



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

2014년 제주도 고산지역 PM₁₀,
PM_{2.5} 에어로졸의 기상현상별
화학조성 비교

濟州大學校 大學院

化 學 科

梁 承 赫

2015年 8月

2014년 제주도 고산지역 PM₁₀,
PM_{2.5} 에어로졸의 기상현상별
화학조성 비교

指導教授 姜 昌 禧

梁 承 赫

이 論文을 理學 碩士學位 論文으로 提出함

2015年 8月

梁承赫의 理學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ (印)

委 員 _____ (印)

委 員 _____ (印)

濟州大學校 大學院

2015年 8月

Chemical Composition of PM₁₀ and PM_{2.5}
aerosols in Accordance with Meteorological
Phenomena at Gosan Site, Jeju Island in 2014

Seung-Hyuk Yang
(Supervised by Professor Chang-Hee Kang)

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

2015. 8.

This thesis has been examined and approved.

.....

.....

.....

.....
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. 미세먼지 시료 채취	5
1.1 시료 채취 지점	5
1.2 측정기기	5
2. 미세먼지의 시료 채취 및 분석	7
2.1 PM ₁₀ 미세먼지 시료 채취	7
2.2 PM _{2.5} 미세먼지 시료 채취	7
2.3 미세먼지 질량농도 측정	7
2.4 수용성 이온성분 분석	8
2.5 원소 성분 분석	10
III. 결과 및 고찰	13
1. 미세먼지 질량농도	13
2. 이온 수치 비교	16
3. 미세먼지 조성	18
3.1 초대입자 조성	18
3.2 미세입자 조성	26
3.3 초대입자와 미세입자 조성 비교	34
3.4 성분들 간 상관성	40
3.5 미세먼지 성분의 배출원 특성	45
4. 기상현상별 화학조성 특성	51

4.1 황사 미세먼지의 화학조성	51
4.2 연무 미세먼지의 화학조성	64
4.3 박무 미세먼지의 화학조성	75
5. 해양 및 토양의 영향	85
5.1 해양 농축 인자	85
5.2 토양 농축 인자	87
IV. 결 론	90
V. 참 고 문 헌	92

List of Tables

Table 1. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for IC analysis (n=7).	9
Table 2. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-OES analysis.	11
Table 3. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-MS analysis.	12
Table 4. Mass concentrations of PM ₁₀ , PM _{2.5} and PM _{10-2.5} at Gosan site.	14
Table 5. Mass concentrations of PM ₁₀ and PM _{2.5} at Gosan and other foreign sites.	15
Table 6. Concentrations of ionic species in PM _{10-2.5} coarse particles.	20
Table 7. Concentrations of elemental species in PM _{10-2.5} coarse particles.	24
Table 8. Concentrations of ionic species in PM _{2.5} fine particles.	28
Table 9. Concentrations of elemental species in PM _{2.5} fine particles.	32
Table 10. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse (PM _{10-2.5}) and fine (PM _{2.5}) particles.	35
Table 11. Concentrations and their ratios of elemental species in coarse (PM _{10-2.5}) and fine (PM _{2.5}) particles.	38
Table 12. Cross correlations between ionic species of PM _{10-2.5} coarse particles. ...	42
Table 13. Cross correlations between ionic species of PM _{2.5} fine particles. ...	42
Table 14. Cross correlations between elemental species of PM _{10-2.5} coarse particles.	43
Table 15. Cross correlations between elemental species of PM _{2.5} fine particles.	44
Table 16. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in PM _{10-2.5} coarse particles.	47

Table 17. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in $PM_{2.5}$ fine particles.	48
Table 18. Rotated Varimax factor analysis for elemental species of $PM_{10-2.5}$ coarse particles.	49
Table 19. Rotated Varimax factor analysis for elemental species of $PM_{2.5}$ fine particles.	50
Table 20. Mass concentrations of $PM_{10-2.5}$ and $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) event days.	53
Table 21. AD/NE ratios of coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during Asian dust event days.	53
Table 22. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	56
Table 23. Concentrations and their ratios of elemental species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	60
Table 24. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during haze (HZ) and non-event (NE) days.	66
Table 25. Concentrations and their ratios of elemental species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during haze (HZ) and non-event (NE) days.	70
Table 26. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during mist (MT) and non-event (NE) days.	77
Table 27. Concentrations and their ratios of elemental species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during mist (MT) and non-event (NE) days.	81

Table 28. Seawater enrichment factors for ionic species of $PM_{10-2.5}$ (upper) and $PM_{2.5}$ fine particles (lower).	86
Table 29. Crustal enrichment factors for elemental species of $PM_{10-2.5}$	88
Table 30. Crustal enrichment factors for elemental species of $PM_{2.5}$	89

List of Figures

Figure 1. Variations of PM ₁₀ , PM _{2.5} and PM _{10-2.5} 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 _{10-2.5} coarse 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} fine particles at Gosan site.	17
Figure 4. Comparison of ionic concentrations in PM _{10-2.5} coarse particles.	20
Figure 5. Composition ratio of ionic species in PM _{10-2.5} coarse particles	21
Figure 6. Comparison of elemental concentrations in PM _{10-2.5} coarse particles.	25
Figure 7. Composition ratio of elemental species in PM _{10-2.5} coarse particles	25
Figure 8. Comparison of ionic concentrations in PM _{2.5} fine particles.	28
Figure 9. Composition ratio of ionic species in PM _{2.5} fine particles	29
Figure 10. Comparison of elemental concentrations in PM _{2.5} fine particles.	33
Figure 11. Composition ratio of elemental species in PM _{2.5} fine particles.	33
Figure 12. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in coarse and fine particles.	36
Figure 13. Composition ratios of ionic species in coarse and fine particles. ..	36
Figure 14. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in coarse and fine particles.	39
Figure 15. Composition ratio of elemental species in coarse (upper) and fine (lower) particles.	39
Figure 16. 5-Day back trajectories for the Asian dust event days on Jan 1, Jan 20 and May 26~29, 2014 at Gosan site.	54

Figure 17. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in coarse particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	57
Figure 18. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in fine particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	57
Figure 19. Composition ratios of ionic species in coarse particles during Asian dust and non-event days.	58
Figure 20. Composition ratios of ionic species in fine particles during Asian dust and non-event days.	58
Figure 21. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in coarse particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	61
Figure 22. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in fine particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	61
Figure 23. Composition ratios of elemental species in coarse particles during Asian dust (upper) and non-event (lower) days.	62
Figure 24. Composition ratios of elemental species in fine particles during Asian dust (upper) and non-event (lower) days.	63
Figure 25. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in coarse particles during haze (HZ) and non-event (NE) days.	67
Figure 26. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in fine particles during haze (HZ) and non-event (NE) days.	67
Figure 27. Composition ratios of ionic species in coarse particles during haze and non-event days.	68
Figure 28. Composition ratios of ionic species in fine particles during haze and non-event days.	68
Figure 29. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species	

	in coarse particles during haze (HZ) and non-event (NE) days. ··	71
Figure 30.	Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in fine particles during haze (HZ) and non-event (NE) days. ·····	71
Figure 31.	Composition ratios of elemental species in coarse particles during haze (upper) and non-event (lower) days. ·····	72
Figure 32.	Composition ratios of elemental species in fine particles during haze (upper) and non-event (lower) days. ·····	73
Figure 33.	5-Day back trajectories for the haze event days on Jan 3 and Dec 24, 2014 at Gosan site. ·····	74
Figure 34.	Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in coarse particles during mist (MT) and non-event (NE) days. ·····	77
Figure 35.	Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in fine particles during mist (MT) and non-event (NE) days. ·····	78
Figure 36.	Composition ratios of ionic species in coarse particles during mist (MT) and non-event (NE) days. ·····	78
Figure 37.	Composition ratios of ionic species in fine particles during mist (MT) and non-event (NE) days. ·····	79
Figure 38.	Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in coarse particles during mist (MT) and non-event (NE) days. ·	82
Figure 39.	Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in fine particles during mist (MT) and non-event (NE) days. ·····	82
Figure 40.	Composition ratios of elemental species in coarse particles during mist (upper) and non-event (lower) days. ·····	83
Figure 41.	Composition ratios of elemental species in fine particles during mist (upper) and non-event (lower) days. ·····	84

ABSTRACT

The PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol samples were collected at Gosan site of Jeju Island, which is one of the background site of Korea, during the year of 2014. Their ionic and elemental species were analyzed, in order to examine the chemical composition characteristics in accordance with the different meteorological phenomena. The mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} were 39.6 and 14.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively, and the PM_{10-2.5} mass concentration was 24.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. From the comparison of ion balance, the correlation coefficients(*r*) between the sums of cationic equivalent concentrations and anionic equivalent concentrations were 0.995 and 0.977, respectively, for PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols, indicating a good correlations.

In coarse particles (PM_{10-2.5}), the concentrations of secondary pollutants such as nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ were 1.00, 1.91 and 0.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. In fine particles (PM_{2.5}), their concentrations were 4.33, 0.73, and 1.68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively, showing 89.4% of those ionic species. Meanwhile, the elemental compositions of coarse particles showed 47.8% for marine (Na, Mg), 27.6% for soil (Al, Fe, Ca), and 19.4% for anthropogenic (S, Pb, Zn), and they were 24.2%, 19.3%, 48.3%, respectively, for the fine particles.

Based on the study of size-fractionated particle compositions, the PM_{10-2.5}/PM_{2.5} concentration ratios of nss-SO₄²⁻ and NH₄⁺ were 0.2, 0.3, respectively, indicating that those species were mostly existed in fine particles. On the other hand, marine and soil species such as Na⁺, Cl⁻, and nss-Ca²⁺ were rich in coarse particle mode.

From the study of source origins by factor analysis, the ionic species of PM_{10-2.5} coarse particles were mostly originated from marine sources, followed by soil and anthropogenic sources. On the other hand, the compositions of PM_{2.5} fine particles were influenced mainly by anthropogenic sources, followed

by marine and soil sources.

During Asian dust periods, the concentrations of nss-Ca^{2+} and NO_3^- were increased highly as 7.7 and 4.5 times in coarse particle mode, and 3.0 and 4.9 times in fine particles, respectively, compared to non-event days. Especially, the concentrations of the crustal species such as Al, Fe, Ca, K, Mn, Ba, and Sr showed a noticeable increase during the Asian dust periods. For the haze events days, the concentrations of secondary pollutants were increased 2.2~2.7 and 2.9~6.0 times in coarse and fine particles, respectively. The concentrations of the secondary pollutants the mist event days were 0.8~1.1 and 1.8~2.4 times, respectively, in coarse and fine particles than non-event days.

I. 서 론

대기 입자상 물질은 수용성 이온성분, 산화된 형태의 금속성분, 탄소성분, 수분 등으로 구성되어 있으며, 황, 질소, 탄소 등과 같은 주요 화학성분의 반응물질이다. 또한 각종 화학물질들을 운반하는 매체로 작용하거나, 대기 중 수분과 관련된 습성 강하작용을 발생시킴으로써 대기의 오염이나 성질을 결정하는데 매우 중요한 역할을 한다(공부주 등, 2010).

입자상 물질은 공기역학적 직경에 따라 크게 TSP (Total Suspended Particulates), PM₁₀ (Particulate Matters with aerodynamic diameter less than 10 μm), PM_{2.5} (Particulate Matters with aerodynamic diameter less than 2.5 μm)로 구분되고 있다(배현주, 2014). 이러한 입자들은 직경이 작을수록 표면적이 크고 대기 중에 체류하는 시간이 길어 유해한 대기오염 물질을 많이 흡착할 수 있다. 최근 독성학적인 조사 및 연구에 의하면 100 nm 이하인 극초미세입자가 조대입자에 비해 질량 당 위해도가 높다는 것이 밝혀지고 있다(이용기, 2012 ; Bae, 2010; Montoya *et al.*, 2004).

미국 환경보호청(EPA)에서는 1997년에 기존의 PM₁₀의 환경기준 이외에 PM_{2.5}의 기준을 신설하였다. 그리고 2006년에는 인체 유해성을 고려하여 PM₁₀의 연평균 기준(50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)을 폐지하고 PM_{2.5}의 24시간 기준을 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 강화하였다. 또 연간 산술평균농도의 3년 평균치가 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하지 않도록 기준을 설정하였다. 또한 WHO에서는 PM_{2.5}의 권장 농도를 일평균 및 연평균 각각 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 보다 엄격하게 설정하였다(강공언 등, 2011). 우리나라는 1995년에 PM₁₀ 미세먼지에 대한 환경기준을 설정하여 관리해 오고 있다. 그리고 2001년과 2007년에 개정을 거쳐 일평균 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 연평균 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 기준을 적용하였다. 그러나 PM_{2.5} 초미세먼지의 위해성이 부각되고 있는 세계적 추세에 부응하여 환경부에서는 2011년에 환경정책기본법을 새롭게 개정하였다. 환경부에서는 2011년에 초미세먼지의 환경기준을 일평균 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 설정하였고, 2015년부터 본격적으로 시행하고 있다(박기형 등, 2012).

일반적으로 2.5 μm 이상의 조대입자(coarse particles, $2.5 < D_p < 10 \mu\text{m}$)는

주로 지표면에서의 기계적 과정을 거쳐 생성된다. 그러나 $2.5\ \mu\text{m}$ 이하의 미세입자(fine particles, $D_p < 2.5\ \mu\text{m}$)는 대기 물질의 응축, 응집 등과 같은 화학적 과정을 거쳐서 생성된다(현동림, 2014; McMurry *et al.*, 2004; Seinfeld *et al.*, 1998; Wolff *et al.*, 1985). 특히 $\text{PM}_{2.5}$ 는 연소과정에서 직접 배출되거나 대기 중에서 화학 반응에 의해 휘발성 물질이 응축되어 가스에서 입자로의 전환 등과 같은 과정으로 대기 중에서 새로이 생성되는 이차 입자로 구성된다. 이차 입자의 주요 성분으로는 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 과 같은 수용성 이온이 전체의 1/3 이상을 차지하는 것으로 알려져 있다(Kang *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 1999; Alpert and Hopke, 1981). 이러한 성분들은 많은 부분이 SO_2 , NO_x , NH_3 의 직접적인 배출로 인해 생성된다고 알려져 있다(Yao *et al.*, 2002).

PM_{10} 미세먼지와 $\text{PM}_{2.5}$ 초미세먼지의 경우, 북서풍 및 편서풍에 의해 우리나라로 유입되는 황사(Asian dust), 연무, 박무 등의 기상현상의 영향을 받고 있다. 특히 최근에 심화되고 있는 고농도 미세먼지 현상(Haze episode)은 이러한 장거리 이동 오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 나타나고 있다. 그리고 이러한 기상 현상에 의해 발생하는 대기오염물질은 다양한 유기탄소, 수용성 이온성분, 유해 중금속 등을 포함하고 있어서 건강 및 재산상의 피해가 증가하고 있다(이영재, 2014; NIER, 2011).

황사는 주로 중국의 타카라마칸, 고비, 알라산 사막과 황하강 유역의 황토고원 등에서 발생하고 있으며, 직경 $0.002\sim 0.05\ \text{mm}$ 의 작은 모래먼지가 강한 바람에 실려 $100\sim 200$ 만 톤씩 비산된 후 편서풍을 타고 이동하는 현상이다(전영신 등, 1999). 황사는 대기 중에서 응결핵과 빙정핵으로 작용하여 구름물이에 영향을 주고, 태양 복사선을 흡수, 산란시켜 일사량을 감소시키거나 직접적으로 식물의 기도를 막아 광합성을 방해한다(오용수, 2011; Arao and Ishizaka, 1986). 그리고 기관지염, 천식, 안질, 알레르기 등의 질환을 유발하며, 다양한 오염물질이나 중금속 등을 흡착할 수 있고, 아황산가스를 산화시키는 촉매 역할을 할 수도 있다. 이러한 황사 발생에 미치는 요인으로는 발원지역의 대기 건조도, 강수량, 적설 상태, 풍속 등의 기상조건과 지표의 식생 유무 등의 지표 상태에 의해 좌우되며, 황사의 수송과 확산은 황사발생과 연관된 저기압의 뒤를 따르는 고기압의 위치, 발달정도, 그리고 이동속도에 따른 기류의 방향과 풍속에 영향을 받는다(김선영,

2013; Lee, 1993). 그리고 일반적으로 황사 시에는 조대입자의 농도는 증가하지만 미세입자는 조대입자에 비해 크게 증가하지 않는다(박승명 등, 2012; Choi *et al.*, 2003). 중국과 몽골의 사막 지대에서 발생한 황사는 장거리 이동하여 우리나라, 일본에 직접적인 영향을 주고 있으며, 최근에는 북미대륙까지 이동하는 것으로 밝혀져 범지구적인 문제로 부각되고 있다(최순호 등, 2009; Husar, 2001).

연무는 시정이 1km 이상이고 습도가 75% 이하로 낮을 때 대기 중에 연기, 먼지 등 건조한 미세입자가 부유되어 공기가 우윳빛으로 흐려 보이는 현상을 말한다. 연무는 화산 분출물이나 바람에 날린 먼지, 황사 등 천연의 먼지가 공기 중에 섞여 발생하기도 한다. 하지만 도시나 공업지대와 같은 오염 지역에서는 공장과 주택으로부터 발생한 연기, 자동차 배기가스 등 인공적인 오염물질에 의해 발생된다(기상청, 2002 ; 김광식 등, 1992).

박무는 연무현상과 강도를 구분하는 시정거리는 동일하다. 그러나 80~90% 이상의 높은 상대습도와 회색을 띠는 특징을 보이며, 2.5 μ m 이하의 미세한 물방울이나 황산염, 질산염과 같은 흡습성 알갱이가 대기 중에 떠 있어서 먼 곳의 물체가 흐려 보이는 현상을 말한다(전영신 등, 2003). 이러한 박무는 공단지역 인근과 도시의 시정을 악화시키고, 기온과 습도 등의 기상인자에 의해 입자상 물질로의 입자전환 (gas to particle conversion) 및 입자응집(particle coagulation) 매커니즘에 영향을 준다. 그리고 입자상 물질의 농도 증가에 기여하기 때문에 대기 오염물질의 농도 분포와 연관된 매우 중요한 기상 현상이라고 할 수 있다(이형돈 등, 2013).

황사와 연무 등의 기상현상은 한반도 대기질, 특히 대기 에어로졸의 조성변화에 크게 영향을 미치고 있다. 이 중 황사입자는 오랜 기간 계속된 자연현상이며, 주로 토양기원의 천연성분들이 주성분이다. 그러나 황사와 달리 연무는 자동차 배기가스, 산업체 연료 사용 등 인위적인 오염원으로부터 직접 배출되거나 광화학 스모그 등에 의해 생성된 2차 오염물질을 다량으로 포함한다. 이처럼 황사나 연무 등의 기상현상에 따라 대기 에어로졸의 화학조성은 크게 다른 특징을 나타낸다(조현영 등, 2010; 전영신 등, 2003).

본 연구에서는 이러한 기상현상에 따라 대기 미세먼지의 화학조성이 어떠한 변화를 보이는지 그 특성을 다양한 방법으로 조사하였다. 이를 위해 제주도 서쪽

끝 지점에 위치한 고산측정소에서 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 미세먼지를 채취하여 수용성 이온 성분과 원소성분을 분석하였다. 그리고 그 결과로부터 미세먼지의 오염 특성을 조사하고, 황사, 연무, 박무 등 기상현상별로 화학조성 변화특성을 비교하였다. 이러한 연구는 아시아 대륙에서 유입되는 오염물질의 장거리 이동 특성을 이해하고, 최근에 점차적으로 심화되고 있는 중국발 미세먼지의 오염영향을 파악하기 위한 연구로 그 의미가 크다.

II. 연구방법

1. 미세먼지 시료 채취

1.1 시료 채취 지점

PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지 시료는 고산측정소(제주특별자치도 제주시 한경면 고산리 수월봉, 33°17'N, 126°10'E)에서 채취하였다. 고산 측정소는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치해 있으며, 시내에서 약 20 km 이상 떨어져 있어 국지 오염원이 적은 국내 배경지역이다. 또한 아시아대륙에서 편서풍을 타고 이동하는 대기 오염물질의 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 측정 기기

1.2.1 PM₁₀ Air Sampler

PM₁₀ 미세먼지 시료는 고산측정소 현장의 컨테이너 옥상에 PM₁₀ Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-103, Korea)를 설치하여 채취하였다. Air Sampler의 공기유속은 MFC (Mass Flow Controller)가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다.

1.2.2 PM_{2.5} Air Sampler

PM_{2.5} 미세먼지 시료는 PM_{2.5} WINS Impactor가 부착된 PM_{2.5} Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-103, Korea)를 사용하여 채취하였다. Air Sampler의 공기유속은 MFC가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 또한 원소성분을 분석용 PM_{2.5} 미세먼지 시료는 URG 사의 Cyclone (Model URG-2000-30EH, USA), 3단 Teflon filter pack (URG 1274., 47 mm, USA)과 공기흡입 펌프는 진공펌프(MeDO, VP0625-A1003-A, USA)를 사용하여 채취하였다.

1.2.3. Ion Chromatograph

미세먼지의 수용성 이온성분은 Ion Chromatograph (Metrohm, Modula IC, Switzerland)를 사용하여 분석하였다. 주요 양이온(NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) 분석에는 Metrohm 818 IC Pump와 819 IC Detector를 사용하였고 Metrohm Metrosep Cation-6-150 분리관, 음이온(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) 분석에는 881 Compact IC Pro와 819 IC Detector, Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관을 사용하였다.

1.2.4 Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrophotometer

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

1.2.5 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer

원소성분 중에서 상대적으로 농도가 낮은 미량성분들(Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Cu, Ni, Co, Mo, Cd 등)은 ICP-MS (Perkin Elmer, Model ELAN DRC-e, USA)를 사용하여 분석하였다. 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 분해 장치로 용출시켰으며, 마이크로파 분해 장치는 이탈리아 MILESTONE사의 Model START D를 사용하였다.

1.2.7 pH meter

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

(ORION, Model 917005)를 사용하여 측정하였다.

2. 미세먼지의 시료 채취 및 분석

2.1 PM₁₀ 미세먼지 시료 채취

PM₁₀ 미세먼지 시료는 PM₁₀ Sequential air sampler와 테프론 필터(Pall Co., ZeflourTM, 47 mm, 2.0 μ m, USA)를 사용하여 2014년 1월부터 2014년 12월 31일까지 3일 간격, 24시간 단위로 PM₁₀ 118개를 채취하였다. 시료 채취 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 Science, PS, 60×15 mm)에 넣어 테프론 테잎으로 밀봉한 상태로 실험실로 옮긴 후 데시케이터에서 건조시킨 후 무게를 측정하였다.

2.2 PM_{2.5} 미세먼지 시료 채취

PM_{2.5} 미세먼지 시료는 이온성분 분석용과 원소분석용 필터를 2 가지를 별도로 채취 하였다. 수용성 이온성분 분석용은 PM_{2.5} Sequential air sampler와 테프론 필터(Pall Co., ZeflourTM, 47 mm, 2.0 μ m, USA)를 사용하여 2014년 1월부터 2014년 12월 31일까지 3일 간격, 24 hr 단위로 총 110개를 채취하였다. 원소 분석용은 미국 URG 사의 Cyclone (Model URG-2000-30EH)과 테프론 필터(Pall Co., ZeflourTM, 47 mm, 2.0 μ m, USA)를 사용하여 2014년 1월 1일부터 2014년 12월 31일까지 6일 간격, 24 hr 단위로 총 66개를 채취하였다.

2.3 미세먼지 질량농도 측정

PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지 질량은 테프론 필터를 데시케이터에서 항량이 될 때까지 (72~96 시간) 건조시킨 후 시료 채취 전과 후의 무게 차이를 측정 하였다. 그리고 미세먼지 질량농도는 측정된 질량을 총 유량으로 나누어 단위 부피당 질량(μ g/m³)으로 환산하였다.

2.4 수용성 이온성분 분석

2.4.1 시료의 전처리

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

수용성 이온 성분은 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 미세입자 시료를 채취한 테프론 필터에 에탄올 0.2 mL 정도를 가하여 습윤시킨 후, 초순수 30 mL를 가하여 수용성 이온성분을 용출시켰다. 수용성 이온은 초순수를 가한 후 초음파추출기에서 30분, 진탕기에서 1시간 동안 진탕(200 rpm)하여 용출하였다. 용출액은 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, $0.45\ \mu\text{m}$)로 불용성 성분을 거른 후 여액을 양이온, 음이온 분석용 시료로 사용하였다.

2.4.2 수용성 성분 분석

PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 의 수용성 이온성분은 Ion Chromatography (IC)법으로 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, 3.0 mM HNO_3 용리액의 조건으로 분석하였다. 표준검정곡선은 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 경우 Accustandard사의 1000 ppm 표준용액, NH_4^+ 은 1차표준물질 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Aldrich사, 순도 99.999%)을 사용하여 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 농도로 희석한 용액을 이용하여 작성하였다.

음이온 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 은 IC (Metrohm 881 Compact IC Pro)를 사용하여 Methrohm Metrosep A-SUPP-16 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. 표준검정곡선은 1차 표준물질(Aldrich사 K_2SO_4 , 99.99%, KNO_3 99.99%, NaCl 99.999%)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.

IC 분석 시 기기검출한계(Instrumental Detection Limit)는 표준검정곡선 작성에 사용한 최소농도 표준용액을 7회 반복 분석한 후 표준편차를 구하고, 여기에

Student-t (98% 신뢰수준, 3.143) 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.

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

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

$$IDL = S \times 3.143 \text{ (98\% confidence level, } n=7)$$

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

Species	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
IDL (μg/L)	2.3~8.5	1.9~6.2	7.5~8.2	6.6~10.7
CV (%)	0.7~3.0	0.6~2.1	2.4~2.6	2.0~3.3
Species	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
IDL (μg/L)	6.7~9.8	1.1~1.5	0.5~1.1	0.3~0.6
CV (%)	2.1~3.1	0.2~0.3	0.1~0.2	0.1~0.2

2.4.3 수소이온 농도 측정

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

2.5 원소 성분 분석

2.5.1 시료의 전처리

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

2.5.2 원소 성분 분석

원소성분은 ICP-OES 또는 ICP-MS를 사용하여 Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd 성분을 분석하였다. ICP-OES 분석 시 표준검정곡선 작성용 표준용액은 Accustandard사의 ICP용 1000 μg/mL 용액을 10배 묽혀 100 μg/mL 혼합 저장용액을 만든 후 이를 0.01~10.0 μg/mL 범위의 용액으로 희석하여 조제하였다. 이 때 희석용매는 매트릭스(matrix) 효과를 최소화하기 위해 시료 전처리 과정에서 사용한 혼합산 용액 3% HNO₃/8% HCl를 사용하였다.

