ....	80
Table 28. Acidity contributions of acidic anions for non-event, Asian dust, haze and mist days. ....	82
Table 29. Neutralization factors by ammonia and calcium carbonate in coarse and fine particles for non-event, Asian dust, haze and mist days. ....	84



## List of Figures

Figure 1. Variations of $PM_{10}$ , $PM_{2.5}$ and $PM_{10-2.5}$ mass concentrations at Mt. Halla-1100 Site during the study. ....	15
Figure 2. Correlations of $\Sigma[Cation]_{eq}$ versus $\Sigma[Anion]_{eq}$ for the analytical data of $PM_{10}$ particles. ....	17
Figure 3. Correlations of $\Sigma[Cation]_{eq}$ versus $\Sigma[Anion]_{eq}$ for the analytical data of $PM_{2.5}$ particles. ....	17
Figure 4. Comparison of ionic concentrations in coarse particles ( $PM_{10-2.5}$ ) ....	21
Figure 5. Composition ratio of ionic species in coarse particles ( $PM_{10-2.5}$ ) ....	21
Figure 6. Comparison of elemental concentrations in $PM_{10}$ particles. ....	25
Figure 7. Composition ratio of elemental species in $PM_{10}$ particles. ....	25
Figure 8. Comparison of ionic concentrations in fine particles ( $PM_{2.5}$ ). ....	28
Figure 9. Composition ratio of ionic species in fine particles ( $PM_{2.5}$ ). ....	28
Figure 10. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in coarse and fine particles. ....	32
Figure 11. Composition ratios of ionic species in coarse and fine particles. ....	32
Figure 12. Clustered back trajectories of air masses at Mt. Halla-1100 site. ....	44
Figure 13. 5-Day back trajectories for the Asian dust days on March 6, March 7, 2017 and on April 6, November 30, 2018 at Mt. Halla-1100 site. ....	49
Figure 14. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in coarse particles for Asian dust (AD) and non-event (NE) days. ....	52
Figure 15. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in fine particles for Asian dust (AD) and non-event (NE) days. ....	52
Figure 16. Composition ratios of ionic species in coarse particles for Asian	

dust and non-event days. ....	53
Figure 17. Composition ratios of ionic species in fine particles for Asian dust and non-event days. ....	53
Figure 18. Comparison of concentrations of elemental species and their ratios in PM <sub>10</sub> particles for Asian dust (AD) and non-event (NE) days. ....	56
Figure 19. Composition ratios of elemental species in PM <sub>10</sub> particles for Asian dust and non-event days. ....	57
Figure 20. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in coarse particles for haze (HZ) and non-event (NE) days.. ....	60
Figure 21. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in fine particles for haze (HZ) and non-event (NE) days. ....	60
Figure 22. Composition ratios of ionic species in coarse particles for haze and non-event days. ....	61
Figure 23. Composition ratios of ionic species in fine particles for haze and non-event days.. ....	61
Figure 24. Comparison of concentrations of elemental species and their ratios in PM <sub>10</sub> particles for haze (HZ) and non-event (NE) days. ....	64
Figure 25. Composition ratios of elemental species in PM <sub>10</sub> particles for haze and non-event days. ....	64
Figure 26. 5-Day back trajectories for the haze days at Mt. Halla-1100 site on January 18, 2017, November 26, 2017, March 24, 2018, and December 18, 2018. ....	65
Figure 27. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in coarse particles for mist (MT) and non-event (NE) days. ....	69
Figure 28. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in fine particles for mist (MT) and non-event (NE) days. ....	69
Figure 29. Composition ratios of ionic species in coarse particles for mist and non-event days. ....	70

Figure 30. Composition ratios of ionic species in fine particles for mist and non-event days. ....	70
Figure 31. Comparison of concentration and their ratios of elemental species in PM <sub>10</sub> particles for mist (MT) and non-event days (NE). ....	73
Figure 32. Composition ratios of elemental species in PM <sub>10</sub> particles for mist and non-event days. ....	73

## ABSTRACT

The collection of fine particulate matter samples has been made at a 1100 meter altitude site of Halla Mountain (Mt. Halla-1100 site), which is located at the upper atmospheric boundary layer (ABL) of background area in Jeju Island, during 2017–2018. Their ionic and elemental species were analyzed in order to examine the chemical compositions and emission characteristics of fine particulate matters. Furthermore, their long-range transport was studied in relation to the various airflow pathways and meteorological conditions. Mass concentration of  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  were  $19.3 \pm 14.7$  and  $9.6 \pm 6.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 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 0.993 and 0.997, respectively, for  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$ , indicating the good correlations.

In case of the coarse particles ( $PM_{10-2.5}$ ), the concentrations of secondary pollutants such as  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  and  $\text{NH}_4^+$  were 1.23, 0.52 and  $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectively. While, in the fine particles ( $PM_{2.5}$ ), their concentrations were 0.50, 3.63 and  $1.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectively, showing 95.4% of all ionic species. Whereas the elemental compositions of  $PM_{10}$  showed 39.1% for anthropogenic (S, Zn, Pb, Ni), 42.9% for soil (Al, Fe, Ca) and 11.2% for major marine (Na, Mg) sources.

In comparison of chemical composition related to the particle sizes, the concentration ratios of  $PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$  for  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  and  $\text{NH}_4^+$ , were 0.1 and 0.2 respectively indicating that those species were mostly existed in fine particles. On the other hand, marine and soil species such as  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  were rich in coarse particles.

From the study of source origins by the principal component analysis, the

ionic species of coarse particle were originated mainly from soil and anthropogenic sources, and next from anthropogenic sources and marine sources. While the composition of fine particles were influenced mainly by the anthropogenic sources, followed next by marine and soil sources.

The clustered backward trajectory analysis showed that the concentrations of secondary pollutants such as  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , and  $\text{NH}_4^+$  increased remarkably, when the airflow moved from China continent. On the other hands, they decreased when the airflow moved from the Northern Pacific Ocean. Likewise, in back trajectory analysis, the concentrations of secondary pollutants in both  $\text{PM}_{10-2.5}$  and  $\text{PM}_{2.5}$  particles were higher when the airflow moved from China continent to Jeju Island.

During the Asian dust days, the concentrations of  $\text{nss-Ca}^{2+}$  and  $\text{NO}_3^-$  increased highly as 8.3 and 3.9 times in  $\text{PM}_{10-2.5}$ , and 8.4 and 1.5 times in  $\text{PM}_{2.5}$ , respectively, compared to non-event days. Especially, the concentrations of the crustal species in  $\text{PM}_{10}$  such as, Al, Fe, Ca, Mn, Ba, and Sr showed a noticeable increase during the Asian dust periods. While, in case of haze events days, the concentration of secondary pollutants ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) increased 1.7~6.8 times more in fine particles. In addition, those components for the mist event days were 1.1~1.5 times higher in fine particles, compared to non-event days.

Based on the study of neutralization factors, the fine particulate matters were acidified mostly by inorganic acids such as sulfuric and nitric acids, whereas they were neutralized by calcium carbonate in  $\text{PM}_{10-2.5}$  particles and ammonia in  $\text{PM}_{2.5}$  particles.

## I. 서 론

세계보건기구(WHO)에서는 기후변화로 인해 발생하는 건강위험 요인으로서 오존층 감소와 폭염뿐만 아니라 미세먼지(Particulate Matter, PM)등과 같은 대기 오염을 주요 원인으로 제시하고 있다(박성현, 2018; 송정민, 2017; WHO, 2014).

대기오염은 “대기 중에 인위적으로 배출된 오염물질이 한 가지 이상 존재하여 불특정 다수에게 불쾌감을 주고 해당지역의 공중보건 상 위해를 가하며, 인간과 동식물의 활동에 해를 주어 생활과 재산을 향유할 정당한 권리를 방해 받는 상태”로 정의된다(김수영, 2019; WHO, 2013).

대기오염물질 중 입자상 물질(Particulate matter, PM)은 일반적으로 대기 에어로졸(Atmospheric aerosol)라 불리며, 고체 또는 액체 상태의 부유입자를 뜻한다. 입자상물질은 공기역학적 직경(Aerodynamic diameter)에 따라 TSP (Total Suspended Particle), PM<sub>10</sub> (Particulate Matters, D<sub>p</sub> < 10 μm), PM<sub>2.5</sub> (Particulate Matters, D<sub>p</sub> < 2.5 μm)로 구분하며, 우리나라에서는 이 중 PM<sub>10</sub>을 ‘미세먼지’, PM<sub>2.5</sub>를 ‘초미세먼지’라 칭하고 있다(박성현, 2018; 배현주, 2014). 또한 PM<sub>10</sub>에서 PM<sub>2.5</sub> 사이의 입자를 조대입자 (coarse particle, 2.5 < D<sub>p</sub> < 10 μm), 2.5 μm 이하의 PM<sub>2.5</sub> 입자를 미세입자 (fine particle, D<sub>p</sub> < 2.5 μm)로 구분하고 있다.

이러한 미세먼지는 입경별로 발생원이 다르고 입자크기별로 화학적 조성이 다른 특징을 보인다. 또 기상, 지형, 시간의 변화에 따라서도 차이를 보이는 것으로 알려져 있다(김수미 등, 2019). PM<sub>10</sub>은 주로 토양, 해염 등 자연적 발생원을 통해 배출되고 기계적 분쇄과정에서 생성 되므로 비교적 큰 입자직경을 가지며 대기 체류 시간이 짧다. 반면 PM<sub>2.5</sub>의 경우 화석연료의 연소, 화학물질의 제조 과정에서 발생한 가스상 오염물질이 응축, 응집 과정에서 생성되며 입자의 직경이 작을 수록 대기 중 장시간 체류하여 가시도를 저하시킬 뿐 아니라 장거리 수송되어 국지 오염이 주변지역으로 넓게 광역화 되는 양상을 보인다(Shin *et al.*, 1996). 이처럼 대기 미세먼지는 입경에 따라 화학 조성, 발생 기원과 물리적 성질 등 그 특성이 다르고 심각한 사회문제로 대두되고 있기 때문에 대기 미세먼지 발생의

실태 파악과 소멸기작을 설명하는 과정이 필요하며 이를 위해서 입자 크기에 따른 구성 성분의 조성과 입경별 분포를 비교할 필요가 있다(Oh *et al.*, 2009).

PM<sub>10</sub> 입자는 체내로 흡입되어 코와 후두 내 난류에 의한 관성력으로 제거 되는 것으로 보고되고 있으며 비교적 인체에 주는 피해가 작은 것으로 알려져 있다(고태웅, 2015). 반면, 넓은 표면적으로 유해물질 흡착성이 큰 PM<sub>2.5</sub>는 장기간 노출 시 심혈관 질환 등 건강상 위해성이 PM<sub>10</sub>에 비해 상대적으로 큰 것으로 보고되고 있다. 세계보건기구(WHO, World Health Organization)의 산하기관인 국제암연구소(IARC, International Agency for Research on Cancer)에서는 2013년부터 PM<sub>2.5</sub> 미세먼지를 사람에게 발암이 확인된 1군 발암물질로 지정하고 있다(하중운, 2019; L.A. McGuinn, 2017).

환경부는 최근 빈번하게 발생하는 고농도 미세먼지(Haze episode) 관리의 필요성이 대두되면서 2018년 3월 27일부터 PM<sub>2.5</sub> 대기환경기준을 일평균 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로, 연평균 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 WHO (World Health Organization)나 미국수준으로 강화한 바 있으며(MOE, 2019a), 예보, 주의보, 경보 기준도 강화하였다(이태정, 2019; MOE, 2019b).

우리나라 기상청은 미세먼지와 관련된 기상현상을 크게 황사, 연무, 박무로 구분하고 있다. 황사는 주로 봄철에 중국의 서북쪽에 위치한 타림분지의 타클라마칸 사막, 중국북부와 몽고의 남부에 펼쳐있는 고비사막, 중국 내몽고의 쿠부치사막(Kubuchi Desert), 오르도스사막(Ordos Desert), 중국의 황토고원(Huangtu Plateau; The Loess Plateau) 등에서 발생하며, 이들 지역은 아시아 지역의 대표적인 황사 발원지이다(H. Choi and L. M. Sook, 2012; H. Choi and Y. H. Zhang, 2008). 발원지에서 발생한 황사는 30% 정도가 발원지 부근에 재침착되고, 20%는 중국내륙의 주변지역으로 이동한다. 그리고 나머지 50% 정도는 장거리 이동하여 한국, 일본, 태평양을 걸쳐 미국의 서해안까지 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(J. Xuan, and I. N. Sokolik, 2002; J. H. Tsai *et al.*, 2012).

기상청 국립기상과학원에서 발행한 「2018년도 황사 보고서」에 의하면, 황사 발원지는 고비·내몽골, 만주, 황토고원의 총 3지역으로 구분되고, 이동경로는 발해만, 만주, 황토고원, 요동반도, 산둥반도 등 총 5개의 경로로 구분하고 있다. 이를 토대로 우리나라에 영향을 주는 황사 발원지는 고비·내몽골 지역이 80%, 만

주 19%, 황토고원 1%로 대부분 내몽고 고원과 몽골 고비사막에서 발생하고 있다(기상청, 2018). 몽골 지역은 남부 고비사막을 포함하여 전 국토의 약 90%에서 사막화가 진행되고 있으며, 사막화 등급도 심각한 수준 이상으로 황사의 발생 및 강도는 점점 증가하는 추세에 있다(NIER, 2008)

연무는 시정거리가 1~10 km 이상, 습도가 75% 이하로 낮을 때 대기 중 연기, 먼지 등 미세한 입자가 부유되어 있어 공기의 색이 우윳빛으로 부옇게 흐려 보이는 현상을 말한다(KMA, 2009). 도시, 공업 지대로부터 발생한 연기, 배기가스 등에 의해 발생 되는 연무는 최근 우리나라에서 발생 빈도가 증가하고 있고 연무가 발생한 경우 PM<sub>2.5</sub> 중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 등으로 구성된 이차분진(secondary aerosol)이 크게 증가하며 이들 성분의 농도는 PM<sub>2.5</sub>의 40~50% 이상을 차지하는 것으로 보고되고 있다(유근혜 등, 2018; Pan *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2016).

박무는 연무현상과 시정거리는 동일하나 80~90% 이상의 높은 상대습도와 회색을 띠는 특징을 보이며, 2.5 μm 이하의 미세한 물방울, 황산염, 질산염과 같은 흡습성 입자가 대기 중에 떠 있어서 먼 곳의 물체가 흐려 보이는 현상을 말한다(전영신 등, 2003). 이러한 박무는 공단지역 및 도시의 시정을 악화시키고, 풍향, 풍속, 습도, 강수량 등 여러 기상조건에 따라 입자상 물질로의 입자전환 (gas to particle conversion) 및 입자응집(particle coagulation) 매커니즘에 영향을 준다. 이런 현상은 입자상 물질의 농도 증가에 기여하며 대기 오염물질의 농도 분포와 밀접한 관련이 있기 때문에 중요한 기상 현상 중 하나라고 할 수 있다(이형돈 등, 2013).

중국을 비롯한 동북아 국가들은 급속한 산업화의 영향으로 다량의 오염물질을 배출하고 있고, 오염물질들의 장거리 이동 현상은 인접 국가들 간에 민감한 분쟁 요인 및 환경문제로 확대되고 있는 추세이다(강창희, 2013). 2014년을 기준으로 중국의 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 및 먼지 배출량은 각각 1,974만 톤, 2,078만 톤, 1,741만 톤으로 나타나고 있다. 그리고 SO<sub>2</sub> 전체 배출량의 88.2%, NO<sub>x</sub>의 67.6%, 먼지의 83.7%가 화력발전, 철강, 시멘트 등 주요 에너지 사용업계에서 배출된 것으로 나타나고 있고, 이 중 석탄연소가 이 지역 대기오염을 발생시키는 주요 원인으로 추정되고 있다(Moon *et al.*, 2018; NBS, 2016b). 중국은 전세계 석탄 소비량의 49%를 차지하는 세계 최대 규모의 석탄 소비국으로, 중국 내 에너지 소비량의 71%



가 석탄연료를 통해 생성되는 것으로 알려져 있다(Kim *et al.*, 2017; Fridley *et al.*, 2016).

우리나라는 최근 들어 자주 발생하는 고농도 미세먼지(Haze episode)의 영향을 많이 받고 있다(이영재, 2014; NIER, 2011). 특히 한반도가 아시아대륙의 편서풍 풍하 측에 위치하고 있어서 지정학적으로 국외에서 유입되는 오염물질의 영향을 많이 받을 수밖에 없는 불리한 조건에 있다. WRF-CMAQ system을 이용한 연구결과에 따르면 중국에서 발생한 미세먼지 발생 기여도가 연평균 서울 55.3%, 광주 56.5%, 제주 90.3%로 순으로 미세먼지 영향을 많이 받는 것으로 보고되고 있다(Kim *et al.*, 2017).

이러한 월경성 대기오염물질의 장거리 이동과 관련하여 대기경계층에서의 오염물질 모니터링은 중요한 의미를 갖는다. 경계층의 성장 정도에 따라 그 지역의 오염물질 농도에 영향을 미칠 수 있다. 특히 중국에서 배출되는 대기 오염물질의 연직 분포에 영향을 미치고, 오염물질의 장거리 수송에 중요한 역할을 하는 것으로 나타나고 있다(이종재, 2014).

제주도 한라산 중턱에 위치한 1100고지는 해발 1100 m에 위치하고 있으며, 주변에 오염원이 없는 청정지역이다. 그리고 대기경계층에 위치한 배경지역이기 때문에 대기경계층 상층부를 통해 이동하는 월경성 오염물질의 거동을 파악하기 유리한 조건을 갖추고 있다. 따라서 본 연구에서는 한라산 중턱에 위치한 1100고지 측정소에서 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지 시료를 채취하여 수용성 이온성분과 원소성분을 분석하였다. 그리고 그 결과로부터 미세먼지 오염 특성과 황사, 연무, 박무와 같은 기상현상 변화에 따른 화학조성 변화를 비교하였다. 또 아시아 대륙으로부터 유입되는 월경성 오염물질의 특성을 이해하고, 최근 빈번하게 발생 되는 중국발 미세먼지의 장거리 수송 영향에 대하여 파악하고자 하였다.

## II. 연구 방법

### 1. 미세먼지 시료 채취

#### 1.1 시료 채취 지점

미세먼지 시료( $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$ )는 제주도 한라산에 위치한 1100고지 측정소(제주특별자치도 제주시 애월읍 광령리 해발고도 1100 m 지점, 33°21'N, 126°27'E)에서 채취하였다. 본 측정소는 한라산 1100 m 지점에 위치하여 대기경계층의 상층부를 통해 이동하는 오염물질의 거동을 관찰하는데 유리한 입지적 조건을 갖추고 있다. 측정소 주변은 점오염원, 면오염원이 없고 주변 1100고지 휴게소와 310m, 시내지역과 20 km이상 떨어져 있는 청정 배경지역이다. 측정소 현장에는 3 m × 4 m 규격의 컨테이너와 전원설비를 갖추고 있다.

#### 1.2 시료 채취 장비 및 측정기기

##### 1.2.1 $PM_{10}$ Air Sampler

$PM_{10}$  미세먼지 시료의 경우, 1100고지 현장의 컨테이너 상단에 설치한  $PM_{10}$  Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-103, PMS-104, Korea)를 이용하여 채취하였으며, MFC (Mass Flow Controller)가 부착된 자동 시스템을 사용하여 공기 유속이 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지할 수 있도록 하였다.

##### 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 이용하여 채취하였고, Inlet 중간 부분에는  $PM_{2.5}$  WINS Impactor가 부착되어 있다. 공기유속은 자동화 시스템인 MFC가 부착되어 초기부터 종료 시까지 16.7 L/min의 일정한 공기유속을 유지하였다.

### 1.2.3 Ion Chromatograph

미세먼지의 수용성 이온 성분들은 Metrohm사의 Ion Chromatography (Modula IC, Switzerland)를 사용하여 분석하였다.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 과 같은 주요 양이온 성분 분석에는 Metrohm 818 IC Pump와 819 IC Dectector를 사용하였고 분리관은 Metrohm Metrosep Cation-6-150을 사용하였다. 음이온( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ) 및 유기산( $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) 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) Detector가 부착된 시스템이다.

### 1.2.5 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer

미세먼지의 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 Spectrometer가 결합 된 시스템이다..

### 1.2.6 Microwave Digestion System

미세먼지의 원소성분을 용출시키기 위해 시료 필터를 혼합산 용액에 침적시켜 마이크로파 분해 장치를 사용하였으며, 실험에 사용된 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 PM<sub>10</sub> 시료 채취

PM<sub>10</sub> 미세먼지 시료는 PM<sub>10</sub> Sequential air sampler와 테프론 필터(Pall Co., Zeflour™, 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2017년 1월 1일부터 2018년 12월 31일까지 3일 간격, 24시간 단위로 총 207개를 채취하였다. 시료 채취 시 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 공기 유속을 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 채취가 종료 된 시료 필터는 플라스틱 Petri Dish (SPL life Science, PS, 60 × 15 mm)에 넣어 테프론 테이프로 밀봉하여 실험실로 옮긴 후 데시케이터에서 건조시켜 무게를 측정하였다.

### 2.2 PM<sub>2.5</sub> 시료 채취

PM<sub>2.5</sub> 시료는 PM<sub>2.5</sub> Sequential air sampler와 테프론 필터(Pall Co., Zeflour™, 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2017년 1월 1일부터 2018년 12월 31일까지 3일 간격, 24시간 단위로 총 227개를 채취하였다.

### 2.3 미세먼지 질량농도 측정

PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, 미세먼지 질량은 포집된 테프론 필터를 데시케이터에서 항량이 될 때까지(72~96 시간) 건조시킨 후 0.01 mg 저울(Mettler Toledo, XP205, Switzerland)을 이용하여 시료 채취 전과 후의 무게 차이를 측정하여 측정하였다. 그리고 미세먼지 질량농도는 측정된 질량을 총 유량으로 나누어 단위 부피당 질량(μg/m<sup>3</sup>)으로 환산하였다.

## 2.4 수용성 이온성분 분석

### 2.4.1 시료의 전처리

무게를 측정한 시료필터는 분석 직전까지 다시 Petri Dish에 넣어 테프론 재질의 테이프로 밀봉한 후  $-20^{\circ}\text{C}$  냉동고에 보관하였다.  $\text{PM}_{10}$  시료는 필터를 이등분하여 절반은 이온 성분 분석에 사용하였고, 나머지 절반은 원소 분석으로 사용하였다(송정민, 2019).

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

### 2.4.2 수용성 성분 분석

$\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$ 의 수용성 이온성분은 Ion chromatography (IC)법으로 분석하였다. 양이온 ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )은 Metrohm Modula IC (818 IC pump, 819 IC detector)와 Metrohm Metrosep C6-150 분리관을 사용하여 0.9 mL/min 유속, 25  $\mu\text{L}$  주입부피, 3.6 mM  $\text{HNO}_3$  용리액의 조건으로 분석하였다. 표준검정곡선은 Accustandard사의 1000 ppm 표준용액을 사용하여 0.1, 0.5, 1.0, 5.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  농도로 희석한 용액을 이용하여 작성하였다.

음이온( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ) 및 유기산( $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )은 Metrohm 881 Compact IC와 Metrohm Metrosep A-SUPP-16-250 분리관을 사용하여 0.8 mL/min 유속, 100  $\mu\text{L}$  주입부피, 7.5 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  용리액, 200 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  suppressor 용액의 조건으로 분석하였다. 주요 음이온( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )의 표준검정곡선은 1차 표준물질(Aldrich사  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 99.99%,  $\text{KNO}_3$  99.99%,  $\text{NaCl}$  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. 그리고 미량음이온( $\text{F}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ )과 유기산( $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )성분은 초순수에 녹여 1차 표준용액 1000 ppm을 조제하였고, 그다음 10, 50, 100, 500  $\mu\text{g}/\text{L}$  농도로 희석하여 검량선을 작성하였다.

IC 분석 시 기기검출한계(Instrument Detection Limit, IDL)는 표준검정곡선 작성시 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.

