

Acidification and neutralization characteristics of size-fractionated atmospheric aerosols at Gosan site of Jeju Island

Won-Hyung Kim, Jung-Min Song, Hyeon-A Kim, Chang-Hee Kang[★] and In-Whan Kim¹

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

¹*Division of Science Education, Daegu University, Gyeongbuk 712-714, Korea*

(Received January 12, 2015; Revised January 26, 2015; Accepted February 3, 2015)

제주도 고산지역 대기 에어로졸의 입경별 산성화-중화 특성

김원형 · 송정민 · 김현아 · 강창희[★] · 김인환¹

제주대학교 화학과, ¹대구대학교 과학교육학부

(2015. 1. 12 접수, 2015. 1. 26. 수정, 2015. 2. 3 승인)

Abstract: The size fractionated atmospheric aerosols have been collected at Gosan site of Jeju Island during 2010~2011, and then their characteristics of acidification and neutralization have been investigated. The anthropogenic NH_4^+ and nss-SO_4^{2-} showed high concentrations mostly at ultra-fine particle mode of 0.7~1.1 μm , but they also had a bimodal distribution showing high concentrations at coarse particle mode of 4.7~5.8 μm during Asian Dust periods. The concentrations of nss-Ca^{2+} and NO_3^- were relatively high at coarse particle mode of 3.3~4.7 μm , especially NO_3^- showed high concentrations with a bimodal pattern at both fine and coarse particle modes. The acidification of atmospheric aerosols at Gosan area was contributed mostly by inorganic sulfuric and nitric acids, while the contribution by organic formic and acetic acids was only 1.6~6.4%. Furthermore, the neutralization of acidic species among atmospheric aerosols was performed mostly by NH_3 , CaCO_3 and MgCO_3 , especially the neutralization by NH_3 was high in fine particle mode, while that by CaCO_3 was relatively high in coarse particle mode.

요약: 제주도 고산지역에서 2010~2011년에 대기 에어로졸을 입경별로 채취하여 산성화와 중화 특성을 조사하였다. 인위적 기원의 NH_4^+ 와 nss-SO_4^{2-} 은 일반적으로 0.7~1.1 μm 의 극미세 입자에서 높은 농도를 보였으나, 황사 시에는 4.7~5.8 μm 의 조대입자 범위에서도 함께 농도가 높은 이산형 분포를 나타내어 황사와 비황사 간에 서로 다른 분포 패턴을 보였다. nss-Ca^{2+} 과 NO_3^- 은 3.3~4.7 μm 의 조대입자에서 높은 농도를 보였으며, 특히 NO_3^- 은 미세입자와 조대입자 영역에서 농도가 높은 이산형 분포를 나타내었다. 고산지역 대기 에어로졸의 산성화는 황산과 질산 등 무기산에 의한 영향이 대부분이며, 유기산인 포름산과 아세트산은 1.6~6.4% 정도 산성화에 기여하는 것으로 확인되었다. 또한 암모니아, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등이 대기 에어로졸의 산성 물질 중화에 주로 관여하고 있으며, 특히 암모니아에 의한 중화는 비황사와 황사 기간 모두 미세입자 영역에서 훨씬 더 높은 기여도를 보였으나, 탄산칼슘은 조대입자 영역에서 더 큰 중화 기여도를 보였다.

Key words: size-fractionated aerosols, ionic species, acidification, neutralization, Gosan site

★ Corresponding author

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

E-mail : changhee@jejunu.ac.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

대기 에어로졸은 시정을 감소시키는 주요 원인물질로 작용하고, 태양복사선을 흡수, 산란하여 기후변화를 야기시킨다.¹ 또 호흡기로 흡입되어 천식, 폐암 등 인체에 직접적인 피해를 유발한다. 그리고 입자크기(aerodynamic particle diameter, d_p)에 따라 침강특성과 물리적 성질이 다르고, 화학조성이나 발생 메커니즘, 환경에 미치는 영향도 확연히 다른 차이를 보인다. 대기 에어로졸은 직접 대기 중으로 배출된 1 차 입자와 대기 중에서 화학반응을 일으켜 생성된 2 차 입자를 포함하며, 입자크기에 따라 여과성 입자와 응축성 입자로 구분된다. 이 중 여과성 입자는 굴뚝에서 직접 고체나 입자 형태로 배출되지만, 응축성 입자는 주로 기체상으로 배출된 오염물질이 다시 고체나 액체로 전환된 초미세입자이다.^{2,3}

일반적으로 에어로졸에서 조대입자($d_p > 2.5 \mu\text{m}$)는 주로 지표면에서의 기계적 과정을 거쳐 생성되며, 대기 중에서의 체류시간이 비교적 짧고, 호흡 시 구강이나 코에서 대부분 걸러진다. 그러나 미세입자($d_p < 2.5 \mu\text{m}$)는 대기물질의 응축, 응집 등과 같은 화학적 과정을 거쳐서 생성된다.^{4,6} 특히 미세입자는 산업시설 등에서 배출된 NH_3 , SO_2 , NO_x 등의 산화에 의해 생성된 인위적 오염원의 영향을 받기 때문에 조대입자에 비해 더 복잡한 화학조성을 나타낸다.^{4,7} 또한 대부분 기체상 전구물질이 다양한 물리, 화학적 반응을 일으켜 생성된 물질들로 구성되어 있다. 주요 구성성분은 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , 유기탄소 등이며, 입자크기가 작고 상대적으로 표면적이 커서 용이하게 각종 중금속과 유해 오염물질들을 흡착할 수 있다.⁸ 또한 미세입자는 공기 중에 장기간 체류하기 때문에 발생원으로부터 먼 거리로 장거리 이동이 가능하여 국지적인 오염이 주변지역으로 넓게 광역화되는 경향을 보인다.⁹ 특히 직경 범위가 0.1~1.0 μm 인 극미세입자는 호흡성 분진으로 인체에 흡입될 때, 증기 상태의 탄소, 황산, 중금속을 흡착전달하는 매체역할을 하며, 폐 속으로 침투되어 인체에 악영향을 가중시킨다고 알려져 있다.¹⁰ 더욱이 산성 가스상 오염물질의 농도가 높은 도시지역의 경우, 미세입자에서 2 차 물질의 기여도가 높은 것으로 나타나고 있다.¹¹

이처럼 대기 미세먼지는 크기에 따라 물리적 성질, 화학 조성, 발생 기원 등 그 특성이 다르기 때문에 입자크기에 따라 구성 성분의 조성 및 입경별 분포를 비교할 필요가 있다. 그리고 대기 미세먼지의 실태 파악

이나 소멸기작을 설명하기 위해서는 이에 대한 물리적 특성과 화학조성을 파악해야 한다.¹²

대기층 하부에 존재하는 산성 침적물이나 광화학 산화물 등은 평균체류시간이 1 일~1 주일로 알려져 있으며, 이러한 오염물질들은 보통 수백~수천 km까지 이동한다.¹³ 특히 중국의 동부 지역은 세계에서 가장 빠르게 산업화가 진행 중이며 상당한 양의 대기오염물을 배출하고 있어서 이의 영향을 파악할 필요가 있다. 동북아시아의 동쪽 끝 지점에 위치한 우리나라는 중위도 편서풍 풍하 지역에 속해 있어서 아시아대륙은 물론 중국으로부터 장거리 수송되는 각종 대기오염물질의 영향을 많이 받고 있는 것으로 나타나고 있다.¹⁴ 우리나라는 이러한 월경(transboundary)성 오염물질의 영향을 많이 받고 있고, 이로 인해 대기 에어로졸의 관리에도 많은 어려움을 겪고 있다. 최근에 빈번하게 발생하고 있는 스모그 현상은 고농도 미세먼지에 기인하고 있으며, 대부분 중국에서 발생하여 한반도로 이동하고 있는 것으로 나타나고 있다.

