



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](#)

博士學位論文

제주도 고산지역 PM₁₀, PM_{2.5}
화학조성의 장기변동 특성

濟州大學校 大學院

化 學 科

夫 準 梧

2019年 2月

제주도 고산지역 PM₁₀, PM_{2.5} 화학조성의 장기변동 특성

指導教授 姜 昌 禧

夫 準 梧

이 論文을 理學 博士學位 論文으로 提出함

2018年 12月

夫準梧의 理學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長

金 原 亨



委 員

李 南 昊



委 員

許 誌 九



委 員

金 亨 哲



委 員

姜 昌 禧



濟州大學校 大學院

2018年 12月

Long-term Variation Characteristics of
PM₁₀ and PM_{2.5} Chemical Compositions
at Gosan Background Site in Jeju Island

Jun-Oh Bu

(Supervised by professor Chang-Hee Kang)

A dissertation submitted in partial fulfillment of the
requirement for the degree of Doctor of Philosophy

2018. 12.

This dissertation has been examined and approved.

Won Hyung Kim

Nam Ho Lee

Chul Goo Ha

Hyeong cheol Kim

Chang Hee Kang

.....
Date

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY



목 차

List of Tables	iii
List of Figures	vii
ABSTRACT	xi
I. 서 론	1
II. 연구 방법	5
1. PM ₁₀ , PM _{2.5} 시료 채취	5
1.1 시료 채취 지점	5
1.2 시료 채취 장비	5
1.3 시료 채취	6
2. PM ₁₀ , PM _{2.5} 시료 분석	7
2.1 분석 장비	7
2.2 시료 분석 방법	9
III. 결과 및 고찰	17
1. PM ₁₀ , PM _{2.5} 질량농도	17
2. 이온 수치 비교	19
3. PM ₁₀ , PM _{2.5} 조성	21
3.1 PM ₁₀ 화학조성	21
3.2 PM _{2.5} 화학조성	50
3.3 PM ₁₀ 과 PM _{2.5} 화학조성 비교	75
4. PM ₁₀ 과 PM _{2.5} 배출 특성	85
4.1 PM ₁₀ , PM _{2.5} 성분들 간 상관성	85
4.2 주성분 분석	91
4.3 농축인자 비교	97
4.4 질소산화물과 황산화물 변화 특성	105

4.5 PMF 분석	109
5. 기상현상별 조성 변화	116
5.1 기류 유입경로별 조성 변화	116
5.2 기상현상별 농도 비교	131
IV. 결 론	172
V. 참 고 문 헌	174

List of Tables

Table 1. Instrumental conditions for AAS analysis.	12
Table 2. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for IC analysis (n=7).	13
Table 3. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-OES analysis (before 2009).	14
Table 4. Instrumental conditions and detection limit (IDL) for ICP-OES analysis (after 2009).	15
Table 5. Instrumental conditions and detection limits (IDL) for ICP-MS analysis.	16
Table 6. PM ₁₀ and PM _{2.5} mass concentrations at Gosan site during non-event days.	18
Table 7. Concentrations of ionic species in PM ₁₀ aerosols.	23
Table 8. Concentrations of elemental species in PM ₁₀ aerosols.	27
Table 9. Annual mean concentrations of ionic species in PM ₁₀ aerosols during 2000-2015.	31
Table 10. Annual mean concentrations of elemental species in PM ₁₀ aerosols during 2008-2015.	35
Table 11. Seasonal comparison of mean concentrations of ionic species in PM ₁₀ aerosols.	39
Table 12. Seasonal comparison of mean concentrations of elemental species in PM ₁₀ aerosols.	43
Table 13. Monthly mean concentrations of ionic species in PM ₁₀ aerosols between 2000 and 2015.	47
Table 14. Monthly mean concentrations of elemental species in PM ₁₀ aerosols.	49

Table 15. Concentrations of ionic species in PM _{2.5} aerosols.	52
Table 16. Concentrations of elemental species in PM _{2.5} aerosols.	56
Table 17. Annual mean concentrations of ionic species in PM _{2.5} aerosols during 2000–2015.	59
Table 18. Annual mean concentrations of elemental species in PM _{2.5} aerosols during 2013–2015.	63
Table 19. Seasonal comparison of mean concentrations of ionic species in PM _{2.5} aerosols.	66
Table 20. Seasonal comparison of mean concentrations of elemental species in PM _{2.5} aerosols.	69
Table 21. Monthly mean concentrations of ionic species in PM _{2.5} aerosols between 2000 and 2015.	72
Table 22. Monthly mean concentrations of elemental species in PM _{2.5} aerosols.	74
Table 23. Concentrations and their ratios of ionic species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols.	77
Table 24. Concentrations and their ratios of elemental species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols.	79
Table 25. Cross correlations between ionic species of PM ₁₀ aerosols.	87
Table 26. Cross correlations between ionic species of PM _{2.5} aerosols.	88
Table 27. Cross correlations between elemental species of PM ₁₀ aerosols.	89
Table 28. Cross correlations between elemental species of PM _{2.5} aerosols.	90
Table 29. Results of principal component analysis for ionic species in PM ₁₀ aerosol.	93
Table 30. Results of principal component analysis for ionic species in PM _{2.5} aerosol.	94
Table 31. Results of principal component analysis for elemental species in PM ₁₀ aerosol.	95
Table 32. Results of principal component analysis for elemental species in	

PM _{2.5} aerosol.	96
Table 33. Seasonal comparison of seawater enrichment factors of ionic species in PM ₁₀ aerosols.	99
Table 34. Seasonal comparison of seawater enrichment factors of ionic species in PM _{2.5} aerosols.	99
Table 35. Yearly comparison of seawater enrichment factors of ionic species in PM ₁₀ aerosols.	100
Table 36. Yearly comparison of seawater enrichment factors of ionic species in PM _{2.5} aerosols.	100
Table 37. Seasonal comparison of soil enrichment factors of elemental species in PM ₁₀ aerosols.	101
Table 38. Seasonal comparison of soil enrichment factors of elemental species in PM _{2.5} aerosols.	102
Table 39. Yearly comparison of soil enrichment factors of elemental species in PM ₁₀ aerosols.	103
Table 40. Yearly comparison of soil enrichment factors of elemental species in PM _{2.5} aerosols.	104
Table 41. NOR and SOR in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols at Gosan and other sites.	107
Table 42. Yearly comparison of NOR and SOR in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols.	108
Table 43. Concentrations of 21 chemical species applied for the PMF modeling in PM ₁₀ aerosols.	112
Table 44. Concentrations of 21 chemical species applied for the PMF modeling in PM _{2.5} aerosols.	113
Table 45. Ionic concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of PM ₁₀ and PM _{2.5} corresponding to the wind directions.	118
Table 46. Elemental concentration (ng/m^3) of PM ₁₀ and PM _{2.5} corresponding to the wind directions.	121

Table 47. Concentration comparison in related to the clustered back trajectory analysis of ionic species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols.	129
Table 48. Concentration comparison in related to the clustered back trajectory analysis of elemental species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols.	130
Table 49. Mass concentrations of PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during dust (AD) days and non-event (NE) days.	133
Table 50. Concentrations of ionic species and their ratios in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	135
Table 51. Concentrations of elemental species and their ratios in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.	138
Table 52. Concentrations of ionic species and their ratios in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.	149
Table 53. Concentrations of elemental species and their ratios in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.	152
Table 54. Concentrations of ionic species and their ratios in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.	161
Table 55. Concentrations of elemental species and their ratios in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.	164
Table 56. Comparison between the sum of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosol.	167
Table 57. Acidification contributions (%) of acidic anions during non-event, Asian dust, haze and mist days.	169
Table 58. Neutralization factors by NH ₃ and CaCO ₃ in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols during non-event, Asian dust, haze and mist days.	171

List of Figures

Figure 1. Variations of PM ₁₀ , and PM _{2.5} mass concentrations at Gosan site during the study.	18
Figure 2. Correlations between the sums of cationic ($\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$) and anionic ($\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$) equivalent concentrations for the ion analysis data of PM ₁₀ aerosols.	20
Figure 3. Correlations between the sums of cationic ($\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$) and anionic ($\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$) equivalent concentrations for the ion analysis data of PM _{2.5} aerosols.	20
Figure 4. Composition ratio of ionic species in PM ₁₀ aerosols.	24
Figure 5. Composition ratio of elemental species in PM ₁₀ aerosols.	28
Figure 6. Long-term variations of nss-SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , and NH ₄ ⁺ in PM ₁₀ aerosols between 2000 and 2015.	32
Figure 7. Long-term variations of ionic composition in PM ₁₀ aerosols between 2000 and 2015.	33
Figure 8. Seasonal comparison of mean concentrations of major ionic species in PM ₁₀ aerosols.	40
Figure 9. Composition ratios of ionic species in PM ₁₀ aerosols during spring, summer, fall and winter seasons.	40
Figure 10. Seasonal comparison of mean concentrations of elemental species in PM ₁₀ aerosols.	44
Figure 11. Composition ratios of elemental species in PM ₁₀ aerosols during spring, summer, fall and winter seasons.	44
Figure 12. Composition ratio of ionic species in PM _{2.5} aerosols.	53
Figure 13. Composition ratio of elemental species in PM _{2.5} aerosols.	57
Figure 14. Long-term variations of nss-SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , and NH ₄ ⁺ in PM _{2.5}	

aerosols between 2000 and 2015.	60
Figure 15. Long-term variations of ionic composition in PM _{2.5} aerosols between 2000 and 2015.	61
Figure 16. Seasonal comparison of mean concentrations of major ionic species in PM _{2.5} aerosols.	67
Figure 17. Composition ratios of ionic species in PM _{2.5} aerosols during spring, summer, fall and winter seasons.	67
Figure 18. Seasonal comparison of mean concentrations of elemental species in PM _{2.5} aerosols.	70
Figure 19. Composition ratios of elemental species in PM _{2.5} aerosols during spring, summer, fall and winter seasons.	70
Figure 20. Composition ratio of ionic species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols.	78
Figure 21. Composition ratio of elemental species in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols.	80
Figure 22. Long-term variations of NO ₃ ⁻ /nss-SO ₄ ²⁻ equivalent ratios between 2000 and 2015.	82
Figure 23. Monthly comparison of [NO ₃ ⁻]/[nss-SO ₄ ²⁻] equivalent ratio.	84
Figure 24. Source profile resolved from PM ₁₀ aerosols at Gosan site during 2008–2015.	114
Figure 25. Source profile resolved from PM _{2.5} aerosols at Gosan site during 2013–2015.	115
Figure 26. Contributions (%) of identified individual sources in PM ₁₀ and PM _{2.5} aerosols.	115
Figure 27. Scattergrams of PM ₁₀ ion concentrations corresponding to the wind directions.	119
Figure 28. Scattergrams of PM _{2.5} ion concentrations corresponding to the wind directions.	120
Figure 29. Scattergrams of PM ₁₀ elemental concentrations corresponding to the wind directions.	123

Figure 30. Scattergrams of $PM_{2.5}$ elemental concentrations corresponding to the wind directions.	125
Figure 31. Cluster back-trajectories of air masses at Gosan site.	128
Figure 32. Composition ratio of ionic species in PM_{10} aerosols during Asian dust and non-event days.	136
Figure 33. Composition ratio of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust and non-event days.	136
Figure 34. Composition ratio of elemental species in PM_{10} aerosols during Asian dust and non-event days.	139
Figure 35. Composition ratio of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust and non-event days.	139
Figure 36. Comparison of ionic concentrations in PM_{10} aerosols during Asian dust days.	142
Figure 37. Comparison of ionic concentrations in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust days.	142
Figure 38. Comparison of ionic compositions in PM_{10} aerosols during Asian dust (AD) days.	143
Figure 39. Comparison of ionic compositions in $PM_{2.5}$ aerosols during Asian dust (AD) days.	144
Figure 40. Comparison of particle cross sections of back trajectory during Asian dust (AD) days.	146
Figure 41. Composition ratio of ionic species in PM_{10} aerosols during haze and non-event days.	150
Figure 42. Composition ratio of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during haze and non-event days.	150
Figure 43. Composition ratio of elemental species in PM_{10} aerosols during haze and non-event days.	153
Figure 44. Composition ratio of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during haze and non-event days.	153

Figure 45. Comparison of ionic concentrations in PM_{10} aerosols during haze days.	155
Figure 46. Comparison of ionic concentrations in $PM_{2.5}$ aerosols during haze days.	155
Figure 47. Comparison of ionic compositions in PM_{10} aerosols during haze days (HZ).	156
Figure 48. Comparison of ionic compositions in $PM_{2.5}$ aerosols during haze days (HZ).	157
Figure 49. Comparison of particle cross sections of back trajectory during haze days (HZ).	159
Figure 50. Composition ratio of ionic species in PM_{10} aerosols during mist and non-event days.	162
Figure 51. Composition ratio of ionic species in $PM_{2.5}$ aerosols during mist and non-event days.	162
Figure 52. Composition ratio of elemental species in PM_{10} aerosols during mist and non-event days.	165
Figure 53. Composition ratio of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during mist and non-event days.	165

ABSTRACT

The atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols were collected at Gosan site of Jeju Island, which is one of the background sites of Korea, during 2000–2015. Their ionic and elemental species were analyzed, in order to examine the long-term variation of chemical compositions and their characteristics in accordance with the meteorological conditions and the inflow pathways of air mass.

The mean mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} were 30.5 and 16.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. The concentrations of the secondary pollutants such as nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ were 5.29, 2.73 and 1.98 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for PM₁₀, and 4.38, 1.26, 1.69 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for PM_{2.5}, respectively. The elemental compositions of PM₁₀ showed 35.1% for marine (Na, Mg), 32.8% for anthropogenic (S, Zn, Pb, Ni), and 25.6% for soil (Al, Fe, Ca). Those of PM_{2.5} were 19.3%, 57.5%, 16.7%, respectively.

From the study of long-term variation of aerosol compositions, NO₃⁻ concentrations showed a bit higher variation slope (0.15) compared to that of nss-SO₄²⁻ concentrations (0.14) in PM₁₀, though the slope of NO₃⁻ concentrations in PM_{2.5} was almost negligible. This could be explained by that NO₃⁻ existed mostly in coarse particle mode.

The concentrations of the anthropogenic and soil species increased noticeably through the prevailing northwesterly winds. From the clustered back trajectory analysis, the concentrations of the anthropogenic components increased when the airflow moved from the China continent, on the other hand, they decreased when the airflow moved from the Northern Pacific into Jeju Island.

During Asian dust periods, the concentrations of nss-Ca²⁺ and NO₃⁻ were

increased highly as 12.7 and 3.7 times in PM_{10} , and 7.7 and 2.8 times in $PM_{2.5}$, 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. During the haze days, the concentrations of the secondary pollutants were increased by 3.1~4.8 times in PM_{10} and 3.3~5.4 times in $PM_{2.5}$. Furthermore, the remarkable increase of NO_3^- concentration was observed in $PM_{2.5}$ aerosols during haze days. During the study periods, the concentrations of the major anthropogenic species showed a steady increase during haze as well as Asian dust periods.

I. 서 론

대기 입자상 물질은 수용성 이온성분과 금속산화물, 탄소성분 및 수분 등으로 이루어져 있으며, 황, 질소, 탄소 등과 같은 주요 화학성분의 반응물질이다. 또한 각종 화학물질을 운반하는 매체로 작용하거나, 대기 중 수분과 관련된 습성 강하 작용을 발생시킴으로 인해 대기 오염이나 그 성질을 결정하는 데 매우 중요한 역할을 한다(공부주 등, 2010).

일반적으로 입자상 물질(Particulate Matter, PM)은 직경이 0.001~수십 μm 로, 크기에 따라 TSP (Total Suspended Particle), PM_{10} (Particulate Matters with aerodynamic diameter less than 10 μm), $\text{PM}_{2.5}$ (Particulate Matters with aerodynamic diameter less than 2.5 μm)로 구분하며, 이 중 PM_{10} 을 미세먼지, $\text{PM}_{2.5}$ 를 초미세먼지로 분류하고 있다(배현주, 2014). 일반적으로 직경이 2.5 μm 이상의 조대입자(coarse particles, $2.5 < D_p$)는 주로 지표면에서 기계적 과정을 거쳐 생성되는 토양, 해염 기원의 성분들로 직경이 비교적 크고 비표면적이 작아 대기 중 체류시간이 짧고, 체내로 흡입되면 코와 후두에서 제거되어 상대적으로 위해성이 낮다.

반면에 광화학 반응이나 연료 연소, 화학작용 등에 의해 생성되는 2.5 μm 이하의 미세입자(fine particles, $D_p < 2.5 \mu\text{m}$)는 입자 직경이 작고 비표면적이 커서 대기 중에 수일에서 수개월까지 체류하여 수백~수천 km까지 넓게 확산된다. 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 2차 입자로 구성된다. 대표적인 2차 입자 성분으로는 NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- 와 같은 수용성 이온이 전체의 1/3 이상을 차지하는 것으로 조사되었다(Kang *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 1999). 이러한 성분들은 많은 부분이 SO_2 , NO_x , NH_3 의 직접적인 배출로 인해 생성된다고 알려져 있다(Yao *et al.*, 2002).

최근 입자상 물질에 대한 독성 연구에 의하면 이러한 입자들의 직경이 작을수록 비표면적은 크게 증가하여 오염물질과 쉽게 결합하고, 체내로 흡입되었을 때에는 체내 세포와의 반응성이 커지면서 심혈관계 및 발암 유발 가능성이 높아지

는 것으로 확인되었다(김진용, 2011; Donaldson & Stone, 2003). 세계보건기구(WHO)에서도 기후변화로 인해 인간의 건강에 위협이 되는 요인으로 오존층 감소와 폭염, 그리고 미세먼지에 의한 대기오염을 주원인으로 보고 있다.

특히 최근에 빈번하게 발생하는 고농도 미세먼지는 노출 정도에 따라 차이는 있으나, 뇌졸중, 심장마비, 심근경색 등의 심혈관계 질환과 폐질환 및 천식을 포함한 만성 또는 급성 호흡기 질병을 일으키고 사망률을 높이는 것으로 조사되었다(박성현, 2017; WHO, 2014). 또 초미세먼지(PM_{2.5})의 경우, 조기 사망 영향인자로 작용하여 인체에 미치는 영향이 크기 때문에 세계보건기구(WHO) 산하 국제암연구소(IARC)에서는 2013년에 이를 1급 발암물질로 규정하였다(황수희, 2015). 뿐만 아니라 초미세먼지는 지구에 도달하는 태양 빛을 흡수 혹은 산란시켜 기후 변화에도 악영향을 줄 뿐만 아니라 시정에도 영향을 주는 것으로 알려져 있다(조성환 등, 2016; 이용기 등, 2012).

미국 환경보호청(EPA)에서는 1997년에 기존 관리 대상인 PM₁₀ 이외에 PM_{2.5}의 환경기준을 신설하여 현재까지 관리하고 있다. 그리고 2006년에는 인체 유해성을 고려하여 PM₁₀의 연평균 기준(50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)을 폐지하고, PM_{2.5}의 기준을 일평균 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 강화하여 관리하고 있다. 또 연간 산술 평균농도의 3년 평균치가 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하지 않도록 기준을 설정하였다. WHO의 경우에는 PM_{2.5}의 환경 기준을 일평균과 연평균 각각 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 보다 엄격하게 설정하여 관리하고 있다(이재윤, 2017; 강공언 등, 2011).

우리나라에서도 1995년부터 PM₁₀에 대한 환경 기준(일평균 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)을 설정하여 관리하였으며, 2001년과 2007년에 개정을 거쳐 일평균 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 연평균 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 기준을 적용하였다. 그리고 PM_{2.5}에 대한 관심이 증가하면서 2011년에 PM_{2.5} 환경기준을 일평균 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 설정하였고, 2015년부터 시행하고 있다. 하지만 PM_{2.5}에 대한 사회적 불안감이 고조되고, 관리기준이 선진국에 비해 높다는 의견으로 인해 2018년 3월 27일부터 PM_{2.5} 환경기준을 연평균 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 에서 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 강화하여 관리를 실시하고 있다(환경부, 2018). 그리고 수도권을 포함한 각 지자체에서도 오염물질 배출량에 따른 다양한 저감 대책 수립에 많은 노력을 기울이고 있다. 그러나 이러한 노력에도 불구하고 우리나라는 주변국가에서 배출되는 오염물질에 대해 52%~90%까지 영

향을 받고 있으며, 주변국가에서 배출되어 편서풍을 타고 장거리 수송된 각종 오염물질의 영향으로 대기질 관리에 어려움을 겪고 있다(Kim *et al.*, 2017; Koo *et al.*, 2015). 이러한 오염물질들의 장거리 이동 현상은 인접한 국가들 간에 민감한 분쟁 요인으로 부각되고 있다.

우리나라에서는 대기 오염물질의 장거리 이동 영향에 대한 연구가 계속 진행되어 왔으며, 대표적으로 한·중·일 장거리 이동 대기 오염물질 공동 연구사업(LTP, Long-range Transboundary Air Pollutants in Northeast Asia) 등을 통해 동북아시아에서 대기오염물질 장거리 이동 현상을 규명하였고, 이를 공동으로 관리하기 위한 연구를 수행하였다(강창희 등, 2007).

그 외에도 미국 NASA와 IGAC (International Global Atmospheric Chemistry)가 공동으로 주관한 1991년의 'PEM (Pacific Exploratory Mission)-West A'와 1994년의 'PEM-West B'를 들 수 있다. 'PEM-West-A'는 동아시아와 북태평양 지역에서 에어로졸을 비롯한 각종 대기 오염물질의 장거리 이동을 파악하기 위해 실시되었고, 'PEM-West B'는 북반구 내륙의 여러 나라에서 발생하여 태평양으로 장거리 이동하는 인위적 오염물질의 영향을 조사하기 위한 목적으로 수행되었다(Hoell *et al.*, 1996).

또한 90년대 후반에는 IGAC 주관 하에 대기 미세먼지의 복사 강제력 및 기후 변화에 미치는 영향을 파악하기 위한 목적으로 'ACE (Aerosol Characterization Experiment)' 프로그램이 수행되었다. 특히, 2001년에 수행한 'ACE-Asia' 프로그램에서는 아시아 지역에서 발생한 에어로졸의 영향을 집중적으로 측정하여 황사를 비롯한 아시아 지역 에어로졸의 크기분포, 화학 조성 및 광학적 특성을 규명하고, 아시아 에어로졸이 지구온난화 효과를 어느 정도 억제할 수 있는가를 밝히기 위한 목적으로 수행되었다(Huebert *et al.*, 2003).

최근에는 환경부에서 대기 오염물질의 장거리 이동 영향을 확인하기 위해 2016년 5월과 6월에 미국 항공우주국(NASA)과 합동으로 '한-미 협력 국내 대기질 공동조사(KORUS-AQ)'를 실시하였다. KORUS-AQ 기간 동안에는 수도권과 한반도 대기질 측정을 위하여 지상, 항공, 선박에서 동시에 3차원 입체관측을 실시하였다. 그리고 이 기간 동안에 서울 올림픽 공원에서 측정한 결과를 기초로 하여 고농도 초미세먼지(PM_{2.5})의 발생 원인이 국내 52%, 국외 48%인 것으로 추

정하였다. 이 중 국외의 경우 중국내륙 34%, 북한 9%, 기타 6% 정도로 영향을 미친 것으로 조사되었다(박성현, 2017; NIMR, 2017).

동북아시아 지역에서 대기 오염물질 장거리 이동 현상을 규명하기 위한 관측 지점으로 제주도가 적합한 곳으로 인식되고 있다. 이는 제주도가 국지 오염원의 영향이 적고 인구밀도가 상대적으로 낮은 청정지역이기 때문에 순수하게 장거리 이동되는 오염물질의 영향을 측정하기에 적합하기 때문이다. 특히, Kim 등에 의하면 제주지역은 주변 국가에서 발생한 오염물질의 영향을 약 90% 받는 것으로 알려져 있다(Kim *et al.*, 2017). 그리고 중국 대륙과는 500 km, 한반도와는 100 km, 일본과는 250 km 이상 떨어져 있고 중국 대륙, 한반도, 일본 열도의 중앙에 위치하고 있어 동북아 지역 대기 오염물질의 장거리 이동에 대한 평가하기에 최적화된 지리적 조건을 갖추고 있다(고희정, 2010; Zhang *et al.*, 2004). 특히 연구가 진행된 고산측정소는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치한 청정지역으로 편서풍을 타고 이동하는 대기 오염물질의 영향을 평가하기에 적합한 조건을 갖추고 있다. 그리고 'PEM-West A와 B', 'ACE-Asia'를 통해 여러 차례 대기 오염물질의 장거리 이동에 관한 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 제주도 고산측정소에서 장기간 대기 미세먼지(PM_{10} , $PM_{2.5}$)를 채취하여 주요 이온 및 원소 성분들을 분석하였다. 그리고 분석 결과로부터 대기 미세먼지의 조성, 오염특성, 기상 인자의 영향 및 기류 유입경로 등을 조사함으로써 배경지역 대기 미세먼지의 장기 변동 특성을 다각적인 방법으로 확인하였다. 또한 이러한 연구를 통해 아시아 대륙에서 유입되는 오염물질의 장거리 이동 특성 및 심화되고 있는 중국발 미세먼지의 장기 변동 경향을 파악하고자 하였다.

II. 연구 방법

1. PM₁₀, PM_{2.5} 시료 채취

1.1 시료 채취 지점

PM₁₀과 PM_{2.5} 시료는 고산측정소(33°17' N, 126°10' E, 제주특별자치도 제주시 한경면 고산리 소재 수월봉)에서 채취하였다. 고산측정소는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치하고 있고 시내에서 약 20 km 이상 떨어져 있어 이동오염원, 점오염원, 면오염원에 의한 영향을 비교적 적게 받는 제주도에서도 가장 청정한 지역이다. 또한 아시아대륙에서 편서풍을 타고 이동하는 대기 오염물질의 영향을 평가하기에 적합한 조건을 갖추고 있다. 시료 채취 장소는 제주도 고층레이더 기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어져 있고, 바다와 인접한 해수면 고도 72 m의 언덕위에 위치하고 있다.

1.2 시료 채취 장비

1.2.1 PM₁₀ Air Sampler

PM₁₀ 시료는 2000년 3월부터 2007년 12월까지 고산측정소 현장의 컨테이너 옥상에 미국 URG 사의 Cyclone (모델 URG-2000-30EH), 3단 Teflon filter pack (Savillex Co., 47 mm), 공기흡입 펌프는 진공펌프(MeDO, VP0625-A1003-A, USA)를 사용하여 채취하였고, 공기의 유속은 임계 오리피스(critical orifice, BGI, DO-10)를 사용하여 초기유속이 16.7 L/min이 되도록 조절하였다. 2008년 1월부터 2015년 12월까지는 PM₁₀ Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-102, PMS-103 & PMS-104, Korea)를 설치하여 채취하였고, 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} 시료는 2000년 1월부터 2008년 12월까지 미국 URG 사의 Cyclone (모델 URG-2000-30EH), 3단 Teflon filter pack (Savillex Co., 47 mm), 공기흡입 펌프 (3/4마력, MeDO, VP0625, 40 L/min)를 조합하여 구성하였고, 공기의 유속은 임계 오리피스(critical orifice, BGI, DO-10)를 사용하여 초기유속이 16.7 L/min이 되도록 조절하였다. 2009년 1월부터 2015년 12월까지는 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 원소 성분 분석용 PM_{2.5} 시료는 2013년 5월부터 2014년 8월까지는 URG 사의 Cyclone (모델 URG-2000-30EH, USA), 3단 Teflon filter pack (URG 1274, 47 mm, USA)과 공기흡입 펌프는 진공펌프(MeDO, VP0625-A1003-A, USA)를 사용하여 채취하였고, 2014년 8월부터 2015년 12월까지는 PM_{2.5} Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-103, Korea)를 사용하여 채취하였다.

1.3 시료 채취

1.3.1 PM₁₀ 시료 채취

PM₁₀ 시료는 고산측정소에서 2000년 3월부터 2007년 12월까지 Cyclone (URG Co., Model URG-2000-30EH, USA)과 3단 Teflon filter pack (Savillex Co., 47 mm), 테프론 필터(Whatman PTFE, 47 mm, 2.0 µm)를 사용하여 3일 또는 1일 간격, 24시간 단위로 총 320개를 채취하였다. 시료 채취 공기 유속은 임계 오리피스(critical orifice, BGI, DO-10)를 사용하여 초기유속이 16.7 L/min이 되도록 조절하였다. 2008년 1월부터 2015년 12월까지는 PM₁₀ Sequential Air Sampler와 테프론 필터(Pall Co., ZeflourTM, 47 mm, 2.0 µm, USA)를 사용하여 3일 간격, 24시간 단위로 총 938개를 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 실험

실로 옮긴 후 데시케이터에서 건조시킨 후 무게를 측정하였다.

1.3.2 PM_{2.5} 시료 채취

PM_{2.5} 시료는 이온성분 분석용과 원소성분 분석용 2 가지를 별도로 채취하였다. 수용성 이온성분 분석용은 2000년 1월부터 2008년 12월까지 Cyclone (URG Co., Model URG-2000-30EH, USA)과 3단 Teflon filter pack (Savillex Co., 47 mm), 테프론 필터(Whatman PTFE, 47 mm, 2.0 µm)를 사용하여 3일 또는 1일 간격, 24시간 단위로 총 711개를 채취하였다. 시료 채취 공기 유속은 임계 오리피스(critical orifice, BGI, DO-10)를 사용하여 초기유속이 16.7 L/min이 되도록 조절하였다. 2009년 1월부터 2015년 12월까지 PM_{2.5} Sequential Air Sampler와 테프론 필터(Pall Co., Zeflour™, 47 mm, 2.0 µm, USA)를 사용하여 3일 간격, 24시간 단위로 총 828개를 채취하였다. 원소성분 분석용 시료는 미국 URG 사의 Cyclone (Model URG-2000-30EH, USA)과 3단 Teflon filter pack (URG 1274, 47 mm, USA), 테프론 필터(Whatman PTFE, 47 mm, 2.0 µm)를 사용하여 2013년 5월부터 2015년 12월까지 3일 또는 6일 간격, 24시간 단위로 총 180개를 채취하였다.

2. PM₁₀, PM_{2.5} 시료 분석

2.1 분석 장비

2.1.1 Ion Chromatograph

초기에 이온 성분은 DIONEX사의 모델 DX-500 Ion Chromatograph를 사용하여 분석하였다. 이 때 음이온 분석에는 IonPac AG4A-SC/IonPac AS4A-SC 분리관을 사용하였고, 검출기는 전기전도도 검출기를 사용하였다. 또한 2001년 이후에는 미세먼지의 주요 양이온(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)과 음이온 및 유기산 성분(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, F⁻, CH₃SO₃⁻, HCOO⁻, CH₃COO⁻)들을 Metrohm사의 Modula Ion Chromatograph를 사용하여 분석하였다. 이 때 분리용 컬럼은 양이온 분석에 Metrohm Metrosep Cation 1-2-6과 Cation 2-150, Cation 4-150,

Cation 6-150 분리관 그리고 음이온 및 유기산 분석에는 Metrohm Metrosep A-SUPP-4와 A-SUPP-5, A-SUPP-16 분리관을 사용하였고, 검출기는 전기전도도 검출기를 사용하여 분석하였다.

2.1.2 UV-Visible Spectrophotometer

초기에 수용성 양이온 성분 중 NH_4^+ 은 인도페놀법과 Ion Chromatograph법을 병행하여 분석하였고, 인도페놀법에서 발색 시료용액의 흡광도는 스위스 KONTRON사의 모델 UVIKON 860 UV-Visible spectrophotometer를 사용하였다.

2.1.3 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrophotometer

초기에 원소성분(S, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd)은 ICP-OES (Thermo Jarrell Ash, 모델 IRIS-DUO)를 사용하여 분석하였다. 이때 사용된 ICP-OES는 simultaneous mode 가능형, radial/axial plasma 선택형이고, 40.68 MHz의 RF frequency를 조사할 수 있도록 구성되어 있다. 또한 2009년 이후로는 Perkin Elmer사의 ICP-OES (Model OPTIMA 7300DV, USA)를 사용하여 분석하였다. 이때 사용된 ICP-OES는 simultaneous mode, radial/axial plasma 선택형, 40.0 MHz RF power, Segmented-array CCD (Charged-Coupled device) Detector 부착 형이다.

2.1.4 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer

미세먼지의 저농도 원소성분(Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V, Cr, Cu, Ni, Co, Mo, Cd 등)은 2009년부터 ICP-MS (Perkin Elmer, Model Elan DRC-e, USA)를 병행 사용하였으며, 40.0 MHz RF power와 매질(Matrix) 간섭을 최소화 할 수 있는 DRC (Dynamic Reaction Cell), 그리고 Quadrupole Mass Spectrometer 부착 형이다.

2.1.5 Atomic Absorption Spectrophotometer

초기 미세먼지의 수용성 양이온 성분은 원자흡수분광광도계(GBC사, model

Avanta- P)를 사용하여 분석하였고, atomizer는 10 cm와 5 cm slot length의 burner head를 사용하였으며, Na, K, Ca, Mg 용 single hollow cathode lamp를 사용하였다.

2.1.6 Microwave Digestion System

미세먼지의 원소성분은 미세먼지 시료를 혼합산용액에 침적시켜 마이크로파 분해 장치로 용출시켰으며, 초기 마이크로파 분해 장치는 미국 CEM사의 모델 MARS-5를 사용하였다. 이 후 2009년부터는 이탈리아 MILESTONE사의 모델 START D를 사용하였다.

2.1.7 pH meter

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

2.2 시료 분석 방법

2.2.1 질량농도 측정

PM₁₀, PM_{2.5} 질량은 테프론 필터를 데시케이터에서 항량이 될 때까지(72~96 시간) 건조시킨 후 정밀 저울을 이용하여 시료 채취 전과 후의 무게차이를 측정하였다. 그리고 미세먼지 질량농도는 측정된 질량을 총 유량으로 나누어 단위 부피당 질량($\mu\text{g}/\text{m}^3$)으로 환산하였다.

2.2.2 pH 측정

수용성 이온성분 분석용 시료용액의 pH는 pH meter를 이용하여 측정하였다. pH meter는 4.10과 6.97 완충용액(OTION사, low ionic strength buffer)을 사용하여 보정하였고, pH 측정 시 시료용액의 온도는 약 25℃가 되도록 조절하였다.

2.2.3 수용성 이온성분 분석

2.2.3.1 시료 전처리

무게 측정이 완료된 시료필터는 분석 전까지 페트리디쉬(petri Dish)에 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 이온성분은 미세먼지를 포집한 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 테프론 필터에 에탄올 0.2 mL를 가하여 습윤시킨 후, 초순수 30 mL를 가하여 수용성 이온성분을 용출시켰다. 수용성 이온성분은 초순수를 가한 후 초음파추출기에서 30분, 진탕기에서 1시간 동안 진탕(250 rpm)하여 용출하였다. 이 때 용기는 Nalgen사의 125 mL HDPE병을 사용하였다. 용출액은 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, $0.45\ \mu\text{m}$)로 불용성 성분을 거른 후 여액을 이온 분석용 시료로 사용하였다.

2.2.3.2 이온성분 분석

양이온 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 성분은 2001년까지 원자흡광광도법(GBC사, Model Avanta-P)으로 분석하였다. 표준검정곡선은 MERCK사의 1000 ppm 표준용액과 초순수를 사용하여 Na^+ 은 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 등은 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 농도로 희석한 용액을 이용하여 작성하였다. 이 때 원자흡광광도계의 분석조건은 Table 1과 같다. 또한 NH_4^+ 성분은 UV-Visible Spectrophotometer (KONTRON, UVIKON 860, Switchland)를 사용하여 인도페놀법으로 분석하였다. 시료용액 5 mL에 phenol nitroprusside 용액 2.5 mL, sodium hypochloride 용액 2.5 mL를 가하여 발색시킨 후 640 nm 파장에서 흡광도를 측정하여 정량분석하였다. 표준검정곡선은 Aldrich사의 1차 표준시약 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 사용하여 조제한 표준용액을 사용하여 작성하였다. 그리고 음이온 (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) 성분은 Ion Chromatography (Dionex, Model DX-500)와 IonPac AG4A-SC 및 IonPac AS4A-SC 분리관을 사용하여 동시에 분석하였다. IC는 유속 1.0 mL/min, 시료주입량 25 μL , 2.25 mM NaHCO_3 /2.4 mM Na_2CO_3 용리액, ASRS suppressor와 전기전도도 검출기를 이용하여 분석하였다. 검정곡선 작성 시 표준용액은 Aldrich사의 1차표준시약을 사용하여 1000 ppm 표준용액

조제 후, 이를 Cl^- 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 $\mu\text{g/mL}$, NO_3^- 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 $\mu\text{g/mL}$, SO_4^{2-} 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 $\mu\text{g/mL}$ 로 희석 사용하였다.

2001년 이후에는 모든 수용성 양이온과 음이온 성분을 IC(Metrohm Modula IC, 907 IC Pump/732 IC Detector 또는 818 IC Pump/819 IC Detector)로 분석하였다. 양이온(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})은 Metrohm Metrosep Cation 1-2-6 분리관을 사용하여 1.0 mL/min 유속, 20 μL 주입부피, 4.0 mM tartaric acid/1.0 mM pyridine-2,6-dicarboxylic acid 용리액 조건으로 분석하였다. 또한 Metrohm Metrosep Cation C2-150 분리관(1.0 mL/min 유속, 50~100 μL 주입부피, 2.0~4.0 mM HNO_3 용리액), Metrohm Metrosep C4-150 분리관(0.9~1.0 mL/min 유속, 25~50 μL 주입부피, 2.0~4.0 mM HNO_3 용리액), Metrohm Metrosep C6-150 분리관(0.9 mL/min 유속, 25 μL 주입부피, 3.0~3.6 mM HNO_3 용리액)의 분리조건을 병행하여 적용하였다. 표준검정곡선은 Accustandard사의 1000 ppm 표준용액을 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 의 농도로 희석하여 작성하였다.

음이온(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})은 Metrohm Modula IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-4 분리관(1.0 mL/min 유속, 20~100 μL 주입부피, 1.8 mM NaHCO_3 /1.7 mM Na_2CO_3 용리액, 0.1~0.2% H_2SO_4 suppressor 용액), Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관(0.7 mL/min 유속, 20~100 μL 주입부피, 1.8 mM NaHCO_3 /1.7 mM Na_2CO_3 용리액 또는 1.0 mM NaHCO_3 /3.2 mM Na_2CO_3 용리액, 0.2% H_2SO_4 또는 100~200 mM H_2SO_4 suppressor 용액)과 Metrohm 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 용액)을 사용하여 분석하였다. 표준검정곡선은 Aldrich사 1차표준물질(99.999% NaCl , 99.99% KNO_3 , 99.99% K_2SO_4)로 1000 ppm 표준용액을 조제한 후 이를 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 농도로 희석한 용액을 이용하여 작성하였다.

미량 음이온(F^- , CH_3SO_3^-) 및 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-)은 IC법으로 분석하였으며, 초기(2008년)에는 Dionex사의 모델 DX-500을 사용하여 기울기(gradient) 용리법으로 분석하였다. IC 분석은 IonPac AG11 및 IonPac AS11 분리관을 사용하여 2.5 mL/min 유속, 25 μL 주입부피, 0.25 mM NaOH 와 5.0 mM NaOH 용리액, ASRS Suppressor (SRS 100 mA), 전기전도도 검출기(range = 1 μS) 조건으

로 수행하였다. 기올기용리는 처음 5분간 0.25 mM NaOH을 2.5 mL/min 유속으로 용리시켜 각 성분들을 분석하고, 이어 4분 동안 5 mM NaOH로 용리시켜 분리관을 세척한 다음, 다시 7분 이상 0.25 mM NaOH를 용리하여 안정화시켰다 (Hofmann *et al.*, 1997; Jaffrezo *et al.*, 1998; 조은경, 2010). 표준검정곡선은 각 성분의 나트륨염 또는 산을 초순수에 녹여 10, 50, 100, 200 µg/L 농도로 희석한 용액을 사용하여 작성하였다.

2011년 이후에는 미량 음이온과 유기산 모두를 Metrohm IC와 Metrohm Metrosep A-SUPP-16 분리관을 사용하여 등용매용리(isocratic elution) 조건으로 동시에 분석하였다. IC 분석은 0.8~1.5 mL/min 유속, 50~100 µL 주입부피, 0.75 mM NaOH/7.5 mM Na₂CO₃ 또는 7.5 mM Na₂CO₃ 용리액, 200 mM H₂SO₄ suppressor 용액, 55°C 분리관 온도 조건으로 동시에 분석하였다. 이 때 표준검정곡선은 각 성분의 나트륨염을 초순수에 녹여 10, 50, 100, 500 µg/L 농도로 희석한 표준용액을 사용하여 조제하였다.

IC 기기검출한계(Instrumental Detection Limit, IDL)는 표준검정곡선 작성에 사용한 최소농도 표준용액을 7회 반복 분석한 후 표준편차를 구하고 이 값에 Student-t (98% 신뢰수준, 3.143) 값을 곱하여 계산하였다. IC 분석 정밀도는 기기검출한계 측정 시 7회 반복 분석한 데이터의 표준편차와 변동계수(CV, coefficient variation)를 계산하여 확인하였다. 이렇게 계산한 IC 분석의 기기검출한계와 변동계수는 Table 2와 같다.

Table 1. Instrumental conditions for AAS analysis.

Species	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Fuel Gas	C ₂ H ₂ /Air	C ₂ H ₂ /Air	N ₂ O/C ₂ H ₂	C ₂ H ₂ /Air
Slot Length	10 cm	10 cm	5 cm	5 cm
Detection Wavelength	589.0 nm	766.5 nm	422.7 nm	585.2 nm

Table 2. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) for IC analysis (n=7).

Species	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻
IDL (μg/L)	0.1~9.1	1.6~11.9	1.6~14.1	1.5~14.8	2.4~16.7	0.9~8.0
CV (%)	0.0 ₃ ~3.1	0.0 ₃ ~6.1	0.1~5.4	0.1~4.4	0.0 ₇ ~6.5	0.1~3.8
Species	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻
IDL (μg/L)	0.3~11.3	0.4~25.3	0.3~2.9	1.0~2.7	0.7~4.1	0.9~3.2
CV (%)	0.0 ₄ ~3.2	0.0 ₅ ~7.2	0.9~2.5	1.1~1.7	0.4~3.0	0.6~1.8

2.2.4 원소성분 분석

2.2.4.1 시료 전처리

원소 분석 시료는 2006년 이전에는 ‘US EPA Method 3051A’ 방법에 따라 혼합산용액(HNO₃/HCl = 1/3)과 마이크로파 분해장치를 이용하여 용출하였다. 그러나 2006년 이후에는 US EPA의 ‘Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air (Method IO-3)’ 방법으로 혼합산과 마이크로파 분해장치를 이용하여 원소성분을 용출하였다(Mainey and William, 1999; 고희정, 2010). 채취된 시료를 테프론(PFA) 용기에 넣고 혼합산(5.55% HNO₃/16.75% HCl) 용액 10 mL를 가한 후 마이크로파를 조사(1000 W)하였다. 이 때 온도는 15분 동안 180℃로 상승시키고, 동일 온도에서 15분간 유지시킨 후 서서히 냉각하였다. 마이크로파 분해를 거친 용액에 3% HNO₃/8% HCl 혼합산 5 mL를 넣고 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm)로 불용성 입자를 거른 후 초순수를 사용하여 용량플라스크에서 25 mL가 되도록 희석하였다.

2.2.4.2 원소성분 분석

마이크로파 분해법으로 전처리를 거친 미세먼지의 원소성분은 2009년 이전에는 ICP-OES법으로 분석을 하였고, 2009년 이후부터 ICP-OES와 ICP-MS를 병행 사용하여 20 가지 성분(Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, S, Ti, Mn, Ba, Sr, Zn, V,

Cr, Pb, Cu, Ni, Co, Mo, Cd)을 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 전처리 과정에서 사용한 혼합산 용액(3% HNO₃/8% HCl)을 사용하였다.

ICP-MS 분석 시 표준검정곡선 작성용 표준용액은 Perkin Elmer사의 10 µg/mL Multi-Element Solution 3 (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn)과 동일 농도의 Multi-Element Solution 5 (B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr) 용액을 무게법으로 혼합한 후 0.5~500 µg/L 범위로 희석하여 사용하였다.

이러한 방법으로 20 종의 원소성분을 ICP-OES와 ICP-MS로 분석한 기기조건과 기기검출한계는 Table 3~5와 같다.

Table 3. Instrumental conditions and detection limits (IDL) for ICP-OES analysis (before 2009).

Instrument: Thermo Jarrel Ash, Model IRIS-DUO					
RF power: 1150 W					
RF Frequency: 40.68 MHz					
Ar Flow: Carrier = 0.5 L/min, Auxiliary = 1.5 L/min, Coolant = 16.0 L/min					
Pump Rate: 100 rpm					
Operation Mode: Simultaneous or Sequential Mode					
Nublizer: Ultrasonic Nublizer (CETAC Tech., U-5000AT)					
Element	Wavelength (nm)	IDL (µg/L)	Element	Wavelength (nm)	IDL (µg/L)
Al	396.152	1.5	Fe	259.940	1.2
Ca	396.847	0.6	Na	588.995	1.2
K	766.490	3.3	Mg	279.553	0.6
Ti	334.941	0.6	Mn	257.610	0.9
Ba	455.403	0.6	Sr	346.446	0.6
Zn	202.548	1.8	V	309.311	0.9
Cr	267.716	0.3	Pb	220.353	0.9
Cu	324.754	0.9	Ni	231.604	0.9
Co	237.862	0.6	Mo	202.030	0.6
Cd	226.502	0.3	S	180.731	4.2

Table 4. Instrumental conditions and detection limits (IDL) for ICP-OES analysis (after 2009).

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)	IDL ($\mu\text{g/L}$)	Element	Wavelength (nm)	IDL ($\mu\text{g/L}$)
Al	396.153	0.3~1.2	Fe	259.939	0.6~3.9
Ca	396.847	0.3~2.2	Na	589.592	0.9~3.0
K	766.490	1.8~3.9	Mg	285.213	0.3~1.5
S	181.972	2.4~7.8			

Table 5. Instrumental conditions and detection limits (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 gas = 0.9~1.05 L/min, Auxiliary gas = Ar 1.2 L/min, Coolant gas = 15.0 L/min					
DRC parameters: NH ₃ reaction gas flow = 0.1~0.6 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)	IDL (µg/L)	Element	Mass (amu)	IDL (µg/L)
Ti	48	0.0 ₉ ~0.6	Mn	55	0.0 ₃ ~0.6
Ba	138	0.0 ₉ ~0.6	Sr	88	0.0 ₉ ~0.9
Zn	64	0.2~1.8	V	51	0.0 ₉ ~2.3
Cr	52	0.0 ₆ ~0.6	Pb	208	0.0 ₆ ~1.2
Cu	63	0.0 ₆ ~0.9	Ni	58	0.0 ₉ ~1.6
Co	59	0.0 ₆ ~0.7	Mo	98	0.0 ₃ ~0.6
Cd	111	0.0 ₉ ~0.3			

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. PM₁₀, PM_{2.5} 질량농도

PM₁₀과 PM_{2.5}는 호흡과정 동안에 폐와 혈관 등의 깊은 곳까지 침투하여 인체에 악영향을 미치며 현재까지 알려진 위해성은 PM₁₀에 비해 PM_{2.5}가 큰 것으로 나타나고 있다. 특히 2013년 세계보건기구 산하 국제암연구소(IARC)가 미세먼지를 1군 발암물질로 지정하였으며 미국과 유럽 등 선진국에서는 대기환경 기준 설정 항목으로 PM_{2.5}를 지정하여 관리하고 있다. 우리나라에서는 PM_{2.5}를 지정하여 관리하지 않았으나, 2015년부터는 PM_{2.5}를 대기환경 기준에 포함하였고, 24시간 평균 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 기준으로 설정하였다(한상희 등, 2015). 그러나 PM_{2.5} 초미세먼지에 대한 환경 기준이 세계보건기구(WHO) 기준이나 미국, 일본과 같은 선진국에 비해 현저히 완화된 수준이라고 지적되면서 2018년 3월 27일부터 24시간 평균 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 기준으로 강화되어 시행되고 있다(환경부, 2018).

본 연구에서 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도는 2000년 1월부터 2015년 12월까지 제주도 고산지역에서 채취한 필터시료를 이용하여 질량농도를 측정하였다.

전체 연구기간 중 황사일, 연무일, 박무일, 강수일(3 mm 이상)을 제외한 비현상일만의 질량농도는 PM₁₀ 30.5±14.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=709), PM_{2.5} 16.8±8.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (n=902)이었고, PM_{2.5}의 질량농도는 PM₁₀의 약 55.1%를 차지하였다(Table 6, Figure 1). 이는 환경부 지정 PM₁₀ 미세먼지 기준인 일평균 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 와 연평균 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 과 2011년에 설정한 PM_{2.5} 초미세먼지 기준 일평균 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 낮은 수준이다. 그러나 2018년 3월 27일부터 더욱 강화된 PM_{2.5} 기준인 일평균 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 연평균 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다는 다소 높은 수준이다.

Table 6. PM₁₀ and PM_{2.5} mass concentrations at Gosan site during non-event days.

Particulate Matter	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
PM ₁₀ (n=709)	30.5	14.1	27.6	94.1	1.7
PM _{2.5} (n=902)	16.8	8.8	15.1	60.4	0.8

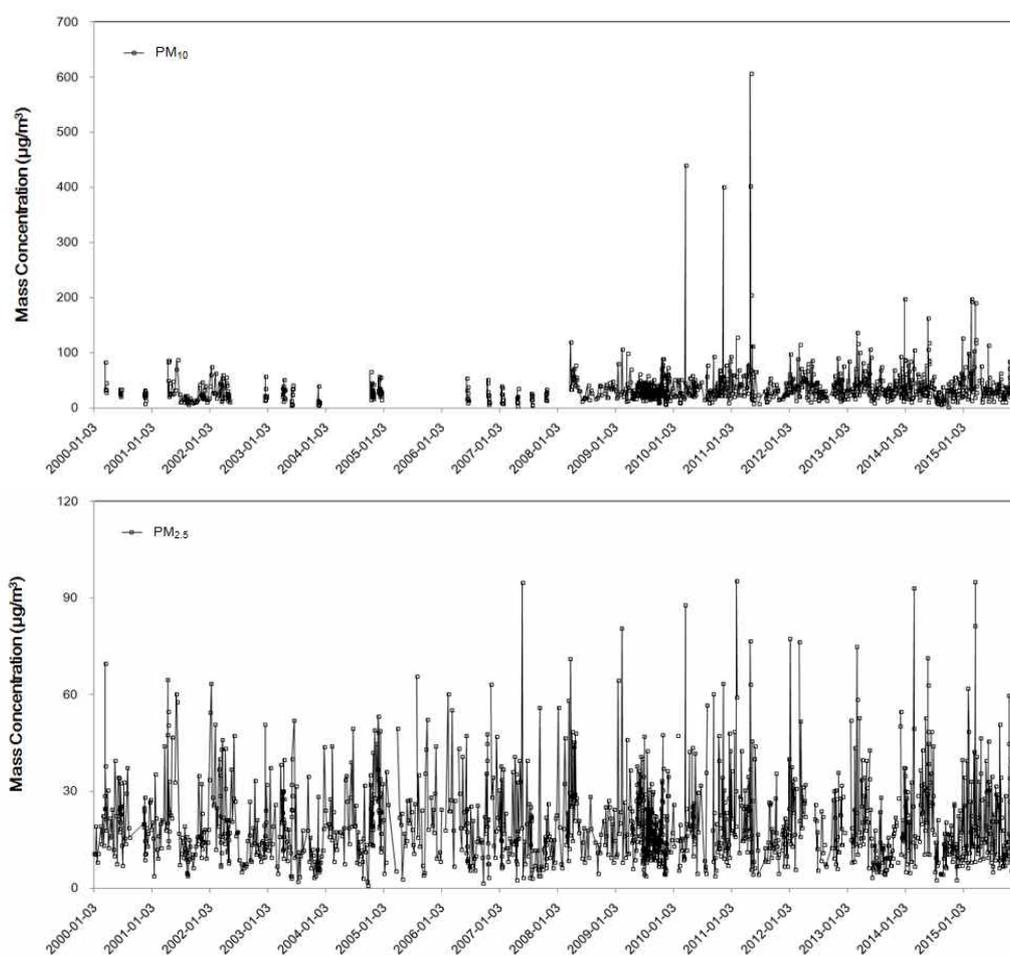


Figure 1. Variations of PM₁₀ and PM_{2.5} mass concentrations at Gosan site during the study.

