Printed in the Republic of Korea

ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY
Vol. 29, No. 5, 209-218, 2016

http://dx.doi.org/10.5806/AST.2016.29.5.209

Composition and emission characteristics of fine particulate matters at the 1100 Site of Mt. Halla during 2011-2012

Jung-Min Song, Jun-Oh Bu, Won-Hyung Kim, Hee-Jung Ko[1] and Chang-Hee Kang★

Department of Chemistry and Cosmetics, Jeju National University, Jeju 63243, Korea
[1]Environmental Meteorology Research Division, National Institute of Meteorological Sciences, Jeju 63568, Korea
(Received August 11, 2016; Revised October 4, 2016; Accepted October 10, 2016)

한라산 1100고지 대기 미세먼지의 조성 및 배출 특성: 2011~2012년 측정

송정민 · 부준오 · 김원형 · 고희정[1] · 강창희★

제주대학교 화학 · 코스메틱스학과, [1]국립기상과학원 환경기상연구과
(2016. 8. 11. 접수, 2016. 10. 4. 수정, 2016. 10. 10. 승인)

Abstract: PM_{10} and $PM_{2.5}$ samples were collected at the 1100 site of Mt. Halla in Jeju Island during 2011~2012, and their ionic and elemental species were analyzed, in order to investigate the characteristics of emission sources as well as aerosol compositions. The mass concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ were 22.0±13.1 μg/m^3 and 11.3±6.1 μg/m^3, respectively, showing 2.4~2.6 times lower than those of the capital city area of Korea. The composition ratios of major secondary pollutants (nss-SO_4^{2-}, NH_4^+, and NO_3^-) were the highest as 85.5 % for PM_{10} and 91.3 % for $PM_{2.5}$, and followed by the order of marine (Na^+, Cl^-, and Mg^{2+}), organic acid ($HCOO^-$ and CH_3COO^-), and soil (nss-Ca^{2+}) sources. Among the elemental species in PM_{10}, soil-originated components (Al, Fe, and Ca) were consisted of 50.9 %, which was higher proportion than marine and anthropogenic elements. The acidification of the fine particulate matters was found to be influenced mostly by sulfuric and nitric acids, and these acids were mainly neutralized by calcium carbonate in PM_{10} and by ammonia in $PM_{2.5}$. The clustered back trajectories showed that 47 % of total air mass inflows was from the China, and the concentrations of NO_3^- and nss-Ca^{2+} were especially high corresponding to the inflows.

요 약: 제주도 한라산 1100고지에서 2011~2012년에 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 미세먼지를 채취하여 이온 및 원소 성분을 분석한 결과로부터 대기 미세먼지 조성과 배출원 특성을 조사하였다. 연구기간의 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 질량농도는 각각 22.0±13.1 μg/m^3, 11.3±6.1 μg/m^{3}로 수도권지역의 2.4~2.6 배 낮은 수준을 보였다. 2차 오염물질(nss-SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^-)의 조성은 PM_{10}과 $PM_{2.5}$에서 각각 85.5 %, 91.3 %로 가장 높았고, 다음으로 해양기원 성분(Na^+, Cl^-, Mg^{2+}), 유기산 이온($HCOO^-$, CH_3COO^-), 토양성분(nss-Ca^{2+}) 순으로 높은 조성비를 나타내었다. 또한 PM_{10} 원소성분은 토양기원 성분들(Al, Fe, Ca)이 50.9%로 해양기원 및 인위적

★ 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.

기원 성분에 비해 더 높은 경향을 보였다. 미세먼지의 산성화에는 주로 황산과 질산이 영향을 미치고, 이들 무기산의 중화에는 $PM_{2.5}$에서 주로 암모니아, PM_{10}에서 주로 탄산칼슘에 의해 일어나는 것으로 조사되었다. 역궤적 군집분석에 의해 기류 유입경로를 확인한 결과 47 %가 중국대륙으로부터 유입되었고, 특히 NO_3^-과 nss-Ca^{2+} 성분은 중국에서 기류가 유입되었을 때 높은 농도를 나타내었다.

Key words: 1100 site of Mt. Halla, PM_{10}, $PM_{2.5}$, back trajectory

1. 서 론

대기 에어로졸은 분진, 미스트, 흄, 스모그 등 다양한 형태로 각종 화학물질을 포함하며, 대기 중에서 일어나는 여러 화학반응의 주요 인자이다. 그리고 지구에 도달하는 태양빛을 직간접적으로 흡수하거나 산란시킴으로써 지구 복사 평형에 영향을 미치고, 시정을 악화시키는 원인이 되기도 한다.[1-3]

일반적으로 대기 에어로졸은 공기역학적 직경(aerodynamic particle diameter) 크기에 따라 TSP, PM_{10}, $PM_{2.5}$, $PM_{1.0}$ 등으로 구분하며, 이 중 PM_{10}를 미세먼지, $PM_{2.5}$를 초미세먼지로 분류하고 있다.[4] 대기 에어로졸은 크기에 따라 배출원과 물리, 화학적 특성이 다르고 인체 위해성도 달라진다. PM_{10} 미세먼지는 주로 토양, 해염 등 기계적 분쇄과정에서 발생하는 물질들로 구성되어 있다.[5-7] 반면에 $PM_{2.5}$ 초미세먼지는 주로 자동차, 산업시설 등에서 배출된 위해성 2차 오염물질들을 포함한다. 그리고 대기 중에 장기간 체류하기 때문에 발생원으로부터 수백~수천 km까지 장거리 수송이 가능하여 주변지역으로 넓게 확산되는 경향을 보인다.[8-11] 이러한 위해성 때문에 최근에는 PM_{10}보다도 $PM_{2.5}$, $PM_{1.0}$에 대한 관심이 고조되고 있다. 미국 EPA에서는 1997년부터 PM_{10} 외에도 $PM_{2.5}$의 기준을 설정하여 관리해오고 있고, 우리나라에서도 1995년에 PM_{10} 미세먼지에 이어 2015년부터는 $PM_{2.5}$ 초미세먼지 기준을 신설하여 관리하고 있다.[12]

우리나라 대기질은 아시아대륙에서 편서풍을 타고 유입되는 월경(trans-boundary)성 오염물질의 영향을 많이 받고 있어서 관리에 어려움을 겪고 있다. 최근에 빈번하게 발생하고 있는 고농도 미세먼지 역시 중국에서 발생한 연무가 크게 영향을 미치는 것으로 나타나고 있다. 제주도는 한반도와 100 km, 중국과 500 km, 일본과 250 km 이상 떨어진 청정지역으로 아시아대륙에서 장거리 수송된 대기오염물질의 영향을 모니터링하는데 유리한 조건을 갖추고 있다.[13]

