



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 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

2010~2011년 제주도 고산지역
PM₁₀, PM_{2.5} 미세입자의 화학조성

濟州大學校 大學院

化 學 科

李 承 勳

2013年 2月

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	v
ABSTRACT	vii
I. 서 론	1
II. 연구 방법	3
1. 측정소 설비 및 측정기기	3
1) 측정소 설비	3
2) 측정기기	3
2. 대기미세입자 시료의 채취 및 분석	5
1) PM ₁₀ 미세입자 시료 채취	5
2) PM _{2.5} 미세입자 시료 채취	5
3) 질량농도 측정	5
4) 수용성 이온성분 분석	6
5) 원소성분 분석	8
6) 역궤적 분석	10
III. 결과 및 고찰	11
1. PM ₁₀ 과 PM _{2.5} 미세입자의 질량농도	11
1) 미세입자 질량농도 측정 결과	11
2) 자동측정망 PM ₁₀ 과의 비교	13
2. 분석 데이터의 이온 수치 비교	16
3. PM ₁₀ PM _{2.5} 성분 농도 비교	18
1) PM ₁₀ 이온성분의 농도 및 조성	18
2) PM ₁₀ 원소성분의 농도 및 조성	22
3) PM _{2.5} 이온성분의 농도 및 조성	27
4) PM ₁₀ 과 PM _{2.5} 이온성분 입경별 분포 비교	31
5) 계절별 성분 농도 비교	33

4. 황사 시 미세입자 조성 특성	42
1) 황사의 발생 및 이동경로	42
2) 황사 시 미세입자의 질량농도 변화	44
3) 황사 시 PM ₁₀ 이온성분 농도	47
4) 황사 시 PM ₁₀ 원소성분 농도	51
5) 황사 시 PM _{2.5} 이온성분 농도	57
5. PM ₁₀ , PM _{2.5} 미세입자 성분의 배출원 특성	60
1) 해양 및 토양의 영향	60
2) 미세입자 성분들 간의 상관성	64
3) 미세입자 성분의 발생기원 조사	67
IV. 결론 및 요약	71
V. 참 고 문 헌	72

List of Tables

Table 1. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for IC analysis. (n=7)	7
Table 2. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-OES analysis.	9
Table 3. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-MS analysis.	10
Table 4. Mass concentrations of PM ₁₀ and PM _{2.5} fine particles at Gosan Site during Non-Asian Dust periods.	12
Table 5. Comparison of average mass concentrations of PM ₁₀ and PM _{2.5} fine particles at Gosan and other site.	13
Table 6. Concentrations of ionic species in PM ₁₀ fine particles.	20
Table 7. Concentrations of elemental species in PM ₁₀ fine particles.	24
Table 8. Concentrations of elemental species in PM ₁₀ fine particles at Gosan and other sites.	26
Table 9. Concentrations of ionic species in PM _{2.5} fine particles.	29
Table 10. Concentrations of ionic species and their ratio in PM ₁₀ and PM _{2.5} fine particles.	32
Table 11. Seasonal mean concentrations of ionic species in PM ₁₀	35
Table 12. Seasonal mean concentrations of ionic species in PM _{2.5}	36
Table 13. Seasonal concentrations of elemental species in PM ₁₀	39
Table 14. PM ₁₀ and PM _{2.5} mass concentrations during Asian Dust (AD) events.	46
Table 15. AD/NAD ratios of mass concentrations for PM ₁₀ and PM _{2.5} fine particles.	46
Table 16. Ionic concentrations of PM ₁₀ fine particle during Asian Dust events and Non-Asian Dust periods.	48
Table 17. AD/NAD ratios of ionic concentrations in PM ₁₀ fine particles.	49
Table 18. Elemental concentrations of PM ₁₀ fine particle during Asian Dust	

events and Non-Asian Dust periods.	53
Table 19. AD/NAD ratios of elemental concentrations in PM ₁₀ fine particles.	54
Table 20. Ionic concentrations of PM _{2.5} fine particles during Asian Dust events and Non-Asian Dust periods.	58
Table 21. AD/NAD ratios of ionic concentrations in PM _{2.5} fine particles.	59
Table 22. Seawater enrichment factors for ionic species of PM ₁₀ and PM _{2.5} fine particles.	62
Table 23. Crustal enrichment factors for elemental species of PM ₁₀ fine particles.	63
Table 24. Cross correlations between ionic species of PM ₁₀ fine particles.	65
Table 25. Cross correlations between ionic species of PM _{2.5} fine particles.	65
Table 26. Cross correlations between elemental species of PM ₁₀ fine particles.	66
Table 27. Rotated varimax factor analysis for ionic species of PM ₁₀ fine particles.	69
Table 28. Rotated varimax factor analysis for ionic species of PM _{2.5} fine particles.	69
Table 29. Rotated varimax factor analysis for elemental species of PM ₁₀ fine particles.	70

List of Figures

Figure 1. Mass concentration variations of PM ₁₀ and PM _{2.5} fine particles at Gosan Site.	12
Figure 2. Comparison of PM ₁₀ mass concentration between this study and the data of Gosan Observation Network.	14
Figure 3. Correlation of PM ₁₀ mass concentrations between this study and the data of Gosan Observation Network.	14
Figure 4. Comparison of PM ₁₀ mass concentration between this study and the data of Gosan Observation Network during Non-Asian Dust periods.	15
Figure 5. Correlation of PM ₁₀ mass concentration between this study and the data of Gosan Observation Network during Non-Asian Dust periods.	15
Figure 6. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ vs. $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM ₁₀ species.	17
Figure 7. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ vs. $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM _{2.5} species.	17
Figure 8. Ionic concentrations of PM ₁₀ fine particles.	20
Figure 9. Composition ratio of ionic species in PM ₁₀ fine particles.	21
Figure 10. Elemental concentrations of PM ₁₀ fine particles.	25
Figure 11. Composition ratio of elemental species in PM ₁₀ fine particles.	25
Figure 12. Ionic concentrations of PM _{2.5} fine particles.	29
Figure 13. Composition ratio of ionic species in PM _{2.5} fine particles.	30
Figure 14. Concentrations of ionic species in PM ₁₀ and PM _{2.5} fine particles.	32
Figure 15. Seasonal comparison of ionic concentrations in PM ₁₀ fine particles.	35
Figure 16. Composition ratio of ionic species in PM ₁₀ fine particles during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.	36

Figure 17. Seasonal comparison of ionic concentrations in PM _{2.5} fine particles.	37
Figure 18. Composition ratio of ionic species in PM _{2.5} fine particles during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.	37
Figure 19. Seasonal comparison of elemental concentrations in PM ₁₀ fine particles.	40
Figure 20. Composition ratio of elemental species in PM ₁₀ fine particles during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.	41
Figure 21. 5-Day backward trajectories for the Asian Dust event on March 20, 2010 at Gosan site.	43
Figure 22. 5-Day backward trajectories for the Asian Dust event on November 12, 2010 at Gosan site.	43
Figure 23. 5-Day backward trajectories for the Asian Dust event on May 2, 2011 at Gosan site.	44
Figure 24. Hourly PM ₁₀ mass concentrations measured by β -ray absorption method during Asian Dust (AD) events.	44
Figure 25. PM ₁₀ and PM _{2.5} mass concentrations during Asian Dust events.	46
Figure 26. Ionic concentrations of PM ₁₀ fine particles during Asian Dust events and Non-Asian Dust periods.	49
Figure 27. Composition ratio of ionic species in PM ₁₀ fine particles during Asian Dust events.	50
Figure 28. Elemental concentrations of PM ₁₀ fine particles during Asian Dust events and Non-Asian Dust periods.	54
Figure 29. Composition ratio of elemental species in PM ₁₀ fine particles during Asian Dust events.	56
Figure 30. Ionic concentrations of PM _{2.5} fine particles during Asian Dust events and Non-Asian Dust periods.	58
Figure 31. Composition ratio of ionic species in PM _{2.5} fine particles during Asian Dust events.	59

ABSTRACT

The large amounts of air pollutants are emitted in East Asian nations due to a rapid industrial development as well as high population at the regions. Especially the northeast Asian countries including Korea, China, and Japan are characterized by emissions of both anthropogenic and natural air pollutants. Jeju Island is a suitable place to study the long-range transport of air pollutants in Northeast Asia and the impact of continental outflow.

In this study, the PM₁₀ and PM_{2.5} fine particles have been collected at Gosan site in Jeju Island, and the elements as well as ionic species have been analyzed. The mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} fine particles were 38.0±19.8 and 20.4±12.6 µg/m³ respectively at Gosan Site. In the result of ion balance comparison, the correlation coefficients(r) between the sum of cationic equivalent concentrations and the sum of anionic equivalent concentrations were 0.984 and 0.989, respectively, for PM₁₀ and PM_{2.5} fine particles, indicating a good correlation. The concentrations of PM₁₀ ionic species were in the order of nss-SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > Cl⁻ > Na⁺ > nss-Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺ and the elements showed the concentration in the order of S > Na > Fe > Al > Ca > K > Mg > Zn > Pb > Ni > Mn > Ti > Cr > Cu > Mo > Ba > V > Sr > Cd. Beside, the concentrations of PM_{2.5} ionic species have shown the order of nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺ > K⁺ > Cl⁻ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺. From the study of size distribution of aerosol components, the PM_{2.5}/PM₁₀ ratios of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ concentrations were 0.85, 0.60, 0.88, respectively, showing that these species were mostly existed in PM_{2.5} fine particles. From the factor analyses for the examination of the source origins, the PM₁₀ and PM_{2.5} ionic species at Gosan site are assumed to be originated anthropogenic secondary air pollutants, followed by marine and soil sources.

I. 서 론

대기 미세먼지는 공기동력학적 직경(aerodynamic diameter)이 10 μm 이하인 PM_{10} 과 2.5 μm 이하인 $\text{PM}_{2.5}$ 로 분류된다. 이러한 미세입자는 태양광을 산란, 흡수하여 시정감소의 주요 원인물질로 작용하고, 구름에 혼입되어 구름의 반사율을 변화시킨다. 또 호흡기를 통하여 인체의 기관지 및 폐 내에 흡입되어 천식과 폐암을 유발시키기도 한다(Wolff, 1985). 따라서 많은 국가에서 미세먼지를 대기환경 기준물질로 설정하여 관리하고 있다. 그리고 지속적인 모니터링을 통해 물리·화학 특성, 발생원 규명, 영향평가 및 저감대책 수립 등에 심혈을 기울이고 있다(강공언 등, 2007).

우리나라에서는 1995년부터 PM_{10} 의 환경기준을 설정하여 관리하고 있다. 그러나 PM_{10} 미세먼지 농도는 수도권을 중심으로 도쿄, 런던, 뉴욕의 2~3배 이상의 수준을 나타내고 있고, EU 기준인 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 훨씬 상회하고 있다. 따라서 2007년부터는 PM_{10} 대기환경 기준을 년 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 더욱 강화시켜 이러한 대기 질 개선에 노력을 기울이고 있지만 아직은 그 효과가 미미한 실정이다(Kim *et al.*, 2006; He *et al.*, 2004).

$\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지는 대부분 기체상 전구물질이 다양한 물리 화학적 반응을 일으켜 생성된 물질들로 구성되어 있다. 주요 구성성분은 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , 유기탄소 등이며, 입자크기가 작고 상대적으로 표면적이 커서 용이하게 각종 중금속과 유해 오염물질들을 흡착할 수 있다(Kim *et al.*, 2006; He *et al.*, 2004). 특히 $\text{PM}_{2.5}$ 는 산업 시설 등에서 배출된 NH_3 , SO_2 , NO_x 등의 산화에 의해 생성된 인위적 오염원의 영향을 받기 때문에 조대입자에 비해 더 복잡한 화학조성을 나타낸다(Hwang *et al.*, 2008; McMurry *et al.*, 2004).

이처럼 대기 중의 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자는 물리화학적 특성 및 발생기원이 다르고 입자 크기에 따라 조성과 기원, 그리고 계절적 특성도 차이를 보이기 때문에 입경 별로 성분 및 조성을 비교할 필요가 있다. 그리고 현재 PM_{10} 으로 관리되고 있는 대기환경기준을 2015년부터 $\text{PM}_{2.5}$ 로 변경하여 기준을 설정할 계획이어서 이에 대한 화학조성을 조사하기 위한 연구가 필요한 실정이다(국립환경과학원 2006).

황사입자는 중국과 몽골의 사막, 황토고원, 만주 등에서 비산된 토양이 편서풍을 타고 장거리를 이동하여 한반도 대기 중으로 유입되고 있다. 기상청에서는 PM_{10} 미

세입자의 농도가 일정농도 이상이거나 가시적으로 흙먼지를 관찰할 수 있을 때 이를 황사현상으로 판단하고 있다(기상청 보도자료, 2007). 황사는 알칼리 성분을 포함하고 있어 산성비와 산성 토양을 중화시키고, 해양 플랑크톤에 무기염류를 제공하며, 마그네슘 등의 성분이 식물성장을 촉진시킨다는 긍정적인 측면도 있다. 그러나 황사는 시정 장애, 호흡기와 안 질환, 강수와 토양에의 영향, 식물의 성장 장애 등은 물론 항공 및 정밀 산업에 많은 영향을 미친다. 그리고 황사입자는 크기가 20 μm 보다 큰 경우 쉽게 침강할 수 있으나 비교적 크기가 작은 입자는 대기 중으로 부유하여 상층부까지 상승한다. 우리나라에서 관측되는 황사입자는 크기가 1~10 μm 정도이며, 3 μm 내외의 입자가 가장 많은 것으로 나타나고 있어서 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지에 영향을 미치고 있다(김민영 2006).

제주도는 국지 오염원의 방해가 적고, 인구밀도가 낮은 청정지역이다. 특히 고산 측정소는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치하고 있어서 아시아대륙에서 편서풍을 타고 이동하는 대기오염물질의 영향을 평가하기에 적합한 조건을 갖추고 있다. 본 연구는 국내 배경지역인 제주도 고산측정소에서 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자를 상시 채취하여 그 성분을 분석한 결과이다. 그리고 이러한 분석결과로부터 미세입자의 오염 특성을 다각적으로 조사하였다. 또한 황사와 비황사 시 대기 미세입자의 농도와 조성 변화 특성을 상호 비교하기 위한 목적으로 연구를 수행하였다.

II. 연구 방법

1. 측정소 설비 및 측정기기

1) 측정소 설비

본 연구를 수행한 고산측정소는 제주특별자치도 제주시 한경면 고산리 소재 수월봉(33°28'N, 127°17'E)에 위치하고 있다. 제주도 서쪽 끝 지점에 위치한 고산지역은 국내 청정지역으로 아시아대륙에서 편서풍을 타고 이동하는 대기오염물질의 영향을 평가하기에 적합한 조건을 갖추고 있다. 고산 측정소는 해발 72 m의 해안가 언덕에 위치해 있고 제주 고층 레이더 기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어져 있다. 측정소에는 컨테이너 설비를 갖추고 있고, 내부에는 온·습도 유지를 위한 에어컨과 제습기, 전원 공급을 위한 AVR 등을 갖추고 있다.

2) 측정기기

(1) PM₁₀ Air Sampler

PM₁₀ 미세입자 시료는 PM₁₀ Sequential Air Sampler (APM Engineering, Model PMS-103, Korea)를 사용하여 채취하였다. Sampler는 측정소의 컨테이너 옥상에 설치하여 가동하였다. 공기 유속은 MFC (Mass Flow Controller)가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다.

(2) PM_{2.5} Air Sampler

PM_{2.5} 미세입자 시료는 PM_{2.5} Sequential Air Sampler (APM Engineering, Model PMS-103, Korea)를 사용하여 채취하였다. Air Sampler에는 PM_{2.5} WINS Impactor를 부착하여 사용하였고, 공기 유속은 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다.

(3) Ion Chromatograph

미세입자의 수용성 이온 성분들은 Ion Chromatograph (Metrohm, Model Modula IC, Switzerland)를 사용하여 분석하였다. 이 때 주요 양이온(NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) 분

석에는 Metrohm Metrosep Cation-4-150 분리관, 음이온(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) 분석에는 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관을 사용하였다.

(4) Inductively Coupled Plasma (ICP-OES) Spectrophotometer

미세입자의 원소성분(Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd)은 ICP-OES (Perkin Elmer, Model OPTIMA 7300DV, USA)를 사용하여 분석하였다. ICP-OES는 40 MHz의 RF frequency, radial/axial plasma 및 simultaneous mode 가능형이다.

(5) Inductively Coupled Plasma-Mass (ICP-MS) Spectrometer

미세입자의 저농도 원소성분(Ti, Mn, Ba, Sr, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd)은 ICP-MS (Perkin Elmer, Model ELAN DRC-e, USA)를 병행, 사용하여 분석하였다. ICP-MS는 Quadrupole Mass Analyzer, 원소 및 매트릭스(Matrix) 간섭을 최소화하여 극미량 분석이 가능한 DRC (Dynamic Reaction Cell) 부착형, 40 MHz의 RF frequency형이다.

(6) Microwave Digestion System

미세입자의 원소성분은 시료 필터를 혼합산용액에 침적시켜 마이크로파 분해장치로 용출하였으며, 마이크로파 분해 장치(MILESTONE사, Model START D, Italy)를 사용하였다.

2. 대기 미세먼지 시료의 채취 및 분석

1) PM₁₀ 미세먼지 시료 채취

PM₁₀ 미세먼지 시료는 제주도 고산측정소에서 PM₁₀ Sequential air sampler와 테프론 필터(Pall Co., ZeflourTM, 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2010년 1월부터 2011년 12월까지 24시간 단위로 총 189개를 채취하였다. 시료 채취 시 공기 유속은 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 시료를 채취한 필터는 현장에서 air sampler와 분리하여 플라스틱 페트리디쉬(SPL life Science, PS, 52.7×12.6 mm)에 넣어 테프론 테이프로 밀봉한 후 실험실로 옮겨 건조 후 무게를 측정하였다.

2) PM_{2.5} 미세먼지 시료 채취

PM_{2.5} 미세먼지 시료는 제주도 고산측정소에서 PM_{2.5} Sequential air sampler와 테프론 필터(Pall Co., ZeflourTM, 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 2010년 1월부터 2011년 12월까지 24시간 단위로 총 184개를 채취하였다. 시료 채취 시 공기 유속은 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 시료를 채취한 필터는 현장에서 air sampler와 분리하여 플라스틱 페트리디쉬 (SPL life Science, PS, 52.7×12.6 mm)에 넣어 테프론 테이프로 밀봉한 후 실험실로 옮겨 건조 후 무게를 측정하였다.

3) 질량농도 측정

PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지의 질량농도는 PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지 필터를 데시케이터에서 항량이 될 때까지(48~96 시간) 건조시킨 후 시료 채취 전과 후의 무게 차이를 측정하여 구하였다. 그리고 질량농도는 측정된 질량을 총 유량으로 나누어 단위 부피당 질량값(μg/m³)으로 환산하였다.

4) 수용성 이온성분 분석

(1) 시료의 전처리

무게 측정이 끝난 필터는 다시 페트리디쉬에 넣어 테프론 테이프로 밀봉한 후, 지퍼팩에 넣어 분석 전까지 -20°C 냉동고에 보관하였다. 냉동 보관된 시료 필터는 동시에 분석하였다. 이 때 PM_{10} 미세입자 시료는 분석 직전에 시료를 이등분하여 한 개는 초순수에 침적시켜 이온 성분 분석에 이용하였고, 나머지 한 개는 산 처리 후 원소 분석용으로 이용하였다. 그리고 $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자 시료는 전체를 초순수에 침적시켜 수용성 이온성분만을 분석하였다.

수용성 이온 성분은 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자 시료를 채취한 테프론 필터에 에탄올 0.2 mL 정도를 가하여 습윤시킨 후, 초순수 30 mL를 가하여 수용성 이온성분을 용출시켰다. 초순수를 가한 필터는 초음파세척기에서 30분, 다시 진탕기(shaker)에서 1시간 진탕(200 rpm)시켜 수용성 이온성분들을 용출시켰다. 그리고 이 용출액을 실린지필터(Whatman, PVDF syringe filter, $0.45\ \mu\text{m}$)로 여과하여 불용성 성분을 거른 후 여액을 이온성분 분석에 이용하였다.

(2) 양이온과 음이온 분석

PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자의 이온성분은 ion chromatography법으로 분석하였다. 양이온 NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 은 Metrohm Modula IC (818 IC pump, 819 IC detector)를 사용하여 Metrohm Metrosep C4-150 column, 1.0 mL/min flow rate, 50 μL injection volume, 4.0 mM HNO_3 eluent의 조건으로 분석하였다. 양이온의 표준검정곡선은 Accustandrd사의 1차 표준물질과 초순수를 사용하여 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 범위로 표준용액을 제조 후 작성하였다. 음이온 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 는 Metrohm Modula IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 column, 0.7 mL/min flow rate, 50 μL injection volume, 1.0 mM NaHCO_3 /3.2 mM Na_2CO_3 eluent, 100 mM H_2SO_4 suppressor solution의 조건으로 분석하였다. 음이온의 표준검정곡선은 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 표준용액을 사용하여 작성하였고, 표준용액은 1차 표준물질(Aldrich사, 99.999% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 99.99% KNO_3 , 99.99% NaCl)과 초순수를 사용하여 조제하였다. 기기검출한계는 IC 분석용 표준용액(최소농도)을 7회 반복 분석한 후 데이터의 표준편차를 구하고, 여기에 Student-t (98% 신뢰수준에서 3.14)를 곱하여 구하였다. 정밀도는 측정된 각 값들이 재현성(reproducibility)을 측정하여

비교하였다. 이를 위해 이온성분(NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-)을 7회 반복 분석하였고, 이 결과로부터 데이터의 표준편차와 변동계수(CV, coefficient of variation)를 계산하여 정밀도를 확인하였다. 이 때 이온성분 분석을 위한 IC의 기기검출한계(Instrumental Detection Limit, IDL)와 변동계수(CV)는 Table 1과 같다.

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

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

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

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

Species	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}
IDL($\mu\text{g/L}$)	3.9~11.9	2.2~9.1	5.3~14.1	4.6~15.1
CV(%)	1.8~6.1	2.4~3.1	4.2~5.1	4.3~6.5
Species	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-
IDL($\mu\text{g/L}$)	2.4~14.8	8.1~25.3	9.0~11.3	2.2~8.0
CV(%)	3.6~4.4	2.2~7.2	2.7~3.2	0.9~2.0

5) 원소 성분 분석

(1) 시료의 전처리

채취된 PM₁₀ 미세입자 시료는 밀봉한 후 분석 전까지 -20℃ 냉동고에 보관하였다. 전처리 시 미세입자 필터를 이등분하여 한 개는 이온 성분, 나머지 한 개는 원소분석에 이용하였다. 입자상 물질에 결합된 원소는 EPA의 'Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air (Method IO-3)' 방법으로 마이크로파 분해장치를 사용하여 혼합산으로 용출시켰다. 시료 필터를 잘게 자른 후 테프론(PFA, polyfluoroalkoxy) 용기에 넣고, 여기에 5.55% HNO₃/ 16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가하여 마이크로파를 조사(1000 W)하였다. 이때 온도는 10분 동안 180℃로 상승하고, 이 온도에서 5분간 유지시킨 후 서서히 상온으로 냉각하였다. 마이크로파 분해를 거친 용액은 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm)로 불용성 입자를 거른 후, 3% HNO₃/8% HCl 혼합산 5 mL와 초순수를 사용하여 세척한 후, 용량플라스크에서 25 mL가 되도록 희석하였다.

(2) 원소 성분 분석

앞의 방법으로 전처리를 거친 시료 용액을 사용하여 원소들을 ICP-OES와 ICP-MS으로 분석하였다. 분석 대상은 Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, S, Zn, Pb, Mn, Ti, Ba, Cu, Sr, V, Ni, Cr, Mo, Cd, Co 등 20여종의 원소이다.