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

이러한 방법으로 20종의 원소성분을 ICP-OES와 ICP-MS로 분석한 기기조건

과 기기검출한계는 Table 2, 3과 같다.

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

Instrument: Perkin Elmer, Model OPTIMA 7300DV					
Plasma conditions: RF Frequency = 40 MHz, RF power = 1.40 kW					
Gas Flow rate: Carrier gas = Ar 0.65 L/min, Auxiliary gas = 0.2 L/min Coolant gas = 15.0 L/min					
Sampling conditions: Pump Rate = 1.5 mL/min					
Nebulizer: Ultrasonic (CETAC Tech., U-5000AT)					
Detector: Segmented-array Charge-Coupled device Detector					
Element	Wavelength (nm)	Detection Limit (µg/mL)	Element	Wavelength (nm)	Detection Limit (µg/mL)
Al	396.153	~0.0023	Fe	259.939	~0.0009
Ca	396.847	~0.0015	Na	589.592	~0.0023
K	766.490	~0.0029	Mg	285.213	~0.0010
S	180.669	~0.0183			

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

Instrument: Perkin Elmer, Model ELAN DRC-e					
Plasma conditions: RF Frequency = 40 MHz, RF power = 1.50 kW					
Gas Flow rate: Carrier = 0.9~1.05 L/min, Auxiliary = Ar 1.2 L/min, Coolant = 15.0 L/min					
DRC parameters: NH ₃ reaction gas flow = 0.1~0.6 L/min					
Sampling conditions: Sampling depth = 7 mm from work coil, Sampling cone = Nickel, 1.1 mm orifice diameter Skimmer cone = Nickel, 0.9 mm orifice diameter Nebulizer = cross-flow type Sampling uptake rate = 0.4 mL/min					
Detector: Photomultiplier tube (PMT)					
Element	Mass (amu)	Detection Limit (µg/L)	Element	Mass (amu)	Detection Limit (µg/L)
Ti	48	~0.0063	Mn	55	~0.0157
Ba	138	~0.0220	Sr	88	~0.0157
Zn	64	~0.0973	V	51	~0.0440
Cr	52	~0.0911	Pb	208	~0.0126
Cu	63	~0.0848	Ni	58	~0.0628
Co	59	~0.0188	Mo	98	~0.0220
Cd	111	~0.0157			

III. 결과 및 고찰

1. 미세먼지 질량농도

PM₁₀ 미세먼지와 PM_{2.5} 초미세먼지는 호흡을 통해 폐의 깊은 곳까지 침투하여 인체에 악영향을 미치며 지금까지 알려진 위해성은 PM₁₀보다 PM_{2.5}가 큰 것으로 나타나고 있다. 미국 등 선진국에서는 PM_{2.5}를 대기환경 기준으로 설정하여 관리하고 있다. 우리나라 역시 2015년도부터는 PM_{2.5}를 대기환경 기준에 포함하였고, 24시간 평균 50 µg/m³, 연평균 25 µg/m³의 기준을 설정하였다(한상희 등, 2015).

본 연구에서는 2014년 1월 1일부터 2014년 12월 31일까지 제주도 고산지역에서 PM₁₀과 PM_{2.5}를 채취하여 질량농도를 측정하였다. 질량농도는 대기오염 공정 시험방법에 따라 미세먼지를 필터에 포집하여 포집 전·후의 무게 차이와 공기 유량으로부터 아래 식을 적용하여 미세먼지의 질량 농도를 계산하였다(문지용 등, 2001). 연구기간의 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도는 각각 47.3±37.5 µg/m³ (n=118)와 21.2±14.9 µg/m³ (n=110)이었고, 국내 기준치보다 낮은 것으로 조사되었다. 그리고 국외 타 지역과 비교해 본 결과, 고산지역의 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도는 중국의 TianJin 지역보다 각각 4.4, 5.7배 낮지만, 스페인의 Elche 지역보다 각각 1.8, 1.6배 높은 것으로 나타났다(Table 5).

또한 전체기간 중 황사일, 연무일, 박무일, 강수일(3 mm 이상)을 제외한 비현상일만의 질량농도는 PM₁₀ 39.6±17.3 µg/m³ (n=49), PM_{2.5} 14.7±7.0 µg/m³ (n=50)이었다. 이 중 시료 채취 시기가 동일한 시료들만을 선택(n=44)하여 질량농도를 비교해 본 결과, 비현상일의 PM₁₀, PM_{2.5} 질량농도는 각각 39.5±17.0, 15.1±7.4 µg/m³이었으며, PM_{2.5}의 질량농도는 PM₁₀의 38.2%를 차지하였다. 그리고 PM₁₀에서 PM_{2.5}를 뺀 PM_{10-2.5} 조대입자(coarse particle)의 질량농도는 24.4±14.3 µg/m³로 PM₁₀의 61.8%를 차지하는 것으로 조사되었다(Figure 1, Table 4).

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

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

W_f : 포집 후 필터의 무게(g)

W_i : 포집 전 필터의 무게(g)

V : 흡입 공기 유량 (m^3)

Table 4. Mass concentrations of PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ and $\text{PM}_{10-2.5}$ at Gosan site.

PM	Concentration ($\mu\text{g/m}^3$)				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
PM_{10} (n=44)	39.5	17.0	36.1	101.9	14.6
$\text{PM}_{2.5}$ (n=44)	15.1	7.4	13.7	32.9	4.2
$\text{PM}_{10-2.5}$ (n=44)	24.4	14.3	22.2	81.5	5.4

Table 5. Mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols at Gosan and other foreign sites.

Site	Country	Sampling time	Concentration (µg/m ³)		PM ₁₀ /PM _{2.5} Ratio
			PM ₁₀	PM _{2.5}	
Gosan	Korea	2014	47.3	21.2	2.23
Washington ^{a)}	U.S.A.	2012~2013	-	12.8	-
Elche ^{b)}	Spain	2008~2009	26.2	13.6	1.93
Chapineria ^{c)}	Spain	2004~2005	32.0	17.0	1.88
Dinghushan ^{d)}	China	2009~2012	76.0	51.0	1.49
TianJin ^{e)}	China	2007~2008	209.4	120.3	1.74

^{a)}US: Air Quality Statistics Report (2013), ^{b)}Galindo *et al.* (2013),

^{c)}Salvador *et al.*, (2011), ^{d)}Chen *et al.* (2014), ^{e)}Kong *et al.* (2010)

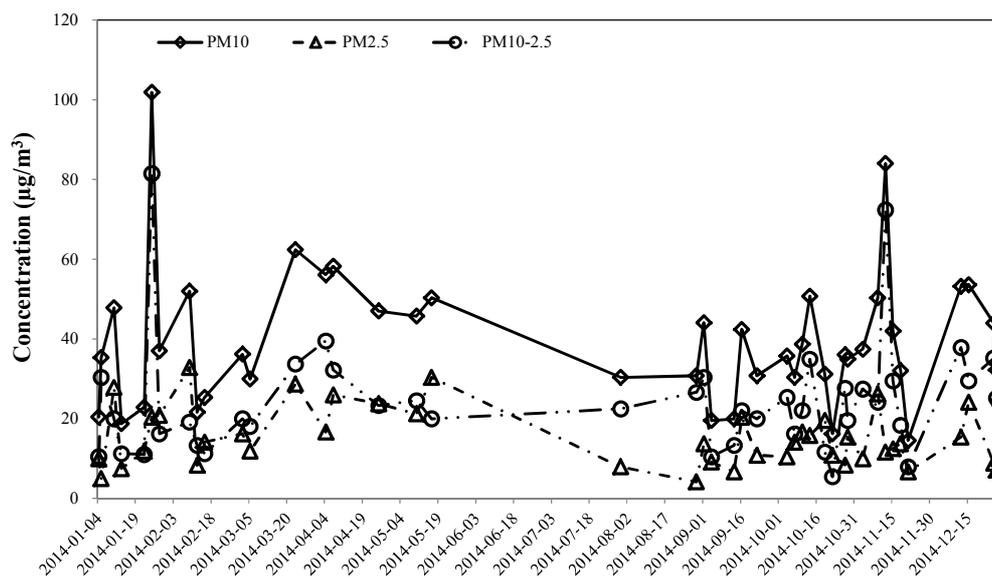


Figure 1. Variations of PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{10-2.5} mass concentrations at Gosan site during the study

2. 이온수지 비교

수용성 이온성분 분석 데이터는 이온수지를 비교함으로써 간접적으로 신뢰도를 평가하고 정도관리(QA/QC)에 이용할 수 있다. 일반적으로 모든 용액은 전기적으로 중성을 나타내기 때문에 양이온의 당량농도 합(T_{Cation})과 음이온의 당량농도 합(T_{Anion})은 정확히 일치해야 한다. 양이온의 당량농도 합(T_{Cation})과 음이온의 당량농도 합(T_{Anion}) 간의 상관계수(r)가 1에 가까울수록 분석 정확도가 높다고 볼 수 있다. (Kang *et al.*, 2006, 2003, 2002)

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

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

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

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

고산에서 채취한 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지의 주요 이온분석 데이터를 기초로 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 이온수지를 조사하였다. Figure 2, 3의 결과를 보면, 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합 간의 상관계수(r)는 PM_{10} 에서 0.995, $\text{PM}_{2.5}$ 에서 0.977로 모두 높은 선형관계를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 본 연구에서 분석한 이온성분들은 비교적 높은 정확도를 나타내고 있는 것으로 판단된다.

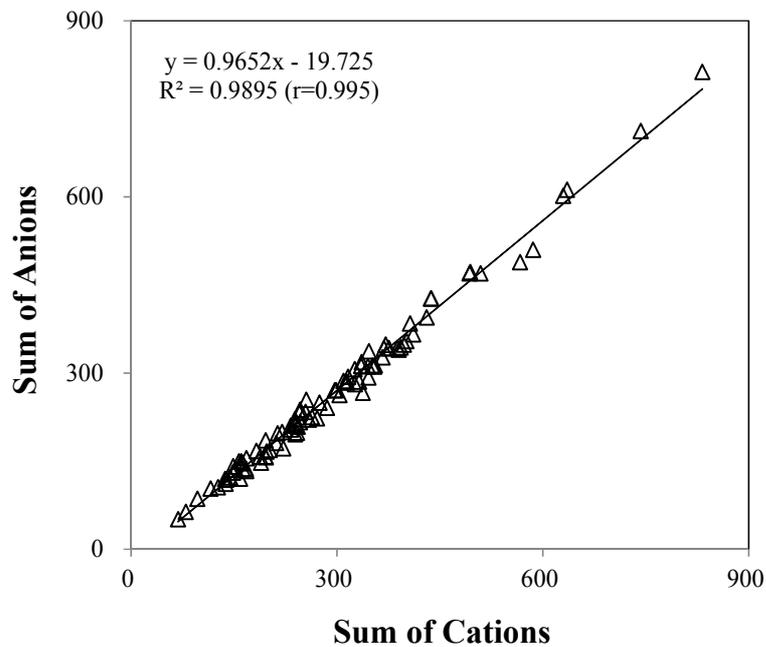


Figure 2. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM₁₀ aerosols at Gosan site.

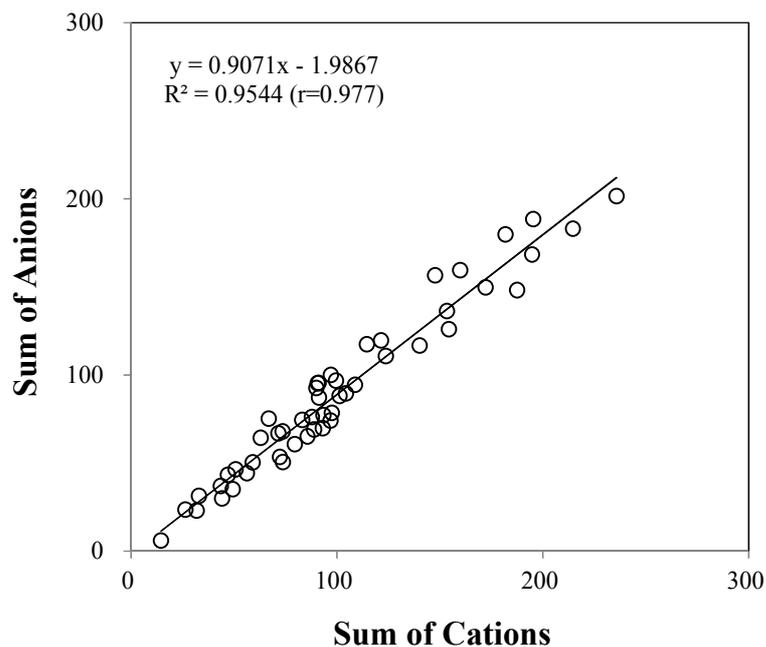


Figure 3. Correlations of $\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$ versus $\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$ for the analytical data of PM_{2.5} aerosols at Gosan site.

3. 미세먼지 조성

3.1 조대입자 조성

3.1.1 조대입자 이온성분 농도 및 조성

제주도 고산지역에서 2014년 1월부터 12월 31일까지 채취한 총 118개 PM₁₀ 시료와 총 110개의 PM_{2.5} 시료에 대해 수용성 이온성분을 분석하였다. 그리고 황사, 연무, 박무, 강우(3mm 이상)일을 제외한 시료들 중에서 PM₁₀과 PM_{2.5} 채취일이 동일한 44개의 시료들만을 선택하여 PM_{10-2.5} 조대입자(coarse particles, 2.5 < D_p < 10 μm)의 이온성분 농도를 조사하였고, 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).

PM_{10-2.5} 조대입자의 이온성분은 Cl⁻ > Na⁺ > NO₃⁻ > nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺ 순으로 높은 농도를 보였고, 이 중 Cl⁻ 성분이 3.11 μg/m³로 가장 높은 농도를 보였다(Table 6). 그 다음으로 Na⁺ 성분이 2.12 μg/m³로 농도가 높았다. 이렇게 이 두 성분의 농도가 높게 나타난 이유는 측정소가 해안가에 근접해 있어서 해염 입자의 영향을 받은 것으로 판단된다. 그리고 이차 오염물질 성분인 NO₃⁻, nss-SO₄²⁻, NH₄⁺이 높은 농도를 나타내었다. 이들 중 NO₃⁻은 1.91 μg/m³의 농도를 보였으며, 이는 질소산화물이 오존과 에어로졸 생성의 전구물질이 되는 주요 대기오염물질로 주로 화석연료의 연소과정에서 발생된다. 최근 중국을 포함한 동아시아에서는 급격한 경제 발전에 의해 질소산화물의 배출량이 증가하고 있는 추세에 기인하는 것으로 판단된다(Van derA *et al.*, 2008; Richter *et al.*, 2005)

nss-SO₄²⁻의 평균농도는 1.00 μg/m³이었고, SO₄²⁻ 전체 농도의 65.3%를 차지하여 비교적 해염성분의 기여도는 높은 것으로 확인되었다. 그리고 NH₄⁺은 0.51 μg/m³의 농도를 보였다. 대기 중 암모니아의 약 90%는 대기 중의 황산(H₂SO₄), 질산(HNO₃), 염산(HCl) 등과 반응하여 암모늄(NH₄⁺) 에어로졸로 전환되며, 약 10 % 정도는 OH 라디칼로 전환된다(Warnecke, P, 1988). 대기 중의 암모늄은

황산이온, 질산이온등과 반응하여 황산암모늄(NH_4HSO_4), 질산암모늄(NH_4NO_3), 염화암모늄(NH_4Cl) 등의 2차 대기오염물질을 생성한다(Adams, P. J *et al.*, 2001). 그리고 비농업 지역의 경우 인구밀도나 교통량 등에 따라 농도 변화가 있을 수 있으며, 온도와 습도에 의해서도 농도와 관련이 있는 것으로 보고되고 있다(Masiol *et al.*, 2012; 이학성 등, 1999).

토양 기원 성분인 nss-Ca^{2+} 은 $0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, K^+ 는 $0.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 다른 성분들에 비해 비교적 낮은 수치를 나타내었다. nss-Ca^{2+} , K^+ 은 지질광물의 주요 구성원소이다. 그러나 수용성 K^+ 이온은 전체 분석성분의 10% 정도만이 토양으로부터 유래되고 나머지는 주로 생체소각(biomass burning) 등 인위적 요인에 의해 발생되는 것으로 조사되고 있다(현동립, 2014; 오미석 등, 2009; McMurry *et al.*, 2004).

또한 $\text{PM}_{10-2.5}$ 의 조성을 발생기원별로 조사해 본 결과, Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 의 해염성분이 58.6%로 가장 높은 조성을 보였다. 그 다음으로 인위적 기원인 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 의 조성이 36.4%, 토양기원의 nss-Ca^{2+} 은 3.2%의 조성을 차지하였다(Figure 5). 이러한 결과로 보아 고산지역의 $\text{PM}_{10-2.5}$ 조대입자 조성은 해염기원의 영향을 가장 많이 받고, 다음으로 인위적 기원, 토양 기원 순으로 조성의 영향을 많이 받는 것으로 보인다(Figure 5).

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

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
NH ₄ ⁺	0.51	0.54	0.32	2.78	0.01
Na ⁺	2.12	1.41	1.63	6.61	0.54
K ⁺	0.17	0.09	0.15	0.37	0.02
nss-Ca ²⁺	0.30	0.25	0.25	1.06	0.00 ₃
Mg ²⁺	0.28	0.17	0.24	0.84	0.08
nss-SO ₄ ²⁻	1.00	1.52	0.64	9.40	0.02
NO ₃ ⁻	1.91	1.32	1.70	6.22	0.09
Cl ⁻	3.11	2.82	2.08	12.17	0.31

BDL: Below Detection Limit

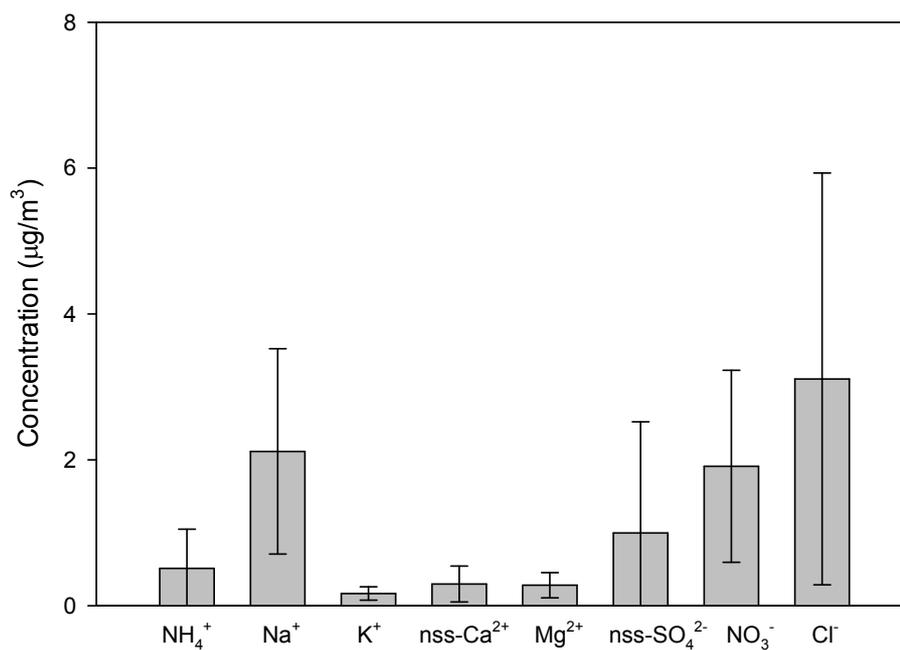


Figure 4. Comparison of ionic concentrations in PM_{10-2.5} coarse particles.

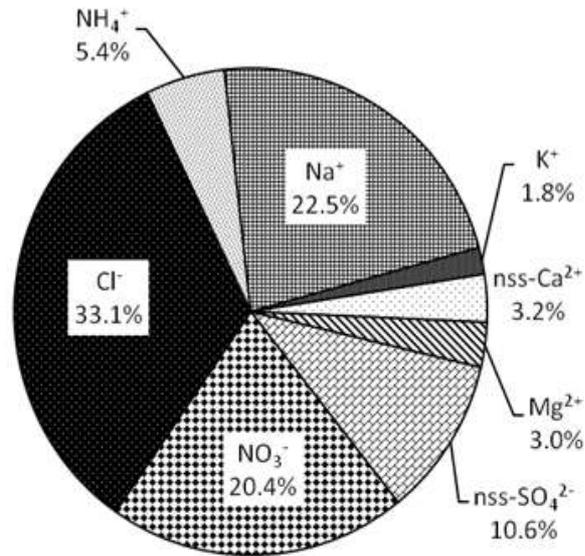


Figure 5. Composition ratio of ionic species in PM_{10-2.5} coarse particles

3.1.2 조대입자 원소성분 농도 및 조성

대기 중 미세먼지는 질량농도, 화학적 조성(원소, 유기물 및 무기물), 입경분포, 형태학적 특성, 발생원 형태 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 흡입되어 건강장애를 일으킬 수 있고, 식물의 기공이나 토양에 흡착되어 식물의 성장에도 많은 장애를 주는 것으로 알려져 있다(Goyer, 1991).

특히, 미세먼지에 함유되어 있는 Pb, Cd, Mn, Zn, Ni, Cr 등의 중금속은 인체에 흡수되어 활성산소를 생성하는 등 여러 가지 기전을 통해 호흡기 및 순환기계 뿐만 아니라 정신적인 질환을 야기할 수 있다는 보고들이 계속해서 발표되고 있다(Kumar and Jugdutt, 2003; Donaldson and MacNee, 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).

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).

Ni, V 등은 연료의 연소과정, Pb 성분은 연료의 연소 및 제련공정을 비롯한 여러 산업과정에서 발생되며(Choi, 2006), Cu, Zn 성분은 도로 주행 시 마찰 또는 마멸 등으로 인하여 발생한다(문지용 등, 2001). 또 Cd, Cr 등은 소각 과정, Na, K, Mg 등은 주로 해염에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다(Oravissjärvi *et al.*, 2003; Fang *et al.*, 2005).

본 연구에서는 국내 배경지역인 고산측정소에서 채취한 PM_{10-2.5} 시료를 대상으로 20여종의 원소성분을 분석하였다. 그리고 이 중 황사, 연무, 박무를 제외한 비현상일(n=44)의 농도를 Table 7과 Figure 6에 나타내었다. 분석된 각 원소성분의 평균농도는 Na > S > Al > Mg > Ca > Fe > K > Ti > Ni > Zn > Mn > Cr ≈ V > Pb > Sr > Ba > Cu > Cd > Co > Mo 순으로 높게 조사되었다.

이 중 해염기원의 Na 농도가 1438.0 ng/m³로 가장 높게 나타났고, 그 다음으로는 인위적 기원의 S가 677.1 ng/m³로 높은 농도를 보였다. 그리고 토양 기원의 Al, Fe, Ca 농도는 각각 527.5, 211.7, 232.1 ng/m³로 조사되었다. 토양과 해양의 동시 기원을 나타내는 Mg은 245.2 ng/m³의 농도를 보였다. 또 토양과 생체소각으로 인해 유입되는 것으로 알려진 K은 141.1 ng/m³을 보였다. Zn은 4.9 ng/m³의 농도를 나타내었고, 주로 연료, 타이어 마모 등 자동차에 의한 오염원으로 알려져 있다. Ti는 17.4 ng/m³의 농도를 보였으며, 미량의 지각원소로 알려져 있다

(김기주 등, 2014). 또 Cr, V, Ni은 각각 3.0, 3.0, 7.5 ng/m³으로 조사되었고, 이들은 주로 오일 연소 및 금속의 부식과 마모에 의해 배출되는 것으로 보고되고 있다. Pb는 2.4 ng/m³로 연료 연소, 제련공정, 여러 산업과정에서 발생하며 특히 차량연료의 연소 과정에서 발생한다. 이에 우리나라에서는 1988년부터 무연휘발유를 사용하도록 규제하고 있어서 현재 휘발유에는 사용되지 않지만 도로 주변에서는 여전히 높은 농도를 보이고 있는 경우도 있다(전혜리 등, 2012; Choi, 2006). 이 외에 미량 중금속 성분 Mn, Ba, Cu, Sr, Mo, Co, Cd 등은 각각 4.3, 2.0, 1.1, 2.3, 0.2, 0.3, 0.5 ng/m³로 낮은 수준의 농도를 나타내었다.

또한 PM_{10-2.5} 미세먼지의 원소성분 조성을 Figure 7에 비교하였다. 그림의 결과와 같이 원소성분은 주요 해양기원 성분(Na, Mg)이 47.8%, 인위적 기원 성분(S, Pb, Zn)이 19.4%, 토양기원 성분(Al, Fe, Ca)이 27.6%의 조성을 보여 이들 성분이 전체의 94.8%로 대부분을 차지하고 있는 것으로 조사되었다.

Table 7. Concentrations of elemental species in PM_{10-2.5} coarse particles.