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

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

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

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

Species	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
IDL (μg/L)	1.3~3.7	1.3~3.0	1.8~3.4	2.4~3.3	3.4~5.5	0.4~0.8
CV (%)	0.9~2.4	0.9~2.0	1.1~2.4	1.5~2.4	2.2~3.5	0.3~0.5
Species	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
IDL (μg/L)	2.2~2.9	0.2~0.5	0.1~0.2	0.3~0.7	0.3~0.7	0.3~1.4
CV (%)	1.4~1.7	0.2~0.3	0.4~1.1	1.8~3.4	1.7~3.4	1.8~5.3

### 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°C가 되도록 조절하였다.

## 2.5 원소 성분 분석

### 2.5.1 시료의 전처리

앞에서 반으로 절단한 PM<sub>10</sub> 시료 필터를 US EPA의 ‘Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air (Method IO-3)’ 방법에 따라 전처리 후 마이크로파 분해법으로 원소성분을 용출하였다. PM<sub>10</sub> 시료필터를 잘게 자른 후 테프론(PFA, polyfluoroalkoxy) 용기에 넣고, 여기에 혼합산(5.55% HNO<sub>3</sub>/16.75% HCl) 10 mL를 가한 후 마이크로파를 조사하여 원소성분을 용출시켰다(부준오, 2019; 고희정, 2010; Mainey and William, 1999). 마이크로파는 1000W RF power를 조사하여 온도를 15 분 동안 180°C로 상승시키고 180°C 도달 시 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-OES (Perkin Elmer, Model OPTIMA 7300DV, USA)와 ICP-MS (Perkin Elmer, Model ELAN DRC-e, USA)를 사용하여 Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd 성분을 분석하였다. ICP-OES에 사용된 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 사용

한 혼합산 용액(3% HNO<sub>3</sub>/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 무계법으로 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,					
Plasma conditions: 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 (ng/L)	Element	Wavelength (nm)	Detection Limit (ng/L)
Al	396.153	~0.92	Fe	259.939	~1.08
Ca	396.847	~0.82	Na	589.592	~0.79
K	766.490	~0.86	Mg	279.077	~2.54
S	181.975	~5.15			



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,					
Plasma conditions: RF Power = 1.60 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 <sub>3</sub> reaction gas flow = 0.6 L/min					
Sampling conditions: Sampling depth = 7 mm from work coil,					
Sampling conditions: Sampling cone = Nickel, 1.1 mm orifice diameter					
Sampling conditions: Skimmer cone = Nickel, 0.9 mm orifice diameter					
Sampling conditions: Nebulizer = Concentric nebulizer type					
Sampling conditions: Sampling uptake rate = 0.4 mL/min					
Detector: Electron multiplier tube (EMT)					
Element	Wavelength (nm)	Detection Limit (ng/L)	Element	Wavelength (nm)	Detection Limit (ng/L)
Ti	48	~88.0	Mn	55	~53.4
Ba	138	~15.7	Sr	88	~9.4
Zn	64	~207.4	V	51	~66.0
Cr	52	~37.7	Pb	208	~22.0
Cu	63	~72.3	Ni	58	~116.3
Co	59	~47.1	Mo	98	~9.4
Cd	114	~18.9			

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 미세먼지 질량농도

본 연구에서는 제주도 한라산에 위치한 1100고지에서 2017년 1월 1일부터 2018년 12월 31일까지 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 시료를 각각 207개 225개를 채취하여 질량 농도를 측정하였다. 대기오염 공정시험방법에 따라 필터에 포집한 미세먼지의 전·후 무게 차이와 공기 유량으로부터 다음 식을 적용하여 미세먼지의 질량농도를 계산하였다(문지용 등, 2001).

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

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 ( $\text{m}^3$ )

전체 연구기간 중 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 동일날짜 만을 선별하였고, 이때의 질량농도는 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 각각  $22.9 \pm 18.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (n=179)와  $10.8 \pm 7.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (n=179)를 나타내었다. 이러한 결과는 국내 대기환경 연평균 기준인 PM<sub>10</sub>  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , PM<sub>2.5</sub>  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 낮은 농도를 보였다. 또한 선별한 동일 날짜 중 황사일, 연무일, 박무일, 강수일(3 mm 이상)을 제외한 비현상일의 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 질량농도는 각각  $19.3 \pm 14.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (n=106),  $9.6 \pm 6.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (n=106)이었다(Figure 1, Table 4). 그리고 동일 지역인 제주도 해안가에 위치한 배경농도 지역인 고산지역에서 2016~2018년에 측정한 PM<sub>10</sub> ( $27.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), PM<sub>2.5</sub> ( $13.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 질량농도와 비교한 결과에서는 각각 1.2배, 1.3배 낮은 수치를 보였다(Kang, 2019).

국의 타 지역과 질량 농도를 비교해 본 결과, 연구 지역과 유사한 지형인 중국

의 Taiyuan 지역의 PM<sub>10</sub> (128.5 µg/m<sup>3</sup>), PM<sub>2.5</sub> (64.3 µg/m<sup>3</sup>) 질량 농도 보다 각각 5.6배, 6.0배 낮은 수치를 보였고, 지중해 몰타 제도의 배경 지역인 Zejtun 지역보다 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 각각 1.2배, 1.1배 낮은 수치를 보였다(Table 5).

Table 4. Mass concentration of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> at Mt. Halla-1100 site during non-event days (n=106).

PM	Concentration (µg/m <sup>3</sup> )				
	Mean	S.D	Median	Max	Min
PM <sub>10</sub>	19.3	14.7	14.4	78.7	4.6
PM <sub>2.5</sub>	9.6	6.7	7.1	33.7	2.0

Table 5. Comparison of average mass concentrations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particles at Mt. Halla-1100 and other site.

Site	Country	Sampling time	Concentration (µg/m <sup>3</sup> )		PM <sub>2.5</sub> /PM <sub>10</sub> Ratio
			PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>	
Mt. Halla-1100	Korea	2017-2018	22.9	10.8	0.47
Gosan <sup>a)</sup>	Korea	2016-2018	27.8	13.9	0.46
Taiyuan <sup>b)</sup>	China	2017	128.5	64.3	0.5
Chiang Mai <sup>c)</sup>	Thailand	2015-2017	71.8	-	-
Zejtun <sup>d)</sup>	Malta	2008-2017	28.6	11.8	0.41

<sup>a)</sup>Kang *et al.* (2019), <sup>b)</sup>Ping *et al.* (2019), <sup>c)</sup>Ruttanawongchai *et al.* (2018), <sup>d)</sup>Sara *et al.* (2019)

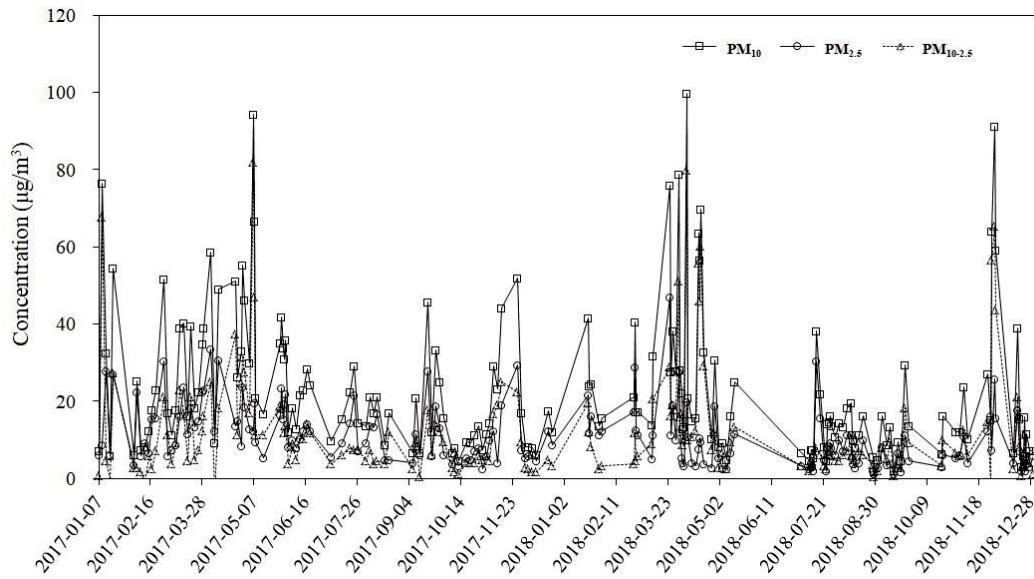


Figure 1. Variations of PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10-2.5</sub> mass concentrations at Mt. Halla-1100 Site during the study.

## 2. 이온수지 비교

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

본 연구에서는 주요 양이온과 음이온을 모두 분석하였으므로 두 양간 값의 상관성 비교를 통하여 데이터의 정확도를 개략적으로 확인할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 다음의 식에 의해 양이온과 당량농도 합( $T_{\text{Cation}}$ )과 음이온 당량농도 합( $T_{\text{Anion}}$ )을 계산하였다.

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

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

다음 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 1100고지측정소에서 채취한  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$  미세먼지의 주요 이온성분 분석 데이터를 바탕으로 하여  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$ 의 이온수지를 조사한 결과이다. Figure 2, 3의 결과에서, 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합 간의 상관관계 수( $r$ )는  $\text{PM}_{10}$ 에서 0.993,  $\text{PM}_{2.5}$ 에서 0.997로 모두 높은 선형관계를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 본 연구에서 분석한 이온성분들은 비교적 높은 정확도를 나타내고, 분석 결과의 신뢰성이 양호한 것으로 확인되었다.

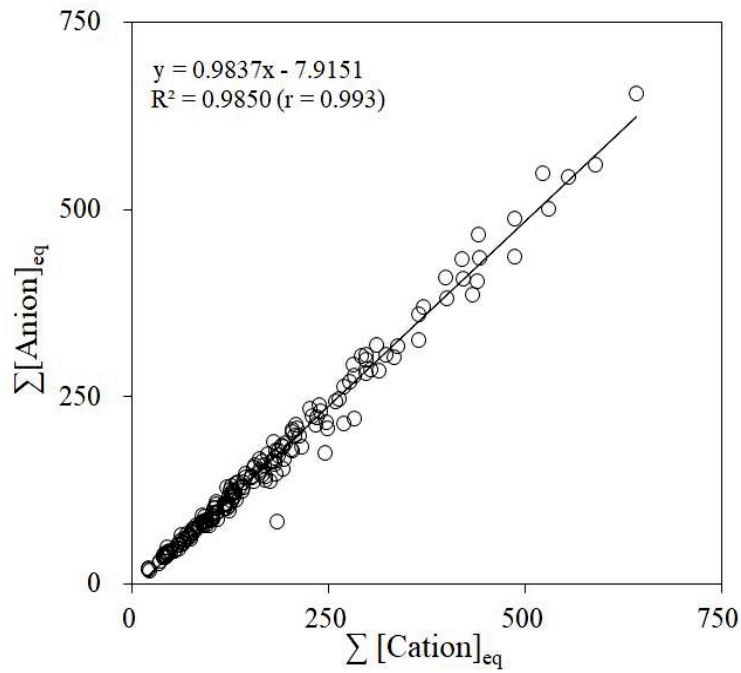


Figure 2. Correlations of  $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$  versus  $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$  for the analytical data of  $\text{PM}_{10}$  particles.

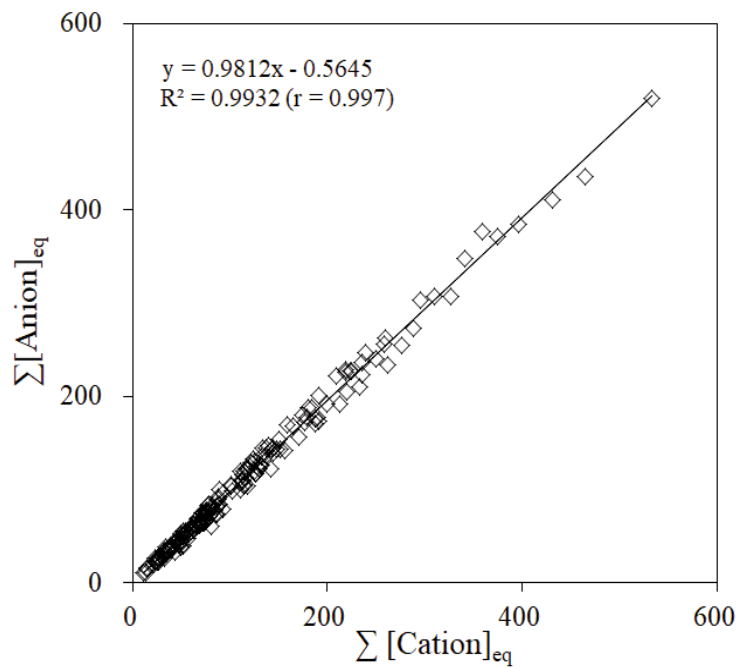


Figure 3. Correlations of  $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$  versus  $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$  for the analytical data of  $\text{PM}_{2.5}$  particles.

### 3. 미세먼지 조성

#### 3.1 조대입자 조성

##### 3.1.1 조대입자 이온성분 농도 및 조성

제주도 한라산 1100고지에서 2017년 1월부터 2018년 12월까지 채취한 총 207개 PM<sub>10</sub> 시료와 총 227개의 PM<sub>2.5</sub> 시료에 대해 수용성 이온성분을 분석하였다. 그리고 이 중 황사일, 연무일, 박무일, 강우일(3 mm 이상)을 제외하였고, PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 채취일이 동일한 106개의 시료들만을 선택하여 조대입자(PM<sub>10-2.5</sub>)의 이온성분 농도를 조사하였다(Table 6, Figure 4). 표에서 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 nss-Ca<sup>2+</sup>는 비해염(non-sea salt) 농도로 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 Ca<sup>2+</sup>의 총 농도에서 해염 농도를 뺀, 다음 식에 의해 계산하였다(Savoie *et al.*, 1987; Ho *et al.*, 2003).

$$[nss - SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - [Na^+] \times 0.251$$

$$[nss - Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - [Na^+] \times 0.04$$

PM<sub>10-2.5</sub> 조대입자의 이온성분은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Na<sup>+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Cl<sup>-</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > HCOO<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 순으로 높은 농도를 나타냈다. 이온 성분들 중에서는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 1.23 µg/m<sup>3</sup>로 가장 높은 농도를 보였고, 다음으로는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 0.52 µg/m<sup>3</sup>, Na<sup>+</sup>이 0.27 µg/m<sup>3</sup>로 높은 농도를 나타내었다.

이 중 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 대부분 화석연료의 연소 및 차량 운행 중 배출된 NO<sub>x</sub>가 오존과 에어로졸생성의 전구물질로써 작용하여, 대기 중 산화과정을 거쳐 생성되며 특히 저온고습인 조건에서 농도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 1차 오염물질인 NO<sub>x</sub>가 산화과정을 거쳐 생성된 이차오염물질인 NO와 NO<sub>2</sub>로 배출되며, 수용액 상태에서는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 변환되는 것으로 보고되고 있다(서영화, 2015; Geng *et al.*, 2013; Aardenne *et al.*, 1999). 대기 중 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 성분은 주로 HNO<sub>3</sub>과 NH<sub>3</sub> 반응에 의해 생성된 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 상태로 존재하는 것으로 알려져 있으나, 입자가 큰 조대입자의 경

우에는  $\text{HNO}_3$ 과 해염입자인  $\text{NaCl}$ 의 반응에 의해  $\text{NaNO}_3$ 형태로 존재하기도 한다 (부준오, 2019; 고희정, 2010; 정진희 등, 2008).

$\text{SO}_4^{2-}$ 는 직접적인 1차 배출오염원 보다는 화석연료 연소나 각종 화학공장과 화산 활동 등에서 배출된  $\text{SO}_2$ 가 대기 중 습한 에어로졸 입자 표면의 수용액 상태에서  $\text{H}_2\text{O}_2$ 와  $\text{O}_3$ 에 의한  $\text{SO}_2$ 의 산화과정을 통해서  $\text{SO}_4^{2-}$ 로 화학적 변환이 발생한다(유근혜 등, 2018; 황길영 등, 2008). 또한 황산은 낮은 증기압으로 대기 중에서 주로 입자 형태를 띠며, 대기 중 암모니아와 반응하여 염을 형성하는 것으로 알려져 있다(부준오, 2019; 고희정, 2010; Ansari and Pandis, 1988).

반면에 해양( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ )과 토양( $\text{nss-Ca}^{2+}$ ) 기원 성분 중  $\text{Na}^+$ 를 제외한 성분들이 인위적 기원 성분에 비해 낮은 농도를 보였고, 이중 수용성  $\text{K}^+$  이온은 전체 분석성분의 10% 정도만이 토양으로부터 유래되고 나머지는 주로 생체소각 (biomass burning) 등 이차오염물질에 의해 발생하는 것으로 보고되고 있다(박성현, 2018; 현동립, 2014; 오미석 등, 2009; McMurry *et al.*, 2004).

유기산 성분( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ )은 식물생태계에서 배출되는 휘발성 유기 화합물(VOCs)를 통해 발생하는 성분들로 알려져 있다. 식물의 성장기간 중 발생하는 대표적인 성분인 이소프렌은 높은 기온과 광량 하에 가장 중요한 산화제인 히드록시라디칼 (OH)발생에 큰 영향을 주며 이후 더욱 복잡한 유기화합물을 거쳐 에어로졸의 형태를 갖추게 되며, 지역적인 대기질에 간접적으로 영향을 미칠 가능성이 높다(심창섭, 2009).

조대입자의 조성을 발생 기원별로 조사한 결과, 인위적 기원 성분( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ )이 69.5%로 가장 높은 조성을 나타냈으며, 그 다음으로는 해염 기원 성분( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ )의 조성이 17.3%. 토양기원 성분( $\text{nss-Ca}^{2+}$ )이 8.9%, 유기산 성분( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ )이 1.3%의 조성을 차지하였다. 이러한 결과로 부터, 한라산 1100고지의 조대입자 조성은 인위적 오염물질 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 coarse particles (PM<sub>10-2.5</sub>).

Species	Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.26	0.36	0.11	1.65	0.00 <sub>2</sub>
Na <sup>+</sup>	0.27	0.20	0.21	0.96	0.00 <sub>1</sub>
K <sup>+</sup>	0.03	0.04	0.02	0.35	0.00 <sub>1</sub>
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.26	0.35	0.10	1.79	0.00 <sub>1</sub>
Mg <sup>2+</sup>	0.05	0.03	0.04	0.16	0.00 <sub>3</sub>
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.52	0.52	0.35	2.46	0.00 <sub>5</sub>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.23	1.65	0.53	6.94	0.01
Cl <sup>-</sup>	0.23	0.27	0.12	1.31	0.00 <sub>4</sub>
F <sup>-</sup>	0.00 <sub>4</sub>	0.01	0.00 <sub>1</sub>	0.04	BDL
HCOO <sup>-</sup>	0.01	0.02	0.00 <sub>4</sub>	0.13	BDL
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.03	0.03	0.02	0.13	BDL
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.00 <sub>2</sub>	0.00 <sub>2</sub>	0.00 <sub>1</sub>	0.02	BDL

BDL: Below Detection Limit

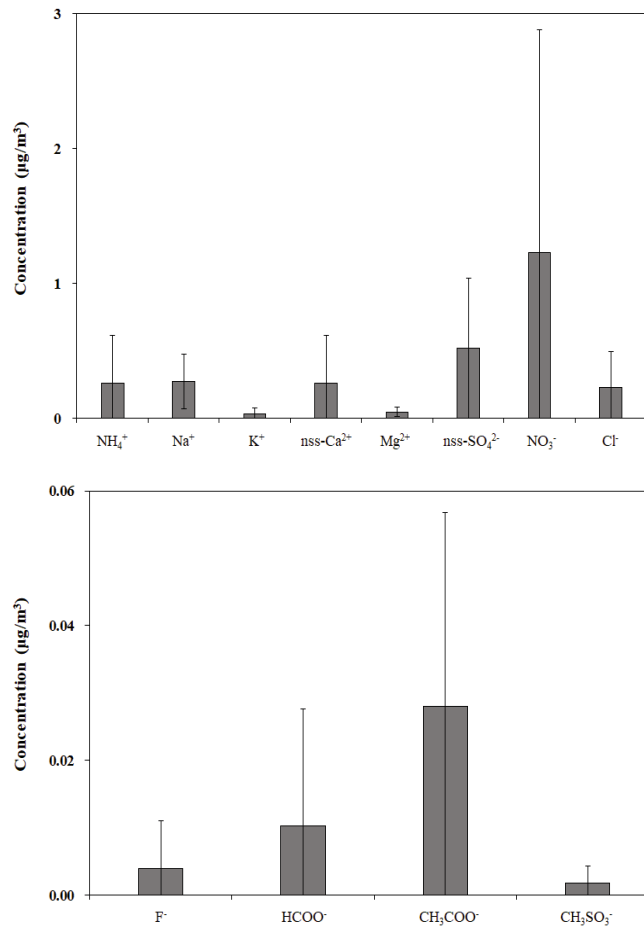


Figure 4. Comparison of ionic concentrations in coarse particles ( $\text{PM}_{10-2.5}$ ).

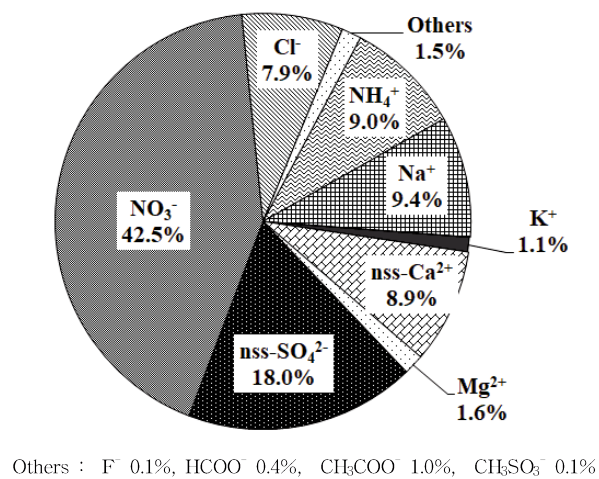


Figure 5. Composition ratio of ionic species in coarse particles ( $\text{PM}_{10-2.5}$ ).

### 3.1.2 PM<sub>10</sub> 원소성분의 농도 및 조성

대기미세먼지에는 수용성 이온성분 외에 중금속 성분이 포함되어 있는 것으로 알려져 있다. 미세먼지의 원소성분은 대표적으로 자연적으로 발생하는 지각원소 (crustal element) Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn 등과 인위적인 배출원에서 배출되는 미량원소(trace element) As, Se, V, Cr, Ni, Cd, Pb 등으로 이루어져 있어 대기오염물질의 장거리 이동 및 배출기원과 관련하여 매우 중요한 인자이다(성민영 등, 2015).

상대적으로 입자크기가 큰 조대입자에서는 주로 토양, 해염 등 자연적 현상으로 발생하는 먼지, 화산 폭발, 산림 화재, 해양 염분, 식물 등에 의해 유입되는 자연발생적 기원 성분들의 기여율이 높은 것으로 알려져 있으며 연료의 연소, 제련소 및 시멘트 공장 등의 산업시설, 폐기물 소각장 등에 의한 인위적 오염원의 영향 또한 받는 것으로 보고되고 있다(김수영, 2019; 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(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).

또한 여러 경로를 통해 노출된 중금속은 노출경로에 따라 체내 흡수되는 정도가 차이가 있으나 호흡기계로 노출된 경우 소화기계를 통한 노출에 비해 효과적으로 흡수되는 것으로 알려져 있다. 에어로졸 형태로 호흡기로 노출된 금속류는 흡입량의 약 40%가 폐에서 흡수되며, 구강을 통해 소화기계로 들어온 금속류의 경우 대개 10% 미만이 흡수된다. 호흡기로 노출된 경우 입자의 크기와 용해도는 폐에서의 흡수에 가장 큰 영향을 미친다(박정덕, 2010; Liu J *et al.*, 2008).

본 연구에서는 한라산 1100고지에서 채취한 PM<sub>10</sub> 시료에 대해 20여종의 원소 성분을 분석하였다. 이 중 황사, 연무, 박무를 제외한 비현상일(n=54)의 농도를 나타내었다(Table 7, Figure 6). 연구기간의 각 원소성분들의 평균 농도는 S > Al > Ca > Fe > Na > K > Mg > Zn > Ti > Mn > Pb > Ni > Ba > Cr > Cu > V > Sr > Cd > Mo > Co 순으로 높은 농도를 보였다. 각 성분들 중에서 인위적 발생기원인 S의 농도가 1083.6 ng/m<sup>3</sup>로 가장 높았다. 그 다음으로는 토양기원의 Al, Ca, Fe의 농도가 각각 497.9, 408.0, 320.1 ng/m<sup>3</sup>이며, 해염 기원인 Na 성분은 200.2 ng/m<sup>3</sup>로 확인되었다. 토양과 해양의 동시 기원인 Mg은 120.0 ng/m<sup>3</sup>로 나타났다. 자연기원인 토양 및 인위적 기원인 생체소각으로 인해 유입되는 K은 154.6 ng/m<sup>3</sup>로 확인되었다. Zn은 22.7 ng/m<sup>3</sup>의 농도를 나타내었고, 주로 타이어와 도로표면의 마모에 의해 발생하는 자동차에 의한 오염원으로 알려져 있다(Adachi, K, 2003). 또한 V, Ni, Cr은 각각 1.8, 4.3, 3.8 ng/m<sup>3</sup>으로 주로 기름 연소에 의해 배출되는 것으로 조사되었다. Ti는 13.6 ng/m<sup>3</sup>의 농도를 보였으며, 미량의 지각원소로 알려져 있다(유근혜 등, 2015). Pb는 5.6 ng/m<sup>3</sup>로 연료 연소, 제련과정, 여러 산업과정에서 발생하며 특히 차량연료의 연소 과정에서 발생한다. 이외에 미량 중금속 성분 Mn, Cu, Ba, Sr, Cd, Co 등은 각각 9.9, 2.8, 4.0, 1.5, 0.9, 0.2 ng/m<sup>3</sup>의 농도로 낮은 수준을 나타내었다.