2. 이온 수지 비교

수용성 이온성분 분석 데이터는 이온수지(ion balance)를 비교함으로써 간접적으로 분석 데이터의 신뢰도를 평가하고, 이를 정도보증/정도관리(QA/QC)에 이용할 수 있다(이재윤, 2017; Kang *et al.*, 2006). 모든 용액은 전기적으로 중성을 나타내기 때문에 미세먼지에 용해된 수용성 이온성분들을 모두 분석할 경우 양이온의 당량농도 합(T_{Cation})과 음이온의 당량농도 합(T_{Anion}) 간의 상관계수(r)가 1에 가깝게 된다. 그러나 실제로 일부 미량성분들은 분석 대상에서 제외되기 때문에 두 값은 약간의 차이를 보이게 된다. 하지만 본 연구의 경우 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 주요 이온성분들을 대상에 포함시켜 분석하였기 때문에 양이온과 음이온의 당량농도 합 간의 상관성이 클수록 분석 데이터의 정확도가 큰 것으로 평가할 수 있다(부준오, 2013). 이 때 주요 양이온과 음이온의 당량농도 합은 식 (1), (2)에 의해 계산하였다.

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

$$T_{\text{Anion}} = \sum_{i=m+1}^n C_i Z_i / W_i \dots\dots\dots (2)$$

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 음이온의 수이다(Tiwari *et al.*, 2012).

고산에서 2000년부터 2015년까지 채취한 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ 의 주요 이온분석 데이터를 기초로 각각의 이온수지를 조사하였다. Figure 2와 3의 결과를 보면, 양이온 당량농도 합과 음이온 당량농도 합 간의 상관계수(r)는 PM_{10} 은 0.987, $\text{PM}_{2.5}$ 는 0.981로 모두 높은 선형관계를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 본 연구에서 분석한 이온성분은 비교적 높은 정확도를 나타내는 것으로 판단된다.

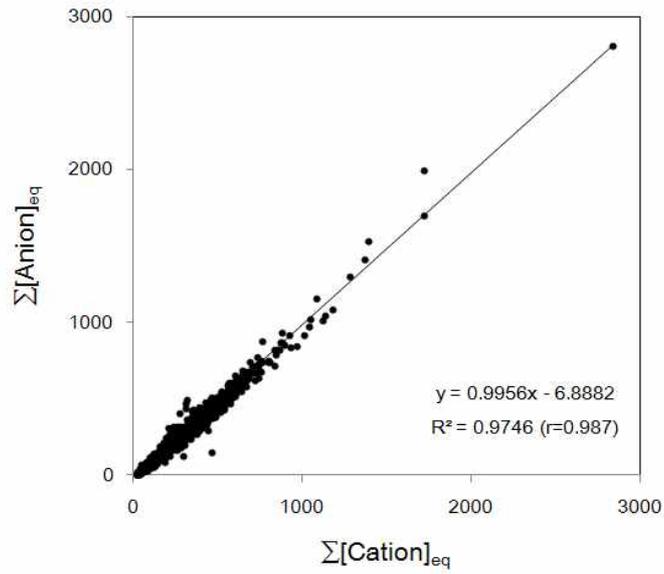


Figure 2. Correlations between the sums of cationic ($\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$) and anionic ($\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$) equivalent concentrations for the ion-analysis data of PM_{10} aerosols.

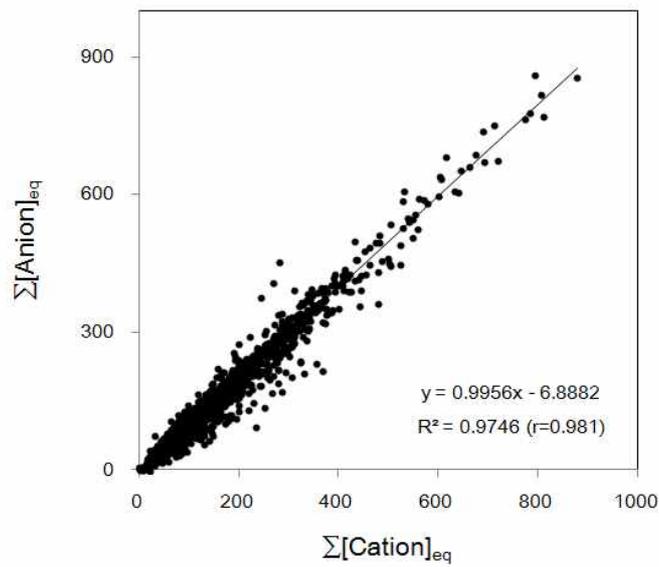


Figure 3. Correlations between the sums of cationic ($\Sigma[\text{Cation}]_{\text{eq}}$) and anionic ($\Sigma[\text{Anion}]_{\text{eq}}$) equivalent concentrations for the ion-analysis data of $\text{PM}_{2.5}$ aerosols.

3. PM₁₀, PM_{2.5} 화학 조성

3.1 PM₁₀ 화학 조성

3.1.1 PM₁₀ 이온성분 농도 및 조성

제주도 고산지역에서 2000년 1월 3일부터 2015년 12월 31일까지 채취한 총 1260개의 PM₁₀ 시료와 총 1723개의 PM_{2.5} 시료에 대해 수용성 이온성분을 분석하였다. 그리고 황사, 연무, 박무, 강우(3 mm 이상)일을 제외한 시료들만을 선택하여 PM₁₀ (D_p < 10 μm)의 이온성분 농도를 분석하였고, 그 결과를 Table 7에 나타내었다. Table 7에서 nss-SO₄²⁻와 nss-Ca²⁺는 비해염(non-sea salt) 농도로, 식 (3), (4)에 의해 계산하였다(Ho et al., 2003; Savoie et al., 1987).

$$[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Na}^+] \times 0.251 \dots\dots\dots (3)$$

$$[\text{nss-Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{Na}^+] \times 0.04 \dots\dots\dots (4)$$

PM₁₀의 이온성분은 nss-SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > NH₄⁺ > Na⁺ > HCO₃⁻ > K⁺ > nss-Ca²⁺ > CH₃COO⁻ > Mg²⁺ > HCOO⁻ > CH₃SO₃⁻ > F⁻ > H⁺ 순이었다. 이 중 nss-SO₄²⁻ 성분은 5.29 μg/m³로 가장 높은 농도를 나타내었고, 전체 SO₄²⁻의 92.1%를 차지하였다. 이처럼 해안가에 위치한 고산 지역이 SO₄²⁻에 대한 해염성분의 기여도가 낮은 것은 이들의 유입이 대부분 인위적이며 주로 외부에서 유입된 영향으로 추정된다.

SO₄²⁻는 직접적인 1차 배출오염원이 아닌 전구물질인 SO₂가 다양한 연소과정에서 배출이 된 후 광화학반응에 의해 H₂SO₄ 형태로 변환되어 SO₄²⁻ 성분을 생성하게 되거나 물에 용해되어 생성되기도 한다(고희정, 2010; 배수야 등, 2003). 이러한 과정에서 생성이 된 황산(H₂SO₄)은 증기압이 낮기 때문에 대기 중에서 주로 입자 형태로 존재하게 되며, 대기 중 암모니아와 반응하여 입자를 형성하게 된다. 특히 암모니아는 공존하는 산성 물질 중 질산과 염산에 비해 황산과 가장 잘 결합한다. 또 황산염은 입자상으로 미세먼지에 존재하여 직접적으로 빛을 산란 및 흡수시키고, 간접적으로는 구름의 응결핵으로 작용하면서 지구복사에 영향

을 미치게 된다(Koch, 2001).

nss-SO₄²⁻ 외에 또 다른 2차 오염물질인 NO₃⁻, NH₄⁺ 성분은 각각 2.73, 1.98 µg/m³의 농도를 보였다. 이들 중 NO₃⁻는 질소산화물이 오존과 에어로졸 생성의 전구물질이 되는 주요 대기오염물질로 낙뢰나 산불(biomass burning) 등에 의해 자연적으로 발생되어 미세먼지에 유입되기도 하지만 주로 화석연료의 연소과정에서 발생된다.

2006년 이후로 중국을 포함한 동아시아에서 경제 발전이 급격하게 이루어짐에 따라 질소산화물의 배출량이 크게 증가하고 있는 추세에 기인하는 것으로 판단된다(박성현, 2017; Van derA *et al.*, 2008). 대기 중 NO₃⁻ 성분은 주로 HNO₃과 NH₃의 반응에 의해 생성된 NH₄NO₃ 상태로 존재하는 것으로 알려져 있으나, 입자가 큰 초대입자의 경우에는 HNO₃과 해염입자인 NaCl의 반응에 의해 NaNO₃ 형태로 존재하기도 한다(고희정, 2010; 정진희 등, 2008; 신은상 등, 1994).

암모니아는 동물의 배설물, 토지경작, 산업공정 등에 의해 배출되며, 산성강하물에 대해 중성화 기여도가 큰 물질로 알려져 있다(방소영 등, 2004). 대기 암모니아의 약 90% 이상은 황산, 질산, 염산 등과 반응하여 암모늄(NH₄⁺) 형태로 전환되며, 약 10%는 OH 라디칼로 전환된다(이재윤, 2017). 대기 중에 존재하는 암모늄은 황산이온, 질산이온 등과 결합된 (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄, NH₄NO₃ 등의 2차 오염물질 형태로 존재한다(박성현, 2017; Adams *et al.*, 2001). 그 외에도 비농업지역은 인구밀도 및 교통량에 따라 암모늄의 농도 변화가 나타나며, 온·습도에 의해서도 농도가 변하는 것으로 보고되고 있다(Masiol *et al.*, 2012; 이학성 등, 1999).

한편, Na⁺과 Cl⁻의 평균 농도는 각각 1.79, 2.04 µg/m³의 값을 나타내었다. 이렇게 두 성분이 높게 나타난 이유는 측정소가 해안가에 근접해 있어서 해염 입자의 영향을 받은 것으로 판단된다.

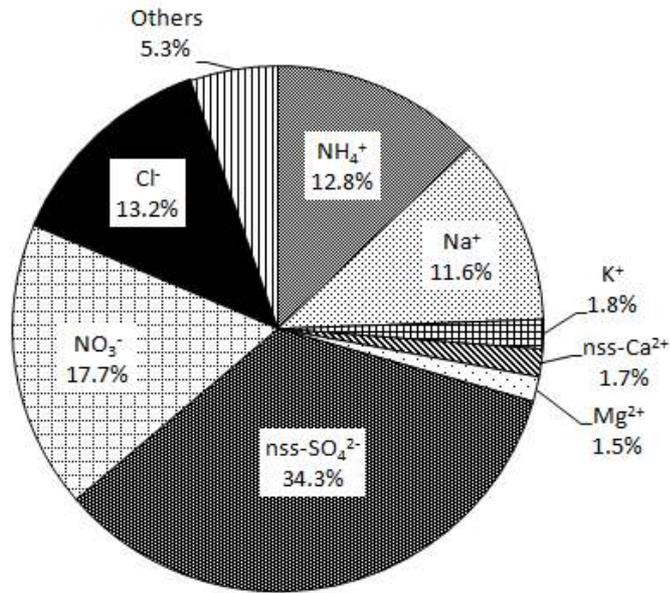
토양 기원의 nss-Ca²⁺은 0.26 µg/m³, K⁺은 0.28µg/m³으로 다른 성분들에 비해 비교적 낮은 농도를 나타내었다. 이들 두 성분은 지질광물의 주요 구성원소로 알려져 있다. 그러나 수용성 K⁺은 전체 분석성분의 10% 정도만이 토양으로부터 유래되었고 나머지는 주로 생체소각과 같은 인위적 요인에 의해 발생하는 것으로 보고되고 있다(현동립, 2014; McMurry *et al.*, 2004).

또한 PM₁₀의 조성을 확인한 결과, 인위적 기원 성분인 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 비율이 64.8%로 가장 높은 조성을 나타내었다. 그 다음으로는 해양 기원 성분인 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺의 비율이 26.3%, 토양 기원 성분인 nss-Ca²⁺은 1.7%, 마지막으로 식물 성장 기원 성분인 HCOO⁻와 CH₃COO⁻는 2.2%의 비율을 차지하였다. 이러한 결과로 보아 고산지역 PM₁₀의 조성은 인위적 기원의 영향을 가장 많이 받고, 다음으로 해양 기원, 식물성장, 토양 기원 순으로 영향을 받는 것으로 판단된다(Figure 4).

Table 7. Concentrations of ionic species in PM₁₀ aerosols.

Species	Concentration (µg/m ³)				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
H ⁺	0.01	0.01	0.01	0.12	0.00 ₀₅
Na ⁺	1.79	1.65	1.27	9.04	0.01
NH ₄ ⁺	1.98	1.38	1.63	10.51	0.02
K ⁺	0.28	0.22	0.23	1.78	BDL
Mg ²⁺	0.24	0.19	0.19	1.33	BDL
nss-Ca ²⁺	0.26	0.30	0.18	2.37	BDL
Cl ⁻	2.04	2.55	1.06	19.66	BDL
NO ₃ ⁻	2.73	2.45	2.05	16.31	0.02
nss-SO ₄ ²⁻	5.29	3.53	4.50	24.99	BDL
HCO ₃ ⁻	0.43	0.60	0.23	4.03	0.00
F ⁻	0.01	0.01	0.01	0.08	BDL
HCOO ⁻	0.07	0.06	0.06	0.50	BDL
CH ₃ COO ⁻	0.26	0.33	0.15	3.24	BDL
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.03	0.05	0.02	0.49	BDL

BDL: Below Detection Limit



Others : H⁺ (0.1%), HCO₃⁻ (2.8%), F⁻ (0.1%), HCOO⁻ (0.5%),
 CH₃COO⁻ (1.7%), CH₃SO₃⁻ (0.2%)

Figure 4. Composition ratio of ionic species in PM₁₀ aerosols.

3.1.2 PM₁₀ 원소성분 농도 및 조성

대기 미세먼지는 수용성 이온성분 외에도 약 80여개의 중금속 성분을 포함하고 있으며, 미량 금속성분의 대기 중 방출은 여러 경로를 통해서 일어난다고 알려져 있다. 자연적으로 바람으로 인하여 먼지가 비산되거나 화산 폭발 및 용암 분출, 삼림 화재, 해양에서의 염분 방출이나 식물 등에서 발생되기도 한다. 반면에 인위적 요인으로는 연료의 연소과정이나 제련소 및 시멘트 공장 등에서의 산업시설과 폐기물 소각 등에 의하여 영향을 받는다고 알려져 있다(문지용 등, 2001; 박성현, 2017). 다양한 과정을 통해 형성된 미세먼지 내 중금속은 인체에 흡입되어 순환기나 호흡기계 장애를 일으킬 뿐만 아니라 정신질환에도 영향을 미치며, 식물인 경우에는 기공이나 토양에 흡착되어 식물 성장에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Donaldson and MacNee, 2001; Goyer, 1991).

일반적으로 조대입자에서의 미량 금속성분은 주로 토양이나 해염 등의 자연발생적 기원 성분들의 기여가 높은 반면에 미세입자에서는 주로 인위적 기원 성분들의 기여가 큰 것으로 나타난다. 선행 연구에서 PM₁₀의 금속성분 중 Al, Ca, Fe, Mn, Mg 등은 주로 지각 및 토양의 구성성분이다. 주로 토양의 비산에 의해 대기 중으로 유입되거나, 식물의 개화 시에 화분의 비산에 의해 유입되는 것으로 조사되고 있다. 그 중 Fe는 지각 구성 물질 중 네 번째로 많은 물질로 알려져 있으며, 암석의 풍화 작용과 같은 토양에서 기인하여 자연적으로 발생하는 경우와 연료의 연소과정, 산화철 비산 등과 같은 인위적 오염원으로부터 기인한다(전병일 등, 2005).

Ni, V 등은 연료의 연소과정, Pb 성분은 연료의 연소 및 제련공정을 포함한 산업시설의 전반적인 공정과정에서 발생되며, Cu, Zn 등은 도로 주행 시 타이어의 마모 및 마찰 등으로 인하여 발생한다(Choi, 2006; 문지용 등, 2001). 또 Na, K, Mg 등은 주로 해염에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다(Fang *et al.*, 2005; Oravisjärvi *et al.*, 2003).

본 연구에서는 국내 배경지역인 고산측정소에서 채취한 PM₁₀ 시료를 대상으로 20여종의 원소성분을 분석하였다. 이 중 황사, 연무, 박무를 제외한 비현상일(n=492)의 농도를 Table 8에 나타내었다. 분석된 각 원소성분의 평균농도는 S > Na > Al > Fe > Ca > Mg > K > Zn > Ti > Pb > Cr > Ni > Mn > V >

Cu > Sr > Ba > Co > Mo > Cd 순으로 높게 조사되었다.

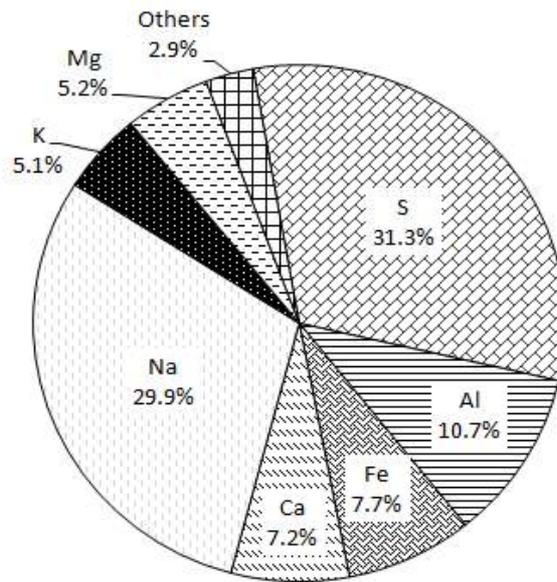
이 중 인위적 기원 성분인 S 농도가 1383.5 ng/m³로 가장 높게 나타났고, 그 다음으로는 해염 기원의 Na 농도가 1318.0 ng/m³로 높은 농도를 보였다. 또한 토양 기원 성분인 Al, Fe, Ca 농도는 각각 471.8, 340.9, 316.5 ng/m³로 조사되었다. 토양과 해양의 동시 기원을 나타내는 Mg은 230.1 ng/m³의 농도를 나타내었다. 또 토양 및 생체소각 등으로 인해 유입되는 것으로 알려진 K은 224.1 ng/m³의 농도를 보였다. Zn는 40.2 ng/m³의 농도를 나타내었고, 주로 연료나 타이어 마모 등 자동차에 의한 오염원으로 알려져 있다. Ti은 17.1 ng/m³의 농도를 보였으며, 미량의 지각원소로 알려져 있다. 또 Cr, V, Ni은 각각 12.6, 5.5, 10.7 ng/m³으로 조사되었으며, 이들은 주로 오일 연소 및 금속의 부식과 마모에 의해 배출되는 것으로 보고되고 있다(이재윤, 2017; 김기주 등, 2014). Pb은 16.1 ng/m³로 연료 연소, 산업시설에서의 공정과정에서 발생하며 특히 차량 연료 연소 과정에서 발생한다. 이에 우리나라는 1988년부터 무연휘발유를 사용하도록 규제하고 있어 현재 사용하는 휘발유에는 Pb 성분이 없으나, 도로 주변에서는 여전히 높은 농도를 보이는 경우도 있다(박성현, 2017; 전해리 등, 2012). 이 외에 미량 중금속 성분인 Mn, Ba, Cu, Sr, Mo, Co, Cd 등은 각각 10.1, 3.6, 4.9, 3.6, 1.9, 2.2, 0.6 ng/m³로 낮은 수준의 농도를 보였다.

또한 PM₁₀의 원소성분 조성을 Figure 5에 도시하였다. 그림과 같이 해염 기원 성분으로 알려진 Na, Mg이 35.1%, 인위적 기원 성분(S, Zn, Pb, Ni)이 32.9%, 토양성분(Al, Fe, Ca)이 25.6%의 조성을 나타내었고, 이들 성분들은 전체 중 93.6%로 대부분을 차지하고 있는 것으로 확인되었다.

Table 8. Concentrations of elemental species in PM₁₀ aerosols.

Species	Concentration (ng/m ³)				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
S	1383.5	1256.6	1027.1	12905.4	5.8
Al	471.8	1497.7	252.3	31308.9	3.1
Fe	340.9	353.3	227.5	3350.9	8.8
Ca	316.5	457.3	192.9	6953.4	1.5
Na	1318.0	1298.1	968.0	10011.7	17.4
K	224.1	282.8	154.4	2902.7	4.2
Mg	230.1	190.7	180.0	1849.5	6.8
Ti	17.1	19.4	12.4	231.5	0.1
Mn	10.1	11.1	6.8	116.4	0.0 ₂
Ba	3.6	3.6	2.6	38.3	0.0 ₂
Sr	3.6	4.1	2.7	52.1	0.0 ₁
Zn	40.2	61.7	22.0	613.8	BDL
V	5.5	14.3	3.3	225.5	0.0 ₅
Cr	12.6	24.8	4.2	273.0	0.0 ₀₂
Pb	16.1	18.5	11.1	146.5	0.0 ₄
Cu	4.9	6.9	2.8	58.5	0.1
Ni	10.7	22.7	5.4	293.4	BDL
Co	2.2	4.9	0.3	55.3	0.0 ₀₁
Mo	1.9	6.4	0.4	104.4	BDL
Cd	0.6	0.6	0.4	4.4	0.0 ₀₁

BDL: Below Detection Limit



Others : Ti (0.4%), Mn (0.2%), Ba (0.1%), Sr (0.1%), Zn (0.9%),
 V (0.1%), Cr (0.3%), Pb (0.4%), Cu (0.1%), Ni (0.2%),
 Co (0.1%), Mo (0.04%), Cd (0.01%)

Figure 5. Composition ratio of elemental species in PM₁₀ aerosols.

3.1.3 연도별 PM₁₀ 성분 농도 비교

고산지역의 미세먼지 성분의 장기 변동 추세를 조사하기 위하여 2000년부터 2015년까지 16년 동안 기상현상(황사, 연무, 박무, 강수일)을 제외한 PM₁₀의 이온 성분 농도를 연도별로 비교하였고, 그 결과를 Table 9에 나타내었다.

먼저 Table 9와 같이 PM₁₀의 연도별 평균농도를 성분별로 비교해 보면, 주요 이온 성분들 중에서는 nss-SO₄²⁻가 2000년부터 2015년까지 16년간 평균 5.29 µg/m³로 가장 높은 농도를 나타내었다. 연도별로는 2008년에 가장 높고, 상대적으로 2003년에 가장 낮은 경향을 보였다. 그리고 2000년부터 2006년까지는 지속적으로 증가하는 경향을 나타내지만 2006년 이후부터는 감소하는 경향을 나타내었다. 또 Figure 6의 결과와 같이 16년간의 장기 변동 추이를 보면, 추세선의 기울기가 0.14로 증가하는 경향을 보이는 것으로 조사되었다.

NO₃⁻의 농도는 16년간의 평균 농도가 2.73 µg/m³를 나타내었고, 연도별로는 2011년에 가장 높고, 2001년에 가장 낮은 경향을 보여 nss-SO₄²⁻와 비슷한 경향을 보이는 것으로 조사되었다. 그러나 16년간의 장기 변동 추이를 확인하면, Figure 6과 같이 추세선의 기울기가 0.16으로 nss-SO₄²⁻ 보다 다소 큰 증가 추세를 나타내고 있다. 또한 nss-SO₄²⁻와는 달리 2006년 이후 지속적으로 증가하는 것으로 조사되었다. NH₄⁺ 성분의 경우에는 16년간 평균 농도가 1.98 µg/m³를 나타내었고, 연도별로 2008년이 가장 높고, 2002년이 가장 낮은 농도를 보였다. 이러한 변화는 농도가 낮았을 때 다소 차이는 있으나 대체적으로 다른 두 성분과 유사한 변동 추이를 나타내고 있다. 16년간의 장기 변동 추이는 추세선의 기울기가 0.06으로 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻에 비해 낮은 변화를 보이는 것으로 조사되었다.

한편 PM₁₀에서 nss-Ca²⁺ 성분의 농도변화를 보면, 16년간의 평균 농도는 각각 0.26, 0.10 µg/m³로 2008년에 가장 높고, 2003년에 가장 낮은 결과를 나타내었다.

반면에 Na⁺, Cl⁻, 그리고 Mg²⁺ 농도는 2008년 이후부터 농도가 크게 증가하는 경향을 보이고 있다. 이처럼 큰 변화를 보이는 것은 이전까지는 Cyclone (URG Co., Model URG-2000-30EH)을 사용하여 수동으로 시료를 채취하였고, 초기유속을 16.7 L/min이 되도록 조절하였다. 그러나 2008년 3월 이후에는 자동 PM₁₀/PM_{2.5} Sequential Air Sampler를 이용하였고, 초기부터 종료 시까지 MFC 유량계로 일정하게 16.7 L/min 유속을 유지시켰다. 따라서 수동방법의 경우 시간

이 경과하면 유량이 감소하지만, 자동채취 시에는 초기부터 종료 시까지 유량변화 없이 일정한 유속을 유지하였다. 이러한 이유로 미세입자(fine particle)에 분포하는 성분들은 큰 변화가 없으나 조대입자(coarse particle)에 분포하는 해양성분들의 경우 PM_{10} 에서 훨씬 더 농도를 나타내는 것으로 추정된다.

또한 주요 이온성분의 연도별 조성을 Figure 7에 나타내었다. Figure 8과 같이 2008년 이전에는 2차 오염물질인 NH_4^+ , NO_3^- , $nss-SO_4^{2-}$ 의 조성이 큰 것으로 나타났다으나, 2008년부터 이들 성분의 조성이 크게 감소하는 나타났다. 이는 2008년 이전에 시료 채취 장비의 유량이 일정하지 않아 Na^+ , Cl^- 의 농도가 낮아서 다른 성분들의 조성이 상대적으로 높게 나타난 것으로 판단된다. 특히 2차 오염물질 중 NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$ 의 경우 2008년부터 상대적으로 조성이 감소하는 것으로 나타났다.

Table 9. Annual mean concentrations of ionic species in PM₁₀ aerosols during 2000–2015.

Year	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	nss-Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	nss-SO ₄ ²⁻
2000	0.35	2.20	0.46	0.07	0.13	0.22	1.88	6.11
2001	0.26	1.24	0.13	0.07	0.10	0.20	0.64	3.49
2002	0.50	1.00	0.16	0.07	0.16	0.51	1.30	2.59
2003	0.32	1.03	0.03	0.04	0.04	0.27	1.12	2.18
2004	0.58	1.89	0.22	0.07	0.16	0.35	4.04	3.76
2005	0.32	1.60	0.19	0.21	0.33	0.29	1.04	4.60
2006	0.43	2.67	0.25	0.06	0.20	0.28	1.55	5.38
2007	0.34	1.44	0.21	0.08	0.24	0.27	1.26	3.95
2008	2.84	2.72	0.33	0.36	0.55	3.98	3.81	8.31
2009	2.10	1.82	0.30	0.28	0.24	2.11	2.56	6.04
2010	2.47	1.70	0.32	0.31	0.35	2.71	3.46	5.42
2011	1.77	2.51	0.35	0.28	0.40	1.95	4.69	6.67
2012	2.27	2.62	0.25	0.26	0.20	2.66	3.86	5.75
2013	2.78	2.01	0.35	0.31	0.25	3.29	2.53	4.94
2014	2.43	2.27	0.33	0.33	0.34	3.36	2.64	5.28
2015	2.10	2.08	0.28	0.31	0.30	2.60	3.12	5.09
Mean	1.79	1.98	0.28	0.24	0.26	2.04	2.73	5.29

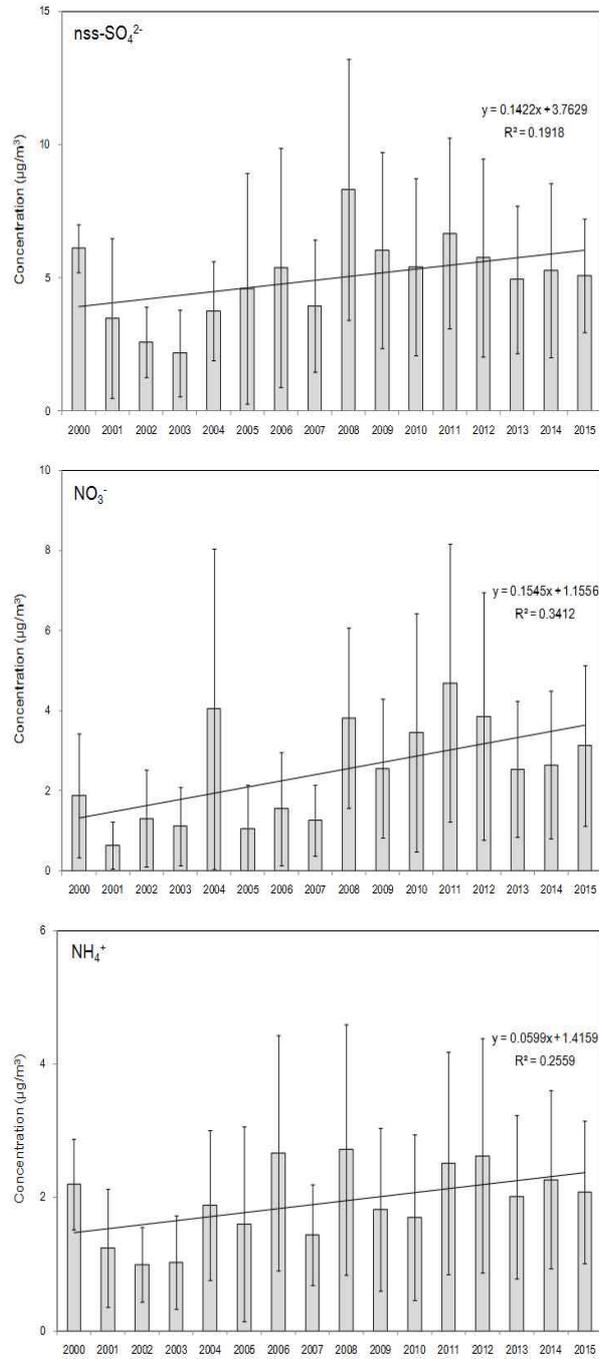


Figure 6. Long-term variations of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ in PM₁₀ aerosols between 2000 and 2015.

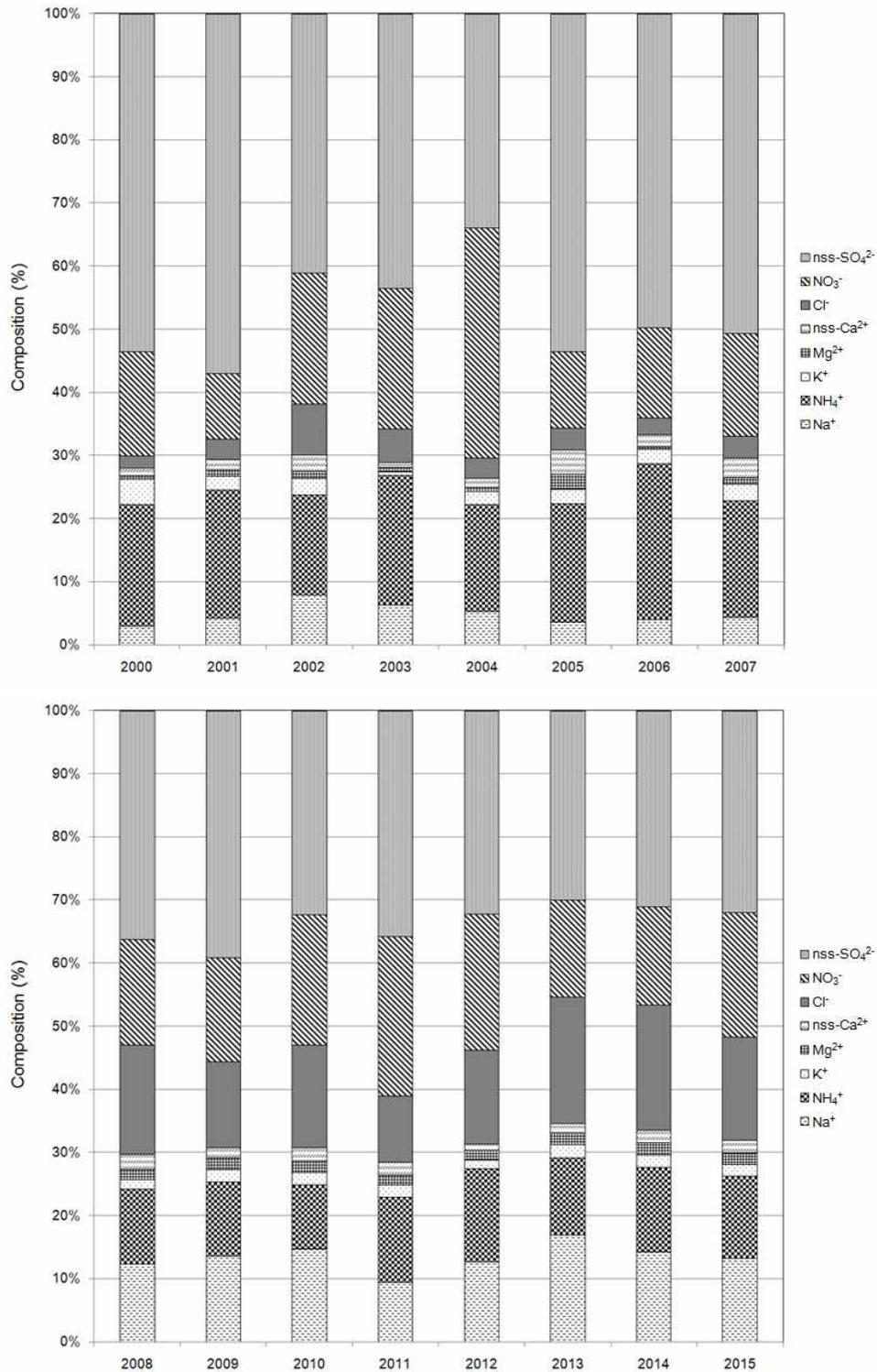


Figure 7. Long-term variations of ionic composition in PM₁₀ aerosols between 2000 and 2015.

또한 PM₁₀ 원소성분 분석결과를 2008년부터 연도별로 비교하여 Table 10에 나타내었다. PM₁₀ 원소성분 중에는 S 농도가 1383.5 ng/m³로 가장 높고, 2008년에 최대, 2011년에 최소 농도를 나타내었다. 반면에 대표적인 해염의 주요 성분인 Na, Mg은 측정기간 동안의 평균 농도가 각각 1318.0, 230.1 ng/m³의 값을 보였으며, Na은 S와 마찬가지로 2008년에 높고 2011년에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 반면에 Mg은 2010년에 최대, 2012년에 최소 농도를 나타내었다.

토양 기원 성분인 Al, Fe, Ca은 연도별로 각각 2014, 2011, 2008년에 높고 Al과 Fe은 2012년, Ca은 2013년에 상대적으로 낮은 경향을 보였으며, 측정기간 동안 평균 농도는 각각 471.8, 340.9, 316.5 ng/m³를 나타내었다. 그리고 토양 기원 및 생체소각(biomass burning)의 K 성분은 연도별로 2011년에 가장 높고 2013년에 가장 낮았으며, 측정기간 동안 평균 농도는 224.1 ng/m³의 수준을 나타내었다.

반면에 위해성 중금속 성분들의 농도는 이러한 다량 성분에 비해 낮은 농도를 나타내었다. 중금속 성분 중 가장 높은 농도를 나타내는 Zn는 측정기간 동안에 40.2 ng/m³의 농도를 보였고, 연도별로 2008년에 가장 높았으며, 2015년에 가장 낮은 농도를 나타내었다. Pb의 경우에는 연도별로 2010년에 가장 높고 상대적으로 2013년에 가장 낮은 농도를 보였으며, 평균 농도는 16.1 ng/m³의 값을 나타내었다.

Pb는 Cd, Hg와 더불어 EPA에서 유력한 발암물질로 규정하고 있고, WHO 및 유럽연합에서는 대기환경기준으로 연평균 500 ng/m³로 지정하였으며, 국내에서도 WHO와 유럽연합의 기준과 동일한 기준으로 Pb를 관리하고 있다. 흔히 지각에서 널리 발견되는 금속이지만 석탄이나 석유와 같은 화석 연료 연소 및 쓰레기를 소각할 경우에도 발생하기도 하며, 일반적으로 안정한 원소이나 산화된 상태에서 작은 입자로 공기 중에 존재하기도 한다(고희정, 2010). 이러한 Pb는 1986년 이후부터 무연휘발유를 사용하도록 규제하면서 배출량이 감소하고 있으며, 제주도 고산지역에서도 2008년부터 꾸준히 감소하는 경향을 보이고 있다.

이 외에도 Cr, Cd, Ni 등의 중금속은 평균 농도가 각각 12.6, 0.6, 10.7 ng/m³의 농도를 나타내며, 다량 성분이나 Zn와 Pb 성분보다도 훨씬 낮은 농도를 보이는 것으로 조사되었다.

Table 10. Annual mean concentrations of elemental species in PM₁₀ aerosols during 2008–2015.

Year	Concentration (ng/m ³)																			
	S	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Cr	Pb	Cu	Ni	Co	Mo	Cd
2008	2384.5	846.8	455.3	816.1	1748.7	376.7	346.9	17.5	15.4	4.9	5.5	83.1	6.1	26.1	21.4	5.8	26.9	2.0	1.9	1.4
2009	2113.5	426.2	452.5	377.4	1522.4	319.8	256.3	20.1	11.2	5.1	6.2	55.5	4.0	19.0	23.2	8.8	11.8	4.9	3.2	0.7
2010	1001.3	486.0	423.7	263.2	1106.6	232.4	202.9	15.9	17.4	3.7	3.1	43.8	3.0	11.6	34.4	7.4	20.8	6.4	6.8	0.5
2011	803.0	251.7	454.4	272.2	911.6	217.9	182.9	13.2	14.1	3.0	2.0	52.2	2.4	15.8	15.1	4.8	7.9	0.5	0.5	0.2
2012	1113.7	242.3	219.8	301.6	1154.5	140.8	205.5	20.9	6.8	3.1	1.9	47.6	15.6	16.2	9.4	3.3	8.8	0.2	0.3	0.1
2013	752.5	299.6	186.9	181.3	1290.2	102.1	200.6	17.0	4.6	2.2	1.8	14.1	3.8	4.3	5.7	2.0	4.7	0.2	0.3	0.1
2014	1418.4	1189.6	324.5	260.5	1463.4	210.0	269.0	23.6	8.8	2.7	2.6	18.3	6.2	5.1	8.4	2.1	7.4	0.3	0.4	0.9
2015	1175.1	258.5	171.8	206.3	1254.6	184.9	194.2	3.1	4.0	2.7	3.8	10.1	3.6	1.7	6.1	1.4	2.1	0.1	0.3	0.8
Mean	1383.5	471.8	340.9	316.5	1318.0	224.1	230.1	17.1	10.1	3.6	3.6	40.2	5.5	12.6	16.1	4.9	10.7	2.2	1.9	0.6

3.1.4 계절별 PM₁₀ 성분 농도 비교

대기 미세먼지의 화학 조성은 기상조건이나 배출원에 따라 다소 차이를 보인다. 특히 제주도 고산지역은 국지적인 오염원이 적고 외부에서 장거리 이동되는 오염물질의 영향을 많이 받는 지역으로 알려져 있다. 따라서 기상상태에 따라 미세먼지의 화학 조성이 차이를 보이며, 이를 확인하기 위해 계절별로 성분별 농도 및 조성을 비교해 볼 필요가 있다. 본 연구에서는 고산지역 PM₁₀ 성분의 계절별 특성을 비교하기 위해 수용성 이온 성분의 농도를 계절별로 나누어 비교하였고, 그 결과를 Table 11와 Figure 8에 수록하였다. 그리고 이들의 조성을 Figure 9에 나타내었다.

PM₁₀의 이온 성분들 중에서 가장 농도가 높은 nss-SO₄²⁻의 계절별 농도는 표와 그림의 결과와 같이 봄철에 5.87 µg/m³로 가장 높은 농도를 보였다. 일반적으로 SO₄²⁻는 화석 연료 사용량과 관련이 크기 때문에 도시 지역에서는 연료 사용량이 많은 겨울철에 농도가 상승하는 것으로 알려져 있다. 본 연구가 실시된 고산 지역의 경우에는 봄 다음으로 겨울철에 높은 농도를 나타내어 도시 지역과 유사한 결과를 나타내었다. 고산 지역에서 nss-SO₄²⁻가 봄철에 높은 농도를 나타내는 것은 편서풍이 우세한 봄철에 외부에서 장거리 유입되는 오염물질의 영향을 받기 때문인 것으로 추정된다.

제주 지역은 대체적으로 봄철에는 북서 계절의 풍향이 주류를 이루고, 여름철에는 남동 계절, 가을철에는 북동 계절, 겨울철에는 북풍이 주류를 이루는 것으로 알려져 있다. 봄철의 경우, 북서풍의 영향으로 중국 대륙에서 이동하는 오염물질이 고산지역 대기질에 영향을 미친 것으로 판단된다. 또 Kim 등(2017)의 연구에서 제주지역은 연평균 90% 이상이 외부에서 유입되는 오염물질의 영향을 받는 것으로 조사되었고, 그 중에서 봄철의 경우에는 약 88~101%의 영향을 받는 것으로 나타났다.

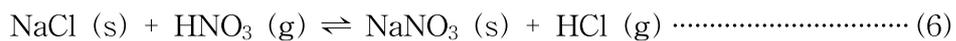
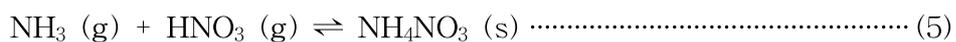
겨울철에 nss-SO₄²⁻의 농도가 높은 것은 난방 사용 등으로 인해 화석 연료의 사용이 증가하고 계절풍의 영향으로 중국 대륙에서 이동하는 오염물질의 영향을 받은 것으로 판단된다. 특히 제주지역의 경우에는 난방사용이 증가하는 12월과 1월에 외부에서 유입되는 오염물질의 영향이 95% 이상인 것으로 나타나고 있다 (Kim *et al.*, 2017).

또한 SO_4^{2-} 의 경우에는 약 3~10% 정도가 해양의 생물학적인(biogenic) 기원이 라는 보고가 있다(부준오, 2013; Arimoto *et al.*, 1996). 해수 중에는 DMS (Dimethyl Sulfide)가 상당량 함유되어 있어서 자연적 발생원에서 배출되는 전체 황 중 약 95%가 DMS에 유래된다고 알려져 있고, 배출된 DMS는 대기 중 광화학 반응 등을 통해 SO_4^{2-} 로 산화되는 과정을 거치게 된다(김기현 등, 1997).

이러한 산화반응은 자외선 양이 많은 시기에 활발하게 이루어지며, 본 연구가 실시된 고산 지역에서도 주변 해양에서 여름철 광화학 반응을 통해 DMS의 산화 반응이 일어나 SO_4^{2-} 의 농도에 영향을 미친 것으로 판단된다. 이외에도 여름철에 nss- SO_4^{2-} 의 농도에 영향을 주는 요인으로는 기온 상승으로 인해 2차 입자로의 빠른 전환과도 관계가 있는 것으로 보인다. SO_4^{2-} 의 생성 메커니즘에서 대기 중 SO_2 이 SO_4^{2-} 형태로 산화되는 과정은 태양광의 세기($\text{SO}_2 + h\nu \rightarrow \text{SO}_2^*$, $\text{SO}_2^* + \text{O}_3^* \rightarrow \text{SO}_3$)나 대기 중 수분의 영향($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$)을 강하게 받는 것으로 알려져 있다(김영덕 등, 2002).

특히 여름철은 6월을 제외한 경우에 호우기인 7월과 8월에 농도가 크게 감소하나, 6월을 포함한 여름철의 농도의 경우에는 겨울철보다 높은 농도를 보이는 것으로 확인되었다. 이는 6월에 중국대륙에서 유입되는 바람에 의해 nss- SO_4^{2-} 농도가 아주 높아지고 이로 인해 여름철 농도에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이 외에 6월에 농도가 높은 것은 온도 상승과 이러한 광화학 반응에 의한 대기 중 존재하는 SO_2 가 2차 입자로의 전환이 이루어졌고, 이 시기에 빈번히 발생하는 박무(mist) 현상에 기인한 것으로 판단된다.

NO_3^- 의 계절별 농도는 봄철에 $3.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 나타내었고, 다음으로 겨울, 가을, 여름 순으로 낮은 농도를 나타내었다. nss- SO_4^{2-} 와 마찬가지로 전구물질인 질소산화물이 산화반응을 거쳐 생성된 2차 오염물질이며, 질소산화물은 주로 자동차와 에너지 사용량과 상관성이 큰 물질이다. 이러한 NO_3^- 는 아래의 반응을 거쳐 에어로졸에 주로 질산염 상태로 존재하게 된다(강공언, 2008).





일반적으로 NO_3^- 는 에너지 사용량과 관련이 크기 때문에 봄보다는 겨울철에 높은 농도를 보이는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 겨울보다는 봄철에 농도가 더 높은 경향을 보이고 있다. 이는 nss-SO_4^{2-} 와 마찬가지로 편서풍이 우세한 봄철에 외부에서 유입되는 오염물질이 영향을 미친 것으로 판단된다. 봄철에 비해 낮은 농도이지만 겨울철에 NO_3^- 의 농도가 높은 것은 난방 연료와 같은 에너지 사용량 증가와 관련이 큰 것으로 추정된다.

NH_4^+ 의 경우, nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 와 유사하게 봄철($2.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$)과 겨울철($2.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 높은 값을 나타내고 있으며, 가을($1.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 여름철($1.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 순으로 낮은 값을 보였다. 이는 계절별 풍향의 영향과 강수에 의한 세정효과에 의해 계절별로 농도 차이를 보이는 것으로 판단된다. 이들 인위적 기원 성분(nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)의 조성을 계절별로 확인한 결과, 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 70.4, 62.6, 65.4, 60.7%를 보였다. 이는 앞서 확인한 결과와 같이 봄철 북서풍에 의해 대륙으로부터 오염물질이 유입이 되어 이들의 조성이 높아진 것으로 추정된다.

해염 성분인 Na^+ , Cl^- 는 겨울철에 $2.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $2.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 나타내었다. 연구기간에 계절별 해염 성분의 조성은 각각 19.3, 27.8, 23.5, 29.4%이었고, 겨울철에 가장 높은 조성을 보이는 것으로 보아 겨울철 강한 바람에 의한 해염 입자의 비산이 많이 일어난 것으로 판단된다(부준오, 2013; 박경운 등, 1994).

토양 성분인 nss-Ca^{2+} 은 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 0.36, 0.12, 0.26, $0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, 봄철과 겨울철에 높은 농도를 보였다. 조성에서도 마찬가지로, 봄철에 2.2%로, 여름철이나 가을철에 비해 높은 조성을 나타내었다. 이처럼 봄철에 토양 기원의 nss-Ca^{2+} 의 농도가 높은 것은 다른 성분들과 마찬가지로 제주지역의 계절별 주 풍향과 관련이 큰 것으로 추정된다. 봄철의 경우에 북서 계절의 바람으로 인해 대륙에서 이동한 토양 입자들이 대기 중으로 유입되어 농도에 영향을 미친 것으로 추정된다(박민하 등, 2001).

Table 11. Seasonal comparison of mean concentrations of ionic species in PM₁₀ aerosols.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Spring	Summer	Fall	Winter
H ⁺	0.01	0.01	0.01	0.01
Na ⁺	1.52	1.84	1.67	2.17
NH ₄ ⁺	2.38	1.69	1.78	2.16
K ⁺	0.30	0.19	0.27	0.34
Mg ²⁺	0.21	0.26	0.23	0.26
nss-Ca ²⁺	0.36	0.12	0.26	0.28
Cl ⁻	1.65	1.95	1.80	2.81
NO ₃ ⁻	3.32	1.57	2.73	3.02
nss-SO ₄ ²⁻	5.87	4.54	5.12	5.08
HCO ₃ ⁻	0.46	0.41	0.42	0.43
F ⁻	0.01	0.02	0.01	0.02
HCOO ⁻	0.07	0.06	0.08	0.07
CH ₃ COO ⁻	0.22	0.21	0.32	0.24
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.05	0.03	0.02	0.02

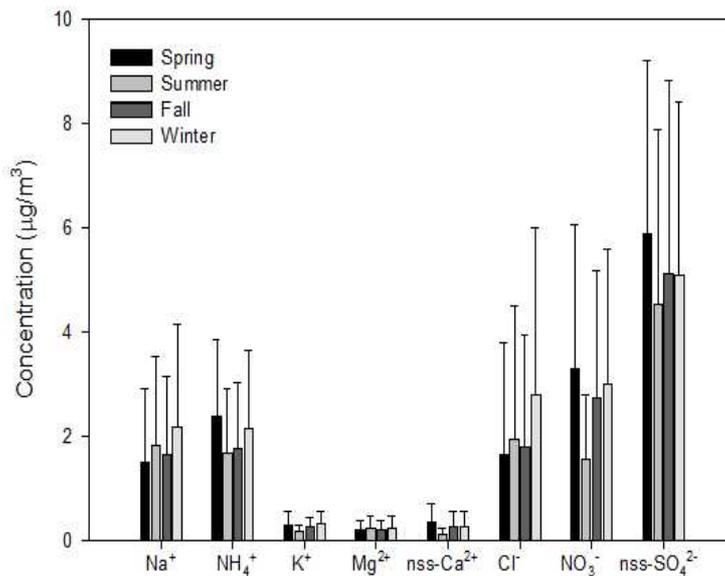


Figure 8. Seasonal comparison of mean concentrations of major ionic species in PM₁₀ aerosols.

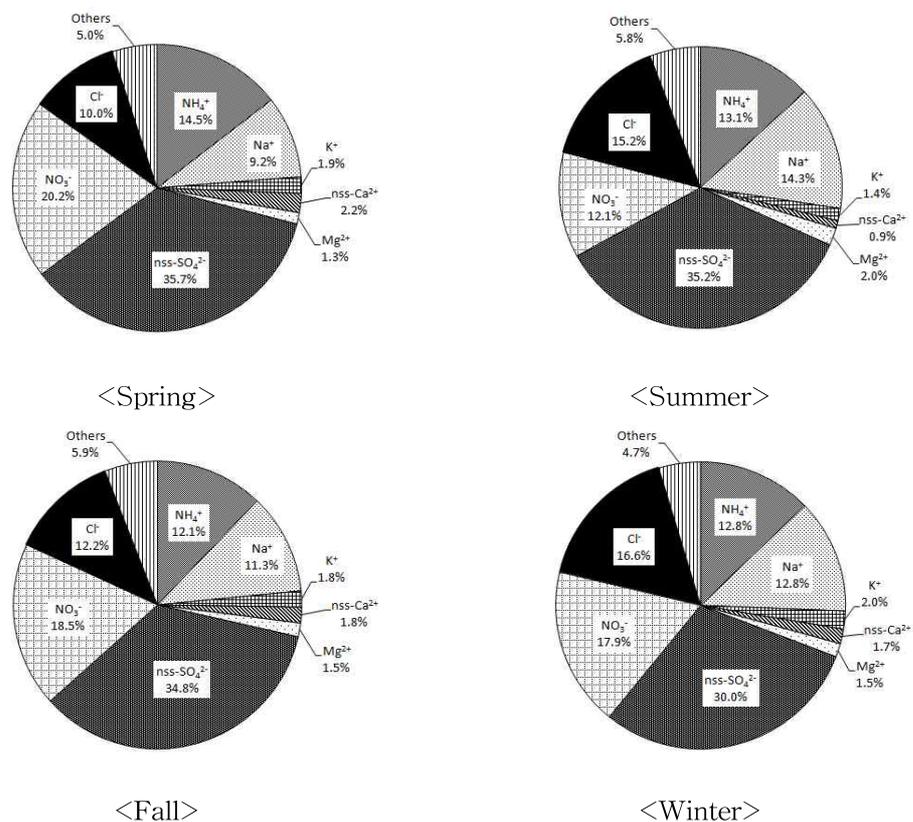


Figure 9. Composition ratios of ionic species in PM₁₀ aerosols during spring, summer, fall and winter seasons.

또한 PM₁₀의 원소성분에 대한 계절별 평균 농도를 Table 12와 Figure 10에 수록하였고, 이들의 계절별 조성을 Figure 11에 나타내었다.

먼저 원소성분 중 인위적 기원의 주요 성분들의 농도를 계절별로 확인한 결과, S의 농도는 봄, 여름, 가을, 겨울철에 각각 1518.5, 1483.1, 1439.3, 1149.6 ng/m³로, 봄철에 가장 높게 나타났다. Zn는 봄과 겨울철에 각각 46.8 ng/m³로 높은 농도를 나타냈고, Pb는 봄철에 21.7 ng/m³로 높게 나타났다. 이처럼 인위적 기원 성분들은 대체적으로 사계절 중 봄철과 겨울철에 가장 높은 경향을 보였다. S는 대부분 연료의 연소과정을 통해 배출되는 대표적인 인위적인 오염성분이며, Zn은 차량 및 연소과정에서 발생하고, 소각과정에서도 발생하는 것으로 알려져 있다 (Chow, 1995). Pb은 주로 자동차 배기가스에서 발생되며, 금속 산업, 소각, 석탄 연소과정 등에서도 발생하여 대기 미세먼지에 영향을 미친다(Fang *et al.*, 2005; Oraviisjarvi *et al.*, 2003). 이들 인위적 기원 성분들의 계절별 조성 비교에서는 농도 비교에서와는 달리 여름철에 39.0%, PM_{2.5}에서는 가을철에 61.3%로 가장 높은 조성을 보였다.