장거리 수송 대기오염물질의 영향을 평가하기 위해서는 주변에 오염원의 영향이 없고 고도가 높은 대기경계층(planetary boundary layer)의 대기질 측정이 필요하다. 이를 위해 항공기를 이용하여 황사 등 월경성 대기오염물질의 이동경로인 지상 1~3 km에서 측정이 수행되고 있다. 최근 항공기를 이용하여 대기 미세먼지의 화학조성을 준실시간으로 측정하기 위한 연구도 일부 연구자들에 의해 시도되고 있다.[14] 그러나 이러한 고도에서의 측정은 과다한 비용 등의 문제로 대부분 단기적인 집중측정에 의존하고 있으며, 지속적으로 상시 측정 데이터를 확보하는 데 어려움이 따른다. 이러한 이유로 국내에서는 아직 배경지역 대기경계층에서 월경성 대기오염물질을 측정하기 위한 연구가 거의 이루어지지 못하고 있다.

제주도 한라산 1100 고지는 청정지역 해발 1100 m에 위치하여 대기경계층 상부를 통해 이동하는 월경성 대기오염물질의 거동을 파악할 수 있는 적합한 입지조건을 갖추고 있다.[15] 본 연구에서는 국내 배경지역 대기경계층 상층부에 위치한 한라산 1100고지에서 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 미세먼지를 채취하여 화학조성을 분석하였다. 그리고 그 결과를 기초로 대기 미세먼지의 오염 특성과 배출원 특성을 검토하고, 중국에서 장거리 수송된 오염물질이 미세먼지에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 연구 방법

2.1. 시료 채취

PM_{10}, $PM_{2.5}$ 미세먼지 시료는 제주도 한라산 1100 고지 측정소(33°21'N, 126°27'E)에서 테프론 필터(Zefluor™ PTFE 47 μm, 2.0 μm, Pall Co., USA)를 장착한 $PM_{10}/PM_{2.5}$ Sequential Air Sampler (PMS-103, APM Engineering, Korea)로 채취하였다. 이 때 테프론 필터는 시료채취 전에 실험실에서 데시케이터 48시간 이상 건조시킨 후에 사용하였다. 시료 채취 유속은 MFC (Mass Flow Controller)에 의해 16.7 L/min을 유지하였다. 채취된 시료는 데시케이터에서 항량이 될 때까지(48~96시간) 실험실에서 건조 후 미량저울

(XP205, Mettler Toledo, USA)로 무게를 측정하였다.[16]

수용성 필터 시료는 2011년 1월부터 2012년 12월까지 3일 간격, 24시간 단위로 PM_{10} 총 209개, $PM_{2.5}$ 총 174 개를 채취하였다. 이 중 황사일, 연무일, 박무일, 강수일(3 mm 이상)을 제외한 비현상일의 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 시료를 각각 117 개와 92 개를 선택하여 이용하였다. 현상일은 기상청 제주도 고산기상대 '지역별상세관측(AWS)자료'를 기초로 연무, 황사, 박무일을 확인하였고, 강우량은 측정지점에서 가장 가까운 한라산 '어림목'의 관측 자료를 이용하였다.

2.2. 대기 미세먼지 분석

2.2.1. 이온성분 분석

채취된 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 시료는 전처리 과정을 걸친 후, 이온크로마토그래피법(IC)으로 분석을 하였다. 먼저 PM_{10} 시료 필터를 이등분하여 각각 이온과 원소성분 분석에 이용하였고, $PM_{2.5}$ 시료는 필터 전체를 이온성분 분석에 사용하였다. 수용성 이온 성분 시료전처리는 채취한 시료 필터에 에탄올 0.2 mL 정도를 가하여 습윤시킨 후, 초순수 30 mL를 가하고 초음파추출기(Power Sonic 520, Hwashin Tech, Korea)와 진탕기(VS-202P, Vision Scientific Co., Ltd., Korea)에서 90분 동안 용출하였다. 위와 같이 용출된 시료는 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm)로 불용성 성분을 거른 후 여액을 이온성분 분석에 사용하였다.

주요 양이온(NH_4^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) 성분 분석은 스위스 Metrohm사의 Modula IC와 Metrosep C4-150 분리관을 사용하였다. 음이온(SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-) 분석 역시 스위스 Metrohm사의 Modula IC 및 Metrosep A-SUPP-5 분리관을 사용하였고, 분리조건은 *Table* 1과 같다. 양이온과 음이온 분석 표준검정곡선은 0.1~5.0 μg/mL 농도의 표준용액을 사용하였고, 표준용액은 Aldrich사의 1차표준물질(99.999 % $(NH_4)_2SO_4$, 99.99 % KNO_3, 99.99 % NaCl) 또는 AccuStandard사의 1000 μg/mL 표준용액을 희석하여 조제하였다.

또한 유기산 이온($HCOO^-$, CH_3COO^-)과 미량 성분인 F^-, $CH_3SO_3^-$은 스위스 Metrohm사의 Modula IC와 Metrosep A-SUPP-16 분리관을 사용하여 *Table* 1의 조건으로 분석하였다. 이 때 표준검정곡선은 HCOONa와 CH_3COONa (Aldrich, 99.9 %)를 10~500 ng/mL의 농도 범위로 조제한 표준용액을 사용하여 작성하였다. IC 분석 시 기기검출한계(IDL)는 최소농도의 표준용액을 7회 반복 분석하여 표준편차와 Student-t (98 % 신뢰수준)로부터 계산하였고, 분석 정밀도는 변동계수(CV, coefficient of variation)를 계산하여 확인하였다. 이렇게 산출한 IC 기기검출한계(IDL)와 변동계수는 *Table* 2와 같다.

2.2.2. 원소성분 분석

PM_{10}과 $PM_{2.5}$의 원소성분은 US EPA의 'Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air (Method IO-3)' 방법에 따라

Table 1. Instrumental conditions for the ion chromatographic analysis.