본 연구에서는 대기 에어로졸을 입자크기별로 분리, 채취하여 입경별 화학조성과 그 특성을 비교하고자 하였다. 이를 위해 국내 배경지역인 제주도 고산지역에서 Cascade Impactor로 대기 에어로졸 시료를 입경별로 채취하였다. 그리고 에어로졸의 화학조성 분석을 통해 대기 입자상 물질의 입경별 조성 및 오염 특성을 조사하였다. 또한 수용성 이온성분 분석 결과로부터 황사와 비황사 에어로졸의 입경별 산성화 및 중화 특성을 비교하였다.

2. 연구 방법

2.1. 시료 채취

대기 에어로졸 시료는 제주도 서쪽 끝 지점에 위치한 고산측정소(33.17°N, 126.10°E)에서 채취하였다. 고산측정소가 위치한 고산지역은 주변에 오염원이 거의 없는 청정지역이며, 국내에서 대표적인 배경농도 지역이다. 측정소는 해발 72 m 높이의 해안가 언덕위에 위치하고 있고, 제주도 고층 레이더기상대로부터 서쪽 방향으로 약 300 m 떨어져 있다.¹⁵ 입경별 에어로졸 시료는 8-Stage Cascade Impactor (Thermo Andersen, Model 20-800, USA)와 membrane filter (SIBATA, TF filter T60A20, 80 mm, 또는 MCE, Germma Sterile, SF 15174, 80 mm)를 사용하여 채취하였다. Cascade Impactor는 입자크기에 따라 inlet (9.0 μm 이상), 1 단 (5.8~9.0 μm), 2 단 (4.7~5.8 μm), 3 단 (3.3~4.7 μm), 4 단

Table 1. Time table for the collection of atmospheric aerosol samples at Gosan site

Sampling sequence	Sampling period	
1st (Non-Asian Dust)	2010. 3/13 9:00~3/15 15:20	(54 hr 20 min)
2nd (Asian Dust)	2010. 3/20 9:00~3/21 13:00	(28 hr)
3rd (Non-Asian Dust)	2010. 5/1 9:00~5/4 9:00	(72 hr)
4th (Non-Asian Dust)	2010. 5/8 9:00~5/9 9:00	(24 hr)
5th (Non-Asian Dust)	2011. 3/19 19:15~3/21 9:00	(34 hr 45 min)
6th (Asian Dust)	2011. 5/1 11:30~5/3 9:30	(46 hr)
7th (Non-Asian Dust)	2011. 5/7 10:10~5/9 10:30	(48 hr 20 min)

(2.1~3.3 μm), 5 단(1.1~2.1 μm), 6 단(0.7~1.1 μm), 7 단(0.4~0.7 μm)의 총 8 단계로 분리, 채취할 수 있도록 구성되어 있다. 시료채취 시 유량은 초기 유속이 28.3 L/min이 되도록 설정하였다. 연구기간 동안 대기 에어로졸 시료는 2010년에 4회, 2011년에 3 회로 총 7 차례에 걸쳐 채취하였다(Table 1). 이 중 2010년 3월 20~21일, 2011년 5월 1~3일에는 황사가 발생하였고, 이 시기를 황사, 이를 제외한 나머지 기간을 비황사로 구분하였다. 에어로졸 필터는 향온·향습 데시케이터 내에서 향량이 되도록 약 48시간 건조시킨 후 시료 채취 전과 후의 무게차로부터 질량농도를 측정한 후 밀봉하여 분석 전까지 -20°C 냉동고에 보관하였다.

2.2. 에어로졸 시료 분석

2.2.1. pH 측정

입경에 따라 8 단계로 분리 채취한 에어로졸 시료는 분석 전까지 페트리디쉬(SPL life Science, PS, $90 \times 15 \text{ mm}$)에 넣어 테프론 테이프를 밀봉한 후 지퍼백에 넣고 -20°C 냉동고에 보관하였다. 필터는 반으로 이등분한 후 반쪽을 초순수에 침적시켜 수용성 이온성분을 용출하였다. 필터를 잘게 자른 후 에탄올 0.2 mL, 초순수 30 mL를 가하여 초음파 세척기에서 30 분, Shaker에서 1 시간 진탕하여 수용성 성분들을

용출시켰다. 용출액은 주사기 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm pore size)로 불용성 성분을 거른 후 여액 일부를 분취하여 pH, 전기전도도를 측정하였고, 나머지 용액을 이온성분 분석에 이용하였다. pH는 분취한 용액을 대략 25°C 향온이 되도록 온도를 조절한 후 pH 미터 (ORION, model 720A, USA)와 Combination pH Ross Electrode (ORION, model 81-02)를 사용하여 측정하였다. pH 미터는 pH 4.10 (25°C)과 pH 6.97 (25°C)의 Low ionic strength pH buffer (Thermo Scientific, Orion Application Solution)를 사용하여 사전에 보정한 후 시료 측정에 이용하였다.¹⁶

2.2.2. 이온성분 분석

에어로졸의 주요 이온성분들은 이온크로마토그래피법(IC)으로 분석하였다. NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 양이온 분석용 표준용액은 Aldrich사의 1 차 표준물질을 사용하여 조제하였다. 그리고 표준검정곡선은 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 표준용액을 사용하여 작성하였다. 또한 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 음이온 분석용 표준검정곡선은 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 표준용액을 사용하여 작성하였고, 표준용액은 Aldrich사의 1 차 표준물질(99.999% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 99.99% KNO_3 , 99.99% NaCl)을 사용하였다. 이러한 양이온과 음이온 분석 시의 IC 기기조건을

Table 2. Instrumental conditions for the ion chromatographic analysis

Instrumental	Cation	Anion	Organic acid
IC	Metrohm Modula IC (907 IC pump/732IC detector)	Metrohm Modula IC (907 IC pump/732IC detector)	Metrohm Modula IC (818 IC pump/819 IC detector)
Column	Metrosep C2-150 & Metrosep C4-150	Metrosep A-SUPP-4	Metrosep A SUPP 16-250
Eluent	2.0 mM nitric acid & 4.0 mM HNO_3	1.8 mM NaHCO_3 / 1.7 mM Na_2CO_3	0.75 mM NaOH / 7.5 mM Na_2CO_3
Suppressor	-	200 mM H_2SO_4	200 mM H_2SO_4
Flow rate	1.0 mL/min	0.7 mL/min	0.8 mL/min
Injection volume	100 μL & 50 μL	50 μL	100 μL

Table 3. Instrumental detection limit (IDL) and relative standard deviation (RSD) for the analysis of ionic species by ion chromatography (n = 7)

Species	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻
IDL (μg/L)	~11.9	~9.1	~14.1	~15.1	~14.8	~25.3
RSD (%)	~6.1	~3.1	~5.1	~6.5	~4.4	~7.2
Species	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻
IDL (μg/L)	~11.3	~8.0	~2.9	~4.1	~2.8	~2.7
RSD (%)	~3.2	~2.0	~2.5	~3.0	~1.8	~1.7

Table 2에 요약하였다. 그리고 IC의 기기검출한계 (IDL)는 최소농도의 표준용액을 7회 반복 분석 후 측정하였고, 기기검출한계(99% 신뢰수준)와 상대표준편차(RSD)는 Table 3과 같다.

