

## 제주도 한라산 1100고지와 고산 지역 미세먼지의 오염 특성

송정민<sup>1</sup> · 박숙영<sup>1</sup> · 강희주<sup>1</sup> · 김원형<sup>1</sup> · 강창희<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>제주대학교 화학·코스메틱스학과

### Pollution Characteristics of Ambient Fine Particulate Matters at Mt. Halla-1100 and Gosan Sites in Jeju Island

Jung-Min Song<sup>1</sup>, Sook-Young Park<sup>1</sup>, Hee-Ju Kang<sup>1</sup>, Won-Hyung Kim<sup>1</sup>, and Chang-Hee<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry and Cosmetics, Jeju National University, Jeju, 63243, Korea

Received August 24, 2019 / Revised September 11, 2019 / Accepted September 17, 2019

Ambient fine particulate matters of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> were collected at the Mt. Halla-1100 site (a site at an altitude of 1100 meters on Mt. Halla) and the Gosan site, which comprise a typical mountainous site and coastal background site, respectively, on Jeju Island. The major water-soluble ionic species of these sites were analyzed. The average mass concentrations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> at the Mt. Halla-1100 site were 0.59 times lower and 0.78 times lower, respectively, than those at the Gosan site. The composition ratios of the major secondary air pollutants (nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> were 86.2% and 93.2%, respectively, at the Mt. Halla-1100 site, while those at the Gosan site were 67.7% and 87.2%, respectively. These results show the comparatively larger contributions at the Mt. Halla-1100 site. The principal component analysis reveals that the main affecting factors for the ionic compositions of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particles at both sites are the anthropogenic emission sources, especially the comparative influence of organic acids at the Mt. Halla-1100 site, and the marine sources at the Gosan site. Based on the neutralization factors, the fine particulate matters were acidified mainly by sulfuric and nitric acids, and the neutralization was relatively caused by calcium carbonate in PM<sub>10</sub> particles and ammonia in PM<sub>2.5</sub> particles. The clustered back trajectory analyses indicated that the major ionic concentrations of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> comparatively increased when the airflow moved from continental China and the Korean Peninsula. The polluting influence from China was apparent in the upper planetary boundary layer (PBL) compared with that at ground level.

**Key words:** PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, Mt. Halla-1100 site, Gosan site, Planetary Boundary Layer (PBL)

### 1. 서 론

대기 에어로졸은 그 크기에 따라 주 배출원과 물리, 화학적 특성이 다르고 인체 및 생태 위해성도 다르게 나타난다. PM<sub>10</sub> 미세먼지는 주로 토양, 해염, 기계적 분쇄과정에서 주로 생성되며, 기도 자극, 폐기능 감소, 천식 악화, 만성기관지염 발생 등의 호흡기 질환과 부정맥, 경미한 심장마비, 심혈관 질환 등을 유발하는 것으로 보고되고 있다<sup>1-6</sup>). 그리고 직경이 더 작은 PM<sub>2.5</sub> 초미세먼지는 폐 깊숙이 침투하여 심혈관질환을 유발하

는 것으로 나타나고 있다<sup>7-11</sup>). 특히 PM<sub>2.5</sub>는 공기 중에 장기간 체류하기 때문에 장거리 이동(long-range transport)에 의해 국지적인 오염이 주변지역으로 넓게 광역화되는 경향을 보인다<sup>12,13</sup>). 더욱이 대기층 하부에 존재하는 산성 침적물이나 광화학 산화물 등은 평균체류시간이 1일~1주일 정도로 이러한 오염물질들은 보통 수백~수천 km까지 이동한다<sup>14</sup>).

중국 동부지역은 빠르게 산업화가 진행되고 있고 많은 양의 대기오염물을 배출하고 있다. 그리고 동북아시아의 동쪽 끝 지점에 위치한 우리나라는 중위도 편서

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

풍 풍하 지역에 속해 있어서 아시아대륙은 물론 중국으로부터 장거리 이동되는 각종 대기오염물질의 영향을 많이 받는 것으로 나타나고 있다.<sup>15,16)</sup> 우리나라에 영향을 미치고 있는 월경성 오염물질 중에서도 대기 미세먼지는 그 피해가 심각한 환경문제로 부각되고 있고 관리에도 많은 어려움을 겪고 있다. 최근에 빈번하게 발생하고 있는 고농도 미세먼지는 이러한 오염물질 장거리 이동에 기인하고 있으며, 대부분 중국에서 발생하여 한반도로 이동하는 것으로 나타나 이에 대한 평가가 필요한 상황이다.

장거리 이동 오염물질의 영향을 평가하기 위해서는 국지 오염원의 방해를 최대한 배제시켜야 하기 때문에 주로 자체 오염원이 없는 배경지역에서 오염 측정이 필요하다. 이러한 이유로 국내에서는 제주도 고산지역, 안면도, 백령도 등 도심지와 멀리 떨어진 청정지역에서 오염물질을 모니터링하고 있다. 하지만 이들 측정소들이 모두 고도가 낮은 해안가에 위치하고 있다. 따라서 대기 상층부를 통해 고고도로 수송되는 장거리 이동 오염물질의 영향을 파악하는 데는 어려움이 따른다. 고도가 높은 대기층을 통해 이동하는 대기오염물질의 영향을 파악하기 위해서는 대기 경계층에서의 오염물질에 대한 모니터링이 필요하다<sup>17)</sup>.

제주도는 비교적 산업시설이 적고 인구밀도가 낮은 청정지역이라서 아시아대륙에서 이동하는 대기오염물질의 영향을 모니터링하는데 유리한 조건을 갖추고 있다. 특히 '한라산 1100고지 측정소'는 인가와 멀리 떨어진 1100 m 고도에 위치하고 있어서 대기 경계층 상층부를 통해 이동하는 장거리 이동 오염물질의 영향을 파악하는데 아주 적합한 조건을 갖추고 있다. 반면에 제주도 '고산측정소'는 제주도 서쪽 끝 지점 해안가 청정지역에 위치하고 있어서 비교적 낮은 고도를 통해 이동하는 오염물질을 모니터링하기에 적합한 조건을 갖추고 있다.