Instrumental	Cation	Anion	Organic acid
IC	Metrohm Modula IC (818 IC pump/819IC detector)	Metrohm Modula IC (818 IC pump/819IC detector)	Metrohm Modula IC (818 IC pump/819 IC detector)
Column	Metrosep C4-150	Metrosep A-SUPP-5	Metrosep A SUPP 16-250
Eluent	4.0 mM HNO_3	1.0 mM $NaHCO_3$/3.2 mM Na_2CO_3	25.0 mM NaOH/3.0 mM Na_2CO_3
Suppressor	–	100 mM H_2SO_4	200 mM H_2SO_4
Flow rate	1.0 mL/min	0.7 mL/min	0.7 mL/min
Injection volume	50 μL	50 μL	100 μL

Table 2. Instrumental detection limit (IDL) and coefficient of variation (CV) 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)	0.9~11.9	2.2~9.1	5.3~14.1	4.6~15.1	2.4~14.8	8.1~25.3
CV(%)	1.8~6.1	2.4~3.1	4.2~5.1	4.3~6.5	3.6~4.4	2.2~7.2
Species	NO_3^-	Cl^-	F^-	$HCOO^-$	CH_3COO^-	$CH_3SO_3^-$
IDL(μg/L)	9.0~11.3	2.2~8.0	0.3~1.0	1.0~1.4	1.2~3.2	0.5~1.0
CV(%)	2.7~3.2	0.9~2.0	0.7~2.2	2.1~3.4	2.0~7.9	1.5~2.7

마이크로파 산분해법으로 전처리한 후, ICP-OES (OPTIMA 7300DV, PerkinElmer, USA)와 ICP-MS (ELAN DRC-e, PerkinElmer, USA)를 사용하여 원소 성분 20여종을 분석하였다.[17] 시료 필터를 잘게 자른 후 테프론(PFA, polyfluoroalkoxy) 용기에 넣고, 여기에 5.55 % HNO_3/16.75 % HCl 혼합산 10 mL를 가한 후 마이크로파 분해장치(STARTD, Milestone, USA)를 사용하여 용출하였다. 이 때 시료 용출 조건은 1000 W RF power로 조사하여 온도를 15 분 동안 180 °C로 상승시키고, 이 온도에서 15 분간 유지시킨 후 서서히 냉각하였다. 마이크로파 분해를 마친 용액은 주사기필터(PVDF syringe filter, 0.45 μm, Whatman, USA)로 불용성 입자를 거른 후, 3 % HNO_3/8 % HCl 혼합산 5 mL와 초순수를 가하여 25 mL가 되도록 희석하였다. 표준검정곡선 작성용 표준용액은 ICP용 AccuStandard사의 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 % HNO_3/8 % HCl 용액, ICP-MS용은 1 % HNO_3 용액을 사용하였다. 이 때 원소분석법의 기기검출한계(IDL)는 성분에 따라 ICP-OES가 0.3~6.9 μg/L, ICP-MS가 314.3~942.9 ng/L의 범위를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 대기 미세먼지 조성

3.1.1. 미세먼지 농도

연구기간 제주도 한라산 1100고지 측정소에서 2011~2012년에 채취한 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 시료에서 황사, 연무, 박무 및 강수(3 mm 이상) 일을 제외한 비현상일의 질량농도는 각각 22.0±13.1, 11.3±6.1 μg/m^3 이었고, $PM_{2.5}$의 질량농도는 PM_{10}의 51.6%를 차지하였다. 또 이들 농도는 국내 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 연평균기준(50 μg/m^3, 25 μg/m^3)에 비해 각각 0.44, 0.45배 낮은 경향을 보였다. 그리고 제주도 해안가 배경지역에 위치한 고산측정소에서 2014년에 측정한 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 질량농도(37.6 μg/m^3, 19.6 μg/m^3)에 비해 모두 1.7배 정도 낮은 경향을 보였다.[8] 특히 국내 대도시 지역인 서울, 경기, 인천, 부산 지역에서 2010년에 측정된 PM_{10} 질량농도(각각 51.7, 57.8, 55.6, 49.5 μg/m^3)에 비해서는 2.3~2.6 배 더 낮은 것으로 조사되었다.[18]

3.1.2. 이온성분 농도

한라산 1100고지 PM_{10}, $PM_{2.5}$에서 수용성 이온성분들의 농도를 *Table* 3과 *Fig.* 1에 나타내었다. 표에서 nss-SO_4^{2-}는 비해염 황산 (non-sea salt sulfate)의 농도로 '[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] – [Na^+] × 0.251'의 식에 의해 계산하였고, nss-Ca^{2+} 역시 비해염 칼슘의 농도로 식 '[nss-Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] – [Na^+] × 0.04'에 의해 계산하였다.[19-20]

PM_{10}의 이온성분 농도는 nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > NH_4^+ > Na^+ > Cl^- > nss-Ca^{2+} > CH_3COO^- > K^+ > Mg^{2+} > $HCOO^-$ > $CH_3SO_3^-$ > F^- 순으로 높게 나타났다. 이들 성분들 중에서 nss-SO_4^{2-}이 5.04 μg/m^{3}로 가장 높은 농도로 보였고, 다음 NO_3^-이 2.65 μg/m^3, NH_4^+이 2.04 μg/m^{3}로 주로 인위적 기원 성분들이 높은 농도를 나타내었다. 반면에 해염과 토양의 지표물질인 Na^+, Cl^-, nss-Ca^{2+} 성분들은 훨씬 더 낮은 농도를 나타내었다. 그리고 PM_{10}의 수용성 이온 조성은 주요 2차오염물질(nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+)이 전체의 85.5 %로 가장 높은 비

Table 3. Concentrations of water-soluble ionic species and their ratios in PM10 and PM2.5 particles

Species	Concentration (μg/m^3)			Ratio
	PM_{10}	$PM_{2.5}$	$PM_{10-2.5}$	($PM_{10-2.5}$/$PM_{2.5}$)
NH_4^+	2.04	1.45	0.59	0.4
Na^+	0.42	0.12	0.31	2.6
K^+	0.20	0.10	0.10	1.0
nss-Ca^{2+}	0.29	0.06	0.23	4.0
Mg^{2+}	0.10	0.03	0.07	2.2
nss-SO_4^{2-}	5.04	3.71	1.32	0.4
NO_3^-	2.65	0.86	1.79	2.1
Cl^-	0.30	0.09	0.21	2.3
F^-	0.02	0.01	0.01	0.9
$HCOO^-$	0.08	0.03	0.05	1.5
CH_3COO^-	0.22	0.13	0.09	0.7
$CH_3SO_3^-$	0.02	0.01	0.01	1.2

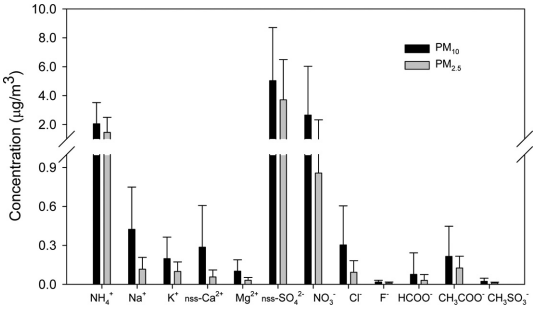

Fig. 1. Concentrations of water-soluble ionic species and their ratios in PM_{10} and $PM_{2.5}$ particles.

