

황사, 연무, 박무 현상이 미세먼지 화학조성에 미치는 영향: 2014년 제주도 고산지역 측정

Influences of Asian Dust, Haze, and Mist Events on Chemical Compositions of Fine Particulate Matters at Gosan Site, Jeju Island in 2014

송정민 · 부준오 · 양승혁 · 이재윤 · 김원형 · 강창희*

제주대학교 화학 · 코스메틱스학부

(2016년 1월 6일 접수, 2016년 1월 20일 수정, 2016년 1월 22일 채택)

Jung-Min Song, Jun-Oh Bu, Seung-Hyuk Yang, Jae-Yun Lee,
Won-Hyung Kim and Chang-Hee Kang*

Faculty of Chemistry and Cosmetics, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

(Received 6 January 2016, revised 20 January 2016, accepted 22 January 2016)

Abstract

In order to examine the variation characteristics of chemical compositions in accordance with the different meteorological conditions, PM_{10} and $PM_{2.5}$ were collected at Gosan site of Jeju Island in 2014, and then their ionic and elemental species were analyzed. The concentrations of $nss-SO_4^{2-}$ and NH_4^+ were respectively 4.3 and 3.3 times higher in fine particle mode ($PM_{2.5}$) compared to coarse particle mode ($PM_{10-2.5}$), however NO_3^- concentration was 1.6 times higher in coarse mode compared to fine particle mode. During Asian dust days, the concentrations of $nss-Ca^{2+}$ and NO_3^- increased highly as 7.7 and 4.5 times in coarse particle mode, and 3.0 and 4.9 times higher in fine particles, respectively. Especially, the concentrations of the crustal species (Al, Fe, Ca, K, Mn, Ba, Sr, etc.) indicated a noticeable increase during the Asian dust days. For the haze days, the concentrations of secondary pollutants increased 2.2~2.7 and 2.9~6.0 times in coarse and fine particles, respectively, and they were 0.8~1.1 and 1.8~2.4 times, respectively, during the mist days. The aerosols were acidified largely by sulfuric and nitric acids, and neutralized mainly by ammonia in fine particle mode during the haze days, but neutralized by calcium carbonate in coarse particle mode during the Asian dust days. The clustered back trajectory analysis showed that the concentrations of $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- , and NH_4^+ were relatively high when the inflow pathway of air mass was from the southern part of China.

Key words : Asian dust, Haze, Mist, PM_{10} , $PM_{2.5}$, Gosan site

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)64-754-3545, E-mail : changhee@jejunu.ac.kr

1. 서 론

우리나라는 아시아대륙으로부터 장거리 수송되는 월경성 오염물질의 영향으로 인해 대기 미세먼지(PM_{10}) 관리에 많은 어려움을 겪고 있다(Han *et al.*, 2006). 최근에 빈번히 발생하고 있는 스모그 현상 역시 대부분 고농도 미세먼지에 기인하고 있다. 특히 황사, 연무, 박무 등의 기상현상은 대기 미세먼지에 많은 영향을 미치고 있고, 기상현상에 따라 유기탄소, 수용성 이온성분, 유해 중금속 등의 분포가 다르게 나타나고 있어서 이에 대한 상세한 평가가 필요하다(Lee *et al.*, 2014; NIER, 2011). 특히 2015년부터 대기환경기준을 설정하여 관리 중인 초미세먼지($PM_{2.5}$)의 경우, 대기 중에 장기간 체류하기 때문에 발생원으로부터 먼 거리까지 장거리 수송되어 국지 오염이 주변지역으로 넓게 광역화되는 경향을 보인다(Shin *et al.*, 1996). 또 주로 산업시설 등에서 배출된 NH_3 , SO_2 , NO_x 등의 2차 생성물을 다량 포함하고 있어서 적절한 관리가 필요하다. 더욱이 직경 범위가 $0.1\sim 1.0\ \mu m$ 인 극미세입자는 호흡성 분진으로 인체에 흡입될 때 증기 상태의 탄소, 황산, 중금속을 흡착·전달하는 매체 역할을 하고 폐 속까지 침투되어 건강 유해성이 큰 것으로 조사되고 있다(Na and Lee, 2000).

황사 입자는 직경 $0.002\sim 0.05\ mm$ 의 작은 모래먼지로 $100\sim 200$ 만 톤씩 비산되어 편서풍을 타고 이동한다(Choi, 2011; Chun *et al.*, 2003). 이러한 황사 입자는 Si, Ca, Al, Fe, K, Mg 등이 주성분으로 다양한 오염물질이나 중금속 등을 흡착할 수 있고, 아황산가스를 산화시키는 촉매 역할을 할 수도 있다(Zhang *et al.*, 2010). 일반적으로 황사 시에는 조대입자의 농도는 증가하지만 미세먼지는 조대입자에 비해 크게 증가하지 않는 것으로 나타나고 있다(Park *et al.*, 2012; Choi *et al.*, 2003).

연무는 시정 1km 이상, 습도 75% 이하의 상태로 연기, 먼지 등 건조한 미세입자가 대기에 부유되어 공기가 우윳빛으로 흐려 보이는 현상이다. 연무는 화산 분출물이나 바람에 날린 먼지, 황사 등 천연의 먼지가 공기 중에 섞여 발생하기도 한다. 그러나 대부분 도시나 공업지대와 같은 오염 지역에서는 공장과 주택으로부터 발생한 연기, 자동차 배기가스 등 인공적인 오염물

질에 의해 발생된다(Jo and Kim, 2010; Sun *et al.*, 2006).

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

이러한 황사, 연무, 박무 등의 기상현상은 대기 미세먼지 조성변화에도 영향을 미치고 있다. 일반적으로 황사입자는 토양기원의 천연성분들이 주성분이나 연무는 자동차 배기가스, 산업체 연료 사용 등 인위적인 오염원으로부터 직접 배출되거나 광화학 스모그 등에 의해 생성된 2차 오염물질을 다량으로 포함하고 있다. 따라서 미세먼지의 화학조성은 황사, 연무, 박무 시에 서로 다른 특징을 나타내게 된다(Jo and Kim, 2011; Chun *et al.*, 2003).

제주도는 한반도와 100 km, 중국과 500 km, 일본과는 200 km 이상 떨어져 있으며, 인구밀도가 낮고 국지 오염원의 영향이 적은 청정지역이다. 따라서 동북아시아에서 장거리 이동되는 대기오염물질의 영향을 평가하는데 유리한 지리적 조건을 갖추고 있다. 특히 본 연구를 수행한 고산측정소는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치한 청정지역으로 아시아대륙에서 편서풍을 타고 이동하는 대기오염물질의 영향을 평가하기에 적합한 배경지역 조건을 갖추고 있다(Huebert *et al.*, 2003). 이러한 이유로 1991년 9월에 PEM-West A, 1994년 2월에 PEM-West B, 2001년 3월에 ACE-Asia, 2005~2007년에 ABC 등 대기오염물질의 장거리 수송과 관련된 프로그램들이 고산측정소에서 이루어졌다.

본 연구에서는 다양한 기상현상이 대기 미세먼지 조성에 어떠한 영향을 미치고 있는지 그 영향을 확인하고자 하였다. 이를 위해 국내 배경지역인 제주도 고산측정소에서 PM_{10} , $PM_{2.5}$ 를 채취하였다. 그리고 미세먼

지의 화학조성을 분석하여 미세먼지의 오염 특성을 조사하고, 황사, 연무, 박무 시의 에어로졸 화학 조성 변화를 비교하였다. 또 아시아 대륙에서 유입되는 장거리 이동 오염물질이 대기 미세먼지 조성에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 시료 채취

대기 미세먼지 시료는 국내 배경지역인 고산측정소 (33°17'N, 126°10'E)에서 채취하였다. 시료는 PM₁₀/PM_{2.5} Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-103, Korea)와 테프론 필터 (Pall Co., ZefluorTM, PTFE 47 mm, 2.0 µm, USA)를 사용하여 채취하였다. 이 때 샘플러의 공기 유속은 MFC (Mass Flow Controller)가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 채취된 시료는 현장에서 플라스틱 페트리디쉬 (SPL life Science, PS, 52.7×12.6 mm)에 넣어 밀봉 후, 실험실 데시케이터에서 항량이 될 때까지 (48~96시간) 건조 후 무게를 측정하였다. 무게 측정을 마친 시료는 페트리디쉬에 넣어 밀봉한 후 분석 전까지 -24°C 냉동고에 보관하였다 (Kim *et al.*, 2014).

수용성 필터 시료는 2014년 1월부터 12월까지 3일 간격, 24시간 단위로 PM₁₀ 118개, PM_{2.5} 110개를 채취하였다. 이 중 강수량이 3 mm 이상인 시료를 제외하고, PM₁₀과 PM_{2.5} 시료의 채취일자가 동일한 시료는 모두 79개이다. 이 시료들 중에는 황사 시료가 총 6개 (2014년 1월 1일, 20일, 5월 26일~29일), 연무 시료 총 6개 (2014년 1월 3일, 16일, 2월 21일, 24일, 27일, 12월 24일), 박무 시료 총 23개이고, 이를 제외한 나머지 비현상일 (non-event day) 시료는 총 44개이다.