본 연구팀에서는 고산측정소에서 1992년부터 2013년까지 TSP 에어로졸의 주요 화학조성을 분석하고 오염 특성을 조사해오고 있다. 이 연구를 통해  $nss-SO_4^{2-}$  생성은 광화학반응에 의한 이차오염물질 생성과 관련이 크고, 봄철에  $NO_3^-$ ,  $nss-Ca^{2+}$  농도가 증가하는 것은 황사와 중국의 오염 영향과 관련이 있는 것으로 조사되었다. 그리고 장거리 이동 오염물질은 미세입자에서 조대입자에 비해 영향이 큰 것으로 확인하였다. 또  $PM_{2.5}$ 와  $PM_{10}$  에어로졸 시료는 각각 1997년과 2001년부터 현재까지 3~6일 간격으로 채취, 분석함으로써 국내 배경지역 대기 에어로졸의 오염특성 및 중국에서 이동하

는 미세먼지의 영향을 조사하기 위한 연구를 진행하고 있다. 또한 한라산 1100고지에 측정소에서 1995년부터  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$  에어로졸의 화학조성 특성 및 장거리 이동 평가 연구를 수행하고 있다.

본 연구는 이 중 2012~2013년에 제주도 한라산 1100고지와 고산측정소에서  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$  미세먼지를 채취하여 주요 화학조성을 분석한 결과로부터 국내 배경지역 대기 상층부와 해안지역 대기 미세먼지의 화학조성을 상호 비교한 결과이다. 또한 이를 통해 한라산 중턱 고고도 산간지역과 해안지역 대기 미세먼지의 오염특성을 조사하고, 월경성 대기오염물질의 장거리 이동 특성을 고도에 따라 입체적으로 비교하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시료 채취

국내 대표 배경지역인 한라산 1100고지 측정소(33°21'N, 126°27'E)와 고산측정소(33°17'N, 126°10'E)에서  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  시료를 채취하였다. 시료 채취에는  $PM_{10}/PM_{2.5}$  Sequential Air Sampler (APM Engineering, PMS-103, Korea)와 테프론 필터(Pall Co., Zefluor™, PTFE 47 mm, 2.0  $\mu m$ , USA)를 사용하였다. 이 때 샘플러의 공기 유속은 MFC (Mass Flow Controller)가 부착된 자동 시스템을 사용하여 초기부터 종료 시까지 지속적으로 16.7 L/min을 유지하였다.

미세먼지를 채취한 필터 시료는 2012년 1월부터 2013년 12월까지 3일 간격, 24시간 단위로 고산측정소와 한라산 1100고지 측정소에서  $PM_{10}$ 은 각각 118개, 110개,  $PM_{2.5}$ 는 각각 118개, 110개를 채취하였다. 이 중 황사일, 연무일, 강수량이 3 mm 이상인 시료를 제외하고,  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$  시료의 채취일자가 두 지역에서 동일한 시료는 모두 각각 101개, 67개이다.

채취된 시료는 현장에서 플라스틱 페트리디쉬(SPL life Science, PS, 52.7×12.6 mm)에 넣어 밀봉 후, 데시케이터에서 향량이 될 때까지(48~96시간) 실험실에서 건조 후 무게를 측정하였다. 이때 2~3개월 주기로 현장 및 실험실 바탕필터를 추가하여 분석농도 바탕농도 보정으로 이용하였다. 무게 측정을 마친 시료는 페트리디쉬에 넣어 밀봉한 후 분석 전까지 -24°C 냉동고에 보관 상태에서 수용성 이온성분을 분석하였다<sup>7)</sup>.

### 2.2. 미세먼지 시료 분석

$PM_{10}$  시료 필터는 이등분하였고,  $PM_{2.5}$  시료는 필터

전체를 이온성분 분석에 이용하였다. 수용성 이온 성분은 채취한 시료 필터에 에탄올 0.2 mL 정도를 가하여 습윤시킨 후, 초순수 30 mL를 가하고 초음파추출기에서 30분, 진탕기에서 1시간 진탕(200 rpm)하여 용출하였다. 위와 같이 용출된 시료는 주사기필터(Whatman, PVDF syringe filter, 0.45 μm)로 불용성 성분을 거른 후 여액을 이온성분 분석에 이용하였다<sup>7)</sup>.

주요 수용성 이온성분들은 이온크로마토그래피법(IC)으로 분석하였다. 양이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) 분석용 표준용액은 AccuStandard사의 100 μg/mL 표준 물질을 사용하여 조제하였고, 표준검정곡선은 0.1~5.0 μg/mL의 범위로 희석한 표준용액을 사용하여 작성하였다. 이온크로마토그래피법에 의한 양이온 분석은 Metrohm Modula IC (907 IC pump, 732 IC detector)와 Metrohm Metrosep C4-150 분리관, 0.9 mL/min 유속, 50 μL 주입부피, 4.0 mM nitric acid 용리액 조건으로 분석하였다. 음이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>)은 Metrohm Modula IC를 이용하여 Metrohm Metrosep A-SUPP-5 분리관, 0.7 mL/min 유속, 50 μL 주입부피, 1.0 mM NaHCO<sub>3</sub>/3.2 mM 용리액, 200 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 썬프레서 용액의 조건으로 분석하였다. 이 때 표준용액은 Aldrich사의 1차 표준물질(99.999% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 99.99% KNO<sub>3</sub>, 99.99% NaCl)을 사용하여 조제하였으며, 표준검정곡선은 0.1~5.0 μg/mL 범위의 표준용액을 사용하여 작성하였다.

또한 유기산 이온(HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)과 미량 성분인 F<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 Metrohm IC와 Metrohm Metrosep A-SUPP-16 분리관, 0.7 mL/min 유속, 100 μL 주입부피, 25.0 mM NaOH/3.0 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용리액, 200 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 썬프레서 용액의 조건으로 분석하였다. 이 때 유기산 표준용액은 HCOONa와 CH<sub>3</sub>COONa (Aldrich, 99.9%)를 사용하여 10~500 ng/mL의 범위로 표준검정곡선을 작성하여 정량하였다.

IC 분석 시 기기검출한계(IDL)는 표준검정곡선 작성

에 사용한 최소농도의 표준용액을 7회 반복 분석한 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 1과 같다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 대기 미세먼지 조성

2012년 1월부터 2013년 12월까지 1100고지 측정소와 고산측정소에서 채취한 시료 중 황사, 연무 및 강수(3 mm 이상) 일을 제외한 비현상일의 PM<sub>10</sub>의 질량농도는 각각 20.7±11.7 μg/m<sup>3</sup>, 35.3±16.1 μg/m<sup>3</sup>이었고, PM<sub>2.5</sub>는 각각 13.3±7.3 μg/m<sup>3</sup>, 17.1±8.9 μg/m<sup>3</sup>를 나타내었다. 이처럼 1100고지 측정소의 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 질량농도는 고산지역에 비해 각각 1.7배, 1.3배 낮은 것으로 나타났다. 그리고 두 지역의 PM<sub>10</sub> 질량농도는 국내 환경기준(연평균 50 μg/m<sup>3</sup>)보다 많이 낮고, 1100고지 PM<sub>10</sub> 질량농도는 WHO 권고기준(20 μg/m<sup>3</sup>)과 유사한 수준을 나타내는 것으로 조사되었다. 또한 국내 대도시 지역인 서울, 경기, 인천, 부산 지역에서 측정된 PM<sub>10</sub> 질량농도(57.8, 64.5, 61.2, 59.4 μg/m<sup>3</sup>)와 비교하면 이들 지역에 비해 1100고지는 2.8~3.1배, 고산은 1.6~1.8배 더 낮은 농도를 보여 청정 배경지역 조건을 갖추고 있는 것으로 보인다.<sup>18)</sup> 반면에 두 지역의 PM<sub>2.5</sub>는 2018년 3월에 강화된 환경기준(연평균 15 μg/m<sup>3</sup>)과 비슷한 수준을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

