

## Composition comparison of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> fine particulate matter for Asian dust and haze events of 2010-2011 at Gosan site in Jeju Island

Ki-Ju Kim, Seung-Hoon Lee, Dong-Rim Hyeon, Hee-Jung Ko,  
Won-Hyung Kim and Chang-Hee Kang★

*Department of Chemistry, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea*

(Received January 15, 2014; Revised January 27, 2014; Accepted January 27, 2014)

### 황사와 연무 시 PM<sub>10</sub> 및 PM<sub>2.5</sub> 미세먼지 조성 비교: 2010-2011년 고산지역 측정

김기주 · 이승훈 · 현동림 · 고희정 · 김원형 · 강창희★

제주대학교 화학과

(2014. 1. 15. 접수, 2014. 1. 27. 수정, 2014. 1. 27. 승인)

**Abstract:** The PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> samples were collected at Gosan Site of Jeju Island, and analyzed, in order to investigate the size distribution and pollution characteristics of their components. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>, and CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> were mostly existed in fine particles. Meanwhile, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> was distributed in both fine and coarse particles, and Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup> were rich in coarse particle mode. The concentrations of nss-Ca<sup>2+</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> were increased 36.7 and 3.2 times in coarse particles, and 15.0 and 3.1 times in fine particles during the Asian Dust periods. Especially, the concentrations of crustal elemental species such as Al, Fe, Ca, K, Mg, Ti, Mn, Sr, Ba were highly increased for those periods. In the haze events, the concentrations of secondary air pollutants were increased 1.3~2.6 and 1.5~4.2 times in coarse and fine particles, respectively. Moreover, the remarkable increase of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration was also observed in fine particle mode. The factor analysis showed that the composition of coarse particles was influenced mainly by marine sources, followed by soil and anthropogenic sources. On the other hand, the fine particles were influenced by anthropogenic sources, followed by marine and soil sources.

**요약:** 제주도 고산측정소에서 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지를 채취하여 주요 성분을 분석한 결과로부터 입경 분포 및 오염 특성을 조사하였다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>은 대체적으로 미세입자 분포하고, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 조대와 미세입자에 고루 분포하였으나 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>은 대부분 조대입자에 분포되는 경향을 보였다. 황사 시에 조대입자와 미세입자에서 nss-Ca<sup>2+</sup>이 36.7 배, 15.0 배 증가하고, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 조대입자에서 3.2 배, 미세입자에서 3.1 배 높았다. 또 Al, Fe, Ca, K, Mg, Ti, Mn, Sr, Ba의 농도도 크게 증가하였다. 연무 시에는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도가 조대입자에서 1.3~2.6 배, 미세입자에서 1.5~4.2 배 상승하였고, 특히 미세입자에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 크게 상승하였다. 고산지역 미세입자의 오염원 특성을 조사한 결

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)64-754-3545 Fax : +82-(0)64-756-3561,

E-mail : changhee@jejunu.ac.kr

과, 조대입자는 해염 영향이 가장 크고, 다음으로 토양, 인위적 오염원 순으로 영향을 많이 받았으나 미세입자는 인위적인 오염원 영향이 더 크고, 다음으로 해양과 토양 유입의 영향을 많이 받고 있는 것으로 나타났다.

**Key words:** asian dust, haze, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, chemical composition, Gosan site

## 1. 서 론

대기 입자상 물질은 직경이 수 nm~100 µm 범위의 입경분포를 나타내며, 2.5 µm 이상의 조대입자는 주로 지표면에서의 기계적 과정을 거쳐 생성되지만, 2.5 µm 이하의 미세입자는 대기물질의 응축, 응집 등과 같은 화학적 과정에 의해 생성된다.<sup>1,3</sup> 그리고 크기에 따라 침강특성과 여러 물리적 성질이 다르고, 화학조성이나 발생 메커니즘, 그리고 환경에 미치는 영향도 확연히 다른 차이를 보인다. 이러한 대기 입자상 물질은 직접 대기 중으로 배출되는 1차 입자와 대기 중에서 화학반응을 일으켜 생성되는 2차 입자를 포함한다. 또 직경 10 µm 이하의 PM<sub>10</sub>은 크기에 따라 여과성 입자(PM filterable)와 응축성 입자(PM condensible)로 구분되며, 여과성 입자는 굴뚝에서 직접 고체나 입자 형태로 배출되지만, 응축성 입자는 주로 기체상으로 배출된 입자가 다시 고체나 액체로 전환된 PM<sub>2.5</sub> 입자를 의미한다.<sup>4,5</sup>

대기 미세먼지는 태양광을 산란, 흡수하여 국소적인 기후변동과 시정감소의 주요 원인물질로 작용하며 구름에 혼입되어 구름의 반사율을 변화시킨다.<sup>6</sup> 또 호흡기로 흡입되어 천식, 폐암 등 인체에 직접적인 피해를 유발한다. 특히 PM<sub>2.5</sub>는 산업시설 등에서 배출된 NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 등의 산화에 의해 생성된 인위적 오염원의 영향을 받기 때문에 조대입자에 비해 더 복잡한 화학조성을 나타낸다.<sup>1,7</sup> 그리고 대부분 기체상 전구물질이 다양한 물리 화학적 반응을 일으켜 생성된 물질들로 구성되어 있다. 주요 구성성분은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 유기탄소 등이며, 입자크기가 작고 상대적으로 표면적이 커서 용이하게 각종 중금속과 유해 오염물질들을 흡착할 수 있다.<sup>8</sup> 이처럼 대기 중의 미세먼지는 크기에 따라 물리적 성질, 화학조성, 발생기원 등 그 특성이 다르기 때문에 입경별로 구분하여 구성 성분의 조성과 입경별 분포를 비교할 필요가 있다. 그리고 대기 미세먼지의 실태 파악이나 소멸기작을 설명하기 위해서는 이에 대한 물리적 특성과 화학조성을 파악해야 한다.<sup>9</sup>

현재 대부분의 국가에서 호흡성 입자(respirable particle)인 PM<sub>10</sub> 미세먼지의 질량농도를 기초로 입자상 물질의 대기환경기준을 설정하고 있다. 그리고 WHO에서는 PM<sub>10</sub> 질량농도 권고기준을 연평균 20 µg/m<sup>3</sup>, 일평균 50 µg/m<sup>3</sup>로 정하고 있고, 유럽연합은 이를 각각 40 µg/m<sup>3</sup>, 50 µg/m<sup>3</sup>로 정하고 있다. 또 미국은 1997년에 인체영향에 대한 지속적인 연구 결과를 기초로 PM<sub>2.5</sub> 기준을 추가하여 PM<sub>10</sub>은 일평균 150 µg/m<sup>3</sup>이나 PM<sub>2.5</sub>는 연평균 15 µg/m<sup>3</sup>, 일평균 35 µg/m<sup>3</sup>의 기준을 적용하여 관리하고 있다. 그리고 유럽연합에서는 현재 연평균 40 µg/m<sup>3</sup>인 PM<sub>10</sub> 환경기준을 연평균 20 µg/m<sup>3</sup>로 낮추는 것을 검토 중에 있다.<sup>10</sup>