이 때 ICP-OES 분석용 표준용액은 AccuStandard사의 ICP용 1000 μg/mL 용액을 10배 묽혀 100 μg/mL 저장용액을 만든 후, 이 저장용액을 적절한 농도로 희석하여 0.01~10.0 범위로 조제하였다. 이 때 희석에 사용한 용매는 매질(matrix) 보정을 위하여 시료 전처리 과정에서 사용한 혼합산 매질(3% HNO₃/8% HCl)과 동일한 조건이 되도록 조절하였다. 또한 ICP-MS 분석용 표준용액은 Perkin Elmer사의 ICP-MS용 10 μg/mL 표준용액인 Multi-Element Solution 3(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 Multi-Element Solution 5 (Re, S, Si, Ra, Ti, Zr)을 혼합하여 1~500 ng/mL 범위로 조제하여 표준검정곡선에 사용하였다. 이 때 20종의 원소성분을 분석하기 위한 ICP-OES와 ICP-MS 조건 및 검출한계는 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 power: 1.4Kw					
RF Frequency: 40MHz					
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 Nublizer (CETAC Tech., U-5000AT)					
Element	Wavelength (nm)	Detection Limit (µg/L)	Element	Wavelength (nm)	Detection Limit (µg/L)
Al	396.152	~1.2	Fe	259.940	~3.9
Ca	396.336	~0.6	Na	589.995	~1.6
K	769.896	~3.9	Mg	279.553	~1.5
Ti	334.904	~0.6	Mn	279.482	~0.3
Ba	445.403	~0.6	Sr	216.596	~0.9
Zn	206.200	~1.8	V	311.071	~2.3
Cr	357.869	~0.6	Pb	220.353	~1.2
Cu	324.754	~0.3	Ni	231.604	~1.6
Co	238.346	~0.7	Mo	202.032	~0.6
Cd	226.032	~0.3	S	180.731	~7.8

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

Instrument: Perkin Elmer, Model ELAN DRC-e000					
Plasma conditions					
RF power: 1.5Kw					
RF Frequency: 40MHz					
Gas Flow rate					
Carrier gas = Ar 0.9 ~ 1.05 L/min					
Auxiliary gas= Ar 1.2 L/min					
Coolant gas= Ar 15.0 L/min					
DRC parameters					
NH ₃ reaction gas flow = 0.1~0.6 L/min					
Sampling conditions					
Sampling depth = 7mm from work coil					
Sampling cone = Nickel, 1.1 mm orifice diameter					
Skimmer cone = Nickel, 0.9 mm orifice diameter					
Nebulizer = cross-flow type					
Sampling uptake rate = 0.4 mL/min					
Element	Mass (amu)	Detection Limit (µg/L)	Element	Mass (amu)	Detection Limit (µg/L)
Mn	55	~0.03	Cu	63	~0.06
Ba	137	~0.06	Ni	60	~0.16
Sr	88	~0.09	Co	59	~0.07
V	51	~0.23	Mo	98	~0.06
Cr	52	~0.09	Cd	111	~0.03

6) 역궤적 분석

역궤적 분석은 미국 해양 대기국 NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제공하는 HYSPLIT4 (HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) 모델을 사용하였다. 역궤적 분석에 사용한 풍향, 풍속 자료는 NOAA의 GDAS (Global Data Assimilation System)를 이용하였고, 모사시간은 5일(120시간)로 설정하였다. 그리고 측정 지점의 좌표는 고산(33.28°N 127.17°E)을 기점으로 선정하였고, 출발점 고도는 850mb 면인 1500m 로 설정하였으며, 출발시간은 해당날짜의 매 00 UTC 정한 결과이다(국립환경과학원, 2007).

III. 결과 및 고찰

1. PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지의 질량농도

1) 미세먼지 질량농도 측정 결과

현재 국내에서는 PM₁₀ 미세먼지의 농도를 기준으로 일 100 µg/m³, 년 50 µg/m³로 대기환경기준을 설정하고 있다. 그러나 최근 PM₁₀보다 PM_{2.5}에 대한 인체 유해성이 더 심각한 것으로 보고되면서 이미 미국 등 일부 선진국에서는 2.5 µm 이하의 PM_{2.5} 미세먼지에 대한 대기환경 기준을 설정하여 규제하고 있다.

본 연구에서는 제주도 고산지역에서 2010년 1월부터 2011년 12월까지 PM₁₀ 189개, PM_{2.5} 183개의 미세먼지 시료를 채취하였다. 그리고 대기오염 공정시험방법에 따라 미세먼지를 필터에 포집하여 포집 전·후의 무게 차이와 공기 유량으로부터 아래 식을 적용하여 미세먼지의 질량 농도를 계산하였다(문지용 등; 2001).

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

Mass Concentration : 미세먼지 질량 농도 (µg/m³)

W_f : 포집 후 필터의 무게(g)

W_i : 포집 전 필터의 무게(g)

V : 흡입 공기 유량 (m³)

연구기간에 측정한 고산지역 미세먼지의 질량농도는 PM₁₀ 47.6±66.8 µg/m³, PM_{2.5} 21.1±14.7 µg/m³를 나타내었고, PM_{2.5} 질량농도는 PM₁₀의 약 44.4%를 차지하였다. PM₁₀ 질량농도가 크게 증가한 2010년 3월 20일, 2010년 11월 12일, 2011년 5월 2일에는 황사의 영향을 받은 것으로 확인되었다(Figure 1). 그러나 본 연구기간 중 강수일(3mm이상)과 황사일을 제외한 비황사 기간의 질량농도는 PM₁₀은 38.0±19.8 µg/m³ (n=159), PM_{2.5}는 20.4±12.6 µg/m³ (n=154)를 나타내었다(Table 4, Figure 2). 이는 PM₁₀, PM_{2.5} 모두 국내 대기환경기준보다 훨씬 낮은 수준이며, 다른 국내외 배경 지역인 백령도와 마드리드 'Chapineria' 지역과 비슷한 질량 농도를 보였고, 중

국 산업 지역인 'Tanjin'에 비해서는 약 6배가량 낮은 농도를 나타내었다(Table 5).

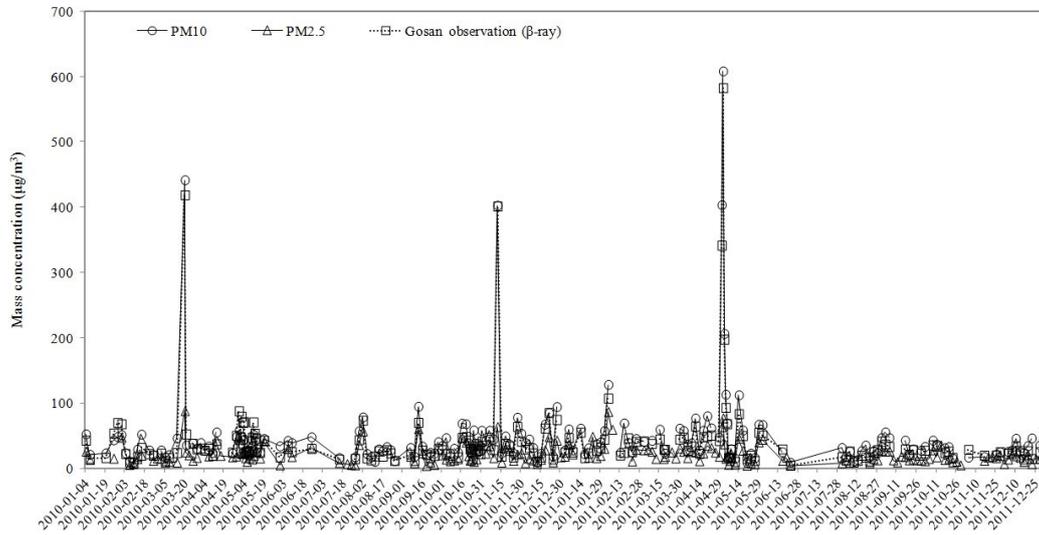


Figure 1. Mass concentration variations of PM₁₀ and PM_{2.5} fine particles at Gosan Site.

Table 4. Mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} fine particles at Gosan Site during Non-Asian Dust periods.

	Mean	SD	Median	Max	Min
PM ₁₀ (n=159)	38.0	19.8	33.5	128.0	8.8
PM _{2.5} (n=154)	20.0	12.6	16.9	86.6	3.9

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

Site	Sampling time	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		PM _{2.5} /PM ₁₀ Ratio	Reference
		PM ₁₀	PM _{2.5}		
Gosan	2010~2011	38.0	20.4	0.53	This study
Bangnyeong Island	2008	43.0	19.0	0.44	이상덕 등, 2009
Seoul	2000~2003	79.3	52.9	0.67	김광래 등, 2003
Chapineria	2004~2005	32.0	17.0	0.53	P. Salvador <i>et al.</i> , 2011
TianJin	2007~2008	209.4	120.3	0.57	S. Kong <i>et al.</i> , 2010

2) 자동측정망 PM₁₀과의 비교

제주도 고산지역에서 2010년 1월부터 2011년 12월까지 전체기간의 필터법을 이용한 PM₁₀ 미세입자 질량농도를 기상청의 자동 측정망 데이터(β -ray 흡수법)와 상호 비교하였고, 그 결과를 Figure 2~3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 측정기간의 농도를 보면 본 연구의 PM₁₀ 질량농도와 자동측정망 질량농도는 서로 비슷한 경향을 보였다. 고산지역의 측정된 본 연구의 PM₁₀ 질량농도는 $47.6 \pm 66.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타내었고, 기상청 자동측정망에서는 $42.0 \pm 63.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내어 본 연구에서 다소 높은 값을 보이고 있다. 또한 두 측정값 간의 상관성을 비교한 결과, Figure 3와 같이 상관계수(r)가 0.986로 좋은 상관성을 나타내었다. 또한 강우일(3 mm 이상)과 황사기간을 제외한 비황사 기간(n=159)의 PM₁₀ 미세입자 질량농도와 기상청의 자동 측정망과 데이터를 비교 해 본 결과, Figure 4~5와 같이 상관계수(r)는 0.867로 전체기간보다 다소 낮으나 비교적 양호한 상관계수를 나타내는 것으로 확인되었다.

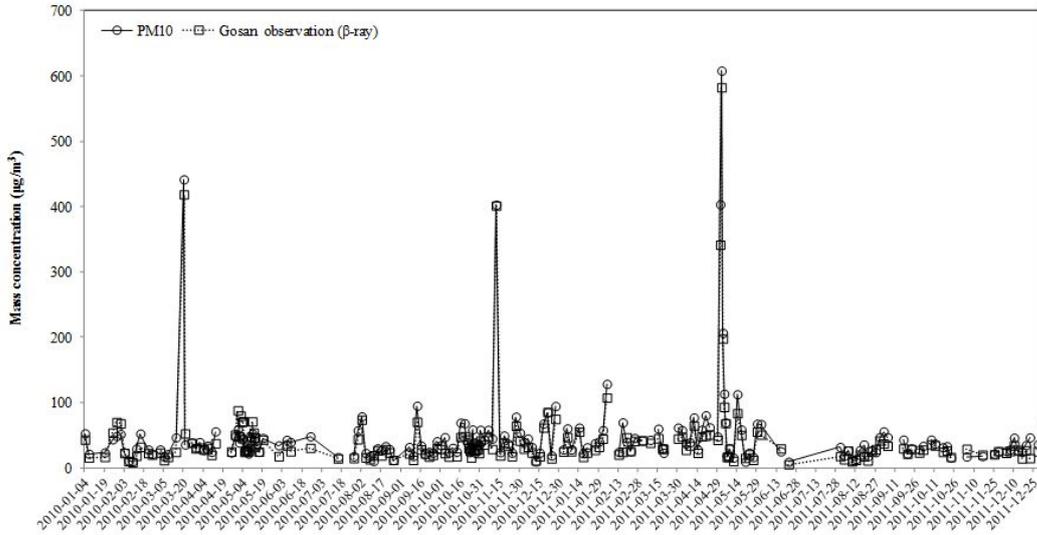


Figure 2. Comparison of PM₁₀ mass concentration between this study and the data of Gosan Observation Network.

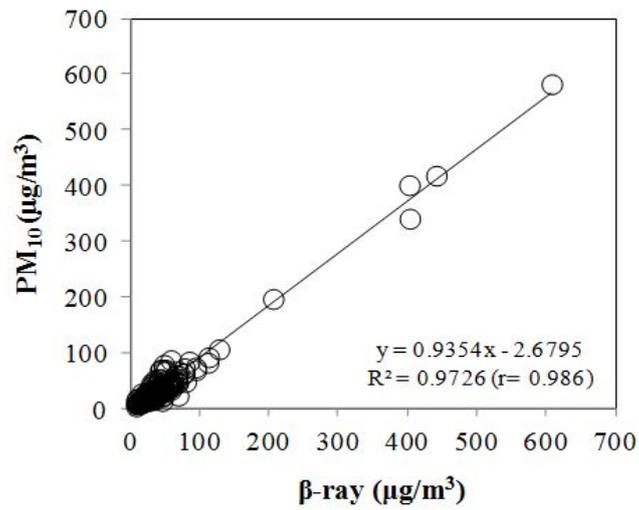


Figure 3. Correlation of PM₁₀ mass concentrations between this study and the data of Gosan Observation Network.

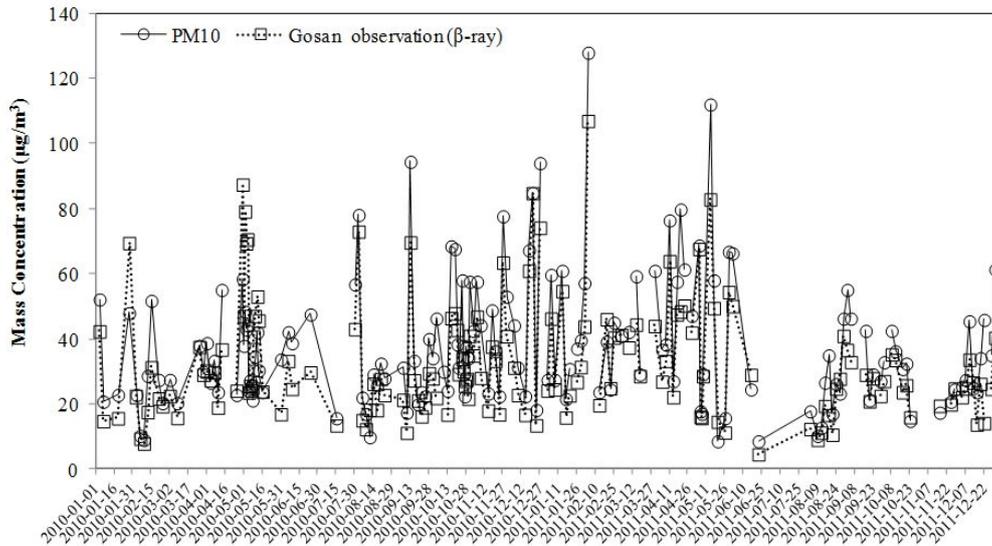


Figure 4. Comparison of PM₁₀ mass concentration between this study and the data of Gosan Observation Network during Non-Asian Dust periods.

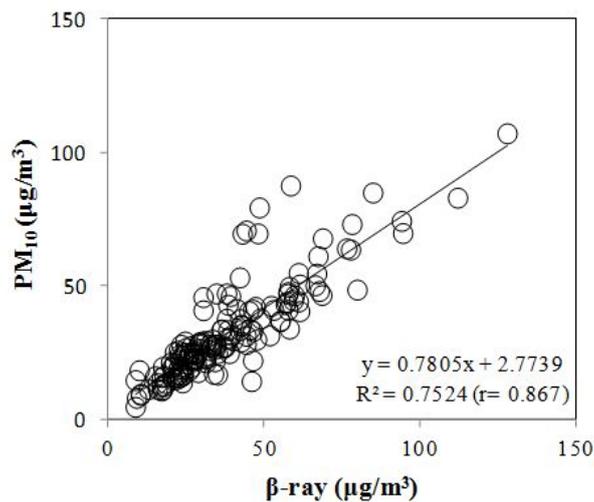


Figure 5. Correlation of PM₁₀ mass concentration between this study and the data of Gosan Observation Network during Non-Asian Dust periods.

2. 분석 데이터의 이온 수지 비교

미세입자의 이온성분 분석 데이터는 이온수지(ion balance)를 비교함으로써 간접적으로 데이터의 정확도를 평가할 수 있다. 일반적으로 모든 용액은 전기적으로 중성을 나타내기 때문에 양이온의 당량농도 합(T_{Cation})과 음이온의 당량농도 합(T_{Anion})은 정확히 일치해야 한다. 양이온의 당량농도 합(T_{Cation})과 음이온의 당량농도 합(T_{Anion}) 간의 상관계수가 1에 가까울수록 분석 정확도가 높다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 고산지역의 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자의 주요 이온성분을 분석하였기 때문에 대체적으로 T_{Cation} 과 T_{Anion} 간의 상관성이 큰 값을 나타낼 것으로 추정된다. T_{Cation} 과 T_{Anion} 은 다음의 식에 의해 구하였고, 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(조은경, 2010; 심상규 등, 1994).

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

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

본 연구에서는 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자에서 분석한 각 이온 성분들의 농도를 당량농도로 바꾸고 이로부터 양이온 당량농도의 합과 음이온 당량농도의 합과의 상관관계를 그래프로 도시한 결과를 Figure 6~7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 고산 지역에서의 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 이온성분 분석결과에서 상관계수(r)는 각각 0.984, 0.989로 높은 선형관계를 나타내었다. 그리고 이러한 결과로 보아 본 연구의 분석 데이터는 비교적 양호한 결과를 나타내고 있는 것으로 판단된다.

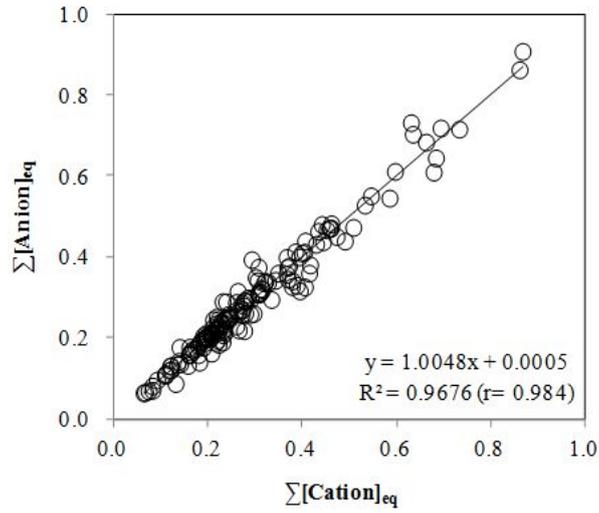


Figure 6. Correlations of $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ vs. $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM_{10} species.

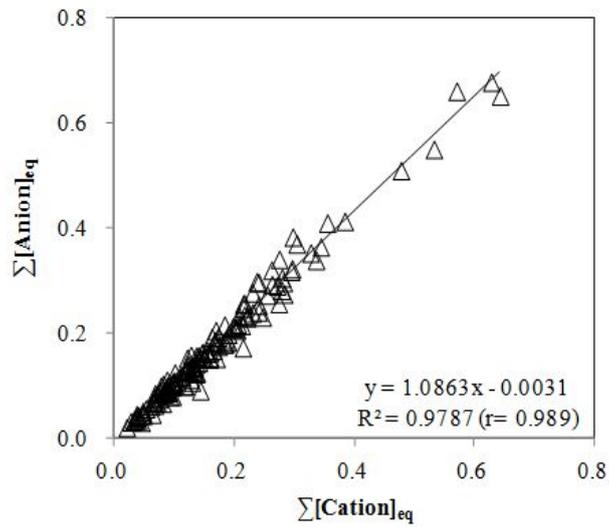


Figure 7. Correlations of $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ vs. $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of $\text{PM}_{2.5}$ species.

3. PM₁₀, PM_{2.5} 성분 농도 비교

1) PM₁₀ 이온성분의 농도 및 조성

공기역학적 직경이 10 μm 이하 입자인 PM₁₀은 호흡기관을 통해 기관지나 폐포까지 침투 할 수 있고, 주로 연소 및 광화학적 과정에 의해서 생성되면 독성이 강한 물질을 많이 포함하기 때문에 인체에 유해한 것으로 알려져 있다(John *et al.*, 1990; Simpson, 1992). 대기 중의 PM₁₀ 성분은 일차입자와 이차입자로 구성되어 있다. 일차입자는 대기 중으로 직접 방출된 입자를 의미한다. 그리고 이차입자는 대기 중으로 배출된 아황산가스, 이산화질소, 암모니아, 휘발성 유기물질 등의 가스상 오염 물질이 광화학적 반응에 의해 생성된 물질들을 의미한다. PM₁₀ 미세먼지는 자연적, 인위적인 원인에 의해 발생되며, 입자의 화학적 성분은 발생원에 따라 성분과 조성의 차이를 보이기 때문에 오염원을 추정하는 것은 의미가 있다(Watson *et al.*, 2002).

본 연구에서는 제주도 고산 지역에서 2010년 1월부터 2011년 12월까지 채취한 총 189개의 PM₁₀ 미세입자 시료에 대해 이온성분을 분석하였다. 이 중 강수일(3 mm 이상)과 황사일을 제외한 비황사기간의 시료(n=159)에 대한 분석 결과를 Table 6과 Figure 8에 수록하였다. 표에서 nss-SO₄²⁻는 비해염(non-sea salt) SO₄²⁻의 농도로, SO₄²⁻의 총 농도에서 해염에 기인한 SO₄²⁻ 농도를 뺀, '[nss-SO₄²⁻]=[SO₄²⁻]-[Na⁺]×0.251'의 식에 의해 계산하였다. nss-Ca²⁺ 역시 비해염 Ca²⁺의 농도로, '[nss-Ca²⁺]=[Ca²⁺]-[Na⁺]×0.04'의 식에 의해 계산하였다. 이 때 Na⁺은 전적으로 해염에서 유래된다고 가정하고 이 성분을 지표물질로 이용하였다.

고산지역에서 PM₁₀ 미세입자 이온성분의 농도는 nss-SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > Na⁺ > Cl⁻ > nss-Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺ 순으로 높게 나타났다(Table 6).

이온 성분들 중에서는 nss-SO₄²⁻가 7.07 μg/m³로 가장 높고, 또 전체 SO₄²⁻ 중 nss-SO₄²⁻의 비율은 92.8%을 나타내어 SO₄²⁻에 대한 해염성분의 기여도가 낮은 경향을 보였다. SO₄²⁻ 성분은 대부분 화석연료의 연소에 의해 발생한 SO₂가 대기 중에서 산화반응을 통해 SO₄²⁻ 형태로 전환된 2차 오염물질이며, 일사량, 유기 산화물, 탄소, 암모니아 등 타 오염물질의 양에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있다(강병욱, 1998). 또 황산염은 주로 미세입자에 분포되어 직접적으로 빛을 산란 혹은 흡수 시킴으로써 시정장애를 일으키고, 간접적으로는 구름의 응결핵으로 작용하여 지구

복사에 영향을 미치는 것으로 조사 되고 있다(Koch, 2001).

NO_3^- 의 평균농도는 $4.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 nss-SO_4^{2-} 와 함께 높은 농도를 나타내었다. NO_3^- 은 1차 오염물질인 NO_x 가 산화과정을 거쳐 생성된 2차 오염물질로 SO_4^{2-} 과 마찬가지로 대부분 인위적 요인에 의해 발생된다. NO_3^- 의 발생은 대부분 석유의 사용과 관련이 크고, 난방, 자동차, 산업 활동 등의 영향으로 발생하는 대표적인 인위적 인 오염물질이다(Han *et al.*, 2006; 김나경 등, 2004; Anardenne *et al.*, 1999).

NH_4^+ 의 평균농도는 $2.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 보였다. NH_4^+ 는 대부분 동물의 배설물, 비료, 식물의 부식 등에 의해 주로 배출되며 자연적으로 발생된 NH_3 가 대기 중에서 수분에 용해된 후 황산 또는 질산 등과 결합하여 생성되며, 기체상 반응으로 생성되기 때문에 대기 중 농도는 대기 온도와 매우 밀접한 관계가 있다고 알려져 있다(김행범, 2011). K^+ 의 농도는 $0.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비교적 낮은 수치를 보였다.

또한 대표적인 토양기원 성분인 nss-Ca^{2+} 의 평균농도는 $0.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 그리고 해양 기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 은 각각 2.17, 2.22, $0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었고, 고산지역이 해안가에 근접해 있어서 해염 입자의 유입으로 Na^+ , Cl^- 성분의 농도가 비교적 높게 나타났다.

또한 주요 이온성분들에 대한 농도조성을 비교하여 Figure 9에 나타내었다. 고산지역의 PM_{10} 이온성분 조성은 인위적인 기원의 성분(nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)들이 71.7%로 가장 높고, 다음으로 해염기원의 성분(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})들이 25.2%, 토양기원 성분(nss-Ca^{2+})이 2.2%의 조성을 보였다. 이러한 결과로 보아 고산에서의 PM_{10} 미세입자의 조성은 인위적 기원의 함량이 가장 높고, 다음으로 해양 기원 성분, 그 다음은 토양성분의 함량이 큰 것으로 보인다.