#### 3.2. 이온성분 농도

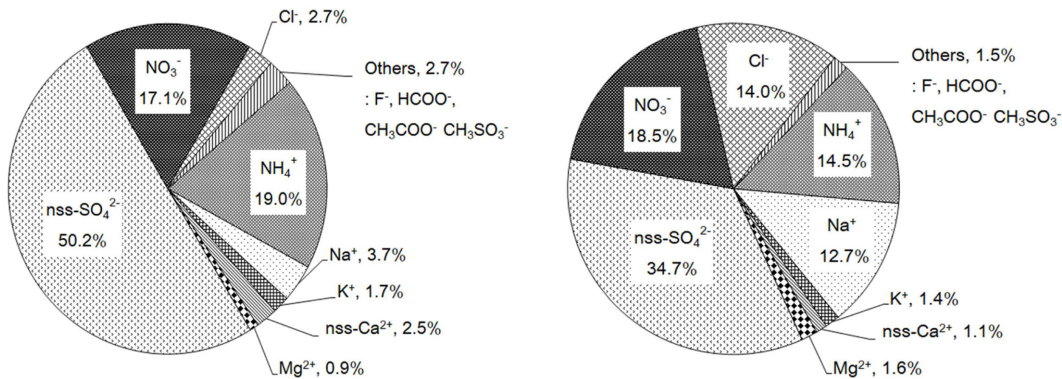
PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub> 미세먼지에서 각 수용성 이온 성분별로 농도를 비교하였으며, 그 결과를 Table 2와 Fig. 1~2에 나타내었다. 표에서 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 nss-Ca<sup>2+</sup>는 비해염(non-sea salt) 농도로, ‘[nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] - [Na<sup>+</sup>] ×

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

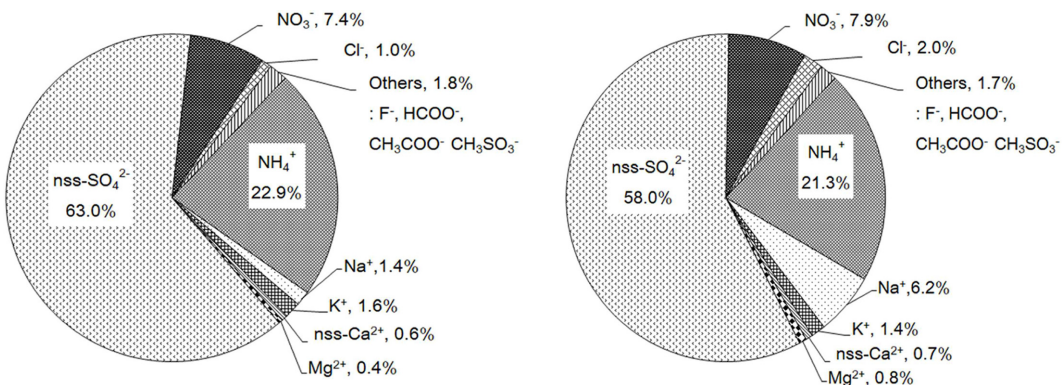
Species	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
IDL (μg/L)	1.5~9.6	3.1~9.0	4.0~13.0	2.4~17.7	1.2~11.9	1.5~5.2
DL (ng/m <sup>3</sup> )	1.9~11.9	3.9~11.2	5.0~16.2	3.0~22.0	1.4~14.8	1.9~6.5
CV (%)	0.4~2.1	0.8~2.8	0.8~3.2	0.2~5.6	0.4~2.9	0.1~1.7
Species	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
IDL (μg/L)	1.2~8.1	1.2~3.7	0.1~2.9	0.5~4.1	0.6~2.8	0.2~2.7
DL (ng/m <sup>3</sup> )	1.5~10.1	1.5~4.7	0.1~3.6	0.7~5.1	0.8~3.5	0.3~3.4
CV (%)	0.1~2.5	0.8~0.2	0.3~2.2	1.5~3.0	1.8~1.9	0.7~1.7

**Table 2.** Concentrations of ionic species and their ratios in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particles at Mt. Halla-1100 and Gosan sites

Species	Concentrations (µg/m <sup>3</sup> )				Ratio	
	PM <sub>10</sub>		PM <sub>2.5</sub>		Halla-1100/Gosan	
	Halla-1100	Gosan	Halla-1100	Gosan	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.06	2.65	1.83	2.39	1.1	1.1
Na <sup>+</sup>	0.40	2.33	0.11	0.69	3.5	3.4
K <sup>+</sup>	0.19	0.26	0.13	0.16	1.5	1.6
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.24	0.19	0.05	0.08	4.8	2.5
Mg <sup>2+</sup>	0.09	0.29	0.03	0.08	3.0	3.5
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5.45	6.34	5.04	6.49	1.1	1.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.85	3.39	0.59	0.88	3.1	3.8
Cl <sup>-</sup>	0.29	2.57	0.08	0.23	3.6	11.3
F <sup>-</sup>	0.02	0.03	0.01	0.01	1.4	2.7
HCOO <sup>-</sup>	0.07	0.07	0.03	0.07	2.4	1.0
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.18	0.17	0.09	0.10	1.9	1.7
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.03	0.01	0.01	0.01	2.5	0.8



**Fig. 1.** Composition ratios of water-soluble ionic species of PM<sub>10</sub> at Mt. Halla-1100 (left) and Gosan (right) sites.



**Fig. 2.** Composition ratios of water-soluble ionic species of PM<sub>2.5</sub> at Mt. Halla-1100 (left) and Gosan (right) sites.

0.251'의 식과  $[nss-Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] - [Na^+] \times 0.04$ '의 식에 의해 계산하였다.<sup>19,20)</sup> 두 지역의 수용성 이온성분 농도는 한라산 1100고지 측정소에서 PM<sub>10</sub> 이온성분 평

균농도가  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > Cl^- > nss-Ca^{2+} > K^+ > CH_3COO^- > Mg^{2+} > HCOO^- > CH_3SO_3^- > F^-$  순이고, 고산측정소는  $nss-SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > Na^+ > NH_4^+ > Mg^{2+}$

$> K^+ > nss-Ca^{2+} > CH_3COO^- > HCOO^- > CH_3SO_3^- > F^-$  순으로 나타났다.

