



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

제주도 고산지역 대기 미세먼지(PM_{10} , $PM_{2.5}$)의
기상현상별 오염 특성

濟州大學校 大學院

化 學 科

康 熙 珠

2020年 2月

제주도 고산지역 대기 미세먼지(PM₁₀, PM_{2.5})의 기상현상별 오염 특성

指導教授 姜 昌 禧

康 熙 珠

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2019年 12月

康 熙 珠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

Pollution Characteristics of Atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5}
Fine Particulate Matters in Relation to Meteorological
Phenomena at Gosan Site, Jeju Island

Hee-Ju Kang
(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.

Won Hyung Kim
CHANG-GU HYUN
Chang Hee Kang

.....
Date

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	vi
ABSTRACT	ix
I. 서 론	1
II. 연구 방법	5
1. 대기 미세먼지 시료 채취	5
1.1 시료 채취 지점	5
1.2 측정기기	5
2. 대기 미세먼지 시료의 채취 및 분석	7
2.1 PM ₁₀ 시료 채취	7
2.2 PM _{2.5} 시료 채취	7
2.3 질량농도 측정	7
2.4 수용성 이온성분 분석	8
2.5 원소 성분 분석	10
III. 결과 및 고찰	13
1. 대기 미세먼지의 질량농도	13
2. 이온 수치 비교	16
3. 대기 미세먼지 화학 조성	18
3.1 PM ₁₀ 화학 조성	18
3.2 PM _{2.5} 화학 조성	26
3.3 PM ₁₀ 과 PM _{2.5} 조성 비교	34
3.4 성분들 간 상관성	40
3.5 대기 미세먼지 성분의 배출원 특성	45
3.6 기류 유입 경로별 조성 비교	51

4. 기상현상별 화학조성 특성	54
4.1 황사 미세먼지의 화학조성	54
4.2 연무 미세먼지의 화학조성	65
4.3 박무 미세먼지의 화학조성	75
5. 해양 및 토양의 영향	83
5.1 해양 농축인자	83
5.2 토양 농축인자	85
6. 산성화 및 중화 특성	87
6.1 기상현상별 산성화 특성	87
6.2 기상현상별 중화 특성	91
IV. 결론 및 요약	93
V. 참 고 문 헌	95

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 detection limit (IDL) for ICP-OES analysis.	11
Table 3. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-MS analysis.	12
Table 4. Mass concentrations of PM ₁₀ and PM _{2.5} particles at Gosan site during non-event days.	14
Table 5. Comparison of average mass concentrations of PM ₁₀ and PM _{2.5} particles at Gosan and other sites.	15
Table 6. Concentrations of ionic species in PM ₁₀ particles.	20
Table 7. Concentrations of elemental species in PM ₁₀ particles.	24
Table 8. Concentrations of ionic species in PM _{2.5} particles.	28
Table 9. Concentrations of elemental species PM _{2.5} particles.	32
Table 10. Concentrations of ionic species and their ratios in PM ₁₀ and PM _{2.5} particles.	35
Table 11. Concentrations of elemental species and their ratios in PM ₁₀ and PM _{2.5} particles.	38
Table 12. Cross correlations between ionic species of PM ₁₀ particles.	41
Table 13. Cross correlations between ionic species of PM _{2.5} particles.	42
Table 14. Cross correlations between elemental species of PM ₁₀ particles.	43
Table 15. Cross correlations between elemental species of PM _{2.5} particles.	44
Table 16. Results of principal component analysis (PCA) for ionic species in PM ₁₀ particles.	47
Table 17. Results of principal component analysis (PCA) for ionic species in PM _{2.5} particles.	48

Table 18. Results of principal component analysis (PCA) for elemental species in PM ₁₀ particles.	49
Table 19. Results of principal component analysis (PCA) for elemental species in PM _{2.5} particles.	50
Table 20. Sectional concentrations of PM ₁₀ and PM _{2.5} ionic species corresponding to airflow pathways arrived at Gosan site.	53
Table 21. Mass concentrations of PM ₁₀ and PM _{2.5} particles during Asian dust (AD) days.	56
Table 22. AD/NE ratio of PM ₁₀ and PM _{2.5} mass concentrations during Asian dust days.	56
Table 23. Concentrations of ionic species and their ratios in PM ₁₀ and PM _{2.5} particles during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days.	58
Table 24. Concentrations of elemental species and their ratios in PM ₁₀ and PM _{2.5} particles during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days.	62
Table 25. Concentrations of ionic species and their ratios in PM ₁₀ and PM _{2.5} particles during Haze (HZ) and Non-event (NE) days.	67
Table 26. Concentrations of elemental species and their ratios in PM ₁₀ and PM _{2.5} particles during Haze (HZ) and Non-event (NE) days.	71
Table 27. Concentrations of ionic species and their ratios in PM ₁₀ and PM _{2.5} particles during Mist (MT) and Non-event (NE) days.	76
Table 28. Concentrations of elemental species and their ratios in PM ₁₀ and PM _{2.5} particles during Mist (MT) and Non-event (NE) days.	80
Table 29. Seawater enrichment factors for ionic species in PM ₁₀ and PM _{2.5} particles, classified by meteorological conditions.	84
Table 30. Crustal enrichment factors for elemental species in PM ₁₀ particles, classified by meteorological conditions.	86
Table 31. Crustal enrichment factors for elemental species in PM _{2.5} particles, classified by meteorological conditions.	86

Table 32. Comparison between the sums of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in PM_{10} and $PM_{2.5}$ particles.	89
Table 33. Acidity contributions of acidic anions during non-event, Asian dust, haze and mist days.	90
Table 34. Neutralization factors by ammonia and calcium carbonate in PM_{10} and $PM_{2.5}$ particles during non-event, Asian dust, haze and mist days.	92

List of Figures

Figure 1. Variations of PM ₁₀ and PM _{2.5} mass concentrations at Gosan site during the study.	15
Figure 2. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM ₁₀ particles at Gosan site.	17
Figure 3. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM _{2.5} particles at Gosan site.	17
Figure 4. Comparison of ionic concentrations in PM ₁₀ particles.	21
Figure 5. Composition ratio of ionic species in PM ₁₀ particles.	21
Figure 6. Comparisons of elemental concentrations in PM ₁₀ particles.	25
Figure 7. Composition ratio of elemental species in PM ₁₀ particles.	25
Figure 8. Comparisons of ionic concentrations in PM _{2.5} particles.	29
Figure 9. Composition ratio of ionic species in PM _{2.5} particles.	29
Figure 10. Comparisons of elemental concentrations in PM _{2.5} particles.	33
Figure 11. Composition ratio of elemental species in PM _{2.5} particles.	33
Figure 12. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in PM ₁₀ and PM _{2.5} particles.	36
Figure 13. Composition ratios of ionic species in PM ₁₀ and PM _{2.5} particles.	36
Figure 14. Comparison of concentrations of elemental species and their ratios in PM ₁₀ and PM _{2.5} particles.	39
Figure 15. Composition ratios of elemental species in PM ₁₀ and PM _{2.5} particles.	39
Figure 16. 3-Day back trajectories of airflow pathways corresponding to the sampling date at Gosan site.	52
Figure 17. 5-Day back trajectories for the Asian dust on January 17 and May 7, 2017 at Gosan site.	56

Figure 18. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in PM_{10} particles during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days. ·	59
Figure 19. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ particles during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days. ·····	59
Figure 20. Composition ratios of ionic species in PM_{10} particles during Asian dust and Non-event days. ·····	60
Figure 21. Composition ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ particles during Asian dust and Non-event days. ·····	60
Figure 22. Comparison of concentrations of elemental species and their ratios in PM_{10} particles during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days. ·····	63
Figure 23. Comparison of concentrations of elemental species and their ratios in $PM_{2.5}$ particles during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days. ·····	63
Figure 24. Composition ratios of elemental species in PM_{10} particles during Asian dust and Non-event days. ·····	64
Figure 25. Composition ratios of elemental species in PM_{10} particles during Asian dust and Non-event days. ·····	64
Figure 26. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in PM_{10} particles during Haze (HZ) and Non-event (NE) days. ·····	68
Figure 27. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in $PM_{2.5}$ particles during Haze (HZ) and Non-event (NE) days. ·····	68
Figure 28. Composition ratios of ionic species in PM_{10} particles during Haze and Non-event days. ·····	69
Figure 29. Composition ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ particles during Haze and Non-event days. ·····	69
Figure 30. Comparison of concentrations of elemental species and their ratios in PM_{10} particles during Haze (HZ) and Non-event (NE) days. ·····	72
Figure 31. Comparison of concentrations of elemental species and their ratios in $PM_{2.5}$ particles during Haze (HZ) and Non-event (NE) days. ·····	72

Figure 32. Composition ratios of elemental species in PM ₁₀ particles during Haze and Non-event days.	73
Figure 33. Composition ratios of elemental species in PM _{2.5} particles during Haze and Non-event days.	73
Figure 34. 5-Day back trajectories for the haze days at Gosan site; January 16, 2016, November 25, 2018, February 5, 2017, and March 11, 2018	74
Figure 35. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in PM ₁₀ particles during Mist (MT) and Non-event (NE) days.	77
Figure 36. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in PM _{2.5} particles during Mist (MT) and Non-event (NE) days.	77
Figure 37. Composition ratios of ionic species in PM ₁₀ particles during Mist and Non-event days.	78
Figure 38. Composition ratios of ionic species in PM _{2.5} particles during Mist and Non-event days.	78
Figure 39. Comparison of concentrations of elemental species and their ratios in PM ₁₀ particles during Mist (MT) and Non-event (NE) days.	81
Figure 40. Comparison of concentrations of elemental species and their ratios in PM _{2.5} particles during Mist (MT) and Non-event (NE) days.	81
Figure 41. Composition ratios of elemental species in PM ₁₀ particles during Mist and Non-event days.	82
Figure 42. Composition ratios of elemental species in PM _{2.5} particles during Mist and Non-event days.	82

ABSTRACT

The collection of atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} particles were made at Gosan site of Jeju Island, which is one of the background sites in Korea, during 2016–2018. Their ionic and elemental species were analyzed, in order to examine the chemical composition and emission characteristics in accordance with the various meteorological phenomena.

The mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} were 21.0±9.2 and 11.9±6.6 µg/m³ respectively during non-event days. Concentrations of the secondary pollutants such as nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ were 4.86, 2.79, 2.01 µg/m³ for PM₁₀, and 4.18, 0.81, 1.68 µg/m³ for PM_{2.5}, respectively. The composition ratios of anthropogenic (S, Zn, Pb, Ni), soil (Al, Fe, Ca) and marine (Na, Mg) sources were 44.4%, 21.9%, 23.4% and 61.1%, 19.9%, 7.3% in PM₁₀ and PM_{2.5}, respectively. From the study of particle size distribution, the concentration ratios of PM_{2.5}/PM₁₀ for nss-SO₄²⁻ and NH₄⁺ were equally 0.9, indicating that those species were existed mainly in PM_{2.5} particles. On the other hand, NO₃⁻, Na⁺, Cl⁻ and nss-Ca²⁺ were relatively rich in PM₁₀ particles.

Based on the study of source origins by the principal component analysis, the major components of PM₁₀ particles were originated from marine sources, followed by anthropogenic sources and soil sources. On the other hand, the compositions of PM_{2.5} particles were influenced mainly by anthropogenic sources, next by marine sources and soil sources.

During the Asian dust periods, the concentrations of nss-Ca²⁺ and NO₃⁻ increased highly as 7.2 and 2.4 times in PM₁₀, compared to non-event days. Especially, concentrations of the major crustal species such as Al, Fe, Ca, K, Mn, Ba, and Sr showed a noticeable increase in this periods. For the haze days, concentrations of the secondary air pollutants increased 0.8~1.6 and 0.8~1.9 times in PM₁₀ and PM_{2.5}, respectively. In addition, the concentrations of

anthropogenic elemental species such as S, Zn, Pb showed a noticeable increase during the haze periods.

The neutralization factors by ammonia were 0.75, 0.50, 0.79, and 0.84, respectively, for non-event, Asian dust, haze and mist days in PM₁₀ particles, besides they were 0.92, 0.71, 0.95, and 0.96, respectively, in PM_{2.5} particles. Meanwhile, those by calcium carbonate were 0.09, 0.49, 0.09, and 0.07 in PM₁₀ particles, and 0.02, 0.13, 0.03, and 0.01 in PM_{2.5} particles, respectively.

The clustered backward trajectory analysis showed that the concentrations of secondary pollutants such as NO₃⁻, nss-SO₄²⁻, and NH₄⁺ 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 PM₁₀ and PM_{2.5} particles were higher when the airflow moved from China continent to Jeju Island.

I. 서 론

대기 중에 고체 또는 액체로 존재하는 부유입자를 대기 에어로졸(Atmospheric aerosol)이라고 하며, 우리나라에서는 이를 대기 미세먼지(Particulate matter, PM)라 칭하고 있다. 대기 미세먼지는 수십 nm에서 수십 μm 까지 넓은 범위의 입자크기 분포를 보인다. 그리고 배출원 또는 대기 중에서의 다양한 물리·화학적 변화를 통해 다양한 조성을 나타낸다. 이러한 대기 입자들은 크기에 따라 특성이 다르고 기후 변화, 가시도 저하, 인체 건강에도 악영향을 미친다(오세원, 2011).

대기 미세먼지는 공기역학적 직경(aerodynamic particle diameter, D_p)에 따라 크게 TSP (총부유분진), PM_{10} (10 μm 이하), $\text{PM}_{2.5}$ (2.5 μm 이하), $\text{PM}_{1.0}$ (1.0 μm 이하) 등으로 분류하고 있으며, 우리나라에서는 이 중 PM_{10} 을 미세먼지, $\text{PM}_{2.5}$ 를 초미세먼지라 칭하고 있다(배현주, 2014). 미세먼지는 1990년대에 들어 악성 천식, 호흡장애와 같은 호흡기 질환과 만성 기관지염, 폐기능 손상 등 인체 위해성이 높다는 사실이 밝혀지면서 관리의 필요성이 대두되었다. 특히 최근에 심화되고 있는 초미세먼지의 집중적인 관리 필요성이 부각되고 있다(황인조, 2019; Russell and Brunekreef, 2009).

PM_{10} 입자는 토양, 해염 기원의 성분 함량이 비교적 높고 상대적으로 직경이 크고 표면적이 작아 대기 체류시간이 수일 정도이다. 그러나 $\text{PM}_{2.5}$ 입자는 화석연료의 연소로 발생된 일차오염물질이 대기 중에서 광화학 반응 또는 화학작용을 거쳐 생성된 이차오염물질을 더 많이 포함하고 있다. 그리고 입자크기가 작고 표면적이 넓기 때문에 대기 중에 수일에서 수개월까지 머물며 수백~수천 km까지 넓게 확산되어 장거리 이동되는 경향을 보인다(이용기 등, 2012; Kim, 2006).

일반적으로 2.5 μm 이상의 크기를 갖는 조대입자(coarse particles, $2.5 < D_p < 10 \mu\text{m}$)는 주로 지표면에서의 기계적 과정을 거쳐 생성된다. 그리고 유해물질에 대한 흡착성이 작고 체내로 흡입되었을 때 후두와 코에서 대부분 제거되기 때문에 위해성이 상대적으로 낮다. 그러나 2.5 μm 이하의 미세입자(fine particles, $D_p < 2.5 \mu\text{m}$)는 대기 중의 일차오염물질의 응축, 응집 등의 화학적 변화를 거쳐 생성된 이차오염물질 함량이 높고, 금속 등 각종 유해물질을 포함하고 있어서 인체

위해성이 더 크다. 이처럼 미세먼지가 인체에 심각한 피해를 미치는 것으로 나타나면서 세계보건기구(WHO) 국제암연구소(IARC)에서는 2013년에 이를 1군 발암물질로 지정하였다(황수희, 2015).

대표적인 이차오염물질로는 NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- 과 같은 수용성 염 이온이 전체의 30% 이상을 차지한다(부준오, 2019; Kang et al., 2006). 특히 $\text{PM}_{2.5}$ 는 산업시설 등에서 배출된 NH_3 , SO_2 , NO_x 등의 산화에 의해 생성된 인위적 오염원의 영향을 받기 때문에 조대입자에 비해 더 복잡한 화학조성을 나타낸다(현동림 2014; McMurry *et al.*, 2004). 그리고 크기에 따라 발생기원 및 화학조성 등 그 특성이 다르기 때문에 입자크기에 따라 구성 성분의 조성과 입경별 분포를 파악할 필요가 있다.

유럽연합(EU)에서는 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지 기준을 연평균 각각 40, 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 규정하고 있으며, 세계보건기구(WHO)에서는 이들 기준치를 일평균 50, 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 20, 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 규정하여 관리하도록 권장하고 있다(환경부, 2009). 현재 대부분의 국가에서는 PM_{10} 또는 $\text{PM}_{2.5}$ 의 대기환경기준을 설정하여 관리하고 있다.

우리나라는 1983년 TSP에 대한 기준이 도입되었고, 1995년에 PM_{10} 미세먼지에 대한 환경기준이 강화(일평균 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)되었다. 2001년과 2007년에는 일평균 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 연평균 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 기준을 개정하여 실시해 왔다. 그러나 최근 초미세먼지의 위해성이 부각되고 있는 세계적 추세에 맞춰 2011년에는 $\text{PM}_{2.5}$ 환경기준을 일평균 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 설정하였다. 그리고 2015년 초부터는 본격적으로 이 기준을 시행해 왔다(송금주 등, 2018). 하지만 최근 들어 고농도 미세먼지의 발생 빈도가 급격히 증가하고, 미세먼지가 큰 사회적 환경 문제로 대두되면서 이를 더 강화하였다. 환경부에서는 2018년 3월에 “환경정책기본법 시행령”을 발표하였고, 2018년 3월 27일부터 $\text{PM}_{2.5}$ 일평균 농도를 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 연평균 농도는 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 관리기준을 더욱 강화시켰다(김수미 등, 2018).

특히 환경부는 이러한 초미세먼지를 저감하기 위하여 2019년 11월에 「미세먼지 관리 종합계획(2020~2024)」과 「미세먼지 고농도 시기 대응 특별대책」을 설정하였다. 그리고 2022년까지 국내 배출량 감축 가속화를 목표로 이전보다 훨씬 강력한 감축조치를 시행하고 있다(환경부, 2019).

우리나라는 편서풍대에 위치하고 있어서 중국에서 발생한 장거리 수송 오염물질의 영향을 많이 받고 있다. 최근 빈번하게 발생하고 있는 고농도 미세먼지는 대부분 중국에서 발생하여 한반도로 수송되고 있는 것으로 확인되고 있다(Ko *et al.*, 2016; Park *et al.*, 2012). 특히 중국 중북부와 내몽골을 중심으로 발생하는 황사(Asian dust)와 중국 동부 공업단지나 대도시에서 발생하는 연무(Haze)가 이러한 편서풍의 영향으로 종종 한반도로 유입되어 대기질을 저하시키고 있다(김수영, 2019; 이영재, 2014; NIER, 2011).

황사는 중국 중북부와 내몽골 사막지대인 타클라마칸, 텐겔, 오르도스, 만주, 황하중류, 고비지역의 황토고원에서 발생한다. 흩먼지가 강한 한랭전선에 의해 대기 중으로 비산(3~6 km)되어 제트기류를 타고 한반도로 유입된다(Ko *et al.*, 2016; Ghim 2011). 황사 입자는 직경 0.002~0.05 mm의 작은 토양먼지로 100~200만 톤씩 비산되어 편서풍을 타고 이동한다. 크기가 20 μm 보다 큰 경우 쉽게 침강할 수 있으나 크기가 작은 입자는 대기 중으로 부유하여 상층부까지 상승한다. 우리나라에서 관측되는 황사입자는 크기가 1~10 μm 정도이며, 3 μm 내외의 입자가 가장 많은 것으로 나타나고 있어서 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지에 영향을 미치고 있다.(Kim *et al.*, 2006)

황사는 Si, Ca, Al, Fe, K, Mg 등이 주성분으로 다양한 오염물질이나 중금속 등이 흡착될 수 있고, 아황산가스를 산화시키는 촉매 역할을 할 수도 있다(Choi, 2011; Zhang *et al.*, 2010). 일반적으로 황사 시에는 조대입자의 농도는 증가하지만 미세입자는 조대입자에 비해 크게 증가하지 않는 것으로 나타나고 있다(Park *et al.*, 2012; Choi *et al.*, 2003). 특히 우리나라로 유입되는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 황사입자는 이동경로에 따라 중국 공업지역이나 도시지역에서 각종 오염물질을 혼합한 상태로 편서풍을 타고 이동하기 때문에 그 피해도 다양하게 나타나고 있다(Lee *et al.*, 2014).

연무는 미세하고 건조한 고체입자가 부유되어 우윳빛으로 흐려 보이는 현상으로 가시거리가 10 km 이하, 상대습도가 75% 이하인 기상현상이다(KMA, 2013). 고농도 미세먼지는 대부분 이러한 연무현상을 의미하며 수월한 장거리 이동 특성 때문에 동아시아에서 서태평양까지 수송되기도 한다(Ko *et al.*, 2016; UNEP, 2002). 최근에 심화되고 있는 국내 연무 역시 대부분 중국에서 유입되고 있고, 조

대입자에 비해 상대적으로 미세입자 농도가 증가하는 특징을 보이고 있다. 특히 이차오염물질인 황산암모늄과 질산암모늄 성분들이 6배 이상 증가하는 경우도 보고되었다(이규민 등, 2017; Kang *et al.*, 2004; Chun *et al.*, 2003). 최근의 연무는 주로 봄철에 관측되는 황사와 달리 계절적 차이가 거의 없이 발생하고 있어서 배출원, 오염특성, 유입경로를 지속적으로 파악할 필요가 있다(Ko *et al.*, 2016).

박무는 가시거리가 10 km 미만이고 상대습도가 75% 이상인 상태로 2.5 μm 이하의 미세한 물방울이나 황산염, 질산염과 같은 흡습성 알갱이가 대기 중에 떠 있는 현상이다(Song *et al.*, 2016; Choi *et al.*, 2003). 박무는 공단이나 도시지역의 시정을 악화시키고, 기체상 물질을 입자상 물질로 바꾸는 입자전환 (gas to particle conversion) 및 입자응집 (particle coagulation) 메커니즘에 영향을 준다 (Lee *et al.*, 2013). 따라서 대기 미세먼지의 물리적 특성과 화학조성에도 영향을 미친다(현동립, 2014)

본 연구에서는 국내 청정지역인 제주도 서쪽 끝 지점의 고산측정소에서 PM_{10} 미세먼지와 $\text{PM}_{2.5}$ 초미세먼지를 채취하여 수용성 이온 성분과 원소 성분을 분석하였다. 그리고 그 결과로부터 미세먼지의 오염특성을 조사하고, 황사, 연무, 박무 등의 기상 현상별로 대기 미세먼지의 화학조성을 비교하였다. 또한 기류의 유입경로별로 미세먼지의 조성 변화를 비교하여 중국에서 유입되는 장거리 이동 오염물질이 제주지역 대기 미세먼지 조성에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

II. 연구 방법

1. 대기 미세먼지 시료 채취

1.1 시료 채취 지점

PM₁₀과 PM_{2.5} 대기 미세먼지 시료는 고산 측정소(제주특별자치도 제주시 한경면 고산리 수월봉, 33.29°N, 127.16°E)에서 채취하였다. 고산 측정소는 제주도의 서쪽 끝 지점에 위치하여, 시내에서 약 20 km 이상 떨어져 있어 자체적 오염원이 적은 국내 배경지역이다. 또한 아시아대륙에서 편서풍을 타고 이동하는 대기오염 물질의 영향을 평가하기에 적합한 조건을 갖추고 있다. 측정소는 해발 72 m의 해안가 언덕에 위치해 있으며, 제주 고층 레이더 기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어져 있다.

1.2 측정기기

1.2.1 PM₁₀ Air Sampler

PM₁₀ 대기 에어오졸 시료는 고산 측정소에 PM₁₀ Sequential Air Sampler (APM Engineering, Model PMS-103, 104, Korea)를 설치하여 포집하였다. Air Sampler의 공기 유속은 MFC (Mass Flow Controller)가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다.

1.2.2 PM_{2.5} Air Sampler

PM_{2.5} 시료는 Inlet 중간 부분에 PM_{2.5} WINS Impactor가 부착된 PM_{2.5} Sequential Air Sampler (APM Engineering, Model PMS-103, 104, Korea)를 사용하여 포집하였다. 공기 유속은 MFC (Mass Flow Controller)가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다.

1.2.3 Ion Chromatograph

미세먼지의 수용성 이온 성분들은 Ion Chromatograph (Metrohm, Model Modula IC,

Switzerland)를 사용하여 분석하였다. 이 때 주요 양이온(NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 분석에는 Metrohm 818 IC Pump와 819 IC Detector를 사용하였고 Metrohm Metrosep Cation-6-150 분리관, 음이온(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , CH_3SO_3^-) 및 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-) 분석에는 881 Compact IC Pro와 819 IC Detector, Metrohm Metrosep A-SUPP-16-250 분리관을 사용하였다.

1.2.4 Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrophotometer

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

1.2.5 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer

원소성분 중에서 상대적으로 농도가 낮은 미량성분들(Ti, Mn, Ba, Sr, V, Cr, Cu, Ni, Co, Mo, Cd 등)은 ICP-MS (Perkin Elmer, Model ELAN DRC-e, USA)를 사용하여 분석하였다. 이 ICP-MS는 40 MHz RF power, DRC (Dynamic Reaction Cell), Quadrupole Mass Spectrometer 부착 형이다.

1.2.6 Microwave Digestion System

미세먼지의 원소성분은 필터를 혼합산용액에 침적시켜 마이크로파 분해장치로 용출하였으며, 마이크로파 분해 장치는 이탈리아 MILESTONE사의 Model START D를 사용하였다.

1.2.7 pH meter

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

2. 대기 미세먼지 시료의 채취 및 분석

2.1 PM₁₀ 시료 채취

PM₁₀ 시료는 고산측정소에서 PM₁₀ Sequential air sampler와 테프론 필터(Pall Co., Zeflour™, 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2016년 1월부터 2018년 12월까지 3일 간격, 24시간 단위로 총 332개를 채취하였다. 시료 채취 시 공기 유속은 MFC (Mass Flow Controller)가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 시료 필터는 현장에서 플라스틱 Petri Dish (SPL, life SScience, PS, 60×15 mm)에 넣어 테프론 테잎으로 밀봉한 후 실험실로 옮긴 후 데시케이터에서 건조 후 무게를 측정하였다.

2.2 PM_{2.5} 시료 채취

PM_{2.5} 시료는 고산측정소에서 PM_{2.5} Sequential air sampler와 테프론 필터(Pall Co., Zeflour™, 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2016년 1월부터 2018년 12월까지 3일 간격, 24시간 단위로 총 300개를 채취하였다. 시료 채취 시 공기 유속은 MFC (Mass Flow Controller)가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 시료를 채취한 필터는 PM₁₀ 시료와 마찬가지로 현장에서 플라스틱 Petri Dish (SPL, life SScience, PS, 60×15 mm)에 넣어 테프론 테잎으로 밀봉한 후 실험실로 옮긴 후 데시케이터에서 건조 후 무게를 측정하였다.

2.3 질량농도 측정

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

2.4 수용성 이온성분 분석

2.4.1 시료의 전처리

무게를 측정된 시료필터는 분석 전까지 페트리디쉬(petri dish)에 넣어 밀봉한 후 분석 전까지 -20°C 냉동고에 보관하였다. 이 때 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 시료는 분석 직전에 시료를 이등분하여 한 개는 초순수에 침적시켜 이온 성분 분석에 이용하였고, 나머지 한 개는 산 처리 후 원소 분석용으로 이용하였다.

수용성 이온 성분은 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 시료를 채취한 테프론 필터에 Isopropanol 0.2 mL 정도를 가하여 습윤 시킨 후, 초순수 20 mL를 가하여 수용성 이온성분을 용출시켰다. 초순수를 가한 필터는 초음파세척기에서 30분, 다시 진탕기(shaker)에서 1시간 동안 진탕(250 rpm)시켜 수용성 이온성분들을 용출시켰다. 그리고 용출액을 실린지필터(Whatman, PVDF syringe filter, $0.45\ \mu\text{m}$)로 불용성 성분을 거른 후 여액을 양이온과 음이온 분석용 시료로 사용하였다.