Table 6. Concentrations of ionic species in PM₁₀ fine particles.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Mean	SD	Median	Max	Min
NH_4^+	2.45	2.01	2.02	12.6	0.08
Na^+	2.17	1.68	1.88	9.62	0.04
K^+	0.37	0.31	0.30	3.22	0.03
nss- Ca^{2+}	0.43	0.46	0.26	2.67	BDL
Mg^{2+}	0.30	0.19	0.28	1.06	0.03
NO_3^-	4.43	4.05	3.13	24.31	0.21
Cl^-	2.22	2.26	1.55	12.35	0.01
nss- SO_4^{2-}	7.07	4.89	5.81	34.69	0.99

BDL : Below Detection Limit

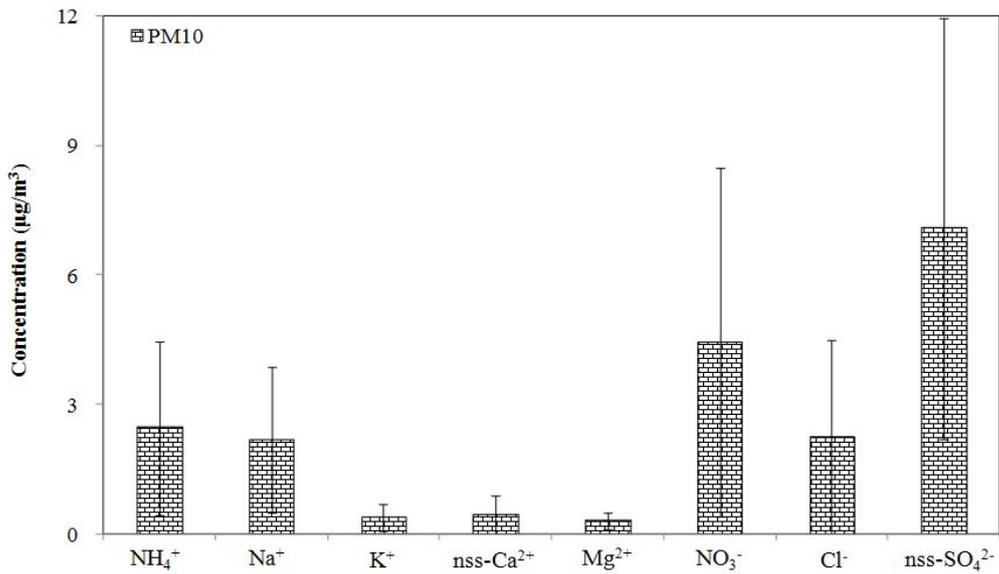


Figure 8. Ionic concentrations of PM₁₀ fine particles.

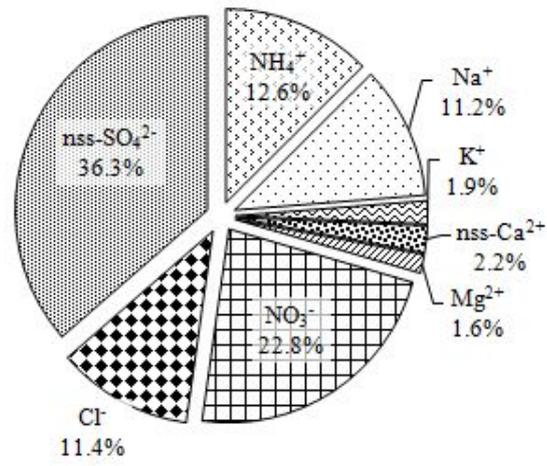


Figure 9. Composition ratio of ionic species in PM₁₀ fine particles

2) PM₁₀ 원소성분 농도 및 조성

대기 중 미세먼지는 질량농도, 화학적 조성(원소, 유기물 및 무기물), 입경분포, 형태학적 특성, 발생원형태 등에 따라 여러 가지 특성을 지니고 있다. 더욱이 이런 많은 특성들은 상호 의존성을 갖고 있으며, 또한 다양한 에어로졸 생성, 동력학적 전환, 수송 및 제거과정으로 인해 시간과 공간적으로 매우 다양하게 나타날 수 있다(Salma *et al.*, 2001). 이렇게 다양하게 형성된 미세먼지 내 중금속은 인체에 유해한 독성물질을 포함하며 약 80개의 원소가 존재한다. 이중 약 30가지 금속성분이 사람에게 독성을 발현하는 것으로 알려져 있으며, 일부 중금속은 발암성을 가지고 있다. 일부 중금속은 인체조직 내에 지속적으로 잔존되어 다른 유기성발암물질에 대한 촉진제 또는 공동 발암원으로 작용하기도 한다(신동천 등, 1994).

미량 중금속의 방출은 여러 경로를 통해서 일어나며, 자연발생으로 바람에 날리는 먼지, 화산의 폭발이나 용암의 분출, 삼림 화재, 해양 염분의 방출이나 식물 등에서 발생되기도 한다. 하지만 자연발생원보다는 발전소나 산업 공장에서의 석탄과 석유의 연소, 철 금속 제련소에서의 원광의 제련, 철 주조, 폐기물 소각, 시멘트 공장에서의 가마 등과 같은 여러 가지 고온 공정들에 의한 인위적인 발생원이 환경문제에 더 큰 영향을 미친다(문지용 등, 2001).

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

또 Ni, V 등은 연료의 연소과정, Pb 성분은 주로 자동차의 배출가스에서 발생되어 대부분 유기금속 화합물로 존재하고, Cu, Cd, Zn, Cr 등은 소각 과정, Na, K, Mg 등은 주로 해염에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다(Oravisjärvi *et al.*, 2003; Fang *et al.*, 2005).

또한 Cd은 특히 섬아연광(ZnS) 및 맥아연광(ZnCO₃)에 함유되어 있으며 이를 다량 섭취할 경우 신장장애와 골 연화 현상을 일으킬 수 있고, 심할 경우 폐부종이나 영구적인 폐의 손상을 입을 수도 있다(안승구 등, 2001). 그리고 Cr은 지각 중에

0.01% 정도 함유되어 있고, 자연계에는 주로 크롬철광(FeOCr_2O_3)으로 존재한다. 크롬은 생체에서 필수 원소로서 글루코오스나 지방질의 대사, 단백질합성에 관여하고 있으며, 단백질 분해 효소의 성분이기도 하다. Cr이 부족하면 당뇨병이 되거나 콜레스테롤 등 지방질계 물질의 혈중 농도가 높아져 혈관에 침착하여 동맥경화를 일으켜 심장병 등의 원인이 되기도 한다. 그러나 크롬을 다량으로 흡수할 경우 중독현상으로 폐, 기도부착에 의한 궤양이나 폐암, 비충격천공 등을 일으키는 것으로 알려져 있다(신찬성, 2003).

본 연구에서는 고산지역에서 채취한 189개의 PM_{10} 미세입자 시료에 대해 20종의 원소 성분을 분석하였고, 강수일(3 mm 이상)과 황사시를 제외한 비황사기간의 결과를 Table 7과 Figure 10에 나타내었다.

고산지역의 경우, 연구기간에 이들 원소성분들은 $\text{S} > \text{Na} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Ti} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Mo} > \text{Ba} > \text{V} > \text{Sr} > \text{Cd}$ 순으로 높은 농도를 보였다. 원소 성분들 중 Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S 등의 원소들은 다른 원소성분들에 비해 상대적으로 높은 농도를 나타내었다.

각 성분들 중에서는 인위적 발생기원을 나타내는 S의 농도가 1068 ng/m^3 로 가장 높았다. 그 다음으로 해염 기원인 Na은 1040 ng/m^3 , 그리고 Al, Fe, Ca과 같은 토양성분들은 각각 456.6 , 468.7 , 307.4 ng/m^3 으로 상대적으로 높은 농도를 보였다. 그 밖에 비교적 높은 성분은 K로 259.2 ng/m^3 의 농도를 나타내었고, K은 토양의 구성성분이면서 생체소각(Biomass burning) 등과 같은 인위적 발생에 의해서 유입되는 것으로 조사되고 있다(조은경, 2010).

이외의 나머지 성분들은 대기 미세입자에서 비교적 낮은 농도로 포함되어 있는 것으로 조사되었다. 그리고 이들 성분들 중에서도 위해성이 큰 중금속 성분들의 농도를 보면, Mn, Zn, Pb, Cr, Cu, Ni, Cd이 각각 17.2 , 49.8 , 28.2 , 14.6 , 6.7 , 18.1 , 0.4 ng/m^3 의 농도를 나타내어, 앞의 다량 성분들보다는 농도가 훨씬 낮은 것으로 조사되었다.

이러한 PM_{10} 미세입자 원소성분들의 조성을 비교해 본 결과, 고산지역에서는 인위적 기원(S, Pb, Zn) 성분이 28.7%이었고, 토양기원(Al, Ca, Fe) 성분이 30.9%, 해염기원(Na, Mg) 성분이 31.4%의 함량을 보여, 이들 성분들이 전체 조성의 91.0%를 차지하였다(Figure 11). 또한 고산지역의 PM_{10} 원소성분들의 농도와 다른 국내외 배경 지역인 강화도, 이탈리아 Venice 지역 비교해 본 결과, 두지역과는 비슷한 농

도를 보였으나, 부산지역보다는 낮은 농도를 나타내고 있었다.(Table 8).

Table 7. Concentrations of elemental species in PM₁₀ fine particles.

Species	Concentration (ng/m ³)				
	Mean	SD	Median	Max	Min
Al	456.6	614.6	224.9	3667.4	3.1
Fe	468.7	569.0	280.3	3350.9	2.1
Ca	307.4	310.3	193.1	1786.9	2.1
Na	1040.2	993.2	796.5	66855.5	6.5
K	259.2	244.3	182.0	1462.6	5.2
Mg	210.9	195.5	160.0	1038.3	5.6
S	1068.4	921.3	867.0	407.2	15.8
Ti	15.6	15.2	11.2	124.8	1.4
Mn	17.2	20.6	12.0	171.8	0.1
Sr	3.2	3.5	2.4	32.6	0.2
Zn	49.8	78.1	28.4	613.8	0.1
Pb	28.2	31.7	17.3	166.2	0.5
Cr	14.6	23.1	5.5	163.7	0.4
V	3.9	4.2	2.5	25.6	0.1
Ba	4.6	7.2	2.6	58.2	0.0 ₃
Cu	6.7	7.7	3.7	51.5	0.1
Ni	18.1	40.2	0.3	293.4	0.1
Co	5.0	12.2	0.3	67.6	0.0 ₂
Mo	4.9	13.4	0.3	104.4	0.0 ₂
Cd	0.4	0.4	0.3	2.8	BDL

BDL : Below Detection Limit

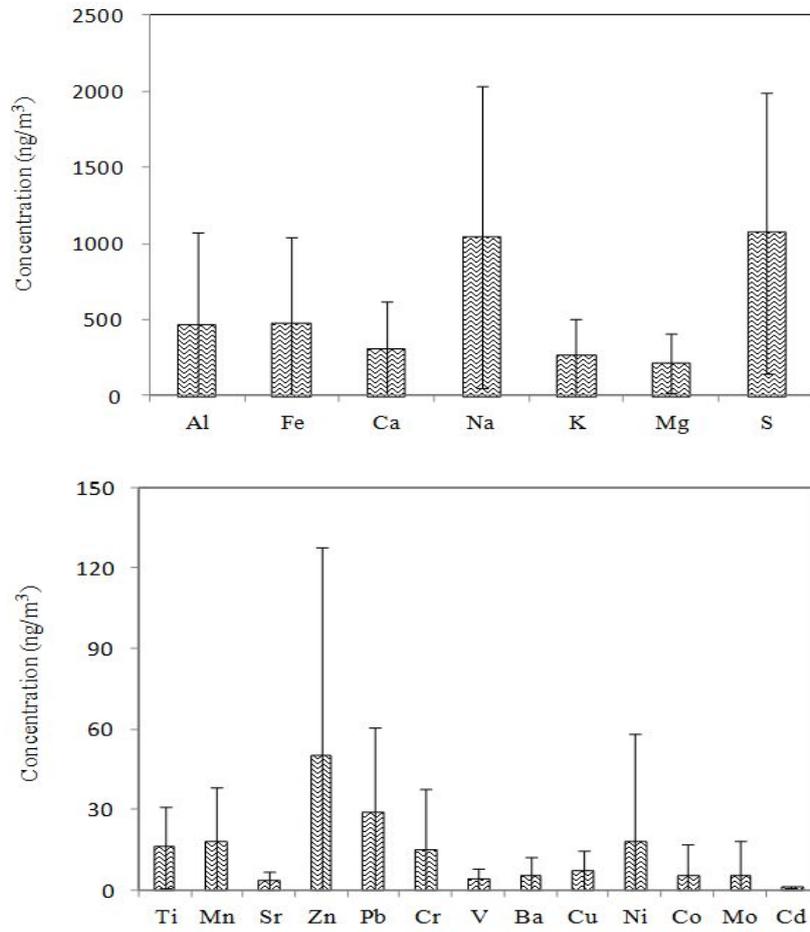


Figure 10. Elemental concentrations of PM₁₀ fine particles.

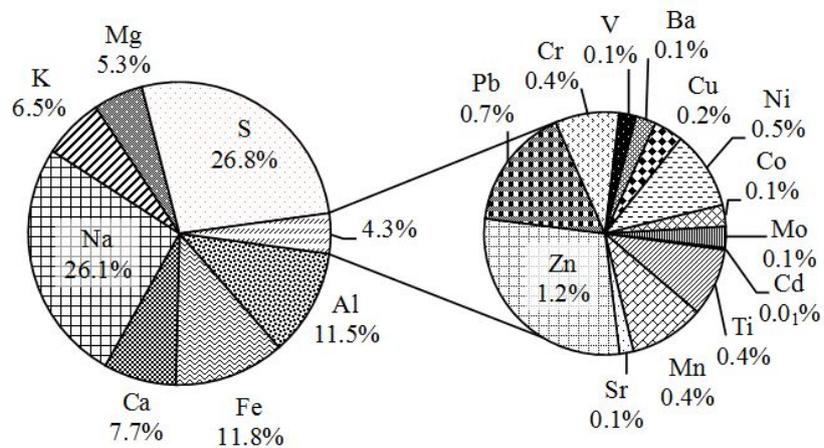


Figure 11. Composition ratio of elemental species in PM₁₀ fine particles.

Table 8. Concentrations of elemental species in PM₁₀ fine particles at Gosan and other sites.

Species	Concentrations (ng/m ³)			
	This study	Gwanghwa ¹⁾	Venice ²⁾	Busan ³⁾
Al	456.6	340.4	212	720.5
Fe	468.7	446.0	224	949.8
Ca	307.4	346.2	573	1402.4
Na	1040.2	659.7	1058	1730.1
K	259.2	268.7	195	1044.0
Mg	210.9	249.6	178	321.4
S	1068.4	-	1611	-
Ti	15.6	25.2	16	-
Mn	17.2	26.0	8	53.6
Sr	3.2	5.5	-	-
Zn	49.8	74.6	30	331.2
Pb	28.2	48.7	-	73.3
Cr	14.6	8.9	3	11.3
V	3.9	9.0	-	-
Ba	4.6	5.2	-	-
Cu	6.7	13.8	7	37.4
Ni	18.1	33.1	4	15.0
Co	5.0	-	-	-
Mo	4.9	0.4	-	0.4
Cd	0.4	2.4	-	2.2

¹⁾ 하재성 등 2003, ²⁾ Mauro Masiol *et, al.*, 2010, ³⁾ 전병일 등 2005

3) PM_{2.5} 이온성분의 농도 및 조성

대기오염물질의 경우 배출원에서 대기 중으로 직접 배출되는 1차 오염물질보다는 대기 중에서 각종 화학반응에 의해 생성되는 2차 오염물질이 더 중요한 의미를 갖는다(박기형 등; 2009). 특히 입자 크기가 2.5 μm 이하인 PM_{2.5} 미세입자는 화석연료의 연소, 자동차 배출가스, 화학물질 제조과정 등과 같은 인위적 발생원에 의해 생성된 물질과 기체상 오염물질이 입자상으로 전환된 2차 입자들로 구성되어 있다. 이러한 미세입자의 화학성분은 주로 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , 원소탄소(EC), 유기탄소(OC) 등 인위적 기원 성분들의 농도가 상대적으로 높아 PM_{2.5} 미세입자는 조대입자에 비해 상대적으로 위해성이 큰 것으로 나타나고 있다(강창희 등, 2003; Lee and Kang, 2001).

또한 0.1~2.0 μm 의 극미세입자에 주로 포함된 황산암모늄염, 질산암모늄염 등은 빛의 산란, 흡수, 방출을 통해 시정장애를 유발하고, 지구복사 수지에 영향을 미쳐 기후변화에 영향을 주기도 한다. 더욱이 이러한 미세입자는 대기 중에 장기간 체류하기 때문에 발생원으로부터 수백~수천 km 까지 장거리 이동하여 국지적인 오염이 주변지역으로 넓게 광역화되는 경향을 보인다(신훈중 등, 1996; Seinfeld and Pandis, 1998).

본 연구에서는 고산지역에서 2010년 1월부터 2012년 12월까지 PM_{2.5} 미세입자 시료 총183개를 채취하였다. 그리고 이들 중 강수일(3 mm이상)과 황사일을 제외한 비황사기간의 시료(n=154)에 대한 주요 이온성분 분석 결과를 Table 9과 Figure 12에 나타내었다.

고산지역의 분석 결과를 보면, 전체적으로 PM_{2.5} 이온성분들의 농도는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 순으로 높게 나타났다. 이 중 미세입자의 주요 성분이며 인위적 기원을 나타내는 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 성분은 각각 6.25, 2.31, 2.09 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 나타내었다. PM_{2.5} 미세입자에서 전체 SO_4^{2-} 중 nss-SO_4^{2-} 가 차지하는 비율은 99.0%로 해염에서 유래된 SO_4^{2-} 의 양은 아주 미미한 것으로 확인되었다. 또한 PM₁₀ 미세입자보다 PM_{2.5} 미세입자에서 nss-SO_4^{2-} 가 차지하는 비율이 더 높게 나타났고, 이는 오염기원의 비해염 황산염이 PM₁₀에 비해 PM_{2.5} 미세입자에서 상대적으로 더 높은 분포를 나타내고 있음을 의미한다.

일반적으로 도시지역 미세입자의 경우, nss-SO_4^{2-} 에 비해 NO_3^- 의 기여율이 상대

적으로 높은 경향을 보인다. 이는 NO_3^- 발생이 에너지 사용량과 관련성이 크기 때문이다. 선행연구를 보면 도시지역인 서울, 춘천, 베이징, 상하이에서 $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자의 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 의 비가 각각 1.37, 1.62, 1.48, 1.66의 값을 보이고 있다(차용호, 2008; 정진희 등, 2008; Wang et al., 2005, 2006). 이처럼 도시지역에서 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 의 비가 낮은 것은 자동차 운행에 따른 NO_x 의 배출량이 많기 때문이다. 국내 배경지역인 백령도와 덕적도는 각각 3.34, 3.57의 값으로 도시 지역보다는 다소 높은 값을 보였다(이동원 등, 2010; 이승복 등, 2002). 본 연구에서 고산지역의 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 비는 $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자에서 2.99로 선행 연구 결과들에 비해 더 큰 값을 나타내었다. 이처럼 고산지역에서 nss-SO_4^{2-} 의 농도가 상대적으로 더 큰 농도비를 나타내는 것은 자동차 등에 의한 인위적 오염 배출 영향이 다른 도시지역에 비해 낮기 때문인 것으로 추정된다.

토양 기원 성분인 nss-Ca^{2+} 농도는 $0.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났고, 해염 영향을 나타내는 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 의 농도는 각각 0.36 , 0.24 , $0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타났다. 이러한 결과로 보아 $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 PM_{10} 과 달리 토양, 해염 성분들의 농도가 인위적 기원의 성분들에 비해 훨씬 더 낮은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다.

그리고 $\text{PM}_{2.5}$ 이온성분들의 조성을 살펴보면, 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 이 전체의 91.3%를 차지하였고, 반면에 해염기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 이 5.7%, nss-Ca^{2+} 이 0.8%를 차지하였다. $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자에서는 인위적 성분의 조성이 훨씬 높고, 다음으로는 해양기원, 토양기원 성분들의 순으로 높은 조성을 나타내고 있음을 알 수 있었다(Figure 13).

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

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Mean	SD	Median	Max	Min
NH_4^+	2.31	1.76	1.95	9.54	0.13
Na^+	0.36	0.37	0.28	2.99	BDL
K^+	0.24	0.30	0.15	2.86	BDL
nss- Ca^{2+}	0.10	0.10	0.06	0.84	BDL
Mg^{2+}	0.07	0.08	0.05	0.59	BDL
NO_3^-	2.09	2.91	0.98	24.58	0.04
Cl^-	0.24	0.36	0.11	2.72	BDL
nss- SO_4^{2-}	6.25	4.60	4.99	28.61	0.61

BDL : Below Detection Limit

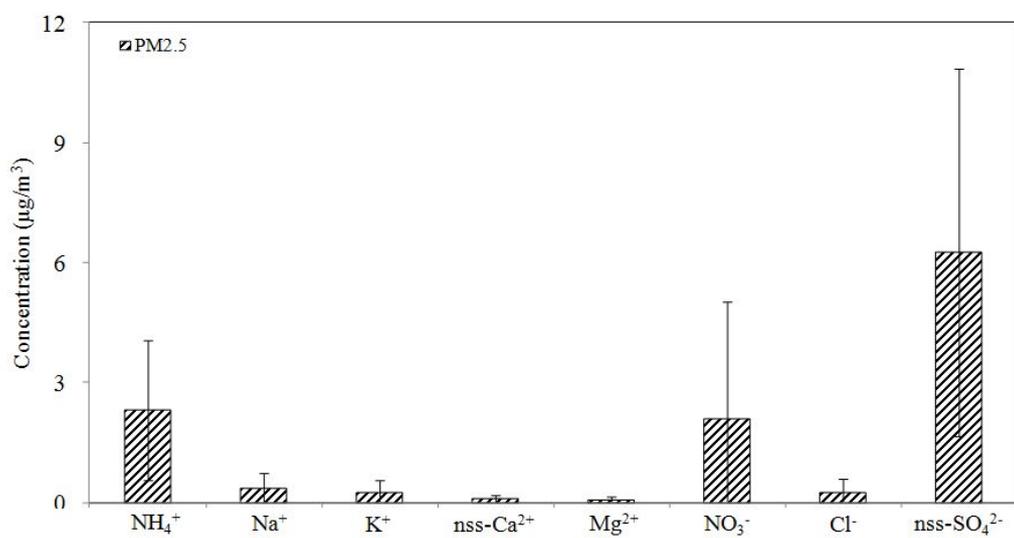


Figure 12. Ionic concentrations of PM_{2.5} fine particles.

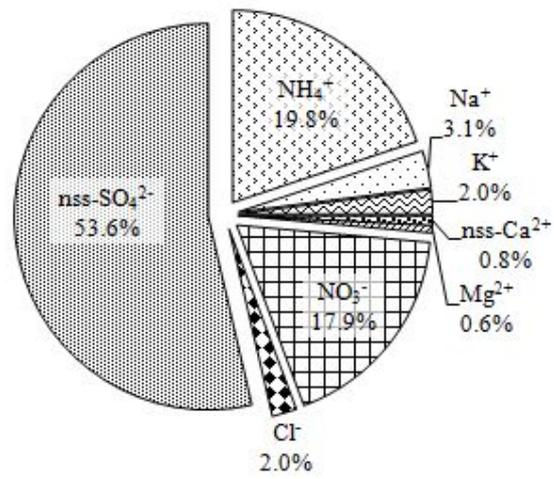


Figure 13. Composition ratio of ionic species in PM_{2.5} fine particles.

4) PM₁₀과 PM_{2.5} 이온성분 입경별 분포 비교

고산지역의 PM₁₀, PM_{2.5} 미세입자에서 이온성분들의 입경분포를 비교하기 위하여 동시 측정 시료만을 선정(n=132)하였다. 그리고 각 성분들에 대한 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비를 구하여 그 결과를 Table 10 및 Figure 14에 나타내었다. 이 농도비가 1에 가까울수록 PM_{2.5}에 더 많이 분포함을 의미한다.

고산지역의 경우, 각 성분들의 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비는 각각 NH₄⁺ 0.88, Na⁺ 0.17, K⁺ 0.60, nss-Ca²⁺ 0.21, Mg²⁺ 0.23, NO₃⁻ 0.45, Cl⁻ 0.10, nss-SO₄²⁻ 0.85로, 성분들 중에서 NH₄⁺이 가장 높은 비율을 나타내었다. 이 중 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻의 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비를 보면, 각각 0.88, 0.85로 이들 성분들은 대체적으로 PM₁₀ 미세입자 보다는 PM_{2.5} 미세입자에 많이 분포하고 있는 것으로 조사되었다. 그러나 NO₃⁻의 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비는 0.44로 nss-SO₄²⁻과 NH₄⁺에 비해 상대적으로 PM_{2.5} 미세입자에서 낮은 분포비를 나타내는 것으로 확인되었다.

