

화학적 조성과 안정동위원소 비 분석을 이용한 PM_{2.5} 발생원 추적

박현우¹ · 김민섭¹ · 박재선¹ · 윤숙희¹ · 김명진¹ · 김지영² · 신현상³ · 최종우^{1,†}

¹국립환경과학원 환경측정분석센터, ²원주지방환경청 측정분석과, ³서울과학기술대학교 환경공학과

Tracing the Source of PM_{2.5} Using Chemical Composition and Stable Isotope Analysis

Hyun Woo Park¹, Min-seob Kim¹, Jae Seon Park¹, Myoung-Jin Kim¹,
Jee-Young Kim², HyunSang Shin³, and Jong-Woo Choi^{1,†}

¹Environmental Measurement and Analysis Center, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea

²Measurement and Analysis Department, Wonju Regional Environmental Office, Wonju 26461, Korea

³Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Korea

Received September 14, 2017/Revised October 27, 2017/Accepted November 21, 2017

To investigate the traceability of air pollutants using isotopes of the same age, atmospheric ultra-fine dust (PM_{2.5}) was collected during a period of high pollution (such as the yellow dust season) at a suburban air quality monitoring station (Padori, Chungcheong-namdo) to analyze its ions, chemical composition characteristics, elements, and stable isotopes. Three to four samples were collected (24 hours per cycle) monthly from March to December 2015. The level of pollution in Korea is relatively low during July and August, therefore, these months were excluded from the sampling period. A high-volume air sampler, equipped with a PM_{2.5} impactor, was used to analyze seven ionic components (including NO₃⁻, SO₄²⁻, and NH₄⁺), fifteen heavy-metals (including K, Ca, Pb, Cu, and Zn), and the ratios of three stable isotopes ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{34}\text{S}$). When the level of pollution exceeded 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for 24 hours, the concentration of ultra-fine dust was within a range of 59.6-125.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The concentration of ionic components was within a range of 6.6-10.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, while that of heavy metals was within a range of 6.63-10.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The average values of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{34}\text{S}$ from the stable isotope analysis during the non-pollution period were $-25.2\pm 1.6\%$, $3.2\pm 3.9\%$, and $4.2\pm 1.7\%$, respectively. The results of this study were compared with those from existing literature on stable isotope ratios, which confirmed that the atmosphere is being affected by coal, petroleum combustion, and pollen.

Key words: PM_{2.5}, Ultra-fine dust, Enrichment factor, Stable isotope, Isotope

1. 서 론

최근 우리나라를 비롯한 동아시아지역에서 미세먼지의 고농도 사례가 빈번한 발생하고 있다. 특히 황사의 경우에는 에어코리아(한국환경공단, www.airkorea.or.kr)에서 발표된 통계자료를 통해 2012년 1회에서 2015년 8회로 증가하는 추세를 보인다. 이로 인해 대기 오염에 대한 언론의 관심이 증가하고 있다. 대기 오염물질은 일반적으로 가스상 물질과 입자상 물질로 나눌 수 있는데,

대표적인 가스상 물질로는 이황산가스, 일산화탄소, 탄화수소 등이 있으며, 입자상 물질은 원소성분, 수용성 이온성분, 탄소입자 및 기타 유기물질 등으로 구성되어 있다.¹⁾ 이 중에서 입자상 물질은 여러 대기오염물질 가운데 인체 위해성이 매우 높을 뿐만 아니라, 빛을 흡수하거나 산란시켜 지구의 열적 평형을 교란하는 역할을 하고, 구름의 응결핵으로 작용하여 구름의 양을 증가시켜 기후변화를 일으키는 원인이 된다.²⁾

보통 대기 중 입자상물질의 크기는 0.01~100 μm 의

[†]To whom correspondence should be addressed.

넓은 범위를 갖는 것으로 알려져 있으며, 통상 입자의 크기에 따라 공기역학적 직경(aerodynamic diameter)이 2.5~10 μm 크기의 조대입자(coarse particle, PM_{2.5-10})와 2.5 μm 이하인 미세입자(fine particle, PM_{2.5})로 구분하고 있다.

조대입자(PM_{2.5-10})의 경우 토양입자나 해염입자 등의 자연 발생원이나 기계적인 과정에 의해 주로 영향을 받으며, 대기 중 체류 시간이 짧고, 체내로 흡입될 경우 코와 후두 내 난류에 의한 관성력으로 인해 제거되어 인체에 대한 피해는 상대적으로 적은 편이다. 반면에 미세입자(PM_{2.5})는 직접 대기 중으로 배출되거나(화석연료의 연소, 자동차 배기가스, 화학물질의 제조과정), 대기 중 배출된 가스상 오염물질이 응축, 응집 또는 화학적 과정을 통해서 생성된 성분들의 영향을 받으며, 그 주요성분은 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, 중금속(Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe) 등으로 알려져 있다.³⁾

이러한 PM_{2.5}는 대기 중에서 체류시간이 길어 장거리 이동이 가능하며, 호흡기를 통하여 체내로 흡입되어 천식과 안질환, 폐암 등 악영향을 미치는 것으로 알려져 있으며,⁴⁾ 이에 대부분의 나라에서 PM_{2.5}의 대기환경기준을 설정하고 있다. 각 나라별 PM_{2.5}의 기준을 보면 중국은 일평균 35 μg/m³, 연평균 75 μg/m³, 일본은 일평균 15 μg/m³, 연평균 35 μg/m³, 미국은 일평균 15 μg/m³, 연평균 35 μg/m³로 설정하여 규제하고 있다. 반면 우리나라에서는 PM₁₀에 관한 규제만 존재하였으나 2015년부터 PM_{2.5}에 관한 대기환경기준을 일평균 50 μg/m³, 연평균 25 μg/m³로 설정하여 관리하고 있다.

과거 우리나라에서는 기후학적으로 대륙 및 사막 지역으로부터 에어로졸 및 대기오염물질의 유입 가능성이 높다고 알려져 있었다. 그러나 2013년 환경부 보고에 따르면 국내 초미세먼지에 대한 대륙의 영향은 30~50%에 그친다고 하며, 황사 이외에도 다양한 원인(차량 비산먼지 등)에 의한 고농도 미세먼지 사례가 빈번히 발생하고 있다.⁴⁾ 그리하여 최근 고농도 미세먼지의 다양한 원인을 찾아내기 위해 동위원소를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 국내에서는 2000년대부터 본격적으로 시작되어 많은 데이터가 축적되어 있는 상황이 아니지만, 현재 국립환경과학원과 같은 공공연구기관에서 적극적으로 분석에 이용되고 있어 향후 귀추가 주목되고 있다.

동위원소는 같은 전자 수를 갖는 또 다른 동위원소와 중성자로 구분되며, 이들은 매우 유사한 화학적 특성을 갖지만 다른 원소에 결합하는 힘이 조금씩 달라, 이로

인한 동위원소 분별(Isotopic Fractionation)로 물질간의 동위원소 값이 달라지는 원리를 이용하여 동위원소 연구가 진행되고 있다. 이러한 동위원소 연구는 1950년대부터 시작되었으며 C, N, O, H, S 등의 동위원소를 이용하여 대기 분야에서 계절 변화나 오염원 소스 등을 분석하여 자연현상과 물질대사의 지표연구에 활용되고 있다.⁵⁾ 최근에는 기존의 모니터링에 더하여 환경수사(Environmental Forensic)이라는 분야에 이용되어지고 있다. 환경 수사란, 환경 중에 이상 현상이 발생하면 인위적/자연적인 다수의 오염원(Source)을 유추하고, 오염원 확인을 위해 분석대상을 선정하여 시료를 채취 및 분석함으로써 다양한 요인과 오염원과의 상관관계를 맺어 결론을 내리는 방식이다.⁶⁾

이에 본 연구에서는, 교외대기(태안군 파도리) 중 초미세먼지(PM_{2.5}) 분석을 통한 연중 오염/시오염 시기의 대기 성분(C, N, S 안정동위원소 및 중금속, 이온)의 변화 특성을 규명하고, 이들의 동위원소 분포 특성을 비교하여 국내 교외대기에서의 동위원소 분석 적용 가능성 확인 및 라이브러리를 구축하여 이후 국내대기의 오염원 분석에서 이용되었던 이온, 중금속 분석을 통한 모델링 방법 이외에 추가적인 분석방법 도입을 제시하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 측정지점 및 시료채취

본 연구에서 미세먼지는 Fig. 1의 한국환경공단 충청 지역본부 교외대기 측정소인 파도리 측정소(36°73'63.81" N, 126°13'21.68"E)에서 측정하였다. 이 채취지점은 2012년부터 국내배경대기 측정소에서 교외대기 측정소로 변경되어 근래 대기 오염으로 인한 영향을 받는 것으로 판단된다. 또한 겨울 동안에는 대륙에서 불어오는 북서풍에 의한 영향을 직접적으로 받을 것이며, 도심 지역에 비해 상대적으로 적은 오염원의 영향을 받을 것으로 판단된다. 이는 오염원을 판단하는데 보다 용이할 것으로 예상하였고, 이에 시료채취 지점으로 정하였다.