2.4.2 수용성 성분 분석

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

음이온 (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , CH_3SO_3^-) 과 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-) 성분들은 IC (Metrohm 881 Compact IC Pro)를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-16-250 분리관, 0.8 mL/min 유속, 100 μL 주입부피, 7.5 mM Na_2CO_3 용리액, 200 mM H_2SO_4 Suppressor 용액의 조건으로 분석하였다. 주요 음이온(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})의 표준검정곡선은 1차 표준물질(Aldrich사 99.99% K_2SO_4 , 99.9% KNO_3 , 99.999% NaCl)로 1000 ppm 표준용액을 조제한 후 이를 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 농도로 희석한 용액을 이용하여 작성하였다. 미량 음이온(F^- , CH_3SO_3^-) 및

유기산(HCOO⁻, CH₃COO⁻) 성분들의 표준검정곡선은 10, 50, 100, 500 µg/mL의 범위로 작성하였다.

IC 분석 시 기기검출한계(Instrumental Detection Limit)는 표준검정곡선 작성에 사용한 최소농도 표준용액을 7회 반복 분석한 후, 표준편차에 Student-t (98% 신뢰수준, 3.143) 값을 곱하여 계산하였다. IC 분석 정밀도는 기기검출한계 측정 시 7회 반복한 데이터의 표준편차와 변동계수(CV, coefficient of variation)를 계산하여 확인하였다. 이렇게 구한 IC 분석의 기기검출한계(IDL)와 변동계수(CV)는 Table 1과 같다.

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

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

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

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

Species	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻
IDL(µg/L)	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 ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻
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

2.4.2 수소이온 농도 측정

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

2.5 원소 성분 분석

2.5.1 시료의 전처리

앞에서 반으로 절단한 PM₁₀ 필터와 PM_{2.5} 필터는 마이크로파 산분해법으로 전처리한 후 원소성분을 분석하였다. 전처리 과정은 US EPA의 Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air (Method IO-3)' 방법에 따라 마이크로파 원소 성분을 용출하였다 (Mainey and William, 1999). 시료필터를 잘게 자른 후 테프론(PFA, polyfluoroalkoxy) 용기에 넣고 여기에 5.55% HNO₃/ 16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가한 후 마이크로파를 조사하여 원소성분을 용출시켰다. 마이크로파는 1000 W RF power를 조사하여 온도를 15분 동안 180°C로 상승시키고 이 온도에서 15분간 유지시킨 후 서서히 냉각하였다. 마이크로파 분해를 마친 용액은 주사기 필터(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-OES로 또는 ICP-MS를 사용하여 Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd 성분 등 20종을 분석하였다. ICP-OES 분석시 표준검정곡선 작성용 표준용액은 AccuStandard사의 ICP용 1000 µg/mL 용액을 10배 묽혀 100 µg/mL 혼합 저장용액을 만든 후 이를 0.01 ~ 10.0 µg/mL 범위의 용액으로 희석하여 조제하였다. 이 때 희석용매는 매트릭스(matrix) 효과를 최소화하기 위해 시료 전처리 과정에서 사용한 혼합산 용액 3% HNO₃/8% HCl를 사용하였다.

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

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

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

Instrument: Perkin Elmer, Model OPTIMA 7300DV					
Plasma conditions: RF Frequency = 40 MHz, RF power = 1.40 Kw					
Gas Flow rate: Carrier gas = Ar 0.65L/min, Auxiliary gas = 0.2 L/min Coolant gas = 15.0 L/min					
sampling conditions: Pump Rate = 1.5mL/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, 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 ₃ reaction gas flow = 0.6 L/min					
Sampling conditions: Sampling depth = 7 mm from work coil, Sampling cone = Nickel, 1.1 mm orifice diameter Skimmer cone = Nickel, 0.9 mm orifice diameter Nebulizer = Concentric nebulizer Sampling uptake rate = 0.4 mL/min					
Detector: Electron multiplier tube (EMT)					
Element	Mass (amu)	Detection Limit (ng/L)	Element	Mass (amu)	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. 대기 미세먼지의 질량농도

PM₁₀과 PM_{2.5}는 호흡을 통해 폐의 깊숙이 침투하여 건강에 피해를 주며 PM₁₀보다 PM_{2.5}가 위해성은 큰 것으로 나타나고 있다. 미국, 유럽 등 선진국에서는 PM_{2.5}를 대기환경 기준으로 설정하여 관리하고 있으며, 우리나라 역시 2015년도부터는 PM_{2.5}를 대기환경 기준에 포함하였고, 24시간 평균 50 µg/m³, 연평균 25 µg/m³의 기준을 설정하였다(한상희 등, 2015).

이 후 국내 PM_{2.5} 환경기준이 WHO기준이나 미국, 일본에 비해 낮다는 지적이 있었고, 세계보건기구 산하 국제 암연구소(IARC)가 미세먼지를 1군 발암물질로 지정함에 따라 환경부는 2018년 3월 27일 크기 2.5 µm 이하인 초미세먼지(PM_{2.5}) 환경기준을 미국과 일본과 동일하게 일평균 35 µg/m³ 및 연평균 15 µg/m³로 강화한 ‘환경정책기본법 시행령’을 발령하였다(환경부, 2018).

본 연구에서는 2016년 1월 3일부터 2018년 12월 30일까지 제주도 고산지역에서 채취한 PM₁₀과 PM_{2.5}시료를 각각 322개, 300개 채취하여 질량농도를 측정하였다. 질량농도는 대기오염 공정시험방법에 따라 미세먼지를 필터에 포집하여 포집 전·후의 무게 차이와 공기 유량으로부터 아래와 같은 식을 적용하여 미세먼지의 질량농도를 계산하였다(송정민 등, 2019).

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

Mass Concentration : 미세 입자 질량 농도 (µg/m³)

W_f : 포집 후 필터의 무게(g)

W_i : 포집 전 필터의 무게(g)

V : 흡입 공기 유량 (m³)

연구기간의 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도는 각각 $27.8 \pm 20.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=332)와 $13.9 \pm 10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=300)으로 국내 대기환경 기준치(PM₁₀:50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, PM_{2.5}:15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)보다 낮은 수치로 조사되었다. 그리고 2017년 동안 제주도의 배경지역 중 하나인 한라산 1100고지에서 측정된 PM₁₀ (22.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), PM_{2.5} (11.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)에 비해 다소 높은 농도를 보였다(김수영, 2019). 그리고 국외 타 지역과 질량농도를 비교해 본 결과, 연구지역의 질량농도는 중국의 배경지역 중 하나인 옌타이시의 섬에 비해 PM_{2.5}가 약 4.5배 낮았고 지중해에 위치한 몰타제도 고조 섬 서쪽 끝 해안가도시 아르프(Gharb)지역과는 유사한 것으로 조사되었다.

또한 연구전체기간 중 황사일, 연무일, 박무일, 강수일(3 mm 이상)을 제외한 비현상일날짜 중 채취시기가 동일한 시료들만을 선택(n=166)하여 확인한 결과, PM₁₀ 질량농도는 $23.6 \pm 13.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, PM_{2.5}는 $11.6 \pm 6.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 조사되었다(Figure 1, Table 4).

Table 4. Mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} particles at Gosan site during non-event days.

PM	Mean	SD	Median	Max	Min
PM ₁₀ (n=166)	23.6	13.3	20.5	88.2	5.0
PM _{2.5} (n=166)	11.6	6.9	9.4	44.4	1.2

Table 5. Comparison of average mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} particles at Gosan and other sites

Site	Country	Sampling time	Concentration (µg/m ³)		PM _{2.5} /PM ₁₀ Ratio
			PM ₁₀	PM _{2.5}	
Gosan	Korea	2016~2018	27.8	13.9	0.50
Mt. Halla-1100 ^{a)}	Korea	2017	22.5	11.8	0.52
Idodong ^{b)}	Korea	2016	45.7	23.02	0.52
Beihuangcheng Island ^{c)}	China	2014-2015	-	63.1	-
Malta ^{d)}	Gharb	2008-2017	24.4	11.7	0.48

^{a)} Kim *et al.* (2019), ^{b)} Kim *et al.* (2019), ^{c)} Zhnag *et al.* (2018), ^{d)} Guo *et al.* (2017)

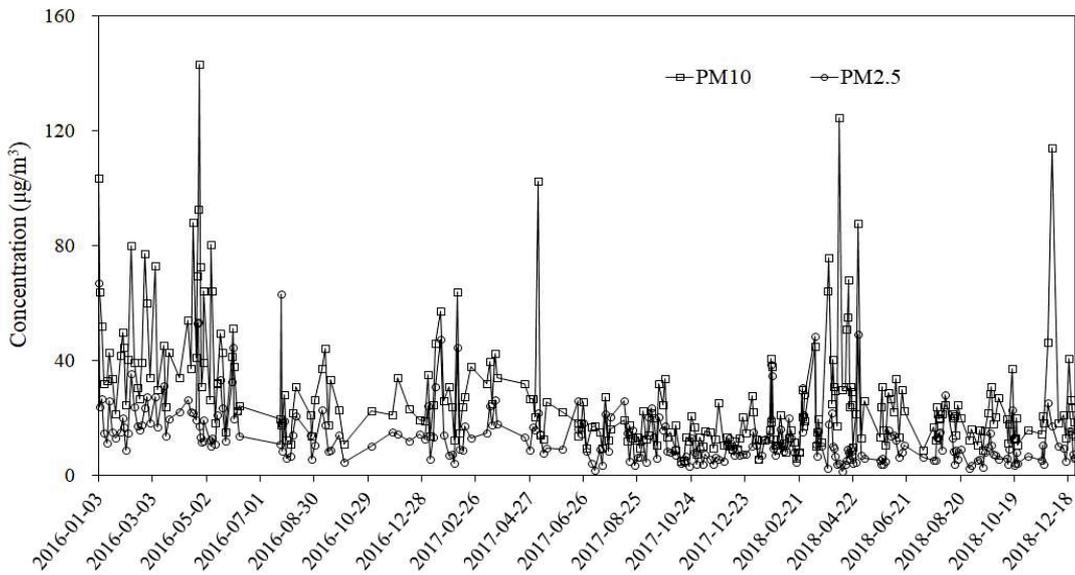


Figure 1. Variations of PM₁₀ and PM_{2.5} mass concentrations at Gosan site during the study.

2. 이온수지 비교

수용성 이온 성분 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_{cation})과 음이온의 당량농도 합(T_{anion})은 정확히 일치해야 한다. 양이온의 당량 농도 합과 음이온의 당량농도 합 간의 상관계수(r)가 1에 가까울수록 분석 정확도가 높다고 볼 수 있다(Kang *et al.*, 2006, 2003, 2002).

본 연구에서는 주요 양이온과 음이온을 모두 분석하였기 때문에 두 양간 상관성의 비교를 통해서 데이터의 정확도를 개략적으로 확인할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 다음의 식에 의해 양이온과 당량농도 합(T_{cation})과 음이온 당량농도 합(T_{anion})을 계산하였다.

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

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

위의 식에서 C_i 는 이온 i 의 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$), 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).

고산에서 채취한 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 의 주요 이온분석 데이터를 바탕으로 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 의 이온수지를 조사하였다. Figure 2, 3의 결과에서 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합 간의 상관계수(r)는 PM_{10} 은 0.992, $\text{PM}_{2.5}$ 는 0.994로 선형관계가 높았다. 이러한 결과로 부터 본 연구에서 분석한 수용성 이온성분들은 비교적 높은 정확도를 나타내고 있는 것으로 판단된다.

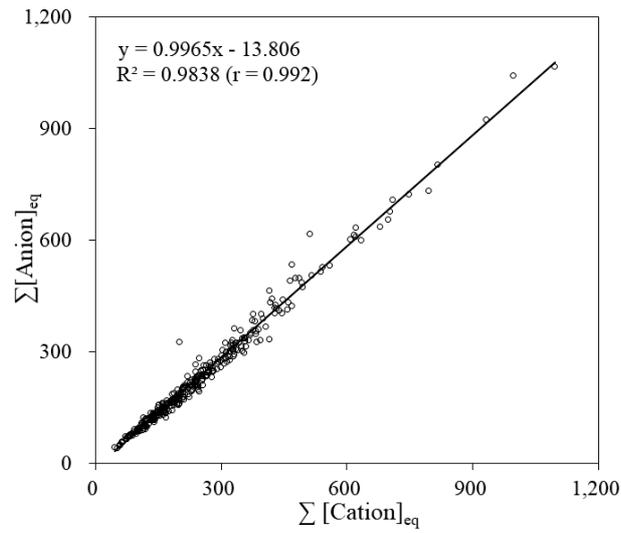


Figure 2. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM₁₀ particles at Gosan site.

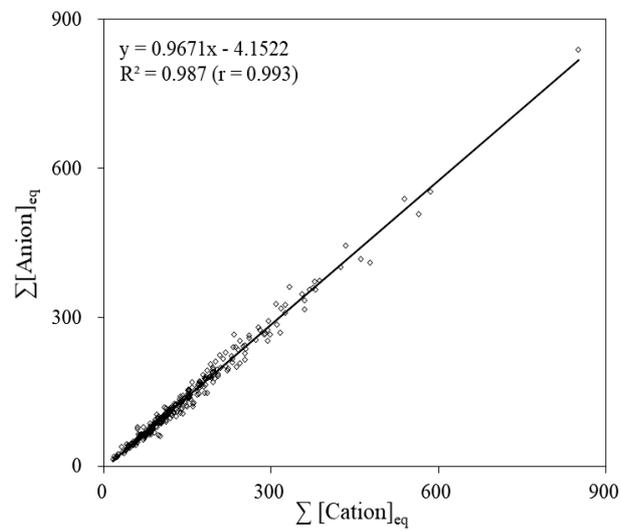


Figure 3. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM_{2.5} particles at Gosan site.

3. 대기 미세먼지 화학 조성

3.1 PM₁₀ 화학 조성

3.1.1 PM₁₀ 이온성분 농도 및 조성

제주도 고산지역에서 2016년 1월 3일부터 2018년 12월 30일까지 채취한 PM₁₀ 시료 총 332개, PM_{2.5} 시료 총 300개를 대상으로 수용성 이온성분을 분석하였다. 이중 황사, 연무, 박무, 강우(3 mm 이상) 현상 일을 제외한 비현상일 시료들만을 대상으로 PM₁₀의 이온성분 농도를 분석하였고, 그 결과를 Table 6과 Figure 4에 나타내었다. 여기에서 nss-SO₄²⁻와 nss-Ca²⁺는 비해염(non-sea salt) 농도로, '[nss-SO₄²⁻] = [SO₄²⁻] - [Na⁺] × 0.251'의 식과 '[nss-Ca²⁺] = [Ca²⁺] - [Na⁺] × 0.04'의 식에 의해 계산하였다 (Ho *et al.*, 2003; Savoie *et al.*, 1987).

PM₁₀의 이온성분은 nss-SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > Cl⁻ > Na⁺ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺ > CH₃COO⁻ > HCOO⁻ > CH₃SO₃⁻ > F⁻ 순으로 높은 농도를 보였다. 이 중 인위적 기원 성분인 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 이 각각 4.86, 2.79, 2.01 μg/m³ 높은 농도를 나타내었다(Table 6). 이때 nss-SO₄²⁻성분은 SO₄²⁻ 전체의 농도의 93.1%를 차지하는 것으로 나타났고, 이는 SO₄²⁻성분이 해염의 영향보다는 외부에서 유입된 인위적인 영향을 받은 것으로 판단된다. SO₄²⁻는 일차오염물질인 SO₂가 화석연료의 연소나 각종 화학공장에서 발생하거나 자연적으로는 화산 활동 등에서 배출된 후 물에 용해되어 SO₄²⁻가 생성된다. 또한 대기 중에서 광화학 반응으로 OH 라디칼과 반응하여 H₂SO₄가 형성되기도 하며, SO₂에서 SO₄²⁻로의 변환은 광화학 산화 반응보다는 SO₂의 불균일 산화 반응을 통해 더 많이 이루어지는 것으로 알려져있다.(유근혜 등, 2018; 황길영 등 2008; 배수야 등, 2003). NO₃⁻은 일차오염물질인 NO_x가 산화과정을 거쳐 생성된 이차오염물질이다. 이때 질소산화물의 발생은 주로 NO와 NO₂로 배출 되며, 수용액 상태에서는 NO₃⁻로 변환된다. 대부분 석유사용과 관련이 크고, 자동차의 연소와 산업 배출에 의하여 많이 발생된다(서영화 2015; Geng *et al.*, 2013; Aardenne *et al.*, 1999). 또한 NH₄⁺ 성분은 대기 중 암모니아의 약 90%는 대기 중의 황산(H₂SO₄), 질산(HNO₃), 염산(HCl)

등과 반응하여 암모늄(NH_4^+) 으로 전환되며, 황산암모늄(NH_4HSO), 질산암모늄(NH_4NO_3), 염화암모늄(NH_4Cl) 등의 이차 대기오염물질을 생성한다. 약 10% 정도는 OH 라디칼로 전환된다(이재운, 2017).

그 다음 Cl^- , Na^+ 성분이 각각 1.75, 1.61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높은 농도를 나타내었다. 이들 성분의 농도가 높은 이유는 측정소가 해안가와 근접해 있기 때문에 해염 입자의 영향을 받은 것으로 판단된다.

토양 기원 성분인 nss-Ca^{2+} 은 0.25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, K^+ 은 0.20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 다른 성분들에 비해 비교적 낮은 농도를 보였다. nss-Ca^{2+} , K^+ 은 지질광물의 주요 구성원소로 알려져 있으며, 수용성 K^+ 이온은 전체 분석성분의 10% 정도만 토양에서 유래되고 나머지는 주로 생체소각(biomass burning) 등 인위적인 요인에 의해 발생하는 것으로 보고되고 있다(현동림, 2014).

PM_{10} 의 조성을 발생기원별로 조사해 본 결과, 인위적 기원 성분(nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)이 69.6%로 가장 높은 조성을 나타내었다. 그 다음으로는 해염 기원 성분(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})이 25.8%, 토양 기원 성분(nss-Ca^{2+}) 1.8%의 조성을 차지하였다. 이러한 결과로 보아 고산지역의 PM_{10} 조성은 인위적 기원의 영향을 가장 많이 받고, 다음으로 해염 기원, 토양 기원 순으로 조성의 영향을 많이 받는 것으로 판단된다(Figure 5).

Table 6. Concentrations of ionic species in PM₁₀ particles.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Mean	SD	Median	Max	Min
NH_4^+	2.01	1.58	1.54	8.31	0.23
Na^+	1.61	1.41	1.19	7.02	0.00 ₃
K^+	0.20	0.18	0.13	1.47	0.05
nss- Ca^{2+}	0.52	0.32	0.13	1.82	0.00
Mg^{2+}	0.22	0.19	0.16	1.09	0.00 ₂
nss- SO_4^{2-}	5.26	3.96	3.82	22.79	0.30
NO_3^-	2.79	3.30	1.74	21.57	0.18
Cl^-	1.75	2.03	0.92	10.32	0.08
F^-	0.00 ₆	0.00 ₇	0.00 ₃	0.04	0.00 ₀₁
HCOO^-	0.06	0.09	0.02	0.66	0.00 ₁
CH_3COO^-	0.10	0.13	0.06	1.15	0.00 ₂
CH_3SO_3^-	0.04	0.07	0.02	0.67	0.00

BDL: Below Detection Limit

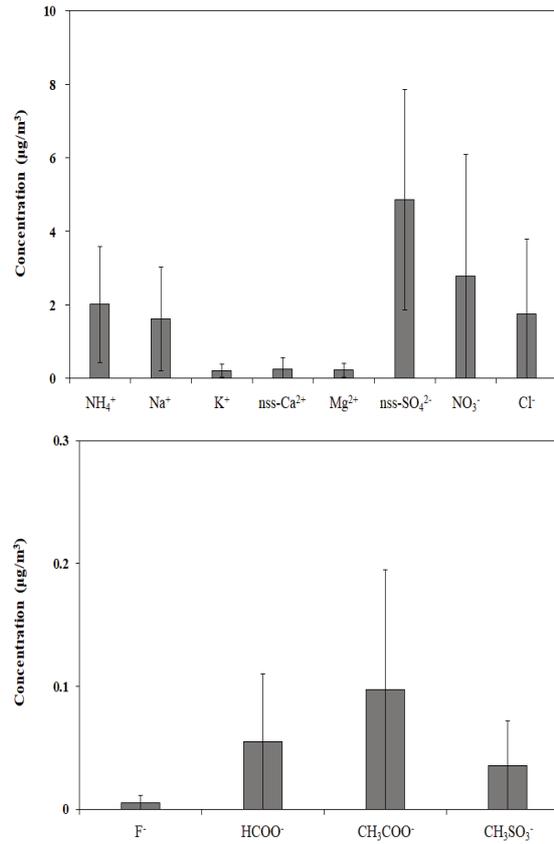


Figure 4. Comparison of ionic concentrations in PM_{10} particles.

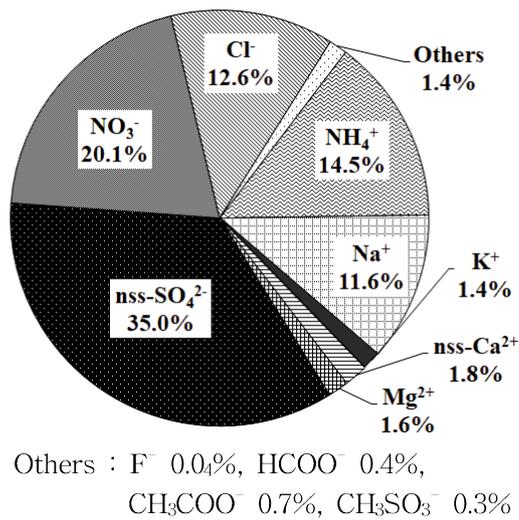


Figure 5. Composition ratio of ionic species in PM_{10} particles.

3.1.2 PM₁₀ 원소성분 농도 및 조성

대기 미세먼지에는 수용성 이온 성분 외에 중금속 성분들이 포함되어 있다. 특히, 대기 중 중금속은 입자상 물질에 흡착되어 부유하는 것으로 알려져 있으며 대기 오염물질 중금속은 자체 독성이 높고 환경 내 소멸기간이 길며, 위장과, 신장, 혈액학적 및 신경계 독성 등의 신체에 치명적인 영향을 주는 것 뿐 아니라 식물의 기공이나 토양에 흡착되어 식물 성장에도 많은 장애를 주는 것으로 알려져 있어 특별한 관리가 요구되어지는 대기환경오염물질이다(김륜경, 2019; Jeon *et al.*, 2010). 대기 중 금속원소 성분들은 자연발생적으로 토양의 재비산, 암석의 풍화, 삼림화재, 해양염분의 방출, 식물 등에 의해 발생하며, 인위적 발생원으로는 연료 연소, 제련소 등의 산업시설과 폐기물 소각 등에 의해 발생하게 된다(현동림, 2014; 허미숙 등, 2009). 금속 물질은 수중에서 이온, 대기 중에서 증기, 암석과 흙 속에서는 염, 광물 등의 형태로 존재할 수 있다. 또한 유기나 무기물질과 결합하거나 대기 중 입자에 부착되어 존재하게 된다. 중금속은 단백질 조직이나 뼈에 축적되며, 인체에 흡수될 때 중금속은 각각 특정 부위에 축적되는 경향이 있다. 그 중 카드뮴은 콩팥에, 수은은 간에, 납은 뼈에 축적되어 만성적 독성을 일으키게 된다(김영성, 2003). 미세먼지의 중금속 중 Pb, Cd, Mn, Zn, Ni, Cr 등은 인체에 흡수되어 활성산소를 생성하여 호흡기 및 순환기계 뿐만 아니라 정신적인 질환을 야기할 수 있다는 보고들이 계속해서 발표되고 있으며, 특히 Cd과 Pb는 배경농도보다 크게 높지 않은 수준에서도 독성을 나타낸다고 알려져 있다.(Kumar and Jugdutt, 2003; Donaldson and MacNee, 2001).

본 연구에서는 국내 배경지역인 고산측정소에서 채취한 PM₁₀ 시료를 대상으로 20여종의 원소성분을 분석하였다. PM₁₀의 원소성분은 분석용 시료는 2016년 1월 3일부터 2018년 12월 23일까지 총 238개를 채취하였다. 이 중 황사, 연무, 박무를 제외한 비현상일(n=46)의 원소성분 농도를 Table 7과 Figure 6에 나타내었다. 분석된 각 원소성분의 농도는 S > Na > K > Al > Ca > Mg > Fe > Zn > Ti > Mn > Pb > Ni > V > Ba > Cr > Cu > Sr > Cd > Mo > Co 순으로 높게 나타났으며, 이 중 인위적 기원의 S 농도가 2124.5 ng/m³로 가장 높았다. 그 다음으로 해염기원의 Na이 840.8 ng/m³ 높은 농도를 보였다. 토양 기원인 Al, Fe, Ca

은 각각 430.5, 266.6, 370.1 ng/m³로 조사되었다. 그 밖에 비교적 높은 성분은 토양, 소각, 유리 제조업, 생체소각(Biomass burning) 인해 유입되는 것으로 알려진 K이 460.1 ng/m³의 농도를 나타냈다. 토양과 해양의 동시 기원을 나타내는 Mg은 302.4 ng/m³의 농도를 보였다. 또 Zn는 28.3 ng/m³의 농도를 나타내었고, 주로 연료, 타이어 마모 등 자동차에 의한 오염원으로 알려져 있다. Ti는 14.4 ng/m³의 농도를 보였으며, 미량의 지각원소로 알려져 있다(김기현 등, 2002, Chow, 1995; Huang *et al.*, 1994).

Cr, V, Ni은 각각 3.4, 5.3, 5.6 ng/m³의 농도를 보였고, 이들은 주로 오일 연소 및 금속의 부식과 마모에 의해 배출되는 것으로 보고되고 있다. Pb는 8.2 ng/m³로 연료 연소, 제련공정, 여러 산업과정에서 발생하며 특히 차량연료의 연소 과정에서 발생하여 우리나라에서는 1988년부터 무연휘발유를 사용하도록 규제하였다(전혜리 등, 2012; Choi, 2006). 이 외 미량 중금속 성분 Mn, Ba, Sr, Mo, Co, Cd 등은 각각 10.6, 4.5, 2.1, 0.3, 0.1, 0.7 ng/m³로 낮은 수준의 농도를 나타내었다.

또한 PM₁₀의 원소성분 조성을 Figure 7에 나타내었다. 그림의 결과와 같이 원소성분은 주요 인위적 기원 성분(S, Zn, Pb, Ni)이 44.4%, 해양기원 성분(Na, Mg)이 23.4%, 토양기원 성분(Al, Fe, Ca)이 21.9%의 조성을 나타내었으며 이들 성분이 전체의 89.7%로 대부분을 차지하고 있는 것으로 조사되었다.

Table 7. Concentrations of elemental species in PM₁₀ particles.

