한국환경분석학회지 제20권 (제4호) 200~210, 2017
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

제주도 배경지역의 2016년 봄철 황사, 연무 에어로졸 오염특성

송정민 · 부준오 · 신수현 · 김원형 · 강창희†
제주대학교 화학 · 코스메틱스학과

Pollution Characteristics of Asian Dust and Haze Aerosols Observed at the Background Site of Jeju Island in Spring 2016

Jung-Min Song, Jun-Oh Bu, Su-Hyun Shin, Won-Hyung Kim, and Chang-Hee Kang†
Department of Chemistry and Cosmetics, Jeju National University, 63243, Korea

Received November 5, 2017/Revised November 20, 2017/Accepted December 1, 2017

PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosol samples were collected at the Gosan site of Jeju Island during the spring season of 2016, and their major ionic species were analyzed, in order to examine the pollution characteristics of Asian dust and haze aerosols. During non-event days, the mass concentrations of PM_{10} and $PM_{2.5}$ aerosols were 30.1±13.9 and 15.7±6.3 μg/m^3, respectively. The concentrations of non-sea salt (nss)-SO_4^{2-} and NH_4^+ were respectively 4.3 and 3.3 times higher in fine particle mode ($PM_{2.5}$) than in coarse particle mode ($PM_{10-2.5}$); however the NO_3^- concentration was 1.6 times higher in coarse particles than in fine particle mode. In addition, the composition ratios of major secondary pollutants (nss-SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^-) were as high as 57.8% for $PM_{10-2.5}$ and 92.8% for $PM_{2.5}$. However, for the Asian dust days, the concentrations of nss-Ca^{2+} and NO_3^- increased highly by 2.4 and 2.8 times, respectively, in coarse particle mode, and by 1.9 and 3.1 times, respectively, in fine particle mode. For the haze days, the concentrations of secondary pollutants increased 2.2~ 6.0 and 2.4~3.3 times in coarse and fine particles, respectively, and were 2.3~3.1 and 1.0~2.4 times, respectively, than those for the mist days. The atmospheric aerosols were acidified primarily by sulfuric and nitric acids. On the contrary, they were neutralized mainly by ammonia in fine particle mode during the haze days, but by calcium carbonate in coarse particle mode during the Asian dust days. Ammonium salts existed mostly as ammonium sulfate in fine particles, but as ammonium nitrate as well as ammonium sulfate in coarse particles.

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

1. 서 론

세계보건기구(WHO)에서는 기후변화로 인한 대표적인 건강위험 요인으로 오존층 감소와 폭염, 그리고 미세먼지(Particulate Matter, PM) 등에 의한 대기오염을 주요 원인으로 보고 있다.[1] 특히 고농도 미세먼지는 노출 정도에 따라 뇌졸중, 심장마비, 폐질환, 심근경색, 천식을 포함한 만성 또는 급성 호흡기 질병을 일으키고 사망률을 높이는 것으로 나타나고 있다. WHO에서는 2013년에 미세먼지를 1급 발암물질로 규정하였다.[2]

우리나라에서도 미세먼지에 대한 관심이 고조되면서 2015년부터 초미세먼지($PM_{2.5}$)에 대한 대기환경기준을 새롭게 설정하였다. 그리고 수도권은 물론 각 지자체에서도 다양한 배출량 저감대책 수립에 노력을 기울이고 있다.[3,4] 하지만 주변지역에서 배출되어 편서풍을 타고 장거리 수송되는 각종 오염물질의 영향으로 관리에 어려움을 겪고 있다. 특히 최근에 빈번한 고농도 미세먼지는 중국 오염 영향을 직접적으로 받고 있는 것으로 나타나고 있다.[5-7]

환경부에서는 이러한 영향을 확인하기 위하여 2016년

†To whom correspondence should be addressed.
Tel: 82-64-754-3545, Fax: 82-64-756-3561, E-mail: changhee@jejunu.ac.kr

5~6월에 미국 항공우주국(NASA)과 합동으로 '한-미 협력 국내 대기질 공동조사(KORUS-AQ)'를 실시하였다. 그리고 KORUS-AQ 기간 동안에 서울 올림픽공원에서 측정한 결과를 기초로 고농도 미세먼지($PM_{2.5}$)의 발생원인이 국내 52%, 국외 48%인 것으로 추정하였다. 이 중 국외의 경우 중국내륙 34%, 북한 9%, 기타 6% 정도로 영향을 미친 것으로 조사되었다.[8)]

일반적으로 대기 에어로졸은 입자크기에 따라 조대입자(coarse particle), 미세입자(fine particle), 극미세입자(ultrafine particle) 등으로 분류한다. 조대입자(2.5 < Dp < 10 μm)는 주로 지표면에서의 기계적 과정을 거쳐 생성되며, 대기 체류시간이 비교적 짧고 호흡 시 구강이나 코에서 대부분 걸러진다. 그러나 미세입자(Dp < 2.5 μm)는 대기물질의 응축, 응집 등과 같은 화학적 과정을 거쳐서 생성된다. 따라서 $PM_{2.5}$는 주로 산업시설 등에서 배출된 NH_3, SO_2, NO_x 등의 이차 생성물을 다량 포함하고 폐포 깊숙이 침투되어 위해성을 나타낸다.[9,10)] 또한 대기 중에 장기간 체류하여 발생원으로부터 먼 거리까지 장거리 수송되기 때문에 오염이 주변지역으로 광역화되는 경향을 보인다.[11)] 특히 직경 범위가 0.1~1.0 μm인 극미세입자는 호흡성 분진으로 인체에 흡입될 때 증기 상태의 탄소, 황산, 중금속을 흡착·전달하는 매체 역할을 하기 때문에 위해성이 큰 것으로 조사되고 있다.[12)] 이처럼 대기 에어로졸은 입자 크기에 따라 화학조성이나 발생 메커니즘이 차이를 보이고 있어서 입경별로 구성 성분을 비교할 필요가 있다.

또한 기상현상 역시 대기 에어로졸의 조성에 크게 영향을 미치고 있다. 일반적으로 기상현상에 따라 미세먼지의 유기탄소, 수용성 이온성분, 유해 중금속 등의 분포가 다르게 나타나는 것으로 조사되고 있다.[13,14)] 특히 황사, 연무, 박무 등의 기상현상은 대기 미세먼지에 농도에 직접적인 영향을 미치기 때문에 이를 정량적으로 평가할 필요가 있다. 더욱이 연무는 대부분 도시나 공업지대와 같은 오염 지역에서는 공장과 주택으로부터 발생한 연기, 자동차 배기가스 등 인공적인 오염물질에 의해 발생되며, 이때 이차 오염물질인 암모늄, 질산염, 황산염 등이 증가한다.[15,16)] 최근에 심화되고 있는 고농도 연무는 중국의 오염 영향을 많이 받고 있는 것으로 나타나고 있어서 관리가 필요하다.