한편 해양 기원 성분인 Na, Mg 등의 성분을 계절별로 비교한 결과, Na의 농도는 겨울철에 1609.8 ng/m³로 가장 높은 값을 나타내었고, Mg의 농도는 봄철에 261.0 ng/m³로 높은 값을 보였다. 또한 토양 기원 성분 중 Al은 겨울철(679.8 ng/m³)에 높은 농도를 나타내었고, 이는 가장 농도가 낮은 여름철(261.8 ng/m³)보다 2.6배 높은 값을 보였다.

Fe은 봄철(483.1 ng/m³)에 성분의 농도가 높게 조사되었으며, Ca 성분도 마찬가지로 봄철(517.6 ng/m³)에 가장 높은 농도를 보였다. 봄철이나 겨울철에 해양이나 토양 기원 성분들이 높은 농도를 나타내는 것은 풍향의 영향이 가장 큰 요인인 것으로 보인다. Na⁺, Cl⁻, nss-Ca²⁺ 등과 마찬가지로 두 계절의 풍향에 의해 해양이나 토양 성분이 비산되어 대기 중으로 유입되는 것으로 추정된다(전병일 등, 2005). 이들의 조성을 확인한 결과, 해양 기원 성분은 겨울철에 39.3%의 조성을 보였고, 토양 기원 성분은 봄철(33.2%)에 높은 조성을 나타내었다.

위해 중금속 성분인 Cr, Cd의 계절별 농도를 살펴보면 농도 차이는 크지 않았으나, 대체적으로 Cr은 여름철(17.0 ng/m³)에 높았고, 농도가 낮았던 봄철에 비해 약 1.7배 높은 값을 나타내었다. Cd은 봄철(0.7 ng/m³)에 높은 농도를 나타내었

다. 특히 중금속 성분들은 분해가 어렵고 대기 중 체류기간이 길어 장거리 이동되는 특징을 지니고 있다. 이러한 특징으로 오염물질 배출이 거의 없는 북극의 물개, 북극곰 등에서도 미량 독성 유해물질 검출이 지속적으로 보고되고 있다. 이는 다른 지역에서 배출된 독성 물질이 침적과 휘발을 반복하면서 이동하는 가운데 기온이 상대적으로 낮은 극지방에 축적됨으로써 나타나게 되는 현상이다 (김영성, 2003; Jone *et al.*, 1999). 이들 물질들은 생태계의 먹이사슬을 따라 위로 올라갈수록 농축되기 때문에 먹이사슬의 상부에 위치한 인간에게 매우 유해하다 (김영성, 2003).

Cr의 주요 오염원은 건축자재, 금속 산업 등이며, 이 외에도 자동차 브레이크 라이닝 마모에서도 발생한다. Cd의 경우에는 철강 산업이나 석탄 연료 사용, 쓰레기 소각 등으로 인하여 대기 중 농도가 증가하게 된다(Hopke, 1985). 그러나 이 두 성분은 인위적인 오염원 외에도 토양이나 광석을 구성하는 등의 자연적 기원을 동시에 나타내므로, 배출원에 대한 규명이 필요하며, 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

Table 12. Seasonal comparison of mean concentrations of elemental species in PM₁₀ aerosols.

Species	Concentration (µg/m ³)			
	Spring	Summer	Fall	Winter
S	1518.5	1483.1	1439.3	1149.6
Al	632.2	261.8	338.6	679.8
Fe	483.1	311.8	289.9	333.2
Ca	517.6	219.9	273.0	299.1
Na	1098.1	1230.9	1257.2	1609.8
K	251.0	143.5	200.5	288.2
Mg	261.0	190.7	215.6	253.7
Ti	23.4	15.0	15.0	17.3
Mn	14.8	6.8	9.6	9.6
Ba	4.9	2.9	3.2	3.6
Sr	4.3	3.3	3.5	3.4
Zn	46.8	41.8	31.7	46.8
V	5.1	7.9	4.4	5.7
Cr	10.7	17.0	11.0	13.5
Pb	21.7	12.4	15.9	14.8
Cu	7.3	4.8	4.0	4.7
Ni	13.0	15.5	8.7	9.0
Co	3.3	3.7	1.7	1.3
Mo	2.9	4.3	1.1	1.0
Cd	0.7	0.5	0.6	0.4

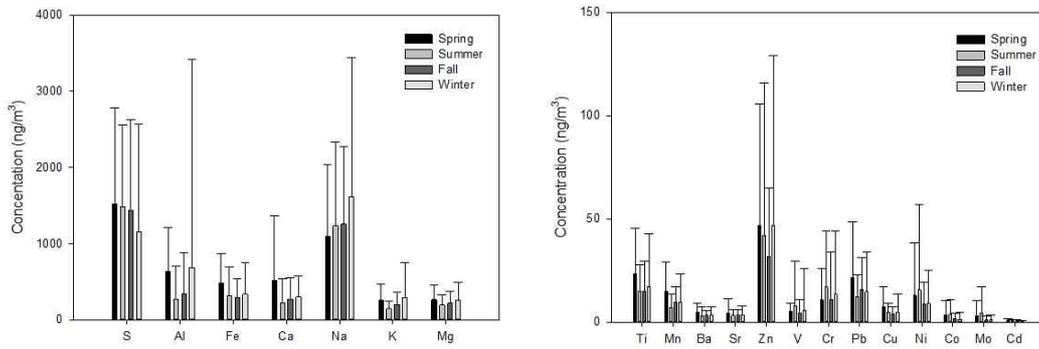


Figure 10. Seasonal comparison of mean concentrations of elemental species in PM₁₀ aerosols.

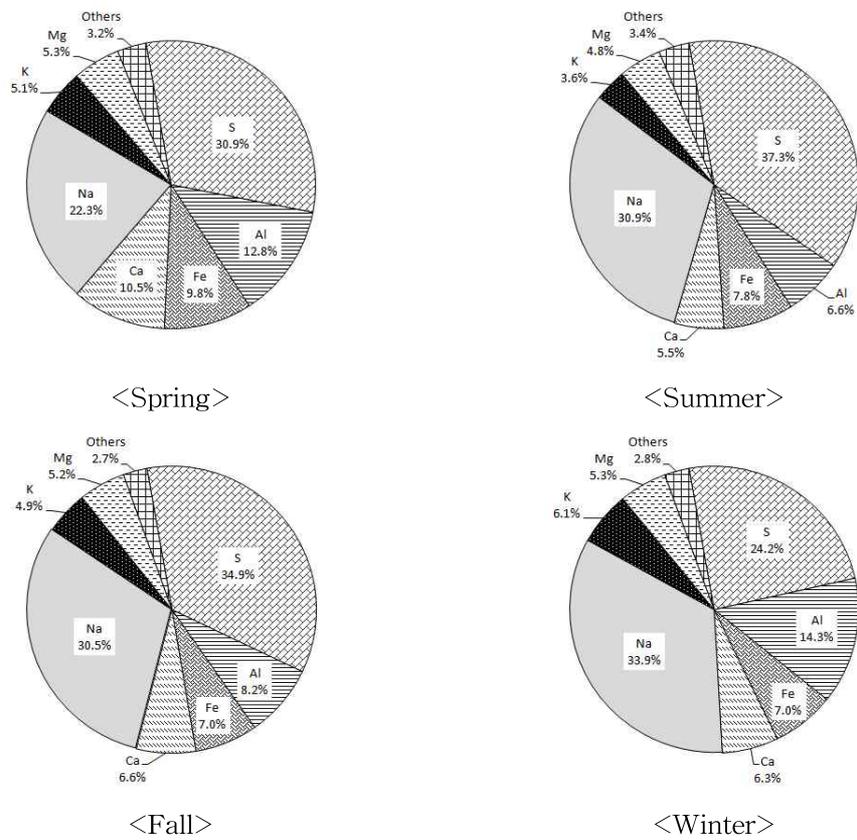


Figure 11. Composition ratios of elemental species in PM₁₀ aerosols during spring, summer, fall and winter seasons.

3.1.5 월별 PM₁₀ 성분 농도 비교

PM₁₀의 주요 수용성 성분의 농도로 월별 특성 및 변화를 비교하기 위하여 각 성분의 농도를 월별로 평균하였고, 그 결과를 Table 13에 나타내었다. 수용성 이온 성분 중 nss-SO₄²⁻가 가장 높은 농도를 보였다. nss-SO₄²⁻의 농도는 월별로 Jun > May > Apr > Mar > Jan > Sep > Oct > Nov > Dec > Feb > Jul > Aug 순으로, 6월(7.39 µg/m³)에 가장 높고, 8월(4.43 µg/m³)에 가장 낮은 농도를 보였다.

특히 봄철인 3, 4, 5월에 각각 5.20, 5.64, 7.00 µg/m³로 가장 높은 6월 다음으로 높은 농도를 나타내었다. 일반적으로 nss-SO₄²⁻가 겨울철에 높은 농도를 나타내는 것으로 알려져 있으나, 본 연구에서와 같이 3~5월에 농도가 높은 것은 봄철에 주로 북서풍의 영향을 받아 중국 대륙에서 장거리 이동되는 오염물질의 영향을 받은 것으로 추정된다. 그리고 이 경우, 봄철 황사의 영향으로 nss-SO₄²⁻가 CaSO₄ 형태로 전환되어 존재할 것으로 판단된다.

또한 6월에 nss-SO₄²⁻ 농도가 높은 원인은 앞서 계절별 비교에서 언급한 바와 같이 해양에서 발생한 황화합물의 영향과 전구물질인 SO₂의 2차 입자로의 전환과 연관이 클 것으로 보인다. 기온이 높은 여름철에는 광화학 반응이 활발하게 진행되며, SO₄²⁻ 입자의 생성이 빠르게 이루어지게 된다. 여기에 승화성이 높은 NH₄NO₃ 등의 물질이 가스상으로 휘산된 후, 가스상의 NH₃는 결합력이 강한 SO₄²⁻와 결합하여 입자 크기가 작은 미세입자에서 (NH₄)₂SO₄ 등과 같은 염을 생성하여 존재한다(고희정, 2010). 반면에 8월에 농도가 가장 낮은 것은 강수에 의한 세정효과로 인하여 농도가 낮아진 것으로 추정된다.

NO₃⁻ 농도는 Apr > Mar > Feb > Jan > Oct > Sep > Dec > May > Nov > Jun > Jul > Aug 순으로, 4월(3.54 µg/m³)에 가장 높고 8월(1.34 µg/m³)에 가장 낮은 농도를 보였다. 봄철인 3월과 4월에 NO₃⁻의 농도가 높은 것은 nss-SO₄²⁻와 마찬가지로 편서풍에 의한 월경성 대기 오염물질의 장거리 이동과 연관된 것으로 판단된다.

NH₄⁺ 농도는 May > Jun > Jan > Apr > Feb > Mar > Dec > Oct > Sep > Nov > Jul > Aug 순으로, 5월(2.65 µg/m³)에 가장 높고 8월(1.37 µg/m³)에 가장 낮은 농도를 보였다. NH₄⁺은 농업 활동에 사용하는 비료 및 동물의 배설물,

식물의 부패 등에 의해 발생한 NH_3 의 양이 증가하면서 발생하는데, 일반적으로 기온이 상승하는 봄철과 여름철에 그 농도가 증가하는 것으로 알려져 있다(고희정, 2010). 본 연구 결과에서 5월에 가장 농도가 높게 나타났으며, 이 시기에 성분의 농도가 증가하는 것은 기온 상승에 따른 생물학적 활성 및 농업 활동 등에 의한 것으로 추정된다.

한편 nss-Ca^{2+} 의 농도는 $\text{Mar} > \text{Apr} > \text{Oct} > \text{May} > \text{Dec} > \text{Jan} > \text{Feb} > \text{Sep} > \text{Nov} > \text{Jun} > \text{Jul} > \text{Aug}$ 순으로, 3월($0.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 높고 8월($0.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$)에 가장 낮은 농도를 보였다. 다른 성분과 마찬가지로 nss-Ca^{2+} 가 3, 4월에 가장 높은 것은 이 시기의 풍향이 주로 북서 계열이고, 대륙에서 이동하는 토양 입자의 영향을 받기 때문이다.

Table 13. Monthly mean concentrations of ionic species in PM₁₀ aerosols between 2000 and 2015.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)											
	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
H ⁺	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
Na ⁺	1.79	2.23	2.20	1.27	1.25	1.42	2.62	1.63	1.79	1.63	1.62	2.41
NH ₄ ⁺	2.44	2.31	2.23	2.33	2.65	2.56	1.40	1.37	1.80	1.81	1.74	1.90
K ⁺	0.36	0.36	0.36	0.32	0.21	0.26	0.17	0.15	0.22	0.27	0.30	0.32
Mg ²⁺	0.22	0.23	0.28	0.20	0.16	0.16	0.39	0.24	0.24	0.24	0.21	0.30
nss-Ca ²⁺	0.28	0.24	0.41	0.35	0.32	0.15	0.11	0.10	0.23	0.32	0.21	0.30
Cl ⁻	2.15	2.54	2.88	1.22	1.12	1.06	3.10	1.80	1.56	1.79	1.97	3.38
NO ₃ ⁻	3.05	3.51	3.52	3.54	2.70	1.91	1.63	1.34	2.87	2.89	2.41	2.78
nss-SO ₄ ²⁻	5.19	4.92	5.20	5.64	7.00	7.39	4.73	4.43	5.18	5.12	5.09	5.07
HCO ₃ ⁻	0.38	0.75	0.38	0.49	0.53	0.64	0.31	0.35	0.36	0.50	0.37	0.27
F ⁻	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
HCOO ⁻	0.06	0.06	0.06	0.09	0.06	0.05	0.04	0.08	0.07	0.08	0.09	0.09
CH ₃ COO ⁻	0.14	0.21	0.16	0.22	0.30	0.21	0.18	0.23	0.29	0.31	0.37	0.32
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.02	0.03	0.01	0.04	0.09	0.06	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01

또한 주요 원소성분에 대한 월평균 농도를 월별로 비교하여 그 결과를 Table 14에 수록하였다. 먼저 인위적 기원 성분 중 S의 농도는 PM₁₀에서 Jun > Apr > Nov > Jul > Sep > May > Oct > Mar > Dec > Aug > Feb > Jan 순으로, 6월(1949.5 ng/m³)에 가장 높은 농도를 보이고, 1월(1056.1 ng/m³)에 가장 낮은 농도를 나타내었다. 또 다른 인위적 기원 성분인 Zn은 2월에 70.5 ng/m³로 가장 높은 농도를 나타내었고, 8월에 23.5 ng/m³로 가장 낮은 농도를 나타내었다. 이처럼 인위적 기원 성분은 수용성 이온 성분과 달리 뚜렷한 계절적 특징을 보이지 않는 것으로 조사되었다.

토양 기원 성분인 Al, Fe, Ca의 월별 농도를 보면, Al은 12월(1045.4 ng/m³)에 가장 높은 농도를 보였으나, Fe과 Ca은 4월에 각각 596.5, 770.8 ng/m³로 가장 높은 농도를 보였다. 이는 봄과 겨울철에 북서풍 및 북풍 계열의 바람의 영향을 강하게 받아 농도가 증가하는 것으로 추정된다.

Table 14. Monthly mean concentrations of elemental species in PM₁₀ aerosols.

Species	Concentration (ng/m ³)											
	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
S	1056.1	1110.3	1302.7	1919.2	1376.9	1949.5	1460.7	1212.2	1418.2	1325.1	1592.8	1230.3
Al	391.9	357.6	523.1	725.9	656.1	509.6	185.2	167.3	249.0	331.6	439.5	1045.4
Fe	291.9	287.7	423.0	596.5	442.1	472.5	264.5	248.7	265.9	331.9	266.2	385.2
Ca	282.8	303.8	368.6	770.8	440.3	297.3	224.8	168.4	239.8	278.5	300.8	306.4
Na	1437.7	1195.8	1365.6	1365.0	605.6	841.7	1836.1	1008.6	1146.5	1248.4	1381.7	1957.4
K	271.9	219.5	228.8	360.6	176.6	191.3	144.0	114.9	158.8	210.9	231.6	338.3
Mg	253.8	210.8	284.9	338.2	170.3	173.2	252.3	154.3	182.9	225.7	237.9	278.6
Ti	16.9	18.4	23.9	25.4	21.2	22.5	13.6	11.3	13.3	16.7	14.7	16.8
Mn	8.3	10.0	13.4	20.2	11.5	10.4	4.9	6.0	7.7	10.5	10.3	10.1
Ba	4.0	4.2	4.0	6.4	4.4	3.2	2.4	3.2	3.1	3.4	2.9	2.9
Sr	3.2	2.9	3.5	5.2	4.4	3.4	4.0	2.6	3.5	3.4	3.6	3.8
Zn	46.1	70.5	44.1	69.7	29.4	38.8	68.1	23.5	30.2	28.8	36.4	33.3
V	3.6	3.1	3.8	5.5	6.1	13.4	8.7	4.0	4.1	5.5	3.5	8.4
Cr	8.8	10.1	9.2	10.9	11.9	19.6	22.8	11.1	13.9	11.1	8.0	18.3
Pb	15.0	18.7	15.9	25.2	24.3	12.7	12.1	12.5	14.1	16.8	16.6	12.3
Cu	7.0	3.8	7.9	7.5	6.4	6.5	4.7	3.9	3.9	4.4	3.5	3.8
Ni	5.5	8.0	5.8	12.6	20.3	37.7	9.0	6.9	10.6	7.8	7.7	11.7
Co	0.8	2.5	1.8	2.8	5.3	6.9	2.7	2.5	1.9	1.8	1.5	1.0
Mo	0.8	1.1	1.3	1.9	5.3	9.5	2.1	2.8	1.3	1.1	0.8	1.1
Cd	0.5	0.4	0.5	0.8	0.7	0.7	0.5	0.4	0.6	0.7	0.5	0.4

3.2 PM_{2.5} 화학 조성

3.2.1 PM_{2.5} 이온성분 농도 및 조성

PM_{2.5}는 화석연료 연소, 자동차 배기가스 및 화학물질 제조과정 등과 같은 인위적 발생원에 의해 배출된 오염물질과 가스상 오염물질이 입자상으로 전환된 2차 에어로졸 입자로 구성되어 있다. 황산(SO₄²⁻), 질산(NO₃⁻), 탄소성분(OC, EC)과 같은 인위적 기원 성분들은 농도가 상대적으로 높고, 조대입자인 PM₁₀에 비해 위해성이 큰 것으로 나타나고 있다(신수현, 2017; 강창희 등, 2003; Lee and Kang, 2001). 특히 심혈관계 질환 유발, 폐 기능 저하와 같은 인체 유해성, 직·간접적인 빛의 흡수 및 산란으로 인한 시정 저하, 기후 변화에의 영향 등 인간 삶의 질에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다(진형아 등, 2012).

본 연구에서는 고산지역에서 2000년 1월부터 2015년 12월까지 PM_{2.5} 시료 총 1723개를 채취하여 수용성 이온성분을 분석하였다. 이 중 황사일, 연무일, 박무일, 강수일(3 mm 이상)을 제외한 정상일의 주요 수용성 이온성분의 농도를 조사하였고, 그 결과를 Table 15에 나타내었다. PM_{2.5}의 농도는 nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺ > Cl⁻ > HCO₃⁻ > CH₃COO⁻ > K⁺ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺ > HCOO⁻ > CH₃SO₃⁻ > F⁻ > H⁺ 순이었다. 이들 성분 중 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻는 각각 4.38, 1.69, 1.26 µg/m³로 높은 농도를 나타내었다. 특히 nss-SO₄²⁻는 전체 SO₄²⁻의 98.0% 비율을 차지하였고, 해염에서 유래된 SO₄²⁻ 양은 매우 미미한 것으로 확인되었다. 또한 PM_{2.5}에서 nss-SO₄²⁻가 차지하는 비율이 PM₁₀에 비해 훨씬 더 높은 것으로 나타났다.

일반적으로 도시지역에서는 미세입자 중 nss-SO₄²⁻ 성분이 NO₃⁻에 비해 기여율이 상대적으로 낮다고 알려져 있다. 이는 도시지역에서 NO₃⁻ 발생이 에너지 사용 및 이동오염원의 영향을 크게 받기 때문이다. 선행연구 결과에서 한국과 중국의 대표적인 도시지역인 서울, 춘천, 베이징, 상하이에서 PM_{2.5} 미세입자 내 nss-SO₄²⁻/NO₃⁻의 비가 각각 1.37, 1.62, 1.48, 1.66의 값을 나타내었다(이재운, 2017; 차용호, 2008; 정진희 등, 2008; Wang *et al.*, 2005, 2006). 이와 같이 도시지역에서 nss-SO₄²⁻/NO₃⁻의 비가 낮은 것은 교통량에 따른 NO_x 배출량의 증가로 인한 것으로 판단된다. 국내 배경지역인 백령도와 덕적도의 경우 각각 3.34,

3.57의 값으로 도시지역에 비해 높은 값을 보였다(이동원, 2010; 이승복 등, 2002). 본 연구에서 고산지역 $PM_{2.5}$ 미세입자의 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 비는 3.78의 높은 값을 나타내었다. 이처럼 고산지역에서 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 의 농도비가 상대적으로 큰 값을 나타내는 것은 자동차 등에 의한 인위적 오염 배출 영향이 다른 도시에 비해 낮기 때문인 것으로 추정된다.

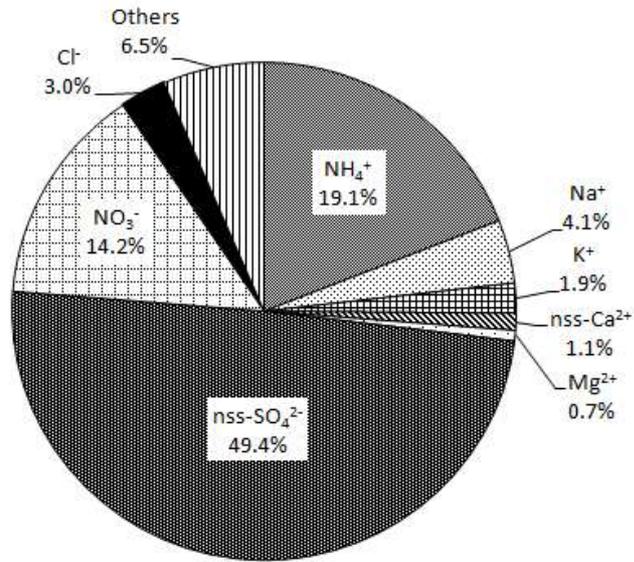
Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 의 농도는 각각 0.37, 0.26, 0.06 $\mu g/m^3$ 로 나타났고, $nss-Ca^{2+}$ 은 0.10 $\mu g/m^3$ 의 농도를 보였다. 이처럼 $PM_{2.5}$ 에서는 PM_{10} 과 달리 해염이나 토양 성분들의 농도가 인위적 기원 성분들에 비해 훨씬 더 낮은 농도를 보이는 것으로 조사되었다.

그리고 Figure 12와 같이 $PM_{2.5}$ 이온성분의 조성은 $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+ , NO_3^- 의 조성이 전체의 82.8%로 가장 높은 조성을 차지하였다. 반면에 해염성분(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})과 토양성분($nss-Ca^{2+}$), 식물 성장 성분($HCOO^-$, CH_3COO^-)은 각각 7.8, 1.1, 3.0%로 상대적으로 낮은 조성을 보였다. 이러한 결과로 미루어 보아 $PM_{2.5}$ 에서는 인위적 성분의 조성이 가장 높은 반면에 해염, 토양, 식물 성장 기원 성분의 조성은 상대적으로 낮은 조성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 15. Concentrations of ionic species in PM_{2.5} aerosol.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
H ⁺	0.01	0.01	0.01	0.11	0.00 ₀₁
Na ⁺	0.37	0.35	0.28	3.71	BDL
NH ₄ ⁺	1.69	1.32	1.39	9.68	BDL
K ⁺	0.17	0.17	0.12	1.25	BDL
Mg ²⁺	0.06	0.06	0.04	0.59	BDL
nss-Ca ²⁺	0.10	0.14	0.06	1.38	BDL
Cl ⁻	0.26	0.35	0.15	4.52	BDL
NO ₃ ⁻	1.26	1.57	0.66	11.80	BDL
nss-SO ₄ ²⁻	4.38	3.39	3.64	25.79	BDL
HCO ₃ ⁻	0.25	0.45	0.10	3.93	0.00 ₄
F ⁻	0.01	0.02	0.00 ₅	0.12	BDL
HCOO ⁻	0.04	0.05	0.03	0.31	BDL
CH ₃ COO ⁻	0.22	0.33	0.06	2.37	BDL
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.03	0.04	0.02	0.52	BDL

BDL: Below Detection Limit



Others : H⁺ (0.1%), HCO₃⁻ (2.8%), F⁻ (0.1%), HCOO⁻ (0.5%),
 CH₃COO⁻ (1.7%), CH₃SO₃⁻ (0.2%)

Figure 12. Composition ratio of ionic species in PM_{2.5} aerosols.

3.2.2 PM_{2.5} 원소성분 농도 및 조성

대기 입자를 구성하는 물질 중 미량 원소성분은 다양한 화합물의 형태로 존재하며, 특히 대부분의 원소성분은 휘발되지 않고 입자 중에 포함된다. 이러한 미량 원소성분은 이온 성분이나 유기 성분과 달리 대기 중 화학반응의 영향이 적고 배출 당시의 특성을 가지고 있기 때문에 오염원 추적이 용이하다(이재운, 2017; 한진석 등, 2004).

본 연구에서 PM_{2.5}의 원소성분 분석을 위하여 2013년 5월 24일부터 2015년 12월 31일까지 총 180개를 채취하였다. 이 중 기상현상일(황사, 연무, 박무, 강수일)을 제외한 비현상일(n=76)의 농도를 Table 16에 수록하였다.

연구기간 동안 PM_{2.5} 미세입자의 원소성분 평균농도는 S > Na > Al > Fe > K > Ca > Mg > Zn > Pb > Cr > Mn > V > Ni > Ti > Cu > Ba > Sr > Cd > Mo > Co 순으로 높게 나타났다.

원소성분들 중 S가 561.8 ng/m³로 가장 높았으며, 그 다음으로는 Na이 165.4 ng/m³로 나타났다. Al, Fe, Ca은 각각 67.5, 65.3, 33.4 ng/m³의 농도를 보였다. 그 밖에 K은 토양의 구성성분이면서 생체소각 등과 같은 인위적 활동에 의해 유입되는 것으로 조사되고 있다(조은경, 2010). 본 연구에서는 53.2 ng/m³의 농도를 보여 비교적 높은 값을 나타내었다.

나머지 미량 중금속 성분들 중 Zn, V, Ti, Pb, Mn, Cr, Ni, Cu, Cd 등은 각각 5.5, 2.5, 1.9, 3.5, 2.6, 3.4, 2.0, 0.7, 0.4 ng/m³로 다량 성분들보다 낮은 농도를 보였다. Zn, Pb, Cu, Cr, Mn, V, Cd 등은 1차 생성 입자와는 달리 대기 중에서 대기 중에서 황산 가스 및 휘발성 유기화합물 등이 응축과정을 거쳐 가스상에서 입자상으로 변환되어 생성된다(류성운 등, 2005, Allen *et al.*, 2001).

Zn의 경우 다양한 산업 공정에 이용되며, 차량 타이어 마모 외에도 염소 등 다른 화학물질과 결합한 후 물, 공기, 토양 등에 분포한다. 이 외에도 화석연료 연소과정 및 철 금속 산업 공정 등의 인위적 오염원에 의해 발생되기도 하며, 화산폭발이나 비산먼지에 의해서도 대기 중 Zn의 농도가 증가하는 것으로 보고되고 있다(Allen *et al.*, 2001).

Pb은 우리나라 환경정책기본법상 대기환경기준 선정항목(연간 0.5 µg/m³ 이하)으로 규정된 유일한 중금속 성분이며, 환경 중 Pb은 다양한 오염원의 영향을 받

고 먼지와 결합된 형태로 배출이 된다. 또한 다른 중금속과는 달리 느린 건성침적속도(0.005~1.3 cm/s)를 유지하는 것으로 알려져 있고(Foltescu *et al.*, 1994), 이러한 화학적 안정성으로 인해 광역적으로 고른 분포를 유지하는 특징을 지닌다(김기현 등, 1997). Pb은 주로 호흡을 통해 폐에 침착되며, 침착된 거의 모든 Pb은 혈액에 용해된다. 고농도 Pb에 단기 노출되면 간, 폐, 중추신경, 혈액 등에 축적되어 지능저하, 행동장애, 심장질환, 사망 등 인체에 치명적인 작용을 하게 된다(임득용, 2014).

Cu의 경우 자연적으로는 토양, 물, 대기 중에 존재하고, 인위적 배출원으로는 쓰레기 소각이나 다양한 금속 합금 과정에서 발생한다. 오랜 기간 동안에 Cu에 노출되면 코나 입, 눈에 자극을 가져오며, 두통, 현기증, 구토, 설사 등의 증상이 나타나기도 한다(김병화, 1999). Cr은 주로 3가지 형태로 존재하는데, Cr(0)와 Cr(VI)은 주로 각종 철강 산업 및 제철 등에서 발생하고 Cr(III)은 토양이나 화산 폭발에 의한 자연적 기원에 의해 발생한다(이형우, 2009).

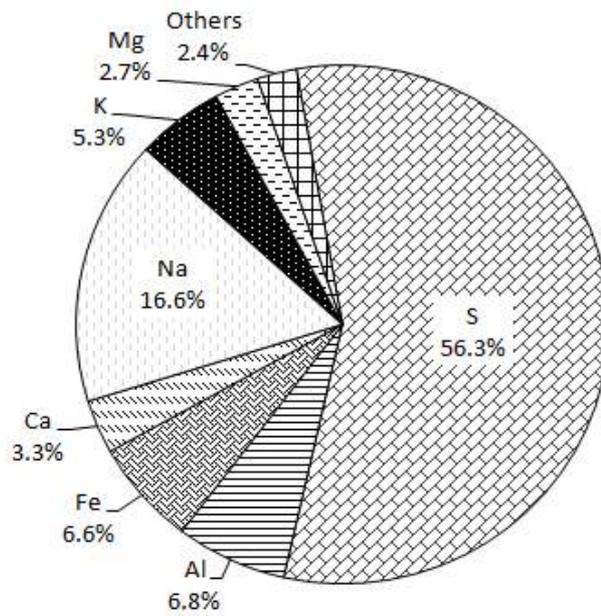
그리고 Cd은 대기 중에서 약 0.1~500 ng/m³ 정도로 매우 낮은 수준으로 검출되며, 미국 EPA의 대기오염방지법에서 유해대기오염물질로 지정되어 잠재적 유해성을 지닌 성분으로 알려져 있다(임득용, 2014). 대기 중 Cd은 주로 석탄, 오일, 쓰레기 연소 과정에서 발생하며, 호흡으로 인해 폐에 침착된 Cd은 폐에서 흡수가 일어나고 약 30~50% 정도는 혈액에 용해된다. Cd은 축적능력이 강하기 때문에 극소량으로 인체에 존재하더라도 장기간에 걸쳐 Cd에 노출되면 신장질환이나 폐질환을 유발하게 된다(이재윤, 2017).

또한 고산지역에서 PM_{2.5} 미세입자의 원소성분들의 조성은 인위적 성분(S, Zn, Pb, Ni)이 57.4%로 가장 많은 조성을 차지하였다. 다음으로 해양성분(Na, Mg)과 토양성분(Al, Fe, Ca)이 각각 19.3, 16.7%의 조성을 나타내었으며, 이들 성분들이 전체 93.4%를 차지하였다(Figure 13).

Table 16. Concentrations of elemental species in PM_{2.5} aerosol.

Species	Concentration (ng/m ³)				
	Mean	S.D.	Median	Max	Min
S	561.8	477.4	486.8	3172.9	6.7
Al	67.5	156.0	24.7	1165.1	0.0 ₅
Fe	65.3	133.0	30.4	875.2	4.1
Ca	33.4	29.7	23.8	163.9	1.2
Na	165.4	169.7	101.1	746.9	7.8
K	53.2	48.2	35.5	188.2	0.2
Mg	27.0	33.8	15.7	190.1	0.1
Ti	1.9	2.2	1.2	10.8	0.0 ₄
Mn	2.6	3.5	1.4	19.3	0.0 ₁
Ba	0.6	0.7	0.3	3.6	0.1
Sr	0.4	0.4	0.3	2.0	0.0 ₁
Zn	5.5	8.2	1.9	43.4	BDL
V	2.5	1.5	2.2	9.5	0.1
Cr	3.4	18.7	0.8	162.9	0.0 ₀₂
Pb	3.5	3.8	1.9	18.0	0.1
Cu	0.7	0.7	0.5	3.4	0.0 ₃
Ni	2.0	7.3	0.8	63.7	0.0 ₂
Co	0.1	0.2	0.0 ₂	1.5	BDL
Mo	0.2	0.2	0.1	1.5	0.0 ₀₁
Cd	0.4	0.6	0.2	4.2	0.0 ₀₁

BDL: Below Detection Limit



Others : Ti (0.2%), Mn (0.3%), Ba (0.1%), Sr (0.04%), Zn (0.6%), V (0.3%),
 Cr (0.3%), Pb (0.4%), Cu (0.1%), Ni (0.2%), Co (0.01%), Mo (0.02%),
 Cd (0.04%)

Figure 13. Composition ratio of elemental species in PM_{2.5} aerosols.

3.2.3 연도별 PM_{2.5} 성분 농도 비교

PM₁₀과 마찬가지로 고산지역의 미세먼지 성분의 장기 변동 추세를 조사하기 위하여 2000년부터 2015년까지 16년 동안 기상현상(황사, 연무, 박무, 강수일)을 제외한 PM_{2.5}의 이온성분 농도를 연도별로 비교하였고, 그 결과를 Table 17에 나타내었다.

먼저 Table 17과 같이 PM_{2.5}의 연도별 평균농도를 성분별로 비교해 보면, 주요 이온 성분들 중에서는 nss-SO₄²⁻ 성분이 16년간 평균 4.38 µg/m³로 가장 높은 농도를 보였으며, 연도별로는 2008년에 가장 높고 2003년에 가장 낮은 경향을 보였다. PM₁₀과 유사한 경향을 나타내었으며, Figure 14와 같이 16년간 장기 변동 추이의 기울기 값이 0.19로 PM₁₀보다 크게 증가하는 것으로 조사되었다. NO₃⁻는 평균 농도가 1.26 µg/m³를 나타내었으며, 2011년에 가장 높고 2001년에 가장 낮아 PM₁₀과 유사한 변화 패턴을 보였다. 16년간의 장기 변동 추이는 추세선의 기울기가 0.02로 PM₁₀보다 낮은 값을 보여 PM_{2.5}가 PM₁₀에 비해 상대적으로 NO₃⁻ 농도 증가 추세가 낮은 경향을 보였다. 이는 도심지역에서의 NO₃⁻는 상대적으로 PM_{2.5}와 PM₁₀에 고르게 분포하고 있는 반면에 배경지역에서의 NO₃⁻는 주로 PM₁₀에 더 많이 존재하기 때문인 것으로 판단된다(T.A. Pakkanen and R. E. Hillamo, 2002). NH₄⁺의 경우, 평균 농도는 1.69 µg/m³로 2012년에 가장 높고 2002년에 낮은 결과를 보였다. 이는 PM₁₀과는 다른 패턴이며 장기 변동 추세선의 기울기가 0.07로 PM₁₀보다 크게 증가하는 경향을 보이는 것으로 조사되었다.

한편 nss-Ca²⁺ 성분의 16년 간 평균 농도는 0.10 µg/m³로 2008년에 가장 높고, 2003년에 가장 낮은 결과를 나타내었다.

PM₁₀과 마찬가지로 주요 이온성분의 연도별 조성을 확인한 결과, 2차 오염물질 중 NH₄⁺과 nss-SO₄²⁻의 조성은 계속해서 증가하는 경향을 나타낸 반면에 NO₃⁻의 경우에는 증가하는 경향을 보이지 않는 것을 확인하였다. 이는 배경지역에서 나타나는 NO₃⁻의 특징으로, 도시지역과는 달리 배경지역에서 NO₃⁻가 PM₁₀에 더 많이 분포하고 있어 상대적으로 PM_{2.5}에서는 농도가 높지 않아 조성에 영향을 미친 것으로 판단된다(Figure 15).

Table 17. Annual mean concentrations of ionic species in PM_{2.5} aerosols during 2000–2015.

Year	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)							
	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	nss-Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	nss-SO ₄ ²⁻
2000	0.36	1.50	0.27	0.05	0.07	0.23	1.42	4.27
2001	0.28	1.19	0.13	0.05	0.07	0.18	0.55	2.96
2002	0.42	0.77	0.13	0.05	0.10	0.33	0.73	2.45
2003	0.24	0.82	0.04	0.03	0.03	0.22	0.69	1.67
2004	0.49	1.35	0.17	0.06	0.08	0.28	1.87	3.40
2005	0.52	1.56	0.14	0.08	0.13	0.25	1.51	3.17
2006	0.40	1.95	0.15	0.08	0.22	0.26	1.28	4.17
2007	0.38	1.05	0.12	0.07	0.16	0.39	0.81	3.08
2008	0.52	2.39	0.35	0.14	0.36	0.32	2.07	7.03
2009	0.32	1.98	0.19	0.05	0.05	0.38	1.31	5.45
2010	0.46	1.66	0.17	0.07	0.07	0.26	1.29	4.79
2011	0.30	2.20	0.23	0.07	0.10	0.24	2.32	5.70
2012	0.52	2.59	0.19	0.06	0.05	0.23	1.68	6.31
2013	0.24	1.87	0.15	0.03	0.05	0.19	0.77	4.46
2014	0.33	1.78	0.16	0.05	0.06	0.15	0.84	4.52
2015	0.23	1.96	0.17	0.05	0.08	0.12	1.11	5.17
Mean	0.37	1.69	0.17	0.06	0.10	0.26	1.26	4.38

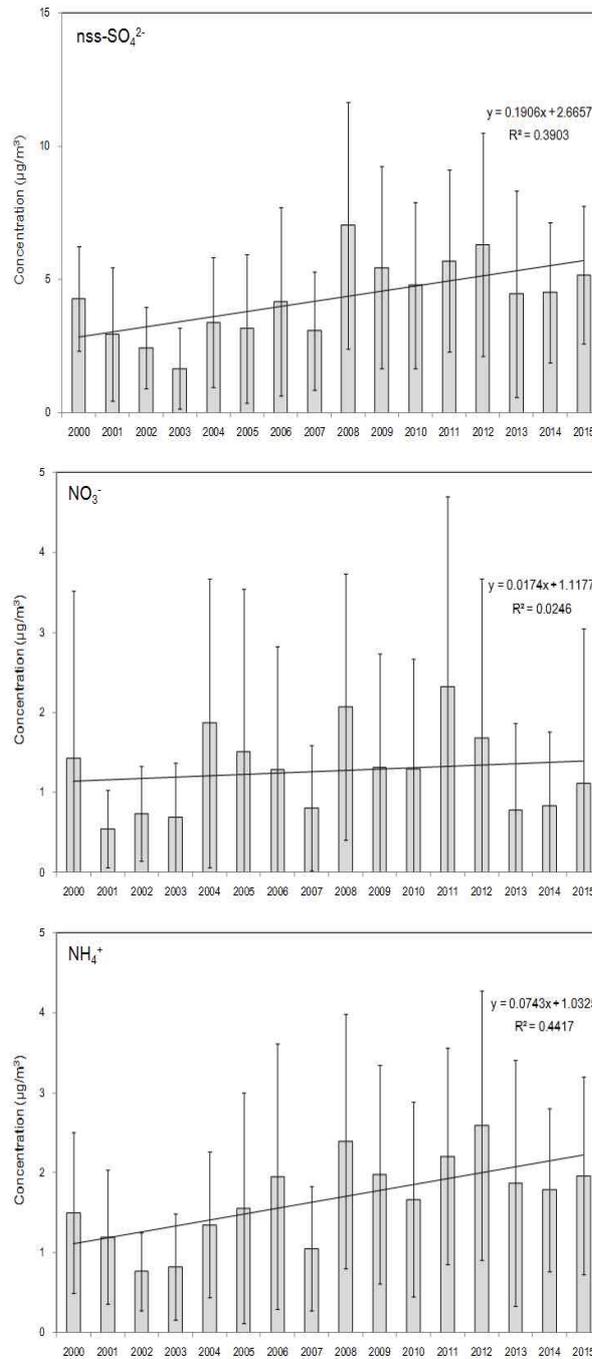


Figure 14. Long-term variations of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺ in PM_{2.5} aerosols between 2000 and 2015.

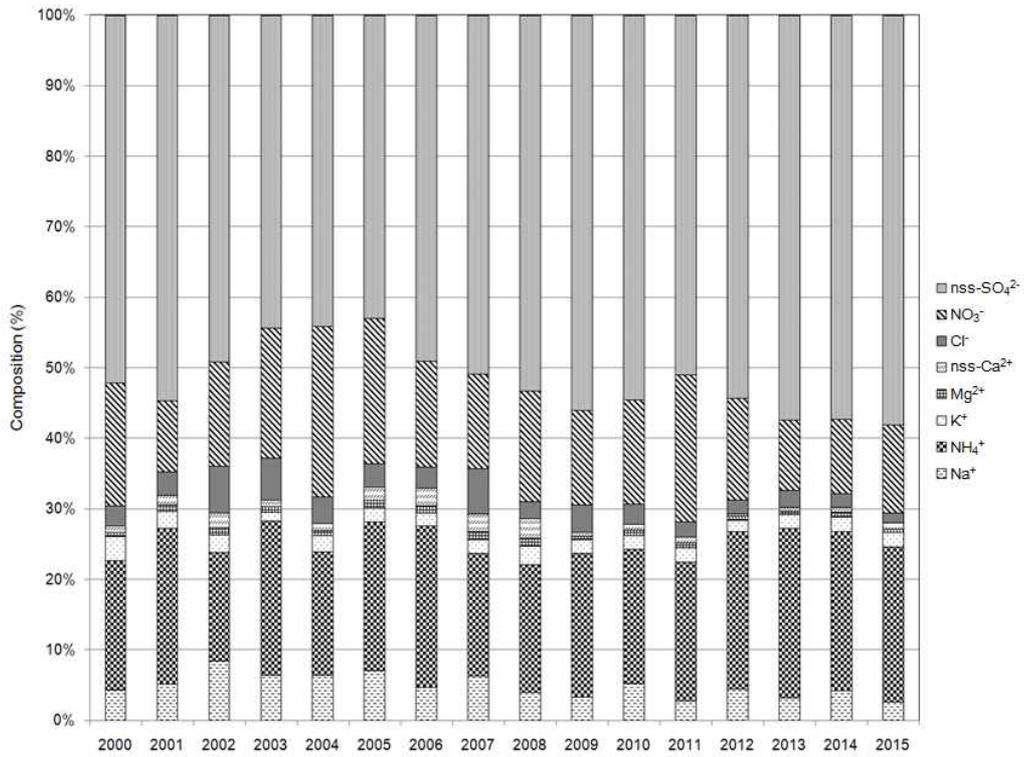


Figure 15. Long-term variations of ionic composition in PM_{2.5} aerosols between 2000 and 2015.

또한 연구기간 중 $PM_{2.5}$ 는 2013년부터 원소성분을 분석하였고, 이를 연도별로 비교하여 Table 18에 나타내었다. $PM_{2.5}$ 의 경우, 2013년부터 분석을 진행하였기 때문에 2013년부터 2015년까지의 측정 결과로 연도별 농도를 비교하였다. $PM_{2.5}$ 시료의 원소성분 중 S의 농도가 561.8 ng/m^3 로 가장 높고, 2013년에 최대, 2015년에 최소 농도를 나타내었다. 반면에 Na, Mg은 측정기간 동안의 평균 농도가 각각 $165.4, 27.0 \text{ ng/m}^3$ 의 값을 보였으며, 2014년에 높고 2015년에 가장 낮은 농도를 나타내었다.

Al, Fe, Ca은 연도별로 2013년과 2014년에 높은 농도를 나타내었고 Al과 Fe은 2015년, Ca은 2014년에 상대적으로 낮은 경향을 보였으며, 측정기간 동안 평균 농도는 각각 $67.5, 65.3, 33.4 \text{ ng/m}^3$ 를 나타내었다. 그리고 토양 기원 및 생체소각 (biomass burning)의 K 성분은 연도별로 2014년에 가장 높고 2013년에 가장 낮았으며, 측정기간 동안 평균 농도는 53.2 ng/m^3 의 수준을 나타내었다. 반면에 휘발성 중금속 성분들의 농도는 이러한 다량 성분에 비해 낮은 농도를 나타내었다.

중금속 성분 중 가장 높은 농도를 나타내는 Zn는 측정기간 동안에 5.5 ng/m^3 의 농도를 보였고, 연도별로 2014년에 가장 높았으며, 2015년에 가장 낮은 농도를 나타내었다. Pb의 경우에는 Zn와 마찬가지로 2014년에 가장 높고 상대적으로 2015년에 가장 낮은 농도를 보였으며, 평균 농도는 3.5 ng/m^3 의 값을 나타내었다. 이 외에도 Cr, Cd, Ni 등의 중금속은 평균 농도가 각각 $3.4, 0.4, 2.0 \text{ ng/m}^3$ 의 농도를 나타내며, 다량 성분이나 Zn와 Pb 성분보다도 훨씬 낮은 농도를 보이는 것으로 조사되었다.

Table 18. Annual mean concentrations of elemental species in PM_{2.5} aerosols during 2013–2015.

Species	Concentration (ng/m ³)			
	2013	2014	2015	Mean
S	619.0	556.9	525.9	561.8
Al	95.7	89.9	24.9	67.5
Fe	87.7	92.3	22.4	65.3
Ca	34.8	31.8	34.0	33.4
Na	185.9	199.2	116.9	165.4
K	20.9	68.8	61.8	53.2
Mg	37.4	38.2	8.3	27.0
Ti	2.6	2.6	0.4	1.9
Mn	2.5	3.9	0.8	2.6
Ba	1.1	0.6	0.3	0.6
Sr	0.3	0.4	0.4	0.4
Zn	3.7	12.1	0.2	5.5
V	2.7	3.0	2.0	2.5
Cr	2.2	1.6	6.2	3.4
Pb	2.5	5.6	2.1	3.5
Cu	0.7	0.9	0.5	0.7
Ni	1.6	1.6	2.8	2.0
Co	0.1	0.1	0.1	0.1
Mo	0.2	0.2	0.2	0.2
Cd	0.0 ₅	0.5	0.5	0.4

3.2.4 계절별 PM_{2.5} 성분 농도 비교

본 연구에서는 고산지역 PM_{2.5} 성분의 계절별 특성을 비교하기 위해 수용성 이온 성분의 농도를 계절별로 나누어 비교하였고, 그 결과를 Table 19과 Figure 16에 수록하였다. 그리고 이들의 조성을 Figure 17에 나타내었다.

PM_{2.5}의 이온 성분들 중에서 가장 농도가 높은 nss-SO₄²⁻의 계절별 농도는 표와 그림의 결과와 같이 봄철에 5.08 µg/m³로 가장 높은 농도를 보였다. 일반적으로 SO₄²⁻는 화석 연료 사용량과 관련이 크기 때문에 도시 지역에서는 연료 사용량이 많은 겨울철에 농도가 상승하는 것으로 알려져 있다. 하지만 본 연구가 실시된 고산 지역의 경우에는 PM_{2.5}에서 봄철에 가장 높은 농도를 보이는데, 이는 PM₁₀과 마찬가지로 편서풍이 우세한 봄철에 외부에서 장거리 유입되는 오염물질의 영향을 받기 때문인 것으로 추정된다.

여름철의 경우에는 6월을 제외한 nss-SO₄²⁻의 여름철 농도는 가장 낮은 농도를 보였으나, 6월을 포함한 여름철의 농도의 경우에는 겨울철보다 높은 농도를 보이는 것으로 확인되었다. 이는 PM₁₀과 마찬가지로 6월에 중국대륙에서 유입되는 바람에 의해 nss-SO₄²⁻ 농도가 아주 높아지고 이로 인해 여름철 농도에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

NO₃⁻의 계절별 농도는 PM_{2.5}에서 봄철에 1.75 µg/m³로 가장 높은 농도를 나타내었고, 다음으로 겨울, 가을, 여름 순으로 낮은 농도를 나타내었다. nss-SO₄²⁻와 마찬가지로 전구물질인 질소산화물이 산화반응을 거쳐 생성된 2차 오염물질이며, 질소산화물은 주로 자동차와 에너지 사용량과 상관성이 큰 물질이다. 이러한 NO₃⁻는 주로 겨울철에 높은 농도를 보이는 것으로 알려져 있으나, 본 연구에서는 겨울보다는 봄철에 농도가 더 높은 경향을 보이고 있다. 이는 nss-SO₄²⁻와 마찬가지로 편서풍이 우세한 봄철에 외부에서 유입되는 오염물질이 영향을 미친 것으로 판단된다.

NH₄⁺의 경우, PM_{2.5}에서 nss-SO₄²⁻, NO₃⁻와 유사하게 봄철(2.05 µg/m³)과 겨울철(1.68 µg/m³)에 높은 값을 나타내고 있으며, 가을(1.56 µg/m³), 여름철(1.55 µg/m³) 순으로 낮은 값을 보였다. 이는 계절별 풍향의 영향과 강수에 의한 세정효과에 의해 계절별로 농도 차이를 보이는 것으로 판단된다. 이들 인위적 기원 성분(nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)의 조성을 계절별로 확인한 결과, PM_{2.5}에서 계절별로

각각 85.2, 81.6, 82.5, 81.3%이었으며, 봄철에 가장 높은 조성을 나타내었다. 이는 앞서 확인한 결과와 같이 봄철 북서풍에 의해 대륙으로부터 오염물질이 유입이 되어 이들의 조성이 높아진 것으로 추정된다.

Na^+ , Cl^- 는 겨울철에 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 각각 $0.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 값을 나타내었다. 연구기간 동안에 계절별 해염 성분의 조성은 각각 6.0, 7.1, 6.9, 8.3%로 겨울철에 가장 높은 조성을 보이는 것으로 보아 겨울철 강한 바람에 의한 해염 입자의 비산이 많이 일어난 것으로 판단된다(부준오, 2013; 박경윤 등, 1994).

nss-Ca^{2+} 은 계절별로 각각 0.14, 0.07, 0.09, $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로, 봄철과 겨울철에 높은 농도를 보였다. 조성에서도 마찬가지로, 겨울철에 1.4%로 다른 계절에 비해 높은 조성을 나타내었다. 이처럼 겨울철에 nss-Ca^{2+} 의 농도가 높은 것은 다른 성분들과 마찬가지로 제주지역의 계절별 주 풍향과 관련이 큰 것으로 추정된다. 겨울철에 북풍 계열의 바람으로 인해 대륙에서 이동한 토양 입자들이 대기 중으로 유입되어 농도에 영향을 미친 것으로 추정된다(박민하 등, 2001).

Table 19. Seasonal comparison of mean concentrations of ionic species in PM_{2.5} aerosols.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Spring	Summer	Fall	Winter
H ⁺	0.01	0.01	0.01	0.01
Na ⁺	0.37	0.35	0.32	0.44
NH ₄ ⁺	2.05	1.55	1.56	1.68
K ⁺	0.20	0.11	0.16	0.20
Mg ²⁺	0.07	0.05	0.05	0.07
nss-Ca ²⁺	0.14	0.07	0.09	0.12
Cl ⁻	0.26	0.23	0.25	0.31
NO ₃ ⁻	1.75	0.74	1.07	1.48
nss-SO ₄ ²⁻	5.08	3.57	4.19	4.18
HCO ₃ ⁻	0.24	0.25	0.22	0.31
F ⁻	0.02	0.01	0.01	0.01
HCOO ⁻	0.05	0.03	0.03	0.05
CH ₃ COO ⁻	0.15	0.35	0.27	0.14
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.04	0.03	0.03	0.01

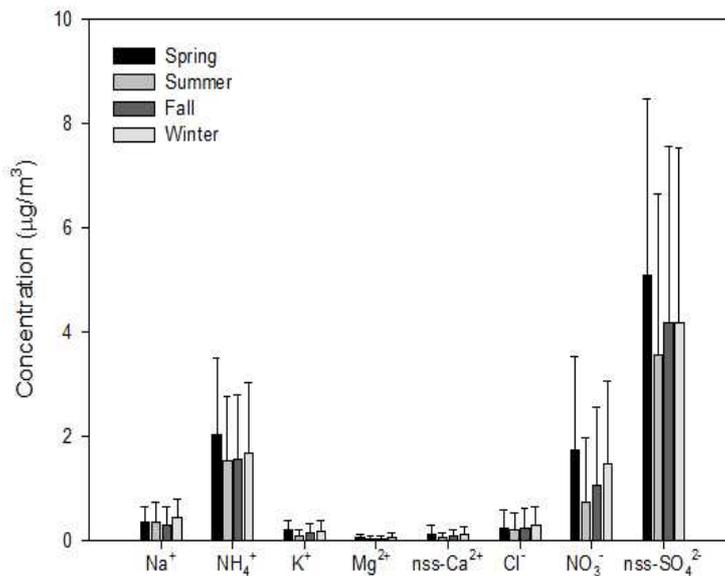


Figure 16. Seasonal comparison of mean concentrations of major ionic species in PM_{2.5} aerosols.