또한 PM<sub>10</sub>의 원소성분 조성을 비교해 보았다(Figure 7). 원소 성분은 인위적 기원 성분(S, Zn, Pb, Ni)이 49.1%, 해염기원 성분(Na, Mg)이 11.2%, 토양기원 성분(Al, Fe, Ca)이 42.9%의 조성을 보여 이들 성분이 전체의 82.0%로 대부분을 차지하고 있는 것으로 조사되었다.

Table 7. Concentrations of elemental species in PM<sub>10</sub> particles.

Species	Concentrations (ng/m <sup>3</sup> )				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
Al	497.9	548.8	332.1	2540.8	1.3
Fe	320.1	344.7	219.8	1990.4	3.9
Ca	408.0	329.6	384.4	329.6	5.1
Na	200.2	177.2	156.1	177.2	4.1
K	154.6	150.8	98.8	150.8	11.2
Mg	120.0	122.1	82.6	122.1	4.6
S	1083.6	834.9	825.8	3885.6	148.0
Ti	13.6	17.3	9.6	116.1	0.5
Mn	9.9	11.0	6.7	68.7	0.3
Ba	4.0	3.4	3.2	15.3	0.2
Sr	1.5	1.3	1.1	6.2	0.1
Zn	22.7	22.8	13.7	121.9	0.9
V	1.8	1.3	1.5	7.4	0.1
Cr	3.8	5.9	2.4	31.5	0.0 <sub>3</sub>
Pb	5.6	5.0	3.7	18.0	0.7
Cu	2.8	2.1	2.2	9.1	0.1
Ni	4.3	4.0	3.3	22.2	0.2
Co	0.2	0.1	0.1	0.8	BDL
Mo	0.3	0.3	0.2	1.4	0.0 <sub>2</sub>
Cd	0.9	1.8	0.3	10.5	0.0 <sub>03</sub>

BDL: Below Detection Limit

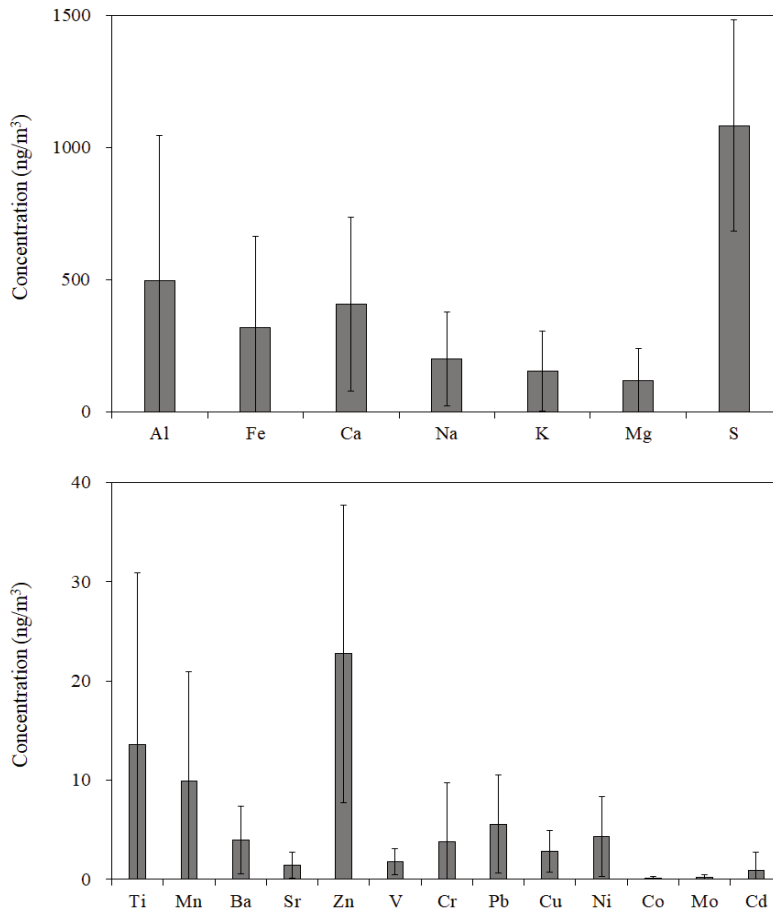


Figure 6. Comparison of elemental concentrations in PM<sub>10</sub> particles.

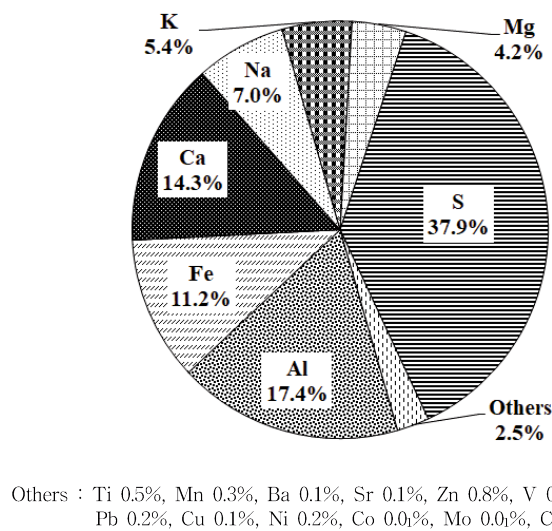


Figure 7. Composition ratio of elemental species in PM<sub>10</sub> particles.

## 3.2 미세먼지 조성

### 3.2.1 미세먼지 이온성분의 농도 및 조성

미세입자는 주로 자동차, 산업장의 연소, 소각로 등에 의해 직접 배출되는 1차 입자(primary aerosol)와 대기 중 화학반응에 의해 생성되는 펄라이트 입자(secondary aerosol)로 구성된다(정진희 등, 2008; Yao *et al.*, 2002). 미세입자는 조대입자에 비해 대기 중에서 생성되는 인위적 기원 물질이 상대적으로 많고 대기 체류시간이 길어 장거리 이동 영향이 크다. 또한, 질량대비 비표면적이 크기 때문에 입자 표면에 각종 유해가스와 중금속 등 흡착이 용이하여, 조대입자에 비해 건강에 유해한 대기오염물질이 호흡을 통해 폐의 깊은 곳까지 침투하여 인체에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다(변진여 등, 2018; 한상희 등, 2015).

앞선 PM<sub>10</sub>과 동일하게 제주도 한라산 1100고지에서 2017년 1월 1일부터 2018년 12월 31일까지 채취한 총 225개의 PM<sub>2.5</sub> 시료를 분석하였다. 이 중 황사, 연무, 박무, 강우(3 mm 이상)일을 제외하고, PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 채취일이 동일한 106개의 시료들만을 선택하여 미세먼지(PM<sub>2.5</sub>)의 이온성분 농도를 비교하였다(Table 8, Figure 8).

연구기간 중 미세먼지의 이온성분 농도는  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > K^+ > nss-Ca^{2+} > Cl^- > CH_3COO^- > CH_3SO_3^- > Mg^{2+} > HCOO^- > F^-$  순으로 높게 나타났다. 이들 성분들 중 인위적 기원 성분인  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ 는 각각 3.63, 1.37, 0.50  $\mu g/m^3$ 로 높은 농도를 보였다. 특히  $nss-SO_4^{2-}$ 는 전체  $SO_4^{2-}$  중 99.5%의 비율을 차지하는 것으로 보아, 해염으로부터 발생되어진  $SO_4^{2-}$ 는 아주 미미한 것으로 확인되었다. 또한  $nss-SO_4^{2-}$ 는 미세먼지에서 조대입자에 비해 높은 농도를 나타내는 것으로 보아  $nss-SO_4^{2-}$ 는 주로 미세먼지에 분포하는 것으로 확인되었다.

이들의 조성을 확인해 본 결과, 인위적 오염물질 기원 성분( $NO_3^-$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ )이 95.5%로 가장 높은 조성을 나타내었고, 해염기원 성분( $Na^+$ ,  $Cl^-$ ) 1.8%. 토양기원 성분( $nss-Ca^{2+}$ ) 0.6%, 유기산 성분( $CH_3COO^-$ ,  $HCOO^-$ ) 0.6%의 조성을 차지하였다. 이러한 결과로부터 미세먼지의 조성은 인위적 기원 성분들의 조성이

조대입자에 비해 상대적으로 높은 것으로 조사되었다.(Figure 9).

Table 8. Concentrations of ionic species in fine particles (PM<sub>2.5</sub>).

Species	Concentrations (µg/m <sup>3</sup> )				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.37	1.10	1.02	5.54	0.03
Na <sup>+</sup>	0.08	0.05	0.07	0.26	BDL
K <sup>+</sup>	0.06	0.05	0.05	0.25	BDL
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.03	0.03	0.02	0.22	BDL
Mg <sup>2+</sup>	0.01	0.01	0.01	0.04	BDL
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.63	2.69	2.71	15.02	0.26
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.50	1.36	0.15	10.76	0.04
Cl <sup>-</sup>	0.03	0.02	0.02	0.17	BDL
F <sup>-</sup>	0.00 <sub>2</sub>	0.00 <sub>3</sub>	0.00 <sub>1</sub>	0.02	BDL
HCOO <sup>-</sup>	0.01	0.01	0.01	0.04	BDL
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.02	0.02	0.02	0.10	BDL
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.02	0.01	0.01	0.06	0.00 <sub>2</sub>

BDL: Below Detection Limit



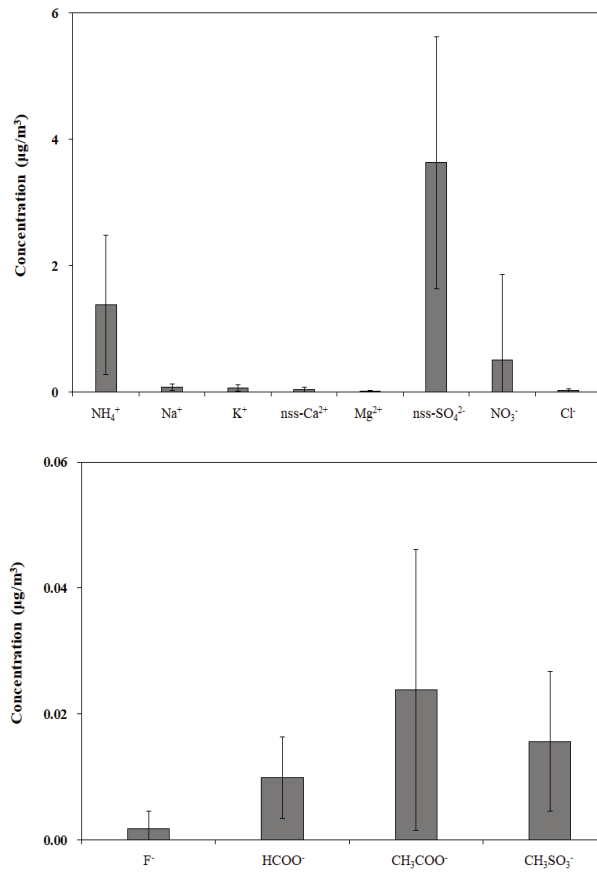


Figure 8. Comparison of ionic concentrations in fine particles ( $\text{PM}_{2.5}$ ).

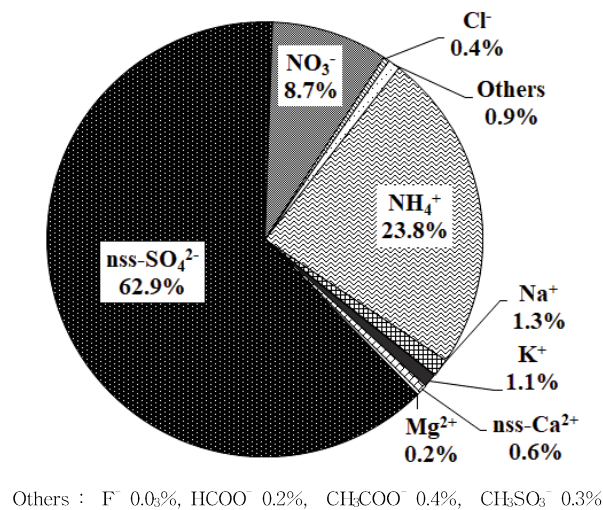


Figure 9. Composition ratio of ionic species in fine particles ( $\text{PM}_{2.5}$ ).

### 3.3 조대입자와 미세입자 조성 비교

PM<sub>10-2.5</sub>와 같은 조대입자는 자연적 발생 성분인 토양입자나 해염입자 등 기계적 분쇄과정에서 발생하는 물질들로 구성되어 있다(신수현, 2017). 반면에 미세입자는 대기 중 가스상 물질이 화학반응을 통해 입자상 물질로 전환된 이차오염물질들이 주로 기원이 되는 것으로 알려져 있다. 또한 인체 및 생태계에 미치는 피해나 국지적, 지구적 대기환경에 미치는 영향 등은 입경별 크기나 물리화학적 조성 등에 따라 크게 다르게 나타나며, 특히 많은 독성학 연구에서 미세입자가 조대입자에 비해 강한 독성학적 악영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(김민경 등, 2018; Donaldson *et al.*, 1998).

본 연구에서 조대입자와 미세입자의 농도 및 화학조성 차이를 확인하기 위하여 앞서 확인한 조대입자와 미세입자의 수용성 이온의 농도와 화학조성을 상호 비교하였다(Table 9, Figure 10). NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도는 조대입자에서 각각 0.26, 0.52 µg/m<sup>3</sup>이며, 미세입자에서는 각각 1.47, 3.63 µg/m<sup>3</sup>로 두성분 모두 미세입자에서 훨씬 높은 농도를 나타냈다. PM<sub>10-2.5</sub>/PM<sub>2.5</sub> 농도비를 비교한 결과에서는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 각각 0.2, 0.1로 조대입자에 비해 미세입자에서 많이 분포하는 것으로 나타났다.

이는 NH<sub>3</sub>가 대기 중에서 수분에 용해되고 난 후 황산, 질산 등과의 중화반응을 통해 암모늄염을 생성하기 때문이며, 특히 존재하는 산성물질 중에서 황산과 가장 잘 결합하여 황산과 함께 미세입자 영역에 주로 분포하기 때문이다(Masiol *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 1999; Ansari and Pandis, 1988).

반면에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 조대입자와 미세입자에서 각각 1.23, 0.50 µg/m<sup>3</sup>의 농도를 보였고, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도비는 2.5으로 미세입자가 아닌 조대입자에서 분포비가 높은 특징을 보이는 것으로 확인되었다. 이는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 주로 조대입자에 분포하는 하는 것으로 알려져 있는 알칼리성 토양성분들과 중화반응을 발생시키기 때문이다. 이때, 중화된 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 등과 염을 생성하면서 미세입자보다 상대적으로 조대입자에 많이 분포하는 경향을 나타나게 된다(박성현, 2018; 이순봉 등, 2011).

K<sup>+</sup>은 토양의 구성성분임과 동시에 생체소각 등으로도 발생되어 인위적 발생기원에 영향을 받기도 하는 것으로 알려져 있다. K<sup>+</sup>의 PM<sub>10-2.5</sub>/PM<sub>2.5</sub> 농도비는 0.5

로 미세입자에 분포하는 경향을 나타내는 것으로 확인되었다. 반면에 토양기원인  $\text{nss-Ca}^{2+}$  성분의  $\text{PM}_{10-2.5}/\text{PM}_{2.5}$  농도비는 7.3으로 나타났으며 토양성분들은 인위적 기원 성분들과 달리 조대입자에 분포하는 것으로 조사되었다. 또한 해염기원인  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  성분들의 농도비 역시 각각 3.6, 9.0로 토양기원성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 과 유사하게 조대입자에서 주로 분포하는 것으로 확인되었다.

조대입자와 미세입자의 수용성 이온의 화학조성을 Figure 11에 비교하였다.  $\text{NH}_4^+$ 과  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 의 조성은 조대입자에서 각각 9.0, 18.0%, 미세입자에서 각각 23.8, 62.9%로 미세입자에서 각각 3.5, 2.6배 조대입자에 비해 높았다. 반면에  $\text{NO}_3^-$ 은 조대입자와 미세입자에서 조성이 각각 42.5, 8.7%로 조대입자에서 높았고, 이러한 결과는  $\text{NH}_4^+$ 과  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  성분과 다른 패턴을 보이는 것으로 확인되었다.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$  성분은 조대입자에서 각각 9.4, 7.9, 9.4, 8.9%로 미세 입자에 비해 각각 7.2, 17.9, 6.5, 4.9배 높은 조성비를 나타내었다. 이처럼 미세먼지의 주요 이온성분들은  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  성분은 주로 미세입자에서 높은 조성을 보이는 반면,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은 조대입자에서 상대적으로 높은 조성을 보였다.

이런 결과들을 통해 한라산 1100고지의 미세먼지 성분은 토양과 해염기원 성분들은 조대입자에 주로 분포하며, 인위적 기원 성분들은 미세입자에서 더 많이 분포 하는 것을 확인할 수 있었다.

Table 9. Concentrations of ionic species and their ratios in coarse (PM<sub>10-2.5</sub>) and fine (PM<sub>2.5</sub>) particles.

Species	Concentrations (µg/m <sup>3</sup> )		PM <sub>10-2.5</sub> /PM <sub>2.5</sub> Ratio
	PM <sub>10-2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.26	1.37	0.2
Na <sup>+</sup>	0.27	0.08	3.6
K <sup>+</sup>	0.03	0.06	0.5
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.26	0.03	7.3
Mg <sup>2+</sup>	0.05	0.01	3.2
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.52	3.63	0.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.23	0.50	2.5
Cl <sup>-</sup>	0.23	0.03	9.0
F <sup>-</sup>	0.00 <sub>4</sub>	0.00 <sub>2</sub>	2.3
HCOO <sup>-</sup>	0.01	0.01	1.0
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.03	0.02	1.2
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.00 <sub>2</sub>	0.02	0.1

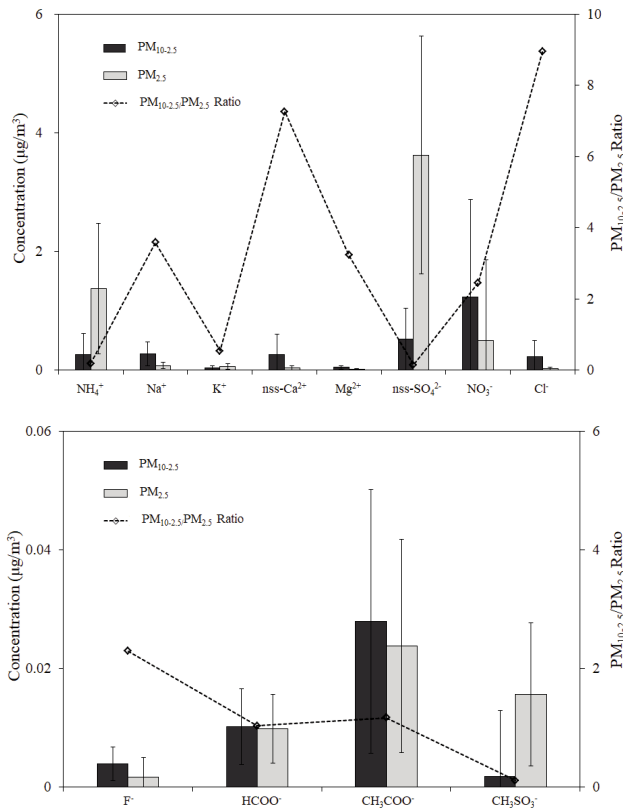


Figure 10. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in coarse and fine particles.

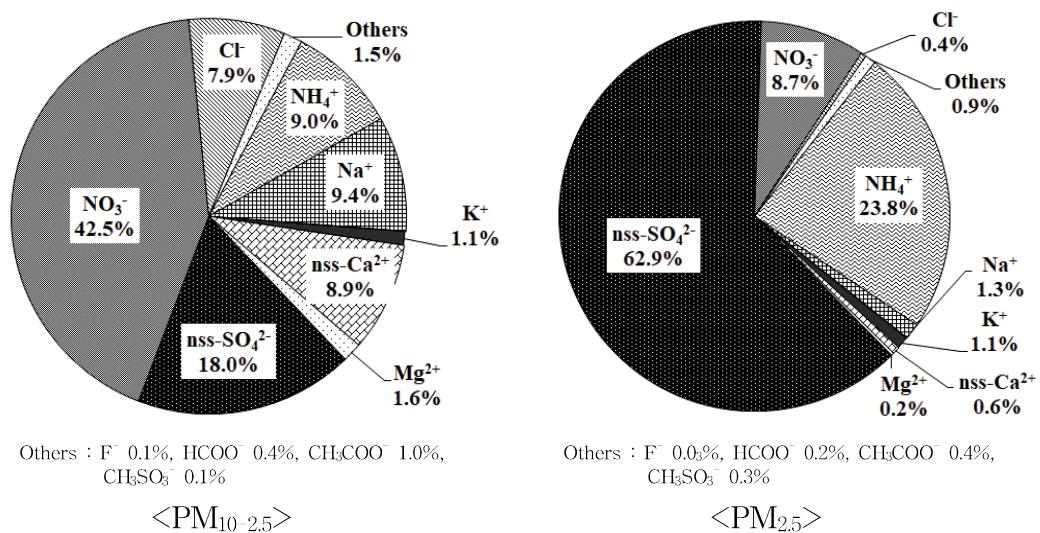


Figure 11. Composition ratios of ionic species in coarse and fine particles.

### 3.4 성분들 간 상관성

조대입자와 미세입자의 이온성분들 간에 발생기원과 특징을 확인하기 위하여 SPSS 18.0 통계프로그램을 사용하여 각 성분들 간의 상관계수(r)를 구한 결과이다(Table 12, Table 13). 먼저 조대입자에서 이온성분들 간의 상관성은  $\text{NH}_4^+$ 이  $\text{NO}_3^-$ 와의 상관계수(r)가 0.82로 가장 높은 상관성을 나타냈다. 이러한 결과는 조대입자에서  $\text{NO}_3^-$ 는  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 과 같은 염의 형태로 존재하고 있을 가능성을 큼을 의미한다.  $\text{NH}_3$ 는 대기 중에서  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  같은 산성 물질과 기상균일반응이 일어나서 염을 생성하는 것으로 알려져 있다. 이러한 반응을 통해 생성된  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 는 미세입자에 속하지만 조대입자인 토양입자에 흡착되거나 질산암모늄 산호간 응고 또는 수용성인 질산암모늄이 수증이기의 응축핵으로 작용하여 조대입자로 성장하는 것으로 알려져 있다(Yeatman *et al.*, 2001; 박진수 등, 2010).

$\text{Na}^+$ 와  $\text{Cl}^-$ 의 상관계수는 0.68로 높은 상관성을 보였고, 이 성분들은 대부분 해염으로부터 유입된 성분인 것으로 판단된다.

토양성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은  $\text{NO}_3^-$ 의 상관계수가 0.73로 높은 상관성을 보였다. 이는  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 이 산성의 질소산화물과 반응하여  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 와 같은 염의 형태로 입자에  $\text{NO}_3^-$ 가 흡수되었음을 의미한다(Rengarajan *et al.*, 2011; 김수민 등, 2010; 신선아 등, 2005). 이와 같은 반응은 토양기원인 탄산칼슘이 주로 조대입자에 분포하기 때문에 조대입자에서 더 활발한 것으로 추정된다. 또한 질소산화물이 이동오염원에 의해 주로 발생하는 것으로 알려져 있으며, 한라산 1100고지 지역은 이동오염원의 영향을 비교적 적게 받는 배경지역으로,  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{HNO}_3$ 의 중화반응은 장거리 이동 영향일 가능성이 높다고 판단된다.

미세입자에서는  $\text{NH}_4^+$ 이  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 상관계수가 각각 0.94, 0.54로 높은 상관성을 보였으며  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$  등의 결합 형태로 대기 중에 존재하는 것으로 알려져 있다(강충민 등, 2001; Utsunomiya *et al.*, 1996). 또한  $\text{K}^+$ 은  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 와 각각 0.71, 0.50의 상관성을 나타내었다. 따라서  $\text{K}^+$ 은  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ 와 같은 염의 형태로 존재하는 것으로 추정된다.

또한 원소성분의 상관성을 동일한 방법으로 비교하였다(Table 12).  $\text{PM}_{10}$  원소 성분들 중 토양 지표물질인 Al이 Fe, Ca, K, Mg과의 상관계수가 각각 0.69,

0.58, 0.67, 0.75로 높은 상관성을 보였다. 미량 원소성분 중에는 Ti, Mn, Sr과의 상관계수가 각각 0.79, 0.70, 0.70으로 높은 상관성을 보였으며 이를 통해 대부분 토양입자로부터 유입되었을 것으로 추정된다. 토양 지표성분중 하나인 Fe 역시 Ca, K, Mg, Ti, Sr과의 상관계수가 각각 0.85, 0.91, 0.94, 0.89, 0.92로 토양성분들 간의 높은 상관성을 나타내고 있다. 또 K은 Mg, S, Ti, Ba, Sr, Ni 등과의 상관계수가 각각 0.88, 0.73, 0.83, 0.81, 0.91, 0.78로 나타났고, 이는 인위적인 영향과 토양의 영향을 모두 받는 것으로 판단된다.

Table 10. Cross correlations between ionic species of coarse particles (PM<sub>10-2.5</sub>).