Species	Concentration (ng/m ³)				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
Al	527.5	554.4	300.9	2107.6	57.4
Fe	211.7	199.9	171.8	921.1	6.0
Ca	232.1	180.5	164.2	748.9	66.7
Na	1438.0	1114.3	1028.0	4016.9	106.3
K	141.1	140.2	112.3	589.4	4.7
Mg	245.2	184.2	184.6	803.7	34.2
S	677.1	677.7	427.3	2707.1	8.1
Ti	17.4	21.9	14.5	114.4	2.9
Mn	4.3	4.8	2.4	21.7	0.0 ₁
Ba	2.0	1.4	1.3	5.0	0.5
Sr	2.3	1.5	1.8	7.4	0.7
Zn	4.9	4.9	2.7	17.9	0.2
V	3.0	2.4	2.4	9.8	0.2
Cr	3.0	3.3	1.9	15.2	0.1
Pb	2.4	2.4	1.7	8.9	0.2
Cu	1.1	1.4	0.9	7.1	0.1
Ni	7.5	24.6	1.6	124.2	0.0 ₃
Co	0.3	0.4	0.1	1.8	0.0 ₃
Mo	0.2	0.2	0.2	0.6	0.0 ₁
Cd	0.5	0.7	0.2	3.2	0.0 ₅

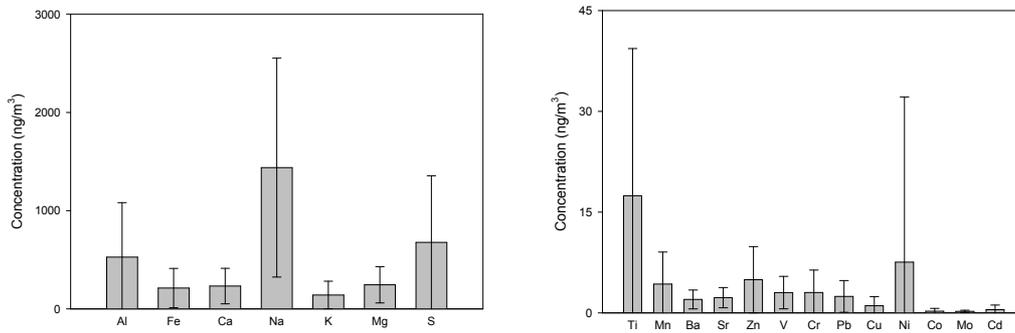
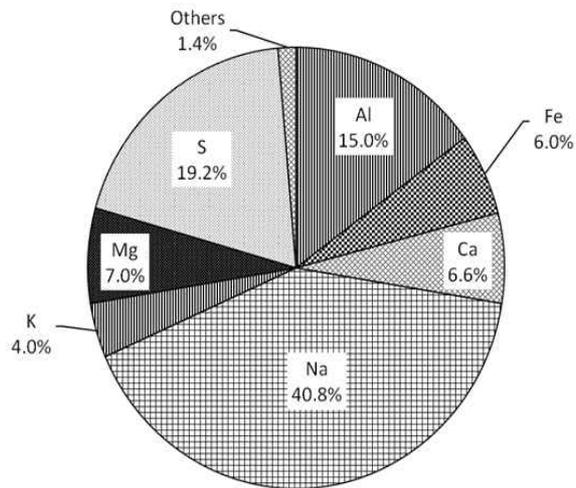


Figure 6. Comparison of elemental concentrations in PM_{10-2.5} coarse particle.



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

Figure 7. Composition ratio of elemental species in PM_{10-2.5} coarse particles.

3.2 미세먼지 조성

3.2.1 미세먼지 이온성분 농도 및 조성

대기 중의 PM_{2.5} 미세먼지(fine particles, $D_p < 2.5 \mu\text{m}$)는 폐기능 저하, 심혈관계 질환유발 등과 같은 인체 유해성, 직·간접적인 빛의 산란, 흡수로 인한 시정 저하 및 기후 변화에의 영향 등 인간 삶의 질에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다(진형아 등, 2012).

이러한 이유로 미국에서는 1997년에 기존의 PM₁₀ 환경기준 이외에 PM_{2.5}의 기준을 신설하여 24시간 평균 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하지 않도록 관리하고 있다. 우리나라 역시 PM_{2.5} 초미세먼지의 위해성이 부각되고 있는 세계적 추세에 따라 2011년에 환경기준을 일평균 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 설정하였고, 2015년부터 본격적으로 시행하고 있다.

PM_{2.5} 미세먼지는 자동차, 산업체, 소각로 등 인위적 배출원, 그리고 화산활동과 같은 자연적 배출원으로부터 모두 배출된다. 또 발생원에서 직접 배출되는 1차 입자와 대기 중 응집, 응축, 가스상 물질의 화학 반응에 의해 생성된 2차 입자로 구분된다. PM_{2.5}의 2차 입자 성분은 많은 부분이 직접적으로 배출된 SO₂, NO_x, NH₃ 등의 1차 오염물질이 대기 중에서 반응을 일으켜 생성된 2차 오염물질이다(정진희 등, 2008; Yao *et al.*, 2002).

본 연구에서는 고산지역에서 2014년 1월부터 2014년 12월 31일까지 PM_{2.5} 시료 총 100개를 분석하였다. 이 중 황사일, 연무일, 박무일, 강수일(3 mm 이상)을 제외하고, 또 PM_{2.5}과 PM₁₀을 동시에 채취한 비현상일(n=44) 시료를 대상으로 주요 수용성 이온성분의 농도를 조사하였다. 이러한 이온성분의 농도를 Table 8과 Figure 8에 비교하였다. 결과에서 보듯이 PM_{2.5} 미세먼지의 이온성분 농도는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 순으로 높게 나타났다. 이들 성분 중 인위적 기원을 나타내는 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 은 각각 4.33, 1.68, 0.73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 높은 농도를 보였다. 특히 nss-SO_4^{2-} 은 전체 SO_4^{2-} 중에 98.0%의 비율을 차지하였고, 해염에서 유래된 SO_4^{2-} 의 양은 아주 미미한 것으로 확인되었다. 또한 PM₁₀보다 PM_{2.5} 미세먼지에서 nss-SO_4^{2-} 가 차지하는 비율이 훨씬 더 높은 것으로 나타났다.

일반적으로 도시지역 미세먼지의 경우, nss-SO_4^{2-} 에 비해 NO_3^- 의 기여율이 상대적으로 높은 경향을 보인다. 이는 NO_3^- 발생이 에너지 사용량과 관련성이 크고, 특히 이동 오염원의 영향이 크기 때문이다. 선행연구 결과를 살펴보면, 도시지역인 서울, 춘천, 베이징, 상하이에서 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지의 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지에서 2.99로 선행 연구 결과들에 비해 더 큰 값을 나타내고 있다. 이처럼 고산지역에서 $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 농도비가 상대적으로 더 큰 값을 나타내는 것은 자동차 등에 의한 인위적 오염 배출 영향이 다른 도시지역에 비해 낮기 때문인 것으로 추정된다.

해염 기원 성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 의 농도는 각각 0.36, 0.18, 0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 보였고, 토양 기원 성분인 nss-Ca^{2+} 은 0.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었다. 이처럼 $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 PM_{10} 과 달리 토양, 해염 성분들의 농도가 인위적 기원의 성분들에 비해 훨씬 더 낮은 농도를 보이는 것으로 조사되었다.

그리고 Figure 9의 결과와 같이 $\text{PM}_{2.5}$ 이온성분의 조성은 인위적 기원의 오염물질인 nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- 의 조성이 전체의 89.4%로 가장 높은 비중을 차지하였다. 반면에 해염기원 성분인 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 은 7.8%, 토양기원인 nss-Ca^{2+} 은 0.8%로 상대적으로 낮은 조성을 보였다. 이러한 결과로부터 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지에서는 인위적 성분들의 조성이 훨씬 높고, 이에 비해 해염 및 토양 기원 성분들의 조성은 비교적 낮은 조성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 8. 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^+	1.68	1.07	1.49	4.53	0.02
Na^+	0.36	0.25	0.29	1.15	0.02
K^+	0.16	0.10	0.15	0.48	0.02
nss- Ca^{2+}	0.06	0.04	0.04	0.18	BDL
Mg^{2+}	0.05	0.03	0.04	0.14	0.01
nss- SO_4^{2-}	4.33	2.78	3.33	9.97	0.01
NO_3^-	0.73	0.76	0.46	4.16	0.02
Cl^-	0.18	0.21	0.08	0.99	0.02

BDL: Below Detection Limit

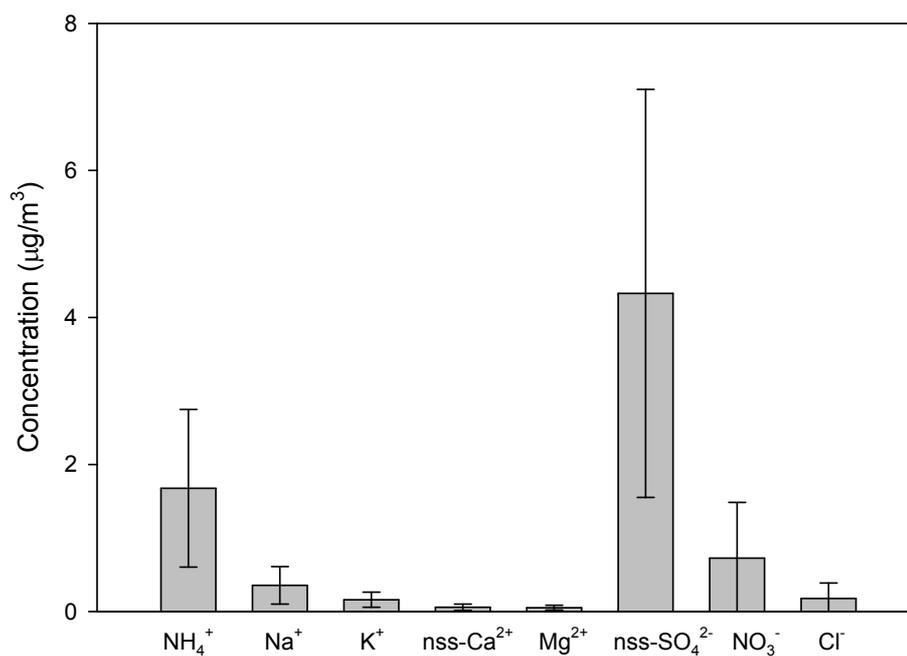


Figure 8. Comparison of ionic concentrations in PM_{2.5} fine particles.

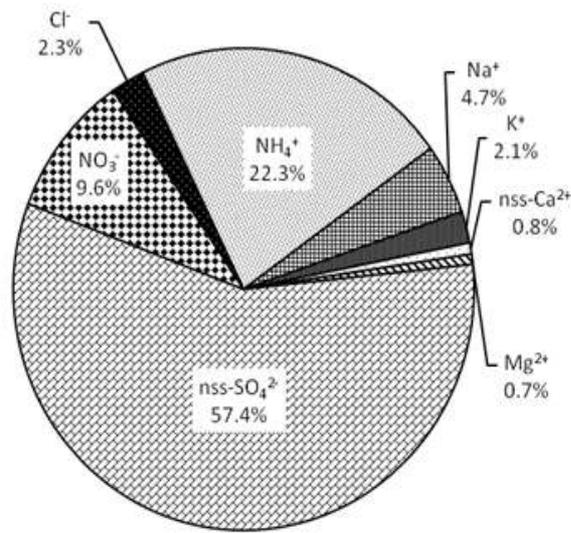


Figure 9. Composition ratio of ionic species in PM_{2.5} fine particles

3.2.2 미세입자 원소성분 농도 및 조성

대기 입자 중의 미량 원소성분은 다양한 화합물의 형태로 존재하며, 특히 대부분의 원소 성분은 휘발되지 않고 입자 중에 포함된다. 이러한 미량 원소성분은 이온 성분이나 유기 성분과 달리 대기화학반응의 영향이 적고 배출 당시의 특성을 간직하고 있어 오염원 추적이 용이하다(한진석 등, 2004; NARSTO, 2003).

본 연구에서 PM_{2.5} 미세입자의 원소성분은 분석용 시료는 2014년 1월 1일부터 2014년 12월 31일까지 총 62개를 채취하였다. 이 중 PM₁₀과 채취일이 동일한 비현상일 시료(n=25)의 분석결과를 Table 9와 Figure 10에 수록하였다.

연구기간에 이들 미세입자의 원소성분 평균농도는 S > Na > Al > Fe > K > Mg > Ca > Zn > Pb > Mn > V > Ti > Cr > Ni > Cu > Cd > Ba > Sr > Mo > Co 순으로 높게 나타났다. 이들 원소성분들 중 인위적 기원의 S 성분의 농도가 551.8 ng/m³으로 가장 높았다. 그 다음으로 해염 기원인 Na는 241.8 ng/m³, 토양기원의 Al, Fe, Ca는 각각 110.9, 84.0, 33.0 ng/m³의 농도를 보였다. 그 밖에 비교적 높은 성분은 K로 81.1 ng/m³의 농도를 나타내었고, 이때 K은 토

양의 구성성분이면서 생체소각(Biomass burning) 등과 같은 인위적 발생에 의해서 유입되는 것으로 조사되고 있다(조은경, 2010). 그리고 나머지 미량 중금속 성분들 중 Zn, V, Ti, Pb, Mn, Cr, Ni, Cu, Cd 등은 12.3, 3.1, 2.6, 5.2, 3.9, 1.7, 1.6, 0.9, 0.7 ng/m³로 앞의 다량 성분들보다는 훨씬 낮은 농도를 나타내었다.

또한 고산지역에서 PM_{2.5} 미세입자의 원소성분들의 조성은 인위적 기원(S, Pb, Zn) 성분이 48.3% 로 가장 높은 조성을 차지하였다. 그 다음으로 해염기원(Na, Mg) 성분이 24.2%, 토양기원(Al, Fe, Ca) 성분이 19.3%의 조성을 보였으며, 이들 성분들이 전체 91.8%를 차지하였다(Figure 11).

중금속 원소의 배출은 다양한 오염원으로부터 발생하는 것으로 나타나고 있다. Pb, Cu, Cd, Zn, V, Mn, Cr 등은 1차 생성 입자와는 달리 대기 중에서 황산 가스나 휘발성 유기화합물 등이 응축과정을 거쳐 가스상에서 입자상으로 변환되어 생성된다(류성윤 등, 2005; Allen *et al.*, 2001). Zn의 경우 각종 산업공정에서 이용되고 있고, 차량 타이어 마모 뿐만 아니라 염소 등 다른 화학물질과 결합하여 공기, 물, 토양에 분포한다. 또 화석연료의 연소와 철 금속 산업공정 등의 인위적 오염원에 의해 발생되고, 화산폭발 및 비산먼지 역시 대기 중 Zn의 농도 증가에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Allen *et al.*, 2001). Ba은 금속의 마모 뿐 아니라 연료 및 엔진의 산화와 매연 억제제 그리고 BaSO₄의 화합물의 경우 브레이크 라이닝 필터에도 사용되고 있다(Pey *et al.*, 2010; Khan *et al.*, 2010; Bem *et al.*, 2003; Garg *et al.*, 2000). Cr의 경우에는 도금 및 합금 시멘트 제조, 잉크 산업 등에서 발생하며, Cd은 산소, 염소, 황 등과 반응하여 산화카드뮴, 염화카드뮴, 황화카드뮴 등으로 존재하며, 대기 중에는 주로 미세입자에 산화카드뮴 형태로 포함된다. 그리고 일반 대기 중의 Cd 농도는 0.1~500 ng/m³ 정도로 매우 낮은 수준으로 검출된다. Cd은 주로 아연합금의 부산물로부터 발생되고, 이 중 약 34%는 전기도금공정, 약 15%는 니켈-카드뮴전지료, 약 15%는 PVC 안정화료, 약 8%는 납땀과 합금 등의 형태, 폐기물 처리시설이나 소각시설에서도 발생한다(나덕재 등, 2000; Jaakko, 1991). 호흡으로 인해 폐에 침착된 Cd은 폐에서 흡수가 일어나고 약 30~50% 정도가 혈액에 용해된다. 일단 Cd이 인체에 유입되면 체내의 축적능력이 아주 강하여 극소량이더라도 장기간에 걸쳐 노출되면 신장담석증과 같은 신장질환, 폐질환 등 심각한 영향을 받을 수 있다. 이 외에 Cu의 경

우에는 자연적으로 바위나 토양, 물, 대기 중에 존재하고, 인위적배출로는 전기 도금과정, 쓰레기 소각, 다양한 금속 합금 과정에서 발생한다. 오랜 기간 Cu에 노출이 되면 코나 입, 눈에 자극을 가져오며, 두통과 현기증, 구토, 설사 등의 증상을 발생시키기도 한다.(김병화 1999).

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

Species	Concentration (ng/m ³)				
	Mean	SD	Median	Max	Min
Al	110.9	241.6	29.0	1165.1	5.5
Fe	84.0	168.5	44.2	875.2	13.3
Ca	33.0	23.9	23.9	109.2	11.0
Na	241.8	233.2	157.7	987.5	34.2
K	81.1	79.4	69.9	284.8	1.0
Mg	43.0	34.9	36.4	134.7	5.2
S	551.8	395.6	470.9	1613.8	30.2
Ti	2.6	1.8	1.7	6.1	0.8
Mn	3.9	4.1	2.6	19.3	0.01
Ba	0.6	0.8	0.3	3.6	0.1
Sr	0.4	0.4	0.3	2.0	0.0 ₁
Zn	12.3	10.0	8.7	43.4	BDL
V	3.1	2.1	2.6	9.5	0.1
Cr	1.7	1.7	1.4	7.5	0.02
Pb	5.2	4.4	4.6	18.0	BDL
Cu	0.9	0.8	0.7	3.2	0.03
Ni	1.6	1.5	1.1	7.0	0.02
Co	0.1	0.05	0.05	0.2	0.01
Mo	0.2	0.2	0.2	0.6	BDL
Cd	0.7	0.9	0.4	4.2	0.03

BDL: Below Detection Limit

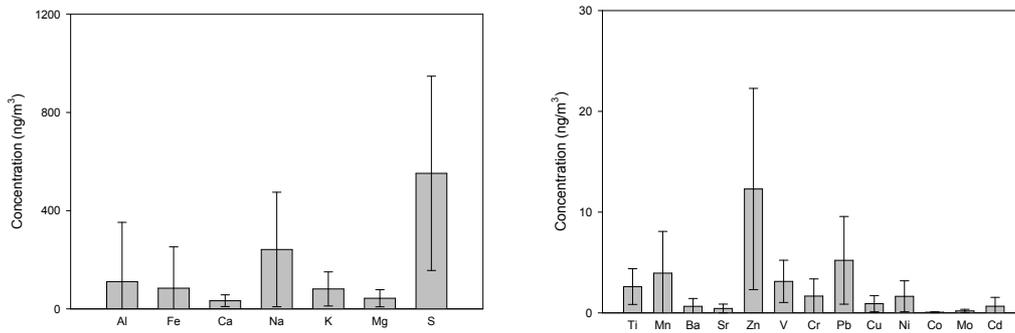
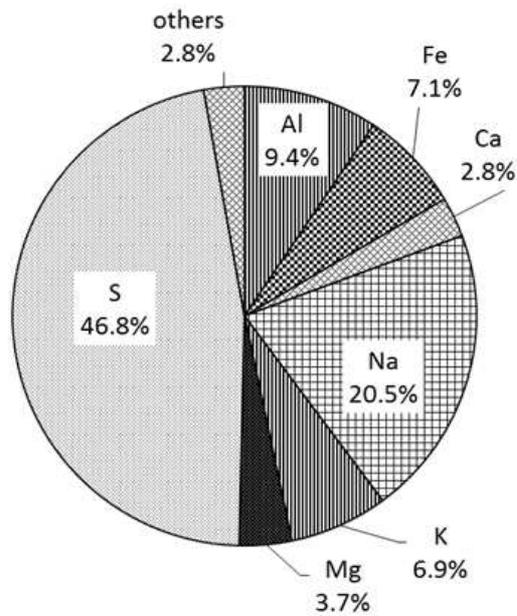


Figure 10. Comparison of elemental concentrations in PM_{2.5} fine particles.



Others : Ti 0.2%, Mn 0.3%, Ba 0.1%, Sr 0.04%, Zn 1.0%, V 0.3%, Cr 0.1%,
Pb 0.4%, Cu 0.1%, Ni 0.1%, Co 0.01%, Mo 0.02%, Cd 0.1%

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

3.3 조대입자와 미세입자 조성 비교

미세먼지는 입자크기에 따라 물리적 특성과 화학적 특성이 서로 다른 차이를 나타낼 뿐만 아니라 배출원 특성 또한 다른 경향을 보인다. 일반적으로 PM_{10-2.5} 조대입자에는 토양입자나 해염 등과 같이 자연적으로 배출된 물질들이 상대적으로 많이 포함되어 있다. 그러나 PM_{2.5} 미세입자에는 질소산화물, 황산화물, 암모늄염, 휘발성 유기화합물 등 1차 오염물질이 화학반응에 의해 전환된 2차 오염물질들이 주류를 이루고 있다(이순봉 등, 2011).

연구기간에 측정된 조대입자와 미세입자의 농도를 Table 10과 Figure 12에 비교하였다. 표의 결과와 같이 대표적인 인위적 기원 성분인 NH₄⁺와 nss-SO₄²⁻은 조대입자에서 각각 0.51, 1.00 µg/m³, 미세입자에서 각각 1.68, 4.33 µg/m³의 농도를 보였다. 이 때 두 성분의 PM_{10-2.5}/PM_{2.5} 농도비가 각각 0.3, 0.2로 다른 성분들에 비해 미세입자에서 많이 분포하는 특징을 보이는 것으로 조사되었다.

그러나 NO₃⁻의 PM_{10-2.5}/PM_{2.5} 농도비는 2.6으로 nss-SO₄²⁻과 NH₄⁺에 비해 상대적으로 PM_{10-2.5} 조대입자에서 더 높은 분포비를 나타내는 것으로 확인되었다. NO₃⁻는 미세입자에서 주로 HNO₃와 NH₃가 반응한 NH₄NO₃와 같은 염 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 그러나 조대입자에서는 NO₃⁻이 다음의 반응과 같이 Na⁺, Mg²⁺, nss-Ca²⁺ 등과 결합된 NaNO₃, Mg(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂ 질산염 형태로 분포되는 것으로 보고되고 있다(Arsene *et al.*, 2011; Verma *et al.*, 2010). 이처럼 본 연구에서 NO₃⁻가 조대입자에서 더 높은 농도를 나타내는 것으로 조사되었고, 고산지역 미세먼지 역시 도시지역과 달리 해염과 토양 입자의 영향을 많이 받았기 때문인 것으로 추정된다.

또한 토양의 구성성분이면서 생체소각 등의 인위적 발생 기원을 동시에 나타내는 K⁺은 PM_{10-2.5}/PM_{2.5} 농도비가 1.1로 조대입자와 미세입자에 고르게 분포하는 경향을 보였다. 반면에 토양기원인 nss-Ca²⁺ 성분의 PM_{10-2.5}/PM_{2.5} 농도비는 5.0으로 토양입자들은 인위적 기원 성분들과 달리 대체적으로 조대입자에 분포하는 것으로 조사되었다. 또 해염기원의 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺ 성분들의 농도비 역시 5.9, 17.3, 5.6으로 nss-Ca²⁺과 같이 조대입자에서 주로 분포하고 있는 것으로 나타났다. 그리고 이러한 결과들로 보아 고산지역 미세먼지 성분은 토양과 해염기원 성

분들은 주로 조대입자, 인위적 오염물질들은 미세입자에서 많이 분포하고 있음을 확인할 수 있었다.

한편 조대입자($PM_{10-2.5}$)와 미세입자($PM_{2.5}$)의 수용성 이온의 화학조성을 Figure 13에 비교하였다. 그림의 결과와 같이 NH_4^+ 과 $nss-SO_4^{2-}$ 의 조성은 조대입자에서 각각 5.4, 10.6%이었고, 미세입자에서는 각각 22.3, 57.4%로 미세입자에서 각각 4.1, 5.4배 높은 것으로 조사되었다. 그러나 NO_3^- 은 조대입자와 미세입자에서의 조성이 각각 20.4, 9.6%로 NH_4^+ 과 $nss-SO_4^{2-}$ 성분과 달리 조대입자에서 더 높은 경향을 보였다. 그리고 Na^+ , Cl^- , $nss-Ca^{2+}$ 성분은 조대입자에서 각각 22.5, 33.1, 3.2%로 미세입자에 비해 각각 4.8, 14.4, 4.0배 높은 조성비를 나타내었다. 이처럼 미세먼지의 주요 이온성분들은 NH_4^+ 과 $nss-SO_4^{2-}$ 성분은 주로 미세입자에서 높은 조성을 보이는 반면, Na^+ , Cl^- , $nss-Ca^{2+}$ 은 상대적으로 조대입자에서 높은 조성을 보여 서로 상반된 경향을 보였다.

Table 10. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		$PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$ Ratio
	$PM_{10-2.5}$	$PM_{2.5}$	
NH_4^+	0.51	1.68	0.3
Na^+	2.12	0.36	5.9
K^+	0.17	0.16	1.1
$nss-Ca^{2+}$	0.30	0.06	5.0
Mg^{2+}	0.28	0.05	5.6
$nss-SO_4^{2-}$	1.00	4.33	0.2
NO_3^-	1.91	0.73	2.6
Cl^-	3.11	0.18	17.3

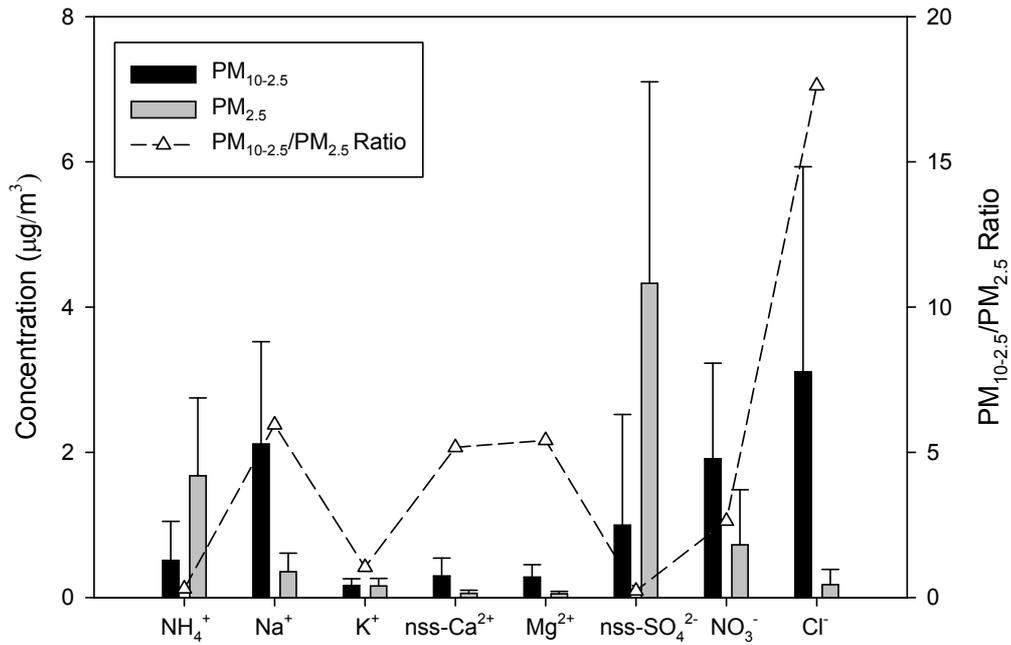


Figure 12. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in coarse and fine particles.