이들 두 측정소에서는 이차오염 물질인  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$  성분이 한라산 1100고지 측정소에서는 각각 5.45, 2.06, 1.85  $\mu g/m^3$ , 고산측정소에서는 각각 6.34, 2.65, 3.39  $\mu g/m^3$ 로 가장 높은 농도로 보였고, 이들 이차오염 물질은 고산측정소에서 1.1~3.1배 높게 조사되었다. 그 다음으로는 해염성분인  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$  성분이 높은 농도를 나타내었고, 이들 성분들은 고산측정소에서 한라산 1100고지 측정소에 비해 3.5배, 3.6, 3.0배 높았다.

그리고  $PM_{10}$  수용성 이온 성분들의 조성비를 비교한 결과, 한라산 1100고지에서는 이차 오염물질( $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ )이 전체의 86.2%로 가장 높고, 다음으로 해염성분( $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ )이 6.4%, 유기산성분( $CH_3COO^-$ ,  $HCOO^-$ )이 2.3%, 토양성분( $nss-Ca^{2+}$ ) 2.2%의 조성을 보였다. 반면에 고산측정소에서는 이들 성분이 각각 67.7%, 26.8%, 1.3%, 1.1%로 한라산 1100고지 측정소에서는 토양성분과 유기산 성분, 고산측정소에서는 해염성분이 높은 조성을 나타내었다. 이렇게 두 측정소에서 조성의 차이를 나타내는 이유는 두 측정소의 지리적인 위치에 의한 영향으로 한라산 1100고지 측정소에서는 주변에 토양과 식물의 영향을 더 받았고, 고산 측정소에서는 해안에 근접해 있어서 해양의 영향을 더 받은 것으로 판단된다.

또한 한라산 1100고지의  $PM_{2.5}$  이온성분 평균농도는  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > K^+ > Na^+ > CH_3COO^- > Cl^- > nss-Ca^{2+} > Mg^{2+} > HCOO^- > F^- > CH_3SO_3^-$  순이었고, 고산측정소에서는  $nss-SO_4^{2-} > NH_4^+ > NO_3^- > Na^+ > Cl^- > K^+ > CH_3COO^- > Mg^{2+} > nss-Ca^{2+} > HCOO^- > CH_3SO_3^- > F^-$  순으로 높게 나타났다.

두 측정소 모두  $PM_{2.5}$ 에서 인위적 기원을 나타내는  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$  성분이 높은 것으로 나타났다. 그리고 한라산 1100고지 측정소의  $PM_{2.5}$  이온성분은 이차오염물질( $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ )이 전체의 93.2%를 차지하였고, 해염성분( $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ )이 2.4%, 유기산 성분( $HCOO^-$ ,  $CH_3COO^-$ )이 1.5%, 토양성분( $nss-Ca^{2+}$ )은 0.6%로 상대적으로 낮은 조성비를 보였다. 반면에 고산측정소에서는 이들 성분이 각각 87.2%, 8.2%, 1.5%, 0.7%로 한라산 1100고지 측정소에 비해 이차오염물질의 조성비는 상대적으로 낮고, 해염기원 성분의 조성비는 높은 것으로 조사되었다.

또  $PM_{2.5}/PM_{10-2.5}$  농도비를 비교해 본 결과, 한라산 1100고지와 고산측정소에서 서로 비슷한 비율을 나타

내었고,  $nss-SO_4^{2-}$ 과  $NH_4^+$ 은 0.8~0.9,  $K^+$ 은 0.5~0.6이지만,  $NO_3^-$ 은 0.3~0.4,  $nss-Ca^{2+}$  0.2,  $Na^+$  0.1~0.2,  $Cl^-$  0.1~0.2,  $Mg^{2+}$  0.1~0.3의 비율을 나타내었다. 이러한 결과로 보아 이차오염물질인  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ 은 주로 미세입자( $PM_{2.5}$ )에 분포하고  $NO_3^-$ 과  $K^+$ 은 초대( $PM_{10}$ ~ $PM_{2.5}$ )와 미세 입자에 고루 분포하는 경향을 보였다. 반면에 토양과 해염성분인  $nss-Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$ 은 대부분 초대입자에 분포하는 특징을 보이고 있다.

일반적으로 도시지역 미세먼지에서 주요 이차오염물질 성분인  $NO_3^-$ 은  $nss-SO_4^{2-}$ 에 비해 상대적으로 높은 농도를 보인다. 이러한 원인은  $NO_3^-$  발생이 에너지 사용량과 관련이 크고 특히 자동차 등의 이동오염원에 의한 기여율이 상대적으로 높기 때문이다. 선행연구 결과를 보면 도시지역인 서울, 춘천, 베이징, 상하이에서  $PM_{2.5}$  미세입자의  $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$  비가 각각 1.37, 1.62, 1.48, 1.66의 값을 보이고 있다.<sup>21-23)</sup> 또한 본 연구지역과 지리적으로 비슷한 중국의 Tai산과 Tuoji섬에서는 각각 2.3, 0.69를 보이고 있다.<sup>24,25)</sup> 이에 비해 국내 배경지역인 백령도와 덕적도의  $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$  비는 각각 3.34, 3.57로 도시 지역보다는 큰 값을 보이고 있다.<sup>26,27)</sup> 반면에 본 연구를 수행한 한라산 1100고지와 고산측정소의  $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$  비는  $PM_{2.5}$  미세입자에서 각각 8.6, 7.3으로 이들 지역에 비해 훨씬 큰 값을 나타내었고, 이는 이동오염원에 의한 배출 영향이 상대적으로 낮음을 의미한다.

### 3.3. 산성화 및 중화 특성 비교

$PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$  미세먼지의 주요 수용성 이온성분들은 산성 음이온과 염기성 양이온들로 구성되어 있다. 따라서 이들 양이온과 음이온 당량농도합 간의 비교를 통해 미세먼지의 산성화도를 알 수 있다. 이를 위해  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$  시료에서 분석된 수소이온과 각 이온의 당량농도를 서로 비교하였으며, 그 결과를 Table 3에 수록하였다. 표의 결과와 같이 한라산 1100고지에서 채취한 대기 에어로졸 시료에 양이온과 음이온의 당량농도 합은  $PM_{10}$ 에서 각각 0.142, 0.141  $\mu eq/m^3$ ,  $PM_{2.5}$ 에서 각각 0.104, 0.103  $\mu eq/m^3$ 로 두 입자에서 모두 대체적으로 비슷한 결과를 나타내었다. 또 고산측정소에서  $PM_{10}$ 에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 각각 0.178, 0.173  $\mu eq/m^3$ ,  $PM_{2.5}$ 는 0.120, 0.118  $\mu eq/m^3$ 로 역시 유사한 값을 보이고 있다.