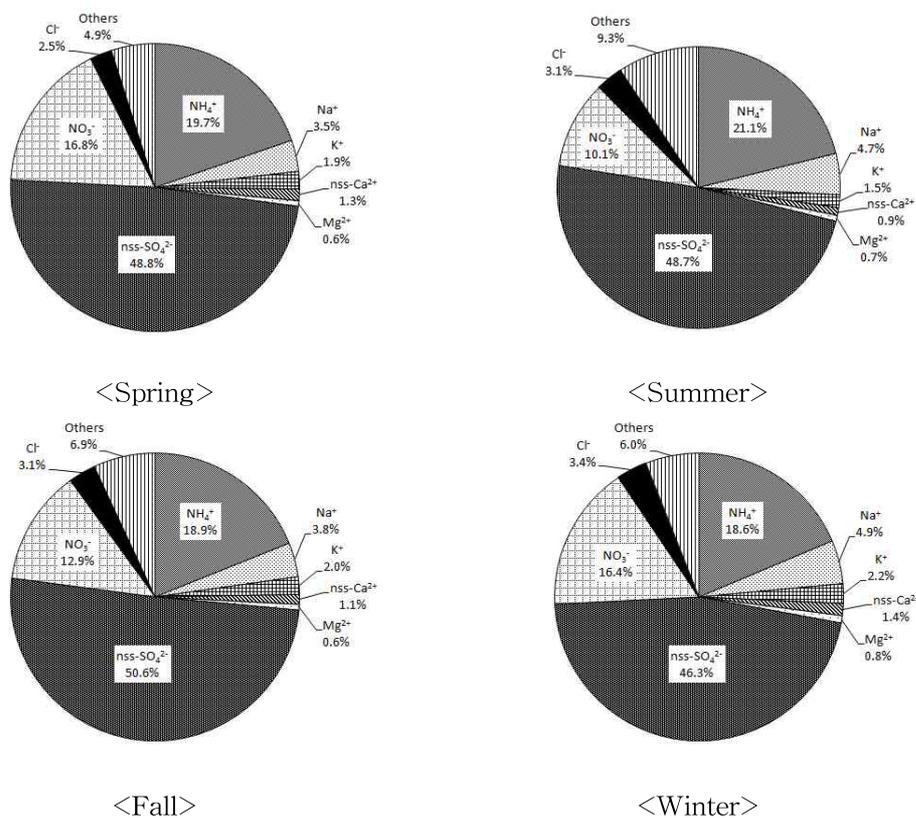


Figure 17. Composition ratios of ionic species in PM_{2.5} aerosols during spring, summer, fall and winter seasons.

또한 PM_{2.5}의 원소성분에 대한 계절별 평균 농도를 Table 20과 Figure 18에 수록하였고, 이들의 계절별 조성을 Figure 19에 나타내었다.

먼저 원소성분 중 인위적 기원의 주요 성분들의 농도를 계절별로 확인한 결과, S의 농도는 계절별로 각각 499.9, 517.8, 615.5, 508.7 ng/m³로, 가을철에 가장 높은 농도를 나타내었다. Zn은 겨울철에 7.5 ng/m³로 가장 높은 농도를 보였고, Pb의 농도는 겨울철에 5.0 ng/m³로 가장 높은 농도를 나타내었다. 이처럼 인위적 기원 성분들은 대체적으로 4계절 중 가을 및 겨울철에 가장 높은 경향을 보였다. 이들 성분들은 대부분 연료의 연소과정 및 소각과정 등에서 발생하는 것으로 알려져 있으며, 이들 과정을 통해 대기질에 영향을 미치는 것으로 판단된다(Fang *et al.*, 2005; Oraviisjarvi *et al.*, 2003). 이들 인위적 기원 성분들의 계절별 조성 비교에서는 PM_{2.5}에서는 가을철에 61.3%로 가장 높은 조성을 보였다.

한편 Na, Mg 등의 성분을 계절별로 비교한 결과, Na의 농도는 겨울철에 216.9 ng/m³로 가장 높은 값을 나타내었고, Mg의 농도는 Na와 마찬가지로 겨울철에 31.7 ng/m³로 높은 값을 보였다. 또한 토양 기원 성분 중 Al은 겨울철(92.4 ng/m³)에 높은 농도를 나타내었고, 가장 농도가 낮은 가을철(53.4 ng/m³)보다 1.7 배 높은 값을 보였다. Fe은 겨울철(97.0 ng/m³)에 성분의 농도가 높게 조사되었으며, Ca은 봄철(37.4 ng/m³)에 가장 높은 농도를 보였다. 봄철이나 겨울철에 해염이나 토양 기원 성분들이 높은 농도를 나타내는 것은 풍향의 영향이 가장 큰 요인인 것으로 보인다. 이들 두 계절에 불어오는 북서계열 및 북풍에 의해 해염이나 토양 성분이 비산되어 대기 중으로 유입되어 대기질에 영향을 미치는 것으로 판단된다.(전병일 등, 2005). 이들의 조성을 확인한 결과, 해염 기원 성분은 여름철에 24.8%의 조성을 보였고, 토양 기원 성분은 겨울철(20.8%)에 높은 조성을 나타내었다.

Table 20. Seasonal comparison of mean concentrations of elemental species in PM_{2.5} aerosols.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Spring	Summer	Fall	Winter
S	499.9	517.8	615.5	508.7
Al	65.8	77.4	53.4	92.4
Fe	51.3	21.4	62.8	97.0
Ca	37.4	24.6	34.6	32.3
Na	122.3	193.1	146.3	216.9
K	46.8	25.1	56.8	62.6
Mg	22.9	29.7	25.2	31.7
Ti	4.1	1.0	2.0	1.8
Mn	3.6	0.5	2.7	2.5
Ba	0.7	0.4	0.6	0.7
Sr	0.4	0.2	0.4	0.5
Zn	6.9	2.0	4.8	7.5
V	3.1	2.1	2.8	1.8
Cr	0.8	0.6	6.1	0.8
Pb	4.5	1.2	3.0	5.0
Cu	0.8	0.3	0.8	0.5
Ni	0.8	0.9	3.0	1.1
Co	0.1	0.0 ₂	0.1	0.1
Mo	0.2	0.1	0.2	0.1
Cd	0.4	0.2	0.5	0.2

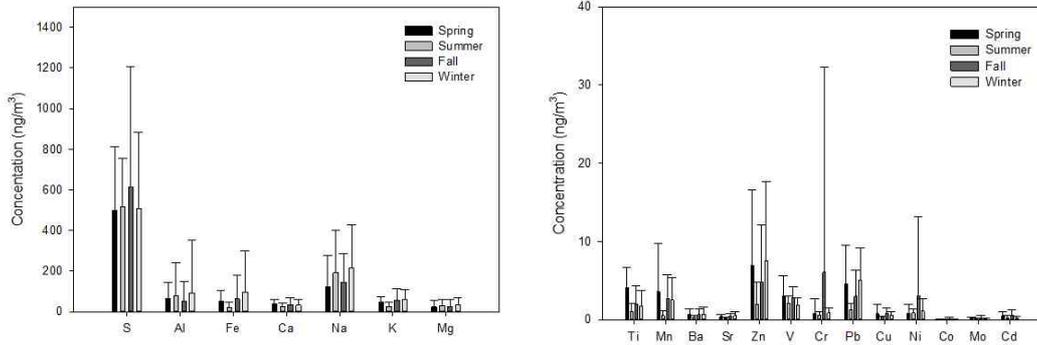


Figure 18. Seasonal comparison of mean concentrations of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols.

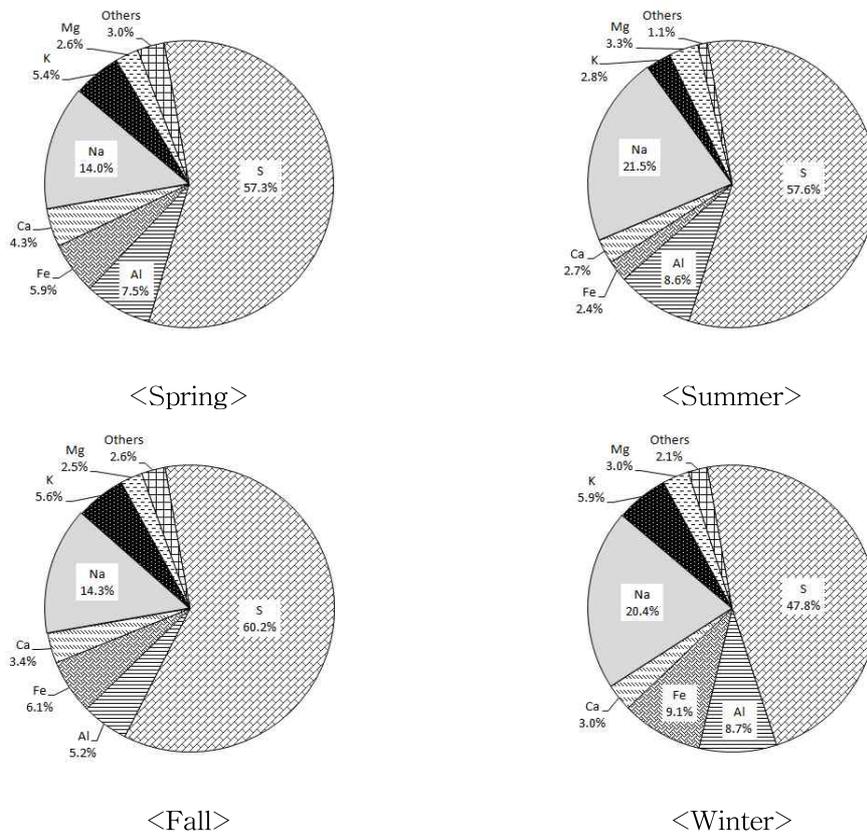


Figure 19. Composition ratios of elemental species in $PM_{2.5}$ aerosols during spring, summer, fall and winter seasons.

3.2.5 월별 PM_{2.5} 성분 농도 비교

PM_{2.5}의 주요 수용성 성분의 농도로 월별 특성 및 변화를 비교하기 위하여 각 성분의 농도를 월별로 평균하였고, 그 결과를 Table 21에 나타내었다. 비교 결과, 수용성 이온 성분 중 nss-SO₄²⁻가 가장 높은 농도를 보였다. PM_{2.5}의 nss-SO₄²⁻의 농도는 월별로 Jun > May > Apr > Mar > Nov > Oct > Jan > Dec > Feb > Sep > Jul > Aug 순으로, 6월(6.56 µg/m³)에 가장 높고, 8월(3.53 µg/m³)에 가장 낮은 농도를 보였다. 특히 봄철인 3, 4, 5월에 각각 4.65, 4.75, 6.28 µg/m³로 농도가 가장 높았던 6월 다음으로 높은 농도를 보이는 것으로 확인되었다. 본 연구에서와 같이 3~5월에 농도가 높은 것은 봄철에 주로 북서풍의 영향을 받아 중국 대륙에서 장거리 이동되는 오염물질의 영향을 받은 것으로 추정된다.

NO₃⁻ 농도는 Mar > Feb > Apr > Jan > May > Dec > Jun > Nov > Sep > Oct > Jul > Aug 순으로, 3월(2.09 µg/m³)에 가장 높고 8월(0.47 µg/m³)에 가장 낮은 농도를 보였다. 봄철인 3월에 NO₃⁻의 농도가 높은 것은 nss-SO₄²⁻와 마찬가지로 편서풍에 의한 월경성 대기 오염물질의 장거리 이동과 연관된 것으로 판단된다.

NH₄⁺ 농도는 Jun > May > Apr > Mar > Jan > Nov > Feb > Oct > Dec > Sep > Jul > Aug 순으로, 6월(2.46 µg/m³)에 가장 높고 8월(1.25 µg/m³)에 가장 낮은 농도를 보였다. 본 연구 결과에서 6월에 가장 농도가 높게 나타났으며, 이 시기에 성분의 농도가 증가하는 것은 기온 상승에 따른 생물학적 활성 및 농업 활동 등에 의한 것으로 추정된다.

nss-Ca²⁺의 농도는 Mar > Apr > Jan > May > Dec > Feb > Oct > Nov > Sep > Jun > Aug > Jul 순으로, 3월(0.14 µg/m³)에 가장 높고 7월(0.05 µg/m³)에 가장 낮은 농도를 보였다. nss-Ca²⁺가 주로 봄철에 농도가 높은 것은 계절별 풍향에 따라 중국 대륙에서 이동하는 토양 입자의 영향을 받기 때문이다.

Table 21. Monthly mean concentrations of ionic species in PM_{2.5} aerosols between 2000 and 2015.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)											
	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
H ⁺	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Na ⁺	0.42	0.47	0.47	0.35	0.28	0.27	0.41	0.35	0.30	0.35	0.30	0.44
NH ₄ ⁺	1.89	1.61	1.95	1.97	2.31	2.46	1.28	1.25	1.47	1.57	1.64	1.56
K ⁺	0.21	0.21	0.20	0.22	0.18	0.21	0.07	0.08	0.11	0.17	0.20	0.19
Mg ²⁺	0.07	0.08	0.07	0.07	0.05	0.04	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.07
nss-Ca ²⁺	0.13	0.12	0.14	0.14	0.13	0.09	0.05	0.06	0.09	0.09	0.09	0.12
Cl ⁻	0.29	0.30	0.35	0.24	0.16	0.11	0.34	0.22	0.23	0.27	0.26	0.32
NO ₃ ⁻	1.56	1.72	2.09	1.71	1.29	1.26	0.78	0.47	1.09	0.92	1.22	1.28
nss-SO ₄ ²⁻	4.30	3.82	4.65	4.75	6.28	6.56	3.64	3.53	3.77	4.31	4.40	4.29
HCO ₃ ⁻	0.39	0.38	0.14	0.38	0.22	0.18	0.26	0.27	0.27	0.26	0.12	0.22
F ⁻	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
HCOO ⁻	0.07	0.05	0.07	0.04	0.05	0.03	0.03	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04
CH ₃ COO ⁻	0.08	0.10	0.22	0.13	0.05	0.24	0.34	0.42	0.36	0.24	0.17	0.20
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.01	0.01	0.02	0.05	0.05	0.03	0.03	0.03	0.05	0.02	0.02	0.02

또한 주요 원소성분에 대한 월평균 농도를 월별로 비교하여 그 결과를 Table 22에 수록하였다. 먼저 인위적 기원 성분 중 S의 농도는 Nov > May > Oct > Feb > Aug > Dec > Jul > Sep > Mar > Jan > Apr 순으로, 11월(988.4 ng/m³)에 가장 높았고, 4월(330.7 ng/m³)에 가장 낮은 농도를 나타내었다.

Zn은 2월에 11.4 ng/m³로 가장 높은 농도를 나타내었고, 8월에 1.4 ng/m³로 가장 낮은 농도를 나타내었다. 이처럼 인위적 기원 성분은 수용성 이온 성분과 달리 뚜렷한 계절적 특징을 보이지 않는 것으로 조사되었다.

Al, Fe, Ca의 월별 농도를 보면, Al의 경우에 1월(234.9 ng/m³), Fe은 2월(205.2 ng/m³), Ca은 11월(53.2 ng/m³)에 가장 높은 농도를 보여 뚜렷한 계절적 특징을 보이지 않는 것으로 조사되었다. 이는 2013년부터 측정된 PM_{2.5}의 원소성분의 시료가 충분하지 않아 뚜렷한 월별 변화가 나타나지 않은 것으로 판단된다.

Table 22 Monthly mean concentrations of elemental species in PM_{2.5} aerosols.

Species	Concentration (ng/m ³)											
	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
S	380.3	595.3	389.9	330.7	722.0	-	459.5	552.9	401.8	646.6	988.4	551.0
Al	234.9	30.3	25.9	57.7	119.6	-	177.1	17.6	31.6	42.7	115.6	24.2
Fe	97.1	205.2	30.9	70.2	67.3	-	9.3	28.6	22.8	107.9	63.8	29.5
Ca	38.1	36.7	36.8	49.8	32.0	-	33.5	19.3	19.4	41.4	53.2	25.3
Na	208.9	202.5	59.9	300.0	111.6	-	345.0	101.9	74.7	166.8	253.5	231.9
K	36.4	83.4	41.4	61.5	46.3	-	22.9	26.3	25.1	77.2	84.5	68.6
Mg	42.2	34.5	5.6	49.8	31.0	-	49.8	17.7	10.3	34.3	38.9	22.1
Ti	2.7	2.0	1.4	5.7	5.8	-	0.6	1.2	0.9	2.5	3.3	0.9
Mn	2.6	3.5	1.0	9.7	3.8	-	0.1	0.7	1.5	4.2	2.6	2.0
Ba	0.6	1.1	0.5	0.9	0.9	-	0.3	0.4	0.5	0.6	1.0	0.5
Sr	0.5	0.6	0.3	0.6	0.4	-	0.3	0.2	0.2	0.5	0.7	0.4
Zn	7.6	11.4	3.8	11.0	8.7	-	3.0	1.4	1.8	7.1	6.9	5.0
V	2.0	0.6	1.5	2.7	5.1	-	1.3	2.5	2.3	3.6	2.6	2.5
Cr	0.6	0.3	0.2	3.1	0.4	-	0.6	0.6	11.6	2.5	1.3	1.3
Pb	5.1	6.0	3.4	3.6	6.4	-	1.0	1.3	1.4	3.9	4.6	4.4
Cu	0.6	0.4	0.2	1.6	1.0	-	0.1	0.4	0.8	0.9	0.8	0.5
Ni	1.1	1.6	0.4	1.3	1.0	-	0.5	1.1	5.1	1.8	1.0	0.7
Co	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0 ₄	-	0.0 ₂	0.0 ₂	0.1	0.1	0.0 ₄	0.0 ₃
Mo	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	-	0.1	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1
Cd	0.2	0.3	0.3	1.1	0.4	-	0.0 ₄	0.3	0.6	0.7	0.2	0.2

3.3 PM₁₀과 PM_{2.5} 화학조성 비교

3.3.1 PM₁₀과 PM_{2.5} 조성 비교

대기 중 미세먼지는 입자크기에 따라 물리적, 화학적 특성 및 배출원 특성이 서로 다른 차이를 나타낸다. 일반적으로 PM₁₀은 토양이나 해염 등과 같이 자연적 배출원에 의한 물질들이 상대적으로 많이 포함되어 있다. 그러나 PM_{2.5}에는 황산화물, 질소산화물, 휘발성 유기화합물, 암모늄염 등 1차 오염물질이 화학반응을 거쳐 전환된 2차 오염물질이 주를 이루고 있다(이순봉 등, 2011).

연구기간 동안 PM₁₀과 PM_{2.5}의 농도를 Table 23에 비교하였다. 표의 결과와 같이 인위적 기원성분 중 NH₄⁺과 nss-SO₄²⁻는 PM₁₀에서 각각 1.98, 5.29 µg/m³, PM_{2.5}에서 각각 1.69, 4.38 µg/m³의 농도를 나타내었다. 이 때 두 성분의 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비는 각각 0.85, 0.83으로 다른 성분들에 비해 PM_{2.5}에서 많이 분포하는 특징을 보인다.

그러나 NO₃⁻는 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비가 0.46으로 NH₄⁺과 nss-SO₄²⁻에 비해 상대적으로 PM₁₀에 분포비가 높은 것으로 확인되었다. NO₃⁻는 주로 PM_{2.5}에서 HNO₃와 NH₃가 반응한 NH₄NO₃와 같은 염 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 그러나 PM₁₀에서는 식 (8)~(10)과 같이 Na⁺, Mg²⁺, nss-Ca²⁺ 등과 결합된 염 형태인 NaNO₃, Mg(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂ 형태로 상당 부분 차지할 것으로 판단된다(Arsene *et al.*, 2011; Verma *et al.*, 2010). 이와 같이 본 연구에서는 NO₃⁻가 PM_{2.5} 보다는 PM₁₀에 더 분포하는 것으로 확인되었고, 이는 고산지역 미세먼지가 해염과 토양 입자의 영향을 많이 받기 때문인 것으로 추정된다.



K⁺은 PM_{2.5}/PM₁₀ 농도비가 0.61로 PM_{2.5}에 분포하는 경향을 보였다. 반면에 nss-Ca²⁺과 Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺은 농도비가 각각 0.38, 0.21, 0.13, 0.25의 값을 나타내어 조대입자에 주로 분포하고 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과들로 미루어 보

아 고산지역 미세먼지 성분 중 토양과 해염 기원 성분들은 주로 PM_{10} , 인위적 기원 성분들은 $PM_{2.5}$ 에 많이 분포하고 있음을 확인할 수 있었다.

한편 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 수용성 이온 조성을 Figure 20에 비교하였다. 그림의 결과와 같이 NH_4^+ 과 $nss-SO_4^{2-}$ 의 조성은 PM_{10} 에서 각각 12.8, 34.3%이었고, $PM_{2.5}$ 에서는 각각 19.1, 49.4%로 $PM_{2.5}$ 에서 더 높은 조성을 나타내었다. 그러나 NO_3^- 는 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 각각 17.7, 14.2%를 나타내어 다른 인위적 기원 성분들과는 달리 PM_{10} 에서 더 높은 경향을 보였다. 그리고 $nss-Ca^{2+}$, Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 은 PM_{10} 에서 각각 1.7, 11.6, 13.2, 1.5%이었고, $PM_{2.5}$ 에서는 각각 1.1, 4.1, 3.0, 0.7%로 PM_{10} 에서 높게 나타났다.

Table 23. Concentrations and their ratios of ionic species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols.

Species	Concentration (μg/m ³)		PM _{2.5} /PM ₁₀ Ratio
	PM ₁₀	PM _{2.5}	
H ⁺	0.01 ₂	0.01	0.81
Na ⁺	1.79	0.37	0.20
NH ₄ ⁺	1.98	1.69	0.85
K ⁺	0.28	0.17	0.62
Mg ²⁺	0.24	0.06	0.26
nss-Ca ²⁺	0.26	0.10	0.38
Cl ⁻	2.04	0.26	0.13
NO ₃ ⁻	2.73	1.26	0.46
nss-SO ₄ ²⁻	5.29	4.38	0.83
HCO ₃ ⁻	0.43	0.26	0.60
F ⁻	0.01 ₄	0.01 ₃	0.89
HCOO ⁻	0.07	0.04	0.56
CH ₃ COO ⁻	0.26	0.23	0.86
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.03	0.03	1.00

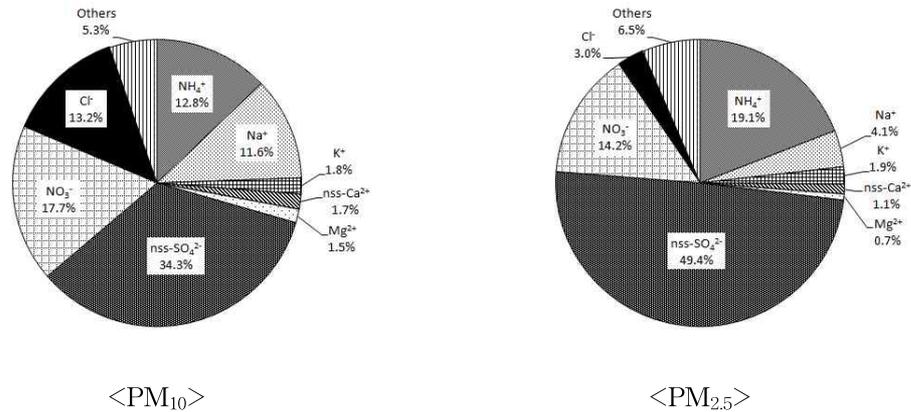


Figure 20. Composition ratio of ionic species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols.

PM₁₀과 PM_{2.5}의 원소성분 농도를 서로 비교하였고, 그 결과를 Table 24에 나타내었다. 먼저 Al, Fe, Ca, Na, Mg은 PM₁₀에서 각각 471.8, 340.9, 316.5, 1318.0, 230.1 ng/m³의 농도를 보였다. 반면에 PM_{2.5}에서는 이들 성분들의 농도가 각각 67.5, 65.3, 33.4, 165.4, 27.0 ng/m³로 PM₁₀이 각각 7.0, 5.2, 9.5, 8.0, 8.5배 높은 농도를 나타내었다. 이들 성분들은 대표적인 토양 및 해염 기원 성분으로 주로 PM₁₀에 많이 분포하는 특징을 보이고 있다.

또한 원소성분의 조성은 Figure 21과 같이 PM₁₀에서 해염성분(Na, Mg)이 35.1%, 인위성분(S, Zn, Pb, Ni)이 32.9%, 토양성분(Al, Fe, Ca)이 25.6%의 조성을 보였다. 반면에 PM_{2.5}에서는 이들 각 기원별 성분의 조성이 각각 19.3, 57.4, 16.7%의 조성비를 나타내었다. 이처럼 원소성분의 조성은 PM₁₀에서 주로 해염이나 토양 기원 성분의 조성이 높게 나타나는 특징을 보이는 반면에 PM_{2.5}에서는 인위적 기원 성분의 조성이 크게 증가하는 특징을 보이고 있다.

Table 24. Concentrations and their ratios of elemental species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols.

Species	Concentration (ng/m ³)		PM _{2.5} /PM ₁₀ Ratio
	PM ₁₀	PM _{2.5}	
S	1318.0	561.8	0.41
Al	471.8	67.5	0.14
Fe	340.9	65.3	0.19
Ca	316.5	33.4	0.11
Na	1318.0	165.4	0.13
K	224.1	53.2	0.24
Mg	230.1	27.0	0.12
Ti	17.1	1.9	0.11
Mn	10.1	2.6	0.25
Ba	3.6	0.6	0.18
Sr	3.6	0.4	0.11
Zn	40.2	5.5	0.14
V	5.5	2.5	0.46
Cr	12.6	3.4	0.27
Pb	16.1	3.5	0.22
Cu	4.9	0.7	0.14
Ni	10.7	2.0	0.19
Co	2.2	0.1	0.03
Mo	1.9	0.2	0.10
Cd	0.6	0.4	0.72

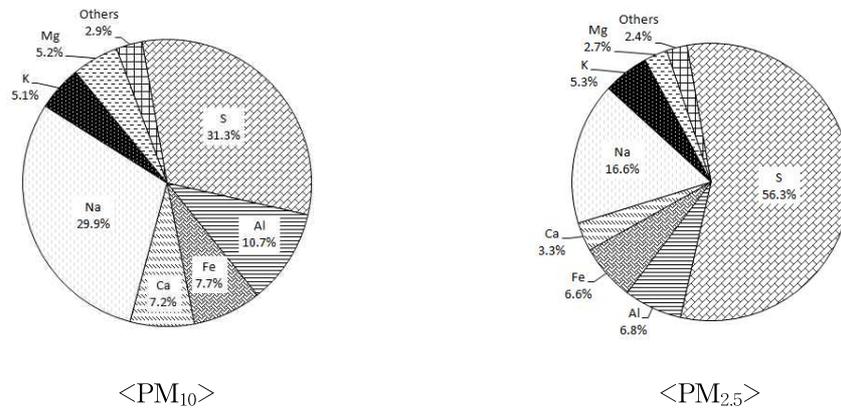


Figure 21. Composition ratio of elemental species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols.

3.3.3 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ 농도비 변화

이들 인위적 기원 성분 중 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻는 대부분 대기 중에서 SO₂와 NO_x의 산화과정을 거쳐 생성된 황산 및 질산으로부터 유래된다. 그러나 황산화물의 경우 주로 석탄, 경유 등과 같은 화석연료 사용에 의한 것으로 유래되고 있고, 질소산화물은 자동차 등을 비롯한 각종 에너지 사용량과 관련이 있어서 두 물질은 서로 다른 발생기원을 나타내는 것으로 알려져 있다(고희정, 2010). 따라서 이들 두 성분의 비를 비교하면 에너지 소비 패턴의 변화를 파악할 수 있다.

최근 SO₂의 농도는 그 양이 점진적으로 감소하는 추세이다. 특히 우리나라에 많은 영향을 미치는 중국의 2003년부터 2012년까지의 SO₂ 배출량을 살펴보면 2006년 이후부터 지속적으로 감소하는 것으로 조사되었다(김가영, 2016). 이러한 경향을 확인하기 위하여 본 연구에서는 연도별 이온성분 분석결과를 기초로 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻의 상대 비를 비교해 보았다.

Figure 22와 같이 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ 농도비를 비교해 본 결과, PM₁₀에서는 점차적으로 증가하는 경향을 나타낸 반면, PM_{2.5}에서는 다소 감소하는 경향을 보였다. 2000년부터 2015년까지 PM₁₀의 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ 농도비의 추세선은 기울기가 0.02로, nss-SO₄²⁻에 비해 NO₃⁻ 농도가 상대적으로 더 큰 증가 경향을 나타내었다. 이처럼 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ 당량농도비가 증가하는 것은 중국의 에너지 사용 패턴이 점차적으로 변화하고 이에 기인하여 두 성분의 농도비가 달라지는 것으로

추정된다.

최근 중국의 에너지 소비 패턴은 석탄 사용량은 감소하고 상대적으로 석유 사용량이 높은 증가율을 보이고 있고, 이러한 이유로 PM_{10} 에서 $NO_3^-/nss-SO_4^{2-}$ 농도비가 증가하는 것으로 추정된다. 그러나 $PM_{2.5}$ 에서는 $NO_3^-/nss-SO_4^{2-}$ 당량농도비의 추세선 기울기가 -0.01으로 $nss-SO_4^{2-}$ 농도가 더 큰 경향을 보였다. 이처럼 $NO_3^-/nss-SO_4^{2-}$ 농도비가 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 다른 경향을 보이는 것은 $nss-SO_4^{2-}$ 와 NO_3^- 가 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 존재하는 비율이 다르기 때문인 것으로 추정된다.

도심지역에서는 입경별 NO_3^- 의 분포가 주로 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에 고르게 분포되어 있으나, 배경지역에서는 주로 PM_{10} 에 분포하고 있는 것으로 알려져 있다. 국내 배경지역인 고산의 경우 NO_3^- 가 $PM_{2.5}$ 보다는 PM_{10} 에 주로 분포하면서 해염과 토양 성분인 Na^+ , Mg^{2+} 및 $nss-Ca^{2+}$ 과 결합하여 염 형태로 존재하기 때문에 상대적으로 $NO_3^-/nss-SO_4^{2-}$ 농도비가 증가하는 것으로 추정된다.

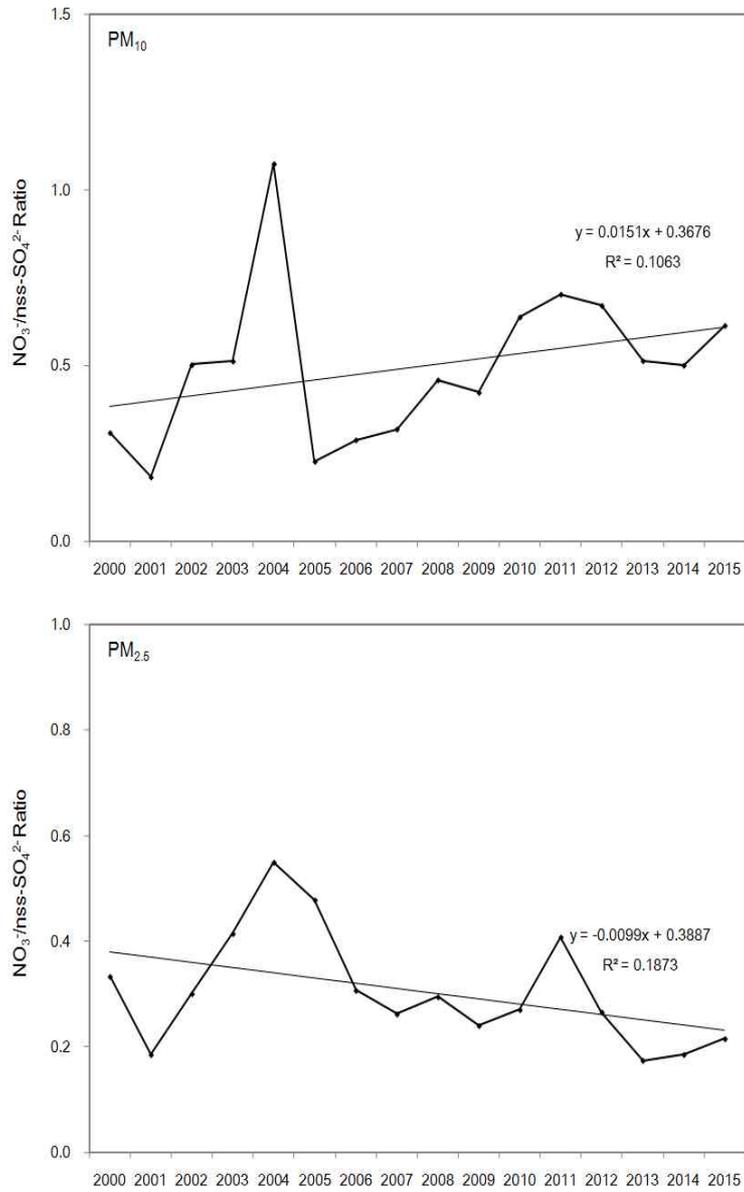


Figure 22. Long-term variations of NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ equivalent ratios between 2000 and 2015.

고산 지역에서의 질산염과 황산염의 월별 농도비를 조사하여 그 결과를 Figure 23에 나타내었다. 월별 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 당량비는 PM_{10} 에서 0.26~0.71의 범위를 나타내었고, $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 0.13~0.45의 범위를 나타내었다. 특히 에너지 사용량이 많은 봄철과 겨울철에 $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 당량비가 증가하는 경향을 보였는데 이는 에너지 소비에 의한 인위적 오염물질의 발생 비율이 도시 지역에 비해 고산 지역이 낮기 때문에 상대적인 비율이 감소한 것으로 판단되며, 고산 지역은 지역적인 오염원보다는 장거리 이동 오염물질의 영향을 받는 것으로 추정된다.

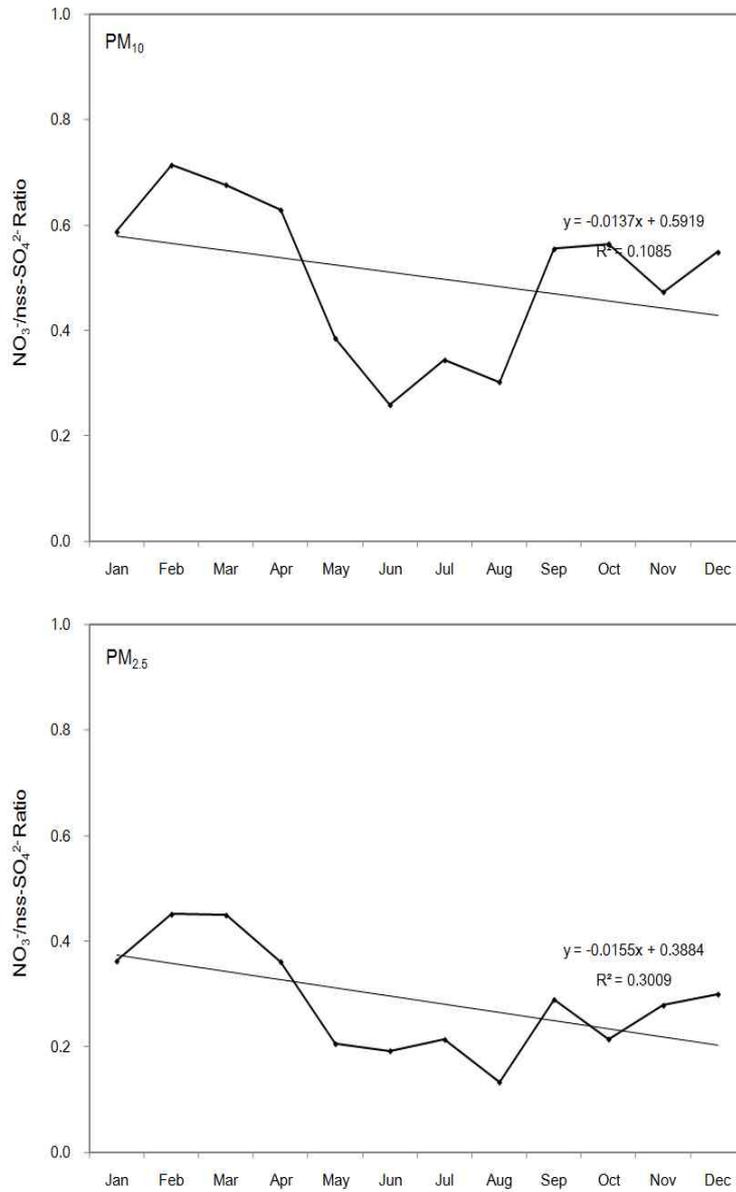


Figure 23. Monthly comparison of $[\text{NO}_3^-]/[\text{nss-SO}_4^{2-}]$ equivalent ratio.

4. PM₁₀과 PM_{2.5} 배출 특성

4.1 PM₁₀, PM_{2.5} 성분들 간 상관성

제주지역 PM₁₀과 PM_{2.5}의 화학조성과 배출 특성을 추정하기 위하여 각 성분들 간 상관성을 조사하였다. 이를 위해 통계프로그램(SPSS 18)을 이용하여 이온성분들 간 상관계수(r)를 구하였고, 그 결과를 Table 25~26에 수록하였다. 주요 이온 성분들 중에서는 표의 결과와 같이 NH₄⁺과 nss-SO₄²⁻의 상관계수(r)가 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 0.86, 0.93으로 높은 상관성을 나타내었다. 이들 두 성분은 (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄ 등의 염 형태로 대기 미세먼지에 존재하고 있는 것으로 알려져 있다. NH₃는 대기 중에서 H₂SO₄와 반응성이 아주 커서 빠른 속도로 염을 생성하는 것으로 알려져 있으며, H₂SO₄ 외에도 HNO₃나 HCl과 같은 산성 물질과 중화반응을 일으킨다(Zhuang and Huebert, 1996). 이러한 반응을 거쳐 생성된 (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄, NH₄NO₃ 등은 대기 중에서 물리적 과정을 통해 PM₁₀로 이동한다고 알려져 있다(Szigeti *et al.*, 2013; 박진수 등, 2010). 본 연구에서도 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 NH₄⁺과 nss-SO₄²⁻이 이처럼 높은 상관성을 나타내는 것으로 보아 이러한 염 형태로 미세먼지에 존재하는 것으로 추정된다.

Na⁺과 Cl⁻의 상관계수는 PM₁₀에서 0.93, PM_{2.5}에서는 0.64로 높은 상관성을 보였고, 이 성분들은 대체적으로 해염으로부터 유입된 것으로 추정된다. 또한 Mg²⁺은 Na⁺과의 상관계수가 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 0.89, 0.65로 좋은 상관성을 나타내었고, 이들 두 성분은 해염으로부터 유입되었을 가능성이 커 보인다.

nss-Ca²⁺은 PM₁₀에서 NO₃⁻와의 상관계수가 0.54로 비교적 큰 편이나 PM_{2.5}에서는 0.34로 더 낮은 상관성을 보였다. 이들 중 nss-Ca²⁺은 대부분 토양으로부터 유래되나 NO₃⁻은 주로 인위적 기원을 나타낸다. 그러나 PM₁₀에서 이들 두 성분이 비교적 높은 상관성을 보이는 것은 nss-Ca²⁺과 질소산화물이 입자 표면에 부착되거나 화학반응을 일으켜 Ca(NO₃)₂ 등의 염 형태로 PM₁₀에 분포되었을 가능성이 높은 것으로 추정된다(Rengarajan *et al.*, 2011; 신선아 등, 2005).

그리고 이러한 반응은 토양 기원의 CaCO₃이 주로 PM₁₀에 분포하기 때문에 PM₁₀에서 더 활발한 반응을 보이는 것으로 추정된다. 또한 질소산화물은 주로 이동 오염원에 의해 발생되나, 고산 지역이 이동 오염원 영향이 비교적 낮은 배

경지역인 것을 감안하면, CaCO_3 과 HNO_3 의 중화반응이 일어나는 것은 장거리 이동 영향이 큰 것으로 보인다.

또한 원소성분의 상관성을 동일한 방법으로 비교하였고, 그 결과를 Table 27~28에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 PM_{10} 원소성분의 경우 토양 지표물질인 Al이 Fe, Ca 등과의 상관계수가 각각 0.51, 0.46로 비교적 낮은 상관성을 보였다. 미량 원소성분 중 Ti, Sr과의 상관계수는 각각 0.57, 0.49의 값을 나타내었다. Ca의 경우 Ti, Sr과의 상관계수가 각각 0.46, 0.81로 비교적 높은 값을 나타내어 이들 성분들이 대부분 토양 입자에서 유래되었을 것으로 추정되며, 일부는 장거리 이동의 영향을 다른 기원의 영향을 받은 것으로 판단된다. Mg은 Na과의 상관계수가 0.84로 높은 상관성을 나타내어 토양보다는 해염의 영향이 더 큰 것으로 보인다.

$\text{PM}_{2.5}$ 에서 원소성분 간의 상관관계를 확인한 결과, Al은 대부분 성분들과 낮은 상관성을 보였고, Fe은 Mn, Sr, Zn 등과 각각 0.65, 0.53, 0.56으로 비교적 양호한 상관성을 나타내었다. 반면에 Na은 Mg와 0.78로 높은 상관성을 보여 이들 성분은 해염의 영향으로 높은 상관성을 나타내는 것으로 보인다.

Table 25. Cross correlations between ionic species of PM₁₀ aerosols.

Species	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	nss-Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	nss-SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻
H ⁺	1.00													
Na ⁺	-0.10	1.00												
NH ₄ ⁺	0.13	-0.13	1.00											
K ⁺	0.20	0.33	0.51	1.00										
Mg ²⁺	0.02	0.88	-0.11	0.39	1.00									
nss-Ca ²⁺	0.28	0.13	0.29	0.46	0.35	1.00								
Cl ⁻	-0.10	0.93	-0.16	0.28	0.87	0.14	1.00							
NO ₃ ⁻	0.30	0.15	0.59	0.57	0.21	0.54	0.05	1.00						
nss-SO ₄ ²⁻	0.35	-0.07	0.86	0.48	0.00	0.37	-0.16	0.44	1.00					
HCO ₃ ⁻	-0.41	0.22	-0.06	0.08	0.02	-0.10	0.12	0.03	-0.16	1.00				
F ⁻	0.28	0.15	0.27	0.41	0.13	0.36	0.09	0.45	0.34	0.17	1.00			
HCOO ⁻	0.16	0.01	0.17	0.18	0.06	0.09	0.01	0.13	0.16	-0.09	0.06	1.00		
CH ₃ COO ⁻	0.06	0.05	-0.12	-0.05	0.13	0.08	0.10	0.01	-0.07	-0.12	0.00	0.44	1.00	
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.02	-0.01	0.22	-0.04	-0.06	-0.01	-0.06	0.23	0.21	0.04	0.10	-0.09	0.05	1.00

Table 26. Cross correlations between ionic species of PM_{2.5} aerosols.

Species	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	nss-Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	nss-SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻
H ⁺	1.00													
Na ⁺	-0.01	1.00												
NH ₄ ⁺	0.22	-0.05	1.00											
K ⁺	0.26	0.14	0.61	1.00										
Mg ²⁺	0.09	0.65	0.12	0.30	1.00									
nss-Ca ²⁺	0.21	0.20	0.21	0.47	0.64	1.00								
Cl ⁻	0.11	0.64	-0.09	0.05	0.42	0.14	1.00							
NO ₃ ⁻	0.23	0.13	0.53	0.45	0.28	0.34	0.15	1.00						
nss-SO ₄ ²⁻	0.29	0.04	0.93	0.61	0.18	0.24	-0.10	0.29	1.00					
HCO ₃ ⁻	-0.33	0.15	-0.10	0.02	0.10	-0.08	0.08	-0.07	-0.13	1.00				
F ⁻	0.17	0.08	0.14	0.22	0.29	0.51	0.14	0.27	0.09	-0.02	1.00			
HCOO ⁻	0.21	0.06	0.14	0.20	0.13	0.23	-0.02	0.19	0.12	-0.06	0.37	1.00		
CH ₃ COO ⁻	0.12	-0.10	0.06	-0.09	-0.07	-0.06	0.17	0.10	0.03	-0.11	0.31	0.16	1.00	
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.16	0.00	0.17	0.10	0.01	0.01	0.13	0.14	0.17	-0.04	0.14	0.05	0.25	1.00

Table 27. Cross correlations between elemental species of PM₁₀ aerosols.

Species	S	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Cr	Pb	Cu	Ni	Co	Mo	Cd
S	1.00																			
Al	0.30	1.00																		
Fe	0.43	0.51	1.00																	
Ca	0.38	0.46	0.43	1.00																
Na	0.24	0.35	0.20	0.31	1.00															
K	0.51	0.47	0.44	0.45	0.64	1.00														
Mg	0.43	0.45	0.44	0.53	0.84	0.57	1.00													
Ti	0.27	0.57	0.43	0.46	0.25	0.31	0.42	1.00												
Mn	0.47	0.42	0.73	0.45	0.19	0.50	0.48	0.38	1.00											
Ba	0.46	0.35	0.51	0.46	0.19	0.42	0.44	0.38	0.55	1.00										
Sr	0.41	0.49	0.43	0.81	0.54	0.65	0.57	0.47	0.36	0.46	1.00									
Zn	0.36	0.17	0.30	0.40	0.12	0.33	0.20	0.24	0.36	0.25	0.30	1.00								
V	0.05	0.03	0.15	0.03	-0.04	-0.03	0.00	0.05	0.04	0.02	-0.02	0.00	1.00							
Cr	0.13	0.18	0.45	0.18	0.07	0.11	0.13	0.12	0.26	0.12	0.19	0.16	0.63	1.00						
Pb	0.52	0.27	0.56	0.34	0.11	0.43	0.34	0.22	0.72	0.48	0.31	0.40	-0.02	0.19	1.00					
Cu	0.23	0.22	0.35	0.30	0.07	0.22	0.20	0.19	0.33	0.39	0.33	0.23	0.01	0.14	0.33	1.00				
Ni	0.18	0.42	0.47	0.31	0.04	0.13	0.13	0.12	0.31	0.11	0.18	0.23	0.14	0.37	0.25	0.21	1.00			
Co	0.27	0.41	0.61	0.23	0.05	0.26	0.17	0.18	0.52	0.33	0.29	0.22	0.01	0.22	0.59	0.38	0.62	1.00		
Mo	0.12	0.35	0.52	0.04	-0.04	0.07	0.02	0.06	0.30	0.15	0.09	0.06	0.02	0.24	0.31	0.24	0.74	0.84	1.00	
Cd	0.48	0.23	0.32	0.34	0.10	0.32	0.26	0.12	0.33	0.31	0.34	0.25	-0.01	0.08	0.36	0.24	0.21	0.24	0.15	1.00

Table 28. Cross correlations between elemental species of PM_{2.5} aerosols.

Species	S	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ti	Mn	Ba	Sr	Zn	V	Cr	Pb	Cu	Ni	Co	Mo	Cd
S	1.00																			
Al	0.25	1.00																		
Fe	0.29	0.15	1.00																	
Ca	0.53	0.44	0.48	1.00																
Na	0.39	0.30	0.40	0.60	1.00															
K	0.39	0.05	0.29	0.59	0.43	1.00														
Mg	0.45	0.48	0.56	0.74	0.78	0.37	1.00													
Ti	0.67	0.50	0.47	0.58	0.39	0.20	0.70	1.00												
Mn	0.22	0.19	0.65	0.46	0.37	0.33	0.60	0.57	1.00											
Ba	0.61	0.41	0.58	0.53	0.40	0.14	0.60	0.76	0.48	1.00										
Sr	0.44	0.38	0.53	0.87	0.72	0.69	0.65	0.45	0.42	0.47	1.00									
Zn	0.27	0.13	0.56	0.42	0.37	0.47	0.61	0.60	0.63	0.50	0.43	1.00								
V	0.15	0.15	0.11	0.16	-0.06	0.24	0.19	0.33	0.44	0.18	0.08	0.33	1.00							
Cr	0.03	-0.07	-0.01	-0.04	-0.10	0.02	-0.08	-0.11	0.22	-0.10	-0.04	-0.09	0.01	1.00						
Pb	0.45	0.23	0.54	0.69	0.39	0.60	0.64	0.63	0.57	0.54	0.65	0.76	0.41	-0.09	1.00					
Cu	0.39	0.22	0.32	0.55	0.26	0.44	0.50	0.55	0.76	0.41	0.48	0.49	0.52	0.47	0.60	1.00				
Ni	0.08	-0.05	0.08	0.01	-0.06	0.07	-0.01	-0.05	0.27	-0.03	0.03	0.00	0.04	0.99	-0.01	0.52	1.00			
Co	0.04	-0.04	0.34	0.02	-0.03	0.00	0.04	0.02	0.47	0.03	0.02	0.02	0.13	0.86	0.00	0.49	0.87	1.00		
Mo	0.09	-0.10	0.03	0.07	-0.04	0.26	0.02	-0.03	0.33	-0.04	0.06	0.11	0.20	0.80	0.07	0.54	0.81	0.66	1.00	
Cd	0.06	0.01	0.06	0.10	0.03	0.28	0.09	0.11	0.40	-0.01	0.11	0.27	0.22	0.08	0.13	0.36	0.11	0.05	0.43	1.00

4.2 주성분분석

PM₁₀과 PM_{2.5} 성분의 기원 및 배출 특성을 확인하기 위하여 통계 프로그램 (SPSS 18)으로 주성분분석(Principal component analysis, PCA)을 실시하였다. 주성분분석은 변수 간 상관관계를 이용하여 서로 유사한 변수들끼리 묶어주는 방법으로 대기 미세먼지 구성 물질의 기원을 분별하고 유추하는데 매우 유용하게 사용된다(Oravisjrävi *et al.*, 2003; 강창희 등, 2003).

본 연구에서는 PM₁₀과 PM_{2.5} 성분의 분석결과를 이용하여 주성분분석을 실시하였다. 주성분분석은 최적인자의 수는 고유값이 1 이상인 인자를 추출하고, 베리맥스(Varimax) 회전법을 이용하여 산출하였고, 그 결과를 Table 29~32에 나타내었다.

먼저 PM₁₀ 이온성분의 주성분분석 결과를 확인한 결과, 4개의 인자를 추출하였으며, 총 74.8%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자는 28.4%의 설명력을 보였고, NH₄⁺, K⁺, nss-Ca²⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻ 등이 높은 적재값을 나타내어 이들은 주로 인위적 성분 및 토양 기원 성분임을 확인하였다. 그리고 두 번째 인자는 25.0%의 설명력을 보였고, Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻가 높은 것으로 보아 해염 기원 성분인 것으로 판단된다. 세 번째 인자는 12.1%의 설명력으로 HCOO⁻, CH₃COO⁻ 등이 높은 적재값을 나타내는 것으로 보아 식물 생장의 영향을 받는 것으로 추정된다. 마지막으로 네 번째 인자는 CH₃SO₃⁻의 적재값이 높은 것으로 보아 해양기원 DMSP (Dimethylsulfoniopropionate)의 박테리아에 의한 생분해의 영향을 받은 것으로 판단된다. 이러한 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, 고산지역의 PM₁₀은 인위, 토양, 해염, 식물 성장 오염원의 영향을 받는 것으로 조사되었다.

PM_{2.5} 이온성분의 주성분분석 결과에서는 총 69.8%의 설명력을 보였고, PM₁₀과 마찬가지로 4개의 인자를 추출하였다. 첫 번째 인자에서는 24.1%의 설명력을 나타내었고, NH₄⁺, K⁺, nss-SO₄²⁻, NO₃⁻ 등이 높은 적재값을 나타내어, 인위적 기원의 영향을 받은 것으로 판단되고, 두 번째 인자는 18.5%의 설명력으로 Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻가 높은 적재값을 나타내어 이들은 해염 기원의 영향을 받는 것으로 확인하였다. 세 번째 인자는 15.6%로 nss-Ca²⁺, HCOO⁻ 등이 높은 적재값을 나타

내는 것으로 보아 토양 및 식물 생장의 영향을 받는 것으로 추정된다. 마지막으로 11.5%를 설명하는 네 번째 인자에서는 CH_3COO^- 와 CH_3SO_3^- 의 적재값이 높은 것으로 보아 식물 성장 및 해양기원의 박테리아에 의한 생분해의 영향을 일부 받는 것으로 판단된다. 따라서 $\text{PM}_{2.5}$ 의 배출 특성을 보면, 인위적 오염원의 영향이 가장 많이 받고, 해염, 토양, 식물 성장 오염원 순의 영향을 받는 것으로 조사되었다.