우리나라는 1983년부터 총부유먼지(TSP)의 대기환경기준을 설정하여 관리해 왔다. 그러나 1995년부터는 PM<sub>10</sub>을 환경기준으로 제정하여 현재 일평균 100 µg/m<sup>3</sup>, 연평균 50 µg/m<sup>3</sup>로 관리하고 있고, 2001년에 TSP를 대기환경기준 항목에서 제외시켰다. 그리고 2011년에는 ‘환경정책기본법 시행령(제2조)’을 개정하여 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>)의 환경기준을 설정하였고, 2015년부터 본격적인 시행을 앞두고 있다. 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>)의 경우 환경기준을 일평균 50 µg/m<sup>3</sup>, 연평균 25 µg/m<sup>3</sup>로 설정하였고, 이는 WHO의 일평균 25 µg/m<sup>3</sup>, 연평균 10 µg/m<sup>3</sup> 권고기준보다는 크게 완화된 기준이다.<sup>11</sup>

우리나라에서 대기 미세먼지는 아시아대륙에서 유입된 월경성 미세입자의 영향을 많이 받고 있어서 관리에 어려움을 겪고 있다. 최근에 빈번하게 발생하고 있는 중국발 미세먼지는 이러한 외부 영향을 잘 입증하고 있다. 한반도는 동북아시아와 중국의 풍하측에 위치하여 풍상에서 배출된 장거리 이동 오염물질과 자체 오염원에 의한 오염물질의 영향을 동시에 받고 있다.<sup>12</sup> 따라서 이러한 장거리 이동 오염물질의 영향을 평가할 수 있는 지속적인 상시 모니터링 시스템 구축이 필요하다. 그리고 풍상 측의 대기오염 배출원과 오염물질 특성, 그리고 이동 경로 등을 파악할 필요가 있다.

제주도는 국지 오염원의 방해가 적고, 인구밀도가

낮은 청정지역이다. 그리고 아시아대륙에서 편서풍을 타고 이동하는 대기오염물질의 영향을 평가하기에 적합한 조건을 갖추고 있다. 본 연구는 이러한 국내 배경지역에서 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지를 채취하여 그 성분을 분석한 후 미세먼지의 오염 특성과 기상현상별 화학조성을 비교한 결과이다. 이러한 연구는 대기오염물질의 장거리 이동 특성을 이해함은 물론 최근에 그 영향이 점차 심화되고 있는 중국발 미세먼지가 한반도 대기질에 미치는 영향을 파악하는데 필요한 자료로 활용될 수 있다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 시료 채취

PM<sub>10</sub> 및 PM<sub>2.5</sub> 미세먼지 시료는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치한 고산측정소(33°17'N, 126°10'E)에서 채취하였다. 시료를 채취한 고산지역은 주변에 오염원이 거의 없는 청정지역으로 국내에서 대표적인 배경농도 지역이다. 고산측정소는 해발 72 m의 해안가 언덕위에 위치하고 있고, 제주도 고층 레이더기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어진 지점에 있다(Fig. 1). 미세먼지는 고산측정소 현장에서 PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-103, Korea)와 테프론필터(Pall Co., Zeflour™, 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 채취하였다. PM<sub>10</sub> 및 PM<sub>2.5</sub> 시료 채취 시 공기 유속은 MFC(Mass Flow Controller)가 부착된 자

동시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다. 시료를 채취한 필터는 현장에서 air sampler와 분리하여 플라스틱 페트리디쉬(SPL life Science, PS, 52.7 × 12.6 mm)에 넣어 테프론 테입으로 밀봉한 후 실험실로 옮겨 건조 후 무게를 측정하였다.

필터 시료는 2010년 1월부터 2011년 12월까지 24 시간 단위로 PM<sub>10</sub> 총 189개와 PM<sub>2.5</sub> 총 184개를 채취하였다. 이 중 황사 시료는 총 5회(2010년 3월 20일, 11월 12일, 2011년 5월 1, 2, 3일), 연무 시료는 총 6회(2010년 1월 4일, 4월 13일, 11월 6, 27일, 12월 21일, 2011년 2월 4일)이며, 강수일(3 mm 이상)과 황사일, 연무일을 제외한 나머지 비현상일 시료는 총 126개이다.

### 2.2. 미세먼지 분석

#### 2.2.1. 이온 성분 분석

PM<sub>10</sub> 시료는 필터를 이등분하여 한 쪽은 이온 성분, 나머지 한 쪽은 원소성분 분석에 이용하였고, PM<sub>2.5</sub> 시료는 필터 전체를 이온성분 분석에 이용하였다. 수용성 이온 성분은 시료 채취 필터에 에탄올 0.2 mL를 가하여 습윤시킨 후, 탈이온수 30 mL를 가하여 초음파세척기에서 30 분, 다시 진탕기(shaker)에서 1 시간 진탕(200 rpm)하여 용출하였다. 그리고 이 용출액을 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm)로 여과하여 불용성 성분을 거른 후 여액을 이온성분 분석에 이용하였다.

주요 양이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)은 Metrohm Modula IC (818 IC pump, 819 IC detector)를 사용하여 Metrohm Metrosep C4-150 분리관, 1.0 mL/min 유속, 50 μL 시료 주입부피, 4.0 mM HNO<sub>3</sub> 용리액의 조건으로 분석하였다. IC 분석에서 표준검정곡선은 Accustandard사의 1 차 표준물질과 탈이온수로 0.1~5.0 μg/mL 범위의 표준용액을 조제하여 작성하였다. 음이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>)은 동일한 IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관, 0.7 mL/min 유속, 50 μL 시료 주입부피, 1.0 mM NaHCO<sub>3</sub>/3.2 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용리액, 100 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 썬프레스 용액의 조건으로 분석하였다. 표준검정곡선은 0.1~5.0 μg/mL 범위의 표준용액을 사용하여 작성하였다. 양이온과 음이온 표준용액은 1 차 표준물질(Aldrich, 99.999% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 99.99% KNO<sub>3</sub>, 99.99% NaCl) 또는 1000 μg/L 표준용액을 사용하여 필요한 농도로 희석하여 조제하였다.

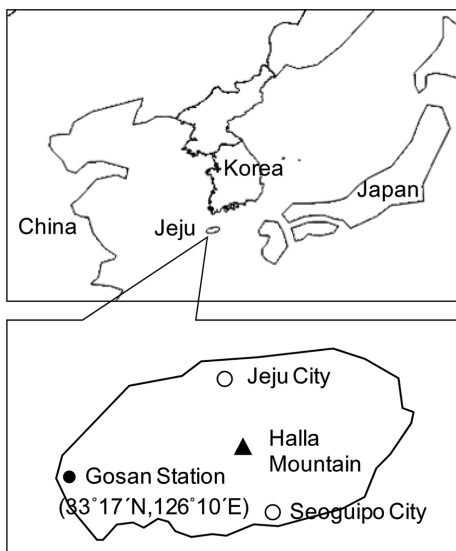


Fig. 1. Location of Gosan Station on Jeju Island, Korea.