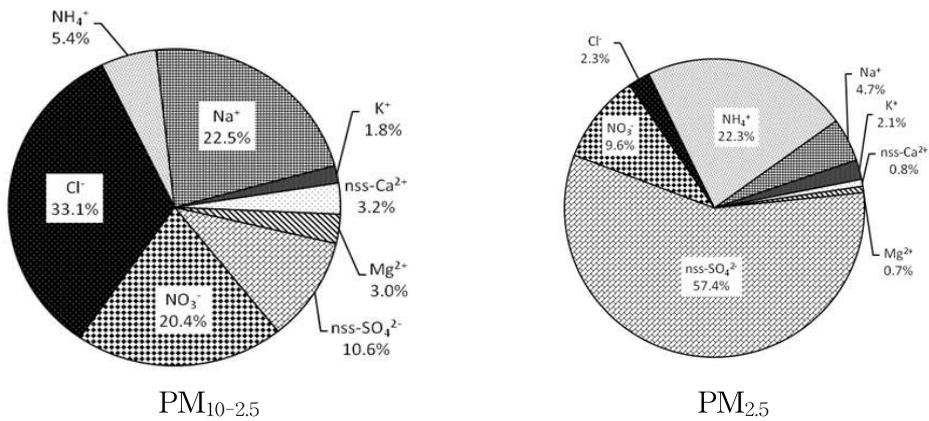


Figure 13. Composition ratios of ionic species in coarse and fine particles.

또 동일기간에 채취된 시료(n=25)를 대상으로 원소성분의 입경별 분포특성을 조사하였다. 원소성분의 조대입자(PM_{10-2.5})와 미세입자(PM_{2.5})에서의 농도를 서로 비교하였고, 그 결과를 Table 11 및 Figure 14에 나타내었다.

먼저 Al, Fe, Ca, Na, K, Mg 성분들의 분포를 보면, PM_{10-2.5} 조대입자에서 각각 527.5, 211.7, 232.1, 1438.0, 141.1, 245.2 ng/m³의 농도를 보였다. 반면에 PM_{2.5} 미세입자에서는 이들 성분들의 농도가 각각 110.9, 84.0, 33.0, 241.8, 81.1, 43.0 ng/m³로 조대입자가 각각 4.8, 2.5, 7.0, 5.9, 1.7, 5.7배 높은 농도를 보였다. 이들 성분들은 전형적인 토양 및 해염 기원 성분들로 주로 조대입자에 많이 분포하는 특징을 보이고 있다. 또 토양기원의 Ti, Sr 성분 역시 조대입자에서 각각 17.4, 2.3 ng/m³의 농도로 미세입자에서 비해 각각 6.7, 5.8배 높은 농도를 보였다.

Zn, Pb, Cd 성분의 농도는 조대입자에서 각각 4.9, 2.4, 0.5 ng/m³, 미세입자에서는 각각 12.3, 5.2, 0.7 ng/m³로 조대입자에 비해 미세입자에서 각각 2.5, 2.2, 1.4배 더 높은 농도를 나타내었다.

또한 조대입자와 미세입자에서 원소성분의 조성은 Figure 15의 결과와 같이 조대입자에서 주요 해염기원 성분(Na, Mg) 47.8%, 토양기원 성분(Al, Fe, Ca) 27.6%, 인위적 기원 성분(S, Zn, Pb) 19.4%의 조성을 보였다. 반면에 미세입자에서 이들 각 성분들은 각각 24.2, 19.3, 48.3%의 조성비를 나타내었다. 이처럼 원소 성분 조성은 조대입자에서는 해염기원성분(Na, Mg)과 토양기원 성분(Al, Fe, Ca)이 미세입자에 비해 각각 2.0, 1.4배 높은 특성을 나타내었다. 반면에 인위적 기원 성분(S, Zn, Pb)의 조성은 이와 반대로 조대입자에 비해 미세입자에서 2.5배 더 높은 특징을 보이고 있다.

Table 11. Concentrations and their ratios of elemental species in coarse (PM_{10-2.5}) and fine (PM_{2.5}) particles.

Species	Concentration (ng/m ³)		PM _{10-2.5} /PM _{2.5} Ratio
	PM _{10-2.5}	PM _{2.5}	
Al	527.5	110.9	4.8
Fe	211.7	84.0	2.5
Ca	232.1	33.0	7.0
Na	1438.0	241.8	5.9
K	141.1	81.1	1.7
Mg	245.2	43.0	5.7
S	677.1	551.8	1.2
Ti	17.4	2.6	6.7
Mn	4.3	3.9	1.1
Ba	2.0	0.6	3.3
Sr	2.3	0.4	5.8
Zn	4.9	12.3	0.4
V	3.0	3.1	1.0
Cr	3.0	1.7	1.8
Pb	2.4	5.2	0.5
Cu	1.1	0.9	1.2
Ni	7.5	1.6	4.7
Co	0.3	0.1	3.0
Mo	0.2	0.2	1.0
Cd	0.5	0.7	0.7

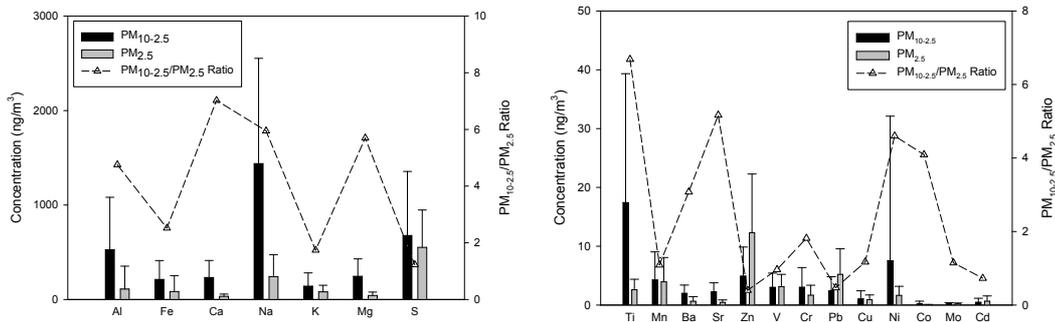
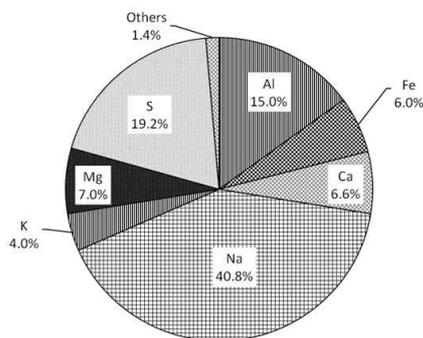
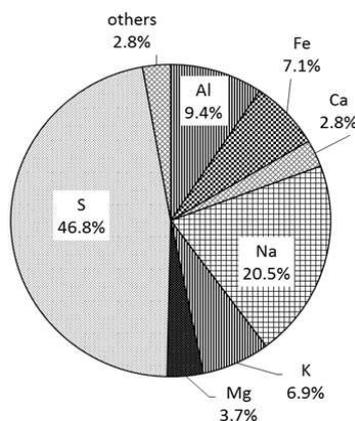


Figure 14. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in coarse and fine particles.



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



Others : Ti 0.2%, Mn 0.3%, Ba 0.1%, Sr 0.04%, Zn 1.0%, V 0.3%, Cr 0.1%, Pb 0.4%, Cu 0.1%, Ni 0.1%, Co 0.01%, Mo 0.02%, Cd 0.1%

Figure 15. Composition ratio of elemental species in coarse (upper) and fine (lower) particles.

3.4 성분들 간 상관성

통계프로그램(SPSS 12)을 이용하여 이온성분들 간 상관계수(r)를 구하여 조대입자와 미세입자에서 이온성분들의 상관성을 조사하였다. 그리고 그 결과를 Table 12~13에 수록하였다.

이온 성분들 중에서는 NH_4^+ 과 nss-SO_4^{2-} 의 상관계수(r)가 조대입자와 미세입자에서 각각 0.86, 0.94로 높은 상관성을 나타내었다. 이들 두 성분은 NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 등과 같은 염 상태로 대기 에어로졸에 존재하고 있는 것으로 알려져 있다. NH_3 는 대기 중에서 H_2SO_4 와의 반응성이 아주 커서 빠른 속도로 염을 생성하는 것으로 알려져 있으며, H_2SO_4 외에도 HNO_3 , HCl 같은 산성물질과 반응이 일어난다(Zhuang and Huebert, 1996). 이러한 반응으로 생성된 NH_4NO_3 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 등이 응고나 배기와 같은 물리적 과정을 통해서도 조대입자로 이동한다고 알려져 있다(Szigeti *et al.*, 2013; 박진수 등, 2010; Yeatman *et al.*, 2001). 본 연구에서 역시 NH_4^+ 과 nss-SO_4^{2-} 은 이러한 중화반응에 의해 염 형태로 미세먼지에 존재하는 것으로 보이며, 조대입자보다 미세입자에서 두 성분간 상관성이 더 큰 것으로 조사되었다.

Na^+ 와 Cl^- 의 상관계수는 조대입자에서 0.99, 미세입자에서는 0.86으로 높은 상관성을 보였고, 이 성분들은 대체적으로 해염으로부터 유입된 것으로 판단된다. 또한 Mg^{2+} 성분은 Na^+ 과의 상관계수가 조대입자와 미세입자에서 각각 0.97, 0.79로 좋은 상관성을 나타내었고, 이러한 결과로 보아 마찬가지로 해염으로부터 유입되었을 가능성이 큰 것으로 추정된다.

토양성분인 nss-Ca^{2+} 은 조대입자에서 NO_3^- 의 상관계수가 0.65로 비교적 큰 상관성을 보이고 있다. 반면에 미세입자에서는 이들 간의 상관계수가 0.21로 조대입자에 비해 훨씬 더 낮은 상관성을 나타내었다. 이러한 원인은 nss-Ca^{2+} 와 함께 질소산화물이 입자 표면에 부착되거나 화학반응을 일으켜 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 와 같은 염 형태로 조대입자에 분포되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다(신선아 등, 2005; Rengarajan *at al.*, 2011). 그리고 이러한 반응은 토양기원의 탄산칼슘이 주로 조대입자에 분포하기 때문에 조대입자에서 더 활발한 것으로 추정된다. 또 질소산화물이 주로 이동오염원에 의해 발생되고, 고산지역이 이동오염원 영향이 비교적 낮은

배경지역임을 감안하면, 탄산칼슘과 질산의 중화반응은 장거리 이동 영향일 가능성이 커 보인다.

그리고 K^+ 성분은 NH_4^+ 과의 상관계수가 0.67, $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- 과의 상관계수가 각각 0.59, 0.65로 비교적 높은 상관성을 나타내는 것으로 조사되었다. 따라서 K^+ 성분과 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- 성분들은 K_2SO_4 , KNO_3 와 같은 염 형태로 존재하고 있을 것으로 추정된다.

또한 원소성분의 상관성을 동일한 방법으로 비교하였고, 그 결과를 Table 14~15에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 조대입자 원소성분들의 경우 토양 지표 물질인 Al이 Fe, Ca, Mg과의 상관계수가 각각 0.63, 0.55, 0.67로 높은 상관성을 보였다. 미량 원소성분 중에는 Ti, Mn, Sr과의 상관계수가 각각 0.68, 0.64, 0.65로 비교적 상관성이 높은 것으로 보아, 이들 성분들은 대부분 토양입자로부터 유입되었을 것으로 추정된다. 토양 지표성분인 Fe 역시 Ca, K, Ti, Mn, Ba, Sr과의 상관계수가 각각 0.83, 0.62, 0.85, 0.86, 0.72, 0.66으로 이들 토양성분들 간의 높은 상관성을 나타내고 있다. 반면에 Mg은 Na과의 상관계수가 0.95로 토양의 영향보다는 해염의 영향이 더 클 것으로 판단된다. 또 K은 S, Ti, Mn, Ba, Sr, Cu 등과의 상관계수가 각각 0.52, 0.73, 0.78, 0.65, 0.96, 0.73를 나타내었고, 이는 인위적인 영향과 토양입자의 영향을 동시에 받고 있는 것으로 추측된다.

또 미세입자에서 원소성분들 간의 상관관계를 조사한 결과, Al 성분은 대부분 성분들과 낮은 상관성을 보였고, Fe 성분은 Ca, S, Ti, Ba, Sr, Zn, Pb, Ni, Co와의 상관계수가 각각 0.75, 0.61, 0.55, 0.89, 0.84, 0.76, 0.66, 0.82, 0.55로 양호한 상관성을 나타내었다. 그리고 Ca 성분은 Na, K, Mg, S, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, Pb, Cu, Ni, Co와 각각 0.71, 0.62, 0.87, 0.83, 0.82, 0.67, 0.85, 0.97, 0.73, 0.75, 0.69, 0.72, 0.66의 상관성을 보였다. 이때 Ca은 토양, 해염, 인위적인 기원 성분들 성분들이 혼재되어 나타나는 것은 미세입자에서 원소성분 농도가 너무 낮아서 뚜렷한 상관성을 보이지 않기 때문인 것으로 판단된다. 반면에 Na은 Mg과의 상관계수가 0.93으로 높아 해염 성분들 간에는 높은 상관성을 나타내었다. 그리고 S은 Zn, Pb, Ni과의 상관계수가 각각 0.61, 0.70, 0.60으로 인위적 기원 성분들의 비교적 양호한 상관성을 보이는 것으로 조사되었다.

Table 12. Cross correlations between ionic species of PM_{10-2.5} coarse particles.

Spices	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss ⁻ Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss ⁻ SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
NH ₄ ⁺	1.00							
Na ⁺	-0.01	1.00						
K ⁺	0.35	0.58	1.00					
nss-Ca ²⁺	0.29	0.22	0.53	1.00				
Mg ²⁺	-0.01	0.97	0.62	0.34	1.00			
nss-SO ₄ ²⁻	0.86	0.05	0.26	0.15	0.05	1.00		
NO ₃ ⁻	0.49	0.00	0.36	0.65	0.05	0.65	1.00	
Cl ⁻	-0.07	0.99	0.55	0.21	0.95	0.21	-0.05	1.00

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

Spices	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	nss ⁻ Ca ²⁺	Mg ²⁺	nss ⁻ SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
NH ₄ ⁺	1.00							
Na ⁺	-0.04	1.00						
K ⁺	0.71	0.22	1.00					
nss-Ca ²⁺	0.49	0.08	0.59	1.00				
Mg ²⁺	0.07	0.79	0.40	0.34	1.00			
nss-SO ₄ ²⁻	0.94	0.04	0.66	0.48	0.20	1.00		
NO ₃ ⁻	0.47	0.02	0.50	0.21	-0.05	0.21	1.00	
Cl ⁻	-0.12	0.86	0.16	-0.01	0.71	-0.10	0.09	1.00

Table 14. Cross correlations between elemental species of PM_{10-2.5} coarse particles.

	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Cr	Pb	Cu	Ni	Co	Mo	Cd
Al	1.00																			
Fe	0.63	1.00																		
Ca	0.55	0.83	1.00																	
Na	0.54	0.38	0.56	1.00																
K	0.67	0.62	0.71	0.90	1.00															
Mg	0.67	0.63	0.77	0.95	0.95	1.00														
S	0.27	0.19	0.25	0.38	0.52	0.38	1.00													
Ti	0.68	0.85	0.73	0.55	0.73	0.72	0.26	1.00												
Mn	0.64	0.86	0.72	0.50	0.78	0.68	0.49	0.84	1.00											
Ba	0.48	0.72	0.92	0.52	0.65	0.71	0.29	0.58	0.63	1.00										
Sr	0.65	0.66	0.81	0.88	0.96	0.96	0.40	0.76	0.76	0.76	1.00									
Zn	0.31	0.61	0.44	0.02	0.28	0.18	0.09	0.37	0.63	0.47	0.33	1.00								
V	-0.19	0.05	0.09	0.06	0.06	0.03	0.16	0.14	0.15	-0.01	0.07	0.19	1.00							
Cr	0.31	0.34	0.36	0.35	0.42	0.36	0.20	0.26	0.48	0.28	0.48	0.57	0.12	1.00						
Pb	0.35	0.26	0.44	0.21	0.31	0.28	0.35	0.10	0.32	0.59	0.38	0.55	0.08	0.51	1.00					
Cu	0.62	0.81	0.70	0.52	0.73	0.67	0.30	0.92	0.87	0.58	0.78	0.52	0.17	0.41	0.25	1.00				
Ni	0.31	0.23	0.28	0.40	0.48	0.39	0.33	0.17	0.43	0.22	0.42	0.36	0.00	0.80	0.34	0.26	1.00			
Co	0.42	0.26	0.22	0.31	0.41	0.33	0.28	0.22	0.42	0.18	0.33	0.28	-0.02	0.61	0.26	0.23	0.80	1.00		
Mo	0.07	0.28	0.28	-0.08	0.07	0.02	0.31	0.17	0.34	0.42	0.17	0.48	0.35	0.25	0.57	0.28	0.02	0.00	1.00	
Cd	-0.03	0.31	0.14	-0.20	-0.07	-0.07	0.11	0.05	0.27	0.26	-0.05	0.60	0.20	0.19	0.36	0.04	0.03	0.04	0.55	1.00

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

	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	S	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Cr	Pb	Cu	Ni	Co	Mo	Cd
Al	1.00																			
Fe	0.07	1.00																		
Ca	0.15	0.75	1.00																	
Na	0.08	0.34	0.71	1.00																
K	-0.11	0.36	0.62	0.59	1.00															
Mg	0.25	0.54	0.87	0.93	0.63	1.00														
S	0.10	0.61	0.83	0.69	0.73	0.79	1.00													
Ti	0.29	0.55	0.82	0.41	0.48	0.62	0.68	1.00												
Mn	0.02	0.47	0.67	0.32	0.37	0.50	0.37	0.70	1.00											
Ba	0.30	0.89	0.85	0.34	0.35	0.61	0.62	0.77	0.66	1.00										
Sr	0.13	0.84	0.97	0.70	0.58	0.86	0.83	0.75	0.61	0.88	1.00									
Zn	0.02	0.76	0.73	0.21	0.59	0.47	0.61	0.73	0.66	0.78	0.71	1.00								
V	0.01	-0.13	0.28	0.05	0.48	0.13	0.31	0.49	0.35	0.14	0.16	0.30	1.00							
Cr	-0.21	-0.08	0.07	0.12	0.09	0.08	-0.02	0.29	0.42	-0.04	0.03	0.24	0.16	1.00						
Pb	0.05	0.66	0.75	0.24	0.60	0.47	0.70	0.70	0.58	0.78	0.75	0.78	0.55	-0.05	1.00					
Cu	0.09	0.31	0.69	0.35	0.51	0.53	0.48	0.78	0.87	0.60	0.59	0.61	0.70	0.33	0.72	1.00				
Ni	-0.02	0.82	0.72	0.33	0.49	0.50	0.60	0.71	0.57	0.80	0.77	0.84	0.19	0.34	0.68	0.51	1.00			
Co	0.05	0.55	0.66	0.38	0.28	0.50	0.52	0.71	0.64	0.68	0.65	0.59	0.15	0.27	0.55	0.61	0.65	1.00		
Mo	-0.02	0.20	0.26	0.01	0.40	0.11	0.26	0.42	0.59	0.32	0.21	0.49	0.45	0.26	0.35	0.52	0.44	0.33	1.00	
Cd	0.04	0.12	0.26	0.22	0.28	0.25	0.22	0.39	0.51	0.22	0.22	0.25	0.27	0.24	0.10	0.44	0.29	0.18	0.72	1.00

3.5 미세먼지 성분의 배출원 특성

PM₁₀ 미세먼지와 PM_{2.5} 초미세먼지 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 수많은 변수들을 적은 수의 몇 가지 요인으로 묶어줌으로써 그 내용을 단순화하는 것이 그 목적이며 구체적으로 다음과 같은 목적으로 이용된다. 첫째, 변수들의 축소로써 여러 개의 관련 있는 변수들이 하나의 요인으로 묶여지므로 많은 변수들이 적은 수의 요인으로 줄어들게 된다. 둘째, 불필요한 변수들의 제거로써, 요인에 포함되지 않거나 포함되더라도 중요도가 낮은 변수들을 찾을 수 있으므로 불필요한 변수를 제거한다. 셋째, 변수들의 특성파악으로써, 관련된 변수들이 묶여져 요인을 이루고 이들 요인들은 상호 독립적인 특성을 가지게 되므로 변수들의 특성이 밝혀진다. 넷째, 측정도구의 타당성 판정으로써, 하나의 특성을 측정하기 위해 관측된 변수들은 하나의 요인으로 묶여진다. 따라서 이 같은 특성을 이용하여 묶여지지 않는 변수들은 다른 특성을 가진다고 판단된다(김나경, 2004; 김나경 등, 2003). 대개 여러 변수들 간의 상관 matrix에서 인자 적재치가 클수록 변수들 간의 발생원이 유사하다고 추론 할 수 있다.

본 연구에서는 조대입자(PM_{10-2.5})와 미세입자(PM_{2.5}) 성분들의 분석결과를 이용하여 요인분석을 실시하였으며, 요인분석 시 최적인자의 수는 고유값이 1 이상인 인자를 추출하였고, 베리맥스(Varimax) 회전법을 이용하여 산출하였고, 그 결과를 Table 16~19에 나타내었다.

먼저 PM_{10-2.5} 조대입자의 이온성분의 요인분석 결과를 살펴본 결과, 3개의 인자를 추출하였으며, 총 89.9%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자는 41.9%의 설명력을 보였고, Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺ 등이 높은 적재값을 나타내어 이들은 해염기원의 성분임을 확인하였다. 그리고 두 번째 인자는 24.2%의 설명력을 보였고, nss-Ca²⁺, NO₃⁻가 높은 것으로 보아 토양과 인위적 기원이 혼재되어 있는 것으

로 판단된다. 세 번째 인자는 23.8%로 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} 등이 높은 적재값을 나타내는 것으로 보아 이들은 인위적인 영향을 받는 것으로 추정하였다. 이러한 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, 고산지역의 PM_{10-25} 조대입자는 해염, 토양과 인위적인 영향을 받고 있는 것으로 조사되었다.

$\text{PM}_{2.5}$ 미세입자의 이온성분 결과에서는 총 85.3% 설명력을 보였고, 조대입자와 마찬가지로 3개의 인자를 추출하였다. 첫 번째 인자에서는 37.0%의 설명력을 보였고, NH_4^+ , nss-Ca^{2+} , nss-SO_4^{2-} 이 높은 적재값을 나타내어, 토양과 인위적 기원 성분이 혼재되어 있는 것으로 판단된다. 두 번째 인자는 33.1%의 설명력으로 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 등이 높은 적재값을 나타내어 이들은 해염기원의 성분임을 확인하였다. 세 번째 인자는 설명력이 15.3%로 NO_3^- 가 높은 적재값으로 보아 인위적 기원의 영향을 받는 것으로 조사되었다. 따라서 이러한 미세입자의 배출원 특성을 보면, 인위적 오염원과 토양 영향을 많이 받고, 이에 비해 상대적으로 해양 영향은 낮은 것으로 추정된다.

또 조대입자의 원소성분 분석결과를 이용하여 요인분석을 실시하였다. 이때 총 3개의 인자를 추출하였으며, 설명력은 총 71.9%를 보였다. 첫 번째 인자에서는 39.8%의 설명력을 보였으며, Al, Na, Fe, Ca, K, Mg, Ti, Mn, Ba, Sr 등이 높은 적재값으로 이는 토양과 해염기원의 영향을 받는 것으로 판단된다. 두 번째 인자는 설명력이 16.1%로 인위적 기원의 성분인 Cr, Ni 등이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자는 15.9%의 설명력을 보였으며, Zn, Pb, Mo, Cd가 높은 적재값을 나타내어 인위적 기원으로 확인되었다. 따라서 조대입자에서는 토양과 해염기원 성분들의 영향이 가장 크고, 그 다음으로 인위적 기원의 영향을 받는 것으로 조사되었다.

반면에 미세입자 원소성분 요인분석 결과에서는 모두 3개의 인자를 추출하였고, 총 72.5%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자에서는 33.8%의 설명력을 보였고, Fe, Ca, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, Pb, Ni, Co 등이 높은 적재값을 보여 토양과 인위적인 성분이 혼재되어 있는 것으로 판단된다. 두 번째 인자에서는 설명력이 21.1%로 Na, K, Mg, S 등이 높은 적재값을 보여 두 번째 인자 또한 해염과 인위적인 영향 혼재되어 있는 것으로 추정된다. 세 번째 인자에서는 17.6%의 설명력을 보였고, Mn, V, Cr, Cu, Mo, Cd 등이 높은 것으로 보아 인위적인 영향이 받는 것

으로 조사되었다. 이처럼 조대입자에서와 달리 미세입자 성분들은 주요 토양기원 성분들이 각 인자에 혼재되는 현상을 나타내었다. 이러한 이유는 미세입자에서 대부분의 원소성분이 조대입자에 비해 훨씬 낮은 미량농도이기 때문에 발생하는 것으로 판단된다.

Table 16. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in PM_{10-2.5} coarse particles.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH ₄ ⁺	-0.04	0.32	0.92
Na ⁺	0.99	0.02	0.01
K ⁺	0.63	0.49	0.27
nss-Ca ²⁺	0.23	0.87	0.07
Mg ²⁺	0.98	0.12	-0.01
nss-SO ₄ ²⁻	0.05	0.00	0.98
NO ₃ ⁻	-0.08	0.91	0.16
Cl ⁻	0.98	0.00	-0.06
Eigenvalue	3.35	1.94	1.90
Variance (%)	41.9	24.2	23.8
Cumulative (%)	41.9	66.1	89.9

Table 17. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in PM_{2.5} fine particles.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
NH ₄ ⁺	0.88	-0.11	0.34
Na ⁺	0.02	0.95	0.02
K ⁺	0.78	0.25	0.38
nss-Ca ²⁺	0.76	0.12	-0.06
Mg ²⁺	0.30	0.88	-0.16
nss-SO ₄ ²⁻	0.92	-0.03	0.07
NO ₃ ⁻	0.22	0.01	0.95
Cl ⁻	-0.12	0.93	0.15
Eigenvalue	2.96	2.64	1.22
Variance (%)	37.0	33.1	15.3
Cumulative (%)	37.0	70.1	85.3

Table 18. Rotated Varimax factor analysis for elemental species of PM_{10-2.5} coarse particles.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Al	0.71	0.27	-0.01
Fe	0.81	0.03	0.40
Ca	0.84	0.10	0.28
Na	0.77	0.34	-0.30
K	0.88	0.37	-0.08
Mg	0.91	0.27	-0.13
S	0.33	0.35	0.12
Ti	0.90	-0.02	0.13
Mn	0.79	0.28	0.37
Ba	0.75	0.09	0.39
Sr	0.91	0.31	0.01
Zn	0.27	0.30	0.77
V	0.03	-0.02	0.37
Cr	0.22	0.80	0.29
Pb	0.20	0.43	0.57
Cu	0.85	0.09	0.24
Ni	0.17	0.93	0.01
Co	0.17	0.84	-0.01
Mo	0.11	0.02	0.81
Cd	-0.06	0.03	0.81
Eigenvalue	7.97	3.22	3.19
Variance(%)	39.8	16.1	15.9
Cumulative(%)	39.8	55.9	71.9

Table 19. Rotated Varimax factor analysis for elemental species of PM_{2.5} fine particles.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Al	0.14	0.15	-0.15
Fe	0.91	0.23	-0.16
Ca	0.70	0.66	0.16
Na	0.11	0.93	0.02
K	0.22	0.68	0.39
Mg	0.38	0.89	0.06
S	0.49	0.75	0.12
Ti	0.67	0.38	0.44
Mn	0.59	0.18	0.62
Ba	0.93	0.26	0.06
Sr	0.75	0.63	0.05
Zn	0.83	0.16	0.33
V	0.02	0.21	0.73
Cr	0.05	-0.07	0.56
Pb	0.74	0.30	0.28
Cu	0.47	0.33	0.71
Ni	0.84	0.19	0.25
Co	0.70	0.22	0.24
Mo	0.29	-0.05	0.77
Cd	0.09	0.14	0.67
Eigenvalue	6.76	4.22	3.52
Variance(%)	33.8	21.1	17.6
Cumulative(%)	33.8	54.9	72.5

4. 기상현상별 화학조성 특성

4.1 황사 미세먼지의 화학조성

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

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

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

황사입자는 중국과 몽골의 사막, 황토고원, 만주 등에서 비산된 토양이 편서풍

을 타고 장거리를 이동하여 한반도 대기 중으로 유입되고 있다. 기상청에서는 PM₁₀ 미세먼지의 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 안질환, 강수와 토양에의 영향, 식물의 성장 장애 등은 물론 항공 및 정밀 산업에 많은 영향을 미친다. 그리고 황사입자는 크기가 20 μm보다 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 PM₁₀과 PM_{2.5} 농도에 영향을 미치고 있다(김민영, 2006).