2.2 에어로졸 시료 분석

2.2.1 이온성분 분석

PM₁₀ 시료 필터를 이등분하여 한 개는 이온성분, 나머지 한 개는 원소성분 분석에 이용하였고, PM_{2.5} 시료는 필터 전체를 이온성분 분석에 이용하였다. 수용성 이온 성분은 채취한 시료 필터에 에탄올 0.2 mL 정도

를 가하여 습윤시킨 후, 초순수 30 mL를 가하고 초음파추출기에서 30분, 진탕기에서 1시간 진탕 (200 rpm)하여 용출하였다. 위와 같이 용출된 시료는 주사기필터 (Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 µm)로 불용성 성분을 거른 후 여액을 이온성분 분석에 사용하였다.

대기 미세먼지 주요 이온성분들은 이온크로마토그래피법 (IC)으로 분석하였다. 양이온 (NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) 분석용 표준용액은 AccuStandard사의 100 µg/mL 표준물질을 사용하여 조제하였고, 표준검정곡선은 0.1~5.0 µg/mL의 범위로 희석한 표준용액을 사용하여 작성하였다. 이온크로마토그래피법 분석은 Metrohm Modula IC (907 IC pump, 732 IC detector)와 Metrohm Metrosep C6-150 분리관, 0.9 mL/min 유속, 25 µL 주입부피, 3.0 mM nitric acid 용리액 조건으로 분석하였다.

또한 음이온 (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻)은 Metrohm Modula IC를 이용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-16 분리관, 0.8 mL/min 유속, 100 µL 주입부피, 7.5 mM Na₂CO₃ 용리액, 200 mM H₂SO₄ 써프레스 용액의 조건으로 분석하였다. 이 때 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준물질 (99.999% (NH₄)₂SO₄, 99.99% KNO₃, 99.99% NaCl)을 사용하여 조제하였으며, 표준검정곡선은 0.1~5.0 µg/mL 범위의 표준용액을 사용하여 작성하였다.

IC 분석 시 기기검출한계 (IDL)는 표준검정곡선 작성에 사용한 최소 농도의 표준용액을 7회 반복 분석한 표준편차와 Student-t (98% 신뢰수준)로부터 계산하였고, 분석 정밀도는 변동계수 (CV, coefficient of variation)를 계산하여 확인하였다. 이렇게 산출한 IC 기기검출한계 (IDL)와 변동계수는 표 1과 같다.

2.2.2 원소성분 분석

PM₁₀과 PM_{2.5}의 원소성분은 US EPA의 'Compen-

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

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

dium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air (Method IO-3)' 방법에 따라 마이크로파 산분해법으로 전처리한 후 분석하였다 (Mainey and William, 1999). 시료 필터를 잘게 자른 후 테프론(PFA, polyfluoroalkoxy) 용기에 넣고, 여기에 5.55% HNO₃/16.75% HCl 혼합산 10 mL를 가한 후 마이크로파 분해장치(Milestone, START D, USA)를 사용하여 용출하였다. 이 때 시료 용출은 1000 W RF power로 조사하여 온도를 15분 동안 180°C로 상승시키고, 이 온도에서 15분간 유지시킨 후 서서히 냉각하였다. 마이크로파 분해를 마친 용액은 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 µm)로 불용성 입자를 거른 후, 3% HNO₃/8% HCl 혼합산 5 mL와 초순수를 가하여 용량플라스크 25 mL가 되도록 희석하였다. 위와 같이 처리된 시료는 ICP-OES (PerkinElmer, OPTIMA 7300DV, USA)와 ICP-MS (PerkinElmer, ELAN DRC-e, USA)를 사용하여 원소성분 20여 종을 분석하였다. 검정곡선 작성용 표준용액은 ICP용 Accu-Standard사의 1000 µg/mL 표준용액과 Perkin Elmer사의 ICP-MS용 10 µg/mL 표준용액을 사용하여 고농도 성분들은 0.01~5.0 µg/mL, 저농도 성분들은 1~50 µg/L 범위로 조제하여 사용하였다. 희석용매는 매질효과를 최소화하기 위해 ICP-OES용은 3% HNO₃/8% HCl 용액, ICP-MS용은 1% HNO₃ 용액을 사용하였다. 이때 원소분석법의 기기검출한계(IDL)는 성분에 따라 ICP-OES가 0.9~18.3 µg/L, ICP-MS가 6.3~62.8 ng/L의 범위를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 대기 미세먼지 조성

연구기간의 시료 중 황사, 연무, 박무 및 강수(3 mm 이상)일을 제외하고, 시료채취 시기가 동일한 PM₁₀과 PM_{2.5}만을 선정(n=44)하여 비교한 질량농도는 각각 39.5±17.0, 15.1±7.4 µg/m³이고, PM_{10-2.5}는 24.4 µg/m³이었다. 본 연구의 PM₁₀ 질량농도를 β-ray 흡수법으로 측정된 기상청 자동측정망 데이터와 비교한 결과, β-ray 흡수법에서는 25.0±11.2 µg/m³로 필터법이 다소 높은 경향을 보였고, 두 측정값 간의 상관계수는 r=0.72로 서로 유사한 추세를 보였다. 또 PM_{2.5} 질량농

도는 동일 지점에서 2008~2012년에 측정된 선행 연구의 18.6 µg/m³에 비해 다소 낮은 결과를 보이고 있다 (Lee *et al.*, 2015). 또한 채취 일자가 동일한 시료만을 대상으로 황사, 연무, 박무 시의 질량농도를 비교한 결과, PM₁₀은 각각 84.7, 67.2, 49.9 µg/m³이었고, 비현상일에 비해 각각 2.1, 1.7, 1.3배 더 높았다. 그리고 PM_{2.5} 질량농도는 황사, 연무, 박무 시에 각각 45.3, 40.8, 26.9 µg/m³로 비현상일에 비해 3.0, 2.7, 1.8배 더 높게 나타났다. 일반적으로 황사 시 질량농도는 PM_{2.5}에 비해 PM₁₀에서 높은 증가율을 보인다(Park *et al.*, 2012). 그러나 본 연구결과에서는 PM_{2.5} 질량농도 증가율이 PM₁₀에 비해 다소 높은 특이한 결과를 보였다. 이러한 원인을 기상청 지상관측자료와 일기상 통계표를 통해 확인해 본 결과, 대부분의 황사 시에 박무와 연무가 혼재된 상태로 유입되었고 이러한 원인으로 인해 PM_{2.5}에서 농도 증가율이 상대적으로 더 높게 나타난 것으로 추정된다.

미세먼지(PM₁₀)에서 PM_{10-2.5}를 조대입자(coarse particle, 2.5 < D_p < 10 µm), 그리고 PM_{2.5}를 미세입자(fine particle, D_p < 2.5 µm)로 구분하여 조대영역입자와 미세영역입자의 조성 특성을 비교해 보았다. 일반적으로 조대입자는 지표면에서의 기계적 과정을 거쳐 생성되며 대기 체류시간이 비교적 짧다. 그러나 미세입자는 화석연료의 연소 등 인위적인 활동이나 이로 인해 발생한 가스상 오염물질이 화학반응을 일으켜서 생성되기 때문에 화학조성이 다른 차이를 보인다(Hyeon *et al.*, 2014; McMurphy *et al.*, 2004; Seinfeld and Pandis, 1998; Wolff *et al.*, 1985). 이를 확인하기 위하여 PM_{10-2.5}와 PM_{2.5}에서 각 이온의 농도를 비교하였다(그림 1). PM_{10-2.5}에서 이온성분 농도는 Cl⁻ > Na⁺ > NO₃⁻ > nss-SO₄²⁻ > NH₄⁺ > nss-Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺ 순으로 Cl⁻ (3.11 µg/m³)과 Na⁺ (2.12 µg/m³) 해염성분이 높은 농도를 나타내었다. 반면에 NH₄⁺과 nss-SO₄²⁻은 각각 0.51, 1.00 µg/m³로 조대입자 영역에서 낮은 농도를 나타내었다. 이는 NH₃가 대기 중에서 수분에 용해된 후 황산, 질산 등과의 중화반응으로 암모늄염을 생성하기 때문에 온도나 습도에 영향을 받고, 주로 황산 이온과 함께 미세입자 영역에 주로 분포하기 때문이다(Masiol *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 1999). 그리고 PM_{10-2.5}의 이온 조성은 해염성분(Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺)이 58.6%로 가장 높고, 다음으로 이차 오염물질(nss-SO₄²⁻, NO₃⁻,

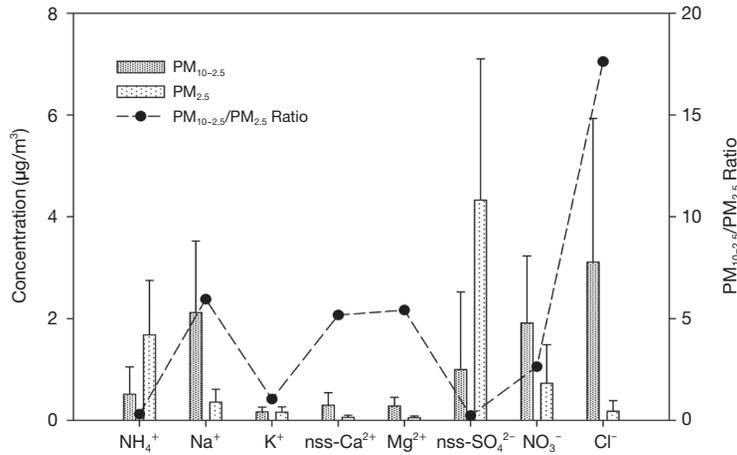


Fig. 1. Concentrations of water-soluble ionic species and their ratios in $PM_{10-2.5}$ and $PM_{2.5}$ particles.