본 연구에서는 국내 배경지역인 제주도 고산측정소에서 PM_{10}, $PM_{2.5}$ 에어로졸을 채취하였다. 그리고 에어로졸의 화학조성을 분석하여 미세먼지의 오염 특성을 조사하고, 황사, 연무, 박무 시의 화학조성 변화를 비교하였다. 또한 최근 심화되고 있는 중국발 미세먼지의 장거리 수송 영향을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 에어로졸 시료 채취

PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 미세먼지 시료는 국내 배경지역인 제주도 고산측정소(33°17'N, 126°10'E)에서 채취하였다. 시료는 PM_{10}/$PM_{2.5}$ Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-103/PMS-104, Korea)와 테프론 필터(Pall Co., ZefluorTM, PTFE 47 mm, 2.0 μm, USA)를 사용하여 24시간 단위(오전 09:00부터 익일 09:00까지, 00 UTC)로 채취하였다. 이 때 air Sampler의 공기유속은 초기부터 종료 시까지 16.7 L/min으로 유지하였다. 채취된 시료는 측정소에서 플라스틱 페트리디쉬(SPL life Science, PS, 52.7×12.6 mm)에 넣어 밀봉 후, 데시케이터에서 항량이 될 때까지(48~96시간) 실험실에서 건조 후 0.01 mg 저울(Mettler Toledo, XP205, Switzerland)을 사용하여 무게를 측정하였다. 무게 측정을 마친 시료는 페트리디쉬에 넣어 밀봉한 후 분석 전까지 -24ºC 냉동고에 보관하였다.[17)]

수용성 필터 시료는 2016년 3월 1일부터 5월 31일까지 3일 간격, 24시간 단위로 PM_{10} 30개, $PM_{2.5}$ 36개를 채취하였다. 이 중 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 채취시간이 일치하는 26개 시료를 선정하였다. 기상현상일 분류는 기상청 관측자료를 기초로 구분하였다. 그 결과, 황사 시료 7개(2016년 3월 6일, 4월 17일, 23~25일, 5월 7~8일), 연무 시료 7개(2016년 3월 15일, 4월 2일, 14일, 22일, 5월 17일, 30~31일), 박무 시료 5개(3월 8일, 21일, 4월 20일, 28~29일)이었고, 이를 제외한 나머지 비현상일(non-event day) 시료는 총 5개이다.

2.2. 에어로졸 시료 분석

PM_{10} 시료 필터는 질량농도 측정한 후, 질량농도가 20 μg/m^3 이상인 시료는 이등분하여 한 개를 분석에 이용하였고, 질량농도가 20 μg/m^3 이하인 시료는 필터 전체를 분석에 이용하였다. 반면에 $PM_{2.5}$ 시료는 필터 전체를 이온성분 분석에 이용하였다. 수용성 이온 성분은 플라스틱병(Nalgene, HDPE Bottle, 125 mL)에 시료 필터를 넣어 에탄올 0.2 mL로 습윤 후 초순수(18 MΩ·cm) 30 mL를 가하여, 초음파추출기로 30분, 진탕기에서 1시간 진탕(200 rpm)하여 용출하였다. 용출액은 주사기 필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm)로 불용

성 성분을 거른 후 여액을 이온성분 분석에 이용하였다.

PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 이온성분은 이온크로마토그래피법(IC)으로 분석하였다. 양이온(NH_4^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+})은 Metrohm Modula IC (907 IC pump, 732 IC detector)를 사용하여 Metrohm Metrosep C6-150 분리관, 0.9 mL/min 유속, 25 μL, 주입부피, 3.0 mM nitric acid 용리액의 조건으로 분석하였다. 분석용 표준용액은 High-purity Standards사의 1000 μg/mL 표준물질을 희석하여 조제하였고, 표준검정곡선은 0.05~5.00 μg/mL 범위의 표준용액을 사용하여 작성하였다.

또한 음이온(SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, F^-, $CH_3SO_3^-$) 및 유기산 이온($HCOO^-$, CH_3COO^-)은 Metrohm Modula IC를 사용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-16 분리관, 0.8 mL/min 유속, 100 μL 주입부피, 7.5 mM Na_2CO_3 용리액, 100 mM $HClO_4$ 써프레서 용액의 조건으로 분석하였다. 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준물질(99.999% $(NH_4)_2SO_4$, 99.99% KNO_3, 99.99% NaCl, 99.99% NaF, 98% CH_3SO_3Na, 99.9% $CH_3COONa{\cdot}3H_2O$, 99% HCOONa)을 사용하여 조제하였다. 표준검정곡선은 음이온은 0.05~5.00 μg/mL 범위, 유기산은 0.01~0.50 μg/mL 범위로 희석한 표준용액을 사용하여 작성하였다. 이때 표준검정곡선의 직선성은 모두 R^2=0.9999 이상을 유지하였다.

IC 분석 시 기기검출한계(IDL)는 표준검정곡선 작성에 사용한 최소농도의 표준용액을 7회 반복 분석한 표준편차와 Student-t(98% 신뢰수준)로부터 계산하였고, 분석 정밀도는 변동계수(CV)를 계산하여 확인하였으며 그 결과는 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세먼지 질량농도

2016년 3~5월 봄철에 채취한 시료 중 황사, 연무, 박무와 3 mm 이상 강우일을 제외한 시료를 비현상일로 분류하였다. 이러한 비현상일의 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 질량농도 각각 30.1±13.9, 15.7±6.3 μg/m^{3}이었고, $PM_{2.5}$는 PM_{10}의 52.2%를 차지하였다. 이들 농도는 국내 PM_{10}과 $PM_{2.5}$의 연평균기준(50 μg/m^3, 25 μg/m^3)에 비해서는 훨씬 낮은 것으로 확인되었다. 그리고 동일 지점에서 2014년에 측정한 PM_{10} 질량농도(39.5±17.0 μg/m^3), $PM_{2.5}$ 질량농도(15.1±7.4 μg/m^3)와 비교한 결과, PM_{10}은 다소 낮고, $PM_{2.5}$는 유사한 수준을 보였다.[17] 또 일본 Chiba에서 측정한 $PM_{2.5}$ 질량농도 16.01 μg/m^{3}와 비슷한 수준을 나타내었다.[18] 특히, 국내 대도시 지역인 서울, 경기, 인천, 부산 지역에서 2009년에 측정된 PM_{10} 질량농도(57.8, 64.5, 61.2, 59.4 μg/m^3)에 비해서는 1.9~2.1배 더 낮은 수준을 나타내었다.[19]

Table 2. Concentrations and their ratios of water-soluble ionic species in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles

Species	Concentration (μg/m^3)		Ratio ($PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$)
	$PM_{10-2.5}$	$PM_{2.5}$	
NH_4^+	0.39	2.24	0.2
Na^+	1.09	0.22	4.9
K^+	0.15	0.15	1.0
nss-Ca^{2+}	0.40	0.08	4.8
Mg^{2+}	0.21	0.04	4.7
nss-SO_4^{2-}	0.55	5.94	0.1
NO_3^-	2.67	0.36	7.4
Cl^-	0.70	0.07	10.4
F^-	0.00_2	0.00_1	2.1
$HCOO^-$	0.05	0.02	2.5
CH_3COO^-	0.04	0.02	1.9
$CH_3SO_3^-$	0.01	0.06	0.2