현재 황사의 대기환경 기준은 PM₁₀ 미세먼지 농도가 400 μg/m³ 이하이면 열은 황사, 400~800 μg/m³이면 짙은 황사, 800 μg/m³ 이상이면 매우 짙은 황사로 구분하고 있다. 또한 황사 특보 기준은 PM₁₀ 시간평균농도가 400 μg/m³ 이상인 상태가 2시간 이상 지속되면 황사주의보, 시간평균농도가 800 μg/m³ 이상인 상태로 2시간 이상 지속되면 황사경보를 발령하고 있다(현동립, 2014; 기상청, 2014).

본 연구기간에는 2014년 1월 1일(1차), 1월 20일(2차), 5월 26일~29일(3차)에 걸쳐 총 3회 황사가 발생하였고, 이 때 채취된 PM₁₀ 질량농도는 모두 80 μg/m³ 이상을 보였고, 이는 열은 황사에 해당하는 수준인 것으로 조사되었다. 특히, 5월 26일~29일(3차) 중 5월 26일에는 PM₁₀ 질량농도가 216.2 μg/m³로 가장 높은 농도를 보였고, 동일기간의 PM_{2.5} 초미세먼지 또한 질량농도가 71.5 μg/m³로 가장 높았다(Table 20).

조대입자와 미세입자로 구분하여 질량농도를 상호 비교한 결과, 황사기간 중 PM_{10-2.5}/PM_{2.5} 농도비가 1.6 ~ 3.2로 주로 황사 시에는 조대입자에 많이 분포하는 것으로 조사되었다. 또한 황사 시 조대입자와 미세입자 농도를 구분하여 비현상일과 비교해 보면, 황사 시 조대입자 평균 질량농도는 84.7 μg/m³로 비현상일 24.4 μg/m³에 비해 약 3.5배 증가하였고, 미세입자에서는 비현상일에 비해 약 3.0배 증가한 것으로 나타났다. 그리고 Table 21과 같이 황사별로 비현상일과 비교

한 결과, 1차와 2차에서는 조대입자의 질량농도가 미세입자에 비해 높은 증가율을 보였지만, 3차에서는 상대적으로 미세입자의 질량농도 증가율이 높은 것으로 나타났다. 이는 황사가 고비사막 근처에서 발원한 후 바로 제주도로 유입된 1차와 2차에 비해 3차 시에는 중국의 동부 공업지대를 거쳐 제주도로 유입되어 상대적으로 미세입자의 비율이 높아진 것으로 추정된다(Kim *et al.*, 2008).

Table 20. Mass concentrations of PM_{10-2.5} and PM_{2.5} aerosols during Asian dust (AD) event days.

Particulate Matter	Concentrations (µg/m ³)		
	PM _{10-2.5}	PM _{2.5}	PM _{10-2.5} /PM _{2.5} Ratio
1st AD(1/1)	111.4	34.9	3.2
2nd AD(1/20)	61.7	22.7	2.7
3rd AD(5/26~29)	83.7	53.6	1.7
Mean AD	84.7	45.3	1.9
NE ¹⁾	24.4	15.1	1.6

¹⁾NE: Non-Event

Table 21. AD/NE ratios of coarse (PM_{10-2.5}) and fine (PM_{2.5}) particles during Asian dust event days.

Particulate Matter	AD/NE Ratio		
	1st AD	2nd AD	3rd AD
PM _{10-2.5}	4.6	2.5	3.4
PM _{2.5}	2.3	1.5	3.6

황사 시 조대입자와 미세입자의 이온성분 농도를 Table 22, Figure 17~18에 나타내었다. 먼저 조대입자의 이온성분은 $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 순이었고, 미세입자에서는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 순으로 조대입자와 미세입자의 농도는 서로 다른 경향을 나타내고 있다.

황사와 비현상일의 입자별로 이온성분을 비교한 결과, 토양기원의 nss-Ca^{2+} 은 조대입자에서 황사와 비현상일에 각각 2.28, 0.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 미세입자는 각각 0.18, 0.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 황사 시에 조대입자와 미세입자에서 각각 7.7배, 3.0배로 농도가 크게 증가하는 것으로 조사되었다. 그리고 인위적 기원의 nss-SO_4^{2-} 이 황사 시 조대입자와 미세입자에서 각각 3.47, 14.16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일의 1.00, 4.33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 각각 3.5, 3.3배 농도가 높았다. NO_3^- 성분 역시 황사 시 조대입자와 미세입자에서 각각 8.59, 3.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일에 비해 각각 4.5, 4.9배 높은 것으로 나타났다. 이 두 성분은 인위적인 기원 물질로서 미세입자에 많이 분포하는 것으로 알려져 있으나 조대입자에서도 증가율이 비교적 높은 이유는 황사 시 nss-Ca^{2+} 와 함께 황산화물이나 질소산화물이 입자 표면에 부착되거나 화학반응을 일으켜 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 와 같은 염 형태로 조대입자에 분포되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다(Rengarajan *at al.*, 2011; 신선아 등, 2005). 또한 NH_4^+ 은 황사 시 조대입자와 미세입자가 비현상일에 비해 각각 3.5, 3.2배로 nss-SO_4^{2-} 와 NO_3^- 성분과 동일하게 미세입자에서 보다 조대입자에 더 증가하는 경향을 보였다. 또 K^+ 은 황사 시 조대입자와 미세입자에서 각각 1.4, 3.4배로 미세입자가 비현상일에 비해 더 높은 농도 차이를 나타내어 인위적 기원 오염물질의 영향을 많이 받은 것으로 사료된다.

또한 황사 시 입자 크기에 따른 조성을 확인해 본 결과, 2차 오염물질인 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 은 황사 시 조대입자에서 전체 성분 중 60.0%를 나타내었고, 미세입자에서는 전체 성분 중 94.1%를 차지하여 미세입자에서 훨씬 더 높은 조성을 보였다. 또한 nss-Ca^{2+} 은 조대입자에서 9.9%로 비현상일에 비해 3.1배 높은 조성을 보였고, 미세입자에서는 nss-Ca^{2+} 이 황사와 비현상일에 각각 0.6, 0.8%로 큰 차이를 보이지 않았다(Figure 19~20).

해염 성분인 Na^+ , Cl^- 조성비는 황사 시 조대입자에서 각각 11.2, 15.8%, 비현

상일 시에 각각 22.5, 33.1%로 비현상일 보다 낮은 조성을 보였고, 미세먼지 또
한 황사 시에 각각 1.8, 0.9%로 비현상일에 비해 낮은 조성을 나타내었다.

Table 22. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse (PM_{10-2.5})
and fine (PM_{2.5}) particles during Asian dust (AD) and non-event
(NE) days.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Ratio	
	Coarse		Fine		Coarse	Fine
	AD	NE	AD	NE	AD/NE	AD/NE
NH ₄ ⁺	1.79	0.51	5.30	1.68	3.5	3.2
Na ⁺	2.59	2.12	0.45	0.36	1.2	1.3
K ⁺	0.23	0.17	0.54	0.16	1.4	3.4
nss-Ca ²⁺	2.28	0.30	0.18	0.06	7.7	3.0
Mg ²⁺	0.50	0.28	0.07	0.05	1.8	1.4
nss-SO ₄ ²⁻	3.47	1.00	14.16	4.33	3.5	3.3
NO ₃ ⁻	8.59	1.91	3.55	0.73	4.5	4.9
Cl ⁻	3.67	3.11	0.21	0.18	1.2	1.2

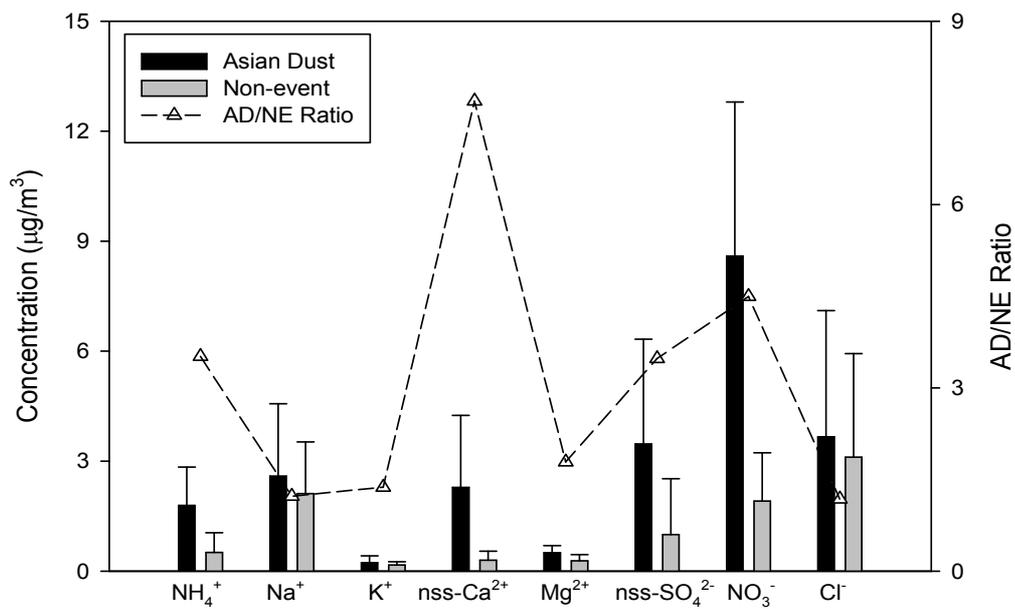


Figure 17. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in coarse particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

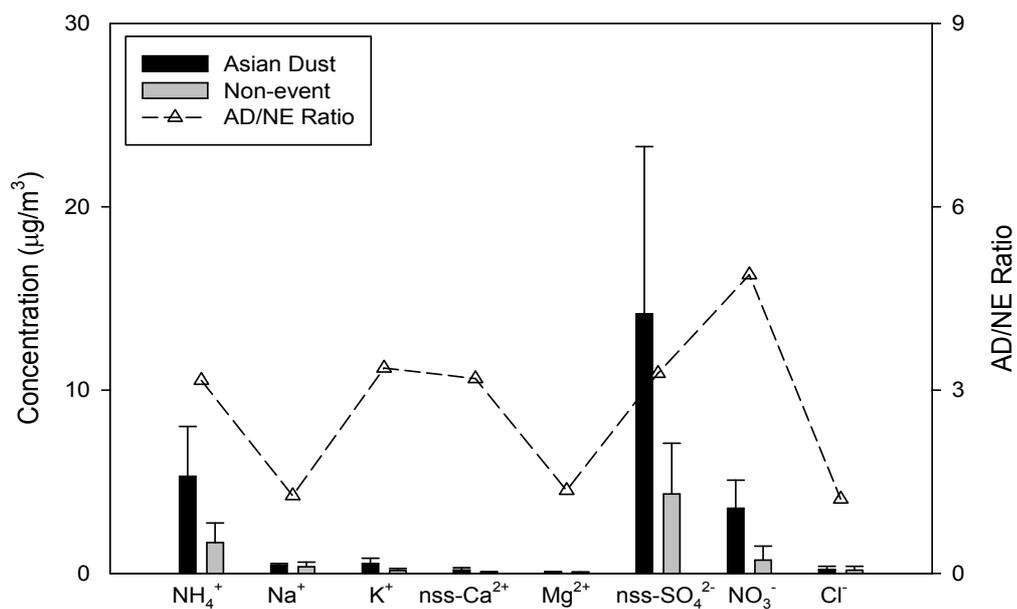
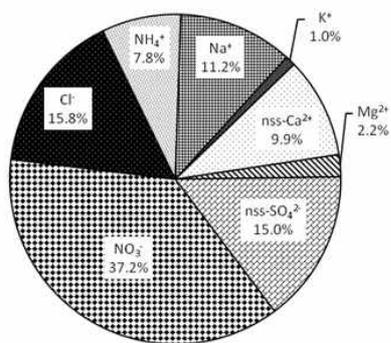
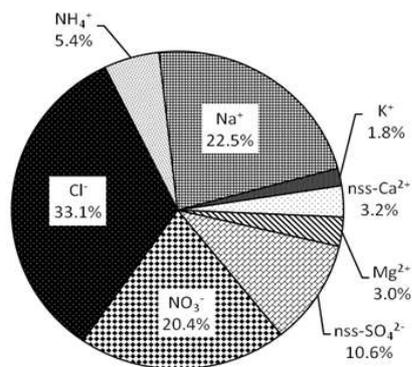


Figure 18. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in fine particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

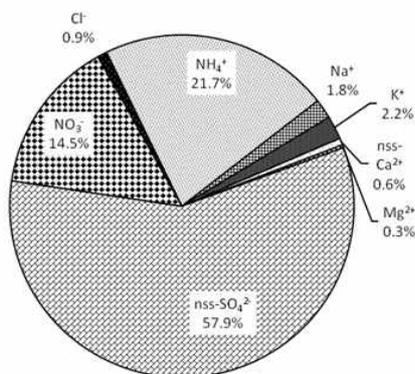


Asian dust

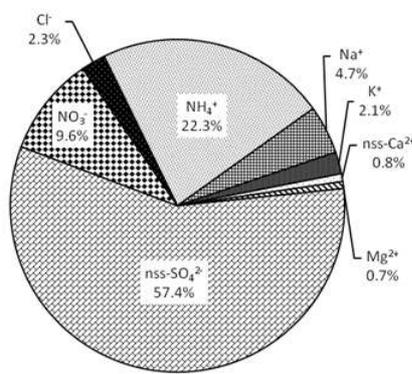


Non-event

Figure 19. Composition ratios of ionic species in coarse particles during Asian dust and non-event days.



Asian dust



Non-event

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

황사 시 조대입자와 미세입자의 원소성분을 비교한 결과에서는 조대입자에서 $Ca > Al > S > Na > Fe > Mg > K > Ti > Zn > Mn > Pb > Ba > Ni > Sr > V > Cr > Cu > Cd > Co > Mo$ 순으로 Ca 성분이 가장 높은 농도를 보였다. 그러나 미세입자에서는 $S > Fe > Al > Na > Ca > K > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ni > Ba > Cu > Sr > Cr > Cd > Mo > Co$ 순으로 S 성분의 Ca 성분에 비해 5.8배 높은 농도를 나타내었다(Table 23, Figure 21~22).

황사 시 토양의 주요 원소성분인 Al, Fe, Ca, K과 Ti, Mn, Ba, Sr 등의 미량 성분은 비황사 기간에 비해 조대입자에서 각각 4.5, 9.7, 10.6, 6.6, 4.0, 8.4, 8.6, 5.8배 증가하였다. 또 미세입자에서는 각각 4.7, 6.3, 11.8, 4.5, 7.2, 4.5, 8.7, 8.7배 더 농도가 증가한 것으로 조사되었다. 그리고 Na 성분은 황사 시 조대입자와 미세입자에서 각각 1.6, 1.7배 증가하였고, Mg 성분은 각각 4.7, 6.3배 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 인위적 기원 성분인 S, Zn, Pb, Ni, Cd 등은 조대입자에서 비현상일에 비해 각각 3.5, 9.0, 8.7, 2.0, 2.0배, 미세입자에서는 각각 4.1, 3.5, 4.7, 3.8, 1.2배 농도가 증가하는 경향을 보였다. 이때 S와 Ni 성분은 조대입자에 비해 미세입자에서 높게 증가하였고, Zn, Pb, Cd 성분은 조대입자에서 더 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 인위적인 기원의 성분들 또한 증가하는 이유는 황사가 발원하여 중국 동부 산업지대를 거치면서 다량의 인위적 오염물질이 같이 유입된 것으로 추정된다.

각 원소 성분들의 조성을 입자크기에 따라 비교해 본 결과, 토양 기원 성분(Al, Fe, Ca)이 조대입자와 미세입자에 각각 49.4, 29.5%로 비현상일에 비해 1.8배, 1.5배 높은 것으로 나타내었다. 반면에 인위적 기원 성분들(S, Zn, Pb)은 조대입자에서 17.5%, 미세입자에서는 47.6%로 인위적 기원성분은 미세입자에서 높은 조성을 차지하고 있는 것으로 확인되었다. 이처럼 주요 인위 기원 성분들은 황사 시에 조대입자에서 조성비가 낮고, 오히려 미세입자에서는 조성비가 증가하여 앞의 토양성분들과는 반대의 경향을 보이고 있다. 또 해염 성분들(Na, Mg)은 황사 시 조대입자와 미세입자에서 조성이 각각 25.1, 14.2%, 비현상일에 각각 47.8, 24.2%로 황사 시에 조성비가 더 낮은 것으로 조사되었다(Figure 23~24).

Table 23. Concentrations and their ratios of elemental species in coarse (PM_{10-2.5}) and fine (PM_{2.5}) particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

Species	Concentration (ng/m ³)				Ratio	
	Coarse		Fine		Coarse	Fine
	AD	NE	AD	NE	AD/NE	AD/NE
Al	2375.5	527.5	518.9	110.9	4.5	4.7
Fe	2057.8	211.7	530.7	84.0	9.7	6.3
Ca	2460.0	232.1	389.1	33.0	10.6	11.8
Na	2356.2	1438.0	421.3	241.8	1.6	1.7
K	937.7	141.1	362.9	21.1	6.6	4.5
Mg	1140.6	245.2	272.8	43.0	4.7	6.3
S	2370.5	677.1	2257.2	551.8	3.5	4.1
Ti	69.5	17.4	18.9	2.6	4.0	7.2
Mn	36.1	4.3	17.8	3.9	8.4	4.5
Ba	17.2	2.0	5.6	0.6	8.6	8.7
Sr	13.1	2.3	3.8	0.4	5.8	8.7
Zn	44.3	4.9	43.2	12.3	9.0	3.5
V	8.4	3.0	9.3	3.1	2.8	3.0
Cr	7.6	3.0	2.2	1.7	2.5	1.3
Pb	21.3	2.4	24.6	5.2	8.7	4.7
Cu	5.3	1.1	4.2	0.9	5.0	4.6
Ni	15.2	7.5	6.2	1.6	2.0	3.8
Co	0.9	0.3	0.3	0.1	3.4	5.1
Mo	0.7	0.2	0.5	0.2	3.2	2.5
Cd	1.0	0.5	0.8	0.7	2.0	1.2

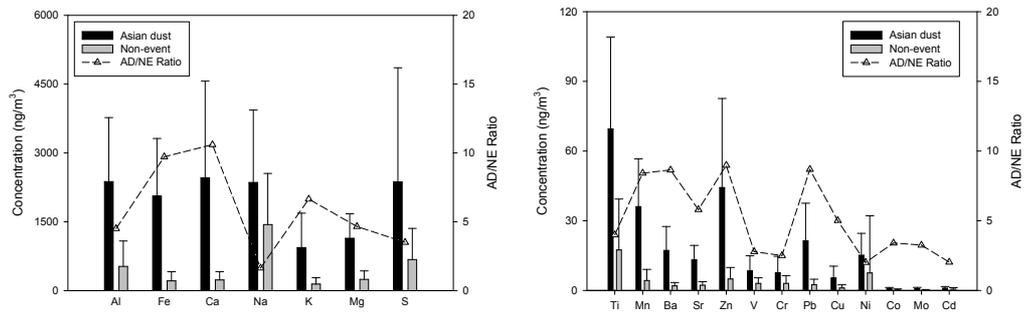


Figure 21. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in coarse particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

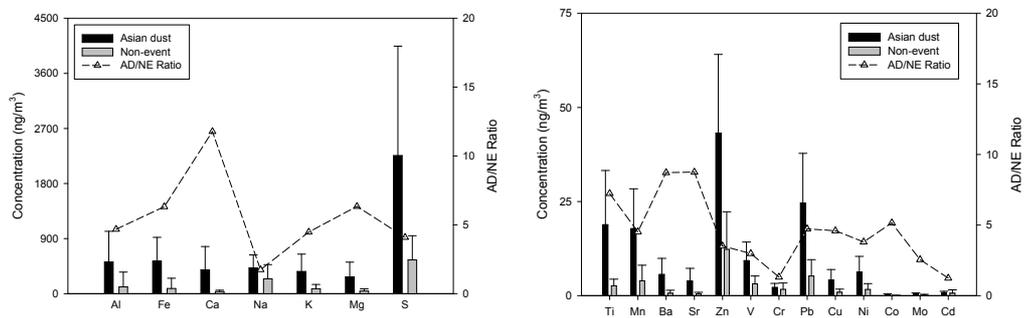
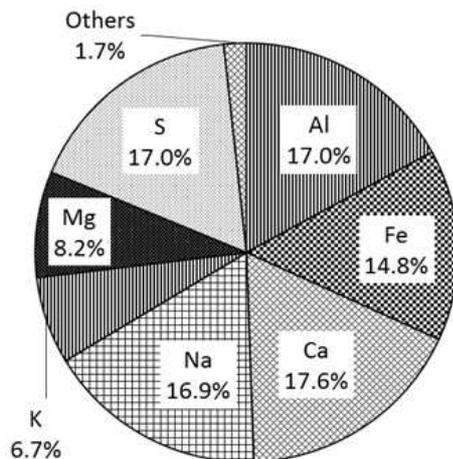
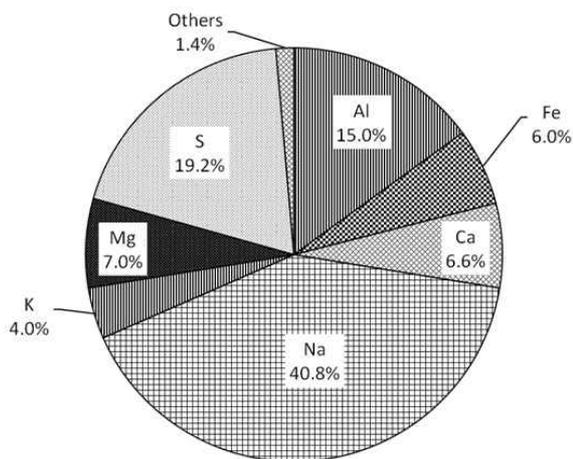


Figure 22. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in fine particles during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

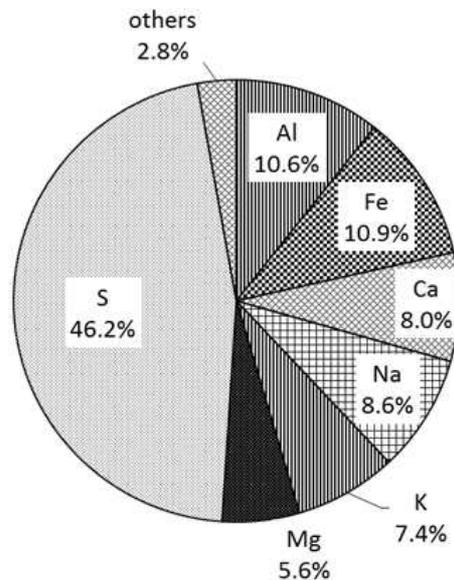


Others : Ti 0.5%, Mn 0.3%, Ba 0.1%, Sr 0.1%, Zn 0.3%, V 0.06%, Cr 0.05%,
Pb 0.2%, Cu 0.04%, Ni 0.1%, Co 0.01%, Mo 0.01%, Cd 0.01%

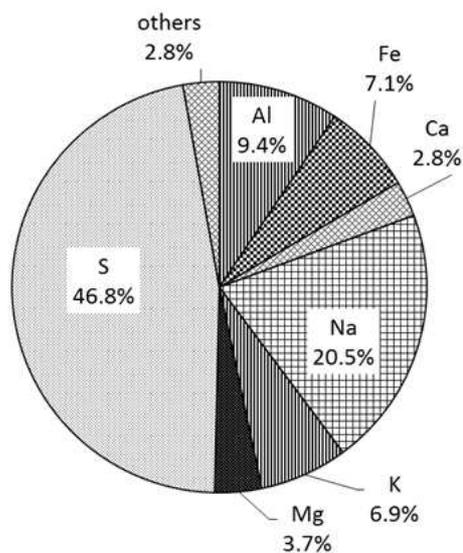


Others : Ti 0.5%, Mn 0.1%, Ba 0.1%, Sr 0.1%, Zn 0.1%, V 0.1%, Cr 0.1%,
Pb 0.1%, Cu 0.03%, Ni 0.2%, Co 0.01%, Mo 0.01%, Cd 0.01%

Figure 23. Composition ratios of elemental species in coarse particles during Asian dust (upper) and non-event (lower) days.



Others : Ti 0.4%, Mn 0.4%, Ba 0.1%, Sr 0.08%, Zn 0.9%, V 0.2%, Cr 0.04%
 Pb 0.5%, Cu 0.1%, Ni 0.1%, Co 0.01%, Mo 0.01%, Cd 0.2%



Others : Ti 0.2%, Mn 0.3%, Ba 0.1%, Sr 0.04%, Zn 1.0%, V 0.3%, Cr 0.1%
 Pb 0.4%, Cu 0.1%, Ni 0.1%, Co 0.01%, Mo 0.02%, Cd 0.1%

Figure 24. Composition ratios of elemental species in fine particles during Asian dust (upper) and non-event (lower) days.