Species	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	nss <sup>-</sup> Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	nss <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.00											
Na <sup>+</sup>	-0.13	1.00										
K <sup>+</sup>	0.09	0.00	1.00									
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.45	-0.03	0.47	1.00								
Mg <sup>2+</sup>	0.30	0.62	0.28	0.65	1.00							
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.40	-0.06	0.28	0.38	0.27	1.00						
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.82	-0.01	0.25	0.73	0.56	0.18	1.00					
Cl <sup>-</sup>	-0.02	0.68	-0.03	0.05	0.51	-0.22	0.12	1.00				
F <sup>-</sup>	0.42	-0.01	0.20	0.85	0.59	0.26	0.64	0.10	1.00			
HCOO <sup>-</sup>	0.24	0.07	0.14	0.39	0.27	0.34	0.26	-0.08	0.36	1.00		
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.08	0.13	0.10	0.10	0.17	-0.04	0.11	0.04	0.08	0.16	1.00	
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.20	0.12	0.12	0.05	0.14	0.60	0.04	-0.18	0.00	0.21	0.00	1.00



Table 11. Cross correlations between ionic species of fine particles (PM<sub>2.5</sub>).

Species	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	nss <sup>-</sup> Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	nss <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.00											
Na <sup>+</sup>	0.25	1.00										
K <sup>+</sup>	0.76	0.22	1.00									
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.24	-0.04	0.33	1.00								
Mg <sup>2+</sup>	-0.02	0.47	0.06	0.35	1.00							
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.94	0.27	0.71	0.27	0.01	1.00						
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.54	0.18	0.50	0.07	0.04	0.24	1.00					
Cl <sup>-</sup>	-0.02	0.24	-0.09	0.15	0.15	-0.07	0.06	1.00				
F <sup>-</sup>	0.24	0.11	0.29	0.14	0.03	0.12	0.49	0.14	1.00			
HCOO <sup>-</sup>	0.47	0.08	0.57	0.28	0.10	0.47	0.20	0.16	0.09	1.00		
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.03	0.22	-0.02	-0.10	0.17	0.05	-0.02	0.00	-0.03	0.28	1.00	
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.73	0.27	0.57	0.21	0.09	0.77	0.24	-0.17	0.27	0.35	0.13	1.00

Table 12. Cross correlations between elemental species of PM<sub>10</sub> particles.

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	0.69	1.00																		
Ca	0.58	0.85	1.00																	
Na	0.34	0.41	0.38	1.00																
K	0.67	0.91	0.79	0.44	1.00															
Mg	0.75	0.94	0.81	0.54	0.88	1.00														
S	0.61	0.58	0.51	0.32	0.73	0.53	1.00													
Ti	0.79	0.89	0.70	0.53	0.83	0.94	0.54	1.00												
Mn	0.70	0.88	0.74	0.41	0.81	0.86	0.60	0.88	1.00											
Ba	0.51	0.78	0.72	0.32	0.81	0.68	0.62	0.67	0.81	1.00										
Sr	0.70	0.92	0.90	0.40	0.91	0.91	0.60	0.79	0.78	0.77	1.00									
Zn	0.44	0.29	0.44	0.28	0.32	0.26	0.60	0.34	0.45	0.42	0.30	1.00								
V	0.41	0.05	0.39	0.58	0.47	0.55	0.38	0.59	0.46	0.44	0.43	0.25	1.00							
Cr	0.05	0.09	0.10	0.07	0.00	0.01	0.08	0.11	0.34	0.47	-0.02	0.39	0.15	1.00						
Pb	0.44	0.56	0.66	0.16	0.69	0.43	0.76	0.34	0.45	0.66	0.70	0.44	0.20	0.02	1.00					
Cu	0.55	0.67	0.69	0.22	0.70	0.52	0.70	0.50	0.60	0.73	0.69	0.49	0.31	0.25	0.83	1.00				
Ni	0.75	0.87	0.74	0.47	0.78	0.86	0.54	0.90	0.86	0.69	0.76	0.42	0.60	0.23	0.42	0.64	1.00			
Co	0.69	0.93	0.84	0.47	0.89	0.90	0.63	0.88	0.85	0.75	0.87	0.39	0.58	0.08	0.55	0.64	0.89	1.00		
Mo	0.20	0.40	0.44	0.23	0.56	0.27	0.60	0.24	0.30	0.62	0.47	0.32	0.25	0.10	0.68	0.65	0.26	0.43	1.00	
Cd	0.06	0.13	0.11	0.12	0.27	0.05	0.32	0.09	0.12	0.37	0.19	0.16	0.02	0.04	0.37	0.37	0.04	0.16	0.7	1.00

### 3.5 미세먼지 성분의 배출원 특성

조대입자와 미세입자의 발생기원 및 배출 특성을 확인해 보기 위해서 통계프로그램(SPSS 18.0)을 이용하여 주성분분석(Principal component analysis, PCA)을 실시하였다. PCA란 다변량 통계해석의 여러 가지 방법 중에서도 기본적인 방법으로 변수들의 상호관련성을 소수의 요인(factor)으로 추출하여 전체변수들의 공통요인을 찾아내 각 변수가 받는 영향의 정도와 그 집단의 특성을 규명하는 통계 분석 방법으로 알려져 있다(유은철 등, 2004; Oravisjärvi *et al.*, 2003; 최종성, 2000). 이러한 주성분 분석은 경우 오염원의 기여도를 정량화 할 수 없다는 문제점을 가지고 있으나, 변수들 간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대기분진 구성물질의 기원을 유추하거나 오염원 성분표 등에 대한 자료가 미약한 지역에 적용할 수 있는 기능성과 편리성을 가지고 있어 여러 지역에서 사용되고 있다(조용성 등, 2003; Roscoe *et al.*, 1982).

PCA은 일련의 관측된 변수에 근거하여 직접 관찰할 수 없는 요인을 확인하기 위한 것이며 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하는 것이 그 목적이다. 구체적으로 다음과 같은 목적으로 이용된다. 첫째, 변수들을 축소해 여러 개의 관련 있는 변수들이 하나의 요인으로 묶여지게 하므로써 많은 변수들이 적은 수의 요인으로 줄어들 수 있게 한다. 둘째, 불필요한 변수들을 제거하여 요인에 포함되지 않게 하거나 포함되더라도 중요도가 낮은 변수들을 찾을 수 있게 한다. 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(김수영, 2019; 김나경, 2004; 김나경 등, 2003). 대개 여러 변수들 간의 상관 matrix에서 인자 적재치가 클수록 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론할 수 있다.

본 연구에서는 연구기간 중 비현상일에 포집된 조대입자와 미세입자 성분들의 이온분석 결과를 바탕으로 요인분석을 실시하였다. PCA 분석 시 최적인자의 수는 1 이상의 고유값을 나타내는 인자를 추출하였고, 베리맥스(Varimax) 회전법

을 이용하여 결과를 산출하였다(Table 13, Table 14, Table 15).

조대입자의 이온성분에 대해 주성분분석 결과 총 4개의 인자(Factor)를 추출하였으며, 이때 설명력은 73.0%를 보였다. 첫 번째 Factor는 27.9%의 설명력을 나타냈고,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 높은 적재값을 통해 이들은 토양과 인위적 기원 물질이 혼재되어 나타나는 것으로 조사되었다. 그리고 두 번째 Factor는 18.0%의 설명력을 나타내었고,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ 이 높은 적재값으로 보아 해염기원 성분의 영향을 받는 것으로 확인되었다. 세 번째 Factor에서는 15.4%의 설명력을 보였으며,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 가 높은 것으로 보아 인위적 기원 영향을 받으며, 또한  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 의 높은 적재값을 통해 플랑크톤과 같은 해양 생물에 의해 방출된 환원성 황화합물들의 영향을 받은 것으로 판단된다. 위 결과로부터 한라산 1100고지의 조대입자 성분들의 발생기원을 추정해본 결과, 인위적 기원 물질과 토양이 혼재된 오염원, 인위적 기원, 해염의 영향을 받고 있는 것으로 조사되었다.

미세입자의 주성분분석 결과에서는 총 69.9% 설명력을 보였고, 4개의 인자(Factor)를 추출하였다. 첫 번째와 두 번째 인자는 각각 31.1%, 13.8%의 설명력을 보였다.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 의 높은 적재값을 통해 인위적기원 영향을 받는 것으로 확인되었다. 세 번째 인자는 15.3%의 설명력으로  $\text{nss-Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 이 높은 적재값을 나타내어 토양기원의 영향을 받는 것으로 확인하였다. 위의 분석 결과로부터 미세입자의 배출원 특성은 인위적 기원의 영향을 가장 많이 받고, 해염과 토양의 영향을 받는 것으로 추정된다.

또한  $\text{PM}_{10}$ 의 원소성분 분석결과를 이용하여 동일한 방법으로 주성분분석을 실시하였다(Table 15). 총 4개의 인자가 추출되었으며, 전체 설명력은 82.8%를 나타내었다. 첫 번째 인자는 46.2%의 설명력을 보였고 Al, Fe, Ca, K, Mg, Ti, Mn, Ba, Sr, Pb, Cu, Ni, Co등 대부분의 성분이 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자는 설명력이 17.3%로 Pb, Cu, Mo, Cd 성분들이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째와 네 번째 인자는 각각 9.7%, 9.6%의 설명력을 보였고 Na, V, Zn, Cr가 높은 적재값을 나타내는 것으로 확인되었다.

Table 13. Results of principal component analysis for ionic species in coarse particles.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
$\text{NH}_4^+$	0.78	-0.09	0.26	-0.15
$\text{Na}^+$	-0.12	0.94	0.11	0.08
$\text{K}^+$	0.21	-0.03	0.18	0.60
nss- $\text{Ca}^{2+}$	0.83	0.05	0.10	0.39
$\text{Mg}^{2+}$	0.55	0.70	0.17	0.26
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	0.26	-0.08	0.84	0.12
$\text{NO}_3^-$	0.92	0.08	0.02	0.05
$\text{Cl}^-$	0.09	0.87	-0.24	-0.10
$\text{F}^-$	0.82	0.08	0.01	0.25
$\text{HCOO}^-$	0.28	0.00	0.35	0.45
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	-0.05	0.09	-0.12	0.71
$\text{CH}_3\text{SO}_3^-$	-0.05	0.04	0.90	0.00
Eigenvalue	3.35	2.16	1.85	1.41
Variance (%)	27.9	18.0	15.4	11.7
Cumulative (%)	27.9	45.9	61.3	73.0

Table 14. Results of principal component analysis for ionic species in fine particles.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.90	0.30	-0.06	0.05
Na <sup>+</sup>	0.16	0.25	0.25	0.75
K <sup>+</sup>	0.82	0.31	0.08	-0.05
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.39	-0.08	0.73	-0.36
Mg <sup>2+</sup>	0.03	-0.05	0.70	0.44
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.93	0.06	-0.03	0.07
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.30	0.80	-0.02	0.03
Cl <sup>-</sup>	-0.19	0.28	0.59	0.12
F <sup>-</sup>	0.10	0.80	0.11	-0.05
HCOO <sup>-</sup>	0.63	-0.04	0.27	0.09
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.10	-0.19	-0.04	0.71
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.81	0.07	-0.09	0.19
Eigenvalue	3.73	1.66	1.54	1.46
Variance (%)	31.1	13.8	12.8	12.2
Cumulative (%)	31.1	45.0	57.8	69.9

Table 15. Results of principal component analysis for elemental species of PM<sub>10</sub> particles.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Al	0.78	0.06	0.13	0.15
Fe	0.93	0.18	0.19	0.05
Ca	0.84	0.26	0.04	0.13
Na	0.28	0.13	0.80	0.04
K	0.86	0.40	0.19	-0.01
Mg	0.92	0.05	0.33	-0.03
S	0.55	0.56	0.07	0.24
Ti	0.86	0.02	0.41	0.11
Mn	0.84	0.10	0.22	0.35
Ba	0.65	0.45	0.14	0.41
Sr	0.91	0.31	0.09	-0.04
Zn	0.28	0.28	0.06	0.68
V	0.38	0.07	0.73	0.15
Cr	-0.03	-0.02	0.09	0.91
Pb	0.54	0.70	-0.22	0.11
Cu	0.60	0.59	-0.10	0.32
Ni	0.85	0.03	0.32	0.26
Co	0.88	0.22	0.29	0.10
Mo	0.18	0.93	0.14	0.08
Cd	-0.10	0.85	0.17	-0.01
Eigenvalue	9.25	3.47	1.93	1.92
Variance (%)	46.2	17.3	9.7	9.6
Cumulative (%)	46.2	63.6	73.2	82.8

### 3.6 기류 이동경로별 조성 비교

우리나라는 아시아 대륙의 동쪽에 위치하여 지정학적으로 외부에서 유입되는 월경성 오염물질의 영향을 받을 수밖에 없는 불리한 조건에 있다(김기주, 2018). 따라서 대기 미세먼지의 성분의 유입 및 이동 경로를 파악하기 위하여 비현상일을 대상으로 하여 역궤적 분석을 실시하였다. 역궤적분석은 미국 NOAA의 HYSPLIT4.0 (HYbrid Single-particle Lagrangian Intergrated Trajectory) 모델과 GDAS (Global Data Assimilation System) 자료를 이용하여 군집분석을 실시하였다. 역궤적 분석의 모사시간은 48시간으로 정하였고, 출발 시간은 해당날짜의 매 00 UTC로 설정하였다(송정민 등, 2016; Draxler and Rolph, 2013).

본 연구에서는 비현상일의 조대입자, 미세입자 시료의 채취 일이 동일한 시기를 중심으로 역궤적 군집분석을 실시하였다. 군집분석 결과 5개의 군집(n=106)으로 분리되었다, Cluster 1은 중국 중부, Cluster 2는 중국 북부 Cluster 3은 중국 남부 Cluster 4는 한반도 Cluser 5는 북태평양으로 나타났다. 그 결과 Cluster 1(25%, n=26), Cluster 2(16%, n=17), Cluster 3(26%, n=28), Cluster 4(20%, n=21), Cluster 5(13% n=14) 빈도를 보였고 연구 기간에 중국으로부터의 기류 유입빈도가 전체의 67%로 가장 많은 것으로 확인되었다.

조대입자와 미세입자의 주요 이온성분 농도를 Cluster 별로 확인하여 기류의 이동경로별 변화를 비교하였다(Table 16). 조대입자에서  $\text{NSS-SO}_4^{2-}$ 의 농도는 Cluster 3( $0.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ),와 Cluster 4( $0.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에서 가장 높은 농도를 보였고, 미세입자에서 역시 Cluster 3( $4.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )과 Cluster 4( $3.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에서 높은 농도를 나타냈다.  $\text{NH}_4^+$ 성분은 조대입자에서 Cluster 1( $0.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Cluster 3( $0.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 미세입자에서는 Cluster 3( $1.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Cluster 1( $1.56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에서 높은 농도를 보였다.  $\text{NO}_3^-$ 는 조대입자에서 Cluster 1( $1.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )과 Cluster 4( $1.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), 미세입자에서는 Cluster 1( $1.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Cluster 2( $0.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )에서 높은 농도를 보였다. 이처럼 조대입자와 미세입자 모두 Cluster 1과 Cluster 3구간의 농도가 높은 경향을 나타내었으며, 특히 인위적 기원 성분들은 중국대륙과 한반도 지역으로부터 기류가 유입될 때 높은 농도를 나타낸 것으로 조사되었다.



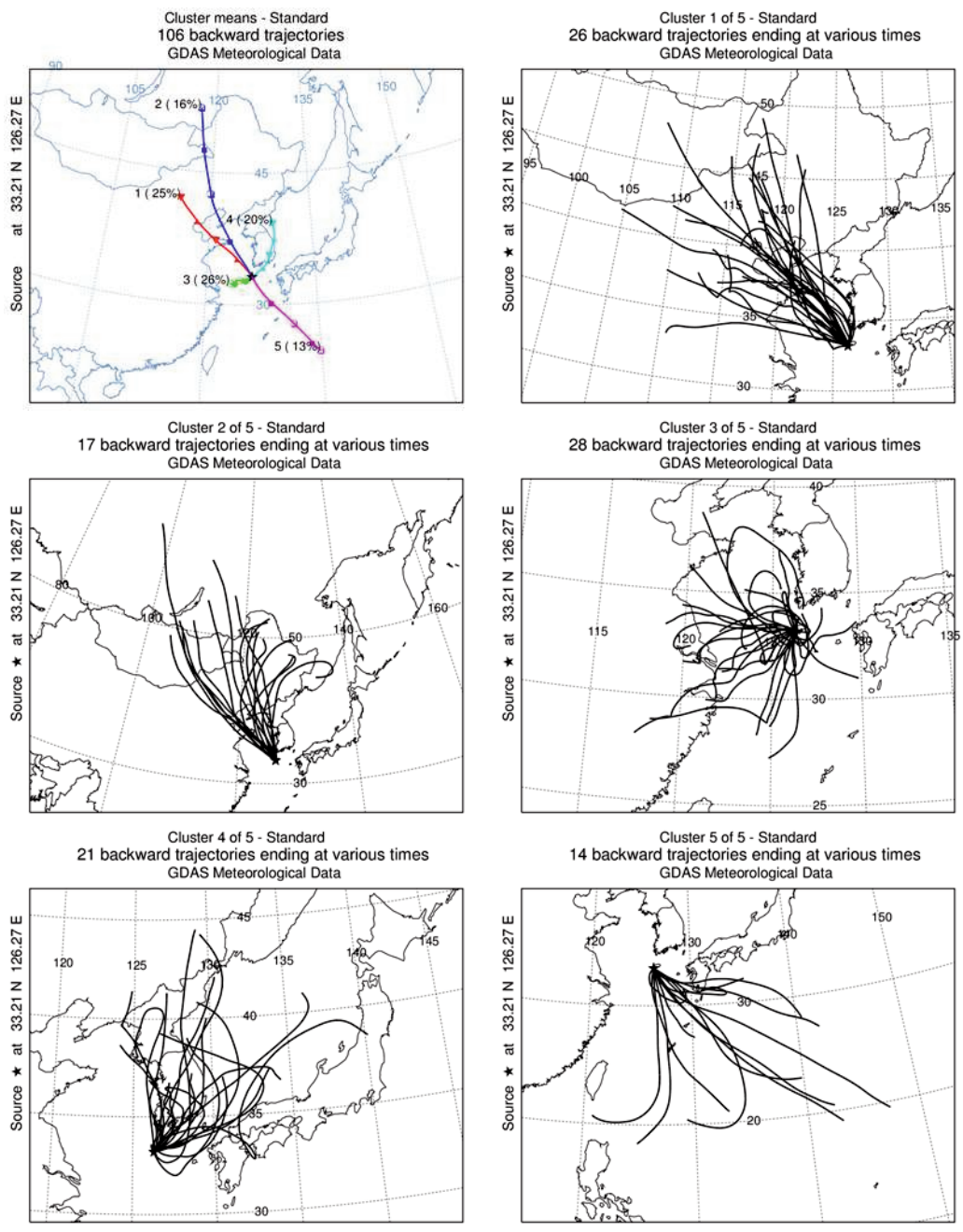


Figure 12. Clustered back trajectories of air masses at Mt. Halla-1100 site.

Table 16. Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of ionic species for the inflow pathways of Cluster 1~5.

Species	Coarse Particle					Fine Particle				
	Clus- ter 1	Clus- ter 2	Clus- ter 3	Clus- ter 4	Clus- ter 5	Clus- ter 1	Clus- ter 2	Clus- ter 3	Clus- ter 4	Clus- ter 5
$\text{NH}_4^+$	0.38	0.14	0.31	0.26	0.09	1.56	0.85	1.77	1.29	0.98
$\text{Na}^+$	0.22	0.29	0.20	0.34	0.39	0.07	0.08	0.06	0.08	0.11
$\text{K}^+$	0.03	0.05	0.04	0.03	0.02	0.08	0.06	0.06	0.06	0.02
nss- $\text{Ca}^{2+}$	0.35	0.30	0.28	0.21	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.02
$\text{Mg}^{2+}$	0.05	0.05	0.04	0.05	0.06	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	0.40	0.23	0.67	0.43	0.35	3.60	2.28	4.88	3.66	2.78
$\text{NO}_3^-$	1.74	1.15	1.20	1.25	0.38	1.21	0.44	0.28	0.21	0.13
$\text{Cl}^-$	0.26	0.31	0.14	0.19	0.29	0.03	0.03	0.02	0.02	0.04
$\text{F}^-$	0.01	0.05	0.003	0.003	0.001	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001
$\text{HCOO}^-$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	0.02	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03
$\text{CH}_3\text{SO}_3^-$	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01

#### 4. 기상현상별 화학조성 특성

##### 4.1 황사 미세먼지의 화학조성

사막은 세계 육지의 41%에 육박하며 자연적으로 팽창과 수축을 반복하는 매우 역동적인 환경이다(Safriel and Adeel, 2008; Tucker *et al.*, 1991). 그러나 최근 높은 증발량, 적은 강수량 등 다양한 이유로 인한 식물 성장저하는 급격한 생태계 파괴를 일으키며 사막화가 확대, 가속되고 있는 실정이다(Pi *et al.*, 2009). 특히 중국은 1950년부터 1980년까지 급격한 사막화가 진행되었으며, 사막화 저지 운동으로 일부 지역은 사막화 현상이 감소하는 추세를 보였지만 전반적으로 증가하는 추세에 있다(한현경 등, 2018; Lee *et al.*, 2005).

황사(Asian dust)는 주로 봄철 3~5월 사이에 중국의 서북쪽에 위치하고 있는 건조한 지역인 타클라마칸사막, 중국 북부와 몽고의 남부에 걸쳐 있는 고비사막, 오르도스사막, 로에스 몽골고원, 중국 내몽고의 황토고원 등지에서 겨우내 얼어 있던 토양이 녹아 발생하여 유입되며, 모래먼지가 북서풍 및 편서풍을 타고 장거리로 수송되어 봄철 대기오염을 일으키는 주요한 요인이 되어왔다(김수영, 2019; 기상청, 2012). 황사는 지표의 습도가 낮고 표층풍속이 강할 시에 발생하기 때문에 조대입자가 증가하는 경향을 보인다. 황사 유입 시 토양에서 기원한 Ca, Al, Fe 등과 더불어 질산염 등의 화학 성분들의 농도가 뚜렷하게 증가한다(임철수 등, 2016; 송승주 등, 2015; KMA, 2009).

기상청에 발표한 자료에 따르면 2002년부터 2011년 동안 우리나라에서 관측된 황사의 경우, 그 발원지가 내몽골고원 67%, 고비사막 13%, 만주 19%, 황토고원 1%, 로서 내몽골고원이 주 발원지로 밝혀졌다(기상청, 2018).

최근에는 만주지역의 황사 발생횟수가 크게 증가하고 있고 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).

기상청에서는 황사 관측을 세계기상기구(World Meteorological Organization, WMO)의 권고에 따라 목측(맨눈으로 관측)하고 있으며, 일반적으로 황사가 발생

하면 하늘이 누런색을 띠거나 심하면 황갈색으로 보인다(기상청, 2014). 그리고 황사특보를 위하여 계기 관측 결과로 활용되기도 한다. 또한 PM<sub>10</sub> 미세먼지의 농도가 일정농도 이상이거나 가시적으로 흙먼지를 관찰할 수 있을 때 황사현상으로 판단하고 있다. 황사의 대기환경 기준은 PM<sub>10</sub> 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<sub>10</sub> 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 연구기중에 2017년 5월 6일(1차), 2017년 5월 7일(2차), 2018년 4월 6일(3차), 2018년 4월 15일(4차), 2018년 11월 28일(5차), 2018년 11월 30일(6차), 2018년 12월 1일(7차)에 걸쳐 총7회에 걸쳐 황사가 발생하였고, 이 때 채취한 PM<sub>10</sub> 평균 질량농도는 77.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났으며, 이는 옅은 황사에 해당하는 수준인 것으로 확인되었다. 특히 2018년 4월 6일(3차)에는 99.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 보였고, PM<sub>2.5</sub>에서 역시 2018년 4월 6일(3차)에서 20.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 가장 높았다(Table 17).

황사기간에 조대입자와 미세입자로 구분하여 이온 질량농도비를 비교한 결과에서 황사기간 PM<sub>10-2.5</sub>/PM<sub>2.5</sub> 평균 농도비가 4.7로 황사기간에 미세먼지가 증가하는 것으로 확인되었다. 황사 발생일 중 질량농도가 높았던 1차, 2차, 3차, 6차의 기류 이동경로를 역궤적으로 확인해본 결과, 고비사막과 내몽골 고원 지역에서 발원한 후 기류가 중국의 주요 공단지역이 밀집된 산시성, 허베이성, 산둥성 지방 등을 거쳐 한라산 1100고지로 유입되는 것으로 조사되었다(Figure 13).

황사 시 조대입자와 미세입자의 농도를 구분하여 비현상일과 비교해본 결과 조대입자 질량농도는 61.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일 10.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 약 6.2배 증가하였고, 미세입자는 15.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일에 비해 1.6배 증가한 것으로 조사되었다. 이처럼 황사 시 질량농도는 조대입자가 미세입자에 비하여 더 많이 증가하는 것으로 확인되었다(Table 18).