Species	Concentrations (ng/m ³)				
	Mean	SD	Median	Max	Min
Al	430.5	594.2	234.5	3482.9	36.0
Fe	266.6	261.2	158.3	1212.4	10.8
Ca	370.1	313.6	280.0	1720.2	19.9
Na	840.8	1236.1	252.6	6469.8	27.4
K	460.1	360.8	348.4	1785.2	66.0
Mg	302.4	273.6	212.7	1549.9	63.0
S	2124.5	2806.4	1311.4	17011.2	260.2
Ti	14.4	11.9	9.7	34.7	0.3
Mn	10.6	9.2	7.4	44.0	0.8
Ba	4.5	3.2	3.7	12.1	0.3
Sr	2.1	2.0	1.5	10.9	0.3
Zn	28.3	23.3	19.7	133.0	1.1
V	5.3	4.3	4.7	17.4	0.0 ₂
Cr	3.4	4.2	1.8	20.6	0.0 ₃
Pb	8.2	8.0	5.0	37.4	1.7
Cu	10.6	9.2	7.4	44.0	0.8
Ni	5.6	5.9	3.3	34.7	0.3
Co	0.2	0.1	0.1	0.7	0.0 ₁
Mo	0.3	0.2	0.2	1.0	0.1
Cd	0.7	0.5	0.5	2.6	0.1

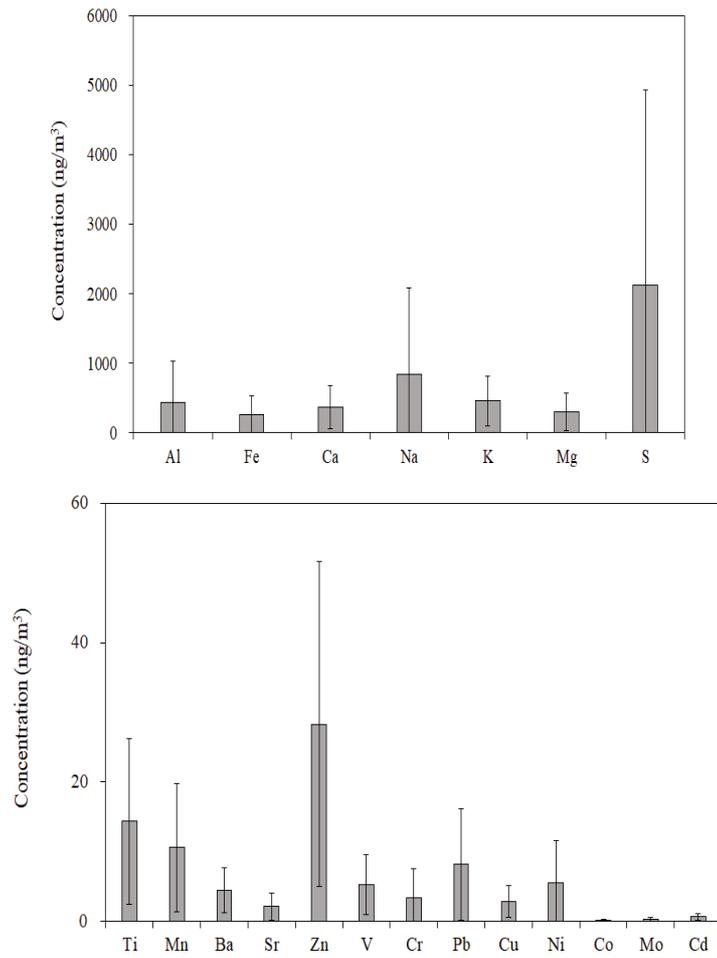
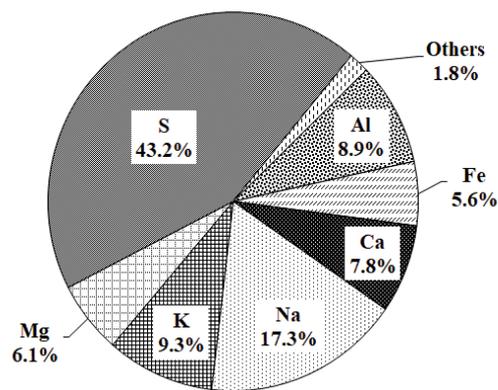


Figure 6. Comparisons of elemental concentrations in PM₁₀ particles.



Others : Ti 0.3%, Mn 0.2%, Ba 0.1%, Sr 0.04%, Zn 0.6%, V 0.1%,
Cr 0.1%, Pb 0.2%, Ni 0.1%, Co 0.003%, Mo 0.01%, Cd 0.01%

Figure 7. Composition ratio of elemental species in PM₁₀ particles.

3.2 PM_{2.5} 화학 조성

3.2.1 PM_{2.5} 이온성분 농도 및 조성

PM_{2.5} 대기 미세먼지는 자동차, 공장, 화력발전소, 소각 등 연료 연소와 같은 인위적 배출원과 화산활동과 같은 자연적 배출원에서 직접 배출되는 1차 입자(primary aerosol)와 대기 중 응축, 응집 가스상 물질들의 화학반응에 의해 형성되는 이차 입자(secondary aerosol)로 구성된다(강병욱 등, 2015; Kang et al., 2011a, 1997). SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺과 같은 이차 이온성분은 PM_{2.5}의 중요한 구성 성분들이며, PM 질량의 35~60%를 차지한다(유근혜 등, 2018; Pan *et al.*, 2016).

PM_{2.5}는 PM₁₀에 비해 대기 중에서 생성되는 이차오염물질이 상대적으로 많고 대기체류시간이 길어 장거리 이동 영향이 큰 것으로 알려져 있다. 특히, 질량대비 비표면적이 커 입자 표면에 각종 유해가스와 중금속 등 흡착이 용이하여, 유해한 대기오염물질이 호흡을 통해 폐의 깊은 곳까지 침투해 인체에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(김수영, 2019; 변진여 등, 2018; 한상희 등, 2015).

본 연구에서는 고산지역에서 2016년 1월 3일부터 2018년 12월 30일까지 PM_{2.5} 시료 총 300개를 분석하였다. 이 중 황사일, 연무일, 박무일, 강수일(3 mm 이상)을 제외한 비현상일 중에서 채취일이 동일한 166개의 시료들만을 선택하여 주요 수용성 이온성분의 농도를 확인하였다. PM_{2.5}의 이온성분 농도는 nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺ > Cl⁻ > K⁺ > Mg²⁺ > nss-Ca²⁺ > CH₃SO₃⁻ > CH₃COO⁻ > HCOO⁻ > F⁻ 순으로 높게 나타났다. 인위적 기원의 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻은 각각 4.18, 1.68, 0.81 µg/m³로 높은 농도를 보였다. 이중 nss-SO₄²⁻는 전체에 SO₄²⁻ 중 98.4%의 비율을 차지하였다(Table 8, Figure 8).

PM_{2.5}의 경우, 도시지역에서의 NO₃⁻는 nss-SO₄²⁻에 비해 기여율이 상대적으로 높은 경향을 보인다. 이는 NO₃⁻ 발생이 에너지 사용량과 관련성이 크고, 특히 이동오염원의 영향이 크기 때문이다. 선행연구에서도 도시지역인 서울, 춘천, 베이징, 상하이에서 PM_{2.5} 미세입자의 nss-SO₄²⁻/NO₃⁻의 비가 각각 1.37, 1.62, 1.48, 1.66의 값을 나타낸다(이재윤, 2017; 차용호, 2008; 정진희 등, 2008). 이처럼 도시지역에서 nss-SO₄²⁻/NO₃⁻의 비가 낮은 이유는 국지적으로 자동차 배기가스를 포

함한 화석연료의 연소과정을 통해 배출된 질소산화물의 농도가 높기 때문에 화학적 변환 과정을 통해 생성된 NO_3^- 가 증가하기 때문이다(김륜경, 2019; 유근혜 등, 2018, Park *et al.*, 2013a). 본 연구에서 고산지역의 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 비는 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지에서 4.89로 도시 지역들에 비해 높은 값을 보였다. 이처럼 고산지역에서 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 농도비가 상대적으로 더 높은 값을 나타내어 자동차 등에 의한 인위적 오염 배출 영향이 대 도시 지역에 비해 낮은 것으로 사료된다.

해염 기원 성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 의 농도는 각각 0.29, 0.17, 0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보였고, 토양 기원 성분인 nss-Ca^{2+} 은 0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었다.

또한 $\text{PM}_{2.5}$ 의 조성 분포비에서는, 인위적 기원인 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 의 조성이 전체의 90.5%로 가장 높은 비중을 차지하였다. 그 다음으로 해염 기원인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 은 6.5%, 토양 기원 성분인 nss-Ca^{2+} 은 0.5%의 조성을 나타내었다. 이러한 결과로부터 $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 인위적 기원 성분들의 영향이 높은 것으로 조사되었다.

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

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Mean	SD	Median	Max	Min
NH ₄ ⁺	1.68	1.24	1.34	6.92	0.15
Na ⁺	0.27	0.26	0.20	1.84	0.001
K ⁺	0.10	0.10	0.06	0.52	0.003
nss-Ca ²⁺	0.05	0.04	0.03	0.20	0.00
Mg ²⁺	0.04	0.04	0.03	0.22	0.001
nss-SO ₄ ²⁻	4.18	3.38	3.16	21.15	0.37
NO ₃ ⁻	0.81	1.08	0.35	6.05	0.04
Cl ⁻	0.16	0.31	0.07	2.84	0.00 ₂
F ⁻	0.00 ₃	0.00 ₄	0.00 ₁	0.03	0.00
HCOO ⁻	0.02	0.03	0.01	0.22	0.00 ₀₁
CH ₃ COO ⁻	0.03	0.04	0.02	0.22	0.00
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.04	0.07	0.02	0.61	0.00 ₀₁

BDL: Below Detection Limit

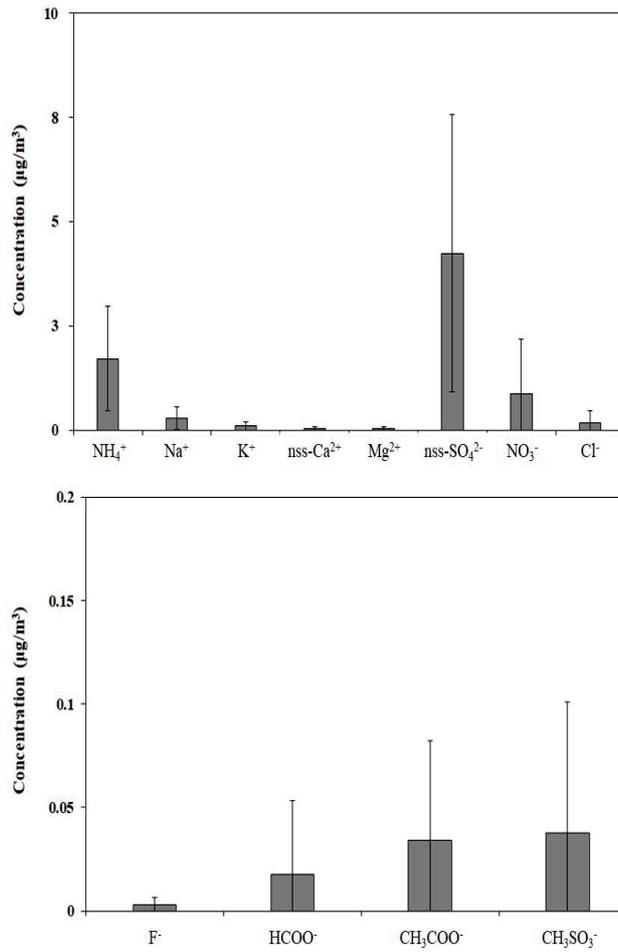


Figure 8. Comparisons of ionic concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ particles.

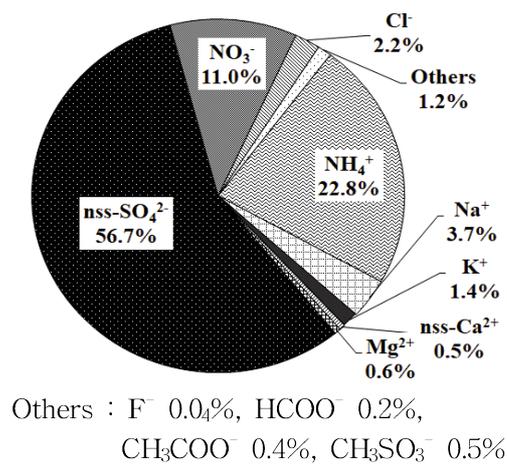


Figure 9. Composition ratio of ionic species in $\text{PM}_{2.5}$ particles.

3.2.2 PM_{2.5} 원소성분 농도 및 조성

본 연구에서 PM_{2.5}의 원소성분은 2016년 1월 3일부터 2018년 12월 23일까지 총 146개를 채취하였고, 이 중 황사, 연무 박무를 제외한 비현상일(n=46)의 농도를 Table 9와 Figure 10에 나타내었다.

PM_{2.5}의 원소성분 농도는 S > Na > Ca > K > Fe > Al > Mg > Zn > Pb > Mn > V > Ti > Cu > Ba > Ni > Cr > Cd > Sr > Mo > Co 순으로 높게 확인되었다. 이들 원소성분들 중 인위적 기원의 S의 농도가 882.6 ng/m³으로 가장 높은 농도를 나타내었다. 그 다음으로 해염 기원의 Na 성분 농도가 156.2 ng/m³, K은 107.5 ng/m³로 높은 농도를 나타내었다. 또한 토양 기원의 Al, Ca, Fe이 각각 133.1, 72.8, 58.5 ng/m³의 농도를 보였고, 토양과 해양의 동시 기원을 나타내는 Mg은 36.4 ng/m³이었다. 주로 연료 등 자동차에 의한 오염원으로 알려진 Zn는 27.2 ng/m³으로 확인되었다. 이는 각종 산업공정에서 이용되고 있고, 차량 타이어의 마모와 염소 등 다른 화학물질과 결합하여 공기, 물 토양에 분포하게 된다. 또 화석연료의 연소와 철 금속공정 등의 인위적 오염원에 의해 발생되고, 화산폭발 및 비산먼지 역시 대기 중 Zn의 농도 증가에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 (Allen *et al.*, 2001). 그리고 나머지 미량 중금속 성분들 중 V, Mn, Ti, Ni, Cr, Ba, Cd, Sr, Mo, Co 등은 4.1, 3.8, 2.3, 2.0, 2.5, 0.6, 0.4, 0.2, 0.1 ng/m³로 앞의 다량 성분들보다는 낮은 농도를 나타내는 것으로 확인되었다.

Pb, Cu, Cd, Zn, V, Mn, Cr 등은 1차 생성 입자와는 달리 대기 중에서 황산 가스나 휘발성 유기화합물 등이 응축과정을 거쳐 가스 상에서 입자상으로 변환되어 생성된다(류성윤 등, 2005; Allen *et al.*, 2001). Cd은 산소, 염소, 황 등과 반응하여 산화카드뮴, 염화카드뮴, 황화카드뮴 등으로 존재하며, 대기 중에는 주로 미세입자에 산화카드뮴 형태로 포함되는 것으로 알려져 있으며 일반 대기 중의 Cd 농도는 0.1~500 ng/m³ 정도로 매우 낮은 수준으로 검출된다(김륜경, 2019; 나덕재 등, 2000). 호흡으로 인해 폐에 침착된 Cd는 폐에서 흡수가 일어나고 약 30~50% 정도가 혈액에 용해된다. Cd가 인체에 유입되면 체내의 축적능력이 아주 강하여 극소량이더라도 장기간에 걸쳐 노출되면 신장담석증과 같은 신장질환, 폐질환 등 심각한 영향을 받을 수 있다(김병화 1999). Pb은 우리나라 환경정책기본법상 대기환

경기준 선정항목(연간 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하)로 규정된 유일한 중금속 성분이며, 호흡을 통해 폐에 축적되어 혈액에 응고된다. 고농도 Pb에 단기간 노출되면 간, 폐, 중추 신경, 혈액 중 에 축적되어 기능저하. 행동장애, 심장질환, 사망 등 인체에 치명적인 작용을 하는 것으로 알려져 있다(임득용, 2014).

고산지역에서 $\text{PM}_{2.5}$ 의 원소성분들의 조성은 인위적 기원(S, Zn, Pb, Ni) 성분이 61.1%로 가장 높은 조성을 차지하였다. 그 다음으로 토양 기원(Al, Fe, Ca) 성분이 17.6%, 해염 기원(Na, Mg)이 12.8%로 차지하였고 이중 인위적 기원성분들은 PM_{10} 에 비해 상대적으로 높은 조성비를 나타내는 것으로 조사되었다. (Figure 11).

Table 9. Concentrations of elemental species in PM_{2.5} particles.

Species	Concentrations (ng/m ³)				
	Mean	SD	Median	Max	Min
Al	58.5	74.2	35.8	402.7	1.1
Fe	72.8	63.7	56.4	320.4	0.0
Ca	133.1	162.8	55.1	634.7	1.1
Na	156.2	151.5	87.7	782.8	0.6
K	107.5	77.0	92.5	384.0	14.4
Mg	36.4	30.4	29.8	154.6	0.6
S	882.6	642.9	744.0	3319.5	97.7
Ti	3.8	3.2	3.0	17.4	0.6
Mn	4.4	3.5	3.3	14.8	0.2
Ba	2.5	4.1	1.2	19.0	0.0 ₁
Sr	0.4	0.4	0.3	2.2	0.1
Zn	27.2	28.4	20.1	167.3	2.1
V	4.1	4.3	2.5	15.8	0.0 ₄
Cr	2.0	2.7	1.2	16.4	0.0 ₂
Pb	6.1	5.7	4.2	30.4	0.7
Cu	2.6	4.6	1.4	24.2	0.1
Ni	2.3	2.0	1.5	7.3	0.1
Co	0.1	0.0 ₄	0.1	0.2	0.0 ₁
Mo	0.2	0.2	0.1	0.8	0.0 ₀₅
Cd	0.6	0.4	0.5	2.2	0.1

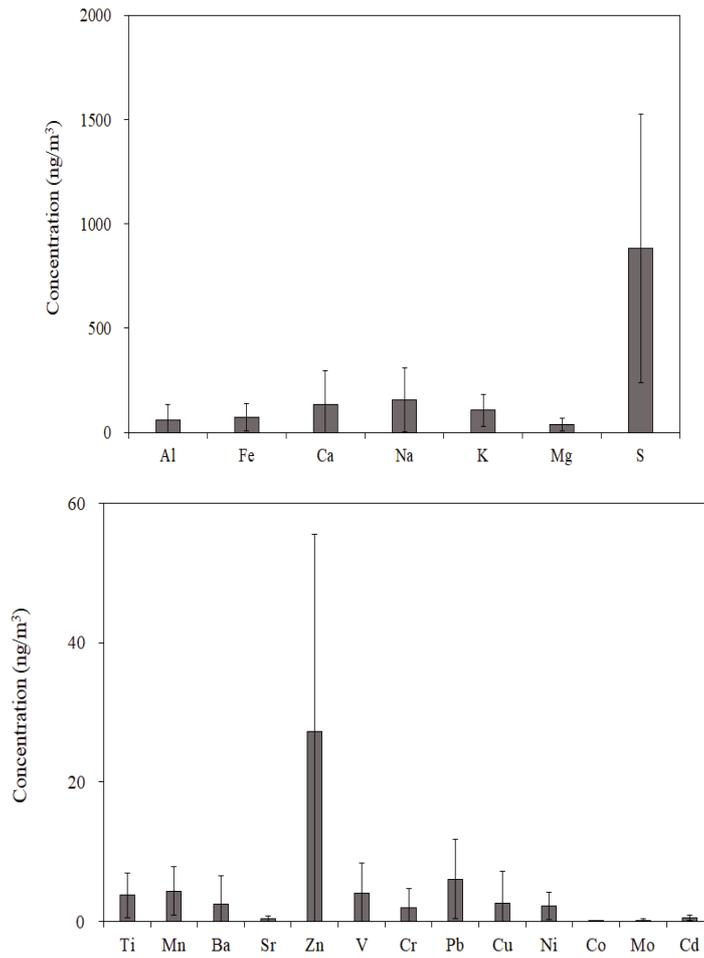
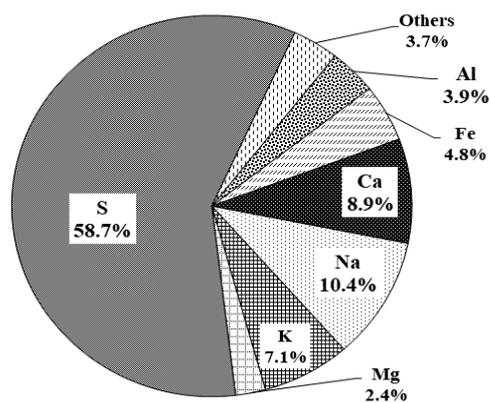


Figure 10. Comparisons of elemental concentrations in PM_{2.5} particles.



Others : Ti 0.3%, Mn 0.3%, Ba 0.2%, Sr 0.03%, Zn 1.8%, V 0.3%,
Cr 0.1%, Pb 0.4%, Ni 0.2%, Co 0.005%, Mo 0.01%, Cd 0.04%

Figure 11. Composition ratio of elemental species in PM_{2.5} particles.

3.3 PM₁₀ 과 PM_{2.5} 조성 비교

PM₁₀과 PM_{2.5} 는 화학적 특성 그리고 배출원 특성이 다른 경향을 보인다. PM₁₀에서는 토양입자나 해염 등과 같이 자연적으로 배출된 물질들이 많이 포함되어 있으며, PM_{2.5}는 질소산화물, 황산화물, 암모늄염, 휘발성 유기화합물 등 일차오염물질이 화학반응에 의해 전환된 이차오염물질들이 대부분을 구성하고 있다.(이순봉 등, 2011)

연구기간 동안 PM₁₀과 PM_{2.5}의 수용성 이온농도와 조성을 비교하여 나타내었다 (Table 10, Figure 12). 결과와 같이 인위적인 기원 성분인 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻은 PM₁₀에서 각각 2.01, 4.86 µg/m³ PM_{2.5}에서 각각 1.72, 4.24 µg/m³의 농도를 보였다. 이 때 두 성분의 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비가 모두 0.9로 PM_{2.5}에 주로 분포하는 특징을 보였다. 반면에 NO₃⁻의 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비가 0.3으로 PM₁₀입자에 주로 분포하여 동일 기원인 NH₄⁺와 nss-SO₄²⁻와 상반된 경향을 나타내었다. NO₃⁻는 주로 PM_{2.5}에서 HNO₃과 NH₃이 반응한 NH₄NO₃와 같은 염 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 그러나 PM₁₀에서는 Na⁺, Mg²⁺, nss-Ca²⁺ 등과 결합한 염 형태인 NaNO₃, Mg(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂ 등의 형태로 존재하는 것으로 판단된다(부준오, 2019; Arsene et al., 2011)

토양 구성성분이면서 생체소각 등의 인위적 발생 기원을 동시에 나타내는 K⁺은 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비가 0.5으로 PM₁₀과 PM_{2.5}에 고르게 분포하는 것으로 나타났다. 반면에 토양기원 성분인 nss-Ca²⁺의 농도비는 0.2로 인위적 기원 성분들과 다르게 대체적으로 PM₁₀에 분포하는 것으로 조사되었다. Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺ 해염기원 성분의 농도비는 주로 각각 0.2, 0.1, 0.2 로 나타났으며 토양기원성분과 같이 PM₁₀에 주로 분포하는 것으로 나타났다.

PM₁₀과 PM_{2.5}의 수용성 이온조성을 Figure 13에 비교하였다. 그림13과 같이 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻의 조성은 PM₁₀에서 각각 14.5, 35.0% 이었고, PM_{2.5} 입자에서는 각각 22.8, 56.7%로 PM_{2.5}에서 각각 1.5배, 1.8배 높은 것으로 확인되었다. 그러나 NO₃⁻은 PM₁₀, PM_{2.5}의 조성이 각각 20.1, 11.0%로 NH₄⁺과 nss-SO₄²⁻성분과 상반된 결과를 나타내었다. 그리고 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺, nss-Ca²⁺ 성분의 조성비가 PM₁₀에서 11.6, 12.6, 0.6, 1.8%로 PM_{2.5}입자에 비해 각각 3.1, 5.7, 1.0, 3.6배 높았다. 이처

럼 미세먼지의 주요 이온성분들 중 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} 성분은 주로 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 분포하는 반면에, Na^+ , Cl^- , nss-Ca^{2+} 은 상대적으로 PM_{10} 에서 차지하는 비율이 높은 것으로 조사되었다.

이러한 결과를 통해 제주도 고산지역 미세먼지 성분은 해염과 토양 기원 성분들과 같은 자연적 발생원은 주로 PM_{10} , 인위적 오염물질들은 주로 $\text{PM}_{2.5}$ 에 많이 분포하고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 10. Concentrations of ionic species and their ratios in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ particles.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		$\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ Ratio
	PM_{10}	$\text{PM}_{2.5}$	
NH_4^+	2.01	1.71	0.9
Na^+	1.61	0.29	0.2
K^+	0.20	0.10	0.5
nss-Ca^{2+}	0.52	0.04	0.2
Mg^{2+}	0.22	0.04	0.2
nss-SO_4^{2-}	4.86	4.24	0.9
NO_3^-	2.80	0.87	0.3
Cl^-	1.75	0.17	0.1
F^-	0.00 ₆	0.00 ₃	0.5
HCOO^-	0.06	0.02	0.3
CH_3COO^-	0.10	0.03	0.4
CH_3SO_3^-	0.04	0.04	1.0

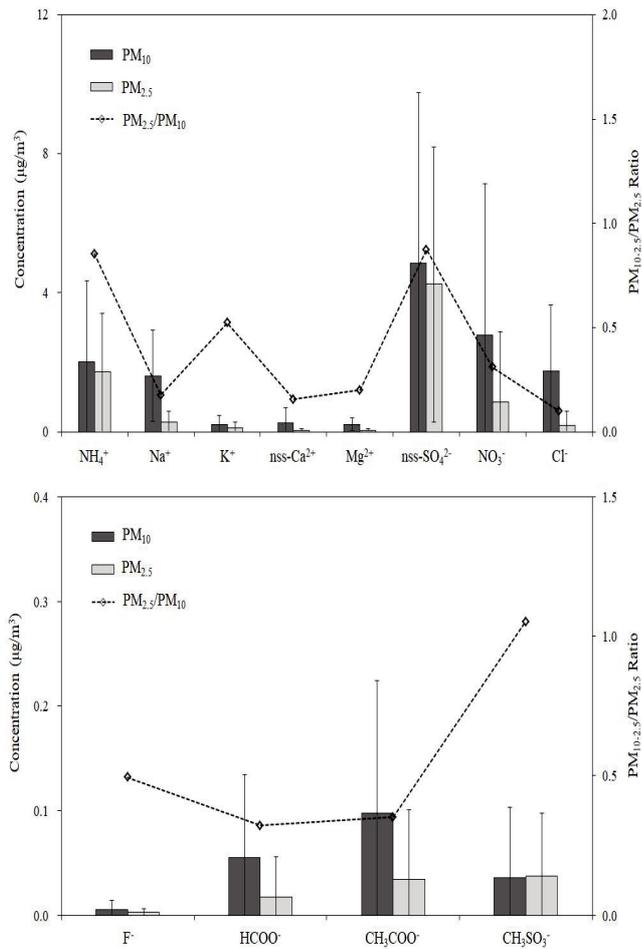


Figure 12. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in PM_{10} and $PM_{2.5}$ particles.

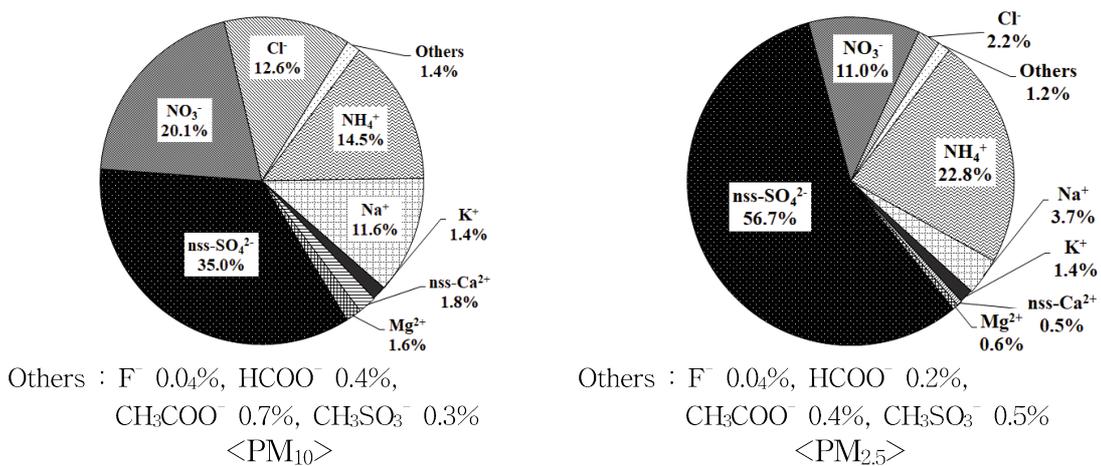


Figure 13. Composition ratios of ionic species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ particles.

PM₁₀과 PM_{2.5}의 원소들 간의 농도를 서로 비교하였고, Table 11과 Figure 14에 나타내었다.

Al, Fe, Ca, Na, K, Mg 성분들은 PM₁₀에서 각각 430.5, 266.6, 370.1, 840.8, 460.1, 302.4 ng/m³의 농도를 나타내었고, PM_{2.5}에서는 이들의 성분들의 농도가 각각 58.5, 72.8, 133.1, 156.2, 1075, 36.4 ng/m³로 PM₁₀에서 2.8~8.3배 높은 농도를 보였다. 이들 성분들은 전형적인 토양 및 해염 기원 성분들로 주로 PM₁₀ 입자에 많이 분포하는 특징을 나타내었다. 또 토양기원의 Ti, Sr 성분 역시 PM₁₀ 입자에서 각각 14.4, 2.1 ng/m³의 농도로 PM_{2.5} 입자에서 비해 각각 3.8, 5.1배 높은 농도를 보였다.