또 PM_{10} 의 원소성분 분석결과를 이용하여 주성분분석을 실시하였다. 이 때 총 4개의 인자를 추출하였고, 이들의 설명력은 총 63.9%를 나타내었다. 첫 번째 인자에서는 총 20.1%의 설명력을 보였으며, Al, Ca, Na, K, Mg, Ti, Sr 등이 높은 적재값을 나타내어 토양과 해염의 영향을 받는 것으로 추정된다. 두 번째 인자에서는 19.6%의 설명력을 보이고, S, Mn, Ba, Zn, Pb, Cd 등이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자는 총 15.6% 설명력을 보였으며, Fe, Ni, Co, Mo 등이 높은 적재값을 나타내는 것으로 확인되었다. 마지막으로 네 번째 인자에서는 총 8.6%의 설명력을 보이고, V, Cr 등이 높은 적재값을 나타내었다.

$\text{PM}_{2.5}$ 원소성분의 주성분분석 결과에서는 PM_{10} 과 마찬가지로 모두 4개의 인자를 추출하였고, 총 73.6%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자에서는 총 23.1%의 설명력을 보였으며, Al, Fe, Mg, S, Ti, Ba 등이 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자는 19.5%의 설명력을 보이고, Cr, Ni, Co, Mo 등이 높은 적재값을 나타내는 것으로 확인되었다. 세 번째 인자에서는 총 17.1%의 설명력과 Ca, Na, K, Sr 등이 높은 적재값을 나타내었으며, 마지막으로 네 번째 인자에서는 13.9%의 설명력과 Mn, Zn, V, Pb, Cu, Cd 등이 높은 적재값을 나타내었다.

Table 29. Results of principal component analysis for ionic species in PM₁₀ aerosols.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Na ⁺	0.07	0.96	-0.01	0.03
NH ₄ ⁺	0.83	-0.26	-0.01	0.17
K ⁺	0.77	0.30	0.00	-0.21
Mg ²⁺	0.16	0.94	0.08	-0.07
nss-Ca ²⁺	0.65	0.20	0.09	-0.17
Cl ⁻	0.00	0.96	0.02	-0.02
NO ₃ ⁻	0.79	0.11	0.05	0.15
nss-SO ₄ ²⁻	0.81	-0.20	0.01	0.15
F ⁻	0.58	0.14	0.00	0.06
HCOO ⁻	0.19	-0.04	0.83	-0.16
CH ₃ COO ⁻	-0.10	0.11	0.87	0.13
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.13	-0.02	-0.01	0.96
Eigenvalue	3.41	3.00	1.45	1.12
Variance (%)	28.4	25.0	12.1	9.3
Cummulative (%)	28.4	53.4	65.5	74.8

Table 30. Results of principal component analysis for ionic species in PM_{2.5} aerosols.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Na ⁺	0.03	0.91	0.01	-0.06
NH ₄ ⁺	0.95	-0.10	0.01	0.13
K ⁺	0.79	0.12	0.22	-0.13
Mg ²⁺	0.24	0.73	0.39	-0.21
nss-Ca ²⁺	0.32	0.28	0.68	-0.27
Cl ⁻	-0.11	0.84	0.02	0.26
NO ₃ ⁻	0.56	0.17	0.30	0.15
nss-SO ₄ ²⁻	0.92	-0.05	-0.04	0.06
F ⁻	0.08	0.10	0.80	0.21
HCOO ⁻	0.02	-0.02	0.65	0.10
CH ₃ COO ⁻	-0.07	-0.06	0.23	0.79
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.19	0.08	-0.03	0.68
Eigenvalue	2.89	2.22	1.87	1.38
Variance (%)	24.1	18.5	15.6	11.6
Cummulative (%)	24.1	42.6	58.2	69.8

Table 31. Results of principal component analysis for elemental species in PM₁₀ aerosols.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
S	0.28	0.70	0.01	0.04
Al	0.63	0.13	0.46	0.04
Fe	0.33	0.51	0.54	0.26
Ca	0.61	0.43	0.07	0.10
Na	0.86	-0.05	-0.06	-0.05
K	0.69	0.41	0.04	-0.04
Mg	0.83	0.25	0.01	0.01
Ti	0.57	0.22	0.12	0.10
Mn	0.28	0.69	0.33	0.09
Ba	0.33	0.64	0.09	0.01
Sr	0.76	0.34	0.08	0.03
Zn	0.13	0.58	0.01	0.09
V	-0.03	-0.02	-0.02	0.91
Cr	0.10	0.12	0.24	0.86
Pb	0.09	0.78	0.29	-0.02
Cu	0.10	0.47	0.25	0.00
Ni	0.11	0.09	0.81	0.21
Co	0.07	0.37	0.84	-0.03
Mo	-0.04	0.08	0.95	0.01
Cd	0.13	0.59	0.07	-0.02
Eigenvalue	4.02	3.92	3.12	1.72
Variance (%)	20.1	19.6	15.6	8.6
Cummulative (%)	20.1	39.7	55.3	63.9

Table 32. Results of principal component analysis for elemental species in PM_{2.5} aerosols.

Species	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
S	0.57	0.07	0.33	0.05
Al	0.60	-0.06	0.10	-0.09
Fe	0.59	0.11	0.28	0.21
Ca	0.53	0.02	0.72	0.12
Na	0.42	-0.04	0.72	-0.11
K	-0.03	0.05	0.82	0.39
Mg	0.71	-0.01	0.51	0.16
Ti	0.86	-0.05	0.12	0.31
Mn	0.50	0.33	0.19	0.61
Ba	0.86	-0.03	0.12	0.13
Sr	0.41	0.02	0.84	0.07
Zn	0.44	-0.06	0.31	0.62
V	0.19	0.04	-0.13	0.74
Cr	-0.07	0.98	-0.03	-0.03
Pb	0.50	-0.06	0.48	0.53
Cu	0.40	0.52	0.27	0.56
Ni	-0.01	0.98	0.01	0.01
Co	0.14	0.92	-0.09	0.05
Mo	-0.16	0.83	0.14	0.31
Cd	-0.19	0.12	0.18	0.64
Eigenvalue	4.62	3.90	3.42	2.79
Variance (%)	23.1	19.5	17.1	13.9
Cummulative (%)	23.1	42.6	59.7	73.6

4.3 농축인자 비교

대기 미세먼지의 성분은 발생기원에 따라 약간의 차이가 있으나 크게 해염과 토양 오염 기원의 성분들을 포함하고 있다. 그리고 이러한 입자들이 어떤 기원으로부터 유입되는지를 판단하는 방법 중 하나로 농축인자(Enrichment factor, EF)를 이용한다. 이러한 농축인자는 각 기원에 대해 상대적인 농축 정도를 판단하는 방법으로, 지표 성분을 중심으로 다른 성분의 상대 농도비를 비교하여 산출할 수 있다.

대기 미세먼지의 주성분은 토양, 해염 및 비산재 등이며, 이외에도 다양한 성분들이 흡착 및 반응된 상태로 대기 중에 부유된다. 본 연구가 실시된 고산측정소의 경우에는 해안가에 위치하고 있어 해염의 영향을 강하게 받는다. 이러한 해염과 토양의 영향을 확인하기 위하여 Na^+ 과 Al을 지표성분으로 하여 식 (11), (12)에 의해 농축인자를 구하였다(부준오, 2013; 김원형 등, 2003).

$$EF = (C_X/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}} / (C_X/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}} \dots\dots\dots (11)$$

$$EF = (C_X/C_{\text{Al}})_{\text{Aerosol}} / (C_X/C_{\text{Al}})_{\text{Crust}} \dots\dots\dots (12)$$

식 (11)에서 $(C_X/C_{\text{Na}^+})_{\text{Seawater}}$ 는 해수 중의 Na^+ 과 각 성분의 농도비를 나타내며, $(C_X/C_{\text{Na}^+})_{\text{Aerosol}}$ 는 분석한 대기 미세먼지 중 Na^+ 과 각 성분의 농도비를 나타낸다. 또한 식 (12)에서도 마찬가지로 $(C_X/C_{\text{Al}})_{\text{Crust}}$ 는 토양 중 Al과 각 성분의 농도비를 Taylor와 Mc Lennan (1985)이 분석한 지각 성분의 조성을 기준으로 계산할 수 있고, $(C_X/C_{\text{Al}})_{\text{Aerosol}}$ 은 대기 미세먼지 중 Al과 각 성분의 농도비를 나타내었다.

두 식에 의해 농축인자를 구하였을 때 그 값이 1에 가까울수록 각 기원(해염 및 토양)에 따른 유입이 큼을 의미한다. 그리고 농축인자 값이 1보다 클수록 각 기원보다는 다른 요인에 의해 대기 중으로 유입되고 있음을 의미한다. 그러나 EF 값이 지표성분에 따라 다소 차이를 보이기 때문에 대체적으로 EF 값이 3~5 이하의 성분들은 지표성분과 같은 기원을 갖고, 그 이상의 값을 나타내면 다른 발생기원에 의해 유입된 것으로 해석하고 있다(부준오, 2013; 최만식 등, 1989).

고산측정소에서 측정된 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 각 성분들의 전체 평균농도와 계절별 평

균농도, 연도별 농도로부터 농축인자를 구하였고, 그 결과를 Table 33~40에 수록하였다. PM₁₀의 Cl⁻와 Mg²⁺의 해양농축인자는 각각 0.6, 1.7을 나타내어 이들 성분들은 주로 해양의 영향을 받는 것으로 판단된다. 반면에 SO₄²⁻, K⁺, Ca²⁺의 농축인자 값은 각각 35.3, 9.5, 9.5로 비교적 큰 값을 나타내어 이들 성분들은 해양이 아닌 다른 요인들에 의해 대기 중으로 유입되는 것으로 추정된다.

마찬가지로 PM_{2.5}에서도 Cl⁻와 Mg²⁺은 각각 0.5, 2.4의 값을 나타내어 해양의 영향을 받는 것으로 판단된다. 반면에 SO₄²⁻, K⁺, Ca²⁺은 모두 10이상의 큰 값으로 나타내는 것으로 보아 다른 요인의 영향을 받는 것으로 추정된다. 이를 계절별로 비교한 결과에서는 PM₁₀과 PM_{2.5} 모두 Cl⁻와 Mg²⁺은 1에 가까운 값을 나타내어 해양의 영향을 받는 것으로 확인되었다. 연도별 해양 농축인자를 비교한 결과, PM₁₀과 PM_{2.5} 모두 Cl⁻는 1에 가까운 값을 나타내어 해양의 영향으로 판단된다.

또한 토양 농축인자를 조사한 결과에서는 PM₁₀에서 Fe, Ca, K, Mg, Ti, Mn, Cd 등이 2.4~7.8의 값을 나타내어 대체적으로 토양으로부터 유입 영향이 큰 것으로 보인다. 그러나 PM_{2.5}에서는 이들 성분들이 4.1~13.8의 값을 보여 일부 다른 오염원의 영향을 받았을 가능성이 커 보인다. 이외에 다른 성분들은 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 모두 10 이상의 값을 보여 토양의 영향 외에 다른 요인들의 영향을 받는 것으로 추정된다. 연도별로는 PM₁₀에서 Fe, Ca, K, Cd 등이 1에 가까운 값을 보였으며, Mg, Ti, Mn 등은 연도별로 차이는 있으나, 부분적으로 토양의 유입 영향을 받은 것으로 나타났다. PM_{2.5}에서는 2013년에 Fe, Ca이 다소 높은 경향을 보이지만, 2014년과 2015년에는 1에 가까운 값을 나타내어 토양기원의 특성을 보였다. 또 Mg, Ti, Mn 등도 2014년과 2015년 1에 가까운 농축인자를 나타내어 대체적으로 토양유입 영향이 큰 것으로 확인되었다.

계절별로는 PM₁₀에서 K, Fe, Ca이 모든 계절에 토양 농축인자가 1에 가까운 값을 보였다. PM_{2.5} 역시 Fe, Ca, K 성분이 모든 계절에서 1에 가까운 값을 보여 이들 성분들이 토양으로부터 유입 가능성이 커 보인다.

Table 33. Seasonal comparison of seawater enrichment factors ionic species in PM₁₀ aerosols.

Species	Seawater ratio	$(C_X/C_{Na^+})_{Aerosol} / (C_X/C_{Na^+})_{Seawater}$				
		Overall	Spring	Summer	Fall	Winter
SO ₄ ²⁻	0.26	35.3	46.3	30.7	36.8	26.9
K ⁺	0.04	9.5	12.1	6.9	9.4	9.2
Ca ²⁺	0.04	9.5	12.1	5.4	9.2	10.6
Mg ²⁺	0.13	1.7	1.7	1.4	2.0	1.4
Cl ⁻	1.80	0.6	0.6	0.5	0.5	0.6

Table 34. Seasonal comparison of seawater enrichment factors ionic species in PM_{2.5} aerosols.

Species	Seawater ratio	$(C_X/C_{Na^+})_{Aerosol} / (C_X/C_{Na^+})_{Seawater}$				
		Overall	Spring	Summer	Fall	Winter
SO ₄ ²⁻	0.26	129.0	138.9	119.2	172.3	66.7
K ⁺	0.04	26.0	24.7	17.7	31.7	23.8
Ca ²⁺	0.04	16.7	20.2	10.9	18.5	15.0
Mg ²⁺	0.13	2.4	2.9	1.9	2.6	1.9
Cl ⁻	1.80	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5

Table 35. Yearly comparison of seawater enrichment factors ionic species in PM₁₀ aerosols.

Species	Seawater ratio	$(C_X/C_{Na^+})_{Aerosol} / (C_X/C_{Na^+})_{Seawater}$																
		2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	Overall
SO ₄ ²⁻	0.26	76.5	88.8	33.3	133.0	42.9	93.1	73.8	73.7	23.0	24.3	15.8	26.0	21.7	17.3	12.9	18.6	35.3
K ⁺	0.04	35.7	19.0	10.7	16.8	15.6	22.5	20.2	24.6	4.4	7.9	4.6	7.2	4.1	5.5	4.1	4.6	9.5
Ca ²⁺	0.04	11.0	10.2	12.4	19.5	13.3	45.9	20.2	33.6	9.7	5.3	5.7	8.8	5.0	6.3	5.6	7.4	9.5
Mg ²⁺	0.13	1.7	3.9	1.3	3.5	1.5	8.4	1.3	2.5	1.2	1.2	1.1	1.5	1.4	1.2	1.2	1.4	1.7
Cl ⁻	1.80	0.3	0.5	0.5	0.6	0.3	0.3	0.4	0.4	0.6	0.5	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	0.6

Table 36. Yearly comparison of seawater enrichment factors ionic species in PM_{2.5} aerosols.

Species	Seawater ratio	$(C_X/C_{Na^+})_{Aerosol} / (C_X/C_{Na^+})_{Seawater}$																
		2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	Overall
SO ₄ ²⁻	0.26	71.9	68.0	34.9	163.4	354.9	53.2	77.3	96.3	106.0	139.9	78.5	125.5	168.3	142.7	80.3	179.6	129.0
K ⁺	0.04	27.6	39.6	10.9	13.3	52.5	10.6	16.8	22.9	28.8	26.6	15.0	29.5	25.6	25.4	16.0	37.0	26.0
Ca ²⁺	0.04	8.0	20.5	8.6	30.7	31.8	22.0	22.4	21.0	39.9	8.3	6.8	12.1	8.3	11.2	6.9	18.9	16.7
Mg ²⁺	0.13	1.4	2.9	1.3	5.3	2.6	3.4	2.0	2.9	3.7	1.8	1.3	2.5	1.9	1.7	1.5	2.9	2.4
Cl ⁻	1.80	0.3	0.6	0.4	1.3	0.5	0.4	0.4	0.7	0.3	0.7	0.3	0.5	0.5	0.6	0.2	0.3	0.5

Table 37. Seasonal comparison of soil enrichment factors elemental species in PM₁₀ aerosols.

Species	Crust ratio	$(C_X/C_{Al})_{\text{Aerosol}} / (C_X/C_{Al})_{\text{Crust}}$				
		Overall	Spring	Summer	Fall	Winter
Fe	0.4353	2.8	2.2	3.6	2.8	2.8
Ca	0.3731	2.9	2.4	3.6	3.0	2.8
K	0.3483	2.7	1.4	3.8	2.9	2.6
Na	0.3595	19.8	7.2	38.6	21.5	14.4
Mg	0.1654	6.5	3.4	11.4	6.7	5.2
Ti	0.0093	7.8	6.1	10.6	7.9	7.3
Mn	0.0075	54	4.3	5.3	6.6	4.5
Ni	0.0002	197.7	107.9	299.7	208.5	181.5
V	0.0007	49.6	19.6	103.8	38.0	53.1
Pb	0.0002	379.1	198.7	496.7	487.0	277.5
Zn	0.0009	197.5	130.2	254.1	177.1	238.2
Cd	0.0012	2.4	1.3	3.0	3.4	1.2
Cu	0.0003	75.3	55.1	101.0	81.5	64.6
Co	0.0001	62.8	40.0	131.2	62.4	38.4

Table 38. Seasonal comparison of soil enrichment factors elemental species in PM_{2.5} aerosols.

Species	Crust ratio	$(C_X/C_{Al})_{\text{Aerosol}} / (C_X/C_{Al})_{\text{Crust}}$				
		Overall	Spring	Summer	Fall	Winter
Fe	0.4353	6.7	2.1	8.5	8.4	5.4
Ca	0.3731	4.1	2.8	9.3	3.9	2.9
K	0.3483	6.5	3.5	8.9	6.9	6.2
Na	0.3595	23.3	6.4	69.6	20.7	18.7
Mg	0.1654	7.4	1.8	21.0	7.3	5.2
Ti	0.0093	9.4	4.2	11.8	11.0	6.5
Mn	0.0075	13.8	5.8	10.3	18.4	10.9
Ni	0.0002	870.2	57.6	1309.0	1374.2	174.5
V	0.0007	265.3	91.0	659.7	311.3	110.5
Pb	0.0002	755.3	442.7	888.6	736.9	916.2
Zn	0.0009	300.3	95.6	280.7	372.0	287.5
Cd	0.0012	13.6	7.1	12.4	20.2	5.6
Cu	0.0003	140.7	31.8	218.7	195.3	64.7
Co	0.0001	44.8	20.6	39.9	66.1	19.3

Table 39. Yearly comparison of soil enrichment factors elemental species in PM₁₀ aerosols.

Species	Crust ratio	$(C_X/C_{Al})_{\text{Aerosol}} / (C_X/C_{Al})_{\text{Crust}}$								
		2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	Overall
Fe	0.4353	1.7	3.2	3.1	4.6	2.7	2.6	1.8	1.9	2.8
Ca	0.3731	3.1	2.8	2.7	3.6	4.1	3.0	1.7	2.5	2.9
K	0.3483	1.8	2.5	5.1	3.4	2.1	2.0	1.7	3.0	2.7
Na	0.3595	14.7	18.4	32.4	15.8	18.6	24.7	12.1	17.7	19.8
Mg	0.1654	5.3	6.3	8.6	5.9	6.9	7.6	4.3	5.8	6.5
Ti	0.0093	3.7	6.2	12.1	6.4	13.5	10.6	5.6	2.0	7.8
Mn	0.0075	3.2	4.6	11.1	10.8	4.3	3.6	3.3	3.1	5.4
Ni	0.0002	201.4	253.8	155.8	288.9	270.8	175.1	98.4	68.0	197.7
V	0.0007	30.7	20.5	37.0	23.4	162.9	42.1	59.9	33.0	49.6
Pb	0.0002	216.3	404.1	1191.1	430.5	278.6	162.4	120.6	141.0	379.1
Zn	0.0009	202.4	219.1	248.0	329.5	315.1	121.3	66.9	61.0	197.5
Cd	0.0012	4.0	2.4	1.8	0.9	0.6	0.7	5.9	4.1	2.4
Cu	0.0003	44.3	109.0	122.7	106.1	80.2	43.4	20.2	29.7	75.3
Co	0.0001	28.5	167.8	102.1	27.9	14.6	14.1	7.5	6.8	62.8

Table 40. Yearly comparison of soil enrichment factors elemental species in PM_{2.5} aerosols.

Species	Crust ratio	$(C_X/C_{Al})_{\text{Aerosol}} / (C_X/C_{Al})_{\text{Crust}}$			
		2013	2014	2015	Overall
Fe	0.4353	14.8	4.8	2.7	6.7
Ca	0.3731	5.7	2.2	4.8	4.1
K	0.3483	2.1	5.8	10.3	6.5
Na	0.3595	41.3	14.4	19.3	23.3
Mg	0.1654	14.0	5.5	4.5	7.4
Ti	0.0093	17.3	8.0	3.5	9.4
Mn	0.0075	21.7	13.2	6.9	13.8
Ni	0.0002	1541.7	224.4	1042.7	870.2
V	0.0007	535.9	138.7	196.1	265.3
Pb	0.0002	887.4	832.4	577.5	755.3
Zn	0.0009	568.0	390.7	8.3	300.3
Cd	0.0012	2.2	12.0	22.0	13.6
Cu	0.0003	292.8	78.0	93.1	140.7
Co	0.0001	58.3	18.0	62.5	44.8

4.4 질소산화물과 황산화물 변화 특성

대기 미세먼지 중의 NO_3^- 와 nss-SO_4^{2-} 성분은 주로 황산염 또는 질산염 형태로 존재한다. 그리고 이들 성분들은 대부분 전구물질인 NO_x 와 SO_2 로부터 유래된다. 그러나 NO_3^- 와 nss-SO_4^{2-} 두 물질은 서로 다른 배출 특성을 나타낸다. 질소산화물의 경우, 각종 에너지 사용량과 밀접한 관련이 있을 뿐만 아니라 자동차와 같은 이동오염원의 영향이 크다. 반면에 황산화물은 대부분 석탄이나 경유 등과 같은 화석연료로부터 유래되며, 고정오염원의 영향이 큰 것으로 알려져 있다 (Shen *et al.*, 2009; Yao *et al.*, 2002).

NO_x 의 NO_3^- 로 전이와 SO_2 의 SO_4^{2-} 로 전이 정도는 다음의 식을 통해 질소산화율(Nitrogen oxidation ratio, NOR)과 황산화율(Sulfur oxidation ratio, SOR)을 측정하면 대략적인 추정이 가능하다(Squizzato *et al.*, 2013). 특히 SO_2 에서 SO_4^{2-} 로의 화학적 전환과 건식침적에 의한 SO_2 제거과정은 SO_4^{2-} 의 제거에 비해 빠르게 일어나기 때문에 기단의 체류시간에 따라 SOR이 증가하는 경향을 나타낸다. 이를 통해 SOR 값을 확인하면 간접적으로 SO_4^{2-} 의 생성과정을 파악하는 데 도움이 된다(Park *et al.*, 2011; Sahu *et al.*, 2009).

$$NOR = N_{NO_3^-} / (N_{NO_3^-} + N_{NO_2}) \dots\dots\dots (13)$$

$$SOR = S_{nss-SO_4^{2-}} / (S_{nss-SO_4^{2-}} + S_{SO_2}) \dots\dots\dots (14)$$

식에서 $N_{NO_3^-}$ 는 NO_3^- 의 몰수, N_{NO_2} 는 NO_2 의 몰수이며, $S_{nss-SO_4^{2-}}$ 는 nss-SO_4^{2-} 의 몰수, S_{SO_2} 는 SO_2 의 몰수이다. 선행 연구에 따르면 일차오염물질이 많은 도시에서는 SOR이 0.1 이하의 값을 나타낸다고 알려져 있다. 그리고 NOR과 SOR 값이 각각 0.10, 0.25 보다 클수록 NO_x , SO_2 이 활발히 대기 산화반응을 일으켜 입자로 전환되었음을 의미한다(Li *et al.*, 2013; Colbeck and Harrison, 1984).

본 연구에서 NO_2 와 SO_2 데이터는 ‘국립환경과학원’에서 제주도 고산감시소 현장에서 1시간 간격으로 측정된 결과를 활용하였다. 데이터는 본 연구의 미세먼지 채취 시간과 일치하는 시간의 농도를 평균하였고, 이를 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 의 NO_3^- ,

nss-SO₄²⁻ 분석결과와 비교하여 NOR과 SOR을 산출하였다(Table 41).

표의 결과와 같이 PM₁₀의 NOR 값은 연구기간 동안에 0.35를 나타내었고, 계절별로 0.32~0.36으로 큰 편차를 보이지 않는 것으로 조사되었다. 또 PM_{2.5}에서는 전체 기간 동안에 0.19의 값을 나타내었고, 계절별로 0.16~0.23의 범위를 나타내었다. 이처럼 NOR 값이 비교적 크게 나타나는 것으로 보아 질산염 성분은 비교적 오래 잔류한 것으로 보이며, 이들 성분들은 국지적 오염원보다는 외부에서 유입되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다.

SOR의 경우, PM₁₀에서 0.66, PM_{2.5}에서 0.60의 값을 보였고, 계절별로는 각각 0.65~0.70, 0.56~0.64의 범위로 비교적 편차가 작은 결과를 나타내었다. 특히 중국의 Beijing에서 측정된 결과보다도 높은 값을 나타내는 것으로 조사되었다. 이처럼 제주 고산지역에서 PM₁₀과 PM_{2.5} 모두 SOR 값이 크게 나타나는 것은 황화합물이 주로 이차오염물질로 존재하며, 대기 중에 오래 잔류한 것으로 추정된다. 그리고 고산지역의 경우 주변에 특정 오염물질 배출원이 거의 없는 배경지역인 것을 감안하면, SO₄²⁻가 NO₃⁻와 마찬가지로 주로 장거리 이동 중에 숙성(aging)되었을 가능성이 크며, 입자상 황산염은 주로 장거리 이동 오염물질의 영향을 많이 받는 것으로 판단된다.

또한 질소산화물과 황산화물의 장기 변동성을 알아보기 위하여 NOR과 SOR 값을 연도별로 비교하였다(Table 42). NOR은 PM₁₀에서 2008년부터 증가한 것으로 확인되는 반면에 PM_{2.5}에서는 마찬가지로 2008년에 증가하고 그 이후로 계속 감소하는 것으로 나타났다. 이는 PM₁₀에서 질소산화물이 NO₃⁻ 형태로 전환이 많이 일어난 반면에 PM_{2.5}에서는 상대적으로 전환 정도가 낮음을 의미한다. 이러한 결과는 도심지역과 배경지역에서 NO₃⁻의 입경별 분포에 따라 나타난 결과로 판단된다.

SOR의 경우, PM₁₀에서 0.47~0.88의 범위를 나타내었고, 특히 2012년부터 SOR 값이 크게 증가하는 것으로 나타났다. PM_{2.5}에서도 마찬가지로 0.44~0.88의 범위를 나타내었고 2012년부터 SOR 값이 크게 증가하였다. 이러한 결과로 미루어 볼 때, 2012년부터 SOR 값이 크게 증가하는 것은 기류 정체 등의 영향으로 대기 중에 숙성되는 시간이 길어지면서 값이 증가한 것으로 판단된다.

Table 41. NOR and SOR in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols at Gosan and other sites.

Site	Period	NOR		SOR	
		PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
Gosan, Korea	2000. 1 ~ 2015. 12	0.35	0.19	0.66	0.60
	Spring	0.36	0.23	0.70	0.64
	Summer	0.32	0.16	0.67	0.62
	Fall	0.34	0.17	0.65	0.59
	Winter	0.36	0.23	0.65	0.56
Seoul, Korea ^{a)}	2009. 3	0.03	-	0.13	-
Kinmen, Taiwan ^{b)}	2008. 3 ~ 2009. 2	0.10~0.41	-	0.20~0.51	-
Beijing, China ^{c, d)}	2006. 3 ~ 12	-	0.14	-	0.40
	2010. 1. 14 ~ 23	-	0.28	-	0.16
Guangzhou, China ^{e)}	2007. 12 ~ 2008. 1	-	0.24	-	0.22

^{a)}Lee *et al* (2011), ^{b)}Li *et al* (2013), ^{c)}Zhou *et al* (2012), ^{d)}Zhao *et al* (2013), ^{e)}Tan *et al* (2009)

Table 42. Yearly comparison of NOR and SOR in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols.

Year	NOR		SOR	
	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}
2000	-	-	-	-
2001	0.11	0.10	0.55	0.50
2002	0.19	0.14	0.50	0.52
2003	0.16	0.11	0.55	0.44
2004	0.47	0.30	0.56	0.51
2005	0.15	0.20	0.47	0.44
2006	0.20	0.16	0.64	0.55
2007	0.16	0.12	0.58	0.53
2008	0.49	0.38	0.74	0.67
2009	0.37	0.22	0.55	0.52
2010	0.37	0.20	0.58	0.56
2011	0.44	0.27	0.59	0.54
2012	0.43	0.24	0.82	0.83
2013	0.37	0.13	0.83	0.83
2014	0.35	0.15	0.82	0.80
2015	0.36	0.13	0.88	0.88

4.5 PMF 분석

PMF (Positive matrix factorization) 모델은 측정 자료 값의 오차추정을 고려하여 인자부하량이 항상 양의 값이 되도록 계산되며, 상관행렬의 정보에만 의존하는 것이 아니라 개개 자료의 최소 제곱값이 최소가 되게 하는(least-squares minimization) 알고리즘을 가지고 있는 인자분석의 한 종류이다(정영진, 2015). 인자분석은 분석하고자 하는 다수의 변수들을 상관행렬 구조 형태의 통계적 모형으로 구축하고, 이를 바탕으로 변수 간 공분산 또는 상관관계를 파악하여 소수의 인자로 유도하는 통계기법이다(박민빈, 2017). 그러나 이러한 인자분석은 공분산행렬에만 의존하기 때문에 불충분한 정보의 제공이나 음수값의 출현 및 인자의 회전 시에 발생하는 모호성 등 물리적으로 완벽한 인자 해석에 대한 한계를 지닌다. 이러한 인자분석의 단점을 개선하면서 향상된 알고리즘을 제공하는 인자분석 방법이 PMF 모델이다(Paatero and Tapper, 1994).

PMF 모델의 경우 입력된 자료를 이용하여 오염원을 확인하고 기여도를 추정하기 때문에 PMF 모델을 통해 오염원의 기여도를 평가하기 위해서는 충분한 자료수가 충족되어야 한다. 시료수 부족으로 인한 오염원 해석의 불확실성 때문에 미국 환경청(US EPA)에서는 최소 100개의 시료를 확보하여 모델링을 수행하도록 권장하고 있다(박민빈, 2017).

PMF 모델링을 통해 신뢰성 있는 결과를 도출하기 위해서는 원자료 재구성이 적절하게 이루어져야 한다. 이를 위해 시료의 제거과정, 성분의 제거과정, PMF 입력 자료의 생성과정 등 총 3가지 단계의 과정을 거쳐 원자료 재구성을 진행하였다.

첫 번째로 시료의 제거과정은 항목별 농도 값이 모두 검출되지 않았거나 결측치 혹은 검출한계 이하의 자료가 존재하는 경우의 시료 전체를 제거하는 과정이다. 본 연구에서는 PM₁₀과 PM_{2.5} 원소성분 분석이 각각 2008년과 2013년부터 이루어졌기 때문에 이전의 시료들은 제거하고 모델링을 실시하였다. 두 번째로는 성분의 제거과정으로, 분석한 성분 중 검출한계 이하의 자료와 결측값이 많은 F⁻, HCOO⁻, CH₃COO⁻, CH₃SO₃⁻ 등의 이온성분과 Ba, Sr, V, Cu, Co, Mo, Cd 등의 원소성분을 제거하였다. 세 번째 과정은 PMF 입력 자료의 생성과정으로,

PMF 모델링을 수행할 때 필요한 두 가지 종류의 입력 자료를 구하는 것이다. 첫 번째 입력 자료는 화학성분의 농도가 담겨있는 자료(concentration data)이고, 다른 한 가지는 이들 분석 자료에 대한 불확실도(uncertainty)를 담고 있는 자료이다. 먼저, 화학성분의 농도가 담겨있는 자료 중 분석농도가 검출한계 이하인 경우와 그에 대응하는 오차행렬의 값은 아래의 식 (15), (16)으로 나타내었다. 또한 농도 값이 있는 경우의 오차행렬 값은 식 (17)과 같이 나타내었으며, error fraction은 10%로 동일하게 적용하였다. 또한 3가지 단계의 과정을 거쳐 확인한 각 성분별 농도를 Table 43~44에 나타내었다.

$$\text{Concentration data} = MDL/2 (BDLvalue) \dots\dots\dots (15)$$

$$\text{Uncertainty data} = (5 \times MDL)/6 (BDLvalue) \dots\dots\dots (16)$$

$$\text{Uncertainty data} = \sqrt{(\text{error fraction} \times \text{concentration})^2 + (0.5 \times MDLs)^2} \quad (17)$$

MDL : Method Detection Limit

BDL : Below Detection Limit

본 연구에서 PMF 모델링 결과 분류된 인자의 수는 PM₁₀이 5개, PM_{2.5}가 6개로 나타났다. 우리나라의 경우 오염원분류표가 제대로 마련되어 있지 않아 Chow (1995)가 정리한 오염분류표와 미국 EPA에서 제공하는 SPECIATE 4.4 자료를 이용하여 오염원을 확인하였다. 그리고 PM₁₀과 PM_{2.5}의 오염원분류표와 오염원에 대한 기여율을 Figure 24~26에 나타내었다.

먼저 PM₁₀의 오염원분류표에서 첫 번째 오염원은 Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻, Na, Mg 등이 주로 기여하는 것으로 나타나 해염(sea salt) 오염원으로 분류하였다. 일반적으로 해염관련 오염원의 주요 성분으로 Na⁺, Cl⁻ 등이 알려져 있으며, 고산지역의 경우 지리적으로 해안가가 인접해 있어 해염의 영향을 받은 것으로 사료된다.

두 번째 오염원은 nss-Ca²⁺, Al, Fe, Ca, Ti, Mn 등이 높게 나타나 토양(soil) 오염원으로 분류하였다. 토양관련 오염원으로 Ca²⁺, Al, Fe 등이 잘 알려져 있으며, 토양 오염원의 경우 대기 중 비산된 토양성분이 장거리 이동되어 영향을 미친 것으로 판단된다.

세 번째 오염원은 Zn, Cr, Pb, Ni 등이 주로 기여하는 것으로 조사되어, 산업 시설(industrial facility) 오염원으로 분류하였다. 네 번째 오염원은 $nss-SO_4^{2-}$, S, K 등이 높은 것으로 보아 기름 연소(oil combustion)와 관련된 발전소 등의 오염원으로 구분하였다. 이들 세 번째와 네 번째 오염원은 주로 중국대륙에서 장거리 이동된 오염원의 영향으로 판단된다.

마지막으로 다섯 번째 오염원은 $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ 등이 주로 기여하는 것으로 나타나 2차 오염물질(secondary pollutants)과 관련된 오염원으로 분류하였다. 이 오염원은 대기 중에 배출된 SO_2 , NO_x 등의 가스상 물질이 산화하여 NH_3 와 결합하고, 이를 통해 생성된 입자로 $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, NH_4NO_3 와 같은 황산염, 질산염의 형태로 존재한다.

이들 5개 요소 오염원의 기여율을 확인한 결과, 2차 오염물질과 관련된 오염원(factor 5)이 35.7%로 가장 높은 기여율을 나타내었고, 다음으로 해염(factor 1)이 29.9%의 기여율을 나타내어 PM_{10} 에서는 주로 2차 오염물질과 해염에 의한 영향을 강하게 받는 것으로 나타났다.

$PM_{2.5}$ 의 오염분류표에서는 첫 번째 오염원으로 Al, Fe, Ca, Ti 등이 주로 기여하는 것으로 나타나 토양과 관련된 오염원의 영향으로 판단되며, 두 번째 오염원에서는 K, S 등이 높은 것으로 보아 식물 연소(vegetative burning)에 의한 오염원으로 구분하였다.

세 번째 오염원은 NO_3^- 가 높은 기여도를 보여 대기 중에 존재하는 질산염의 영향을 받은 것으로 판단되고, 네 번째 오염원은 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , Na, Mg 등이 주로 기여하는 것으로 나타나 해염과 관련된 오염원으로 분류하였다. 다섯 번째 오염원의 경우 NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$ 등이 높은 것으로 보아 대기 중에 존재하는 황산염의 영향을 받은 것으로 추정되며, 마지막으로 여섯 번째 오염원에서는 Zn, Cr, Pb, Ni 등이 주로 기여하는 것으로 보아 산업시설과 관련된 오염원으로 분류하였다.

이들 6개의 오염원의 기여율을 확인한 결과, 대기 중에 존재하는 질산염과 황산염의 영향이 총 69.3%로 가장 크게 나타나는 것으로 확인되었다. 이를 통해 PM_{10} 에서는 주로 해염과 같은 자연적인 오염원의 영향을 받는 반면, $PM_{2.5}$ 에서는 주로 질산염과 황산염과 같은 2차 오염물질의 영향을 받는 것으로 확인되었다.

Table 43. Concentrations of 21 chemical species applied for the PMF modeling in PM₁₀ aerosols.

Species	Signal to Noise	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
		Min	25th	50th	75th	Max
Na ⁺	9.0	0.035	1.154	1.844	3.013	9.035
NH ₄ ⁺	8.9	0.025	1.055	1.799	3.030	10.505
K ⁺	8.2	0.009	0.163	0.265	0.393	1.583
Mg ²⁺	8.2	0.011	0.156	0.257	0.370	1.328
nss-Ca ²⁺	6.9	0.003	0.098	0.211	0.374	2.006
Cl ⁻	9.0	0.019	0.772	1.843	3.512	19.659
NO ₃ ⁻	9.0	0.203	1.571	2.467	4.053	16.307
nss-SO ₄ ²⁻	9.0	0.016	3.198	5.090	7.703	24.989
S	8.9	0.003	0.601	1.019	1.763	12.905
Al	9.0	0.003	0.119	0.252	0.474	31.309
Fe	8.9	0.009	0.111	0.227	0.448	3.351
Ca	8.9	0.001	0.114	0.193	0.372	6.953
Na	9.0	0.017	0.524	0.968	1.536	10.012
K	8.6	0.001	0.080	0.154	0.286	2.903
Mg	9.0	0.007	0.103	0.180	0.295	1.850
Ti	8.4	0.000	0.006	0.012	0.021	0.231
Mn	8.5	0.000	0.003	0.007	0.013	0.073
Zn	7.6	0.000	0.010	0.022	0.045	0.641
Cr	7.3	0.000	0.002	0.004	0.014	0.273
Pb	8.1	0.000	0.005	0.011	0.021	0.147
Ni	6.8	0.000	0.002	0.005	0.012	0.293

Table 44. Concentrations of 21 chemical species applied for the PMF modeling in PM_{2.5} aerosols.

Species	Signal to Noise	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
		Min	25th	50th	75th	Max
Na ⁺	8.3	0.014	0.088	0.175	0.302	0.925
NH ₄ ⁺	9.0	0.232	0.904	1.504	2.345	7.638
K ⁺	7.8	0.005	0.079	0.119	0.210	0.393
Mg ²⁺	4.2	0.006	0.019	0.039	0.060	0.130
nss-Ca ²⁺	3.9	0.010	0.041	0.061	0.087	0.183
Cl ⁻	8.6	0.006	0.031	0.063	0.150	0.707
NO ₃ ⁻	8.6	0.064	0.137	0.247	0.953	8.814
nss-SO ₄ ²⁻	9.0	0.563	2.463	4.294	5.880	15.755
S	8.7	0.003	0.248	0.508	0.710	2.042
Al	8.2	0.000	0.013	0.025	0.050	1.165
Fe	8.2	0.004	0.016	0.028	0.058	0.875
Ca	7.4	0.001	0.015	0.025	0.042	0.164
Na	8.5	0.008	0.046	0.098	0.223	0.747
K	6.6	0.002	0.014	0.036	0.087	0.188
Mg	7.0	0.001	0.006	0.014	0.037	0.190
Ti	6.2	0.000	0.000	0.001	0.002	0.011
Mn	6.8	0.000	0.000	0.001	0.003	0.019
Zn	4.9	0.000	0.000	0.001	0.009	0.043
Cr	6.7	0.000	0.000	0.001	0.001	0.163
Pb	8.5	0.000	0.001	0.002	0.005	0.018
Ni	6.5	0.000	0.000	0.001	0.002	0.064

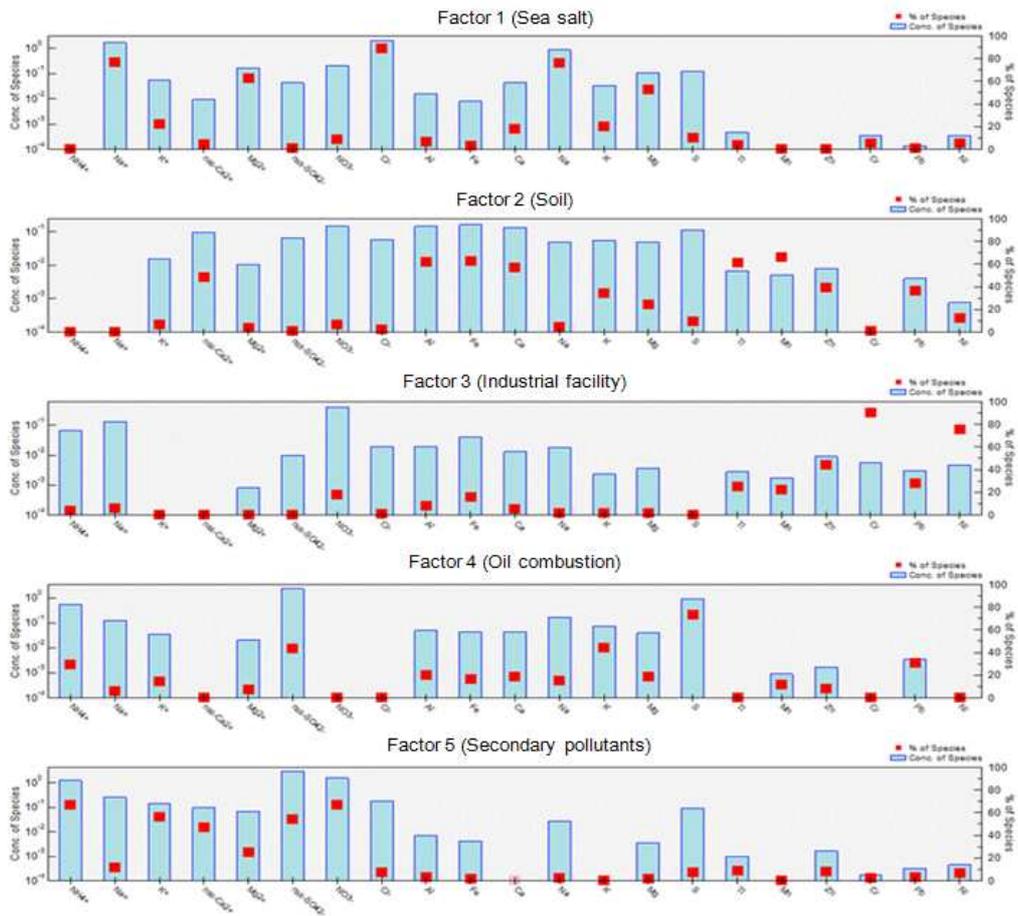


Figure 24. Source profile resolved from PM_{10} aerosols at Gosan site during 2008–2015.

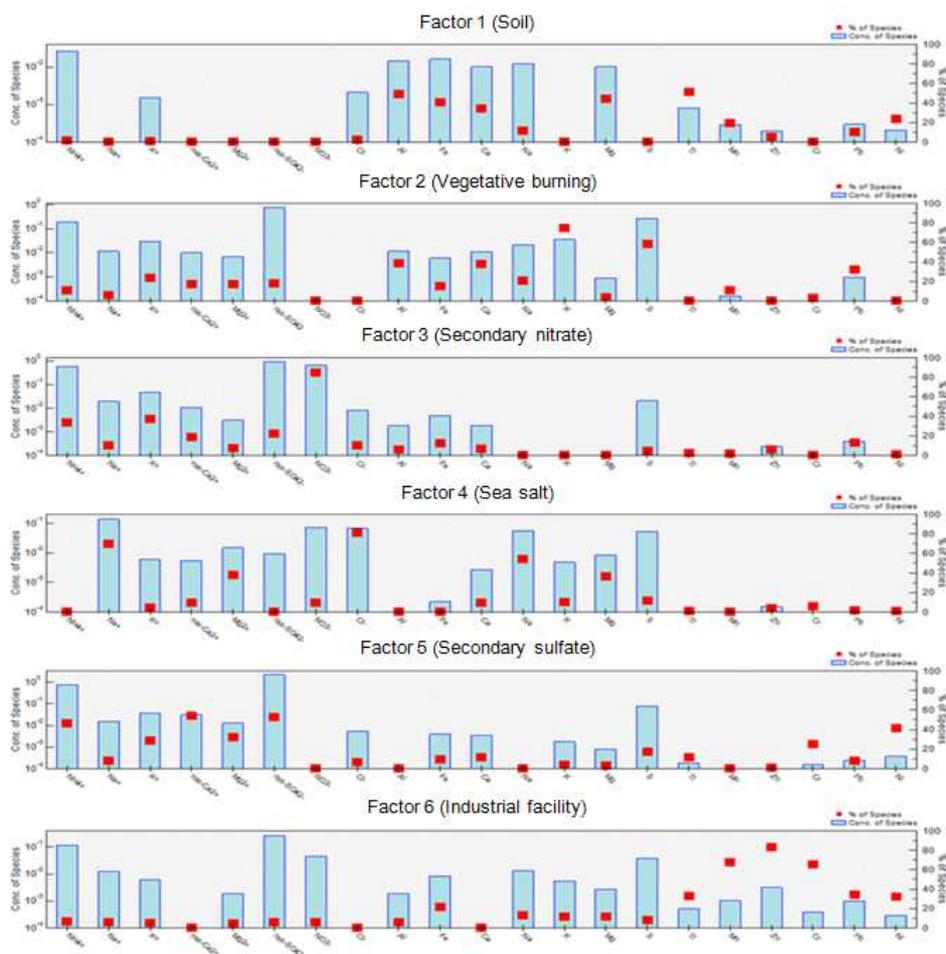


Figure 25. Source profile resolved from PM_{2.5} aerosols at Gosan site during 2013–2015.

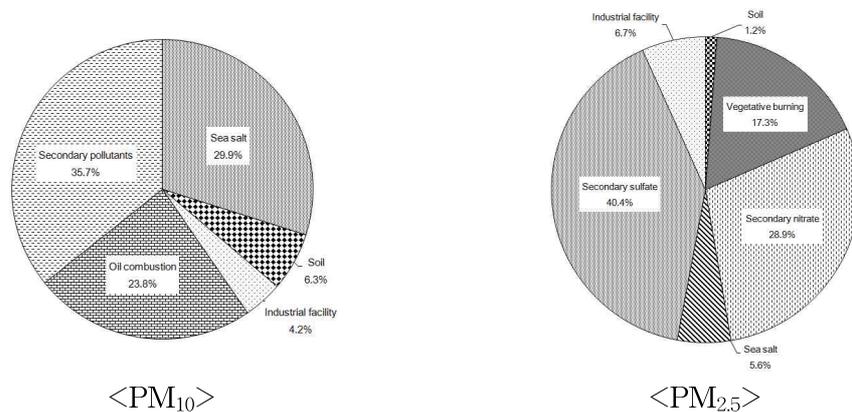


Figure 26. Contributions (%) of the identified individual sources in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols.

5. 기상현상별 조성 변화

5.1 기류 유입경로별 조성 비교

5.1.1 풍향별 PM₁₀, PM_{2.5} 성분 농도 비교

대기 미세먼지는 대기 중에서 기류를 따라 확산과 이동이 가능하기 때문에 장거리 이동 영향이 크게 나타난다. 특히 우리나라의 경우에는 아시아 대륙의 동쪽 끝 지점에 위치하고 있으며, 편서풍의 영향을 강하게 받는 지역으로 장거리 이동되는 오염물질의 영향을 크게 받는다(김기주, 2018). 제주도는 국지 오염원의 영향이 적고 인구밀도가 상대적으로 낮은 청정지역이다. 이러한 이유로 인하여 순수하게 장거리 이동되는 오염물질의 영향과 국내에서 발생한 오염원을 측정하기에 적합한 곳으로 알려져 있다.

Kim 등이 수행한 연구결과에서 제주지역은 주변 국가에서 발생한 오염물질의 영향을 90% 이상 받는 것으로 조사되었으며, 그 외 지역의 영향을 10% 내외로 추정하고 있다(Kim *et al.*, 2017). 또 국립환경과학원에서 수행한 연구결과에서는 제주지역의 경우 장거리 이동 기여도가 68.7%이었으며, 국내 기여도는 31.3%로 나타나 일부 국내에서 발생하는 오염원의 영향을 받는 것으로 조사되었다(신혜정 등, 2016).

이러한 대기 미세먼지의 이동 영향을 확인하기 위해 제주도 고산지역에서 2000년부터 2015년까지 측정된 비현상일의 PM₁₀과 PM_{2.5} 성분별 농도변화를 풍향에 따라 비교하였다. 제주지역의 경우, 봄철에 북서 계절, 여름에 남동 계절이 우세한 것으로 나타나며, 가을철과 겨울철에는 각각 북동 계절과 북풍 계절이 우세하여 제주지역은 전체적으로 북서 계절이 가장 큰 빈도를 나타내는 것으로 알려져 있다(Carmichael *et al.*, 1997).

풍향에 따라 이온 및 원소 성분의 농도를 비교하기 위하여 고산지역을 중심으로 주변 구역을 4개 구간으로 구분하였고, 각 구간별 농도를 Table 45~46과 Figure 27~30에 나타내었다. 먼저 풍향별 구간은 중국대륙(200~325°) 방향을 Sector 1, 한반도(325~60°) 방향을 Sector 2, 동해 및 일본(60~125°) 방향을 Sector 3, 북태평양(125~200°) 방향을 Sector 4로 구분하였다. 이 때 풍향은 제

주도 고층레이다기상대에서 측정된 고층기상자료를 이용하였고, 00 UTC, 850 hPa (고도 1,500 m 내외)의 풍향을 이용하여 나타내었다.

표의 결과와 같이 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 성분은 Sector 1에서 PM_{10} 의 경우, 각각 2.12, 5.69, 2.76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었고, $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 각각 1.75, 4.56, 1.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 풍향이 중국 방향일 때 높은 농도를 보였다. 마찬가지로 해염 기원 성분인 Na^+ , Cl^- 는 Sector 1에서 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 농도가 각각 1.95, 2.33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 0.40, 0.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 풍향이 중국 방향일 때 농도가 높은 것으로 조사되었다.

또 주요 원소 성분들의 풍향별 농도를 확인한 결과, PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 Al, Fe, Ca과 S, Zn, Pb 등이 대부분 중국대륙 방향에서 바람이 유입될 때 높은 농도를 보이는 것으로 확인되었다.

이러한 풍향별 농도변화 비교를 통해 대체적으로 중국대륙이 위치한 북서 방향의 바람이 유입될 때 성분들의 농도가 높아지는 경향을 확인할 수 있었다. 그리고 이로부터 제주도 고산지역 대기 미세먼지는 국지적인 자체 오염보다는 외부에서 장거리 이동된 오염물질의 영향이 크고, 이들 성분들이 상당량이 대기 중에 유입되고 있음을 알 수 있었다.

Table 45. Ionic concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ corresponding to the wind directions.