3.2. 이온성분의 입경별 농도변화

PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 각 수용성 이온성분의 농도를 Table 2에 비교하였다. 표에서 nss-SO_4^{2-}와 nss-Ca^{2+}는 비해염(non-sea salt) 농도로, '[nss-SO_4^{2-}] = [SO_4^{2-}] - [Na^+] × 0.251'의 식과 '[nss-Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - [Na^+] × 0.04'의 식에 의해 계산하였다.[20] 조대입자($PM_{10-2.5}$)에서 이온성분의 농도는 NO_3^- > Na^+ > Cl^- > nss-SO_4^{2-} > nss-Ca^{2+} > NH_4^+ > Mg^{2+} > K^+ > $HCOO^-$ > CH_3COO^- > $CH_3SO_3^-$ > F^- 순으로 NO_3^-이 2.67 μg/m^{3}로 가장 높고, 다음으로 해염 성분이 비교적 높았다. 이에 비해 상대적으로 nss-SO_4^{2-}과 NH_4^+은 조대입자 영역에서 낮은 농도를 나타내었다. 이러한 이유는 암모니아가 대기 중

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

Species	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	$HCOO^-$	CH_3COO^-	$CH_3SO_3^-$
IDL (μg/L)	1.5	3.4	4.0	8.3	1.2	5.2	2.0	2.1	0.1	0.5	0.6	0.2
CV (%)	0.5	1.1	1.3	2.6	0.4	1.7	0.6	0.7	0.3	1.5	1.9	0.7

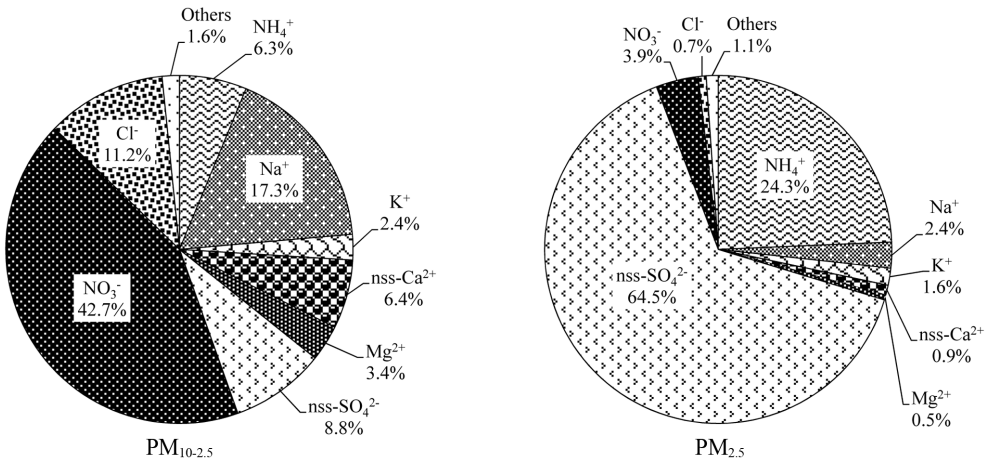

Fig. 1. Composition ratio of water-soluble ionic species in $PM_{10-2.5}$ and $PM_{2.5}$ particles.

에서 수분에 용해된 후 황산, 질산 등과의 중화반응으로 암모늄염을 생성하기 때문이며, 온도나 습도에 영향을 받아 주로 황산이온과 함께 미세입자 영역에 주로 분포하기 때문이다.[21,22] 또 $PM_{10-2.5}$ 수용성 이온 성분의 조성비는 이차오염물질(nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+)이 전체의 57.8%로 가장 높고, 다음으로 해염성분(Na^+, Cl^-, Mg^{2+}) 31.8%, 토양성분(nss-Ca^{2+}) 6.4%, 유기산성분(CH_3COO^-, $HCOO^-$) 1.4%의 비율을 나타내었다(Fig. 1).

또한 비현상일의 $PM_{2.5}$ 이온성분 농도는 nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > K^+ > nss-Ca^{2+}> Cl^- > $CH_3SO_3^-$ > Mg^{2+} > CH_3COO^- > $HCOO^-$ > F^- 순으로 높게 나타났다. 이 중 nss-SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^-이 각각 5.94, 2.24, 0.36 μg/m^3로 미세입자에서 높은 농도를 나타내었다. 반면에 해염, 토양 기원의 Na^+, Cl^-, nss-Ca^{2+} 성분들은 미세입자에서 상대적으로 농도가 낮은 경향을 보였다. 그리고 $PM_{2.5}$ 미세입자의 수용성 이온 조성은 이차오염물질(nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+)이 전체의 92.8%를 차지하여 조대입자 영역($PM_{10-2.5}$)에 비해 1.6배 더 높은 비율을 보였다. 반면에 해염기원 성분(Na^+, Cl^-, Mg^{2+})이 3.6%, 토양기원 성분(nss-Ca^{2+}) 0.9%, 유기산성분($HCOO^-$, CH_3COO^-) 0.5%로 이들 성분들은 상대적으로 낮은 비율을 보이는 것으로 조사되었다(Fig. 1).

또 $PM_{10-2.5}$와 $PM_{2.5}$에서의 분포비를 Table 2에 비교하였다. $PM_{10-2.5}/PM_{2.5}$ 농도비는 NH_4^+, nss-SO_4^{2-}이 1보다 작은 값을 나타내어 대체적으로 미세입자에 많이 분포하는 경향을 보였다. 그러나 이에 비해 Na^+, Cl^-, nss-Ca^{2+}, Mg^{2+}, NO_3^- 성분은 상대적으로 조대입자에 더 많이 분포하는 것으로 조사되었다.

일반적으로 도시지역 미세먼지에서는 nss-SO_4^{2-}에 비해 NO_3^-의 기여율이 상대적으로 높은 경향을 보인다. 이는 NO_3^- 발생이 에너지 사용량과 관련성이 크고, 특히 이동 오염원의 영향이 크기 때문이다. 선행연구 결과를 보면 국내 도시지역인 서울, 춘천, 광주에서 $PM_{2.5}$ 미세입자의 nss-SO_4^{2-}/NO_3^-의 비가 각각 0.55, 1.39, 0.94의 값을 보이고 있다.[23-25] 또 국외 도시지역인 뉴욕, 베이징, 상하이에서는 각각 1.99, 1.48, 1.66을 나타내었다. 이처럼 도시지역에서 nss-SO_4^{2-}/NO_3^-의 비가 낮은 것은 자동차 운행에 따른 NO_X 배출량의 영향이 크기 때문이다.[26,27] 이에 비해 국내 배경지역인 백령도와 덕적도의 nss-SO_4^{2-}/NO_3^- 비는 각각 3.34, 3.57로 도시 지역보다는 높은 값을 보이고 있다.[28,29] 본 연구에서 고산지역의 nss-SO_4^{2-}/NO_3^- 비는 $PM_{2.5}$ 미세입자에서 16.38로 다른 지역에 비해 큰 값을 나타내어 이동오염원 영향이 훨씬 낮은 경향을 보였고, 비교적 배경지역의 특성을 잘 나타내고 있는 것으로 조사되었다.