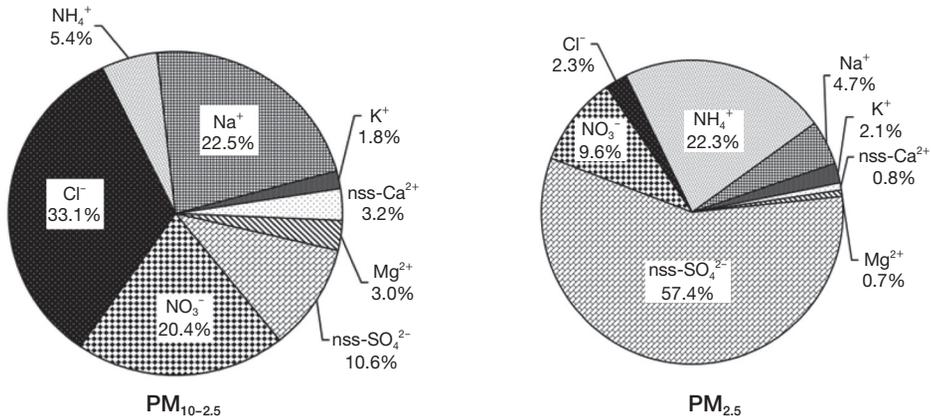


Fig. 2. Composition ratio of water-soluble ionic species in $PM_{10-2.5}$ and $PM_{2.5}$ particles.

NH_4^+ 36.4%, 토양성분($nss-Ca^{2+}$) 3.2%의 조성을 보였다(그림 2).

또한 비현상일의 $PM_{2.5}$ 이온성분 농도는 $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > Cl^- > K^+ > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 순이었다. 이 중 $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+ 농도가 각각 4.33, 1.68 $\mu g/m^3$ 로 미세영역입자에서는 이들 인위적 기원 성분의 농도가 훨씬 높은 경향을 보이고 있다. 반면에 NO_3^- 은 $PM_{10-2.5}$ 와 $PM_{2.5}$ 에서 각각 1.91, 0.73 $\mu g/m^3$ 로 조대입자에서 2.6배 더 높게 나타나 $nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+ 과는 다소 다른 입경분포 특성을 나타내었다.

또 그림 1의 결과와 같이 각 이온성분들의 $PM_{10-2.5}$ 와 $PM_{2.5}$ 에서의 분포비를 비교한 결과, $PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$

농도비가 NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$ 이 1보다 작은 값을 나타내어 대체적으로 미세입자에 많이 분포하는 경향을 보였다. 그러나 Na^+ , Cl^- , $nss-Ca^{2+}$, Mg^{2+} , NO_3^- 성분은 상대적으로 조대입자에 분포하고, K^+ 는 조대와 미세입자에 고루 분포하는 것으로 조사되었다.

또한 도시지역 미세먼지에서 $nss-SO_4^{2-}$ 에 비해 NO_3^- 의 기여율이 상대적으로 높은 경향을 보인다. 이는 NO_3^- 발생이 에너지 사용량과 관련성이 크고, 특히 이동 오염원의 영향이 크기 때문이다. 선행연구 결과를 보면 도시지역인 서울, 춘천, 베이징, 상하이에서 $PM_{2.5}$ 미세입자의 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 의 비가 각각 1.37, 1.62, 1.48, 1.66의 값을 보이고 있다(Jung and Han, 2008;

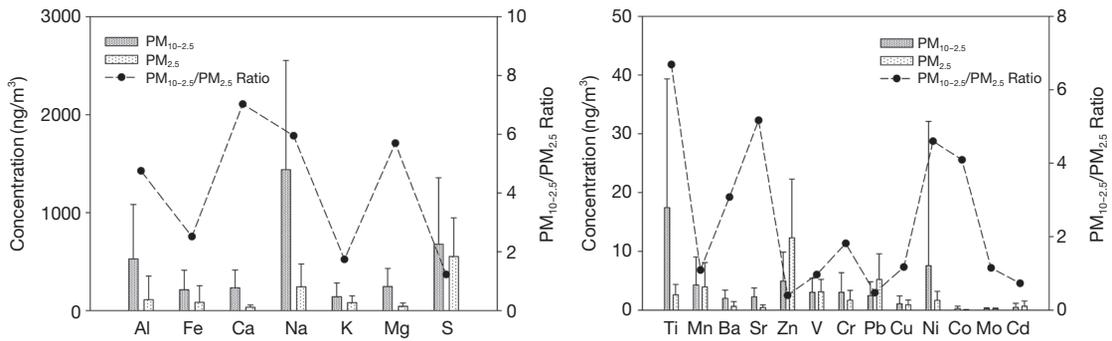


Fig. 3. Concentrations of elemental species and their ratios in $PM_{10-2.5}$ and $PM_{2.5}$ particles.

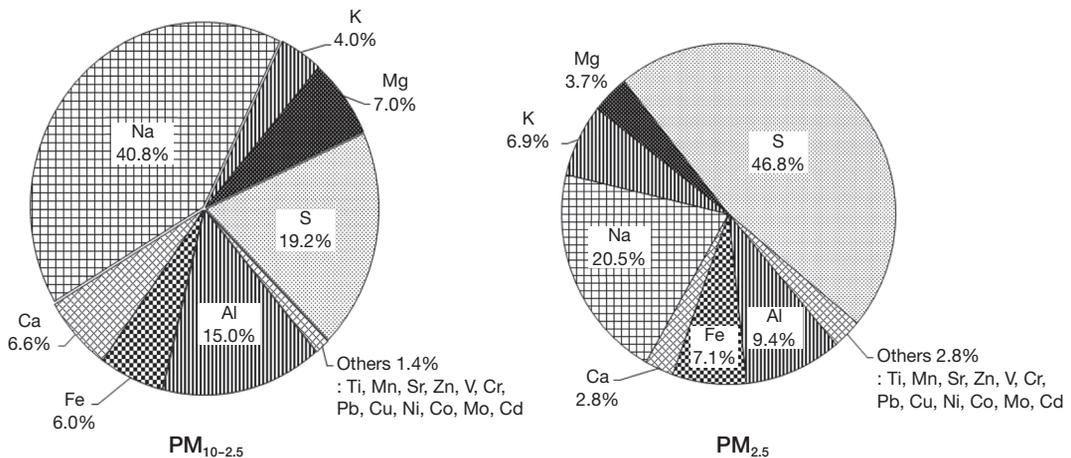


Fig. 4. Composition ratio of elemental species in $PM_{10-2.5}$ and $PM_{2.5}$ particles.

Wang *et al.*, 2006, 2005). 이처럼 도시지역에서 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 의 비가 낮은 것은 자동차 운행에 따른 NO_x 배출량의 영향이 크기 때문이다. 이에 비해 국내 배경지역인 백령도와 덕적도의 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 비는 각각 3.34, 3.57로 도시지역보다는 높은 값을 보이고 있다(Lee *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2002). 본 연구를 수행한 고산지역의 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 비는 $PM_{2.5}$ 미세입자에서 5.9로 큰 값을 나타내었고, 이동오염원에 의한 인위적 오염 배출 영향이 상대적으로 낮은 경향을 보이고 있다.

그리고 $PM_{2.5}$ 미세입자의 이온성분은 이차 오염물질($nss-SO_4^{2-}$, NH_4^+ , NO_3^-)이 89.4%로 가장 높은 비중을 차지하였고, $PM_{10-2.5}$ 조대입자에 비해 약 2.5배 높은 조

성비를 나타내었다. 반면에 해염기원(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+}), 토양기원($nss-Ca^{2+}$) 성분은 각각 7.8%, 0.8%로 상대적으로 낮은 조성비를 보였다.

또 비현상일을 대상으로 $PM_{10-2.5}$ 와 $PM_{2.5}$ 에서 원소 성분의 농도를 비교하였고, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 비교적 다량 성분인 Al, Fe, Ca, Na, K, Mg의 분포를 보면, $PM_{10-2.5}$ 에서 이들 각각의 농도는 527.5, 211.7, 232.1, 1438.0, 141.1, 245.2 ng/m^3 로 $PM_{2.5}$ 에 비해 각각 4.8, 2.5, 7.0, 5.9, 1.7, 5.7배 높은 농도를 보였다. 이들 성분들은 전형적인 토양 및 해염 기원 성분들로 주로 조대입자에 많이 분포하는 특징을 보이고 있다. 반면에 Zn, Pb, Cd 성분의 농도는 미세입자에서 각각 12.3, 5.2, 0.7 ng/m^3 로 조대입자에 비해 각각 2.5,

2.2, 1.4배 더 높은 경향을 나타내어 토양, 해염 성분들과는 다른 분포 특성을 나타내었다.

또한 원소성분의 조성은 조대영역입자에서 주요 해염기원 성분(Na, Mg)이 47.8%, 토양기원 성분(Al, Fe, Ca) 27.6%, 인위적 기원 성분(S, Zn, Pb) 19.4%의 비율을 보였다. 그러나 미세영역입자에서는 이들이 각각 24.2, 19.3, 48.3%의 조성비를 나타내었다. 이처럼 원소 성분 조성은 조대입자에서는 해염과 토양 기원 성분이 미세입자에 비해 각각 2.0, 1.4배 높고, 인위기원 성분은 이와 반대로 조대입자에 비해 미세입자에서 2.5배 더 높은 특징을 보였다(그림 4).