또한 토양의 구성성분이면서 생체소각 등의 인위적 발생 기원을 동시에 나타내는 K⁺의 경우, 인위적 기원 성분들과 마찬가지로 PM_{2.5}/PM₁₀의 농도비가 0.60으로 이 성분 역시 주로 PM_{2.5} 미세입자에 분포하는 경향을 나타내었다. 반면에 토양기원의 nss-Ca²⁺은 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비가 0.21로 토양입자들은 인위적 기원 성분들과 달리 대체적으로 PM₁₀ 미세입자에 분포하는 경향을 보였다. 또 해염기원의 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺ 성분들의 농도비 역시 0.17, 0.10, 0.23으로 대부분 PM₁₀ 미세입자에 많이 분포하고 있는 것으로 확인되었다. 이러한 결과로 보아 토양과 해염기원 성분들은 PM₁₀ 미세입자에서 인위적 오염물질들은 PM_{2.5} 미세입자에서 많이 분포하고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 10. Concentrations of ionic species and their ratio in PM₁₀ and PM_{2.5} fine particles.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		PM _{2.5} /PM ₁₀
	PM ₁₀	PM _{2.5}	Ratio
NH ₄ ⁺	2.64	2.33	0.88
Na ⁺	2.18	0.37	0.17
K ⁺	0.38	0.23	0.60
nss-Ca ²⁺	0.46	0.09	0.21
Mg ²⁺	0.30	0.07	0.23
NO ₃ ⁻	4.64	2.08	0.45
Cl ⁻	2.24	0.22	0.10
nss-SO ₄ ²⁻	7.45	6.35	0.85

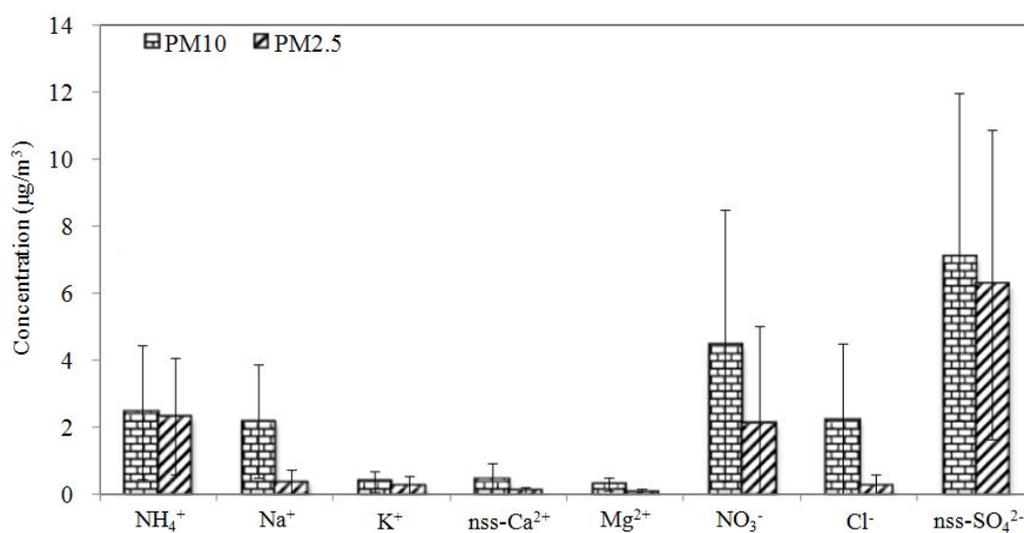


Figure 14. Concentrations of ionic species in PM₁₀ and PM_{2.5} fine particles.

5) 계절별 농도 비교

(1) 계절별 PM₁₀, PM_{2.5} 이온농도

고산지역 PM₁₀, PM_{2.5}의 계절별 조성특성을 알아보기 위하여 이온성분의 농도를 계절별로 비교하였다. 그리고 그 결과를 Table 11~12와 Figure 15~18에 나타내었다.

먼저 PM₁₀의 이온성분들 중에서 가장 농도가 높은 nss-SO₄²⁻을 계절별로 비교해보면, Table 11과 Figure 15의 결과와 같이 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 7.43, 6.83, 6.66, 7.17 µg/m³로 봄에 가장 높고, 다음으로는 겨울, 그리고 여름, 가을철에 더 낮은 농도를 보이는 것으로 조사 되었다. SO₄²⁻은 일반적으로 화석연료의 사용량과 관련이 크고 도시 지역에서는 연료 사용량이 많은 겨울철에 농도가 상승하는 경향을 보인다.

또한 NO₃⁻의 계절별로 농도를 비교해보면 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 4.79, 3.00, 4.23, 4.67 µg/m³로 봄철에 가장 높고, 다음으로 겨울, 가을, 여름 순으로 낮은 농도를 나타내었다. NO₃⁻ 역시 nss-SO₄²⁻과 마찬가지로 전구물질은 질소산화물이 산화반응을 거쳐 생성된 이차오염물질이다. 일반적으로 NO₃⁻은 에너지 사용량과 관련이 크기 때문에 봄보다는 겨울철에 더 높은 농도를 보이고 있다. 그러나 본 연구에서는 겨울철보다는 봄철에 높은 경향을 보이고 있다. 봄철에 농도가 상승하는 것은 편서풍이 우세한 봄철에 외부에서 유입된 오염물질이 대기 에어로졸에 영향을 미쳤기 때문인 것으로 판단된다. 또한 겨울철에 NO₃⁻의 농도가 높은 것은 난방연료등과 같은 에어지 사용량 증가와 관련이 큰 것으로 보인다.

nss-Ca²⁺의 농도는 봄철에 0.65 µg/m³로 다른 계절에 비해 훨씬 더 높은 농도를 나타내었다. 이는 봄철에 주로 북서풍 영향으로 중국대륙에서 이동한 토양입자들이 고산지역 대기 에어로졸에 유입되는 영향으로 추정된다.

또한 이들 이온조성비를 계절별로 나누어 비교해본 결과, 인위적 오염성분(NH₄⁺, NO₃⁻, nss-SO₄²⁻)의 조성비는 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 74.4, 75.0, 69.2, 71.2 %로 여름철에 높고 상대적으로 가을철에 낮은 경향을 나타내었다. 그리고 해양기원 성분(Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻)의 조성비는 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 20.9, 22.5, 26.8, 24.8 %를 보였고, 오히려 가을철이 가장 높은 경향을 보였다. 그리고 토양기원인 nss-Ca²⁺ 조성비는 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 3.2, 0.9, 2, 1.6 %를 보여 봄철에 가장 높은 것으로 조사되었다(Figure 16).

다음으로 PM_{2.5}의 이온성분들의 농도를 계절별로 확인해 본 결과(Table 12, Figure 17), 이온성분들 중에서 가장 높은 nss-SO₄²⁻의 경우 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 6.29, 7.81, 5.50, 6.72 µg/m³를 나타내었고, PM₁₀과는 다르게 여름철에 가장 높은 농도를 나타내었다. 이는 해안에 근접한 고산지역의 특징인 것으로 판단된다. 해수 중에는 DMS(dimethyl sulfide)가 상당량 함유되어 있어서 자연적 발생원에 의해 방출되는 전체 황의 약 90~95%를 차지하고 있다. 해수면에서 배출된 DMS는 광화학 반응을 통해 SO₄²⁻로 산화된다. 이러한 광산화반응은 자외선양이 많은 시기에 활발하게 일어나는 것으로 보고되고 있다(Pio *et al.*, 1999; 김기현 등, 1997). 그리고 기온 상승에 따른 2차 입자로의 전환과도 관계가 있는 것으로 보인다. SO₄²⁻의 생성메커니즘을 살펴보면, 연소과정에서 대기로 배출된 기체상 SO₂는 시간이 경과함에 따라 SO₄²⁻ 형태로 산화되며, 이때 SO₂에서 SO₄²⁻로 반응과정이 태양광의 강도(SO₂ + hv → SO₂^{*}, SO₂^{*} + O₃^{*} → SO₃)나 대기 중의 수분 (SO₃ + H₂O → H₂SO₄)에 크게 영향을 받는다. PM_{2.5} 미세입자의 nss-SO₄²⁻ 농도가 여름철에 가장 높게 나타나는 것은 이러한 원인으로 추정된다(김영덕 등, 2002).

NH₄⁺의 계절별 농도를 살펴보면 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 2.50, 2.89, 1.92, 2.42 µg/m³로 여름철에 가장 높은 농도를 보였다. 이는 NH₄⁺의 전구물질인 NH₃의 주요 발생원이 가축들의 배설물, 비료의 이용, 연료의 연소, 토양 등에서 많이 배출되므로 측정 지역 주변이 경작지인 점으로 감안할 때 비료사용으로 인한 것으로 판단된다.

NO₃⁻의 계절별 농도를 비교해 보면 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 2.56, 1.61, 1.54, 2.51 µg/m³로 봄, 겨울, 여름, 가을 순으로 높은 농도를 나타내었고, PM₁₀과 비슷한 경향을 나타내었다.

Cl⁻의 경우 가을, 겨울철에 2.48, 2.45 µg/m³로 높은 농도를 보였고, 반면 여름철에 1.63 µg/m³ 가장 낮은 농도를 보였다. Cl⁻는 해염(Sea Salt)중 NaCl에 의해 상당량이 배출된다. 특히 HNO₃, 및 H₂SO₄와 같은 산성기체와 Cl⁻의 반응은 증기압과 농도차이에 의해 Cl⁻가 기체상 HCl의 형태로 변환되어 미세먼지 중 Cl⁻의 농도가 감소하는 염소손실(chloride loss) 효과가 나타날 수 있다. 이러한 현상은 겨울철보다는 입자의 수분 함유량이 높은 여름철에 잘 발생하는 것으로 알려져 있고, 이 때문에 여름철의 Cl⁻ 농도가 감소한 것으로 사료된다(Pitts and Pitts, 2000; Langer *et al.*, 1997).

또한 이들 이온조성비를 계절별로 나누어 비교해본 결과, 인위적 오염물질 성분

(NH_4^+ , NO_3^- , nss-SO_4^{2-})의 조성비는 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 92.2, 95.8, 91.3, 88.5 %로 여름철에 높은 경향을 나타내었다. 그리고 해염기원 성분(Na^+ , Mg^{2+} , Cl^-)의 조성비는 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 5.3, 2.6, 5.9, 7.7 %를 보였고, 오히려 겨울철이 가장 높은 경향을 보였다. 그리고 토양기원인 nss-Ca^{2+} 조성비는 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 0.9, 0.4, 0.9, 0.8 %를 보여 봄철과 가을철에 가장 높은 것으로 조사되었다 (Figure 18).

Table 11. Seasonal mean concentrations of ionic species in PM_{10} .

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
	NH_4^+	Na^+	K^+	nss-Ca^{2+}	Mg^{2+}	NO_3^-	Cl^-	nss-SO_4^{2-}
Spring	2.68	2.04	0.31	0.65	0.27	4.79	1.86	7.43
Summer	2.27	1.76	0.26	0.14	0.25	3.00	1.63	6.83
Fall	2.14	2.24	0.37	0.37	0.35	4.23	2.48	6.66
Winter	2.75	2.33	0.50	0.33	0.28	4.67	2.45	7.17

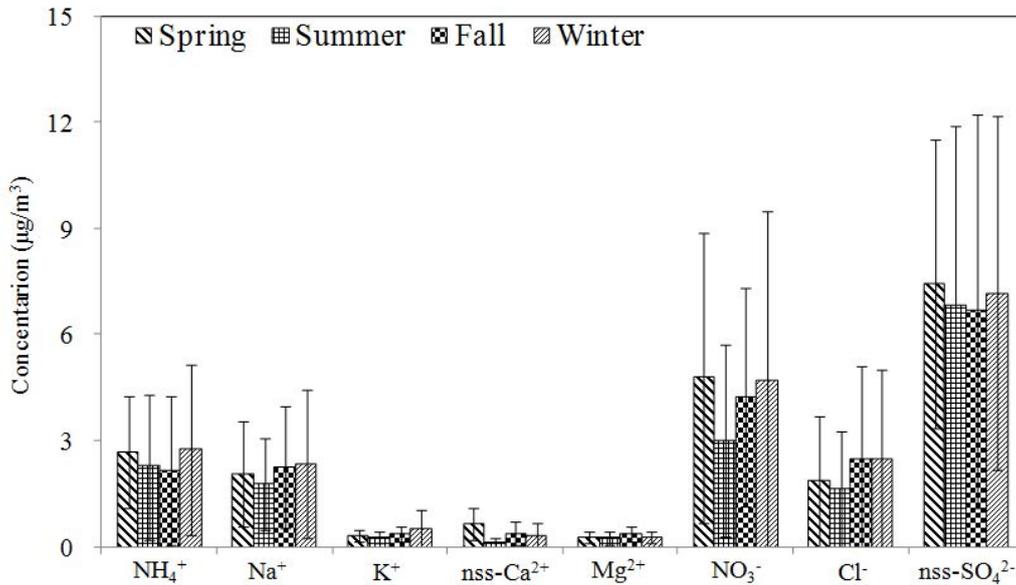


Figure 15. Seasonal comparison of ionic concentrations in PM_{10} fine particles.

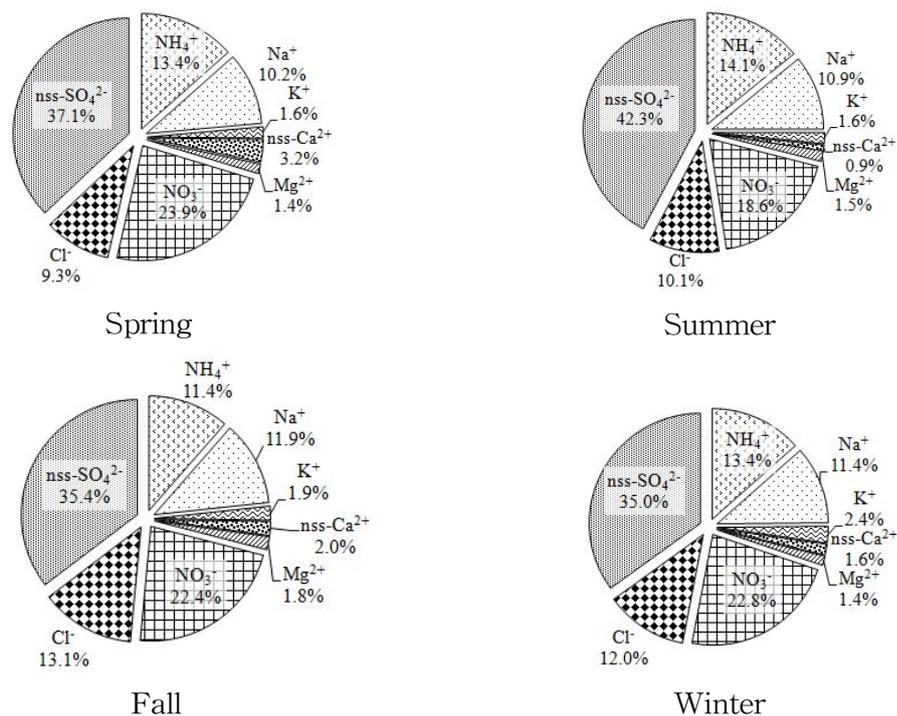


Figure 16. Composition ratio of ionic species in PM₁₀ fine particles during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.

Table 12. Seasonal mean concentrations of ionic species in PM_{2.5}.

Species	Concentration (µg/m ³)							
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	nss-SO ₄ ²⁻
Spring	2.50	0.35	0.19	0.12	0.07	2.56	0.22	6.29
Summer	2.89	0.20	0.15	0.06	0.04	1.61	0.10	7.81
Fall	1.92	0.30	0.19	0.08	0.06	1.54	0.22	5.50
Winter	2.42	0.56	0.40	0.10	0.10	2.51	0.35	6.72

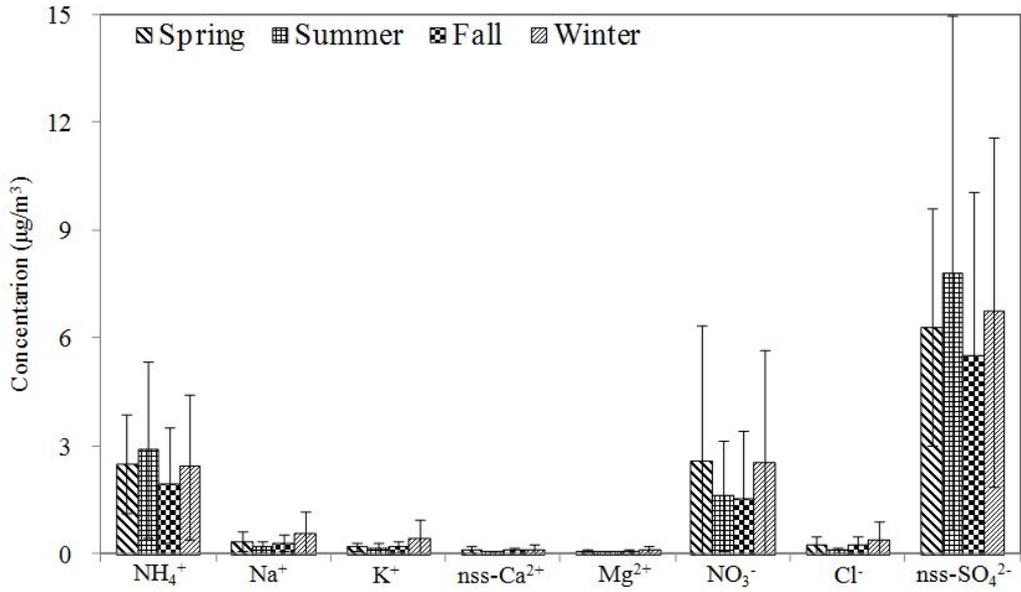


Figure 17. Seasonal comparison of ionic concentrations in PM_{2.5} fine particles.

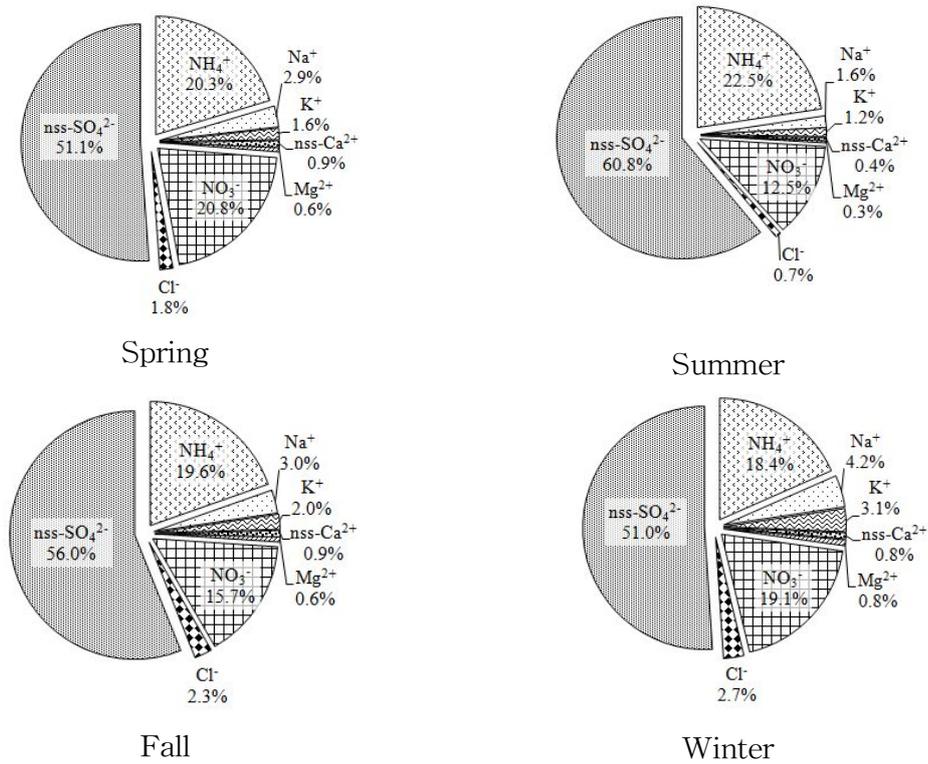


Figure 18. Composition ratio of ionic species in PM_{2.5} fine particles during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.

(2) 계절별 PM₁₀ 원소 농도

PM₁₀ 원소성분에 대한 계절별 평균농도를 Table 13, Figure 19에 나타내었다. 그리고 각 원소성분들의 계절별 조성비를 Figure 20에 비교하였다.

원소 성분들 중에서 인위적 기원 성분인 S의 농도를 계절별로 비교해 보면 봄, 여름, 가을, 겨울 각각 1306.9, 842.6, 918.3, 1110.6 ng/m³로 봄철에 가장 높고 여름철에 낮게 나타났다. 또 Pb의 농도는 봄철에 40.6 ng/m³로 가장 높고, 여름철에 16.9 ng/m³로 낮은 농도를 보였다. K, Zn의 농도는 겨울철에 각각 345.4, 80.9 ng/m³로 가장 높았고, 여름철에 각각 170.4, 22.5 ng/m³로 가장 낮은 농도를 나타내었다. 이처럼 인위적 기원의 성분들은 대체적으로 봄철과 겨울철에 높은 경향을 보였다. S는 연료의 연소과정에서 배출되는 대표적인 인위적 오염성분이며, Pb는 보통 유연휘발유 사용이 가장 중요한 배출원이다. 그러나 우리나라에서는 1986년에, 중국은 2000년부터 사용이 금지되었기 때문에 무연휘발유로부터 발생한 납의 농도는 점차적으로 감소하는 추세다(Liu, 2002). Zn은 차량 이용과 각종 연소, 소각 과정에서 가장 광범위하게 배출되는 성분 중 하나이다(Chow, 1995).

한편 토양의 지표 성분인 Al은 902.3 ng/m³로 봄철에 가장 높은 농도를 보였고, Fe, Ca의 농도도 봄철에 각각 779.2 524.6 ng/m³로 가장 높은 농도를 보였다. 또 비교적 농도가 낮은 토양기원의 Ti 역시 봄철에 19.2 ng/m³로 가장 높은 농도를 보였다. 이처럼 토양 지표 성분들이 봄철에 농도가 높게 나타나는 것은 중국으로부터 불어오는 편서풍의 영향으로 토양입자들이 제주지역 대기에 유입되기 때문인 것으로 추정된다. Cd의 경우 계절별 큰 편차를 보이지 않았고, 연구기간동안에 아주 낮은 농도 범위를 나타내고 있어 배출원의 영향이 그리 크지 않은 것으로 생각된다.

계절별로 PM₁₀ 원소성분에 대한 조성비를 비교한 결과, 인위적 오염성분들(S, Pb, Zn)의 조성비는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 26.6, 30.7, 29.5, 31.1%로 겨울철에 높은 조성을 나타내고 있었다. 반면 토양성분들(Al, Fe, Ca)의 조성비는 봄, 여름, 가을, 겨울에 각각 41.9, 25.1, 21.2, 26.6%로 봄철에 조성비가 가장 높게 나타나는 특징을 보였다(Figure 20).

Table 13. Seasonal concentrations of elemental species in PM₁₀.