Table 17. Mass concentrations of PM<sub>10</sub>, PM<sub>10-2.5</sub> and PM<sub>2.5</sub> particles for Asian dust (AD) days.

Particulate Matter	Concentration (µg/m <sup>3</sup> )			Ratio
	PM <sub>10</sub>	PM <sub>10-2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10-2.5</sub> /PM <sub>2.5</sub>
1st AD (17.05.06)	94.4	81.9	12.5	6.57
2nd AD (17.05.07)	66.8	47.1	19.6	2.40
3rd AD (18.04.06)	99.8	79.8	20.0	4.00
4th AD (18.04.15)	63.5	55.7	7.8	7.13
5th AD (18.11.28)	64.0	56.6	7.5	7.56
6th AD (18.11.30)	91.1	65.3	25.8	2.53
7th AD (18.12.01)	59.2	43.5	15.7	2.78
Mean AD	77.0	61.4	15.5	4.48
NE <sup>1)</sup>	19.3	10.0	9.6	1.04

<sup>1)</sup>NE: Non-event

Table 18. AD/NE ratios of PM<sub>10-2.5</sub> and PM<sub>2.5</sub> mass concentration during Asian dust days.

Particulate Matter	Concentration (µg/m <sup>3</sup> )		Ratio
	Asian dust	Non-event	AD/NE
PM <sub>10</sub>	80.6	19.3	4.0
PM <sub>10-2.5</sub>	61.4	10.0	6.2
PM <sub>2.5</sub>	16.1	9.6	1.6

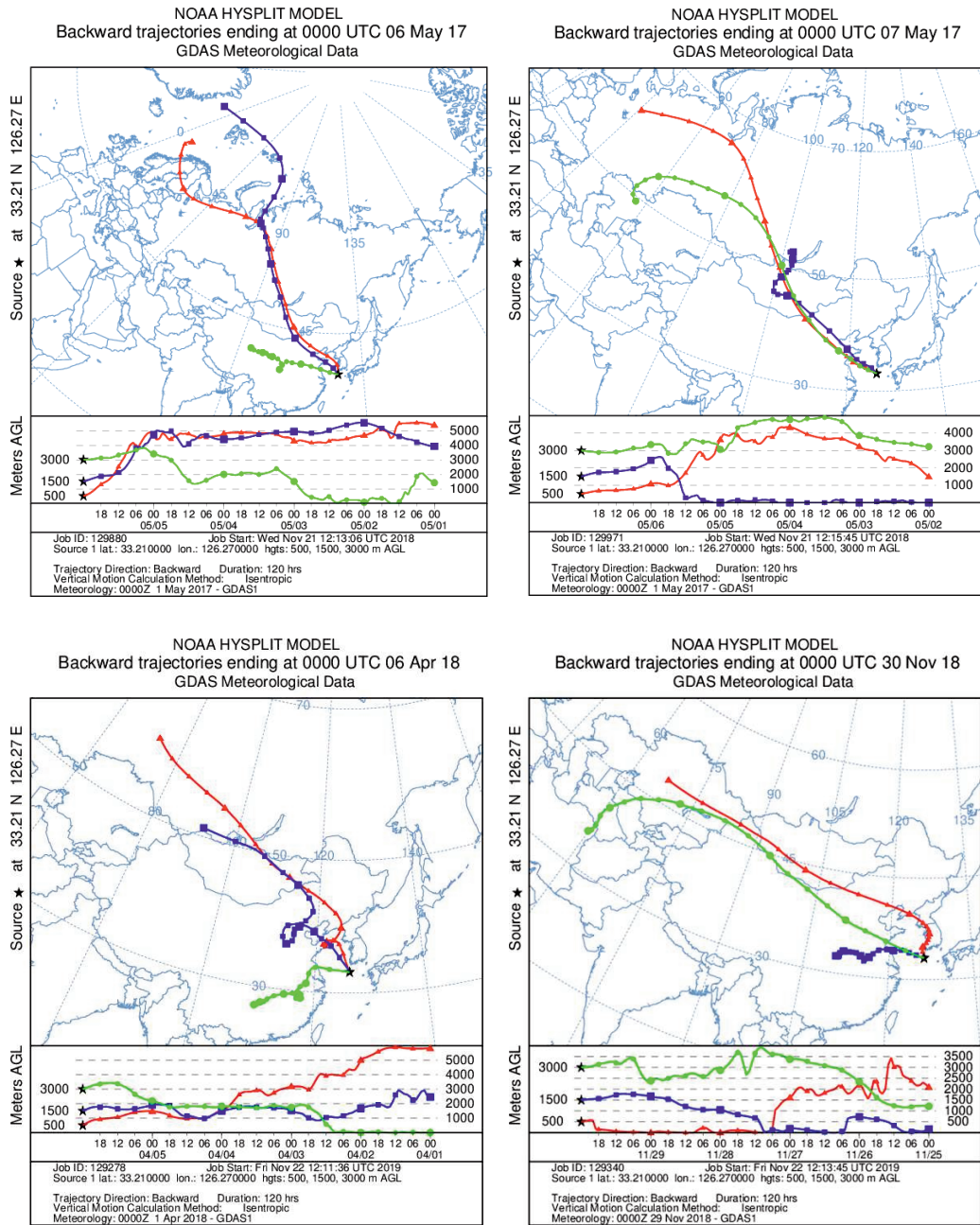


Figure 13. 5-Day back trajectories for the Asian dust days on March 6, 2017 March 7, 2017 and on April 6, 2018, November 30, 2018 at Mt. Halla-1100 site.

황사 시 조대입자와 미세입자의 수용성 이온성분 농도를 비교하여 Table 19에 나타내었다(Table 19, Figure 14~Figure 15).

조대입자의 이온농도는  $\text{NO}_3^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$  순이었고, 미세입자는  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^- > \text{HCOO}^- > \text{F}^-$  순으로 조대입자와 미세입자의 농도는 서로 다른 경향을 나타내었다.

황사기간에 토양기원 성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$  농도가 조대입자에서  $2.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일에 비해 8.3배 증가하였고, 미세입자 또한  $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일에 비해 8.4배 농도가 높았다. 인위적 기원인  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 는 황사 시 조대입자에서  $1.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$  농도로 비현상일에 비해 3.6배 증가하였다. 반면에 미세입자에서는  $3.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일과 큰 변화가 없는 것으로 확인되었다.  $\text{NO}_3^-$  성분 역시 황사 시 조대입자와 미세입자에서 각각  $4.73, 0.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일에 비해 각각 3.9, 1.5배 증가하였다.  $\text{NO}_3^-$  성분이 조대입자에서 증가율이 높은 이유는 황사 시  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 와 함께 질소산화물을 형성하여 입자 표면에 부착되거나 화학반응을 일으켜  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 과 같은 염 형태로 조대입자에 분포되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다(Rengarajan *et al.*, 2011; 신선아 등, 2005).

또한  $\text{NH}_4^+$ 은 조대입자에서 비현상일에 비해 2.6배 증가하였다. 반면에 미세입자에서는 큰 변화가 없는 것으로 보아  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 과 유사한 경향을 보이는 것으로 확인되었다. 특히 황사 시 미세입자에서  $\text{NH}_4^+$ 의 농도가 낮은 이유는 염기성 물질과 중화반응을 일으키면서 이때 생성된  $\text{NH}_3$ 가 기화되기 때문으로 판단된다(고희정, 2010).

황사 시 조대입자와 미세입자의 이온조성을 비교한 결과, 인위적 기원인  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ 이 황사 시 조대입자와 미세입자에서 각각 69.0, 88.9%로 가장 높은 비율을 차지하였다. 특히 조대입자에서 토양 기원성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 이 비현상일에 비해 2.3배 증가하였다. 해염 성분( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ )은 조대입자에서 6.9%의 조성비를 나타냈다. 위의 결과를 종합해 보면 황사 시 토양기원성분인 토양기원 성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 가 크게 증가하는 특징을 보이는 것으로 조사되었다.

Table 19. Concentrations and ratios of ionic species in coarse and fine particles for Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				Ratio	
	PM <sub>10-2.5</sub>		PM <sub>2.5</sub>		PM <sub>10-2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>
	AD	NE	AD	NE	AD/NE	AD/NE
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.67	0.26	1.34	1.37	2.6	1.0
Na <sup>+</sup>	0.43	0.27	0.09	0.08	1.6	1.2
K <sup>+</sup>	0.21	0.03	0.10	0.06	6.3	1.6
nss-Ca <sup>2+</sup>	2.14	0.26	0.30	0.04	8.3	8.4
Mg <sup>2+</sup>	0.12	0.05	0.05	0.01	2.5	3.5
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.88	0.52	3.32	3.63	3.6	0.9
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.73	1.23	0.74	0.50	3.9	1.5
Cl <sup>-</sup>	0.30	0.23	0.06	0.03	1.3	2.4
F <sup>-</sup>	0.02	0.00 <sub>4</sub>	0.01	0.00 <sub>2</sub>	4.0	3.1
HCOO <sup>-</sup>	0.02	0.01	0.02	0.01	1.5	1.6
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.03	0.03	0.04	0.02	1.1	1.6
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.00 <sub>4</sub>	0.00 <sub>2</sub>	0.02	0.02	2.0	1.2



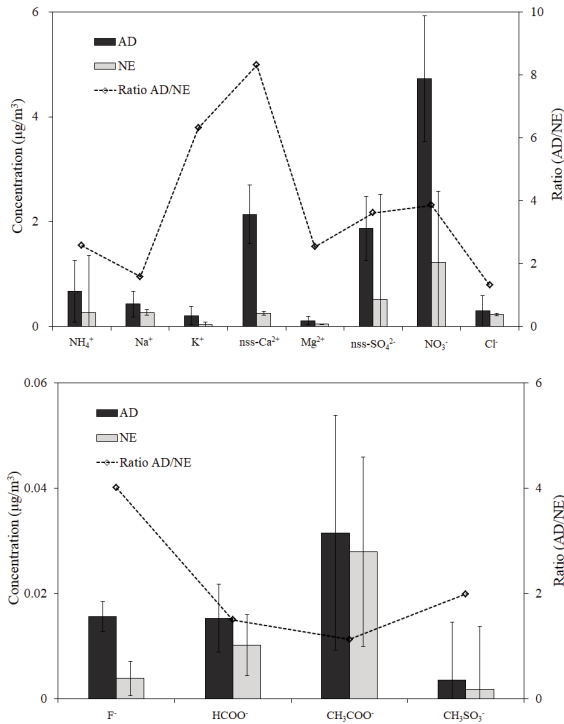


Figure 14. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in coarse particles for Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

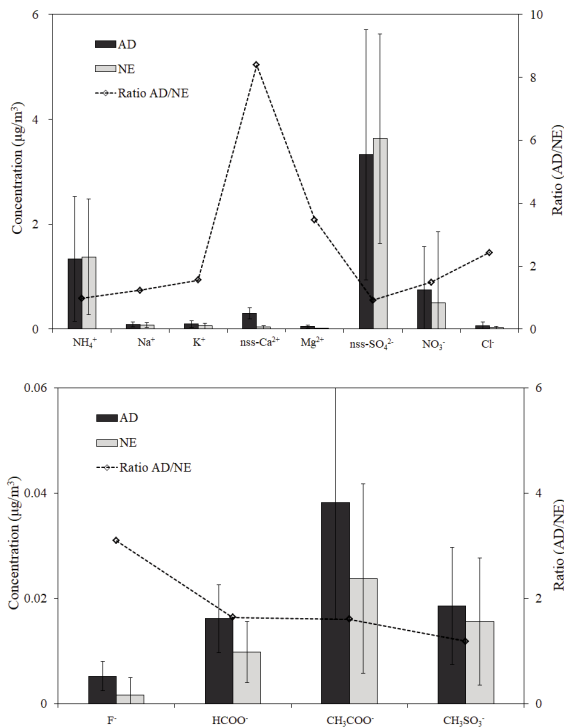


Figure 15. Comparison of concentrations and ratios of ionic species in fine particles for Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

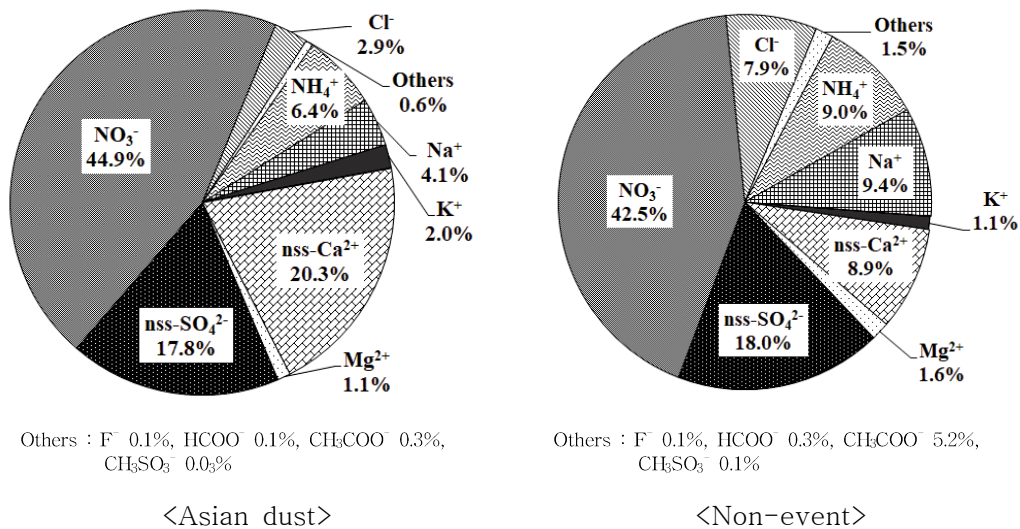


Figure 16. Composition ratios of ionic species in coarse particles for Asian dust and non-event days.

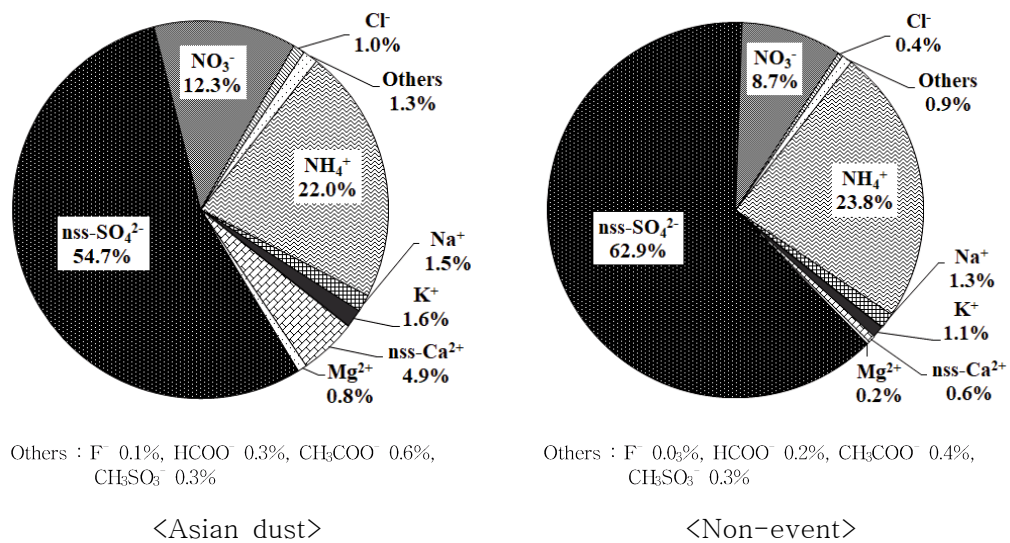


Figure 17. Composition ratios of ionic species in fine particles for Asian dust and non-event days.

황사 시 PM<sub>10</sub>의 원소 성분을 비교한 결과 조대입자에서 원소성분의 농도는 Al > Ca > Fe > S > Mg > K > Na > Ti > Mn > Zn > Ni > Ba > Sr > Pb > Cr > V > Cu > Cd > Co > Mo 순으로 나타났다(Table 19, Figure 17).

황사 시 토양기원인 Al, Fe, Ca, K과 Ti, Mn, Ba, Sr 성분들은 비현상일에 비해 각각 4.5, 5.9, 5.2, 4.8, 5.6, 6.1, 3.6, 5.8배 증가하였다. 그리고 해염기원 성분인 Na와 Mg은 황사 시 비현상일에 비해 각각 2.4, 7.7배 농도가 높았다. 그리고 인위적 기원 성분은 S, Pb, Ni, Cd은 각각 1.2, 1.3, 4.7, 1.6배 농도가 증가하는 것으로 확인되었다.

각 원소 성분들의 조성을 비현상일과 비교해 본 결과, 토양 기원 성분(Al, Fe, Ca)이 PM<sub>10</sub>에서 62.9%로 비현상일에 비해 1.5배 높았다. 그리고 해염 성분들(Na, Mg)은 황사 시 조성이 14.2%로 비현상일에 비해 1.3배 증가하는 것으로 조사되었다(Figure 19).

Table 20. Concentrations and ratios of elemental species in PM<sub>10</sub> particles for Asian dust (AD) and non-event (NE) days

Species	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )		Ratio
	PM <sub>10</sub>		PM <sub>10</sub>
	AD	NE	AD/NE
Al	2223.3	497.9	4.5
Fe	1890.5	320.1	5.9
Ca	2102.8	408.0	5.2
Na	475.7	200.2	2.4
K	741.3	154.6	4.8
Mg	929.3	120.0	7.7
S	1291.6	1083.6	1.2
Ti	75.7	13.6	5.6
Mn	60.3	9.9	6.1
Ba	14.4	4.0	3.6
Sr	8.4	1.5	5.8
Zn	28.1	22.7	1.2
V	4.6	1.8	2.6
Cr	5.4	3.8	1.4
Pb	7.1	5.6	1.3
Cu	4.4	2.8	1.6
Ni	20.1	4.3	4.7
Co	0.8	0.2	5.2
Mo	0.3	0.3	1.3
Cd	1.4	0.9	1.6

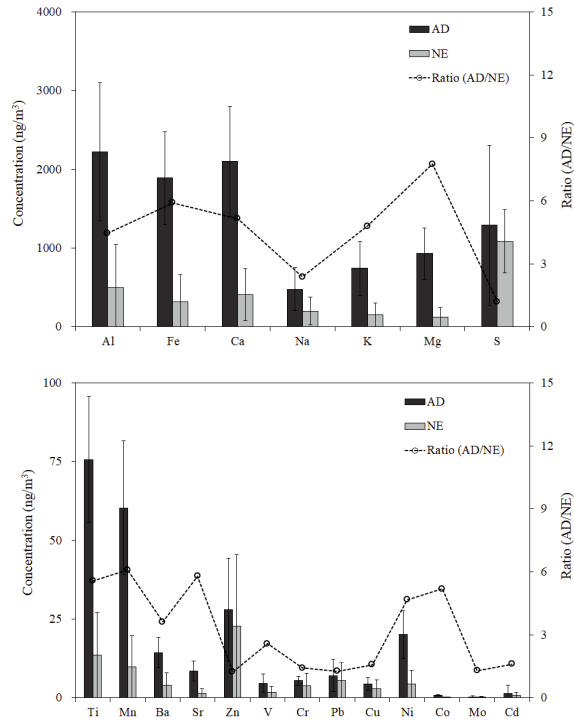
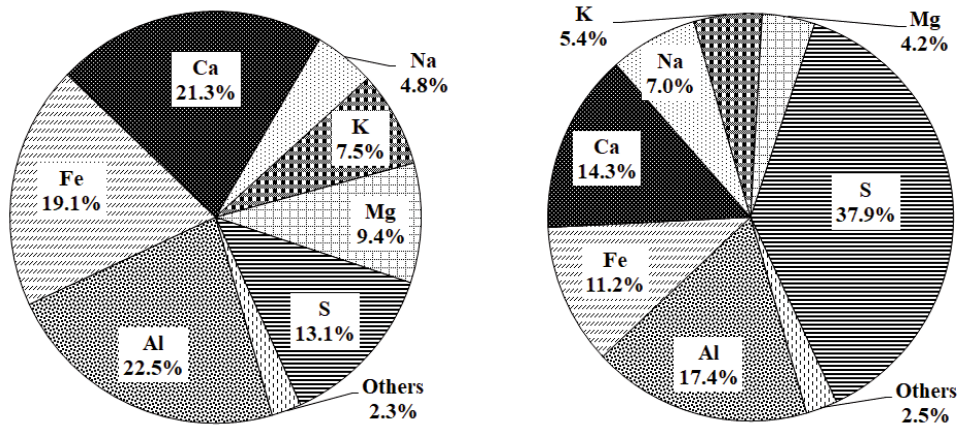


Figure 18. Comparison of concentrations of elemental species and their ratios in PM<sub>10</sub> particles for Asian dust (AD) and non-event (NE) days.



Others : Ti 0.8%, Mn 0.6%, Ba 0.1%, Sr 0.1%, Zn 0.3%, V 0.05%, Cr 0.1%, Pb 0.1%, Cu 0.0%, Ni 0.2%, Co 0.0%, Mo 0.0%, Cd 0.0%

Others : Ti 0.5%, Mn 0.3%, Ba 0.1%, Sr 0.1%, Zn 0.8%, V 0.1%, Cr 0.1%, Pb 0.2%, Cu 0.1%, Ni 0.2%, Co 0.0%, Mo 0.0%, Cd 0.0%

<Asian dust>

<Non-event>

Figure 19. Composition ratios of elemental species in PM<sub>10</sub> particles for Asian dust and non-event days.

## 4.2 연무 미세먼지의 화학조성

우리나라 기상청에서는 세계기상기구 권고에 따라 목측 시정이 10 km 미만이며 상대습도가 75% 이상으로 높을 때 공기의 색이 우유 빛으로 흐려보이는 현상을 연무로 말한다. 시정에 따라 연무의 강도는 0( $\geq 4$  km), 1(2~ 4 km), 2(< 2 km)로 구분된다. 고농도 미세먼지는 대체로 연무(Haze)의 형태를 띠고 있으며, 최근 연무 발생일 수가 꾸준히 증가하고 있다(환경부, 2013; Shi *et al.*, 2016). 빈번하게 발생하고 있는 연무의 유해성이 널리 알려지면서 국민적 관심이 높아진 만큼, 국가적인 차원에서 연무에 대처하기 위한 여러 가지 노력을 하고 있다(기상청, 2014).

연무현상은 화산분출물이나 바람에 날린 먼지, 황사 등 천연의 먼지가 공기 중에 섞여서 발생이 일어나지만 도시나 공업지대와 같은 오염지역에서는 공장과 주택으로 부터의 연기, 자동차 배기가스 등 인공적 오염물질에 의해서 발생하기도 한다. 연무 오염을 일으키는 외부 요인으로 낮은 풍속, 낮은 대기경계층 높이, 높은 상대습도 등 매우 안정한 기상조건들이 간주 될 수 있으며(Ma *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2018a, 2018b), 내부 발생 요인으로는 격렬한 2차 에어로졸의 생성과 관련된다고 알려져 있다(Yu *et al.*, 2018a; Liu *et al.*, 2017). 2015년 중국 베이징에서 발생한 연무는 상대습도가 수용액 반응에 유리한 조건인 90%이었고(Liu *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2015), 지면의 풍속은 2 m/s 이하로 대기오염 물질의 확산을 방해하는 것으로 확인되었다(유근혜 등, 2018; Sun *et al.*, 2016).

2차 유기 및 무기 에어로졸의 생성은 일반적으로 미세입자의 오염을 야기 하는 인자로 알려져 있다. 국내에서 수행된 연구 결과에서 연무 시 인위적 기원 물질인 암모늄, 질산염, 황산염의 생성이 급격하게 증가하는 것으로 보고되고 있다(유근혜 등, 2018; 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 15일로 조대입자의 질량농도는 15.8  $\mu$

g/m<sup>3</sup>로 비현상일(10.0 µg/m<sup>3</sup>)에 비해 1.6배 높았고, 미세입자는 21.4 µg/m<sup>3</sup>로 비현상일(9.6 µg/m<sup>3</sup>) 보다 2.2배 증가하였다.

수용성 이온성분 농도는 조대입자에서  $\text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$  순이며, 미세입자는  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^- > \text{HCOO}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{F}^-$  순으로 높은 농도를 나타냈다 (Table 21, Figure 20~Figure 21). 그리고 인위적 기원 성분인  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ 은 조대입자에서 3.19, 0.58 µg/m<sup>3</sup>로 비현상일에 비해 각각 2.6, 2.2배 높았다. 또한 미세입자에서  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  성분은 3.41, 6.20, 3.28 µg/m<sup>3</sup>로 조대입자에 비해 각각 6.8, 1.7, 2.4배로 높은 증가율을 보였다.

연무 시  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  성분의 조성은 조대입자에서 각각 58.9, 7.6, 10.6%로 전체 성분 중 77.3%의 조성을 차지하였다. 미세입자에서 이들 성분들의 비율이 각각 25.6, 46.4, 24.6%의 조성을 나타냈으며 전체 조성의 96.6%로 연무 시에 이들 성분들의 조성이 많이 증가하는 것으로 조사되었다. 그 이유는 대기 암모니아는 황산 또는 질산과 중화반응에 의해  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  또는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  등의 암모늄염을 생성하여 미세먼지에 분포하는 것으로 알려져 있고, (고희정 등, 2016; Robarge *et al.*, 2002; Seinfeld and Pandis, 1998) 연무 발생 시 다른 성분들에 비해 특히  $\text{NO}_3^-$ 의 농도와 조성이 급증하는 것으로 보아 연무 시에는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 보다  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  형태의 암모늄염이 주를 이루어 연무 입자에 분포하고 있는 것으로 판단된다.