시료 채취 기간은 2015년 3월부터 2015년 12월까지 매월 3~5일간 PM_{2.5} 시료를 채취하였으며, 시료의 채취 시간은 24시간 연속 채취를 실시했다. 또한 채취 일정은 기상예보 데이터를 참고하여 가능한 고농도시기에 맞췄으며, 하절기인 7월과 8월에는 대기 확산으로 고농도시기가 없을 것으로 판단하여 시료 채취를 진행하지 않았다.



Fig. 1. Sampling Site.

PM_{2.5}의 시료 채취는 대용량 먼지 채취기(High Volume Air Sampler HV-1000R, Sibata, Japan)를 이용하였다. 이 장치는 시료 채취 시 PM_{2.5} Impactor를 부착하여 채취 초기부터 종료 시까지 1000 L/min의 유량으로 흡입하였으며, 온도와 기압은 24시간 측정 후 평균으로 구하였다. 또한 시료 채취 시에는 현장바탕시료(Field Blank)를 같이 채취하였다. 채취한 시료는 은박지로 포장하여 비닐백으로 밀봉 후 아이스박스에 보관하여 운반하여 냉동 보관하였다.

2.2. PM_{2.5} 질량농도 측정

대기입자상 시료채취를 위한 여지(Quartz Microfiber Filters, 2.2 μm, 25.4 cm × 20.3 cm)를 700°C의 고온 상태에서 2시간 동안 가열하여 유기물을 분해·제거한 후 사용하였다.

질량농도는 여지의 시료 채취 전과 후의 무게차이를 구하여 측정된 질량을 총 유량으로 나누어 단위 부피당 질량(μg/m³)으로 환산하고, 유량은 대기오염공정시험기준에 따라 온도와 기압, 흡입유량을 이용하여 아래 식과 같이 보정하여 산출하였다.

$$C' = C \times a \times \frac{A^\circ}{A} \times Q'$$

$$\text{보정식 } Q'(\text{m}^3) = Q \times \frac{293}{273+t} \times \frac{p}{760}$$

$$C' = \text{보정된 질량농도}(\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

C = 측정 농도(μg/mL)

a = 용출시 사용한 용매량(mL)

A° = 채취한 시료의 총면적(cm²)

A = 분석시 사용한 시료면적(cm²)

Q' = 유량의 참값

Q = 표준유량계에 의한 유량

t = 측정치의 온도(°C)

p = 측정시의 압력(mmHg)

추가적으로 현장바탕시료를 이용하여 현장채취 과정에서 오차를 보정하고자 하였다. 질량농도 측정이 끝난 필터는 분석을 실시하기 전까지 밀봉하여 측정 전까지 냉동 보관하였다.

2.3. 이온성분 분석

시료의 전처리를 위하여 이온성분 분석 시료는 시료 분석 직전에 반지름 2.4 cm의 원형시료로 분취하였다. 분취한 여지시료에 증류수 40 mL와 에탄올 200 μL를 가하여 습윤시킨 후, 초음파세척기에서 30분간 초음파를 이용하여 용출하였다. 용출된 시료는 실린지 필터(0.2 μm, cellulose acetate, Advantec, USA)로 불용성 입자를 거른 후 코니컬 튜브(BD Falcon Conical Tube)에 보관하였다. 전처리한 시료의 양이온(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺)과 음이온(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)은 IC(Ion Chromatograph, ICS-3000, Dionex, USA)로 동시 분석하였다. 시료 분석 시에는 현장바탕시료와 방법바탕시료를 이용하

어 값을 보정해주었다. 정도관리는 표준물질 Multi Element IC Std 1(Anion), Std 4(Cation)를 이용하여 7회 분석 후 방법검출한계와 정확도/정밀도를 구하였다. 그 결과, 방법검출한계는 10% 이하, 정확도 77.7~118.3%, 정밀도 0.5~2.8% 수준으로 산출되었다.

2.4. 원소성분 분석

시료의 전처리를 위하여 이온성분 분석 시료는 시료 분석 직전에 반지름 2.4 cm의 원형시료로 분취하였다. 분취한 여지시료는 teflon vessel에 옮기고 HNO₃:HClO₄ =4:1의 혼합산 5 mL와 HF 1 mL를 가하여 뚜껑은 닫고 Heating Block에서 하루 동안 125°C를 가하여 준다. 그리고 식을 때까지 자연냉방 후 뚜껑을 열어 Heating Block에서 가열하여 산을 증발시킨다. 다시 자연냉방하고 HNO₃ 2 mL와 HF 0.5 mL를 가하여 뚜껑을 닫고 가열-냉방-증발의 과정을 반복한다. 증발 후 자연냉방을 한 시료에 1% HNO₃를 10 mL를 넣고 24시간 동안 용출시킨 후, 원심분리기(Centrifugal Separator, Labogene 1580R, Gyrozen, Korea)에서 3000 rpm으로 15분간 원심분리 후 상등액만 취하여 코니컬 튜브에 보관하였다. 전처리한 시료의 원소성분 15종(Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Ba, Zn, Li, Cr, Mn, Ni, Cu, Sr, Pb)은 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, Elan DRC-e, PerkinElmer, USA)로 분석하였다. 시료 분석 시에는 현장바탕시료와 방법바탕시료를 이용하여 값을 보정해주었다. 정도관리는 표준물질 NIST SRM 1648(Urban Particulate Matter)를 이용하여 7회 분석 후 방법검출한계와 정확도/정밀도를 구하였다. 그 결과, 방법검출한계는 10% 이하, 정확도 92.1~107.6%, 정밀도 0.3~8.0% 수준으로 산출되었다.

2.5. 원소성분의 농축계수(EF, Enrichment Factor) 산정

대기 미세먼지는 주로 토양, 해염, 검댕의 비산에 의한 성분들이 주요 성분을 이루며, 이외에 각종 성분들이 서로 반응하면서 대기 중에 부유된다. 따라서 미량 원소 성분들 사이의 비율은 미세먼지의 발생원을 추정하는데 중요한 정도를 제공한다. 이에 앞선 연구들에서는 토양 조성비를 근거로 농축계수를 산출하여 사용하였는데, 토양의 주요성분인 Al, Ca, Fe를 기준으로 농축계수를 주로 구하였다. 본 연구에서는 Al를 기준으로 농축계수(EF, Enrichment Factor)를 다음의 식을 통하여 구하였다.^{7,8)}

$$EF = \frac{(C_X/C_{Al})_{aerosol}}{(C_X/C_{Al})_{crust}}$$

C_X는 원소 성분의 농도이며, C_{Al}은 Al의 농도이다. 여기서 aerosol은 본 연구에서의 분석한 농도를, crust는 Chen 등이 제시한 지각성분표를 이용하였다.⁹⁾ 농축계수의 평가는 1에 가까울수록 그 원소의 기원이 자연적인 발생원이 지배적이라고 할 수 있으며, 10 이상의 높은 값을 가질수록 인위적인 배출원의 영향을 간주하고 있다.