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

Species	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
IDL(μg/L)	3.9~11.9	2.2~9.1	5.3~14.1	4.6~15.1	2.4~14.8
CV(%)	1.8~6.1	2.4~3.1	4.2~5.1	4.3~6.5	3.6~4.4
Species	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
IDL(μg/L)	8.1~25.3	9.0~11.3	2.2~8.0	~4.1	~2.8
CV(%)	2.2~7.2	2.7~3.2	0.9~2.0	~3.0	~1.8

또한 유기산 이온(HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)은 Metrohm IC와 Metrosep-A-SUPP-16 분리관을 이용하여 컬럼 온도를 55 °C로 유지한 상태에서 분석하였다. 그리고 1.5 mL/min 유속, 100 μL 시료 주입부피, 25.0 mM NaOH/3.0 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용리액, 200 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 써프러서 용액의 분리조건으로 분석하였다. 표준검정곡선은 10~500 μg/L 범위의 표준용액을 사용하여 작성하였다. 이때 표준용액은 HCOONa와 CH<sub>3</sub>COONa (Aldrich, 99.9%)를 사용하여 조제하였다.

표준검정곡선 작성 시 검정곡선의 직선성은 상관계수(r)가 0.999 이상이 되도록 IC 기기조건을 조절하였다. 그리고 기기검출한계(IDL)는 최소농도의 표준용액을 7회 반복 분석하여 표준편차를 구한 후, 여기에 Student-t 값(98% 신뢰수준에서 3.14)을 곱하여 구하였으며 이 때 IC의 기기검출한계는 Table 1과 같다.

### 2.2.2. 원소 성분 분석

원소성분은 US EPA의 ‘Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air’ 방법에 따라 마이크로파 산분해법으로 전처리하였다.<sup>13</sup> 시료 필터를 마이크로파 분해장치(Milestone, STARTD, USA)와 5.55% HNO<sub>3</sub>/16.75% HCl을 사용하여 1000 W RF power, 185 °C에서 15 분 동안 분해한 후 탈이온수를 사용하여 25 mL로 희석하였다. 원소성분(20 여종) 중 비교적 다량인 성분들은 ICP-OES(Perkin Elmer, OPTIMA 7300 DV, USA), 미량 성분들은 ICP-MS(Perkin Elmer, ELAN DRC-e, USA)로 분석하였다. 표준용액은 ICP용 1000 μg/mL 용액(AccuStandard사)과 ICP-MS용 10 μg/mL(Perkin Elmer사)를 사용하여 필요한 농도로 조제하였다. 검정곡선 작성용 표준용액은 시료의 농도에 따라 고농도 성분들은 0.05~5.0 μg/L, 저농도 성분들은 1~500 ng/L 범위로 조제하였다. 이 때 희석용액은 매질 보정을 위하여 ICP-OES용은 3% HNO<sub>3</sub>/8% HCl 용액, ICP-MS용은 2~5% HNO<sub>3</sub> 용액을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 미세먼지 조성

제주도 고산지역에서 2년에 걸쳐 채취한 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 시료에서 황사일, 연무일, 강수일을 제외한 나머지 비현상일의 질량농도는 PM<sub>10</sub>이 37.6 μg/m<sup>3</sup>, PM<sub>2.5</sub>는 19.6 μg/m<sup>3</sup> 수준을 나타내었고, PM<sub>2.5</sub>는 PM<sub>10</sub>의 약 52%를 차지하였다. 반면에 황사와 연무 시의 PM<sub>10</sub> 질량농도는 각각 407.6, 76.0 μg/m<sup>3</sup>로 비현상일에 비해 10.8 배와 2.0 배 더 증가하였다. 또 황사와 연무 시 PM<sub>2.5</sub> 질량농도는 각각 65.7 μg/m<sup>3</sup>, 43.1 μg/m<sup>3</sup>로 비현상일에 비해 3.4 배, 2.2 배 더 높게 나타났다.

또한 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 미세먼지의 이온성분 농도를 조대입자(coarse particle, PM<sub>10-2.5</sub>)와 미세입자(fine particle, PM<sub>2.5</sub>)로 구분하여 각 성분별 농도를 비교하였고, 그 결과를 Table 2에 제시하였다. 이렇게 구분한 조대입자에서 이온성분의 농도는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> >

Table 2. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse (PM<sub>10-2.5</sub>) and fine (PM<sub>2.5</sub>) particles

Species	Concentration (μg/m <sup>3</sup> )				C/F Ratio
	Coarse (C)		Fine (F)		
	Mean±SD	Max	Mean±SD	Max	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.64±0.78	4.52	2.22±1.63	9.54	0.3
Na <sup>+</sup>	1.74±1.37	8.00	0.34±0.28	2.02	5.1
K <sup>+</sup>	0.15±0.11	0.57	0.20±0.15	0.84	0.8
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.35±0.38	1.81	0.09±0.08	0.60	3.9
Mg <sup>2+</sup>	0.23±0.17	0.99	0.07±0.08	0.59	3.3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.54±2.41	12.17	1.76±1.85	8.83	1.4
Cl <sup>-</sup>	1.94±2.03	11.55	0.20±0.24	1.27	9.7
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.46±1.44	7.57	6.17±4.58	28.61	0.2
F <sup>-</sup>	0.02±0.01	0.07	0.01±0.02	0.09	2.0
HCOO <sup>-</sup>	0.05±0.06	0.49	0.04±0.04	0.28	1.3
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.17±0.19	0.97	0.22±0.25	1.09	0.8
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.03±0.04	0.22	0.05±0.06	0.52	0.6

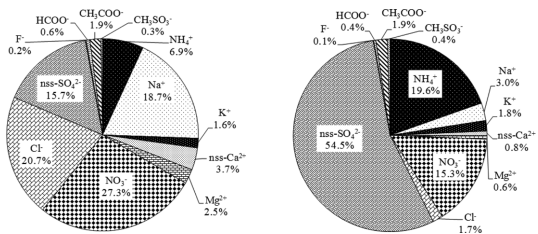


Fig. 2. Composition ratios of ionic species in coarse (left) and fine (right) particles.

HCOO<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> > F<sup>-</sup> 순으로 높게 나타났다. 이온성분들 중에서는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 2.54 μg/m<sup>3</sup>로 조대입자에 가장 높은 농도로 분포하였다. 다음으로는 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>이 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. 반면에 일반적으로 입자상 물질에서 가장 다량 성분인 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 1.46 μg/m<sup>3</sup>로 조대입자 영역에서는 비교적 낮은 농도를 나타내었고, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 역시 절대농도는 낮게 조사되었다. 이 성분은 NH<sub>3</sub>가 대기 중에서 수분에 용해된 후 황산, 질산 등과의 중화반응으로 생성되기 때문에 온도나 습도에 영향을 받으며, 주로 황산이온과 비슷한 범위의 미세입자에 분포하는 것으로 알려져 있다.<sup>5</sup> 또 Fig. 2의 결과에서 보듯이 PM<sub>10-2.5</sub> 이온 조성은 2차 오염물질(nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)이 49.9%로 가장 높고, 다음으로는 해염성분(Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>) 41.9%, 토양성분(nss-Ca<sup>2+</sup>) 3.7%의 조성을 보였다.