PM₁₀에서 인위적 기원 성분(S, Zn, Pb, Ni) 44.4%, 해염기원 성분(Na, Mg) 23.4%, 토양기원 성분(Al, Fe, Ca) 21.9%의 조성을 보였다. 반면에 PM_{2.5}에서 이들 각 성분들은 각각 61.1, 12.8, 17.6% 조성비를 나타내었다. 이처럼 원소성분들 간의 조성비를 비교한 결과, PM₁₀에서는 해염기원(Na, Mg)이 PM_{2.5}에 비해 1.8배 높았다. 반면에 인위적 기원성분(S, Zn, Pb, Ni)들은 PM_{2.5}에서 PM₁₀에 비해 상대적으로 조성비가 높은 것으로 조사되었다.

Table 11. Concentrations of elemental species and their ratios in PM₁₀ and PM_{2.5} particles.

Species	Concentrations (ng/m ³)		PM _{2.5} /PM ₁₀
	PM ₁₀	PM _{2.5}	Ratio
Al	430.5	58.5	0.1
Fe	266.6	72.8	0.3
Ca	370.1	133.1	0.4
Na	840.8	156.2	0.2
K	460.1	107.5	0.2
Mg	302.4	36.4	0.1
S	2124.5	882.6	0.4
Ti	14.4	3.8	0.3
Mn	10.6	4.4	0.4
Ba	4.5	2.5	0.6
Sr	2.1	0.4	0.2
Zn	28.3	27.2	1.0
V	5.3	4.1	0.8
Cr	3.4	2.0	0.6
Pb	8.2	6.1	0.7
Cu	2.8	2.6	0.9
Ni	5.6	2.3	0.4
Co	0.2	0.1	0.4
Mo	0.3	0.2	0.7
Cd	0.7	0.6	0.8

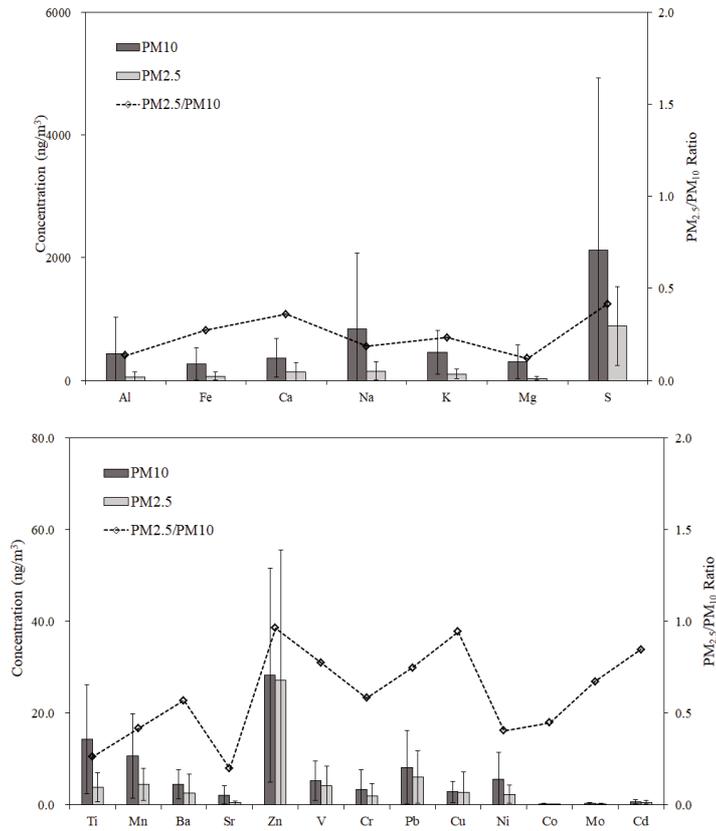


Figure 14. Comparison of concentrations of elemental species and their ratios in PM_{10} and $PM_{2.5}$ particles.

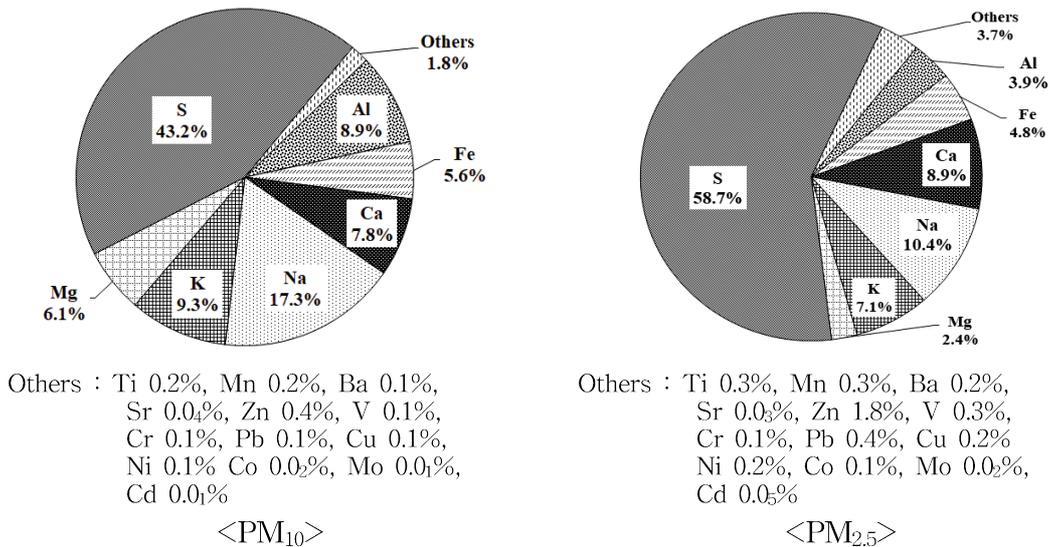


Figure 15. Composition ratios of elemental species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ particles.

3.4 성분들 간 상관성

고산 PM₁₀, PM_{2.5}의 이온성분들 간의 상관성을 확인하기 위해 SPSS 18.0 통계 프로그램을 이용하여 각 성분들 간 상관계수(r)를 구하였고, 그 결과를 Table 12~13에 수록하였다.

제주도 고산지역 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지의 이온성분들 간 상관성은 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻의 상관계수(r)가 각각 0.90, 0.96로 높은 상관성을 나타내었다. 이들 두 성분은 NH₄HSO₄, (NH₄)₂SO₄등과 같은 염 형태로 대기 미세먼지에 존재하는 것으로 알려져 있다. NH₃는 대기 중에서 H₂SO₄와 반응성이 크기 때문에 빠른 속도로 염을 생성하는 것으로 알려져 있으며, H₂SO₄ 이외에도 HNO₃, HCl 같은 상성물질과 반응이 일어난다(Zhuang and Huebert, 1996). 이러한 반응으로 생성된 NH₄NO₃, NH₄HSO₄, (NH₄)₂SO₄ 등이 응고나 배기와 같은 물리적 과정을 통해서도 PM₁₀으로 이동한다고 알려져 있다(Szigeti *et al.*, 2013; 박진수 등, 2010; Yeatman *et al.*, 2001). 본 연구에서 역시 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 NH₄⁺과 nss-SO₄²⁻이 높은 상관계수를 나타내어 이러한 중화반응에 의해 염 형태로 대기 미세먼지에 존재하는 것으로 보인다. 또한 NH₄⁺과 NO₃⁻가 PM₁₀에서 0.72의 상관성을 나타내어 NH₄NO₃와 같은 염의 형태로 존재하는 것으로 보인다.

Na⁺와 Cl⁻의 상관계수는 PM₁₀에서 0.95, PM_{2.5}에서는 0.83으로 높은 상관성을 보여, 이들 성분들은 대부분 해염으로부터 유입된 것으로 판단된다. Mg²⁺성분은 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자에서 Cl⁻과의 상관계수가 각각 0.88, 0.66으로 비교적 높은 상관성을 나타내 해염으로부터 유입된 것으로 조사되었다. 따라서 MgCl₂ 염 형태로 존재하고 있을 것으로 추정된다.

또한 원소성분의 상관성을 동일한 방법으로 비교하였고, 그 결과를 Table 14~15에 나타내었다. PM₁₀ 원소성분들의 경우 토양 지표물질인 Al이 Fe, Ca, Mg과의 상관계수가 각각 0.69, 0.50, 0.78로 높게 나타났다. Fe성분에서 Mg, Ti와의 상관계수가 각각 0.62, 0.59로 이들 토양성분들끼리 높은 상관성을 나타내었다.

PM_{2.5} 입자에서 원소성분들 간의 상관성을 확인해본 결과, Al 성분은 Fe, Mg과 각각 0.82, 0.78로 높은 상관성을 보였다. Fe은 K, Mg, Mn과의 상관계수가 각각 0.65, 0.70, 0.84로 나타났으며, K은 Pb,과 0.89로 높은 상관계수를 나타내었다.

Table 12. Cross correlations between ionic species of PM₁₀ particles.

Species	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss ⁻ Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss ⁻ SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻
NH ₄ ⁺	1.00											
Na ⁺	0.22	1.00										
K ⁺	0.62	0.63	1.00									
nss-Ca ²⁺	0.48	0.49	0.78	1.00								
Mg ²⁺	0.32	0.95	0.73	0.62	1.00							
nss-SO ₄ ²⁻	0.90	0.23	0.60	0.44	0.31	1.00						
NO ₃ ⁻	0.72	0.37	0.61	0.58	0.47	0.42	1.00					
Cl ⁻	0.04	0.95	0.46	0.36	0.88	0.02	0.25	1.00				
F ⁻	0.47	0.61	0.60	0.60	0.67	0.41	0.50	0.58	1.00			
HCOO ⁻	0.13	0.37	0.33	0.22	0.37	0.07	0.17	0.37	0.38	1.00		
CH ₃ COO ⁻	-0.07	0.29	0.03	-0.04	0.23	-0.09	-0.04	0.33	0.15	0.60	1.00	
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.35	0.04	0.28	0.26	0.04	0.40	0.19	-0.11	0.00	-0.02	-0.06	1.00

Table 13. Cross correlations between ionic species of PM_{2.5} particles.

Species	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss ⁻ Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss ⁻ SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻
NH ₄ ⁺	1.00											
Na ⁺	0.01	1.00										
K ⁺	0.57	0.27	1.00									
nss-Ca ²⁺	0.39	0.21	0.66	1.00								
Mg ²⁺	0.05	0.79	0.50	0.54	1.00							
nss-SO ₄ ²⁻	0.96	0.07	0.56	0.36	0.06	1.00						
NO ₃ ⁻	0.29	0.10	0.31	0.34	0.28	0.04	1.00					
Cl ⁻	-0.16	0.83	0.02	0.05	0.66	-0.15	0.05	1.00				
F ⁻	0.29	0.39	0.46	0.38	0.44	0.27	0.31	0.19	1.00			
HCOO ⁻	0.23	0.13	0.57	0.39	0.39	0.20	0.23	0.00	0.22	1.00		
CH ₃ COO ⁻	0.01	0.11	0.13	0.16	0.21	0.00	0.08	0.06	0.02	0.64	1.00	
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.45	-0.02	0.24	0.15	-0.07	0.47	-0.04	-0.14	0.00	0.00	-0.01	1.00

Table 14. Cross correlations between elemental species of PM₁₀ particles.

Species	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Cr	Pb	Ni	Co	Mo	Cd
Al	1.00																		
Fe	0.69	1.00																	
Ca	0.50	0.62	1.00																
Na	0.54	0.38	0.29	1.00															
K	0.45	0.38	0.13	0.05	1.00														
Mg	0.78	0.62	0.56	0.41	0.30	1.00													
S	0.16	0.62	0.01	0.07	0.20	0.15	1.00												
Ti	0.62	0.59	0.62	0.21	0.31	0.74	0.21	1.00											
Mn	0.72	0.76	0.72	0.24	0.35	0.84	0.24	0.79	1.00										
Ba	0.42	0.53	0.35	0.10	0.26	0.32	0.19	0.40	0.58	1.00									
Sr	0.64	0.88	0.70	0.60	0.36	0.64	0.38	0.50	0.67	0.44	1.00								
Zn	0.20	0.40	0.54	0.09	-0.06	0.12	0.25	0.43	0.51	0.43	0.22	1.00							
V	0.27	0.10	0.22	-0.12	0.11	0.26	-0.10	0.46	0.47	0.55	-0.03	0.49	1.00						
Cr	0.08	0.06	0.17	-0.03	-0.03	0.02	-0.04	0.20	0.30	0.61	-0.03	0.51	0.54	1.00					
Pb	0.37	0.75	0.49	0.36	0.24	0.32	0.44	0.28	0.62	0.53	0.71	0.54	0.12	0.18	1.00				
Cu	0.41	0.58	0.55	0.27	0.25	0.32	0.22	0.61	0.62	0.53	0.48	0.64	0.28	0.25	0.67	1.00			
Ni	0.40	0.29	0.27	0.00	0.41	0.37	0.06	0.43	0.50	0.50	0.19	0.34	0.71	0.28	0.20	0.26	1.00		
Co	0.71	0.70	0.75	0.26	0.33	0.84	0.08	0.80	0.94	0.54	0.69	0.40	0.46	0.17	0.54	0.57	0.49	1.00	
Mo	0.09	0.36	0.24	0.09	0.00	0.09	0.26	0.23	0.46	0.59	0.26	0.57	0.40	0.55	0.70	0.53	0.22	0.35	1.00
Cd	0.01	0.34	0.18	0.24	-0.06	0.10	0.33	0.21	0.26	0.36	0.35	0.27	0.10	-0.02	0.58	0.55	0.04	0.27	0.59

Table 15. Cross correlations between elemental species of PM_{2.5} particles.

Species	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Cr	Pb	Ni	Co	Mo	Cd
Al	1.00																		
Fe	0.82	1.00																	
Ca	0.10	0.13	1.00																
Na	0.28	0.23	0.17	1.00															
K	0.45	0.65	0.02	0.32	1.00														
Mg	0.78	0.70	0.25	0.71	0.54	1.00													
S	0.48	0.54	0.41	0.44	0.53	0.63	1.00												
Ti	0.80	0.76	0.48	0.26	0.46	0.75	0.62	1.00											
Mn	0.54	0.84	0.18	0.18	0.71	0.47	0.53	0.58	1.00										
Ba	0.25	0.29	0.43	0.14	0.14	0.27	0.37	0.44	0.21	1.00									
Sr	0.65	0.69	0.21	0.42	0.79	0.78	0.60	0.68	0.61	0.20	1.00								
Zn	0.06	0.14	0.78	0.06	0.21	0.11	0.40	0.41	0.36	0.32	0.23	1.00							
V	0.37	0.35	0.26	-0.14	0.01	0.18	0.45	0.40	0.29	0.24	0.02	0.37	1.00						
Cr	0.20	0.35	-0.03	0.12	0.03	0.11	0.20	0.12	0.39	0.07	-0.05	0.03	0.27	1.00					
Pb	0.43	0.68	-0.03	0.34	0.89	0.53	0.48	0.41	0.78	0.08	0.72	0.20	0.06	0.09	1.00				
Cu	0.06	0.22	0.45	-0.02	0.02	0.09	0.32	0.27	0.26	0.46	0.01	0.25	0.26	0.26	0.07	1.00			
Ni	0.49	0.53	0.38	-0.03	0.11	0.32	0.57	0.58	0.47	0.35	0.14	0.34	0.85	0.39	0.14	0.51	1.00		
Co	0.44	0.57	0.28	0.11	0.50	0.40	0.38	0.55	0.67	0.10	0.49	0.37	0.25	0.23	0.53	0.13	0.38	1.00	
Mo	0.25	0.48	0.21	0.06	0.54	0.19	0.53	0.32	0.70	0.10	0.39	0.57	0.48	0.17	0.63	0.14	0.44	0.39	1.00
Cd	0.26	0.44	0.03	0.35	0.45	0.29	0.40	0.15	0.54	0.11	0.27	0.09	0.22	0.30	0.55	0.40	0.38	0.32	0.48

3.5 대기 미세먼지 성분의 배출원 특성

PM₁₀과 PM_{2.5} 성분의 발생기원 및 특성을 확인하기 위하여 통계프로그램(SPSS 18.0)으로 주성분분석(Principal component analysis, PCA)을 실시하였다. 주성분 분석은 변수들 간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대기분진 구성 물질의 기원을 분별하고 유추하는데 매우 유용하게 사용된다(신수현, 2017; Oravisjärvi et al., 2003; 강창희 등, 2003).

본 연구에서는 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지 성분들의 분석결과를 이용하여 주성분 분석을 실시하였으며, 주성분분석 시 최적인자의 수는 고유값이 1 이상인 인자를 추출하였고 베리맥스(Varimax) 회전법을 이용하여 산출하였으며, 그 결과를 Table 16~19에 나타내었다.

PM₁₀의 이온성분의 주성분분석 결과를 살펴본 결과, 4개의 인자를 추출하였으며, 총 83.2%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자는 30.9%의 설명력을 보였고, Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻ 등이 높은 적재값을 나타내어 이들은 해염기원 성분임을 확인하였다. 두 번째 인자는 29.1% 설명력을 보였고, NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻ 등이 높은 것으로 보아 인위적 기원과 토양기원 성분인 nss-Ca²⁺과 K⁺이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자는 HCOO⁻, CH₃COO⁻가 높은 적재값을 보이는 것으로 보아 식물생장기원으로 판단된다. 네 번째 인자는 CH₃SO₃⁻의 적재값이 높은 것으로 보아 해양기원 DMPS (Dimethylsulfoniopropionate)의 박테리에 의한 생분해 영향을 받은 것으로 예상된다. 이러한 결과를 기초로 고산지역의 PM₁₀ 입자는 해염기원의 영향을 가장 많이 받고, 인위적기원, 토양, 식물생장오염원의 영향을 받고 있는 것으로 추정된다.

PM_{2.5}의 이온성분의 주성분분석 결과에서 총 77.2% 설명력을 보였고, PM₁₀ 입자와 동일하게 4개의 인자를 추출하였다. 첫 번째 인자에서는 21.5% 설명력을 보였고, NH₄⁺, nss-SO₄²⁻ 등이 높은 적재값을 나타내어 인위적 기원으로 확인되었다. 두 번째 인자는 21.5% 설명력을 보였고 Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻ 등이 높은 적재값을 나타내어 해염기원으로 확인되었다. 세 번째 인자는 19.1%로 NO₃, nss-Ca²⁺과 K⁺이 높은 적재값을 나타내어 토양오염원, 인위적기원의 영향을 받는 것으로 조사되었다. 네 번째 인자는 설명력이 15.1%로 HCOO⁻, CH₃COO⁻가 높은 적재값을 보이는 것으로 보아 식물생장기원으로 판단된다. 따라서 PM_{2.5}에서는 인위적 기원,

해염, 토양, 식물 생장기원 순으로 영향을 받는 것으로 추정된다.

PM₁₀의 원소 성분 분석결과를 이용하여 주성분분석을 실시하였다. 이 때 총 4개의 인자를 추출했다. 총 설명력은 75%로 첫 번째 인자에서는 29.9% 설명력을 보였으며, Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Mn, Sr, Co 등이 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자는 설명력이 19.1%로 S, Pb, Cu 등이 높은 적재값을 보였다. 세 번째 인자는 17.4% 설명력을 보였으며 Ba, Zn, V, Ni이 높은 적재값을 나타내었으며 네 번째 인자에서는 K이 높은 적재값을 나타내었다.

PM_{2.5}의 원소성분 요인 분석 결과에서는 총 72.6%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자에서는 22.5% 설명력을 보였고, K, Mn, Pb, Co, Cd가 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자에서는 21.5%의 설명력과 Al, Fe, Na, Mg, S, Ti, Sr등이 높은 적재값을 보였다. 세 번째 인자에서는 14.7% 설명력을 보였으며, V, Cr, Ni이 높은 것으로 나타났다. 마지막으로 네 번째 인자에서는 Ca, Ba, Zn등이 높은 적재값을 나타내었다.

Table 16. Results of principal component analysis (PCA) for ionic species in PM₁₀ particles.

Species	Factor1	Factor2	Factor3	Factor4
NH ₄ ⁺	0.01	0.95	0.03	0.15
Na ⁺	0.94	0.15	0.19	0.04
K ⁺	0.58	0.67	0.06	0.20
nss-Ca ²⁺	0.53	0.60	-0.06	0.15
Mg ²⁺	0.92	0.30	0.15	0.01
nss-SO ₄ ²⁻	0.03	0.83	0.00	0.30
NO ₃ ⁻	0.27	0.77	-0.02	-0.07
Cl ⁻	0.94	-0.03	0.22	-0.09
F ⁻	0.58	0.55	0.19	-0.20
HCOO ⁻	0.23	0.17	0.85	-0.05
CH ₃ COO ⁻	0.14	-0.13	0.89	0.02
CH ₃ SO ₃ ⁻	-0.02	0.23	-0.02	0.94
Eigenvalue	3.7	3.5	1.7	1.1
Variance (%)	30.9	29.1	13.9	9.3
Cumulative (%)	30.9	60.0	73.9	83.2

Table 17. Results of principal component analysis (PCA) for ionic species in PM_{2.5} particles.

Species	Factor1	Factor2	Factor3	Factor4
NH ₄ ⁺	0.86	-0.10	0.36	0.02
Na ⁺	0.05	0.95	0.12	0.04
K ⁺	0.52	0.17	0.60	0.33
nss-Ca ²⁺	0.31	0.17	0.64	0.28
Mg ²⁺	0.00	0.80	0.42	0.26
nss-SO ₄ ²⁻	0.92	-0.02	0.20	0.03
NO ₃ ⁻	-0.10	-0.04	0.78	0.03
Cl ⁻	-0.15	0.92	-0.03	-0.03
F ⁻	0.16	0.33	0.64	-0.05
HCOO ⁻	0.11	0.05	0.31	0.86
CH ₃ COO ⁻	-0.04	0.06	-0.07	0.90
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.75	-0.02	-0.19	-0.01
Eigenvalue	2.6	2.6	2.3	1.8
Variance (%)	21.5	21.5	19.1	15.1
Cumulative (%)	21.5	43.0	62.1	77.2

Table 18. Results of principal component analysis (PCA) for elemental species in PM₁₀ particles.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor33	Factor4
Al	0.83	0.01	0.10	0.30
Fe	0.67	0.54	0.00	0.40
Ca	0.78	0.24	0.19	-0.20
Na	0.57	0.24	-0.31	-0.16
K	0.27	-0.04	0.09	0.78
Mg	0.88	-0.04	0.10	0.20
S	0.01	0.58	-0.16	0.56
Ti	0.74	0.10	0.37	0.14
Mn	0.79	0.28	0.41	0.18
Ba	0.27	0.43	0.62	0.22
Sr	0.77	0.46	-0.17	0.22
Zn	0.23	0.52	0.56	-0.21
V	0.17	-0.04	0.89	0.05
Cr	-0.03	0.20	0.75	-0.17
Pb	0.37	0.83	0.09	0.14
Cu	0.45	0.62	0.30	-0.01
Ni	0.29	-0.07	0.66	0.42
Co	0.85	0.18	0.35	0.12
Mo	0.02	0.75	0.49	-0.07
Cd	0.07	0.77	0.01	-0.05
Eigenvalue	6.0	3.8	3.5	1.7
Variance (%)	29.9	19.1	17.4	8.6
Cumulative (%)	29.9	49.0	66.4	75.0

Table 19. Results of principal component analysis (PCA) for elemental species in PM_{2.5} particles.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor33	Factor4
Al	0.22	0.79	0.37	-0.04
Fe	0.54	0.63	0.42	-0.02
Ca	-0.01	0.15	0.07	0.91
Na	0.11	0.63	-0.19	0.04
K	0.80	0.44	-0.14	0.00
Mg	0.22	0.93	0.08	0.09
S	0.40	0.50	0.28	0.40
Ti	0.22	0.73	0.31	0.41
Mn	0.81	0.31	0.33	0.10
Ba	-0.09	0.33	0.25	0.53
Sr	0.54	0.73	-0.16	0.14
Zn	0.35	-0.07	0.03	0.86
V	0.13	0.02	0.76	0.31
Cr	0.17	0.03	0.65	-0.20
Pb	0.88	0.37	-0.06	-0.05
Cu	0.04	0.00	0.51	0.42
Ni	0.17	0.18	0.85	0.34
Co	0.58	0.28	0.20	0.19
Mo	0.81	-0.07	0.23	0.30
Cd	0.60	0.10	0.35	-0.06
Eigenvalue	4.5	4.3	2.9	2.8
Variance (%)	22.5	21.5	14.7	13.9
Cumulative (%)	22.5	44.0	58.7	72.6

3.6. 기류 유입 경로별 조성 비교

월경(trans boundary)성 대기오염물질은 기류의 이동에 의해 유해물질이 이동하면서 주변국의 대기 공기질 저하와 대기환경의 악화를 유발시킨다. 동북아시아의 경우 대부분의 국가들의 대기 오염 발생량이 지속적으로 증가하고 있으며, 특히 중국의 경우에는 그 오염 정도가 매우 악화되어 있는 수준이다(방민석, 2018).

대기 미세먼지의 성분의 유입 및 이동 경로를 파악하기 위하여 비현상일을 대상으로 역궤적 군집 분석을 실시하였다. 제주도 대기질은 장거리 이동 대기오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 나타나고 있다. 따라서 주요 대기 미세먼지 성분들의 장거리 이동 및 유입 경로를 파악하는 것은 의미가 있다.

본 연구에서 역궤적 분석에는 미국 해양대기국(NOAA)에서 제공하는 HYSPLIT 4 (HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory model version 4) 모델과 풍향, 풍속 자료는 NOAA의 GDAS (Global Data Assimilation System)자료를 이용하여 군집 분석을 실시하였다. 역궤적 군집분석시간은 72시간으로 하였고, 측정 지점의 좌표는 고산(33.29°N,127.16°E)을 기준으로 설정하였다.

역궤적 군집분석 결과를 기초로 하여 비현상일 기류의 유입경로를 4개의 군집을 Cluster 1(중국 북부), Cluster 2(중국 중부), Cluster 3(한반도 및 동해), Cluster 4(북태평양)으로 분류 하였다(Figure 16). 그림 결과와 같이 중국 북부 42%, 중국 중부 21%, 한반도 및 동해 24% 그리고 북태평양 13%로 나타났다. 이처럼 2016~2018년 연구기간 중 제주도 고산지역은 중국으로부터의 기류유입 영향을 가장 많이 받았고, 다음으로 한반도, 북태평양 순으로 영향을 받은 것으로 나타났다. 군집별 PM₁₀과 PM_{2.5}의 이온성분 농도를 비교한 결과 이차오염물질(NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻)의 농도가 중국 중부에서 유입되는 Cluster 2에서 가장 높은 농도를 보였고, 이를 통해 제주 지역 대기 미세먼지는 중국에서 유입되는 기류의 영향을 받은 것으로 예상된다.

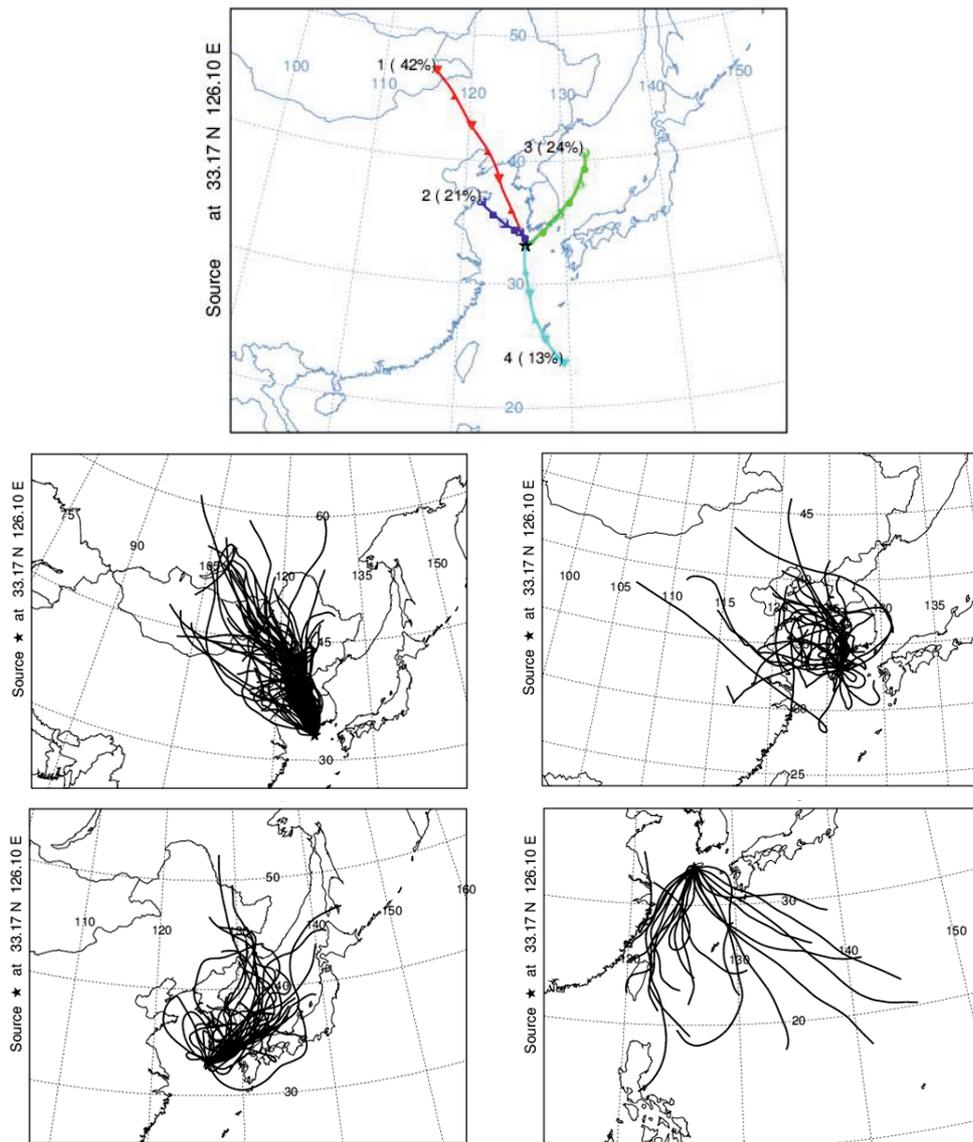


Figure 16. 3-Day back trajectories of airflow pathways corresponding to the sampling date at Gosan site.