2.2.3. 유기산 분석

극미량의 유기산 이온(HCOO⁻, CH₃COO⁻)과 F⁻ 이온은 미생물에 의한 분해를 방지하기 위하여 수용성 용출액 일부에 CHCl₃ 한 방울을 가하여 -20 °C에 냉동 보관한 시료를 이용하여 분석하였다. 냉동 시료는 4 °C 냉장실에서 녹인 후 이온크로마토그래피법으로 분석하였고, 표준검정곡선은 10~500 μg/L 범위의 표준용액을 사용하여 작성하였다. 이 때 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준물질 NaF (99.99%), CH₃COONa·3H₂O (99.9%), HCOONa (99%), CH₃SO₃Na (98%)를 사용하여 조제하였다. 이러한 유기산 이온 분석 시의 IC 기기조건을 Table 2에 수록하였고, 최소농도의 표준용액을 7회 반복 분석하여 측정된 IC 기기

검출한계(99% 신뢰수준)와 상대표준편차는 Table 3과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 대기 에어로졸 조성

3.1.1. 에어로졸의 입경별 조성

제주도 고산지역에서 대기 에어로졸을 입경별로 채취하여 분석한 주요 이온성분 농도를 Table 4에 나타내었다. 표에서 nss-SO₄²⁻는 비해양 황산 (non-sea salt sulfate)의 농도로 $[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - [Na^+] \times 0.251$ 식으로 계산하였고, nss-Ca²⁺은 비해양 칼슘의 농도로 식 $[nss-Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - [Na^+] \times 0.04$ 에 의해 계산한 농도이다.^{17,18} 또한 HCO₃⁻ 농도는 식 (1)에 의해 pH로부터 계산한 결과이다. 식에서 K_H는 CO₂의 물에 대한 용해평형상수(3.4×10^{-2} mol/L·atm), K₁은 H₂CO₃의 1차 산해리상수(4.2×10^{-7} mol/L)이며, P_{CO₂}는 CO₂의 부분압력(3.5×10^{-4} atm)이다.¹⁹

Table 4. Concentration of ionic species in size-fractionated aerosols during Non-Asian Dust periods

Species	Concentration (μg/m ³)								
	0.4~0.7 μm	0.7~1.1 μm	1.1~2.1 μm	2.1~3.3 μm	3.3~4.7 μm	4.7~5.8 μm	5.8~9.0 μm	9.0 μm up	Overall
pH	5.93	6.17	6.02	5.91	5.75	6.01	5.73	5.68	-
NH ₄ ⁺	0.38	0.81	0.31	0.13	0.06	0.04	0.04	0.05	1.82
Na ⁺	0.18	0.24	0.24	0.33	0.37	0.26	0.21	0.24	2.08
K ⁺	0.07	0.09	0.07	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.46
nss-Ca ²⁺	0.02	0.05	0.12	0.18	0.19	0.15	0.14	0.07	0.92
Mg ²⁺	0.004	0.01	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.01	0.20
nss-SO ₄ ²⁻	1.21	2.13	1.07	0.39	0.28	0.18	0.18	0.17	5.60
NO ₃ ⁻	0.16	0.42	0.56	0.72	0.73	0.45	0.46	0.44	3.94
Cl ⁻	0.04	0.11	0.14	0.25	0.37	0.25	0.27	0.21	1.64
HCO ₃ ⁻	0.26	0.45	0.26	0.45	0.32	0.40	0.18	0.13	2.45
F ⁻	0.004	0.001	0.007	0.005	0.010	0.007	0.005	0.007	0.05
HCOO ⁻	0.008	0.018	0.013	0.015	0.025	0.007	0.011	0.039	0.14
CH ₃ COO ⁻	0.005	0.004	0.004	0.003	0.010	0.004	0.004	0.010	0.04

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_H \cdot K_1 \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-11.3}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH}-11.3} \quad (1)$$

Table 4의 결과와 같이 이온성분의 농도는 $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{nss-Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{HCOO}^- > \text{F}^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$ 순으로 높게 나타났다. 이 중 nss-SO_4^{2-} 가 $5.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 가장 높은 농도를 나타내었고, 다음으로는 NO_3^- , NH_4^+ 농도가 각각 3.94 , $1.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. 반면에 토양기원의 nss-Ca^{2+} 은 $0.92 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 해양 기원의 Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 은 각각 2.08 , 1.64 , $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내었다. 또 미량의 HCOO^- , CH_3COO^- 유기산 이온 농도는 각각 0.14 , $0.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 나타내었다.

그리고 수용성 성분의 조성은 인위적인 기원의 2차 오염물질(nss-SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)이 67.3%로 가장 높은 함량을 나타내었고, 다음으로 해양 성분(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})이 23.2%의 조성비를 보였다. 반면에 토양 성분(nss-Ca^{2+})이 5.5%, 유기산(HCOO^- , CH_3COO^-)은 1.1%의 비율을 보여 이들의 조성비는 2차 오염물질과 해양성분들 보다는 훨씬 낮은 조성비를 나타내었다.

3.1.2. 황사 에어로졸의 입경별 조성

연구기간 중 2010년 3월 20일에는 고농도의 황사가 발생했으며, 19일에 몽골에서 발원하여 고비사막, 중국 북부 황토고원, 발해만, 산둥반도를 거쳐 우리나라로 이동하였다. 20일 새벽에 발해만과 중국 중부지방을 거쳐 우리나라로 이동한 황사는 오후에 백령도와 전남 지역을 시작으로 전국에 영향을 미쳤다. 중부와

남부지방에서도 매우 짙은 황사가 발생하였고 서울과 경기지역을 시작으로 빠르게 남동진하여 전국적으로 확대되었다. 20일 오후 8시에 흑산도의 1시간 평균 미세먼지(PM_{10}) 농도가 $2712 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 까지 상승하였다. 이 황사는 제주도에도 매우 높은 농도를 보였고, 고산측 정소에서 2010년 3월 20일 19시부터 21일 02시 사이에 $500\sim 1789 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 미세먼지농도가 관측되었고, 20일 22시에 시간 최대 $1789 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 를 기록하여 최근 들어 가장 강한 농도를 기록하였다.²⁰