3.2 기상현상별 농도 비교

3.2.1 이온성분 농도

황사가 주로 봄철에 집중되는 이유는 겨울에 얼어있던 건조한 토양이 봄철에 일시에 녹고, 고기압의 위력이 약해지는 반면 저기압이 발달해 모래 먼지가 쉽게 부유하기 때문이다. 이때 황사의 발원은 대기 건조도, 강수량, 적설, 풍속 등 기상조건에 따라 크게 영향을 받는다(Kim and Lee, 2013). 또 최근 중국의 수도권이나 동북부 지역에서 빈번하게 발생하고 있는 스모그 현상은 가스상 일차 또는 이차 오염물질과 고농도 미세먼지에 기인하고 있으며, 대체적으로 연무(haze)의 형태를 띠고 있다. 그리고 이러한 오염물질들은 한반도까지 장거리 이동하여 대기질에 영향을 미치는 것으로 나타나고 있다. 또한 박무(mist)는 상대습도가 높고 황산염, 질산염과 같은 흡습성 입자를 많이 포함한다

(Chun *et al.*, 2003). 이와 같이 기상현상에 따라 대기 미세먼지는 물리적 특성이나 화학조성이 각각 다르게 나타나며, 기상현상 및 입자크기에 따른 대기 에어로졸의 화학 조성 변화를 상호 비교해 볼 필요가 있다(Kim *et al.*, 2014). 이를 위해 고산측정소에서 채취한 시료를 기상현상일별로 각각 황사(Asian dust, AD), 연무(haze, HZ), 박무(mist, MT)와 비현상일(non-event, NE)로 구분하여 미세먼지의 조성을 비교하였다.

PM_{10-2.5}와 PM_{2.5}의 이온 농도를 기상현상일에 따라 비교한 결과를 표 2에 수록하였다. 표에서 보듯이 황사 발생 시 PM_{10-2.5}와 PM_{2.5}에서 nss-Ca²⁺ 농도는 각각 2.28, 0.18 µg/m³로 비현상일에 비해 각각 7.7배, 3.0배 증가하는 변화를 보였다. 그리고 NO₃⁻ 성분 역시 황사 시 PM_{10-2.5}와 PM_{2.5}에서 각각 4.5, 4.9배 높은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다. 그러나 nss-SO₄²⁻ 농도는 황사 시 조대입자와 미세입자에서 각각 3.47, 14.16 µg/m³로 비현상일에 비해 3.5, 3.3배 높으나 nss-Ca²⁺에 비해서는 상대적으로 훨씬 작은 차이를 보이고 있다. 질산 및 황산이온의 농도가 황사 시 조대영역입자에서 비교적 높게 증가하는 이유는 질소산화물이나 황산화물이 미세먼지 입자 표면에 부착 또는 화학반응을 일으켜 Ca(NO₃)₂, CaSO₄ 등의 염 형태로 전환되었기 때문으로 추정된다(Rengarajan *et al.*, 2011; Shin *et al.*, 2005). 이러한 현상은 선행 연구에서도 확인되고 있다. SO_x와 NO_x 가스상 물질이 입자 표면에서 산화되거나, 황산 또는 인위오염물질이 응집과정을 거쳤을 때 입자의 크기, 형태 등의 표면 조건이 변한다. 그리고 이 결과로 복사 특성, 구름응축핵 생성 기능이 달라지게 된

Table 2. Concentrations of ionic species and their ratios in PM_{10-2.5} and PM_{2.5} particles as the functions of meteorological conditions.

Species	Concentrations (µg/m ³)								Ratio					
	PM _{10-2.5}				PM _{2.5}				PM _{10-2.5}			PM _{2.5}		
	AD	HZ	MT	NE	AD	HZ	MT	NE	AD/NE	HZ/NE	MT/NE	AD/NE	HZ/NE	MT/NE
NH ₄ ⁺	1.79	1.25	0.50	0.51	5.30	5.86	3.89	1.68	3.5	2.4	1.0	3.2	3.5	2.3
Na ⁺	2.59	1.58	1.13	2.12	0.45	0.30	0.27	0.36	1.2	0.7	0.5	1.3	0.8	0.8
K ⁺	0.23	0.20	0.14	0.17	0.54	0.45	0.20	0.16	1.4	1.2	0.8	3.4	2.8	1.2
nss-Ca ²⁺	2.28	0.80	0.36	0.30	0.18	0.11	0.07	0.06	7.7	2.7	1.2	3.0	1.9	1.3
Mg ²⁺	0.50	0.25	0.19	0.28	0.07	0.07	0.04	0.05	1.8	0.9	0.7	1.4	1.3	0.8
nss-SO ₄ ²⁻	3.47	2.63	0.76	1.00	14.16	12.45	10.23	4.33	3.5	2.6	0.8	3.3	2.9	2.4
NO ₃ ⁻	8.59	4.12	2.18	1.91	3.55	4.37	1.29	0.73	4.5	2.2	1.1	4.9	6.0	1.8
Cl ⁻	3.67	1.73	1.19	3.11	0.21	0.13	0.09	0.18	1.2	0.6	0.4	1.2	0.7	0.5

AD: Asian dust, HZ: Haze, MT: Mist, NE: Non-event

다(Zhang *et al.*, 2010; Sokolik *et al.*, 2001; Wurzler *et al.*, 2000; Roth and Okada, 1998; Denterner *et al.*, 1996).

또한 NH_4^+ 은 황사 시 비현상일에 비해 조대입자와 미세입자에서 각각 3.5, 3.2배 증가하였다. 그러나 일반적으로 NH_4^+ 이 $1.0\ \mu\text{m}$ 이하의 미세입자에 분포되는 경향을 감안하면 이러한 조대입자에서 NH_4^+ 의 농도 증가는 다소 특이한 현상이다. NH_3 는 대기 중에서 H_2SO_4 와의 반응성이 아주 커서 빠른 속도로 염을 생성하는 것으로 알려져 있다. 그리고 H_2SO_4 외에도 HNO_3 , HCl 같은 산성물질과 반응이 잘 일어난다(Zhuang and Huebert, 1996). 이러한 반응으로 생성된 NH_4NO_3 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 등이 응고나 이탈과 같은 물리적 과정을 통해서 조대입자로 이동한다고 알려져 있다(Szigeti *et al.*, 2013; Park *et al.*, 2010; Yeatman *et al.*, 2001). 황사 시 조대입자에서 NH_4^+ 의 농도가 증가하는

것은 이와 같은 암모니아와 황산, 질산의 반응에 의한 결과로 추정된다.

연무 시 이온성분의 농도를 비현상일과 비교한 결과, NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 등 주요 이차 오염물질이 비현상일에 비해 $\text{PM}_{10-2.5}$ 에서 2.2~2.6배, $\text{PM}_{2.5}$ 에서 2.9~6.0배 증가하였다. 그리고 이들 성분들은 다른 성분들에 비해 훨씬 높은 증가율을 보였고, 특히 연무 시에 미세입자에서 NO_3^- 농도가 크게 증가하는 특징을 나타내었다. 이러한 결과는 2010~2013년에 측정된 선행 연구와도 일치하는 경향이다(Hyeon *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2014).

또 박무 시 이온성분 농도를 비교해 본 결과, $\text{PM}_{10-2.5}$ 에서는 비현상일과 비슷한 수준을 보이는 것으로 확인되었다. 그러나 $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} , NO_3^- 등의 이차 오염물질이 비현상일에 비해 각각 2.3, 2.4, 1.8배 높았다. 이는 습도, 기온 등의 기상인자가 입자상 물

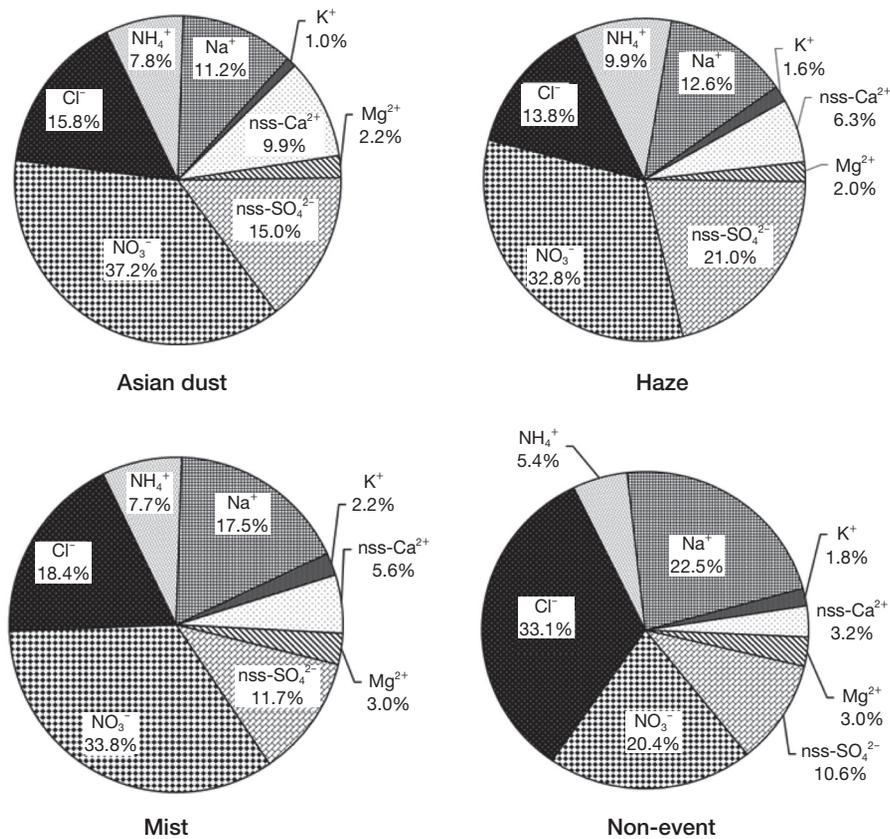


Fig. 5. Composition ratio of ionic species in $\text{PM}_{10-2.5}$ particles during Asian dust, haze, mist and non-event days.