Table 20. Sectional concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} ionic species corresponding to airflow pathways arrived at Gosan site.

Species	Sector I		Sector II		Sector III		Sector IV	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
NH ₄ ⁺	1.51	1.30	3.55	2.83	1.80	1.55	1.43	1.27
Na ⁺	1.62	0.31	1.66	0.23	1.47	0.24	1.76	0.27
K ⁺	0.19	0.11	0.33	0.18	0.14	0.06	0.11	0.03
nss-Ca ²⁺	0.22	0.04	0.52	0.07	0.17	0.03	0.07	0.02
Mg ²⁺	0.21	0.05	0.28	0.05	0.18	0.05	0.22	0.03
nss-SO ₄ ²⁻	3.56	3.09	8.37	7.07	4.52	3.92	3.81	3.50
NO ₃ ⁻	2.26	0.89	5.20	1.28	2.06	0.56	1.78	0.26
Cl ⁻	2.03	0.26	1.45	0.07	1.50	0.10	1.84	0.12
F ⁻	0.01	0.00 ₃	0.01	0.00 ₄	0.00 ₃	0.00 ₂	0.00 ₃	0.00 ₁
HCOO ⁻	0.07	0.01	0.06	0.04	0.04	0.01	0.04	0.01
CH ₃ COO ⁻	0.10	0.02	0.08	0.04	0.09	0.03	0.09	0.04
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.03	0.03	0.05	0.06	0.03	0.04	0.03	0.04

4. 기상현상별 화학조성 특성

4.1 황사 미세먼지의 화학조성

중국을 비롯한 동아시아 여러 국가의 경제성장은 무분별한 개발을 야기하며 이로 인해 각종 환경오염이 발생한다. 이 중 대기오염은 주변으로 확산되기 쉽고 장거리 이동을 통해 국제간의 문제를 야기하여 그 심각성이 점점 강해지고 있다(박태현 등, 2017).

황사는 매우 건조한 봄철 3월에서 5월 사이에 주로 중국의 서북쪽에 위치하고 있는 타카라마칸사막, 오르도스사막, 중국북부와 몽고의 남부에 걸쳐 있는 고비사막, 몽골고원, 중국 내몽고의 황토고원 등에서 발생한다. 황사가 주로 봄철에 많이 나타나는 이유는 겨울 내내 얼어있던 건조한 토양이 녹아 부서져 부유하기 쉬운 모래 먼지가 많이 발생하기 때문이다. 발원한 황사는 지상 약 3 km 고도까지 상승하여 편서풍과 기압배치에 따른 이동형태에 따라 중국본토 뿐만이 아닌 한반도와 일본 등 주변국가에 영향을 주고, 태평양을 횡단하여 북미대륙까지 영향을 주는 것으로 보고되고 있다.(김선영 등, 2013; 이미숙 등, 2012)

황사는 고비사막이나 내몽고 등지에서 발생한 후, 강한 서풍 및 지상으로 부유하면서 약 30% 정도가 발원지 부근에 침착되고, 강한 서풍 및 북서풍에 의해 20%는 중국내륙의 여러 지역으로 수송되며, 나머지 50% 정도가 북서풍에 의해 황사의 이동 경로 상에 위치한 지역과 국가에 침착되어 그 지역의 시정을 1 km 이하로 악화시키고 있다(Zhang *et al.*, 1993; Kotamarthi *et al.*, 1990).

황사가 발원지에서부터 우리나라에 도달하는데 소요되는 시간은 1~8일정도 소요되며(신동호 등, 2016; 환경부, 2014), 이때 황사의 발원은 기상조건과 지표 상태를 비롯한 여러 조건에 따라 발생 정도가 달라질 수 있다. 즉, 발원 지역의 대기 건조도, 강수량, 적설 상태, 풍속 등의 기상조건에 의해 좌우된다(김선영 등, 2013). 또한 황사는 지표면 부근의 표층풍속이 10 m/s 이상일 때 대량의 황사가 발생하게 된다(이미숙 등, 2012).

우리나라에서 2002~2011년동안 발생한 황사를 분석한 연구에 의하면, 황사일수가 연평균 9.8일로 매년 점차 증가하는 추세로, 대부분의 황사가 고비사막과 내몽골 고원에서 발원하고 있다. 2000년대 중반부터 만주에서 발생하는 황사는 12

시간 이내 빠르게 국내에 유입하는 빈도가 증가하는 것으로 확인되었다(환경부, 2013). 이렇게 지속되는 지구 온난화는 황사 발원지인 사막의 확대를 초래할 수 있으며 북반구 평균 기온의 상승은 황사의 발생 빈도를 증가 시키고 있으며, 이로 인해 우리나라에 황사의 발생 빈도와 피해가 증가할 것으로 예상된다(김선영 등, 2009).

황사의 입자는 크기가 20 μm 보다 큰 경우 쉽게 침강할 수 있으나 비교적 크기가 작은 입자는 대기 중으로 부유하여 상층부까지 상승한다. 우리나라에서 관측되는 황사입자는 크기가 1~10 μm 정도이며, 3 μm 내외의 입자가 가장 많은 것으로 나타나고 있어서 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에 영향을 미치고 있다(김민영, 2006).

우리나라에서 황사는 미세먼지 농도를 기준으로 PM_{10} 농도가 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 미만일 때 옅은 황사, 400~800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이면 짙은 황사, 800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상일 때, 매우 짙은 황사로 구분한다. 황사 특보의 경우 시간평균농도가 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상이 2시간 이상 지속되면 황사주의보, 시간당평균농도가 800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상인 상태로 2시간이상 지속되면 황사경보를 발령하고 있다(기상청, 2014).

본 연구기간에는 포집된 시료의 동일한 날짜로 구분하였을 때 3년간 7번의 황사가 발생하였고, 이때 채취된 PM_{10} 의 질량농도는 92.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타나 옅은 황사에 해당하는 수준인 것으로 조사되었다. 특히, 2016년 4월 24일에 발생한 황사의 PM_{10} 질량농도가 143.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 보였고, 2017년 5월 6일에 발생한 황사의 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도가 21.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높았다(Table 21).

황사 시 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도는 각각 92.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 11.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 PM_{10} 에서 비현상일에 비해 약 3.9배 증가하는 것으로 나타났다. 이들의 농도비는 0.31로 PM_{10} 에 주로 분포하는 것으로 확인되었다.

Table 23, Figure 18~19에 황사 시 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 이온성분 농도를 나타내었다. 먼저 PM_{10} 입자의 이온성분은 $NO_3^- > nss-SO_4^{2-} > Cl^- > Na^+ > NH_4^+ > nss-Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+} > CH_3COO^- > HCOO^- > CH_3SO_3^- > F^-$ 순이었고, $PM_{2.5}$ 는 $nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Na^+ > nss-Ca^{2+} > Cl^- > K^+ > Mg^{2+} > CH_3SO_3^- > CH_3COO^- > HCOO^- > F^-$ 순으로 조사되었다.

황사와 비현상일의 입자별로 이온성분 농도를 비교한 결과, 토양기원의 $nss-Ca^{2+}$ 은 PM_{10} 에서 황사와 비현상일에 각각 1.91, 0.32 $\mu g/m^3$, $PM_{2.5}$ 에서는 각각 0.22, 0.05 $\mu g/m^3$ 로 황사 시에 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 입자에서 각각 5.9배, 4.4배로 농도가 크게 증가하였다. 그리고 인위적 기원의 $nss-SO_4^{2-}$ 은 황사 시 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 입자에서 각각 4.89, 3.02 $\mu g/m^3$ 로 비현상일과 유사한 경향을 나타내었다. NO_3^- 성분은 황사 시 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 입자 각각 6.64, 1.17 $\mu g/m^3$ 로 비현상일에 비해 2.3배, 1.4배 높은 것으로 나타났다.

황사 시 입자 크기에 따른 조성을 확인해 본 결과, 이차오염물질인 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ 은 황사 시 PM_{10} 입자에서 전체 성분 중 64.5%를 나타내었고, $PM_{2.5}$ 에서는 전체 84.7%를 차지하여 $PM_{2.5}$ 에서 더 높은 조성을 나타내었다. 또한 토양기원 성분인 $nss-Ca^{2+}$ 은 PM_{10} 에서 8.7%로 비현상일 조성인 1.8% 비해 4.8배 높은 조성을 보였고, $PM_{2.5}$ 에서도 $nss-Ca^{2+}$ 성분이 비현상일에 비해 8.3배 높았다 (Figure 20~21).

해염 성분인 Na^+ , Cl^- 의 조성비는 황사 시 PM_{10} 에서 23.8%로 비현상일에 비해 낮았고, $PM_{2.5}$ 입자에서는 황사 시 8.0%로 비현상일시 조성인 6.4% 비해 높은 조성을 나타내었다.

Table 23. Concentrations of ionic species and their ratios in PM₁₀ and PM_{2.5} particles during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	AD	NE	AD	NE	AD/NE	AD/NE
NH ₄ ⁺	2.06	2.01	1.14	1.72	1.02	0.67
Na ⁺	2.15	1.61	0.27	0.29	1.34	0.96
K ⁺	0.39	0.20	0.16	0.10	1.97	1.51
nss-Ca ²⁺	1.82	0.25	0.21	0.05	7.23	4.08
Mg ²⁺	0.39	0.22	0.06	0.04	1.78	1.40
nss-SO ₄ ²⁻	4.89	4.86	3.02	4.32	1.01	0.70
NO ₃ ⁻	6.64	2.79	1.17	0.87	2.38	1.35
Cl ⁻	2.48	1.75	0.17	0.17	1.41	0.96
F ⁻	0.02	0.01	0.01	0.003	4.31	1.81
HCOO ⁻	0.06	0.06	0.01	0.02	1.11	0.39
CH ₃ COO ⁻	0.11	0.10	0.03	0.03	1.12	1.00
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.06	0.04	0.05	0.04	1.58	1.35

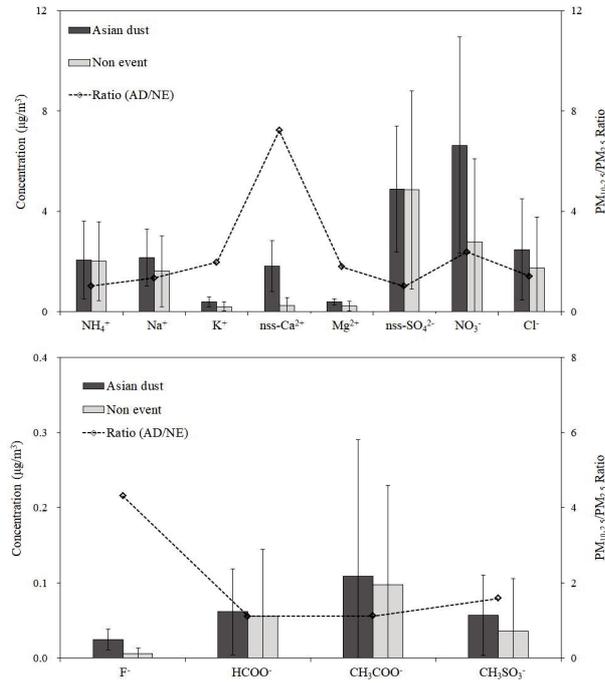


Figure 18. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in PM_{10} particles during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days.

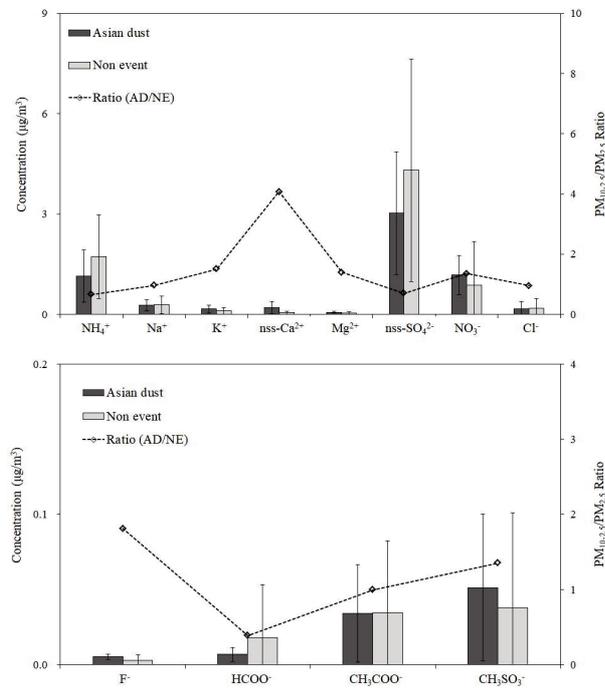
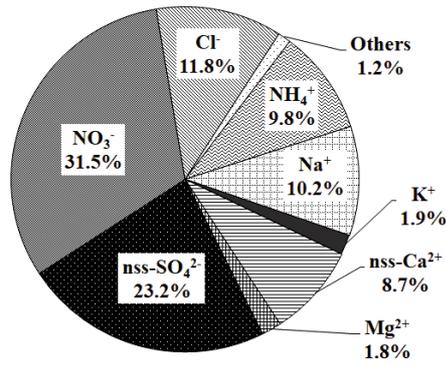
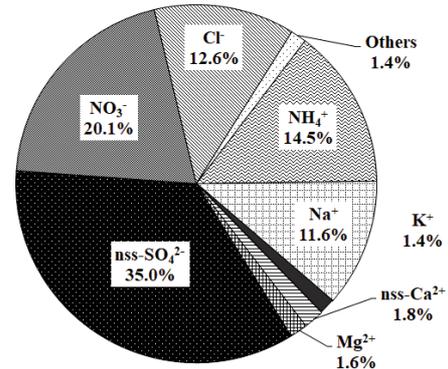


Figure 19. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios of ionic species in $PM_{2.5}$ particles during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days.

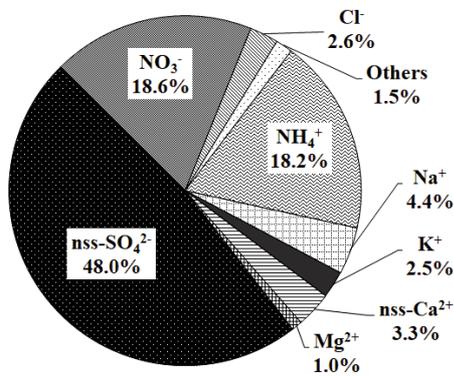


Others : F⁻ 0.1%, HCOO⁻ 0.3%,
 CH₃COO⁻ 0.5%, CH₃SO₃⁻ 0.3%
 Asian dust

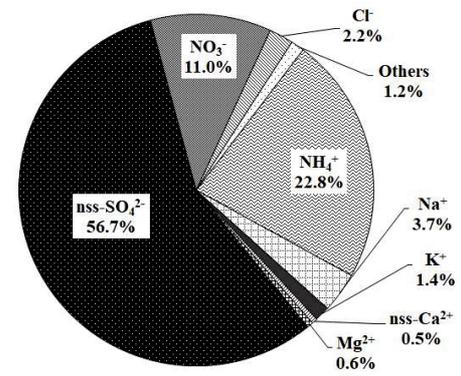


Others : F⁻ 0.04%, HCOO⁻ 0.4%,
 CH₃COO⁻ 0.7%, CH₃SO₃⁻ 0.3%
 Non-event

Figure 20. Composition ratios of ionic species in PM₁₀ particles during Asian dust and Non-event days.



Others : F⁻ 0.1%, HCOO⁻ 0.1%,
 CH₃COO⁻ 0.5%, CH₃SO₃⁻ 0.8%
 Asian dust



Others : F⁻ 0.04%, HCOO⁻ 0.2%,
 CH₃COO⁻ 0.4%, CH₃SO₃⁻ 0.5%
 Non-event

Figure 21. Composition ratios of ionic species in PM_{2.5} particles during Asian dust and Non-event days.

황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5} 입자의 원소 성분을 비교한 결과, PM₁₀에서 원소성분은 Ca > Al > Mg > S > K > Na > Fe > Mn > Ti > Zn > Ni > Ba > Sr > Pb > V > Cr > Cu > Co > Cd > Mo 순으로 토양기원인 Ca성분이 농도가 가장 높았고, PM_{2.5} 입자에서는 S > Al > Ca > Fe > K > Na > Mg > Zn > Ti > Mn > Pb > V > Ni > Ba > Cd > Cu > Cr > Sr > Mo > Co 순으로 높은 농도를 보였다(Table 24, Figure 22~23).

황사 시 PM₁₀에서 토양 주요성분인 Al, Fe, Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr 농도는 비현상일에 비해 각각 5.6, 2.9, 6.5, 2.5, 4.3, 5.8, 3.6, 5.0배 증가하였다. PM_{2.5}에서는 Al, Fe, Ca, K, Ti, Mn, Sr 성분이 각각 3.9, 2.3, 1.4, 1.1, 2.8, 1.5, 0.7, 1.9배 농도가 증가한 것으로 조사되었다. 그리고 Na 성분은 PM₁₀에서 1.4배 농도가 증가하는 반면 PM_{2.5}에서는 0.6배 낮은 농도를 나타냈다. 인위적 기원 성분인 S, Zn, Pb, Ni, Cd 중 Ni, Cd 성분들은 PM₁₀ 입자에서 비현상일에 비해 각각 3.7, 1.0배 높았다. PM_{2.5} 입자에서는 각각 1.0, 2.3배로 농도가 증가하는 경향을 보였다. 반면에 S, Zn, Pb는 PM₁₀에서 각각 1224.8, 22.9, 7.1 ng/m³로 비현상일에 비해 각각 0.6, 0.8, 0.9배 낮은 것으로 조사되었으며, PM_{2.5}에서는 각각 0.7, 0.6, 0.5배 낮은 농도를 보였다.

각 원소 성분들의 조성을 입자크기에 따라 비교해 본 결과, 토양 기원 성분(Al, Fe, Ca)이 PM₁₀과 PM_{2.5}에 각각 48.4, 37.1%로 비현상일에 비해 각각 2.2, 2.1배 높은 조성비를 나타내었다. 반면에 인위적 기원성분들(S, Zn, Pb, Ni)은 PM₁₀에서 11.0%, PM_{2.5}에서 42.1%로 황사 시에 PM_{2.5} 입자에서 증가하는 경향을 보이고 있다. 또 해염 성분(Na, Mg)은 황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 조성이 각각 29.1, 11.6%로 조사되었다(Figure 24~25).

Table 24. Concentrations of elemental species and their ratios in PM₁₀ and PM_{2.5} particles during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days.

Species	Concentrations (ng/m ³)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	AD	NE	AD	NE	AD/NE	AD/NE
Al	2406.4	430.5	228.1	58.5	5.6	3.9
Fe	781.7	266.6	164.1	72.8	2.9	2.3
Ca	2413.3	370.1	182.7	133.1	6.5	1.4
Na	1157.6	840.8	92.6	156.2	1.4	0.6
K	1161.7	460.1	116.7	107.5	2.5	1.1
Mg	2202.9	302.4	87.2	36.4	7.3	2.4
S	1224.8	2124.5	631.7	882.6	0.6	0.7
Ti	61.5	14.4	10.5	3.8	4.3	2.8
Mn	61.6	10.6	6.6	4.4	5.8	1.5
Ba	16.2	4.5	1.7	2.5	3.6	0.7
Sr	10.6	2.1	0.8	0.4	5.0	1.9
Zn	22.9	28.3	15.7	27.2	0.8	0.6
V	6.5	5.3	2.4	4.1	1.2	0.6
Cr	4.7	3.4	0.9	2.0	1.4	0.4
Pb	7.1	8.2	3.2	6.1	0.9	0.5
Cu	3.7	2.8	1.1	2.6	1.3	0.4
Ni	20.6	5.6	2.3	2.3	3.7	1.0
Co	1.1	0.2	0.1	0.1	7.2	1.5
Mo	0.2	0.3	0.2	0.2	0.7	1.0
Cd	0.6	0.7	1.3	0.6	1.0	2.3

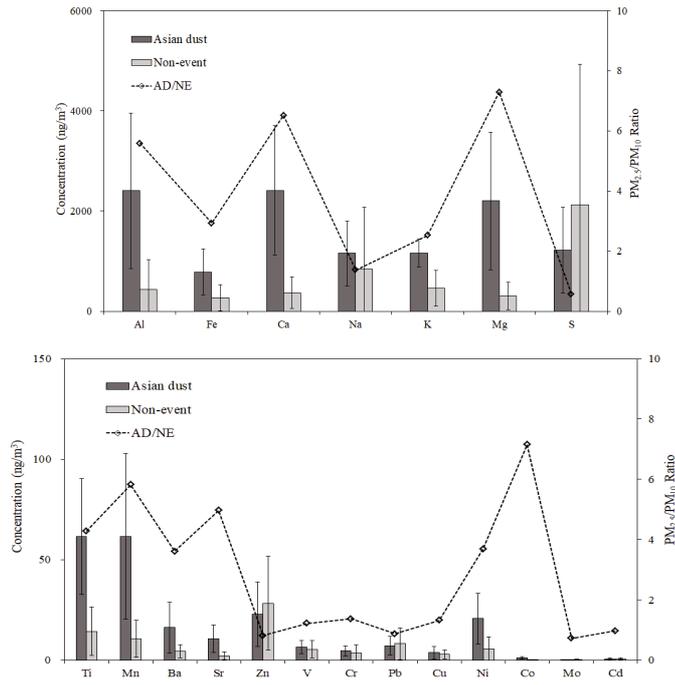


Figure 22. Comparison of concentrations of elemental species and their ratios in PM_{10} particles during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days.

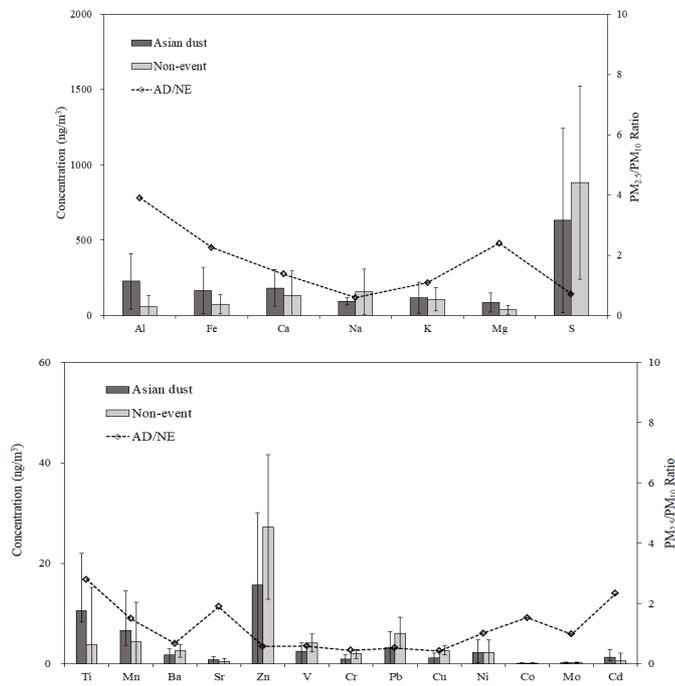
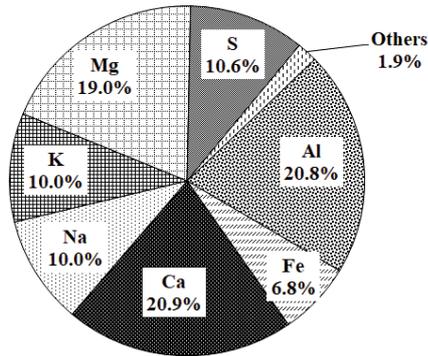
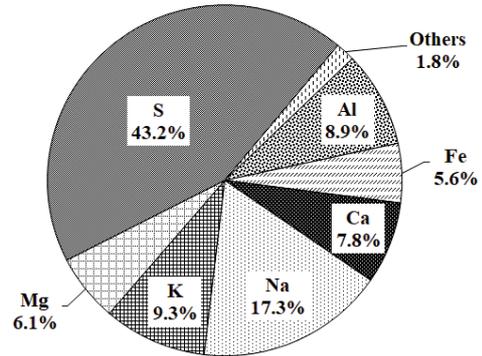


Figure 23. Comparison of concentrations of elemental species and their ratios in $PM_{2.5}$ particles during Asian dust (AD) and Non-event (NE) days.



Others : Ti 0.5%, Mn 0.5%, Ba 0.1%,
 Sr 0.1%, Zn 0.2%, V 0.1%,
 Cr 0.04%, Pb 0.1%, Cu 0.03%,
 Ni 0.2% Co 0.01%, Mo 0.002%,
 Cd 0.01%

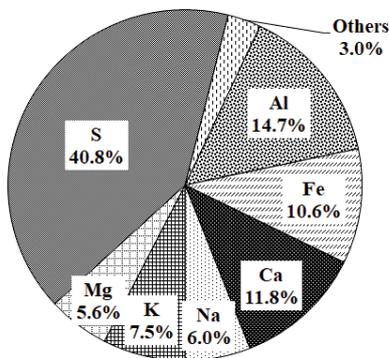
Asian dust



Others : Ti 0.3%, Mn 0.2%, Ba 0.1%,
 Sr 0.04%, Zn 0.6%, V 0.1%,
 Cr 0.1%, Pb 0.2%, Cu 0.1%,
 Ni 0.1% Co 0.003%, Mo 0.01%,
 Cd 0.01%

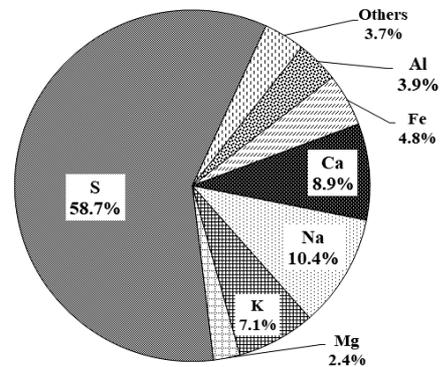
Non-event

Figure 24. Composition ratios of elemental species in PM₁₀ particles during Asian dust and Non-event days.



Others : Ti 0.7%, Mn 0.4%, Ba 0.1%,
 Sr 0.1%, Zn 1.0%, V 0.2%,
 Cr 0.1%, Pb 0.2%, Cu 0.1%,
 Ni 0.1% Co 0.01%, Mo 0.01%,
 Cd 0.1%

Asian dust



Others : Ti 0.3%, Mn 0.3%, Ba 0.2%,
 Sr 0.03%, Zn 1.8%, V 0.3%,
 Cr 0.1%, Pb 0.4%, Cu 0.2%,
 Ni 0.2% Co 0.005%, Mo 0.01%,
 Cd 0.04%

Non-event

Figure 25. Composition ratios of elemental species in PM_{2.5} particles during Asian dust and Non-event days.

4.2 연무 미세먼지의 화학조성

연무는 시정 거리가 1~10 km이고 상대습도가 75% 이하일 때 대기 중에 연기, 먼지 등 미세하고 건조한 고체입자가 떠 있어서 대기의 색이 우윳빛으로 흐려지는 현상이다.(조현영 등, 2010). 일반적으로 연무의 생성 조건은 바람이 약하고 역전층이 존재하는 등 하층대기가 안정된 조건하에서 황산화물이나 질소산화물 등의 농도가 높아질 때 발생하게 된다. 그리고 미세입자의 농도가 상대적으로 높아지는 경향을 보인다(이해영 등, 2011; 전영신 등, 2003). 연무 현상은 황사와 달리 주로 도시나 공업지대로부터 연기, 자동차 배기가스 등 인위적 오염물질에 의해 발생하는 먼지까지 포함하므로, 우리나라의 경우 장거리 수송에 따른 직·간접적인 영향을 모두 받게 된다(노영민 등, 2006; UNEP, 2002).