또한 2011년 5월초에 발생한 황사는 1일부터 4일까지 우리나라에 영향을 미쳤다. 4월 28~30일에 고비사막, 내몽골고원과 만주에서 광범위하게 발생한 황사가 발해만과 서해로 이동하여 5월 1일부터 전국에 강하게 영향을 주었으며 4일 오후에 소멸되었다. 전국 주요도시 시간 최고 농도는 $486\sim 1027 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 수준이었으며, 특히 제주도(동홍동)에서 시간최고치가 $1027 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2일 12시)까지 상승하였다. 제주도 고산지역에서는 5월 1일 12시부터 3일 07시까지 $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상의 농도를 나타내었고, 2일 09시부터 16시까지 500~600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 황사가 관측되었다.²¹

이러한 2회의 황사시기에 채취한 입경별 에어로졸 시료의 주요 이온성분 농도를 Table 5에 나타내었다. 표의 결과와 같이 수용성 이온성분들의 농도는 $\text{nss-Ca}^{2+} > \text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^-$ 순으로 높게 나타났다. 이 중 특히 토양 기원의 nss-Ca^{2+} 이 $13.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비황사에 비해 14 배, NO_3^- 은 $10.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비황사에 비해 3 배 가까운 높은 증가율을 보였다. 또한 nss-SO_4^{2-} ,

Table 5. Concentration of ionic species in size-fractionated aerosols during Asian Dust periods

Species	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								Overall
	0.4~0.7 μm	0.7~1.1 μm	1.1~2.1 μm	2.1~3.3 μm	3.3~4.7 μm	4.7~5.8 μm	5.8~9.0 μm	9.0 μm up	
pH	6.84	6.90	7.10	7.33	7.38	7.11	7.29	7.01	-
NH_4^+	0.74	1.28	1.53	0.65	0.64	0.25	0.54	0.67	6.30
Na^+	0.20	0.16	0.46	0.81	0.92	0.40	0.89	1.03	4.88
K^+	0.19	0.20	0.24	0.20	0.17	0.13	0.15	0.14	1.42
nss-Ca^{2+}	0.21	0.29	1.02	2.81	2.82	1.68	2.35	1.97	13.2
Mg^{2+}	0.02	0.03	0.12	0.27	0.27	0.14	0.20	0.20	1.24
nss-SO_4^{2-}	1.07	1.94	2.17	1.54	1.42	0.81	1.45	1.37	11.8
NO_3^-	0.18	0.55	1.64	3.22	2.31	0.90	1.21	0.75	10.8
Cl^-	0.32	0.35	0.53	0.93	1.11	0.71	1.28	1.54	6.76
HCO_3^-	2.30	2.67	4.98	7.79	8.72	4.41	7.32	6.38	44.6
F^-	0.041	0.040	0.035	0.048	0.034	0.037	0.018	0.016	0.27
HCOO^-	0.127	0.109	0.086	0.152	0.082	0.085	0.069	0.086	0.79
CH_3COO^-	0.066	0.043	0.027	0.057	0.041	0.032	0.022	0.020	0.31

NH_4^+ 성분들 역시 농도가 각각 $11.77, 6.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 비황사에 비해 각 2, 3 배 정도로 농도가 상승하였다. 반면에 HCOO^- , CH_3COO^- 유기산 성분은 각각 $0.79, 0.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 농도를 나타내어 앞의 2 차 오염물질이나 토양기원 물질에 비해 훨씬 낮은 농도를 보였다. 또한 황사 시 이온성분 조성은 2 차 오염물질(nss-SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^-)이 전체의 50.0%를 차지하였다. 그리고 해염성분(Na^+ , Cl^- , Mg^{2+})은 22.3%, nss-Ca^{2+} 은 22.8%, 유기산 이온(HCOO^- , CH_3COO^-)은 1.9%를 차지하여 다른 성분들에 비해 토양기원의 nss-Ca^{2+} 조성비가 크게 증가하는 경향을 보였다.

3.1.3. 에어로졸 성분의 입경별 분포 특성

대기 에어로졸은 입자크기에 따라 다르지만 약 50% 정도가 수용성 성분으로 구성되어 있다. 수용성 이온성분은 에어로졸의 산성도에 영향을 미치며, 액상 상태에서 일어나는 중요한 화학반응속도를 결정하거나 구름이나 안개의 응결핵으로 작용할 수 있기 때문에 기후변화에도 중요한 역할을 한다.^{22,23}

일반적으로 대기 중 입자상 물질의 입경분포는 $1\sim 2 \mu\text{m}$ 를 경계로 하는 이산형 분포를 나타낸다. 그러

나 고온 연소 시 배출된 기체상 물질이 냉각, 응축되어 입자상으로 전환된 입자는 $0.08 \mu\text{m}$ 이하의 극미세 입자(*ultrafine particles*)를 형성하여 3 극 분포를 이루기도 한다. 3 극 분포는 직경이 $0.08 \mu\text{m}$ 이하인 응핵영역(*nucleation mode*), $0.08\sim 2 \mu\text{m}$ 의 축적영역(*accumulation mode*), $2\sim 3 \mu\text{m}$ 이상의 조대입자영역(*coarse mode*)으로 구분된다. 여기서 일반적으로 응핵영역과 축적영역의 분진들을 미세입자, 그 이상의 입자를 조대입자로 분류한다.²⁴

비황사와 황사 시기 에어로졸 성분의 입경별 분포를 Fig. 1에 비교하였다. 결과에서 보듯이 에어로졸 성분들은 대부분 황사 시에 농도가 크게 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 H^+ 은 비황사 시에 오히려 농도가 더 높아 다른 성분들과는 상반된 경향을 보이고 있다.

수용성 이온성분들의 입경별 농도를 보면 인위적 기원의 NH_4^+ , nss-SO_4^{2-} 은 $0.7\sim 1.1 \mu\text{m}$ 의 극미세 입자에 주로 높은 농도를 보였다. 일반적으로 2 차 오염물질인 황산염은 대기 중에서 SO_2 와 NH_3 가 중화반응을 일으켜 생성된 물질이 주류를 이룬다. 이는 SO_2 가 대기 중 H_2O 나 OH 라디칼과 반응하여 H_2SO_4 으로 전환