2.6. C, N, S 안정동위원소 비 분석

시료의 전처리를 위하여 이온성분 분석 시료는 시료 분석 직전에 6.25 cm²의 시료로 분취하였다. 분취한 시료는 1 N HCl의 흡을 이용하여 무기탄소를 제거한 후, 동결건조하여 Tin capsule로 포장(Packing)한다. 전처리한 시료는 EA-IRMS(Elemental analyzer - Isotope Ratio Mass Spectrometer, Isoprime 100, Isoprime Ltd., UK)로 분석하였다. 안정동위원소 비는 ‰로 표현되며 δ 계산식은 아래와 같다.

$$S = [(R_{sample}/R_{standard}) - 1] \times 1000$$

$$R = {}^{13}C/{}^{12}C, {}^{15}N/{}^{14}N, {}^{34}S/{}^{32}S$$

국제표준물은 δ¹³C는 VPDB (Vienna Pee Dee Bel-emnite), δ¹⁵N은 N2 (atmospheric air), δ³⁴S는 VCDT (Vienna-Canyon Diablo Troilite)를 이용하였다. δ¹³C 분석을 위한 표준물질은 USGS24(Graphite)이며, δ¹⁵N 분석을 위한 표준물질은 IAEA-N-2(Ammonium Sulfide)을, δ³⁴S 분석을 위한 표준물질은 IAEA-S-1(Silver sulfide)을 사용하였다. 각각의 표준편차는 0.1‰, 0.2‰, 0.3‰이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PM_{2.5}의 질량농도

Table 1에는 PM₁₀과 PM_{2.5}의 질량 농도에 관련된 통계량을 월별로 나타내었다. PM₁₀의 질량농도는 동일한 측정소에 한국환경공단에서 설치하여 관리하는 대기연속 자동측정기의 실시간 측정 데이터를 에어코리아(www.airkorea.or.kr)를 통해 확인하였다. PM₁₀의 질량농도는 시료채취일자의 PM_{2.5}의 질량 농도 경향과의 유사성을 확인하기 위해 참고하였다.

Table 1. Monthly masses of PM_{2.5} and PM₁₀

Month	PM _{2.5} (µg/m ³)			PM ₁₀ ^{a)} (µg/m ³)		
	Mean	SD	Range	Mean	SD	Range
Mar_2015	42.71	10.40	32.12-59.57	54.87	15.57	39.61-80.88
Apr_2015	47.89	18.99	33.22-80.75	73.11	8.89	65.04-86.43
May_2015	66.91	6.18	61.71-73.75	61.72	21.50	40.63-60.92
Jun_2015	31.58	14.96	21.01-42.16	33.12	9.46	25.17-30.60
Sep_2015	21.63	12.63	14.15-36.22	36.32	16.34	24.77-47.88
Oct_2015	97.34	50.29	41.19-138.26	86.05	24.09	63.92-111.71
Dec_2015	32.75	27.08	13.00-70.49	71.00	25.76	51.36-100.17
Mean	47.05	20.08	13.00-138.26	59.45	17.37	24.77-111.71

^{a)}Air Korea (www.airkorea.or.kr)

Table 2. Comparison of PM_{2.5} concentrations with those of other sites

Site	Sampling Period	Area	Conc. (µg/m ³)	Reference	
Chungnam Pado	Non-Event		31.9±11.9	This study	
	Event 1 (Mar)		59.6		
	Event 2 (Apr)		80.8		
	Event 3 (May)		66.9±6.2		
	Event 4 (Oct)		125.4±18.2		
	Event 5 (Dec)		70.5		
Seoul Daejeon	Bulgwang	01/2012-12/2012	Urban	25.2±16.1	Sung et al. (2015) ¹⁰⁾
	Munhwa		Urban	27.8±17.8	
Seoul	Guui	01/2014-08/2014	Urban	35.0	Park et al. (2014) ¹¹⁾
Incheon	Baengnyeong	01/2014-10/2014	Background	23.3	
Chung-nam	Pado	01/2014-08/2014	Suburb	28.3	
Jeju	Gosan	01/2014-08/2014	Background	17.3	
China	Beijing	06/2009-04/2010	Urban	92.6	Liu et al. (2014) ¹²⁾
	Wuhan	08/2012-07/2013	Urban	106.5	Zhang et al. (2015) ¹³⁾
	Jinsha	03/2012-03/2013	Background	48.7±26.9	Zhang et al. (2014) ¹⁴⁾

측정된 PM₁₀과 PM_{2.5}의 평균 농도는 국내 대기환경 기준의 연간기준(PM₁₀: 50 µg/m³, PM_{2.5}: 25 µg/m³) 보다 높은 값을 나타내었다. 이는 시료채취를 본 연구의 주제에 맞추어 황사나 고농도시기에 진행하였기 때문인 것으로 판단된다.

Table 2은 채취 시기 중 국내 대기환경기준의 일간기준(PM_{2.5}: 50 µg/m³)을 초과하는 기간들을 각각 5개의 Event 시기로 나누어 표현하였으며, 고농도 기간이 2일 이상 지속될 경우에는 연속된 기간 동안의 평균을 대푯값으로 정하여 해석을 진행하였다. 이 기간을 제외한 기간들은 Non-Event 시기로 나타내 비교하였다.

Event 1~5 시기의 질량농도를 Non-Event의 질량농도와 비교하면 각각 1.9, 2.5, 2.1, 3.9, 2.2배의 차이를 보였다. Event 3 시기의 경우, 시료에 노란 가루를 육안으로 확인할 수 있었으며, 이를 직접 SEM-EDS를 통해 500배 확대 촬영한 결과, Fig. 2와 같이 송화 가루가 발

견되었다. 꽃가루는 PM_{2.5}의 자연적인 발생원으로 알려져 있으므로 이로 인한 영향을 받았을 것이라 예상된다.^{10,11)}

Table 2에는 Event 시기의 PM_{2.5} 질량과 타 지역에서 측정된 이전의 연구들과 비교하여 나타내었다. Event 시기는 국내 타 지역보다 높은 농도 차이가 보였으나,^{12,13)} 국외 지역인 중국의 도심지역보다는 Event 4 시기를 제외하고는 낮은 농도를 나타내었다.¹⁴⁾

3.2. 이온성분 농도분포 특성

Fig. 3은 Event 기간별 함유된 수용성 이온 총량 중에서 성분별 농도를 그래프로 나타낸 것이다. Event 5 시기를 제외한 전 기간에서 nss-SO₄²⁻의 농도가 가장 높게 나타났으며, 다음으로는 NO₃⁻와 NH₄⁺의 순으로 나타났다. 그 외의 성분들은 기간별로 다소 다른 크기 순서를 보였다. Event 기간의 이온성분의 농도는 전체적

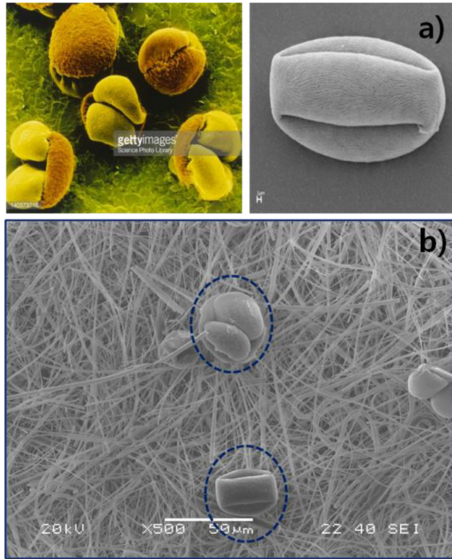


Fig. 2. Comparison by SEM-EDS analysis (a: SEM image of pollen in literature, b: Image of a sample from event 3 captured by SEM-EDX (x500)).

으로 Non-Event 기간에 비해 1.4~13.9배 높은 농도를 나타내었다.