질로의 입자전환과 입자응집에 영향을 미치기 때문인 것으로 보이며, 이로 인해 이들 성분들이 입자상 물질의 농도 증가에 기여하기 때문으로 추정된다(Lee *et al.*, 2013).

또한 연무와 박무 기간에 이들 성분들의 농도를 비교해 본 결과 모든 성분들이 박무보다 연무 시에 1.2~3.5배 더 높은 농도를 나타내었다. 그리고 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} 성분의 농도는 $\text{PM}_{10-2.5}$ 에서 2.5, 3.5배, $\text{PM}_{2.5}$ 에서 1.5, 1.2배 더 높으나 NO_3^- 은 $\text{PM}_{10-2.5}$ 에서 1.9배, $\text{PM}_{2.5}$ 에서 3.4배 더 높았다. 이처럼 박무에 비해 연무 시에 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} 은 조대영역입자에서 NO_3^- 은 미세영역입자에서 더 높은 농도 증가를 나타내었다.

또한 황사, 연무, 박무와 비현상일의 미세먼지 이온 조성을 입자크기에 따라 비교해 보았다(그림 5, 6). 그림에서 보듯이 주요 이차 오염물질(nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)의 조성비는 황사, 연무, 박무 시 $\text{PM}_{10-2.5}$ 에서 각

각 60.0%, 63.7%, 53.2%를 나타내었고, $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 각각 94.1%, 95.6%, 96.4%로 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 훨씬 더 높은 조성비를 나타내었다. 반면에 nss-Ca^{2+} 은 황사 시 $\text{PM}_{10-2.5}$ 에서 9.9%로 비현상일에 비해 3.1배 높은 조성비를 보였다. 해염 성분인 Na^+ , Cl^- 역시 그 조성비가 $\text{PM}_{10-2.5}$ 에서는 각각 11.2~17.5%, 15.8~18.4%로 높은 조성비를 보였다. 그러나 $\text{PM}_{2.5}$ 에서는 낮은 조성비를 나타내었고, nss-Ca^{2+} 과 달리 $\text{PM}_{10-2.5}$ 와 $\text{PM}_{2.5}$ 에서 모두 기상현상일별로 큰 차이를 보이지 않았다.

3. 2. 2 원소성분 농도

기상현상별 원소성분의 농도를 표 3에 수록하였다. 일반적으로 원소성분들 중에서는 Si, Al, K, Na, Ca, Fe와 미량의 Ba, Sr, Rb, Li 등은 대표적인 지각물질로 주로 조대입자에 분포하는 경향을 보이는 것으로 알려져 있다. 반면에 이 외의 성분들은 대부분 인위적 기원의

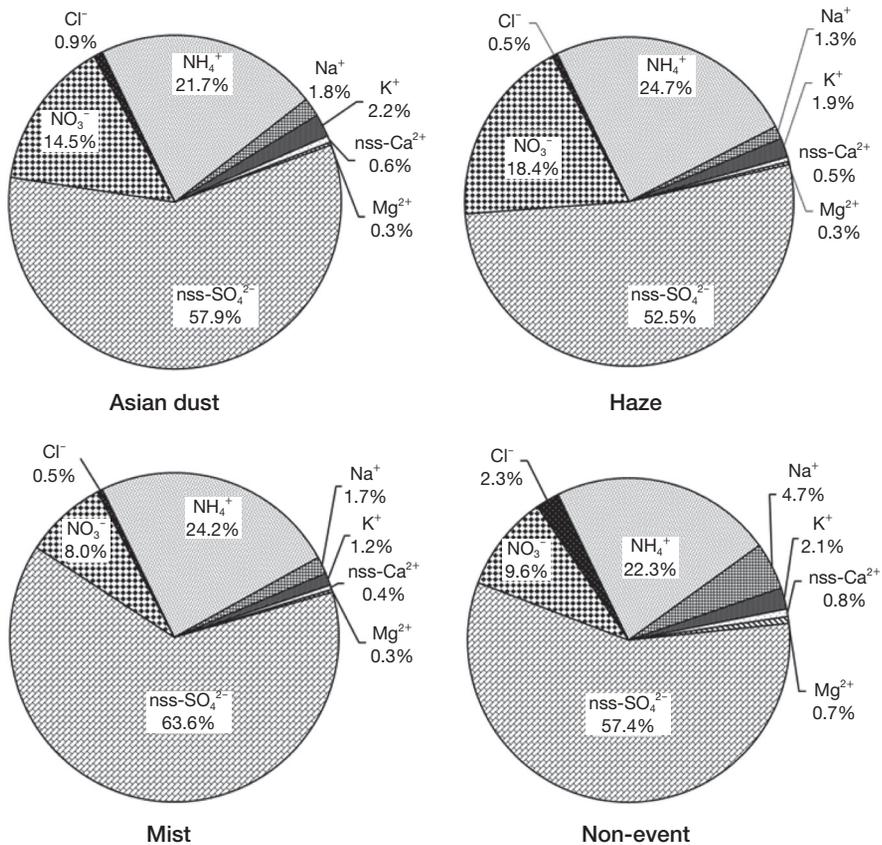


Fig. 6. Composition ratio of ionic species in $\text{PM}_{2.5}$ particles during Asian dust, haze, mist and non-event days.

Table 3. Concentrations of elemental species and their ratios in PM_{10-2.5} and PM_{2.5} particles as the functions of meteorological conditions.

Species	Concentration (ng/m ³)								Ratio					
	PM _{10-2.5}				PM _{2.5}				PM _{10-2.5}			PM _{2.5}		
	AD	HZ	MT	NE	AD	HZ	MT	NE	AD/NE	HZ/NE	MT/NE	AD/NE	HZ/NE	MT/NE
Al	2375.5	760.2	420.1	527.5	518.9	53.8	51.1	110.9	4.5	1.4	0.8	4.7	0.5	0.5
Fe	2057.8	660.1	206.4	211.7	530.7	94.5	67.4	84.0	9.7	3.1	1.0	6.3	1.1	0.8
Ca	2460.0	695.2	204.9	232.1	389.1	48.4	33.8	33.0	10.6	3.0	0.9	11.8	1.5	1.0
Na	2356.2	1313.0	1017.7	1438.0	421.3	133.4	196.7	241.8	1.6	0.9	0.7	1.7	0.6	0.8
K	937.7	352.7	129.4	141.1	362.9	112.1	83.5	81.1	6.6	2.5	0.9	4.5	1.4	1.0
Mg	1140.6	354.9	187.8	245.2	272.8	36.5	42.1	43.0	4.7	1.4	0.8	6.3	0.8	1.0
S	2370.5	2081.8	1679.8	677.1	2257.2	815.0	789.2	551.8	3.5	3.1	2.5	4.1	1.5	1.4
Ti	69.5	26.1	11.0	17.4	18.9	3.9	3.3	2.6	4.0	1.5	0.6	7.2	1.5	1.3
Mn	36.1	16.8	5.7	4.3	17.8	5.8	4.8	3.9	8.4	3.9	1.3	4.5	1.5	1.2
Ba	17.2	6.7	1.9	2.0	5.6	1.7	0.8	0.6	8.6	3.4	1.0	8.7	2.7	1.3
Sr	13.1	4.9	1.8	2.3	3.8	0.7	0.4	0.4	5.8	2.1	0.8	8.7	1.7	1.0
Zn	44.3	35.8	18.4	4.9	43.2	20.4	22.7	12.3	9.0	7.2	3.7	3.5	1.7	1.8
V	8.4	4.4	7.3	3.0	9.3	3.4	6.8	3.1	2.8	1.5	2.4	3.0	1.1	2.2
Cr	7.6	11.7	5.3	3.0	2.2	1.1	5.4	1.7	2.5	3.9	1.7	1.3	0.7	3.2
Pb	21.3	21.4	6.2	2.4	24.6	12.7	7.7	5.2	8.7	8.7	2.5	4.7	2.4	1.5
Cu	5.3	3.8	1.3	1.1	4.2	1.7	1.4	0.9	5.0	3.5	1.2	4.6	1.9	1.6
Ni	15.2	10.3	4.0	7.5	6.2	1.7	4.0	1.6	2.0	1.4	0.5	3.8	1.1	2.4
Co	0.9	0.5	0.2	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	3.4	2.0	0.7	5.1	1.1	1.9
Mo	0.7	0.6	0.3	0.2	0.5	0.2	0.3	0.2	3.2	2.8	1.2	2.5	1.1	1.6
Cd	1.0	0.8	0.4	0.5	0.8	0.4	0.7	0.7	2.0	1.6	0.8	1.2	0.7	1.0

AD: Asian dust, HZ: Haze, MT: Mist, NE: Non-event

로 발생되며 발생기원에 따라 다양한 입경분포를 나타낸다(Calvo *et al.*, 2013). 황사 시 원소성분은 PM_{10-2.5}에서 Ca > Al > S > Na > Fe > Mg > K > Ti > Zn > Mn > Pb > Ba > Ni > Sr > V > Cr > Cu > Cd > Co > Mo 순으로 Ca이 가장 높은 농도(2460.0 ng/m³)를 나타내었다. 그리고 황사 시 Zn, Pb 농도가 미세입자보다 조대입자에서 더 높게 증가하는 경향을 보였으며, 이러한 원인은 황사 입자에 인위 오염물질이 유입되기 때문인 것으로 추정된다. 반면에 PM_{2.5}에서는 S > Fe > Al > Na > Ca > K > Mg > Zn > Pb > Ti > Mn > V > Ni > Ba > Cu > Sr > Cr > Cd > Mo > Co의 순으로 S 성분이 가장 높은 농도(2257.2 ng/m³)를 나타내었다.