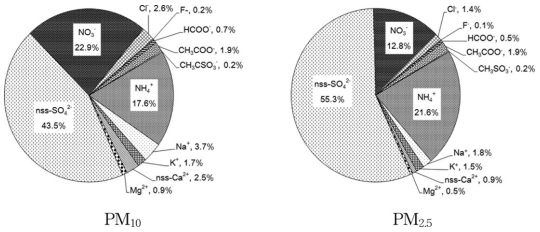

Fig. 2. Composition ratios of water-soluble ionic species in PM_{10} and $PM_{2.5}$ particles.

율을 보였다. 반면에 해염성분(Na^+, Cl^-)은 6.4 %, 유기산($HCOO^-$, CH_3COO^-) 2.6 %, 토양 성분(nss-Ca^{2+}) 2.5 %로 이들은 상대적으로 낮은 조성비를 나타내었다(*Fig.* 2).

또한 $PM_{2.5}$에서 이온성분의 농도는 nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > CH_3COO^- > Na^+ > K^+ > Cl^- > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+} > $HCOO^-$ > $CH_3SO_3^-$ > F^- 순으로 nss-SO_4^{2-}이 가장 높았고, $PM_{2.5}$ 질량농도의 55%를 차지하였다. 이 중 주요 이차 오염물질인 nss-SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^- 농도는 각각 3.71, 1.45, 0.86 μg/m^3로 나머지 성분들에 비해 훨씬 더 높은 경향을 보이고 있다.

국내 타 지역의 주요 이차오염물질 농도를 보면, 서울의 경우 PM_{10}에서 nss-SO_4^{2-}, NO_3^- 농도가 스모그 시에 각각 15.64, 12.79 μg/m^3, 정상일에 각각 7.08, 5.06 μg/m^3를 보이고 있다.[21] 또 익산지역에서는 SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+ 농도가 각각 8.09, 6.06, 3.88 μg/m^3 수준을 나타내고 있다.[22] 반면에 $PM_{2.5}$에서는 SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+가 서울에서 각각 8.16, 7.64, 5.57 μg/m^3, 익산 7.67, 4.32, 3.61 μg/m^3, 청주 8.22, 3.63, 2.84 μg/m^3, 광주 6.5, 5.0, 3.0 μg/m^3, 안면도 5.99, 6.95, 1.66 μg/m^3의 수준을 보이고 있다.[21-24] 또한 중국에서 측정한 SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+ 농도는 Taiyuan의 PM_{10}에서 각각 34.37, 10.10, 10.54 μg/m^3로 국내 도시지역보다 훨씬 높은 수준을 보이고 있다.[25] 또 $PM_{2.5}$의 경우, Beijing에서 SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+ 농도가 각각 13.6, 11.3, 6.9 μg/m^3, Guangzhou에서 각각 38.6, 8.8, 13.6 μg/m^3 수준을 나타내고 있다.[26,27]

한라산 1100고지의 $PM_{2.5}$에서는 CH_3COO^- 농도 역시 해양과 토양 기원 성분들보다 더 높아 일반적인 PM_{10} 조성과는 다른 특징을 보였다. 대기 중의 유기산은 aliphatic acid, olefinic acid, aromatic acid 등 100종 이상의 다양한 카르복시산 형태로 존재하며, 이 중에서 가장 다량 성분은 포름산(HCOOH)과 아세트산(CH_3COOH)인 것으로 알려져 있다. 그리고 일반적으로 발생기원이 식물 등의 천연기원일 때는 이 두 물질이 비교적 일정한 혼합비를 나타내지만 소각 등에 의해서 그 비율이 달라지는 경향을 보인다.[28,29] 한라산 1100고지에서 두 물질의 혼합비는 Virginia 산간지역에서 측정한 혼합비와 유사한 결과를 보였고, 이들 두 성분은 인위적 오염원보다는 주로 주변의 산림에서 발생하여 대기 중에 유입된 것으로 추정된다.

또한 $PM_{2.5}$ 이온 조성은 주요 2차 오염물질(nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+)이 전체의 91.3 %를 차지하여 대부분 인위적 기원에 의해 배출되는 것으로 판단된다. 반면에 해염성분(Na^+, Cl^-)이 3.2 %, 유기산($HCOO^-$, CH_3COO^-) 2.4 %, 토양성분(nss-Ca^{2+}) 0.9 %를 차지하여 낮은 조성을 보였고, 이들 성분들은 PM_{10}보다도 상대적으로 낮은 조성비를 나타내었다(*Fig.* 2).

대기 미세먼지(PM_{10})에서 $PM_{10\text{-}2.5}$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.[30,31] 이를 확인하기 위하여 $PM_{10\text{-}2.5}$와 $PM_{2.5}$에서 각 이온의 농도를 비교하였다. *Table* 3의 결과와 같이 $PM_{10\text{-}2.5}$/$PM_{2.5}$ 농도비를 비교해 본 결과, NH_4^+, nss-SO_4^{2-}, F^-, CH_3COO^- 성분은 1 보다 작은 값을 나타내었고, 이들 성분들은 조대입자보다 대체적으로 미세입자에 많이 분포하는 경향을 보였다. 반면에 Na^+, Cl^-, nss-Ca^{2+}, Mg^{2+}, NO_3^-, $HCOO^-$, $CH_3SO_3^-$ 성분은 $PM_{10\text{-}2.5}$/$PM_{2.5}$ 농도비가 커 상대적으로 조대입자에 많이 분포되는 경향을 보였다.

또한 인위적 기원 성분인 nss-SO_4^{2-}과 NO_3^-은 전구물질인 SO_2와 NO_X의 배출원이 서로 다르기 때문에 이들 농도비를 통하여 미세입자에 대한 상대 기여도를 비교할 필요가 있다. 일반적으로 질소산화물(NO_x)은 에너지 사용량과 관련성이 큰 이동오염원에서 나타나며, 황산화물(SO_2)은 주로 연소나 소각에 관련성이 큰 고정오염원의 발생기원을 나타난다. 따라서 SO_4^{2-}/NO_3^- 농도비가 작을수록 이동오염원의 영향을 받으며, SO_4^{2-}/NO_3^- 비가 1 이상인 경우에는 고정오염원 영향이 큰 것으로 보고되고 있다.[32-34] 선행연구 결과를 보면, nss-SO_4^{2-}/NO_3^-의 농도비는 국내 도시지역인 서울, 청주, 광주, 춘천에서 각각 1.65, 1.51, 1,16, 1.62의 값을 나타내고 있으며, 국외 주요 도시지역은 베이징과 상하이에서 $PM_{2.5}$ 미세입자의 nss-SO_4^{2-}/NO_3^-