또한 비현상일의 PM<sub>2.5</sub> 이온성분 농도는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > nss-Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> > HCOO<sup>-</sup> > F<sup>-</sup> 순을 나타내었다. 이 중 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도가 각각 6.17, 2.22 μg/m<sup>3</sup>로 다른 성분들에 비해 훨씬 높아 조대입자와는 큰 차이를 보였다. 일반적으로 황산염은 미세입자에 분포하고 도시와 전원지역에서 측정된 선행연구를 보면 0.3~0.55 μm 범위에서 최대 농도를 보이는 것으로 보고되고 있다.<sup>14</sup> 그리고 직접적으로는 빛을 산란 혹은 흡수시켜 시정장애를 일으킨다. 또 간접적으로는 구름의 응결핵으로 작용하여 지구복사에 영향(복사강제력 -0.65 W/m<sup>2</sup>)을 미치는 것으로 조사되고 있다.<sup>15</sup> 본 연구에서 역시 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 조대입자(PM<sub>10-2.5</sub>)에 비해 미세입자(PM<sub>2.5</sub>)에서 4.2 배 더 높은 농도 차이를 나타내었다.

반면에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 조대입자와 미세입자에서 각각 2.54 μg/m<sup>3</sup>, 1.76 μg/m<sup>3</sup>의 농도를 보여 조대입자에서 1.4 배 더 높았고, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>과는 현격한 입경분포 차이를 나타내었다. 일반적으로 도시지역 미세입자의 경우, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 비해 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 기여율이 상대적으로 높은 경향

을 보인다. 이는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 발생이 에너지 사용량과 관련성이 크기 때문이다. 선행연구를 보면 도시지역인 수도권, 부산, 춘천, 베이징, 상하이에서 PM<sub>2.5</sub> 미세입자의 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 비가 모두 2 배 이하의 값을 보이고 있다.<sup>12,16-19</sup> 이처럼 도시지역에서 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 비가 낮은 것은 자동차 운행에 따른 NO<sub>x</sub>의 배출량이 많기 때문이다. 그러나 고산지역의 PM<sub>2.5</sub> 미세입자에서 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 비는 3.5로 이들 도시지역들과는 큰 차이를 보이고 있다. 이처럼 고산지역에서 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 더 큰 농도비를 나타내는 것은 오염원 배출 기원이 도시지역과는 다름을 의미하며, 특히 자동차나 주변지역에서 발생하는 국지 오염원의 영향이 그리 크지 않음을 의미하는 결과이다. 반면에 미세입자에서 nss-Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup> 등 토양, 해염 기원 성분들은 위의 인위적 기원의 성분들에 비해 훨씬 더 낮은 농도를 나타내는 것으로 조사되었다.

그리고 PM<sub>2.5</sub> 이온성분의 조성비는 2차 오염물질(nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)이 전체의 89.4%를 차지하여 PM<sub>10-2.5</sub>보다 2 배에 가까운 조성비를 보였다. 그러나 해염(Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>), 토양(nss-Ca<sup>2+</sup>) 성분은 각각 5.3%, 0.8%로 미세입자에서 매우 낮은 농도 분포를 나타내었다.

또한 각 이온성분들의 조대입자와 미세입자에서의 분포비를 비교한 결과에서는 Table 2의 결과와 같이 PM<sub>10-2.5</sub>/PM<sub>2.5</sub> 농도비가 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>이 1보다 작은 값을 나타내어 대체적으로 미세입자에 많이 분포하는 경향을 보였다. 그러나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> 성분은 조대와 미세입자에 고루 분포하고, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>은 주로 조대입자에 분포하는 경향을 보이고 있다.

### 3.2. 기상현상별 조성 비교

#### 3.2.1. 기상현상별 이온조성

우리나라에서 황사는 주로 봄철에 집중되는 경향을 보여 왔으나 최근에는 가을, 겨울철에도 빈번히 발생하고 있다. 황사 일수도 지속적으로 증가하는 추세이며, 특히 중부 지방을 중심으로 강한 황사가 자주 나타나고 있다.<sup>20</sup> 2002년 3월 17~23일에 발생한 황사는 서울지역 시간 최고농도가 3311 μg/m<sup>3</sup>까지 상승하여 심각한 피해를 발생시켰고, 이로 인해 기상청에서는 황사특별예보를 제정하여 지속적으로 시행 중에 있다. 또한 2010년 3월 20일에 발생한 황사의 경우, PM<sub>10</sub> 미세먼지의 시간 최고농도가 흑산도에서 2712 μg/m<sup>3</sup>를 비롯해 수도권에서 523 μg/m<sup>3</sup>, 남부권에서 1865

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 상승하여 최근 들어 가장 심한 황사로 기록되었다.<sup>21</sup> 반면에 연무는 황사와 달리 대기 중에 연기, 먼지 등과 같이 건조하고 미세한 고체입자가 부유되어 있는 현상으로 습도는 75% 이하, 시정거리가 1 km 미만의 특징을 보인다.<sup>22</sup>

대기 미세먼지는 이러한 기상현상에 따라 그 물리

적 특성이나 화학조성이 다르게 나타난다. 따라서 기상인자별로 대기 에어로졸의 화학조성을 조사하고 오염특성을 상호 비교해 보는 것은 의미가 있다. 이를 위해 시료 채취 시의 기상현상일을 황사(Asian dust, AD), 연무(Haze, HZ), 비현상일(Non-event, NE)로 분류하여 이 시기의 미세먼지 조성을 상호 비교하였다.