수용성 이온 총량 중 2차 생성입자 기원인 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺는 시정거리 감소 현상과 구름의 응결핵으로 작용할 수 있기 때문에 기후변화에서 매우 중요한 역할을 한다.¹⁷⁾ 이러한 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺의 농도는 Non-Event 기간에서는 10.3 µg/m³ (92.5%)로 나타났고, Event 기간에는 16.7 µg/m³ (98.3%), 31.2 µg/m³

(97.4%), 11.5 µg/m³ (94.2%), 46.3 µg/m³ (92.2%), 40.5 µg/m³ (93.7%)로 Non-Event 기간보다 높은 농도를 나타냈으며, 이는 고농도 시기의 이차오염물질(NO_x, 오존, 입자상 물질 등) 농도 증가 현상과 일치한다.¹⁸⁾ 지각성분과 비산먼지가 주성분으로 알려진¹⁹⁾ Ca₂⁺는 Non-Event 기간에는 0.38 µg/m³ (3.43%), Event 기간에는 0.12 µg/m³ (0.72%), 0.31 µg/m³ (0.95%), 0.33 µg/m³ (2.72%), 1.24 µg/m³ (2.47%), 0.56 µg/m³ (1.30%) 값을 나타내었다. 해염성분으로 알려진 Na⁺, Cl⁻의 경우는²⁰⁾ Non-Event 기간에는 0.33 µg/m³ (2.93%), Event 기간에는 0.07 µg/m³ (0.43%), 0.14 µg/m³ (0.43%), 0.23 µg/m³ (1.88%), 2.09 µg/m³ (4.17%), 1.97 µg/m³ (4.56%)으로 나타났다. 이 두 성분은 서로 0.71의 R₂ 값을 나타내며 서로 영향을 받는 것으로 판단되었으며, 이는 측정 지점이 해안가에 위치하기 때문인 것으로 보인다. Fig. 4와 같이 풍향에 의해 대륙에 영향을 받았다고 판단되는 Event 4와 5 시기의 경우에는 Non-Event 기간보다 높은 농도를 나타내어 앞선 연구에서의 대륙으로부터 영향을 받은 고농도 시기 증가 패턴과 유사한 경향을 보였다.^{20,21)} 반면 두 성분의 농도가 높지 않은 기간에는 앞선 연구들에서와 같이 상대습도가 75% 이하에서 발생하는 연무(Haze)와 80% 이상에서 발생하는 박무(Mist)의 영향일 것으로 판단되며, 본 연구에서는 Fig. 5와 같이 상대 습도가 80% 이상인 Event 1, 3 시기는 박무가, 61%인 Event 2 시기는 연무가 영향을 미친 것으로 추정된다.²¹⁾

이온 성분 중 2차 오염물질인 SO₄²⁻과 NO₃⁻의 농도비(SO₄²⁻/NO₃⁻)로 에어로졸의 배출원 특성을 추정해 볼 수

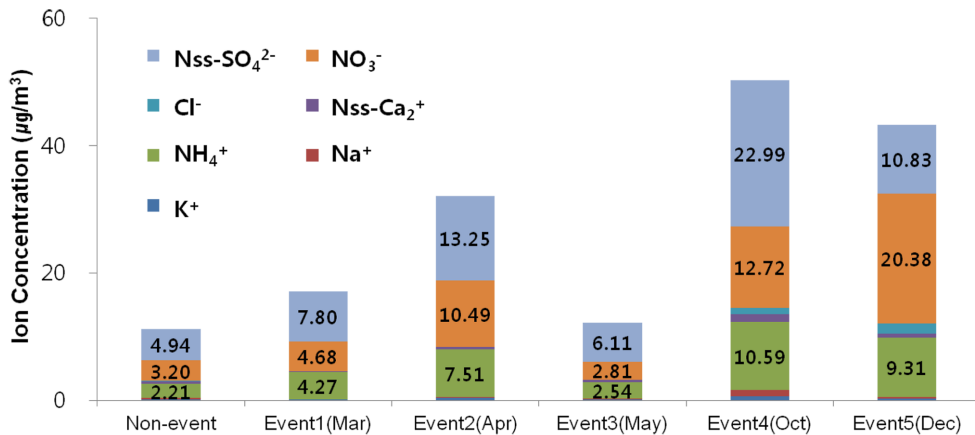


Fig. 3. Ionic composition of PM_{2.5}.

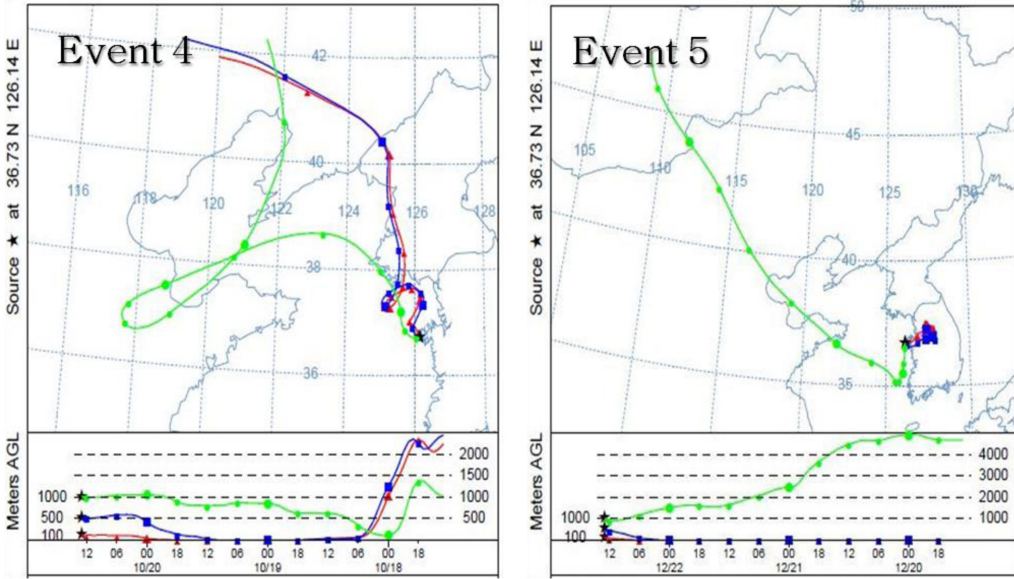


Fig. 4. 72 hour backward trajectories ending at Padori (Korea) at altitudes of 100 m, 500 m, and 1000 m, produced using the NOAA HYSPLIT model on the events.

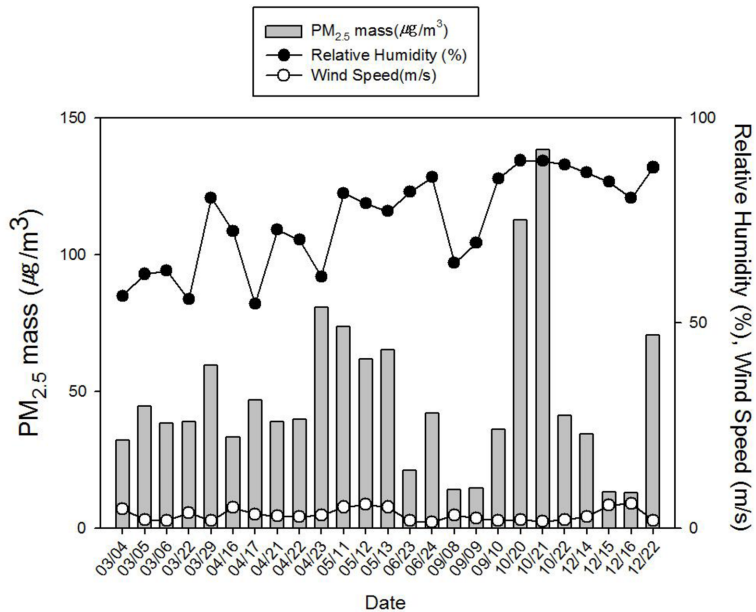


Fig. 5. PM_{2.5} mass, relative humidity and wind speed by each a sampling dates.

있는데, 이는 두 성분의 전구물질인 SO₂와 NO_x의 배출원이 서로 다르기 때문이다. NO₃는 일반적으로 자동차의 영향과 각종 에너지 사용량에 관련이 있으며, 이동오염원의 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다. SO₄²⁻

는 석탄, 경유 등과 같은 화석연료로부터 유래되며, 고정오염원의 영향이 큰 것으로 보고되고 있다.^{22,23)} Table 3에는 본 연구와 다른 지역의 연구 결과의 SO₄²⁻/NO₃⁻ 농도비를 나타내었다. 다른 지역 중 배경 지역인 고산과

Table 3. Comparison of SO₄²⁻/NO₃⁻ ratio in PM_{2.5} with that of other sites (Urban, Background)

	SO ₄ ²⁻ (μg/m ³)	NO ₃ ⁻ (μg/m ³)	SO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻	Reference
Non-Event	4.94	3.20	2.03	
Event 1 (Mar)	7.80	4.68	1.67	This study
Event 2 (Apr)	13.25	10.49	1.26	
Event 3 (May)	6.11	2.81	2.19	
Event 4 (Oct)	22.99	12.72	1.78	
Event 5 (Dec)	10.83	20.38	0.53	
Background				
Gosan	8.33	3.93	3.57	Lee et al. (2010) ⁵⁶⁾
Urban				
Daejeon	-	-	1.01	Nier (2013) ⁹⁾
Gwangju	-	-	1.57	
Seoul	5.99	9.26	0.65	Park et al. (2004) ⁵⁷⁾
Chungju	6.56	4.35	1.51	
Gwangju	5.90	5.10	1.16	
Beijing	17.07	11.52	1.48	Wang et al. (2005b, 2006) ^{58,59)}
Shanghai	17.83	14.19	1.26	

덕적도의 경우에는 각각 3.57, 5.81의 값을 보였다. 도시 지역에서는 전체적으로 2보다 낮은 0.65~1.57의 범위를 나타냈으며 이는 배경 지역과는 반대로 자동차 운행 등 에너지 사용에 따른 NO_x의 배출이 높기 때문인 것으로 판단된다. 본 연구의 결과는 Non-Event 기간에는 2.03으로 나타났으며, Event 기간에는 0.53~2.19의 범위를 보였다. 이 중 Event 1과 3 시기의 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 농도는 Non-Event 시기와 큰 차이를 보이지 않으므로 외부의 영향이 크지 않은 것으로 판단된다. 그러나 Event 2, 4, 5 시기는 SO₄²⁻와 NO₃⁻의 농도가 Non-Event 기간보다 높게 나타났으며, Event 5 시기는 SO₄²⁻의 농도보다 NO₃⁻의 농도가 높게 나타났다.