4.2 연무 미세먼지의 화학조성

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

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

연무 현상은 황사와 달리 자연적 배출뿐만 아니라 도시나 공업지역에서 배출된 연기, 자동차 배기가스 등 인위적 오염물질이 부유되기 때문에 발생하며, 미세먼지가 빛을 흡수, 산란시켜 대기질을 악화시킨다(Sun *et al.*, 2006). 또한 연무는 호흡기질환, 식물성장 등에도 악영향을 미친다(Watson, 2002). 일반적인 연무의 생성 조건은 바람이 약하고 역전층이 존재하는 등 하층대기가 안정된 기상조건하에서 황산화물이나 질소산화물 등의 농도가 높아질 때 발생한다. 그리고 미세입자의 수농도가 상대적으로 높아지는 경향을 보인다(전영신 등, 2003; 이해영 등, 2011). 이러한 연무현상은 계절에 관계없이 발생하기도 하며, 특정 지역 내 자체 배출 혹은 오염물질의 광화학 반응에 의한 발생뿐만 아니라 장거리 수송에 따른 직간접적인 영향을 주기도 한다(조현영 등, 2011).

본 연구기간 중 연무 관측일수는 총 6일로, 이때 연무일의 PM_{10} 미세먼지 평균질량농도는 $67.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었으며, 이는 비현상일 $39.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 약 1.7배 높은 것으로 조사되었다. 이를 조대입자($PM_{10-2.5}$)와 미세입자($PM_{2.5}$)로 구분한 질량농도는 각각 26.4 , $40.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 조대입자에 비해 미세입자의 농도가 높은 것으

로 나타났다. 또한 연무 시 이온성분 농도는 조대입자에서 $\text{NO}_3^- > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 순으로 NO_3^- 성분이 가장 높았다. 반면에 미세입자에서는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 순으로 nss-SO_4^{2-} 가 $12.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 나타내었다(Table 24, Figure 25~26). 그리고 인위기원 성분(NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^-)은 조대입자에서 2.2~2.6배, 미세입자에서 2.9~6.0배 농도가 증가하였고, 이는 다른 성분들보다 훨씬 높게 증가하는 경향을 보였다. 이는 연무 시 인위적인 기원의 오염물질들이 토양, 해염기원의 오염물질에 비해 높은 비중을 차지하는 것으로 판단된다.

또 Figure 27~28의 결과와 같이 연무 시 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 성분의 비율은 조대입자에서 각각 9.9, 21.0, 32.8%로 전체 성분 중에 63.7%의 조성을 차지하였다. 그러나 미세입자에서는 이들 성분들의 비율이 각각 24.7, 52.5, 18.4%로 전체 조성의 95.6%로 연무 시에 이들 성분들의 조성이 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이처럼 연무 발생 시에는 인위적 기원성분들은 주로 미세입자가 조대입자에 비해 영향이 클 것으로 생각되어진다.

반면에 해염 기원의 Na^+ , Cl^- 은 연무 시 조대입자에서 각각 12.6, 13.8%, 미세입자에서 각각 1.3, 0.5%로 조대입자와 미세입자에서 모두 비현상일에 비해 낮은 조성비를 나타내었다. 토양기원의 nss-Ca^{2+} 역시 연무 시 조대입자에서는 6.3%로 비현상일의 3.2%에 비해 높지만, 미세입자에서는 연무 시 0.5%, 비현상일 0.8%로 오히려 낮은 비율을 보였다.

Table 24. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse (PM_{10-2.5}) and fine (PM_{2.5}) particles during haze (HZ) and non-event (NE) days.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Ratio	
	Coarse		Fine		Coarse	Fine
	HZ	NE	HZ	NE	HZ/NE	HZ/NE
NH ₄ ⁺	1.25	0.51	5.86	1.68	2.4	3.5
Na ⁺	1.58	2.12	0.30	0.36	0.7	0.8
K ⁺	0.20	0.17	0.45	0.16	1.2	2.8
nss-Ca ²⁺	0.80	0.30	0.11	0.06	2.7	1.9
Mg ²⁺	0.25	0.28	0.07	0.05	0.9	1.3
nss-SO ₄ ²⁻	2.63	1.00	12.45	4.33	2.6	2.9
NO ₃ ⁻	4.12	1.91	4.37	0.73	2.2	6.0
Cl ⁻	1.73	3.11	0.13	0.18	0.6	0.7

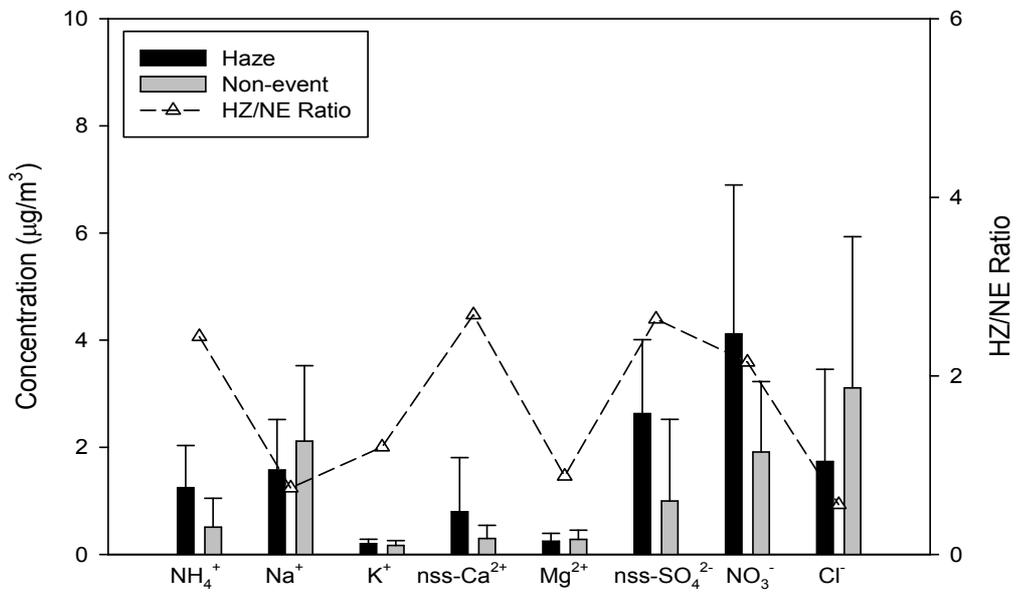


Figure 25. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in coarse particles during haze (HZ) and non-event (NE) days.

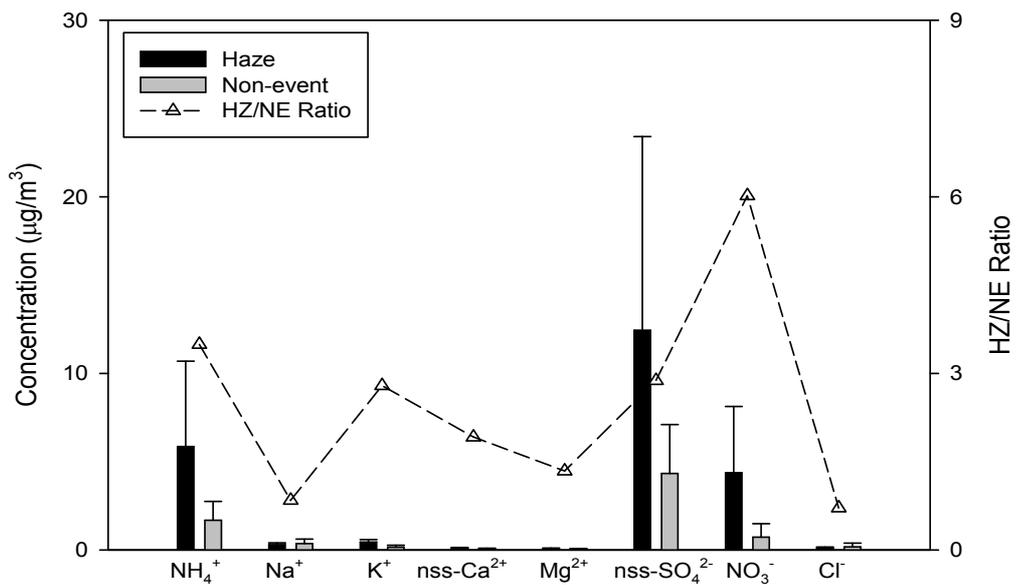


Figure 26. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in fine particles during haze (HZ) and non-event (NE) days.

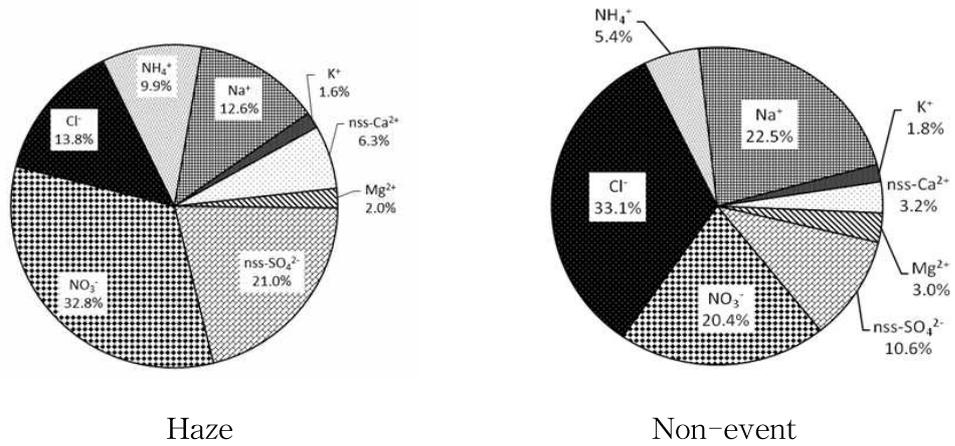


Figure 27. Composition ratios of ionic species in coarse particles during haze and non-event days.

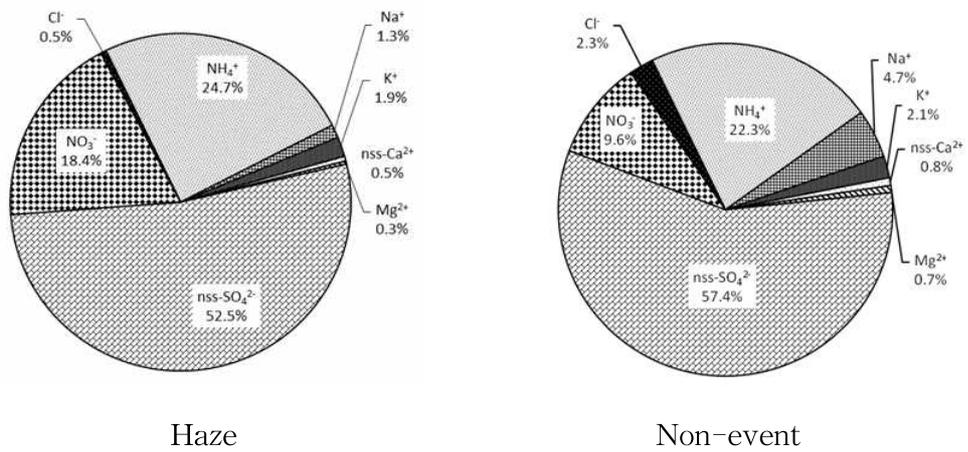


Figure 28. Composition ratios of ionic species in fine particles during haze and non-event days.

연무 시 조대입자와 미세입자의 원소성분을 상호 비교하였고, 그 결과를 Table 25와 Figure 29~30에 나타내었다. 연무 시 조대입자의 원소성분 농도는 S > Na > Al > Ca > Fe > Mg > K > Zn > Ti > Pb > Mn > Cr > Ni > Ba > Sr > V > Cu > Cd > Mo > Co 순으로 높게 나타났다. 미세입자에서는 S > Na > K > Fe > Al > Ca > Mg > Zn > Pb > Mn > Ti > V > Ni > Ba > Cu > Cr > Sr > Cd > Mo > Co 순으로 높은 농도를 나타내었다.

연무 시 토양기원 성분인 Al, Fe, Ca은 비현상일에 비해 조대입자에서 각각 1.4, 3.1, 3.0배, 미세입자에서 0.5, 1.1, 1.5배로 연무 시 조대입자에서 농도가 더 증가하였다. 그리고 Ti, Mn, Ba, Sr 성분은 조대입자에서 1.5~3.9배 높았고, 미세입자에서는 비현상일에 비해 1.5~2.7배로 조대와 미세입자에서 비슷한 농도 증가 추세를 보였다. 반면에 인위적 기원인 S, Zn, Pb, Ni 성분은 비현상일에 비해 조대입자에서 각각 3.1, 7.2, 8.7, 1.4배, 미세입자에서 각각 1.5, 1.7, 2.4, 1.1배로 미세입자보다 조대입자에서 비현상일에 비해 더 증가하는 특징을 나타내었다. 또 연무 시 K은 비현상일에 비해 조대입자에서 2.5배, 미세입자에서 1.4배로 조대입자에서 높은 증가율을 보였다.

또한 연무 시 입자별 원소성분들의 조성을 비교하여 Figure 31~32에 나타내었다. 결과와 같이 연무 시 인위적 성분(S, Zn, Pb)은 미세입자가 조대입자보다 조성이 1.8배 높았다. 그리고 연무와 비현상일을 비교한 결과, 조대입자에서는 연무와 비현상일에 각각 33.6, 19.4%, 미세입자는 각각 60.7, 48.2%로 미세입자가 조대입자에 비해 더 높은 조성비를 나타내었다. 그러나 토양 지표성분(Al, Fe, Ca)의 조성비는 조대입자에서 연무와 비현상일에 각각 33.2, 27.6%, 미세입자에서 각각 14.6, 19.3%로 연무 시에 조대입자에서는 조성비가 높았지만 미세입자에서는 낮은 경향을 보였다.

또한 역궤적 분석을 통해 연무일 중 고농도 연무 발생 시(1월 3일, 12월 24일)의 기류(air mass) 이동경로를 확인해 보았다. 그 결과, Figure 32와 같이 500 m와 1500 m 고도에서 모두 중국 동부의 공단지역을 거쳐 제주로 유입되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과로 보아 중국 동부에서 발생한 고농도 미세먼지가 기류를 따라 유입되고 있는 것으로 보이며, 연무현상 시 우리나라 대기질은 중국의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

Table 25. Concentrations and their ratios of elemental species in coarse (PM_{10-2.5}) and fine (PM_{2.5}) particles during haze (HZ) and non-event (NE) days.

Species	Concentration (ng/m ³)				Ratio	
	Coarse		Fine		Coarse	Fine
	HZ	NE	HZ	NE	HZ/NE	HZ/NE
Al	760.2	527.5	53.8	110.9	1.4	0.5
Fe	660.1	211.7	94.5	84.0	3.1	1.1
Ca	695.2	232.1	48.4	33.0	3.0	1.5
Na	1313.0	1438.0	133.4	241.8	0.9	0.6
K	352.7	141.1	112.1	21.1	2.5	1.4
Mg	354.9	245.2	36.5	43.0	1.4	0.8
S	2081.8	677.1	815.0	551.8	3.1	1.5
Ti	26.1	17.4	3.9	2.6	1.5	1.5
Mn	16.8	4.3	5.8	3.9	3.9	1.5
Ba	6.7	2.0	1.7	0.6	3.4	2.7
Sr	4.9	2.3	0.7	0.4	2.1	1.7
Zn	35.8	4.9	20.4	12.3	7.2	1.7
V	4.4	3.0	3.4	3.1	1.5	1.1
Cr	11.7	3.0	1.1	1.7	3.9	0.7
Pb	21.4	2.4	12.7	5.2	8.7	2.4
Cu	3.8	1.1	1.7	0.9	3.5	1.9
Ni	10.3	7.5	1.7	1.6	1.4	1.1
Co	0.5	0.3	0.1	0.1	2.0	1.1
Mo	0.6	0.2	0.2	0.2	2.8	1.1
Cd	0.8	0.5	0.4	0.7	1.6	0.7

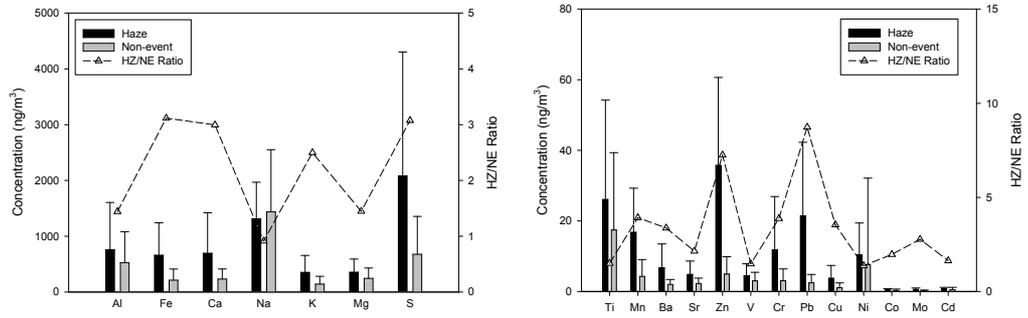


Figure 29. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in coarse particles during haze (HZ) and non-event (NE) days.

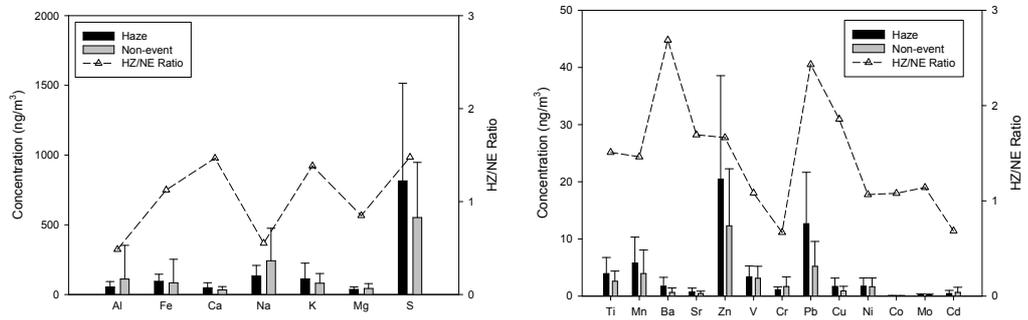
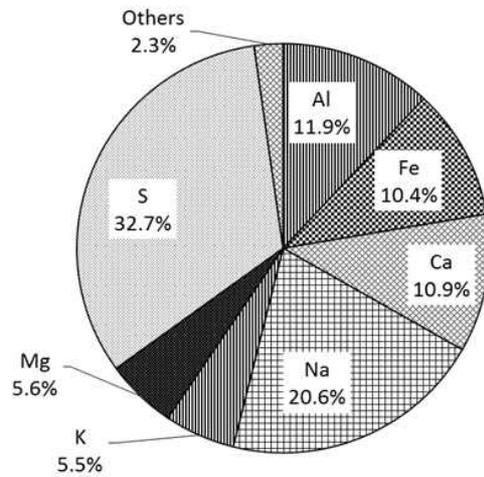
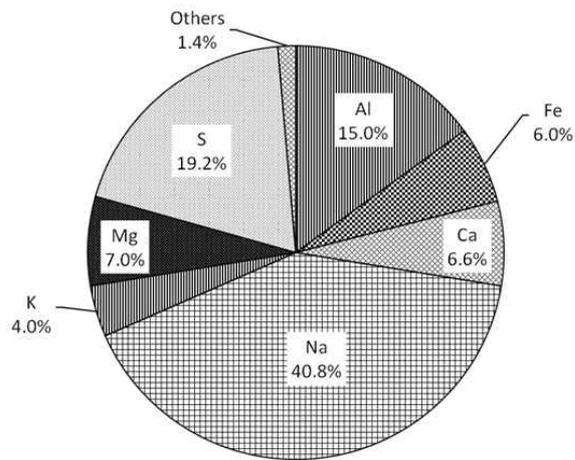


Figure 30. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in fine particles during haze (HZ) and non-event (NE) days.

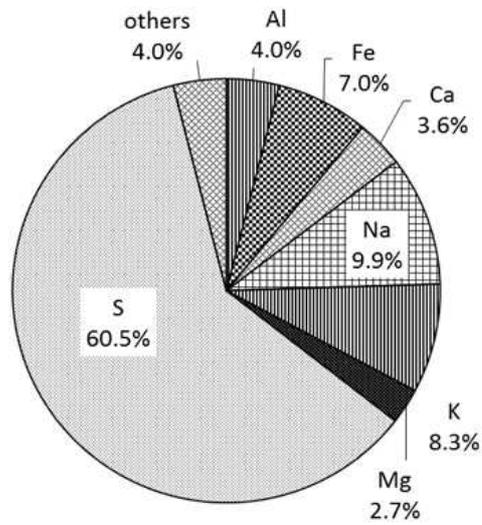


Others : Ti 0.4%, Mn 0.3%, Ba 0.1%, Sr 0.1%, Zn 0.6%, V 0.1%, Cr 0.2%,
Pb 0.3%, Cu 0.1%, Ni 0.2%, Co 0.01%, Mo 0.01%, Cd 0.01%

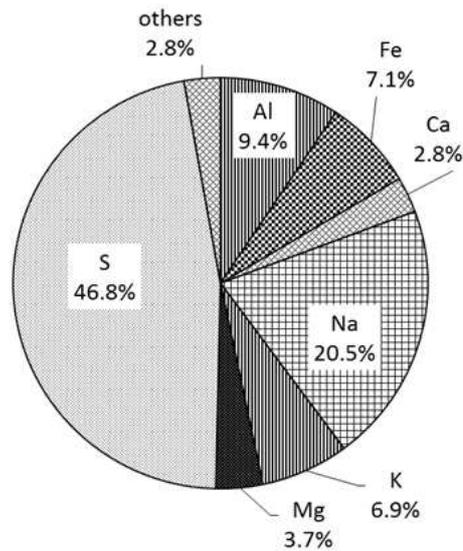


Others : Ti 0.5%, Mn 0.1%, Ba 0.1%, Sr 0.1%, Zn 0.1%, V 0.1%, Cr 0.1%,
Pb 0.1%, Cu 0.03%, Ni 0.2%, Co 0.01%, Mo 0.01%, Cd 0.01%

Figure 31. Composition ratios of elemental species in coarse particles during haze (upper) and non-event (lower) days.



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



Others : Ti 0.2%, Mn 0.3%, Ba 0.1%, Sr 0.04%, Zn 1.0%, V 0.3%, Cr 0.1%
Pb 0.4%, Cu 0.1%, Ni 0.1%, Co 0.01%, Mo 0.02%, Cd 0.1%

Figure 32. Composition ratios of elemental species in fine particles during haze (upper) and non-event (lower) days.

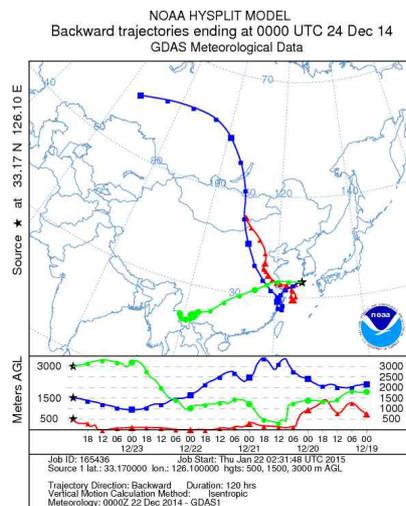
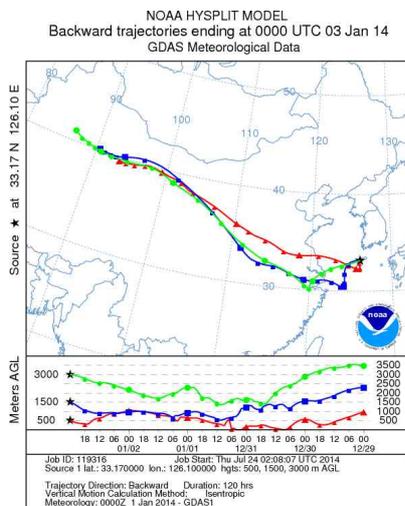


Figure 33. 5-Day back trajectories for the haze event days on Jan 3 and Dec 24, 2014 at Gosan site.

4.3 박무 미세먼지의 화학조성

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

본 연구에서는 박무현상 시 동일기간에 채취한 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지 시료를 총 23회에 걸쳐 채취하였다. 박무 시 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 질량농도는 각각 49.9, 26.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일 질량농도 39.5, 15.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 다소 높은 농도를 나타내었다. 이들 미세먼지를 조대입자($\text{PM}_{10-2.5}$)와 미세입자($\text{PM}_{2.5}$)로 구분하여 박무와 비현상일을 비교한 결과에서 조대입자는 박무 시 질량농도 23.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일과 비슷한 농도를 보였다. 그러나 미세입자에서는 1.8배 높아 조대입자와 다른 결과를 나타내었다. 이때 $\text{PM}_{2.5}$ 미세먼지에서 질량농도가 높은 이유는 가스상 물질이 수분 존재 하에서 2차 에어로졸을 전환되는 반응이 더 활발히 일어났기 때문인 것으로 사료된다(정진희 등, 2008).

박무 시 채취된 시료를 조대입자와 미세입자로 구분하여 이온성분의 농도를 Table 26, Figure 34~35에 나타내었다. 조대입자의 이온성분은 $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 순으로 NO_3^- 이 가장 높은 농도를 보였다. 반면에 미세입자는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 순으로, 이 중 nss-SO_4^{2-} 가 10.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 나타내었다.

박무 시 주요 인위적 기원인 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 성분의 이온농도를 입자

크기 별로 구분하여 비현상일과 상호 비교한 결과, 조대입자는 비현상일에 비해 각각 1.0, 0.8, 1.1배로 비슷한 농도 수준을 보였지만, 미세입자는 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 성분이 각각 2.3, 2.4, 1.8배로 높게 나타났다. 그리고 박무 시 해염기원의 Na^+ 은 비현상일에 비해 조대입자와 미세입자에서 각각 0.5, 0.8배로 오히려 비현상일에 비해 낮았고, Cl^- 성분 역시 두 입자에서 모두 비현상일에 비해 낮은 것으로 조사되었다. 또 박무 시 nss-Ca^{2+} 농도는 조대입자와 미세입자에서 각각 1.2, 1.3배 증가하여 비현상일에 비해 다소 높은 농도를 나타내었다.