이처럼  $PM_{10}$ 과  $PM_{2.5}$  모두에서 양이온과 음이온의 당량농도 합이 서로 비슷한 값을 나타내고  $nss-SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$

**Table 3.** Comparison between the sums of equivalent concentrations of basic cations and acidic anions in PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particles

Site	Concentration ( $\mu\text{eq}/\text{m}^3$ ), PM <sub>10</sub>				Concentration ( $\mu\text{eq}/\text{m}^3$ ), PM <sub>2.5</sub>			
	Cation		Anion		Cation		Anion	
Mt. Halla -1100	H <sup>+</sup>	0.011	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.112	H <sup>+</sup>	0.004	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.094
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.108	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.025	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.094	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.007
	nss-Ca <sup>2+</sup>	0.012	HCOO <sup>-</sup>	0.002	nss-Ca <sup>2+</sup>	0.002	HCOO <sup>-</sup>	0.001
	Mg <sup>2+</sup>	0.011	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.002	Mg <sup>2+</sup>	0.004	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.001
	Total	0.142	Total	0.141	Total	0.104	Total	0.103
Gosan	H <sup>+</sup>	0.010	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.120	H <sup>+</sup>	0.005	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.104
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.133	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.049	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.108	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.012
	nss-Ca <sup>2+</sup>	0.011	HCOO <sup>-</sup>	0.002	nss-Ca <sup>2+</sup>	0.003	HCOO <sup>-</sup>	0.001
	Mg <sup>2+</sup>	0.024	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.002	Mg <sup>2+</sup>	0.004	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.001
	Total	0.178	Total	0.173	Total	0.120	Total	0.118

농도가 상대적으로 높은 것으로 보아 미세먼지의 산성화에는 주로 황산과 질산이 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 반면에 유기산인 HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH에 의한 산성화는 무기산인 황산과 질산에 비해 상대적으로 낮은 수준임을 알 수 있다.

일반적으로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>과 HNO<sub>3</sub>은 대기로 방출된 황산화물과 질소산화물이 대기 중에서 광화학 산화반응을 거쳐 생성된다. 그리고 주로 NH<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> 등의 염기성 물질과의 중화반응에 의해 입자상 물질로 전환되어 미세먼지에 포함된다.<sup>28)</sup> 특히 이 중 NH<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>이 주로 중화반응에 기여하고 있는 것으로 알려져 있다. 그리고 두 물질에 의한 중화도는 다음의 식(1), (2)에 의해 중화인자(Neutralization Factor, NF)를 구하여 개략적으로 평가할 수 있다.<sup>29,30)</sup> 두 식에서 [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>], [nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>], [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>], [nss-Ca<sup>2+</sup>], [HCOO<sup>-</sup>], [CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>]은 각 성분의 당량농도이다.

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

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

두 측정소 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>의 중화기여도는 한라산 1100고지 측정소에서 암모니아에 의한 중화율이 각각 0.77, 0.92이었고, 고산측정소에서는 각각 0.76, 0.92로

두 측정소 모두 암모니아에 의한 중화율이 높게 나타났다. 또 PM<sub>10</sub>보다는 PM<sub>2.5</sub>에서 그 기여율이 높은 것으로 확인되었다. 그러나 탄산칼슘에 의한 중화율은 PM<sub>10</sub>과 PM<sub>2.5</sub>에서 한라산 1100고지 측정소 각각 0.08, 0.02, 고산측정소 각각 0.06, 0.03으로 두 측정소 모두 PM<sub>2.5</sub>에 비해 PM<sub>10</sub>에서 중화 기여율이 더 높게 나타났다. 이처럼 암모니아에 의한 산성물질의 중화는 PM<sub>2.5</sub>에서 더 활발하고, 탄산칼슘에 의한 중화는 상대적으로 PM<sub>10</sub>에서 더 일어나 산성물질의 중화는 미세입자에서 암모니아의 기여도가 크고 조대입자에서는 상대적으로 탄산칼슘의 기여도가 큰 특징을 보였다.

### 3.4. 대기 미세먼지 성분의 발생원

한라산 1100고지 대기 미세먼지 성분의 배출 특성을 파악하기 위하여 통계프로그램(SPSS ver. 18)을 이용하여 주성분분석(Principal Component Analysis, PCA)을 실시하였다. 주성분 분석에는 수용성 이온의 대기 중 농도 데이터를 이용하였고, 최적인자의 수는 고유값 1 이상으로 각각에 대해 4개의 인자를 추출하여 베리맥스 회전법으로 산출하였다. 그리고 PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> 이온성분들에 대한 주성분분석 결과를 Table 4-5에 나타내었다.

PM<sub>10</sub> 미세먼지 이온 성분들의 주성분분석 결과를 보면, 한라산 1100고지의 경우 73.8%의 설명력을 보였다. 첫 번째 인자는 23.3%의 설명력을 보였고, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 성분들이 높은 적재값을 보여 인위적 기원 성분들이 상대적으로 높은 기여도를 나타내었다. 두 번째 인자는 18.1%의 설명력으로 HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>이 높

**Table 4.** Principal component analysis for PM<sub>10</sub> ionic species at Mt. Halla-1100 and Gosan sites

Species	Mt. Halla-1100				Gosan			
	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.91	-0.01	-0.14	0.17	0.93	-0.28	0.02	0.07
Na <sup>+</sup>	-0.06	-0.12	0.90	0.06	-0.05	0.95	-0.04	0.05
K <sup>+</sup>	0.72	0.04	0.10	0.11	0.60	0.33	0.06	-0.09
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.54	0.02	0.25	0.53	0.52	0.18	0.29	-0.22
Mg <sup>2+</sup>	0.36	0.07	0.52	-0.53	0.36	0.76	0.19	0.11
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.91	-0.06	-0.12	-0.13	0.87	-0.25	0.07	0.07
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.36	0.00	0.15	0.59	0.79	0.05	-0.04	0.13
Cl <sup>-</sup>	-0.04	-0.12	0.92	0.12	-0.10	0.95	-0.03	-0.01
F <sup>-</sup>	-0.01	0.03	0.00	0.68	0.05	0.12	-0.07	0.87
HCOO <sup>-</sup>	-0.06	0.93	0.02	0.05	0.07	0.08	0.89	-0.13
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-0.10	0.94	-0.07	0.14	0.02	-0.02	0.65	0.57
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.20	0.63	-0.27	-0.21	0.32	-0.42	-0.13	-0.05
Eigenvalue	2.8	2.2	2.1	1.5	3.1	2.9	1.4	1.2
Variance (%)	23.3	18.1	17.8	12.6	26.0	23.9	11.5	9.9
Cumulative (%)	23.3	41.4	59.2	71.8	26.0	49.9	61.4	71.3