Species	Concentrations (ng/m ³)			
	Spring	Summer	Fall	Winter
Al	902.3	324.1	212.3	317.2
Fe	779.2	284.1	262.2	469.8
Ca	524.6	113.5	239.4	260.0
Na	921.9	887.6	1248.0	1027.7
K	309.6	170.4	182.0	345.4
Mg	285.2	123.5	190.6	204.3
S	1306.9	842.6	918.3	1110.6
Ti	19.2	14.8	13.9	14.1
Mn	23.0	7.3	13.8	20.7
Sr	3.8	1.8	2.9	3.6
Zn	52.0	22.5	35.0	80.9
Pb	40.6	16.9	20.3	30.4
Cr	20.6	9.8	5.9	20.9
V	4.3	8.9	2.7	1.7
Ba	7.4	1.2	3.0	5.4
Cu	10.5	7.5	3.8	5.3
Ni	34.2	25.7	3.8	11.6
Co	12.2	4.1	0.3	2.8
Mo	10.9	7.1	0.3	2.2
Cd	0.5	0.3	0.3	0.4

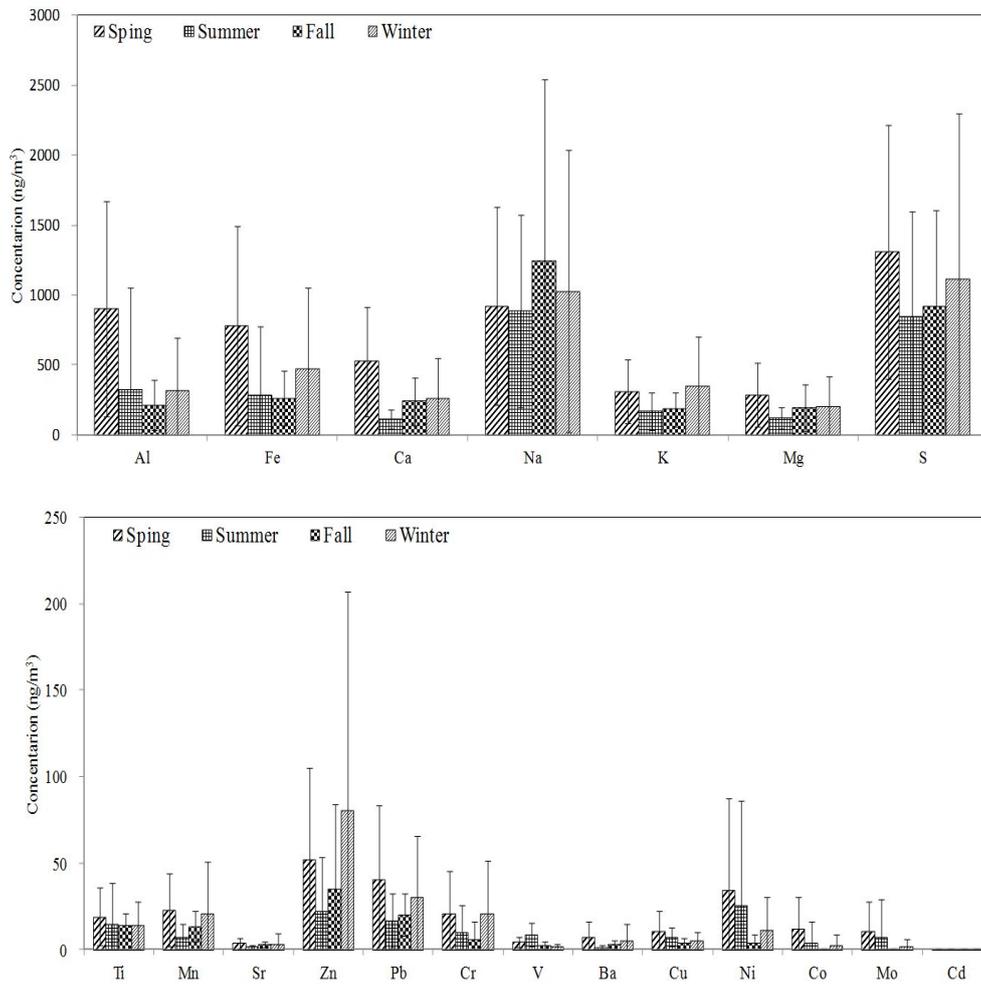


Figure 19. Seasonal comparison of elemental concentrations in PM₁₀ fine particles.

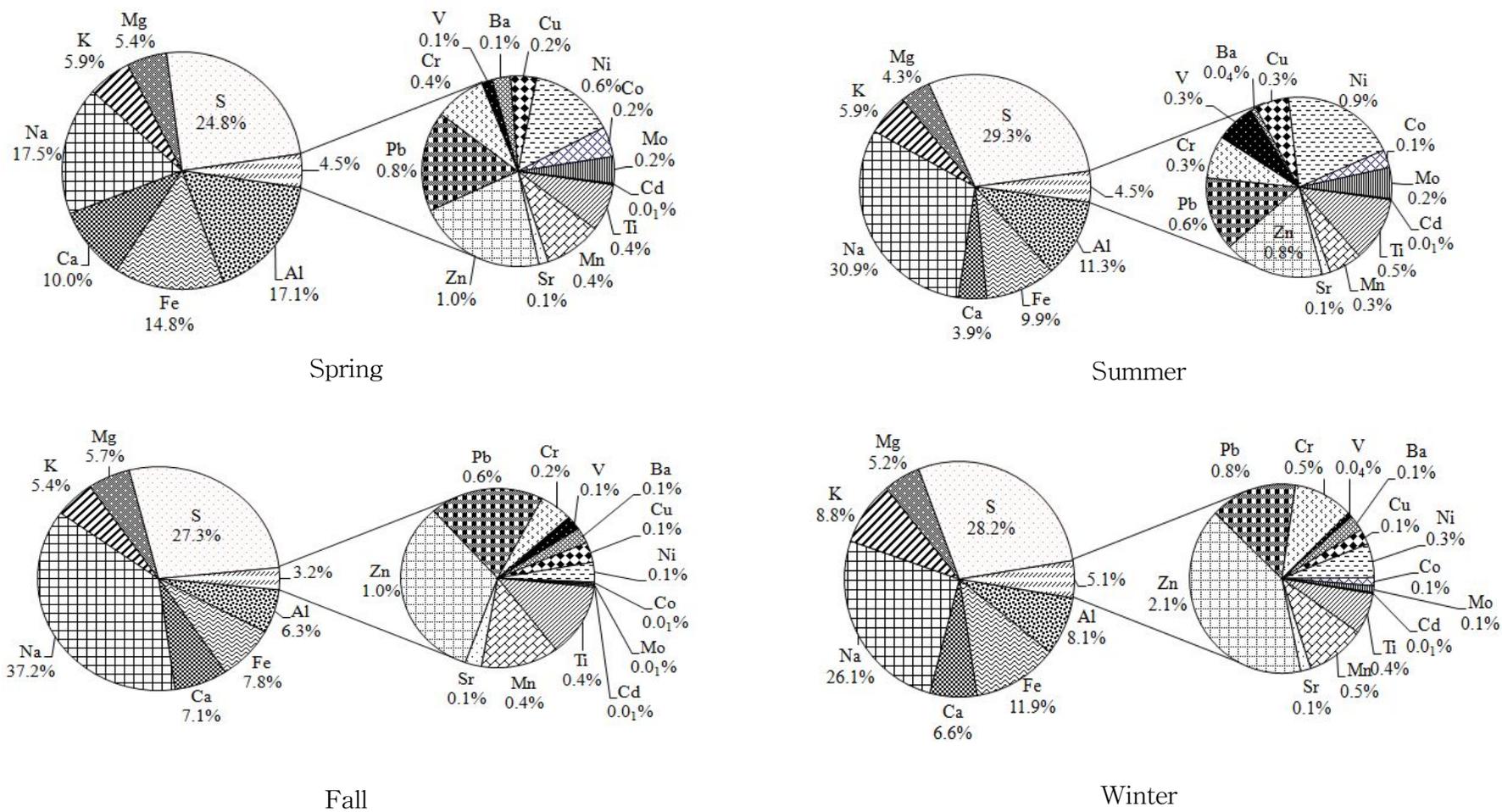


Figure 20. Composition ratio of elemental species in PM₁₀ fine particles during Spring, Summer, Fall and Winter seasons.

4. 황사 시 미세먼지 조성 특성

1) 황사의 발생 및 이동경로

2010~2011년의 연구기간에 모두 3차례의 황사가 발생하였다. 황사의 발생 및 이동 경로를 역궤적 분석을 통해 확인해 본 결과, 3번의 황사는 서로 다른 경로를 통해 제주지역으로 유입되었음을 알 수 있었다. 2010년 3월 20일에 발생한 1차 황사(1st AD)는 몽골과 중국 북부지방에서 발생하여 북서풍을 타고 중국 동남부의 산업지역을 거쳐 본 연구지역인 고산 지역으로 유입되었다(Figure 21). 그러나 2010년 11월 12일에 발생한 2차 황사(2nd AD)는 고비사막에서 발생하여 발해만과 중국 동해안을 거쳐 남동진하면서 제주지역으로 이동한 것으로 확인되었다(Figure 22). 그리고 2011년 5월 2일에 발생한 3차 황사(3rd AD)는 고비사막, 내몽골고원과 만주에서 광범위하게 발생하여 만주를 거쳐 제주지역으로 유입된 것으로 나타났다(Figure 23). 3차 황사의 경우 5월에 발생한 황사 중 가장 오래 지속된 황사로 기록되었다. 이는 서해상에 위치한 고기압권 내에서 대기가 매우 안정한 상태를 유지하였고, 또 상층 풍속 역시 약한 기상조건을 유지하면서 체류시간이 길어졌기 때문이다(국립환경과학원, 2010, 2011).

황사입자는 주로 토양기원의 조대입자가 높은 비율을 차지한다. 그러나 기상조건이나 이동경로에 따라 입자크기나 조성이 변화를 보이고, $PM_{2.5}$ 의 비율이 높아지기도 한다. 2008년에 발생한 6회의 황사를 비교해 보면, 평균적으로는 총부유먼지(TSP) 중 $PM_{2.5}$ 의 비율이 16% 정도를 유지한 것으로 나타나고 있다. 그러나 몽고 지역에서 북서풍을 타고 만주를 통해 유입된 황사먼지는 $PM_{2.5}$ 비율이 5~16%의 분포를 보였다. 그리고 발원지에서 중국 동부 공업지대를 거쳐 서해를 통과한 황사먼지는 20-23%의 비율을 나타내었다. 이는 황사의 이동경로가 중국의 공업지대를 통과할 경우, 상대적으로 미세먼지의 비율이 높아질 수 있고, 위해성이 더 클 수도 있음을 의미한다(Kim *et al.*, 2008).

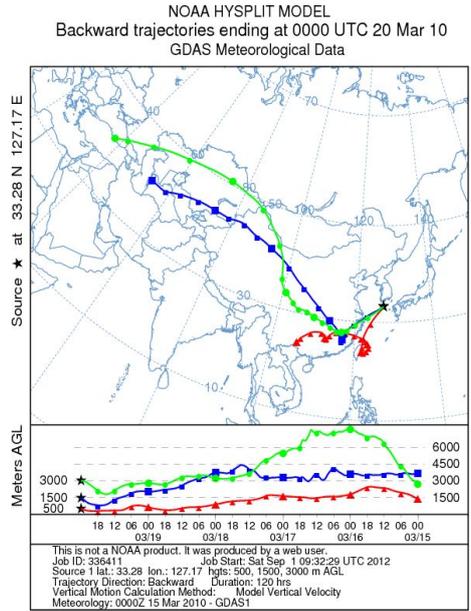


Figure 21. 5-Day backward trajectories for the Asian Dust event on March 20, 2010 at Gosan site

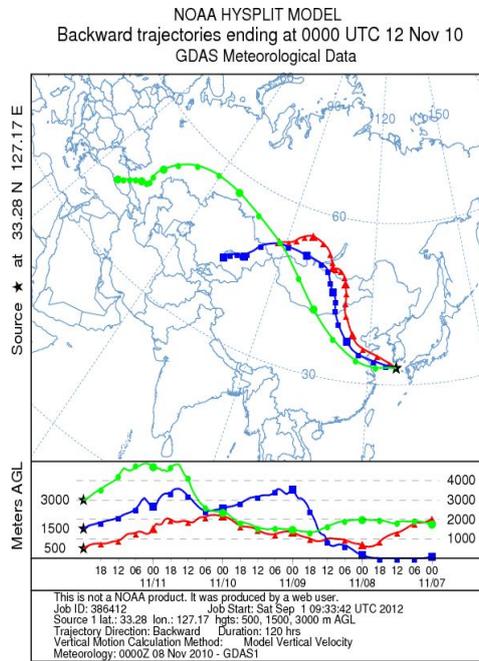


Figure 22. 5-Day backward trajectories for the Asian Dust event on November 12, 2010 at Gosan site

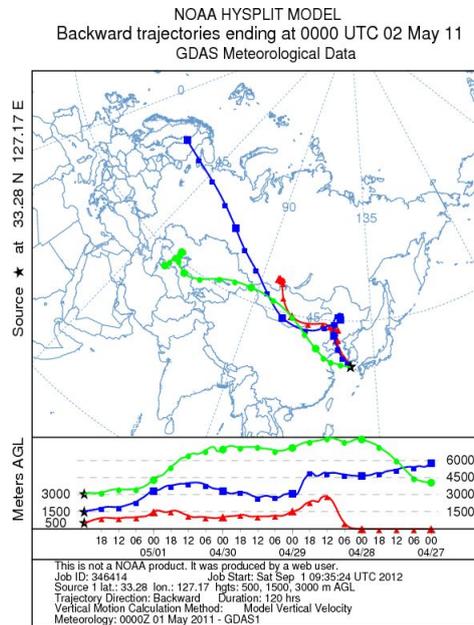


Figure 23. 5-Day backward trajectories for the Asian Dust event on May 2, 2011 at Gosan site

2) 황사 시 미세입자의 질량농도 변화

우리나라 대기환경기준은 PM_{10} 을 기준으로 설정되어있고, 황사경보 또한 PM_{10} 농도기준으로 발령하고 있다. 황사의 관리기준을 보면, PM_{10} 질량농도가 1시간 평균 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상인 상태가 2시간 이상 지속되면 황사주의보, 1시간 평균 $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상인 상태가 2시간 이상 지속될 경우에는 황사 경보가 발령된다(기상청).

본 연구기간에 발생한 2010년 3월 20일(1st AD), 2010년 11월 12일(2nd AD), 2011년 5월 2일(3rd AD)의 황사 역시 PM_{10} 질량농도를 크게 증가시켰다. 기상청에서 β -ray 흡수법으로 측정된 자동측정망 데이터를 검토해 본 결과, 2010년 3월 20일에는 22:00시에 PM_{10} 질량농도가 최대 $1789 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 증가하여 기상관측 사상 가장 높은 농도를 기록한 것으로 확인되었다. 또한 2010년 11월 12일에는 최대 $808 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 2011년 5월 2일에는 최대 $731 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 증가하여 황사경보 수준에 거의 근

접한 것으로 확인되었다(Figure 24).

본 연구에서 필터법으로 측정된 결과를 보면, Table 14 및 Figure 25와 같이 2010년 20일 09:00시부터 21일 09:00시까지 측정된 PM₁₀ 질량농도는 441.3 µg/m³이었고, PM_{2.5} 질량농도는 87.9 µg/m³이었다. 또 2010년 11월 12일 09:00부터 익일 09:00까지 측정된 결과는 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도가 각각 402.4, 63.6 µg/m³이었다. 2011년 5월 2일 황사에서는 PM₁₀과 PM_{2.5}가 각각 607.9, 76.8 µg/m³를 나타내었다. 이중 PM₁₀ 질량농도는 2011년 5월 2일에 607.9 µg/m³, PM_{2.5}는 1차 황사인 2010년 3월 20일에 가장 높은 87.9 µg/m³를 나타내었다. 이를 비황사기간의 질량농도와 비교해 보면, Table 15와 같이 PM₁₀ 질량농도가 각각 11.8, 10.8, 16.3배 증가한 결과이다. 반면에 PM_{2.5} 질량농도는 황사/비황사 비율이 각각 4.5, 3.2, 3.9로 PM₁₀보다는 더 낮은 증가율을 나타내었다. 이러한 결과로 보아 황사입자에서는 입경이 큰 조대입자(10µm 이하)에서 더 큰 농도차이를 보이고, 미세입자(2.5µm 이하)에서는 상대적으로 그 차이가 감소하는 것으로 확인되었다.

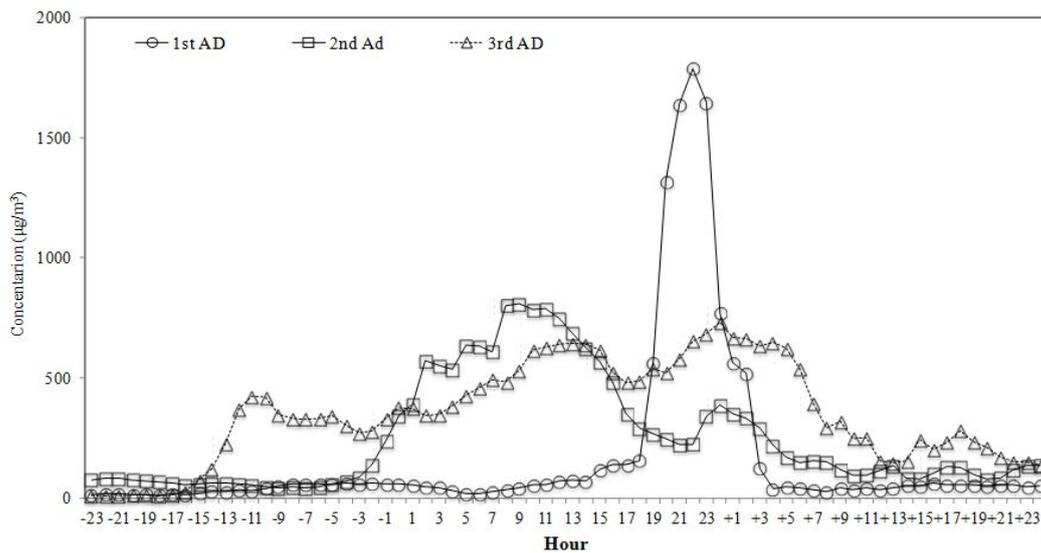


Figure 24. Hourly PM₁₀ mass concentrations measured by β-ray absorption method during Asian Dust (AD) events.

Table 14. PM₁₀ and PM_{2.5} mass concentrations during Asian Dust (AD) events.

Particulate Matter	concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	1st AD	2nd AD	3rd AD
PM ₁₀	441.3	402.4	607.9
PM _{2.5}	87.9	63.6	76.8

1st AD : March 20, 2010, 2nd AD : November 12, 2010, 3rd AD : May 2, 2011

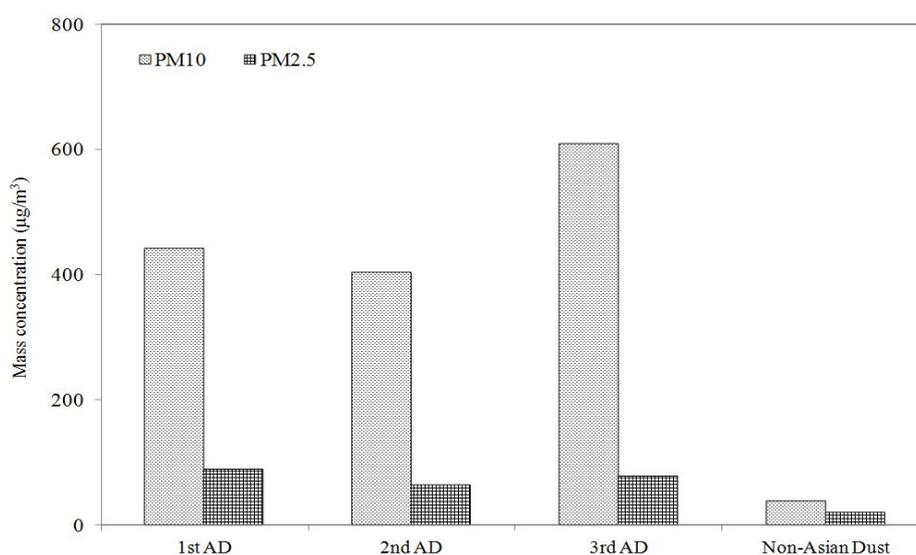


Figure 25. PM₁₀ and PM_{2.5} mass concentrations during Asian Dust events.

Table 15. AD/NAD ratios of mass concentrations for PM₁₀ and PM_{2.5} fine particles.

Particulate Matter	AD/NAD Ratio		
	1st AD	2nd AD	3rd AD
PM ₁₀	11.6	10.6	16.0
PM _{2.5}	4.3	3.1	3.8

3) 황사 시 PM₁₀ 이온성분 농도

황사시 PM₁₀ 미세입자의 이온성분 농도를 비황사와 상호 비교하였고, 그 결과를 Table 16~17과 Figure 26에 나타내었다. 결과에서 보듯이 주요 이온성분들은 비황사에 비해 황사기간에 대부분 농도가 증가하였다. 이를 황사별로 보면 2010년 3월 20일에는 $\text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 순으로 높게 나타났다. 또 2010년 11월 12일에는 $\text{nss-Ca}^{2+} > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$, 2011년 5월 2일에는 $\text{NO}_3^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$ 순으로 모두 다른 농도순서를 나타내었다. 그리고 황사시의 이온성분 농도는 비황사 기간과도 전혀 다른 경향을 나타내고 있다.

특히 황사 시에는 토양기원의 nss-Ca^{2+} 농도가 크게 상승하는 경향을 보였고, 3회의 황사 기간에 각각 19.25, 20.72, 10.31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 나타내었다. 이를 앞의 비황사 기간에 측정된 농도와 비교해 보면, 각각 45.1, 48.6, 24.2배 더 큰 결과이다.

반면에 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} 은 황사 시 농도가 각각 21.76, 17.78, 7.78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 나타내었다. 이를 비황사와 비교해 보면 3.1, 0.6, 1.1배 증가한 것으로 조사되었다. 또 NO_3^- 은 황사 시 각각 15.39, 12.62, 13.38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 나타내어 각각 3.5, 2.9, 3.1배 상승하였다. 이처럼 황사 발생 시 토양기원의 성분들은 농도가 크게 증가하였으나 이에 비해 인위적 기원 성분들은 상대적으로 더 낮은 농도 증가를 나타내었다. 또한 황사 시에 NO_3^- 의 농도가 nss-Ca^{2+} 과 함께 증가하는 이유는 질소산화물이 에어로졸 표면에서 화학반응을 일으키거나 흡착된 상태로 장거리 이동된 결과로 보인다. 그리고 탄산칼슘과 질산이 서로 중화반응을 일으켜 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 등의 염을 생성하기 때문인 것으로 추정 된다(김나경 등, 2004; Park et al., 2003; Arimoto et al., 1996).

NH_4^+ 의 경우 황사 발생 시 각각 8.63, 0.50, 0.79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 2010년 3월 20일에 발생한 고농도 황사 시를 제외하면, NH_4^+ 농도가 비황사 기간에 비해 농도가 오히려 감소하는 특징을 보이고 있다. 이는 NH_4^+ 이 에어로졸에서 산성염 상태($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 등)로 존재하고 있고, 이러한 산성염이 황사입자의 염기성 물질(CaCO_3 , MgCO_3 등)과 중화반응을 일으켜 생성된 NH_3 가 기화되기 때문인 것으로 판단된다(고희정, 2010).

2010년 3월 20일에 발생한 고농도 황사의 경우, 주요 이온성분들의 농도가 비황

사에 비해 크게 증가하였고, 특히 이차오염물질 성분(NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^-)의 농도가 큰 차이를 보인 것으로 조사되었다. 역궤적 분석 결과에서 보는 바와 같이 이황사는 몽골과 중국 북부지방에서 발생하여 중국 동남부의 산업지역을 거쳐 본 연구지역인 고산 지역으로 유입되었다. 이러한 결과로 보아 이 시기의 황사는 중국 동부에 위치한 산업지역의 오염영향을 많이 받았던 것으로 판단된다.

또한 황사입자 이온성분의 조성을 보면, Figure 27의 결과와 같이 황사 시에는 토양성분인 nss-Ca^{2+} 의 조성비가 7.7~27.7%로 비황사의 2.2%에 비해 7.7~12.6배 정도 증가하였다. 반면에 이차오염물질(NH_4^+ , NO_3^- , nss-SO_4^{2-})의 조성비는 40.4~59.0%로 비황사의 71.7%에 비해 0.6~0.8배 정도 감소하여 토양성분과 인위적 성분의 조성비가 상반된 결과를 나타내었다.