박무 시 이온 성분들의 조성비를 비현상일과 비교한 결과, 조대입자에서는 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , 성분이 박무 시 각각 7.7, 11.7, 33.8%, 비현상일에 5.4, 10.6, 20.4%로 박무 시에 인위기원 성분들의 농도가 다소 높은 경향을 보였다. 또 미세입자에서는 박무 시 각각 24.2, 63.6, 8.0%, 비현상일에는 각각 22.3, 57.4, 9.6%로 NH_4^+ 와 nss-SO_4^{2-} 는 박무 시에 높은 조성을 보였지만, NO_3^- 은 미소하게 낮은 것으로 조사되었다(Figure 36~37).

Na^+ , Cl^- 은 박무 시 조대입자에서 각각 17.5, 18.4%, 비현상일에 각각 22.5, 33.1%로 비현상일에 비해 다소 낮은 조성비를 보였고, 미세입자는 박무 시 각각 1.7, 0.5%, 비현상일에 각각 4.7, 2.3%로 조대입자와 미세입자 모두 오히려 박무 시 더 낮은 조성비를 나타내었다. 또 nss-Ca^{2+} 은 조대입자에서 박무 시 5.6%, 비현상일에 3.2%로 박무 시에 다소 높고, 미세입자에서는 박무 시와 비현상일에 각각 0.4, 0.8%로 비현상일에 비해 조성비가 낮은 것으로 나타났다.

Table 26. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles during mist (MT) and non-event (NE) days.

Species	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Ratio	
	Coarse		Fine		Coarse	Fine
	MT	NE	MT	NE	MT/NE	MT/NE
NH_4^+	0.50	0.51	3.89	1.68	1.0	2.3
Na^+	1.13	2.12	0.27	0.36	0.5	0.8
K^+	0.14	0.17	0.20	0.16	0.8	1.2
nss- Ca^{2+}	0.36	0.30	0.07	0.06	1.2	1.3
Mg^{2+}	0.19	0.28	0.04	0.05	0.7	0.8
nss- SO_4^{2-}	0.76	1.00	10.23	4.33	0.8	2.4
NO_3^-	2.18	1.91	1.29	0.73	1.1	1.8
Cl^-	1.19	3.11	0.09	0.18	0.4	0.5

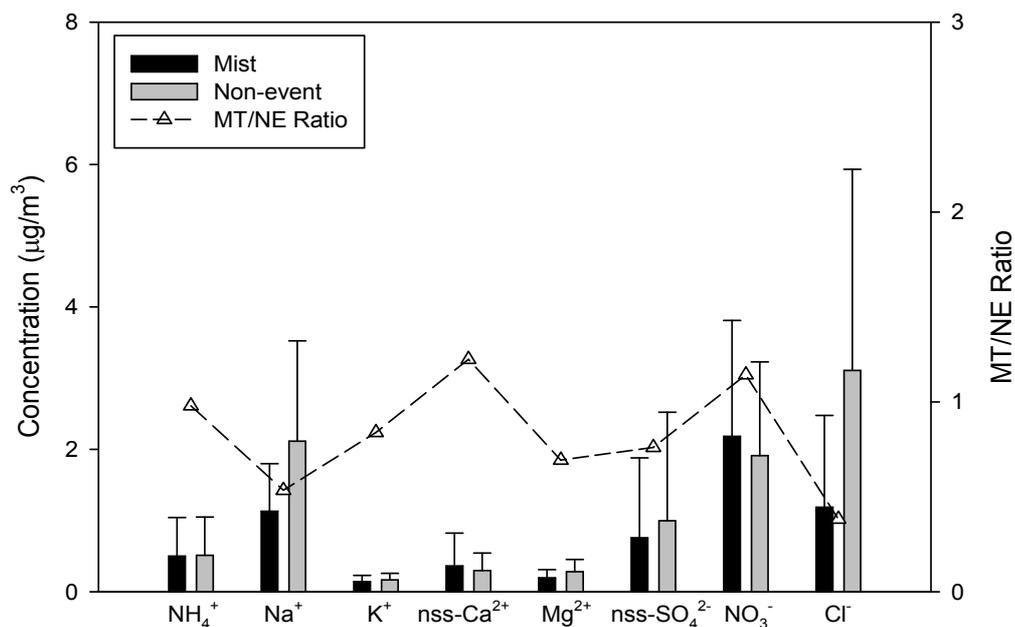


Figure 34. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in coarse particles during mist (MT) and non-event (NE) days.

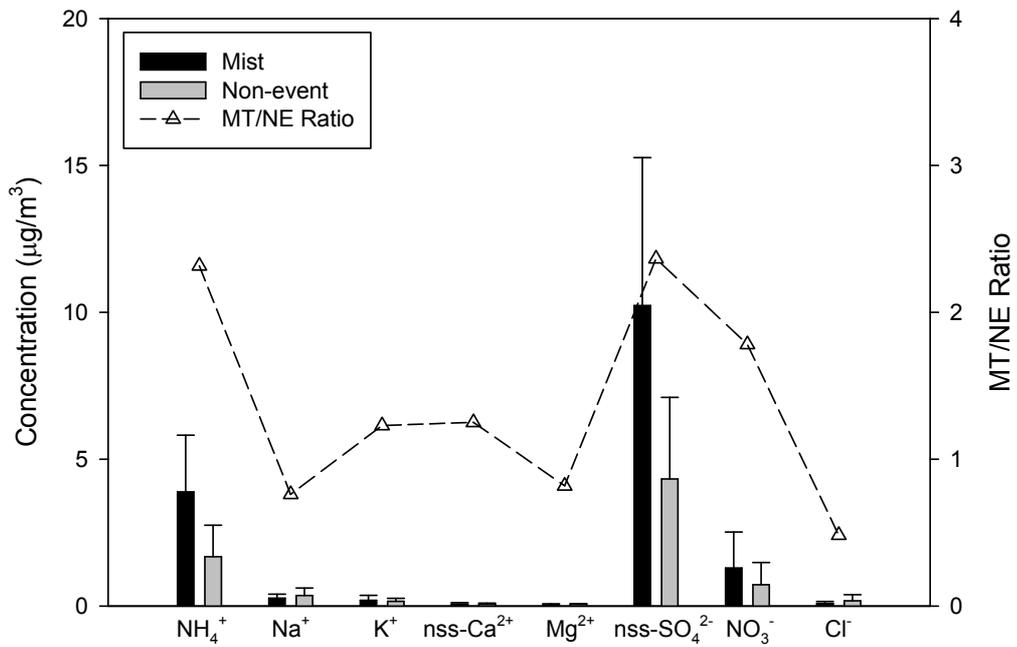


Figure 35. Comparison of concentrations and their ratios of ionic species in fine particles during mist (MT) and non-event (NE) days.

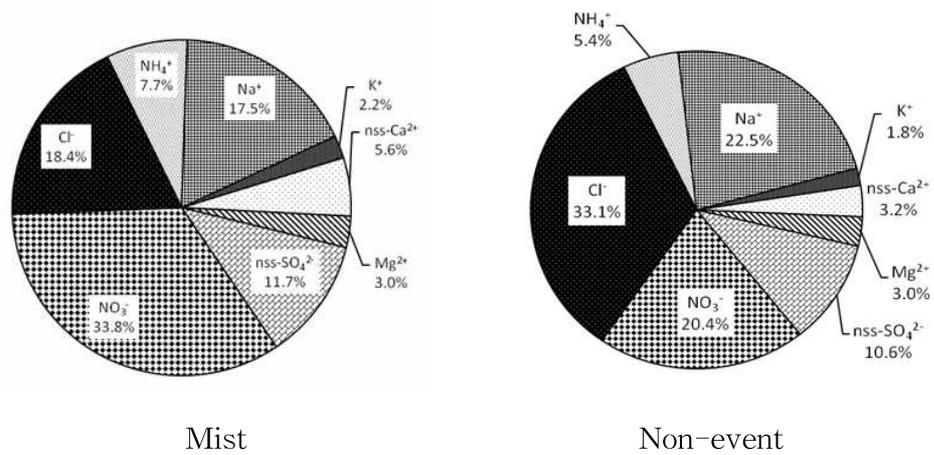


Figure 36. Composition ratios of ionic species in coarse particles during mist (MT) and non-event (NE) days.

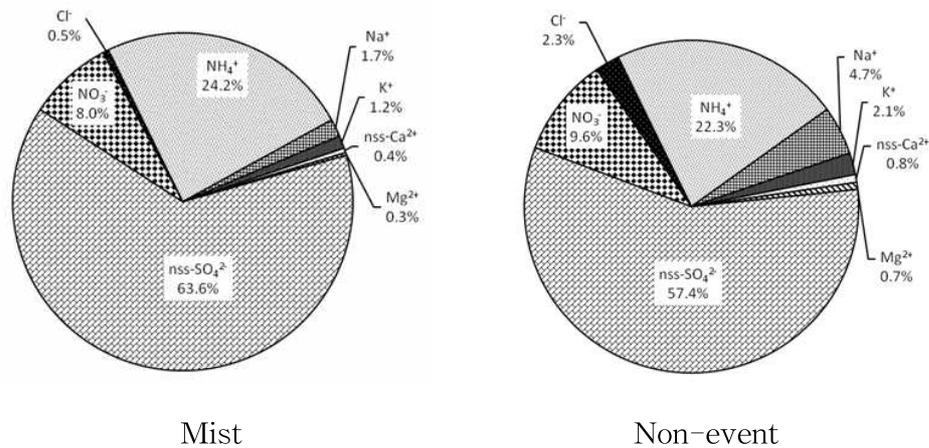


Figure 37. Composition ratios of ionic species in fine particles during mist (MT) and non-event (NE) days.

박무 시 분석된 원소성분들을 조대입자와 미세입자로 구분하여 비교하였고, 그 결과를 Table 27과 Figure 38~39에 나타내었다. 조대입자의 원소성분은 S > Na > Al > Fe > Ca > Mg > K > Zn > Ti > V > Pb > Mn > Cr > Ni > Ba > Sr > Cu > Cd > Mo > Co 순으로 높은 농도를 나타내었고, 미세입자에서는 S > Na > K > Fe > Al > Mg > Ca > Zn > Pb > V > Cr > Mn > Ni > Ti > Cu > Ba > Cd > Sr > Mo > Co 순으로 S 성분이 조대입자와 미세입자 모두 농도가 높게 나타났다. 이때 박무 시 조대입자에서 S, Zn, Pb 농도는 각각 1679.8, 18.4, 6.2 ng/m³로 비현상일에 비해 각각 2.5, 3.7, 2.5배 높은 것으로 나타났다. 그리고 이들 성분들은 미세입자에서는 비현상일에 비해 각각 1.4, 1.8, 1.5배 농도가 높았으며, 이때 조대입자는 미세입자에 비해 농도가 더 증가하는 것으로 보였다.

토양 기원의 Al, Fe, Ca은 박무 시 조대입자에서 각각 420.1, 206.4, 204.9 ng/m³로 비현상일에 비해 비슷한 농도를 나타내었고, 미세입자에서는 0.5 ~ 1.0 배로 비현상일보다 낮은 수준의 농도로 보였다. 해염 기원의 Na, Mg 성분은 조대입자와 미세입자 모두 비현상일보다 농도가 낮은 것으로 확인되었다. V, Cr, Cu 성분은 박무 시 비현상일에 비해 조대입자에서 각각 2.4, 1.7, 1.2배 높았고, 미세입자에서 2.2, 3.2, 1.6배로 조대입자와 미세입자에서 서로 비슷한 경향을 보

였다. 이러한 결과를 종합해 보면, 박무 발생 시 원소성분의 농도가 인위 기원의 성분들이 자연발생 성분들에 비해 농도가 더 증가하는 경향을 보이는 것으로 판단된다.

원소성분들의 조성을 비교한 결과에서는 대표적 인위적인 기원(S, Zn, Pb) 성분들은 박무 시 조대입자와 미세입자에서 각각 43.6, 62.0%, 비현상일에는 조대입자와 미세입자에서 각각 19.4, 48.3%로 박무 시 조성비가 각각 2.2배, 1.3배 더 큰 것으로 나타났다. 그리고 토양 기원(Al, Fe, Ca) 성분은 박무 시에 조대입자와 미세입자에서 각각 21.3, 11.5%, 비현상일에 조대입자와 미세입자에서 각각 27.6, 19.3%로 두 입자 모두 박무에 비해 비현상일이 더 높은 조성을 보였다. 해염 기원(Na, Mg)는 박무 시에 조대입자와 미세입자의 조성비는 각각 30.8, 18.1%로 비현상일에 비해 낮은 경향을 보이는 것으로는 확인되었다(Figure 40~41).

Table 27. Concentrations and their ratios of elemental species in coarse (PM_{10-2.5}) and fine (PM_{2.5}) particles during mist (MT) and non-event (NE) days.

Species	Concentration (ng/m ³)				Ratio	
	Coarse		Fine		Coarse	Fine
	MT	NE	MT	NE	MT/NE	MT/NE
Al	420.1	527.5	51.1	110.9	0.8	0.5
Fe	206.4	211.7	67.4	84.0	1.0	0.8
Ca	204.9	232.1	33.8	33.0	0.9	1.0
Na	1017.7	1438.0	196.7	241.8	0.7	0.8
K	129.4	141.1	83.5	81.1	0.9	1.0
Mg	187.8	245.2	42.1	43.0	0.8	1.0
S	1679.8	677.1	789.2	551.8	2.5	1.4
Ti	11.0	17.4	3.3	2.6	0.6	1.3
Mn	5.7	4.3	4.8	3.9	1.3	1.2
Ba	1.9	2.0	0.8	0.6	1.0	1.3
Sr	1.8	2.3	0.4	0.4	0.8	1.0
Zn	18.4	4.9	22.7	12.3	3.7	1.8
V	7.3	3.0	6.8	3.1	2.4	2.2
Cr	5.3	3.0	5.4	1.7	1.7	3.2
Pb	6.2	2.4	7.7	5.2	2.5	1.5
Cu	1.3	1.1	1.4	0.9	1.2	1.6
Ni	4.0	7.5	4.0	1.6	0.5	2.4
Co	0.2	0.3	0.1	0.1	0.7	1.9
Mo	0.3	0.2	0.3	0.2	1.2	1.6
Cd	0.4	0.5	0.7	0.7	0.8	1.0

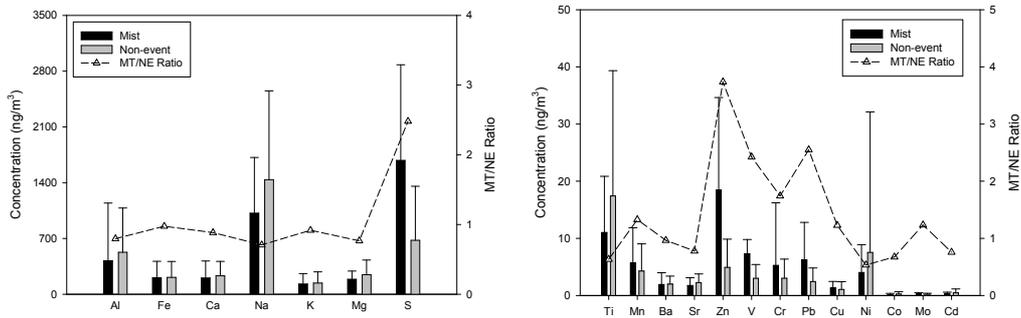


Figure 38. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in coarse particles during mist (MT) and non-event (NE) days.

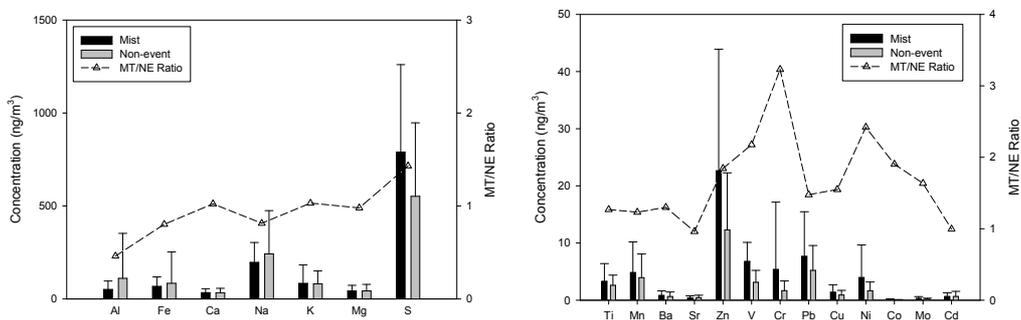
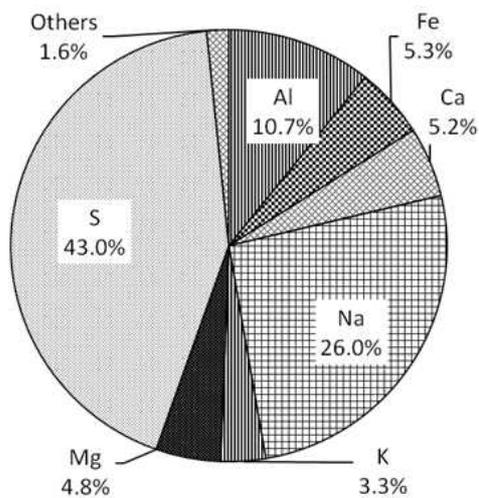
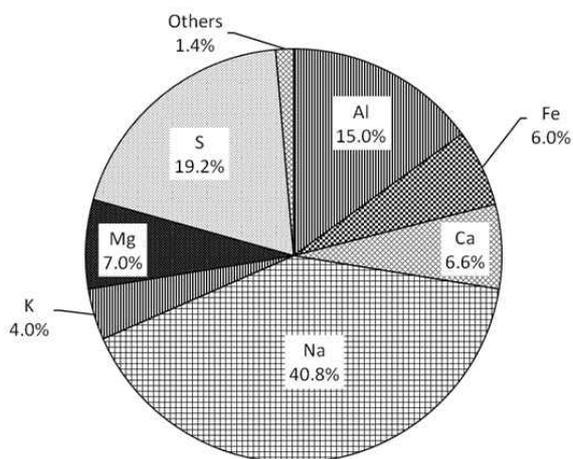


Figure 39. Comparison of concentrations and their ratios of elemental species in fine particles during mist (MT) and non-event (NE) days.

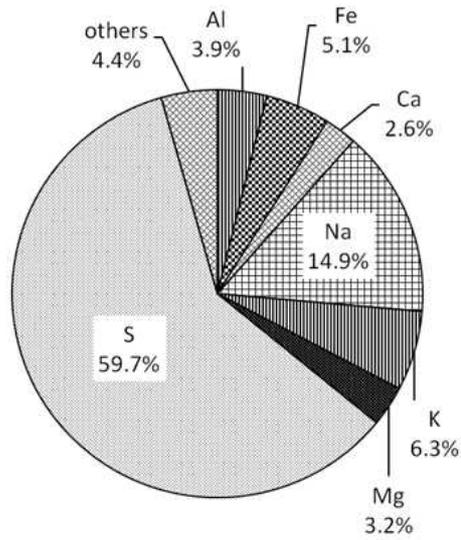


Others : Ti 0.3%, Mn 0.2%, Ba 0.1%, Sr 0.1%, Zn 0.5%, V 0.2%, Cr 0.13%,
Pb 0.2%, Cu 0.03%, Ni 0.1%, Co 0.004%, Mo 0.01%, Cd 0.01%

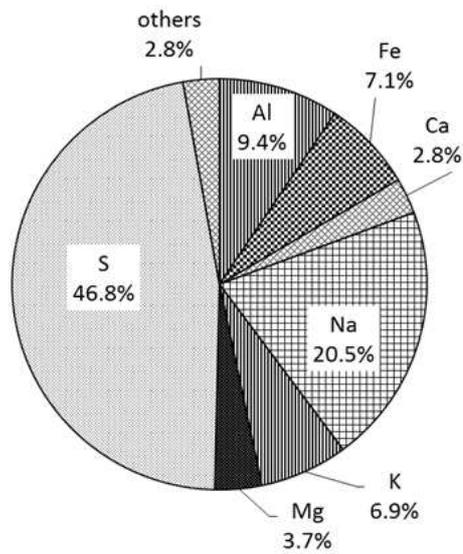


Others : Ti 0.5%, Mn 0.1%, Ba 0.1%, Sr 0.1%, Zn 0.1%, V 0.1%, Cr 0.1%,
Pb 0.1%, Cu 0.03%, Ni 0.2%, Co 0.01%, Mo 0.01%, Cd 0.01%

Figure 40. Composition ratios of elemental species in coarse particles during mist (upper) and non-event (lower) days.



Others : Ti 0.3%, Mn 0.4%, Ba 0.1%, Sr 0.03%, Zn 1.7%, V 0.5%, Cr 0.4%
 Pb 0.6%, Cu 0.1%, Ni 0.3%, Co 0.01%, Mo 0.02%, Cd 0.1%



Others : Ti 0.2%, Mn 0.3%, Ba 0.1%, Sr 0.04%, Zn 1.0%, V 0.3%, Cr 0.1%
 Pb 0.4%, Cu 0.1%, Ni 0.1%, Co 0.01%, Mo 0.02%, Cd 0.1%

Figure 41. Composition ratios of elemental species in fine particles during mist (upper) and non-event (lower) days.

5. 해양 및 토양의 영향

5.1 해양 농축인자

대기 미세먼지의 구성 성분은 발생기원에 따라 차이가 있지만 크게 해염, 토양 및 오염기원 입자들로 나눌 수 있다. 그리고 이러한 입자들이 어떤 기원에 의해 유래되고 있는지는 농축인자(enrichment factor, EF)를 계산하면 추정할 수 있다. 미세먼지 입자는 일반적으로 해염성분이 상당량 함유되어 있으며, 제주지역 미세먼지의 경우 그 영향이 클 것으로 예상된다. 이를 보다 정량적으로 확인하기 위하여 Na^+ 을 지표성분으로 하여 주요 수용성 성분들에 대하여 해양농축계수를 다음의 식에 의해 계산하였다(김원형 등, 2003).

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

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

연구기간 중 측정된 기상현상별 각 성분들의 해양농축계수를 Table 28에 나타내었다. 먼저 고산 지역의 조대입자 해양농축계수를 살펴보면, Mg^{2+} 와 Cl^- 는 황사 시 각각 1.8, 0.8 이었고, 연무 시 1.2, 0.5, 박무 시 1.5, 0.5, 비 현상일의 경우 1.1, 0.7로 모두 1의 가까운 EF 값을 보아 해염의 영향을 받은 것으로 판단되었다. Ca^{2+} , SO_4^{2-} 의 EF를 비교해 본 결과, 모든 기상현상에 1보다는 큰 값을 나타내어 해염의 영향보다는 다른 기원의 영향을 받은 것으로 추정된다. K^+ 의 EF는 황사와 비현상일 기간에 각각 2.5, 2.3을 나타내어 해염의 영향을 받는다고 판단된다. 그러나 연무와 박무의 경우 K^+ 의 EF 값은 각각 3.7, 4.1를 나타내어 K^+ 은

해염의 영향이 아닌 다른 기원에 영향을 받는 것으로 추정된다.

미세입자의 해양농축계수를 살펴보면 조대입자와 마찬가지로 Mg^{2+} 와 Cl^- 는 각각 황사 시 1.2, 0.3, 연무 시에는 1.5, 0.4, 박무 시에는 1.2, 0.2, 비 현상일의 경우 1.5, 0.3 으로 모두 1과 가까운 EF값을 나타내어 해염의 영향을 받은 것으로 판단되어 진다. 그러나 Ca^{2+} , SO_4^{2-} , K^+ 의 경우 모두 1보다는 큰 값을 나타내어 해염의 영향보다는 다른 기원의 영향을 받은 것으로 추정된다.

Table 28. Seawater enrichment factors for ionic species of $PM_{10-2.5}$ (upper) and $PM_{2.5}$ fine particles (lower).

X	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$			
	Asian Dust	Haze	Mist	Non-event
K^+	2.5	3.7	4.1	2.3
Ca^{2+}	25.8	14.9	12.7	5.6
Mg^{2+}	1.8	1.2	1.5	1.1
SO_4^{2-}	5.8	10.4	4.7	3.4
Cl^-	0.8	0.5	0.5	0.7

X	$(C_x/C_{Na^+})_{Aerosol}/(C_x/C_{Na^+})_{Seawater}$			
	Asian Dust	Haze	Mist	Non-event
K^+	27.4	46.8	17.8	16.4
Ca^{2+}	10.0	11.3	8.1	6.8
Mg^{2+}	1.2	1.5	1.2	1.5
SO_4^{2-}	110.9	155.3	190.6	77.5
Cl^-	0.3	0.4	0.2	0.3

5.2 토양 농축인자

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

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

식에서 $(C_x/C_{Al})_{Crust}$ 는 Taylor와 McLennan(1985)가 분석한 지각 성분의 조성을 기준으로 계산하였다. 이렇게 계산된 농축인자는 그 값이 1에 가까울수록 토양으로부터 유입이 큼을 의미하고 1보다 클수록 토양보다는 다른 요인에 의해 미세먼지에 유입되고 있음을 의미한다. 연구기간 중 각 금속 성분들의 토양 농축계수를 비교한 결과를 Table 29~30에 나타내었다.

조대입자의 경우, 먼지 황사와 비 현상일에는 Fe, Ca, K, Mn, Cd이, 연무 시에는 Fe, Ca, K, Cd, 박무 시에는 Fe이 1의 가까운 EF 값을 나타내어 이들 성분들은 대체적으로 암석의 풍화, 토양의 비산 등에 의해 대기 에어로졸에 유입되고 있는 것으로 추정된다. 반면에 Zn, V, Pb, Cu, Ni 등은 높은 EF 값을 보였고, 이들 성분들은 토양보다는 다른 요인들에 의해 대기 에어로졸에 유입되었을 가능성이 큰 것으로 보인다(Table 29).

미세입자의 결과 Ca이 황사, 연무, 비현상일에 각각 2.2, 2.5, 2.5로 1의 가까운 EF 값을 나타내었다. 따라서 Ca은 주로 토양입자로부터 유입되었을 것으로 추정된다(Table 30).

Table 29. Crustal enrichment factors for elemental species of PM_{10-2.5}

X	$(C_x/C_{Al})_{\text{Aerosol}}/(C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$			
	Asian Dust	Haze	Mist	Non-event
Fe	1.9	2.5	2.9	1.4
Ca	2.6	2.6	3.8	2.0
Na	3.7	7.3	46.9	14.4
K	1.1	1.4	3.0	1.1
Mg	3.2	3.5	15.0	4.8
Ti	3.2	3.3	7.9	5.2
Mn	2.0	3.3	4.2	1.5
Zn	18.8	95.2	215.9	19.9
V	5.9	14.1	133.3	27.0
Pb	49.0	161.0	235.1	39.8
Cu	7.2	20.9	33.5	11.0
Ni	31.5	112.9	132.3	58.9
Co	3.9	11.3	12.6	6.0
Cd	0.4	1.7	4.9	1.6

Table 30. Crustal enrichment factors for elemental species of PM_{2.5} fine particles.