**Table 5.** Principal component analysis for PM<sub>2.5</sub> ionic species at Mt. Halla-1100 and Gosan sites

Species	Mt. Halla-1100				Gosan			
	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.86	-0.07	0.39	0.14	0.96	-0.04	-0.11	0.04
Na <sup>+</sup>	-0.08	0.09	-0.03	0.75	-0.09	0.03	0.77	0.47
K <sup>+</sup>	0.33	-0.11	0.63	0.47	0.78	0.01	0.10	0.01
nss-Ca <sup>2+</sup>	0.24	0.03	0.17	0.76	0.12	0.78	-0.11	0.20
Mg <sup>2+</sup>	0.60	-0.36	-0.41	0.03	0.08	0.77	0.27	0.48
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.89	-0.01	0.28	0.17	0.90	-0.06	-0.17	0.18
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.13	-0.21	0.75	0.10	0.67	0.20	0.31	-0.35
Cl <sup>-</sup>	0.08	-0.65	0.13	0.49	-0.08	-0.01	0.90	-0.02
F <sup>-</sup>	0.02	0.82	-0.14	0.17	0.11	0.17	0.14	0.86
HCOO <sup>-</sup>	0.21	0.27	0.73	-0.03	0.02	0.97	-0.01	-0.06
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.05	0.85	0.20	0.07	-0.06	0.95	0.02	-0.04
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.68	0.26	-0.19	-0.05	0.61	0.16	-0.30	0.10
Eigenvalue	2.58	2.15	2.03	1.70	3.22	3.14	1.73	1.39
Variance (%)	21.5	17.9	16.9	14.2	26.8	26.2	14.5	11.6
Cumulative (%)	21.5	39.4	56.3	70.5	26.8	53.0	67.4	79.0

은 적재값을 나타내었다. 그리고 세 번째와 네 번째 인자에서는 각각 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>이 높은 적재값을 나타내었다. 반면에 고산지역은 전체적으로 71.3%의 설명력을 보였고, 첫 번째 인자는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 두 번째 인자는 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, 셋째와 넷째 인자에는 HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, nss-Ca<sup>2+</sup>이 높은 적재값을 보였다. 이

처럼 PM<sub>10</sub>의 조성은 두 측정소 모두 인위적 배출원 영향이 가장 큰 것으로 판단된다. 그리고 다음으로 한라산 1100고지는 유기산, 고산지역은 해염 성분들이 큰 적재값을 나타내는 특징을 보였다. 이러한 결과는 한라산 1100고지 측정소가 산간에 위치해서 삼림의 영향을 더 많이 받고, 고산측정소는 해안가에 위치해서 해양

영향을 많이 받기 때문인 것으로 추정된다.

또한 PM<sub>2.5</sub> 초미세먼지의 경우 한라산 1100고지에서 70.5%의 설명력을 나타내었다. 첫 번째 인자에는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이 높은 적재값을 보였고, 두 번째와 세 번째 인자에서는 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup>등, 네 번째 인자에는 Cl<sup>-</sup>과 nss-Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> 등이 상대적으로 큰 적재값을 나타내었다. 이러한 결과로 보아 한라산 1100고지 PM<sub>2.5</sub> 초미세먼지 조성은 인위적 기원성분의 영향이 크고 다음으로 산림, 토양, 해양 기원 성분들이 영향을 미치고 있는 것으로 추정된다. 반면에 고산지역은 79.0%의 설명력을 나타내었고, 첫 번째 인자에 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등 인위적 기원 성분들이 큰 적재값을 보였다. 두 번째 인자에서 nss-Ca<sup>2+</sup>, HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, 세 번째 인자에는 해양기원의 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> 성분이 높은 적재값을 나타내었다. 이러한 주성분분석 결과를 종합해 보면, PM<sub>2.5</sub> 조성은 두 지역 모두 인위적인 기원 영향을 크게 받고, 다음으로 한라산 1100고지는 산림과 토

양, 고산지역에서는 해양 영향이 다소 큰 경향을 보이지만, PM<sub>10</sub>에 비해 그 차이가 미미한 것으로 추정된다.

### 3.4. 기류 유입경로별 농도 비교

배경지역의 역궤적분석을 통하여 미세먼지의 외부 유입 및 이동 경로를 추적하기 위하여 PM<sub>10</sub> 시료 채취 일(총 100일)을 대상으로 역궤적분석을 실시하였다. 역궤적분석은 미국 NOAA의 HYSPLIT4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Intergrated Trajectory) 모델과 GDAS (Global Data Assimilation System) 기상 자료를 이용하여 군집분석을 실시하였다.<sup>31)</sup> 역궤적분석의 출발점은 고산측정소(33°17'N, 126°10'E), 출발고도는 72 m, 모사시간은 120시간, 출발시간은 해당 날짜의 매 00 UTC로 설정하였다. Fig. 3과 같이 역궤적 군집분석 결과, 제주지역으로 이동한 기류 유입경로는 3개 군집으로 Cluster 1은 중국대륙, Cluster 2는 중국 북동부 및 한반도, Cluster 3은 북태평양 지역으로 분류하여 제주도