3.3. 원소성분 농도분포 특성

Event 시기별로 원소 성분의 총 질량농도는 조금씩 다른 경향을 나타냈으며, 각각의 시기별 원소의 총 농도는 각각 Non-Event 6.59±2.90 μg/m³, Event 1 8.16 μg/m³, Event 2 6.63 μg/m³, Event 3 6.79±0.87 μg/m³, Event 4 9.34±2.89, Event 5 10.30 μg/m³으로 나타났다. Event 2, 3 시기의 원소 성분 질량농도는 Non-Event와 비슷한 농도를 나타냈으나, Event 1, 4, 5 시기는 Non-Event보다 각각 1.24, 1.42, 1.56배 높게 나타났다. 이는 Event 3 시기를 제외하고는 앞선 시기별 수용성 이온 농도의 경향과 유사하다.

각각의 원소들은 배출원에 따라 크게 자연적인 배출원이 원인인 지각성분(Crustal)과 해양성분(Maritime) 그

리고 인위적인 배출원이 원인인 미량성분(Trace)으로 나누어진다. 우선 토양이나 도로비산 등에 의한 지각성분(Crustal)으로 알려진 Al, Mg, K, Ca, Fe 등과 해양성분(Maritime)으로 알려진 Na이 있다. 이들은 주로 화산 활동, 토양 먼지의 비산, 해염입자의 순환에 의해 배출되며, 한반도를 포함한 동아시아지역은 아시아 대륙의 풍하 측에 위치해 있어 대륙으로부터 장거리 수송되는 토양기원 입자들의 영향을 크게 받는 것으로 인식되고 있다.^{3,24)} 이들과 달리 인위적 배출원에 의해 기인하는 원소들은 대부분 미세입자 영역에 속해 있으며, Zn, Pb, Cr, Ni, Cu, Sr 등이 이에 속한다.

Fig. 6에는 이 두 성분들의 시기별 경향을 그래프로 도식화하여 나타내었다. 지각 성분의 경우, Non-Event 기간에는 4.3 μg/m³이었으며, Event 1~3 시기는 4.2, 5.2, 3.7 μg/m³로 Non-Event 기간과 비슷한 경향을 나타내었으나, Event 4와 5 시기의 경우에는 7.4, 6.7 μg/m³로 상대적으로 높아지는 것을 알 수 있었다. 이는 앞선 연구들에서 황사시기에 토양성분이 높아진다는 것으로 보이²¹⁾, Event 4와 5 시기는 북서풍에 의한 대륙에서 유발된 미세먼지의 직접적인 영향을 받은 것으로 판단된다. 미량성분의 경우는, Non-Event 기간에는 96.9 ng/m³이었고, Event 1 시기만이 79.6 ng/m³로 이와 비슷한 경향을 나타냈다. Event 2~5 시기에는 161.5, 155.2, 173.9, 158.3 ng/m³으로 상대적으로 높은 농도를 나타내었다. 미량성분은 황사에 의해서도 영향을 받지만 Event 2와 3 시기들과 같이 지각성분의 농도의 변화가

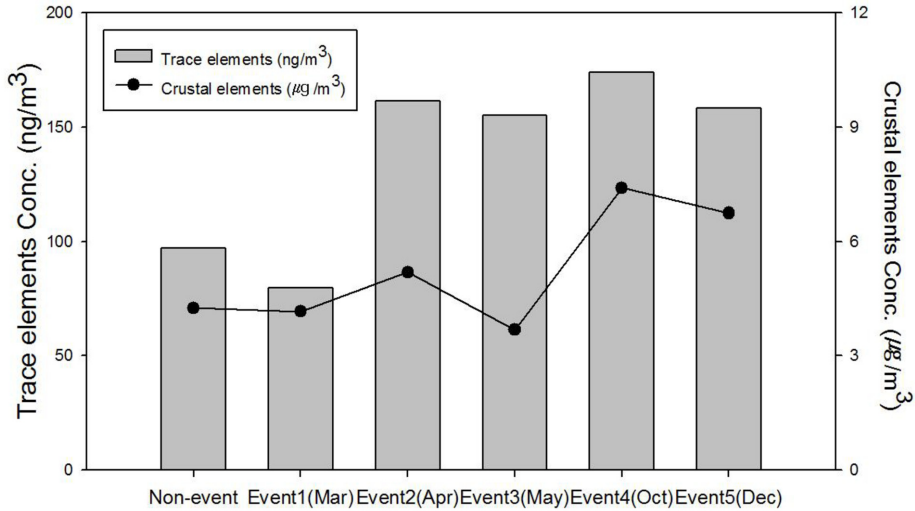


Fig. 6. Concentrations of trace (such as Zn, Pb, Cr, Ni, Cu, and Sr) and crustal (including Al, Mg, K, Ca, Fe) elements during each event at Padori.

크지 않을 때에는 연무와 박무에 의해서도 증가하는 것으로 보고되고 있다.²¹⁾

또한 미량 원소 성분들 사이의 비율은 미세먼지의 발생원을 추정하는데 중요한 정도를 제공한다. 이에 앞선 연구들에서는 토양 조성비를 근거로 농축계수를 산출하여 Fig. 7에 나타내었다. 원소 성분 중 Fe, Ba, Li의 경우에는 모든 Event 시기가 EF 값이 10보다 작은 값을 나타내어 자연적인 발생원에 영향을 받은 것으로 판단된다. Mn, Sr, Mg, Ca, K, Zn은 Event 시기에 따라 EF값이 10보다 크거나 작게 나타났다. 이는 Event 시기에 따라 영향을 받은 대기에 의해 영향을 받은 원소 성분이 다르다는 것으로 해석할 수 있다. Event 2 시기는 가장 많은 10개의 원소가 EF 값이 10보다 컸으며, 이는 대부분의 원소가 인위적인 발생원에 의한 영향을 받은 것으로 볼 수 있다. 원소별로는 폐기물 소각, 석탄 연소, 자동차 운행 등에서 발생한다고 알려진 Pb이 가장 높은 EF 값을 보였고^{25,26)}, 연료연소가 주 발생원인 Ni과 브레이크 마모가 주 발생원인 Cu가 그 다음으로 높은 EF 값을 나타내었다.^{27,28)} 마지막으로 해양에서 주요 배출되는 Na와 폐기물소각에서 주로 배출되는 Cr이 시기별로 모든 10보다 큰 EF값을 나타내었는데²⁶⁾, 이것으로 보아 파도리에서는 주로 인위적인 발생원 중 폐기물소각이나 차량 운행에 의해 발생한 미량 원소의 영향을 받은 것으로 추정된다.

3.4. 안정동위원소 비($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{34}\text{S}$) 분포특성 조사

본 연구에서는 Event 시기에서의 탄소($\delta^{13}\text{C}$), 질소($\delta^{15}\text{N}$), 황($\delta^{34}\text{S}$) 안정동위원소 비의 분포특성을 조사하였으며, Non-Event 시기와 기존 문헌들에서 제시된 오염원들의 안정동위원소 비의 분포특성과 비교하여 안정동위원소를 통한 대기오염원 판별 가능성을 제시하고자 하였다.