3.3. 기상현상별 농도 비교

연구기간의 기상현상을 황사, 연무, 박무, 비현상일로 구분하여 조대입자($PM_{10-2.5}$)와 미세입자($PM_{2.5}$)의 수용성 이온 농도를 Table 3에 비교하였다. 표의 결과와 같이 황사 발생 시에는 토양 지표성분인 nss-Ca^{2+} 농도가 $PM_{10-2.5}$와 $PM_{2.5}$에서 각각 0.95, 0.16 μg/m^3로 비현상일에 비해 각각 2.4배, 1.9배 증가하였다. NH_4^+, nss-

Table 3. Concentrations of ionic species and their ratios in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles related to the various meteorological conditions

Species	Concentrations (μg/m³)								Ratio					
	$PM_{10-2.5}$				$PM_{2.5}$				$PM_{10-2.5}$			$PM_{2.5}$		
	AD	HZ	MT	NE	AD	HZ	MT	NE	AD/NE	HZ/NE	MT/NE	AD/NE	HZ/NE	MT/NE
NH_4^+	1.19	1.92	1.21	0.39	3.01	5.36	2.21	2.24	3.0	4.9	3.1	1.3	2.4	1.0
Na^+	1.89	0.89	1.97	1.09	0.37	0.21	0.29	0.22	1.7	0.8	1.8	1.7	1.0	1.3
K^+	0.18	0.12	0.17	0.15	0.27	0.32	0.22	0.15	1.2	0.8	1.1	1.8	2.2	1.5
nss-Ca^{2+}	0.95	0.56	0.70	0.40	0.16	0.12	0.10	0.08	2.4	1.4	1.7	1.9	1.4	1.2
Mg^{2+}	0.36	0.19	0.30	0.21	0.06	0.06	0.06	0.04	1.7	0.9	1.4	1.4	1.5	1.4
nss-SO_4^{2-}	1.50	3.32	1.53	0.55	8.27	14.68	5.65	5.94	2.7	6.0	2.8	1.4	2.5	1.0
NO_3^-	7.41	5.84	6.15	2.67	1.12	1.20	0.86	0.36	2.8	2.2	2.3	3.1	3.3	2.4
Cl^-	2.21	0.32	1.88	0.70	0.08	0.06	0.06	0.07	3.2	0.5	2.7	1.2	0.9	0.9
F^-	0.01	0.00_5	0.00_4	0.00_2	0.00_5	0.00_4	0.00_3	0.01	6.1	2.6	2.3	5.3	4.3	3.6
$HCOO^-$	0.08	0.06	0.05	0.05	0.01	0.02	0.00	0.02	1.6	1.3	1.1	0.4	0.8	0.2
CH_3COO^-	0.04	0.09	0.05	0.04	0.00	0.02	0.01	0.02	1.1	2.1	1.3	0.2	0.9	0.3
$CH_3SO_3^-$	0.01	0.03	0.04	0.01	0.09	0.19	0.16	0.06	1.2	3.5	4.3	1.4	3.2	2.6

AD: Asian Dust, HZ: Haze, MT: Mist, NE: Non-Event.

SO_4^{2-}, NO_3^- 이차오염물질들 역시 황사 시에 $PM_{10-2.5}$ 조대입자에서 농도가 각각 3.0, 2.7, 2.8배 증가하여 토양성분과 비슷한 경향을 보였다. 그러나 $PM_{2.5}$ 미세입자에서는 이들의 농도가 비현상일에 비해 각각 1.3, 1.4, 3.1배로 NO_3^-은 비슷하게 증가하나 나머지 NH_4^+, nss-SO_4^{2-} 성분은 비교적 낮은 증가율을 보인 것으로 조사되었다. NO_X와 SO_X 가스상 물질이 입자 표면에서 산화되거나, 황산 또는 인위오염물질이 응집과정을 거칠 경우 입자의 크기, 형태 등의 표면 조건이 변할 수 있다. 그리고 이 결과로 복사 특성이나 구름응축핵 생성 기능이 달라지게 된다.[30-32] 황사 시에 NO_3^-, nss-SO_4^{2-} 농도가 조대입자에서 비교적 높게 상승하는 것은 질소산화물이나 황산화물이 에어로졸 입자에서 부착 또는 화학반응을 일으켜 $CaSO_4$, $Ca(NO_3)_2$ 등의 염 형태로 전환되었기 때문인 것으로 추정된다. 따라서 이러한 반응으로 인해 입자의 입자 크기나 형태 등이 변화할 수도 있음을 의미한다.[33,34]

또한 NH_4^+성분 역시 황사 시 비현상일에 비해 조대입자에서 미세입자에 비해 농도가 높게 증가하였다. 일반적으로 NH_4^+은 미세입자에 분포되는 경향을 감안하면 이러한 조대입자에서 NH_4^+의 농도 증가는 다소 특이한 현상이다. 이러한 결과는 2014년에 황사 시 측정한 선행 연구와도 일치하는 경향이다.[17] NH_3는 대기 중에서 H_2SO_4와의 반응성이 아주 커서 빠른 속도로 염을 생성하는 것으로 알려져 있고, H_2SO_4 외에도 HNO_3, HCl 같은 산성물질과 반응이 잘 일어난다.[35] 이러한 반응으로 생성된 NH_4NO_3, NH_4HSO_4, $(NH_4)_2SO_4$ 등이 응고나 이탈과 같은 물리적 과정을 통해서 조대입자로 이동한다고 알려져 있다.[36,37] 따라서 황사 시 NH_4^+의 농도가 증가하는 것을 조대입자와 미세입자로 구분하여 질산암모늄과 황산암모늄 양을 확인한 결과, 조대입자에서 질산암모늄의 양이 미세입자에 비해 높은 것으로 보아 NH_4^+의 농도가 조대입자에서 증가하는 것으로 추정된다(Table 5).

연무 시에는 NH_4^+, nss-SO_4^{2-}, NO_3^- 이차오염 물질이 비현상일에 비해 $PM_{10-2.5}$에서 2.2~6.0배, $PM_{2.5}$에서 2.4~3.3배 증가하였다. 그리고 이들 성분들은 다른 성분들에 비해 훨씬 높은 증가율을 보였다. 또 박무 시 이온성분 농도를 비교해 본 결과, NH_4^+, nss-SO_4^{2-}, NO_3^-이 $PM_{10-2.5}$에서는 비현상일에 비해 2.8~3.1배 증가하나, $PM_{2.5}$에서는 NH_4^+과 nss-SO_4^{2-}은 비현상일과 유사하고 NO_3^-은 2.4배 더 상승한 것으로 조사되었다. 이처럼 이들 성분들은 박무보다 연무 시에 특히 미세영역입자에서 더 높은 농도 증가를 나타내었다.