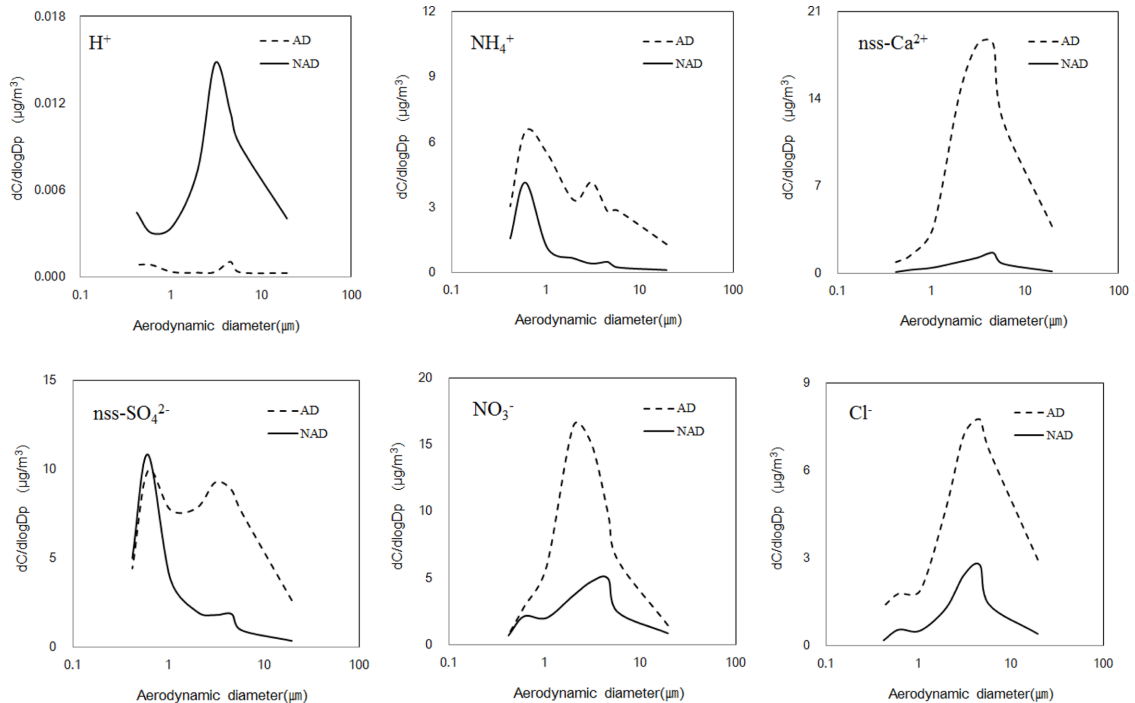


Fig. 1. Concentration variations of the major ionic species with relation to aerosol particle sizes for Non-Asian Dust (NAD) and Asian Dust (AD) periods.

되고, 다시 NH_3 와 중화반응을 일으켜 황산암모늄 형태로 바뀌기 때문이다.²⁵ 그러나 황사 시에는 nss-SO_4^{2-} 이 4.7~5.8 μm 의 조대입자 범위에서도 농도가 높은 이산형 분포를 나타내어 황사와 비황사 간에 현저한 차이를 나타내었다. 이처럼 조대입자 영역에서 높은 농도를 나타낸 것은 황사 시에 토양입자에 황산염이 흡착되거나 중화반응을 일으켜 CaSO_4 형태로 유입되었을 가능성이 있음을 암시하는 결과이다.²⁶

NH_4^+ 은 황사와 비황사 시에 모두 극미세 입자에서 높은 분포를 나타내었다. 그러나 황사 시에는 4.7~5.8 μm 의 조대 입자에서도 다소 농도가 증가하는 이산형 분포를 나타내었다. 이러한 현상은 황사 시 NH_3 가 조대 입자 표면에 흡착된 상태에서 산성물질과 반응을 일으키는 물리적 과정을 통해 조대입자로 이동되었기 때문인 것으로 추정된다.²⁷

nss-Ca^{2+} 과 NO_3^- 또한 3.3~4.7 μm 의 조대 입자에서 높은 농도를 나타내었다. 그리고 입경별 분포를 조사해 본 결과, nss-Ca^{2+} 은 대체적으로 조대입자 영역에서 높은 분포를 보였다. 그러나 NO_3^- 성분은 미세입자와 조대입자 영역에서 농도가 높은 이산형 분포를 나타내었다. NO_3^- 의 경우, 보통 0.1~1.0 μm 입경 범위에 대한 기여가 가장 큰 것으로 알려져 있다.²⁸ 그러나 본 연구에서는 미세입자보다는 조대입자에 더 많이 분포하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 황사 시에 질산과 토양의 탄산칼슘과의 반응에 의해 조대입자에서 질산염을 생성하기 때문으로 추정된다.^{29,30}

반면에 Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- 은 황사와 비황사 시 모두 동일하게 조대입자 영역에 분포되는 경향을 보였다. 그리고 HCO_3^- 성분 역시 황사 시에 현저하게 높은 농도 증가를 보였고, 조대입자 영역에 분포되어 H^+ 과는 상반된 입경분포 특성을 나타내었다.

3.2. 산성화 및 중화 특성

3.2.1. 산성화 특성

일반적으로 대기로 방출된 황산화물과 질소산화물은 산화반응을 거쳐 황산과 질산으로 전환된다. 그리고 암모니아나 토양의 염기성 물질과 반응하여 입상 황산염 또는 질산염 형태로 대기 에어로졸에 포함된다. 따라서 SO_4^{2-} 와 NO_3^- 의 농도를 측정하면 대략적으로 무기산인 황산과 질산의 산성화 기여도를 추정할 수 있다. 즉 분석한 모든 산성 음이온의 당량농도 합에 대한 SO_4^{2-} 과 NO_3^- 당량농도 비율을 비교함으로써 두 성분의 산성화 기여도를 평가할 수 있다. 이러한 방법으로 측정된 무기산 음이온의 기여율은

비황사 시에 98.3%이었고, 황사 시에는 93.5%를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 대기 에어로졸의 산성화는 거의 대부분 황산, 질산 등의 무기산에 의해 일어나고 있음을 확인할 수 있었다.³¹

또 유기산의 산성화 기여율을 위와 동일한 방법으로 조사해 보았다. 대기 중의 유기산은 지방족산, 올레핀산, 방향족산 등 100종 이상의 다양한 카복시산 형태로 존재하며, 이 중에서 가장 다량 성분은 포름산(HCOOH)과 아세트산(CH_3COOH)인 것으로 알려져 있다. 북미지역의 강수에서 두 유기산의 자유산성도에 대한 기여도 조사 결과를 보면, 산성화 기여율이 16~35% 정도이고 오염원이 없는 청정지역에서는 그 기여율이 증가하는 것으로 보고되고 있다.³² 유기산의 광화학 생성은 오존과 알켄의 반응에 의해 기체상에서, 그리고 액체상에서 알데히드의 가수분해에 의한 OH 라디칼과의 반응에 의해 구름입자에서 생성된다. 반면에 아세트산의 경우, 과산화아세틸 라디칼과 HO_2 또는 RO_2 라디칼의 반응에 의해서도 생성된다. 이들 유기산은 약전해질이기 때문에 부분적으로만 해리되며, 포름산의 경우 pH 3.74에서 약 50%, pH 4 이상에서 대부분 해리되고 pH 3 이하에서는 거의 해리되지 않는다. 또 아세트산 역시 약산 물질로 포름산보다도 더 낮은 산해리상수를 나타내고, pH 4 이하에서 포름산보다 용해도는 크나 pH 4 이상에서는 포름산이 해리도와 용해도가 더 큰 성질을 나타낸다. 그리고 일반적으로 발생기원이 식물 등의 천연기원일 때는 이 두 물질이 비교적 일정한 혼합비를 나타내지만 소각 등에 의해서 그 비율이 달라지는 경향을 보인다.³² 본 연구에서 유기산 음이온인 HCOO^- 와 CH_3COO^- 의 당량농도를 기준으로 산성화 기여율을 조사해 본 결과, 비황사 입자에서 두 성분들에 의한 산성화도는 각각 1.3%와 0.3%로 무기산에 비해 훨씬 낮은 기여도를 나타내었다. 그리고 황사 입자에서 두 성분에 의한 산성화 기여도는 각각 4.9%와 1.5%로 비황사 시에 비해 다소 높은 차이를 보였다.