Event 시기별 각 안정동위원소 비의 범위는 $\delta^{13}\text{C}$ 가 -27.6~ -23.3, $\delta^{15}\text{N}$ 가 -1.41~8.65, $\delta^{34}\text{S}$ 가 2.36~6.55로 나타났으며, 이 시기별 특성을 알아보기 위하여 앞선 연구들에서 보고된 PM_{2.5} 발생원들의 안정동위원소 비를 조사하였다.

우선 $\delta^{13}\text{C}$ 의 주요 발생원들에 대해선 Widory et al.와 Kawashima and Haneishi에 의해 석탄 연소는 -24.9~-21.0‰, 가솔린 차량 연소 -25.1~-23.5‰, 디젤 차량 연소 -24.9~-24.0‰으로 인위적인 오염원들이 보고되었다.^{29,30)} 또한 Moura et al.와 Martinelli et al., Jung et al.에 의해 C3 Plants -32.0~-29.0‰, C4 Plants -13.5~-11.5‰, Pollen -28.0‰과 같은 자연적인 오염원이 보고되었다.³¹⁻³³⁾

$\delta^{15}\text{N}$ 의 주요 발생원들에 대해선 Widory et al.에 의해 디젤 차량 3.9~5.4‰, 난방연료 -11.5~1.5‰, 석탄 -5.3‰로 인위적인 오염원들이 연구되었으며, J. D. Felix et al.에 의해 차량 연소에 의한 $\delta^{15}\text{N}$ 가 -13.0~2.0‰

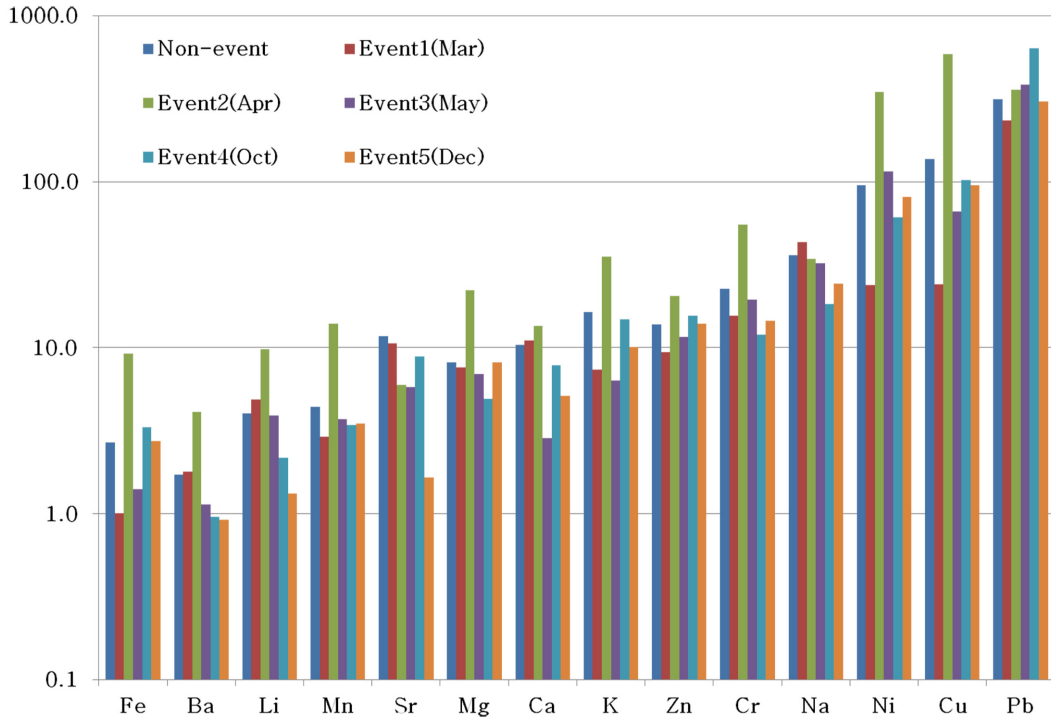


Fig. 7. Enrichment factors (EF) for each element.

으로 연구되었다.^{30,34} 또한 Mkoma et al.와 Turekian et al.에 의해 Biomass Burning 13.0~18.7%, C3 Plants 13.0~19.0%, C4 Plants 10.0~22.7%와 같은 자연적인 오염원이 보고되었다.^{35,36}

$\delta^{34}\text{S}$ 의 주요 오염원들에 대한 X. Han et al.에 의해 석유 연소 15.7~25.3%, 석탄 연소 3.6~9.6%, 생물기원의 황산염 -10.0~-2.0‰으로 보고되었다.³⁷

이러한 문헌값과 본 연구의 분석값을 비교를 위하여 Fig. 8에 앞서 언급된 값들을 그래프로 나타내었다. 우선 $\delta^{13}\text{C}$ 와 $\delta^{15}\text{N}$ 의 경우에는 Fig. 8(a)에서와 같이 비슷한 발생원에 의해 영향을 받은 것으로 보였다. Event 1, 2, 4 시기의 경우에는 $\delta^{13}\text{C}$ -24.6~-23.3‰, $\delta^{15}\text{N}$ -1.41~-1.90‰로 나타나 석탄, 석유의 연소에 의한 발생원 ($\delta^{13}\text{C}$ -25.1~-21.0‰, $\delta^{15}\text{N}$ -11.5~5.4‰)에 영향을 받은 것으로 보인다.^{29,30,34} Event 3 시기의 경우에는 $\delta^{13}\text{C}$ -24.6‰, $\delta^{15}\text{N}$ -0.46‰로 C3 Plants 등의 자연적인 발생원($\delta^{13}\text{C}$ -32.0~-28.0‰, $\delta^{15}\text{N}$ 10.0~22.7‰)과 석탄, 석유 연소에 의한 발생원 두 가지의 영향을 모두 받은 것으로 보인다.³¹⁻³⁶ 이것은 앞서 Fig. 2에서 SEM-EDS를 통하여 측정된 꽃가루에 의한 영향인 것으로 판단할

수 있다. Event 5 시기는 $\delta^{13}\text{C}$ -25.22‰, $\delta^{15}\text{N}$ 6.16‰으로 Event 3 시기보다 뚜렷하지 않지만 유사한 경향의 결과를 나타내었는데, 이는 파도리 지역에서 농경지역으로 추수가 끝난 12월부터 3월까지 농경지의 해충을 박멸하기 위해 행하여지는 논·밭두렁 태우기로 인한 영향을 받은 것으로 추측할 수 있으나³⁸, 더 정확한 판단을 위해서는 해당 시기에 포집한 시료에 대한 추가적인 연구가 필요하다. 반면에 $\delta^{34}\text{S}$ 의 경우에는 Event 시기에 2.4~6.5‰로 모두 석탄, 석유 연소에 의한 발생원($\delta^{34}\text{S}$ 4.0~25.3‰)의 영향을 받은 것으로 판단되며,³⁹ Plants 등의 자연적인 발생원의 영향은 미비한 걸로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 국가 교외 대기측정소(충청남도 파도리)에서의 대기 중 초미세먼지(PM_{2.5})를 분석하여 황사 등과 같은 고농도 시기의 화학적 조성(이온, 원소) 특성과 안정동위원소를 추가 분석하여 같은 시기에서의 동위원소를 이용한 오염원 추적을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 연구기간 동안의 PM_{2.5}의 질량농도는