Species	PM_{10}				$\text{PM}_{2.5}$			
	200° ~ 325°	325° ~ 60°	60° ~ 125°	125° ~ 200°	200° ~ 325°	325° ~ 60°	60° ~ 125°	125° ~ 200°
Na^+	1.95	1.72	1.76	1.48	0.40	0.34	0.36	0.36
NH_4^+	2.12	1.93	1.75	1.76	1.75	1.65	1.63	1.54
K^+	0.30	0.29	0.20	0.23	0.19	0.17	0.15	0.13
Mg^{2+}	0.26	0.23	0.22	0.20	0.06	0.06	0.05	0.06
nss- Ca^{2+}	0.28	0.26	0.21	0.25	0.11	0.10	0.10	0.10
Cl^-	2.33	1.91	1.85	1.65	0.30	0.24	0.25	0.22
NO_3^-	2.76	2.87	2.53	2.19	1.29	1.35	1.12	0.95
nss- SO_4^{2-}	5.69	5.08	4.69	4.84	4.56	4.21	4.22	4.20

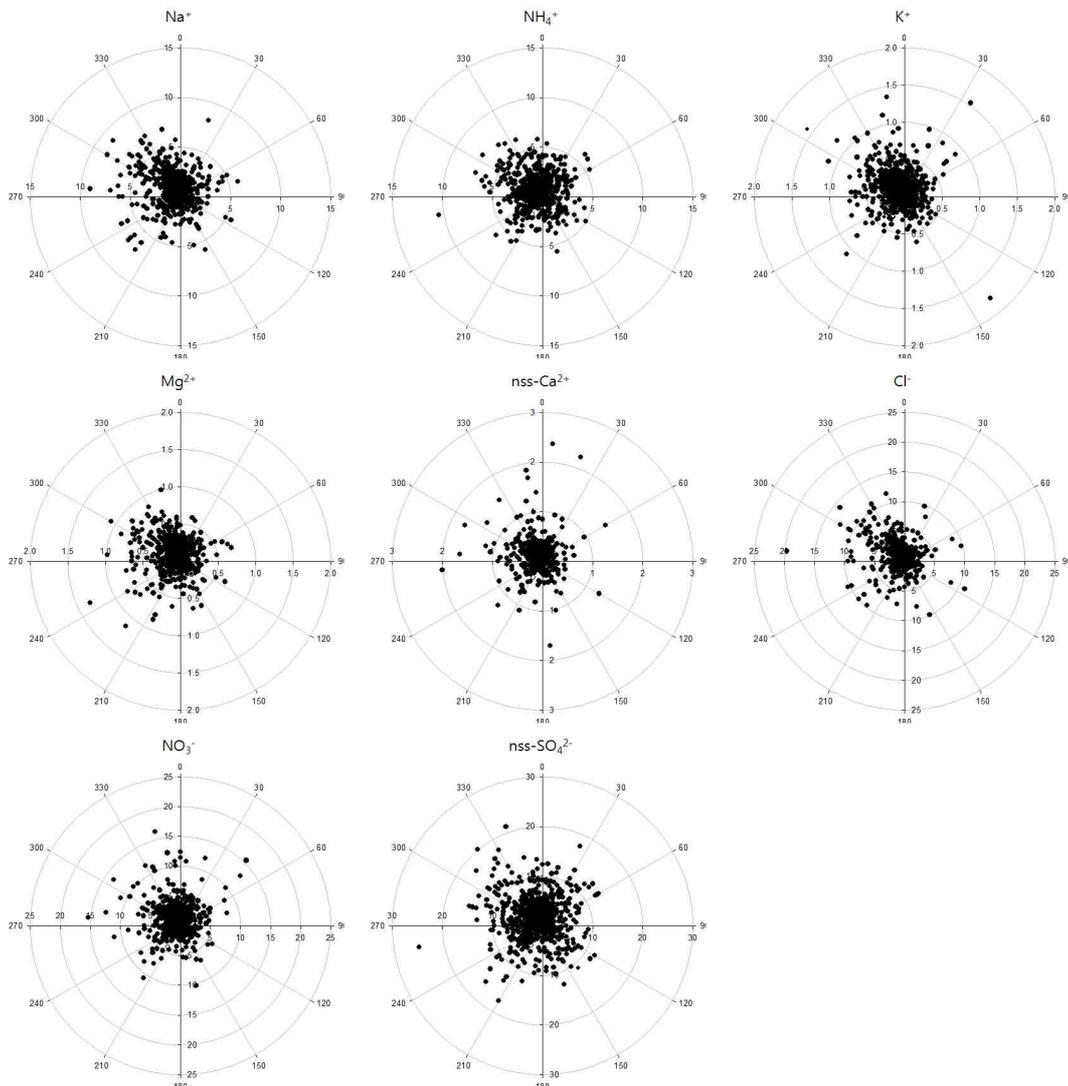


Figure 27. Scattergrams of PM_{10} ion concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) corresponding to the wind directions.

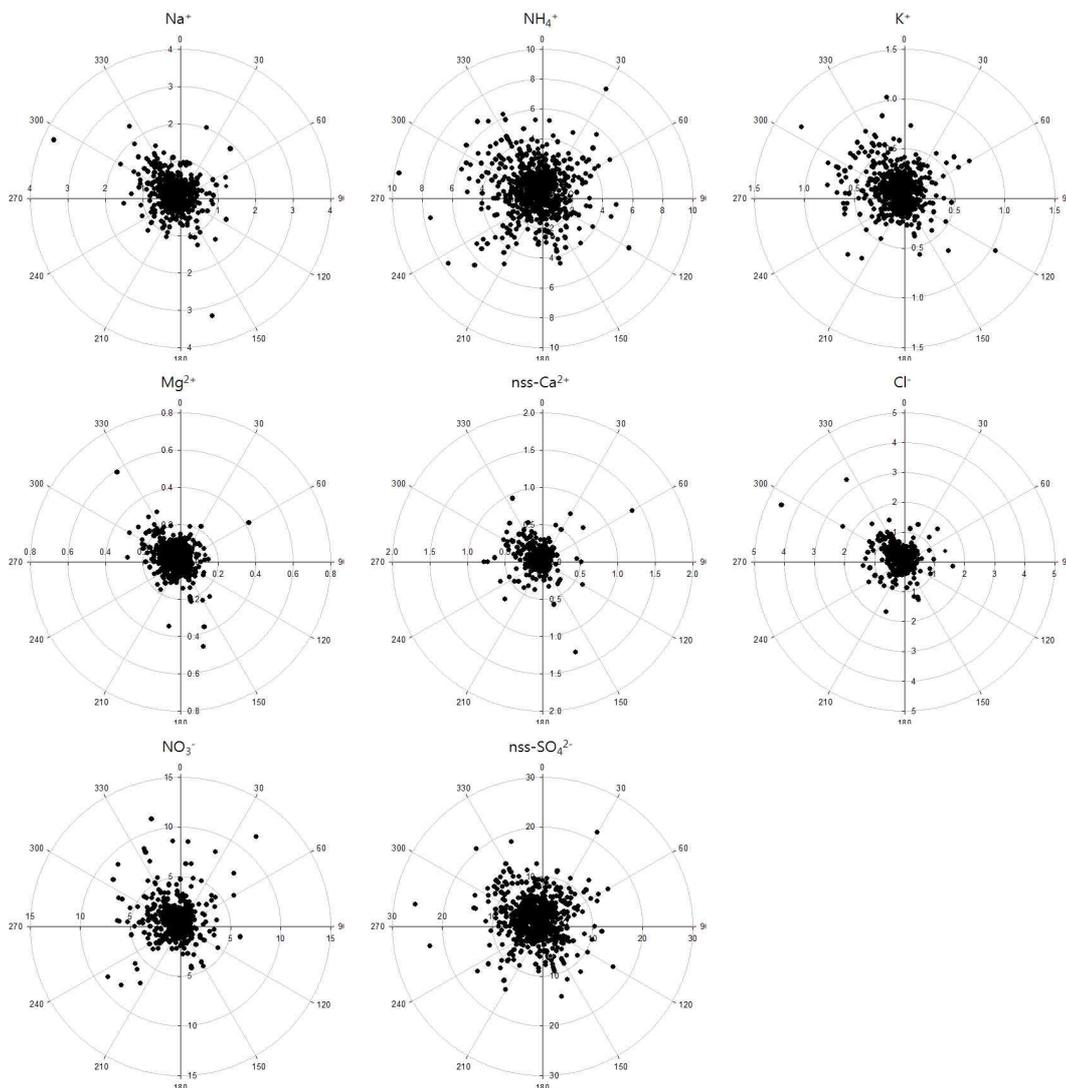
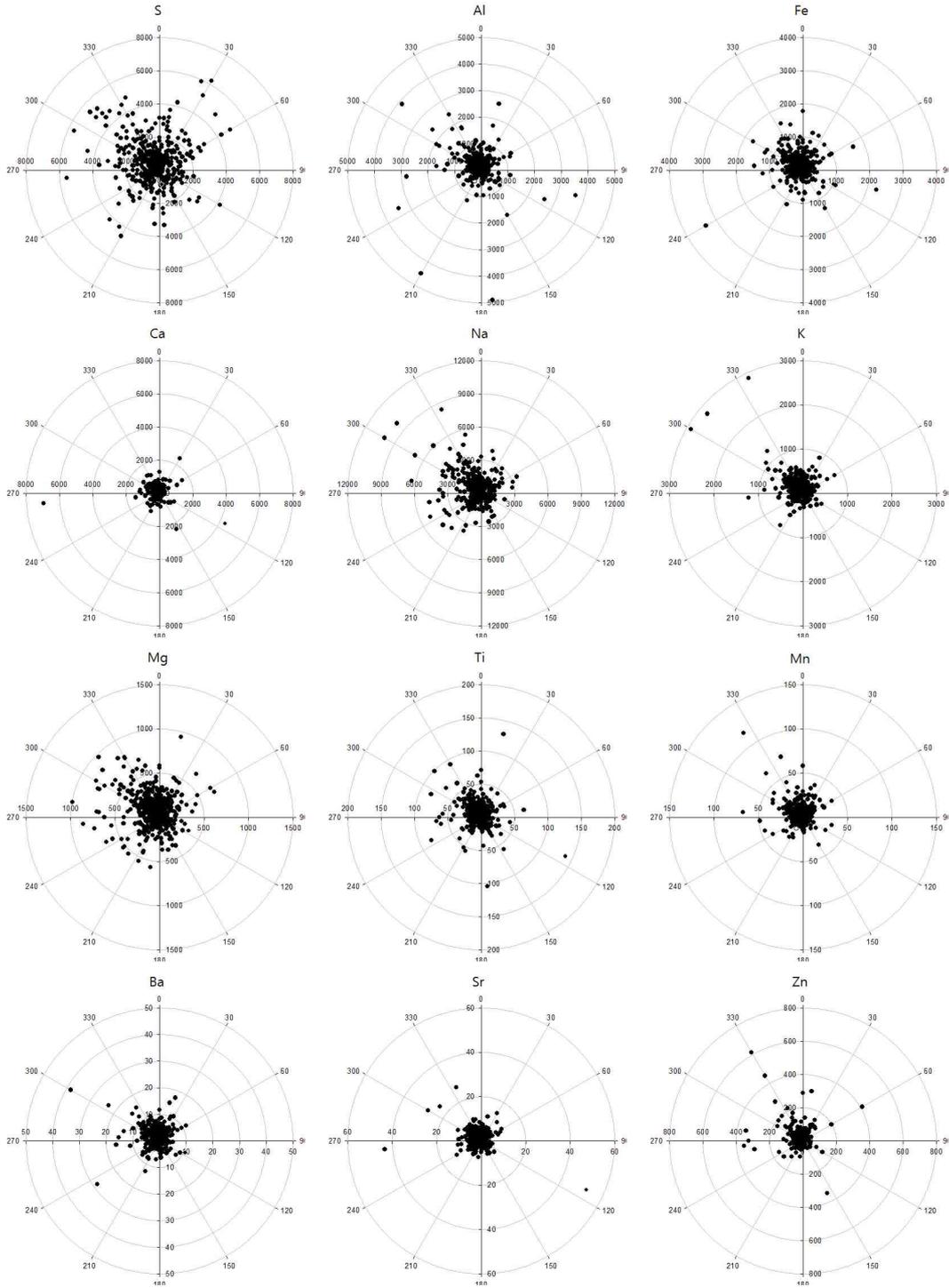


Figure 28. Scattergrams of $\text{PM}_{2.5}$ ion concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) corresponding to the wind directions.

Table 46. Elemental concentration (ng/m³) of PM₁₀ and PM_{2.5} corresponding to the wind directions.

Species	PM ₁₀				PM _{2.5}			
	200° ~ 325°	325° ~ 60°	60° ~ 125°	125° ~ 200°	200° ~ 325°	325° ~ 60°	60° ~ 125°	125° ~ 200°
S	1545.1	1261.2	1451.6	1222.2	624.9	543.1	564.6	451.0
Al	586.0	382.4	481.9	407.2	137.0	33.2	52.7	25.3
Fe	359.9	332.2	372.4	281.9	47.7	91.9	33.4	22.5
Ca	248.1	297.8	332.7	262.4	39.6	34.2	23.4	22.5
Na	1566.4	1234.0	1140.2	883.5	177.0	175.4	158.4	94.7
K	262.1	221.4	175.5	136.4	48.5	61.1	59.6	26.2
Mg	261.4	223.1	203.6	164.8	28.9	29.6	21.7	15.3
Ti	17.8	16.4	19.5	16.0	2.0	1.8	2.0	2.1
Mn	10.4	10.8	9.0	6.8	1.9	3.1	3.2	1.2
Ba	4.0	3.5	3.2	2.5	0.8	0.6	0.5	0.5
Sr	4.0	3.3	4.1	2.6	0.5	0.4	0.4	0.2
Zn	40.8	43.2	36.3	29.2	4.5	6.1	5.5	6.0
V	6.1	4.4	8.4	4.6	2.4	2.4	3.1	2.6
Cr	12.8	12.3	19.4	7.4	0.9	6.2	1.1	1.4
Pb	16.8	17.0	13.4	11.7	3.8	3.7	3.0	2.3
Cu	4.7	5.4	4.5	3.9	0.7	0.8	0.6	0.4
Ni	9.2	9.7	19.3	13.0	1.1	3.0	0.9	1.4
Co	2.1	2.1	3.3	2.2	0.0 ₄	0.1	0.0 ₄	0.0 ₃
Mo	1.7	1.5	4.4	2.4	0.1	0.2	0.3	0.2
Cd	0.6	0.6	0.8	0.4	0.3	0.4	0.7	0.2



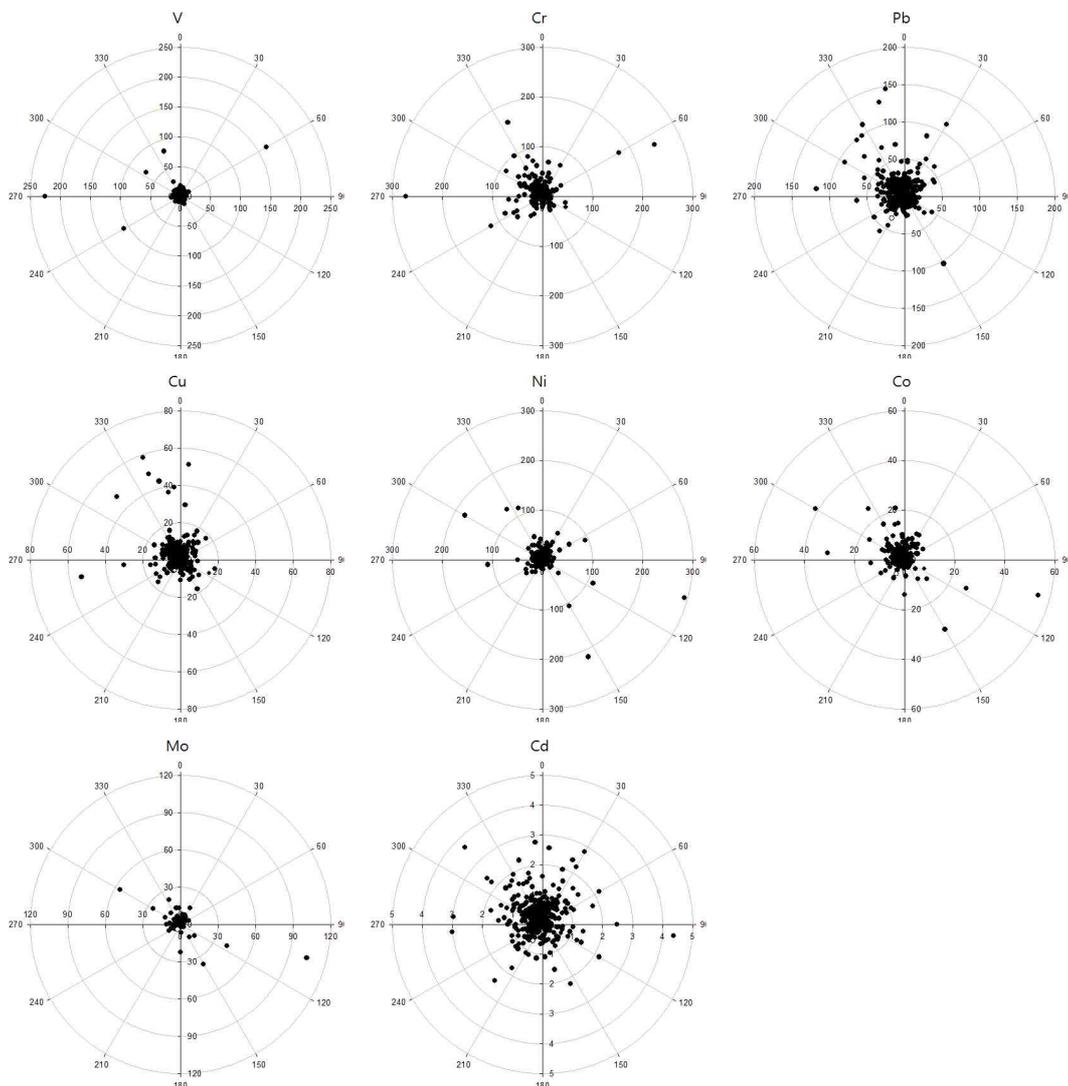
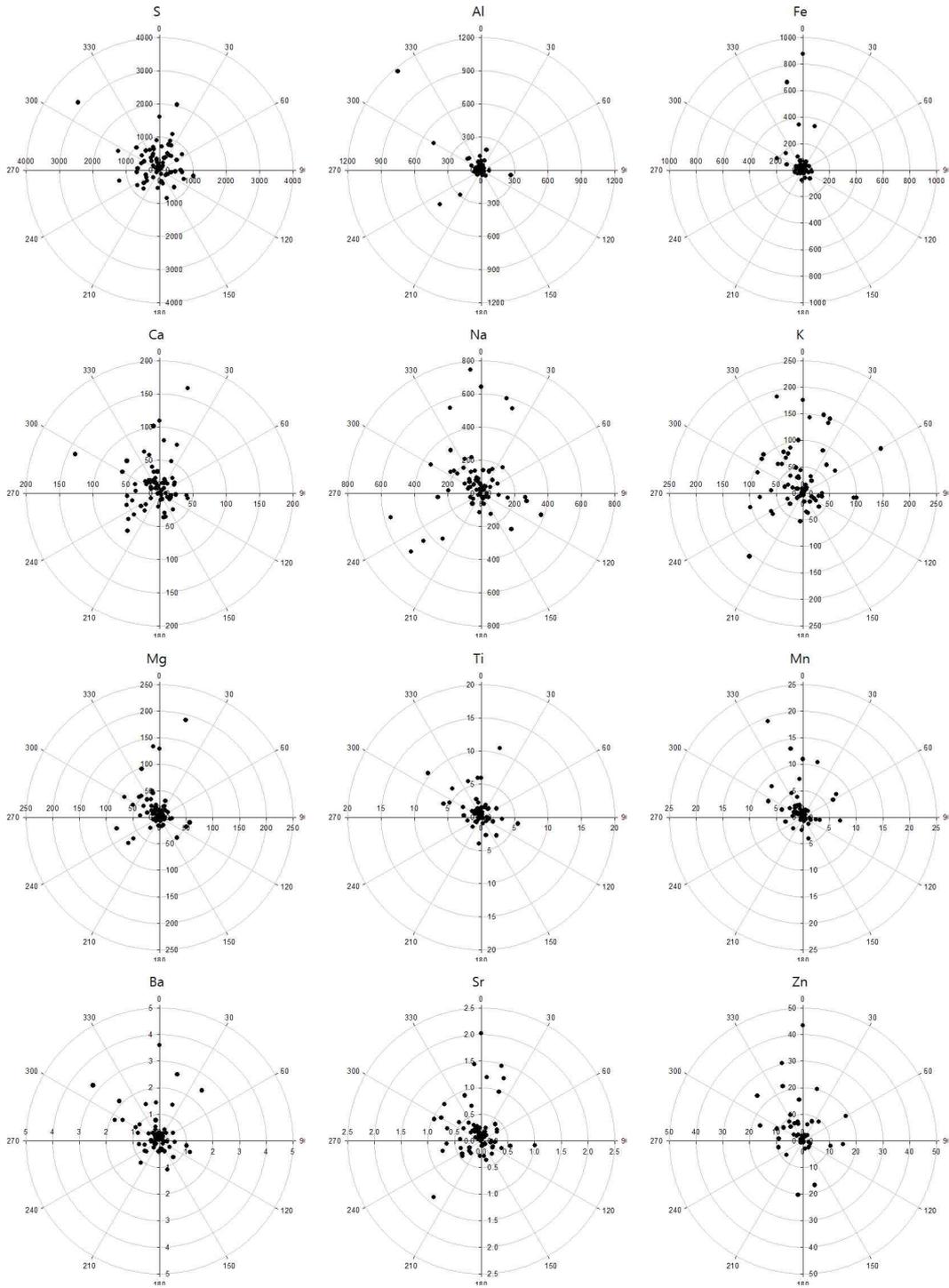


Figure 29. Scattergrams of PM_{10} elemental concentrations (ng/m^3) corresponding to the wind directions.



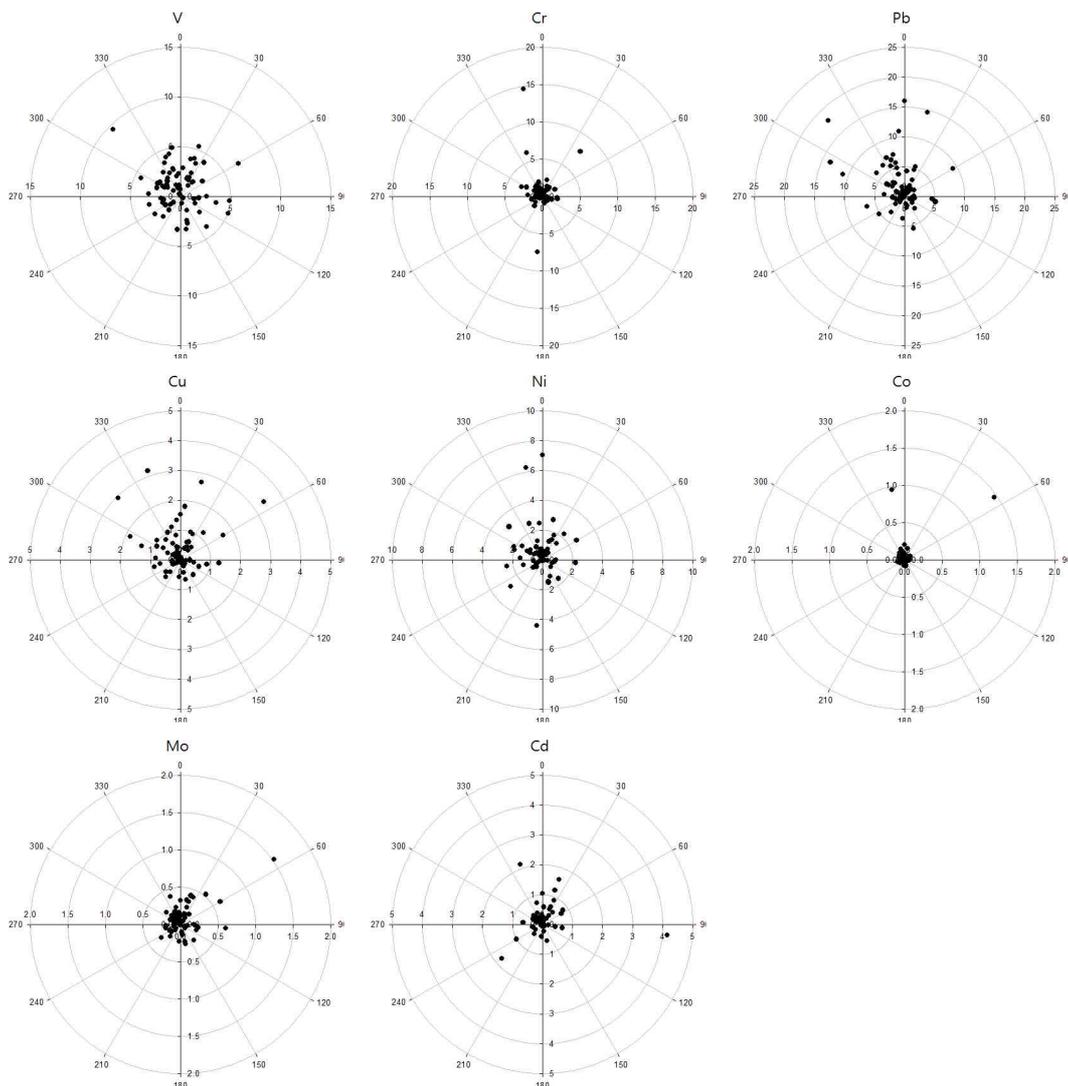


Figure 30. Scattergrams of $\text{PM}_{2.5}$ elemental concentrations (ng/m^3) corresponding to the wind directions.

5.1.2 기류 유입경로별 PM₁₀, PM_{2.5} 성분 농도 비교

월경(trans boundary)성 대기오염물질은 기류의 이동에 의해 유해물질이 멀리 이동하면서 주변국의 대기질 저하와 대기환경 악화를 유발한다. 동북아시아의 경우 대부분의 국가들의 대기 오염 발생량이 지속적으로 증가하고 있으며, 특히 중국의 경우에는 그 오염 정도가 매우 악화되어 있는 수준이다(방민석, 2018). 중국의 경우, 2016년에 조사한 결과에서 74개 주요 도시의 초미세먼지 농도는 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 2013년에 비해 약 30% 이상 감소하였으나, WHO 기준(10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)보다는 5배 이상 높은 농도를 나타내어 대기질의 오염정도가 심한 것으로 조사되었다(김윤희 등, 2017).

대기오염이 심각해짐에 따라 동북아시아 지역 국가들은 1990년대 중반 이후부터 다자간 방식, 국제기구 주도의 협력, 민간차원 협력방식 등의 다양한 협의체를 통해 환경 분야에서의 협력을 지속적으로 발전시키려 노력하고 있다(안형기 등, 2015). 환경협력과 관련된 동북아시아 지역의 대표적인 다자간 협력은 동북아 환경협력계획(NEASPEC; North East Asian Subregional Programme of Environmental Cooperation), 한·중·일 3국 환경장관회의(TEMM; Tripartite Environment Minister Meeting), 장거리 이동 대기오염물질 공동연구사업(LTP; Long-range Transboundary air Pollutants in Northeast Asia) 등에 의해 이루어져 왔다(방민석, 2018).

하지만 이러한 노력에도 불구하고 동북아시아 지역에서의 환경협력 분야는 대부분 이해당사자 간의 합의가 되지 않거나 국가별 관심 문제의 차이 및 국가별 연구기관에서 수행된 연구결과에 대한 공통적인 의견도출 실패 등으로 인하여 환경협력이 제대로 이루어지지 않고 있다(방민석, 2018; 추장민, 2011).

본 연구에서는 이러한 대기 미세먼지 성분의 이동 및 유입 경로를 파악하기 위하여 비현상일에 대한 역궤적 군집분석을 실시하였다. 역궤적 분석은 미국 해양대기국(NOAA)에서 제공하는 HYSPLIT 4 모델과 풍향, 풍속 자료는 NOAA의 북반구 FNL 자료와 GDAS 자료를 이용하여 군집분석을 실시하였다(부준오 등, 2017; Bu *et al.*, 2017; Draxler and Rolph, 2013). 역궤적 분석의 모사시간은 중국 대륙에서 발생한 대기오염물질이 약 4일 이내에 한반도에 도달하는 점을 감안하여 120시간으로 정하였고, 출발 시간은 해당날짜의 매 00 UTC로 설정하였

다. 또한 측정 지점의 좌표는 고산측정소(33°17' N, 126°10' E)를 기점으로 선정하였다.

역계적 군집분석 결과를 기초로 하여 비현상일 기류의 유입경로를 5개 군집, 즉 Cluster 1(중국 중부 및 남부), Cluster 2(중국 북부), Cluster 3(시베리아 및 몽골), Cluster 4(북태평양), Cluster 5(한반도 및 일본)로 분류하였고, 이를 Figure 31에 나타내었다. 그림의 결과와 같이 Cluster 1(22%), Cluster 2(37%), Cluster 3(13%), Cluster 4(11%), Cluster 5(17%) 빈도를 보였다. 이처럼 2000~2015년 연구기간 중 대체적으로 중국에서 제주지역으로 이동한 기류 유입이 가장 많았고, 다음으로 한반도에서 이동한 기류의 유입빈도가 높은 경향을 나타내었다.

PM₁₀과 PM_{2.5}의 주요 이온 성분과 원소 성분 농도를 군집별로 조사하여 기류의 이동 경로별 변화를 비교하였고, 그 결과를 Table 47~48에 나타내었다. 표의 결과와 같이 nss-SO₄²⁻의 농도는 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 모두 중국 중부 및 남부에서 기류가 유입되었을 때 농도가 가장 높은 것으로 확인되었다.

NH₄⁺과 NO₃⁻ 또한 nss-SO₄²⁻와 비슷한 경향을 보였으며, 따라서 이들 2차 오염물질은 주로 중국 북부나 중부 및 남부에 위치한 공업지대의 영향으로 중국 대륙에서 기류가 유입되었을 때 이들의 농도가 증가하는 것으로 조사되었다.

nss-Ca²⁺ 성분 역시 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 모두 중국 중부 및 남부(Cluster 1), 중국 북부(Cluster 2)에서 기류가 유입될 때 농도가 가장 높은 것으로 나타났으며, 이를 통해 제주 지역의 대기질은 중국에서 유입되는 기류의 영향으로 강하게 받는 것으로 판단된다.

기류 유입경로별 PM₁₀과 PM_{2.5}의 원소 성분 농도를 확인한 결과, PM₁₀에서 Al은 중국 북부(Cluster 2)에서 기류가 유입될 때 625.0 ng/m³로 가장 높았고, 북태평양(Cluster 4)에서 기류가 유입될 때 320.7 ng/m³로 가장 낮은 농도를 나타내었다. 그 외 토양 기원 성분인 Fe, Ca, Mn, Sr 등은 다소 차이는 있으나, 중국 대륙이나 시베리아 및 몽골에서 기류가 유입될 때에 농도가 증가하는 것으로 확인되었다. 또 S, Zn, Pb 등은 주로 중국 중부 및 남부 지역이나 한반도에서 기류가 유입될 때에 높은 농도를 보였다.

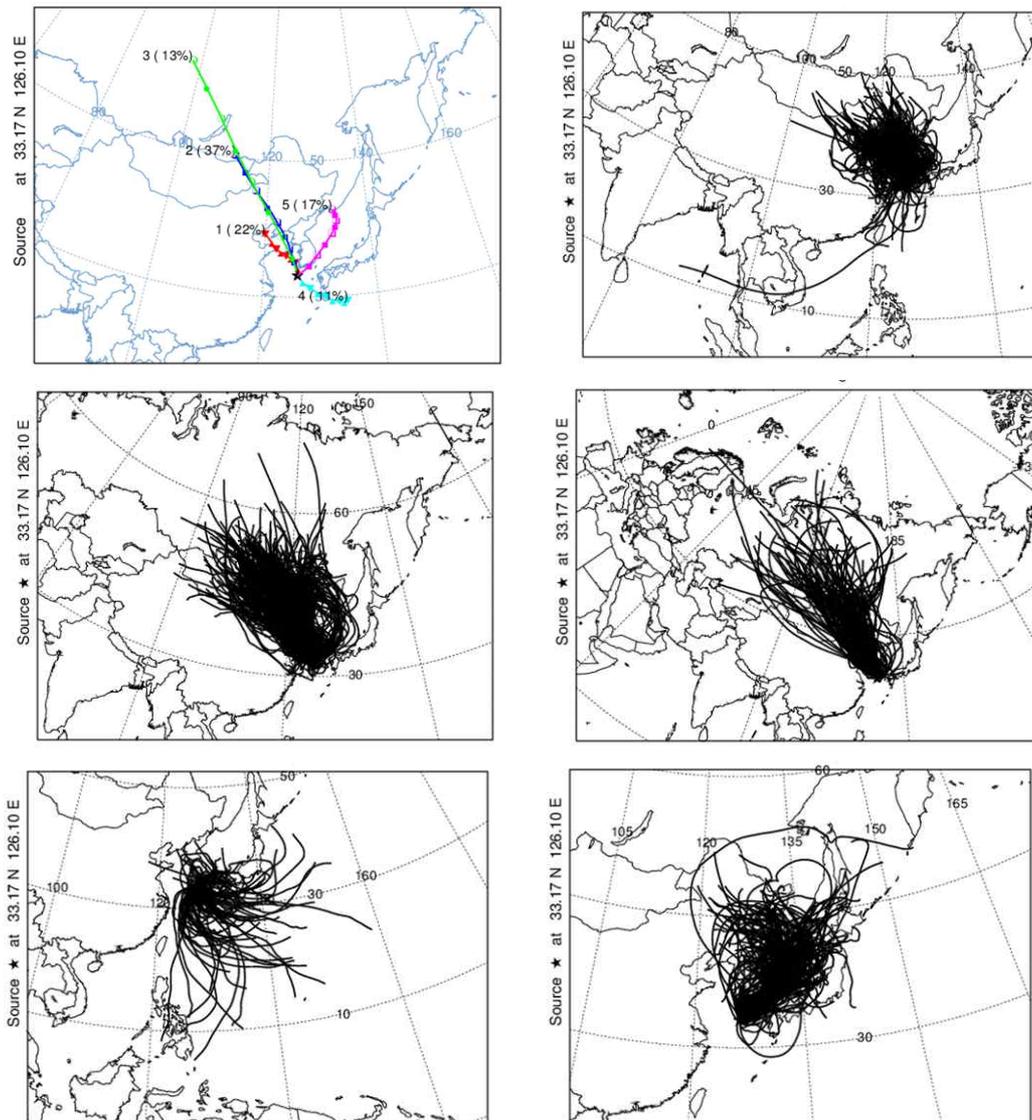


Figure 31. Clustered back-trajectories of air masses at Gosan site.

Table 47. Concentration comparison in relation to the clustered back trajectory analysis of ionic species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols.

Species	PM ₁₀ (µg/m ³)					PM _{2.5} (µg/m ³)				
	Cluster 1	Cluster 2	Cluster 3	Cluster 4	Cluster 5	Cluster 1	Cluster 2	Cluster 3	Cluster 4	Cluster 5
Na ⁺	1.51	1.79	2.03	2.10	1.54	0.33	0.36	0.48	0.39	0.32
NH ₄ ⁺	2.38	2.11	1.64	1.54	1.81	2.09	1.79	1.22	1.32	1.55
K ⁺	0.34	0.31	0.28	0.16	0.21	0.21	0.21	0.17	0.08	0.12
Mg ²⁺	0.23	0.24	0.26	0.29	0.20	0.06	0.06	0.07	0.06	0.05
nss-Ca ²⁺	0.35	0.30	0.27	0.17	0.17	0.12	0.11	0.11	0.08	0.09
Cl ⁻	1.62	2.11	2.68	2.48	1.41	0.25	0.27	0.37	0.25	0.21
NO ₃ ⁻	2.71	3.13	2.44	1.65	2.56	1.43	1.47	1.13	0.76	1.04
nss-SO ₄ ²⁻	6.52	5.36	4.34	4.71	4.99	5.41	4.47	3.36	3.83	4.01
F ⁻	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
HCOO ⁻	0.08	0.08	0.07	0.06	0.07	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04
CH ₃ COO ⁻	0.28	0.29	0.36	0.16	0.27	0.22	0.21	0.11	0.24	0.29
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.04	0.03	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.04	0.03

Table 48. Concentration comparison in relation to the clustered back trajectory analysis of elemental species in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols.

Species	PM ₁₀ (ng/m ³)					PM _{2.5} (ng/m ³)				
	Clus- ter 1	Clus- ter 2	Clus- ter 3	Clus- ter 4	Clus- ter 5	Clus- ter 1	Clus- ter 2	Clus- ter 3	Clus- ter 4	Clus- ter 5
S	1535.5	1415.6	1380.6	1371.7	1494.3	574.9	580.4	652.1	473.8	521.8
Al	416.6	625.0	507.5	320.7	392.8	35.0	106.7	39.9	135.5	36.2
Fe	420.1	354.5	332.1	279.2	293.5	47.4	95.1	38.7	17.8	66.0
Ca	363.9	325.6	392.7	248.0	271.7	24.5	45.6	26.9	29.4	28.7
Na	1052.2	1351.8	2123.8	1523.9	1084.6	156.3	206.5	156.0	212.1	117.3
K	210.5	266.5	343.8	153.9	174.4	47.5	74.1	53.1	21.2	42.6
Mg	210.0	238.8	339.1	230.5	185.4	25.7	32.2	25.6	32.1	21.1
Ti	18.1	17.3	14.8	15.6	16.3	2.1	2.1	3.3	0.8	1.6
Mn	10.4	11.2	12.0	6.1	8.7	1.8	2.9	4.1	0.8	2.5
Ba	3.9	3.7	3.9	2.7	3.6	0.5	0.8	0.7	0.5	0.5
Sr	3.8	3.7	4.6	3.7	3.4	0.3	0.6	0.3	0.2	0.3
Zn	34.8	41.9	36.6	27.3	43.8	7.1	7.8	6.2	2.2	2.6
V	5.8	4.0	3.4	4.6	4.5	3.2	2.5	2.5	1.8	2.3
Cr	12.3	10.7	9.4	17.0	13.1	1.5	1.2	1.4	0.8	8.5
Pb	16.2	19.5	14.9	11.7	12.7	3.6	5.4	3.2	1.0	2.2
Cu	5.6	4.7	7.3	4.9	4.6	0.7	0.8	0.8	0.3	0.7
Ni	15.0	9.1	5.9	10.6	14.1	1.2	1.3	0.9	0.8	3.9
Co	3.2	2.3	1.2	2.1	2.4	0.0 ₄	0.1	0.0 ₅	0.0 ₁	0.1
Mo	3.3	1.7	0.9	1.9	2.4	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2
Cd	0.6	0.6	0.6	0.5	0.7	0.2	0.4	0.4	0.3	0.5

5.2 기상현상별 농도 비교

5.2.1 황사 입자의 화학조성

황사는 매우 건조한 봄철 3월부터 5월 사이에 중국과 몽골의 주요 사막지대인 타클라마칸, 오르도스, 바단 자란, 고비지역, 텐겔, 그리고 만주와 황화 중류의 황토고원에서 발생하는 것으로 알려져 있다. 강한 한랭전선에 의해 비산된 황사는 난류확산에 의한 장거리 수송으로 한반도로 유입되고 있다(김영성, 2011; Kim *et al.*, 2010).

황사가 주로 봄철에 나타나며, 황사가 발원지부터 우리나라로 도달하는 데 대략 1~8일이 소요된다(이재윤, 2017; 정용승, 1996; 최진수 등, 1995). 황사는 지상 약 3 km 고도까지 상승한 후 북서풍을 타고 중국 북부, 남동부를 거친 후 한반도, 일본은 물론 북미대륙까지, 또 유럽과 대서양을 가로질러 다시 아시아로 돌아오는 전 지구순환을 나타낸 사례도 보고되고 있다(이미숙 등, 2012; Eguchi *et al.*, 2009; Uno *et al.*, 2009; Choi *et al.*, 2008).

2002년부터 2014년까지 발생하여 우리나라에 영향을 미친 황사의 발원지는 내몽골과 고비사막이 82%로 가장 많은 비율을 나타내었고, 만주와 황토고원이 각각 17%, 1%를 차지하는 것으로 확인되었다(NIMS, 2015). 최근 100년간 지구 평균 기온은 약 0.74°C 상승하였고, 특히 북반구 고위도 지역에서 기온 상승 경향이 심하게 나타나고 있다(Solomon, 2007). 이러한 기온 상승은 지구 온난화의 가속화로 인해 사막 지역 확대, 강한 황사의 발생 빈도를 증가시키며, 우리나라에 황사 피해 또한 증가할 것으로 예측되고 있다(김선영 등, 2009).

실제로 2006년 이후 몽골은 남부 고비사막을 포함한 전 국토의 약 90%가 사막화 및 토지퇴화가 심화되면서 몽골에서 발생하는 황사의 빈도 및 강도가 점차적으로 증가하는 추세이다(Kim *et al.*, 2010; NIER, 2008). 황사는 다량의 알칼리 성분을 포함하고 있기 때문에 산성비와 산성 토양 등을 중화시키고, 해양 플랑크톤에 무기염류를 제공하며, 마그네슘 등의 성분이 식물 성장을 촉진시킬 수 있다는 장점도 있다. 그러나 황사는 시정 장애, 호흡기 및 강수와 토양에의 영향, 식물 성장 장애 등은 물론 항공 및 산업 시설 등에 많은 악영향을 미친다.

황사 입자는 대부분 크기가 20 μm 보다 큰 경우에는 쉽게 침강할 수 있으나

비교적 작은 입자는 대기 중으로 부유하여 상층부까지 상승한다. 보통 우리나라에서 관측되는 황사 입자의 크기는 1~10 μm 정도이고, 3 μm 내외의 입자가 가장 많은 것으로 나타나고 있어서 PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 농도에 많은 영향을 미치고 있다(이재윤, 2017; 김민영, 2006).

현재 우리나라에서는 황사의 대기환경 기준이 PM_{10} 농도가 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하이면 옅은 황사, $400\sim 800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이면 짙은 황사, $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상이면 매우 짙은 황사로 구분하고 있다. 또한 황사 특보 기준은 PM_{10} 시간평균농도가 $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상인 상태가 2시간 이상 지속되면 황사주의보, 시간평균농도가 $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상인 상태가 2시간 이상 지속되면 황사경보를 발령하고 있다(현동립, 2014; 기상청, 2014).

본 연구 기간 동안인 2000년부터 2015년까지 PM_{10} 은 40개, $\text{PM}_{2.5}$ 는 49개의 황사 시료를 채취하였고, 이 때 채취된 PM_{10} 의 평균 질량농도는 $132.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{2.5}$ 의 평균 질량농도는 $39.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 옅은 수준의 황사인 것으로 조사되었다. 그러나 2010년과 2011년에 발생한 일부 황사의 경우, PM_{10} 의 질량농도가 $400\sim 600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 나타내어 한반도에서도 고농도의 황사가 발생하여 대기질에 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

PM_{10} 과 $\text{PM}_{2.5}$ 로 구분하여 질량농도를 황사와 비현상일 간 상호 비교한 결과, 황사 시 PM_{10} 평균 질량농도는 $132.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비현상일 $30.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 에 비해 약 4.3배 증가하였고, $\text{PM}_{2.5}$ 에서의 평균 질량농도는 황사가 비현상일에 비해 약 2.4 증가한 것으로 나타났다(Table 49).

Table 49. Mass concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during Asian dust (AD) days and non-event (NE) days.

Particulate Matter	Concentration (µg/m ³)		AD/NE Ratio
	AD	NE	
PM ₁₀	132.6 ± 129.0	30.5 ± 14.1	4.3
PM _{2.5}	39.7 ± 22.9	16.8 ± 8.8	2.4

황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5}의 이온성분 농도를 Table 50에 나타내었다. 먼저 PM₁₀의 이온성분은 nss-SO₄²⁻ > NO₃⁻ > HCO₃⁻ > NH₄⁺ > Cl⁻ > Na⁺ > nss-Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺ > CH₃COO⁻ > HCOO⁻ > CH₃SO₃⁻ > F⁻ > H⁺ 순이었고, PM_{2.5}에서는 nss-SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > Na⁺ > nss-Ca²⁺ > Cl⁻ > HCO₃⁻ > K⁺ > Mg²⁺ > CH₃COO⁻ > CH₃SO₃⁻ > HCOO⁻ > F⁻ > H⁺ 순으로 PM₁₀과 PM_{2.5}의 농도 경향이 다소 차이를 보이는 것으로 확인되었다.

황사와 비현상일의 입경별 이온성분을 비교한 결과, nss-Ca²⁺은 PM₁₀에서 황사와 비현상일에 각각 3.32, 0.26 µg/m³, PM_{2.5}에서는 각각 0.76, 0.10 µg/m³로 황사 시에 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 12.7배, 7.7배로 농도가 크게 증가하는 것으로 조사되었다.

nss-SO₄²⁻는 황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 10.58, 7.43 µg/m³로 비현상일의 5.29, 4.38 µg/m³에 비해 각각 2.0배, 1.7배 높은 농도를 나타내었다. NO₃⁻ 성분 역시 마찬가지로 황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 10.09, 3.51 µg/m³로 비현상일에 비해 각각 3.7배, 2.8배 높은 것으로 나타났다. 이 두 가지 2차 오염물질은 주로 PM_{2.5}에 많이 분포하는 것으로 알려져 있으나, PM₁₀에서도 농도가 높은 것은 황사 시에 nss-Ca²⁺과 함께 황산화물이나 질소산화물이 입자 표면에 부착되거나 화학반응을 일으키면서 Ca(NO₃)₂, CaSO₄와 같은 염 형태로 PM₁₀에 분포되었을 가능성이 큰 것으로 판단된다(Rengarajan *et al.*, 2011; 신선아 등, 2005).

또한 NH₄⁺ 성분은 황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 4.07, 2.65 µg/m³로 비현상

일에 비해 각각 2.1배, 1.6배로 PM_{10} 에서 더 증가하는 경향을 보였다. 또 K^+ 은 비현상일에 비해 황사 시 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 에서 각각 2.3배, 2.5배로 $PM_{2.5}$ 가 비현상일에 비해 더 높은 농도 차이를 나타내어 인위적 오염원의 영향을 많이 받는 것으로 판단된다.

황사 시 입자 크기에 따른 조성을 확인해 본 결과, $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+ 은 황사 시 PM_{10} 에서 전체 성분 중 54.7%를 나타내었고, $PM_{2.5}$ 에서는 전체 성분 중 80.0%를 차지하여 $PM_{2.5}$ 에서 훨씬 더 높은 조성을 보였다. 또한 $nss-Ca^{2+}$ 은 PM_{10} 에서 7.3%로 비현상일에 1.7%에 비해 매우 높은 조성을 나타내었고, $PM_{2.5}$ 에서는 황사와 비현상일에 각각 4.5%, 1.1%로 황사 시 $nss-Ca^{2+}$ 의 조성이 높아지는 것으로 조사되었다(Figure 32~33).

Table 50. Concentrations of ionic species and their ratios in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during Asian dust (AD) and non-event (NE) days.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	AD	NE	AD	NE	AD/NE	AD/NE
H ⁺	0.01	0.01	0.01	0.01	0.6	0.7
Na ⁺	3.51	1.79	0.78	0.37	2.0	2.1
NH ₄ ⁺	4.07	1.98	2.65	1.69	2.1	1.6
K ⁺	0.66	0.28	0.44	0.17	2.3	2.5
Mg ²⁺	0.55	0.24	0.17	0.06	2.3	2.8
nss-Ca ²⁺	3.32	0.26	0.76	0.10	12.7	7.7
Cl ⁻	3.73	2.04	0.65	0.26	1.8	2.5
NO ₃ ⁻	10.09	2.73	3.51	1.26	3.7	2.8
nss-SO ₄ ²⁻	10.58	5.29	7.43	4.38	2.0	1.7
HCO ₃ ⁻	8.16	0.43	0.48	0.25	18.8	1.9
F ⁻	0.06	0.01	0.01	0.01	4.0	0.8
HCOO ⁻	0.10	0.07	0.04	0.04	1.4	0.9
CH ₃ COO ⁻	0.33	0.26	0.05	0.22	1.3	0.2
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.09	0.03	0.04	0.03	3.1	1.5

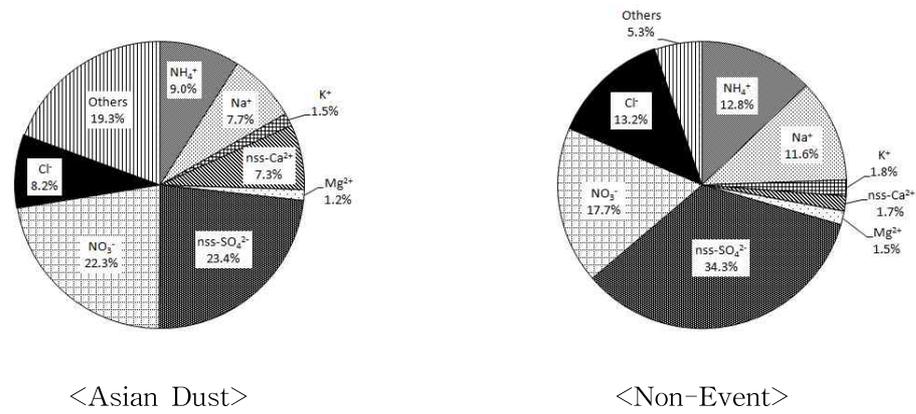


Figure 32. Composition ratio of ionic species in PM₁₀ aerosols during Asian dust and non-event days.

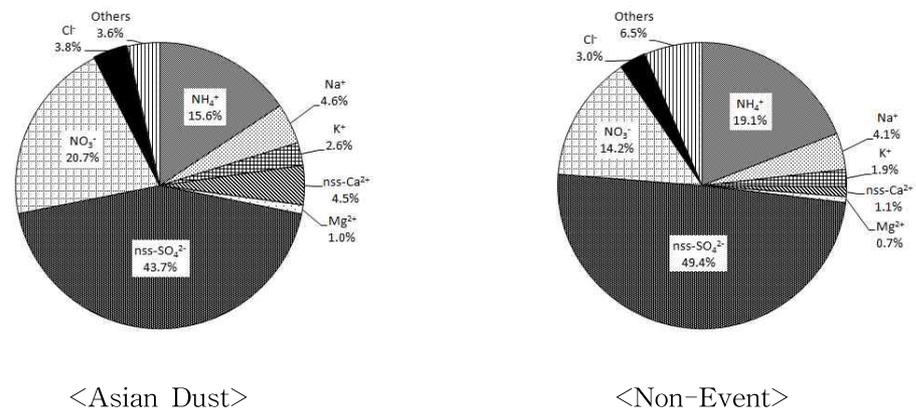


Figure 33. Composition ratio of ionic species in PM_{2.5} aerosols during Asian dust and non-event days.

황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5}의 원소 성분을 비교한 결과에서는 PM₁₀에서 Al > Fe > Ca > S > Na > Mg > K > Ti > Mn > Zn > Pb > Sr > Ba > Cu > Ni > V > Co > Cr > Mo > Cd 순으로 농도를 보였고, PM_{2.5}에서는 S > Al > Fe > Ca > K > Na > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ba > Ni > Sr > Cu > Cr > Cd > Mo > Co 순으로 높은 농도를 나타내었다(Table 51).

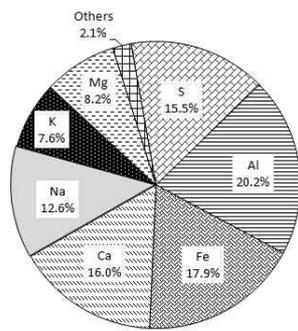
황사 시 Al, Fe, Ca과 Ti, Mn, Ba, Sr 등의 미량 성분은 비현상일에 비해 PM₁₀에서 각각 6.4~12.1배 증가하였다. 또 PM_{2.5}에서는 3.5~8.4배 더 높은 농도를 나타내었다. 그리고 Na 성분은 황사 시 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 비현상일에 비해 각각 2.2배, 1.2배 증가하였고, Mg 성분도 마찬가지로 황사가 유입되었을 때 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 비현상일에 비해 각각 8.3배, 5.4배 증가하는 것으로 나타났다.

S, Zn, Pb, Ni 등은 PM₁₀에서 비현상일에 비해 1.6~4.0배, PM_{2.5}에서는 1.5~5.0배 농도가 증가하는 경향을 보였다. 이러한 인위적 기원 성분들의 농도가 증가하는 이유는 황사가 발원하여 한반도로 유입이 될 때, 중국 동부 및 남부 산업 지대를 거치면서 다양한 인위적 오염물질이 같이 유입되기 때문인 것으로 판단된다.

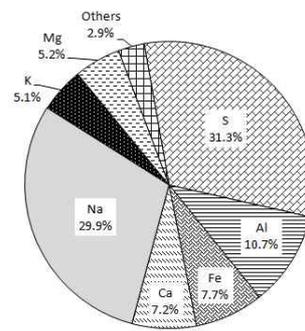
각 원소들의 조성을 입자크기에 따라 비교해 본 결과, 토양 성분(Al, Fe, Ca)이 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 54.1%, 30.5%로 비현상일에 비해 크게 증가하는 것으로 조사되었다. 반면에 인위적 성분(S, Zn, Pb, Ni)은 PM₁₀에서 16.3%, PM_{2.5}에서 48.6%로 인위적 기원성분은 황사 시에 PM₁₀에서 조성비가 낮고, PM_{2.5}에서 조성비가 증가하여 앞의 토양 성분과는 반대의 경향을 보이고 있다. 또 Na과 Mg의 조성은 황사 시에 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 20.8%, 11.1%로 나타났고, 비현상일에는 각각 35.5%, 19.3%로 황사 시에 조성비가 더 낮은 것으로 조사되었다(Figure 34~35).

Table 51. Concentrations of elemental species and their ratios in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during Asian dust (AD) and non-evnet (NE) days.