Table 16. Ionic concentrations of PM_{10} fine particle during Asian Dust events and Non-Asian Dust periods.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	1st AD	2nd AD	3rd AD	NAD
NH_4^+	8.63	0.50	0.79	2.39
Na^+	25.49	9.86	1.99	2.17
K^+	1.38	0.99	0.82	0.36
nss-Ca^{2+}	19.25	20.72	10.31	0.43
Mg^{2+}	2.38	2.10	0.91	0.30
NO_3^-	15.39	12.62	13.38	4.34
Cl^-	19.25	10.26	1.23	2.23
nss-SO_4^{2-}	21.76	17.78	7.78	6.93

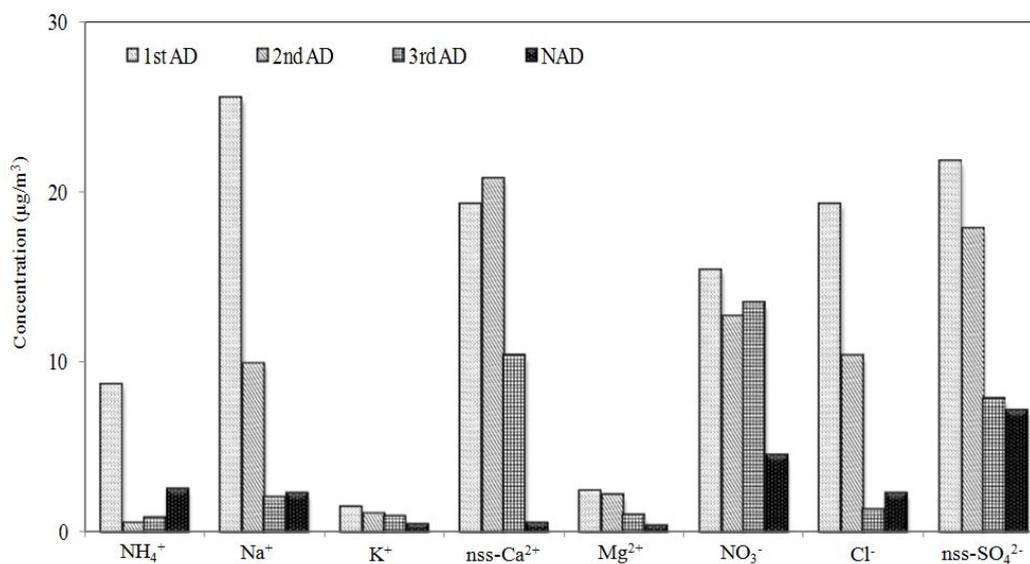


Figure 26. Ionic concentrations of PM₁₀ fine particles during Asian Dust events and Non-Asian Dust periods.

Table 17. AD/NAD ratios of ionic concentrations in PM₁₀ fine particles.

Species	AD/NAD Ratio		
	1st AD	2nd AD	3rd AD
NH ₄ ⁺	3.6	0.2	0.3
Na ⁺	11.7	4.5	0.9
K ⁺	3.8	2.7	2.3
nss-Ca ²⁺	45.1	48.6	24.2
Mg ²⁺	7.9	6.9	3.0
NO ₃ ⁻	3.5	2.9	3.1
Cl ⁻	8.6	4.6	0.6
nss-SO ₄ ²⁻	3.1	0.6	1.1

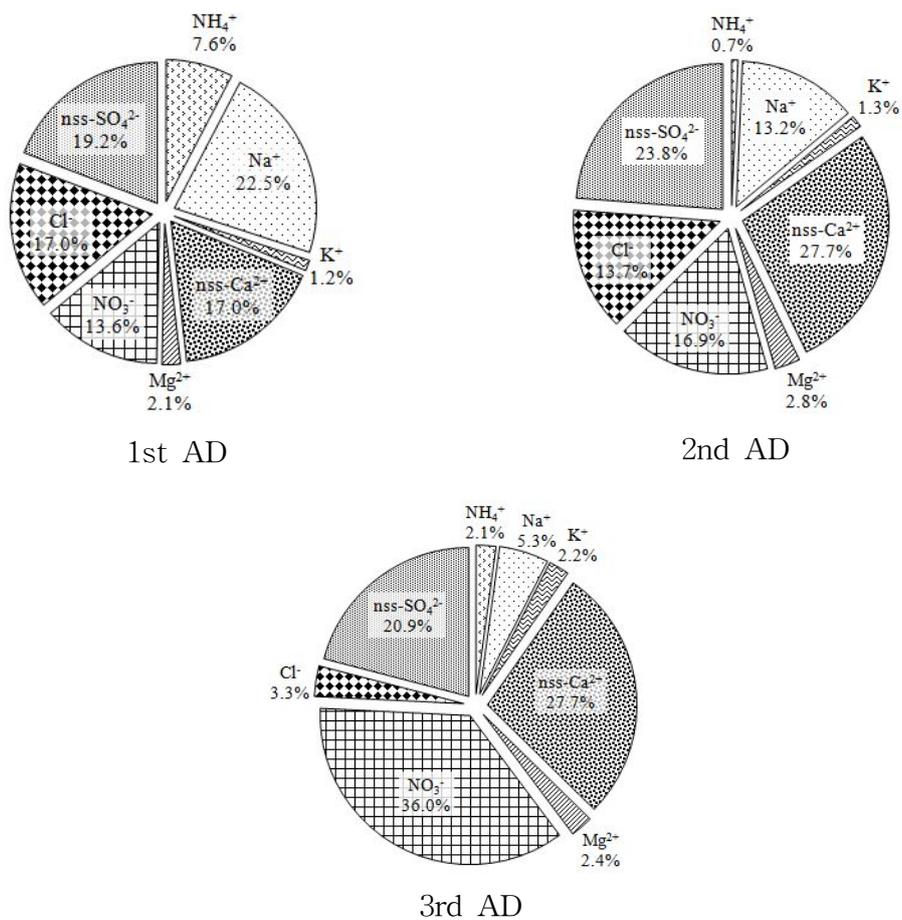


Figure 27. Composition ratio of ionic species in PM₁₀ fine particles during Asian Dust events.

4) 황사 시 PM₁₀ 원소성분 농도

황사 시 PM₁₀ 원소성분은 2010년 3월 20일에 Al > Fe > Na > S > Ca > K > Mg > Ti > Pb > Mn > Zn > Co > Cu > Ba > Sr > Ni > V > Cr > Mo > Cd의 농도 순을 보였다. 또 2010년 11월 12에는 Ca > Al > Fe > Na > Mg > S > K > Mn > Ti > Sr > Zn > Pb > V > Cr > Ni > Cu > Ba > Co > Mo > Cd의 순으로 높은 농도를 나타내었다. 그리고 2011년 5월 2일에는 Al > Fe > Ca > K > Mg > Na > S > Ti > Mn > Zn > Sr > V > Pb > Cu > Ba > Ni > Cr > Co > Mo > Cd의 농도 순을 나타내었다.

Table 18과 Figure 28의 결과와 같이 PM₁₀ 원소성분의 농도는 황사 시에 Al, Fe, Ca, K, Mg, Ti, Mn, Sr 성분들의 농도가 비황사 기간에 비해 현저하게 증가하였다. 반면에 Zn, Cr, Ni, Mo, Cd 성분들의 농도는 상대적으로 그 차이가 크지 않은 것으로 확인되었다.

주요 성분들의 농도를 보면, 황사 시 토양의 주요인 Al, Fe, Ca의 농도가 현저하게 증가하는 경향을 보였다. Al의 농도는 3차례의 황사발생시 각각 22410.2, 12994.7, 25466.5 ng/m³을 나타내었고, 황사/비황사 농도비는 각각 49.1, 28.5, 55.8의 큰 증가율을 보였다. Fe의 경우 황사 발생시 각각 18487.0, 10761.8, 18184.6 ng/m³의 농도를 보였고, 황사/비황사 농도비는 각각 39.4, 23.0, 38.8의 증가율을 나타내었다. 마찬가지로 Ca의 경우 황사 발생시 각각 11218.6, 16537.6, 12657.4 ng/m³을 나타내었고, 황사/비황사 농도비는 각각 36.5, 53.8, 41.2 로 세 성분 모두 황사 발생 시에 크게 상승하는 결과를 나타내었다. 또한 농도는 상대적으로 낮지만 주로 토양으로부터 유래되는 것으로 알려진 Ti, Mn, Ba, Sr도 마찬가지로 높은 증가율을 보였다.

또한 인위적 성분으로 알려진 S의 농도는 Table 18~19의 결과와 같이 황사 발생 시 각각 11649.3, 5474.5, 2782.2 ng/m³을 나타내었다. 그리고 황사/비황사 농도비는 각각 10.9, 5.1, 2.6로 비교적 높은 증가율을 보였다. 그러나 주요 토양성분들과 비교하면 그 증가율은 더 낮은 경향을 보였다. S은 대표적인 인위적 기원의 성분으로 황사와는 발생기원이 전혀 다르다. 그러나 황사 시에 S의 농도가 증가하는 것은 황산화물이 에어로졸 입자에 흡착 또는 반응한 황산염이 황사와 함께 장거리 이동한 것으로 판단된다(김원형 등, 2008).

황사 발생 시 대부분의 원소 성분들의 농도가 비황사 기간에 비해 증가율을 보였고, 특히 2010년 3월 20일에 발생한 황사에 경우 다른 2차례의 황사에 비해 Zn, Pb,

Cr, V, Ba, Cu, Ni, Co, Mo 등과 같은 원소 성분들이 높은 증가율을 보였다. 그러나 2011년 5월 2일에 발생한 황사의 경우 Al, Fe, K, Mg, Ti 등과 같은 원소 성분이 다른 2차례의 황사보다는 높은 증가율을 나타내었다.

또한 황사 시 PM₁₀ 미세입자 원소성분들의 조성을 비교해 본 결과, 인위적 기원 성분(S, Pb, Zn)들의 조성비는 3회의 황사 기간에 각각 13.5, 8.6, 3.7% 로 비황사 기간의 평균 28.7%에 비해 조성비가 감소하였다. 하지만 2010년 3월 20일에 발생한 황사에 경우, 다른 2차례 황사에 비해 인위적 성분들의 조성비가 비교적 높았다. 반면에 토양성분(Al, Ca, Fe)들의 조성비는 3회 황사 기간에 각각 56.8, 62.3, 70.1%로 비황사 기간의 30.9%에 비해 증가 하였다. 그리고 2011년 5월 2일에 발생한 황사의 경우 다른 2차례의 황사보다는 토양기원 성분들의 조성비가 비교적 높은 조성을 나타내었다(Figure 29).

Table 18. Elemental concentrations of PM₁₀ fine particle during Asian Dust events and Non-Asian Dust periods.

Species	Concentrations (ng/m ³)			
	1st AD	2nd AD	3rd AD	NAD
Al	22410.2	12994.7	25466.5	456.6
Fe	18487.0	10761.8	18184.6	468.7
Ca	11218.6	16537.6	12657.4	307.4
Na	12318.6	7388.9	3778.2	1040.2
K	6936.5	3891.6	8186.1	259.2
Mg	6068.6	6873.8	7716.9	210.9
S	11649.3	5474.5	2782.2	1068.4
Ti	554.7	241.3	639.1	15.6
Mn	389.4	246.2	444.6	17.2
Sr	154.8	101.7	86.3	3.2
Zn	297.5	57.8	144.2	49.8
Pb	488.3	42.8	48.7	28.2
Cr	46.3	19.6	26.2	14.6
V	58.6	24.6	55.7	3.9
Ba	155.5	9.2	34.6	4.6
Cu	218.8	12.5	43.5	6.7
Ni	59.6	15.8	27.5	18.1
Co	231.8	5.1	6.3	5.0
Mo	19.4	0.7	1.1	5.9
Cd	0.6	0.4	1.0	0.4

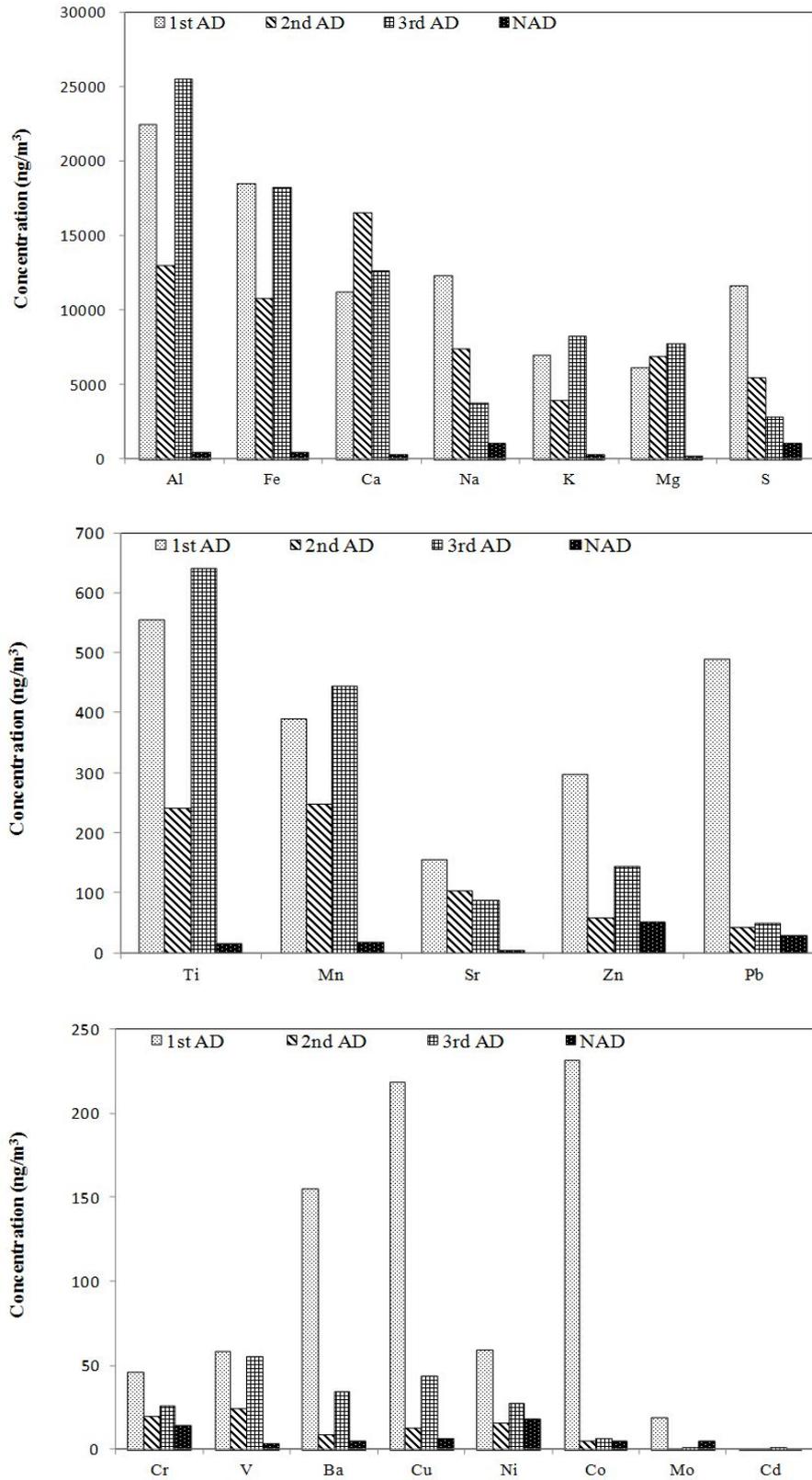


Figure 28. Elemental concentrations of PM_{10} fine particles during Asian Dust events and Non-Asian Dust periods.

Table 19. AD/NAD ratios of elemental concentrations in PM₁₀ fine particles.

Species	AD / NAD Ratio		
	1st AD	2nd AD	3rd AD
Al	49.1	28.5	55.5
Fe	39.4	23.0	38.8
Ca	36.5	53.8	41.2
Na	11.8	7.1	3.6
K	26.8	15.0	31.6
Mg	28.8	32.6	36.6
S	10.9	5.1	2.6
Ti	35.5	15.4	40.9
Mn	22.6	14.3	25.8
Sr	48.4	31.8	27.0
Zn	6.0	1.2	2.9
Pb	17.3	1.5	1.7
Cr	3.2	1.3	1.8
V	15.0	6.3	14.3
Ba	33.7	2.0	7.5
Cu	32.6	1.9	6.5
Ni	3.3	0.9	1.5
Co	46.6	1.0	1.3
Mo	3.9	0.1	0.2
Cd	1.5	1.0	2.4

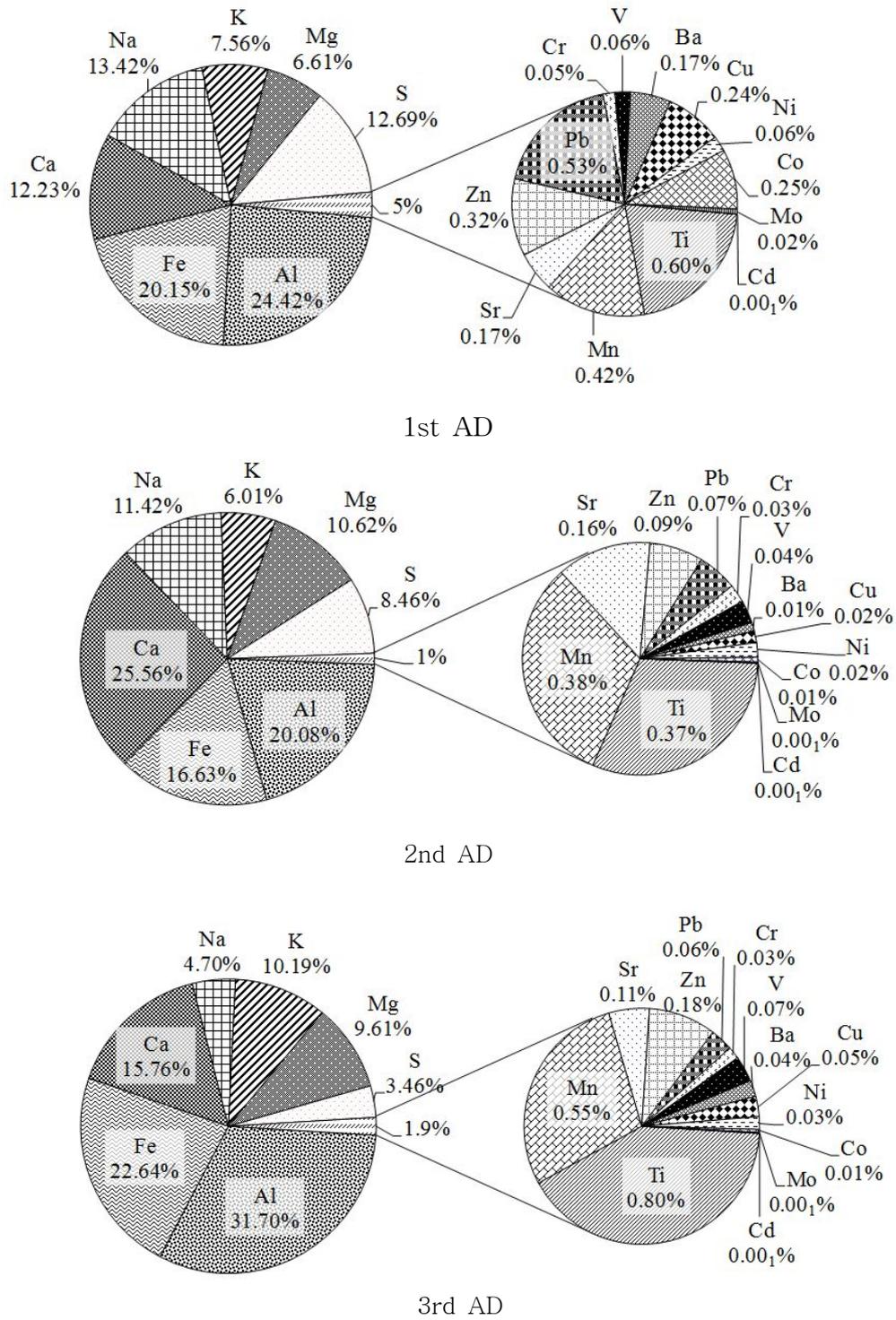


Figure 29. Composition ratio of elemental species in PM₁₀ fine particles during Asian Dust events.

5) 황사 시의 PM_{2.5} 이온성분 농도

황사시 PM_{2.5} 미세입자의 이온성분 농도를 비황사와 상호 비교하였다. 그 결과를 Table 20~21과 Figure 30에 나타내었다. 결과에서 보듯이 주요 이온성분들은 비황사에 비해 황사기간에 대부분 농도가 증가하였다. 이를 황사별로 보면 2010년 3월 20일에는 $nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Cl^- > Na^+ > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+$ 순으로 높게 나타났다. 또 2010년 11월 12일에는 $nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > nss-Ca^{2+} > Cl^- > NH_4^+ > Mg^{2+} > K^+ > Na^+$, 2011년 5월 2일에는 $NO_3^- > nss-SO_4^{2-} > nss-Ca^{2+} > NH_4^+ > Mg^{2+} > Na^+ > K^+ > Cl^-$ 순으로 모두 다른 농도순서를 나타내었다. 그리고 황사시의 이온성분 농도는 비황사 기간과도 전혀 다른 경향을 나타내고 있다.

특히 황사 시에는 토양기원의 $nss-Ca^{2+}$ 농도가 크게 상승하는 경향을 보였고, 3회의 황사 기간에 각각 1.74, 2.78, 1.58 $\mu g/m^3$ 을 나타내었다. 이를 앞의 비황사 기간에 측정된 농도와 비교해 보면, 각각 18.7, 29.9, 1.70배 더 큰 결과를 나타내었지만, PM₁₀에 비해서는 낮은 증가율을 보였다.

반면에 인위적 기원의 $nss-SO_4^{2-}$ 은 황사 시 농도가 각각 12.51, 4.91, 4.17 $\mu g/m^3$ 을 나타내었다. 이를 비황사 기간의 농도와 비교해본 결과, 각각 2.0, 0.8, 0.7배로 조사되었다. NH_4^+ 의 경우 황사 발생 시 각각 4.02, 0.67, 0.65 $\mu g/m^3$ 으로 2010년 3월 20일에 발생한 고농도 황사 시를 제외하면, NH_4^+ 농도가 비황사 기간에 비해 농도가 오히려 감소하는 특징을 보이고 있다. 반면 NO_3^- 은 황사 시 각각 8.21, 4.27, 8.47 $\mu g/m^3$ 을 나타내어 비황사 기간에 비해 각각 4.1, 2.1 4.1배 상승하였다.

또한 황사입자 이온성분의 조성을 보면, Figure 31의 결과와 같이 황사 시에는 토양성분인 $nss-Ca^{2+}$ 의 조성비가 5.1~19.7%로 비황사의 0.8%에 비해 6.4~24.6배 정도 증가하였지만, PM₁₀에 비해 낮은 증가율을 보였다. 반면에 이차오염물질(NH_4^+ , NO_3^- , $nss-SO_4^{2-}$)의 조성비는 69.8~80.6%로 비황사의 91.3%에 비해 0.8~0.9배 정도 감소하였고, PM₁₀에 비해서는 다소 낮은 감소율을 보였다.

Table 20. Ionic concentrations of PM_{2.5} fine particles during Asian Dust events and Non-Asian Dust periods.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	1st AD	2nd AD	3rd AD	NAD
NH_4^+	4.02	0.67	0.65	2.28
Na^+	3.11	0.05	0.53	0.37
K^+	0.58	0.31	0.38	0.23
nss- Ca^{2+}	1.74	2.78	1.58	0.09
Mg^{2+}	0.47	0.37	0.57	0.07
NO_3^-	8.21	4.27	8.47	2.05
Cl^-	3.66	8.47	0.13	0.24
nss- SO_4^{2-}	12.51	4.91	4.17	6.12

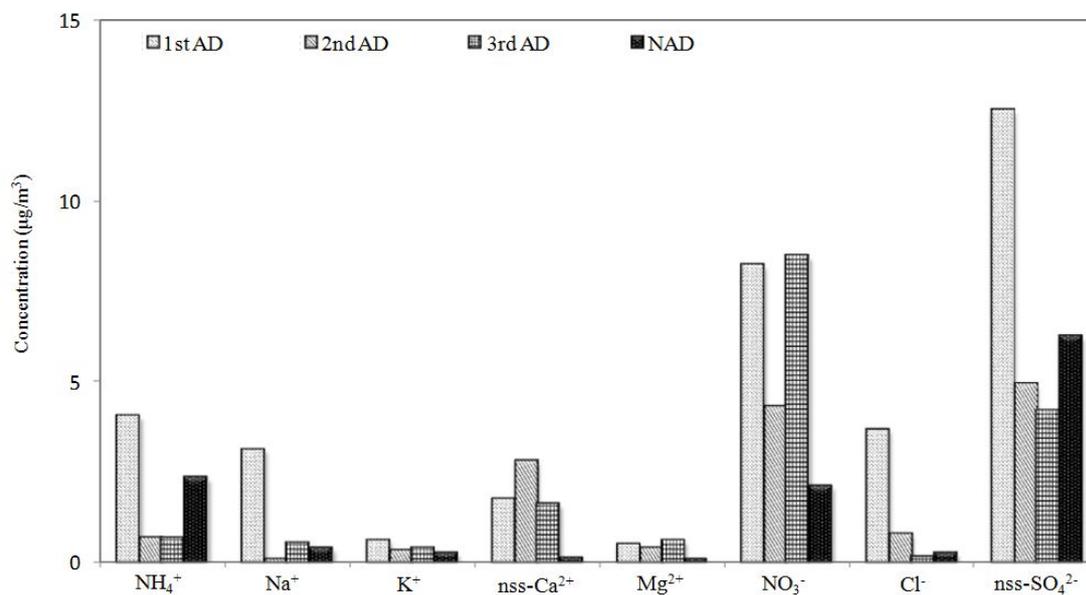


Figure 30. Ionic concentrations of PM_{2.5} fine particles during Asian Dust events and Non-Asian Dust periods.