연무 시에는 S 성분이 PM_{10-2.5}와 PM_{2.5}에서 모두 가장 높은 농도를 나타내었다. 반면에 인위기원의 Zn, Pb, Ni 성분은 비현상일에 비해 PM_{10-2.5}에서 각각 7.2, 8.7, 1.4배, PM_{2.5}에서 각각 1.7, 2.4, 1.1배로 미세입자보다 조대입자에서 더 증가하는 특징을 보였다. 박무 시 역시 연무와 유사하게 조대입자와 미세입자에서 모두 S 성분의 농도가 높고, S, Zn, Pb 성분은 조대입자에

서 비현상일에 비해 각각 2.5, 3.7, 2.5배 높아 연무와 박무가 비슷한 경향을 나타내었다.

또한 기상현상별 원소성분 조성비는 황사 시에 주요 지각물질인 Al, Fe, Ca, K, Mg, Ti, Mn, Sr, Ba 등이 연무, 박무에 비해 더 높게 증가하였고, 대부분 PM_{2.5}보다는 PM_{10-2.5}에서 뚜렷한 증가 추세를 보였다. 반면에 연무와 박무 시에는 이들 지각성분들의 농도는 별 변화를 보이지 않았으나, S, Zn, V, Cr, Pb, Cu, Ni, Cd 등의 농도가 상대적으로 높고, 특히 미세입자에서 현저하게 증가하는 경향을 보였다. 이처럼 원소성분들은 황사 시에 토양성분이 다른 현상일에 비해 현저한 차이를 보이나 연무, 박무 시에는 토양성분은 별 차이가 없고, 인위기원 성분들의 농도가 증가하는 특징을 보이고 있다.

3.3 산성화 및 중화 특성

대기층 하부에 존재하는 산성 침적물이나 광화학 산화물 등은 평균 체류시간이 1일~1주일로 알려져 있고, 이러한 오염물질들은 보통 수백~수천 km까지 이동한다(Hatakeyama *et al.*, 2001). 특히 산성 가스상 오

Table 4. Comparison between the sums of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in PM_{10-2.5} and PM_{2.5} particles.

Meteorology	PM _{10-2.5} , µeq/m ³				PM _{2.5} , µeq/m ³			
	Cation		Anion		Cation		Anion	
Asian dust	H ⁺	0.004	nss-SO ₄ ²⁻	0.072	H ⁺	0.008	nss-SO ₄ ²⁻	0.295
	NH ₄ ⁺	0.099	NO ₃ ⁻	0.139	NH ₄ ⁺	0.294	NO ₃ ⁻	0.057
	nss-Ca ²⁺	0.114			nss-Ca ²⁺	0.009		
	nss-Mg ²⁺	0.016			nss-Mg ²⁺	0.001		
	Total	0.233	Total	0.211	Total	0.312	Total	0.352
Haze	H ⁺	0.005	nss-SO ₄ ²⁻	0.055	H ⁺	0.006	nss-SO ₄ ²⁻	0.259
	NH ₄ ⁺	0.069	NO ₃ ⁻	0.066	NH ₄ ⁺	0.325	NO ₃ ⁻	0.071
	nss-Ca ²⁺	0.040			nss-Ca ²⁺	0.006		
	nss-Mg ²⁺	0.005			nss-Mg ²⁺	0.003		
	Total	0.119	Total	0.121	Total	0.339	Total	0.330
Mist	H ⁺	0.004	nss-SO ₄ ²⁻	0.016	H ⁺	0.007	nss-SO ₄ ²⁻	0.213
	NH ₄ ⁺	0.028	NO ₃ ⁻	0.035	NH ₄ ⁺	0.215	NO ₃ ⁻	0.021
	nss-Ca ²⁺	0.018			nss-Ca ²⁺	0.004		
	nss-Mg ²⁺	0.005			nss-Mg ²⁺	0.001		
	Total	0.055	Total	0.051	Total	0.226	Total	0.234
Non-event	H ⁺	0.005	nss-SO ₄ ²⁻	0.021	H ⁺	0.005	nss-SO ₄ ²⁻	0.090
	NH ₄ ⁺	0.028	NO ₃ ⁻	0.031	NH ₄ ⁺	0.093	NO ₃ ⁻	0.012
	nss-Ca ²⁺	0.015			nss-Ca ²⁺	0.003		
	nss-Mg ²⁺	0.002			nss-Mg ²⁺	0.001		
	Total	0.050	Total	0.052	Total	0.102	Total	0.102

염물질의 농도가 높은 도시지역의 경우, 미세입자에서 이차 오염물질의 기여도가 높은 것으로 나타나고 있다 (Lee *et al.*, 2012). 미세먼지의 주요 수용성 이온성분들 역시 산, 염기 및 염의 구성성분으로 이들의 양이온과 음이온 당량농도 합을 상호 비교하면 미세먼지의 산성화 및 중화 특성을 유추할 수 있다. 일반적으로 대기 중의 H₂SO₄, HNO₃은 NH₃나 토양의 염기성 물질 (CaCO₃, CaO, Mg(OH)₂ 등)과 반응하여 입자상 황산염 또는 질산염 형태로 미세먼지에 분포한다 (Lee *et al.*, 2011). 따라서 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 당량농도를 측정하면 두 성분의 산성화 기여도를 유추할 수 있다.

표 4에 기상현상별로 수소이온과 각 이온의 당량농도를 비교하였다. 표의 결과와 같이 비현상일에 양이온과 음이온의 당량농도 합은 PM_{10-2.5}에서 각각 0.050, 0.052 µeq/m³, PM_{2.5}에서 각각 0.102, 0.102 µeq/m³로 두 입자에서 모두 비슷한 결과를 나타내었다. 기상현상별로는 황사 시 PM_{10-2.5}에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.233, 0.211 µeq/m³, PM_{2.5}는 0.312,

0.352 µeq/m³이었다. 연무 시에는 PM_{10-2.5}에서 각각 0.119, 0.121 µeq/m³, PM_{2.5}에서 0.339, 0.330 µeq/m³이고, 박무 시에는 PM_{10-2.5}에서 0.055, 0.051 µeq/m³, PM_{2.5}에서 0.226, 0.234 µeq/m³로 당량농도들 간에 비슷한 값을 나타내었다. 이처럼 조대입자와 미세입자 모두에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 서로 비슷한 값을 나타내는 것으로 보아 미세먼지 성분들은 주로 H₂SO₄과 HNO₃에 의해 산성화된 것으로 추정된다.

일반적으로 대기 중에서 황과 질소산화물에 기인한 H₂SO₄, HNO₃은 주로 NH₃, 또는 CaCO₃ 등의 염기성 물질들에 의해 중화된다 (Kang *et al.*, 2009). 그리고 두 물질에 의한 중화도는 다음의 식 (1), (2)에 의해 중화인자 (Neutralization Factor, NF)를 구하여 개략적으로 평가할 수 있다 (Galloway and Keene, 1989).

$$NF_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+]}{[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-]} \quad (1)$$

Table 5. Neutralization factors (NF) by ammonia and calcium carbonate in PM_{10-2.5} and PM_{2.5} particles for Asian dust, Haze, Mist and Non-event days.