또한 황사, 연무, 박무와 비현상일에 조대입자와 미세입자의 이온조성을 Fig. 2~3에 비교하였다. 그림에서 보듯이 주요 이차오염물질(nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+)의 조성비는 황사, 연무, 박무 시 $PM_{10-2.5}$에서 각각 63.8%, 83.0%, 63.2%를 보였고, $PM_{2.5}$에서는 각각 92.2%, 95.5%, 90.6%로 $PM_{2.5}$에서 훨씬 더 높은 조성비를 나

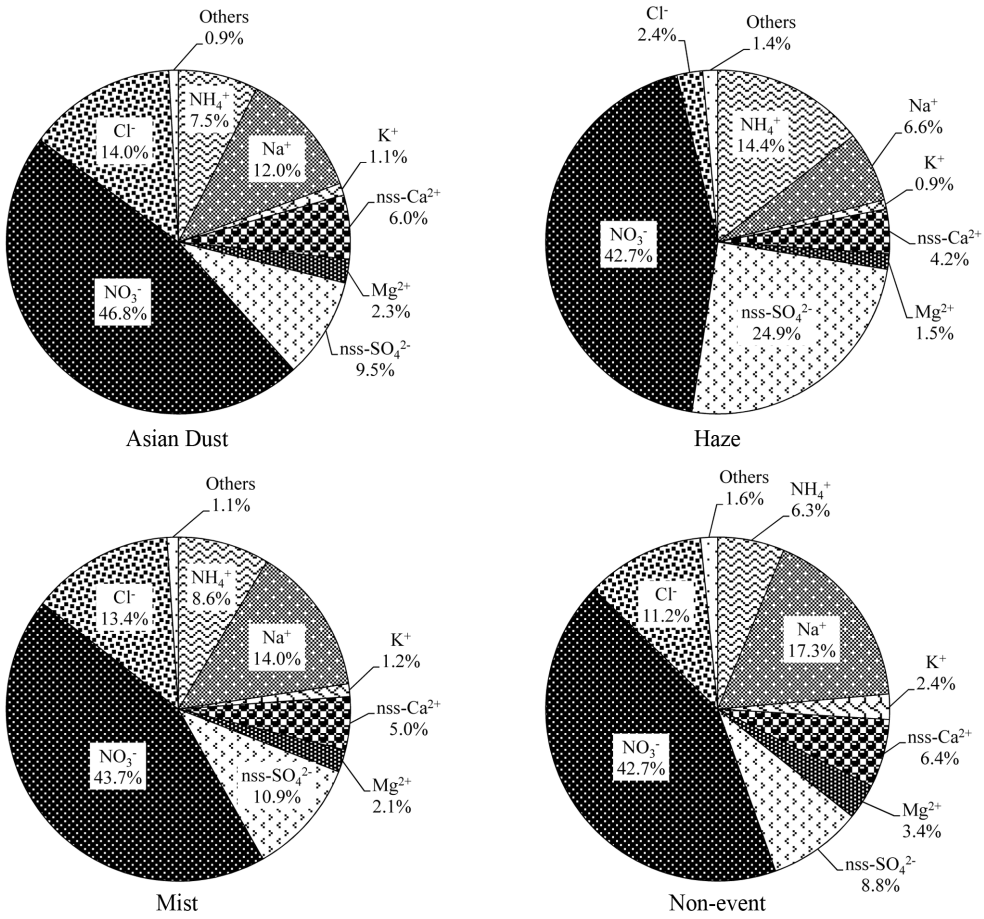

Fig. 2. Composition ratio of ionic species in coarse ($PM_{10-2.5}$) particles during Asian dust, haze, mist and non-event days.

타내었다. 반면에 nss-Ca^{2+}은 황사 시 $PM_{10-2.5}$에서 6.0%로 연무와 박무 시에 비해 높은 조성비를 보였다. 그리고 해염 성분(Na^+, Cl^-, Mg^{2+})의 조성비는 $PM_{10-2.5}$에서 박무 시 29.5%로 연무 시에 비해 2.8배 높은 조성을 나타내었다. 이처럼 수용성 이온성분들은 기상현상에 따라 또 조대입자와 미세입자에서 조성비가 차이를 보이는 특성을 보이는 것으로 조사되었다.

3.4. 산성화 및 중화 특성

대기 중의 황산화물과 질소산화물은 광화학 반응에 의해 황산과 질산으로 전환되며, 암모니아 또는 토양 염기성 물질과의 중화반응으로 고체상 황산염 또는 질산염 형태로 미세먼지에 분포한다. 또 미량의 유기산 성분 역시 암모니아와 탄산칼슘 등에 의해 중화된다.[38] 따라서 SO_4^{2-}와 NO_3^-의 농도를 측정하면 두 성분의 산성화 기여도를 평가할 수 있다. 이를 위해 기상현상별로 수소이온과 각 이온의 당량농도를 Table 4에 비교하였다.

표의 결과와 같이 비현상일에 양이온과 음이온의 당량농도 합은 $PM_{10-2.5}$에서 각각 0.051, 0.057 μeq/m^3, $PM_{2.5}$에서 각각 0.136, 0.131 μeq/m^3로 두 입자에서 모두 비슷한 결과를 나타내었다. 또 황사, 연무, 박무의 기상현상별로 구분하여 비교한 양이온과 음이온의 당량농도 합 역시 $PM_{10-2.5}$와 $PM_{2.5}$ 모두에서 서로 비슷한 값을 나타내는 것으로 조사되었다. 이처럼 양이온과 음이온 당량농도 합이 서로 비슷한 수치를 보이고 있는 것으로 보아 에어로졸 성분들은 주로 무기산인 황산과 질산에 의해 산성화되고 있는 것으로 추정된다.

반면에 이들 산성물질의 중화에는 주로 암모니아와 탄산칼슘이 기여하고 있는 것으로 알려져 있고, 두 물질에 의한 중화도는 다음의 식(1), (2)에 의해 중화인자(Neu-