반면에 해염 기원의  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 은 연무 시 조대입자와 미세입자에서 각각 11.0%, 1.0%의 조성을 보였고, 토양기원의  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 은 조대입자와 미세입자에서 각각 9.2, 0.4%의 조성비를 나타내었다. 이러한 결과로부터 연무 발생 시 인위적 기원 성분들의 농도가 증가하였고, 이 중  $\text{NO}_3^-$  성분이 영향을 가장 많이 미치는 것으로 판단된다.

Table 21. Concentrations and ratios of ionic species in coarse and fine particles for haze (HZ) and non-event (NE) days.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				Ratio	
	PM <sub>10-2.5</sub>		PM <sub>2.5</sub>		PM <sub>10-2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>
	HZ	NE	HZ	NE	HZ/NE	HZ/NE
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.58	0.26	3.28	1.37	2.2	2.4
Na <sup>+</sup>	0.26	0.27	0.07	0.08	1.0	0.9
K <sup>+</sup>	0.04	0.03	0.15	0.06	1.3	2.5
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.50	0.26	0.08	0.04	1.9	2.1
Mg <sup>2+</sup>	0.06	0.05	0.01	0.01	1.3	0.9
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.42	0.52	6.20	3.63	0.9	1.7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.19	1.23	3.41	0.50	2.6	6.8
Cl <sup>-</sup>	0.33	0.23	0.07	0.03	2.7	2.7
F <sup>-</sup>	0.01	0.00 <sub>4</sub>	0.00 <sub>3</sub>	0.00 <sub>2</sub>	1.5	1.5
HCOO <sup>-</sup>	0.01	0.01	0.02	0.01	2.4	2.4
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.02	0.03	0.02	0.02	0.8	1.0
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.00 <sub>1</sub>	0.00 <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.6	1.5



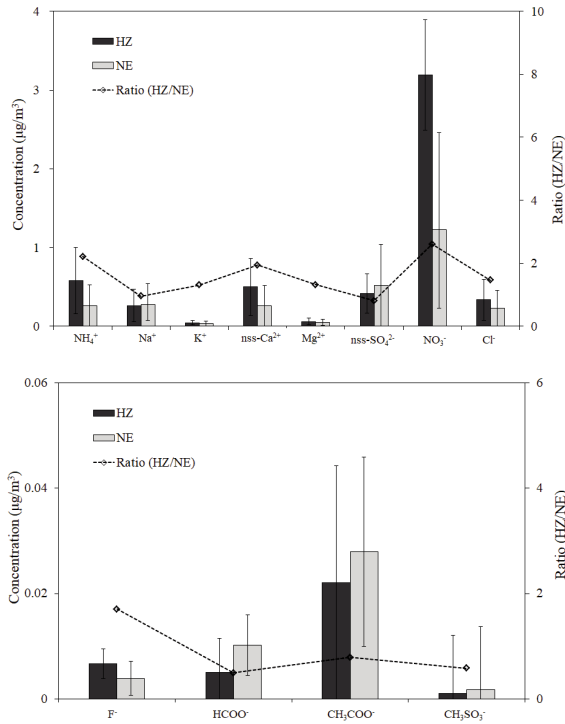


Figure 20. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in coarse particles for haze (HZ) and non-event (NE) days.

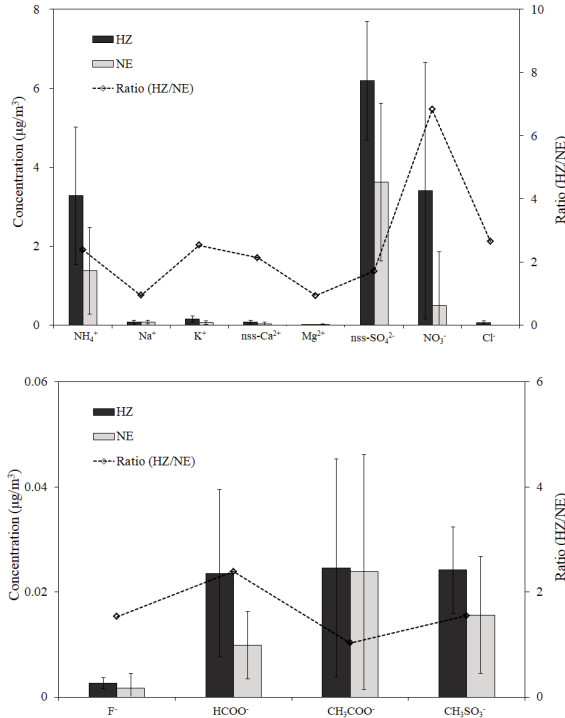


Figure 21. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in fine particles for haze (HZ) and non-event (NE) days.

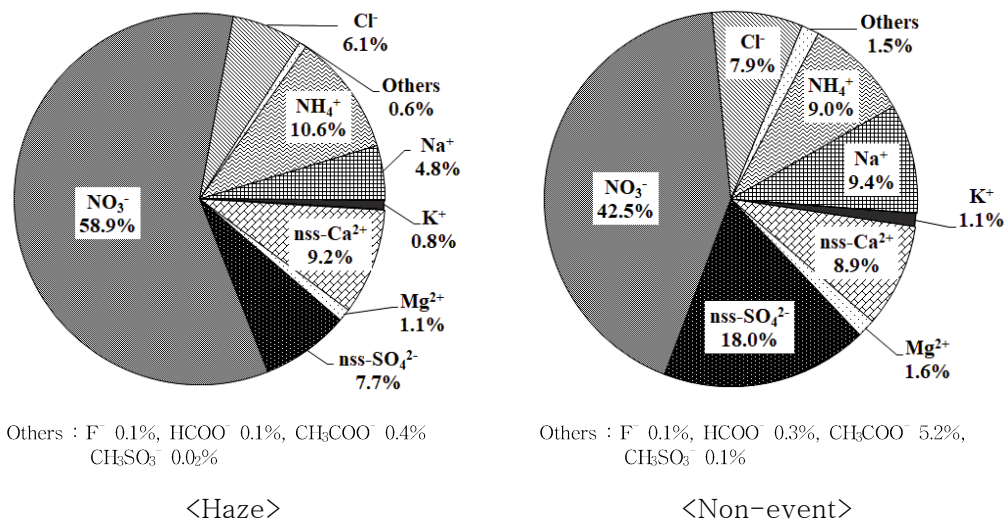


Figure 22. Composition ratios of ionic species in coarse particles for haze and non-event days.

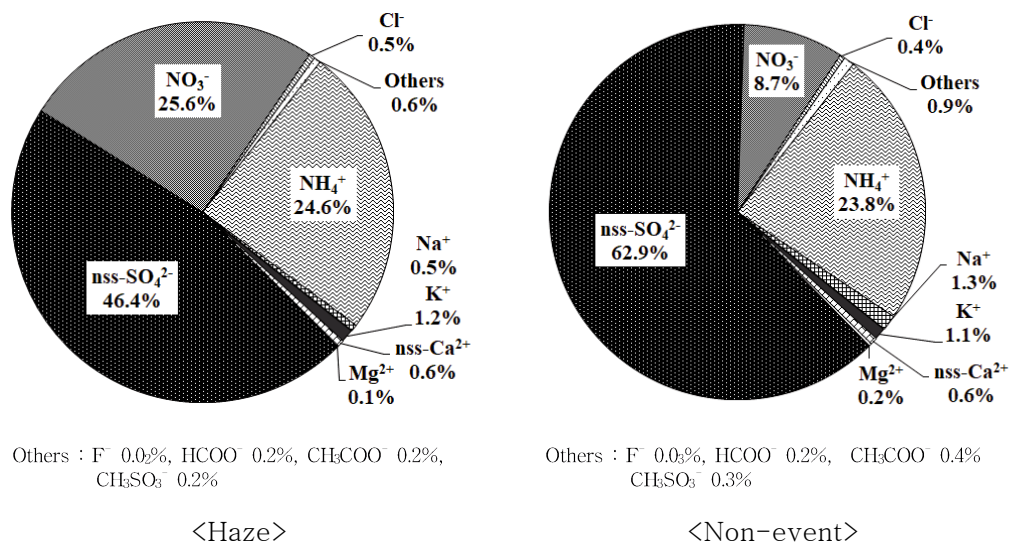


Figure 23. Composition ratios of ionic species in fine particles for haze and non-event days.

연무 기간에 PM<sub>10</sub>의 원소성분 농도는 S > Ca > Al > Fe > Na > K > Mg > Zn > Mn > Ti > Pb > Ni > Cu > Cr > Ba > V > Sr > Cd > Mo > Co 순으로 높게 나타났다(Table 22, Figure 25).

연무 시 토양기원 성분인 Al, Fe, Ca의 농도는 370.38, 287.69, 472.95 ng/m<sup>3</sup>로 확인되었다. 그리고 Ti, Mn, Ba, Sr 성분은 12.29, 14.14, 3.30, ng/m<sup>3</sup> 비현상일과 비슷한 경향을 보였다. 반면에 인위적 기원인 S, Pb, Ni 성분은 비현상일에 비해 1.1~1.6배 다소 증가하는 특징을 보였다.

또한 연무 시 PM<sub>10</sub> 원소성분들의 조성을 비교해 본 결과, 인위적 성분(S, Zn, Pb, Ni)은 46.0%로 비현상일에 비해 1.2배 높았다. 그러나 토양 지표성분(Al, Fe, Ca)은 35.5%, 해염지표 성분(Na, Mg) 11.4%로 나타났다.

위의 결과로부터 역궤적 분석을 확인한 결과, 고농도 연무 발생한 2017년 1월 18일, 2017년 11월 26일, 2018년 3월 24일, 2018년 12월 18일의 기류(air mass)가 1500 m 고도에서 중국의 인구가 밀집되어있는 장진지 지역 및 중국 동부의 공단 지역 등 오염지역을 거쳐 제주로 유입된 것으로 나타났다(Figure 26). 이러한 결과로 보아 중국 동부에서 발생한 고농도 미세먼지로부터 기류가 유입된 것으로 확인되었으며, 연무 시 우리나라의 대기질은 대부분 중국의 산업단지 영향을 받은 것으로 판단된다.

Table 22. Concentrations and ratios of elemental species in PM<sub>10</sub> particles for haze (HZ) and non-event (NE) days.

Species	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )		Ratio
	PM <sub>10</sub>		PM <sub>10</sub>
	HZ	NE	HZ/NE
Al	370.4	497.9	0.7
Fe	287.7	320.1	0.9
Ca	472.9	408.0	1.2
Na	229.9	200.2	1.1
K	186.7	154.6	1.2
Mg	133.7	120.0	1.1
S	1421.9	1083.6	1.3
Ti	12.3	13.6	0.9
Mn	14.1	9.9	1.4
Ba	3.3	4.0	0.8
Sr	1.7	1.5	1.2
Zn	30.6	22.7	1.3
V	2.1	1.8	1.1
Cr	3.6	3.8	0.9
Pb	9.1	5.6	1.6
Cu	3.6	2.8	1.3
Ni	4.6	4.3	1.1
Co	0.2	0.2	1.2
Mo	0.2	0.3	0.9
Cd	0.2	0.9	0.6

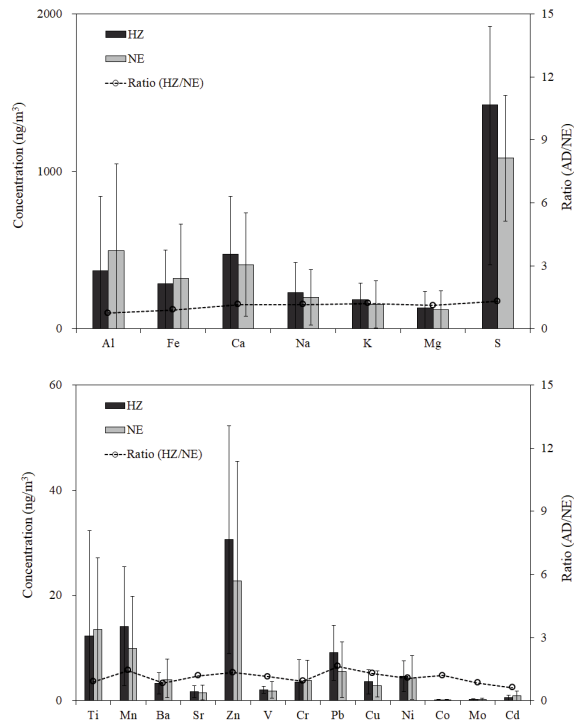


Figure 24. Comparison of concentrations of elemental species and their ratios in PM<sub>10</sub> particles for haze (HZ) and non-event (NE) days.

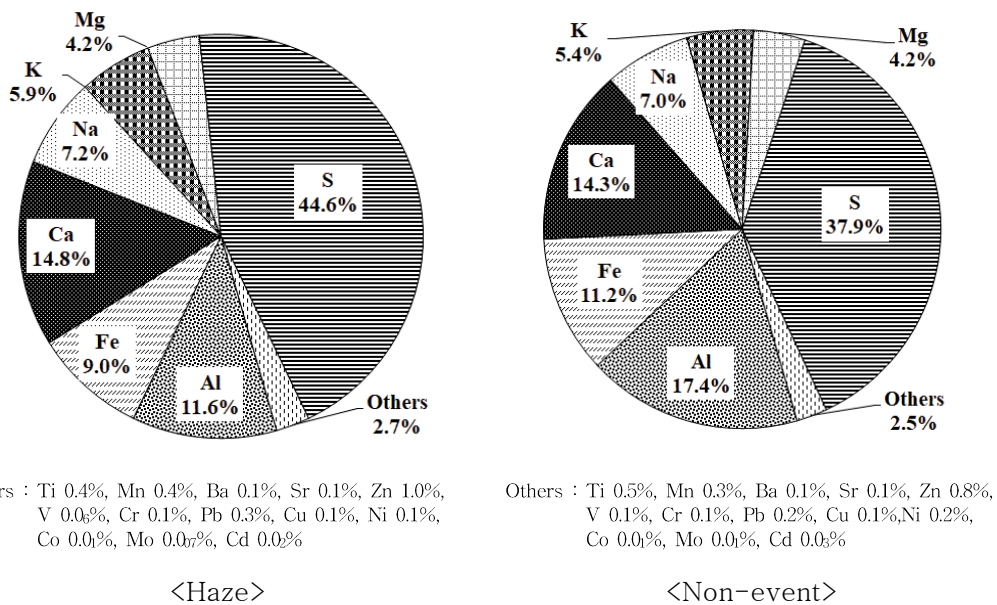


Figure 25. Composition ratios of elemental species in PM<sub>10</sub> particles for haze and non-event days.

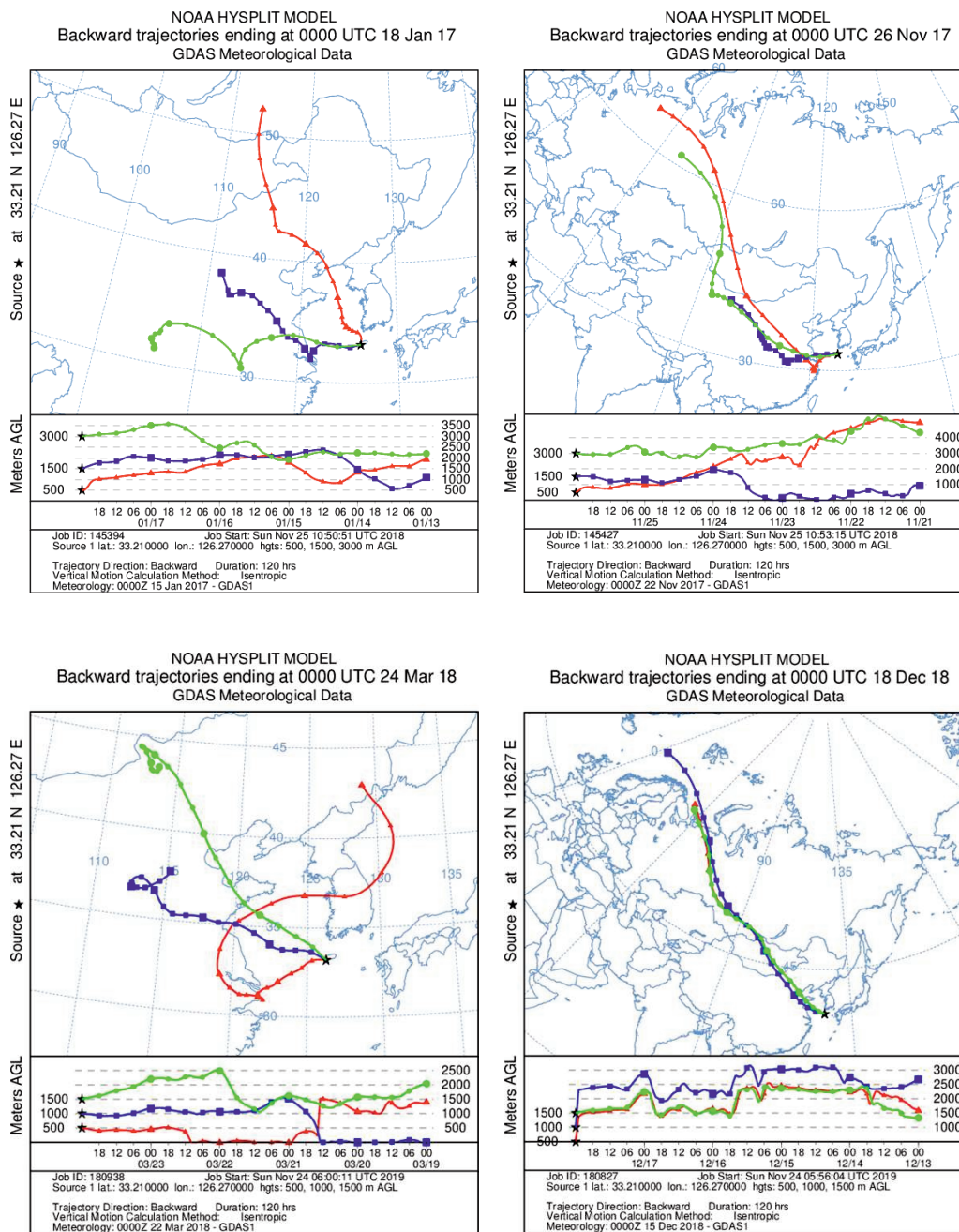


Figure 26. 5-Day back trajectories for the haze days at Mt. Halla-1100 site on January 18, 2017, November 26, 2017, March 24, 2018, and December 18, 2018.

### 4.3 박무 미세먼지 화학조성

박무(mist)는 주로 80%이상의 높은 습도일 때 잘 발생하며 2.5  $\mu\text{m}$  이하의 미세한 물방울(droplet)이나 황산염, 질산염과 같은 흡습성 알갱이가 대기 중에 떠 있어서 먼 곳의 물체가 흐려 보이는 현상이다(전영신 등, 2003).

박무입자는 연무, 안개와 마찬가지로 대기의 혼탁도를 증가시켜 시정장애 현상 중 가장 큰 요인으로 작용하며, 태양복사를 차단하여 지면 부근의 일사량을 감소시키는 것으로 보고되고 있다. 이로 인해 국민이 느끼는 체감 대기오염도는 크게 증가하고, 삶의 질 평가는 낮아지고 있으며 박무입자에 대기오염물질이 섞이면서 호흡기 질환의 유발과 악화 등 건강 위해성을 초래하고 있다(김미혜 등, 2006; 윤마병 등, 1995).

박무는 연무현상과 강도를 구분하는 시정거리는 동일하지만 80~90% 이상의 높은 상대습도와 회색을 구름 띠가 보이는 특징을 가진다(김수영, 2019). 일반적으로 박무현상은 기온과 습도 등의 기상인자에 의해서 입자상물질로의 입자전환 및 입자응집 메커니즘에 영향을 미치기 때문에 입자상 물질의 농도 증가에 기여한다. 때문에 대기오염물질의 농도 분포와 연관된 중요한 기상현상이라고 할 수 있다(김수영, 2019; Park *et al.*, 2008).

본 연구에서는 채취한 필터 중 동일기간에 채취된  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$ 을 사용하여 박무의 수용성 이온성분 및 원소성분을 조사하였다. 연구기간 중 총 41회 박무현상이 발생했으며, 조대입자의 질량농도는  $10.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일과 유사한 농도를 보였다. 반면에 미세입자 또한 질량농도가  $10.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일과 유사한 패턴으로 조사되었다.

박무 시 조대입자와 미세입자로 구분하여 이온성분의 농도를 비교한 결과를 Table 23에 나타내었다(Table 23, Figure 27~Figure 28). 조대입자의 이온농도는  $\text{NO}_3^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCOO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^-$  순으로  $\text{NO}_3^-$ 가  $1.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 보였다. 반면에 미세입자는  $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{HCOO}^- > \text{F}^-$  순으로,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 가 높은 농도를 보였다.

박무 시 주요 인위적 기원 성분( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ )의 이온농도를 비현상일과 비교해본 결과 조대입자에서는 비현상일과 유사한 농도 수준을 보였고, 미세입자에서는 1.1~1.5배 증가하는 경향을 나타내었다.

박무 시 수용성 이온성분들의 조성비에서 조대입자는 인위적 기원성분( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ )이 전체 66.7%로 높은 조성을 차지하였다. 그다음으로 해염( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) 20.3%, 토양( $\text{nss-Ca}^{2+}$ ) 9.2% 순으로 나타났다. 그러나 미세입자에서는 이들 성분의 조성비가 각각 95.5%, 1.8%, 0.7%로 조사되었다.

위의 결과를 종합해 보면 박무시 인위적 기원성분들은 미세입자에서 비현상일에 비해 조성비가 높은 증가율을 보였고, 다른 기원 성분들은 비현상일과 유사한 조성비를 나타내었다.



Table 23. Concentrations and ratios of ionic species in coarse and fine particles for mist (MT) and non-event (NE) days.

Species	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				Ratio	
	PM <sub>10-2.5</sub>		PM <sub>2.5</sub>		PM <sub>10-2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>
	MT	NE	MT	NE	MT/NE	MT/NE
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.25	0.26	1.68	1.37	1.0	1.2
Na <sup>+</sup>	0.27	0.27	0.08	0.08	1.0	1.1
K <sup>+</sup>	0.03	0.03	0.06	0.06	1.0	1.1
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.24	0.26	0.05	0.04	0.9	1.4
Mg <sup>2+</sup>	0.04	0.05	0.02	0.01	0.8	1.2
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.38	0.52	4.03	3.63	0.7	1.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.14	1.23	0.75	0.50	0.9	1.5
Cl <sup>-</sup>	0.27	0.23	0.04	0.03	1.2	1.6
F <sup>-</sup>	0.00 <sub>3</sub>	0.00 <sub>4</sub>	0.00 <sub>1</sub>	0.00 <sub>2</sub>	0.7	0.6
HCOO <sup>-</sup>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.6	1.2
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.02	0.03	0.02	0.02	0.8	1.0
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.00 <sub>1</sub>	0.00 <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.8	1.0

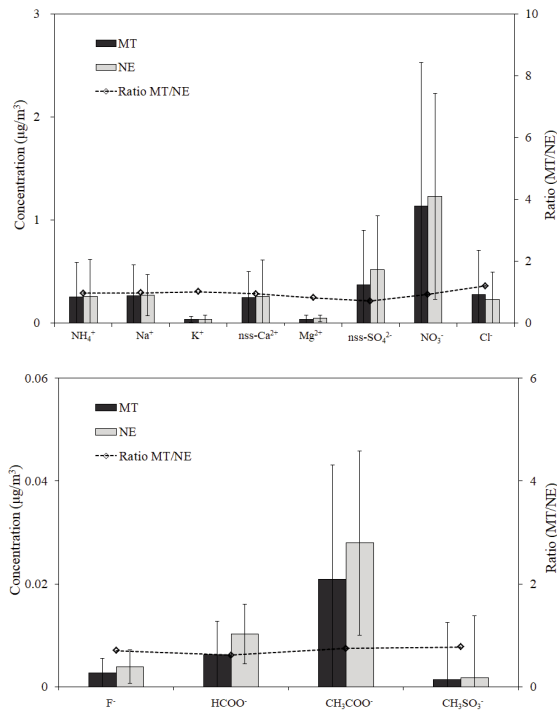


Figure 27. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in coarse particles for mist (MT) and non-event (NE) days.