의 비가 각각 1.48, 1.66의 값을 보이고 있다.[35-38] 이처럼 도시지역에서 nss-SO_4^{2-}/NO_3^-의 비가 비교적 작은 값을 나타내는 것은 자동차 운행에 따른 NO_X 배출량의 영향이 크기 때문이다. 이에 비해 국내 배경지역인 백령도, 덕적도, 고산지역의 nss-SO_4^{2-}/NO_3^- 비는 각각 3.34, 3.57, 5.9로 도시 지역보다는 높은 값을 보이고 있다.[8,39,40] 본 연구를 수행한 한라산 1100고지의 $PM_{2.5}$ 미세입자 역시 nss-SO_4^{2-}/NO_3^- 비가 4.3으로 도시지역보다 큰 값을 보였다. 하지만 국내 배경지역과는 비슷한 수준을 나타내어 한라산 1100고지 지역의 미세먼지는 이동오염원에 의한 영향이 낮은 것으로 판단된다.

3.1.3. 원소성분 농도

한라산 1100고지에서 채취한 PM_{10} 시료(n=117)에 대해 주요 원소성분을 분석하였고 그 결과를 *Fig.* 3에 비교하였다. PM_{10} 원소성분의 농도는 Na > Fe > Ca > Al > K > Mg > Zn > Pb > Cr > V > Ni > Ti > Mn > Ba > Cu > Mo > Sr > Cd > Co 순으로 높았다. 이 중 Na, Fe, Ca, Al 등이 상대적으로 높은 농도를 나타내었다.

이들 원소성분의 조성을 발생원 별로 구분하여 비교해 본 결과, 주요 토양기원 성분들(Al, Fe, Ca)이 50.9 %, 해양기원 성분들(Na, Mg) 28.7 %, 인위적 기원 성분(Zn, Pb, Ni, Cu)이 8.4 %의 비율을 보였다 (*Fig.* 4). 이와 비슷한 시기인 2010-2011년에 제주도 해안가에 위치한 고산측정소에서 측정한 PM_{10} 원소성분의 농도는 이들 토양기원 성분들이 42.8 %, 해염기원 성분 42.7 %, 인위적 기원 3.6 %의 조성비를 보인 것으로 조사되고 있다.[16] 이처럼 제주도 내 산간과 해안 두 지점에서 측정한 원소성분의 농도는 한라산 1100고지 산간지역에서 상대적으로 토양 성분이 높고, 해양기원 성분들은 훨씬 낮은 특징을 보이고 있다.

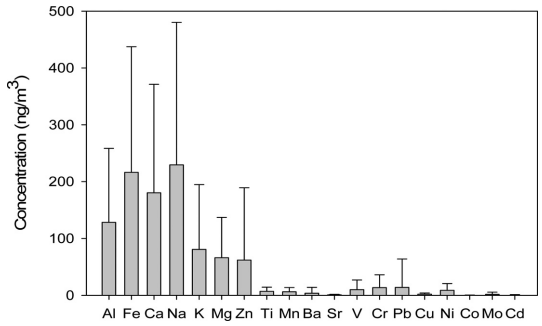

Fig. 3. Concentrations of elemental species in PM_{10} particles.

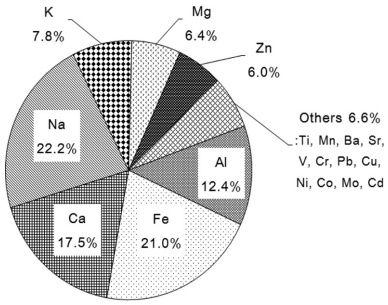

Fig. 4. Composition ratio of elemental species in PM_{10} particles.

3.2. 산성화 및 중화 특성

PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 미세먼지의 주요 양이온과 음이온 당량농도 합을 상호 비교하여 미세먼지의 산성화도를 조사하였다. 이를 위해 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 시료에서 분석된 수소이온과 각 이온의 당량농도를 비교하였으며, 그 결과를 *Table* 4에 수록하였다. 표의 결과와 같이 한라산 1100고지 대기에어로졸의 양이온과 음이온 당량농도 합은 PM_{10}에서 각각 0.147, 0.154 μeq/m^3, $PM_{2.5}$에서 각각 0.090, 0.094 μeq/m^3로 두 입자에서 모두 유사한 값을 나타내었다. 이처럼 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 미세먼지 모두에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 서로 비슷한 값을 나타내는 것으로 보아 미세먼지 성분들은 주로 H_2SO_4과 HNO_3에 의해 산성화된 것으로

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

PM_{10}				$PM_{2.5}$			
Cation (μeq/m^3)		Anion (μeq/m^3)		Cation (μeq/m^3)		Anion (μeq/m^3)	
H^+	0.012	nss-SO_4^{2-}	0.105	H^+	0.004	nss-SO_4^{2-}	0.077
NH_4^+	0.113	NO_3^-	0.043	NH_4^+	0.080	NO_3^-	0.014
nss-Ca^{2+}	0.014	$HCOO^-$	0.002	nss-Ca^{2+}	0.003	$HCOO^-$	0.001
Mg^{2+}	0.008	CH_3COO^-	0.004	Mg^{2+}	0.003	CH_3COO^-	0.002
Total	0.147	Total	0.154	Total	0.090	Total	0.094

추정된다. 대기로 방출된 황산화물과 질소산화물은 대기 중에서 광화학 반응을 거쳐 산화반응 생성물인 H_2SO_4 또는 HNO_3으로 전환된다. 그리고 NH_3나 토양 중의 염기성 물질($CaCO_3$, CaO, $Mg(OH)_2$ 등)과 반응하여 입자상 황산염 또는 질산염을 생성한다. 미세먼지에 분포하는 염 역시 이러한 생성기원에 의한 것으로 보인다.[28]

일반적으로 대기 중의 황산화물과 질소산화물은 H_2SO_4, HNO_3으로 전환되어 대기 입자상 물질에 유입되며, 주로 NH_3, $CaCO_3$, $MgCO_3$ 등의 염기성 물질들에 의해 중화된다. 이 중에서도 특히 NH_3, $CaCO_3$이 주로 중화에 기여하고 있는 것으로 알려져 있다.[41] 그리고 두 물질에 의한 중화도는 다음의 식 (1), (2)에 의해 중화인자(Neutralization Factor, NF)를 구하여 개략적으로 평가할 수 있다.[42]

$$NF_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+]}{[nss-SO_4^{2-}]+[NO_3^-]+[HCOO^-]+[CH_3COO^-]} \quad (1)$$