X	$(C_x/C_{Al})_{\text{Aerosol}} / (C_x/C_{Al})_{\text{Crust}}$			
	Asian Dust	Haze	Mist	Non-event
Fe	3.3	5.6	3.8	4.4
Ca	2.2	2.5	5.1	2.5
Na	6.1	11.0	45.4	22.6
K	5.4	7.7	4.7	5.7
Mg	4.0	6.1	14.3	7.4
Ti	4.6	8.3	8.1	7.9
Mn	11.0	17.5	15.5	12.6
Zn	297.7	509.4	1040.4	375.5
V	46.9	110.4	435.6	147.7
Pb	727.2	1571.3	866.3	726.6
Cu	71.4	117.5	128.9	77.0
Ni	90.6	167.0	596.9	240.5
Co	8.8	15.2	42.1	18.7
Cd	4.5	7.6	19.4	16.2

IV. 결 론

국내 배경지역인 제주도 고산측정소에서 PM₁₀과 PM_{2.5} 에어로졸을 채취하여 대기 미세먼지의 기상현상별 화학조성을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

제주도 고산지역의 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도는 비현상일을 기준으로 각각 39.5±12.3 µg/m³, 15.1±8.1 µg/m³이었고, PM_{10-2.5} 조대입자의 질량농도는 24.4±14.3 µg/m³이었다.

PM_{10-2.5} 조대입자의 이온성분 농도는 Cl⁻ > Na⁺ > NO₃⁻ > nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺ 순으로 높고, 이 중 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺이 각각 2.12, 3.11, 0.28 µg/m³로 상대적으로 높은 농도를 보였다. 조대입자의 이온성분 조성은 해양기원 성분(Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺)이 58.6%로 가장 높고, 다음으로 인위적 기원 성분(nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)이 36.4%, 토양기원 성분(nss-Ca²⁺)이 3.2%의 조성비를 나타내었다. 그리고 원소성분의 조성은 해염 성분(Na, Mg) 47.8%, 토양 성분(Al, Fe, Ca) 27.6%, 인위 성분(S, Zn, Pb) 19.4%의 조성비를 나타내었다.

PM_{2.5} 미세입자의 이온성분 농도는 nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺ > Cl⁻ > K⁺ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺ 순으로 높게 나타났고, 이 중 인위적 기원의 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻의 농도가 각각 4.33, 1.68, 0.73 µg/m³로 높은 경향을 보였다. 미세입자의 이온성분 조성은 인위적 기원 성분(nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻)이 전체의 89.4%, 해양기원(Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺)은 7.8%, 토양기원(nss-Ca²⁺)이 0.8%를 차지하였다. 원소성분은 인위 성분(S, Zn, Pb) 48.3%, 해염 성분(Na, Mg) 24.2%, 토양 성분(Al, Fe, Ca) 19.3%의 조성비를 나타내었다.

조대입자와 미세입자의 농도비(PM_{10-2.5}/PM_{2.5})는 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺이 각각 0.2, 0.3으로 대부분 미세입자에 분포하였고, Na⁺, Cl⁻, nss-Ca²⁺은 각각 5.9, 17.3, 5.0로 주로 조대입자에 분포하는 경향을 보였다.

요인분석법으로 미세먼지 성분의 배출원을 조사해 본 결과, 조대입자에서는 해양의 영향이 가장 크고, 다음으로 토양과 인위적인 영향을 많이 받고 있는 것으로 조사되었다. 반면에 미세입자에서는 인위적 기원과 토양 영향이 더 크고 해양

영향이 상대적으로 낮게 나타나 조대입자와는 상반된 경향을 보였다.

기상현상별로 미세먼지 조성을 비교해 본 결과, 황사 시 조대입자 질량농도는 비현상일에 비해 2.5~4.6배 높았고, 미세입자는 1.5~3.6배 증가하였다. 성분별로는 $nss-Ca^{2+}$ 농도가 조대입자에서 7.7배, 미세입자에서 3.0배 높았고, 원소성분은 Al, Fe, Ca, Mn, Ba, Sr의 농도가 조대입자에서 4.5~10.6배 증가하였다.

연무 시에는 NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- 농도가 조대입자에서 각각 2.2~2.7배, 미세입자에서 2.9~6.0배로 조대입자에 비해 미세입자에서 농도가 크게 증가하였다. 박무 시에는 NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- 의 농도가 조대입자에서 0.8~1.1배, 미세입자에서 1.8~2.4배 증가하였다. 이처럼 고산지역의 미세먼지의 조성은 황사 시에 조대입자에서 토양입자의 유입이 높고, 연무와 박무 시에는 미세입자에서 2차 오염물질의 영향이 큰 것으로 나타나 서로 상반된 경향을 보였다.

V. 참 고 문 헌

1. 강공언, 김남송, 신은상 (2011) 익산지역 대기 중 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 계절별 특성, 한국환경보건학회지 37(1), 29-43.
2. 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997 ~ 2001년 제주도 고산지역 $PM_{2.5}$ 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273
3. 고희정 (2010) 제주도 고산지역 대기 총부유분진의 화학 조성에 미치는 영향 인자 연구, 제주대학교 박사학위 논문.
4. 고희정, 강창희, 김원형, 이민영, 조은경, 홍상범, 김용표 (2008) 박무발생 시 배경지역 대기 에어로졸의 화학 조성, 한국대기환경학회 2008 추계학술대회 논문집, 127-128.
5. 공부주, 김상균, 박진수, 이상덕, 김종춘, 김정수, 이동원, 이석조, 신은상 (2010) 배경지역의 미세먼지 생성 특성 연구, 환경관리학회지 16(2), 97-105.
6. 기상청, 2002: 기상용어해설, 204 pp
7. 기상청 (2014) 부울경, 울 들어 세 번째 황사, (2014. 3. 18), 부산지방기상청 예보과.
8. 김나경, 김용표, 강창희, 문길주 (2003) 고산에서 측정된 $PM_{2.5}$ 이온 농도 특성: 1998~2002년 측정자료, 한국대기환경학회지, 19(3), 333-343.
9. 김나경 (2004) 고산에서 측정된 입자상 질산염 농도특성, 이화여자대학교 과학기술대학원 석사학위 청구논문.
10. 김선영, 이승호, (2009) 한국의 황사 출현에 영향을 미치는 요인에 관한 연구, 대한지리학회지, 44(6), 675-690.
11. 김선영, 이승호 (2013) 한국에 출현한 황사의 발원지별 기상 특성 분석, 대한지리학회지 48(2), 167-183.
12. 김병화 (1999) 수원지역 대기질 관리를 위한 $PM_{2.5}$ 와 PM_{10} 의 화학적 특성의 통계분석, 경희대학교 석사학위 논문 .
13. 김광식 등, 1992: 기상학사전, 735 pp
14. 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
15. 김기주, 이승훈, 현동림, 고희정, 김원형, 강창희 (2014) 황사와 연무 시 PM_{10}

- 및 PM_{2.5} 미세먼지 조성 비교: 2010-2011년 고산지역 측정, 한국분석과학회, 27(1), 1-10.
16. 김민영 (2006) 황사 발생 시 서울 대기미세먼지의 농도변화, 설비저널 35(4), 16-20.
 17. 나덕재, 이병규 (2000) 산업도시 대기 중 PM₁₀의 농도 및 금속원소 성분의 특성 연구, 한국대기환경학회지, 16(1) 23-35.
 18. 노영민, 김영준, Detlef, M., (2007) GIST 다과장 Raman Lidar를 이용한 2005년 10월에 관측된 연무 현상의 광학적·미세물리적 특성 관측, 한국광학회 2007년도 동계학술발표회 논문집, 339-340.
 19. 류성윤, 김영준 (2005) 3-Stage DRUM 샘플러를 이용한 광주 도심지역의 봄철과 여름철 PM_{2.5} 원소적 조성비교, 한국대기환경학회지, 21(6), 699-708.
 20. 문지용, 김영복, 이지영, 정기호 (2001) 울산대기 중 중금속 분포 특성, Analytical science & technology, 14(5) 442-450.
 21. 박승명, 문광주, 박종성, 김현재, 안준영, 김정수 (2012) 2009년 서울지역 황사 및 고농도 미세먼지 사례 시 미세먼지의 화학성분 특성, 한국대기환경학회지 28(3), 282-293.
 22. 박진수, 김창환, 이정주, 김진호, 황의현, 김신도 (2010) 서울지역 미세먼지의 화학적 구성 특성에 관한 연구, 한국도시환경학회지, 10(3), 293-303.
 23. 박기형, 정재원, 조정구 (2012) 부산지역 대기 중 미세먼지(PM_{2.5})의 화학적 조성 및 오염특성 평가 연구(III), The annual Report of Busan metropolitan city Institute of Health & Environment, 22(1), 142-159.
 24. 배현주 (2014) 서울시 미세먼지(PM₁₀)와 초미세먼지(PM_{2.5})의 단기노출로 인한 사망영향, 한국환경보건학회지 40(5), 346-354
 25. 송정민 (2008) 2006년 한라산 1100고지 대기 에어로졸의 입경별 조성 특성, 제주대학교 석사학위 논문.
 26. 심상규, 강창희, 김용표 (1994) 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석, 한국대기환경학회지, 10(2), 98-104.
 27. 신선아, 한진석, 홍유덕, 안준영, 문광주, 이석조, 김신도 (2005) 2000~2002년 우리나라에서 관측된 황사의 화학 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 21(1), 119-129.
 28. 오미석, 이태정, 김동술 (2009) 수원지역 분진의 입경별 이온성분 분포특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 25(1), 46-56.

29. 오용수 (2011) 2010년 봄철 제주지역 황사의 입경별 화학조성 특성, 제주대학교 대학원, 석사학위 논문.
30. 이권호, 정현록, 김민정, 김영준 (2005) 인공위성과 지상 관측자료를 이용한 2004년 두 가지 연무 현상에 대한 비교 분석, 한국대기환경학회 2005 춘계학술대회 논문집, 314-314.
31. 이동원 (2010) 배경지역(백령도)에서의 대기오염물질 특성 연구(Ⅲ), 국립환경과학원 보고서.
32. 이미숙, 정진도 (2012) 고비사막으로부터 황사수송이 가을에 강릉시의 시간별 PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁ 간의 농도차비와 상관관계에 미치는 영향, 한국환경과학회지, 21(2), 217-231.
33. 이승복, 배귀남, 김용표, 진현철, 윤용석, 문길주 (2002) 황해상 덕적도의 대기 에어로졸 특성, 한국대기환경학회지, 18(4), 305-316.
34. 이순봉, 정덕상, 조은경, 김현아, 황은영, 강창희 (2011) PM₁₀, PM_{2.5} 미세먼지의 조성 및 오염 특성: 2008년 제주도 고산지역 측정 결과, 한국분석과학회, 24(4), 310-318.
35. 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.
36. 이용기, 이기종, 이재성, 신은상 (2012) 미세먼지 입경농도 분포의 지역별 특성, 한국대기환경학회지 28(6), 666-674.
37. 이준복, 강미혜, 안미진, 김영호, 유승성, 신덕영, 전은미, 김홍주, 정 권 (2008) 2007년 서울지역 연무 사례 조사, 한국대기환경학회 2008 춘계학술대회 논문집, 540-541
38. 이학성, 강충민, 강병욱, 김희강 (1999) 서울지역 여름철과 겨울철 산성 오염물질의 농도특성에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 15(2), 113-120.
39. 이형돈, 이규홍, 김인득, 강지순, 오광중 (2013) 온산공업단지 주변의 박무와 해풍발생이 대기오염물질의 이동 및 농도분포에 미치는 영향, 한국청정기술학회, 청정기술 19(2), 95-104.
40. 이해영, 김승범, 김수민, 송승주, 전영신 (2011) 짙은 황사와 연무가 공존한 대기의 에어로졸 특성: 2009년 3월 15~17일, 한국대기환경학회지, 27(2), 160-168

41. 전병일, 황용식, 이혁우, 양아름, 김현정, 설재환, 강영진, 김택훈, 장현석 (2005) 2004년 부산지역 미세먼지(PM_{10} , $PM_{2.5}$)중의 금속 농도 특성, Jour. Korean Earth Society, 59(6) 573-583.
42. 전영신, 김지영, 최재천, 신도식 (2009) 황사시 서울과 안면도의 대기 중 에어로졸 수농도 특성, 한국대기환경학회지 15(5), 575-586.
43. 전영신, 임주연, 최병철 (2003) 황사현상과 연무현상에 따른 서울의 봄철 에어러솔 특성, 한국기상학회지, 39, 459-474.
44. 전혜리, 최수현, 임지영, 박희진, 홍은주, 손부순 (2012) 대기중 $PM_{2.5}$ 중금속 성분의 화학적 특성, 한국환경보건학회지, 39(3), 233-240.
45. 정용승 (1996) 한·중 대기모니터링. 과학기술부 1996, 171
46. 정진희, 한영지 (2008) 춘천시 $PM_{2.5}$ 의 질량 농도 및 이온성분 농도의 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 24(6), 682-692.
47. 조은경 (2010) 2008년 국내 배경지역 PM_{10} 및 $PM_{2.5}$ 미세먼지의 화학 조성 분석, 제주대학교 석사학위 청구논문.
48. 조현영, 김철의 (2010) 연무와 연관된 동아시아의 종관기상 특성, *Atmosphere*, 20(2), 161-172.
49. 조현영, 김철희 (2011) 장거리 수송 연무 발생과 연관된 우리나라 대도시 대기질 특성, 한국대기환경학회지, 27(1), 73-86.
50. 진형아, 이주형, 이경미, 이향경, 김보은, 이동원, 홍유덕 (2012) 국내 배출원 별 $PM_{2.5}$ 배출량 산정 및 배출 기여도 분석, 한국대기환경학회지, 28(2), 211-221
51. 차용호 (2008) 서울지역 미세입자 중 수용성 이온성분의 2차 생성 입자 구성 비율 추정, 서울시립대학교 석사 학위논문.
52. 최순호, 최용주, 김영성 (2009) 군집분석을 이용한 1997~2005년 7개 도시 황사일의 역계적 분석, 한국대기환경학회 2009 춘계학술대회 논문집, 633-634.
53. 최진수, 황승만, 백성옥 (1995) 대구지역 대기 중 부유먼지에 함유된 화학성분의 입도별 분포특성, 대한환경공학회지 1995; 11: 279-290
54. 한상희, 김용표 (2015) 서울시 대기 중 초미세먼지($PM_{2.5}$)질량과 화학성분 농도의 장기 변동 추이, 한국대기환경학회지 31(2), 143-156.
55. 한진석, 김영성, 문광주, 안준영, 김정은, 류성윤, 김영준, 공부주, 이석조 (2004) 2001년 11월 오염시기와 2002년 봄 황사시기 제주도 고산에서의 미량원소 농도변화, 한국대기환경학회지, 20(2), 143-151..

56. 현동립 (2014) 국내 배경지역 대기 미세먼지의 기상현상별 화학조성 비교: 2012-2013년 측정, 제주대학교 대학원, 석사학위 논문.
57. 환경부 (2013) 최근 미세먼지 현황 및 대응방향(2013.11.05. 보도자료).
58. Adams, P. J., J. H. Seinfeld, D. Koch, L. Mickley, and D. Jacob (2001) General circulation model assessment of direct radiative forcing by the sulphatenitrate -ammonium-water inorganic aerosol system, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 106, 1097-1111.
59. 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.
60. Alpert, D. J. and P. K. Hopke (1981) A determination of the sources of airborne particles collected during the regional air pollution study, *Atmos. Environ.*, 15, 675-687.
61. Arao, K., Y. Ishizaka (1986) Volume and mass of yellow sand dust in the air over Japan as estimated from atmospheric turbidity, *Journal of the Meteorological Society of Japan*, 79-94.
62. Arsene, C., R. I. Olariu, P. Zarmpas, M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos (2011) Ion composition of coarse and fine particles in Iasi, north-eastern Romania: Implications for aerosols chemistry in the area. *Atmospheric Environment*, 45, 906-916.
63. Bae, H. J. (2010) Effect of Reduced Ambient PM₁₀ Level in the Health of Children in Lower-income Families, *Journal of Environmental Health Sciences*, 36(3), 182-190. (in Korean with English abstract)
64. Bem, H., M. Gallorini, E. Rizzio, and M. Krzeminska (2003) Comparative studies on the concentrations of some elements in the urban air particulate matter in Lodz City of Poland and in Milan, Italy, *Environment International*, 29, 423-428.
65. Chen, J., J. Xin, J. An, Y. Wang, Z. Liu, N. Chao, and Z. Meng (2014) Observation of aerosol optical properties and particulate pollution at background station in the Pearl River Delta region, *Atmos. Res.*, 143, 216-227.
66. Choi, G. H., K. H. Kim, C. H. Kang, and J. H. Lee (2003) The influence of the Asian dust on the metallic composition of fine and coarse particle

- fractions, *Korean J. Atmos. Environ.*, 19(1), 45–56.
67. Choi, H., and Y. H. Zhang (2008) Predicting duststorm evolution with the vorticity theory, *Atmospheric Research*, 89, 338–350.
 68. Choi, Y. N. (2006) Comparison of metal contents in respirable particulate mass by particle size and season in Seoul and Asan City. [dissertation]. [Asan]: Soon-chunhyang University.
 69. Donaldson, K., and W. MacNee (2001) Potential mechanisms of adverse pulmonary and cardiovascular effects of particulate air pollution (PM₁₀), *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 203, 411–415
 70. Fang, G. C., Y. S. Wu, S. H. Huang, and J. Y. Rau (2005) Review of atmospheric metallic elements in Asia during 2000–2004, *Atmospheric Environment*, 39, 3003–3013.
 71. Garg, B. D., S. H. Cadle, P. A. Mulawa, P. J. Groblicki, C. Laroo, and G.A. Parr (2000) Brake wear particulate matter emissions. *Environmental Science and Technology*, 34, 4463–4469.
 72. Galindo, N., J. Gil-Moltó, M. Varea, C. Chofre, E. Yubero (2013) Seasonal and interannual trends in PM levels and associated inorganic ions in southeastern Spain, *Microchemical Journal*, 110, 81–88.
 73. Goyer, R. A. (1991) "Toxic Effects of Mealtals" 4nd ed, Pergamon Press Inc., New York U.S.A., 623–631.
 74. 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 PM₁₀ aerosols in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31–39.
 75. Husar, R. B., D. M. Tratt, B. A. Schichtel, S. R. Falke, F. Li, D. Jaffe, S. Gassó, T. Gill, N. S. Laulainen, F. Lu, M. C. Reheis, Y. Chun, D. Westphal, B. N. Holben, C. Gueymard, I. MaKendry, N. Kuring, G. C. Feldman, C. MaClain, R. J. Frouin, J. Merrill, D. DuBois, F. Vignola, T. Murayama, S. Nickovic, W. E. Wilson, K. Sassen, N. Sugimoto, and W. C. Malm (2001) Asian dust events of April 1998, *Journal of Geophysical Reaserch*, 106, 18317–18330.
 76. Jaakko, P. (1991) *Chemical Ecotoxicology*, 16–17.
 77. Kang, C. M., B. W. Kang, and H. S. Lee (2006) Source identification and

- trends in concentrations of gaseous and fine particulate principal species in Seoul, South Korea, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 56, 911-921.
78. 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.
 79. 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.
 80. 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.
 81. Khan, M. F., K. Hirano, and S. Masunaga (2010) Quantifying the sources of hazardous elements of suspended particulate matter aerosol collected in Yokohama, Japan, *Atmospheric environment*, 44(21-22), 2646-2657.
 82. Kim, H. S., Y. S. Chung, and S. G. Lee (2012) Characteristics of aerosol types during large-scale transport of air pollution over the Yellow Sea region and at Cheongwon, Korea, in 2008, *Environ Monit Assess*, 184, 1973-1984.
 83. Kong, S., B. Han, Z. Bai, L. Chen, J. Shi, Z. Xu (2010) Receptor modeling of PM_{2.5}, PM₁₀ and TSP in different seasons and long-range transport analysis at a coastal site of Tianjin, China, *Science of the Total Environment*, 408, 4681-4694
 84. Kumar, D., and Jugdutt B. I. (2003) Apoptosis and oxidants in the heart, *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, 142, 288-297.
 85. Lee, H. S., C. M. Kang, B. W. Kang, and H. K. Kim (1999) Seasonal variations of acidic air pollutants in Seoul, South Korea, *Atmos. Environ.*, 33, 3143-3152.
 86. Lee, J. G. (1993) Synoptic analyses of the yellow sand events observed over the Korean peninsula during 22~24 April, 1993, *Journal of the Environmental Sciences*, 2(3), 161-177.
 87. Lin, T.H (2001) Long-range transport of yellow sand to Taiwan in Spring

- 2000: observed evidence and simulation, *Atmos. Environ.*, 35(34), 5873–5882.
88. Masiol, M., S. Squizzato, D. Ceccato, G. Rampazzo, and B. Pavoni (2012) Determining the influence of different atmospheric circulation patterns on PM₁₀ chemical composition in a source apportionment study, *Atmospheric environment*, 63, 117–124.
89. McMurry, P., M. Shepherd, and J. Vickery (2004) Particulate Matter Science for Policy Makers; a NARSTO Assessment (Chapter 3), *Cambridge University Press*, U.K.
90. McMurry, P. H., M. F. Shepherd, and J. S. Vickery (2004) Particulate Matter Science for Policy Makers, *Cambridge University Press*, 235–281.
91. Montoya, D., J. Lawrence, G. G. Murthy, A. Sarnat, J. Godleski, and P. Koutrakis (2004) Continuous measurements of ambient particle deposition in human subjects, *Aerosol Science and Technology*, 38, 980–990.
92. NARSTO (2003) Particulate Matter Science for Policy Makers. A NARSTO Assessment, EPRI 1007735, <http://www.cgenv.com/Narsto/> (accessed in May 2003).
93. NIER (2011) 2010 The Annual report for operating result of air pollution intensive monitoring stations
94. 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.
95. 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*.
96. Park, S. S., K. H. Lee, Y. J. Kim, T. Y. Kim, S. Y. Cho, and S. J. Kim (2008) High time-resolution measurements of carbonaceous species in PM_{2.5} at an urban site of Korea, *Atmos. Environ.*, 89, 48–61.
97. Park, S. S., S. A. Jung, B. J. Gong, S. Y. Cho, and S. J. Lee (2013) Characteristics of PM_{2.5} haze episodes revealed by highly time-resolved measurements at an air pollution monitoring Supersite in Korea, *Aerosol*

- and Air Quality Research*, 13, 957–976.
98. Pey, J., X. Querol, and A. Alastuey (2010) Discriminating the regional and urban contributions in the North–Western Mediterranean: PM levels and composition, *Atmospheric Environment*, 44(13), 1587–1596.
 99. P. Salvador, B. Artíñano, M. M. Viana, X. Querol, A. Alastuey, I. González - Fernández, R. Alonso (2011) Spatial and temporal variations in PM₁₀ and PM_{2.5} across Madrid metropolitan area in 1999–2008, *Procedia Environmental Sciences* 4, 198–208
 100. Richter, A., J. P. Burrows, H. Nub, C. Granier, and U. Niemeier (2005) Increase in tropospheric nitrogen dioxide levels over China observed from space, *Nature*, 437, 129–132.
 101. Rengarajan, R., A. K. Sudheer, and M. M. Sarin (2011), Wintertime PM_{2.5} and PM₁₀ carbonaceous and inorganic constituents from urban site in western India. *Atmospheric Research*, 102(4), 420–431.
 102. Salma, I., W. Maenhaut, E. Zemplén–Papp and G. Zaray (2001) Comprehensive characterization of atmospheric aerosols in Budapest, Hungary: physicochemical properties of inorganic species, *Atmospheric Environment*, 35, 4367 - 4378.
 103. Savoie, D. L., J. M. Preospero, and R. T. Nees (1987) Nitrate, non sea–salt, and mineral aerosol over the northwestern Indian ocean. *Journal of Geophysical Research*, 92(D1), 933–942.
 104. Seinfeld, J. H., and S. N. Pandis (1998) Atmospheric Chemistry and Physics, *John Wiley & Sons*, New York, U.S.A., 408.
 105. Solomon, S. (2007) Climate Change 2007–the physical science basis: Working group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC,
 106. Song, Z. (2004) A numerical simulation of dust storms in China, *Environmental Modelling & Software*, 19(2), 141–151.
 107. Sun, Y., G. Zhuang, A. Tang, Y. Wang, and Z. An (2006) Chemical Characteristics of PM_{2.5} and PM₁₀ in Haze–Fog Episodes in Beijing, *Environmental Science & Technology*, 40, 3148–3155.
 108. Szigeti, T., V. G. Mihucz, M. Óvári, A. Baysal, S. Atılgan, S. Akman, and G. Záray (2013) Chemical characterization of PM_{2.5} fractions of urban

- aerosol collected in Budapest and Istanbul, *Microchemical Journal*, 107, 86-94.
109. Van der A, R. J., H. J. Eskes, K. F. Boersma, T. P. C. van Noije, M. Van Roozendaal, I. De Smedt, D. H. M. U. Peters, and E. W. Meijer (2008) Trends, seasonal variability and dominant NO_x source derived from a ten year record of NO₂ measured from space, *J.Geophys.Res.*, 113, D04302.
 110. Verma, S. K., M. K. Deb, Y. Suzuki, and Y. I. Tsai (2010) Ion chemistry and source identification of coarse and fine aerosols in an urban area of eastern central India, *Atmospheric Research*, 95(1), 65-76.
 111. Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen, and A. Zheng (2005) The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing, *Atmospheric Environment*, 39, 3771-3784.
 112. Wang, Y., G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen, and Z. An (2006) The ion chemistry, seasonal cycle, and source of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai, *Atmospheric Environment*, 40, 2935-2952.
 113. Warneck, P. (1988) *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Academic Press, New York, 426-441.
 114. Wolff G. T., P. E. Korsog, N. A. Kelly, and M. A. Ferman (1985) Relationships between fine particulate species, gaseous pollutants and meteorological parameters in detroit, *Atmos. Envrion.*, 19(8), 1341-1349.
 115. Watson, J. G. (2002) Visibility: science and regulation, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 52, 628-713.
 116. Yao, X., C. K. Chan, M. Fang, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa, K. He, and B. Ye (2002) The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 36, 4223-4234.
 117. 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
 118. Zhuang, L and B. J. Huebert (1996) Lagrangian analysis of the total ammonia budget during Atlantic Stratocumulus Transition Experiment/Marine Aerosol and Gas Exchange, *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH Atmospheres*, 101, 4341-4350