Table 3. Concentrations and their ratios of ionic species in coarse and fine particles as the functions of meteorological phenomena

Species	Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )						Ratio			
	Coarse			Fine			Coarse		Fine	
	AD <sup>1)</sup>	HZ <sup>2)</sup>	NE <sup>3)</sup>	AD <sup>1)</sup>	HZ <sup>2)</sup>	NE <sup>3)</sup>	AD/NE	HZ/NE	AD/NE	HZ/NE
$\text{NH}_4^+$	1.4	0.8	0.6	1.5	4.1	2.2	2.3	1.3	0.7	1.9
$\text{Na}^+$	7.9	3.6	1.7	0.9	1.0	0.3	4.6	2.1	3.0	3.3
$\text{K}^+$	0.6	0.3	0.2	0.4	0.8	0.2	3.0	1.5	2.0	4.0
nss- $\text{Ca}^{2+}$	11.0	0.9	0.3	1.5	0.2	0.1	36.7	3.0	15.0	2.0
$\text{Mg}^{2+}$	1.1	0.4	0.2	0.3	0.1	0.1	5.5	2.0	3.0	1.0
$\text{NO}_3^-$	8.2	6.7	2.6	5.3	7.1	1.7	3.2	2.6	3.1	4.2
$\text{Cl}^-$	6.3	4.3	1.9	1.0	0.8	0.2	3.3	2.3	5.0	4.0
nss- $\text{SO}_4^{2-}$	6.7	2.5	1.5	6.3	9.3	6.2	4.5	1.7	1.0	1.5
$\text{F}^-$	0.1	0.0 <sub>2</sub>	0.0 <sub>2</sub>	0.0 <sub>2</sub>	0.0 <sub>3</sub>	0.0 <sub>1</sub>	5.0	1.0	2.0	3.0
$\text{HCOO}^-$	0.1	0.1	0.1	0.0 <sub>3</sub>	0.1	0.0 <sub>4</sub>	1.0	1.0	0.8	2.5
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	0.3	0.4	0.2	0.1	0.2	0.2	1.5	2.0	0.5	1.0
$\text{CH}_3\text{SO}_3^-$	0.1	0.0 <sub>5</sub>	0.0 <sub>3</sub>	0.1	0.0 <sub>2</sub>	0.1	3.3	1.7	1.0	0.2

<sup>1)</sup>AD: Asian Dust, <sup>2)</sup>HZ: Haze, <sup>3)</sup>NE: Non-event

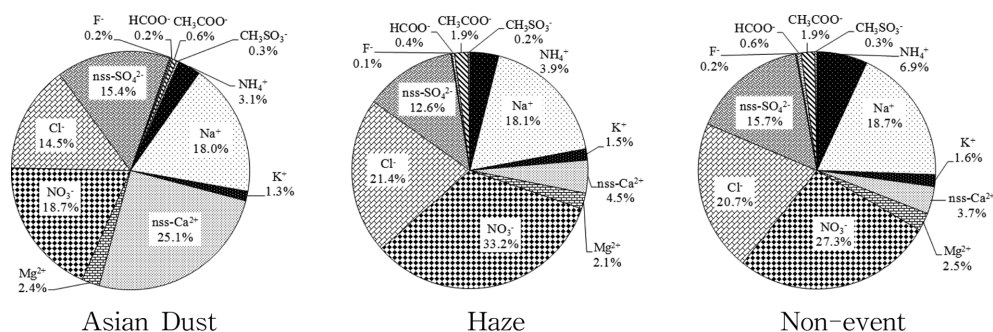


Fig. 3. Composition ratios of coarse particles ( $\text{PM}_{10-2.5}$ ) during Asian dust, haze, and non-event periods.

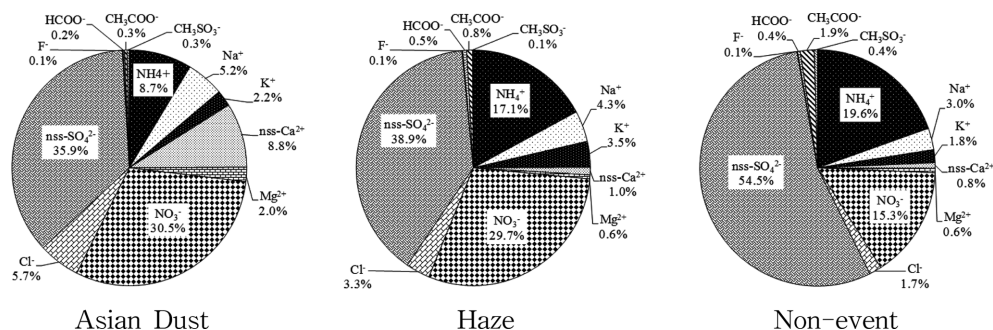


Fig. 4. Composition ratios of fine particles ( $\text{PM}_{2.5}$ ) during Asian dust, haze, and non-event periods.

먼저 조대입자와 미세입자에서 이온성분의 농도를 기상현상별로 구분하여 비교하였고, 그 결과를 Table 3과 Fig. 3~4에 제시하였다. Table 3의 결과와 같이 황사 발생 시에는 조대입자와 미세입자에서 nss-Ca<sup>2+</sup>이 각각 36.7 배, 15.0 배까지 상승하였다. 반면에 2 차 오염물질인 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 nss-Ca<sup>2+</sup>보다는 낮지만 조대입자에서 3.2 배, 미세입자에서 3.1 배 상승하였다. 이처럼 황사 시에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 증가하는 것은 nss-Ca<sup>2+</sup>과 함께 질소산화물이 입자 표면에서 화학반응을 일으키거나 흡착된 상태로 이동된 결과로 보인다. 특히 탄산칼슘과 질산의 중화반응에 의한 질산염의 생성에 기인하기 때문인 것으로 추정 된다.<sup>23-25</sup>

반면에 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도는 조대입자에서 4.5 배로 큰 차이를 보이나 미세입자에서는 1.0 배로 황사의 영향을 거의 받지 않은 것으로 나타났다. 또한 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>은 황사 시에 조대입자에서 2.3 배 증가하였으나 미세입자에서는 0.7 배로 비현상일에 비해 오히려 농도가 낮아지는 결과를 나타내었다. 일반적으로 입자상 암모늄염은 가스상 NH<sub>3</sub>가 대기 중에서 산성 물질과 중화반응을 일으킨 형태로 주로 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>이나 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>의 형태로 존재한다.<sup>26-27</sup> 그러나 황사 시에 암모늄이온 농도가 이렇게 편차를 보이는 것은 산성인 암모늄이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)이 토양의 염기성 물질과의 반응에 의해 NH<sub>3</sub>로 휘발되기 때문인 것으로 추정된다.

또한 연무 시 이온성분의 농도를 비현상일과 비교해 본 결과, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 등 주요 2차 오염물질의 연무/비현상일 농도비가 조대입자에서 각각 1.7, 2.6, 1.3 배 상승하였다. 그러나 조대입자와 달리 미세입자에서는 이들 성분들이 각각 1.5, 4.2, 1.9 배 상승하였고, 특히 연무 시에 미세입자에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 크게 증가한 것으로 조사되었다. 이 외에도 K<sup>+</sup>이 조대입자와 미세입자에서 각각 1.5, 4.0 배의 차이를 보여 연무 시에는 인위적 기원 오염물질이 비교적 큰 변화를 보이는 것으로 확인되었다.