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

두 식에서 $[NH_4^+]$, $[nss\text{-}SO_4^{2-}]$, $[NO_3^-]$, $[nss\text{-}Ca^{2+}]$, $[HCOO^-]$, $[CH_3COO^-]$은 각 성분의 당량농도이다. PM_{10}과 $PM_{2.5}$의 중화기여도의 결과를 살펴보면, 암모니아에 의한 중화율은 각각 0.74, 0.85로 암모니아에 의한 중화율이 $PM_{2.5}$에서 더 높은 것으로 확인되었다. 그러나 탄산칼슘에 의한 중화율은 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 미세먼지에서 각각 0.09, 0.03으로 오히려 PM_{10}에서 중화율이 큰 것으로 조사되었다. 이처럼 암모니아에 의한 산성물질의 중화는 $PM_{2.5}$에서 더 잘 일어나고, 탄산칼슘에 의한 중화는 상대적으로 PM_{10}에서 잘 일어나고 있음을 확인할 수 있었다.

3.3. 에어로졸 배출 특성

대기 미세먼지 성분의 배출원 특성을 파악하기 위하여 통계프로그램(SPSS ver. 12)을 이용하여 요인분석을 실시하였다. 요인분석에서 최적인자의 수는 고유값 1 이상으로 각각에 대해 4개의 인자를 추출하였고, 베리멕스 회전법을 이용하여 산출하였으며, PM_{10}, $PM_{2.5}$ 미세먼지 이온성분들에 대한 요인분석 결과를 *Table* 5에 나타내었다.

PM_{10} 미세먼지 이온 성분들의 요인분석 결과에서는 총 73.1 %의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자에는 NH_4^+, $nss\text{-}SO_4^{2-}$의 주요 이차 오염물질 성분과 K^+이 높은 적재값을 나타내었고, 24.7 %의 설명력을 보였다. 두 번째 인자에는 17.3 %의 설명력으로 $HCOO^-$, CH_3COO^-이 높은 적재값을 나타내었다. 그리고 세 번째와 네 번째 인자에서는 각각 Na^+, Cl^-과 $nss\text{-}Ca^{2+}$이 높은 적재값을 나타내었다. 이러한 결과로 보아 한라산 1100 고지에서 PM_{10}은 인위적 성분의 영향을 주로 받고, 다음으로 유기산, 해양, 토양의 유입에 의한 배출원 특

Table 5. Rotated Varimax factor analysis for ionic species in PM_{10} and $PM_{2.5}$

Species	PM_{10}				$PM_{2.5}$			
	Factor1	Factor2	Factor3	Factor4	Factor1	Factor2	Factor3	Factor4
NH_4^+	0.91	-0.01	0.04	-0.08	0.87	-0.07	-0.05	0.34
Na^+	0.06	0.04	0.87	-0.03	0.05	0.91	0.06	-0.06
K^+	0.78	-0.02	0.04	0.25	0.71	0.21	-0.07	0.41
$nss\text{-}Ca^{2+}$	0.35	0.04	0.05	0.77	0.66	0.18	0.07	-0.04
Mg^{2+}	0.60	0.11	0.17	0.45	0.72	0.42	0.10	-0.25
$nss\text{-}SO_4^{2-}$	0.87	-0.14	-0.15	-0.02	0.86	-0.08	-0.05	0.14
NO_3^-	0.42	0.15	0.35	0.14	0.24	0.06	0.01	0.56
Cl^-	0.06	-0.11	0.90	0.13	0.05	0.89	-0.12	0.24
F^-	-0.10	0.01	0.02	0.89	0.11	-0.03	0.03	-0.86
$HCOO^-$	-0.01	0.94	0.02	0.07	-0.01	-0.12	0.81	0.03
CH_3COO^-	-0.12	0.94	-0.06	-0.01	0.08	0.11	0.90	-0.05
$CH_3SO_3^-$	0.29	0.49	-0.52	0.05	0.60	-0.25	0.28	-0.17
Eigenvalue	2.97	2.08	2.03	1.70	3.39	1.97	1.59	1.52
Variance (%)	24.7	17.3	16.9	14.2	28.3	16.5	13.2	12.6
Cumulative (%)	24.7	42.0	58.9	73.1	28.3	44.7	58.0	70.6

성을 나타내는 것으로 추정된다. 이때 유기산이 해양의 영향보다 상대적으로 높은 것은 한라산 중턱에 위치한 산간지역의 주변 영향에 기인한 것으로 판단된다.

또한 $PM_{2.5}$ 미세먼지에서는 4개 인자를 추출하였으며, 총 70.6 %의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자는 28.3 %의 설명력을 보였고, NH_4^+, K^+, nss-SO_4^{2}, nss-Ca^{2+}이 높은 적재값을 나타내어 인위적 기원 성분과 토양 성분이 혼재되는 결과를 보였다. 두 번째 인자는 16.5 %의 설명력을 보였으며, Na^+, Cl^- 등의 해양기원 성분이 높은 적재값을 나타내었다. 세 번째 인자는 13.2 %의 설명력으로 $HCOO^-$, CH_3COO^-, 네 번째 인자에서는 NO_3^-이 높은 적재값을 보이고 있다. 이러한 요인분석 결과를 종합해보면, 한라산 1100고지의 $PM_{2.5}$ 미세먼지는 인위적인 기원과 토양의 영향이 가장 크고, 다음으로 해양, 산림의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

3.4. 기류 이동경로별 농도 변화

미세먼지 성분의 유입 및 이동 경로를 파악하기 위하여 PM_{10} 시료 채취일(총 117일)을 대상으로 역궤적 분석을 실시하였으며, 이 때 역궤적분석 자료는 미국 NOAA의 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Intergrated Trajectory) 모델과 GDAS (Global Data Assimilation System) 자료를 이용하였다.[43,44] 역궤적분석의 출발점 좌표는 한라산 1100고지(33°21'N, 126°26'E), 출발고도는 1100 m, 모사시간은 72시간, 출발시간은 해당 날짜의 매 00 UTC로 설정하였다. *Fig.* 5와 같이 역궤적 군집분석 결과, 기류의 유입경로는 크게 3 개의 군집으로 분류되었고, Cluster 1은 중국 및 내몽골 지역, Cluster 2는 북태평양지역, Cluster 3은 한반도지역으로 구분하였다. 기류 유입빈도는 Cluster 1이 55일(47 %), Cluster 2는 26일(22 %), Cluster 3은 36일(30 %)로 연구기간에 주로 중국대륙으로부터의 기류 유입 빈도가 가장 높았던 것으로 나타났다.