Meteorology	NF _{NH₃}		NF _{CaCO₃}	
	PM _{10-2.5}	PM _{2.5}	PM _{10-2.5}	PM _{2.5}
Asian dust	0.47	0.83	0.54	0.03
Haze	0.57	0.99	0.33	0.02
Mist	0.54	0.92	0.36	0.02
Non-event	0.55	0.91	0.29	0.03

$$NF_{nss-Ca^{2+}} = \frac{[nss-Ca^{2+}]}{[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-]} \quad (2)$$

두 식에서 $[NH_4^+]$, $[nss-SO_4^{2-}]$, $[NO_3^-]$, $[nss-Ca^{2+}]$ 은 각 성분의 당량농도이다. 표 5의 결과와 같이 비현상일의 중화기여도를 살펴보면, 암모니아에 의한 중화율은 PM_{10-2.5}와 PM_{2.5}에서 각각 0.55, 0.91로 암모니아에 의한 중화율이 미세입자에서 더 높은 것으로 확인되었다. 그러나 탄산칼슘에 의한 중화율은 두 입자에서 각각 0.29, 0.03으로 대부분 조대입자에서 중화반응이 일어나는 것으로 조사되었다. 그리고 황사 시에는 암모니아에 의한 중화율은 PM_{10-2.5}와 PM_{2.5}에서 각각 0.47, 0.83이고, 탄산칼슘에 의한 중화율은 두 입자에서 각각 0.54, 0.03으로 다른 현상일에 비해 조대입자에서는 탄산칼슘에 의한 중화율이 더 높은 것으로 확인되었다. 그러나 연무 시에는 미세입자에서 암모니아에 의한 중화율이 0.99로 다른 현상일에 비해 훨씬 우세한 것으로 조사되었다. 또 박무 시에는 중화 특성이 비현상일과 비슷한 수준을 보이는 것으로 나타났다. 이러한 결과들로 보아 미세입자에서 산성물질의 중화는 주로 암모니아에 의해 일어나고 있고, 조대입자에서는 탄산칼슘에 의해 중화되고 있음을 확인할 수 있었다. 특히 황사 시에는 탄산칼슘에 의한 중화율이 조대입자에서, 연무 시에는 암모니아에 의한 중화율이 미세입자에서 훨씬 높은 것으로 조사되었다.

3.4 기류 이동경로별 변화

미세먼지 성분의 유입 및 이동 경로를 파악하기 위하여 PM₁₀ 시료 채취일(총 118일)을 대상으로 역궤적 분석을 실시하였다. 역궤적 분석은 미국 NOAA의 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Inter-

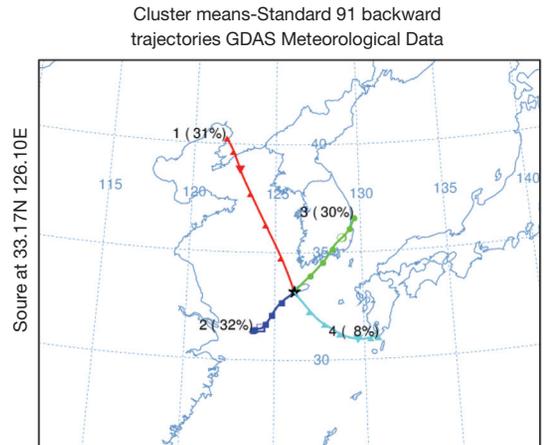


Fig. 7. Clustered back trajectories of air masses corresponding to PM₁₀ sampling date at Gosan Site.

grated Trajectory) 모델과 GDAS (Global Data Assimilation System) 자료를 이용하여 군집분석을 실시하였다(Draxler and Rolph, 2013; Kim *et al.*, 2004). 역궤적 분석의 모사시간은 36시간으로 정하였고, 출발점 좌표는 고산 수월봉(33°17'N, 126°10'E), 출발고도는 72 m, 출발시간은 해당 날짜의 매 00 UTC로 설정하였다. 역궤적 군집분석 결과를 기초로 기류의 유입경로를 4개 군집, 즉 Cluster 1 (중국북부), Cluster 2 (중국남부), Cluster 3 (한반도), Cluster 4 (북태평양)로 분류하였고, 이를 그림 7에 나타내었다. 군집분석은 그림의 결과와 같이 Cluster 1 (31%, 28일), Cluster 2 (32%, 29일), Cluster 3 (30%, 27일), Cluster 4 (8%, 7일) 빈도를 보였고, 연구기간에 중국대륙으로부터의 기류 유입 빈도가 63%로 가장 많았다. 주요 이차 오염물질 NH_4^+ , $nss-SO_4^{2-}$, NO_3^- 의 농도를 기류 유입경로별로 비교해본 결과, 세 성분 모두 중국남부(Cluster 2)에서 기단이 이동했을 때 가장 높게 나타났다. 반면에 주요 토양 지표성분인 $nss-Ca^{2+}$ 은 중국북부에서 기단이 이동했을 때 높은 농도를 나타내고 다음으로 중국남부에서 이동했을 때 높은 것으로 확인되었다. 그리고 이때 NO_3^- 성분 역시 다른 지역들에 비해 상대적으로 높은 농도를 보였으며, 질산이 토양 주요 성분인 탄산칼슘과의 반응에 의해 대기 미세먼지로 유입되고 있는 것으로 추정된다.

4. 결 론

국내 배경지역인 제주도 고산측정소에서 PM₁₀과 PM_{2.5} 미세먼지를 채취하여 이온 및 원소성분을 분석한 결과로부터 기상현상에 따른 미세먼지 조성 변화를 조사하였다.

제주도 고산지역의 PM₁₀과 PM_{2.5} 질량농도는 비현상일에 각각 $39.5 \pm 17.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $15.1 \pm 7.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었고, PM_{10-2.5} 질량농도는 $24.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. PM_{10-2.5}에서는 해양성분의 농도가 가장 높고 다음으로 인위기원의 이차 오염물질이 높은 농도를 보였으나 PM_{2.5}에서는 인위적인 이차 오염물질의 농도가 더 높고 해양과 토양성분의 농도는 상대적으로 낮은 경향을 보였다. 이온성분의 조성은 PM_{10-2.5}에서 해양기원 성분(Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺)이 58.6%로 가장 많은 부분을 차지하였으나, PM_{2.5}에서는 인위기원의 이차 오염물질(nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻)이 전체의 89.4%를 차지하였다. 원소성분은 PM_{10-2.5}에서 Al, Fe, Ca, Na, K, Mg이 PM_{2.5}에 비해 1.7~7.0배 높은 농도를 보이거나, Zn, Pb, Cd 성분은 반대로 PM_{2.5}에서 1.4~2.5배 더 높은 경향을 나타내었다.

황사 시에 nss-Ca²⁺은 PM_{10-2.5}에서 7.7배, PM_{2.5}에서 3.0배 더 높은 농도를 보였고, nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ 성분은 PM_{10-2.5}에서 3.5~4.5배, PM_{2.5}에서 3.2~4.9배 증가하였다. 황사 시 원소성분은 Al, Fe, Ca, Mn, Ba, Sr 농도가 PM_{10-2.5}에서 4.5~10.6배 증가하였다. 또 연무 시에는 nss-SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻의 농도가 PM_{2.5}에서 2.9~6.0배 증가하여 PM_{10-2.5}보다 더 높게 상승하였다. 박무 시 이들 성분들은 PM_{10-2.5}에서는 큰 변화가 없으나 PM_{2.5}에서는 더 높게 증가하는 경향을 보였다. 이처럼 고산지역 미세먼지 조성은 황사 시에 조대입자에서 토양입자의 유입이 크고, 연무와 박무 시에는 미세입자에서 2차 오염물질의 영향이 크게 증가하는 특징을 나타내었다.

미세먼지의 산성화에는 주로 황산과 질산이 영향을 미치고, 이들 무기산의 중화는 PM_{2.5}에서 주로 암모니아, PM_{10-2.5}에서는 주로 탄산칼슘에 의해 일어나는 것으로 확인되었다. 특히 황사 시에는 탄산칼슘에 의한 중화율이 조대입자에서 높고, 연무 시에는 암모니아에 의한 중화율이 미세입자에서 높은 특징을 나타내었다.

역계적 군집분석 결과 주요 이차 오염물질(NH₄⁺,

nss-SO₄²⁻, NO₃⁻)의 농도는 중국남부에서 기단이 이동했을 때 더 높고, 주요 토양 지표성분인 nss-Ca²⁺은 중국북부에서 기단이 이동했을 때 높아 중국의 오염 영향을 많이 받는 것으로 추정된다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2013R1A1A2011382).

References

- Calvo, A.I., C. Alves, A. Castro, V. Pont, A.M. Vicente, and R. Fraile (2013) Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues, *Atmos. Res.*, 120-121, 1-28.
- Choi, G.H., K.H. Kim, C.H. Kang, and J.H. Lee (2003) The influence of the Asian dust on the metallic composition of fine and coarse particles fractions, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 19(1), 45-56. (in Korean with English abstract)
- Choi, H. (2011) Characteristics of hourly variation of gaseous pollutant concentration at Gangneung, Korea for Yellow Sand Event period in winter-case study of February 14-16, 2005, *Journal of Climate Research*, 6(1), 59-76.
- Chun, Y., J.-Y. Lim, and B.-C. Choi (2003) The Features of Aerosol in Seoul by Asian Dust and Haze during Springtime from 1998 to 2002, *J. Atmo. Sci.*, 39(4), 459-474. (in Korean with English abstract)
- Dentener, F.J., G.R. Carmichael, Y. Zhang, J. Lelieveld, and P.J. Crutzen (1996) Role of Mineral Aerosol as a Reactive Surface in the Global Troposphere, *J. Geophys. Res.*, 101, 22869-22889.
- Draxler, R.R. and G.D. Rolph (2013) HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php).
- Galloway, J.N. and W.C. Keene (1989) Processes controlling the concentrations of SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, H⁺, HCOO_T and CH₃COO_T in precipitation on Bermuda, *Tellus*, 41B, 427-443.
- Han, J.S., Y.M. Kim, J.Y. Ahn, B.J. Kong, J.S. Choi, S.U. Lee,