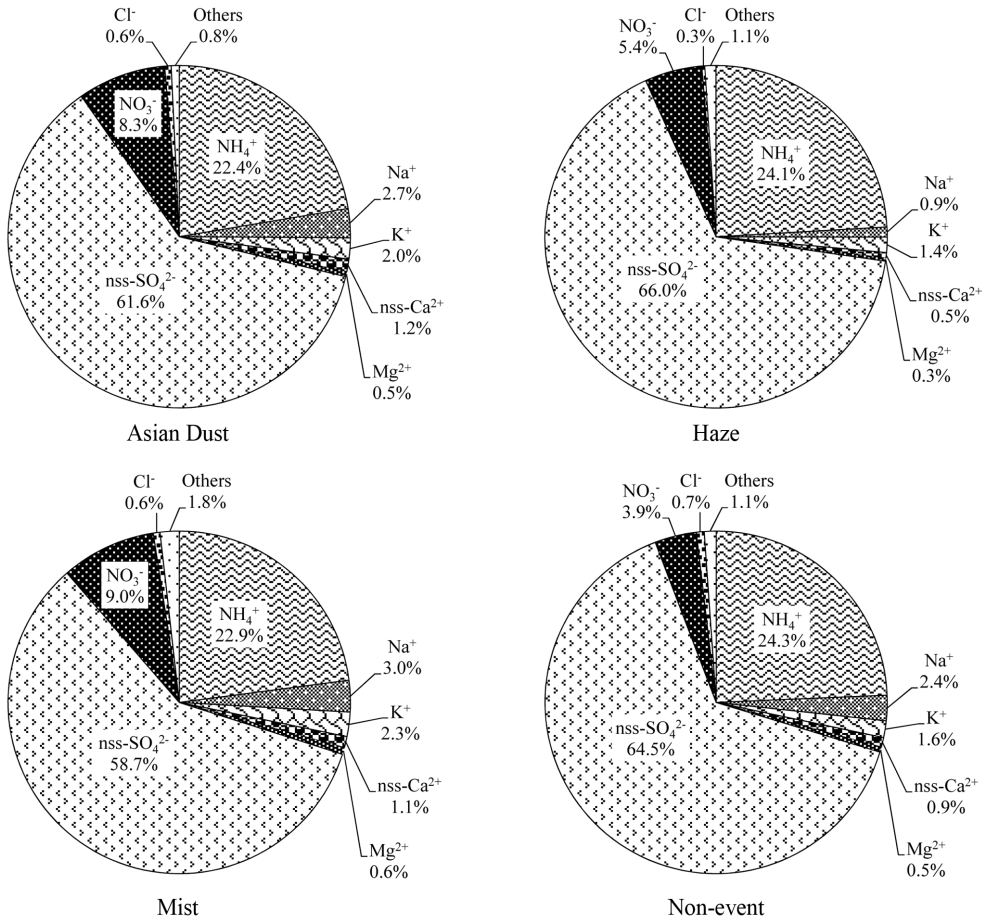

Fig. 3. Composition ratio of ionic species in fine ($PM_{2.5}$) particles during Asian dust, haze, mist and non-event days.

tralization Factor, NF)를 구하여 평가할 수 있다.[39]

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

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

식에서 $[\text{nss-}SO_4^{2-}]$, $[NO_3^-]$, $[HCOO^-]$, $[CH_3COO^-]$, $[NH_4^+]$, $[\text{nss-}Ca^{2+}]$ 각 성분의 당량농도이다. Table 5의 결과와 같이 비현상일의 중화기여도를 살펴보면, 암모니아에 의한 중화율은 $PM_{10\text{-}2.5}$와 $PM_{2.5}$에서 각각 0.38, 0.95로 암모니아에 의한 중화율이 미세입자에서 더 높은 것으로 확인되었다. 그러나 탄산칼슘에 의한 중화율은 두 입자에서 각각 0.35, 0.03으로 대부분 조대입자에서 중화반응이 일어나는 것으로 조사되었다. 그리고 황사 시에는 암모니아에 의한 중화율은 $PM_{10\text{-}2.5}$와 $PM_{2.5}$에서 각각 0.43, 0.87이고, 탄산칼슘에 의한 중화율은 두 입자에서 각각 0.31, 0.04로 연무와 박무 시에 비해 조대입자에서는 탄산칼슘에 의한 중화율이 더 높은 것으로 확인되었다. 그러나 연무와 박무 시에는 $PM_{2.5}$에서 암모니아에 의한 중화율이 각각 0.91, 0.93으로 황사 시에 비해 높은 것으로 조사되었다. 이러한 결과들로 미루어 보아 미세입자에서 산성물질의 중화는 주로 암모니아에 의해 일어나고 있고, 조대입자에서는 탄산칼슘에 의해 중화되고 있음을 확인할 수 있었다. 특히 황사 시에는 탄산칼슘에 의한 중화율이 $PM_{10\text{-}2.5}$ 입자에서, 연무와 박무 시에는 암모니아에 의한 중화율이 $PM_{2.5}$에서 훨씬 높은 것으로 조사되었다.

또한 대기 중 암모니아는 황산과의 중화반응에 의해 NH_4HSO_4 또는 $(NH_4)_2SO_4$의 형태로 대기 에어로졸에

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

Meteorology	Coarse, μeq/m³				Fine, μeq/m³			
	Cation		Anion		Cation		Anion	
Non-event	H^+	0.002	nss-SO_4^{2-}	0.012	H^+	0.006	nss-SO_4^{2-}	0.124
	NH_4^+	0.022	NO_3^-	0.043	NH_4^+	0.124	NO_3^-	0.006
	nss-Ca^{2+}	0.020	$HCOO^-$	0.001	nss-Ca^{2+}	0.004	$HCOO^-$	0.000_4
	nss-Mg^{2+}	0.007	CH_3COO^-	0.001	nss-Mg^{2+}	0.002	CH_3COO^-	0.000_4
	Total	0.051	Total	0.057	Total	0.136	Total	0.131
Asian Dust	H^+	0.000_1	nss-SO_4^{2-}	0.031	H^+	0.004	nss-SO_4^{2-}	0.172
	NH_4^+	0.066	NO_3^-	0.120	NH_4^+	0.167	NO_3^-	0.018
	nss-Ca^{2+}	0.048	$HCOO^-$	0.002	nss-Ca^{2+}	0.008	$HCOO^-$	0.000_2
	nss-Mg^{2+}	0.012	CH_3COO^-	0.001	nss-Mg^{2+}	0.002	CH_3COO^-	0.000_1
	Total	0.126	Total	0.155	Total	0.181	Total	0.190
Haze	H^+	0.004	nss-SO_4^{2-}	0.069	H^+	0.006	nss-SO_4^{2-}	0.306
	NH_4^+	0.107	NO_3^-	0.094	NH_4^+	0.297	NO_3^-	0.019
	nss-Ca^{2+}	0.028	$HCOO^-$	0.001	nss-Ca^{2+}	0.006	$HCOO^-$	0.000_4
	nss-Mg^{2+}	0.007	CH_3COO^-	0.001	nss-Mg^{2+}	0.003	CH_3COO^-	0.000_3
	Total	0.146	Total	0.165	Total	0.312	Total	0.326
Mist	H^+	0.002	nss-SO_4^{2-}	0.032	H^+	0.006	nss-SO_4^{2-}	0.118
	NH_4^+	0.067	NO_3^-	0.099	NH_4^+	0.122	NO_3^-	0.014
	nss-Ca^{2+}	0.035	$HCOO^-$	0.001	nss-Ca^{2+}	0.005	$HCOO^-$	0.000_1
	nss-Mg^{2+}	0.005	CH_3COO^-	0.001	nss-Mg^{2+}	0.002	CH_3COO^-	0.000_1
	Total	0.109	Total	0.133	Total	0.135	Total	0.132

Table 5. Neutralization factors (NF) by ammonia and calcium carbonate in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles for Asian dust, haze, mist and non-event days

Meteorology	NF_{NH_3}		NF_{CaCO_3}	
	Coarse	Fine	Coarse	Fine
Non-event	0.38	0.95	0.35	0.03
Asian Dust	0.43	0.87	0.31	0.04
Haze	0.64	0.91	0.17	0.02
Mist	0.50	0.93	0.26	0.04