역궤적 군집분석를 기초로 기류 유입경로별 PM_{10} 미세먼지의 이온농도를 비교하였고, 그 결과를 *Fig.* 6에 나타내었다. 토양 지표성분인 nss-Ca^{2+}의 농도는 Cluster 1~3에서 각각 0.38, 0.14, 0.25 μg/m^3로 중국북부에서 기단이 이동했을 때 높은 농도를 나타내었고, NO_3^- 성분 역시 다른 지역들에 비해 상대적으로 높은

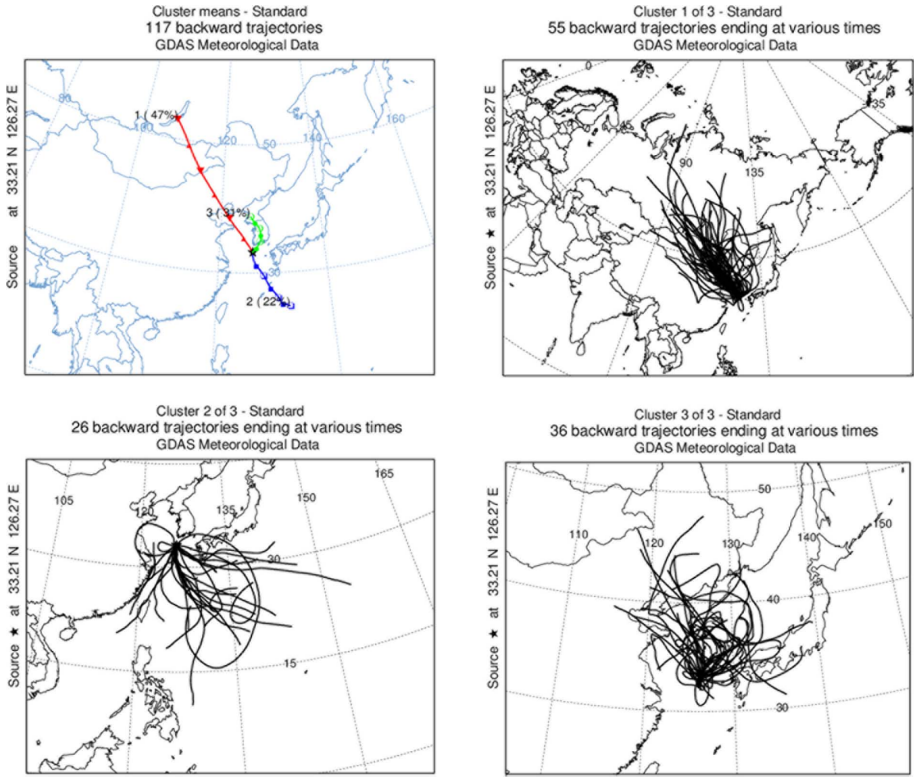

Fig. 5. Clustered back trajectories of air masses corresponding to PM_{10} sampling date at Mt. Halla-1100 Site.

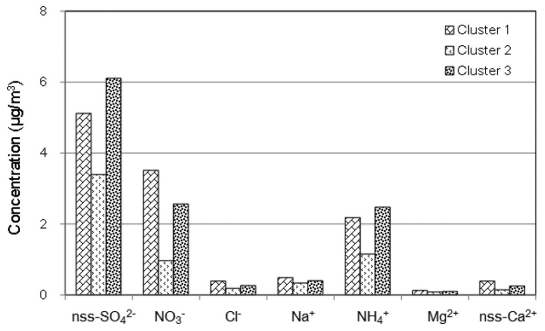

Fig. 6. Concentrations of major ionic species in relation to three inflow types of air masses by clustered back trajectory.

농도를 보였다. 배출기원이 전혀 다른 이들 두 성분의 농도가 높은 것은 중국으로부터 장거리 수송과정에서 질산과 토양 탄산칼슘의 반응에 의한 원인으로 추정된다.[8] 그리고 해염 성분인 Na^+, Cl^-, Mg^{2+} 성분들 또한 중국지역에서 기류가 유입되었을 때 농도가 높은 것으로 조사되었다. 반면에 주요 이차오염물질 NH_4^+ 농도는 Cluster 1~3에서 각각 2.18, 1.15, 2.47 μg/m^{3}이었고, nss-SO_4^{2-} 농도는 각각 5.12, 3.39, 6.10 μg/m^{3}로 중국과 한반도에서 기류가 유입되었을 때 동시에 높은 농도를 보였다. 특히 한반도 지역에서 농도가 높은 것은 *Fig.* 5의 역궤적에서 보듯이 대기 정체가 심한 경우이며, 한반도에 오래 머물렀던 오염공기가 제주지역으로 확산되면서 농도가 상승한 것으로 판단된다.

4. 결 론

국내 청정지역인 제주도 한라산 1100고지 측정소에서 2011~2012년에 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 시료를 채취하여 이온 및 원소성분을 분석한 결과로부터 대기 미세먼지의 조성과 배출 특성을 조사하였다.

PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 질량농도는 각각 22.0, 11.3 μg/m^{3}로 수도권지역보다 2.4~2.6배 낮은 수준을 보였다. 인위기원의 주요 이차오염물질인 nss-SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^-이 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 모두 높은 농도를 보였고, 이들의 조성은 PM_{10}과 $PM_{2.5}$에서 각각 85.5 %, 91.3 %를 차지하였다. 반면에 해양기원(Na^+, Cl^-, Mg^{2+}), 유기산($HCOO^-$, CH_3COO^-), 토양(nss-Ca^{2+}) 성분은 비교적 낮은 조성비를 나타내었다. PM_{10} 원소성분의 농도는 제주도 내 해안지역과 달리 주요 토양기원 성분(Al, Fe, Ca)이 높고, 인위적 기원 성분(Zn, Pb, Ni, Cu)은 상대적으로 낮은 특징을 보였다. 요인분석 결과 한라산 1100고지 미세먼지 조성은 대체적으로 인위적 기원 물질의 영향이 가장 크고, 다음으로 토양과 해양 영향을 많이 받는 것으로 판단된다. 미세먼지의 산성화에는 주로 황산과 질산이 영향을 미치고, 이들 무기산의 중화는 $PM_{2.5}$에서는 주로 암모니아, PM_{10}에서는 주로 탄산칼슘에 의해 일어나는 것으로 조사되었다. 또한 역궤적 군집분석으로 기류 유입경로를 확인한 결과, 47 %가 중국대륙으로부터 이동하였고, 중국에서 기류가 유입되었을 때 NO_3^-과 nss-Ca^{2+}이 높은 농도를 나타내어 한라산 1100고지 미세먼지가 중국의 영향을 많이 받고 있는 것으로 추정된다.