이러한 결과로 미루어 보아 대기 에어로졸의 산성화는 주로 황산과 질산의 무기산 음이온들에 의해 좌우되고, 약산인 유기산이 산성화에 미치는 영향은 상대적으로 낮음을 알 수 있었다. 특히 유기산의 경우 무기산에 비해 훨씬 약산이고, 그 양도 아주 적을 뿐만 아니라 토양이나 수계, 식물의 표면에서 미생물의 활동으로 쉽게 생분해되기 때문에 대기 에어로졸에 미치는 산성화 효과는 미미하게 나타나는 것으로 보인다.

3.2.2. 중화 특성

수용성 이온성분들 중에서 산성 음이온과 염기성 양이온의 농도를 비교하여 에어로졸의 중화 특성을 조사하였다. 에어로졸의 수용성 성분들은 산성과 염기성 이온들로 구성되어 있어서 이들의 당량농도 합을 상호 비교하면 산성화 및 중화 특성을 유추할 수 있다. 대기 중의 산성 물질들은 대부분 NH_3 , CaCO_3 , MgCO_3 등과 같은 염기성 물질에 의해 중화되며, 이 중 NH_3 , CaCO_3 이 주로 중화에 기여하고 있는 것으로 알려져 있다.³³⁻³⁶

이를 확인하기 위하여 본 연구에서는 수소이온과 염기성 양이온의 당량 농도 합과 산성 음이온 당량 농도 합을 서로 비교하였다. 그 결과 Table 6의 결과

와 같이 비황사 시에는 두 양이 조대입자($d_p > 2.1 \mu\text{m}$)에서 각각 0.075 , $0.097 \mu\text{eq/m}^3$, 미세입자($d_p < 2.1 \mu\text{m}$)에서는 각각 0.099 , $0.127 \mu\text{eq/m}^3$ 로 양이온과 음이온 당량농도 합이 서로 비슷한 수준을 나타내었다. 그러나 황사 시에는 이들 두 양이 조대입자에서 각각 0.823 , $0.853 \mu\text{eq/m}^3$, 미세입자에서 각각 0.286 , $0.319 \mu\text{eq/m}^3$ 로 비황사에 비해 조대입자에서 훨씬 더 큰 당량농도를 나타내었고, 두 당량농도 합은 비슷한 수치를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 고산지역 대기 미세입자는 대체적으로 이들 분석 성분들에 의해 산성화와 중화 반응이 일어나고 있음을 알 수 있다.

또한 수소이온과 주요 양이온의 당량농도 합($[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{nss-Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$)과 주요 음이온 당량농도

Table 6. Sums of equivalent concentrations ($\mu\text{eq/m}^3$) of basic cations and acidic anions in coarse and fine particles for Non-Asian Dust (NAD) and Asian Dust (AD) periods

Period	Coarse particle ($d_p > 2.1 \mu\text{m}$)				Fine particle ($d_p < 2.1 \mu\text{m}$)			
	Cation		Anion		Cation		Anion	
NAD	H^+	0.0085	nss-SO_4^{2-}	0.025	H^+	0.0026	nss-SO_4^{2-}	0.092
	NH_4^+	0.018	NO_3^-	0.045	NH_4^+	0.083	NO_3^-	0.018
	nss-Ca^{2+}	0.036	HCOO^-	0.002	nss-Ca^{2+}	0.010	HCOO^-	0.001
	Mg^{2+}	0.013	CH_3COO^-	0.0005	Mg^{2+}	0.04	CH_3COO^-	0.0002
			HCO_3^-	0.024			HCO_3^-	0.016
	Total	0.075	Total	0.097	Total	0.099	Total	0.127
AD	H^+	0.0004	nss-SO_4^{2-}	0.137	H^+	0.0004	nss-SO_4^{2-}	0.108
	NH_4^+	0.153	NO_3^-	0.135	NH_4^+	0.196	NO_3^-	0.038
	nss-Ca^{2+}	0.581	HCOO^-	0.011	nss-Ca^{2+}	0.076	HCOO^-	0.007
	Mg^{2+}	0.089	CH_3COO^-	0.003	Mg^{2+}	0.014	CH_3COO^-	0.002
			HCO_3^-	0.567			HCO_3^-	0.163
	Total	0.823	Total	0.853	Total	0.286	Total	0.319

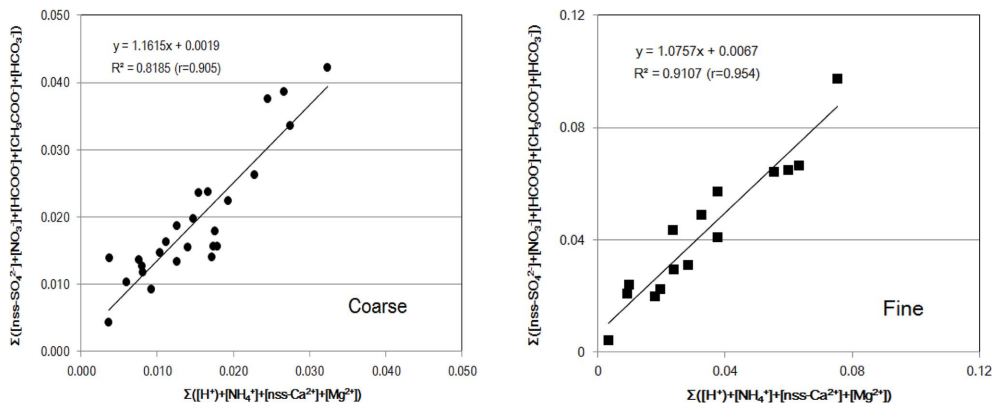


Fig. 2. Correlations between the sums of major anionic and cationic species in coarse and fine particles for Non-Asian Dust periods.

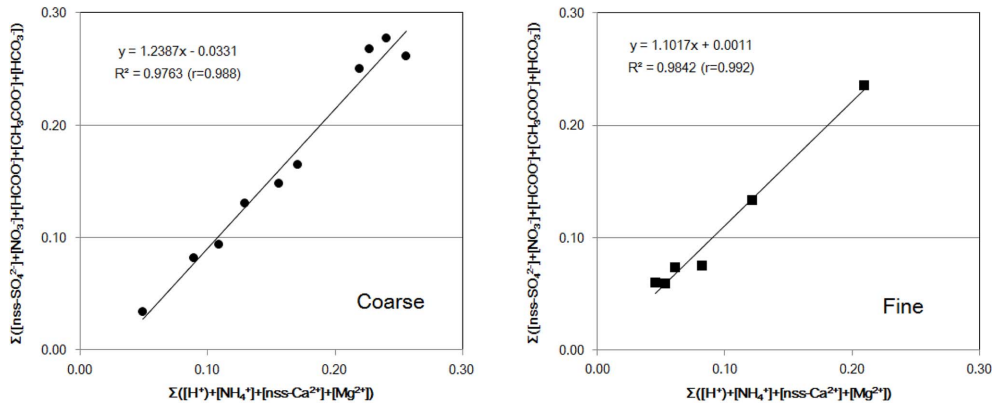


Fig. 3. Correlations between the sums of major anionic and cationic species in coarse and fine particles for Asian Dust periods.