존재한다. 반면에 NH_4NO_3은 황산이 부족하거나 암모니아와 질산의 농도가 높은 상태에서 생성되어 에어로졸에 분포하는 것으로 알려져 있다.[40] 이처럼 nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+ 성분이 황산암모늄 또는 질산암모늄 형태로 존재한다는 가정 하에 nss-SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+ 농도로부터 암모늄의 양을 다음의 식(3)~(6)에 의해 계산하였다.[41]

$$[\text{nss-}SO_4^{2-}]_{eq}/[NH_4^+]_{eq} < 1, [(NH_4)_2SO_4] = 1.38[\text{nss-}SO_4^{2-}] \quad (3)$$

$$[\text{nss-}SO_4^{2-}]_{eq}/[NH_4^+]_{eq} > 1, [(NH_4)_2SO_4] = 3.67[NH_4^+] \quad (4)$$

$$[\text{ex-}NH_4^+] = [NH_4^+] - 0.27[(NH_4)_2SO_4] \quad (5)$$

$$[NH_4NO_3] = 4.44[\text{ex-}NH_4^+] \quad (6)$$

Table 6의 결과와 같이 황사, 연무, 박무 시 $(NH_4)_2SO_4$의 양은 $PM_{2.5}$에서 각각 10.9, 19.0, 7.4 μg/m³로 $PM_{10-2.5}$에 비해 높은 농도를 나타내었다. 반면에 NH_4NO_3는 $PM_{10-2.5}$에서 각각 2.8, 3.2, 2.8 μg/m³로 $PM_{2.5}$에 비해 2.6~10.6배 더 높은 것으로 조사되었다. 그리고 이를 기상현상별로 구분하여 비교해 본 결과 $PM_{10-2.5}$에서는 황사, 연무, 박무, 비현상일 모두 $(NH_4)_2SO_4$과 NH_4NO_3이 유사한 농도를 보였고, $PM_{2.5}$에서는 황산암모늄이 상대적으로 더 높은 농도를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 암모늄염은 대체적으로 조대입자에서는 황산암모늄과 질산암모늄의 형태로 에어로졸에 존재하나 미세입자에서는 대부분이 황산암모늄 형태로 전환되는 것으로 추정된다.

4. 결 론

국내 배경지역인 제주도 고산측정소에서 2016년 봄철에 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 에어로졸을 채취하여 수용성 이온 성분을 분석한 결과로부터 입경별, 기상현상별 조성 변화를 조사하였다.

Table 6. Estimated concentrations of $(NH_4)_2SO_4$ and NH_4NO_3 in coarse ($PM_{10-2.5}$) and fine ($PM_{2.5}$) particles

Species	Coarse, μg/m3				Fine, μg/m3			
	Non-event	Asian Dust	Haze	Mist	Non-event	Asian Dust	Haze	Mist
$(NH_4)_2SO_4$	0.7	2.1	4.4	2.1	7.1	10.9	19.0	7.4
NH_4NO_3	0.9	2.8	3.2	2.8	1.4	0.3	1.1	0.9

비현상일의 PM_{10}과 $PM_{2.5}$ 질량농도는 각각 30.1, 15.7 μg/m^{3}로 국내 대도시 지역에 비해 1.9~2.1배 낮은 수준을 나타내었다. 이온성분은 조대입자에서 NO_3^-이 가장 높고 다음으로 해염성분의 농도가 높은 반면 미세입자에서는 인위적 기원의 이차오염물질 농도가 훨씬 높은 농도를 나타내었다.

기상현상일별로는 황사 시에 칼슘이온이 미세입자보다 조대입자에서 더 상승하였고, NH_4^+, nss-SO_4^{2-}이 미세입자에서 NO_3^-은 조대입자에서 농도가 상승하였다. 연무 시에는 조대입자와 미세입자 모두에서 이차오염물질의 농도가 크게 상승하였고, 박무 시에는 미세입자에서 NO_3^-이 증가하는 경향을 보였다. 이처럼 고산지역 에어로졸 조성은 황사 시에 조대입자에서 토양입자의 유입이 크고, 연무와 박무 시에는 조대입자와 미세입자에서 이차 오염물질의 영향이 크게 증가하는 특징을 나타내었다.

대기 에어로졸의 산성화는 주로 황산과 질산에 의해 일어나고, 이들 무기산의 중화는 $PM_{2.5}$에서 주로 암모니아, $PM_{10-2.5}$에서는 주로 탄산칼슘에 의해 일어나는 것으로 확인되었다. 특히 황사 시에는 탄산칼슘에 의한 중화율이 조대입자에서 높고, 연무 시에는 암모니아에 의한 중화율이 미세입자에서 높은 특징을 나타내었다. 암모늄염은 대체적으로 조대입자에서는 황산암모늄과 질산암모늄의 형태로 에어로졸에 존재하나 $PM_{2.5}$는 대부분이 황산암모늄 형태로 전환되는 것으로 추정된다.

감사의 글

이 논문은 2016년 제주대학교 혁신지원사업에 의하여 연구되었음

참고문헌

1. World Health Organization (WHO), Using climate to predict infectious disease outbreak: 1 review. Geneva: World Health Organization Press, **2004**, 37-42.
2. World Health Organization (WHO), Ambient (outdoor) air quality and health. Fact sheet No. 313. **2014**.
3. SMA, http://cleanair.seoul.go.kr/ (accessed on Feb. 3, 2017), 2017.
4. Ministry of Environment (MOE), Fine Dust Countermeasure Plan, http://www.me.go.kr/issue/finedust (accessed on Feb. 23, 2017), 2017.
5. J. H. Kim, D. R. Choi, Y. S. Koo, J. B. Lee, H. J. Park, "Analysis of Domestic and Foreign Contributions using DDM in CMAQ during Particulate Matter Episode Period of February 2014 in Seoul", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **2016**, 32, 82-99.
6. Y. S. Koo, D. R. Choi, H. Y. Kwon, Y. K. Jang, and J. S. Han, "Improvement of PM_{10} prediction in East Asia using inverse modeling", *Atmospheric Environment*, **2015**, 106, 318-328.
7. S. U. Park, J. H. Cho, M. S. Park, "Analyses of high aerosol concentration events (dense haze/mist) occurred in East Asia during 10-16 January 2013 using the data simulated by the Aerosol Modeling System", *In International Journal of Chemistry*, **2013**, 3, 10-26.
8. National Institute of Meteorological Research (NIMR), The 1st KORUS-AQ Science Team Meeting/Data Workshop. (accessed on Feb. 27-Mar. 3, 2017), **2017**.
9. D. R. Hyeon, J. M. Song, K. J. Kim, W. H. Kim, C. H. Kang, and H. J. Ko, "Compositions of haze aerosols and their variation by inflow pathway of air mass at Gosan site in Jeju Island during 2012-2013", *Analytical Science & Technology*, **2014**, 27, 213-222.
10. P. McMurry, M. Shepherd, and J. Vickery, "Particulate Matter Science for Policy Makers; a NARSTO Assessment (Chapter 3)", **2004**, Cambridge University Press, U.K.
11. H. J. Shin, T. J. Lee, and D. S. Kim, "A Study on the Size Distribution of Trace Metals Concentrations in the Ambient Aerosols", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **1996**, 12, 67-77.
12. Na, D. J. and B. K. Lee, "A study on the characteristics of PM_{10} and air-borne metallic elements produced in the industrial city", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **2000**, 16, 23-35.
13. Y. J. Lee, S. A Jung, M. R. Jo, S. J. Kim, M. K. Park, J. Y. Ahn, Y. S. Lyu, W. J. Choi, Y. D. Hong, J. S. Han.