### 3.2.2. 기상현상별 원소분석

고산지역 PM<sub>10</sub> 미세먼지(n=189)의 원소성분을 분석하였고, 이 중 강수 시료를 제외한 황사, 연무, 비현상일(n=153)의 농도를 Table 4에 수록하였다. 연구기간에 이들 원소성분들은 S > Na > Fe > Al > Ca > K > Mg > Zn > Pb > Ni > Mn > Ti > Cr > Cu > Mo > Co > V > Ba > Sr > Cd 순으로 높은 농도를 나타내었다. 성분들 중에서는 S 농도가 1041 ng/m<sup>3</sup>로 가장 높았고, 다음으로 Na, Al, Fe, Ca, K 등의 해염 및

Table 4. Concentrations and their ratios of elemental species in PM<sub>10</sub> particles as the functions of meteorological phenomena

Species	Concentration (ng/m <sup>3</sup> )			Ratio	
	AD <sup>1)</sup>	HZ <sup>2)</sup>	NE <sup>3)</sup>	AD/NE	HZ/NE
Al	16443.4	665.0	448.4	36.7	1.5
Fe	13001.9	526.7	466.5	27.9	1.1
Ca	10667.1	481.2	300.6	35.5	1.6
Na	6047.5	1893.5	1006.7	6.0	1.9
K	5205.8	684.9	242.5	21.5	2.8
Mg	5631.0	404.4	203.4	27.7	2.0
S	4990.2	1778.5	1040.6	4.8	1.7
Ti	377.9	22.8	15.4	24.6	1.5
Mn	300.0	48.6	16.0	18.8	3.0
Sr	85.9	7.0	3.1	28.0	2.3
Zn	175.3	70.8	48.3	3.6	1.5
Pb	134.7	49.2	27.3	4.9	1.8
Cr	30.4	14.2	14.4	2.1	1.0
V	36.6	2.4	4.2	8.8	0.6
Ba	51.8	22.8	4.7	11.1	4.9
Cu	64.1	8.7	6.6	9.7	1.3
Ni	30.3	5.1	18.6	1.6	0.3
Co	50.0	4.3	5.0	10.0	0.9
Mo	4.5	2.4	5.0	0.9	0.5
Cd	0.6 <sub>7</sub>	0.6 <sub>8</sub>	0.3 <sub>9</sub>	1.7	1.7

<sup>1)</sup>AD: Asian Dust, <sup>2)</sup>HZ: Haze, <sup>3)</sup>NE: Non-event

토양 기원 성분들이 상대적으로 높은 농도를 보였다. 그리고 이 외의 나머지 성분들은 이들 성분들에 비해 훨씬 미량 농도를 나타내었다.

일반적으로 원소 성분들 중에서는 Si, Al, K, Na, Ca, Fe와 미량의 Ba, Sr, Rb, Li 등이 대표적인 지각물질로 주로 조대입자에 분포하는 경향을 보이는 것으로 알려져 있다. 반면에 이 외의 성분들은 대부분 인위적 기원으로 발생되며 발생기원에 따라 다양한 입경분포를 나타낸다.<sup>28</sup> 또한 Al, Fe, Cu, Cr 등은 주로 조대입자 영역에 분포하고 있으나, Cd, V, Ni, Pb, Mn은 주로 미세입자 영역에 분포하는 것으로 나타나고 있다.<sup>5,29</sup>

이들 PM<sub>10</sub> 원소성분들 중 비교적 고농도 성분들을 대상으로 발생기원을 비교해 본 결과, 토양기원(Al, Ca, Fe) 성분이 30.9%, 해염기원(Na, Mg) 성분이 31.4%의 조성비를 보였다. 그리고 주요 인위적 기원(S, Pb, Zn) 성분들의 조성비가 28.7% 정도이들 세 종류의 성분들이 전체의 91.0%를 차지하였다.

또한 이를 기상현상별로 비교해 본 결과, 황사 시에 Al, Fe, Ca, K, Mg, Ti, Mn, Sr, Ba 등이 상대적으로 높은 증가 추세를 나타내었다. 이들 성분들은 대부분

주요 지각 구성물질들로 황사 시에 토양입자의 유입에 의한 영향으로 판단된다. 반면에 연무 시 원소조성을 보면 이들 토양기원 성분의 농도는 별로 변화가 없으나 K, Mg, S, Mn, Sr, Zn, Pb, Ba, Cd 등은 상대적으로 농도가 상승한 것으로 조사되었다. 이처럼 원소성분들의 경우 황사 시에는 토양기원 성분을 중심으로 비현상일과 현저한 농도차를 보이나 연무 시에는 토양성분은 별로 차이가 없고, 인위적 기원 성분들의 농도가 다소 상승하는 경향을 보이고 있다.

### 3.3. 미세먼지 오염 특성

#### 3.3.1. 산성화 및 중화 특성

일반적으로 대기 중의 황산화물과 질소산화물은  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ 으로의 산화과정을 거쳐 대기 입자상 물질에 유입된다. 그리고 암모니아나 토양의 염기성 물질( $CaCO_3$ ,  $CaO$ ,  $Mg(OH)_2$  등)과 반응하여 입자상 황산염 또는 질산염으로 전환된다. 따라서  $SO_4^{2-}$ 와  $NO_3^-$ 의 농도를 측정하면 대략적으로  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ 에 의한 산성화 기여도를 평가할 수 있다. 또 염기성 양이온인  $NH_4^+$ ,  $nss-Ca^{2+}$  농도를 측정하면 산성물질의 중화 정도를 어느 정도 유추할 수 있다.

본 연구에서는  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$  미세먼지의 수용성 이온성분을 30 mL 탈이온수로 용출한 수용액의 pH를 측정하여 미세먼지의 산성도를 측정하였다. 그리고 pH 범위별로 주요 산성 음이온과 염기성 양이온 농도를 비교하여 그 결과를 Table 5에 제시하였다. 이때 시료의 pH 빈도는  $PM_{10}$ 에서 pH 5.0 이하가 17.5%, pH 5.0~6.0이 67.5%로 전체의 85.0%를 차지하였다. 반면에  $PM_{2.5}$ 에서는 pH 5.0 이하가 34.9%, pH 5.0~6.0이 52.3%로 전체의 87.2%를 차지하였다. 또한 pH 범위별 이온성분의 농도는 pH가 낮을수록  $NH_4^+$ 과  $nss-Ca^{2+}$ 에 비해 상대적으로  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  농도가 더 높아지는 경향을 보이고 있다. 그러나 pH가 높을수록  $nss-SO_4^{2-}$ 와  $NO_3^-$  농도 감소에 비해 상대적으로  $NH_4^+$ ,  $nss-Ca^{2+}$  농도 감소가 작게 나타났다. 특히 pH 6.0 이상의  $PM_{10}$  시료에서  $nss-Ca^{2+}$  농도가 훨씬 높

아 이러한 추세를 잘 나타내고 있다.