Table 21. AD/NAD ratios of ionic concentrations in PM_{2.5} fine particles.

Species	AD/NAD Ratio		
	1st AD	2nd AD	3rd AD
NH ₄ ⁺	1.8	0.3	0.3
Na ⁺	8.3	0.1	1.4
K ⁺	2.5	1.3	1.6
nss-Ca ²⁺	18.7	29.9	17.0
Mg ²⁺	6.6	5.2	8.1
NO ₃ ⁻	4.1	2.1	4.1
Cl ⁻	15.2	3.1	0.5
nss-SO ₄ ²⁻	2.0	0.8	0.7

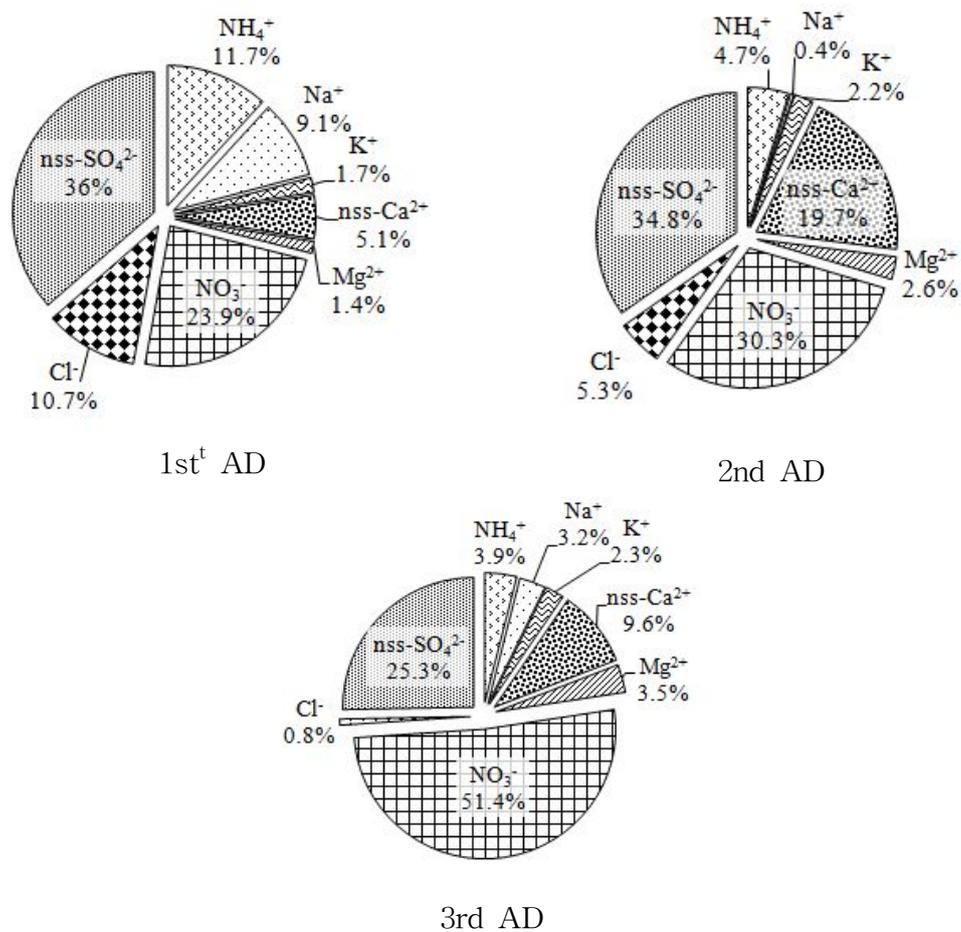


Figure 31. Composition ratio of ionic species in PM_{2.5} fine particles during Asian Dust events.

5. PM₁₀, PM_{2.5} 미세입자 성분의 배출원 특성

1) 해양 및 토양의 영향

대기 에어로졸의 구성 성분은 발생기원에 따라 차이가 있지만 크게 해염, 토양, 오염기원 입자들로 나눌 수 있다. 그리고 이러한 입자들이 어떤 기원에 의해 유래되고 있는지는 농축인자(enrichment factor, EF)를 계산하면 추정할 수 있다. 일반적으로 에어로졸 입자에는 해염성분이 상당량 함유되며, 특히 제주지역의 경우 그 영향이 클 것으로 예상된다. 이를 보다 정량적으로 확인하기 위하여 Na⁺을 지표성분으로 하여 주요 이온성분들에 대하여 해양농축계수를 다음의 식에 의해 계산하였다(김원형, 2003).

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

식에서 $(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$ 는 해수 중 Na⁺와 SO₄²⁻, Cl⁻, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺의 농도비이고, $(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}$ 는 에어로졸 중의 Na⁺와 SO₄²⁻, Cl⁻, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺의 농도비이다. 이렇게 계산된 농축인자는 그 값이 1에 가까울수록 해염으로부터 유입되고, 1보다 클수록 이들 성분들이 해염보다는 다른 요인에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다. 그러나 EF 값이 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 해석하고 있다(최만식 등, 1989).

연구기간 중 3회의 황사와 비황사 기간에 측정된 각 이온성분들의 농도로부터 계산한 해양농축계수를 Table 22에 나타내었다.

본 연구에서 해양농축계수를 보면, 비황사기간의 Cl⁻과 Mg²⁺의 EF는 PM₁₀에서는 0.5, 1.4이었다. 또 PM_{2.5}에서는 각각 0.4, 2.4의 EF 값을 나타내었고 이 성분들은 주로 해염 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다. 반면 황사시의 Cl⁻와 Mg²⁺의 EF 값을 살펴보면, PM₁₀의 경우 Cl⁻의 EF는 3회의 황사 시 각각 0.4, 0.6, 0.3으로 나타났고, Mg²⁺은 각각 0.7, 1.6, 3.5으로 비황사에 비해 큰 변화가 없었다. PM_{2.5}의 Cl⁻는 EF 값이 3차례의 황사 발생 시 각각 0.7, 7.9, 0.1로 2차 황사를 제외하면, 1의 가까운 EF 값을 보였다. Mg²⁺은 황사 발생시 EF 값이 각각 1.2, 53.7, 8.3으로 2010년 3

월 20일 황사시에 1에 가까운 값을 나타내었다.

그리고 Ca^{2+} , SO_4^{2-} 의 EF를 비교해 본 결과, PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 모두 황사와 비황사 시에 1보다는 큰 값을 나타내어 해염의 영향보다는 다른 기원의 영향을 받은 것으로 추정된다.

K^+ 의 EF는 비황사 기간에 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 7.6, 29.7를 나타내어 해양이 아닌 다른 기원에 영향을 받는다고 판단된다. 그러나 PM_{10} 의 경우 K^+ 의 EF 값은 2010년 3월 20일, 2010년 11월 12일 두 차례의 황사 시 각각 1.4, 1.5를 나타내어 K^+ 은 해염 영향을 받은 것으로 판단된다. 그리고 $\text{PM}_{2.5}$ 의 K^+ 는 황사, 비황사 모두 해염의 영향보다는 다른 기원에 영향을 받는 것으로 추정된다.

또한 대기 에어로졸에 대한 토양입자의 유입 영향을 확인하려면, 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).

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

위 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 토양으로부터 유입이 큼을 의미하고 1보다 클수록 토양보다는 다른 요인에 의해 에어로졸에 유입되고 있음을 의미한다.

연구기간 중 3회 황사와 비황사기간의 원소성분 농도로 계산한 토양농축계수를 비교한 결과를 Table 23에 나타내었다. 고산지역의 비황사기간의 결과에서 보듯이 토양 발생기원의 Fe과 Ca에 대한 EF 값은 각각 3.4, 3.0로 비교적 작은 값을 나타내었다. 따라서 이들 성분들은 대체적으로 암석의 풍화, 토양의 비산 등에 의해 대기 에어로졸에 유입되고 있는 것으로 추정된다. 그리고 K, Mg, Ti, 등의 EF 값은 각각 4.1, 6.7, 10.2를 나타내었다. 또한 Zn, V, Pb, Cu, Ni 등은 각각 282.4, 44.9, 785.2, 12.2, 226.0의 높은 EF 값을 보였고, 이들 성분들은 토양보다는 다른 요인들에 의해 대기 에어로졸에 유입되었을 가능성이 큰 것으로 보인다.

황사 원소성분의 EF를 비교해 본 결과, Fe의 경우 3차례 황사에서 각각 2.1, 1.9,

1.6의 EF 값을 나타내어 비황사에 비해 작은 값을 나타내었다. 따라서 Fe은 주로 황사의 토양입자로부터 유입되었을 것으로 추정된다. 또 Ca의 EF 값은 3차례의 황사에서 각각 1.5, 3.4, 1.3으로 낮은 값을 보였고, K은 각각 1.7, 0.9, 0.9의 EF 값을 보여 Ca, K은 Fe과 마찬가지로 황사 입자로부터 유입되었을 것으로 추정된다.

대표적 해염 성분인 Na의 EF값은 3회 황사에서 각각 6.3, 1.6, 0.4를 나타내었고, Mg은 각각 2.6, 3.2, 1.8를 나타내어 비황사 기간에 비해 낮은 EF값을 나타내었다. 그리고 Ti, Mn, V, Cu 성분들도 마찬가지로 3차례의 황사 발생 시 비황사 기간에 비해 1에 가까운 EF값을 보였다. 특히 2011년 5월 2일에 발생한 황사의 EF값을 살펴보면 대부분의 원소 성분들이 다른 2차례의 황사보다 상대적으로 낮은 EF 값을 나타내었고, 이는 역궤적 분석결과 고비사막과 만주지역을 거쳐 유입된 황사의 영향으로 추정된다.

토양농축계수의 결과를 살펴보면, 황사 발생 시 비황사 기간에 비해 대부분의 원소 성분들이 낮은 EF 값을 보였다. 따라서 황사 발생 시 원소성분들은 토양의 영향을 많이 받은 것으로 판단된다.

Table 22. Seawater enrichment factors for ionic species of PM₁₀ and PM_{2.5} fine particles.

X	Seawater ratio	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$			
		1st AD	2nd AD	3rd AD	PM ₁₀ (NAD)
K ⁺	0.04	1.4	1.5	10.4	7.6
Ca ²⁺	0.04	9.3	19.9	53.6	9.3
Mg ²⁺	0.12	0.7	1.6	3.5	1.4
SO ₄ ²⁻	0.25	4.2	7.9	16.0	25.2
Cl ⁻	1.80	0.4	0.6	0.3	0.5

X	Seawater ratio	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$			
		1st AD	2nd AD	3rd AD	PM _{2.5} (NAD)
K ⁺	0.04	4.7	146.4	17.8	29.7
Ca ²⁺	0.04	14.9	1316.5	75.1	14.8
Mg ²⁺	0.12	1.2	53.7	8.3	2.4
SO ₄ ²⁻	0.25	16.4	358.4	31.0	122.8
Cl ⁻	1.80	0.7	7.9	0.1	0.4

Table 23. Crustal enrichment factors for elemental species of PM₁₀ fine particles.

X	Crust ratio	$(C_x/C_{Al})_{\text{Aerosol}}/(C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$			
		1st AD	2nd AD	3rd AD	NAD
Fe	0.4353	2.1	1.9	1.6	3.4
Ca	0.3731	1.5	3.4	1.3	3.0
Na	0.3595	6.3	1.6	0.4	22.2
K	0.3483	1.7	0.9	0.9	4.1
Mg	0.1654	2.6	3.2	1.8	6.7
Ti	0.0093	2.6	2.0	2.7	10.2
Mn	0.0075	5.4	2.5	2.3	9.7
Zn	0.0009	119.5	4.9	6.3	282.4
V	0.0007	3.4	2.7	3.1	44.9
Pb	0.0002	287.9	16.5	9.6	785.2
Cu	0.0003	2.4	0.3	0.6	12.2
Ni	0.0002	35.5	6.1	5.4	226.0
Co	0.0001	198.5	3.9	2.5	71.4
Cd	0.0012	0.4	0.0 ₃	0.0 ₃	1.3

2) 미세먼지 성분들 간의 상관성

대기 에어로졸 성분들의 발생 기원과 조성 특성을 살펴보기 위하여 SPSS 통계프로그램으로 구성 성분들 간의 상관계수를 구하였다. 그리고 연구기간에 측정된 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지 이온성분 간의 상관계수(r)를 Table 24~25에 나타내었다.

고산지역의 미세먼지 이온성분들에 대한 상관관계를 보면, 대표적인 인위적 기원 물질인 NH₄⁺과 nss-SO₄²⁻와의 상관계수(r)가 PM₁₀, PM_{2.5} 각각 0.91, 0.91로 높은 상관성을 나타내었다. 이들 두 성분은 NH₄HSO₄, (NH₄)₂SO₄ 등과 같은 염 상태로 대기 에어로졸에 존재하고 있는 것으로 판단된다. NH₃는 대기 중에서 H₂SO₄와의 반응성이 아주 커서 빠른 속도로 염을 생성하는 것으로 알려져 있다. (Zhuang and Huebert, 1996). 일반적으로 NH₄⁺은 미세먼지에서 H₂SO₄ 외에도 HNO₃, HCl 같은 산성물질과 NH₃의 반응으로 생성된다. 그리고 NH₄NO₃, NH₄HSO₄, (NH₄)₂SO₄ 등이 응고나 배기와 같은 물리적 과정을 통해서도 조대입자로 이동한다고 알려져 있다 (Yeatman et al., 2001).

다음으로 NH₄⁺과 NO₃⁻의 상관성을 보면, PM₁₀, PM_{2.5} 각각 0.66, 0.60로 nss-SO₄²⁻과 NH₄⁺보다는 낮은 상관관계를 보였다. 미세먼지에서 NO₃⁻은 주로 HNO₃과 NH₃가 반응하여 생성된 NH₄NO₃으로 존재한다. 반면에 조대입자에서는 해염입자와 반응하여 NaNO₃로 존재한다고 알려져 있다. 또한 해염성분의 농도가 높으면 HNO₃은 NaCl과 반응하여 조대입자에서 안정한 NaNO₃을 생성한다(Wall et al., 1988).

K⁺에 대한 다른 이차오염물질 성분들의 상관성을 보면, NH₄⁺, NO₃⁻, nss-SO₄²⁻, 과의 상관계수가 PM₁₀에서는 각각 0.63, 0.69, 0.58을 보였고, PM_{2.5}에서는 0.60, 0.54, 0.56이었다. 이처럼 이들 성분들의 상관성이 비교적 큰 경향을 보이는 것으로 보아 이들 성분들은 유사한 기원으로 유래 되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다.

그리고 대표적 해염 성분인 Na⁺와 Cl⁻의 상관계수는 PM₁₀에서 0.94, PM_{2.5}에서는 0.86으로 높은 상관성을 보였고, 이 성분들은 대체적으로 해염으로부터 유입된 것으로 판단된다. 또 Na⁺와 Mg²⁺의 상관계수는 PM₁₀에서는 0.82를 나타내었지만, PM_{2.5}에서는 0.44의 낮은 상관계수를 나타내었다.

토양성분인 nss-Ca²⁺과 NO₃⁻의 상관계수는 PM₁₀, PM_{2.5} 각각 0.55, 0.43로 비슷한 상관계수를 보인 반면, nss-Ca²⁺와 nss-SO₄²⁻의 상관계수는 PM₁₀, PM_{2.5} 각각 0.04, 0.51로 PM_{2.5}에서 더 높은 상관성을 보이고 있었다.

또한 PM₁₀ 원소들 간의 상관성을 비교하여 Table 26에 수록하였다. 표에서 보는

바와 같이 토양의 지표성분인 Al과 Fe, Ca, Mn Ni, Co, Mo과의 상관계수는 각각 0.76, 0.64, 0.60, 0.83, 0.89, 0.85로 비교적 높은 상관성을 나타내었다. 그리고 다른 토양 지표성분인 Fe도 Ca, Mn Ni, Co, Mo의 상관계수가 각각 0.66, 0.65, 0.71, 0.78, 0.71로 비교적 높은 결과를 나타내었다. Mg은 Ca과 Na의 상관계수가 각각 0.77, 0.75로 이는 해염과 토양성분으로부터 유입된 것으로 판단된다.

또 K은 Ca, Mn, S, Pb의 상관계수가 각각 0.70, 0.73, 0.65, 0.70를 나타내었고, 토양 성분과 인위적 성분의 상관성이 비교적 높게 나타났다.

Table 24. Cross correlations between ionic species of PM₁₀ fine particles.

Spices	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	nss-SO ₄ ²⁻
NH ₄ ⁺	1							
Na ⁺	-0.11	1						
K ⁺	0.63	0.13	1					
nss-Ca ²⁺	0.36	0.08	0.50	1				
Mg ²⁺	0.00	0.82	0.32	0.38	1			
NO ₃ ⁻	0.66	0.24	0.69	0.55	0.36	1		
Cl ⁻	-0.21	0.94	0.10	0.03	0.83	0.15	1	
nss-SO ₄ ²⁻	0.91	-0.14	0.58	0.04	0.05	0.45	-0.25	1

Table 24. Cross correlations between ionic species of PM_{2.5} fine particles.

Spices	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	nss-SO ₄ ²⁻
NH ₄ ⁺	1							
Na ⁺	-0.02	1						
K ⁺	0.60	0.02	1					
nss-Ca ²⁺	0.50	0.03	0.69	1				
Mg ²⁺	0.30	0.44	0.32	0.57	1			
NO ₃ ⁻	0.60	0.16	0.54	0.43	0.26	1		
Cl ⁻	0.03	0.86	0.03	0.09	0.49	0.19	1	
nss-SO ₄ ²⁻	0.91	-0.03	0.56	0.51	0.31	0.28	-0.02	1

Table 26. Cross correlations between elemental species of PM₁₀ fine particles.

	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Cr	Pb	Cu	Ni	Co	Mo	Cd
Al	1																			
Fe	0.76	1																		
Ca	0.64	0.66	1																	
Na	0.13	0.07	0.25	1																
K	0.47	0.55	0.70	0.31	1															
Mg	0.58	0.57	0.77	0.73	0.69	1														
S	0.37	0.50	0.51	0.11	0.65	0.43	1													
Ti	0.41	0.47	0.48	0.26	0.45	0.53	0.31	1												
Mn	0.69	0.80	0.75	0.24	0.73	0.74	0.54	0.46	1											
Ba	0.34	0.30	0.52	0.17	0.67	0.41	0.37	0.23	0.37	1										
Sr	0.42	0.45	0.61	0.43	0.61	0.67	0.43	0.37	0.51	0.47	1									
Zn	0.14	0.26	0.40	0.03	0.46	0.27	0.39	0.29	0.40	0.26	0.22	1								
V	0.27	0.30	0.20	-0.08	0.19	0.11	0.29	0.34	0.18	0.05	0.08	0.04	1							
Cr	0.49	0.58	0.30	-0.04	0.28	0.21	0.29	0.17	0.36	0.15	0.18	0.06	0.12	1						
Pb	0.57	0.59	0.65	0.11	0.70	0.60	0.59	0.52	0.69	0.42	0.51	0.47	0.32	0.31	1					
Cu	0.44	0.32	0.20	-0.01	0.17	0.18	0.15	0.17	0.28	0.18	0.08	0.06	0.27	0.25	0.27	1				
Ni	0.83	0.71	0.32	-0.06	0.24	0.26	0.29	0.21	0.38	0.09	0.21	-0.02	0.31	0.63	0.37	0.34	1			
Co	0.89	0.78	0.56	0.04	0.43	0.52	0.34	0.37	0.58	0.24	0.38	0.14	0.34	0.47	0.63	0.40	0.86	1		
Mo	0.85	0.71	0.32	-0.05	0.24	0.26	0.29	0.23	0.41	0.11	0.22	0.00	0.30	0.52	0.41	0.37	0.98	0.89	1	
Cd	0.47	0.45	0.38	0.07	0.52	0.37	0.58	0.28	0.52	0.33	0.32	0.36	0.19	0.27	0.59	0.40	0.37	0.47	0.41	1

3) 미세먼지 성분의 발생기원 조사

고산지역 PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지 성분의 발생기원 및 특성을 확인하기 위하여 통계 프로그램(SPSS 12)을 이용하여 요인분석(factor analysis)을 실시하였다. 요인분석은 변수들 간의 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대기분진 구성 물질의 기원을 분별하고 유추하는데 매우 유용하게 사용된다(Oravisjärvi *et al.*, 2003; 강창희 등, 2003).

요인분석은 일련의 관측된 변수에 근거하여 직접 관찰할 수 없는 요인을 확인하기 위한 것이다. 또한 요인 분석은 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하는 것이 그 목적이며 구체적으로 다음과 같은 목적으로 이용된다. 첫째, 변수들의 축소로써 여러 개의 관련 있는 변수들이 하나의 요인으로 묶여지므로 많은 변수들이 적은 수의 요인으로 줄어들게 된다. 둘째, 불필요한 변수들의 제거로써, 요인에 포함되지 않거나 포함되더라도 중요도가 낮은 변수들을 찾을 수 있으므로 불필요한 변수를 제거한다. 셋째, 변수들의 특성파악으로써, 관련된 변수들이 묶여져 요인을 이루고 이들 요인들은 상호 독립적인 특성을 가지게 되므로 변수들의 특성이 밝혀진다. 넷째, 측정도구의 타당성 판정으로써, 하나의 특성을 측정하기 위해 관측된 변수들은 하나의 요인으로 묶여진다. 따라서 이 같은 특성을 이용하여 묶여지지 않는 변수들은 다른 특성을 가진다고 판단된다(김나경 등, 2003; 김나경, 2004). 대개 여러 변수들 간의 상관 matrix에서 인자 적재치가 클수록 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론 할 수 있다.

본 연구에서는 PM₁₀과 PM_{2.5} 성분들의 분석결과를 이용하여 요인분석을 실시하였다. 요인분석 시 베리맥스(varimax) 회전법을 이용하여 산출하였다. 이렇게 PM₁₀과 PM_{2.5} 각각에 대해 요인분석을 실시한 결과를 Table 27~29에 나타내었다.

먼저 PM₁₀ 이온성분의 요인분석 결과를 보면, 전체 인자 중 87.4%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자는 35.3%의 설명력을 보였고, NH₄⁺, K⁺, NO₃⁻, nss-SO₄²⁻ 성분이 높은 적재값을 나타내어, 인위적인 성분들의 높은 적재 값을 보였다. 그리고 두 번째 인자는 35.2%의 설명력을 보였고, 대표적인 해염기원 성분인 Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻가 큰 적재 값을 나타내었다. 세 번째 인자는 16.8%의 설명력을 보였고, 토양 기원 성분인 nss-Ca²⁺의 적재 값이 크게 나타내었다. 이러한 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, 고산지역의 PM₁₀ 미세먼지는 인위, 해염 영향을 주로 받고, 그 다음으로 토양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다(Table 27).

PM_{2.5} 이온성분의 요인분석 결과에서 총 80.9% 설명력을 보였다. 그리고 첫 번째 인자는 33.4%의 설명력을 보였고, NH₄⁺, NO₃⁻, nss-SO₄²⁻, 성분이 높은 적재 값을 나타내어, 인위적 기원 성분이 높은 적재 값을 보였다. 두 번째 인자는 26.2%의 설명력을 보였고, 해염 기원 성분인 Na⁺, Cl⁻ 등이 높은 적재 값을 나타내었다. 세 번째 인자는 21.4%의 설명력을 보였고, 대표적 토양 성분인 nss-Ca²⁺, Mg²⁺이 높은 적재 값을 나타내었다. 이러한 요인분석 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, PM_{2.5} 미세입자는 인위적 기원의 영향이 가장 크고, 다음으로 해양의 영향, 그리고 다음으로 토양 기원 성분의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다 (Table 28).

PM₁₀ 원소성분 요인분석 결과를 보면, 4개의 인자를 추출했을 때 전체적으로 71.4%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자는 26.1%의 설명력을 보였고, Al, Fe, Ni, Co, Cd 이 높은 적재 값을 보였다. 이들 성분은 인위적인 성분과 토양성분이 혼재된 것으로 추정된다. 두 번째 높은 인자는 21.0%의 설명력을 보였고, K, S, Zn, Pb 높은 적재 값을 나타내었다. 이 성분들은 대체적으로 자동차, 난방 연료, 산업체 등 대부분 인위적 오염기원 성분들이다. 세 번째 인자는 15.7%의 설명력을 보였고 대표적 해염성분인 Na, Mg 이 높은 적재 값을 보였다. 네 번째 인자는 8.5%의 설명력을 보였고 인위적인 성분인 V 높은 적재 값을 보였다. 이러한 결과를 기초로 이들 성분들의 배출원을 추정해 보면, 고산지역 PM₁₀ 원소성분은 토양, 인위적 영향 그 다음으로 해양의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다(Table 29).