and J. H. Lim, "Characteristics of PM chemical component during haze episode and Asian dust at Gwang-ju", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **2014**, 30, 434-448.
14. NIER (National Institute of Environmental Research) 2010 The Annual report for operating result of air pollution intensive monitoring stations, **2011**.
15. H. Y. Jo, and C. H. Kim, "Characteristics of East Asia synoptic meteorological conditions in association with haze phenomena", *Atmosphere*, **2010**, 20, 161-172.
16. Y. Sun, G. Zhuang, A. Tang, Y. Wang, and Z. An, "Chemical characteristics of $PM_{2.5}$ and PM_{10} in haze-fog episodes in Beijing", *Environmental Science & Technology*, **2006**, 40, 3148-3155.
17. J. M. Song, J. O. Bu, S. H. Yang, J. Y. Lee, W. H. Kim, and C. H. Kang, "Influences of Asian dust, haze, and mist events on chemical compositions of fine particulate matters at Gosan site, Jeju island in 2014", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **2016**, 32, 67-81.
18. Y. Ichikawa, S. Naito, K. Ishii, and H. Oohashi, "Seasonal variation of $PM_{2.5}$ components observed in an industrial area of Chiba prefecture, Japan", *Asian Journal of Atmospheric Environment*, **2015**, 9-1, 66-77.
19. D. Lim, T. J. Lee, and D. S. Kim, "Quantitative estimation of precipitation scavenging and wind dispersion contributions for PM_{10} and NO_2 using long-term air and weather monitoring database during 2000~2009 in Korea", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **2012**, 28, 325-347.
20. D. L. Savoie, J. M. Preospero, and R. T. Nees, "Nitrate, non sea-salt, and mineral aerosol over the northwestern Indian ocean", *Journal of Geophysical Research*, **1987**, 92, 933-942.
21. M. Masiol, S. Squizzato, D. Ceccato, G. Rampazzo, and B. Pavoni, "Determining the influence of different atmospheric circulation patterns on PM_{10} chemical composition in a source apportionment study", *Atmospheric Environment*, **2012**, 63, 117-124.
22. H. S. Lee, C. M. Kang, B. W. Kang, and H. K. Kim, "A study of concentration characteristics of acidic air pollutants during the summer and winter seasons in Seoul", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **1999**, 15, 113-120.
23. Z. H. Shon, K. H. Kim, S. K. Song, K. Jung, N. J. Kim, J. B. Lee, "Relationship between water-soluble ions in $PM_{2.5}$ and their precursor gases in Seoul megacity", *Atmospheric Environment*, **2012**, 59, 540-550.
24. Y. J. Lee, S. A. Jung, M. R. Jo, S. J. Kim, M. K. Park, J. Y. Ahn, Y. S. Lyu, W. J. Choi, Y. D Hong, J. S. Han, J. H. Lim, "Characteristics of PM chemical component during haze episode and Asian dust at Gwang-ju", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **2014**, 30, 434-448.
25. S. H. Cho, P. R. Kim, Y. J. Han, H. W. Kim, and S. M. Yi, "Characteristics of ionic and carbonaceous compounds in $PM_{2.5}$ and high concentration events in Chuncheon, Korea", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **2016**, 32, 435-447.
26. Y. Wang, G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen, and A. Zheng, "The ion chemistry and the source of $PM_{2.5}$ aerosol in Beijing", *Atmospheric Environment*, **2005**, 39, 3771-3784.
27. Y. Wang, G. Zhuang, X. Zhang, K. Huang, C. Xu, A. Tang, J. Chen, and Z. An, "The ion chemistry, seasonal cycle, and source of $PM_{2.5}$ and TSP aerosol in Shanhai", *Atmospheric Environment*, **2006**, 40, 2935-2952.
28. 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.
29. S. B. Lee, G. N. Bae, Y. P. Kim, H. C. Jin, Y. S. Yoon, and K. C. Moon, "Aerosol characteristics at Tokchok island in the yellow sea", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **2002**, 18, 305-316.
30. R. Zhang, Z. Shen, T. Cheng, M. Zhang, Y. Liu, "The elemental composition of atmospheric particles at Beijing during Asian dust events in spring 2004", *Aerosol and Air Quality Research*, **2010**, 10, 67-75.
31. B. Roth, and K. Okada, "on the modification of sea-salt particles in the coastal atmosphere", *Atmospheric Environment*, **1998**, 32, 1555-1569.
32. F. J. Dentener, G. R. Carmichael, Y. Zhang, J. Lelieveld, and P. J. Crutzen, "Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere", *Journal of Geophysical Research*, **1996**, 101, 22869-22889.
33. R. Rengarajan, A. K. Sudheer, and M. M. Sarin, "Wintertime $PM_{2.5}$ and PM_{10} carbonaceous and inorganic constituents from urban site in western India", *Atmospheric Research*, **2011**, 102, 420-431.
34. S. A. Shin, J. S. Han, Y. D. Hong, J. Y. Ahn, K. J. Moon, S. J. Lee, and S. D. Kim, "Chemical composition and features of Asian dust observed in Korea (2000-2002)", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **2005**, 21, 119-129.
35. L. Zhuang, and B. J. Huebert, "Lagrangian analysis of the total ammonia budget during Atlantic stratocumulus transition experiment/marine aerosol and gas exchange", *Journal of Geophysical Research*, **1996**, 101,

4341-4350.
36. T. Szigeti, V. G. Mihucz, M. Óvári, A. Baysal, S. Atılgan, S. Akman, and G. Záray, "Chemical characterization of $PM_{2.5}$ fractions of urban aerosol collected in Budapest and Istanbul", *Microchemical Journal*, **2013**, 107, 86-94.
37. J. S. Park, C. H. Kim, J. J. Lee, J. H. Kim, U. H. Hwang, and S. D. Kim, "A study on the chemical mass composition of particle matter in Seoul", *Journal of Korean Society of Urban Environment*, **2010**, 10, 293-303.
38. J. H. Seinfeld, and S. N. Pandis, "Atmospheric chemistry and physics", John Wiley & Sons, New York, USA, **1998**, 408.
39. J. N. Galloway, and W. C. Keene, "Processes controlling the concentrations of SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+, H^+, $HCOO_T$ and CH_3COO_T in precipitation on Bermuda", *Tellus*, **1989**, 41B, 427-443.
40. W. P. Robarge, J. T. Walker, R. B. McCulloch, and G. Murray, "Atmospheric concentrations of ammonia and ammonium at an agricultural site in the southeast United States", *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, 1661-1674.
41. W. Rogula-Kozłowska, K. Klejnowski, P. Rogula-Kopiec, L. Ośródka, E. Krajny, B. Błaszczak, and B. Mathews, "Spatial and seasonal variability of the mass concentration and chemical composition of $PM_{2.5}$ in Poland", *Air Quality Atmospheric & Health*, **2014**, 7, 41-58.