Species	Concentration (ng/m ³)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	AD	NE	AD	NE	AD/NE	AD/NE
S	3581.6	1383.5	1495.8	561.8	2.6	2.7
Al	4666.8	471.8	374.7	67.5	9.9	5.6
Fe	4131.9	340.9	306.0	65.3	12.1	4.7
Ca	3703.5	316.5	281.1	33.4	11.7	8.4
Na	2918.2	1318.0	206.6	165.4	2.2	1.2
K	1762.0	224.1	273.5	53.2	7.9	5.1
Mg	1900.9	230.1	146.3	27.0	8.3	5.4
Ti	109.9	17.1	9.4	1.9	6.4	4.9
Mn	88.0	10.1	9.0	2.6	8.7	3.5
Ba	24.8	3.6	4.1	0.6	7.0	6.5
Sr	27.6	3.6	2.4	0.4	7.7	5.9
Zn	84.8	40.2	20.5	5.5	2.1	3.7
V	16.5	5.5	6.2	2.5	3.0	2.5
Cr	11.7	12.6	1.1	3.4	0.9	0.3
Pb	63.5	16.1	17.6	3.5	4.0	5.0
Cu	17.5	4.9	2.0	0.7	3.6	2.9
Ni	16.7	10.7	2.9	2.0	1.6	1.5
Co	13.6	2.2	0.2	0.1	6.1	3.1
Mo	2.5	1.9	0.4	0.2	1.3	1.9
Cd	0.9	0.6	0.5	0.4	1.6	1.3

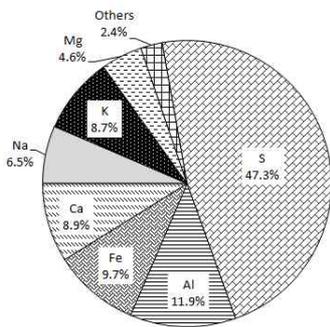


<Asian Dust>

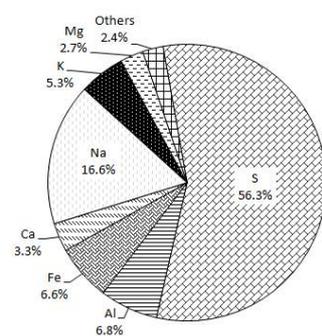


<Non-Event>

Figure 34. Composition ratio of elemental species in PM₁₀ aerosols during Asian dust and non-event days.



<Asian Dust>



<Non-Event>

Figure 35. Composition ratio of elemental species in PM_{2.5} aerosols during Asian dust and non-event days.

5.2.2 고농도 황사의 화학조성

황사는 대기 중에서 응결핵 및 빙결핵으로 작용하여 구름물리에 영향을 주며, 태양 복사선을 흡수 또는 산란시켜 일사량에 영향을 미쳐 식물 성장을 방해한다(오용수, 2011; Arao and Ishizaka, 1986). 황사와 함께 유입된 오염물질 및 중금속 등이 흡착될 수 있다.

최근에 발생하는 황사는 이동 과정 중 대도시나 산업지대를 거치면서 오염물질을 포함시켜 이동하기 때문에 토양 성분 뿐 만 아니라 인위적인 오염원 성분의 농도가 증가하는 사례가 나타나고 있다(서석준 등, 2015).

본 연구 기간 동안 발생한 황사일 중 고농도 사례일의 이온 조성을 비교하였고, 미국 해양대기국(NOAA)에서 제공하는 HYSPLIT 모델을 이용하여 제주도 고산지역으로 유입되는 입자상 물질의 확산 분포를 확인하였다. 확산 분포의 모사시간은 84시간으로 정하였고, 출발 시간은 해당날짜의 매 00 UTC로 설정하였다.

황사 시료의 농도는 2010년 이후 연속으로 측정된 황사 시료 중 시작일을 기점으로 하여 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 농도를 비교하였다(Figure 36~37). PM_{10} 에서 2010년 3월 20일부터 측정된 황사는 자연적 발생원인 토양 성분($nss-Ca^{2+}$) 및 해염 성분(Na^+ , Cl^-)의 농도가 높게 나타난 반면에 상대적으로 2차 오염물질($nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+)의 농도가 낮은 것으로 확인되었다.

반면에 2015년 3월 20일에 발생한 황사는 2차 오염물질의 농도가 크게 증가하는 것으로 확인되었다. PM_{10} 의 이온 조성을 확인한 결과, 2010년 3월 20일에 측정된 황사는 $nss-Ca^{2+}$ 의 조성이 17.0%를 보였으나, 2차 오염물질은 40.4%의 조성을 나타내었다. 반면에 2015년 3월 20일 황사는 $nss-Ca^{2+}$ 의 조성이 2.1%를 보였고, 2차 오염물질은 91.4%의 조성을 나타내어 최근에 발생한 황사에서 2차 오염물질의 비율이 높아지는 것으로 확인되었다.

같은 시기의 $PM_{2.5}$ 에서 $nss-Ca^{2+}$ 은 2010년 3월 20일 황사에서 가장 높은 농도를 나타낸 반면, 2015년 3월 20일 황사에서 가장 낮은 농도를 나타내었다. $PM_{2.5}$ 의 이온 조성을 확인한 결과, 2010년 3월 20일에 측정된 황사는 $nss-Ca^{2+}$ 의 조성이 5.8%를 보였으나, 2015년 3월 20일에 발생한 황사는 0.5%의 조성을 나타내었다. 2차 오염물질은 2010년과 2015년 3월 20일 발생한 황사에서 각각 73.3%,

95.6%의 조성을 나타내어 PM_{10} 과 마찬가지로 최근에 발생한 황사에서 2차 오염 물질의 비율이 높아지는 것으로 확인되었다(Figure 38~39).

황사가 발생한 일자의 입자상 물질의 확산 분포를 확인하여 결과를 Figure 40에 도시하였다. 2010년 3월 20일에 측정된 황사는 주로 중국의 고비사막, 내몽골 지역 등에서 입자상 물질의 유입이 확인된 반면에 2015년 3월 20일에 측정된 황사는 고비사막이나 내몽골 지역 등에서 황사가 발생하였으나, 중국의 산업시설에서 정체되어 있는 시간이 길어짐에 따라 인위적 오염원의 영향을 크게 받은 것으로 판단된다.

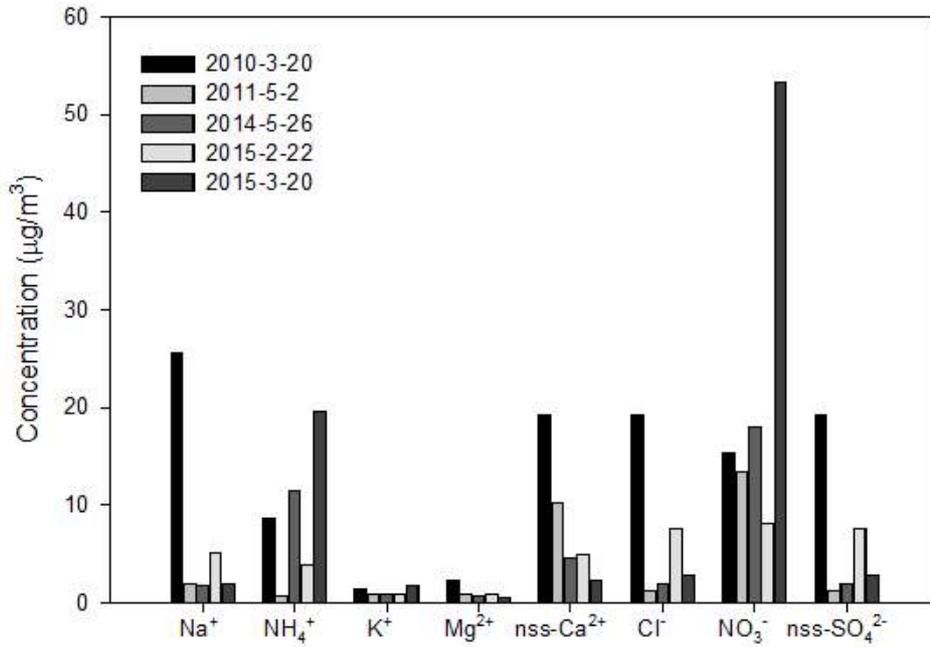


Figure 36. Comparison of ionic concentrations in PM₁₀ aerosols during Asian dust days.

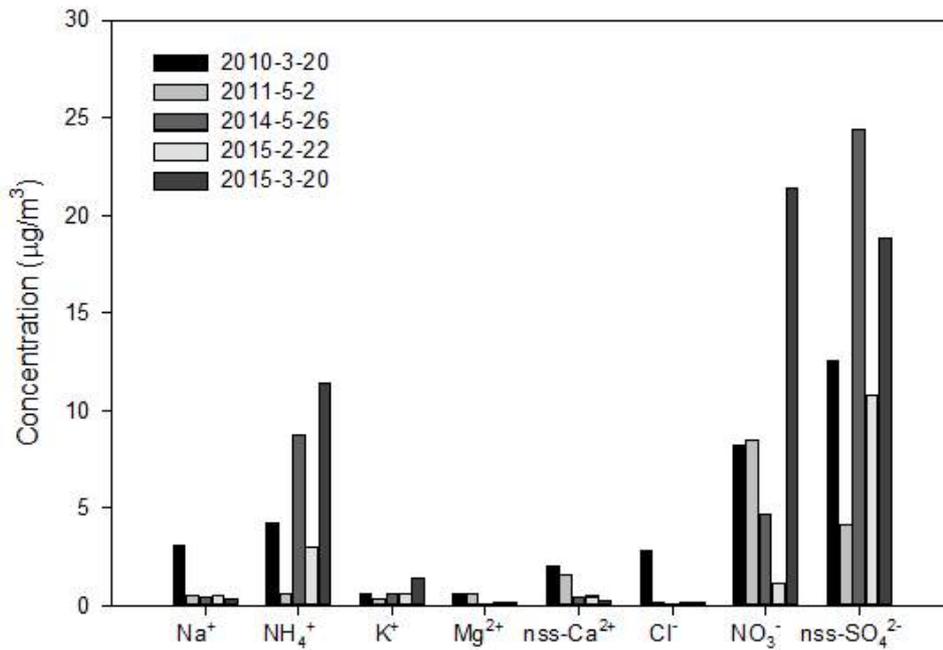
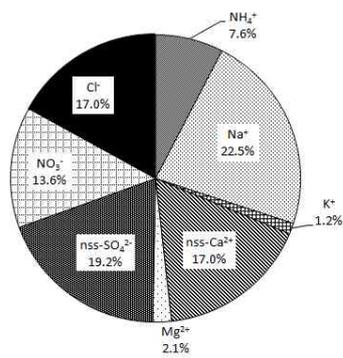
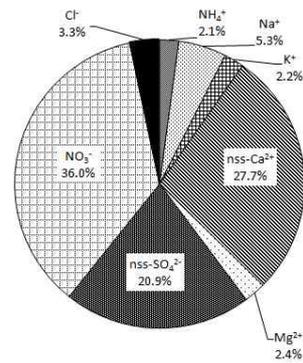


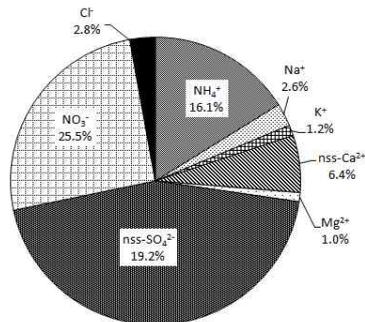
Figure 37. Comparison of ionic concentrations in PM_{2.5} aerosols during Asian dust days.



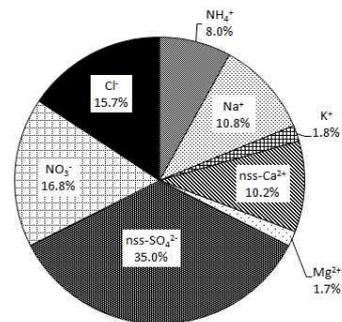
AD (2010-3-20)



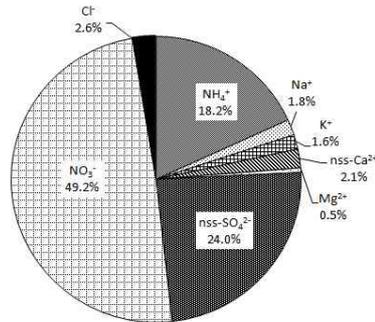
AD (2011-5-2)



AD (2014-5-26)

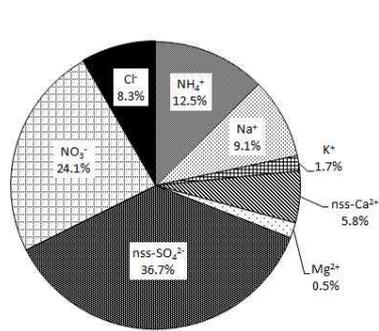


AD (2015-2-22)

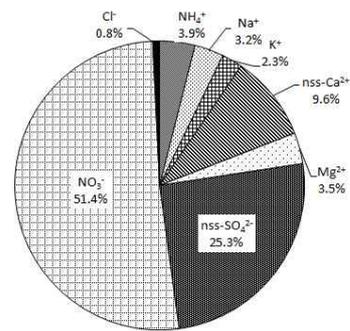


AD (2015-3-20)

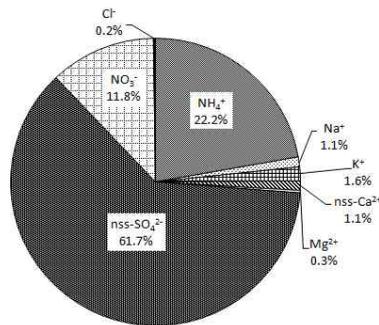
Figure 38. Comparison of ionic compositions in PM_{10} aerosols during Asian dust (AD) days.



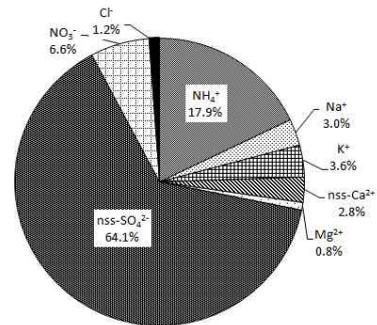
AD (2010-3-20)



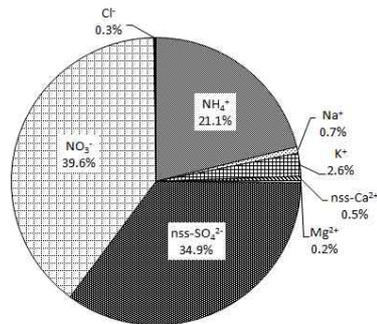
AD (2011-5-2)



AD (2014-5-26)

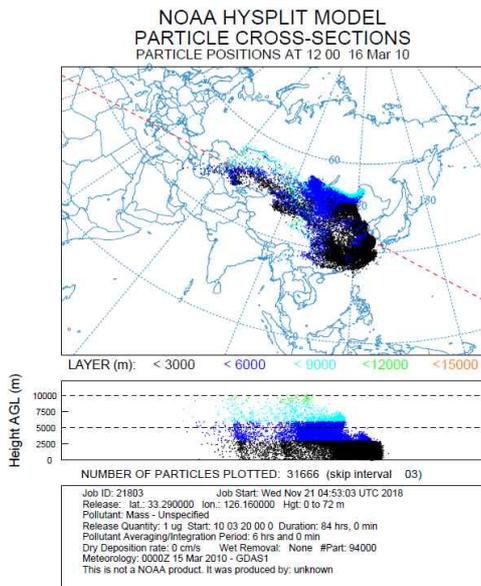


AD (2015-2-22)

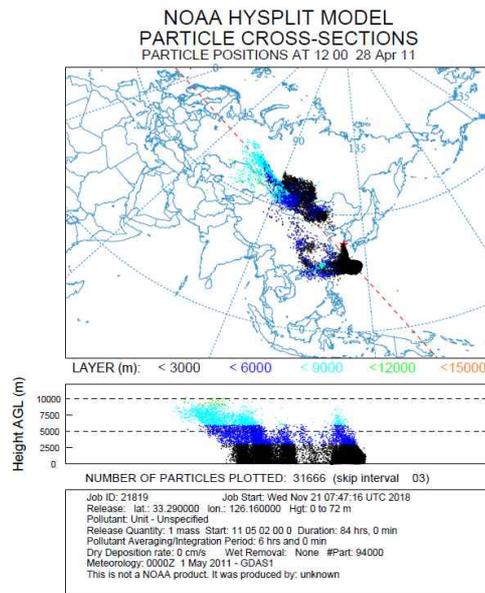


AD (2015-3-20)

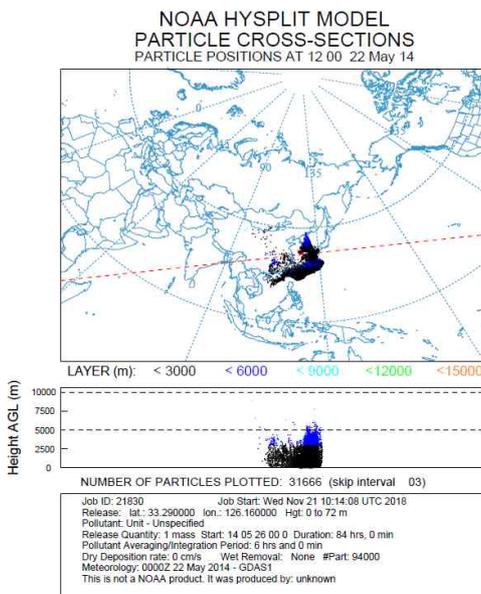
Figure 39. Comparison of ionic compositions in PM_{2.5} aerosols during Asian dust (AD) days.



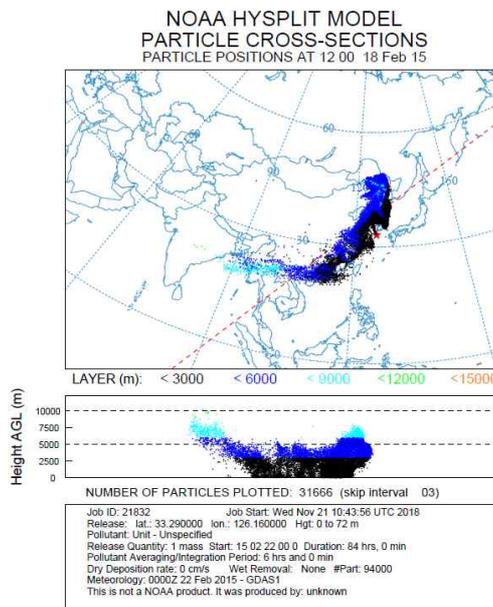
AD (2010-3-20)



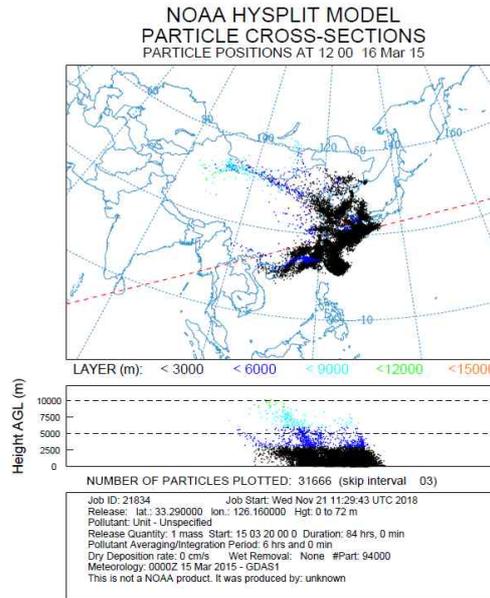
AD (2011-5-2)



AD (2014-5-26)



AD (2015-2-22)



AD (2015-3-20)

Figure 40. Comparison of particle cross sections of back trajectory during Asian dust (AD) days.

5.2.3 연무 입자의 화학조성

최근 빈번하게 발생하는 스모그 현상은 고농도 미세먼지가 그 원인으로 지목되고 있으며, 대부분 중국에서 발생하여 한반도로 이동하는 것으로 추정하고 있다. 이러한 고농도 미세먼지는 시정거리가 짧고 상대습도가 대체로 낮은 연무의 형태를 띠고 있으며, 2013년 1월부터 10월까지 중국에서 발생한 스모그 일수는 평균 4.7일로 52년 만에 최대치를 나타내었다. 특히 베이징, 허난성, 장쑤성 등에서의 스모그 일수는 평균 10~20일로 전년 대비 두 배 가량 증가한 것으로 확인되었다(현동림 등, 2014).

최근 국내에서 발생하는 연무현상은 국지적인 오염원의 영향뿐만 아니라, 중국 또는 러시아에서 발생한 대규모 산불, 화전, 경작 등 자연의 먼지가 공기 중에 섞여 발생하기도 한다. 하지만 중국의 빠른 산업화, 석탄 사용량 증가와 관련이 크며(Park *et al.*, 2013; Jung and Kim, 2011), 측정 지점 주변의 기압 배치에 의한 영향도 강하게 받는 것으로 알려져 있다(Kim Oanh *et al.*, 2005). 특히 중국

의 동부지역은 이미 짙은 연무현상이 자주 발생하고 있고, 장거리 이동 징후가 위성관측을 통해 지속적으로 확인되고 있다. 이러한 연무현상은 황사와 달리 자연적 배출뿐만 아니라 공업지역 및 도시에서 배출된 연기, 자동차 등의 배기가스 등 인위적 오염물질이 부유되기 때문에 발생하며, 미세먼지가 빛을 흡수, 산란시켜 대기질을 악화시킨다(이재윤, 2017; Sun *et al.*, 2006). 또한 이러한 연무현상은 황사와 마찬가지로 인체 및 식물생장에 악영향을 미친다.

일반적인 연무의 생성은 주로 바람이 약하고 역전층이 존재하는 등의 하층대기의 안정 하에 황산화물 및 질소산화물 등의 농도가 높아질 때 발생한다(이재윤, 2017). 이러한 연무현상은 계절에 관계없이 발생하며, 특정 지역의 자체 오염원의 영향 및 오염물질의 광화학 반응에 의해 발생될 뿐만 아니라 장거리 수송에 의한 영향을 받는다. 특히 동아시아에서 발생한 연무가 서태평양까지 장거리 수송된 것으로 보고되고 있으며, 우리나라에서도 장거리 수송에 의한 직·간접적인 영향을 모두 받는 것으로 나타나고 있고, 그 현상에 대해 설명이 어려운 경우가 적지 않다(조현영 등, 2011; UNEP, 2002).

본 연구기간 중 연무 시료는 PM₁₀은 47개, PM_{2.5}는 44개를 채취하였고, 이 때 채취된 PM₁₀의 평균 질량농도는 81.5 µg/m³로 비현상일의 30.5 µg/m³보다 2.7배 높은 농도를 나타내었다. PM_{2.5}의 평균 질량농도는 46.3 µg/m³로 비현상일의 평균 질량농도인 16.8 µg/m³보다 2.8배 높은 농도를 보이는 것으로 조사되었다.

또한 연무 시 이온 성분 농도는 PM₁₀에서 nss-SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > Cl⁻ > Na⁺ > nss-Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺ > HCO₃⁻ > CH₃COO⁻ > HCOO⁻ > CH₃SO₃⁻ > F⁻ > H⁺ 순이었고, PM_{2.5}에서는 nss-SO₄²⁻ > NO₃⁻ > NH₄⁺ > K⁺ > Na⁺ > Cl⁻ > HCO₃⁻ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺ > HCOO⁻ > CH₃COO⁻ > CH₃SO₃⁻ > F⁻ > H⁺ 순으로 높은 농도를 나타내었다(Table 52).

그리고 2차 오염물질(nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)은 PM₁₀에서 비현상일에 비해 3.1~4.8배, PM_{2.5}에서 3.3~5.4배 농도가 증가하여 다른 성분들에 비해 높은 증가율을 나타내었다. 이는 연무가 발생하게 되면 토양 및 해양 기원 성분에 비해 2차 오염물질의 영향을 강하게 받기 때문인 것으로 판단된다.

또 Figure 41~42의 결과와 같이 연무 시 PM₁₀의 조성에서 2차 오염물질(nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)이 77.2%의 조성을 차지하였고, PM_{2.5}의 조성에서는 이

들 성분들이 92.2%의 조성을 차지하는 것으로 확인되었다. 비현상일의 경우에는 이들 성분들이 PM₁₀과 PM_{2.5} 조성에서 각각 64.8%, 82.7%를 차지하여 연무가 발생하였을 때 이들 2차 오염물질들의 영향이 큰 것으로 사료된다.

반면에 해염 성분(Na⁺, Cl⁻)은 연무 시 PM₁₀과 PM_{2.5} 조성에서 각각 15.5%, 2.9%로 나타났고, 비현상일에서는 이들의 조성이 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 24.8%, 7.1%로 연무가 발생했을 때보다 높은 조성을 보이는 것으로 확인되었다. nss-Ca²⁺은 연무 시 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 2.2%, 0.7%의 조성을 보인 반면에 비현상일에는 각각 1.7%, 1.1%로 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 다른 경향을 나타내었다.

Table 52. Concentrations of ionic species and their ratios in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during haze (HZ) and non-event (NE) days.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	HZ	NE	HZ	NE	HZ/NE	HZ/NE
H ⁺	0.02	0.01	0.02	0.01	1.8	1.6
Na ⁺	3.36	1.79	0.53	0.37	1.9	1.4
NH ₄ ⁺	7.81	1.98	6.48	1.69	3.9	3.8
K ⁺	0.98	0.28	0.71	0.17	3.5	4.1
Mg ²⁺	0.51	0.24	0.11	0.06	2.2	1.8
nss-Ca ²⁺	1.05	0.26	0.21	0.10	4.0	2.1
Cl ⁻	4.18	2.04	0.35	0.26	2.1	1.3
NO ₃ ⁻	13.17	2.73	6.80	1.26	4.8	5.4
nss-SO ₄ ²⁻	16.51	5.29	14.52	4.38	3.1	3.3
HCO ₃ ⁻	0.37	0.43	0.23	0.25	0.9	0.9
F ⁻	0.03	0.01	0.02	0.01	1.9	1.8
HCOO ⁻	0.14	0.07	0.08	0.04	1.9	2.0
CH ₃ COO ⁻	0.33	0.26	0.07	0.22	1.3	0.3
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.06	0.03	0.03	0.03	1.9	1.2

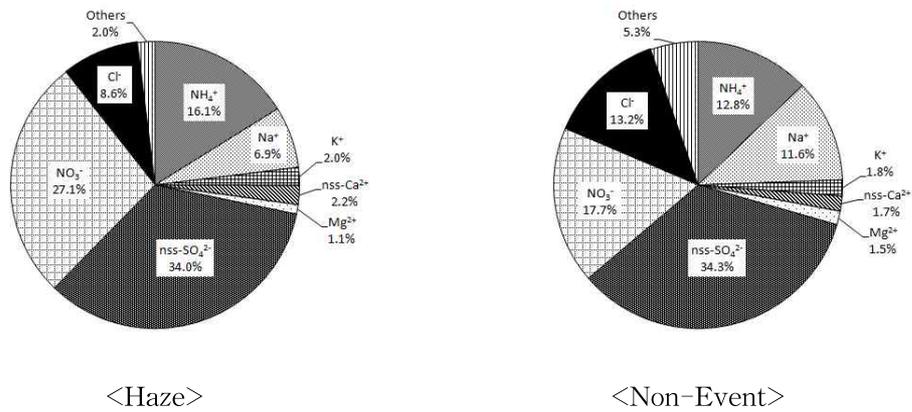


Figure 41. Composition ratio of ionic species in PM₁₀ aerosols during haze and non-event days.

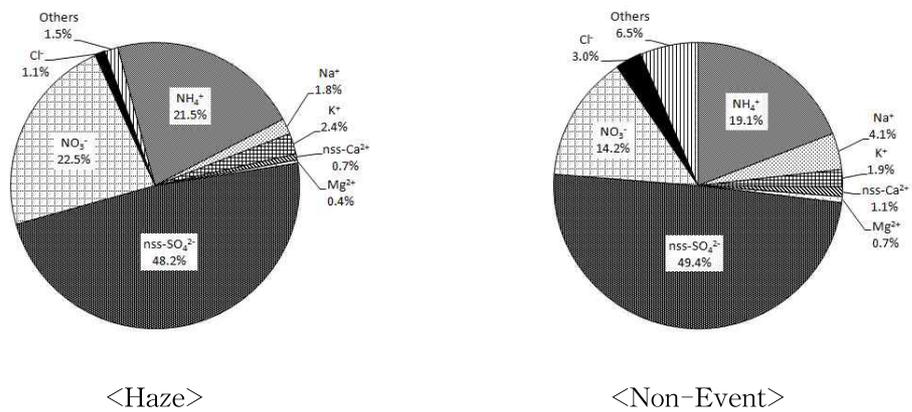


Figure 42. Composition ratio of ionic species in PM_{2.5} aerosols during haze and non-event days.

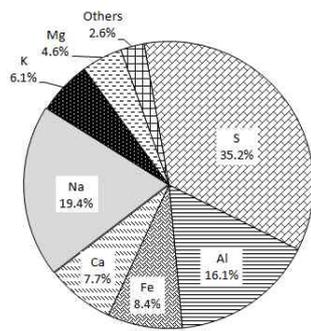
연무 시 PM₁₀과 PM_{2.5}의 원소 성분을 상호 비교하였고, 그 결과를 Table 53에 나타내었다. PM₁₀의 원소 성분 농도는 S > Na > Al > Fe > Ca > K > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn > Cr > Ba > Ni > Cu > Sr > V > Co > Mo > Cd 순으로 농도를 보였고, PM_{2.5}에서는 S > Na > K > Al > Fe > Ca > Mg > Pb > Zn > Mn > V > Ti > Ba > Cu > Ni > Sr > Cr > Cd > Mo > Co 순으로 높은 농도를 나타내었다.

연무 시 Al, Fe, Ca은 비현상일에 비해 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 2.7~3.9배, 1.0~1.9배 높은 농도를 나타내었다. 그리고 Ti, Mn, Ba, Sr 등의 성분은 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 2.3~3.6배, 1.2~2.7배 높은 농도를 보여 주로 PM₁₀에서 높은 증가율을 보이는 것으로 확인되었다. 반면에 S, Zn, Pb 등은 PM₁₀에서 비현상일에 비해 각각 2.9, 2.6, 3.2배, PM_{2.5}에서는 각각 2.8, 2.6, 5.1배 농도가 증가하는 경향을 보였다. 또한 연무가 발생하였을 때, K의 농도가 비현상일에 비해 PM₁₀에서 3.1배, PM_{2.5}에서 3.8배로 높은 증가율을 나타내었다.

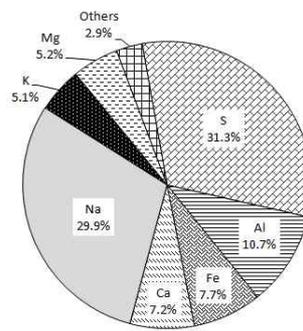
연무 시 각 원소들의 조성을 입자크기에 따라 비교하여 Figure 43~44에 나타내었다. 결과와 같이 연무 시 인위적 성분(S, Zn, Pb, Ni)은 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 36.7%, 70.0%로 가장 큰 비율을 차지하였고, 비현상일 PM₁₀과 PM_{2.5}의 조성보다 증가한 것으로 확인되었다. 특히 PM_{2.5}에서 조성이 크게 증가한 것으로 보아 연무 발생 시 이들 인위적 성분의 영향이 큰 것으로 판단된다. 토양 성분(Al, Fe, Ca)은 연무 시 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 32.2%, 10.2%로 비현상일에 비해 PM₁₀에서는 증가하였으나, PM_{2.5}에서는 감소한 것으로 나타났다.

Table 53. Concentrations of elemental species and their ratios in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during haze (HZ) and non-evnet (NE) days.

Species	Concentration (ng/m ³)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	HZ	NE	HZ	NE	HZ/NE	HZ/NE
S	3991.6	1383.5	1577.9	561.8	2.9	2.8
Al	1823.8	471.8	69.0	67.5	3.9	1.0
Fe	947.5	340.9	101.0	65.3	2.8	1.5
Ca	867.6	316.5	64.0	33.4	2.7	1.9
Na	2199.8	1318.0	203.8	165.4	1.7	1.2
K	687.4	224.1	199.8	53.2	3.1	3.8
Mg	518.3	230.1	37.3	27.0	2.3	1.4
Ti	45.0	17.1	2.4	1.9	2.6	1.2
Mn	29.7	10.1	5.2	2.6	2.9	2.0
Ba	12.7	3.6	1.7	0.6	3.6	2.7
Sr	8.3	3.6	1.0	0.4	2.3	2.4
Zn	104.5	40.2	14.1	5.5	2.6	2.6
V	6.9	5.5	3.2	2.5	1.3	1.3
Cr	12.9	12.6	0.9	3.4	1.0	0.3
Pb	51.7	16.1	17.9	3.5	3.2	5.1
Cu	9.7	4.9	1.5	0.7	2.0	2.2
Ni	10.1	10.7	1.2	2.0	0.9	0.6
Co	4.4	2.2	0.1	0.1	2.0	1.2
Mo	1.8	1.9	0.3	0.2	1.0	1.8
Cd	1.0	0.6	0.5	0.4	1.8	1.2

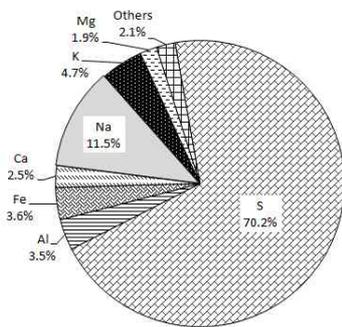


<Haze>

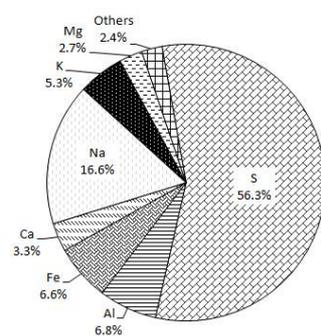


<Non-Event>

Figure 43. Composition ratio of elemental species in PM₁₀ aerosols during haze and non-event days.



<Haze>



<Non-Event>

Figure 44. Composition ratio of elemental species in PM_{2.5} aerosols during haze and non-event days.

5.2.4 고농도 연무의 화학조성

연무는 시정이 1 km 이상이고 습도가 75% 이하로 낮을 때 대기 중 먼지나 연기 등 건조한 미세입자가 우뚝빛으로 흐려 보이는 현상으로 정의된다. 연무는 자연적으로 발생하는 화산 및 바람에 날린 먼지 등으로 발생되나, 최근에 발생하는 고농도 미세먼지는 주로 도시나 공업지대에 위치한 공장 및 주택에서 발생한 연기나 자동차에서 배출되는 배기가스 등에 의해 발생한다(이재윤, 2017; 기상청, 2002).

본 연구 기간 동안 발생한 연무일 중 고농도 사례일의 이온 조성을 비교하였고, 미국 해양대기국(NOAA)에서 제공하는 HYSPLIT 모델을 이용하여 제주도 고산지역으로 유입되는 입자상 물질의 확산 분포를 확인하였다. 확산 분포의 모사시간은 84시간으로 정하였고, 출발 시간은 해당날짜의 매 00 UTC로 설정하였다.

또한 연구기간 동안 발생한 고농도 연무 중 5개 시료의 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 이온 농도와 조성을 비교하였고, 결과를 Figure 45~46에 도시하였다. PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 이온 농도는 토양 성분($nss-Ca^{2+}$)이나 해염 성분(Na^+ , Cl^-)에 비해 2차 오염물질($nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , NH_4^+)이 가장 높은 농도를 나타내었다.

이온 성분의 조성을 확인한 결과, PM_{10} 에서 2차 오염물질의 조성이 80.4~92.6%로 가장 많은 조성을 보였고, $PM_{2.5}$ 에서는 이들의 조성이 86.9~97.5%의 조성을 나타내어 연무가 발생하면 주로 미세입자에서 2차 오염물질의 영향을 받는 것으로 판단된다(Figure 47~48). 고농도 연무 발생일의 입자상 물질의 확산 분포를 확인한 결과, 최근에 발생하는 고농도 연무의 경우에 기류 정체로 인해 입자상 물질이 대기 중에 머무는 시간이 길어진 것으로 추정된다(Figure 49).

앞서 확인한 고농도 황사의 화학조성과 연무의 화학조성에서 지구온난화로 인한 기류 정체 등으로 인해 오염물질의 유입이 지속적으로 이루어져 이들 기상현상이 발생했을 시에 대기질에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

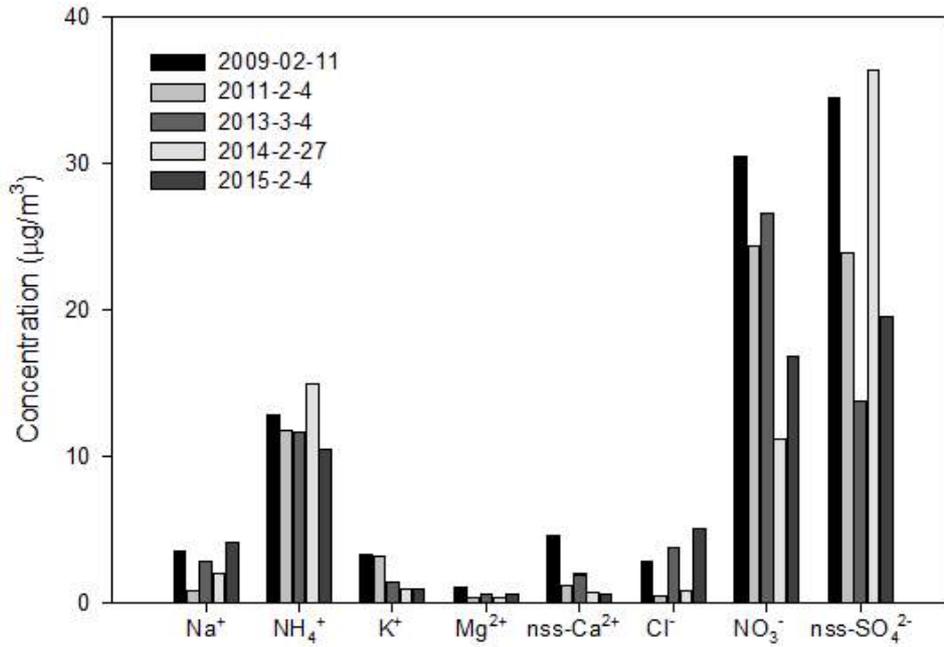


Figure 45. Comparison of ionic concentrations in PM₁₀ aerosols during haze days.

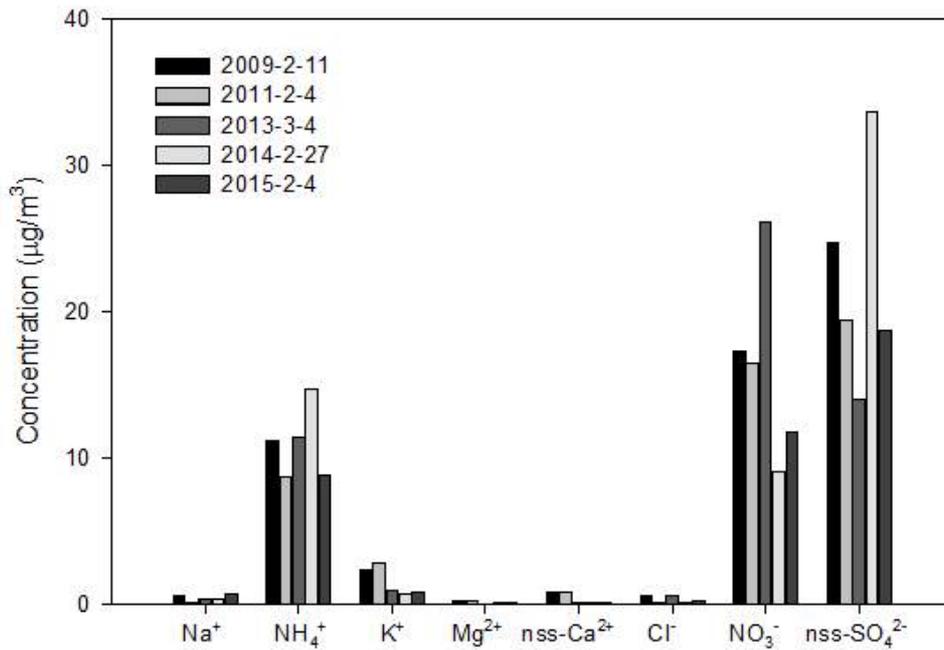
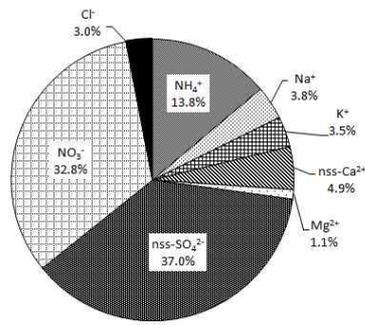
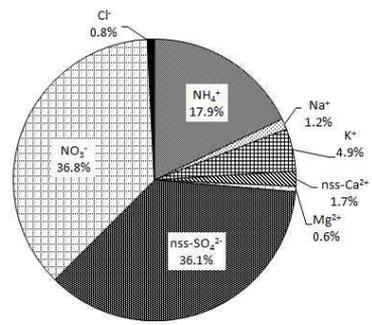


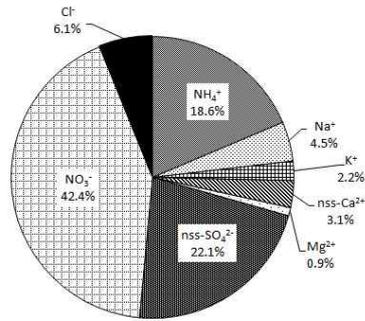
Figure 46. Comparison of ionic concentrations in PM_{2.5} aerosols during haze days.



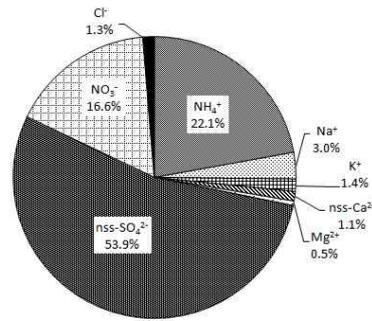
HZ (2009-2-11)



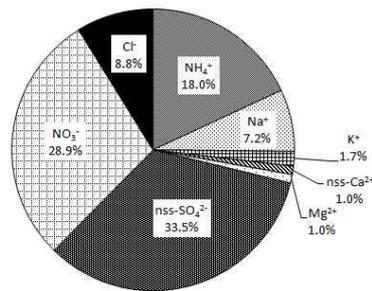
HZ (2011-2-4)



HZ (2013-3-4)

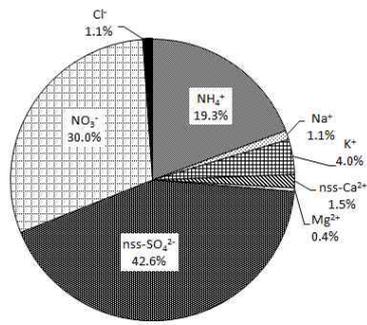


HZ (2014-2-27)

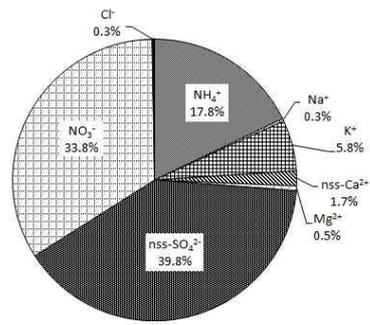


HZ (2015-2-4)

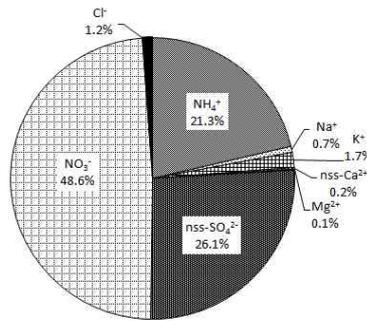
Figure 47. Comparison of ionic compositions in PM₁₀ aerosols during haze days (HZ).



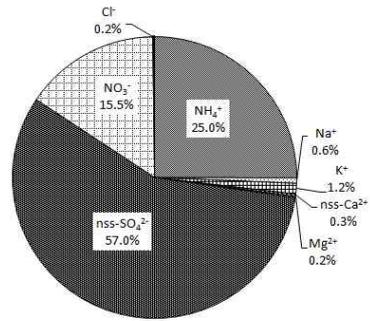
HZ (2009-2-11)



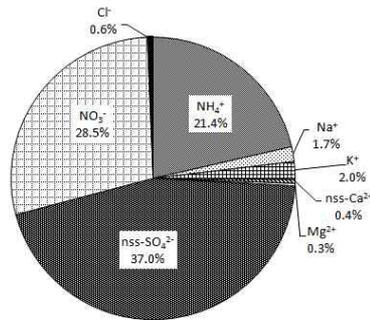
HZ (2011-2-4)



HZ (2013-3-4)



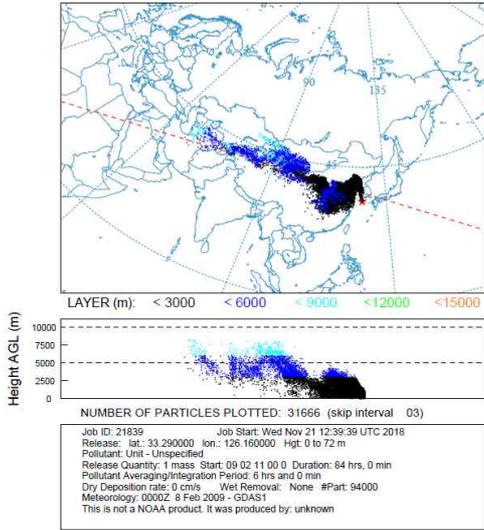
HZ (2014-2-27)



HZ (2015-2-4)

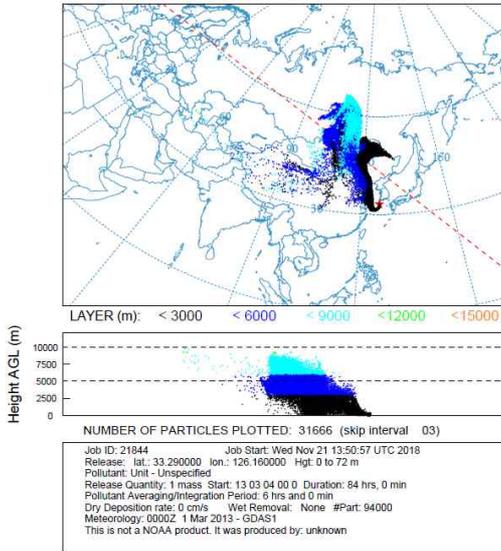
Figure 48. Comparison of ionic compositions in PM₁₀ aerosols during haze days (HZ).

NOAA HYSPLIT MODEL
PARTICLE CROSS-SECTIONS
PARTICLE POSITIONS AT 12 00 07 Feb 09



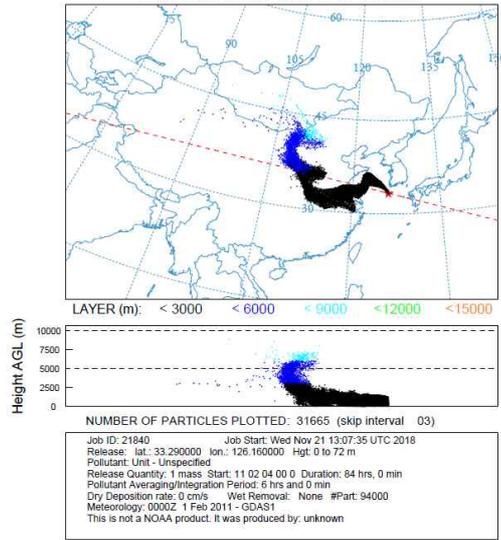
HZ (2009-2-11)

NOAA HYSPLIT MODEL
PARTICLE CROSS-SECTIONS
PARTICLE POSITIONS AT 12 00 28 Feb 13



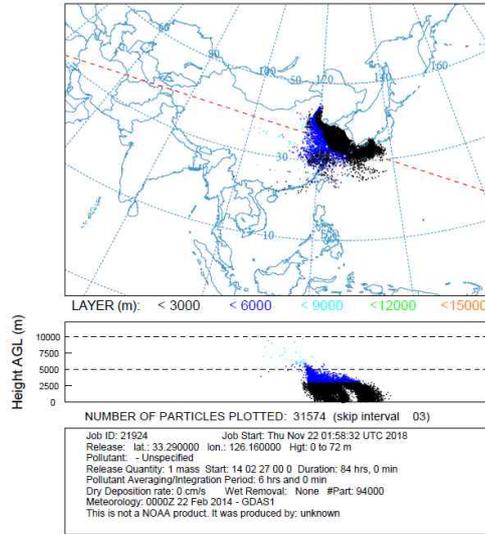
HZ (2013-3-4)

NOAA HYSPLIT MODEL
PARTICLE CROSS-SECTIONS
PARTICLE POSITIONS AT 12 00 31 Jan 11

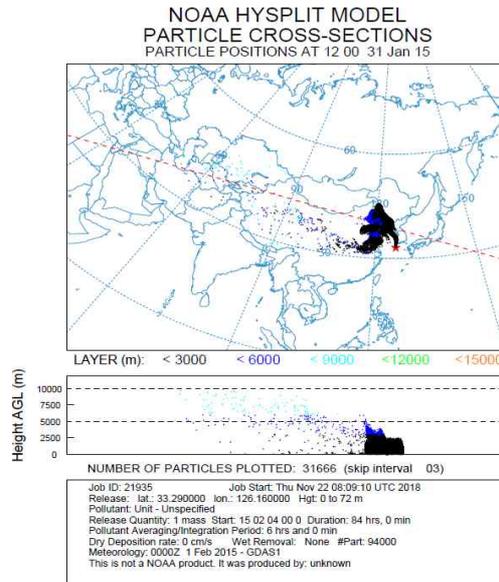


HZ (2011-2-4)

NOAA HYSPLIT MODEL
PARTICLE CROSS-SECTIONS
PARTICLE POSITIONS AT 12 00 23 Feb 14



HZ (2014-2-27)



HZ (2015-2-4)

Figure 49. Comparison of particle cross sections of back trajectory during haze days (HZ).

5.2.5 박무 입자의 화학조성

박무(mist)는 2.5 μm 이하의 미세한 물방울이나 질산염, 황산염과 같은 흡습성 알갱이가 대기 중에 떠 있어서 먼 곳의 물체가 흐리게 보이는 현상으로 주로 상대습도가 80% 이상일 때 나타난다(전영신 등, 2003). 이러한 박무현상은 연무현상과 시정거리 기준은 동일하나, 상대습도에서 차이를 보인다. 박무가 발생할 때에 박무 입자에 포함된 대기 오염물질은 인체 및 식물 생장에 큰 위해성을 나타낼 뿐만 아니라 태양 복사선을 차단하여 복사강제력에도 영향을 주는 것으로 알려져 있다(고희정 등, 2008; 이준복 등, 2008).

일반적으로 박무는 공단인근이나 도시 지역의 시정악화 뿐만 아니라 기온과 습도 등의 기상인자에 의해 입자상 물질로의 입자전환(gas to particle conversion) 및 입자응집(particle coagulation) 메커니즘에 영향을 주게 된다. 그리고 입자상 물질의 농도 증가에 많은 영향을 미치기 때문에 대기 오염물질의 농도 분

포와 밀접하게 연관된 기상현상이라 할 수 있다(Lee *et al.*, 2013; Park *et al.*, 2008).

본 연구기간 동안에 박무가 발생하였을 때에 PM₁₀은 412개, PM_{2.5}는 502개를 채취하였고, 이들의 질량농도는 PM₁₀은 35.4 µg/m³, PM_{2.5}는 22.5 µg/m³로 각각의 비현상일에 비해 1.2배, 1.3배 높은 농도를 보이는 것으로 확인되었다.

또한 박무 시 이온 성분 농도는 PM₁₀에서 nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺ > Cl⁻ > HCO₃⁻ > K⁺ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺ > CH₃COO⁻ > CH₃SO₃⁻ > HCOO⁻ > H⁺ > F⁻ 순이었고, PM_{2.5}에서는 nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺ > HCO₃⁻ > K⁺ > Cl⁻ > CH₃COO⁻ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺ > CH₃SO₃⁻ > HCOO⁻ > H⁺ > F⁻ 순으로 높은 농도를 나타내었다(Table 54).

2차 오염물질인 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺ 성분은 PM₁₀에서 비현상일에 비해 각각 1.6, 1.5배, PM_{2.5}에서 각각 1.7, 1.6배 농도가 증가하여 다른 성분들에 비해 높은 증가율을 나타내었다. 반면에 NO₃⁻는 PM₁₀에서 비현상일에 비해 1.1배 증가한 반면, PM_{2.5}에서는 증가 경향이 나타나지 않았다. 그리고 박무 시 해염 성분이나 토양 성분의 경우에는 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 모두 비현상일에 비해 0.8~1.1배의 농도 차이를 나타내어 박무가 발생했을 때에 이들 성분의 농도에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

또 Figure 50~51의 결과와 같이 박무 시 PM₁₀의 조성에서 2차 오염물질(nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)이 74.4%의 조성을 차지하였고, PM_{2.5}의 조성에서는 이들 성분들이 91.4%의 조성을 차지하는 것으로 확인되었다. 비현상일의 경우에는 이들 성분들이 PM₁₀과 PM_{2.5} 조성에서 각각 64.8%, 82.7%를 차지하여 박무가 발생하였을 때 이들 2차 오염물질들의 영향이 큰 것으로 사료된다.