Table 27. Rotated varimax factor analysis for ionic species of PM₁₀ fine particles.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH ₄ ⁺	0.97	-0.13	0.06
Na ⁺	-0.08	0.97	0.00
K ⁺	0.73	0.18	0.39
nss-Ca ²⁺	0.29	0.06	0.92
Mg ²⁺	0.09	0.88	0.33
NO ₃ ⁻	0.67	0.25	0.46
Cl ⁻	-0.10	0.98	-0.02
nss-SO ₄ ²⁻	0.89	-0.16	0.13
Eigenvalue	2.8	2.8	1.3
Variance(%)	35.3	35.2	16.8
Cumulative(%)	35.3	70.6	87.4

Table 28. Rotated varimax factor analysis for ionic species of PM_{2.5} fine particles.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH ₄ ⁺	0.97	-0.03	0.19
Na ⁺	0.01	0.95	0.05
K ⁺	0.66	-0.05	0.51
nss-Ca ²⁺	0.41	-0.03	0.87
Mg ²⁺	0.11	0.47	0.77
NO ₃ ⁻	0.76	0.24	0.05
Cl ⁻	0.03	0.95	0.11
nss-SO ₄ ²⁻	0.78	-0.12	0.32
Eigenvalue	2.7	2.1	1.7
Variance(%)	33.4	26.2	21.4
Cumulative(%)	33.4	59.6	81.0

Table 29. Rotated varimax factor analysis for elemental species of PM₁₀ fine particles.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Al	0.84	0.23	0.30	0.19
Fe	0.73	0.39	0.27	0.19
Ca	0.33	0.58	0.52	0.11
Na	-0.11	-0.05	0.86	-0.03
K	0.19	0.78	0.43	0.08
Mg	0.26	0.34	0.86	0.12
S	0.21	0.71	0.09	0.20
Ti	0.12	0.27	0.46	0.56
Mn	0.50	0.58	0.43	0.21
Ba	0.10	0.64	0.28	-0.15
Sr	0.19	0.42	0.65	-0.04
Zn	-0.09	0.73	-0.01	0.08
V	0.16	0.09	-0.04	0.83
Cr	0.68	0.23	-0.03	-0.14
Pb	0.34	0.66	0.24	0.35
Cu	0.38	0.13	-0.05	0.40
Ni	0.96	0.02	0.01	0.15
Co	0.85	0.20	0.23	0.27
Mo	0.95	0.03	0.04	0.19
Cd	0.35	0.60	-0.01	0.24
Eigenvalue	5.2	4.2	3.1	1.7
Variance(%)	26.1	21.0	15.7	8.5
Cumulative(%)	26.1	47.1	62.9	71.4

IV. 결론 및 요약

국내 배경지역인 제주도 고산측정소에서 2010~2011년에 PM₁₀, PM_{2.5} 미세입자 시료를 채취하여 조성을 분석하였고, 그 결과로부터 미세입자의 화학조성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 제주도 고산지역의 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도는 각각 38.0±19.8 µg/m³, 20.4±12.6 µg/m³, PM_{2.5}보다 PM₁₀이 1.8배 높은 농도를 나타내었다.
- 2) 고산지역 PM₁₀ 이온성분은 인위적인 성분(nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺) 71.7%, 해양기원 성분(Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺) 25.2%, 토양 성분(nss-Ca²⁺) 2.2%의 조성을 나타내었다. PM_{2.5} 이온성분 인위적인 성분 91.3%, 해양기원 성분 5.7%, 토양성분 0.8%의 조성을 보여, 상대적으로 PM₁₀에서는 토양과 해염, PM_{2.5}에서는 인위적 상분의 조성비가 높은 경향을 보였다.
- 3) PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비를 조사해 본 결과, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺은 주로 PM_{2.5}에 많이 분포하고, nss-Ca²⁺, Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺은 상대적으로 PM₁₀에 많이 분포하는 경향을 보였다.
- 4) PM₁₀ 원소성분은 인위적 성분(S, Pb, Zn) 28.7%, 토양성분(Al, Ca, Fe) 30.9%, 해양성분(Na, Mg) 31.4%의 조성비를 보였고, 이들 성분들이 전체 조성의 91.0%를 차지하였다.
- 5) 황사 시 PM₁₀ 질량농도는 비황사 기간에 비해 10.8~16.3배 증가하였고, PM_{2.5} 질량농도는 3.1~4.4배 증가하여 PM_{2.5}보다 PM₁₀에서 더 높은 증가율을 보였다. 그리고 중국 동부 산업지역을 거쳐서 이동한 2010년 3월 20일 황사에서 2차 오염물질(NH₄⁺, NO₃⁻, nss-SO₄²⁻)의 농도가 다른 황사에 비해 상대적으로 더 높은 조성비를 나타내었다.
- 6) 황사입자에서 nss-Ca²⁺ 농도는 PM₁₀에서 24.2~48.6배 증가하였고, PM_{2.5}에서 17.0~29.9배 증가하였다. 또 PM₁₀ 원소성분 중 토양기원의 Al, Fe, Ca, Ti, Mn, Sr의 농도가 현저하게 상승하였다.
- 7) 이상과 같은 연구를 통해 국내 배경지역 미세먼지의 오염특성과 황사의 영향을 조사하였다. 그리고 이로부터 중국으로부터 이동한 장거리 이동 입자상 물질이 한반도 대기질에 미치는 영향을 확인할 수 있었다. 이러한 연구는 국내 배경지역 대기오염물질 측정자료로는 물론 우리나라 미세먼지 관리를 위한 근거 자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

V. 참 고 문 헌

- 1) 강공언, 김남송, 김경숙, 김미경, 이현주(2007) 익산지역에서 황사발생시 $PM_{2.5}$, PM_{10} , TSP의 농도 특성, 한국환경보건학회지, 33(5), 408-421.
- 2) 강병욱 (1998) 수용모델을 이용한 $PM_{2.5}$ 의 배출원 추정-청주지역을 중심으로, 건국대학교 박사학위 청구논문.
- 3) 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997 ~ 2001년 제주도 고산지역 $PM_{2.5}$ 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
- 4) 강충민, 박성균, 선우영, 강병욱, 이학성(2006) 서울시 미세입자($PM_{2.5}$)의 호흡기 질환 사망과의 연관성 연구, 한국대기환경학회지, 22(5), 554-563.
- 5) 고희정 (2010) 제주도 고산지역 대기 총부유분진의 화학 조성에 미치는 영향인자 연구, 제주대학교 박사학위 청구논문.
- 6) 국립환경과학원 (2006) 대도시 대기질 관리방안 조사 연구: 미세먼지 생성과정 규명과 저감대책 수립.
- 7) 국립환경과학원 (2007) 장거리이동 입자상물질의 화학적 특성과 거동에 관한 연구(III).
- 8) 국립환경과학원 (2010, 2011) 황사 발생 특성 분석결과.
- 9) 국미선, 하재성, 여현구, 강창희, 김종호, 한진석, 김조천, 선우영 (2004) 한반도 배경농도 지역의 PM_{10} 중 중금속 농도 특성, 한국대기환경학회 2004 춘계학술대회 논문집.
- 10) 권호장(2012) 황사와 환경성질환, J Korean Med Assoc 2012 March, 55(3), 234-242.
- 11) 김광래, 김영두, 차영섭, 윤중섭, 김민영, 이재영, 김신도 (2003) 서울지역의 TSP, PM_{10} , $PM_{2.5}$ 의 농도변화에 관한 연구 -양재동 지역-, 한국대기환경학회 2003 추계학술대회 논문집.
- 12) 김기현, 김용표, 이강웅, 김조천, 김득수, 구윤서, 강공언, 이정주, 이병규, 김종호 (2006) 대기환경학, 향문사, 60-62.
- 13) 김기현, 이강웅, 허철구, 강창희 (1997) 제주도 여안해역을 중심으로 한 DMS 농도의 관측, 한국대기보전학회지, 13(2), 161-170.
- 14) 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2004) 고산에서 측정된 입자상 질산염 농도 특

- 성; 1998~2002년 PM_{2.5}와 TSP 측정자료, 한국대기환경학회지, 20(1),119-128.
- 15) 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003) 고산에서 측정한 PM_{2.5} 이온 농도 특성: 1998 ~ 2002년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(3), 333-343.
 - 16) 김나경 (2004) 고산에서 측정한 입자상 질산염 농도특성, 이화여자대학교 과학기술대학원 석사학위 청구논문.
 - 17) 김민영 (2006) 황사 발생 시 서울 대기미세먼지의 농도변화, 설비저널 35(4), 16-20.
 - 18) 김성연, 정문호, 손부순, 양원호, 최경호(2005) 서울시 일부 지역의 대기 중 미세먼지에 관한 연구. 한국환경보건학회지, 31(4), 301-308.
 - 19) 김영덕, 오홍석, 동해안 지역의 PM_{2.5} 특성에 관한 연구-강원도 양양을 중심으로 (2002), 한국풍공학회지, 6(1) 76-83.
 - 20) 김영성 (2011) 황사의 대기환경영향, 한국대기환경학회지, 27(3) 255-271.
 - 21) 김원형, 강창희, 정덕상, 고희정, 이원 (2008) 한라산 1100고지 총부유분진(TSP)의 조성 및 오염 특성, Analytical Science & Technology, 21(4), 304-315.
 - 22) 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
 - 23) 김행범 (2011) 제주도 고산지역과 한라산 1100 고지 PM₁₀, PM_{2.5} 에어로졸 성분의 배경농도 비교, 제주대학교 석사학위 청구논문.
 - 24) 나덕재, 이병규 (2000) 산업도시 대기 중 PM₁₀의 농도 및 금속원소 성분의 특성 연구, 한국대기환경학회지, 16(1) 23-35.
 - 25) 문지용, 김영복, 이지영, 정기호 (2001) 울산대기 중 중금속 분포 특성, Analytical science & technology, 14(5) 442-450.
 - 26) 박기형, 조정구 (2009) 부산지역 대기 중 초미세먼지의 화학적 조성과 오염특성 평가 연구(I), 보건환경연구원보, 19(1), 189-198.
 - 27) 서주희, 하은희, 이보은, 박혜숙, 김 호, 홍윤철, 이옥희(2006) 서울지역의 미세먼지가 호흡기계 질환으로 인한 병원입원에 미치는 영향, 한국대기환경학회지, 22(5), 564-573.
 - 28) 신동친, 정용, 김종만, 박성은, 임영욱 (1994) 서울시 부유분진중 유기오염물질에 대한 위해성 평가. 한국대기환경학회 학술대회논문집, 1, 199-122.
 - 29) 신은상, 최민규, 선우영, 정용삼 (2002) 서울지역의 PM₁₀ 중 미량원소의 특성 평

- 가, 한국대기환경학회지, 18(5), 363-372.
- 30) 신찬성 (2003) 제주 배경농도지역 대기 에어로졸 조성의 장기 변동 및 특성에 관한 연구, 제주대학교 박사학위 논문.
- 31) 신흠중, 이태정, 김동술 (1996) 대기부유분진 중 미량 금속원소의 입경별 농도 분포에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 12(1), 66-77.
- 32) 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기환경학회지, 10(2), 98-104.
- 33) 안승구, 김경남, 김무훈, 동종인, 명소영, 박대원, 원양수, 정종태, 조완근, 차준석 (2001) 최신환경화학, 동아출판사, 277.
- 34) 이동원 (2010) 배경지역(백령도)에서의 대기오염물질 특성 연구(III), 국립환경과학원 보고서.
- 35) 이상덕, 김상균, 공부주, 박진수, 김정수 (2009) 배경지역(백령도)의 대기오염물질 농도특성, 한국대기환경학회 2009 추계학술대회 논문집.
- 36) 이순봉, 강창희, 정덕상, 고희정, 김행범, 오용수, 강혜림 (2010) 제주도 고산지역 TSP, PM_{2.5} 대기 에어로졸의 조성 및 오염특성, ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY, 23(4), 371-382.
- 37) 이승복, 배귀남, 김용표, 진현철, 윤용석, 문길주 (2002) 황해상 덕적도의 대기 에어로졸 특성, 한국대기환경학회지, 18(4), 305-316.
- 38) 이영주, 이종태, 주영수, 신동천, 임형준, 조수현(2001) 서울 지역 대기오염이 호흡기계 질환에 미치는 단기영향에 관한 환자교차연구. 예방의학회지, 34(3), 253-261.
- 39) 이종태, 이승준, 손지영, 이정원, 송민영(2008) 2008년 서울 성동구 지역의 미세 먼지 농도분포 연구, 한국대기환경학회 추계학술대회논문집, 318-319.
- 40) 전병일, 황용식, 이혁우, 양아름, 김현정, 설재환, 강영진, 김택훈, 장현석 (2005) 2004년 부산지역 미세먼지(PM₁₀, PM_{2.5})중의 금속 농도 특성, Jour. Korean Earth Society, 59(6) 573-583.
- 41) 정용, 장재연, 주의조 (1987) 도시 대기중 중금속에 관한 연구 -서울시 신촌지역을 중심으로- 한국대기보전학회지, 3(2),18-26.
- 42) 정진희, 한영지 (2008) 춘천시 PM2.5의 질량 농도 및 이온성분 농도의 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 24(6), 682-692.

- 43) 조은경 (2010) 2008년 국내 배경지역 PM₁₀ 및 PM_{2.5} 미세먼지의 화학 조성 분석, 제주대학교 석사학위 청구논문.
- 44) 차용호 (2008) 서울지역 미세입자 중 수용성 이온성분의 2차 생성 입자 구성비율 추정, 서울시립대학교 석사 학위논문.
- 45) 최만식, 조성록, 이동수 (1989) 서해안 대기 분진의 화학 조성 및 기원에 대한 연구 (I), 한국대기보전학회지, 5(2), 72-83.
- 46) 채희정 (2009) 풍속과 풍향이 미세먼지농도에 미치는 영향, 환경위생공학, 24(3), 37-54.
- 47) 하재성, 어현구, 강창희, 한진석, 성우영 (2003) 2001년 강화지역의 황사/ 비황사 시PM₁₀ 중 중금속 농도 특성, 한국대기환경학회 2003 추계대회 논문집.
- 48) 황인조, 김동술 (2003) PMF 모델을 이용한 대기 중 PM-10 오염원의 확인, 한국대기환경학회지, 19(6), 701-717.
- 49) 허종배, 이용미, 서용석, 김현선, 김승희, 이승묵 (2004) 서울시 대기 중 미세먼지(PM_{2.5})와 구성성분의 분포특성, 한국대기환경학회 2004년 추계학술대회논문집, 224-225.
- 50) Arimoto, R. A., D. L. Duce, S. J. M. Prospero., R. Talbot, J. D. Cullen, U. N. Tomza, F. Lewis, and B. J. Ray (1996) Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A, J. Geophys. Res., 101(D1), 2011-2023.
- 51) Anardenne, 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.
- 52) Chow, J.C. (1995) Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles, JAWMA, 45, 230-382)
- 53) Fang, G.C., Y.S. Wu, S.H. Huang and J.Y. Rau (2005) Review of tmospheric metallic elements in Asia during 2000-2004, Atmospheric Enviroment, 39, 3003-3013.
- 54) Han, Z., H. Ueda and T. Sakurai (2006) Model study on acidifying wet deposition in East Asia during wintertime, Atmospheric Environment, 40(13), 2360-2373.

- 55) Hak Sung Lee, Byung-Wook Kang (2001) Chemical characteristics of principal PM_{2.5} species in Chongju, South Korea, *Atmospheric Environment* 35(4), 739 - 746.
- 56) He Z, Y J Kim, K O Ogunjobi, J E Kim, and S Y Ryu (2004) Carbonaceous aerosol characteristics of PM_{2.5} particles in Northeastern Asia in summer 2002, *Atmospheric Environment*, 38, 1795-1800.
- 57) Hwang, G., M. Lee, B. Shin, G. Lee, J. Lee and J. Shim (2008) Mass Concentration and Ionic Composition of PM_{2.5} Observed at Jeodo Ocean Research Station, *Korean Society for Atmospheric Environment*, 24(5), 501-511.
- 58) John, W., S. M. Wallm J. L. Ondo and W. Winklmay, (1990) Modes in the size distribution of atmospheric inorganic arso, *Atmos. Environ*, 24, 2349-2359.
- 59) Koch, D (2001) Transport and direct radiative forcing of carbonaceous and sulfate aerosols in the GISS GCM, *Journal of Geophysical Research*, 106, 20311-20332.
- 60) Kim HS, Chung YS, Lee SG (2008) Characteristics of aerosol types during large-scale transport of air pollution over the Yellow Sea region and at Cheongwon, Korea, in 2008, *Environ Monit Assess* 2011 May 14 [Epub]. DOI: 10.1007/s10661-011-2092-9.
- 61) Kim, Y. J. and Kim, K. W (2003) Visibility impairment by atmospheric fine particles in an urban area, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 19(E3), 99-120.
- 62) Kim, Y. J, Kyung W. Kim, Shin D. Kim, Bo K. Lee and Jin S. Han (2006) Fine particulate matter characteristics and its impact on visibility impairment at two urban sites in Korea: Seoul and Incheon, *Atmospheric Environment*, 40 593 - 605.
- 63) Langer, S., R.S Pemberton, and B.J. Finlayson-Pitts (1997) Diffuse reflect infrared studies of the reaction of synthetic sea slat mixtures with NO₂; A key role for hydrate in the kinetics and mechanism, *Journal of Physical Chemistry*, 101,1277-289.
- 64) Lee H. S. and B. W. Kang (2001) Chemical characteristics of principal PM_{2.5}

- species in Chongju, south Korea Atmospheric Environment, 35, 739–746.
- 65) Liu X (2002) National Research Centre for Environmental analysis and measurements, Beijing, China, personal communication.
- 66) Mauro Masiol, Giancarlo Rampazzo, Daniele Ceccato, Stefania Squizzato, Bruno Pavoni(2010) Characterization of PM₁₀ sources in a coastal area near Venice (Italy): An application of factor–cluster analysis, Chemosphere, 80,771 - 778.
- 67) McMurry, P.H., M.F. Shepherd, and J.S. Vickery (2004) Particulate Matter Science for Policy Makers: a NARSTO Assessment, Chapter 3.
- 68) Md. Firoz Khan, Yuichiro Shirasuna, Koichiro Hirano, Shigeki Masunaga (2010) Characterization of PM_{2.5}, PM_{2.5-10} and PM_{>10} in ambient air, Yokohama, Japan, Atmospheric Research , 96, 159 - 172.
- 69) N.A. Saliba, F. El Jam, G. El Tayar, W. Obeid, M. Roumie (2010) Origin and variability of particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) mass concentrations over an Eastern Mediterranean city, Atmospheric Research, 97, 106 - 114.
- 70) Oravisjärvi, K., K.L. Timonen, T. Wiikinkoski, A.R. Ruuskanen, K. Heinänen, J. Ruuskanen (2003) Source contributions to PM_{2.5} particles in the urban air of a town situated close to a steel works, Atmospheric Environment, 31(8), 1013–1022.
- 71) Park M.H., Y.P. Kim., C.H. Kang (2003) Aerosol composition change between 1992 and 2002 at Gosan, Korea, Journal of Geophysical Research, 2004, 109, D19S13, DOI:10.1029/2003JD004110.
- 72) Pino P, Walter T, Oyarzun M, Villegas R and Romieu I (2004) Fine particulate matter and wheezing illnesses in the first year of life, Epidemiology, 15(6), 702–708.
- 73) Pio C. A., M. A. Cerqueira, L. M. Castro, and M. L. Salgueiro (1990) Sulfur and nitrogen compounds variable marine/continental air masses at the southwest european coast, Atmospheric Environment, 30(18), 3115–3127.
- 74) Pitts, F.B.J and J.N. Pitts (2002) Chemistry of the upper and lower atmosphere, Academic Press San Diego, CA.
- 75) P. Salvador, B. Artinano, M.M. Viana, X. Querol, A. Alastuey, .Gonzalez–Fernandez, R. Alonso(2011) Spatial and temporal variations in PM₁₀ and PM_{2.5}

- across Madrid metropolitan area in 1999–2008, *Procedia Environmental Sciences* 4 (2011) 198–208.
- 76) Salma Imre , Willy Maenhaut, Eva Zemplén–Papp and Gyula Zaray (2001), Comprehensive characterisation of atmospheric aerosols in Budapest, Hungary: physicochemical properties of inorganic species, *Atmospheric Environment*, 35, 4367 - 4378.
- 77) Samik Ghosh, Zang–Ho Shon, Ki–Hyun Kim, Sang–Keun Song, Kweon Jung and Nam–Jin Kim (2012) Seasonal Variation of PM_{2.5} and Its Major Ionic Components in an Urban Monitoring Site, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 6(1), 23–32.
- 78) Seinfeld, J.H. (1986) *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, Wiley Interscience, New York, NY.
- 79) Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics; From Air Pollution to Climate Change*, 529 Wiley & Sons, New York, USA.
- 80) Shaofei Kong, Bin Han, Zhipeng Bai, Li Chen, Jianwu Shi, Zhun Xu (2010) Receptor modeling of PM_{2.5}, PM₁₀ and TSP in different seasons and long–range transport analysis at a coastal site of Tianjin, China, *Science of the Total Environment*, 408, 4681 - 4694.
- 81) S. Hellebust, A. Allanic, I.P. O’Connor, C. Jourdan, D. Healy, J.R. Sodeau (2010) Sources of ambient concentrations and chemical composition of PM_{2.5 - 0.1} in Cork Harbour, Ireland, *Atmospheric Research*, 95, 136 - 149.
- 82) Simpson, R. W (1992) A statistical analysis of particulate data sets in Brisbane, Australia, *Atmos, Environ.*, 26, 99–105.
- 83) T. Zhang, J.J. Cao, X.X. Tie, Z.X. Shen, S.X. Liu, H. Ding, Y.M. Han, G.H. Wang , K.F. Ho, J. Qiang, W.T. Li (2011) Water–soluble ions in atmospheric aerosols measured in Xi’an, China: Seasonal variations and sources, *Atmospheric Research*, 102, 110 - 119.
- 84) Wall, S.M., John, W., Ondo, J.L. (1988) Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species. *Atmospheric Environment*, 22, 1649–1656.
- 85) Wang Ying , Guoshun Zhuang, Aohan Tang, Hui Yuan, Yele Suna, Shuang

- Chen, Aihua Zheng (2005) The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment* 39, 3771–3784.
- 86) Wang Ying , Guoshun Zhuang, Xingying Zhang, Kan Huang, Chang Xu, Aohan Tang, Jianmin Chen, Zhisheng An (2006) The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai, *Atmospheric Environment*, 40, 2935 - 2952.
- 87) Watson, J. G., Zhu, T., Chow, J. C., Engelbrecht, J., Fujita, E. M. and Wilson W. E. (2002), Receptor modeling application framework for particle source apportionment, *Chemosphere*, 49, 1093–1136.
- 88) Wenjie Zhang, Guoshun Zhuang, Kan Huang, Juan Li, Rong Zhang, Qiongzhen Wang, Yele Sun, Joshua S. Fu, Ying Chen, Dongqun Xu, Wei Wang (2010) Mixing and transformation of Asian dust with pollution in the two dust storms over the northern China in 2006, *Atmospheric Environment*, 44, 3394–3403.
- 89) Wolff G.T, Korsog P.E, Kelly N.A and Ferman M.A (1985) Relationship between Fine Particulate Species, Gaseous Pollutants and Meteorological Parameters in Detroit, *Atmospheric Environment*, 19(8).
- 90) Yang Yongjie, Wang Yuesi, Wen Tianxue, LiWei, Zhao Ya'nan, Li Liang (2009) Elemental composition of PM_{2.5} and PM₁₀ at Mount Gongga in China during 2006, *Atmospheric Research*, 93, 801 - 810.
- 91) Yeatman, S.G., L.J. Spokes, and T.D. Jickells (2001) Comparisons of coarse-mode aerosol nitrate and ammonium at two polluted coastal sites, *Atmospheric Environment*, 35, 1321–1335.
- 92) Zhuang L. and B.J. Huebert (1996) Lagrangian analysis of the total ammonia budget during Atlantic Stratocumulus Transition Experiment/Marine Aerosol and Gas Exchange, *J. Geophys. Res.*, 101(D2), 4341–4350.