연무를 발생시키는 물질은 자동차 배출가스와 같은 인위적 오염물질과 광화학 스모그 등의 이차오염물질이며, 연무 관측 시에는 이차오염물질인 암모늄, 질산염, 황산염이 6배 이상 까지 증가하기도 한다.(송승주 등, 2015). 연무는 봄철에 빈번히 관측되는 황사와 달리 계절적 차이가 거의 없이 모든 계절에 발생하며 미세입자 증가를 동반하는 연무는 건강에 악영향을 미치고 시정악화 등의 중요한 사회적인 문제를 발생시키고 있다(조현영 등, 2011; Lee *et al.*, 2017).

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

본 연구기간 중 동일 기간에는 연무 관측일수는 총 19일이었으며 PM₁₀ 질량농도는 51.6 µg/m³로 이는 비현상일(23.6 µg/m³)에 비해 2.2배 높았다. 그리고 PM_{2.5}는 31.1 µg/m³로 비현상일 11.6 µg/m³에 비해 2.7배 높은 농도를 보였고, 연무 시 PM₁₀에서 이온성분 농도는 $nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Na^+ > Cl^- > K^+ > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+} > HCOO^- > CH_3SO_3^- > CH_3COO^- > F^-$ 순이었다. 반면에 PM_{2.5}에서는 $nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Cl^- > CH_3COO^- > HCOO^- > nss-Ca^{2+} > CH_3SO_3^- > Mg^{2+} > F^-$ 순으로 PM₁₀, PM_{2.5} 모두

nss-SO₄²⁻성분이 가장 높은 농도를 보였다(Table 25, Figure 26~27). 그리고 인위적 기원 성분(NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻)은 PM₁₀에서 2.7~3.9배, PM_{2.5}에서 2.4~6.5배 농도가 증가하였고 이는 연무 시 인위적기원 오염물질들이 다른 성분들에 비해 높아지는 경향을 나타내었다.

Figure 28~29의 결과와 같이 연무 시 PM₁₀에서 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻성분의 비율이 각각 19.4%, 36.6%, 30.6%로 전체 성분 중에 86.3%의 조성을 차지하였다. 그러나 PM_{2.5}에서는 이들 성분들의 비율이 각각 23.6%, 46.3%, 24.7%로 전체 조성의 94.7%로 연무 시에 이들 성분들의 조성이 증가하는 것으로 나타났다.

해염 기원성분인 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺은 연무 시 PM₁₀에서 각각 4.6%, 4.5%, 0.7% PM_{2.5}에서 각각 1.2%, 0.5%, 0.3%의 조성비를 나타내었다. 그리고 토양기원 성분인 nss-Ca²⁺은 PM₁₀, PM_{2.5}에서 1.6%, 0.3%를 차지하는 것으로 확인되었다.

Table 25. Concentrations of ionic species and their ratios in PM₁₀ and PM_{2.5} particles during Haze (HZ) and Non-event (NE) days.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	HZ	NE	HZ	NE	HZ/NE	HZ/NE
NH ₄ ⁺	6.85	2.01	5.03	1.72	3.41	2.93
Na ⁺	1.65	1.61	0.25	0.29	1.03	0.88
K ⁺	0.59	0.20	0.40	0.10	2.96	3.79
nss-Ca ²⁺	0.56	0.25	0.07	0.05	2.21	1.41
Mg ²⁺	0.26	0.22	0.06	0.04	1.19	1.33
nss-SO ₄ ²⁻	13.12	4.86	9.87	4.32	2.70	2.29
NO ₃ ⁻	10.98	2.79	5.27	0.87	3.94	6.08
Cl ⁻	1.61	1.75	0.11	0.17	0.92	0.61
F ⁻	0.02	0.01	0.01	0.00 ₃	2.92	1.93
HCOO ⁻	0.09	0.06	0.07	0.02	1.66	4.19
CH ₃ COO ⁻	0.06	0.10	0.10	0.03	0.62	2.99
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.07	0.04	0.07	0.04	1.87	1.74

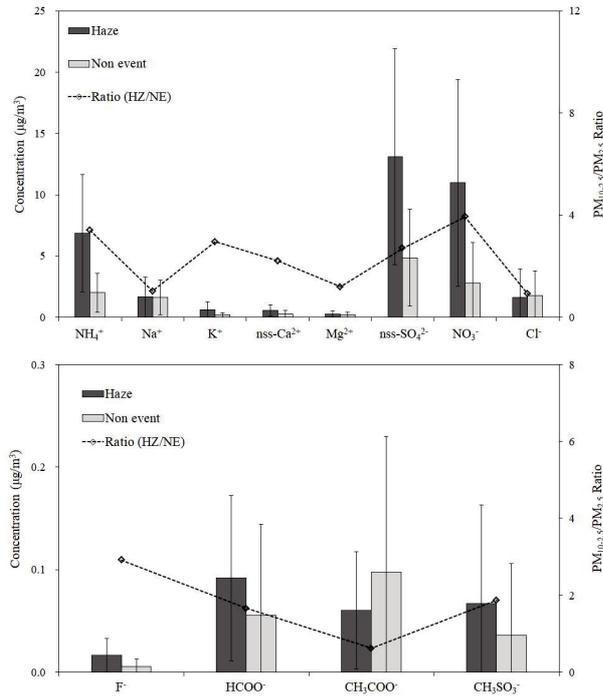


Figure 26. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in PM₁₀ particles during Haze (HZ) and Non-event (NE) days.

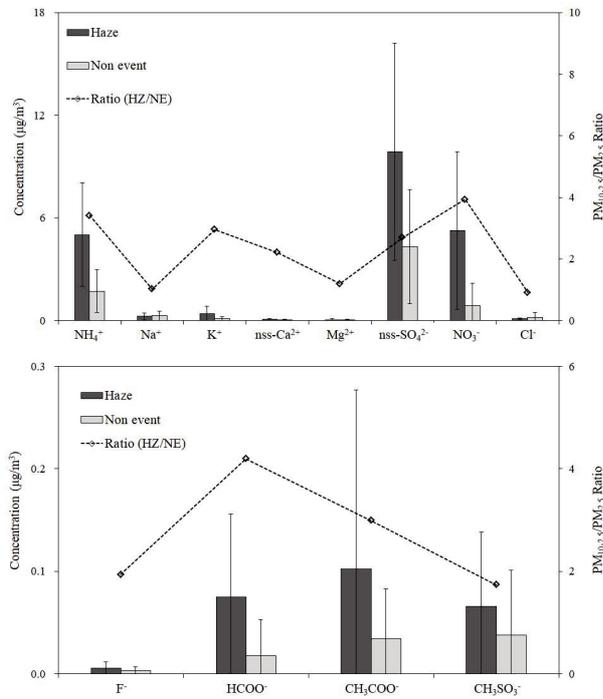
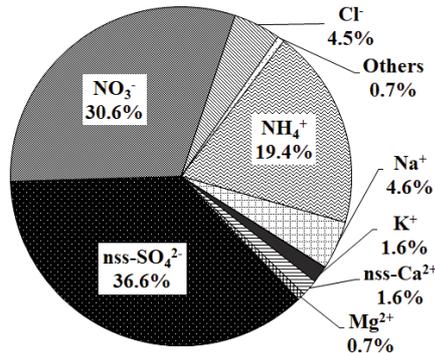
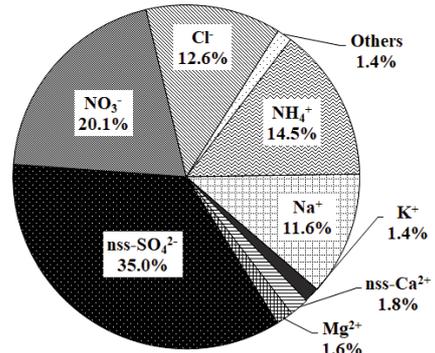


Figure 27. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in PM_{2.5} particles during Haze (HZ) and Non-event (NE) days.



Others : F^- 0.05%, HCOO^- 0.3%,
 CH_3COO^- 0.2%, CH_3SO_3^- 0.2%

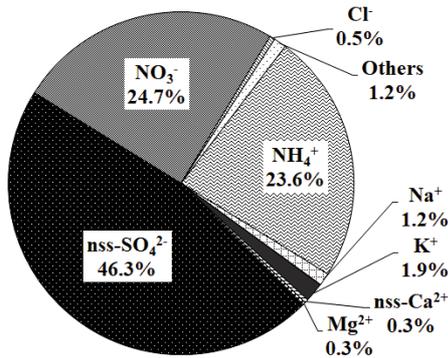
Haze



Others : F^- 0.04%, HCOO^- 0.4%,
 CH_3COO^- 0.7%, CH_3SO_3^- 0.3%

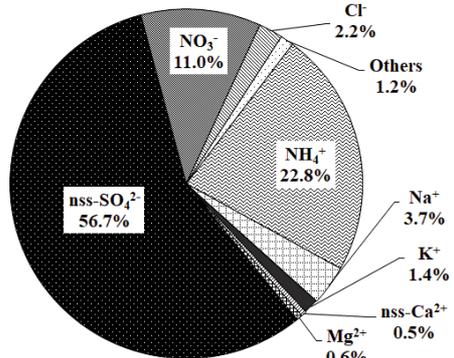
Non-event

Figure 28. Composition ratios of ionic species in PM_{10} particles during Haze and Non-event days.



Others : F^- 0.03%, HCOO^- 0.3%,
 CH_3COO^- 0.5%, CH_3SO_3^- 0.5%

Haze



Others : F^- 0.04%, HCOO^- 0.2%,
 CH_3COO^- 0.4%, CH_3SO_3^- 0.5%

Non-event

Figure 29. Composition ratios of ionic species in $\text{PM}_{2.5}$ particles during Haze and Non-event days.

연무 시 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 입자의 원소성분을 상호 비교하였고, 그 결과를 Table 26와 Figure 30~31에 나타내었다. 연무 시 PM_{10} 입자의 원소성분 농도는 $S > K > Ca > Na > Al > Mg > Fe > Zn > Pb > Ti > Mn > Ni > V > Cu > Ba > Cr > Sr > Cd > Mo > Co$ 순으로 높았다. $PM_{2.5}$ 에서는 $S > K > Na > Ca > Fe > Al > Zn > Mg > Pb > Mn > Ti > Cu > Ni > V > Ba > Cr > Cd > Sr > Mo > Co$ 순으로 높은 농도를 나타내었다.

연무 시 토양기원 성분인 Al, Fe, Ca 성분들의 농도는 PM_{10} 에서 각각 363.5, 307.6, 485.2 ng/m^3 를, $PM_{2.5}$ 에서 70.5, 90.1, 111.4 ng/m^3 로 나타났다. 인위적 기원인 S, Zn, Pb, Cd 성분들의 농도는 2206.3, 44.0, 17.5, 1.1 ng/m^3 로 비현상일에 비해 PM_{10} 입자에서 각각 1.0~1.8배, $PM_{2.5}$ 입자에서 각각 1.2~2.2배로 높았고 Ti, Mn, Ba, Sr 성분은 PM_{10} 입자에서 1.0~1.6배, $PM_{2.5}$ 입자에서 0.8~1.8배로 비슷한 농도 증가 추세를 보였다.

또한 원소성분들의 조성은 Figure 32~33의 결과에 나타내었다. 전체 성분들 중 인위적 성분(S, Zn, Pb, Ni)은 $PM_{2.5}$ 입자가 PM_{10} 입자 보다 조성이 1.3배 높았다. 그리고 연무와 비현상일을 비교한 결과, PM_{10} 입자에서 연무와 비현상일에 각각 45.9, 44.4%, $PM_{2.5}$ 입자에서는 각각 61.5, 61.1%로 $PM_{2.5}$ 입자가 PM_{10} 입자에 비해 더 높은 조성비를 나타내는 것으로 확인되었다. 그러나 토양 기원성분(Al, Fe, Ca)의 조성비는 PM_{10} 입자에서 연무와 비현상일에 각각 23.4, 21.9%, $PM_{2.5}$ 입자에서 각각 15.2, 17.6%로 연무 시에 PM_{10} 입자보다 $PM_{2.5}$ 입자에서 낮은 조성비를 보였다.

위의 결과들을 통합하여 연무발생 시의 기류를 확인하기 위하여 역궤적 분석을 하였다. 그 결과, Figure 34의 결과와 같이 500m, 1500m, 3000m 고도에서 모두 중국 동부의 공단지역을 거쳐 제주로 유입되었음을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과로 보아 중국 동부에서 발생한 고농도 미세먼지가 기류를 따라 유입되고 있는 것으로 보이며, 연무현상 시 우리나라 대기질은 중국의 영향을 많이 받고 있는 것으로 예상된다.

Table 26. Concentrations of elemental species and their ratios in PM₁₀ and PM_{2.5} particles during Haze (HZ) and Non-event (NE) days.

Species	Concentrations (ng/m ³)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	HZ	NE	HZ	NE	HZ/NE	HZ/NE
Al	363.5	430.5	70.5	58.5	0.8	1.2
Fe	307.6	266.6	90.1	72.8	1.2	1.2
Ca	485.2	370.1	111.4	133.1	1.3	0.8
Na	456.8	840.8	158.3	156.2	0.5	1.0
K	691.4	460.1	201.2	107.5	1.5	1.9
Mg	315.2	302.4	33.6	36.4	1.0	0.9
S	2206.3	2124.5	1046.5	882.6	1.0	1.2
Ti	17.5	14.4	4.2	3.8	1.2	1.1
Mn	16.7	10.6	7.9	4.4	1.6	1.8
Ba	4.6	4.5	2.1	2.5	1.0	0.8
Sr	2.5	2.1	0.5	0.4	1.2	1.3
Zn	44.0	28.3	35.3	27.2	1.6	1.3
V	5.3	5.3	2.5	4.1	1.0	0.6
Cr	3.0	3.4	1.4	2.0	0.9	0.7
Pb	17.5	8.2	13.3	6.1	2.1	2.2
Cu	5.3	2.8	2.6	2.6	1.9	1.0
Ni	5.6	5.6	2.6	2.3	1.0	1.1
Co	0.2	0.2	0.1	0.1	1.3	1.3
Mo	0.4	0.3	0.2	0.2	1.4	1.2
Cd	1.1	0.7	0.8	0.6	1.8	1.4

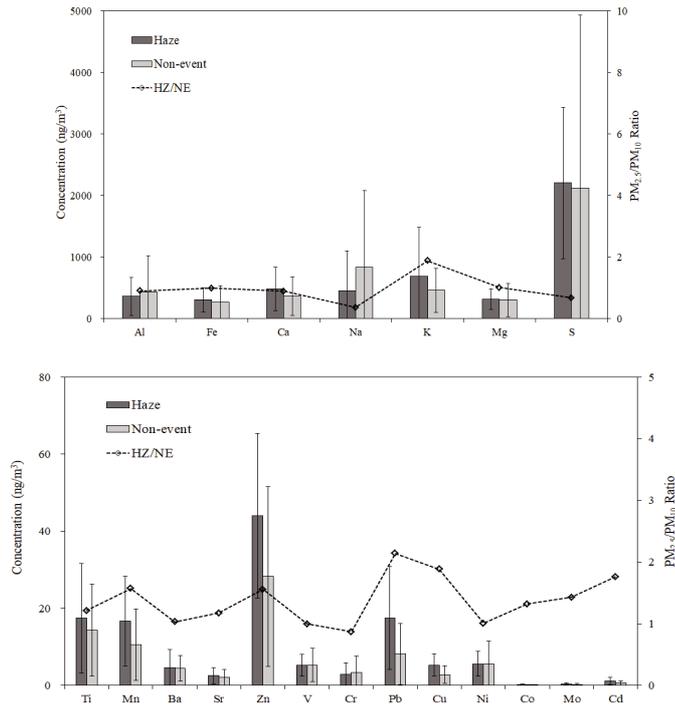


Figure 30. Comparison of concentrations of elemental species and their ratios in PM_{10} particles during Haze (HZ) and Non-event (NE) days.

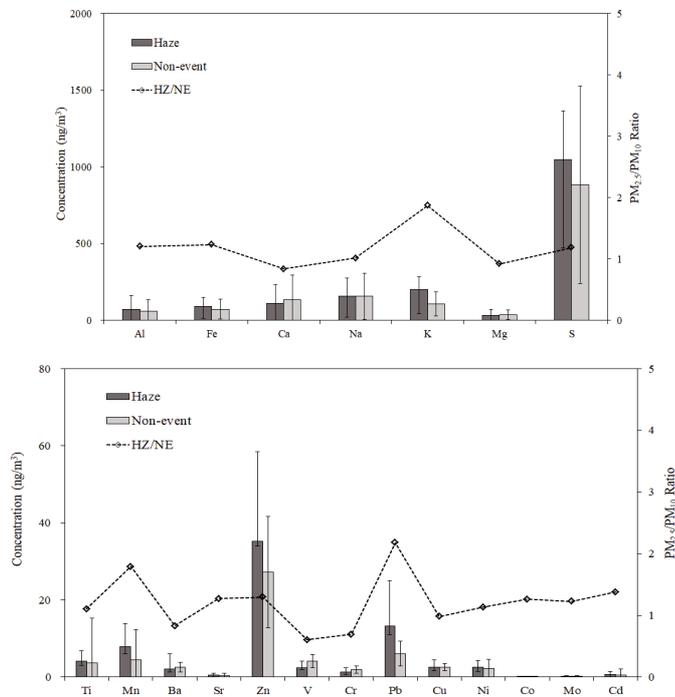
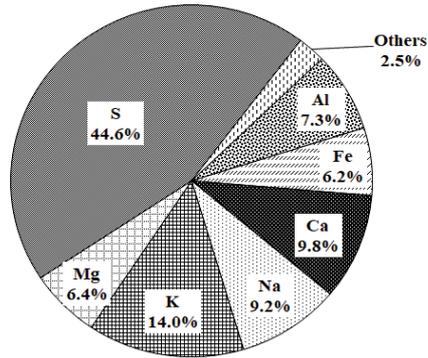
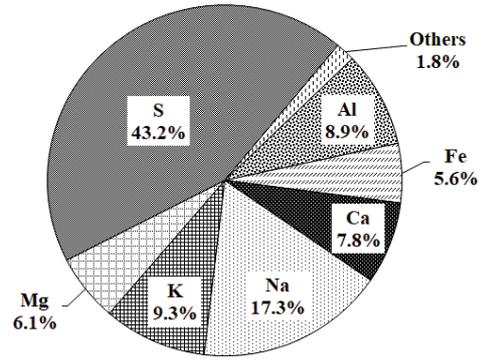


Figure 31. Comparison of concentrations of elemental species and their ratios in $PM_{2.5}$ particles during Haze (HZ) and Non-event (NE) days.



Others : Ti 0.4%, Mn 0.3%, Ba 0.1%,
 Sr 0.1%, Zn 0.9%, V 0.1%,
 Cr 0.1%, Pb 0.4%, Cu 0.1%,
 Ni 0.1% Co 0.004%, Mo 0.01%,
 Cd 0.02%

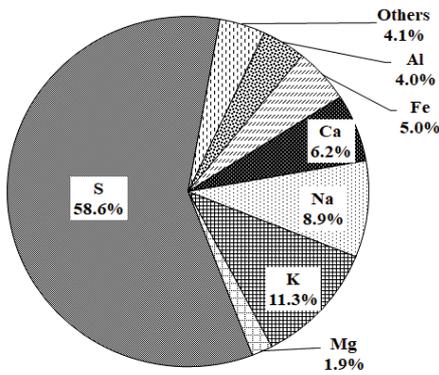
Haze



Others : Ti 0.3%, Mn 0.2%, Ba 0.1%,
 Sr 0.04%, Zn 0.6%, V 0.1%,
 Cr 0.1%, Pb 0.2%, Cu 0.1%,
 Ni 0.1% Co 0.003%, Mo 0.01%,
 Cd 0.01%

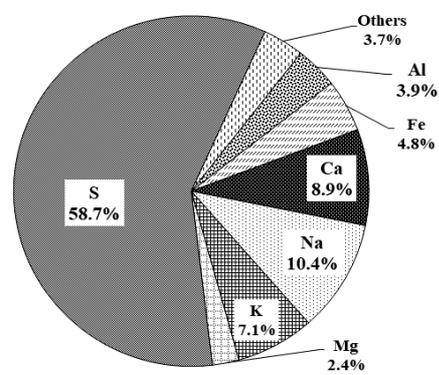
Non-event

Figure 32. Composition ratios of elemental species in PM₁₀ particles during Haze and Non-event days.



Others : Ti 0.2%, Mn 0.4%, Ba 0.1%,
 Sr 0.03%, Zn 2.0%, V 0.1%,
 Cr 0.1%, Pb 0.7%, Cu 0.1%,
 Ni 0.1% Co 0.005%, Mo 0.01%,
 Cd 0.04%

Haze



Others : Ti 0.3%, Mn 0.3%, Ba 0.2%,
 Sr 0.03%, Zn 1.8%, V 0.3%,
 Cr 0.1%, Pb 0.4%, Cu 0.2%,
 Ni 0.2% Co 0.005%, Mo 0.01%,
 Cd 0.04%

Non-event

Figure 33. Composition ratios of elemental species in PM_{2.5} particles during Haze and Non-event days.

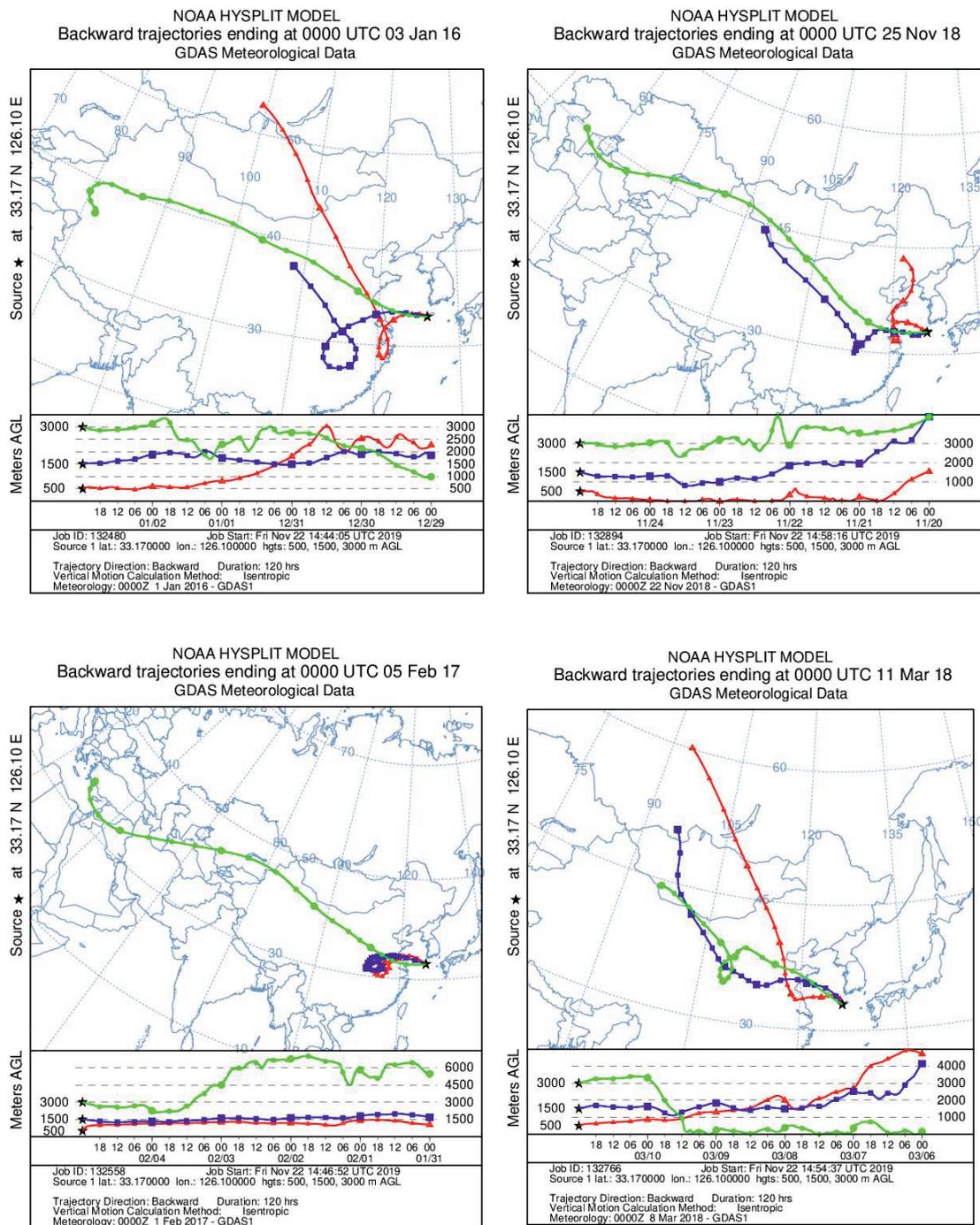


Figure 34. 5-Day back trajectories for the haze days at Gosan site; January 16, 2016, November 25, 2018, February 5, 2017, and March 11, 2018

4.3 박무 미세먼지의 화학조성

박무(mist)는 시정거리가 1~10km 상대습도 80~90% 이상일 때를 말하며, 2.5 μm 이하의 미세한 물방울이나 황산염, 질산염과 같은 흡습성 알갱이가 대기 중에 떠 있어서 먼 곳의 물체가 회색빛으로 흐려 보이는 현상이다(전영신 등, 2003).

박무는 연무와 시정거리는 동일하지만 습도에서 차이를 보인다. 일반적으로 이차오염물질에 의해 발생하는 대기의 혼탁도를 증가시키고, 태양복사를 차단하여 지면부근의 일사량을 감소시킨다. 시정장애 현상 중 가장 큰 요인의 하나로 일반 국민이 느끼는 체감 대기오염도는 크게 증가하여 그에 따른 삶의 질 평가는 낮아지고 있다. 박무는 시정을 악화시키고 기온과 습도 등의 기상인자에 의해 입자상 물질로의 입자전환 및 입자응집 메커니즘에 영향을 주어 입자상 물질의 농도 증가에도 기여하여 대기 오염물질 조성과 연관된 기상현상 중 하나이다(이준복 등, 2008; Park *et al.* 2008).

본 연구기간 중 동일 기간에 박무 관측일수는 총 60일로, PM_{10} 질량농도가 각각 27.0, 15.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타내었다. 그리고 비현상일에 비해 1.1, 1.3배 높았고 이는 가스상 물질이 수분 존재 하에서 이차 미세먼지로 전환되는 반응이 더 활발히 일어났기 때문인 것으로 사료된다(정진희 등, 2008).

박무 시 채취된 시료를 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 입자로 구분하여 이온성분의 농도를 Table 27, Figure 35~36에 나타내었다. PM_{10} 의 이온성분은 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{SO}_3^- > \text{F}^-$ 순으로 높은 농도를 보였다. 그리고 $\text{PM}_{2.5}$ 는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{CH}_3\text{SO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{HCOO}^- > \text{F}^-$ 순으로 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 모두 nss-SO_4^{2-} 성분이 높은 농도를 보였다.

박무 시 이온성분들의 조성비를 비교한 결과, NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 성분이 PM_{10} 에서 각각 17.6, 40.2, 20.8%로 비현상일에 비해 이차오염물질의 조성이 증가하는 경향을 보였다. $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 박무 시 각각 24.0, 58.4, 11.3%로 전체 93.4%를 차지하는 것으로 나타났다(Table 37~38). 그리고 해염기원인 Na^+ , Cl^- 는 PM_{10} 에서 각각 7.5, 6.6%의 조성을 차지하였다. 또한 토양기원인 nss-Ca^{2+} 는 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 2.0, 0.5%의 조성을 나타내는 것으로 조사되었다.