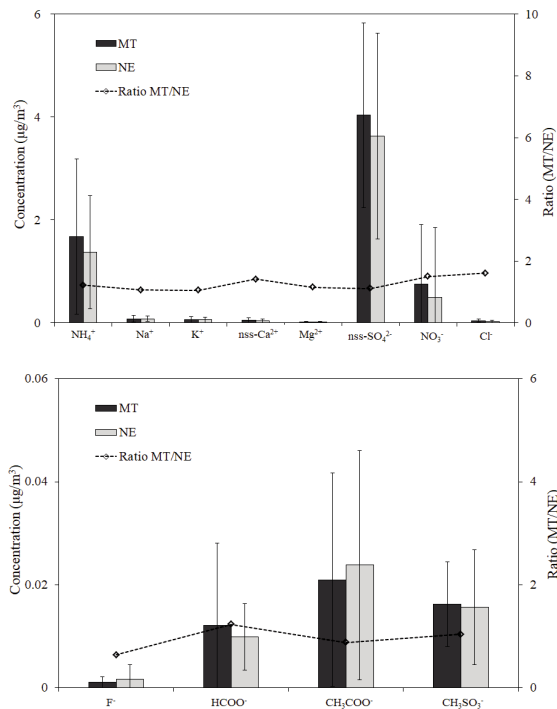


Figure 28. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in fine particles for mist (MT) and non-event (NE) days.

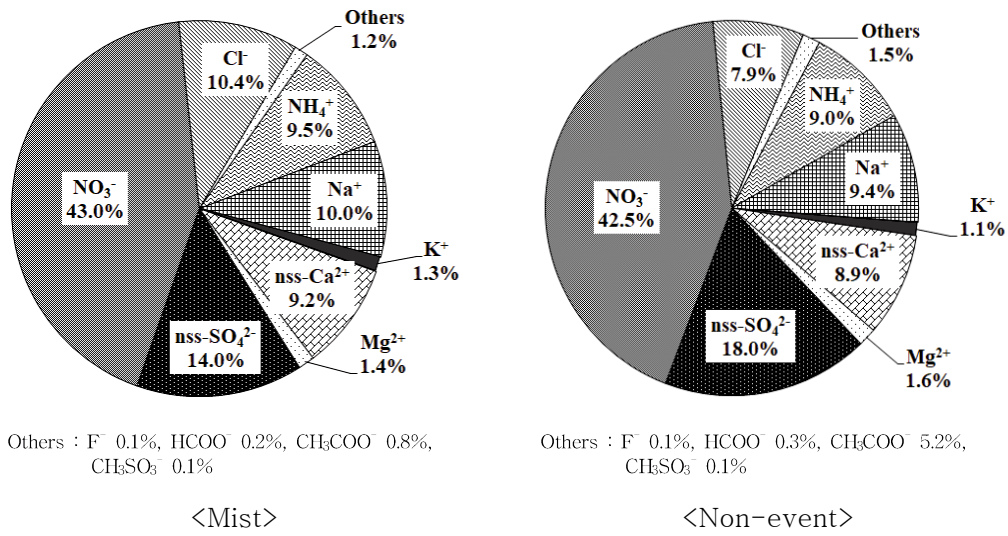


Figure 29. Composition ratios of ionic species in coarse particles for mist and non-event days.

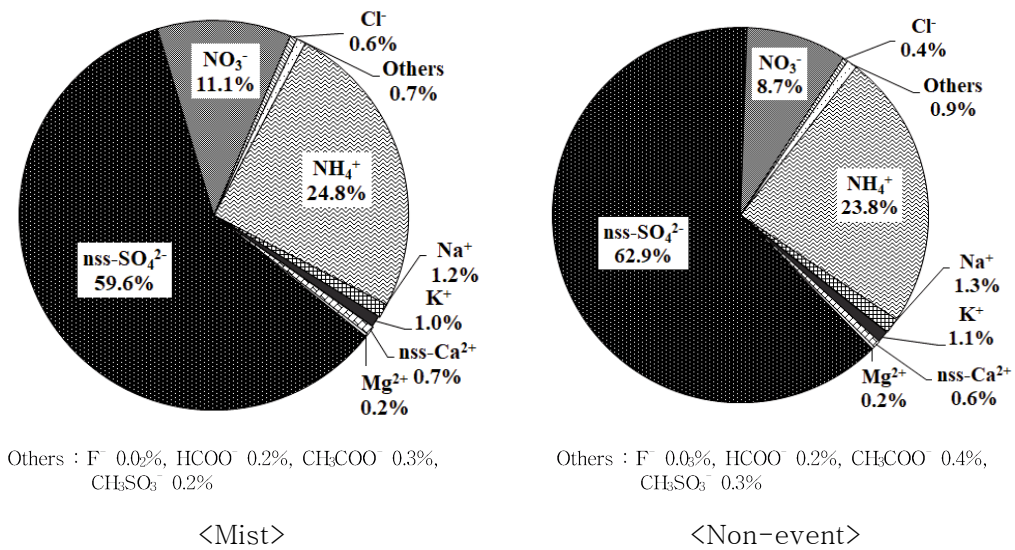


Figure 30. Composition ratios of ionic species in fine particles for mist and non-event days.

박무 시  $PM_{10}$ 의 원소성분은  $S > Al > Ca > Fe > Na > K > Mg > Zn > Ti > Mn > Pb > Ni > Cr > Cu > Ba > V > Sr > Cd > Co > Mo$  순으로 높은 농도를 나타내었다(Table 24, Figure 31). 인위적 오염원으로부터 배출되는 S, Zn, Pb는 각각 1109.2, 293, 5.6  $ng/m^3$ 로 비현상일에 비해 1.0~1.3배로 유사한 농도를 보였다. 토양기원인 Al, Fe, Ca은 497.9, 320.1, 408.0  $ng/m^3$ 로 비현상일과 농도 변화가 유사하였다.

박무 시 원소성분들의 조성비에서는 인위적 기원성분(S, Zn, Pb, Ni)은 37.1%, 토양기원(Al, Fe, Ca)은 42.1%, 해염 기원(Na, Mg)은 13.8%로 나타나는 것으로 조사되었다(figure 32).

Table 24. Concentrations and ratios of elemental species in PM<sub>10</sub> particles for mist (MT) and non-event (NE) days.

Species	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )		Ratio
	PM <sub>10</sub>		PM <sub>10</sub>
	MT	NE	MT/NE
Al	493.3	497.9	1.0
Fe	364.9	320.1	1.1
Ca	446.4	408.0	11.1
Na	269.6	200.2	1.3
K	175.7	154.6	1.1
Mg	157.1	120.0	1.3
S	1109.2	1083.6	1.0
Ti	16.3	13.6	1.2
Mn	13.1	9.9	1.3
Ba	3.1	4.0	0.8
Sr	1.5	1.5	1.0
Zn	29.3	22.7	1.3
V	1.8	1.8	1.0
Cr	3.2	3.8	1.1
Pb	5.6	5.6	1.0
Cu	3.2	2.8	1.1
Ni	5.5	4.3	1.3
Co	0.2	0.2	1.4
Mo	0.2	0.3	0.7
Cd	0.5	0.9	0.5

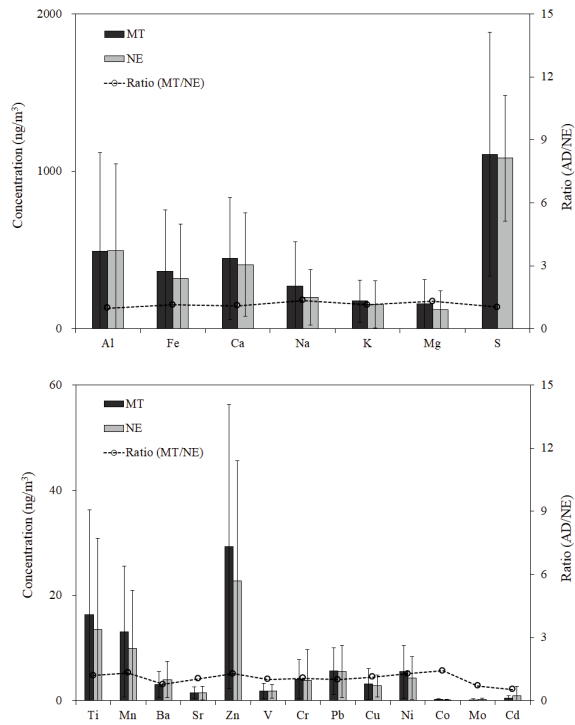


Figure 31. Comparison of concentration and their ratios of elemental species in PM<sub>10</sub> particles for mist (MT) and non-event days (NE).

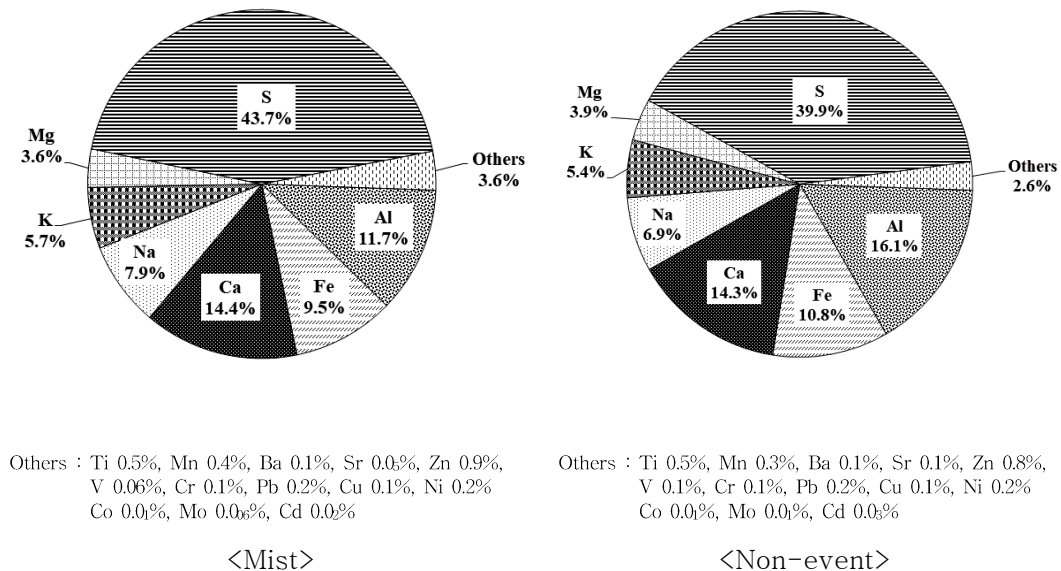


Figure 32. Composition ratios of elemental species in PM<sub>10</sub> particles for mist and non-event days.

## 5. 해양 및 토양의 영향

### 5.1 해양 농축인자

대기 미세먼지의 구성 성분은 발생기원에 따라 차이가 있지만 크게 해염, 토양 및 오염기원 입자들로 나눌 수 있다. 농축인자(enrichment factor, EF)를 계산하여 입자들이 어떤 기원으로부터 유래되는지를 추정할 수 있다. 일반적으로 미세먼지 입자는 해염성분을 상당량 함유하고 있고, 제주지역의 미세먼지에 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  $\text{Na}^+$ 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  $\text{Na}^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 의 농도비이고,  $(C_x/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}}$ 는 에어로졸 중의  $\text{Na}^+$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 의 농도비이다. 계산된 농축인자를 해석하는 방법에 있어서, 그 값이 1에 가까울수록 해염으로부터 유입되고, 1보다 커질수록 이들 성분이 해염보다는 다른 요인에 의해 에어로졸에 유입됨을 나타낸다. 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 이온 성분들의 해양농축계수를 나타내었다(Table 25). 한라산 1100고지의 조대입자의 해양농축계수를 조사한 결과,  $\text{Mg}^{2+}$ 와  $\text{Cl}^-$ 는 비현상일의 경우 각각 1.4, 0.5, 황사 발현 시 각각 2.2, 0.3, 연무 시 1.9, 0.7, 박무 시 1.2, 0.6로 모든 EF는 1에 가까운 값을 나타냈으며 해염의 영향을 받은 것으로 판단되었다.  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 EF는 모든 기상현상에 1보다 큰 값

을 나타내어 해염의 영향보다는 다른 기원의 영향을 받는 것으로 추정된다. 미세 입자의 해양농축계수 또한 조대입자와 마찬가지로  $Mg^{2+}$ 와  $Cl^-$ 는 비현상일에서 각각 1.5, 0.2, 황사 시 4.4, 0.4, 연무 시 1.5, 0.5, 박무 시 1.7, 0.3으로 대부분 1에 가까운 농축인자 값을 나타내어 해염의 영향을 받은 것으로 확인되었다. 반면에  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ 의 경우 모두 1보다는 큰 값을 나타내어 해염의 영향보다는 다른 기원의 영향을 받는 것으로 추정된다.



Table 25. Seawater enrichment factors for ionic species in coarse and fine particles.

PM <sub>10-2.5</sub> Species	$(C_x/C_{Na^+})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{Na^+})_{\text{Seawater}}$			
	Non-event	Asian dust	Haze	Mist
K <sup>+</sup>	3.0	12.1	4.1	3.2
Ca <sup>2+</sup>	24.3	125.7	49.0	23.5
Mg <sup>2+</sup>	1.4	2.2	1.9	1.2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7.5	16.0	7.4	5.8
Cl <sup>-</sup>	0.5	0.4	0.7	0.6

PM <sub>2.5</sub> Species	$(C_x/C_{Na^+})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{Na^+})_{\text{Seawater}}$			
	Non-event	Asian dust	Haze	Mist
K <sup>+</sup>	20.3	25.6	54.1	20.1
Ca <sup>2+</sup>	12.5	81.0	27.5	16.6
Mg <sup>2+</sup>	1.5	4.4	1.5	1.7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	193.1	144.0	347.7	202.4
Cl <sup>-</sup>	0.2	0.4	0.5	0.3

## 5.2 토양 농축인자

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

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

식에서  $(C_x/C_{Al})_{Crust}$ 는 Taylor와 Mc. Lennan (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 농축계수를 비교한 결과를 나타내었다(Table 26).

PM<sub>10</sub>에서 토양기원으로 알려진 Fe, Ca과 미량 원소인 K, Mg, Ti, Mn은 대체로 비교적 작은 EF값을 나타내어 이들 성분은 암석의 풍화, 토양의 비산 등으로 미세먼지에 유입되고 있는 것으로 추정된다. 반면에 Zn, V, Pb, Ni 등은 높은 EF 값을 보였고, 이들 성분은 토양보다는 다른 요인들에 의해 미세먼지에 유입되는 가능성이 큰 것으로 추정된다.

Table 26. Crustal enrichment factors for elemental species in PM<sub>10</sub> particles.

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

대기 하층부에 존재하는 산성 침적물이나 광화학 산화물 등은 평균 체류시간이 1일~1주일로 알려져 있고, 이러한 오염물질들은 보통 수백~수천 km까지 장거리 이동한다(Hatakeyama *et al.*, 2001).

미세먼지의 주요 수용성 이온성분들은 산성 음이온과 염기성 양이온들로 구성되어 있다. 따라서 양이온과 음이온 당량농도 합을 상호 비교하면 미세먼지의 산성화 및 중화 특성을 유추할 수 있다. 일반적으로 대기로 방출되어지는 황산화물과 질소산화물은 대기 중에서 광화학 반응 과정을 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). 그러므로  $SO_4^{2-}$ 와  $NO_3^-$ 의 농도를 측정하면 대략적으로  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ 에 의한 산성화 기여도를 확인 할 수 있다.

이를 위해 조대입자와 미세입자의 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 0.029, 0.028  $\mu eq/m^3$ , 미세입자에서 각각 0.084, 0.081  $\mu eq/m^3$ 로 조대입자와 미세입자에서 각각 대체적으로 비슷한 당량농도 합을 나타내었다. 황사 시 조대입자에서 양이온과 음이온의 당량농도 합은 각각 0.158, 0.157  $\mu eq/m^3$ 로 나타났으며, 미세입자에서는 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.082, 0.092  $\mu eq/m^3$ 로 조사 되었다. 연무 시에는 조대입자에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.058, 0.057  $\mu eq/m^3$ 로 비슷한 수치를 보였으며, 미세입자에서의 당량농도 합은 각각 0.191, 0.185  $\mu eq/m^3$ 로 유사한 수치를 나타내었다. 또 박무 시에는 조대입자와 미세입자에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.027, 0.027와 0.097, 0.099  $\mu eq/m^3$ 로 조사되었다.

Table 27. Comparison between the sums of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in coarse and fine particles.

Meteorology	Equivalent Concentration ( $\mu\text{eq}/\text{m}^3$ )							
	PM <sub>10-2.5</sub>				PM <sub>2.5</sub>			
	Cation		Anion		Cation		Anion	
Non- event	H <sup>+</sup>	0.002	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.009	H <sup>+</sup>	0.003	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.076
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.014	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.020	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.076	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.008
	nss-Ca <sup>2+</sup>	0.013	HCOO <sup>-</sup>	0.000 <sub>2</sub>	nss-Ca <sup>2+</sup>	0.002	HCOO <sup>-</sup>	0.000 <sub>2</sub>
			CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.000 <sub>5</sub>			CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.000 <sub>4</sub>
	Total	0.029	Total	0.030	Total	0.081	Total	0.084
Asian Dust	H <sup>+</sup>	0.000 <sub>3</sub>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.037	H <sup>+</sup>	0.004	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.069
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.044	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.076	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.074	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.012
	nss-Ca <sup>2+</sup>	0.114	HCOO <sup>-</sup>	0.000 <sub>3</sub>	nss-Ca <sup>2+</sup>	0.015	HCOO <sup>-</sup>	0.000 <sub>4</sub>
			CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.001			CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.001
	Total	0.158	Total	0.114	Total	0.092	Total	0.082
Haze	H <sup>+</sup>	0.002	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.009	H <sup>+</sup>	0.006	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.129
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.032	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.051	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.182	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.055
	nss-Ca <sup>2+</sup>	0.025	HCOO <sup>-</sup>	0.000 <sub>1</sub>	nss-Ca <sup>2+</sup>	0.004	HCOO <sup>-</sup>	0.001
			CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.000 <sub>4</sub>			CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.000 <sub>4</sub>
	Total	0.058	Total	0.061	Total	0.191	Total	0.185
Mist	H <sup>+</sup>	0.002	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.007	H <sup>+</sup>	0.004	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.084
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.014	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.018	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.093	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.012
	nss-Ca <sup>2+</sup>	0.012	HCOO <sup>-</sup>	0.000 <sub>1</sub>	nss-Ca <sup>2+</sup>	0.003	HCOO <sup>-</sup>	0.000 <sub>3</sub>
			CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.000 <sub>4</sub>			CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.000 <sub>4</sub>
	Total	0.027	Total	0.026	Total	0.099	Total	0.097

조대입자와 미세입자의 이온성분 분석 결과로부터 무기산 음이온  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 와 주요 유기산 음이온  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 를 중심으로 이들의 산성화 기여율을 조사한 결과를 Table 28에 나타냈다. 분석한 산성 음이온의 당량농도 합에 대한 무기산 음이온과 유기산 음이온의 당량 농도비를 비교하는 방법으로 두 성분의 산성화 기여도를 평가하였다.  $\text{SO}_4^{2-}$ 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  $\text{NO}_3^-$ 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 조사하였고, 대기 중의 유기산은 aliphatic acid, olefinic acid, aromatic acid 등 100종 이상의 다양한 카르복시산 형태로 존재하며, 이중 가장 다량성분으로 알려진 포름산( $\text{HCOOH}$ )과 아세트산( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )인 것으로 알려져 있다(이동은 등, 2011). 본 연구에서는  $\text{HCOO}^-$ 와  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 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.

위의 결과들을 종합해 보면, 한라산 1100고지 미세먼지의 산성화는 주로 무기산 음이온인  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 에 의한 영향을 크게 받으며, 이를 중화 시키는 주요 성분은  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$  등의 염기성 양이온이 관여하고 있음을 알 수 있었다.

Table 28. Acidity contributions of acidic anions for non-event, Asian dust, haze and mist days.

Meteorology	Acidity Contributions (%)							
	PM <sub>10-2.5</sub>				PM <sub>2.5</sub>			
	Inorganic acid		Organic acid		Inorganic acid		Organic acid	
Non-event	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	23.4	HCOO <sup>-</sup>	0.7	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	88.4	HCOO <sup>-</sup>	0.2
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	68.0	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	8.0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	11.0	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.4
	Total	91.3	Total	8.7	Total	99.4	Total	0.6
Asian Dust	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	18.8	HCOO <sup>-</sup>	0.7	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	88.6	HCOO <sup>-</sup>	0.5
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	68.9	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	11.6	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10.1	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.7
	Total	87.6	Total	12.4	Total	98.8	Total	1.2
Haze	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.0	HCOO <sup>-</sup>	0.2	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	74.4	HCOO <sup>-</sup>	0.2
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	89.5	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	2.3	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	25.3	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.1
	Total	97.5	Total	2.5	Total	99.7	Total	0.3
Mist	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	19.6	HCOO <sup>-</sup>	0.4	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	83.0	HCOO <sup>-</sup>	0.3
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	75.6	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4.4	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	16.5	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	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). 이 둘 두 물질에 의한 중화는 다음의 식에 의해 중화인자(Neutralization Factor, NF)를 구하여 그 정도를 개략적으로 평가할 수 있다(Galloway *et al.*, 1989).

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

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

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

비현상일 기간 동안 암모니아에 의한 중화인자는 조대입자와 미세입자에서 각각 0.44, 0.88로 나타났으며, 탄산칼슘에 의한 중화인자는 각각 0.41, 0.03로 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 0.50, 0.53, 0.55이고, 탄산칼슘에 의한 중화인자는 각각 1.72, 0.43, 0.52로 황사 시에 탄산칼슘에 의한 중화인자가 가장 높게 나타났다. 또한 미세입자에서 암모니아에 의한 중화인자는 황사, 연무, 박무 시 각각 0.83, 0.99, 0.92 였으며, 탄산칼슘에 의한 중화인자는 각각 0.27, 0.02, 0.05로 연무 시 암모니아에 의한 중화인자가 가장 높게 나타났다. 이러한 결과들을 종합해보면, 조대입자와 미세입자에서 산성 물질의 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 coarse and fine particles for non-event, Asian dust, haze and mist days.

Meteorology	Neutralization Factor			
	$NF_{NH_3}$		$NF_{CaCO_3}$	
	PM <sub>10-2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10-2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>
Non-event	0.44	0.88	0.41	0.03
Asian Dust	0.50	0.83	1.72	0.27
Haze	0.53	0.99	0.43	0.02
Mist	0.55	0.92	0.52	0.05

## IV. 결 론

대기경계층 상층부에 위치한 제주도 한라산 1100 고지에서 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 입자 상물질질을 채취, 분석하여 월경성 대기 미세먼지의 화학조성과 장거리 이동특성을 조사하였다.

PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 질량농도(비현상일)는 각각 22.9 µg/m<sup>3</sup>, 10.8 µg/m<sup>3</sup>이었다. 입자 크기별 이온농도는 조대입자(PM<sub>10-2.5</sub>)에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Na<sup>+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Cl<sup>-</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > HCOO<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 순이었다. 이온조성은 인위적 기원 성분(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)이 86.7%로 가장 높고, 다음으로 토양(nss-Ca<sup>2+</sup>), 해염(Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) 순으로 높은 조성을 보였다. 그리고 PM<sub>10</sub> 원소성분은 토양기원 성분이 가장 높은 조성을 보였고, 그 다음으로 인위적 기원 성분, 해염 기원 성분이 높은 경향을 보였다.

미세입자(PM<sub>2.5</sub>)의 이온성분은 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Cl<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Mg<sup>2+</sup> > HCOO<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> 순으로 높은 농도를 보였다. 이온조성은 인위적 기원 성분(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 69.5%, 해염(Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) 17.3%, 토양(nss-Ca<sup>2+</sup>) 8.9% 순으로 미세입자에서 인위적 기원 성분의 조성비가 높은 특징을 보였다.

nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 조대입자/미세입자(PM<sub>10-2.5</sub>/PM<sub>2.5</sub>) 분포비는 각각 0.1, 0.2로 이들 성분은 주로 미세입자에 존재하는 반면에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 성분들은 상대적으로 조대입자에 많이 분포하고 있는 것으로 나타났다.

주성분분석(PCA) 결과 조대입자 조성은 토양과 인위적 기원 성분 영향이 더 크고, 다음으로 해염입자 유입 영향이 큰 것으로 조사되었다. 반면에 미세입자는 인위적 기원 성분의 유입 영향이 가장 크고 다음으로 해염, 토양 순으로 영향을 받는 것으로 나타났다.

역궤적분석 결과 기류는 주로 중국대륙으로부터 유입되었고(67%), 이때 인위적 기원 성분인 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도가 북태평양으로부터 기류가 유입되었을 때에 비해 조대입자 10.7~1.3배, 미세입자 3.9~4.3배 더 높아 제주지역 미

세먼지는 중국에서 유입되는 월경성 오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 확인되었다.

기상현상별 미세먼지의 특성을 조사한 결과 황사 시에 조대입자에서 질량농도는 비현상일보다 4.4~8.2배 증가하였고, 특히 토양기원의  $nss-Ca^{2+}$  농도가 조대입자에서 8.3배, 미세입자에서 8.4배 증가하였다. 연무 시에는 인위적 기원 성분인  $NO_3^-$ ,  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$  농도가 조대입자에서 0.9~2.6배, 미세입자에서 1.7~6.8배로 미세입자에서 인체에 해로운 황산암모늄과 질산암모늄 함량이 크게 상승하는 특징을 나타내었다. 또한 박무 시에는 인위적 기원 성분 농도가 미세입자에서 연무와 유사한 조성비를 보이지만 인위적 기원 성분 중에서  $nss-SO_4^{2-}$  조성비가 연무 시보다 더 높은 특징을 보였다.