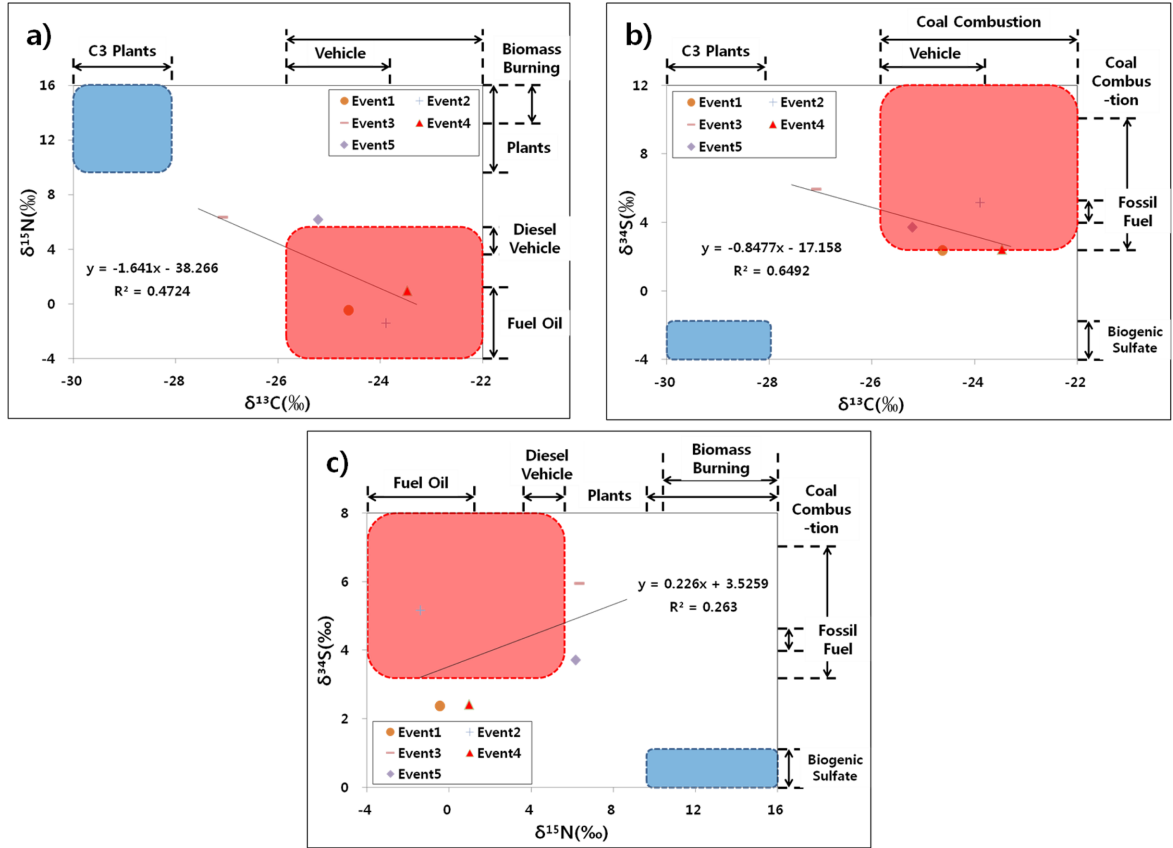


Fig. 8. Comparison of stable isotope consumption by $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{34}\text{S}$. The red and blue boxes are the value ranges of petroleum and coal pollutant, and natural pollutant sources presented in the literature, respectively.

$47.1 \pm 20.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 측정되었고, Event 시기와 Non-Event 시기의 질량농도는 1.9~2.2배의 차이가 나므로 보아 조사지역이 시기에 따라 미세먼지의 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

$\text{PM}_{2.5}$ 에 함유된 수용성 이온성분의 농도는 Event 시기에는 $12.2 \sim 50.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 나타내었고, Event 시기와 Non-Event 시기의 이온농도는 1.1~4.5배의 차이를 보였다. $\text{PM}_{2.5}$ 에 함유된 원소성분의 농도는 Event 시기에는 $5.9 \sim 11.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위를 나타냈다. Event 시기 중 Event 1을 제외한 모든 시기가 미량 원소 성분의 농도가 Non-Event 시기에 비해 1.6~1.8배 높게 나타났으며, 그 중 Event 4와 5 시기만이 지각 원소 성분의 농도가 Non-Event 시기에 비해 1.4~1.6배 높게 나타났다. 이온성분과 원소성분의 분석결과로 Event 4와 5 시기에는 북서풍에 의한 대륙의 영향을 받은 것으로 추정할 수 있었으며, Event 3 시기는 SEM-EDS를

통한 분석 결과 꽃가루의 영향을 받은 것으로 보인다. 반면, Event 1과 2의 시기는 연무나 박무에 의한 영향으로 추정된다. 이에 따라 조사 지역은 미세먼지에 영향을 받는 시기마다 여러 오염원의 영향을 받는 것을 알 수 있었으나, 오염원을 추정하는 것 외에는 명확한 결론을 얻을 수 없었다.

이에 대기 오염원들의 영향을 파악하기 위하여 오염원 추적에 쓰이는 안정동위원소 비를 이용하여 해당 시료들을 분석하고, 앞서 연구되어진 대기오염원들의 값들과 비교해 보았다. Event 시기에 안정동위원소 비 분석을 수행한 결과, $\delta^{13}\text{C}$ $-27.6 \sim -23.3\text{‰}$, $\delta^{15}\text{N}$ $-1.410 \sim -8.653\text{‰}$, $\delta^{34}\text{S}$ $2.4 \sim 6.5\text{‰}$ 범위를 나타내었다. $\delta^{13}\text{C}$ 와 $\delta^{15}\text{N}$ 의 경우에는 Event 시기 모두 석탄과 석유 연소에 영향을 받은 것으로 추정되었으며, Event 3와 5 시기에는 추가적으로 C3 Plants나 Pollen과 같은 자연 기원의 오염원에 의한 영향을 받은 것으로 추정된다. $\delta^{34}\text{S}$ 는

Event 시기 모두 석탄, 석유 연소에 의한 영향을 받은 것으로 추정되었다. 이러한 결과를 통해 본 연구의 목적인 안정동위원소를 이용한 대기 중 오염원 추적이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 하지만 더욱 정확한 결론을 얻기 위해서는 조사 지역의 주변 대기 오염원들에 대한 추가적인 조사가 필요할 것으로 보인다.

본 연구결과를 특정 고농도 시기에 맞춰 시료 채취를 진행한 것으로 국내 대기의 연간 분석에 적용하는 것은 어려움이 있을 수 있다. 하지만 국내에서는 안정동위원소를 이용한 고농도 시기의 오염원 파악에 대한 연구가 적용단계에 있으며, 대표적인 PM_{2.5} 발생원에 대한 안정동위원소 분석이 이루어진다면 대기 모델링을 통한 오염원 추정 방법과 더불어 대기 오염원을 파악하는데 효과적인 방법으로서 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 국립환경과학원(NIER) 연구 사업인 “환경 다매체 오염원 추적자 탐색 및 현장 적용기법 마련 연구(III)”에 일환으로 진행하였습니다.