반면에 해염 성분(Na⁺, Cl⁻)과 토양 성분(nss-Ca²⁺)은 박무 시 PM₁₀조성에서 각각 17.2%, 1.4%로 나타났고, PM_{2.5} 조성에서 각각 5.1%, 0.9%로 나타났다. 이를 비현상일 조성과 비교한 결과, PM₁₀에서는 비현상일에서 24.8%, 1.7%로 비현상일에 높은 조성을 보였고, 마찬가지로 PM_{2.5}에서도 비현상일에 각각 7.1%, 1.1%로 박무가 발생했을 때보다 높은 조성을 보이는 것으로 확인되었다.

Table 54. Concentrations of ionic species and their ratios in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during mist (MT) and non-event (NE) days.

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	MT	NE	MT	NE	MT/NE	MT/NE
H ⁺	0.01	0.01	0.01	0.01	1.0	1.1
Na ⁺	1.74	1.79	0.38	0.37	1.0	1.0
NH ₄ ⁺	3.07	1.98	2.67	1.69	1.5	1.6
K ⁺	0.31	0.28	0.23	0.17	1.1	1.4
Mg ²⁺	0.25	0.24	0.07	0.06	1.0	1.1
nss-Ca ²⁺	0.27	0.26	0.11	0.10	1.0	1.1
Cl ⁻	1.65	2.04	0.22	0.26	0.8	0.8
NO ₃ ⁻	2.99	2.73	1.32	1.26	1.1	1.0
nss-SO ₄ ²⁻	8.67	5.29	7.34	4.38	1.6	1.7
HCO ₃ ⁻	0.40	0.43	0.33	0.25	0.9	1.3
F ⁻	0.01	0.01	0.01	0.01	0.7	0.6
HCOO ⁻	0.06	0.07	0.03	0.04	0.8	0.8
CH ₃ COO ⁻	0.28	0.26	0.18	0.22	1.1	0.8
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.06	0.03	0.04	0.03	2.1	1.5

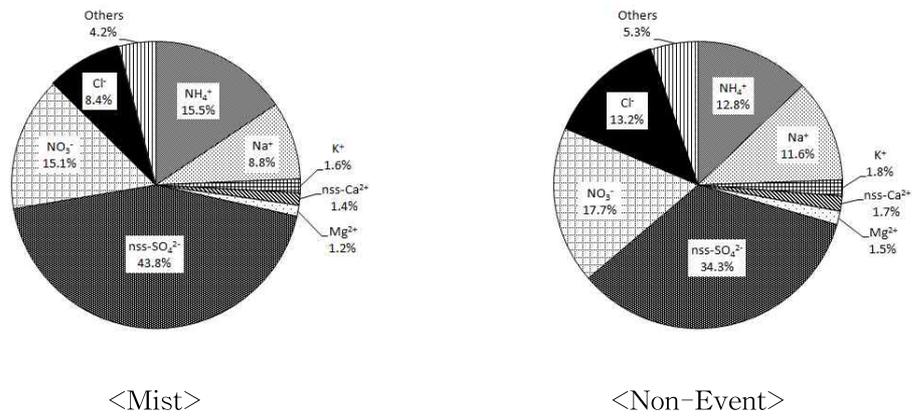


Figure 50. Composition ratio of ionic species in PM₁₀ aerosols during mist and non-event days.

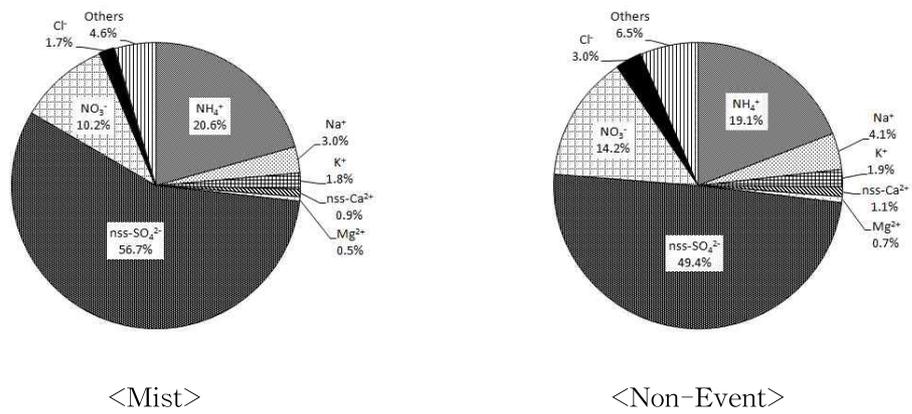


Figure 51. Composition ratio of ionic species in PM_{2.5} aerosols during mist and non-event days.

박무 시 분석된 원소성분들은 PM₁₀과 PM_{2.5}로 구분하여 비교하였고, 그 결과를 Table 55에 나타내었다. PM₁₀의 원소성분은 S > Na > Al > Fe > Ca > K > Mg > Zn > Pb > Ti > Cr > Ni > Mn > V > Cu > Ba > Sr > Co > Mo > Cd 순으로 높은 농도를 나타내었고, PM_{2.5}의 원소성분은 S > Na > K > Fe > Al > Ca > Mg > Zn > Pb > V > Mn > Ti > Cr > Ni > Cu > Ba > Cd > Sr > Mo > Co 순으로 S의 농도가 높게 나타났다.

박무 시 PM₁₀에서 Zn, Pb 농도는 각각 44.4, 17.7 ng/m³로 비현상일에 비해 모두 1.1배의 차이를 보여 농도의 차이는 크지 않은 것으로 확인되며, PM_{2.5}에서는 비현상일에 비해 이들 두 성분이 각각 1.8배, 1.2배 높은 수치를 보여 박무 시 주로 미세입자에 영향을 미치는 것으로 조사되었다.

토양 성분(Al, Fe, Ca)이나 해염 성분(Na, Mg)은 대체적으로 비현상일과 0.7~1.1배의 농도 차이를 나타내어 비현상일과 비슷한 수준의 농도를 보였다. 이를 토대로 박무 발생 시 원소성분의 농도는 인위적 성분들이 자연적 발생 성분에 비해 농도가 다소 증가하는 경향을 보이는 것으로 판단된다.

원소성분의 조성을 확인한 결과에서는 대표적인 인위적 성분(S, Zn, Pb)이 박무 발생 시 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 43.4%, 71.3%, 비현상일에는 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 32.8%, 57.5%로 박무 시 조성비가 큰 것으로 나타났다. 그리고 주요 토양 성분과 해염 성분은 박무 시 PM₁₀에서 각각 21.8%, 28.8%를 나타내었고, PM_{2.5}에서는 각각 9.6%, 13.4%의 조성을 보였다. 비현상일에는 PM₁₀에서 이들 기원의 성분이 각각 25.6%, 35.1%의 조성을 보였고, PM_{2.5}에서는 각각 16.7%, 19.3%를 나타내어 박무에 비해 비현상일에서 조성이 더 높은 조성을 보이는 것으로 확인되었다(Figure 52~53).

Table 55. Concentrations of elemental species and their ratios in PM₁₀ and PM_{2.5} aerosols during mist (MT) and non-evnet (NE) days.

Species	Concentration (ng/m ³)				Ratio	
	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
	MT	NE	MT	NE	MT/NE	MT/NE
S	2026.7	1383.5	938.3	561.8	1.5	1.7
Al	397.6	471.8	46.7	67.5	0.8	0.7
Fe	365.9	340.9	48.4	65.3	1.1	0.7
Ca	290.9	316.5	32.9	33.4	0.9	1.0
Na	1162.7	1318.0	153.8	165.4	0.9	0.9
K	225.3	224.1	62.8	53.2	1.0	1.2
Mg	225.2	230.1	25.4	27.0	1.0	0.9
Ti	16.3	17.1	1.8	1.9	1.0	1.0
Mn	10.6	10.1	2.2	2.6	1.0	0.9
Ba	4.1	3.6	0.5	0.6	1.1	0.8
Sr	3.5	3.6	0.4	0.4	1.0	0.9
Zn	44.4	40.2	9.8	5.5	1.1	1.8
V	7.4	5.5	4.0	2.5	1.4	1.6
Cr	12.3	12.6	1.8	3.4	1.0	0.5
Pb	17.7	16.1	4.4	3.5	1.1	1.2
Cu	6.3	4.9	0.8	0.7	1.3	1.2
Ni	11.6	10.7	1.6	2.0	1.1	0.8
Co	2.7	2.2	0.0 ₅	0.1	1.2	0.6
Mo	2.6	1.9	0.2	0.2	1.4	1.0
Cd	0.7	0.6	0.4	0.4	1.2	1.0

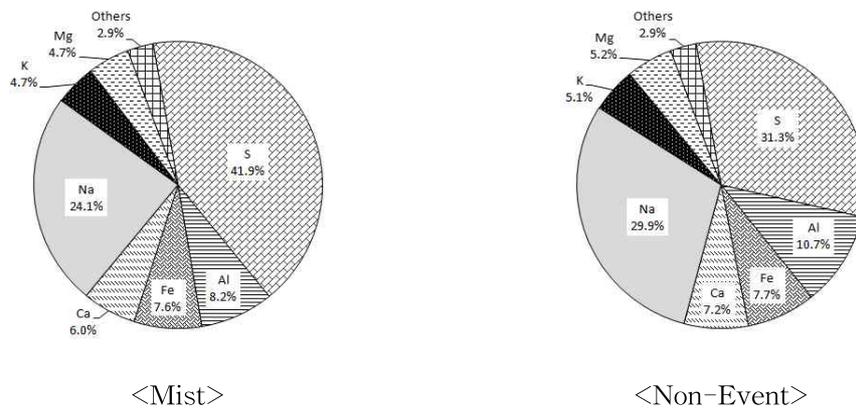


Figure 52. Composition ratio of elemental species in PM₁₀ aerosols during mist dust and non-event days.

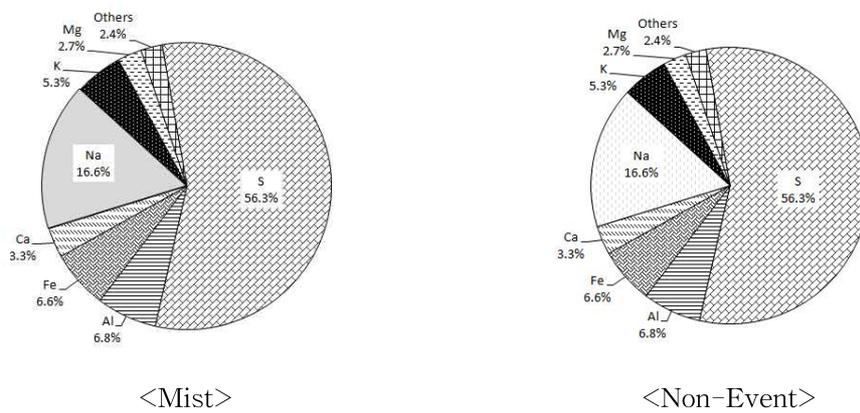


Figure 53. Composition ratio of elemental species in PM_{2.5} aerosols during mist and non-event days.

5.2.6 기상현상별 오염 특성

5.2.6.1 PM₁₀, PM_{2.5} 성분의 산성화 특성

대기 중 산성 침적물이나 광화학 산화물 등은 주로 대기층 하부에 존재하며, 이들의 대기 중 평균 체류시간은 1일~1주일로 알려져 있다. 이러한 오염물질들은 국지적인 오염원으로 작용할 뿐만 아니라 수백~수천 km까지 이동하여 영향을 미치게 된다(송정민 등, 2016). 특히 산성을 띠는 가스상 오염물질의 농도가 높은 도시지역은 대부분 미세입자에서 2차 오염물질의 영향이 큰 것으로 나타나고 있다(Lee *et al.*, 2012).

미세먼지 내 주로 존재하는 이온 성분들은 산성 음이온과 염기성 양이온으로 구성되어 있다. 따라서 이들 음이온과 양이온의 당량농도 합을 상호 비교하면 미세먼지의 산성화 및 중화 특성을 확인할 수 있다. 일반적으로 대기 중으로 방출되는 황산화물 및 질소산화물은 대기 중에서 다양한 반응을 거쳐 H₂SO₄ 및 HNO₃으로 전환된다. 그리고 전환된 H₂SO₄와 HNO₃은 NH₃나 토양 중의 CaCO₃, CaO 등과 같은 염기성 물질과 반응하여 입자상 형태의 황산염과 질산염으로 전환되어 미세먼지에 분포하게 된다(이동은 등, 2011). 이를 통해 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 농도를 측정하면 대기 중 H₂SO₄ 및 HNO₃의 산성화 기여도를 유추할 수 있다.

본 연구에서는 PM₁₀과 PM_{2.5}의 산성 음이온(nss-SO₄²⁻, NO₃⁻, HCOO⁻, CH₃COO⁻)과 염기성 양이온(H⁺, NH₄⁺, nss-Ca²⁺)의 당량농도를 기상현상별로 구분하여 Table 56에 나타내었다. 표의 결과와 같이 PM₁₀에서 비현상일동안 염기성 양이온과 산성 음이온의 당량농도 합은 각각 0.136, 0.160 $\mu\text{eq}/\text{m}^3$ 이었고, PM_{2.5}에서는 각각 0.108, 0.115 $\mu\text{eq}/\text{m}^3$ 로 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 모두 대체적으로 비슷한 당량농도 합을 나타내었다.

기상현상 별로는 황사 시 PM₁₀에서 양이온과 음이온의 당량농도 합은 각각 0.399, 0.391 $\mu\text{eq}/\text{m}^3$ 로 나타났으며, PM_{2.5}에서는 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.192, 0.214 $\mu\text{eq}/\text{m}^3$ 로 PM_{2.5}에서 다소 큰 차이를 나타내는 것으로 확인되었다. 연무 발생 시 PM₁₀에서 양이온과 음이온 당량농도 합이 각각 0.503, 0.557 $\mu\text{eq}/\text{m}^3$ 로 유사한 경향을 나타냈으며, PM_{2.5}에서도 각각 0.384, 0.415 $\mu\text{eq}/\text{m}^3$ 로 비교적 유사한 수치를 나타내었다. 또 박무 시에는 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 염기성 양이온과 산성 음이온의 당량농도 합이 각각 0.196, 0.234 $\mu\text{eq}/\text{m}^3$ 와 0.164,

0.178 $\mu\text{eq}/\text{m}^3$ 로 조사되었다.

Table 56. Comparison between the sums of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ aerosols.

Meteo- rology	Equivalent concentration ($\mu\text{eq}/\text{m}^3$)							
	PM_{10}				$\text{PM}_{2.5}$			
	Cation		Anion		Cation		Anion	
Non- event	H^+	0.012	nss-SO_4^{2-}	0.110	H^+	0.009	nss-SO_4^{2-}	0.091
	NH_4^+	0.110	NO_3^-	0.044	NH_4^+	0.094	NO_3^-	0.020
	nss-Ca^{2+}	0.014	HCOO^-	0.002	nss-Ca^{2+}	0.005	HCOO^-	0.001
			CH_3COO^-	0.004			CH_3COO^-	0.003
	Total	0.136	Total	0.160	Total	0.108	Total	0.115
Asian Dust	H^+	0.007	nss-SO_4^{2-}	0.220	H^+	0.007	nss-SO_4^{2-}	0.155
	NH_4^+	0.226	NO_3^-	0.163	NH_4^+	0.147	NO_3^-	0.057
	nss-Ca^{2+}	0.166	HCOO^-	0.002	nss-Ca^{2+}	0.038	HCOO^-	0.001
			CH_3COO^-	0.006			CH_3COO^-	0.001
	Total	0.399	Total	0.391	Total	0.192	Total	0.214
Haze	H^+	0.021	nss-SO_4^{2-}	0.336	H^+	0.015	nss-SO_4^{2-}	0.302
	NH_4^+	0.433	NO_3^-	0.212	NH_4^+	0.359	NO_3^-	0.110
	nss-Ca^{2+}	0.051	HCOO^-	0.003	nss-Ca^{2+}	0.010	HCOO^-	0.002
			CH_3COO^-	0.006			CH_3COO^-	0.001
	Total	0.503	Total	0.557	Total	0.384	Total	0.415
Mist	H^+	0.012	nss-SO_4^{2-}	0.180	H^+	0.010	nss-SO_4^{2-}	0.153
	NH_4^+	0.170	NO_3^-	0.048	NH_4^+	0.148	NO_3^-	0.021
	nss-Ca^{2+}	0.014	HCOO^-	0.001	nss-Ca^{2+}	0.006	HCOO^-	0.001
			CH_3COO^-	0.005			CH_3COO^-	0.003
	Total	0.196	Total	0.234	Total	0.164	Total	0.178

또한, PM₁₀과 PM_{2.5} 이온 성분 분석 결과로부터 무기산 음이온인 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻, 유기산 음이온인 HCOO⁻와 CH₃COO⁻를 중심으로 이들 산성 음이온의 산성화 기여율을 조사하였다(Table 57). 산성화 기여율은 분석한 산성 음이온의 당량농도 합에 대한 무기산 음이온과 유기산 음이온의 당량농도 비를 비교하는 방법으로 산성 음이온 성분의 산성화 기여도를 평가하였다.

표의 결과와 같이 PM₁₀의 nss-SO₄²⁻의 산성화 기여율은 비현상일, 황사, 연무, 박무기간에 각각 68.8, 56.3, 60.3, 76.9%로 나타났고, PM_{2.5}에서는 각각 78.8, 72.7, 72.9, 86.0%로 PM₁₀과 PM_{2.5} 모두 박무 시 nss-SO₄²⁻의 기여율이 가장 높은 값을 보였다. 반면에 NO₃⁻의 산성화 기여율은 PM₁₀에서 비현상일, 황사, 연무, 박무기간에 각각 27.5, 41.6, 38.1, 20.6%이었고, PM_{2.5}에서는 각각 17.6, 26.6, 26.4, 12.0%로 황사 시 가장 높은 기여율을 나타내었다. 반면에 유기산인 HCOO⁻와 CH₃COO⁻의 산성화 기여율은 PM₁₀에서 비현상일, 황사, 연무, 박무기간에 각각 3.7, 2.1, 1.6, 2.5%로 나타났고, PM_{2.5}에서는 각각 3.6, 0.7, 0.7, 2.0%로 무기산인 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻의 기여율에 비해 훨씬 낮은 기여도를 보였다.

이러한 결과들을 종합해 보면, 고산지역 미세먼지의 산성화는 주로 무기산 음이온인 nss-SO₄²⁻와 NO₃⁻에 의한 영향을 강하게 받으며, 이를 중화 시키는 주요 성분은 H⁺, NH₄⁺, nss-Ca²⁺ 등의 염기성 양이온이 관여하고 있는 것으로 판단된다.

Table 57. Acidification contributions (%) of acidic anions during non-event, Asian dust, haze and mist days.

Meteo- rology	Acidification contribution (%)							
	PM ₁₀				PM _{2.5}			
	Inorganic acid		Organic acid		Inorganic acid		Organic acid	
Non- event	nss-SO ₄ ²⁻	68.8	HCOO ⁻	1.0	nss-SO ₄ ²⁻	78.8	HCOO ⁻	0.7
	NO ₃ ⁻	27.5	CH ₃ COO ⁻	2.7	NO ₃ ⁻	17.6	CH ₃ COO ⁻	2.9
	Total	96.3	Total	3.7	Total	96.4	Total	3.6
Asian Dust	nss-SO ₄ ²⁻	56.3	HCOO ⁻	0.7	nss-SO ₄ ²⁻	72.7	HCOO ⁻	0.4
	NO ₃ ⁻	41.6	CH ₃ COO ⁻	1.4	NO ₃ ⁻	26.6	CH ₃ COO ⁻	0.3
	Total	97.9	Total	2.1	Total	99.3	Total	0.7
Haze	nss-SO ₄ ²⁻	60.3	HCOO ⁻	0.6	nss-SO ₄ ²⁻	72.9	HCOO ⁻	0.4
	NO ₃ ⁻	38.1	CH ₃ COO ⁻	1.0	NO ₃ ⁻	26.4	CH ₃ COO ⁻	0.3
	Total	98.4	Total	1.6	Total	99.3	Total	0.7
Mist	nss-SO ₄ ²⁻	76.9	HCOO ⁻	0.6	nss-SO ₄ ²⁻	86.0	HCOO ⁻	0.4
	NO ₃ ⁻	20.6	CH ₃ COO ⁻	1.9	NO ₃ ⁻	12.0	CH ₃ COO ⁻	1.6
	Total	97.5	Total	2.5	Total	98.0	Total	2.0

5.2.6.2 PM₁₀, PM_{2.5} 성분의 중화 특성

일반적으로 대기 중의 황산화물과 질소산화물은 각각 H₂SO₄와 HNO₃으로 전환되어 대기 입자상 물질에 유입된다. 유입된 산성 물질은 대부분 NH₃, CaCO₃, MgCO₃ 등과 같은 염기성 물질에 의해 중화되며, 이 중에서 NH₃과 CaCO₃가 주로 중화에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Kang *et al.*, 2006). 이들 두 물질에 의한 중화는 식 (18), (19)와 같이 중화인자(Neutralization factor, NF)를 구하여 중화 정도를 대략적으로 평가 할 수 있다(부준오, 2013; Galloway *et al.*, 1989).

$$NF_{NH_3} = \frac{[NH_4^+]}{[nss - SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [HCOO^-] + [CH_3COO^-]} \dots\dots\dots (18)$$

$$NF_{CaCO_3} = \frac{[nss - Ca^{2+}]}{[nss - SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [HCOO^-] + [CH_3COO^-]} \dots\dots\dots (19)$$

위 식에서 [NH₄⁺], [nss-Ca²⁺], [nss-SO₄²⁻], [NO₃⁻], [HCOO⁻], [CH₃COO⁻]는 각 성분의 당량농도를 나타낸다.

비현상일 기간에 NH₃에 의한 중화인자는 PM₁₀과 PM_{2.5}에서 각각 0.69, 0.81로 나타났으며, CaCO₃에 의한 중화인자는 각각 0.09, 0.04로 나타나, PM₁₀과 PM_{2.5} 모두 NH₃에 의한 중화인자가 높게 나타나며, CaCO₃의 경우에는 PM₁₀가 PM_{2.5}에 비해 높은 중화인자 값을 보였다.

황사, 연무, 박무 시 PM₁₀에서 NH₃에 의한 중화인자는 각각 0.58, 0.78, 0.73이고, CaCO₃에 의한 중화인자는 각각 0.42, 0.09, 0.06으로 황사 시 CaCO₃에 의한 중화인자가 가장 높게 나타났다. 또한 PM_{2.5}에서는 NH₃에 의한 중화인자가 각각 0.69, 0.87, 0.83으로 나타났으며, CaCO₃에 의한 중화인자는 각각 0.18, 0.03, 0.03으로 연무 시 NH₃에 의한 중화인자가 가장 높은 값을 보였다(Table 58). 이러한 결과들을 미루어 볼 때, PM₁₀과 PM_{2.5}에서 산성 물질의 중화는 주로 NH₃에 의해 일어나며, CaCO₃에 의한 중화는 PM_{2.5}보다 PM₁₀에서 주로 일어나는 것으로 확인하였다.

Table 58. Neutralization factors by NH_3 and CaCO_3 in PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ aerosols during non-event, Asian dust, haze and mist days.

Meteorology	NF_{NH_3}		NF_{CaCO_3}	
	PM_{10}	$\text{PM}_{2.5}$	PM_{10}	$\text{PM}_{2.5}$
Non-event	0.69	0.81	0.09	0.04
Asian Dust	0.58	0.69	0.42	0.18
Haze	0.78	0.87	0.09	0.03
Mist	0.73	0.83	0.06	0.03

IV. 결 론

국내 배경지역인 제주도 고산관측소에서 2000년부터 2015년까지 PM₁₀과 PM_{2.5}에어로졸을 채취, 분석하여 화학조성 장기 변동 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

제주도 고산지역의 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량농도는 비현상일을 기준으로 각각 30.5±14.1 µg/m³, 16.8±8.8 µg/m³이었다. PM₁₀의 이온성분 농도는 nss-SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > NH₄⁺ > Na⁺ > HCO₃⁻ > K⁺ > nss-Ca²⁺ > CH₃COO⁻ > Mg²⁺ > HCOO⁻ > CH₃SO₃⁻ > F⁻ > H⁺ 순으로 높았다. 이온성분 조성은 인위적 성분이 가장 높았고, 다음으로 해염, 토양 성분으로 높은 조성을 나타내었다. 원소 성분의 조성은 해염, 인위적 성분, 토양 성분 순으로 높은 조성을 차지하였다.

PM_{2.5}의 이온성분 농도는 nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > NO₃⁻ > Na⁺ > Cl⁻ > HCO₃⁻ > CH₃COO⁻ > K⁺ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺ > HCOO⁻ > CH₃SO₃⁻ > F⁻ > H⁺ 순으로 높게 나타났다. PM_{2.5} 이온조성 역시 PM₁₀과 유사하게 인위적 성분, 해염, 토양 성분 순으로 높았고, PM₁₀에 비해 상대적으로 인위적 성분의 조성이 더 높은 반면 해염, 토양 성분 조성은 낮은 특징을 보였다. 원소성분의 조성은 이온조성과 동일하게 인위적 성분이 가장 높고 다음으로 해염, 토양 성분 순으로 높은 조성을 나타내었다.

PM₁₀, PM_{2.5} 화학조성을 연도별로 비교하여 16년간의 장기변동 특성을 조사한 결과, PM₁₀에서 NO₃⁻의 증가 추세가 nss-SO₄²⁻보다 더 큰 경향을 보이는 것으로 나타났다. PM₁₀에서 NO₃⁻의 농도는 점차적으로 증가하는 경향을 보였으나 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺의 조성은 다소 감소하는 추세를 보였고, 이로부터 고정오염원보다는 상대적으로 이동오염원의 영향이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 반면에 PM_{2.5}에서는 nss-SO₄²⁻와 NH₄⁺의 조성은 계속해서 증가하나 NO₃⁻ 조성은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. PM₁₀과 PM_{2.5}의 NO₃⁻/nss-SO₄²⁻ 농도비는 PM₁₀에서 증가하는 경향을 보인 반면, PM_{2.5}는 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 NO₃⁻ 농도가 배경지역인 고산지역에서 도시지역과는 달리 주로 PM₁₀에 많이 분포하고 있기 때문인 것으로 추정된다.

기상인자별로 고산 지역 대기 에어로졸의 특징을 살펴본 결과, 북서 계열 및 북풍 계열의 바람이 유입될 때 인위적인 성분과 토양 성분들의 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 역궤적 군집 분석을 통해 연구기간에 중국대륙에서 기류가 유입되었을 때 인위적 성분들의 농도가 높은 농도를 나타내었다.

기상현상별로는 황사 시 주로 토양 성분의 농도가 증가하였으며, 연무가 발생 시에는 인위적 성분의 농도가 크게 증가하는 경향을 보였다. 그리고 황사와 연무 시에 인위적 성분의 농도가 더 높은 특징을 나타내었다.

본 연구를 통해 제주지역 대기질은 중국으로부터 유입되는 오염물질의 영향을 많이 받고 있음을 확인할 수 있었다. 또 중국 오염물질의 영향은 기류의 이동 경로에 따라 큰 변화를 보였고, 계절풍 풍향, 황사, 고농도 미세먼지 현상, 중국의 에너지 사용량 변화 등이 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 화학조성에 크게 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있었다.

V. 참 고 문 헌

1. 강공연, 김남송, 신은상 (2011) 익산지역 대기 중 PM_{10} 과 $PM_{2.5}$ 의 계절별 특성, 한국환경보건학회지, 37(1), 29-43.
2. 강공연 (2008) 인체 호흡기에 침착되는 대기먼지 중 산이온과 유해금속의 평가. 원광대학교 박사학위 논문.
3. 강창희, 고희정, Wlodek Zahorowski (2007) 제주도 고산지역의 라돈 및 TSP 에어로졸 농도 특성: 2001-2004년 측정, 한국대기환경학회지, 23(5), 612-624.
4. 강창희, 김원형, 한진석, 선우영, 문길주 (2003) 1997~2001년 제주도 고산지역 $PM_{2.5}$ 미세분진의 오염특성, 한국대기환경학회지, 19(3), 263-273.
5. 고희정 (2010) 제주도 고산지역 대기 총부유분진의 화학 조성에 미치는 영향 인자 연구, 제주대학교 박사학위 논문.
6. 고희정, 강창희, 김원형, 이민영, 조은경, 홍상범, 김용표 (2008) 박무발생 시 배경지역 대기 에어로졸의 화학 조성, 한국대기환경학회 2008 추계학술대회 논문집, 127-128.
7. 공부주, 김상균, 박진수, 이상덕, 김종춘, 김정수, 이동원, 이석조, 신은상 (2010) 배경지역의 미세먼지 생성 특성 연구, 환경관리학회지, 16(2), 97-105.
8. 기상청 (2002) 지상기상관측지침(기상용어해설), pp 204.
9. 기상청 (2014) 부울경, 올 들어 세 번째 황사, (2014. 3. 18.), 부산지방기상청 예보과.
10. 김가영 (2016) 중국의 오염저감 정책이 이산화황 배출에 미치는 영향 분석, 고려대학교 석사학위 논문.
11. 김기주 (2018) 제주지역 대기 라돈과 오염물질의 시계열 변화 및 기류 유입 경로별 농도 비교, 제주대학교 박사학위 논문.
12. 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.
13. 김기현, 이강웅, 허철구, 강창희 (1997) 제주도 연안해역을 중심으로 한 DMS

- 농도의 관측, 한국대기보전학회지, 13(2), 161-170.
14. 김민영 (2006) 황사 발생 시 서울 대기미세먼지의 농도변화, 설비저널, 35(4), 16-20.
 15. 김병화 (1999) 수원지역 대기질 관리를 위한 $PM_{2.5}$ 와 PM_{10} 의 화학적 특성의 통계분석, 경희대학교 석사학위 논문.
 16. 김선영, 이승호 (2009) 한국의 황사 출현에 영향을 미치는 요인에 관한 연구, 대한지리학회지, 44(6), 675-690.
 17. 김영덕, 오홍석 (2002) 동해안 지역의 $PM_{2.5}$ 특성에 관한 연구-강원도 양양을 중심으로, 한국풍공학회지, 6(1), 76-83.
 18. 김영성 (2003) 대기 중 잔류성 유기오염물질과 중금속의 특성과 현황, 한국대기환경학회지, 19(2), 113-132.
 19. 김영성 (2011) 황사의 대기환경영향, 한국대기환경학회지, 27(3), 255-271.
 20. 김원형, 강창희, 신찬성, 고선영, 홍민선 (2003) 제주도 한라산 1100 고지 대기 에어로졸의 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 19(2), 145-156.
 21. 김윤희, 정도숙 (2017) 『중국 환경 규제 강화와 대응방안』, KOCHI자료 17-013.
 22. 김진용 (2011) 미세먼지의 입경별 위해 분석 방법 비교 연구, 연세대학교 박사학위논문.
 23. 류성윤, 김영준 (2005) 3-Stage Drum 샘플러를 이용한 광주 도심지역의 봄철과 여름철 $PM_{2.5}$ 원소적 조성비교, 한국대기환경학회지, 21(6), 699-708.
 24. 문지용, 김영복, 이지영, 정기호 (2001) 울산대기 중 중금속 분포 특성, Analytical science & technology, 14(5), 442-450.
 25. 박경윤, 이호근, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구, 김영준 (1994) 제주도 고산 측정소에서의 대기오염 배경농도 측정 및 분석, 한국대기환경학회지, 10(4), 252-259.
 26. 박민빈 (2017) PMF 모델을 이용한 서울시 $PM_{2.5}$ 오염특성 및 오염원의 기여도 추정, 경의대학교 석사학위 논문.
 27. 박민하, 김용표, 강창희 (2001) 황사/비황사의 입자 조성 변화: 1993~1996년 봄철 고산 측정자료, 한국대기환경학회지, 17(6), 487-492.

28. 박성현 (2017) 한라산 1100고지 대기 미세먼지의 화학조성 및 배출특성: 2012~2013년 측정, 제주대학교 석사학위 논문.
29. 박진수, 김창환, 이정주, 김진호, 황의현, 김신도 (2010) 서울지역 미세먼지의 화학적 구성 특성에 관한 연구, 한국도시환경학회지, 10(3), 293-303.
30. 방민석 (2018) 환경안보 차원에서 보는 월경성 대기오염 문제 해결을 위한 정책 과제: 동북아 환경 거버넌스 구축을 중심으로, 평화학연구, 19(1), 227-252.
31. 방소영, 백광욱, 정진도, 남재철 (2004) 한반도 서해안 배경지역 미세입자의 화학적 특성 연구, 한국환경보건학회지, 30(5), 455-468.
32. 배수야, 김용표 (2003) 수도권에서 아황산가스의 황산염으로 전환시 각 과정의 상대적 기여도, 한국대기환경학회, 19(4), 451-465.
33. 배현주 (2014) 서울시 미세먼지(PM₁₀)와 초미세먼지(PM_{2.5})의 단기노출로 인한 사망영향, 한국환경보건학회지, 40(5), 364-354.
34. 부준오 (2013) 2009~2010년 제주지역 강우성분의 계절 특성, 제주대학교 석사학위 논문.
35. 부준오, 송정민, 신수현, 김원형, 강창희 (2017) 제주도 한라산 강수성분의 산성화 및 중화 기여도 조사, 한국환경분석학회, 20(1), 1-10.
36. 서석준, 임용재, 서영교, 정동희, 정해진, 이민도, 박진수, 홍유덕 (2015) 고농도 미세먼지 및 황사 발생사례에 대한 백령도 지역의 미세먼지 입경분포 특성, 한국도시환경학회지, 15(3), 241-250.
37. 송정민, 부준오, 김원형, 교회정, 강창희 (2016) 한라산 1100고지 대기 미세먼지의 조성 및 배출 특성: 2011~2012년 측정, 한국분석과학회, 29(5), 209-218.
38. 신선아, 한진석, 홍유덕, 안준영, 문광주, 이석조, 김신도 (2005) 2000~2002년 우리나라에서 관측된 황사의 화학 조성 및 특성, 한국대기환경학회지, 21(1), 119-129.
39. 신수현 (2017) 2016년 봄철 제주도 고산지역 대기 에어로졸의 기상현상별 화학조성, 제주대학교 석사학위 논문.
40. 신은상, 강병욱 (1994) 도시 대기 중 호흡성 먼지의 이온성분 거동 특성, 한국위생학회지, 9(2), 24-31.

41. 신혜정, 이민도, 서영교, 최진영, 유정아, 임철수, 박미경, 반수진, 문광주, 김경보, 강경식, 박승명, 박종성, 송인호, 임형배, 서석준, 정동희, 이민희, 황태경, 조미라, 정선아, 강현정, 현주경, 강병철, 홍유덕, 홍지형 (2016) 한반도 권역별 기류유입 특성 및 오염물질별 국내외 기여도 분석(I), 국립환경과학원 연구보고서, 1-34.
42. 안형기, 이진만, 백형배 (2015) 글로벌 환경 거버넌스 구축 현황 및 과제: 한중일 환경장관회의(TEMM)를 중심으로, 한국거버넌스학회보, 22(3), 463-481.
43. 오용수 (2011) 2010년 봄철 제주지역 황사의 입경별 화학조성 특성, 제주대학교 석사학위 논문.
44. 이동원 (2010) 배경지역(백령도)에서의 대기오염물질 특성 연구(III), 국립환경과학원 보고서.
45. 이동은, 김원형, 조은경, 한종현, 강창희, 김기현 (2011) 제주도 고산지역 대기 미세입자의 산성화 및 중화 특성, 한국대기환경학회지, 27(5), 603-613.
46. 이미숙, 정진도 (2012) 고비사막으로부터 황사수송이 가을에 강릉시의 시간별 PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁ 간의 농도차비와 상관관계에 미치는 영향, 한국환경과학회지, 21(2), 217-231.
47. 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.
48. 이승복, 배귀남, 김용표, 진현철, 윤용석, 문길주 (2002) 황해상 덕적도의 대기 에어로졸 특성, 한국대기환경학회지, 18(4), 305-316.
49. 이용기, 이기중, 이재성, 신은상 (2012) 미세먼지 입경농도 분포의 지역별 특성, 한국대기환경학회지, 28(6), 666-674.
50. 이재윤 (2017) 국내 배경지역 미세먼지의 화학조성 및 배출특성: 2013~2015년 측정, 제주대학교 석사학위 논문.
51. 이준복, 강미혜, 안미진, 김영호, 유승성, 신덕영, 전은미, 김홍주, 정권 (2008) 2007년 서울지역 연무 사례 조사, 한국대기환경학회 2008 춘계학술대회 논문집, 540-541.
52. 이학성, 강충민, 강병욱, 김희강 (1999) 서울지역 여름철과 겨울철 산성 오염

- 물질의 농도특성에 대한 연구, 한국대기환경학회지, 15(2), 113-120.
53. 이형우 (2009) PMF 모델을 이용한 용인수원 경계지역에서 PM₁₀ 및 PM_{2.5} 오염원의 확인과 상대적 기여도의 추정, 경희대학교 석사학위 논문.
 54. 임득용 (2014) 장기간 모니터링 자료를 이용한 PM_{2.5} 오염특성 분석 및 오염원 기여도 추정, 경희대학교 박사학위 논문.
 55. 전병일, 황용식, 이혁우, 양아름, 김현정, 설재환, 강영진, 김택훈, 장현석 (2005) 2004년 부산지역 미세먼지(PM₁₀, PM_{2.5}) 중의 금속 농도 특성, Jour. Korean Earth Society, 59(6), 573-583.
 56. 전영신, 임주연, 최병철 (2003) 황사현상과 연무현상에 따른 서울의 봄철 에어로졸 특성, 한국기상학회지, 39, 459-474.
 57. 전영진 (2015) 경산지역 초미세먼지(PM_{2.5})의 오염원 확인 및 기여도 추정을 위한 PMF 모델의 적용, 대구대학교 석사학위 논문.
 58. 전해리, 최수현, 임지영, 박희진, 홍은주, 손부순 (2012) 대기중 PM_{2.5} 중금속 성분의 화학적 특성, 한국환경보건학회지, 39(3), 233-240.
 59. 정용승 (1996) 한·중 대기모니터링, 과학기술부 1996, 171.
 60. 정진희, 한영지 (2008) 춘천시 PM_{2.5}의 질량 농도 및 이온성분 농도의 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 24(6), 682-692.
 61. 조성환, 김평래, 한영지, 김현웅, 이승묵 (2016) 강원도 춘천에서 측정된 PM_{2.5}의 탄소 및 이온성분 농도 특성 및 고농도 사례분석, 한국대기환경학회지, 32(4), 435-447.
 62. 조은경 (2010) 2008년 국내 배경지역 PM₁₀ 및 PM_{2.5} 미세먼지의 화학 조성 분석, 제주대학교 석사학위 논문.
 63. 조현영, 김철희 (2011) 장거리 수송 연무 발생과 연관된 우리나라 대도시 대기질 특성, 한국대기환경학회지, 27(1), 73-86.
 64. 진형아, 이주형, 이경미, 이향경, 김보은, 이동원, 홍유덕 (2012) 국내 배출원별 PM_{2.5} 배출량 산정 및 배출 기여도 분석, 한국대기환경학회지, 28(2), 211-221.
 65. 차용호 (2008) 서울지역 미세입자 중 수용성 이온성분의 2차 생성 입자 구성 비율 추정, 서울시립대학교 석사학위 논문.

66. 최만식, 조성록, 이동수 (1989) 서해안 대기 분진의 화학 조성 및 기원에 대한 연구(I), 한국대기보전학회지, 5(2), 72-83.
67. 최진수, 황승만, 백성옥 (1995) 대구지역 대기 중 부유먼지에 함유된 화학성분의 입도별 분포특성, 대한환경공학회지 1995; 11: 279-290.
68. 추장민 (2011) 중국 환경정책의 동향과 한중협력 발전방향, 국토 2011년 9월호, 23-29.
69. 한상희, 김용표 (2015) 서울시 대기 중 초미세먼지(PM_{2.5})질량과 화학성분 농도의 장기 변동 추이, 한국대기환경학회지, 31(2), 143-156.
70. 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.
71. 현동립 (2014) 국내 배경지역 대기 미세먼지의 기상현상별 화학조성 비교: 2012~2013년 측정, 제주대학교 석사학위 논문.
72. 현동립, 송정민, 김기주, 김원형, 강창희, 고희정 (2014) 연무 에어로졸의 조성 및 기류 유입경로별 변화: 2012-2013년 제주도 고산지역 측정, 분석과학, 27(14), 213-222.
73. 환경부 (2018) '미세먼지 환경기준 강화' (2018. 3. 27. 보도자료)
74. 황수희 (2015) 도시지역의 초미세먼지(PM_{2.5}) 농도와 호흡기계 및 순환기계 질환의 영향 연구, 연세대학교 석사학위 논문.
75. Adams, P. J., J. H. Seinfeld, D. Koch, L. Mickley, and D. Jacob (2001) General circulation model assessment of direct radiative forcing by the sulphate-nitrate-ammonium-water inorganic aerosol system, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 106, 1097-1111.
76. 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.
77. 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.

78. 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.
79. Arimoto, R. A., D. L. Duce, J. M. Prospero, R. Talbot, J. D. Cullen, U. N. Tomza, F. Lewis, and B. J. Ray (1996) Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A, *J. Geophys. Res.*, 101(D1), 2011-2023.
80. Bu, J. O., J. M. Song, W. H. Kim, C. H. Kang, S. K. Song, A. G. Williams, and S. D. Chambers (2017) Temporal Variation of Atmospheric Radon-222 and Gaseous Pollutants in Background Area of Korea during 2013-2014, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 11(2), 114-121.
81. Carmichael, G. R., M. S. Hong, H. Ueda, L. L. Chen, K. Murano, J. K. Park, H. Lee, Y. Kim, C. Kang, and S. Shin (1997) Aerosol composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 6047-6053.
82. Choi, H., and Y. H. Zhang (2008) Predicting duststorm evolution with the vorticity theory, *Atmospheric Research*, 89, 338-350.
83. 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.
84. Chow, J. C. (1995) Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, *JAWMA*, 45, 320-382.
85. Colbeck, I., and R. M. Harrison (1984) Ozone-secondary aerosol-visibility relationships in North West England, *Sci. Total Environ.*, 34, 87-100.
86. Donaldson, K., and V. Stone (2003) Current hypotheses on the mechanism of toxicity of ultrafine particles, *Ann Ist Super Sanit.*, 39(3), 405-410.
87. 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.
88. Draxler, R. R., and G. D. Rolph (2013) HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Intergrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php).
 89. Eguchi, K., I. Uno, K. Yumimoto, T. Takemura, A. Shimizu, N. Sugimoto, and Z. Liu (2009) Trans-pacific dust transport: intergrated analysis of NASA/CALIPSO and a global aerosol transport model, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3137-3145.
 90. 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.
 91. Foltescu, V. L., J. Isalson, E. Sflin, and M. Stikans (1994) Measured fluxes of sulphur, chlorine and some anthropogenic metals to the Swedish west coast, *Atmospheric Environment*, 28(16), 2639-2649.
 92. Galloway, J. N., and W. C. Keene (1989) Processes controlling the concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , H^+ , HCOO_T and CH_3COO_T in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427-443.
 93. Goyer, R. A. (1991) "Toxic Effects of Metals" 4th ed, Pergamon Press Inc., New York, U.S.A., 623-631.
 94. 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 $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 37(1), 31-39.
 95. Hofmann, U., D. Weller, C. Ammann, E. Jork, and J. Kesselmeier (1997) Cryogenic trapping of atmospheric organic acids under laboratory and field conditions, *Atmospheric Environment*, 31(9), 1277-1278.
 96. Hoell, J. M., D. D. Davis, S. C. Liu, R. Newell, M. Shipham, H. Akimoto, R. J. McNeal, R. J. Bendura, and J. W. Drewry (1996) Pacific Exploratory Mission-West A (PEM-West A): September-October 1991, *J. Geophys. Res.*, 101(D1), 1641-1653.

97. Hopke, P. K. (1985) Receptor Modeling in Environmental Chemistry, John Wiley & Sons, New York.
98. Huebert, B., T. Bates, P. Russell, J. Seinfeld, M. Wang, M. Uematsu, and Y. J. Kim (2003) An Overview of ACE-Asia; Strategies for quantifying the relationships between Asian aerosols and their climatic impacts, *J. Geophys. Res.*, 108, 18361-18370.
99. Jaffrezo, J. L., N. Calas, and M. Bouchet (1998) Carboxylic acids measurements with ionic chromatography, *Atmospheric Environment*, 32(14/15), 2705-2708.
100. Jone, K. C., and P. de Voogt (1999) Persistent organic pollutants (POPs): state of the science, *Environmental Pollution*, 100, 209-221.
101. Jung, J. S., and Y. J. Kim (2011) Tracking sources of severe haze episodes and their physicochemical and hygroscopic properties under Asian continental outflow: Long-range transport pollution, postharvest biomass burning, and Asian dust, *J. Geophys. Res.*, 116, D02206.
102. 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.
103. 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.
104. Kim, H. C., E. Kim, C. Bae, J. H. Cho, B. U. Kim, and S. Kim (2017) Regional contributions to particulate matter concentration in the Seoul metropolitan area, South Korea: seasonal variation and sensitivity to meteorology and emissions inventory, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 10315-10332.
105. Kim, S. W., S. C. Yoon, J. Kim, J. Y. Kang, and N. Sugimoto (2010) Asian dust event observed in Seoul, Korea, during 29-31 May 2008:

- Analysis of transport and vertical distribution of dust particles from lidar and surface measurements, *Sci. Total Environ.*, 408, 1707-1718.
106. Kim Oanh, N. T., P. Chutimon, W. Ekbordin, and W. Supat (2005) Meteorological pattern classification and application for forecasting air pollution episode potential in a mountain-valley area, *Atmospheric Environment*, 39(7), 1211-1225.
 107. Koch, D (2001) Transport and direct radiative forcing of carbonaceous and sulfate aerosols in the GISSGCM, *J. Geophys. Res.*, 106(D107), 20311-20332.
 108. Koo, Y. S., D. R. Choi, H. Y. Kwon, Y. K. Jang, and J. S. Han (2015) Improvement of PM₁₀ prediction in East Asia using inverse modeling, *Atmospheric Environment*, 106, 318-328.
 109. Lee, H. D., G. H. Lee, I. D. Kim, J. S. Kang, and K. H. Oh (2013) The Influences of Concentration Distribution and Movement of Air Pollutants by Sea Breeze and Mist around Onsan Industrial Complex, *Clean Technology*, 19(2), 95-104.
 110. Lee, H., S. B. Kim, S. Kim, S. Song, and Y. Chun (2011) The aerosol characteristics in coexistence of Asian dust and haze during 15~17 March, 2009 in Seoul, *Atmos. Environ.*, 27(2), 168-180.
 111. Lee, H. S., C. M. Kang, B. W. Kang, and H. K. Kim (1999) Seasonal variations of acidic air pollutants in Seoul, South Korea, *Atmospheric Environment*, 33, 3143-3152.
 112. Lee, S. H., B. W. Kang, I. J. Yeon, J. R. Choi, H. P. Park, H. S. Lee, and B. Y. Cho (2012) Analysis of PM_{2.5} Case Study Burden at Chungju City, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 28(5), 595-605.
 113. Li, T. C., W. H. Chen, C. S. Yuan, S. P. Wu, and X. H. Wang (2013) Physicochemical characteristics and source apportionment of atmospheric aerosol particles in Kinmen-Xiamen Airshed, *Aerosol and Air Quality Research*, 13(1), 308-323.

114. 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.
115. McMurry, P., M. Shepherd, and J. Vickey (2004) Particulate Matter Science for Policy Makers, *Cambridge University Press*, 235–281.
116. Ministry of Environment (MOE), Fine Dust Counter-measure Plan, <http://www.me.go.kr/issue/finesudt> (accessed on Feb. 23, 2017), 2017.
117. National Institute of Environmental Research (NIER) (2008) Research on the current status of Asian Dust from Mongolia and countermeasures, pp 189.
118. National Institute of Meteorological Research (NIMR) (2017) The 1st KORUS–AQ Science Team Meeting/Data Workshop (accessed on Feb. 27–Mar. 3, 2017).
119. National Institute of Meteorological Sciences (NIMS) (2015) Yellow sand and Haze occurrence case analysis source book, pp 184.
120. 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.
121. Paatero, P., and U. Tapper (1994) Positive matrix factorization: A non negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5(2), 111–126.
122. Pakkanen, T. A., and R. E. Hillamo (2002) Comparison of sampling artifacts and ion balances for a Berner low-pressure impactor and a virtual impactor, *Boreal Environment Research*, 7, 129–140.
123. 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.

124. Park, S. S., J. M. Ko, and C. H. Chung (2011) Characteristics of water-soluble components of PM₁₀ at Tae'an and Gangneung sites in summer season. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 27(3), 291-302.
125. 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.
126. 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.
127. Sahu, L. K., Y. Kondo, Y. Miyazaki, M. Kuwata, M. Koike, N. Takegawa, H. Tanimoto, H. Matsueda, S. C. Yoon, and Y. J. Kim (2009) Anthropogenic aerosols observed in Asian continental outflow at Jeju Island, Korea, in spring 2005, *J. Geophys. Res.*, 114, D03301, doi:10.1029/2008JD010306.
128. Savoie, D. L., J. M. Preospero, and R. T. Nees (1987) Nitrate, non sea-salt, and mineral aerosol over the northwestern India ocean, *J. Geophys. Res.*, 92(D1), 933-942.
129. Shen, Z., J. Cao, R. Arimoto, Z. Han, R. Zhang, Y. Han, S. Liu, T. Okuda, S. Nakao, and S. Tanaka (2009) Ionic composition of TSP and PM_{2.5} during dust storms and air pollution episodes at Xi'an, China, *Atmos. Environ.*, 43(18), 2911-2918.
130. SMA, <http://cleanair.seoul.go.kr/> (accessed on Feb. 3, 2017), 2017.
131. Solomon, S. (2007) Climate Change 2007-the physical science basis: Working group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC.
132. 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.
133. Squizzato, S., M. Masiol, A. Brunelli, S. Pisatollato, E. Tarabotti, G. Rampazzo, and B. Pavoni (2013) Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: a case study in the Po Vallry (Italy), *Atmos. Chem. Phy.*, 13, 1927–1939.
 134. Sziget, 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.
 135. Tan, J., J. Duan, K. He, Y. Ma, F. Duan, Y. Chen, and J. Fu (2009) Chemical characteristics of PM_{2.5} during a typical haze episode in Guangzhou, *J. Environ. Sci.*, 21(6), 774–781.
 136. Tiwari, S., D. M. Chate, D. S. Bisht, M. K. Srivastava, and B. Padmanabhamurty (2012) Rainwater chemistry in the North Western Himalayan Region, India, *Atmospheric Research*, 104–105, 128–138.
 137. United Nation Environment Programme (UNEP) (2002) The Asian Brown Cloud: Climate and Other Environmental impacts, UNEP RRC. AP, pp 49.
 138. Uno, I., K. Eguchi, K. Yumimoto, T. Takemura, A. Shimizu, M. Uematsu, Z. Liu, Z. Wang, Y. Hara, and N. Sugimoto (2009) Asian dust transported one full circuit around the globe, *Nature Geoscience*, 2(8), 557–560.
 139. 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.
 140. Verma, S. K., M. K. Deb, Y. Suzuki, and Y. I. Tsai (2010) Ion chemistry and source identification of coarse and fine aerosols in and urban area of eastern central India, *Atmospheric Research*, 95(1), 65–76.

141. Wang, Y., G. Zhunag, 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.
142. Wang, Y., G. Zhunag, 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.
143. World Health Organization (WHO), Ambient (outdoor) air quality and health. Fact sheet No. 313. 2014.
144. 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.
145. Zhuang, L., and B. J. Huebert (1996) Lagrangian analysis of the total ammonia budget during Atlantic Stratocumulus Transition Experiment/Marine Aerosol and Gas Exchange, *Journal of Geophysical Research Atmosphere*, 101, 4341-4350.
146. Zhang, M., I. Uno, Y. Yoshida, Y. Xu, Z. Qang, H. Akimoto, T. Bates, T. Quinn, A. Bandy, and B. Blomquist (2004) Transport and transformation of sulfur compounds over East Asia during the TRACE-P and ACE-Asia campaigns, *Atmospheric Environment*, 38, 6947-6959.
147. Zhao, H. J., P. S. Zhao, J. Xu, W. Meng, W. W. Pu, F. Dong, D. He, and Q. F. Shi (2013) Analysis of a winter regional haze event and its formation mechanism in the North China Plain, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5685-5696.
148. Zhou, J., R. Zhang, J. Cao, J. C. Chow, and J. G. Watson (2012) Carbonaceous and ionic components of atmospheric fine particles in Beijing and their impact on atmospheric visibility, *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 492-502.