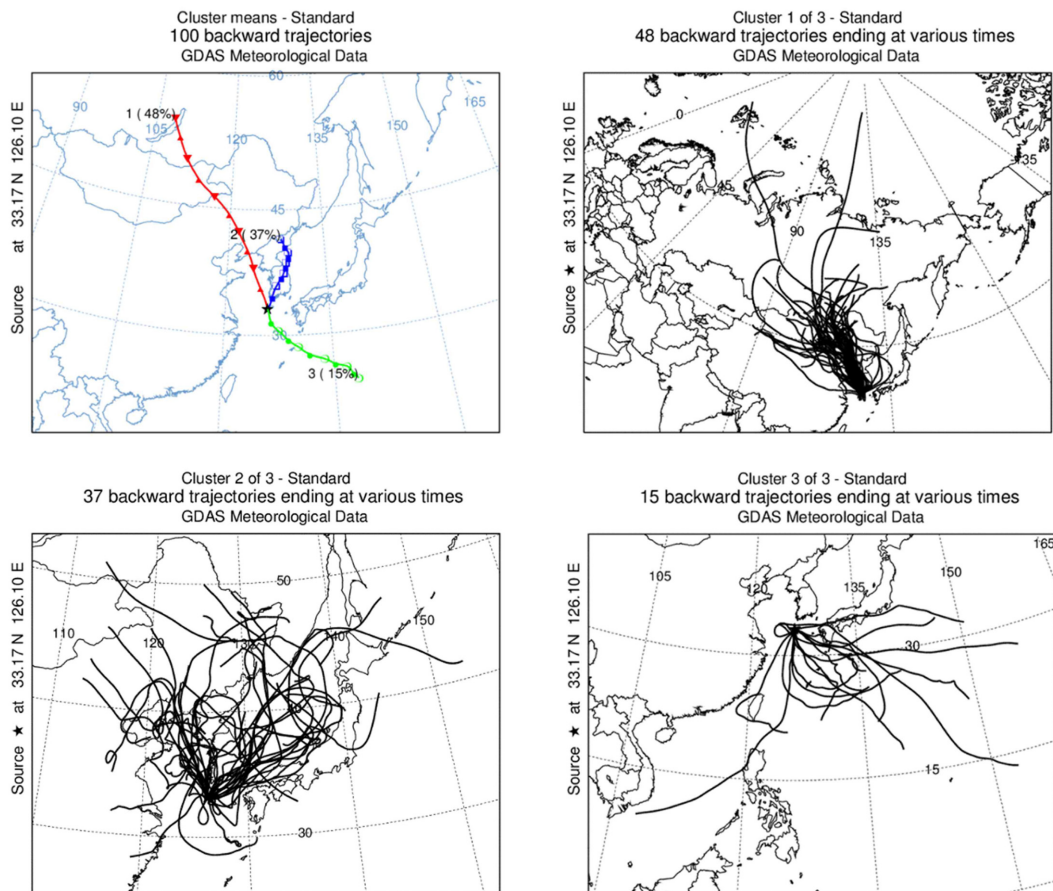


Fig. 3. Clustered back trajectories of airflow pathways that correspond to PM<sub>10</sub> sampling date.

**Table 6.** Concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ , and  $\text{nss-Ca}^{2+}$  components that correspond to clustered back trajectory analyses

Pathway	Mt. Halla-1100				Gosan			
	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{nss-SO}_4^{2-}$	$\text{nss-Ca}^{2+}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{nss-SO}_4^{2-}$	$\text{nss-Ca}^{2+}$
Cluster 1	1.89	1.98	5.06	0.31	2.44	3.63	5.67	0.25
Cluster 2	2.22	1.46	6.18	0.19	2.76	3.03	6.65	0.20
Cluster 3	1.56	0.61	4.54	0.08	1.42	1.48	4.26	0.13

로 이동하는 기류의 유입경로를 조사하였다. 이렇게 구분된 Cluster 1, Cluster 2, Cluster 3의 빈도는 각각 48% (48회), 37% (37회), 15% (15회)이었다. 이처럼 측정기간 동안 기류가 대체적으로 중국대륙에서 제주지역으로 유입된 빈도가 가장 높았고, 다음으로는 중국과 한반도를 거쳐 제주로 유입된 경우가 많은 것으로 조사되었다.

주요 이차오염물질인  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 와 토양 기원 성분인  $\text{nss-Ca}^{2+}$ 의 농도를 기류 유입경로별로 비교해본 결과,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{nss-Ca}^{2+}$  성분은 중국에서 기류가 유입되었을 때 더 높은 농도를 나타내었다. 반면에  $\text{NH}_4^+$ 과  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  성분은 중국북동부와 한반도를 거쳐 제주로 유입되었을 때 상대적으로 더 높은 경향을 보였다 (Table 6). 하지만 기류가 북대평양에서 제주로 유입되었을 때는 이들 성분들이 모두 상대적으로 낮은 농도를 나타내어 제주지역 대기 미세먼지가 대체적으로 중국의 오염 영향을 많이 받고 있음을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

제주도 한라산 1100고지와 고산측정소에서  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$  미세먼지를 채취하여 수용성 이온성분을 분석하였고, 그 결과로부터 대기 미세먼지의 화학조성과 오염 특성을 조사하였다.  $\text{PM}_{10}$ 과  $\text{PM}_{2.5}$  질량농도는 한라산 1100고지가 고산지역에 비해 각각 0.59배, 0.78배 더 낮은 수준을 나타내었다. 주요 이차오염물질인  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  농도는  $\text{PM}_{10}$ 이 한라산 1100고지와 고산지역에서 각각 86.2%, 67.7%로 고산지역에 비해 한라산 1100고지에서 토양, 유기산성분의 조성비가 상대적으로 높고, 고산지역에서는 해염성분 함량이 훨씬 높은 경향을 보였다. 반면에  $\text{PM}_{2.5}$ 는 한라산 1100고지와 고산지역에서 각각 93.2, 87.2%로  $\text{PM}_{2.5}$ 에서 이차오염물질의 비율이 훨씬 높고 한라산 1100고지에서 그 기여도가 큰 것으로 조사되었다.

주성분분석에 의해 수용성 이온성분의 발생기원을 비교한 결과, 한라산 1100고지와 고산지역에서  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$ 이 모두 대체적으로 인위적 기원 성분의 영향을

많이 받고 있으며, 한라산 1100고지에서는 상대적으로 유기산 영향이 크고, 고산지역에서는 해염 영향이 더 큰 특징을 나타내었다. 또한 산성화와 중화특성을 비교해본 결과 미세먼지의 산성화에는 주로 황산과 질산이 영향을 미치고 있고, 이들 무기산의 중화에는  $\text{PM}_{10}$ 에서 탄산칼슘,  $\text{PM}_{2.5}$ 에서 암모니아의 기여도가 상대적으로 큰 특징을 보였다.

역학적 군집분석을 통해 기류 이동경로별로 미세먼지 조성을 비교해본 결과 중국대륙 또는 한반도 지역에서 기류가 유입되었을 때 주요 이온성분들의 농도가 더 높게 나타났다. 그리고 해안가에 위치한 고산지역보다 대기경계층 상층부에 위치한 한라산 1100고지에서 중국의 오염 영향이 상대적으로 더 큰 영향을 보였다.