참고문헌

- 김현웅, “춘천과 영월의 대기 중 초미세먼지(PM_{2.5})의 농도 특성에 대한 연구”, *미출간 석사학위 논문*, 2014, 강원대학교, 강원.
- V. Ramanathan, P. J. Crutzen, J. T. Kiehl, and D. Rosenfeld. “Aerosols climate, and the hydrological cycle”, *Science*, 2001, 294, 2119-2124.
- I. S. Son, “The study of tendency to PM₁₀ emission and the concentration quality of ion components and the micro pollution of metallic components in Busan coastal area”, *Masters's thesis*, 2012, Dongeui University, Busan.
- 환경부, “우리건강을 지키는 미세먼지 바로알기”, 2014.
- 권오상, 이원석, 황종연, 정인영, 김지인, 김민섭, 김미진, 이상룡, 임태숙, 김보경, “안정동위원소 응용: 시료의 전처리를 중심으로”, *국립환경과학원 연구보고서*, 2013.
- 최종우, 유은진, 이강현, 김지영, 김명진, 황종연, 최성현, 이원석, 한진석, “유해중금속 안정동위원소의 분석 정밀/정확도 향상 연구(I)”, *국립환경과학원 연구보고서*, 2012.
- S. C. Hsu, S. C. Liu, F. Tsai, G. Engling, I. I. Lin, C. K. C. Chou, S. J. Kao, S. C. C. Lung, C. Y. Chan, S. C. Lin, J. C. Huang, K. H. Chi, W. N. Chen, F. J. Lin, C. H. Huang, C. L. Kuo, T. C. Wu, and Y. T. Huang, “High wintertime particulate matter pollution over an offshore island (Kinmen) off southeastern China: An overview”, *Journal of Geophysical Research*, 2010, 115, 1029.
- L. Xu, X. Chen, J. Chen, F. Zhang, C. He, J. Zhao, and L. Yin, “Seasonal variations and chemical compositions of PM_{2.5} aerosol in the urban area of Fuzhou, China”, *Atmospheric Research*, 2012, 104-105, 264-272.
- J. Chen, F. Wei, C. Zheng, Y. Wu, and D. C. Adriano, “Background concentrations of elements in soils china”, *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, 57-58, 699-712.
- M. A. Wadleigh, H. P. Schwarcz, and J. R. Kramer, “Isotopic evidence for the origin of sulphate in coastal rain”, *Tellus B*, 1996, 48, 44-59.
- F. Pichlmayer, W. Schöner, P. Seibert, W. Stichler, and D. Wagenbach, “Stable isotope analysis for characterization of pollutants at high elevationalpine sites,” *Atmospheric Environment*, 1998, 32, 4075-4085.
- 성민영, 박진수, 김현재, 전하은, 홍유덕, 홍지형, “서울과 대전지역 PM_{2.5} 중 원소성분의 농도 특성”, *한국환경분석학회지*, 2015, 18, 49-58.
- 박진수, 안준영, 문광주, 이동원, 김현재, 성민영, 전하은, 최진수, 오준, 박지훈, 홍유덕, “PM_{2.5} 중 유기물질의 거동 및 배출기원에 관한 연구(V)”, *국립환경과학원 연구보고서*, 2014.
- Y. J. Liu, T. T. Zhang, Q. Y. Liu, R. J. Zhang, Q. Z. Sun, and M. G. Zhang, “Seasonal variation of physical and chemical properties in TSP, PM₁₀ and PM_{2.5} at a roadside site in Beijing and their influence on atmospheric visibility”, *Aerosol and Air Quality Research*, 2014, 14, 954-969.
- F. Zhang, Z. Wang, H. Cheng, X. Lv, W. Gong, X. Wang, and G. Zhang, “Seasonal variations and chemical characteristics of PM_{2.5} in Wuhan, central China”, *Science of the Total Environment*, 2015, 518-519, 97-105.
- F. Zhang, H. Cheng, Z. Wang, X. Lv, Z. Zhu, G. Zhang, and X. Wang, “Fine particles (PM_{2.5}) at a CAWNET background site in Central China: Chemical compositions, seasonal variations and regional pollution events”, *Atmospheric Environment*, 2014, 86, 193-202.
- 박지연, 임호진, “대구지역 겨울철과 봄철 미세먼지의 수용성 이온성분 특성”, *한국대기환경학회*, 2006, 22, 627-641.
- 안준영, 이상덕, 신혜정, 임용재, 김정훈, 정혜진, 한진석, 최진수, 오준, 이용환, 박종성, 박승명, 송인호, 서석준, 정동희, 홍유덕, “고농도 대기오염사례 시 미세먼지(PM_{2.5})의 화학적 특성 연구(I)”, *국립환경과학원 연구보고서*, 2014.
- 이영재, 홍유덕, 이민도, 공부주, 김정훈, 안준영, 최원준, 김현재, 강현정, 박종성, 정부진, 정선아, 조미라, 김선정, 이민희, “도시와 교외지역의 PM_{2.5} 성분 분석에 관한 연

- 구”, *국립환경과학원 연구보고서*, **2013**.
20. 이형우, 이태정, 양성수, 김동술, “PMF모델을 이용한 용인수원 경계지역에서 PM₁₀ 오염원의 확인과 상대적 기여도의 추정”, *한국대기환경학회*, **2008**, 24, 439-454.
 21. 송정민, 부준오, 양승혁, 이재운, 김원형, 강창희, “황사, 연무, 박무 현상이 미세먼지 화학조성에 미치는 영향: 2014년 제주도 고산지역 측정”, *한국대기환경학회*, **2016**, 32, 67-81.
 22. X. Yao, C. Chan, M. Fang, S. Cadle, T. Chan, P. Mulawa, K. He, and B. Ye, “The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China”, *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 4223-4234.
 23. Z. Shen, J. Cao, R. Arimoto, Z. Han, R. Zhang, Y. Han, and S. Tanaka, “Ionic composition of TSP and PM_{2.5} during dust storms and air pollution episodes at Xian China”, *Atmospheric Environment*, **2009**, 43, 2911-2918.
 24. 박진수, 한진석, 안준영, “황사의 국내 연구동향과 최근 에피소드 분석”, *Korean Society of Analytical Science*, **2013**, 29, 553-573.
 25. L. Xu, Y. Yu, J. Yu, J. Chen, Z. Niu, L. Yin, F. Zhang, X. Liao, and Y. Chen, “Spatial distribution and sources identification of elements in PM_{2.5} among the coastal city group in the western Taiwan Strait region, China”, *Science of The Total Environment*, **2013**, 442, 77-85.
 26. J. M. Lim, J. H. Lee, J. H. Moon, Y. S. Chung, and K. H. Kim, “Airborne PM₁₀ and metals from multifarious sources in an industrial complex area.”, *Atmospheric Research*, **2010**, 96, 53-64.
 27. M. Vallius, N. A. H. Janssen, J. Heinrich, G. Hoek, J. Ruuskanen, J. Cyrys, R. Van Grieken, J. J. Hartog, W. G. Kreyling, and J. Pekkanen, “Sources and elemental composition of ambient PM_{2.5} in three European cities”, *Science of The Total Environment*, **2005**, 337, 147-162.
 28. X. Querol, M. Viana, A. Alastuey, F. Amato, T. Moreno, S. Castillo, J. Pey, J. Rosa, A. Sanchez, B. Artinano, P. Salvador, S. Garcia Dos Santos, R. Fernandez-Patier, S. Moreno-Grau, L. Negral, M. C. Minguillon, E. Monfort, J. I. Gil, A. Inza, L. A. Ortega, J. M. Santamaria, and J. Zabalza, “Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain”, *Atmospheric Environment*, **2007**, 34, 7219-7231.
 29. H. Kawashima, and Y. Haneishi, “Effects of combustion emissions from the Eurasian continent in winter on seasonal $\delta^{13}\text{C}$ of elemental carbon in aerosols in Japan”, *Atmospheric Environment*, **2012**, 46, 568-579.
 30. D. Widory, “Combustibles, fuels and their combustion products: A view through carbon isotopes”, *Combustion Theory and Modelling*, **2006**, 10, 831-841.
 31. J. Moura, C. S. Martens, M. Moreira, R. Lima, I. Sampaio, H. P. Mendlovitz, and M. C. Menton, “Spatial and seasonal variations in the stable carbon isotopic composition of methane in stream sediments of eastern Amazonia”, *Tellus*, **2008**, 60, 21-31.
 32. L. A. Martinelli, P. B. Camargo, L. B. L. S. Lara, R. L. Victoria, and P. Artaxo, “Stable carbon and nitrogen isotopic composition of bulk aerosol particles in a C4 plant landscape of southeast Brazil”, *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 2427-2432.
 33. J. Jung and K. Kawamura, “Springtime carbon emission episodes at the Gosan background site revealed by total carbon, stable carbon isotopic composition, and thermal characteristics of carbonaceous particles”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2011**, 11, 10911-10928.
 34. J. D. Felix, E. M. Elliott, and S. L. Shaw, “Nitrogen isotopic composition of Coal-Fired power plant NOx: Influence of emission controls and implications for global emission inventories.”, *Environment Science & Technology*, **2012**, 46, 3528-3535.
 35. S. L. Mkoma, K. Kawamura, E. Tachibana, and P. Fu, “Stable carbon and nitrogen isotopic compositions of tropical atmospheric aerosols: Sources and contribution from burning of C3 and C4 Plants to organic aerosols”, *Tellus*, **2014**, 66.
 36. V. C. Turekian, S. Macko, D. Ballentine, R. J. Swap, and M. Garstang, “Causes of bulk carbon and nitrogen isotopic fractionations in the products of vegetation burns: Laboratory studies”, *Chemical Geology*, **1998**, 152, 181-191.
 37. X. Han, Q. Guo, C. Liu, P. Fu, H. Strauss, J. Yang, J. Hu, L. Wei, H. Ren, M. Peters, R. Wei, and L. Tian, “Using stable isotopes to trace sources and formation processes of Sulfate aerosols from Beijing, China”, *Nature*, **2016**, 6, 29958.
 38. 황현섭, 이인복, 신명호, 이광야, 홍세운, 서일환, 유재인, J. P. Bitog, 권경석, 김용희, “새만금 지역 간척지 및 인근 농경지에서의 비산 및 부유먼지의 지역별, 시기별 모니터링”, *한국농공화학논문집*, **2009**, 51, 9-17.
 39. H. Mukai, Y. Zeng, Y. Hong, J. Tang, S. Guo, H. Xue, Z. Sun, J. Zhou, D. Xue, J. Zhao, G. Zhai, J. Gu, and P. Zhai, “Regional characteristics of sulfur and lead isotope ratios in the atmosphere at several Chinese urban sites”, *Environment Science & Technology*, **2001**, 35, 1064-1071.