합 $([nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [HCOO^-] + [CH_3COO^-] + [HCO_3^-])$ 간의 상관관계를 비교하여 이들 성분들이 중화 반응에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 2~3의 결과와 같이 두 당량농도 합 간의 상관계수(r)는 비황사 시에 조대입자와 미세입자에서 각각 0.905, 0.954, 황사 시에 각각 0.988, 0.992로 모두 양호한 상관성을 보이고 있다. 또 회귀분석 추세선의 기울기 역시 비황사 시에는 조대입자와 미세입자에서 각각 1.1615, 1.0757, 황사 시에는 각각 1.2387, 1.1017로 상관계수가 1에 가까운 값을 보이고 있어서 이들 성분들에 의한 중화기여도가 크을 알 수 있었다. 이러한 결과들을 종합해 보면, 고산지역 대기 에어로졸의 산성화는 주로 무기산인 황산과 질산이 영향을 미쳤으며, 이의 중화에는 암모니아, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등이 관여하고 있음을 알 수 있었다.

주요 염기성 물질인 NH_3 , $CaCO_3$ 두 물질이 중화반응에 미치는 영향을 비교하기 위하여 중화인자 (neutralization factor, NF)를 구하였다. 중화인자는 다음의 식 (2)와 (3)으로부터 구하여 그 정도를 평가하였다.^{33,37}

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

$$NF_{Ca^{2+}} = \frac{[nss-Ca^{2+}]}{[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [HCOO^-] + [CH_3COO^-]} \quad (3)$$

식에서 $[nss-SO_4^{2-}]$, $[NO_3^-]$, $[HCOO^-]$, $[CH_3COO^-]$, $[NH_4^+]$, $[nss-Ca^{2+}]$ 는 각 성분의 당량농도이다. 대기 에

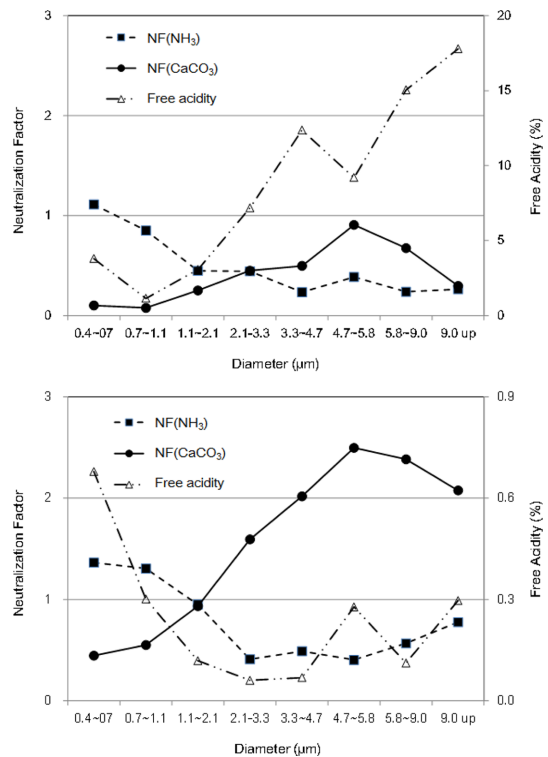


Fig. 4. Variations of neutralization factor and free acidity with relation to aerosol particle sizes for Non-Asian Dust (upper) and Asian Dust (lower) periods.

어로졸의 입경별 이온농도 분석 결과로부터 위 식에 의해 중화인자를 구하여 주요 염기성 인자들에 의한 중화율을 비교하였다. 그리고 식 (4)에 의해 자유산도 (free acidity)를 구하여 그 결과를 Fig. 4에 도시하였다.

Table 7. Neutralization factors (NF) by ammonia and calcium carbonate in coarse and fine particles during Non-Asian Dust and Asian Dust periods.

Period	NF _{NH₃}		NF _{CaCO₃}	
	Coarse	Fine	Coarse	Fine
Non-Asian Dust	0.25	0.75	0.50	0.09
Asian Dust	0.53	1.26	2.03	0.49

Free Acidity (%) =

$$\frac{[H^+]}{[nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [HCOO^-] + [CH_3COO^-]} \times 100 \quad (4)$$

Fig. 4의 결과와 같이 NH₃에 의한 중화인자는 에어로졸의 입자크기에 따라 비황사와 황사 모두 미세입자에서 훨씬 더 높은 기여율을 보이고, 입자크기가 커질수록 그 기여도가 낮아지는 경향을 보이고 있다. 또 암모니아의 중화인자는 Table 7과 같이 비황사 기간에 조대입자에서 0.25, 미세입자에서 0.75이고, 황사기간에는 조대입자에서 0.53, 미세입자에서 1.26로 암모니아는 조대입자에 비해 미세입자에서 훨씬 더 큰 중화 기여도를 나타내었다. 반면에 CaCO₃에 의한 중화율은 Fig. 4의 결과와 같이 비황사와 황사 기간 모두 조대입자에서 더 높은 기여율을 보이고 입자크기가 작아질수록 그 기여도가 크게 낮아지는 특징을 나타내었다. 또한 탄산칼슘에 의한 중화인자는 비황사 기간에 조대입자에서 0.50, 미세입자에서 0.09, 황사기간에는 조대입자에서 2.03, 미세입자에서 0.49로 암모니아와는 상반된 양상을 보이고 있다. 탄산칼슘은 암모니아와 달리 미세입자보다 조대입자에서 더 큰 중화 기여도를 나타내었고, 특히 황사기간에 탄산칼슘에 의한 중화도가 조대입자에서 현저하게 증가하는 경향을 보였다.

이러한 결과들로 보아 산성물질의 중화는 미세입자에서는 주로 암모니아에 의해 일어나고, 조대입자에서 중화는 탄산칼슘에 의해 더 잘 일어나고 있음을 알 수 있었다. 또 황사 시에 조대입자에서 탄산칼슘에 의한 중화율이 현저하게 증가하는 특징을 보이는 것으로 확인되었다.

4. 결 론

국내 배경지역인 제주도 고산측정소에서 대기 에어로졸을 입경별로 채취하여 산성화와 중화 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

인위적 기원의 NH₄⁺, nss-SO₄²⁻은 0.7~1.1 μm의 극

미세 입자에 주로 높은 농도를 보였다. 그러나 황사 시에는 4.7~5.8 μm의 조대입자 범위에서도 농도가 높은 이산형 분포를 나타내어 황사와 비황사 간에 현저한 차이를 나타내었다. 그리고 nss-Ca²⁺과 NO₃⁻은 3.3~4.7 μm의 조대입자에서 농도가 높고, nss-Ca²⁺은 조대입자 영역에서 NO₃⁻은 미세입자와 조대입자 영역에서 농도가 높은 이산형 분포를 나타내었다. 그러나 황사 시에는 두 성분 모두 조대입자에서 농도가 크게 상승하였고, 이러한 원인은 질산이 토양 탄산칼슘과 반응하여 질산염을 생성하기 때문인 것으로 추정된다.