또한 다음의 식에 의해 중화인자(NF, Neutralization Factor)를 구하여 산성 물질의  $NH_3$ ,  $CaCO_3$ 에 의한 중화 기여율을 조사하였다.<sup>30-31</sup> 식에서 [X]는  $NH_4^+$ 과  $nss-Ca^{2+}$ 의 당량농도이며,  $[nss-SO_4^{2-}]$ ,  $[NO_3^-]$ ,  $[HCOO^-]$ ,  $[CH_3COO^-]$ 는 각  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $HCOO^-$ ,  $CH_3COO^-$  성분의 당량농도이다.

$$NF = \frac{[X]}{[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [HCOO^-] + [CH_3COO^-]}$$

Table 6의 결과와 같이 황사 시에 암모니아에 의한 중화율은 조대입자와 미세입자에서 각각 0.24, 0.45이었다. 그리고 탄산칼슘에 의한 중화율은 두 입자에서 각각 3.11, 0.32로 조대입자에서  $CaCO_3$ 에 의한 중화율이 아주 높게 나타났다. 그러나 연무 시에는 암모니아에 의한 중화율이 조대입자와 미세입자에서 각각 0.26, 0.72이었다. 그리고 탄산칼슘에 의한 중화율은 두 입자에서 각각 0.37, 0.04로 나타났다. 이처럼 연무 시에 조대입자에서는 두 성분에 의한 중화율이 큰 차이를 보이지 않으나 미세입자에서는 주로 암모니아에 의해 중화가 일어나고 있음을 알 수 있다. 또한 비현상일에는 암모니아에 의한 중화율이 조대입자와 미세입자에서 각각 0.35, 0.71이었다. 그리고 탄산칼슘에 의한 중화율은 두 입자에서 각각 0.40, 0.04로 미세입자에서 중화는 주로 암모니아에 의해 일어나고 있음을 확인할 수 있었다.

#### 3.3.2. 오염원 특성

고산지역 대기 미세먼지 성분의 오염원 특성을 확

Table 6. Neutralization factors by ammonia and calcium carbonate in coarse and fine particles during Asian dust (AD), haze (HZ) and non-event (NE) periods

Neutralization Factor	AD		HZ		NE	
	Coarse	Fine	Coarse	Fine	Coarse	Fine
$NF_{NH_3}$	0.24	0.45	0.26	0.72	0.35	0.71
$NF_{CaCO_3}$	3.11	0.32	0.37	0.04	0.40	0.04

Table 5. Concentrations ( $\mu g/m^3$ ) of major ionic species in  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  particles corresponding to pH ranges

pH Range	$PM_{10}$ (n=126)				$PM_{2.5}$ (n=126)			
	$nss-SO_4^{2-}$	$NO_3^-$	$NH_4^+$	$nss-Ca^{2+}$	$nss-SO_4^{2-}$	$NO_3^-$	$NH_4^+$	$nss-Ca^{2+}$
< pH 5.0 <sup>1)</sup>	10.15	7.58	3.61	0.60	8.14	2.43	2.72	0.13
5.0 < pH < 6.0 <sup>2)</sup>	6.90	3.53	2.38	0.38	5.25	1.45	1.98	0.07
> pH 6.0 <sup>3)</sup>	5.42	3.33	1.98	0.43	4.88	1.06	1.91	0.06

<sup>1)</sup> $PM_{10}$  (n=22),  $PM_{2.5}$  (n=44), <sup>2)</sup> $PM_{10}$  (n=85),  $PM_{2.5}$  (n=66), <sup>3)</sup> $PM_{10}$  (n=19),  $PM_{2.5}$  (n=16)



Table 7. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in coarse particles

Species	Factor1	Factor 2	Factor3	Factor4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.12	-0.05	0.67	0.71
Na <sup>+</sup>	0.97	0.12	-0.06	0.12
K <sup>+</sup>	0.30	0.77	0.01	0.26
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.14	0.83	0.36	0.05
Mg <sup>2+</sup>	0.90	0.37	0.00	0.08
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.19	0.29	0.05	0.91
Cl <sup>-</sup>	0.98	0.09	-0.06	0.00
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.06	0.30	0.93	0.08
Eigenvalue	2.9	1.6	1.5	1.4
Variance (%)	36.0	20.1	18.2	17.9
Cumulative (%)	36.0	56.1	74.3	92.2

Table 8. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in fine particles

Species	Factor1	Factor 2	Factor3	Factor4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.92	-0.03	0.31	0.13
Na <sup>+</sup>	-0.03	0.93	0.02	0.05
K <sup>+</sup>	0.43	0.07	0.69	0.22
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.26	0.01	0.25	0.86
Mg <sup>2+</sup>	0.12	0.48	0.03	0.76
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.13	0.03	0.93	0.09
Cl <sup>-</sup>	-0.01	0.90	0.06	0.21
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.97	-0.01	0.13	0.21
Eigenvalue	2.1	1.9	1.5	1.5
Variance (%)	25.8	23.8	18.9	18.7
Cumulative (%)	25.8	49.6	68.5	87.2

인하기 위하여 통계 프로그램(SPSS 12)을 이용하여 요인분석(factor analysis)을 실시하였다.<sup>32</sup> 요인분석 시 최적인자의 수는 고유값이 1 이상인 인자를 추출하였고, 베리맥스(Varimax) 회전법을 이용하여 산출하였다. 그리고 조대입자와 미세입자 이온성분들에 대한 요인 분석 결과를 Table 7~8에 제시하였다.

먼저 조대입자 성분의 요인분석에서는 4개의 인자를 추출한 결과에서 92.2%의 설명력을 보였고, 첫 번째 인자에는 Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>이 36.0%의 설명력으로 높은 적재값을 나타내었다, 두 번째 인자에는 nss-Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> 성분이 높은 적재값을 나타내었고, 20.1%의 설명력을 보여 이들 성분들은 토양입자의 영향으로 추정된다. 반면에 세 번째와 네 번째 인자에서는 인위적 기원의 2차 오염물질인 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 높은 적재값을 나타내었다. 이러한 결과를 기초로 이들 성분들의 발생기원을 추정해 보면, 조대입자는 해염의 영

향을 주로 받고, 다음으로 토양, 그 다음으로 인위적 오염원의 영향을 많이 받고 있는 것으로 판단된다.

또한 PM<sub>2.5</sub> 미세입자에서는 4개 인자를 추출했을 때 총 87.2%의 설명력을 보였고, 첫 번째 인자는 25.8%의 설명력을 나타내었으며, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 높은 적재값을 나타내었다. 두 번째 인자에는 23.8%의 설명력을 보였고, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>이 높은 적재값을 나타내었다. 그리고 세 번째와 네 번째 인자에서는 각각 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup>과 nss-Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 성분이 높은 적재값을 나타내었다. 이러한 요인분석 결과를 종합해 보면, 고산지역의 PM<sub>2.5</sub> 미세입자는 인위적인 오염원 영향이 가장 크고, 다음으로 해양, 그 다음으로 토양의 유입 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

#### 4. 결 론

국내 배경지역에서 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 미세먼지를 채취하여 화학조성을 분석한 결과로부터 오염특성을 조사하고, 기상현상별 조성변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

미세먼지 질량농도는 황사와 연무 시에 PM<sub>10</sub>이 10.8 배와 2.0 배, PM<sub>2.5</sub>는 3.4 배와 2.2 배 상승하였다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>은 대체적으로 미세입자에 분포하고, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> 성분은 조대와 미세입자에 고루 분포하였으나, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>은 대부분 조대입자에 분포되는 경향을 보였다.