Table 27. Concentrations of ionic species and their ratios in PM₁₀ and PM_{2.5} particles during Mist (MT) and Non-event (NE) days.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	MT	NE	MT	NE	MT/NE	MT/NE
NH ₄ ⁺	2.55	2.01	2.25	1.72	1.27	1.31
Na ⁺	1.09	1.61	0.18	0.29	0.68	0.65
K ⁺	0.18	0.20	0.11	0.10	0.92	1.04
nss-Ca ²⁺	0.29	0.25	0.05	0.05	1.15	0.96
Mg ²⁺	0.16	0.22	0.04	0.04	0.72	0.81
nss-SO ₄ ²⁻	6.08	4.86	5.46	4.32	1.25	1.27
NO ₃ ⁻	3.01	2.79	1.05	0.87	1.08	1.21
Cl ⁻	0.96	1.75	0.12	0.17	0.55	0.69
F ⁻	0.00 ₄	0.01	0.00 ₂	0.00 ₃	0.66	0.56
HCOO ⁻	0.03	0.06	0.02	0.02	0.59	0.85
CH ₃ COO ⁻	0.07	0.10	0.04	0.03	0.75	1.18
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.05	0.04	0.04	0.04	1.27	1.14

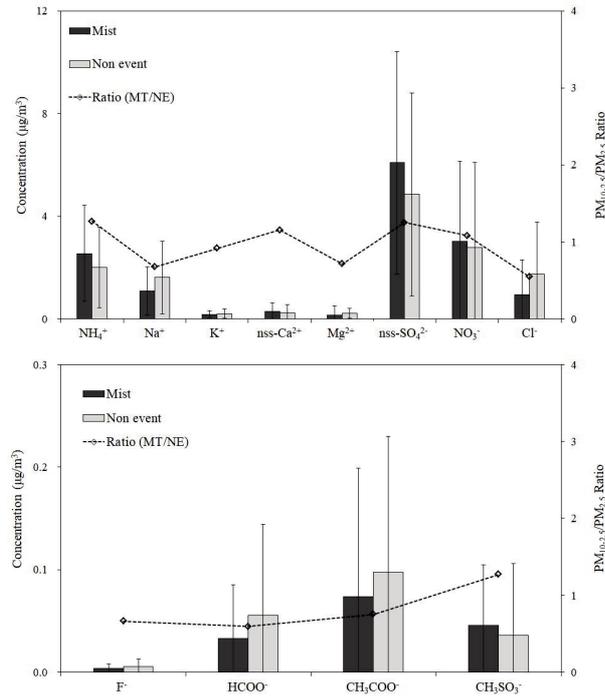


Figure 35. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in PM₁₀ particles during Mist (MT) and Non-event (NE) days.

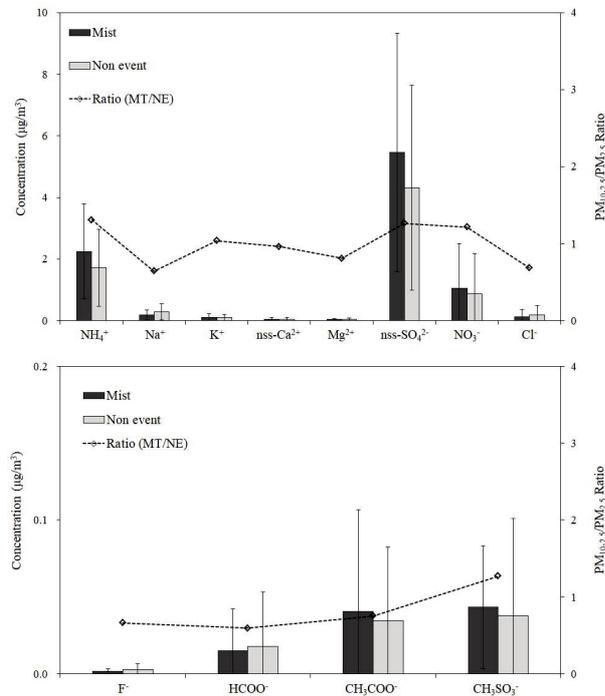
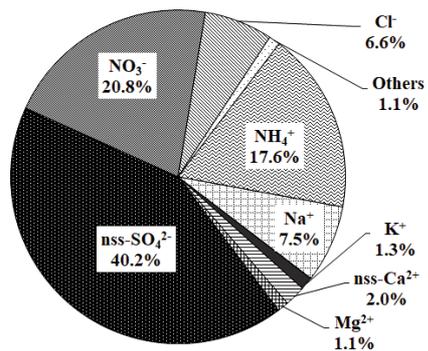
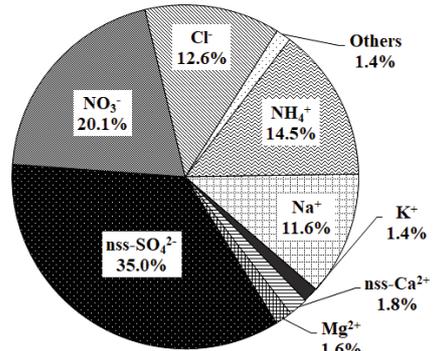


Figure 36. Comparison of concentrations of ionic species and their ratios in PM_{2.5} particles during Mist (MT) and Non-event (NE) days.



Others : F⁻ 0.03%, HCOO⁻ 0.2%,
CH₃COO⁻ 0.5%, CH₃SO₃⁻ 0.3%

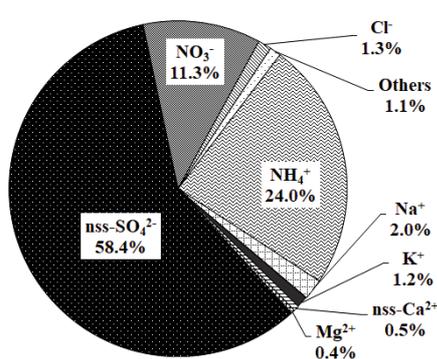
Mist



Others : F⁻ 0.04%, HCOO⁻ 0.4%,
CH₃COO⁻ 0.7%, CH₃SO₃⁻ 0.3%

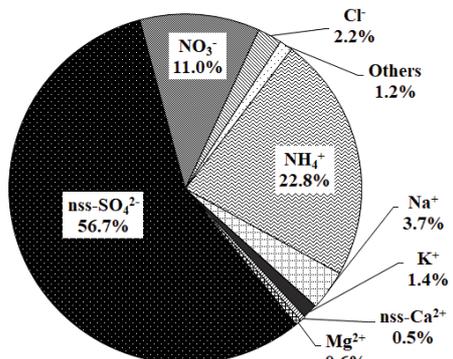
Non-event

Figure 37. Composition ratios of ionic species in PM₁₀ particles during Mist and Non-event days.



Others : F⁻ 0.02%, HCOO⁻ 0.2%,
CH₃COO⁻ 0.4%, CH₃SO₃⁻ 0.5%

Mist



Others : F⁻ 0.04%, HCOO⁻ 0.2%,
CH₃COO⁻ 0.4%, CH₃SO₃⁻ 0.5%

Non-event

Figure 38. Composition ratios of ionic species in PM_{2.5} particles during Mist and Non-event days.

박무 시 분석된 원소성분들의 농도를 입자별 상호 비교하여 그 결과를 Table 28과 Figure 39~40에 나타내었다. PM₁₀의 원소성분은 S > K > Al > Ca > Mg > Na > Fe > Zn > Ti > Mn > Pb > V > Ba > Ni > Cr > Cu > Sr > Cd > Mo > Co 순으로 농도가 높았다. PM_{2.5}에서는 S > Ca > Na > K > Fe > Al > Mg > Zn > Pb > V > Ti > Mn > Ba > Ni > Cr > Cu > Cd > Sr > Mo > Co 순으로 PM₁₀과 PM_{2.5} 모두 S 성분이 농도가 높은 것으로 나타났다.

인위적 기원의 S, Zn, Pb, Ni은 PM₁₀에서 각각 1440.5, 24.2, 7.7, 5.4 ng/m³로 나타났으며, PM_{2.5}에서는 각각 830.3, 25.8, 6.6, 2.5 ng/m³로 나타났다.

각 원소성분들의 조성을 비교한 결과 인위적 기원인(S, Zn, Pb Ni) 성분들은 박무 시 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 37.1 61.2% 의 조성을 차지하였다. 그리고 토양 기원(Al, Fe, Ca) 성분은 박무 시에 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 24.7, 18.2%, 해염 기원(Na, Mg)은 각각 15.3, 11.9%로 나타났다(Figure 41~42). 이러한 결과를 종합해 보면, 박무 시 원소성분의 농도는 인위적 기원의 성분들이 다른 기원 성분들에 비해 영향을 받는 것으로 조사되었다.

Table 28. Concentrations of elemental species and their ratios in PM₁₀ and PM_{2.5} particles during Mist (MT) and Non-event (NE) days.

Species	Concentrations (ng/m ³)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	MT	NE	MT	NE	MT/NE	MT/NE
Al	390.6	430.5	59.7	58.5	0.9	1.0
Fe	263.5	266.6	63.3	72.8	1.0	0.9
Ca	331.0	370.1	135.0	133.1	0.9	1.0
Na	304.1	840.8	131.9	156.2	0.4	0.8
K	867.0	460.1	103.2	107.5	1.9	1.0
Mg	306.1	302.4	36.0	36.4	1.0	1.0
S	1440.5	2124.5	830.3	882.6	0.7	0.9
Ti	14.7	14.4	3.9	3.8	1.0	1.0
Mn	10.8	10.6	3.9	4.4	1.0	0.9
Ba	5.9	4.5	2.8	2.5	1.3	1.1
Sr	2.2	2.1	0.6	0.4	1.0	1.5
Zn	24.2	28.3	25.8	27.2	0.9	0.9
V	6.7	5.3	4.8	4.1	1.3	1.2
Cr	2.4	3.4	1.8	2.0	0.7	0.9
Pb	7.7	8.2	6.6	6.1	0.9	1.1
Cu	2.3	2.8	1.5	2.6	0.8	0.6
Ni	5.4	5.6	2.5	2.3	1.0	1.1
Co	0.2	0.2	0.1	0.1	1.2	1.0
Mo	0.3	0.3	0.2	0.2	0.8	1.1
Cd	0.8	0.7	0.7	0.6	1.2	1.2

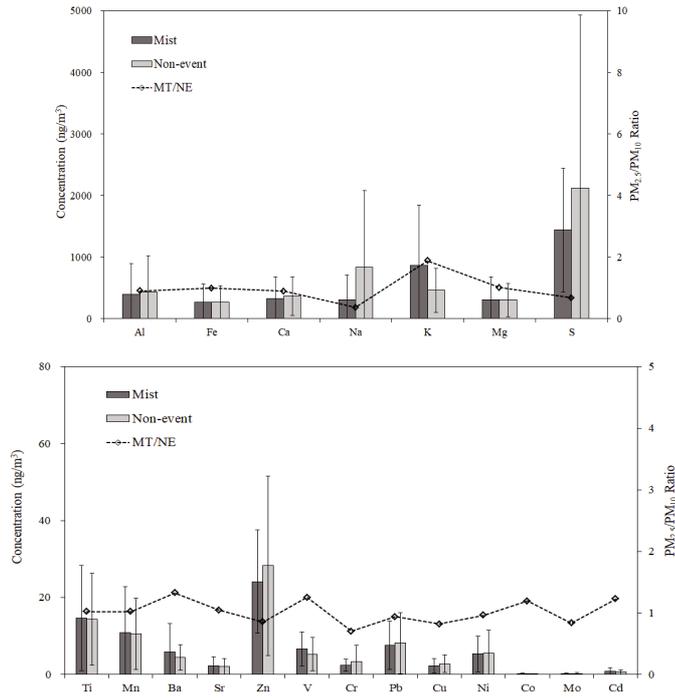


Figure 39. Comparison of concentrations of elemental species and their ratios in PM_{10} particles during Mist (MT) and Non-event (NE) days.

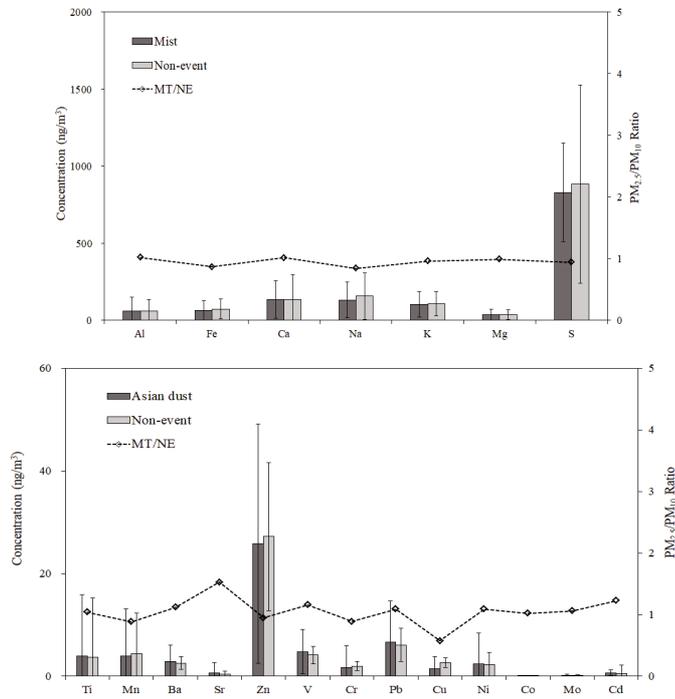
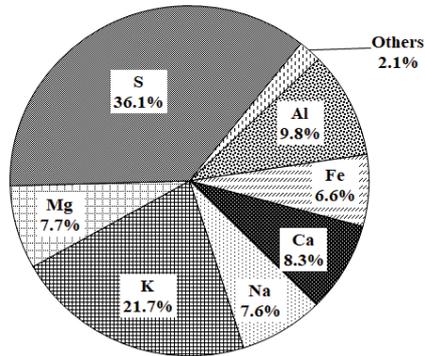
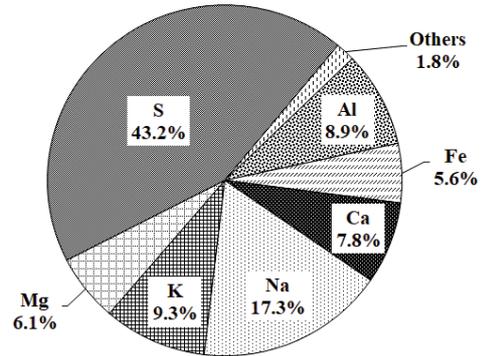


Figure 40. Comparison of concentrations of elemental species and their ratios in $PM_{2.5}$ particles during Mist (MT) and Non-event (NE) days.



Others : Ti 0.4%, Mn 0.3%, Ba 0.1%,
 Sr 0.1%, Zn 0.6%, V 0.2%,
 Cr 0.1%, Pb 0.2%, Cu 0.1%,
 Ni 0.1% Co 0.005%, Mo 0.01%,
 Cd 0.02%

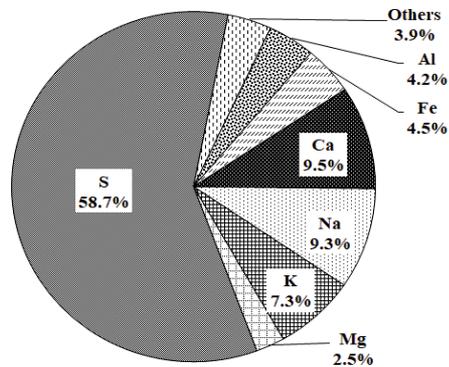
Mist



Others : Ti 0.3%, Mn 0.2%, Ba 0.1%,
 Sr 0.04%, Zn 0.6%, V 0.1%,
 Cr 0.1%, Pb 0.2%, Cu 0.1%,
 Ni 0.1% Co 0.003%, Mo 0.01%,
 Cd 0.01%

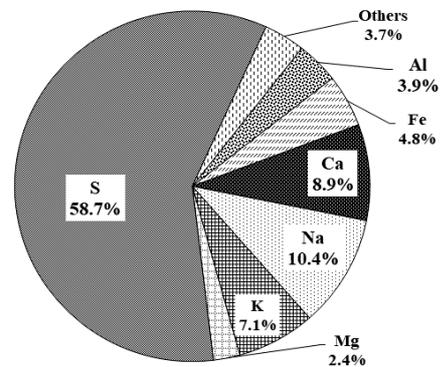
Non-event

Figure 41. Composition ratios of elemental species in PM₁₀ particles during Mist and Non-event days.



Others : Ti 0.3%, Mn 0.3%, Ba 0.2%,
 Sr 0.6%, Zn 1.8%, V 0.3%,
 Cr 0.1%, Pb 0.5%, Cu 0.1%,
 Ni 0.2% Co 0.005%, Mo 0.02%,
 Cd 0.05%

Mist



Others : Ti 0.3%, Mn 0.3%, Ba 0.2%,
 Sr 0.03%, Zn 1.8%, V 0.3%,
 Cr 0.1%, Pb 0.4%, Cu 0.2%,
 Ni 0.2% Co 0.005%, Mo 0.01%,
 Cd 0.04%

Non-event

Figure 42. Composition ratios of elemental species in PM_{2.5} particles during Mist and Non-event days.

5. 해양 및 토양의 영향

5.1 해양 농축인자

대기 미세먼지의 구성 성분은 발생기원에 따라 차이가 있지만 크게 해양, 토양, 오염기원 입자들로 나눌 수 있다. 그리고 이러한 입자들이 어떤 기원에 의해 유래되고 있는지는 농축인자(Enrichment Factor, EF)를 계산하면 추정할 수 있다. 이러한 농축인자는 각 기원에 대해 상대적인 농축 정도를 판단하는 방법으로, 지표성분을 중심으로 다른 성분의 상대 농도비를 비교하여 결과를 도출할 수 있다.

일반적으로 미세먼지 입자는 해양성분이 상당량 함유되며, 제주의 서쪽 끝에 위치한 고산의 경우 해안가에 위치해있어 그 영향이 클 것으로 예상된다. 이를 보다 정량적으로 확인하기 위하여 해양의 대표적인 성분인 Na^+ 을 지표성분으로 하여 주요 이온성분들에 대하여 해양농축계수를 다음의 식에 의해 계산하였다(김원형 등, 2003).

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

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

연구기간 중 기상현상별 각 성분들의 해양농축계수를 Table29에 나타내었다. 고산 지역의 PM_{10} 에서 Mg^{2+} , Cl^- 는 비현상일의 경우 각각 1.1, 0.6이었고, 황사 시 각각 1.5, 0.6 이었고, 연무 시 1.3, 0.5, 박무 시 1.2, 0.5로 모두 1의 가까운 EF 값

을 보아 해염의 영향을 받은 것으로 추정된다. 그리고 K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} 의 EF에서는 모든 기상현상에서 모두 1보다 큰 값을 나타내어 해염의 영향보다는 다른 기원의 영향을 받은 것으로 사료된다. $PM_{2.5}$ 의 해양농축계수 결과에서 Mg^{2+} , Cl^- 는 비현상일 각각 1.3, 0.3, 황사 시 1.9, 0.3, 연무 시 1.9, 0.2, 박무 시 1.6, 0.4로 모두 1과 가까운 EF값을 나타내어 해염의 영향을 받은 것으로 추정된다. 그러나 K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} 의 경우 모두 1보다는 큰 값을 나타내어 해염의 영향보다는 다른 기원의 영향을 받은 것으로 사료된다.

Table 29. Seawater enrichment factors for ionic species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ particles, classified by meteorological conditions.

PM ₁₀ Species	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$			
	Non-event	Asian Dust	Haze	Mist
K^+	3.1	4.6	8.9	4.2
Ca^{2+}	3.9	21.2	8.4	6.7
Mg^{2+}	1.1	1.5	1.3	1.2
SO_4^{2-}	12.1	9.1	31.7	22.3
Cl^-	0.6	0.6	0.5	0.5

PM _{2.5} Species	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$			
	Non-event	Asian Dust	Haze	Mist
K^+	9.2	14.3	39.4	0.3
Ca^{2+}	3.5	18.8	7.1	0.3
Mg^{2+}	1.3	1.9	1.9	0.4
SO_4^{2-}	59.5	44.0	157.2	188.8
Cl^-	0.3	0.3	0.2	0.4

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 토양의 지표성분으로 Al을 이용하여 다음의 식으로부터 토양농축인자를 구하였다(김원형 등, 2003).

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

식에서 $(C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$ 는 Taylor와 McLennan (1985)가 분석한 지각 성분의 조성을 기준으로 계산하였다. 이렇게 계산된 농축인자는 그 값이 1에 가까울수록 토양으로부터의 유입이 큼을 나타내고 1보다 클수록 토양보다는 다른 요인에 의해 유입되고 있음을 의미한다. Kang *et al.*(2011)은 $EF < 2$ 를 보인 원소들은 지각토양에서 유래한 것으로 판단하여 이와 같은 원소들을 SOMs (Soil-Originated Metals), $2 < EF \leq 10$ 의 범위를 지닌 원소들은 토양면지와 인위 배출원의 영향이 혼재하여 나타난 것으로 판단하여 MSMs (Mixed Sourced Metals)라고 분류하였다. $EF > 10$ 으로 높은 농축을 보이는 원소들은 주된 배출원이 지각을 구성하는 토양이 아닌 다양한 배출원들이 대기 부하에 기여한다고 판단하여 이들을 AOMs (Anthropogenic-Originated Metals)라고 분류하기도 하였다(이기호 등, 2018). Table 30~31에 연구기간 중 각 원소 성분들의 토양 농축 계수를 비교한 결과를 나타내었다.

PM₁₀, PM_{2.5} 입자 모두 모든 기상현상에서 토양기원으로 알려진 Fe, Ca과 미량 원소인 K, Mg, Ti, Mn은 비교적 작은 EF값을 나타내어 이 성분들은 대체적으로 암석의 풍화, 토양의 비산 등에 의해 대기 미세먼지에 유입되고 있는 것으로 예상된다. 반면에 Zn, V, Pb, Ni 등은 높은 EF 값을 보였고, 이들 성분들은 토양보다는 다른 요인들에 의해 대기중으로 유입되었을 가능성이 큰 것으로 예상된다 (Table 30~31).

Table 30. Crustal enrichment factors for elemental species in PM₁₀ particles, classified by meteorological conditions.

Species	$(C_x/C_{Al})_{\text{Aerosol}}/(C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$			
	Non-event	Asian Dust	Haze	Mist
Fe	1.4	0.7	1.5	1.9
Ca	2.3	2.7	2.3	3.6
K	3.1	1.4	6.4	5.5
Mg	4.2	5.5	4.7	5.2
Ti	3.6	2.7	4.0	5.2
Mn	3.3	3.4	3.7	6.1
Zn	72.9	10.6	68.7	134.4
Pb	94.8	14.8	98.0	240.2
Ni	64.9	42.9	69.0	77.4

Table 31. Crustal enrichment factors for elemental species in PM_{2.5} particles, classified by meteorological conditions.

Species	$(C_x/C_{Al})_{\text{Aerosol}}/(C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$			
	Non-event	Asian Dust	Haze	Mist
Fe	2.9	1.7	2.4	2.9
Ca	6.1	2.1	6.1	4.2
K	5.3	1.5	5.0	8.2
Mg	3.8	2.3	3.6	2.9
Ti	6.9	5.0	7.1	6.3
Mn	10.0	3.9	8.7	14.9
Zn	516.8	76.5	481.1	556.4
Pb	521.7	70.6	556.8	942.6
Ni	193.0	50.2	206.3	182.0

6. 산성화 및 중화 특성

6.1 기상현상별 산성화 특성

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

이를 확인하기 위해 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 의 산성 음이온($nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , $HCOO^-$, CH_3COO^-)과 염기성 양이온(H^+ , NH_4^+ , $nss-Ca^{2+}$)의 당량농도를 기상현상별로 산출하여 그 결과를 Table 32에 수록하였다. 표의 결과와 같이 비현상일에 양이온과 음이온의 당량농도 합은 PM_{10} 에서 각각 0.129, 0.149 $\mu eq/m^3$, $PM_{2.5}$ 에서 각각 0.099, 0.105 $\mu eq/m^3$ 로 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 에서 당량농도 합이 유사하게 나타났다.

황사 시 PM_{10} 에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 0.212, 0.212 $\mu eq/m^3$ 이고, $PM_{2.5}$ 는 각각 0.080, 0.083 $\mu eq/m^3$ 로 비슷한 수치를 보였다. 연무 시에는 PM_{10} 에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.419, 0.453 $\mu eq/m^3$, $PM_{2.5}$ 는 각각 0.294, 0.294 $\mu eq/m^3$ 로 유사한 수치를 나타내었다. 또 박무 시에는 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.162, 0.178과 0.133, 0.132 $\mu eq/m^3$ 로 확인되었다.

Table 32. Comparison between the sums of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in PM₁₀ and PM_{2.5} particles.

Meteorology	Equivalent Concentration ($\mu\text{eq}/\text{m}^3$)							
	PM ₁₀				PM _{2.5}			
	Cation		Anion		Cation		Anion	
Non-event	H ⁺	0.005	nss-SO ₄ ²⁻	0.101	H ⁺	0.004	nss-SO ₄ ²⁻	0.087
	NH ₄ ⁺	0.111	NO ₃ ⁻	0.045	NH ₄ ⁺	0.093	NO ₃ ⁻	0.013
	nss-Ca ²⁺	0.013	HCOO ⁻	0.001	nss-Ca ²⁺	0.002	HCOO ⁻	0.000 ₄
			CH ₃ COO ⁻	0.002			CH ₃ COO ⁻	0.001
	Total	0.129	Total	0.149	Total	0.099	Total	0.105
Asian Dust	H ⁺	0.007	nss-SO ₄ ²⁻	0.102	H ⁺	0.007	nss-SO ₄ ²⁻	0.063
	NH ₄ ⁺	0.114	NO ₃ ⁻	0.107	NH ₄ ⁺	0.063	NO ₃ ⁻	0.019
	nss-Ca ²⁺	0.091	HCOO ⁻	0.001	nss-Ca ²⁺	0.010	HCOO ⁻	0.000 ₂
			CH ₃ COO ⁻	0.002			CH ₃ COO ⁻	0.001
	Total	0.212	Total	0.212	Total	0.080	Total	0.083
Haze	H ⁺	0.011	nss-SO ₄ ²⁻	0.273	H ⁺	0.011	nss-SO ₄ ²⁻	0.205
	NH ₄ ⁺	0.380	NO ₃ ⁻	0.177	NH ₄ ⁺	0.279	NO ₃ ⁻	0.085
	nss-Ca ²⁺	0.028	HCOO ⁻	0.002	nss-Ca ²⁺	0.004	HCOO ⁻	0.002
			CH ₃ COO ⁻	0.001			CH ₃ COO ⁻	0.002
	Total	0.419	Total	0.453	Total	0.294	Total	0.294
Mist	H ⁺	0.006	nss-SO ₄ ²⁻	0.127	H ⁺	0.006	nss-SO ₄ ²⁻	0.114
	NH ₄ ⁺	0.141	NO ₃ ⁻	0.049	NH ₄ ⁺	0.125	NO ₃ ⁻	0.017
	nss-Ca ²⁺	0.015	HCOO ⁻	0.001	nss-Ca ²⁺	0.002	HCOO ⁻	0.000 ₃
			CH ₃ COO ⁻	0.001			CH ₃ COO ⁻	0.001
	Total	0.162	Total	0.178	Total	0.133	Total	0.132

PM₁₀과 PM_{2.5} 이온성분 분석 결과로부터 무기산 SO₄²⁻, NO₃⁻와 주요 유기산 음이온(HCOO⁻, CH₃COO⁻)을 중심으로 이들의 산성화 기여율을 조사하였다.(Table 33). 산성화 기여율은 분석한 산성 음이온의 당량농도 합에 대한 무기산 음이온과 유기산 음이온의 당량 농도비를 비교하여 두 성분의 산성화 기여도를 평가하였다. nss-SO₄²⁻의 산성화 기여율은 PM₁₀에서 비현상일, 황사, 연무, 박무 시 각각 67.9, 48.0, 60.3, 71.4%로 나타났고, PM_{2.5}에서는 각각 86.1, 76.2, 69.9, 86.3%로 PM₁₀과 PM_{2.5} 모두 박무 시 가장 높은 산성화 기여도를 보였다. 반면에 NO₃⁻의 산성화 기여율은 PM₁₀에서 비현상일, 황사, 연무, 박무 시 각각 30.2, 50.5, 39.1, 27.4%이었고, PM_{2.5}에서 각각 13.0, 22.9, 28.9, 12.9%로 PM₁₀은 황사 현상일. PM_{2.5}에서는 연무 현상일에 높은 산성화 기여율을 보였다.