해양농축인자와 토양농축인자를 조사한 결과  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ 은 조대입자와 미세입자 모두 해양에서 기원하나 Fe, Ca, Mg, K, Mg, Ti, Mn 은 토양으로부터 유입되고 있는 것으로 나타났다.

미세먼지의 산성화 및 중화 특성을 비교해 본 결과, 미세먼지의 산성화에는 주로 황산과 질산이 영향을 미치고, 이들 성분의 중화에는 주로 황사 시 조대입자에서 탄산칼슘, 연무 시 미세입자에서 암모니아의 기여도가 상대적으로 더 큰 특징을 보였다.

이러한 연구결과를 종합해 보면 제주도 한라산 1100고지의 대기질은 중국으로부터 유입되는 장거리 이동 오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다. 그리고 황사 시에는 조대입자에서 토양입자의 유입이 큰 반면, 연무와 박무 시에는 미세입자에서 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. 강창희(2013) 대기경계층 상층부 입자상 오염물질의 화학조성 모니터링 연구, 일반 연구자 지원사업 최종결과보고서.
3. 강충민, 이혁수, 선우영 (2001) 1997년 겨울철 및 여름철 기간 중 서울시 미세 입자의 수용성 이온성분 특성, 대기환경공학회지, 24(7), 1209-1218.
4. 고태용 (2015) 제주도 도심지역에서  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$ 의 조성 특성, 제주대학교 석사학위 논문.
5. 고희정 (2010) 제주도 고산지역 대기 총부유부진의 화학 조성에 미치는 영향 인자 연구, 제주대학교 박사학위 논문.
6. 고희정, 송정민, 차주완, 김정은, 류상범, 강창희 (2016) 2013년 고산지역 연무, 황사, 연무-황사혼재 대기 에어로졸의 화학 조성특성, 한국대기환경학회지, 32(3), 289-304.
7. 기상청 (2012) 손에 잡히는 예보기술 제 12호.
8. 기상청 (2014) 황사연구과 정책클로즈업 하늘사람.
9. 기상청 (2018) 황사보고서.
10. 김기주 (2018) 제주지역 대기 라돈과 오염물질의 시계열 변화 및 기류 유입 경로별 농도 비교, 제주대학교 박사학위 논문.
11. 김나경 (2004) 고산에서 측정된 입자상 질산염 농도특성, 이화여자대학교 과학기술대학원 석사학위 청구논문.
12. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003) 고산에서 측정된  $PM_{2.5}$  이온 농도 특성: 1998~2002년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(3), 333-343.
13. 김미혜, 윤호균, 박후경, 신덕영, 김영호, 이순희, 정권, 김주형 (2006) 박무기

간 중 서울시 대기 입자상물질의 분포, 한국대기환경학회 2006 추계학술대회 논문집.

14. 김민경, 강태원, 박준영, 김지은, 박정호 (2018) 봄철 고농도 발생시 대기 에어로졸입자의 입경별 질량농도 특성, 한국환경과학회, 27(1), 257-257.
15. 김수미, 김명찬, 김길성, 이기호 (2019) 2016년 제주지역 미세먼지의 농도 변화와 고농도 사례일의 기류이동 특성, 한국환경화학분석학회, 61-69.
16. 김수민, 전영신, 김승범 (2010) 만주에서 발원한 황사현상(II)-2001년 이후 사례를 중심으로, 한국기상학회, 20(3), 273-286.
17. 김수영 (2019) 2017년 제주도 한라산 1100고지 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지의 장거리 이동 특성, 제주대학교 석사학위 논문.
18. 김영성 (2003) 대기 중 잔류성 유기오염물질과 중금속 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 19(2), 113-132.
19. 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
20. 문지용, 김영복, 이지영, 정기호 (2001) 울산대기 중 중금속 분포 특성, Analytical science & technology, 14(5), 442-450.
21. 박성현 (2018) 한라산 1100고지 대기 미세먼지의 화학조성 및 배출특성: 2012~2013년 측정, 제주대학교 석사학위 논문.
22. 박정덕 (2010) 중금속 노출 근로자의 직업병, Korea HANYANG MEDICAL REVIEWS, 30(4).
23. 박진수, 김창환, 이정주, 김진호, 황의현, 김신도 (2010) 서울지역 미세먼지의 화학적 구성 특성에 관한 연구, 한국도시환경학회지, 10(3), 293-303.
24. 배현주 (2014) 서울시 미세먼지(PM<sub>10</sub>)와 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>)의 단기노출로 인한 사망영향, 한국환경보건학회지 40(5), 346-354.
25. 변진여, 조성환, 김현웅, 한영지 (2018) 춘천시 대기 중 PM<sub>2.5</sub> 및 금속성분의 장기간 농도 특성, 한국대기환경학회지, 34(3), 406-417.
26. 부준오 (2019) 제주도 고산지역 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 화학조성의 자기변동 특성, 제주대학교 박사학위 논문.

27. 서영화 (2015) 고농도 초미세먼지 현상 시 황산이온, 질산이온, 암모늄이온 농도 변화와의 관계 분석, 환경관리학회지, 21(1), 1-7.
28. 성민영, 박진수, 김현재, 전하은, 홍유덕, 홍지형 (2015) 서울과 대전지역 PM<sub>2.5</sub> 중 원소성분의 농도 특성, 한국환경분석학회지, 18(1) 49-58.
29. 송승주, 김정은, 임은하, 차주완, 김준 (2015) 2010년 서울에서 관측한 황사와 연무사례의 물리, 화학, 광학적 특성비교, 한국대기환경학회지, 31(2), 131-142.
30. 송정민, 박숙영, 강희주, 김원형, 강창희 (2019) 제주도 한라산 1100고지와 고산 지역 미세먼지의 오염 특성, 한국환경분석학회지, 22(3), 135-144.
31. 송정민, 부준오, 김원형, 고희정, 강창희(2016) 한라산 1100고지 대기 미세먼지의 조성 및 배출 특성: 2011~2012년 측정, 분석과학학회, 32(3), 289-304.
32. 송정민, 부준오, 신수현, 김원형, 강창희(2017) 제주도 배경지역의 2016년 봄철 황사, 연무 에어로졸 오염특성, 한국환경분석학회, 20(4), 200-210.
33. 신동천, 정 용, 김종만, 임영욱, (1994) 서울시 대기부유분진 중 중금속에 대한 발암 위해성 평가, 한국대기보전학회지, 10(2), 105-115.
34. 신선아, 한진석, 홍유덕, 안준영, 문광주, 이석조, 김신도 (2005) 2000~2002년 우리나라에서 관측된 황사의 화학 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 21(1), 119-129.
35. 신수현 (2017) 2016년 봄철 제주도 고산지역 대기 에어로졸의 기상현상별 화학조성, 제주대학교 대학원, 석사학위 논문
36. 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기환경학회지, 10(2), 98-104.
37. 심창섭 (2009) 식물 생태계가 대기 중 오존 농도에 미치는 영향-기후변화와 관련하여, 한국환경정책 평가연구원, 17(254).
38. 오미석, 이태정, 김동술 (2009) 수원지역 분진의 입경별 이온성분 분포특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 25(1), 46-56.
39. 유근혜, 박승식, 박종성, 박승명, 송인호, 오준, 신혜정, 이민도, 임형배, 김현웅, 최진영 (2018) 겨울 및 여름철 백령도와 서울에서 측정한 PM<sub>2.5</sub> 오염특성, 한국대기환경학회, 38-55.

40. 유근혜, 박승식, 정선아, 조미라, 임용재, 신혜정, 이상보, 김영성 (2018) 광주 지역에서 2015년 10월에 발생한 PM<sub>2.5</sub> 고농도 사례 특성 분석, 한국대기환경학회지, 34(4), 567-587.
41. 유근혜, 손세창, 조성용, 박승식 (2015) 초미세먼지의 지각원소 지시자로서 휘토류 원소의 사용 가능성 조사, 한국환경분석학회지, 18(1), 1-11.
42. 유은철, 박옥현 (2004) 부산지역 오존 및 이산화질소 농도의 공간분포해석에 따른 대기오염 측정망 배치 연구, 한국대기환경학회지, 20(5) 583-591.
43. 윤마병, 정용승 (1995) 청주-청원 지역에서 관측한 안개와 박무의 특성 연구, 한국대기보전학회지, 12(1), 15-21.
44. 이동은, 김원형, 조은경, 한종현, 강창희, 김기현 (2011) 제주도 고산지역 대기 미세입자의 산성화 및 중화 특성: 2008년 측정 결과, 한국대기환경학회지, 27(5), 603-613.
45. 이순봉, 정덕상, 조은경, 김현아, 황은영, 강창희 (2011) PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지의 조성 및 오염 특성: 2008년 제주도 고산지역 측정 결과, 한국분석과학회, 24(4), 310-318.
46. 이영재, 정선아, 조미라, 김선정, 박미경, 안준영, 유영숙, 최원준, 홍유덕, 한진석, 임재현 (2014) 광주지역 고농도 및 황사 시의 미세먼지 화학적 성분 특성, 한국대기환경학회지, 30(5), 434-448.
47. 이종재 (2014) 동북아시아 대기오염물질의 장거리 수송과 연관된 상층경계층 연구, 부산대학교 석사학위 논문.
48. 이태정, 박민빈, 김동술 (2019) 서울지역 PM<sub>2.5</sub> 오염원의 시계열적 기여도 평가와 헤이즈의 유형분류, 한국대기환경학회, 99-124.
49. 이형돈, 이규홍, 김인득, 강지순, 오광중 (2013) 온산공업단지 주변의 박무와 해풍발생이 대기오염물질의 이동 및 농도분포에 미치는 영향, 한국청정기술학회, 청정기술 19(2), 95-104.
50. 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.
51. 전영신, 임주연, 최병철 (2003) 황사현상과 연무현상에 따른 서울의 봄철 에

- 어러솔 특성, 한국기상학회지, 39, 459-474.
52. 정진희, 한영지 (2008) 춘천시 PM<sub>2.5</sub>의 질량 농도 및 이온성분 농도의 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 24(6), 682-692.
53. 조용성 이홍석 김유신 이종태 박진수 (2003) 서울 성동구 지역 미세먼지의 화학적 조성에 관한 연구, 한국환경 과학회지, 12(6), 665-676.
54. 조현영, 김철희 (2011) 장거리 수송 연무 발생과 연관된 우리나라 대도시 대기질 특성, 한국대기환경학회지, 27(1), 73-86.
55. 최만식, 조성록, 이동수 (1989) 서해안 대기 분진의 화학 조성 및 기원에 대한 연구( I ), 한국대기보전학회지, 5(2), 72-83.
56. 최종성, (2000) 현대통계분석, 복두출판사.
57. 하중운 (2019) 풍향과 풍속을 고려한 측정소간 초미세먼지 농도 비교분석, 서경대학교 석학위 논문.
58. 한상희, 김용표 (2015) 서울시 대기 중 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>) 질량과 화학성분 농도의 장기 변동 추이, 한국대기환경학회지, 31(2), 143-156.
59. 한현경, 이은경, 손상훈, 최성원, 이경상, 서민지, 진동현, 김홍희, 권채영, 이다래, 한경수 (2018) 동아시아 사막 면적의 경년 변화분석, 대한원격탐사학회지, 34(6), 869-877
60. 현동립 (2014) 국내 배경지역 대기 미세먼지의 기상현상별 화학조성 비교: 2012-2013년 측정, 제주대학교 석사학위 논문.
61. 환경부 (2013) 최근 미세먼지 현황 및 대응방향 (2013.11.05. 보도자료).
62. 환경부 (2014) 황사 바로알기 (2014.03.18 발행물), 기후대기정책과.
63. 황길영, 이미혜, 신범철, 이강웅, 이재학, 심재설 (2008) 이어도 해양과학기지 에서 관측된 PM<sub>2.5</sub> 농도와 이온조성, 한국대기환경학회지, 24(5), 501-511.
64. Aardenne, J.A., G.R. Carmichael, H. Levyl, D.Streers, and L. Hordijk (1999) Anthropogenic NO<sub>x</sub> emissions in Asia in the period 1990-2020, Atmospheric Environment, 33, 633-646.
65. Adachi, K., Tainosho, Y. (2003) Characterization of Heavy Metal Particles Embedded in Tire Dust Environment International, 30, 1009-1017.



66. Ansari, A.S. and S.N. Pandis (1988) Response of inorganic PM to precursor concentrations, *Environmental Science & Technology*, 32, 2706-2714.
67. Donaldson K , Li XY, MacNee W (1998) Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury , *Journal of Aerosol Science*, Vol.29 (5/6), 553-560.
68. Donaldson, K., and W. MacNee (2001) Potential mechanisms of adverse pulmonary and cardiovascular effects of particulate air pollution (PM<sub>10</sub>), *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 203, 411-415
69. Draxler R.R. and Rolph, G.D. (2013) HYSPLIT (HYbrid Sin-gle-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Websit, [http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT\\_traj.php](http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php).
70. Fridley, D., Lu, H., Liu, X. (2016) Key China Energy Statistics 2016, Lawrence Berkley National Laboratory Press, Berkley, U.S.A., 5-18.
71. Galloway, J.N. and W.C. Keene (1989) Processes controlling the concentrations of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, HCOO<sub>T</sub> and CH<sub>3</sub>COO<sub>T</sub> in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427-443.
72. Geng, N., J. Wang, Y. Xu, W. Zhang, C. Chen, and R. Zhang (2013) PM<sub>2.5</sub> in an industrial district of Zhengzhou, China: Chemical composition and source apportionment, *Particuology* , 11(1), 99-109.
73. H. Choi and M. S. Lee (2012) Atmospheric boundary layer influenced upon hourly PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>1</sub> concentrations and their correlations at Gabgbeubg city before and after Yellow Dust transportation from Gobi Desert, *Journal of Climate Research*, 7(1), 30-54.
74. H. Choi, and Y.H. Zhang (2008) Predicting dust storm evolution with the vorticity theory, *Atmospheric Research*, 89, 338-350.
75. Hatakeyama, S., K. Murano, F. Sakamaki, H. Mukai, H. Bandow, and Y. Komazaki (2001) Transport of atmospheric pollutants from East Asia, *Water, Air and Soil Pollution*, 130, 373-378.
76. Ho, K. F., S. C. Lee, C. K. Chan, J. C. Chow, and X. H Yao (2003) Characterization of chemical species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Hong

- Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31-39.
77. Hyun Cheol Kim,, Eunhye Kim, Changan Bae, Jeong Hoon Cho, Byeong-Uk Kim, Soontae Kim (2017) Regional contributions to particulate matter concentration in the Seoul metropolitan area, South Korea: seasonal variation and sensitivity to meteorology and emissions inventory, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 10315 - 10332
  78. J. H. Tsail, K. L. Huang, N. H. Lin, S. J. Chen, T. C. Lin, S. C. Chen, C. C. Lin, S. C. Hsu, W. Y. Lin (2012) Influence of an Asian Dust Storm and Southeast Asian Biomass Burning on the Characteristics of Seashore Atmospheric Aerosols in Southern Taiwan, *Aerosol Air Qual. Res.*, 12, 1105-1115.
  79. J. Xuan, and I. N. Sokolik (2002) Characterization of sources and emission rates of mineral dust in Northern China *Atmos. Environ*, 36(31), 4863-4876.
  80. Kang, C. M., B. W. Kang, and H. S. Lee (2006) Source identification and trends in concentrations of gaseous and fine particulate principal species in Seoul, South Korea, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 56, 911-921.
  81. 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.
  82. Kang, H. J., J. M. Song, S. Y. Park, G. Y. Kim, W. H. Kim, and C. H. Kang (2019) Pollution Characteristics of Atmospheric PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> Aerosols in relation to Meteorological Phenomena at Gosan Site, Jeju Island, The 63th Biannual Conference of The Korea Society of Analytical Sciences, 348
  83. Korea Meteorological Administration (2009) Meteorological encyclopedia.
  84. Kumar, D., and Jugdutt B. I. (2003) Apoptosis and oxidants in the heart, *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, 142, 288-297.
  85. Kwang-Joo Moon, Cheo Hyeok-gi, Kwon-ho Jeon, Xiaoyang Yang, Fan Meng, Dai-gon Kim, Hyun-Ju Park and Jeong-soo Kim (2018) Review on the Current Status and Policy on PM<sub>2.5</sub> in China, *Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(3), 373-392.

86. L.A. McGuinn, C. Ward-Caviness, L.M. Neas, A. Schneider, Q. Di, A. Chudnovsky, J. Schwartz, P. Koutrakis, A.G. Russell, V. Garcia, W.E. Kraus, E.R. Hauser, W. Cascio, D. Diaz-Sanchez, and R.B. Devlin (2017) "Fine particulate matter and cardiovascular disease: Comparison of assessment methods for long-term exposure", *Environmental Research*, 159, 16-23.
87. Lee, H.-S., C.-M. Kang, B.-W. Kang, and H.-K. Kim(1999) A Study of Concentration Characteristics of Acidic Air Pollutants During the Summer and Winter Seasons in Seoul, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 15 (2), 113-120.
88. 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.
89. Lee, K.W., (2005) The Land Use Change and the Desertification in the East Inner Mongolia, China - A Case Study on Horqin Desert, *The Korea Geographical Society*, 40(6): 694-715.
90. Liu J, Goyer RA, Waalkes MP. (2008) Toxic effects of metals. In: Klaassen CD. Casarett and Doull's Toxicology: The basic science of poisons, New York: McGrawHill, 931-79.
91. Liu, Y.C., Wu, Z., Wang, Y., Xiao, Y., Gu, F., Zheng, J., Tan, T., Shang, D., Wu, Y., Zeng, L., Hu, M., Bateman, A.P., Martin, S.T.(2017) Submicrometer particles are in the liquid state during heavy haze episodes in the urban atmosphere of Beijing, China, *Environmental Science and Technology Letters*, 4, 427-432.
92. Ma, J., Chu, B., Liu, J., Liu, Y., Zhang, H., He, H. (2018) NO<sub>x</sub> promotion of SO<sub>2</sub> conversion to sulfate: An important mechanism for the occurrence of heavy haze during winter in Beijing, *Environmental Pollution*, 233, 662-669.
93. Mainey A. and William T. (1999) US Environmental Protection Agency, EPA/625/R-96/010a, 1-27.

94. Masiol, M., S. Squizzato, D. Ceccato, G. Rampazzo, and B. Pavoni (2012) Determining the influence of different atmospheric circulation patterns on PM<sub>10</sub> chemical composition in a source apportionment study, *Atmos. Environ.*, 63, 117–124.
95. McMurry, P., M. Shepherd, and J. Vickery (2004) *Particulate Matter Science for Policy Makers; a NARSTO Assessment (Chapter 3)*, Cambridge University Press, U.K.
96. MOE (2019a) *Enforcement Rule of Atmospheric Environment Conservation Act*.
97. MOE (2019b) *Enforcement Decree of the Framework Act on Environmental Policy*.
98. NBS (2016b) *China Energy Statistical Yearbook 2016*, China Statistics Press, Beijing, China, 58–93.
99. NIER (2008) *Research on the current status of Asian Dust from Mongolia and countermeasures*, 189.
100. NIER (2011) *The Annual report for operating result of air pollution intensive monitoring stations*.
101. NIER (2013) *A study on the characteristics of the air pollutants at the Korean background regions*.
102. Oh, M. S., Lee, T. J., Kim, D. S. J. (2009) Source Identification of Ambient Size-by-Size Particulate Using the Positive Matrix Factorization Model on the Border of Yongin and Suwon, *Korean Soc. Atmos. Environ.*, 25(2), 108–121.
103. Oravisjärvi, K., K. L. Timonen, T. Wiikinkoski, A. R. Ruuskanen, K. Heinänen, and J. Ruuskanen (2003) Source contributions to PM<sub>2.5</sub> particles in the urban air of a town situated close to a steel works, *Atmospheric Environment*, 31(8), 1013–1022.
104. Pan, Y.P., Wang, Y.S., Zhang, J.K., Liu, Z.R., Wang, L.L., Tian, S.L., Tang, G.Q., Gao, W.K., Ji, D.S., Song T., Wang, Y.H. (2016) Redefining the importance of nitrate during haze pollution to help optimize an

- emission control strategy, *Atmospheric Environment*, 141, 197-202.
105. 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*, 537-539.
  106. Pi, J.J., K.S. Han, and S.J. Park (2009) A Comparative Analysis of Land Cover Changes Among Different Source Regions of Dust Emission in East Asia: Gobi Desert and Manchuria, *Korean Journal of Remote Sensing*, 25(2): 175-184.
  107. Rengarajan, R., A. K. Sudheer, and M. M. Sarin (2011), Wintertime PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> carbonaceous and inorganic constituents from urban site in western India. *Atmospheric Research*, 102(4), 420-431.
  108. Robarge, W.P., J.T. Walker, R.B. McCulloch, and G. Murray (2002) Atmospheric concentrations of ammonia at an agricultural site in the southeast United States, *Atmospheric Environment*, 36(10), 1661-1674.
  109. Roscoe, B.A., P.K. Hopke, S.L. Dattner and J.M., Jenks (1982) The use of principal component factor analysis to interpret particulate compositional data sets, *JAPCA*, 32, 637-642
  110. S Ruttanawongchai, C Raktham, T Khumsaeng (2018) The influence of meteorology on ambient PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> concentration in Chiang Mai *Journal of Physics*, 1144
  111. Safriel, U. and Z. Adeel (2008) Development paths of drylands: thresholds and sustainability, *Sustainability Science*, 3(1): 117-123.
  112. Sara Fenech, Noel J. Aquilina (2019) Trends in ambient ozone, nitrogen dioxide, and particulate matter concentrations over the Maltese Islands and the corresponding health impacts, *Science of the Total Environment* 700(2020), 134527
  113. 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.

114. Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis(1998) Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, John Wiley & Sons. New York, 530.
115. 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.
116. Shin, H.J., T.J. Lee, D.S. Kim (1996) A Study on the Size Distribution of Trace Metals Concentrations in the Ambient Aerosols, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 12(1), 67-77.
117. Sun, Y.L., Chen, C., Zhang, Y.J., Xu, W.Q., Zhou, L.B., Cheng, X.L., Zheng, H.T., Ji, D.S., Li, J., Tang, X., Fu, P.Q., Wang, Z.F.(2016) Rapid formation and evolution of an extreme haze episode in northern China during winter 2015, *Scientific Report*, 6, 27151.
118. Tucker, C.J., H.E. Dregne, and W.W. Newcomb (1991) xpansion and contraction of the Sahara Desert rom 1980 to 1990, *Science*, 253(5017): 299-300.
119. Utsunomiya, A. and Wakamatsu, S (1996) Temperature and Humidity Dependence on Aerosol Composition in the Northern Kyushu, Japan, *Atmos. Environ.*, 30(13), 2379~2386.
120. Wang, H.C., Lu, K.D., Chen, X.R., Zhu, Q.D., Chen, Q., Guo, S., Jiang, M., Li, X., Shang, D., Tan, Z., Wu, Y., Wu, Z., Zou, Q., Zheng, Y., Zeng, L., Zhu, T., Hu, M., Zhang, Y. (2017) High N2O5 concentrations observed in urban Beijing: implications of a large nitrate formation pathway, *Environmental Science and Technology Letters*, 4, 416-420.
121. WHO (2013) Health effects of particulate matter, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
122. WHO (2014), Ambient (outdoor) air quality and health. Fact sheet No. 313.
123. Yang, Y.R., Liu, X.G., Qu, Y., Wang, J.L., An, J.L., Zhang, Y., Zhang, F. (2015). Formation mechanism of continuous extreme haze episodes in the

- megacity Beijing, China, in January 2013, *Atmospheric Research*, 155, 192-203.
124. 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.
125. 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.
126. Yu, G.-H., Park, S.S., Ghim, Y.S., Shin, H.J., Lim, C.S., Ban, S.J., Yu, J.A., Kang, H.J., Seo, Y.K., Kang, K.S., Jo, M.R., Jung, S.A., Lee, M.H., Hwang, T.K., Kang, B.C., Kim, H.S.(2018b) Difference in chemical composition of  $PM_{2.5}$  and investigation of its causing factors between 2013 and 2015 in air pollution intensive monitoring stations, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(1), 16-3
127. Yu, G.-H., Park, S.S., Park, J.S., Park, S.M., Song, I.H., Oh, J., Shin, H.J., Lee, M.D., Lim, H.B., Kim, H.W., Choi, J.Y. (2018a) Pollution characteristics of  $PM_{2.5}$  observed during winter and summer in Baengryeongdo and Seoul, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 34(1), 38-55.
128. Zhang, Y., Huang, W., Cai, T.Q., Fang, D.Q., Wang, Y.Q., Song, Y., Hu, M., Zhang, Y.X. (2016) Concentrations and chemical compositions of fine particles ( $PM_{2.5}$ ) during haze and non-haze days in Beijing, *Atmospheric Research*, 174-175, 62-69