- and S.J. Lee (2006) Spatial Distribution and Variation of Long-range Transboundary Air Pollutants Flux during 1997~2004, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(1), 99-106. (in Korean with English abstract)
- Hatakeyama, S., K. Murano, F. Sakamaki, H. Mukai, H. Bandow, and Y. Komazaki (2001) Transport of atmospheric pollutants from East Asia, *Water, Air and Soil Pollution*, 130, 373-378 (2001).
- 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.
- Hyeon, D.-R., J.-M. Song, K.-J. Kim, W.-H. Kim, C.-H. Kang, and H.-J. Ko (2014) Compositions of haze aerosols and their variation by inflow pathway of air mass at Gosan site in Jeju Island during 2012-2013, *Anal. Sci. Technol.*, 27(4), 213-222. (in Korean with English abstract)
- Jo, H.-Y. and C.-H. Kim (2010) Characteristics of East Asia synoptic meteorological conditions in association with haze phenomena, *Atmosphere*, 20(2), 161-172. (in Korean with English abstract)
- Jo, H.-Y. and C.-H. Kim (2011) Characteristics of Air Quality over Korean Urban Area due to the Long-range Transport Haze Events, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 27(1), 73-86. (in Korean with English abstract)
- Jung, J.-H. and Y.-J. Han (2008) Study on Characteristics of $PM_{2.5}$ and Its Ionic Constituents in Chuncheon, Korea, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 24(6), 682-692. (in Korean with English abstract)
- Kang, C.H., W.H. Kim, H.J. Ko, and S.B. Hong (2009) Asian Dust effect on Total Suspended Particulate (TSP) compositions at Gosan in Jeju Island, Korea, *Atmos. Res.*, 94(2), 345-355.
- Kim, K.-J., S.-H. Lee, D.-R. Hyeon, H.-J. Ko, W.-H. Kim, and C.-H. Kang (2014) Composition comparison of PM_{10} and $PM_{2.5}$ fine particulate matter for Asian dust and haze events of 2010~2011 at Gosan site in Jeju Island, *Anal. Sci. Technol.*, 27(1), 1-10. (in Korean with English abstract)
- Kim, N.K., Y.P. Kim, C.H. Kang, and K.C. Moon (2004) Characteristics of Nitrate Concentration Measured at Gosan: Measurement Data of $PM_{2.5}$ and TSP between 1998 and 2002, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 20(1), 119-128.
- Kim, S. and S. Lee (2013) The Analysis of the Weather Characteristics by Source Region of the Asian Dust Observed in South Korea, *Journal of the Korean Geographical Society*, 48(2), 167-183. (in Korean with English abstract)
- Lee, D., J. Park, B. Kong, S. Lee, H. Kim, J. Park, H. Jeon, and S. Seo (2010) The Characteristics of the Air Pollutants Distribution and Concentration at the Baengnyeong Island (III), National Institute of Environmental Research.
- Lee, D.-E., W.-H. Kim, E.-K. Jo, J.-H. Han, C.-H. Kang, and K.-H. Kim (2011) Acidification and Neutralization Characteristics of Atmospheric Fine Particles at Gosan Site of Jeju Island in 2008, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 27(5), 603-613. (in Korean with English abstract)
- Lee, H.-D., G.-H. Lee, I.-D. Kim, J.-S. Kang, and K.-J. Oh (2013) The Influences of Concentration Distribution and Movement of Air Pollutants by Sea Breeze and Mist around Onsan Industrial Complex, *Clean Technology*, 19(2), 95-104. (in Korean with English abstract)
- Lee, H.-S., C.-M. Kang, B.-W. Kang, and H.-K. Kim (1999) A Study of Concentration Characteristics of Acidic Air Pollutants During the Summer and Winter Seasons in Seoul, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 15(2), 113-120. (in Korean with English abstract)
- Lee, K.-Y., Y.J. Kim, C.H. Kang, J.S. Kim, L.S. Chang, and K.H. Park (2015) Chemical characteristics of long-range-transported $PM_{2.5}$ at Gosan, Jeju Island, in the spring and fall of 2008, 2009, 2011, and 2012, *J. Air & Waste Management Assoc.*, 65(4), 445-454.
- Lee, S.-B., G.-N. Bae, Y.P. Kim, H.-C. Jin, Y.-S. Yoon, and K.-C. Moon (2002) Aerosol Characteristics at Tokchok Island in the Yellow Sea, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 18(4), 305-316. (in Korean with English abstract)
- 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. (in Korean with English abstract)
- Lee, Y.-J., S.-A. Jung, M.-R. Jo, S.-J. Kim, M.-K. Park, J.-Y. Ahn, Y.-S. Lyu, W.-J. Choi, Y.-d. Hong, J.-S. Han, and J.-H. Lim (2014) Characteristics of PM Chemical Component during Haze Episode and Asian Dust at Gwang-ju, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 30(5), 434-448. (in Korean with English abstract)
- Mainey, A. and T. William (1999) Compendium of Methods

- for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: (Chapter IO-3) Chemical Species Analysis of Filter-Collected Suspended Particulate Matter, US Environmental Protection Agency EPA/625/R-96/010a, 1-27.
- 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, *Atmos. Environ.*, 63, 117-124.
- McMurry, P., M. Shepherd, and J. Vickery (2004) *Particulate Matter Science for Policy Makers; a NARSTO Assessment* (Chapter 3), Cambridge University Press, U.K.
- Na, D.J. and B.K. Lee (2000) A Study on the Characteristics of PM₁₀ and Air-borne Metallic Elements Produced in the Industrial City, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 16(1), 23-35. (in Korean with English abstract)
- NIER (National Institute of Environmental Research, 2011) 2010 The Annual report for operating result of air pollution intensive monitoring stations.
- Park, J.-S., C.-H. Kim, J.-J. Lee, J.-H. Kim, U.-H. Hwang, and S.-D. Kim (2010) A Study on The Chemical Mass Composition of Particle Matter in Seoul, *Journal of Korean Society of Urban Environment*, 10(3), 293-303. (in Korean with English abstract)
- Park, S.M., K.J. Moon, J.S. Park, H.J. Kim, J.Y. Ahn, and J.S. Kim (2012) Chemical Characteristics of Ambient Aerosol during Asian Dusts and High PM Episodes at Seoul Intensive Monitoring Site in 2009, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 28(3), 282-293. (in Korean with English abstract)
- 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. *Atmos. Res.*, 102(4), 420-431.
- Roth, B. and K. Okada (1998) On the Modification of Sea-Salt Particles in the Coastal Atmosphere, *Atmos. Environ.*, 32, 1555-1569.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, New York, U.S.A., 408.
- Shin, H.J., T.J. Lee, and D.S. Kim (1996) A Study on the Size Distribution of Trace Metals Concentrations in the Ambient Aerosols, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 12(1), 67-77. (in Korean with English abstract)
- Shin, S.A., J.S. Han, Y.D. Hong, J.Y. Ahn, K.J. Moon, S.J. Lee, and S.D. Kim (2005) Chemical Composition and Features of Asian Dust Observed in Korea (2000 ~ 2002), *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 21(1), 119-129. (in Korean with English abstract)
- Sokolik, I.N., D.M. Winker, G. Bergametti, D.A. Gillette, G. Carmichael, Y.J. Kaufman, L. Gomes, L. Schuetz, and J.E. Penner (2001) Introduction to Special Section: Outstanding Problems in Quantifying the Radiative Impacts of Mineral Dust, *J. Geophys. Res.*, 106, 18015-18027.
- 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, *Environ. Sci. Technol.*, 40(10), 3148-3155.
- Szigeti, T., V.G. Mihucz, M. Óvári, A. Baysal, S. Atılgan, S. Akman, and G. Zárny (2013) Chemical characterization of PM_{2.5} fractions of urban aerosol collected in Budapest and Istanbul, *Microchemical Journal*, 107, 86-94.
- Wang, Y., G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen, and A. Zheng (2005) The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing, *Atmos. Environ.*, 39, 3771-3784.
- Wang, Y., G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen, and Z. An (2006) The ion chemistry, seasonal cycle, and source of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai, *Atmos. Environ.*, 40, 2935-2952.
- Wolff, G.T., P.E. Korsog, N.A. Kelly, and M.A. Ferman (1985) Relationships between fine particulate species, gaseous pollutants and meteorological parameters in detroit, *Atmos. Environ.*, 19(8), 1341-1349.
- Wurzler, S., T.G. Reisin, and Z. Levin (2000) Modification of Mineral Dust Particles by Cloud Processing and Subsequent Effects on Drop Size Distributions, *J. Geophys. Res.*, 105, 4501-4512.
- Yeatman, S.G., L.J. Spokes, and T.D. Jickells (2001) Comparisons of coarse-mode aerosol nitrate and ammonium at two polluted coastal sites, *Atmos. Environ.*, 35, 1321-1335.
- Zhang, R., Z. Shen, T. Cheng, M. Zhang, and Y. Liu (2010) The Elemental Composition of Atmospheric Particles at Beijing during Asian Dust Events in Spring 2004, *Aerosol and Air Quality Research*, 10, 67-75.
- Zhuang, L. and B.J. Huebert (1996) Lagrangian analysis of the total ammonia budget during Atlantic Stratocumulus Transition Experiment/Marine Aerosol and Gas Exchange, *J. Geophys. Res.*, 101, 4341-4350.