유기산의 산성화 기여율을 위와 동일한 방법으로 조사하였다. 대기 중의 유기산은 aliphatic acid, olefinic acid, aromatic acid 등 100종 이상의 다양한 카르복시산 형태로 존재하며, 이중 가장 다량성분으로 포름산(HCOOH)과 아세트산(CH₃COOH)으로 알려져 있다(이동은 등, 2011). 본 연구에서는 HCOO⁻와 CH₃COO⁻의 당량농도를 기준으로 유기산 음이온의 산성화 기여율을 조사하였다. 유기산의 산성화 기여율은 PM₁₀ 입자에서는 비현상일, 황사, 연무, 박무 시 각각 1.9, 1.5, 0.7, 1.1%이고, PM_{2.5} 입자에서는 각각 0.9, 0.9, 1.2, 0.8%로 무기산에 비해 낮은 기여도를 보였다.

이러한 결과들을 종합해 보면, 제주도 고산지역 미세먼지의 산성화는 주로 무기산 음이온인 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻에 의한 영향을 크게 받으며, 이를 중화시키는 주요 성분은 H⁺, NH₄⁺, nss-Ca²⁺ 등의 염기성 양이온이 관여하고 있음을 알 수 있다.

Table 33. Acidity contributions of acidic anions during non-event, Asian dust, haze and mist days.

Meteorology	Acidity Contributions(%)							
	PM ₁₀				PM _{2.5}			
	Inorganic acid		Organic acid		Inorganic acid		Organic acid	
Non-event	nss-SO ₄ ²⁻	67.9	HCOO ⁻	0.8	nss-SO ₄ ²⁻	86.1	HCOO ⁻	0.4
	NO ₃ ⁻	30.2	CH ₃ COO ⁻	1.1	NO ₃ ⁻	13.0	CH ₃ COO ⁻	0.5
	Total	98.1	Total	1.9	Total	99.1	Total	0.9
Asian Dust	nss-SO ₄ ²⁻	48.0	HCOO ⁻	0.6	nss-SO ₄ ²⁻	76.2	HCOO ⁻	0.2
	NO ₃ ⁻	50.5	CH ₃ COO ⁻	0.9	NO ₃ ⁻	22.9	CH ₃ COO ⁻	0.7
	Total	98.5	Total	1.5	Total	99.1	Total	0.9
Haze	nss-SO ₄ ²⁻	60.3	HCOO ⁻	0.4	nss-SO ₄ ²⁻	69.9	HCOO ⁻	0.6
	NO ₃ ⁻	39.1	CH ₃ COO ⁻	0.2	NO ₃ ⁻	28.9	CH ₃ COO ⁻	0.6
	Total	99.3	Total	0.7	Total	98.8	Total	1.2
Mist	nss-SO ₄ ²⁻	71.4	HCOO ⁻	0.4	nss-SO ₄ ²⁻	86.3	HCOO ⁻	0.3
	NO ₃ ⁻	27.4	CH ₃ COO ⁻	0.7	NO ₃ ⁻	12.9	CH ₃ COO ⁻	0.5
	Total	98.9	Total	1.1	Total	99.2	Total	0.8

6.2 기상현상별 중화 특성

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

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

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

위 식에서 $[NH_4^+]$, $[nss - Ca^{2+}]$, $[nss - SO_4^{2-}]$, $[NO_3^-]$, $[HCOO^-]$, $[CH_3COO^-]$ 는 각 성분의 당량농도를 나타낸다.

비현상일에 암모니아 중화인자는 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 각각 0.75, 0.92를 보였고, 탄산칼슘에 의한 중화인자는 각각 0.09, 0.02를 나타내었다.

황사, 연무, 박무 시 PM_{10} 에서 암모니아 중화인자는 각각 0.21, 0.84, 0.84로 연무와 박무 시에 높았다. 그리고 탄산칼슘에 의한 중화인자는 각각 0.49, 0.09, 0.07로 황사 시에 탄산칼슘의 중화인자가 다른 현상일에 비해 높게 나타났다. 또한 $PM_{2.5}$ 에서 암모니아 중화인자는 각각 0.71, 0.95, 0.96로, 탄산칼슘에 의한 중화인자는 각각 0.13, 0.03, 0.01로 PM_{10} 과 유사한 특징을 보였다. 위의 결과들을 종합해보면, PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 산성물질의 중화는 주로 암모니아에서 연무와 박무 시 높게 나타나며, 탄산칼슘에 의한 중화는 PM_{10} 에서 주로 일어나고 황사 시에 높게 일어나는 것으로 조사되었다.

Table 34. Neutralization factors by ammonia and calcium carbonate in PM₁₀ and PM_{2.5} particles during non-event, Asian dust, haze and mist days.

Meteorology	Neutralization Factors			
	NF_{NH_3}		NF_{CaCO_3}	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
Non-event	0.75	0.92	0.09	0.02
Asian Dust	0.50	0.71	0.49	0.13
Haze	0.79	0.95	0.09	0.03
Mist	0.84	0.96	0.07	0.01

IV. 결론 및 요약

국내 배경지역인 제주도 고산측정소에서 대기 미세먼지를 채취하여 분석한 결과로부터 오염특성과 기상현상별 화학조성을 비교하였다.

연구기간의 PM₁₀, PM_{2.5} 질량농도는 각각 27.8±20.2 µg/m³ (n=332), 13.9±10.5 µg/m³ (n=300)이었다. PM₁₀ 이온성분은 nss-SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > Cl⁻ > Na⁺ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺ > CH₃COO⁻ > HCOO⁻ > CH₃SO₃⁻ > F⁻ 순으로 농도가 높았다. 이들 성분들의 조성은 이차오염물질(69.6%)이 가장 높고, 다음으로 해염(25.8%), 토양 성분(1.8%)순으로 높은 조성비를 나타내었다. 원소성분은 S 농도가 2124.5 ng/m³로 가장 높고, 인위(44.4%), 해염(23.4%), 토양(21.9%) 성분 순으로 높은 조성비를 나타내었다.

PM_{2.5} 이온성분은 nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺ > Cl⁻ > K⁺ > Mg²⁺ > nss-Ca²⁺ > CH₃SO₃⁻ > CH₃COO⁻ > HCOO⁻ > F⁻ 순이었고, 이온조성은 이차오염물질(90.5%), 해염(6.5%), 토양(0.5%) 순으로 높은 조성비를 나타내었다. 원소성분들의 조성은 인위(61.1%) 성분이 높고, 다음으로 토양(19.9%), 해염(7.3%) 성분이 높은 조성비를 나타내었다.

PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비는 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺이 모두 0.9로 PM_{2.5}에 주로 분포하고, NO₃⁻, nss-Ca²⁺, Na⁺, Cl⁻은 상대적으로 PM₁₀에 많이 분포하는 경향을 보였다.

주성분분석(PCA) 결과, PM₁₀은 해염 영향이 가장 크고 다음으로 인위적 기원과 토양 기원 성분 영향을 많이 받는 것으로 평가되었다. 그러나 PM_{2.5}에서는 인위적 기원 영향이 가장 크고 다음으로 해염, 토양 영향을 많이 받는 것으로 추정된다.

기상현상별로는 황사 시 PM₁₀ 질량농도는 비현상일에 비해 3.9배 증가하였고, nss-Ca²⁺ 농도가 PM₁₀에서 7.2배, PM_{2.5}에서 4.1배 증가하였다. 또 토양기원의 Al, Fe, Ca, Mn, Ba, Sr 농도가 PM₁₀에서 2.9~6.5배 증가하였다. 연무 시에는 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ 농도가 PM₁₀에서 2.7~3.9배, PM_{2.5}에서 2.3~6.1배 상승하였다. 또 박무 시에는 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺ 농도가 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 모두 1.3배 증가하였다. 이처럼 제주지역 미세먼지는 황사 시에 PM₁₀에서 토양 성분, 연무와 박무 시에는 PM_{2.5}에서 이차오염물질의 농도가 증가하는 기상현상별 특성을 확인할 수 있었다. 또한 기상현상별 해양 및 토양 농축인자 비교 결과 미세먼지의 Mg²⁺,

Cl⁻ 성분은 주로 해양으로부터 유입된 반면, Fe, Ca, K, Mg, Ti, Mn 성분들은 주로 토양으로부터 유입된 것으로 평가되었다.

산성화와 중화 특성 비교 결과, 미세먼지의 산성화에는 주로 황산과 질산이 영향을 미치고 있고, 이들의 중화반응은 연무와 박무 시에는 주로 암모니아에 의해서 일어나고, 황사 시에는 PM₁₀에서 탄산칼슘에 의한 중화 기여도가 크게 증가하는 경향을 보였다.

역궤적 군집분석 결과에서는 기류가 주로 중국대륙으로부터 제주지역으로 유입되었고(63%), 이때 이차오염물질인 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 성분들의 농도가 PM₁₀, PM_{2.5} 모두 높은 것으로 확인되었다. 이를 통하여 제주지역 미세먼지는 중국에서 유입되는 월경성 오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 확인되었다.

본 연구를 통해 국내 대표 배경지역인 제주도 고산지역의 미세먼지는 중국에서 유입되는 기류의 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 그리고 기상현상에 따라 연무와 박무 시에는 PM_{2.5}에서 인위적 기원 성분의 농도가 높게 증가하지만, 황사 시에는 PM₁₀에서 토양기원 성분의 농도가 높은 특징을 나타내었다.

V. 참 고 문 헌

1. 강병욱, 이항성 (2015), 충주시 초미세먼지($PM_{2.5}$)의 배출원 기여도 추정 에 관한 연구 한국대기환경학회지. 31(5), 437-448.
2. 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997~2001년 제주도 고산지역 $PM_{2.5}$ 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
3. 고태웅 (2015) 제주도 도심지역에서 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 조성 특성, 제주대학교 석사학위 논문.
4. 김기현, 최규훈, 강창희 (2002), 2001년 봄철 서울시 북동부지점에서 관측한 중금속성분의 농도분포, 23(6), 한국지구과학학회지, 514-525.
5. 김나경 (2004) 고산에서 측정된 입자상 질산염 농도특성, 이화여자대학교 과학기술대학원 석사학위 청구논문.
6. 김륜경 (2019) 제주도 고산지역 대기 에어로졸의 기상현상별 화학 조성 및 오염 특성 : 2017년 측정, 제주대학교 대학원, 석사학위 논문
7. 김민영 (2006) 황사 발생 시 서울 대기미세먼지의 농도변화, 설비저널 35(4), 16-20.
8. 김병화 (1999), 수원지역 대기질 관리를 위한 $PM_{2.5}$ 와 PM_{10} 의 화학적 특성의 통계분석, 경희대학교 석사학위 논문.
9. 김선영, 이승호 (2013), 한국에 출현한 황사의 발원지별 기상 특성 분석, 대한지리학회지, 48(2), 167-183.
10. 김선영, 이승호, (209) 한국의 황사 출현에 영향을 미치는 요인에 관한 연구, 대한지리학회지, 4(6), 675-690.
11. 김수미, 김길성, 현성수, 김정하, 김명찬, 김봉진, 이기호 (2018) 2017년 제주도 대기 중 $PM_{2.5}$ 의 화학적 조성과 오염원 추정, 한국환경분석학회지, 21(2), 61-70.
12. 김수영 (2019), 2017년 제주도 한라산 1100고지 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 미세먼지의 장거리 이동 특성, 제주대학교 대학원, 석사학위 논문.
13. 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003), 제주도 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
14. 나덕재, 이병규 (2000), 산업도시 대기 중 PM_{10} 의 농도 및 금속원소 성분의 특성 연구, 16(1), 23-35.
15. 노영민, 정진상, 김정은, 김준 (2006) GIST 다파장 Raman Lidar를 이용한 2005년 10월에 관측된 연무 현상 의 광학적·미세물리적 특성 관측, 한국기상학회 학술회 논문집, 102-103.

16. 류성운, 김영준 (2005) 3-Stage Drum 샘플러를 이용한 광주 도심지역의 봄철과 여름철 PM_{2.5} 원소적 조성비교, 한국대기환경학회지, 21(6), 699-708.
17. 문지용, 김영복, 이지영, 정기호 (2001), 울산대기 중 중금속 분포 특성, Analytical science & technology, 14(5) 442-450.
18. 박진수, 김창환, 이정주, 김진호, 황의현, 김신도 (2010) 서울지역 미세먼지의 화학적 구성 특성에 관한 연구, 한국도시환경학회지, 10(3), 293-303.
19. 박태현, 안준영, 최진수, 임용재, 박진수, 김정호, 오준, 이용환, 홍유덕, 홍지형, 최용주, 이태형 (2017), 한반도 서부유입권역에서 대기 중 에어로졸 성분의 물리화학적 특성 연구 III. 화학적 거동 및 장거리 이동, 한국대기환경학회지, 32(2), 124-13.
20. 방민석 (2018) 환경안보 차원에서 보는 월경성 대기오염 문제 해결을 위한 정책 과제: 동북아 환경 거버넌스 구축을 중심으로, 평화학연구, 19(1), 27-252.
21. 배수야, 김용표 (2003), 수도권에서 아황산가스의 황산염으로 전환 시 각 과정의 상대적 기여도, 한국대기환경학회, 19(4), 451-465.
22. 배현주 (2014), 서울시 미세먼지(PM₁₀)와 초미세먼지(PM_{2.5})의 단기노출로 인한 사망영향, 한국환경보건학회지 40(5), 346-354.
23. 변진여, 조성환, 김현용, 한영지 (2018) 춘천시 대기 중 PM_{2.5} 및 금속성분의 장기간 농도 특성, 한국대기환경학회지, 34(3), 406-417.
24. 부준오 (2019), 제주도 고산지역 PM₁₀, PM_{2.5} 화학조성의 장기변동 특성, 제주대학교 대학원, 석사학위 논문.
25. 송금주, 문영훈, 주종호, 이아영, 이재복 (2018), 석탄화력발전시설에서 배출되는 TSP, PM₁₀, PM_{2.5}의 유해중금속 분포, 한국환경분석학회지 21(3), 172-180.
26. 송승주, 김정은, 임은하, 차주완, 김준 (2015) 2010년 서울에서 관측한 황사와 연무사례의 물리, 화학, 광학적 특성비교, 한국대기환경학회지, 31(2), 131-142.
27. 송정민, 박숙영, 강희주, 김원형, 강창희 (2019) 제주도 한라산 1100고지와 고산 지역 미세먼지의 오염 특성, 한국환경분석학회지, 22(3), 135-144.
28. 신동호, 노영민 (2016), 황사 발원지에서 선포토미터를 활용한 에어로졸의 광학적 특성 산출과 미세먼지 속 황사구분, 대한원격탐사학회지, 32(3), 245-251.
29. 신수현 (2017), 2016년 봄철 제주도 고산지역 대기 에어로졸의 기상현상별 화학조성, 제주대학교 대학원, 석사학위 논문.
30. 심상규, 강창희, 김용표 (1994), 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기환경학회지, 10(2), 98-104.
31. 오세원 (2011), 천안시 대기 입자 중 수용성 이온성분의 계절적 특성 및 요인 분석을 통한 오염기여도 평가, 12(2), 1020-1026.

32. 유근혜, 박승식, 김영성, 신혜정, 임철수, 반수진, 유정아, 강현정, 서영교, 강경식, 조미라, 정선아, 이민희, 황태경, 강병철, 김효선 (2018), 대기오염집중측정소별 2013 ~ 2015년 사이의 PM_{2.5} 화학적 특성 차이 및 유발인자 조사, 한국대기환경학회지, 34(1), 16-37.
33. 이규민, 은승희, 김병곤, 장문정, 박진수, 안준영, 정경원, 박일수 (2017) 2011 ~ 2013년 한반도에서 관측된 다양한 연무의 분류 및 광학특성, 한국기상학회, 27(2), 225-233.
34. 이동은, 김원형, 조은경, 한종현, 강창희, 김기현 (2011), 제주도 고산지역 대기미세입자의 산성화 및 중화 특성: 2008년 측정 결과, 한국대기환경학회지, 27(5), 603-613.
35. 이미숙, 정진도 (2012) 고비사막으로부터 황사수송이 가을에 강릉시의 시간별 PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁ 간의 농도차비와 상관관계에 미치는 영향, 한국환경과학회지, 21(2), 217-231.
36. 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.
37. 이용기, 이기종, 이재성, 신은상 (2012) 미세먼지 입경농도 분포의 지역별 특성, 한국대기환경학회지, 28(6), 666-674.
38. 이용기, 이기종, 이재성, 신은상 (2012) 미세먼지 입경농도 분포의 지역별 특성, 한국대기환경학회지, 28(6), 66-674.
39. 이재운 (2017), 국내 배경지역 미세먼지의 화학조성 및 배출 특성: 2013~2015년 측정, 제주대학교 석사학위 논문.
40. 이준복, 강미혜, 안미진, 김영호, 유승성, 신덕영, 전은미, 김홍주, 정권 (2008), 2007년 서울지역 연무 사례 조사, 한국대기환경학회 2008년 춘계학술대회논문집, 540-541.
41. 이해영, 김승범, 김수민, 송승주, 전영신 (2011), 짙은 황사와 연무가 공존한 대기의 에어로솔 특성: 2009년 3월 15~17일, 한국대기환경학회지, 27(2), 160-168.
42. 임득용 (2014) 장기간 모니터링 자료를 이용한 PM_{2.5} 오염특성 분석 및 오염원 기여도 추정, 경희대학교 박사학위 논문.
43. 전영신, 임주연, 최병철 (2003), 황사현상과 연무현상에 따른 서울의 봄철 에어로솔 특성, 한국기상학회지, 39, 459-474.
44. 조현영, 김철희 (2010), 연무와 연관된 동아시아의 종관기상 특성, Atmosphere, 20(2), 161-172.
45. 조현영, 김철희 (2011) 장거리 수송 연무 발생과 연관된 우리나라 대도시 대

- 기질 특성, 한국대기환경학회지, 27(1), 73-86.
46. 한상희, 김용표 (2015) 서울시 대기 중 초미세먼지(PM_{2.5}) 질량과 화학성분 농도의 장기 변동 추이, 한국대기환경학회지, 31(2), 143-156.
 47. 허미숙, 김영호, 신덕영, 윤호균, 정호진, 김홍주, 이승천, 정 권 (2009) 서울시 대기 미세먼지(PM₁₀, PM_{2.5})에 함유된 무기원소 원소성분의 발생원 평가, 한국대기환경학회 2009 춘계학술대회 논문집, 321-322.
 48. 현동림 (2014), 국내 배경지역 대기 미세먼지의 기상현상별 화학조성 비교: 2012-2013년 측정, 제주대학교 대학원, 석사학위 논문.
 49. 환경부 (2009), PM_{2.5} 대기환경기준설정 공청회 개최(2009.06.29. 보도자료).
 50. 환경부 (2013) 최근 미세먼지 현황 및 대응방향(2013.11.05. 보도자료).
 51. 환경부 (2013), 제2차 황사피해방지종합대책(2013.03.14., 정책자료).
 52. 환경부 (2014), 황사 바로알기(2014.03.18. 발행물), 기후대기정책과.
 53. 환경부 (2018), 미세먼지[PM_{2.5}] 환경기준 미국 일본 수준으로 강화(2018.03.21. 보도자료).
 54. 환경부 (2019), 미세먼지 고농도 시기('19.12~'20.3)대응 특별대책.
 55. 환경부 (2019), 미세먼지 관리 종합계획(2020~2024).
 56. 황길영, 이미혜, 신범철, 이강웅, 이재학, 심재설 (2008), 이어도 해양과학기지 에서 관측된 PM_{2.5} 농도와 이온조성, 한국대기환경학회지, 24(5), 501-511.
 57. 황수희 (2015) 도시지역의 초미세먼지(PM_{2.5}) 농도와 호흡기계 및 순환기계 질환의 영향 연구, 연세대학교 석사학위 논문.
 58. 황인조 (2019) 경북지역 산업단지의 대기 중 PM_{2.5}의 화학적 특성, 한국 대기 환경학회지, 35(3), 336-345.
 59. Aardenne, J.A., G.R. Carmichael, H. Levyl, D. Streers, and L. Hordijk (1999) Anthropogenic NO_x emissions in Asia in the period 1990-2020, Atmospheric Environment, 33, 633-646.
 60. Allen, A. G., E. Nemitz, J. P. Shi, R. M. Harrison, and J. C. Greenwood (2001), Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. Atmospheric Environment, 35, 4581-4591.
 61. Arsene, C., R. I. Olariu, P. Zarmpas, M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos (201) Ion composition of coarse and fine particles in Iasi, north-eastern Romania: Implications for aerosols chemistry in the area, Atmospheric Environment, 45, 906-916.
 62. Choi, G.H., K.H. Kim, C.H. Kang, and J.H. Lee (2003) The influence of the Asian dust on the metallic composition of fine and coarse particles

- fractions, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 19(1), 45–56.
63. Choi, H. (2011) Characteristics of hourly variation of gaseous pollutant concentration at Gangneung, Korea for Yellow Sand Event period in winter—case study of February 14 - 16, 2005, *Journal of Climate Research*, 6(1), 59–76.
 64. Donaldson, K., and MacNee, W (2001) “Potential mechanisms of adverse pulmonary and cardiovascular effects of particulate air pollution PM_{10} ”, *International Hygiene and Environmental Health*, 203(5), 411–415.
 65. Galloway, J.N. and W.C. Keene (1989), Processes controlling the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , $HCOO_T$ and CH_3COO_T in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427–443.
 66. Geng, N., J. Wang, Y. Xu, W. Zhang, C. Chen, and R. Zhang (2013) $PM_{2.5}$ in an industrial district of Zhengzhou, China: Chemical composition and source apportionment, *Particuology*, 11(1), 99–109.
 67. Ghim, Y.S.(2011) Impacts of Asian Dust on Atmospheric Environment, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 27(3), 255–271.
 68. Ho, K. F., S. C. Lee, C. K. Chan, J. C. Yu, J. C. Chow, and X. H Yao (2003), Characterization of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31–39.
 69. Kang, B.-W., H.S. Lee, and H.-K. Kim(1997) A seasonal variation of acidic gases and fine particle species in Chongju area, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 13(5), 333–343.
 70. Kang, B.-W., M.-H. Jeong, J.-M. Jeon, and H.S. Lee (2011a) The characteristics of $PM_{2.5}$ and acidic air pollutants in the vicinity of industrial complexes in Gwangyang, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 27(1), 16–29.
 71. Kang, C. H., and W. H. Kim (2002), Studies on pollution characteristics and sources of precipitation in Jeju Island, *J . Kor. Soc. Atmos. Envi.*, 18(E4), 191–201.
 72. Kang, C. H., S. B. Hong, W. H. Kim, H. J. Ko, S. B. Lee, and J. M. Song (2006), Study on acidification and neutralization characteristics of precipitation in Jeju City between 1997 and 2005, *J . Kor. Soc. Atmos Envi.*, 22(4), 487–498.
 73. Kang, C. H., W. H. Kim, and W. Lee (2003), Chemical composition characteristics of precipitation at two sites in Jeju Island, *B. Kor. Che. Soc.*, 24(3), 363–368.

74. Kang, C. M., B. W. Kang, and H. S. Le (2006) Source identification and trends in concentrations of gaseous and fine particulate principal species in Seoul, South Korea, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 56, 91–921.
75. Kim, M. Y. (2006) *Magazine of the SAREK*, 35(4), 16–20 .
76. Kim, Y.P (2006) Air Pollution in Seoul Caused by Aerosol, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 22(5), 535–553.
77. Ko, H.J., Song, J.M., Cha, J.W., Kim, J.E., Ryoo, S.B., Kang C.H. (2016) Chemical Composition Characteristics of Atmospheric Aerosols in Relation to Haze, Asian Dust and Mixed Haze-Asian Dust Episodes at Gosan Site in 2013, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(3), 289–304.
78. Korea Meteorological Administration (KMA) (2013), *The weather encyclopedia*.
79. Kotamarthi, V.R. and G.R.Carmichael (1990), The long range transport of pollutants in the Pacific rim region, *Atmospheric Environment*, 24A(6), 1521–1534.
80. Kumar, D., and Jugdutt B. I. (2003) Apoptosis and oxidants in the heart, *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, 142, 288–297.
81. Lee, H.-D., G.-H. Lee, I.-D. Kim, J.-S. Kang, and K.-J. Oh (2013) The Influences of Concentration Distribution and Movement of Air Pollutants by Sea Breeze and Mist around Onsan Industrial Complex, *Clean Technology*, 19(2), 95–104.
82. 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.
83. McMurry, P., M. Shepherd, and J. Vickery (2004) *Particulate Matter Science for Policy Makers; a NARSTO Assessment (Chapter 3)*, Cambridge University Press, U.K.
84. NIER (2011) 2010 The Annual report for operating result of air pollution intensive monitoring stations.
85. Oravisjärvi, K., K. L. Timonen, T. Wiikinkoski, A. R. Ruuskanen, K. Heinänen, and J. Ruuskanen (2003) Source contributions to PM_{2.5} particles in the urban air of a town situated close to a steel works, *Atmospheric Environment* , 31(8), 1013–1022.
86. Pan, Y.P., Wang, Y.S., Zhang, J.K., Liu, Z.R., Wang, L.L., Tian, S.L., Tang, G.Q., Gao, W.L., 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.
87. 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*.
 88. Park, G.H., J.W. Jeong, and J.G. Choi (2012) Evaluation of Pollution Characteristics and Chemical Composition of PM_{2.5} in the Ambient Air of Busan (III), *The Annual Report of Busan Metropolitan city Institute of Health & Environment*, 22(1), 142–159.
 89. Park, S.M., K.J. Moon, J.S. Park, H.J. Kim, J.Y. Ahn, and J.S. Kim (2012) Chemical Characteristics of Ambient Aerosol during Asian Dusts and High PM Episodes at Seoul Intensive Monitoring Site in 2009, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 28(3), 282–293.
 90. Park, S.S., Jung, S.A., Gong, B.J., Cho, S.Y., Lee, S.J. (2013a) Characteristics of PM_{2.5} haze episodes revealed by highly time-resolved measurements at an air pollution monitoring Supersite in Korea, *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 957–976.
 91. Russell, A.G., Brunekreef, B. (2009) A focus on particulate matter and health, *Environmental Science and Technology*, 43, 4620–4625, DOI: 10.1021/es9005459.
 92. 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 Total Environment*, 700, 134527.
 93. Savoie, D. L., J. M. Prospero, 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.
 94. Song, J.M., Bu, J.O., Yang, S.H., Lee, J.Y., Kim, W.H., Kang, G.H. (2016) Influences of Asian Dust, Haze, and Mist Events on Chemical Compositions of Fine Particulate Matters at Gosan Site, Jeju Island in 2014, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 32(1), 67–81.
 95. Song, Y., X. Wang, X. Maher, B.A. Lia, F. Xu, C. Liu, X. Sun, and X. Zhang (2016) The spatial-temporal characteristics and health impacts of ambient fine particulate matter in China, *Journal of Cleaner Production*, 112, 1312–1318.
 96. Su-Mi Kim, Myeong-Chan Kim, Kil-Seong Kim, Ki-Ho Lee (2019)

- Characteristics of the Concentration Variations and Air Mass Routes during the High-concentration Events of Particulate Matter in the Jeju Area in 2016, *J. of the Korea Society for Environment Analysis*, 22(2) 61-69.
97. Szigeti, T., V. G. Mihucz, M. Ovari, A. Baysal, S. Atilgan, S. Akman, and G. Zaray (2013), Chemical characterization of PM_{2.5} fractions of urban aerosol collected in Budapest and Istanbul, *Microchemical Journal*, 107, 86-94.
 98. United Nation Environment Programme (2002) *The Asian Brown Cloud: Climate and Other Environmental impacts*.
 99. Y. J. Lee, S. A. Jung, M. R. Jo, S. J. Kim, M. K. Park, J. Y. Ahn, Y. S. Lyu, W. J. Choi, Y. D. Hong, J. S. Han and J. H. Lim, *J. KOSAE*, 30(5), 434-448 (2014).
 100. Zhang, R., Z. Shen, T. Cheng, M. Zhang, Y. Liu (2010) The Elemental Composition of Atmospheric Particles at Beijing during Asian Dust Events in Spring 2004, *Aerosol and Air Quality Research*, 10, 67-75.
 101. Zhang, X. and R. Arimoto (1993) Atmospheric trace elements over source regions for Chinese dust: concentrations sources and atmospheric deposition on the losses plateau, *Atmospheric Environment*, 27A(13), 2051-2067.
 102. Zheng Wong, Xiaopaing Wang, Chongguo Tian, Yingjun Chen, Shanfei Fu, Lin Qu, Ling Ji, Jun Li, Gan Zhang (2018) PMF and PSCF based source apportionment of PM_{2.5} at a regional background site in North China, *Atmospheric Research*, 203, 207-215.
 103. Zhuang, L., and B. J. Huebert (1996) Lagrangian analysis of the total ammonia budget during Atlantic Stratocumulus Transition Experiment/Marine Aerosol and Gas Exchange, *Journal of Geophysical Research Atmosphere*, 101, 4341-4350.