감사의 글

이 논문은 2015학년도 제주대학교 교원성과지원사업에 의하여 연구되었습니다.

References

1. G. N. Bae, M. C. Kim, D. Y. Lim, K. C. Moon and N. J. Baik, *J. KOSAE*, **19**(2), 167-177 (2003).
2. S. S. Park, J. M. Ko and C. H. Chung, *J. KOSAE*, **27**(3), 291-302 (2011).
3. V. Ramanathan, P. J. Crutzen, J. T. Kiehl and D. Rosenfeld, *Science*, **294**, 2119-2124 (2001).
4. H. J. Bae and J. Environ. *Health Sci.*, **40**(5), 346-354 (2014).
5. C. Canova, C. Dunster, F. J. Kelly, C. Minelli, P. L. Shah, C. Caneja, M. K. Tumilty and P. Burney, *Epidemiology*, **23**(4), 607-615 (2012).
6. A. Faustini, M. Stafoggia, G. Cappai and F. Forastiere, *Epidemiology*, **23**(6), 861-879 (2012).
7. B. Ostro, L. Roth, B. Malig and M. Marty, *Environ. Health Perspect.*, **117**(3), 475-480 (2009).
8. J. M. Song, J. O. Bu, S. H. Yang, J. Y. Lee, W. H. Kim and C. H. Kang, *J. KOSAE*, **32**(1), 67-81 (2016).
9. J. H. Yang, S. R. Kim, J. H. Jung and Y. J. Han, *J. KOSAE*, **27**(5), 494-503 (2011).
10. H. J. Shin, T. J. Lee and D. S. Kim, *J. KAPRA*, **12**(1), 67-77 (1996).
11. W. H. Schroeder, M. Dobson, D. M. Kane and N. D. Johnson, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **37**(11), 1267-1285 (1987).
12. H. Park and Y. M. Jo, *J. KOSAE*, **29**(4), 486-503 (2013).

13. M. Zhang, I. Uno, Y. Yoshida, Y. Xu, Z. Wang, H. Akimoto, T. Bates, T. Quinn, A. Bandy and B. Blomquist, *Atmos. Environ.*, **38**, 6947-6959 (2004).
14. K. Mawell-Meier, R. Weber, C. Song, D. Orsini, Y. Ma, G. R. Carmichael and D. G. Streets, *J. Geophys. Res.*, **109**, (D19S07) (2004).
15. W. H. Kim, C. H. Kang, S. B. Hong, H. J. Ko and W. Lee, *Anal. Sci. Technol.*, **20**(5), 383-392 (2007).
16. 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).
17. A. Mainey and T. William, 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, 1999.
18. S. J. Yi, H. Kim and S. Y. Kim, *J. KOSAE*, **32**(1), 114-126 (2016).
19. 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).
20. M. Nishikawa, S. Kanamori, N. Kanamori and T. Mizoguchi, *Sci. Tot. Environ.*, **107**, 13-27 (1991).
21. Y. P. Kim, *J. KOSAE*, **22**(5), 535-553 (2006).
22. G. U. Kang, N. S. Kim and H. J. Lee, *Kor. J. Env. Hlth.*, **34**(4), 300-310 (2008).
23. Cho, M. E. 'A Study on the Chemical Characteristics of $PM_{2.5}$ in Anmyeon-Do' Master of Science, Hoseo University, Asan, Korea, 2010.
24. Jo, M. R. 'Chemical Characterization of $PM_{2.5}$ in Gwangju' Master of Science, Chonnam National University, Gwangju, Korea, 2010.
25. F. Zeng, G. L. Shi, X. Li, Y. C. Feng, X. H. Bi, J. H. Wu and Y. H. Xue, *AAQR*, **10**, 177-184 (2010).
26. R. Zhang, J. Jing, J. Tao, S. C. Hsu, G. Wang, J. Cho, C. S. L. Lee, L. Zhu, Z. Chen, Y. Zhao and Z. Shen, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 7053-7074 (2013).
27. S. Y. Chang, C. C. K. Chou, S. Liu and Y. Zhang, *AAQR*, **13**, 1373-1383 (2013).
28. D. E. Lee, W. H. Kim, E. K. Jo, J. H. Han, C. H. Kang and K. H. Kim, *J. KOSAE*, **27**(5), 603-613 (2011).
29. J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 287-358, 1998.
30. 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).
31. P. McMurry, M. Shepherd and J. Vickery, Particulate Matter Science for Policy Makers; a NARSTO Assessment (Chapter 3), Cambridge University Press, U.K., 2004.
32. Z. Shen, R. Arimoto, Z. han, R. Zhang, Y. Han, S. Liu, T. Okuda, S. Nakao and S. Tanaka, *Atmos. Enviro.*, **43**, 2911-2918 (2009).
33. X. Yao, C. K. Chan, M. Fang, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa, K. He and B. Ye, *Atmos. Environ.*, **36**, 4223-4234 (2002).
34. J. Cao, Z. Shen, J.C. Chow, G. Qi and J. G. Watson, *Particuology*, **7**(3), 161-168 (2009).
35. J. H. Jung and Y. J. Han, *J. KOSAE*, **24**(6), 682-692 (2008).
36. H. J. Ko, J. M. Song, J. W. Cha, J. Kim, S. B. Ryoo and C. H. Kang, *J. KOSAE.*, **32**(3), 289-304 (2016).
37. Y. Wang, G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen and A. Zheng, *Atmos. Environ.*, **39**, 3771-3784 (2005).
38. Y. Wang, G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen and Z. An, *Atmos. Environ.*, **40**, 2935-2952 (2006).
39. S. B. Lee, G. N. Bae, Y. P. Kim, H. C. Jin, Y. S. Yoon and K. C. Moon, *J. KOSAE.*, **18**(4), 305-316 (2002).
40. D. Lee, J. Park, B. Kong, S. Lee, H. Kim, J. Park, H. Jeon and S. Seo, The Characteristics of the Air Pollutants Distribution and Concentration at the Baengnyeong Island(III), National Institute of Environmental Research, 2010.
41. C. H. Kang, W. H. Kim, H. J. Ko and S. B. Hong, *Atmos. Res.*, **94**(2), 345-355 (2009).
42. J. N. Galloway and W. C. Keene, *Tellus*, **41B**, 427-443 (1989).
43. R. R Draxler and G. D. Rolph, HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Websit, http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php, 2013.
44. N. K. Kim, Y. P. Kim, C. H. Kang and K. C. Moon, *J. KOSAE*, **20**(1), 119-128 (2004).