황사 시에 조대입자와 미세입자에서 nss-Ca<sup>2+</sup>이 각각 36.7 배, 15.0 배 증가하고, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 3.2 배, 3.1 배 높았다. 반면에 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 농도는 조대입자에서 4.5 배 차이를 보이나 미세입자에서는 거의 영향을 받지 않았다.

연무 시에는 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 농도가 조대입자에서 1.3~2.6 배, 미세입자에서 1.5~4.2 배 상승하였고, 특히 미세입자에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 크게 상승하였다. 원소성분 분석결과에서는 황사 시에 주요 지각물질인 Al, Fe, Ca, K, Mg, Ti, Mn, Sr, Ba 농도가 높게 증가하였고, 연무 시에는 오히려 K, Mg, S, Mn, Sr, Zn, Pb, Ba, Cd 농도가 증가하는 경향을 보였다.

pH가 낮을수록 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 더 높고, pH가 높을수록 상대적으로 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup> 감소 비율이 낮았으며, 특히 pH 6.0 이상에서 nss-Ca<sup>2+</sup> 농도가 크게 상승하였다. 또한 중화반응은 미세입자에서는 주로 암모니아에 의한 중화가 활발하게 일어나나 황사 시에는 조대입자에서 탄산칼슘에 의한 중화율이 높고,

연무 시에는 미세입자에서 암모니아에 의한 중화율이 높게 나타났다.

고산지역 대기 미세먼지의 오염원 특성을 조사한 결과, 조대입자는 해염 영향이 가장 크고, 다음으로 토양, 인위적 오염원 순으로 영향을 많이 받았다. 그러나 미세입자는 인위적인 오염원 영향이 가장 크고, 다음으로 해양과 토양 유입의 영향을 많이 받고 있는 것으로 조사되었다.

## 감사의 글

이 논문은 2013학년도 제주대학교 학술진흥연구비 지원사업에 의하여 연구되었음

## 참고문헌

- P. McMurry, M. Shepherd and J. Vickery, 'Particulate Matter Science for Policy Makers; a NARSTO Assessment (Chapter 3)', Cambridge University Press., U.K., 2004.
- J. H. Seinfeld and S. N. Pandis 'Atmospheric Chemistry and Physics', p408, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
- G. T. Wolff, P. E. Korsog, N. A. Kelly and M. A. Ferman, *Atmos. Environ.*, **19**(8), 1341-1349 (1985).
- J. H. Woo, *Kor. J. of Atmos. Environ.*, **25**(6), 579-593 (2009).
- I. Colbeck, 'Environmental Chemistry of Aerosols', p3-11, Blackwell Publishing Ltd., U.K., 2008.
- Y. J. Kim, K. W. Kim, S. D. Kim, B. K. Lee and J. S. Han, *Atmos. Environ.*, **40**, 593-605 (2006).
- G. Hwang, M. Lee, B. Shin, G. Lee, J. Lee and J. Shim, *Kor. J. of Atmos. Environ.*, **24**(5), 501-511 (2008).
- Z. He, Y. J. Kim, K. O. Ogunjobi, J. E. Kim and S. Y. Ryu, *Atmos. Environ.*, **38**, 1795-1800 (2004).
- M. S. Oh, T. J. Lee and D. S. Kim, *Kor. J. of Atmos. Environ.*, **25**(2), 108-121 (2009).
- S. Rodriguez, X. Querol, A. Alastuey and M. M. Viana, *Environ. Sci. Technol.*, **37**(2), 216-222 (2003).
- H. W. Park and Y. M. Jo, *Kor. J. of Atmos. Environ.*, **29**(4), 486-503 (2013).
- G. Park, J. W. Jeong and G. G. Cho, 'The Annual Report of Busan Metropolitan city of Health & Environment', **22**(1), p142-159 (2012).
- A. Mainey and T. William, US Environmental Protection Agency EPA/625/R-96/010a, 1-27pp (1999).
- I. Colbeck, 'Environmental Chemistry of Aerosols', p22, Blackwell Publishing Ltd., U.K., 2008.
- D. Koch, *J. Geophys. Res.*, **106**, 20311-20332 (2001).
- S. R. Won, Y. Choi, A. R. Kim, S. H. Choi and Y. S. Ghim, *Kor. J. of Atmos. Environ.*, **26**(3), 265-275 (2010).
- J. H. Jung and Y. J. Han, *Kor. J. of Atmos. Environ.*, **24**(6), 682-692 (2008).
- Y. Wang, G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Suna, S. Chen and A. Zheng, *Atmos. Environ.*, **39**, 3771-3784 (2005).
- Y. Wang, G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen and Z. An, *Atmos. Environ.*, **40**, 2935-2952 (2006).
- S. Y. Kim and S. H. Lee, *J. Kor. Geographical Soc.*, **44**(6), 675-690 (2009).
- KMA, Korea Meteorological Administration, Press Release, March 25, 2011.
- H. Y. Lee, S. B. Kim, S. M. Kim, S. J. Song and Y. S. Chun, *Kor. J. of Atmos. Environ.*, **27**(2), 168-180 (2011).
- N. K. Kim, Y. P. Kim, C. H. Kang and K. C. Moon, *Kor. J. of Atmos. Environ.*, **20**(1), 119-128 (2004).
- M. H. Park, Y. P. Kim and C. H. Kang, *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, **3**(2), 117-128 (2003).
- R. Arimoto, R. A. Duce, D. L. Savoie, J. M. Prospero, R. Talbot, J. D. Cullen, U. Tomza, N. F. Lewis and B. J. Ray, *J. Geophys. Res.*, **101**(D1), 2011-2023 (1996).
- W. P. Robarge, J. T. Walker, R. B. McCullonch and G. Murry, *Atmos. Environ.*, **36**(10), 1661-1674 (2002).
- P. Koutrakis, M. Kimberly, M. Thompson, J. M. Wolfson and J. D. Spengler, *Atmos. Environ.*, **26A**(6), 987-995 (1992).
- A. I. Calvo, C. Alves, A. Castro, V. Pont, A. M. Vicente and R. Fraile, *Atmos. Res.*, **120-121**, 1-28 (2013).
- A. A. Karanasiou, I. E. Sitaras, P. A. Siskos and K. Eleftheriadis, *Atmos. Environ.*, **41**, 2368-2381 (2007).
- J. N. Galloway and W. C. Keene, *Tellus*, **41B**, 427-443 (1989).
- D. E. Lee, W. H. Kim, E. K. Jo, J. H. Han, C. H. Kang and K. H. Kim, *Kor. J. of Atmos. Environ.*, **27**(5), 603-613 (2011).
- K. Oravisjärvi, K. L. Timonen, T. Wiikinkoski, A. R. Ruuskanen, K. Heinänen and J. Ruuskanen, *Atmos. Environ.*, **37**(8), 1013-1022 (2003).