대기 에어로졸의 산성화는 거의 대부분 황산, 질산 등의 무기산에 의해 일어나고 있으며, 포름산과 아세트산에 의한 유기산이 산성화에 미치는 영향은 1.6~6.4%의 범위로 무기산에 비해 그 영향이 훨씬 낮은 것으로 확인되었다.

고산지역 대기 에어로졸에서 산성물질의 중화에는 주로 암모니아, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등이 관여하고 있음을 알 수 있었다. 이 중 NH₃에 의한 중화는 비황사와 황사 기간 모두 미세입자에서 훨씬 더 높은 기여율을 보이고 입경이 커질수록 기여도가 낮아지는 경향을 보였다. 반면에 CaCO₃에 의한 중화율은 미세입자보다 조대입자에서 더 큰 중화 기여도를 보였고, 특히 황사기간에 조대입자에서 탄산칼슘에 의한 중화도가 현저하게 증가하는 특징을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2014학년도 제주대학교 학술진흥연구비 지원사업에 의하여 연구되었음.

References

1. Y. J. Kim, K. W. Kim, S. D. Kim, B. K. Lee and J. S. Han, *Atmos. Environ.*, **40**, 593-605 (2006).
2. J. H. Woo, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **25**(6), 579-593 (2009).
3. I. Colbeck, "Environmental Chemistry of Aerosols", p16, Blackwell Publishing Ltd., U.K., 2008.
4. P. McMurry, M. Shepherd and J. Vickery, "Particulate Matter Science for Policy Makers; a NARSTO Assessment (Chapter 3)", p103, Cambridge University Press, U.K., 2004.
5. J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, "Atmospheric Chemistry and Physics", p408, John Wiley & Sons, Inc., New

- York, U.S.A., 1998.
6. G. T. Wolff, P. E. Korsog, N. A. Kelly and M. A. Ferman, *Atmos. Environ.*, **19**(8), 1341-1349 (1985).
 7. G. Hwang, M. Lee, B. Shin, G. Lee, J. Lee and J. Shim, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **24**(5), 501-511 (2008).
 8. Z. He, Y. J. Kim, K. O. Ogunjobi, J. E. Kim and S. Y. Ryu, *Atmos. Environ.*, **38**, 1795-1800 (2004).
 9. H. J. Shin, T. J. Lee and D. S. Kim, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **12**(1), 67-77 (1996).
 10. D. J. Na and B. K. Lee, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **16**(1), 23-35 (2000).
 11. S. H. Lee, B. W. Kang, I. J. Yeon, J. R. Choi, H. P. Park, H. S. Lee and B. Y. Cho, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **28**(5), 595-605 (2012).
 12. M. S. Oh, T. J. Lee and D. S. Kim, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **25**(2), 108-121 (2009).
 13. S. Hatakeyama, K. Murano, F. Sakamaki, H. Mukai, H. Bandow and Y. Komazaki, *Water, Air, and Soil Pollution*, **130**, 373-378 (2001).
 14. J. S. Han, Y. M. Kim, J. Y. Ahn, B. J. Kong, J. S. Choi, S. U. Lee and S. J. Lee, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **22**(1), 99-106 (2006).
 15. K. J. Kim, S. H. Lee, D. R. Hyeon, H. J. Ko, W. H. Kim and C. H. Kang, *Anal. Sci. Technol.*, **27**(1), 1-10 (2014).
 16. D. E. Lee, W. H. Kim, E. K. Jo, J. H. Han, C. H. Kang and K. H. Kim, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, **27**(5), 603-613 (2011).
 17. K. F. Ho, S. C. Lee, C. K. Chan, J. C. Yu, J. C. Chow and X. H. Yao, *Atmos. Environ.*, **37**(1), 31-39 (2003).
 18. M. Nishikawa, S. Kanamori, N. Kanamori and T. Mizoguchi, *Sci. Tot. Environ.*, **107**, 13-27 (1991).
 19. A. Avila, *Atmos. Environ.*, **30**(9), 1363-1373 (1996).
 20. Korea Meteorological Administration, Press Release (2010.03.21), Republic of Korea.
 21. National Institute of Environmental Research, Asian Dust Report (2011.05.13), Republic of Korea.
 22. J. Liang and M. Z. Jacobson, *J. Geo. Res.*, **104**(D11), 13749-13769 (1999).
 23. W. C. Keene and D. L. Savoie, *Geo. Res. Lett.*, **25**(12), 2181-2184 (1998).
 24. J. C. Chow, *Air & Waste Manage. Assoc.*, **45**, 324-382 (1995).
 25. B. W. Kang, H. S. Lee and H. K. Kim, *J. Kor. Air Poll. Res. Assoc.*, **13**(5), 333-343 (1997).
 26. A. Sirois and W. Fricke, *Atmos. Environ. Part A.*, **26**(4), 593-607 (1992).
 27. S. G. Yeatman, L. J. Spokes and T. D. Jickells, *Atmos. Environ.*, **35**(7), 1321-1335 (2001).
 28. B. R. Appel, E. L. Kothny, E. M. Hoffer, G. M. Hidy and J. J. Wesolowski, *Environ. Sci. Technol.*, **12**(4), 418-425 (1978).
 29. X. Yao, A. P. S. Lau, M. Fang, C. K. Chan and M. Hu, *Atmos. Environ.*, **37**(21), 2991-3000 (2003).
 30. H. Zhuang, C. K. Chan, M. Fang and A. S. Wexler, *Atmos. Environ.*, **33**(26), 4223-4233 (1999).
 31. S. B. Hong, W. H. Kim, H. J. Ko, S. B. Lee, D. E. Lee and C. H. Kang, *Atmos. Res.*, **101**(1-2), 427-437 (2011).
 32. J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, "Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change", p287-358, Wiley, New Jersey, 1998.
 33. J. N. Galloway and W. C. Keene, *Tellus*, **41B**, 427-443 (1989).
 34. D. R. Hyeon, J. M. Song, K. J. Kim, W. H. Kim, C. H. Kang and H. J. Ko, *Anal. Sci. Technol.*, **27**(4), 213-222 (2014).
 35. D. E. Lee, W. H. Kim, E. K. Jo, J. H. Han, C. H. Kang and K. H. Kim, *Kor. J. Atmos. Environ.*, **27**(5), 603-613 (2011).
 36. K. J. Kim, S. H. Lee, D. R. Hyeon, H. J. Ko, W. H. Kim and C. H. Kang, *Anal. Sci. Technol.*, **27**(1), 1-10 (2014).
 37. C. H. Kang, W. H. Kim, H. J. Ko and S. B. Hong, *Atmos. Res.*, **94**(2), 345-355 (2009).