#### 감사의 글

이 논문은 2016년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2016R1D1A3B03935687)

#### 참고문헌

1. C. Canova, C. Dunster, F. J. Kelly, C. Minelli, P. L. Shah, C. Caneja, M. K. Tumilty, and P. Burney, "PM<sub>10</sub>-induced hospital admissions for asthma and chronic obstructive pulmonary disease: the modifying effect of individual characteristics", *Epidemiology*, **2012**, 23, 607-615.
2. A. Faustini, M. Stafoggia, G. Cappai, and F. Forastiere, "Short-term effects of air pollution in a cohort of patients with chronic obstructive pulmonary disease", *Epidemiology*, **2012**, 23, 861-879.
3. B. Ostro, L. Roth, B. Malig, and M. Marty, "The Effects of Fine Particle Components on Respiratory Hospital Admissions in Children", *Environmental Health Perspectives*, **2009**, 117, 475-480.
4. P. Colais, A. Faustini, M. Stafoggia, G. Berti, L. Bisanti, and E. Cadum, EPIAIR Collaborative Group, "Particulate air pollution and hospital admissions for cardiac diseases in potentially sensitive subgroups", *Epidemi-*

- ology. **2012**, 23, 473-481.
5. K. Katsouyanni, J. M. Samet, H. R. Anderson, R. Atkinson, A. L. Tertre, S. Medina, and HEI Health Review Committee, "Air pollution and health: a European and North American approach (APHENA)", *Research Report Health Effects Institute*, **2009**, 142, 5-90.
  6. P. G. Goodman, D. W. Dockery, and L. Clancy, "Cause-specific mortality and the extended effects of particulate pollution and temperature exposure", *Environmental Health Perspectives*, **2004**, 112, 179-185.
  7. J. M. Song, J. O. Bu, H. J. Ko, W. H. Kim, and C. H. Kang, "Variation in chemical composition of Asian dusts on Jeju Island related to their inflow pathways during 2010-2015", *Analytical Science and Technology*, **2017**, 30, 182-193.
  8. 양지혜, 김성락, 정진희, 한영지, "춘천시 미세먼지 농도의 장기변동 추세", *한국대기환경학회지*, **2011**, 27, 494-503.
  9. J. Feng and W. Yang, "Effects of Particulate Air Pollution on Cardiovascular Health: A Population Health Risk Assessment", *PLoS ONE*, **2012**, 7(3): e33385.
  10. 조성환, "강원도 춘천에서 측정된 PM<sub>2.5</sub>의 탄소 및 이온성분 농도 특성 및 고농도 사례 분석", *한국대기환경학회지*, **2016**, 32, 435-447.
  11. 이용기, 이기종, 이재성, 신은상, "미세먼지 입경농도 분포의 지역별 특성", *한국대기환경학회지*, **2012**, 28, 666-674.
  12. 신희중, 이태정, 김동술, "대기부유분진 중 미량 금속원소의 입경별 농도분포에 관한 연구", *한국대기보전학회지*, **1996**, 12, 67-77.
  13. 송정화, "제주시 대기부유분진의 입경별 조성 특성, 제주대학교 석사학위 논문", **2005**.
  14. S. Hatakeyama, K. Murano, F. Sakamaki, H. Mukai, H. Bandow, and Y. Komazaki, "Transport of atmospheric pollutants from East Asia", *Water Air Soil Pollution*, **2001**, 130, 373-378.
  15. 한진석, 김영미, 안준영, 공부주, 최진수, 이상욱, 이석조, "장거리이동 대기오염물질 이동량의 공간적 분포와 변화 추이(1997~2004년)", *한국대기환경학회지*, **2006**, 22, 99-106.
  16. 김수미, 김길성, 현성수, 김정하, 김명찬, 김봉진, 이기호, "2017년 제주도 대기 중 PM<sub>2.5</sub>의 화학적 조성 및 오염원 추정", *한국환경분석과학회지*, **2018**, 21, 61-70.
  17. 송정민, 부준오, 김원형, 고희정, 강창희, "한라산 1100 고지 대기 미세먼지의 조성 및 배출 특성", *분석과학*, **2016**, 29, 209-218.
  18. 임득용, 이태정, 김동술, "장기간 대기오염 및 기상측정 자료 (2000~2009)를 이용한 PM<sub>10</sub>과 NO<sub>2</sub>의 강수세정 기여율과 바람분산 기여율의 정량적 추정연구", *한국대기환경학회지*, **2012**, 28, 325-347.
  19. K. F. Ho, S. C. Lee, C. K. Chan, J. C. Yu, J. C. Chow, and X. H. Yao, "Characterization of chemical species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Hong Kong", *Atmospheric Environment*, **2003**, 37, 31-39.
  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. 정진희, 한영지, "춘천시 PM<sub>2.5</sub>의 질량농도 및 이온성분 농도의 특성에 관한 연구", *한국대기환경학회지*, **2008**, 24, 682-692.
  22. Y. Wang, G. Zhuang, A. Tang, H. Yuan, Y. Sun, S. Chen, and A. Zheng, "The ion chemistry and the source of PM<sub>2.5</sub> aerosol in Beijing", *Atmosphere. Environment*, **2005**, 39, 3771-3784.
  23. 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<sub>2.5</sub> and TSP aerosol in Shanghai", *Atmosphere. Environment*, **2006**, 40, 2935-2952.
  24. T. Zhao, L. Yang, W. Yan, J. Zhang, W. Lu, Y. Yang, J. Chen, and W. Wang, "Characteristics of PM<sub>1</sub>/PM<sub>2.5</sub> and influence on visual range at the summit of Mount Tai, North China", *Science of the Total Environment*, **2017**, 575, 458-466.
  25. J. Zhang, L. Yang, A. Mellouki, L. Wen, Y. Yang, Y. Gao, P. Jiang, Y. Li, and W. Wang, "Chemical characteristics and influence of continental outflow on PM<sub>1.0</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> measured at Tuoji island in the Bohai Sea", *Science of the Total Environment*, **2016**, 573, 699-706.
  26. 이동원, 박진수, 공부주, 이상덕, 김현재, 박종성, 전하은, 서석준, "배경지역(백령도)에서의 대기오염물질 특성 연구", 국립환경과학원, **2010**.
  27. 이승복, 배귀남, 김용표, 진현철, 윤용석, 문길주, "황해상 덕적도의 대기 에어로졸 특성", *한국대기환경학회지*, **2002**, 18, 305-316.
  28. 이동은, 김원형, 조은경, 한종현, 강창희, "제주도 고산 지역 대기 미세먼지의 산성화 및 중화 특성", *한국대기환경학회지*, **2011**, 27, 603-613.
  29. J. N. Galloway and W. C. Keene, "Processes controlling the concentrations of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, HCOOT and CH<sub>3</sub>COOT in precipitation on Bermuda", *Tellus*, **1989**, 41B, 427-443.
  30. C. H. Kang, W. H. Kim, H. J. Ko, and S. B. Hong, "Asian Dust effect on Total Suspended Particulate (TSP) compositions at Gosan in Jeju Island, Korea", *Atmosphere Research*, **2009**, 94, 345-355.
  31. R. R. Draxler and G. D. Rolph, HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website, [http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT\\_traj.php](http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php), 2013.